

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-195708

(P2010-195708A)

(43) 公開日 平成22年9月9日(2010.9.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07D 209/86 (2006.01)</b>	C07D 209/86 C S P	3K107
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H05B 33/14 B	4C063
<b>C09K 11/06 (2006.01)</b>	H05B 33/22 D	4C072
<b>C07F 7/10 (2006.01)</b>	C09K 11/06 660	4C204
<b>C07D 409/14 (2006.01)</b>	C07F 7/10 S	4H049
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L		(全 55 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-41622 (P2009-41622)  
 (22) 出願日 平成21年2月25日 (2009.2.25)

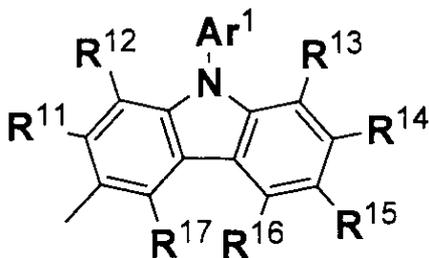
(71) 出願人 000222118  
 東洋インキ製造株式会社  
 東京都中央区京橋2丁目3番13号  
 (72) 発明者 早川 純平  
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
 インキ製造株式会社内  
 (72) 発明者 玉野 美智子  
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
 インキ製造株式会社内  
 Fターム(参考) 3K107 AA01 CC04 CC07 CC12 CC21  
 CC24 DD59 DD68 DD69 DD71  
 DD78  
 4C063 AA05 BB02 BB06 CC12 CC14  
 CC62 CC75 CC76 CC92 CC94  
 DD08 EE10  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルバゾリル基を有する化合物およびその用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 安定な薄膜を形成しやすく、有機EL素子用青色発光材料として用いた場合に、低電圧駆動、長寿命化、などの優れた特性を有する、高いガラス転移温度(Tg)を示す、カルバゾリル基を有する化合物を提供すること。

【解決手段】 下記構造を有するカルバゾリル基



(式中、Ar<sup>1</sup>は、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基を表し、R<sup>11</sup>~R<sup>17</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、シアノ基、シリル基、アミノ基を表す。)を、2個含有するピレン化合物。

【選択図】 なし

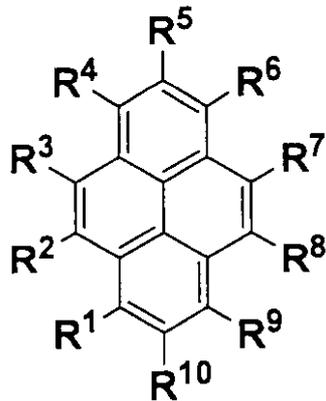
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式 [ 1 ] で表されるカルバゾリル基を有する化合物。

一般式 [ 1 ]

## 【化 1】



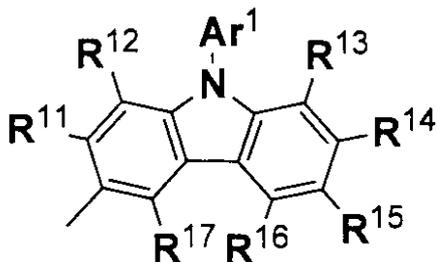
10

(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、下記一般式 [ 2 ] で表されるカルバゾリル基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち、2ないし4つの基は、一般式 [ 2 ] で表されるカルバゾリル基である。)

20

一般式 [ 2 ]

## 【化 2】



30

(式中、 $Ar^1$ は、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基を表し、 $R^{11} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。また、 $R^{11}$ および $R^{12}$ 、並びに、 $R^{13} \sim R^{17}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。)

40

## 【請求項 2】

$R^1 \sim R^{10}$ のうち、いずれか2つが、それぞれ独立に一般式 [ 2 ] で表されるカルバゾリル基を有する請求項1記載のカルバゾリル基を有する化合物。

## 【請求項 3】

$R^1$ および $R^4$ 、または、 $R^1$ および $R^6$ が、それぞれ独立に一般式 [ 2 ] で表わされるカルバゾリル基である請求項 1 または 2 記載のカルバゾリル基を有する化合物。

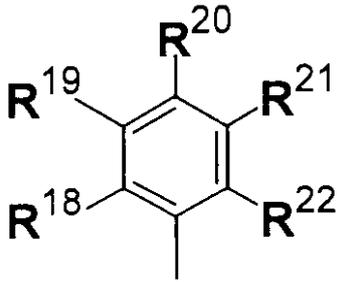
## 【請求項 4】

$Ar^1$ が、下記一般式 [ 3 ] で表される置換もしくは未置換のフェニル基である請求項 1 または 2 記載のカルバゾリル基を有する化合物。

50

一般式 [ 3 ]

【化 3】



10

(式中、 $R^{18} \sim R^{22}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。また、 $R^{18}$ および $R^{22}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。)

【請求項 5】

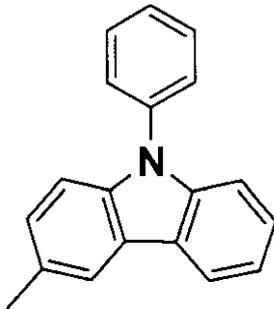
$R^{18} \sim R^{22}$ が、水素原子である請求項 1 ないし 4 いずれか記載のカルバゾリル基を有する化合物。

【請求項 6】

一般式 [ 2 ] が下記一般式 [ 4 ] で表される基である請求項 1 ないし 5 いずれか記載のカルバゾリル基を有する化合物。

一般式 [ 4 ]

【化 4】



30

【請求項 7】

$R^1 \sim R^{10}$ のうち、一般式 [ 2 ] で表わされるカルバゾリル基以外の基全てが、水素原子である請求項 1 ないし 6 いずれか記載のカルバゾリル基を有する化合物。

【請求項 8】

請求項 1 ないし 7 いずれか記載のカルバゾリル基を有する化合物を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 9】

一对の電極間に発光層を含む複数層の有機層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機層の少なくとも一層が、請求項 8 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【請求項 10】

一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層が請求項 8 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】

発光層が更にリン光発光材料を含んでなる請求項 9 または 10 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

50

## 【請求項 1 2】

発光層が塗布により成膜されてなる請求項 1 0 または 1 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は新規なカルバゾリル基を有する化合物に関する。さらに詳しくは、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下有機 EL 素子と略記）に用いた場合、蒸着やスピンコートにより製膜が可能であり、かつ優れた性能（高いガラス転移温度、高い発光効率、低電圧駆動、高色純度、長寿命）を発揮し、特に青色発光材料に好適に用いることができるカルバゾリル基を有する化合物に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、有機 EL 素子においては、素子の長寿命化が求められている。素子の寿命に影響を及ぼす原因は様々な因子が考えられるが、その一つとして、素子を構成する材料のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が、素子の寿命に大きな影響を及ぼすものと考えられている。すなわち、素子の使用環境や駆動時の発熱などにより、素子の温度が構成する材料の T<sub>g</sub> を上回ると、構成する材料の結晶化が起こり、ダークスポットと呼ばれる非発光領域が発生することが指摘されている。そのため、より高い T<sub>g</sub> を示す材料が求められてきた（非特許文献 1、2）。

20

## 【0003】

ところで、カルバゾール類は、古くから正孔輸送性を示すことが知られており、この性質を利用して、電子写真感光体の電荷輸送材料や有機 EL 素子の正孔輸送材料として検討されてきた。また近年では、N, N' - ジカルバゾイル - 4, 4' - ビフェニル (CBP) に代表される N - カルバゾリル基を末端に有する化合物を、有機 EL 素子の発光層中のホスト材料として用いる検討が盛んに行われている（非特許文献 3）。しかし、これらの化合物は一般的に結晶化し易いという性質を示すため、素子を作成した際にダークスポットを発生しやすく、実用的な材料とはいえないという欠点があった。

## 【0004】

最近、有機 EL 素子の正孔輸送材料として、結晶性が低く、高い T<sub>g</sub> を示すカルバゾール類についての開発が行われている。これらカルバゾール類に共通した化学構造的な特徴としては、3 - カルバゾリル基を末端に有する化合物であること、特にカルバゾール環の窒素原子上の置換基がフェニル基のような芳香族炭化水素基である 3 - カルバゾリル基を末端に有する化合物であることがあげられる（特許文献 3 ~ 7）。

30

## 【0005】

一方、青色発光素子において、耐久性の優れた素子を提供する青色発光材料は少ない。一例として、アントラセン化合物を青色発光素子に用いる技術が開示されている。各種のアントラセン化合物（特許文献 1 ~ 4）を用いた青色発光素子が報告されているが、いずれも素子の寿命は短く、実用的な材料とはいえないという欠点があった。

## 【0006】

また、その他の青色発光材料としては、特に青色ドーバント発光材料として、ピレン骨格を用いた有機電界発光素子が開示されている。（特許文献 5）しかし、これらの青色発光素子はいずれも、低寿命であり、実用性に欠ける性能であった。

40

## 【0007】

その中で、ジフェニルアミンユニットを置換したピレン誘導体を用いた有機電界発光素子が開示されている。（特許文献 6 ~ 9）しかしながら、この素子は青色発光の色純度が低く、濃い青色発光の達成が難しい。そのため前記素子はフルカラーディスプレイの製造には問題を有する。

## 【0008】

また、ピレン骨格と、カルバゾール誘導体が置換した青色発光材料と有機電界発光素子

50

が開示されている。(特許文献10)これらのうち、カルバゾール誘導体は、主に、N-カルバゾリル基置換の誘導体に関する有機電界発光素子の報告がされている。しかし、3-カルバゾリル基とピレン骨格が直接置換された化合物の有機電界発光素子に関する性質については不明である。

【0009】

ところで、そのような3-カルバゾリル基を末端に有する化合物を青色発光材料として用いるという例はあまり知られていない。一例としては、2価の連結基で結ばれたカルバゾール系化合物が提案されているが、有機EL素子としての使用方法の詳細は不明である(特許文献11)。また、3-カルバゾリル基を末端に有するカルバゾール骨格を有する化合物を用いた発光素子は開示されている(特許文献12、13)が、前記したCBPの場合と同様、いずれも有機EL素子の発光層中のホスト材料としての使用方法を想定しており、これら化合物自身の発光特性や、有機EL素子における発光材料として用いた場合の素子の性能については不明である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2003-306454号公報

【特許文献2】特開2004-2351号公報

【特許文献3】WO2005-113531号公報

【特許文献4】特開2007-63501号公報

20

【特許文献5】WO2004-016575号公報

【特許文献6】韓国特許第525408号明細書

【特許文献7】米国特許第5153078号公報

【特許文献8】WO2004/083162号公報

【特許文献9】WO2005/108348号公報

【特許文献10】WO2007/029798号公報

【特許文献11】特開2004-217557号公報

【特許文献12】特開2003-133075号公報

【特許文献13】特開2007-194241号公報

30

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】時任静士、安達千波矢、村田英幸共著、有機ELディスプレイ、オーム社、2004年発行、139~143頁

【非特許文献2】技術情報協会編、最新機能性色素大全集、技術情報協会、2007年発行、103~119頁

【非特許文献3】Applied Physics Letters、75巻、4頁、1999年発行

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

40

本発明の課題は、有機EL素子用材料に有用で、蒸着が可能であり、且つ、高いTgを示すカルバゾリル基を有する化合物を提供すること、および、特に青色発光する有機EL素子として好適に用いることができるカルバゾリル基を有する化合物を提供することにある。さらには、この化合物を用いることにより、高い発光効率、低電圧駆動、色純度、長寿命、耐熱性などの優れた特性を示す有機EL素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、前記諸問題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

【0014】

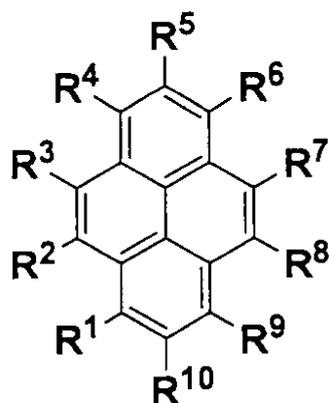
50

すなわち本発明は、下記一般式 [ 1 ] で表されるカルバゾリル基を有する化合物に関する。

【 0 0 1 5 】

一般式 [ 1 ]

【 化 1 】



10

【 0 0 1 6 】

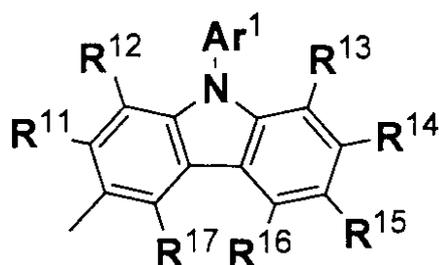
( 式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、下記一般式 [ 2 ] で表わされるカルバゾリル基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち、2ないし4つの基は、一般式 [ 2 ] で表されるカルバゾリル基である。)

20

【 0 0 1 7 】

一般式 [ 2 ]

【 化 2 】



30

【 0 0 1 8 】

( 式中、 $Ar^1$ は、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基を表し、 $R^{11} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。また、 $R^{11}$ および $R^{12}$ 、並びに、 $R^{13} \sim R^{17}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。)

40

【 0 0 1 9 】

また、本発明は、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち、いずれか2つが、それぞれ独立に一般式 [ 2 ] で表されるカルバゾリル基を有する上記カルバゾリル基を有する化合物に関する。

【 0 0 2 0 】

また、本発明は、 $R^1$ および $R^4$ 、または、 $R^1$ および $R^6$ が、それぞれ独立に一般式 [ 2 ] で表わされるカルバゾリル基である上記カルバゾリル基を有する化合物に関する。

50

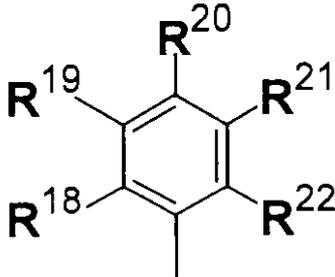
## 【 0 0 2 1 】

また、本発明は、 $Ar^1$ が、下記一般式[3]で表される置換もしくは未置換のフェニル基である上記カルバゾリル基を有する化合物に関する。

## 【 0 0 2 2 】

一般式[3]

## 【化3】



10

## 【 0 0 2 3 】

(式中、 $R^{18} \sim R^{22}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。また、 $R^{18} \sim R^{22}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。)

20

## 【 0 0 2 4 】

また、本発明は、 $R^{18} \sim R^{22}$ が水素原子である上記カルバゾリル基を有する化合物に関する。

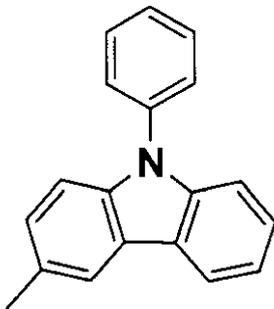
## 【 0 0 2 5 】

また、本発明は、一般式[2]が下記一般式[4]で表される基である上記カルバゾリル基を有する化合物に関する。

## 【 0 0 2 6 】

一般式[4]

## 【化4】



30

## 【 0 0 2 7 】

また、本発明は、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち、一般式[2]で表わされるカルバゾリル基以外の基全てが、水素原子である上記カルバゾリル基を有する化合物に関する。

40

## 【 0 0 2 8 】

また、本発明は、上記カルバゾリル基を有する化合物を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

## 【 0 0 2 9 】

また、本発明は、一对の電極間に発光層を含む複数層の有機層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機層の少なくとも一層が、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

## 【 0 0 3 0 】

また、本発明は、一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機層を形成して

50

なる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0031】

また、本発明は、発光層が、更にリン光発光材料を含んでなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0032】

また、本発明は、発光層が、塗布により成膜されてなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【発明の効果】

【0033】

本発明のカルバゾリル基を有する化合物を有機EL素子用材料として用いた有機EL素子は、低い電圧で駆動し、かつ、長寿命であるため、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として好適に使用することができ、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が可能である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

以下、詳細にわたって本発明を説明する。

【0035】

まず、一般式[1]における $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、一般式[2]で表わされるカルバゾリル基を表す。

【0036】

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0037】

また、1価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～18の1価の脂肪族炭化水素基を指し、そのようなものとしては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基が挙げられる。

【0038】

ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基といった炭素数1～18のアルキル基が挙げられる。

【0039】

また、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-オクテニル基、1-デセニル基、1-オクタデセニル基といった炭素数2～18のアルケニル基が挙げられる。

【0040】

また、アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-オクチニル基、1-デシニル基、1-オクタデシニル基といった炭素数2～18のアルキニル基が挙げられる。

【0041】

また、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基といった炭素数3～18のシクロアルキル基が挙げられる。

【0042】

さらに、1価の芳香族炭化水素基としては、1価の単環、縮合環、環集合炭化水素基が

10

20

30

40

50

挙げられる。

【0043】

ここで、1価の単環芳香族炭化水素基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,4-キシリル基、p-クメニル基、メシチル基等の炭素数6~18の1価の単環芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0044】

また、1価の縮合環炭化水素基としては、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンスリル基、2-アンスリル基、5-アンスリル基、1-フェナンスリル基、9-フェナンスリル基、1-アセナフチル基、2-アズレニル基、1-ピレニル基、2-トリフェニル基等の炭素数10~18の1価の縮合環炭化水素基が挙げられる。

10

【0045】

また、1価の環集合炭化水素基としては、o-ビフェニル基、m-ビフェニル基、p-ビフェニル基等の炭素数12~18の1価の環集合炭化水素基が挙げられる。

【0046】

さらに、1価の脂肪族複素環基としては、2-ピラゾリノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、2-モルホリニル基といった炭素数3~18の1価の脂肪族複素環基が挙げられる。

【0047】

さらに、1価の芳香族複素環基としては、トリアゾリル基、3-オキサジアゾリル基、2-フラニル基、3-フラニル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、1-ピロ-リル基、2-ピロ-リル基、3-ピロ-リル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-ピラジル基、2-オキサゾリル基、3-イソオキサゾリル基、2-チアゾリル基、3-イソチアゾリル基、2-イミダゾリル基、3-ピラゾリル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、2-ベンゾフリル基、2-ベンゾチエニル基、N-インドリル基、N-カルバゾリル基、N-アクリジニル基、2-チオフェニル基、3-チオフェニル基、ビピリジル基、フェナントロリル基といった炭素数2~18の1価の芳香族複素環基が挙げられる。

20

【0048】

さらに、置換シリル基としては、置換もしくは未置換のアルキル基、または、置換もしくは未置換のアリール基によって置換されたシリル基であり、モノアルキルシリル基、モノアリールシリル基、ジアルキルシリル基、ジアリールシリル基、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基等といった置換シリル基が挙げられる。

30

【0049】

ここで、モノアルキルシリル基としては、モノメチルシリル基、モノエチルシリル基、モノブチルシリル基、モノイソプロピルシリル基、モノデカンシリル、モノイコサンシリル基、モノトリアコンタンシリル基等のモノアルキルシリル基が挙げられる。

【0050】

また、モノアリールシリル基としては、モノフェニルシリル基、モノトリルシリル基、モノナフチルシリル基、モノアンスリルシリル基等のモノアリールシリルが挙げられる。

40

【0051】

また、ジアルキルシリル基としては、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、ジイソプロピルシリル基、ジブチルシリル基、ジオクチルシリル基、ジデカンシリル基等のジアルキルシリル基が挙げられる。

【0052】

また、ジアリールシリル基としては、ジフェニルシリル基、ジトリルシリル基等のジアリールシリルが挙げられる。

【0053】

また、トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、トリアイソプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリオクチル

50

シリル基等のトリアルキルシリル基が挙げられる。

【0054】

また、トリアリールシリル基としては、トリフェニルシリル基、トリトリルシリル基等のトリアリールシリルが挙げられる。

【0055】

これら  $R^1 \sim R^{10}$  における、1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基、1価の脂肪族複素環基、および、1価の芳香族複素環基は、さらに他の置換基によって置換されていても良い。そのような置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、置換シリル基が挙げられる。これらの置換基の例としては前述のものが挙げられる。

10

【0056】

また、一般式[1]中の  $R^1 \sim R^{14}$  のうち一般式[2]以外の基として、好ましいものとしては、水素原子、1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基が挙げられ、さらに好ましいものは、水素原子、1価の芳香族炭化水素基が挙げられ、特に好ましいものは、水素原子が挙げられる。

【0057】

次に、一般式[2]における  $R^{11} \sim R^{17}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、および、置換アミノ基を表す。

20

【0058】

ここで、置換アミノ基としては、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジイソプロピルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N-フェニル-N-メチルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ビス(m-トリル)アミノ基、N,N-ビス(p-トリル)アミノ基、N,N-ビス(p-ピフェニル)アミノ基、ビス[4-(4-メチル)ピフェニル]アミノ基、N-ナフチル-N-フェニルアミノ基、N-ナフチル-N-フェニルアミノ基等の炭素数2~26の置換アミノ基が挙げられる。

【0059】

$R^{11} \sim R^{17}$  における、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、および、置換シリル基、は、 $R^1 \sim R^{10}$  におけるハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、および、置換シリル基、と同義である。

30

【0060】

$R^{18} \sim R^{22}$  における、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、および、置換シリル基、は、 $R^{18} \sim R^{22}$  におけるハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、および、置換シリル基、と同義である。

40

【0061】

また、一般式[2]における  $A r^1$  は、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基を表す。

【0062】

$A r^1$  における、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、および、置換もしくは

50

は未置換の1価の芳香族複素環基は、 $R^1 \sim R^{10}$ における置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、および、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基と同義である。

【0063】

一般式[2]における $Ar^1$ として、好ましいものとしては、未置換の1価の芳香族炭化水素基、未置換の1価の芳香族複素環基が挙げられ、さらに好ましいものは、未置換の1価の芳香族炭化水素基が挙げられ、特に好ましいものとしては、フェニル基が挙げられる。

【0064】

また、一般式[2]における $R^{11} \sim R^{17}$ として、好ましいものとしては、水素原子、1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基が挙げられ、さらに好ましいものは、水素原子、1価の芳香族炭化水素基が挙げられ、特に好ましいものは、水素原子が挙げられる。

10

【0065】

以下に一般式[2]に示した3-カルバゾリル基を有することについての優位性を説明する。

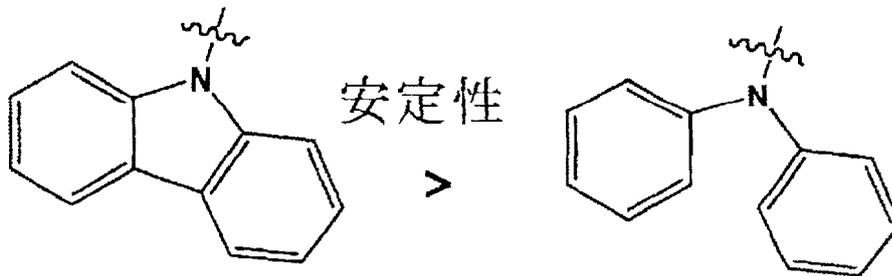
【0066】

一般的に、カルバゾ-ル化合物は、結合を有さないジフェニルアミノ化合物と比較してその構造が強固であるため、熱に対する安定性が高い傾向にある(化6参照)。

【0067】

【化5】

20



【0068】

また、カルバゾ-ル骨格を持つ誘導体としては、窒素原子上の結合位置に、アルキル基を配したN(9位)-アルキルカルバゾ-ル誘導体が良く知られているが、本発明の化合物は、この位置に結合している置換基(=  $Ar^1$ )が、芳香族炭化水素基、または、芳香族複素環基であることを特徴のひとつとしている。その理由としては、芳香族基や複素芳香族基は、カルバゾ-ル骨格の熱に対する安定性をさらに高める効果が大きく、その中でも、さらに安定性を高める効果が期待できるのが、 $Ar^1$ が一般式[3]における $R^{18} \sim R^{22}$ が全て水素原子、すなわち、窒素原子上にフェニル基を置換基として持つ場合である。

30

【0069】

一方、 $Ar^1$ への置換基である芳香族炭化水素基、または、芳香族複素環基とカルバゾリル基の立体構造は、平面性は保たれずに捻じれた立体構造になることが知られている。そのため、カルバゾリル基の $Ar^1$ 部位に芳香族炭化水素基、または、芳香族複素環基を置換した誘導体は電子的な相互作用を受けにくいことが予想される。

40

【0070】

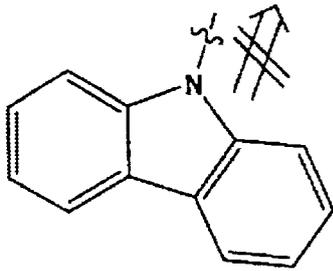
さらに、3位に結合するカルバゾリル基の効果について言及する。一般に、アミノ基は電子ドナ-として働くことは知られているが、カルバゾ-ル骨格中の窒素原子は、窒素原子上に結合した置換基に対してはドナ-性をほとんど有さない。これはカルバゾ-ル環と結合した、窒素原子上の置換基と平面構造をとりにくい事に起因していると考えられる。逆に、3位で結合したカルバゾ-ル環は環の平面性があるため、そのベンゼン環部分に対しては電子ドナ-性となりうる(化7参照)。それらのため、中心骨格であるピレンと

50

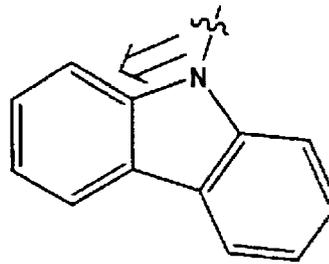
の置換位置としては、電子的な相互作用が期待できる、3位で結合したカルバゾリル基に着目した。

【0071】

【化6】



窒素原子上の置換基とカルバゾール環が平面を形成しないので、電子ドナーとはならない



カルバゾール環のベンゼン環に対しては平面構造をとることができるので電子ドナーとなる

10

【0072】

また、3位に置換したカルバゾリル基は、9位に置換したカルバゾリル基に比較して、分子の対称性が低いので、分子の結晶性が低くなり、アモルファス性が高くなるため、薄膜形成した際の安定性向上にも大きく寄与することが可能である。

20

【0073】

故に、本発明のカルバゾール化合物は、非対称であるのでアモルファス性が高くなり、その結果として結晶化が起こりにくい。この性状は、有機EL素子用の材料として用いる場合、薄膜の安定性が向上し、ダークスポットが起き難くなり、有機EL素子寿命が長くなる。

【0074】

また、本発明のカルバゾール化合物は、3位に置換したカルバゾリル基が分子中に2個から4個が好ましいとしている。まず、1つ3位に置換したカルバゾリル基の化合物では、耐熱性が低くなり、効率の良い発光を示さないことや輝度の半減が早いことを明らかにしている。そのため、3位に置換するカルバゾリル基を2個から4個としている。また、3位で結合したカルバゾリル基の置換数としては、2個から4個が好ましく、2個または3個がさらに好ましく、2個が特に好ましい。この理由として、分子量が大きいと化合物の蒸着によって素子を作成する場合の蒸着性が悪くなる懸念があるためである。

30

【0075】

以上、本発明の一般式[1]で表されるカルバゾリル基を有する化合物について説明したが、これらのカルバゾリル基を有する化合物を用いて蒸着によって有機EL素子を作成する場合、化合物の分子量としては、1500以下が好ましく、1200以下がより好ましく、1000以下がさらに好ましく、800以下が特に好ましい。この理由として、分子量が大きいと、蒸着による素子の作製が困難になる懸念があるためである。

【0076】

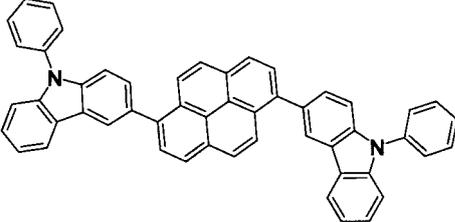
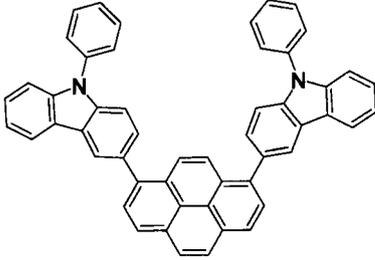
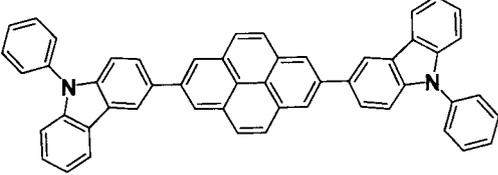
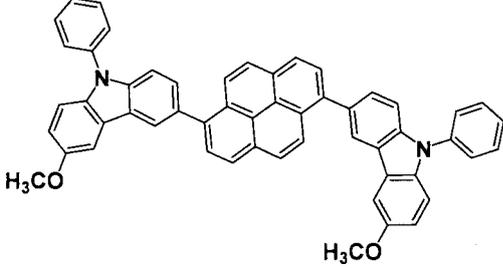
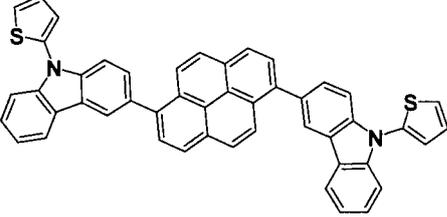
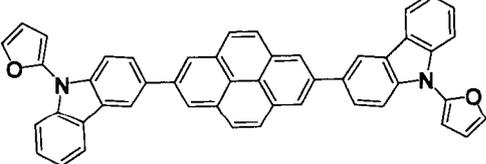
本発明の化合物の代表例を、以下の表1に示すが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

40

【0077】

表1

【表 1】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	
(6)	

10

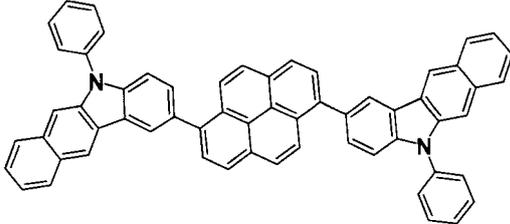
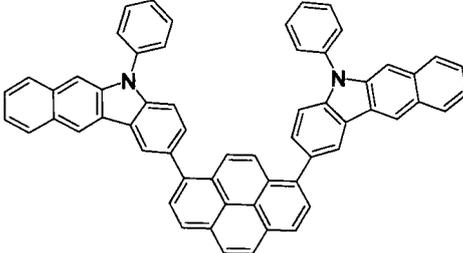
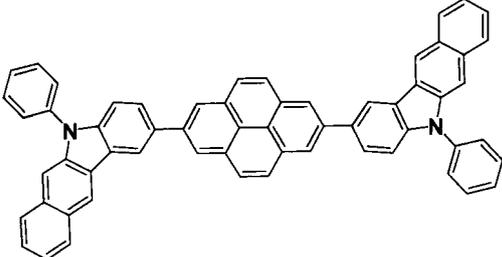
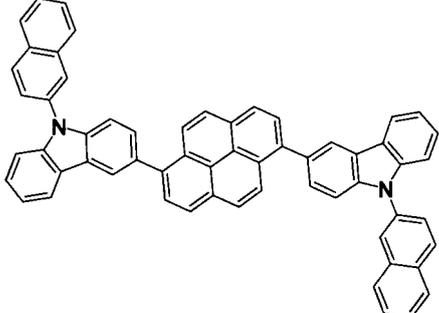
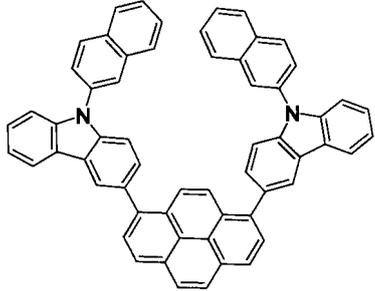
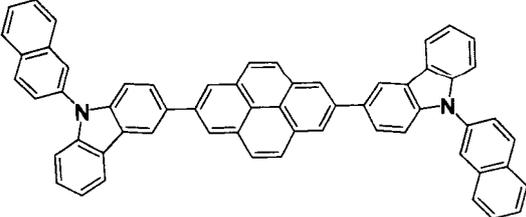
20

30

40

【 0 0 7 8 】

【表 1】

(7)	
(8)	
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	

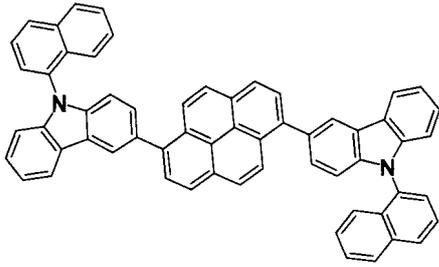
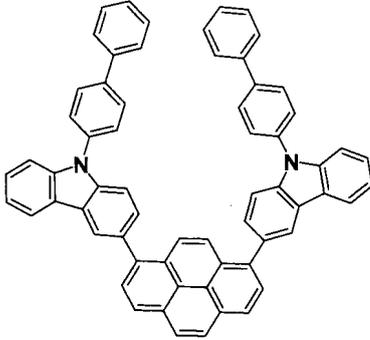
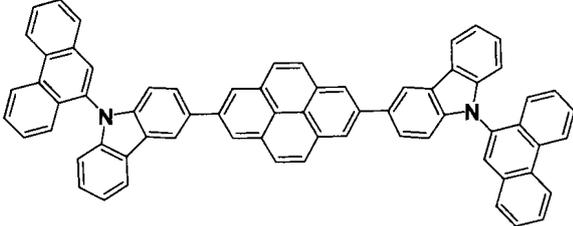
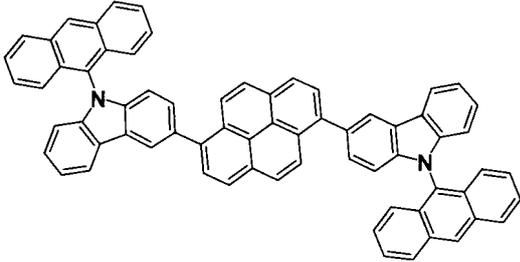
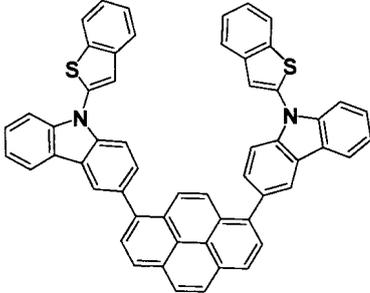
10

20

30

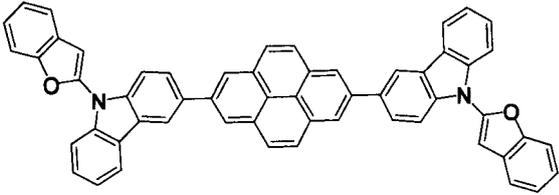
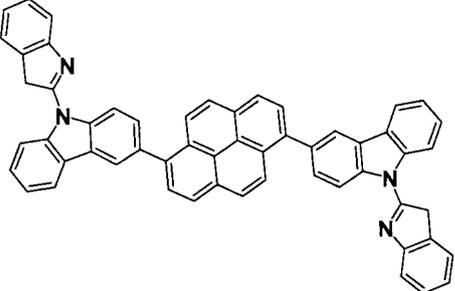
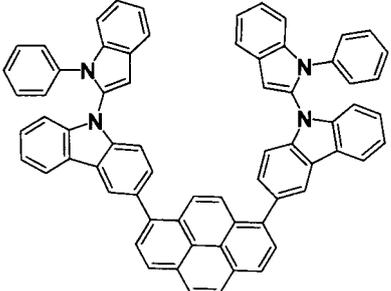
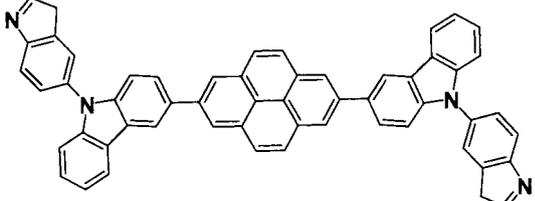
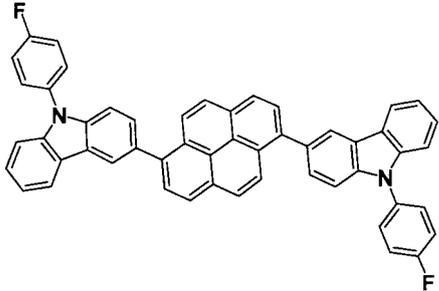
40

【表 1】

(13)		10
(14)		20
(15)		30
(16)		40
(17)		40

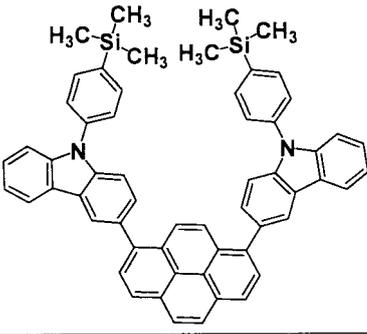
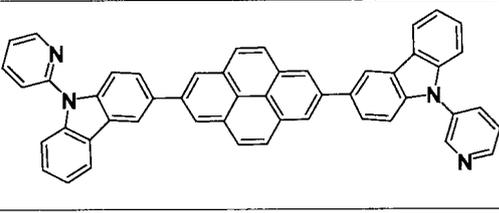
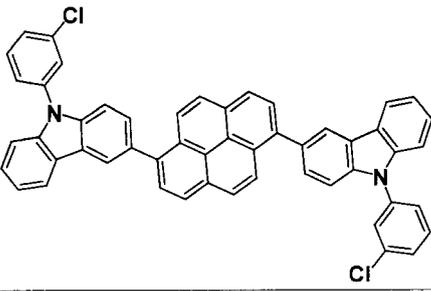
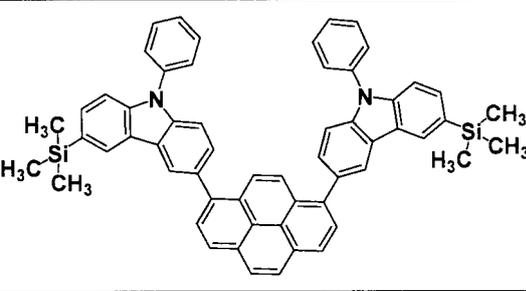
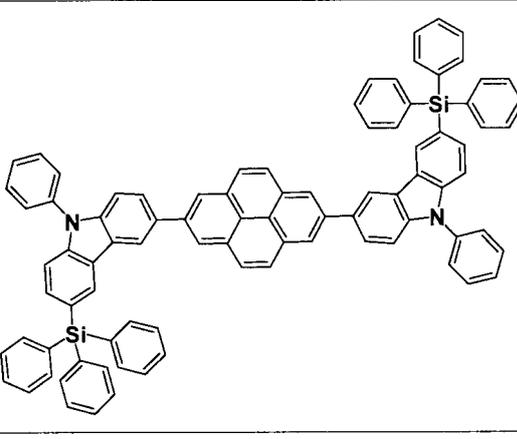
【0080】

【表 1】

(18)		
(19)		10
(20)		20
(21)		30
(22)		40

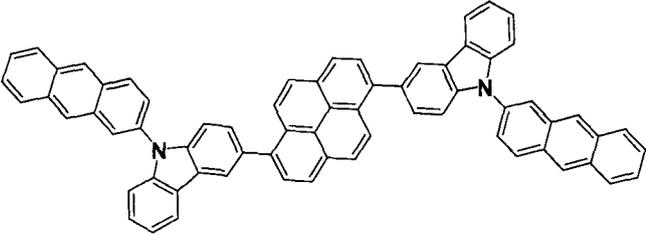
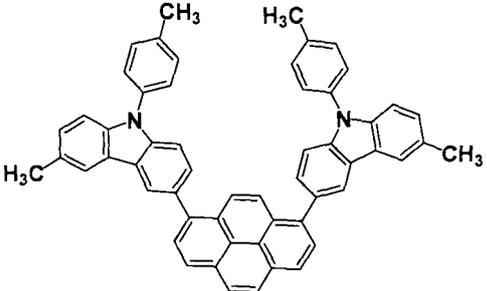
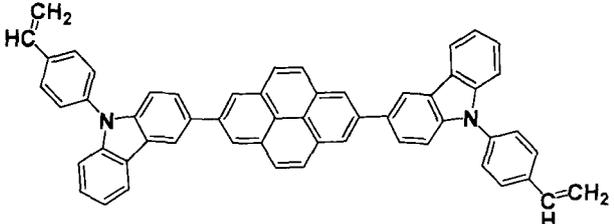
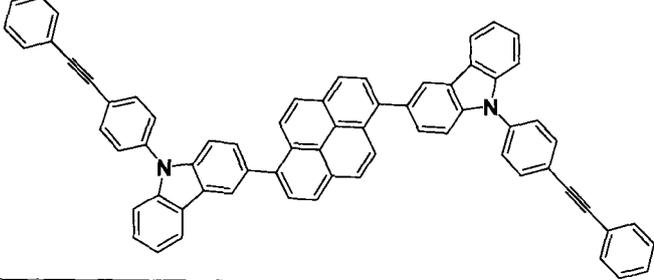
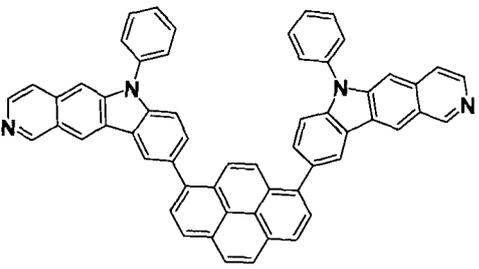
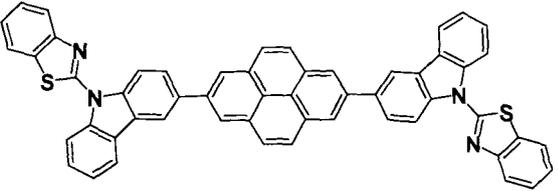
【0081】

【表 1】

(23)		10
(24)		
(25)		20
(26)		30
(27)		40

【0082】

【表 1】

(28)		
(29)		10
(30)		20
(31)		30
(32)		
(33)		40

【0083】

【表 1】

(34)		10
(35)		
(36)		20
(37)		30
(38)		40

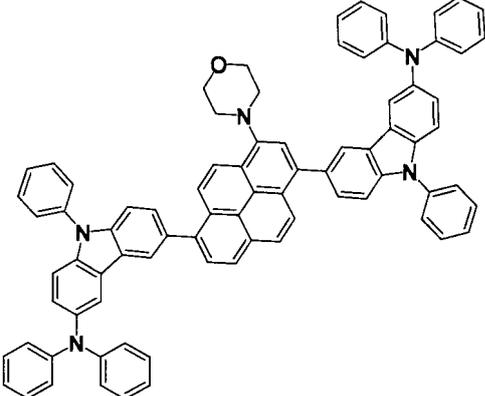
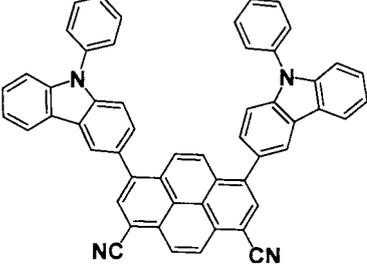
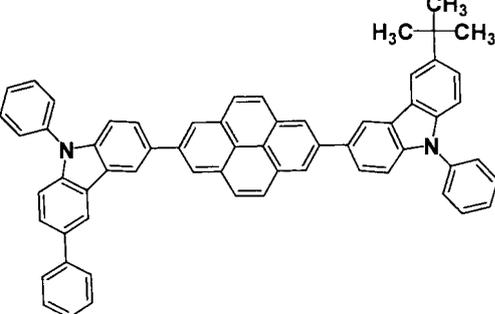
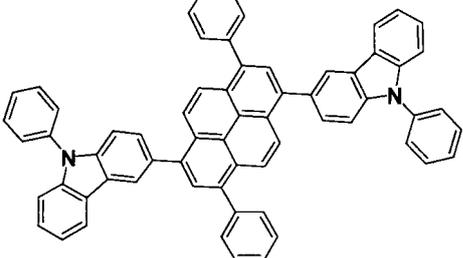
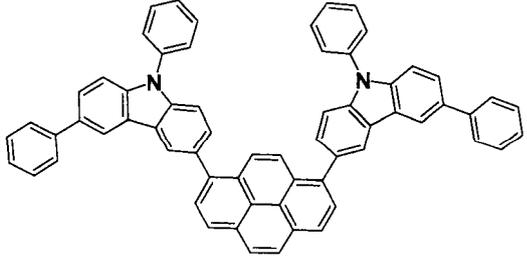
【 0 0 8 4 】

【表 1】

(39)		10
(40)		20
(41)		30
(42)		40

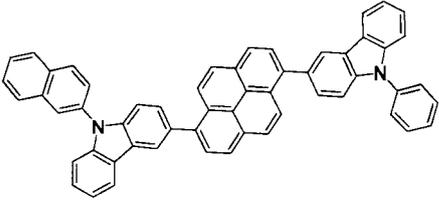
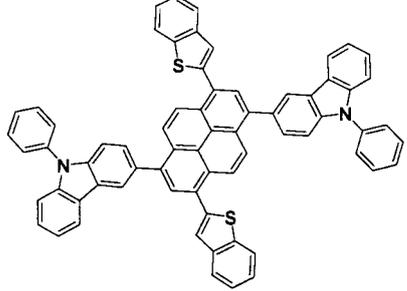
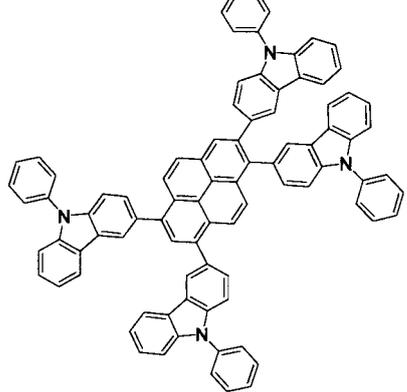
【0085】

【表 1】

(43)		10
(44)		20
(45)		30
(46)		40
(47)		40



【表 1】

(53)	
(54)	
(55)	

10

20

30

## 【0088】

本発明のカルバゾリル基を有する化合物は、種々の用途に用いることができる。たとえば、増感効果、発熱効果、発色効果、退色効果、蓄光効果、相変化効果、光電変換効果、光磁気効果、光触媒効果、光変調効果、光記録効果、ラジカル発生効果等の機能を発現する材料として、あるいは逆にこれらの効果を受けて発光機能を有する材料としても用いることができる。より具体的には、発光材料、光電変換材料、光記録材料、画像形成材料、フォトクロミック材料、有機EL材料、光導電材料、二色性材料、ラジカル発生材料、酸発生材料、塩基発生材料、蓄光材料、非線形光学材料、第2高調波発生材料、第3高調波発生材料、感光材料、光吸収材料、近赤外吸収材料、フォトケミカルホールバーニング材料、光センシング材料、光マーキング材料、光化学治療用増感材料、光相変化記録材料、光焼結記録材料、光磁気記録材料、光線力学療法用色素等が挙げられる。

40

## 【0089】

これらあげた種々の用途のうち、特に好ましくは、有機EL素子用材料（有機EL用材料、有機EL材料）として用いられる。

## 【0090】

有機EL素子用材料として用いる場合には、高純度の材料が要求されるが、本発明のカルバゾリル基を有する化合物は、昇華精製法や再結晶法、再沈殿法、ゾーンメルティング法、カラム精製法、吸着法など、あるいはこれら方法を組み合わせて行うことができる。これら精製法の中でも再結晶法によるのが好ましい。昇華性を有する化合物においては、昇華精製法によるのが好ましい。昇華精製においては、目的化合物が昇華する温度より

50

低温で昇華ポートを維持し、昇華する不純物を予め除去する方法を採用するのが好ましい。また昇華物を採集する部分に温度勾配を施し、昇華物が不純物と目的物に分散するようにするのが望ましい。以上のような昇華精製は不純物を分離するような精製であり、本発明に適用しうるものである。また、昇華精製を行うことにより、材料の蒸着性の難易度を予測するのに役立つ。

#### 【0091】

ここで、本発明のカルbazolリル基を有する化合物を用いて作成することができる有機EL素子について詳細に説明する。

#### 【0092】

有機EL素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機層を形成した素子から構成されるが、ここで、一層型有機EL素子とは、陽極と陰極との間に発光層のみからなる素子を指す。一方、多層型有機EL素子とは、発光層の他に、発光層への正孔や電子の注入を容易にしたり、発光層内での正孔と電子との再結合を円滑に行わせたりすることを目的として、正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子注入層などを積層させたものを指す。したがって、多層型有機EL素子の代表的な素子構成としては、(1)陽極/正孔注入層/発光層/陰極、(2)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/陰極、(3)陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極、(4)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子注入層/陰極、(5)陽極/正孔注入層/発光層/正孔阻止層/電子注入層/陰極、(6)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子注入層/陰極、(7)陽極/発光層/正孔阻止層/電子注入層/陰極、(8)陽極/発光層/電子注入層/陰極等の多層構成で積層した素子構成が考えられる。

10

20

#### 【0093】

また、上述した各有機層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、いくつかの層が繰り返し積層されていても良い。そのような例として、近年、光取り出し効率の向上を目的に、上述の多層型有機EL素子の一部の層を多層化する「マルチ・フォトン・エミッション」と呼ばれる素子構成が提案されている。これは例えば、ガラス基板/陽極/正孔輸送層/電子輸送性発光層/電子注入層/電荷発生層/発光ユニット/陰極から構成される有機EL素子に於いて、電荷発生層と発光ユニットの部分を複数層積層するといった方法が挙げられる。

#### 【0094】

本発明のカルbazolリル基を有する化合物(有機EL素子用材料)は、上述したいかなる層に用いても構わないが、特に青色発光素子を作成する際の発光層材料として好適に用いることができる。また、本発明の有機EL素子用材料は、単一の化合物での使用はもちろんのこと、2種類以上の化合物を組み合わせ、すなわち混合、共蒸着、積層するなどして使用することが可能である。さらに、上述した発光層において、他の材料と共に用いても構わない。

30

#### 【0095】

正孔注入層には、発光層に対して優れた正孔注入効果を示し、かつ陽極界面との密着性と薄膜形成性に優れた正孔注入層を形成できる正孔注入材料が用いられる。また、このような材料を多層積層させ、正孔注入効果の高い材料と正孔輸送効果の高い材料とを多層積層させた場合、それぞれに用いる材料を正孔注入材料、正孔輸送材料と呼ぶことがある。本発明の有機EL素子用材料は、正孔注入材料、正孔輸送材料いずれにも好適に使用することができる。これら正孔注入材料や正孔輸送材料は、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5 eV以下と小さい必要がある。このような正孔注入層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$  V/cmの電界印加時に、少なくとも $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・秒であるものが好ましい。本発明の有機EL素子用材料と混合して使用することができる、他の正孔注入材料および正孔輸送材料としては、上記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用い

40

50

ることができる。

【0096】

このような正孔注入材料や正孔輸送材料としては、具体的には、例えばトリアゾール誘導体（米国特許3, 112, 197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3, 189, 447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体（米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリアルアミン誘導体（米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3, 526, 501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3, 257, 203号明細書等に掲載のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4, 950, 950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に記載されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフエンオリゴマー）をあげることができる。

【0097】

正孔注入材料や正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報）、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物（米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）を用いることもできる。例えば、米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する4, 4'-ビス（N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ）ピフェニル等や、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4''-トリス（N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン等を

あげることができる。また、正孔注入材料として銅フタロシアニンや水素フタロシアニン等のフタロシアニン誘導体も挙げられる。さらに、その他、芳香族ジメチリデン系化合物、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入材料や正孔輸送材料として使用することができる。

【0098】

芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、例えば、N, N' - ジフェニル - N, N' - (3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N', N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - フェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N', N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジナフチル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) - N, N' - (4 - n - プチルフェニル) - フェナントレン - 9, 10 - ジアミン、N, N - ビス(4 - ジ - 4 - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニル - シクロヘキサン、N, N' - ビス(4' - ジフェニルアミノ - 4 - ビフェニル) - N, N' - ジフェニルベンジジン、N, N' - ビス(4' - ジフェニルアミノ - 4 - フェニル) - N, N' - ジフェニルベンジジン、N, N' - ビス(4' - ジフェニルアミノ - 4 - フェニル) - N, N' - ジ(1 - ナフチル)ベンジジン、N, N' - ビス(4' - フェニル(1 - ナフチル)アミノ - 4 - フェニル) - N, N' - ジフェニルベンジジン、N, N' - ビス(4' - フェニル(1 - ナフチル)アミノ - 4 - フェニル) - N, N' - ジ(1 - ナフチル)ベンジジン等があげられ、これらは正孔注入材料、正孔輸送材料いずれにも使用することができる。

10

20

【0099】

正孔注入材料として、特に好ましい例を表2に示す。

【0100】

【表 2】

表 2

化合物	化学構造	化合物	化学構造
HIM1		HIM6	
HIM2		HIM7	
HIM3		HIM8	
HIM4		HIM9	
HIM5			

10

20

30

## 【0101】

また、本発明の化合物（有機EL素子用材料）と共に用いることが出来る正孔輸送材料としては、下記表3に示す化合物も挙げられる。

## 【0102】

40

【表 3】

表 3

化合物	化学構造	化合物	化学構造
HTM1		HTM5	
HTM2		HTM6	
HTM3		HTM7	
HTM4		HTM8	

10

20

30

## 【0103】

上に説明した正孔注入層を形成するには、上述の化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化する。正孔注入層の膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm ~ 5 μmである。

## 【0104】

一方、電子注入層には、発光層に対して優れた電子注入効果を示し、かつ陰極界面との密着性と薄膜形成性に優れた電子注入層を形成できる電子注入材料が用いられる。そのような電子注入材料の例としては、金属錯体化合物、含窒素五員環誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキsid誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、シロール誘導体、トリアリールホスフィンオキsid誘導体、カルシウムアセチルアセトナート、酢酸ナトリウムなどが挙げられる。また、セシウム等の金属をバソフェナントロリンにドーブした無機/有機複合材料(高分子学会予稿集, 第50巻, 4号, 660頁, 2001年発行)や、第50回応用物理学関連連合講演会講演予稿集、No. 3、1402頁、2003年発行記載のBCP、TPP、T5MPyTZ等も電子注入材料の例と

40

50

して挙げられるが、素子作成に必要な薄膜を形成し、陰極からの電子を注入できて、電子を輸送できる材料であれば、特にこれらに限定されるものではない。

【0105】

上記電子注入材料の中で好ましいものとしては、金属錯体化合物、含窒素五員環誘導体、シロール誘導体、トリアリールホスフィンオキシド誘導体が挙げられる。本発明に使用可能な好ましい金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(4-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(4-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(5-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)アルミニウム、ビス(5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)アルミニウム、ビス(5-シアノ-8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)クロロアルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)(o-クレゾラート)アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、トリス(4-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、トリス(5-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、トリス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2,4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2,5-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム等のガリウム錯体化合物の他、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛等の金属錯体化合物が挙げられる。

【0106】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい含窒素五員環誘導体としては、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体があげられ、具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,

3, 4 - チアジアゾール、1, 4 - ビス [ 2 - ( 5 - フェニルチアジアゾリル ) ] ベンゼン、2 - ( 4' - tert - ブチルフェニル ) - 5 - ( 4'' - ビフェニル ) - 1, 3, 4 - トリアゾール、2, 5 - ビス ( 1 - ナフチル ) - 1, 3, 4 - トリアゾール、1, 4 - ビス [ 2 - ( 5 - フェニルトリアゾリル ) ] ベンゼン等が挙げられる。

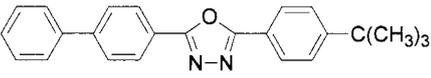
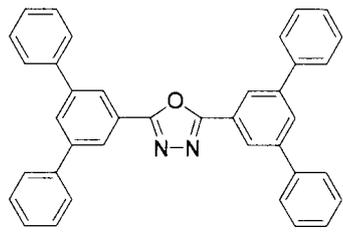
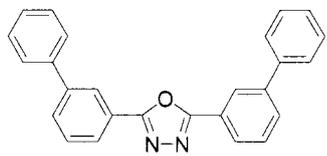
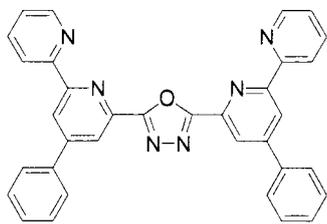
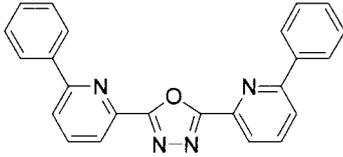
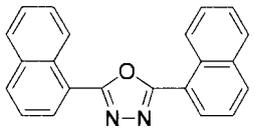
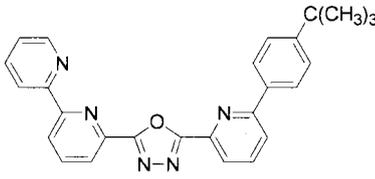
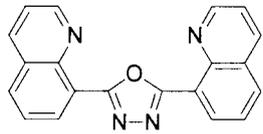
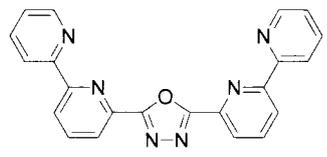
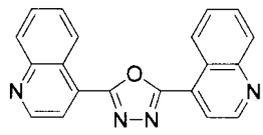
【 0 1 0 7 】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、特に好ましいオキサジアゾール誘導体の具体例を表 4 に示す。

【 0 1 0 8 】

【 表 4 】

表 4

化合物	化学構造	化合物	化学構造
EX1		EX6	
EX2		EX7	
EX3		EX8	
EX4		EX9	
EX5		EX10	

【 0 1 0 9 】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、特に好ましいトリアゾール誘導体の具体例を表 5 に示す。表 5 中、Ph は、フェニル基を表わす。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 0 】

【 表 5 】

表 5

化合物	化学構造	化合物	化学構造
ET1		ET6	
ET2		ET7	
ET3		ET8	
ET4		ET9	
ET5		ET10	

10

20

30

【 0 1 1 1 】

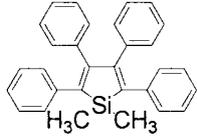
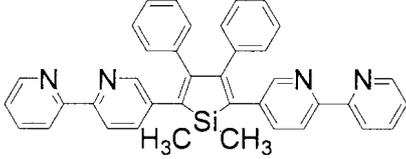
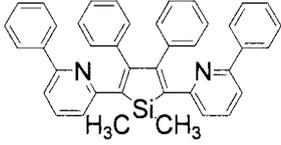
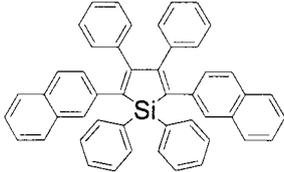
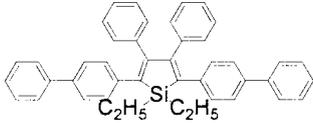
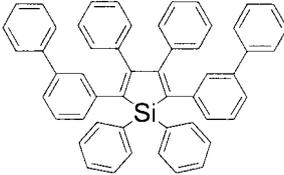
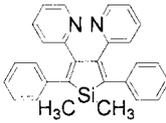
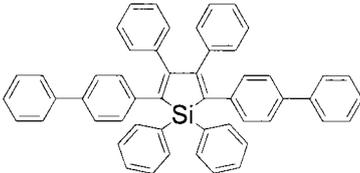
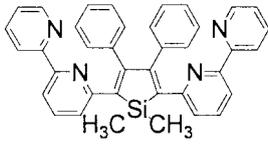
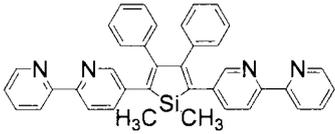
また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、特に好ましいシロール誘導体としての具体例を、表 6 に示す。

40

【 0 1 1 2 】

【表 6】

表 6

化合物	化学構造	化合物	化学構造
ES1		ES6	
ES2		ES7	
ES3		ES8	
ES4		ES9	
ES5		ES10	
ES6			

10

20

30

40

## 【0113】

さらに、正孔阻止層には、発光層を経由した正孔が電子注入層に達するのを防ぎ、薄膜形成性に優れた層を形成できる正孔阻止材料が用いられる。そのような正孔阻止材料の例としては、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物や、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(4-フェニルフェノラート)ガリウム等のガリウム錯体化合物、2,9-ジメチル-4

50

、7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)等の含窒素縮合芳香族化合物が挙げられる。

【0114】

本発明の有機EL素子の発光層としては、以下の機能を併せ持つものが好適である。  
 注入機能；電界印加時に陽極または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極または電子注入層より電子を注入することができる機能

輸送機能；注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能

発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさには、違いがあってもよく、また正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよい。

10

【0115】

本発明の化合物は、発光層として好適に用いることができる。本発明の化合物を発光層中のホスト材料又はドーパント材料として使用し、他の化合物と組み合わせて発光層を形成することができるが、特に青色発光素子を作成する際のドーパント材料として好適に用いることができる。

【0116】

本発明の化合物を用いて、青色から緑色の発光を得るために、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物を用いることができる。これら化合物の具体例としては、例えば特開昭59-194393号公報に開示されている化合物をあげることができる。さらに他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ(1971)628~637頁および640頁に列挙されている。

20

【0117】

前記金属キレート化オキシノイド化合物としては、例えば、特開昭63-295695号公報に開示されている化合物を用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体や、ジリチウムエピトリジオン等が好適な化合物としてあげることができる。

【0118】

また、前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば、欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。そして、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も、発光層の材料として用いることができる。このほか、欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることができる。

30

【0119】

さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物およびスチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば12-フタロペリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713(1988年))、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、ナフタルイミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチリルアミン誘導体(Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際特許公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物、9,9',10,10'-テトラフェニル-2,2'-ピアントラセン、PPV(ポリパラフェニレンビニレン)誘導体、ポリフルオレン誘導体やそれら共重合体等、例えば、下記一般式

40

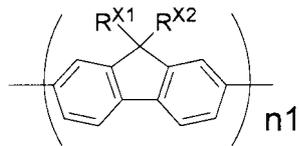
50

[ 5 ] ~ 一般式 [ 7 ] の構造をもつものが挙げられる。

【 0 1 2 0 】

一般式 [ 5 ]

【 化 7 】



10

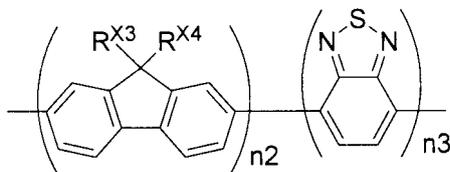
【 0 1 2 1 】

( 式中、 $R^{X1}$  および  $R^{X2}$  は、それぞれ独立に、1 価の脂肪族炭化水素基を、 $n1$  は、3 ~ 100 の整数を表す。 )

【 0 1 2 2 】

一般式 [ 6 ]

【 化 8 】



20

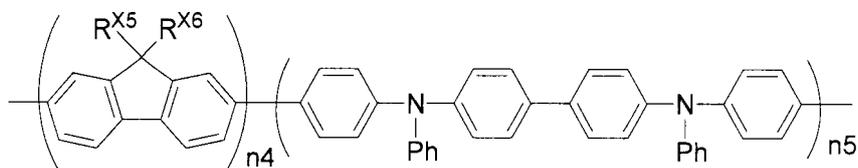
【 0 1 2 3 】

( 式中、 $R^{X3}$  および  $R^{X4}$  は、それぞれ独立に、1 価の脂肪族炭化水素基を、 $n2$  および  $n3$  は、それぞれ独立に、3 ~ 100 の整数を表す。 )

【 0 1 2 4 】

一般式 [ 7 ]

【 化 9 】



30

【 0 1 2 5 】

( 式中、 $R^{X5}$  および  $R^{X6}$  は、それぞれ独立に、1 価の脂肪族炭化水素基を、 $n4$  および  $n5$  は、それぞれ独立に、3 ~ 100 の整数を表す。Ph はフェニル基を表す。 )

40

また、特開平 5 - 258862 号公報等に記載されている一般式  $(R_s - Q)_2 - Al - O - L3$  ( 式中、L3 はフェニル部分を含んでなる炭素原子 6 ~ 24 個の炭化水素であり、O - L3 はフェノラート配位子であり、Q は置換 8 - キノリノラート配位子を示し、 $R_s$  はアルミニウム原子に置換 8 - キノリノラート配位子が 2 個を上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた 8 - キノリノラート環置換基を示す ) で表される化合物も挙げられる。具体的には、ビス( 2 - メチル - 8 - キノリノラート ) ( パラ - フェニルフェノラート ) アルミニウム ( III )、ビス( 2 - メチル - 8 - キノリノラート ) ( 1 - ナフトラート ) アルミニウム ( III ) 等が挙げられる。

【 0 1 2 6 】

白色の発光を得る場合の発光層としては特に制限はないが、下記のものを用いることが

50

できる。

有機EL積層構造体の各層のエネルギー準位を規定し、トンネル注入を利用して発光させるもの（欧州特許第0390551号公報）。

同じくトンネル注入を利用する素子で実施例として白色発光素子が記載されているもの（特開平3-230584号公報）。

二層構造の発光層が記載されているもの（特開平2-220390号公報および特開平2-216790号公報）。

発光層を複数に分割してそれぞれ発光波長の異なる材料で構成されたもの（特開平4-51491号公報）。

青色発光体（蛍光ピーク380～480nm）と緑色発光体（480～580nm）とを積層させ、さらに赤色蛍光体を含有させた構成のもの（特開平6-207170号公報）。

青色発光層が青色蛍光色素を含有し、緑色発光層が赤色蛍光色素を含有した領域を有し、さらに緑色蛍光体を含有する構成のもの（特開平7-142169号公報）。

これらの中では、上記の構成のものが特に好ましい。

【0127】

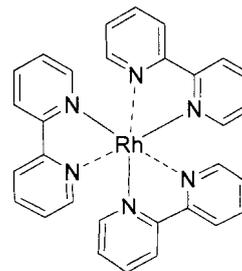
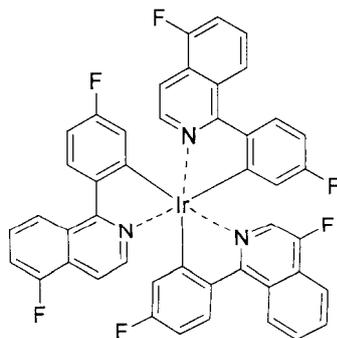
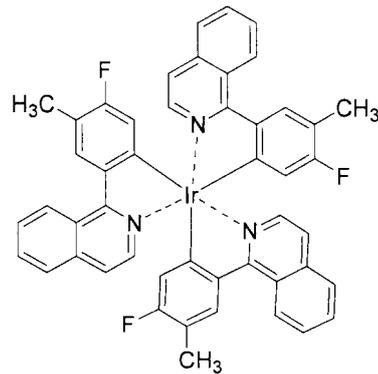
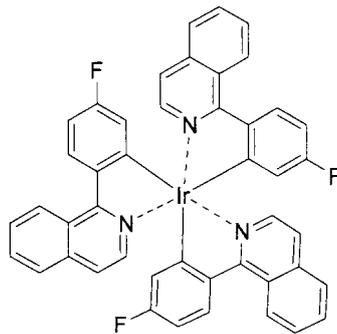
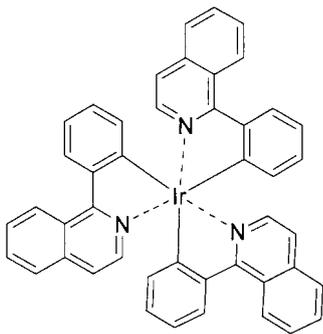
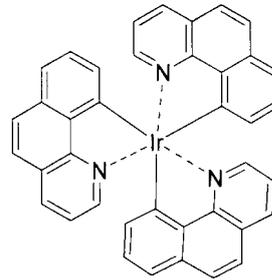
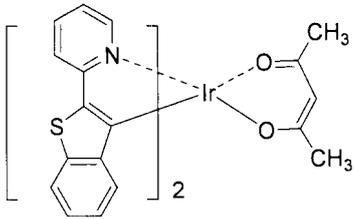
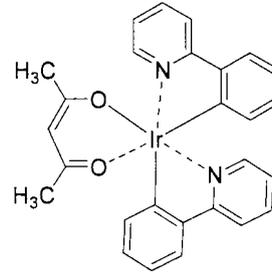
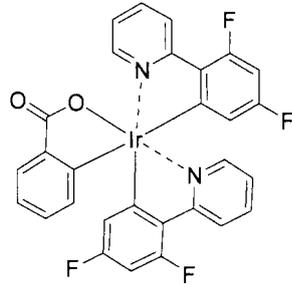
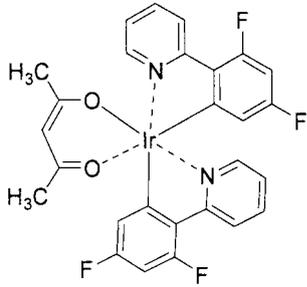
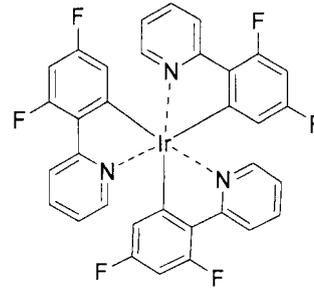
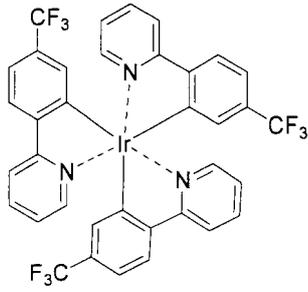
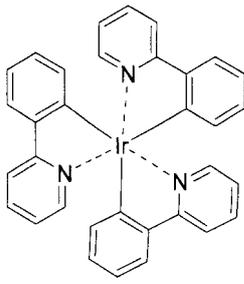
また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子では、リン光発光材料を用いることもできる。この場合、本発明の化合物は発光層中のホスト材料として用いることができる。ここでいうリン光発光材料とは、励起三重項状態から基底状態へ遷移する際に発光する化合物を意味する。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に使用できるリン光発光材料は、例えば有機金属錯体があげられ、ここで金属原子は通常、遷移金属であり、好ましくは周期では第5周期または第6周期、族では6族から11族、さらに好ましくは8族から11族の元素が対象となる。具体的にはイリジウム、白金や銅などである。また、配位子としては2-フェニルピリジンや2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジンなどがあり、これらの配位子上の炭素原子が金属と直接結合しているのが特徴である。別の例としてはポルフィリンまたはテトラアザポルフィリン環錯体などがあり、中心金属としては白金などが挙げられる。例えば、下記に示す公知の化合物がリン光発光材料として好適に用いられる（ただし、Phはフェニル基を表す）。

【0128】

10

20

【化 1 0】



【 0 1 2 9】

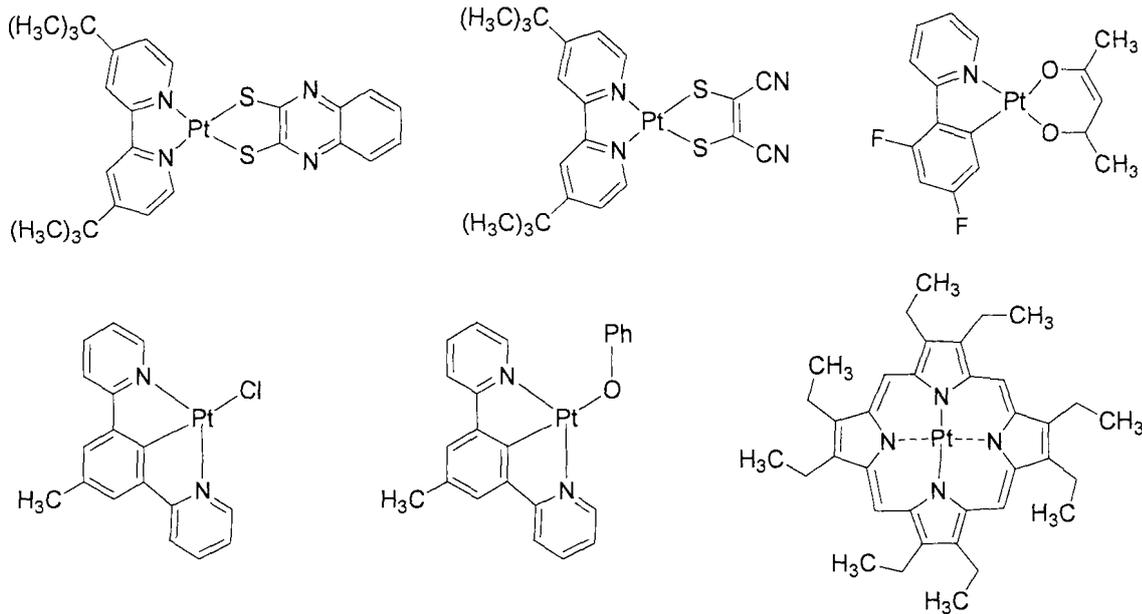
10

20

30

40

## 【化 1 1】



10

## 【 0 1 3 0】

20

さらに、本発明の有機 E L 素子の陽極に使用される材料は、仕事関数の大きい (4 e V 以上) 金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au 等の金属、CuI、ITO、 $\text{SnO}_2$ 、ZnO 等の導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることができる。この陽極は、上記発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が 10 % より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百  $\Omega$  / 以下としてあるものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常 10 nm ~ 1  $\mu$ m、好ましくは 10 ~ 200 nm の範囲で選択される。

## 【 0 1 3 1】

30

また、本発明の有機 E L 素子の陰極に使用される材料は、仕事関数の小さい (4 e V 以下) 金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム・カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム / 酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は 10 % より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百  $\Omega$  / 以下が好ましく、さらに、膜厚は通常 10 nm ~ 1  $\mu$ m、好ましくは 50 ~ 200 nm である。

40

## 【 0 1 3 2】

本発明の有機 E L 素子を作製する方法については、上記の材料および方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機 E L 素子を作製することもできる。

## 【 0 1 3 3】

この有機 E L 素子は、透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機 E L 素子を支持する基板であり、その透光性については、400 ~ 700 nm の可視領域の光の透過率が 50 % 以上、好ましくは 90 % 以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

50

## 【0134】

これら基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの板が挙げられる。

## 【0135】

本発明の有機EL素子の各層の形成方法としては、真空蒸着、電子線ビーム照射、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法、もしくはスピニング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれかの方法を適用することができる。また、特表2002-534782や、S. T. Lee, et al., Proceedings of SID'02, p. 784 (2002)に記載されているLITI (Laser Induced Thermal Imaging、レーザー熱転写)法や、印刷(オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷)、インクジェット等の方法を適用することもできる。

10

## 【0136】

有機層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピニング法等により薄膜化することによっても、有機層を形成することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、膜厚が厚すぎると一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となり効率が悪くなり、逆に膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生し、電界を印加しても十分な発光輝度が得にくくなる。したがって、各層の膜厚は、1nmから1 $\mu$ mの範囲が適しているが、10nmから0.2 $\mu$ mの範囲がより好ましい。

20

## 【0137】

また、有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、樹脂等により素子全体を被覆や封止を施したりしても良い。特に素子全体を被覆や封止する際には、光によって硬化する光硬化性樹脂が好適に使用される。

30

## 【0138】

本発明の有機EL素子に印加する電流は通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子破壊しない範囲内であれば特に制限はないが、素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率良く発光させることが望ましい。

## 【0139】

本発明の有機EL素子の駆動方法は、パッシブマトリクス法のみならず、アクティブマトリクス法での駆動も可能である。また、本発明の有機EL素子から光を取り出す方法としては、陽極側から光を取り出すボトム・エミッションという方法のみならず、陰極側から光を取り出すトップ・エミッションという方法にも適用可能である。これらの方法や技術は、城戸淳二著、「有機ELのすべて」、日本実業出版社(2003年発行)に記載されている。

40

## 【0140】

本発明の有機EL素子のフルカラー化方式の主な方式としては、3色塗り分け方式、色変換方式、カラーフィルター方式が挙げられる。3色塗り分け方式では、シャドウマスクを使った蒸着法や、インクジェット法や印刷法が挙げられる。また、特表2002-534782や、S. T. Lee, et al., Proceedings of SI

50

D'02, p. 784 (2002)に記載されているレーザー熱転写法(Laser Induced Thermal Imaging、LITI法ともいわれる)も用いることができる。色変換方式では、青色発光の発光層を使って、蛍光色素を分散した色変換(CCM)層を通して、青色より長波長の緑色と赤色に変換する方法である。カラーフィルター方式では、白色発光の有機EL素子を使って、液晶用カラーフィルターを通して3原色の光を取り出す方法であるが、これら3原色に加えて、一部白色光をそのまま取り出して発光に利用することで、素子全体の発光効率をあげることもできる。

【0141】

さらに、本発明の有機EL素子は、マイクロキャビティ構造を採用しても構わない。これは、有機EL素子は、発光層が陽極と陰極との間に挟持された構造であり、発光した光は陽極と陰極との間で多重干渉を生じるが、陽極及び陰極の反射率、透過率などの光学的な特性と、これらに挟持された有機層の膜厚とを適当に選ぶことにより、多重干渉効果を積極的に利用し、素子より取り出される発光波長を制御するという技術である。これにより、発光色度を改善することも可能となる。この多重干渉効果のメカニズムについては、J. Yamada等によるAM-LCD Digest of Technical Papers, OD-2, p. 77~80 (2002)に記載されている。

10

【0142】

以上述べたように、本発明のカルバゾリル基を有する化合物を用いた有機EL素子は、低い駆動電圧で長時間の青色発光を得ることが可能である。故に、本有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや各種の平面発光体として、さらには、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が考えられる。

20

【実施例】

【0143】

以下、本発明を実施例で説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。

【0144】

実施例1

化合物(1)の合成方法

窒素雰囲気下、20℃にて、ピレン10.03g(0.021mol)を含む四塩化炭素(200ml)溶液に、臭素9.0gを含む四塩化炭素溶液(50ml)を1時間かけてゆっくりと滴下して14時間攪拌した。その後、溶液中に析出した固体を吸引ろ過した後、メタノール(50ml)と水(30ml)で洗浄した。また、母液はチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、トルエン300mlにて抽出を行った。有機層の溶液を硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターにより濃縮した。その後、得られた固体はトルエンで再結晶をし、1,6-ジブロモピレン、1,8-ジブロモピレン、1,4-ジブロモピレンを得た。

30

【0145】

その後、1,4-ジオキサソとメタノールを使い、再結晶することによって化合物(1)の中間体である1,6-ジブロモピレンを得て、1,8-ジブロモピレン、1,4-ジブロモピレンはカラムクロマトグラフィーによって精製し得た。

40

【0146】

次に、1,6-ジブロモピレン1.66g(0.0046mol)、9-フェニルカルバゾール-3-ボロン酸3.0g(0.0101mol)、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム0.3g、炭酸カリウム(2M水溶液)20ml、テトラヒドロフラン40mlをフラスコ中、15時間加熱還流した。その後、反応液をメタノール(300ml)中に注入し、析出した固体を濾取し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ロータリーエバポレーターにより濃縮した。化合物(1)の粗生成物を2.46g得た。得られた粗生成物を、カラムクロマトグラフィーにより精製した後、昇華により精製を行った。

【0147】

50

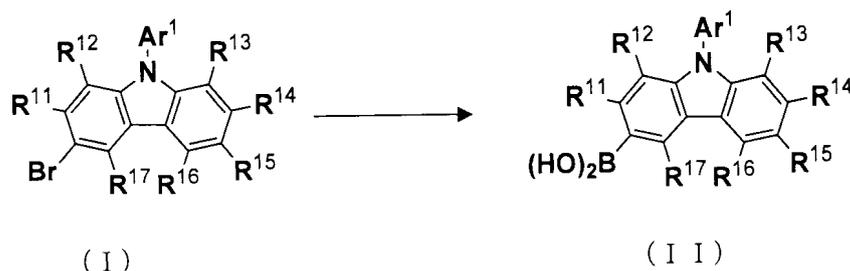
実施例 2 ~ 70

以下に示す反応式 1 ~ 反応式 4 を組み合わせて、表 1 中の化合物を合成した。

【0148】

反応式 1

【化12】



10

【0149】

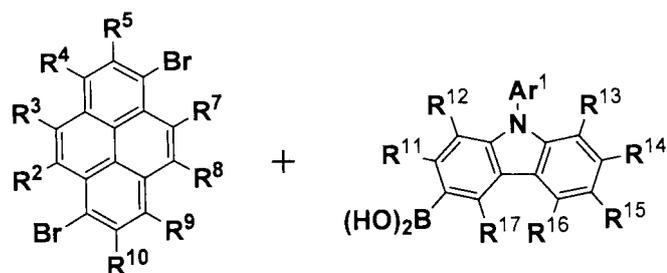
反応式 1 中、Ar<sup>1</sup>は、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基を表し、R<sup>11</sup> ~ R<sup>17</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。また、R<sup>11</sup>および R<sup>12</sup>、並びに、R<sup>13</sup> ~ R<sup>17</sup>はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。合成方法は、常法に従い、窒素気流下、-78 °C において、3 - プロモカルバゾール誘導体 (I) 1 当量に対して、n - ブチルリチウムを反応させた後、ホウ酸トリメチル 3 当量を反応させて、カルバゾリル - 3 - ボロン酸誘導体 (II) を得ることができる。

20

【0150】

反応式 2

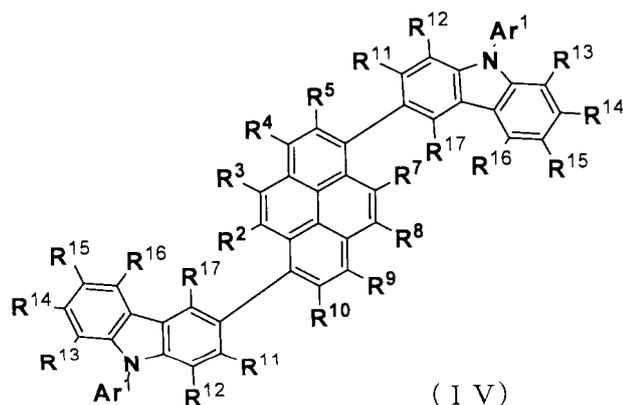
【化 1 3】



(III)

(II)

10



(IV)

20

【0151】

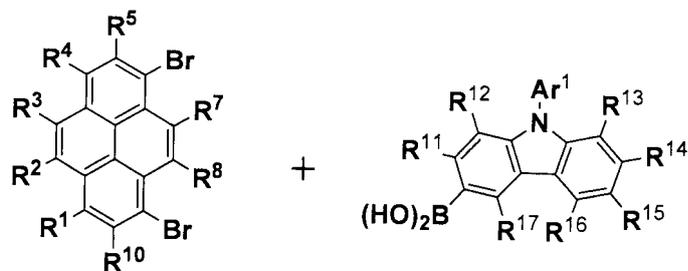
反応式 2 中、 $R^2 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、下記一般式 [ 2 ] で表されるカルバゾリル基を表す。合成方法としては、9, 10 - ジブromoフェニルアントランセン誘導体 (II) 1 当量に対して、カルバゾリル - 3 - ボロン酸誘導体 (II) を 2.2 当量用いる以外は、実施例 1 と同様の操作で本発明の化合物 (IV) を得ることができる。

30

【0152】

反応式 3

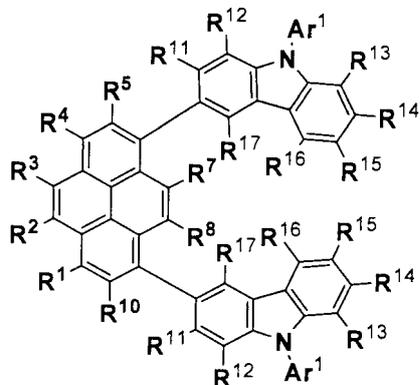
## 【化 1 4】



(I I)

(V I)

10



(I V)

20

## 【 0 1 5 3】

反応式 3 中、 $R^1$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、下記一般式 [ 2 ] で表されるカルバゾリル基を表す。 $R^2 \sim R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$ 、 $Ar^1$  および  $R^{11} \sim R^{17}$  は前述のものと同義である。

30

## 【 0 1 5 4】

合成方法としては、窒素気流下、カルバゾリル - 3 - ボロン酸誘導体 (I I) 1 当量に対して、3 - プロモヨードベンゼン誘導体 (V) を 1.2 当量用いて、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムを 0.05 当量、2 M 炭酸カリウム水溶液を 3 当量加え、加熱攪拌することによって、3 - (3 - プロモフェニル)カルバゾール誘導体 (V I) を得ることができる。

## 【 0 1 5 5】

反応式 4

40



【表 7】

実施例	化合物	マススペクトル 実測値	理論値
1	(1)	684.819	684.824
2	(2)	684.820	684.824
3	(3)	684.828	684.824
4	(4)	744.88	744.876
5	(5)	696.883	696.879
6	(6)	664.741	664.748
7	(7)	784.938	784.941
8	(8)	784.926	784.941
9	(9)	784.935	784.941
10	(10)	784.945	784.941
11	(11)	784.939	784.941
12	(12)	784.935	784.941
13	(13)	784.932	784.941
14	(14)	837.012	837.016
15	(15)	885.06	885.059
16	(16)	885.054	885.059
17	(17)	796.999	796.997
18	(18)	764.861	764.865
19	(19)	762.898	762.896
20	(20)	951.092	951.088
21	(21)	762.888	762.896
22	(22)	720.810	720.805
23	(23)	829.183	829.185
24	(24)	686.795	686.800
25	(25)	753.720	753.714
26	(26)	829.188	829.186
27	(27)	1201.659	1201.662
28	(28)	885.053	885.059
29	(29)	740.925	740.93
30	(30)	736.893	736.898
31	(31)	885.063	885.059
32	(32)	786.921	786.917
33	(33)	798.984	798.983
34	(34)	935.074	935.078
35	(35)	736.888	736.898
36	(36)	797.041	797.037
37	(37)	814.992	814.987
38	(38)	905.210	905.217
39	(39)	899.124	899.130
40	(40)	1095.325	1095.333
41	(41)	816.961	816.966
42	(42)	851.081	851.087
43	(43)	1104.337	1104.341
44	(44)	734.838	734.843

10

20

30

40

【表 7】

45	(45)	817.028	817.026
46	(46)	837.025	837.016
47	(47)	837.013	837.016
48	(48)	837.018	837.016
49	(49)	926.104	926.111
50	(50)	949.182	949.188
51	(51)	753.718	753.714
52	(52)	776.923	776.919
53	(53)	734.888	734.883
54	(54)	949.193	949.189
55	(55)	1167.401	1167.397

10

## 【0161】

## 有機EL素子の実施例

以下、本発明の化合物を有機EL素子用材料として用いた有機EL素子について下記実施例により説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。実施例においては、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。蒸着（真空蒸着）は $10^{-6}$  Torrの真空中にて、基板の加熱や冷却といった温度制御はしない条件下で行った。また、素子の発光特性は、発光素子面積 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ の有機EL素子を用いて特性を測定した。

20

## 【0162】

## 実施例56

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表3のHTM5を真空蒸着して膜厚60nmの正孔注入層を得た。次いで、本発明の表1中の化合物(1)を真空蒸着して膜厚20nmの発光層を得た。さらに、トリス(8-ヒドロキシキノリノ)アルミニウム錯体(Alq3)を真空蒸着して膜厚20nmの電子注入層を作成し、その上に、まずフッ化リチウムを1nm、次いでアルミニウム(Al)を150nm蒸着して電極を形成し、有機EL素子を得た。この素子を6Vに駆動させた際の色度は、 $CIE(x, y) = (0.14, 0.13)$ の青色発光であった。この素子を発光輝度 $500\text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 $12.5\text{ mA/cm}^2$ で駆動させた時の初期輝度、および100の環境で100時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表8に示す。

30

## 【0163】

## 実施例57~82

化合物(1)のかわりに、表1中に示す化合物を用いて発光層を作成した以外は実施例56と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度 $500\text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 $15\text{ mA/cm}^2$ で駆動させた時の初期輝度、および100の環境で100時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表8に示す。

40

## 【0164】

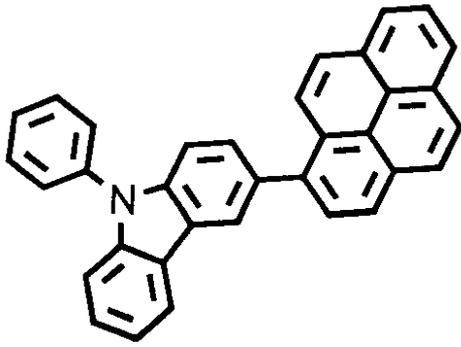
## 比較例1

以下に示す化合物(A)を用いて発光層を作成した以外は実施例56と同様に素子を作成した。この素子を6Vに駆動させた際の色度は、 $CIE(x, y) = (0.18, 0.17)$ の青色発光であった。この素子を発光輝度 $500\text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの輝度と半減寿命を測定した。また、電流密度 $12.5\text{ mA/cm}^2$ で駆動させた時の初期輝度、および100の環境で100時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表8に示す。

## 【0165】

50

【化 1 6】



10

化合物 (A)

【 0 1 6 6 】  
表 8

20

【表 8】

実施例	化合物	輝度半減寿命 (h r)	電流密度 12.5 mA/cm <sup>2</sup>	
			初期輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	100℃、100時間 後の輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
57	(1)	>1000	600	560
58	(3)	>1000	620	600
59	(6)	>1000	480	450
60	(7)	>1000	650	600
61	(9)	>1000	550	520
62	(11)	>1000	660	610
63	(12)	>1000	560	540
64	(14)	>1000	640	600
65	(16)	>1000	600	590
66	(20)	>1000	560	530
67	(21)	>1000	490	450
68	(25)	>1000	320	300
69	(26)	>1000	560	520
70	(29)	>1000	580	540
71	(30)	>1000	480	450
72	(33)	>1000	460	430
73	(34)	>1000	450	410
74	(35)	>1000	380	350
75	(38)	>1000	460	420
76	(41)	>1000	410	390
77	(43)	>1000	340	310
78	(45)	>1000	320	280
79	(47)	>1000	560	530
80	(49)	>1000	580	550
81	(53)	>1000	560	520
82	(54)	>1000	450	410
比較例 1	(A)	360	180	60

10

20

30

40

## 【0167】

表 8 から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、比較例 1 で作成した素子よりも、長寿命で且つ、高い輝度が得られた。

## 【0168】

## 実施例 83

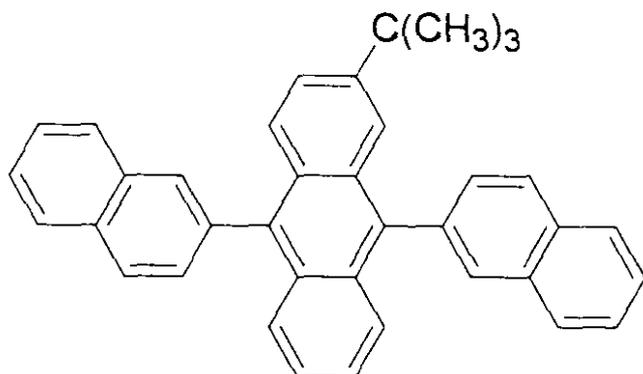
ITO 電極付きガラス板上に、表 2 の HIM3 を真空蒸着して膜厚 70 nm の正孔注入層を得た。次に、表 1 の化合物 (1) と化合物 (B) とを 5 : 100 の組成比で共蒸着して膜厚 40 nm の発光層を形成した。さらに Alq3 を蒸着して膜厚 20 nm の電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウム (Li<sub>2</sub>O) を 1 nm、さらに Al を 100 nm

50

m蒸着によって陰極を形成して有機EL素子を得た。この素子を、直流10Vで駆動させた際の外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は4.6%を示した。また、発光輝度 $350 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 $13.5 \text{ mA/cm}^2$ で駆動させた時の初期輝度、および100の環境で100時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表9に示す。

【0169】

【化17】



10

化合物 (B)

20

【0170】

実施例84~109

化合物(1)の代わりに表9中の化合物を用いた以外は、実施例83と同様に素子を作成した。これらの素子は、直流電圧10Vでの外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ がいずれも4%以上を示した。また、発光輝度 $350 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 $12.5 \text{ mA/cm}^2$ で駆動させた時の初期輝度、および100の環境で100時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表9に示す。

【0171】

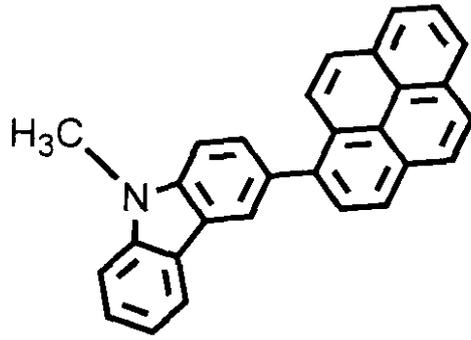
比較例2

化合物(1)の代わりに、化合物(C)を用いた以外は実施例83と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度 $350 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 $12.5 \text{ mA/cm}^2$ で駆動させた時の初期輝度、および100の環境で100時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表9に示す。

30

【0172】

【化 1 8】



化合物 (C)

【 0 1 7 3】

表 9

【表 9】

実施例	化合物	輝度半減寿命 (h r)	電流密度 12.5 mA/cm <sup>2</sup>	
			初期輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	100℃、100時間後 の輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
83	(1)	>2000	720	680
84	(2)	>2000	700	650
85	(4)	>2000	640	590
86	(5)	>2000	630	600
87	(8)	>2000	710	680
88	(10)	>2000	730	680
89	(13)	>2000	720	650
90	(15)	>2000	690	650
91	(16)	>2000	730	710
92	(18)	>2000	600	550
93	(19)	>2000	650	620
94	(22)	>2000	650	600
95	(23)	>2000	650	590
96	(24)	>2000	590	540
97	(28)	>2000	630	560
98	(31)	>2000	640	590
99	(33)	>2000	560	510
100	(36)	>2000	530	490
101	(37)	>2000	510	460
102	(39)	>2000	480	430
103	(40)	>2000	390	360
104	(42)	>2000	400	350
105	(46)	>2000	540	490
106	(51)	>2000	430	400
107	(53)	>2000	550	500
108	(55)	>2000	480	440
比較例 2	(C)	950	200	120

10

20

30

40

## 【0174】

表 9 から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、比較例 2 で作成した素子よりも、長寿命で且つ、高い輝度が得られた。

## 【0175】

## 実施例 109

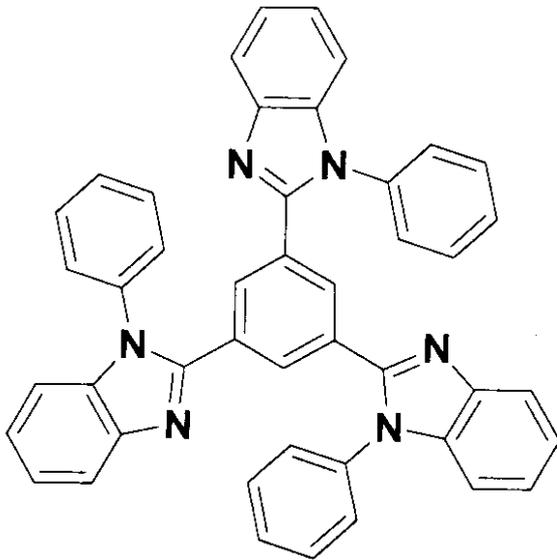
ITO 電極付きガラス板上に、表 2 の HIM 8 を真空蒸着して膜厚 80 nm の正孔注入層を得た。次に、化合物 (B) と化合物 (1) とを 100 : 3 の重量組成比で共蒸着して

50

膜厚 30 nm の発光層を形成した。さらに化合物 (D) を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) を 1 nm、さらに Al を 100 nm 蒸着によって陰極を形成して有機 EL 素子を得た。この素子は、直流電圧 10 V での外部量子効率 は 3.7% を示した。また、発光輝度 350 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 12.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  で駆動させた時の初期輝度、および 100 の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 10 に示す。

【0176】

【化19】



化合物 (D)

10

20

30

【0177】

実施例 110 ~ 129

化合物 (1) のかわりに表 10 中の化合物を用いた以外は、実施例 109 と同様に素子を作成した。これら素子は、直流電圧 10 V での外部量子効率はいずれも 3% 以上を示し、また、発光輝度 350 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 12.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  で駆動させた時の初期輝度、および 100 の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 10 に示す。

【0178】

比較例 3

化合物 (1) のかわりに化合物 (A) を用いた以外は、実施例 109 と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度 350 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 12.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  で駆動させた時の初期輝度、および 100 の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 10 に示す。

40

【0179】

表 10

【表 10】

実施例	化合物	輝度半減寿命 (h r)	電流密度 10 mA/cm <sup>2</sup>	
			初期輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	100°C、100時間後 の輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
109	(1)	>2000	560	520
110	(2)	>2000	580	550
111	(4)	>2000	510	490
112	(11)	>2000	570	520
113	(12)	>2000	500	480
114	(15)	>2000	490	460
115	(17)	>2000	510	450
116	(21)	>2000	450	410
117	(24)	>2000	440	420
118	(28)	>2000	500	470
119	(32)	>2000	480	450
120	(33)	>2000	450	430
121	(35)	>2000	440	410
122	(36)	>2000	430	400
123	(38)	>2000	450	425
124	(41)	>2000	420	400
125	(44)	>2000	540	525
126	(45)	>2000	430	400
127	(48)	>2000	520	490
128	(51)	>2000	400	380
129	(53)	>2000	480	450
比較例 3	(A)	550	220	150

10

20

30

## 【0180】

表 10 から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、比較例 3 で作成した素子よりも、長寿命で高い輝度が得られた。

40

## 【0181】

## 実施例 130

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、表 3 の HTM7 を真空蒸着して膜厚 60 nm の正孔注入層を得た。次いで、本発明の表 1 中の化合物 (2) を真空蒸着して膜厚 60 nm の電子輸送性発光層を得た。その上に、まずフッ化リチウムを 1 nm、次いで Al を 200 nm 蒸着して電極を形成して、有機 EL 素子を得た。この素子は、8 V にて発光輝度 6300 (cd/m<sup>2</sup>) の青色発光を示した。

## 【0182】

## 実施例 131

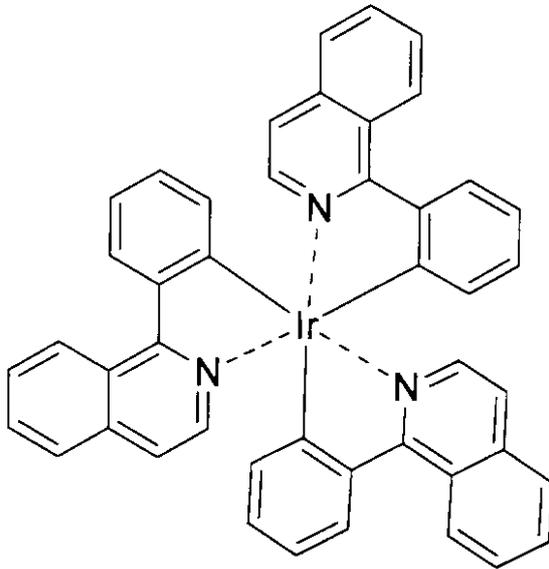
ITO 電極付きガラス板上に、HIM2 を蒸着して膜厚 65 nm の正孔注入層を形成し

50

た。次に、表 1 の化合物 ( 2 ) と化合物 ( E ) とを 1 0 0 : 3 の組成比で共蒸着して膜厚 4 5 n m の発光層を形成した。さらに、表 6 の E S 2 を蒸着して膜厚 2 0 n m の電子輸送層を形成した。その上に、さらに、A l q 3 を真空蒸着して膜厚 1 0 n m の電子注入層を作成し、その上に、まずフッ化リチウムを 1 n m、次いで A l を 2 0 0 n m 蒸着して電極を形成して、有機 E L 素子を得た。この素子を発光輝度 5 0 0 ( c d / m<sup>2</sup> ) で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命は 1 0 0 0 時間以上あった。

【 0 1 8 3 】

【化 2 0 】



化合物 ( E )

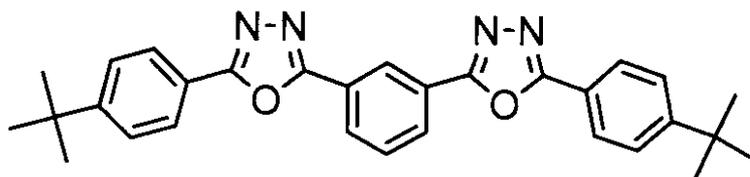
【 0 1 8 4 】

実施例 1 3 2

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、P E D O T / P S S ( ポリ ( 3 , 4 - エチレンジオキシ ) - 2 , 5 - チオフェン / ポリスチレンスルホン酸、B a y e r 社製 B A Y T R O N P V P C H 8 0 0 0 ) をスピンコート法にて製膜し、膜厚 4 0 n m の正孔注入層を得た。次いで、P V K ( ポリビニルカルバゾール ) を 6 0 % および、化合物 ( 2 7 ) を 3 % および電子輸送材料 ( 化合物 ( F ) ) 3 7 % を 2 . 0 w t % の濃度でトルエンに溶解させ、スピンコーティング法により 7 0 n m の膜厚の発光層を得た。さらにその上に、C a を 2 0 n m 蒸着した後、A l を 2 0 0 n m 蒸着して電極を形成して有機 E L 素子を得た。この素子について通電試験を行ったところ、最大発光輝度 6 2 0 c d / m<sup>2</sup> の青色発光が得られた。

【 0 1 8 5 】

【化 2 1 】



化合物 ( F )

10

20

30

40

50

## 【0186】

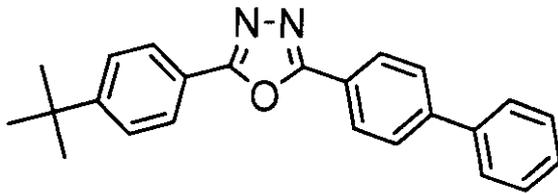
## 実施例213

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOT/PSS（ポリ(3,4-エチレンジオキシ)-2,5-チオフェン/ポリスチレンスルホン酸、Bayer社製BAYTRON PVP CH8000）をスピンコート法にて製膜し、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、PVK（ポリビニルカルバゾール）を60%および、化合物（40）を3%および電子輸送材料（化合物（G））37%を2.0wt%の濃度でトルエンに溶解させ、スピンコーティング法により70nmの膜厚の発光層を得た。さらにその上に、Caを20nm蒸着した後、Alを200nm蒸着して電極を形成して有機EL素子を得た。この素子について通電試験を行ったところ、最大発光輝度640cd/m<sup>2</sup>の青色発光が得られた。

10

## 【0187】

## 【化22】



20

化合物（G）

## 【0188】

以上のように、本発明で示されたカルバゾリル基を有する化合物を用いることにより、高い性能のEL素子が作成できる。比較化合物に対して格段に高い性能が発揮されることは明らかであり、有機EL素子の高い発光効率、低駆動電圧化、長寿命化、高色純度な青色発光が達成できる。

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>C 0 7 D 209/88</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 K	11/06	6 4 5
<b>C 0 7 D 405/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 D	409/14	
<b>C 0 7 D 401/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 D	209/88	
<b>C 0 7 D 417/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 D	405/14	
<b>C 0 7 D 519/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 D	401/14	
		C 0 7 D	417/14	
		C 0 7 D	519/00	3 1 1
		C 0 9 K	11/06	6 9 0

Fターム(参考) 4C072 MM02 UU10  
 4C204 BB05 CB25 DB01 EB01 FB07 FB08 FB14 FB17 GB13 GB16  
 GB24 GB25 GB32  
 4H049 VN01 VP02 VQ60 VR24 VU29 VW02