

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4519946号  
(P4519946)

(45) 発行日 平成22年8月4日(2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月28日(2010.5.28)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>CO9K</b> 11/06	<b>(2006.01)</b>	CO9K	11/06	690
<b>HO1L</b> 51/50	<b>(2006.01)</b>	CO9K	11/06	660
<b>CO7D</b> 519/00	<b>(2006.01)</b>	HO5B	33/14	B
		CO7D	519/00	301

請求項の数 7 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2009-517791 (P2009-517791)	(73) 特許権者	00006644 新日鐵化学株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(86) (22) 出願日	平成20年5月23日(2008.5.23)	(74) 代理人	100082739 弁理士 成瀬 勝夫
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/059523	(74) 代理人	100087343 弁理士 中村 智廣
(87) 国際公開番号	W02008/149691	(74) 代理人	100088203 弁理士 佐野 英一
(87) 国際公開日	平成20年12月11日(2008.12.11)	(74) 代理人	100132230 弁理士 佐々木 一也
審査請求日	平成21年12月21日(2009.12.21)	(72) 発明者	古森 正樹 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2007-142994 (P2007-142994)		
(32) 優先日	平成19年5月30日(2007.5.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

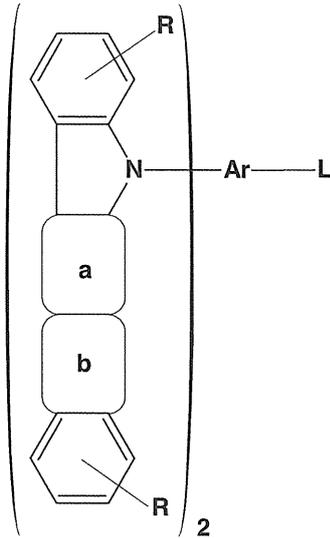
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用化合物及び有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

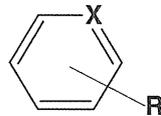
【請求項1】

基板上に積層された陽極と陰極の間に、発光層を有する有機電界発光素子であって、下記一般式(1)で表される有機電界発光素子用化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

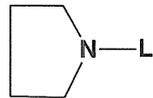
## 【化1】



10



20



ここで、

環 a は、2つの隣接環と縮合する式 ( a 1 ) で表される芳香環を示し、X は、C H を示す。

環 b は、2つの隣接環と縮合する式 ( b 1 ) で表される複素環を示し、

Ar は芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基からなる3価の基を示し、

L は独立に、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、少なくとも一つは縮環構造を有する。

30

R は独立に、水素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、又は置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基若しくは芳香族複素環基を示す。

## 【請求項2】

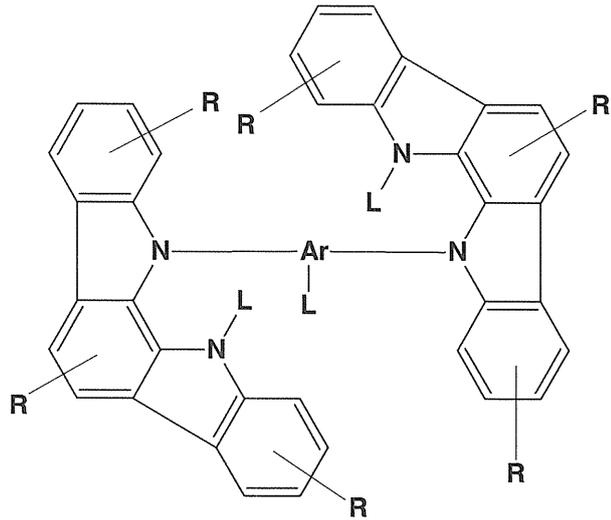
基板上に積層された陽極と陰極の間に、発光層を有する有機電界発光素子であって、該発光層が、燐光発光性ドーパントと、一般式 ( I ) で表される有機電界発光素子用化合物を宿主材料として含有することを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

40

## 【請求項3】

下記一般式 ( II ) で表される有機電界発光素子用化合物を宿主材料として含有することを特徴とする請求項2に記載の有機電界発光素子。

## 【化2】



10

(II)

一般式(II)において、

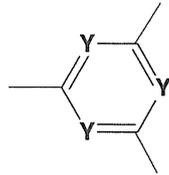
Ar、L及びRは、一般式(I)のAr、L及びRと同じ意味を有する。

## 【請求項4】

一般式(II)において、Arが下記式(IV)で表される3価の基である請求項3に記載の有機電界発光素子。

20

## 【化3】



(IV)

ここで、

Yは独立に、CH又Nであり、少なくとも一つはNである。

30

## 【請求項5】

発光層に含有される燐光発光ドーパントが、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体である請求項2～4のいずれかに記載の有機電界発光素子。

## 【請求項6】

陽極と発光層の間に正孔注入輸送層を有し、陰極と発光層の間に電子注入輸送層を有してなる請求項2～5のいずれかに記載の有機電界発光素子。

## 【請求項7】

発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有してなる請求項6記載の有機電界発光素子。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は新規な有機電界発光素子用化合物及び有機電界発光素子(以下、有機EL素子という)に関するものであり、詳しくは、燐光発光ドーパントと特定の構造を有するホスト化合物を併用することにより、高輝度を示す有機EL素子に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般に、有機EL素子は、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。すなわち、有機EL素子では、両電極間に電界が印加され

50

ると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入され、これらが発光層において再結合エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーとして光を放出する現象を利用する。

#### 【 0 0 0 3 】

近年、有機薄膜を用いた E L 素子の開発が行われるようになった。特に発光効率を高めるため、電極からキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類最適化を行い、芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と 8 - ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体（以下、Alq3 という）からなる発光層とを電極間に薄膜として設けた素子の開発により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた素子と比較して大幅な発光効率の改善がなされたことから、自発光・高速応答性といった特徴を持つ高性能フラットパネルへの実用を目指して進められてきた。

10

#### 【 0 0 0 4 】

また、素子の発光効率を上げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。上記の芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と Alq3 からなる発光層とを設けた素子をはじめとした多くの素子が蛍光発光を利用したものであったが、燐光発光を用いる、すなわち、三重項励起状態からの発光を利用すれば、従来の蛍光（一重項）を用いた素子と比べて、3 倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されてきたが、極めて低い輝度しか得られなかった。その後、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。燐光発光ドーパントとしては、特許

20

#### 【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特表 2003-515897 号公報

【特許文献 2】特開 2001-313178 号公報

【特許文献 3】特開 2002-305083 号公報

【特許文献 4】特開 2002-352957 号公報

【特許文献 5】特開平 11-162650 号公報

【特許文献 6】特開平 11-176578 号公報

【特許文献 7】特開 2003-142264 号公報

#### 【 0 0 0 6 】

有機 E L 素子開発において発光層に用いるホスト材料として提案されているのは、特許文献 2 で紹介されているカルバゾール化合物の CBP である。緑色燐光発光材料のトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体（以下、Ir(ppy)3 という）のホスト材として CBP を用いると、CBP は正孔を流しやすく電子を流しにくい特性上、電荷注入バランスが崩れ、過剰の正孔は電子輸送側に流出し、結果として Ir(ppy)3 からの発光効率が低下する。

30

#### 【 0 0 0 7 】

上記の解決手段として、例えば特許文献 3 のように、発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を設ける手段がある。この正孔阻止層により正孔を発光層中に効率よく蓄積することによって、発光層中での電子との再結合確率を向上させ、発光の高効率化を達成することができる。現状一般的に用いられている正孔阻止材料として、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（以下、BCP という）及び p-フェニルフェノラート-ビス(2-メチル-8-キノリノラート-N1,08)アルミニウム（以下、BAIq という）が挙げられる。これにより電子輸送層で電子と正孔の再結合が起こることを防止できるが、BCP は室温でも結晶化しやすく材料としての信頼性に欠けるため、素子寿命が極端に短い。また、BAIq は Tg が約 100 と比較的良好な素子寿命結果が報告されているが、正孔阻止能力が十分でなく、Ir(ppy)3 からの発光効率は低下する。

40

#### 【 0 0 0 8 】

一方、特許文献 4 で紹介されている 3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール（以下、TAZ という）も燐光有機 E L 素子のホスト材として提案されているが、電子を流しやすく正孔を流しにくい特性上、発光領域が正孔輸送層側となる。従って、

50

正孔輸送層の材料によってはIr(ppy)<sub>3</sub>との相性問題により、Ir(ppy)<sub>3</sub>からの発光効率が低下することも考えられる。例えば、正孔輸送層として高性能、高信頼性、高寿命の点から最も良く使用されている4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(以下、NPBという)は、Ir(ppy)<sub>3</sub>との相性が悪く、Ir(ppy)<sub>3</sub>からNPBにエネルギー遷移が起き、発光効率が低下するという問題がある。

また、特許文献7では、適度な電子輸送能力を有する上記BAIqを燐光有機EL素子のホスト材料として用いることが提案されている。本文献によれば、層構成を複雑にすることなく長寿命な燐光有機EL素子の実現できるとされているが、実用上十分なものとはいえない。

【0009】

10

また、特許文献5及び6でインドロカルバゾール化合物の開示がなされているが、本発明の化合物に関しては、開示されていない。また、特許文献5及び6で開示されているインドロカルバゾール化合物は、正孔輸送材料としての使用が推奨されており、化合物の安定性も謳われているが、燐光ホスト材料としての使用を教えるものはない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

有機EL素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状に鑑み、高効率かつ高い駆動安定性を有した実用上有用な有機EL素子及びそれ

20

に適する化合物を提供することを目的とする。

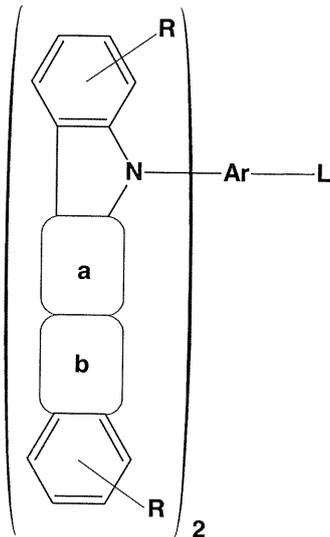
【課題を解決するための手段】

【0011】

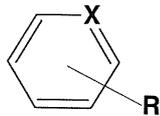
本発明者らは、鋭意検討した結果、特定のインドロカルバゾール骨格又はそれに類似する骨格を有する化合物を有機EL素子に使用することで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

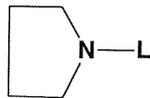
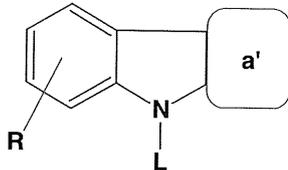
本発明の有機電界発光素子用化合物は、下記一般式(1)で表される。



10



20



## 【 0 0 1 3 】

30

ここで、

環 a は、2つの隣接環と縮合する式 ( a 1 ) 又は ( a 2 ) で表される芳香環又は複素環を示し、環 a ' は、3つの隣接環と縮合する式 ( a 1 ) で表される芳香環又は複素環を示し、X は、C H 又は N を示す。環 b は、2つの隣接環と縮合する式 ( b 1 ) で表される複素環を示す。

A r は芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基からなる3価の基を示す。

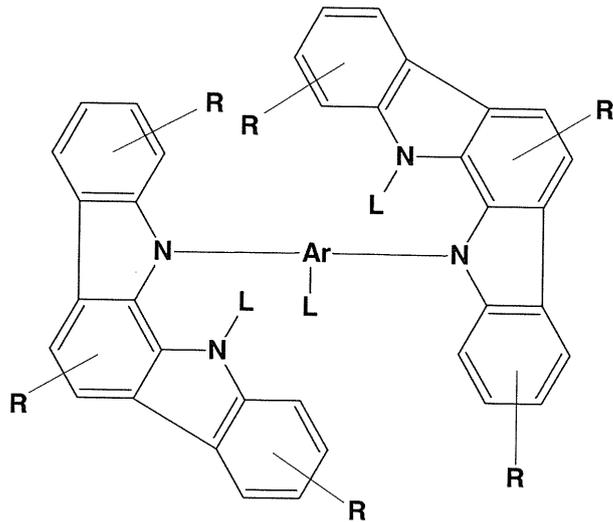
L は独立に、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、少なくとも一つは縮環構造を有する。

R は独立に、水素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。

40

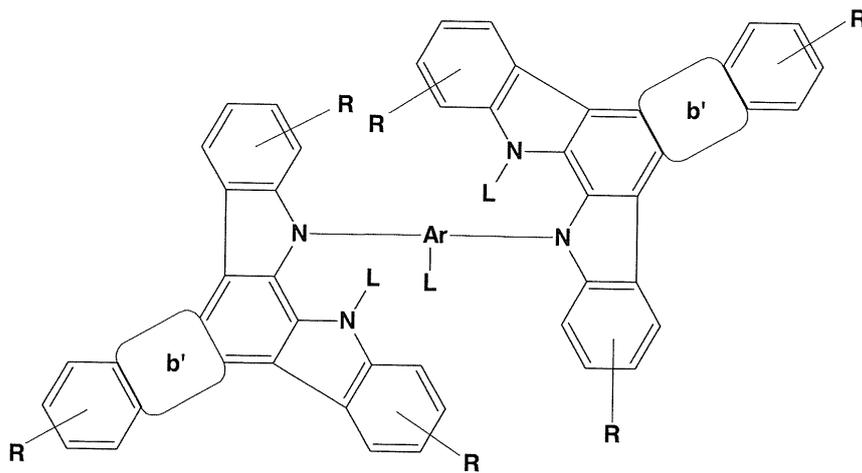
## 【 0 0 1 4 】

一般式 ( I ) で表される有機電界発光素子用化合物には、一般式 ( II ) 又は ( III ) で表される化合物がある。



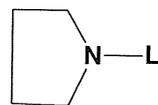
(II)

10



(III)

20



(b1)

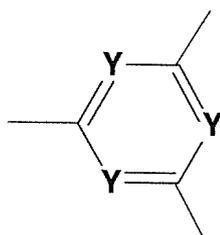
30

一般式(II)及び(III)において、  
Ar、L及びRは、一般式(I)のAr、L及びRと同じ意味を有する。  
環b'は独立に、2つの隣接環と縮合する式(b1)で表される複素環を示す。

【0015】

式(II)又は式(III)において、Arが下記式(IV)で表される3価の基であることが好ましい。

40



(IV)

ここで、

50

Yは独立にCH又は窒素(N)を示し、少なくとも一つはNである。

【0016】

また、本発明は、基板上に積層された陽極と陰極の間に、発光層を有する有機電界発光素子であって、該発光層が、燐光発光性ドーパントと上記の有機電界発光素子用化合物をホスト材料として含有することを特徴とする有機電界発光素子に関する。

【0017】

上記有機電界発光素子は、陽極と発光層の間に正孔注入輸送層を有し、陰極と発光層の間に電子注入輸送層を有してなることが好ましい。また、発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有してなることが好ましい。

【0018】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0019】

本発明の有機電界発光素子用化合物は、前記一般式(I)で表される。一般式(I)で表される化合物の好ましい例として一般式(II)及び(III)で表される化合物がある。一般式(II)及び(III)において、Arが一般式(IV)で表される3価の基であることが好ましい。

【0020】

一般式(I)において、環aは、2つの隣接環と縮合する式(a1)又は(a2)で表される芳香環又は複素環を示し、環a'は、3つの隣接環と縮合する式(a1)で表される芳香環又は複素環を示し、Xは、CH又はNを示す。環bは、2つの隣接環と縮合する式(b1)で表される複素環を示す。これらの環の好ましい例は、一般式(II)及び一般式(III)から理解される。Arは芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基からなる3価の基を示す。なお、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基からなる3価の基とは、少なくとも一つの結合が芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基にあればよく、他の結合は芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を連結する基又は原子にあってもよい。Arの好ましい例は、ベンゼン環又はヘテロ原子を含む芳香族複素環であり、より好ましくは一般式(IV)に示される。

【0021】

Lは独立に、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、少なくとも一つは縮環構造を有する。縮環構造としては、芳香族環が2~3縮合した芳香族炭化水素環又は芳香族複素環がある。芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が置換基を有する場合、好ましい置換基としては、下記Rで説明するような基が挙げられる。

【0022】

Rは独立に、水素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。好ましいRは水素である。なお、アルキル基、アルコキシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、アルコキシカルボニル基である場合、炭素数は1~6であることが好ましく、アルケニル基、アルキニル基である場合、炭素数は2~6であることが好ましい。アシル基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基である場合、炭素数は2~16であることが好ましい。

【0023】

次に説明する製造方法を採用する場合、Arに対して対象の位置にある環又は置換基は相互に同一であることが有利である。例えば、一般式(I)における各2つの環a及び環bはそれぞれ同一であることが有利である。同様に、一般式(II)~(III)におけるArに対して対象の位置にある各3つのR及び各2つのLについても同一であることが有利である。

【0024】

一般式(I)~(III)で表される化合物は公知の方法で容易に製造することが出来る。

10

20

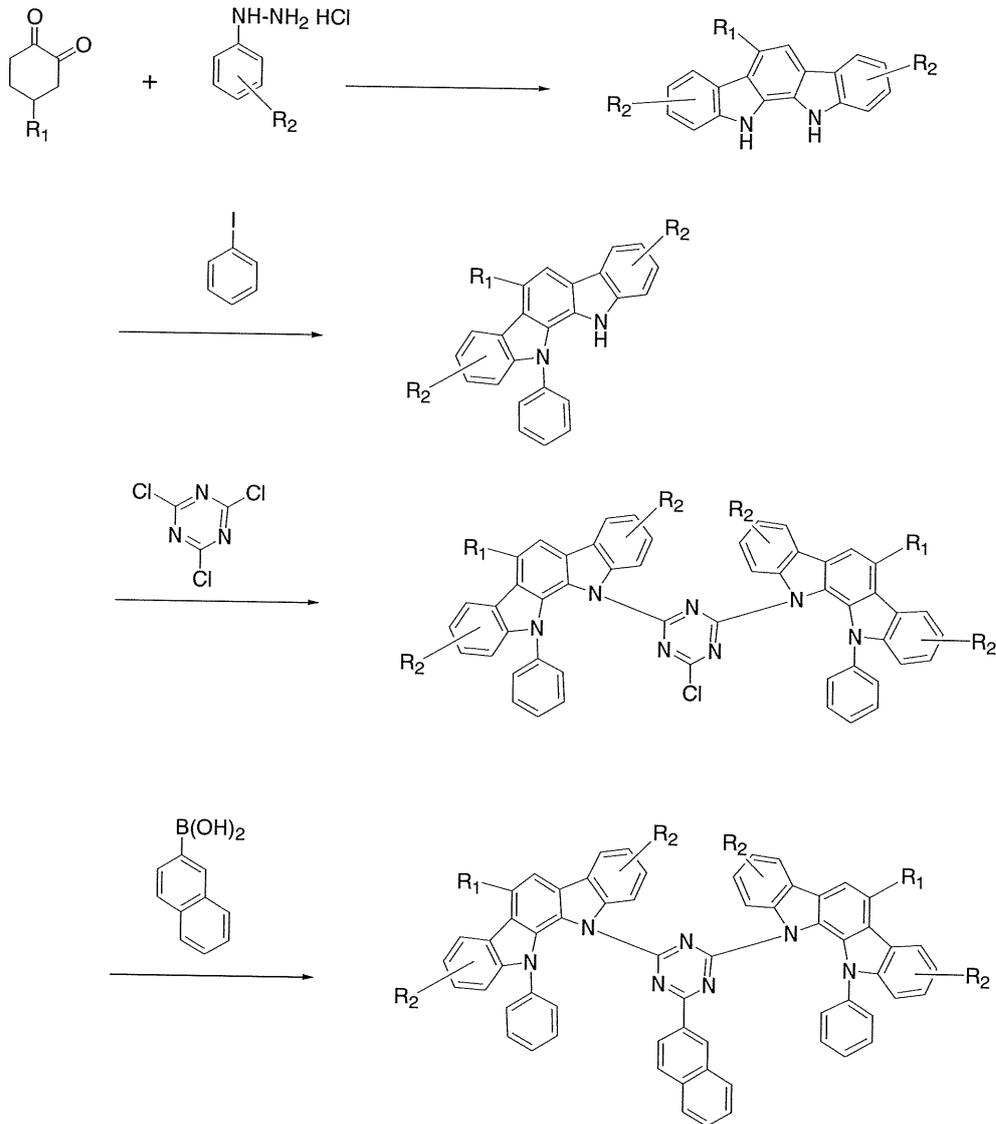
30

40

50

例えば、一般式(1)で表される化合物は、Tetrahedron, 1991, vol.47, No.37, p7739-7750に示される合成例を参考にして製造することが出来る。

【0025】



10

20

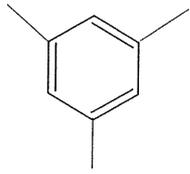
30

【0026】

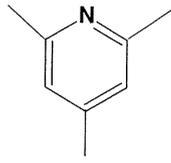
一般式(1)~(III)中のArは、Lが置換した芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基からなる3価の基であり、好ましくは以下に示すAr-1~Ar-20で表される基が挙げられる。ここで、1つの結合はLと結合し、2つの結合は2つの環構成窒素原子と結合する。

40

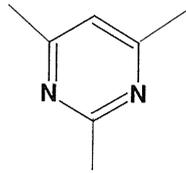
【0027】



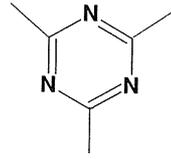
Ar - 1



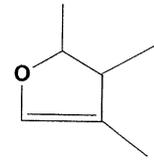
Ar - 2



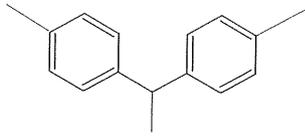
Ar - 3



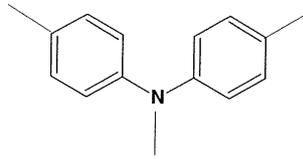
Ar - 4



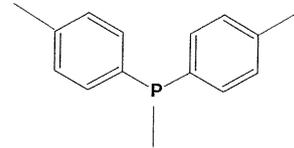
Ar - 5



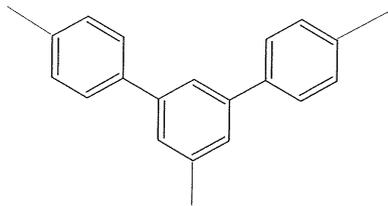
Ar - 6



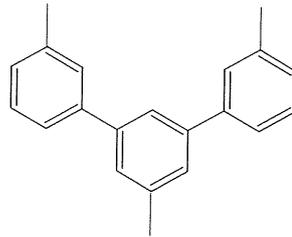
Ar - 7



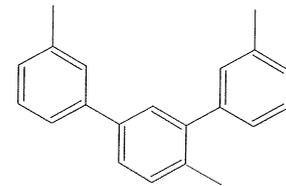
Ar - 8



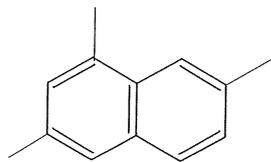
Ar - 9



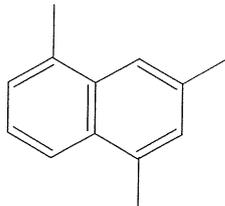
Ar - 10



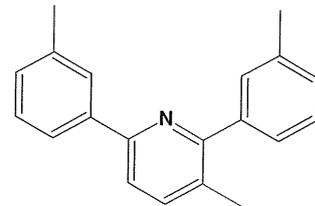
Ar - 11



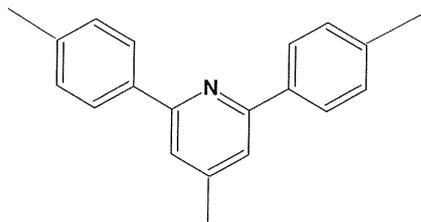
Ar - 12



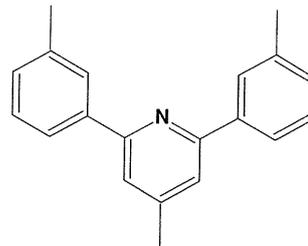
Ar - 13



Ar - 14



Ar - 15



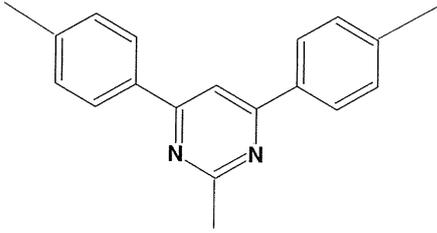
Ar - 16

10

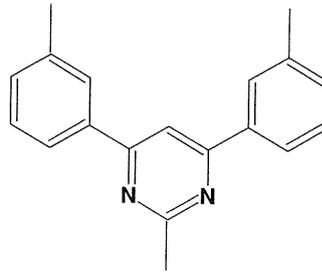
20

30

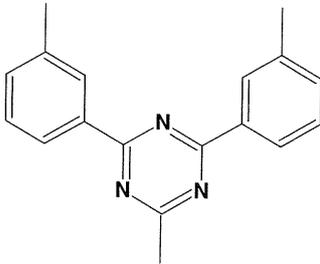
40



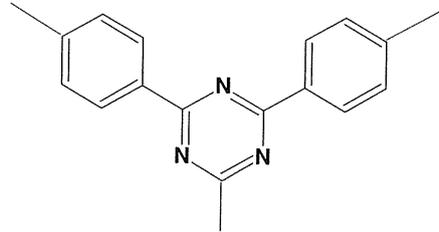
Ar - 17



Ar - 18



Ar - 19



Ar - 20

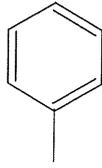
10

20

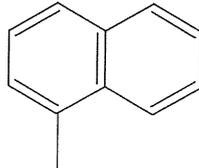
## 【0029】

また、置換基Lは、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、縮環構造であることが好ましい。好ましい例として下記に示すL-1～L-15が挙げられる。より好ましい例として下記に示すL-2～L-15が挙げられる。

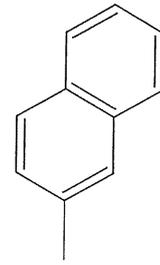
## 【0030】



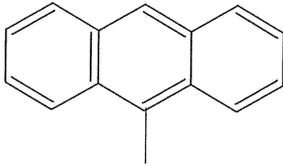
L - 1



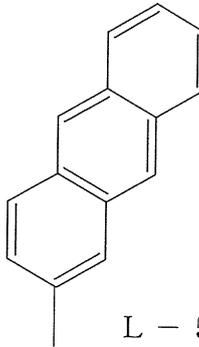
L - 2



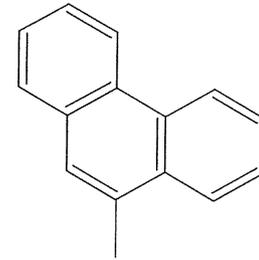
L - 3



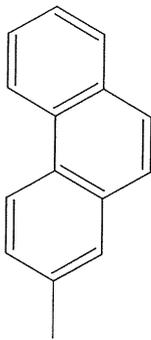
L - 4



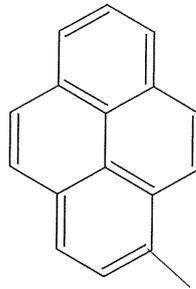
L - 5



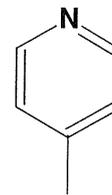
L - 6



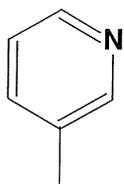
L - 7



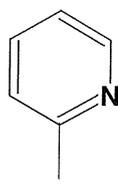
L - 8



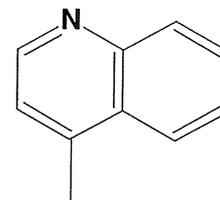
L - 9



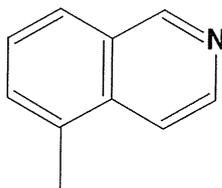
L - 10



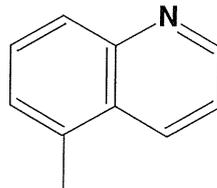
L - 11



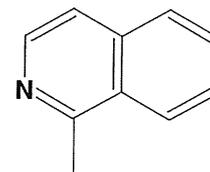
L - 12



L - 13



L - 14



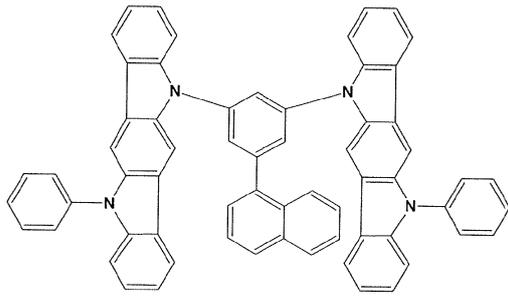
L - 15

【 0 0 3 1 】

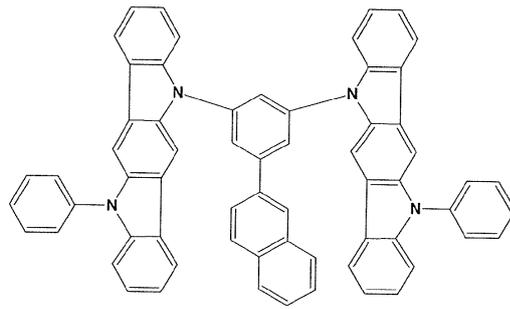
前記一般式 (I) ~ (III) で表わされる化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これ

らに限定するものではない。

【 0 0 3 2 】

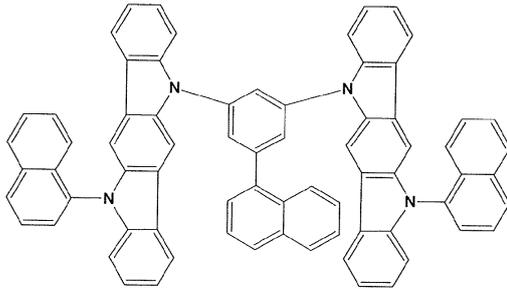


1

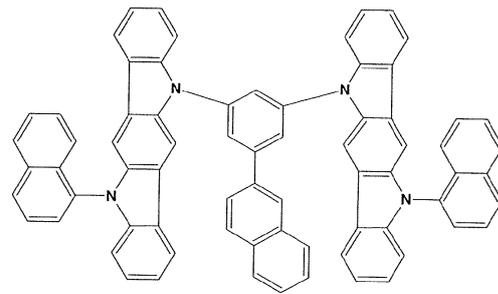


2

10

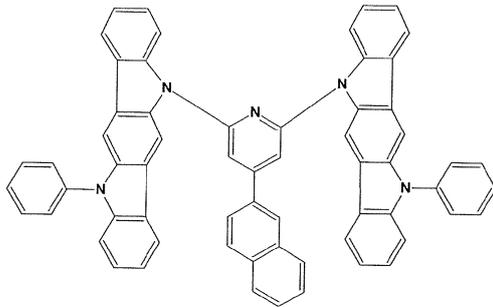


3

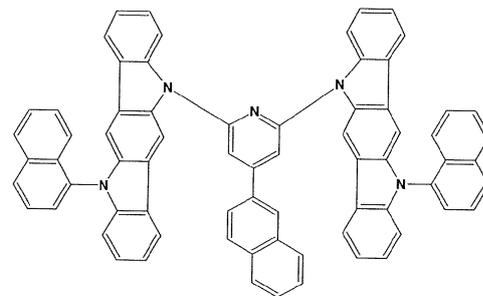


4

20

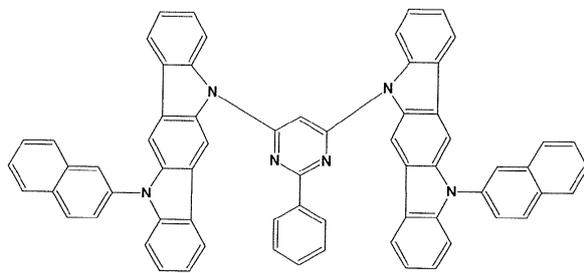


5

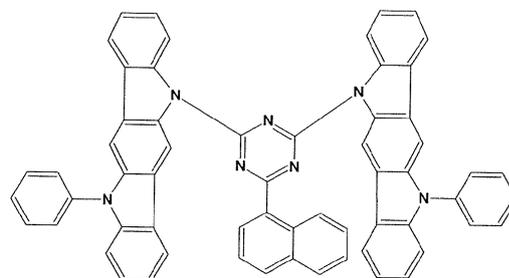


6

30



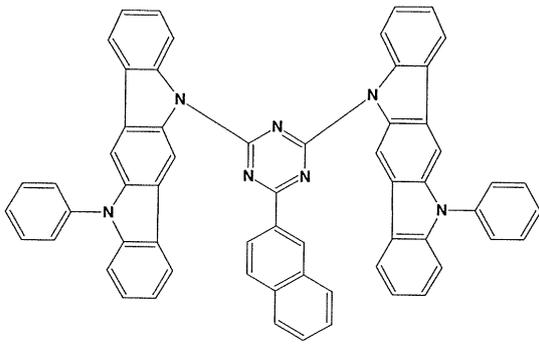
7



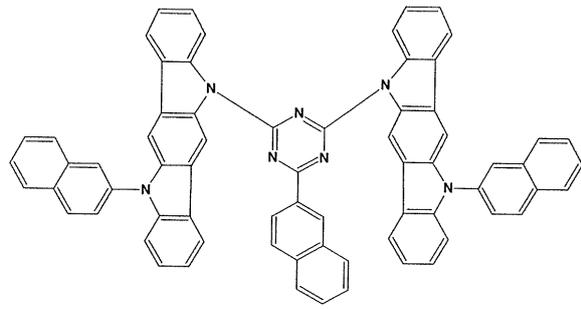
8

40

【 0 0 3 3 】

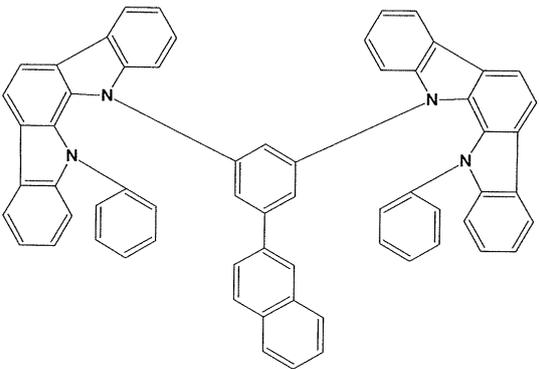


9

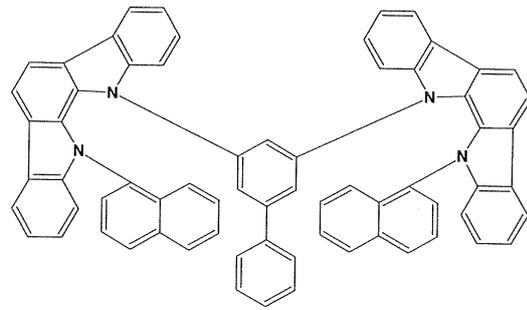


10

10

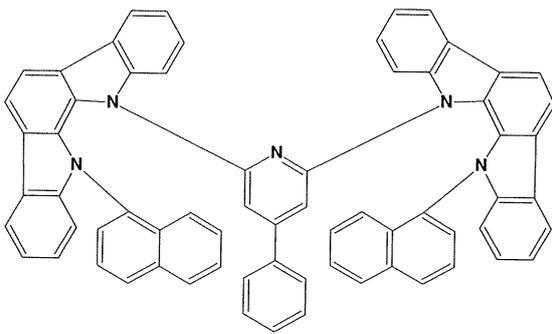


11

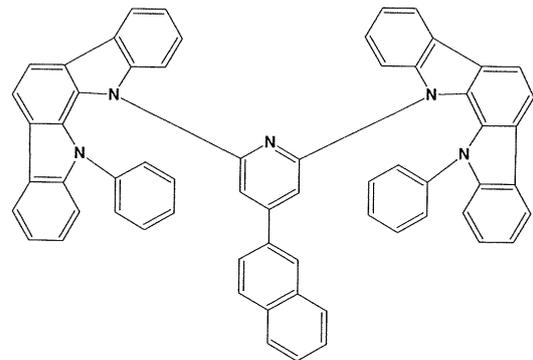


12

20



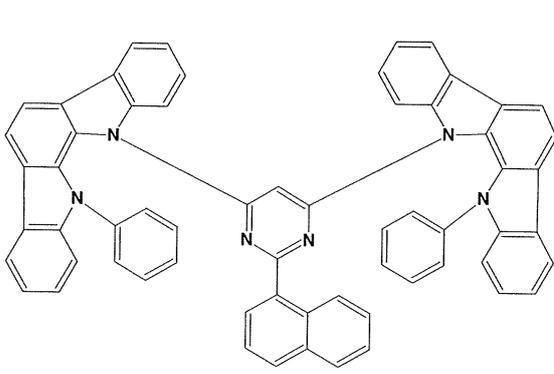
13



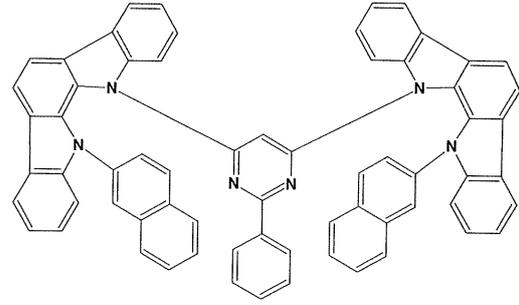
14

30

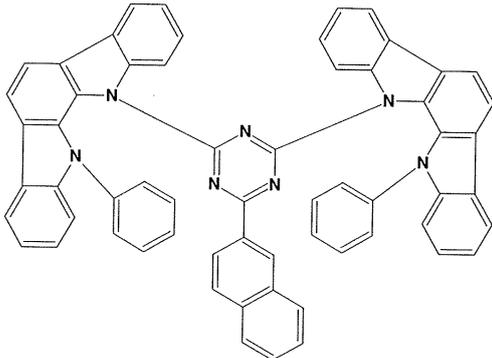
【 0 0 3 4 】



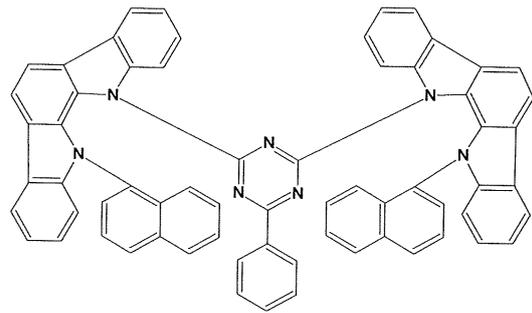
1 5



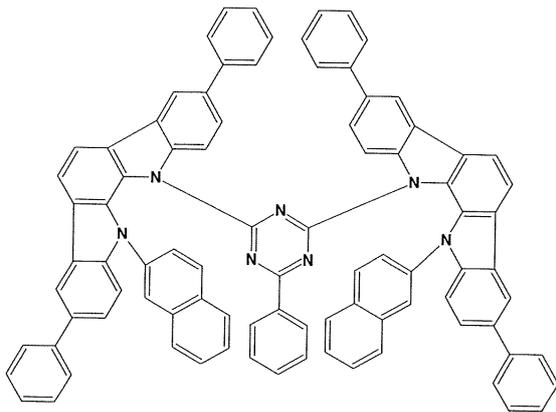
1 6



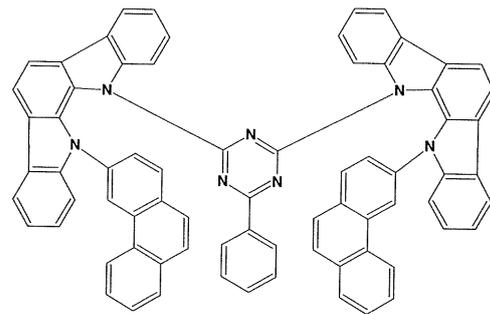
1 7



1 8



1 9



2 0

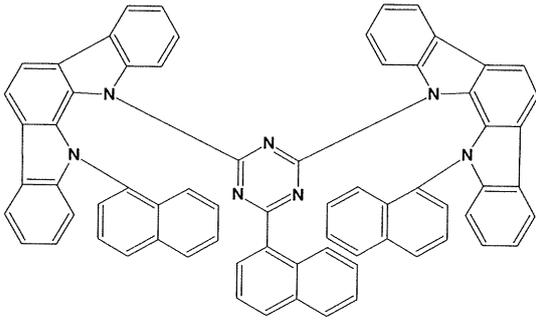
【 0 0 3 5 】

10

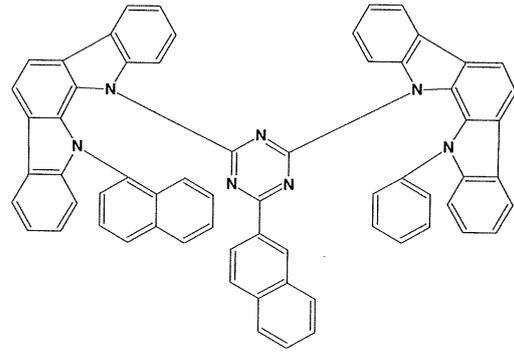
20

30

40

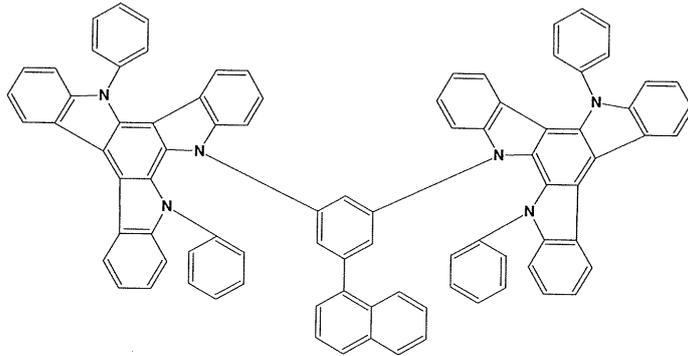


2 1



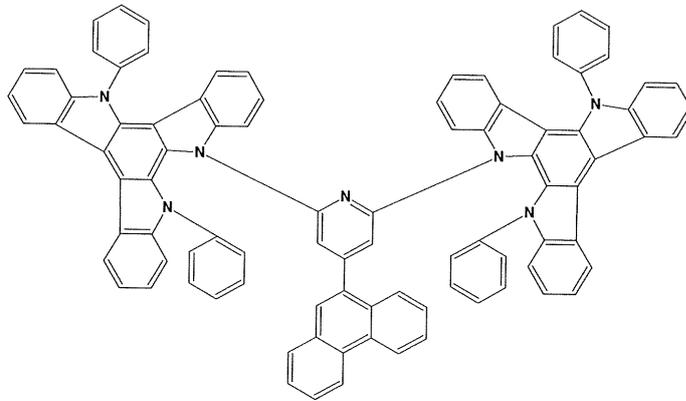
2 2

10



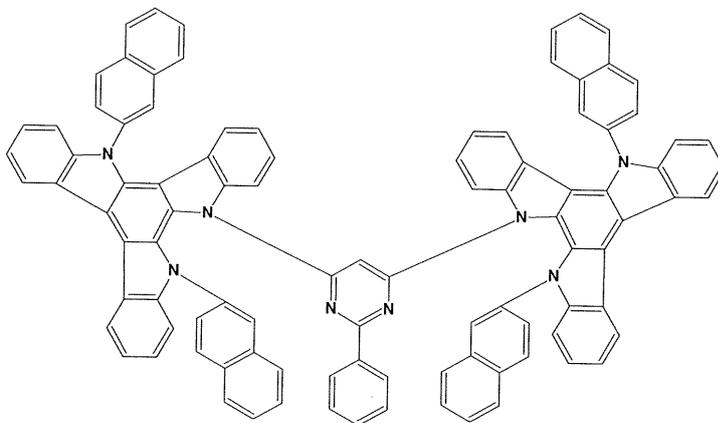
2 3

20



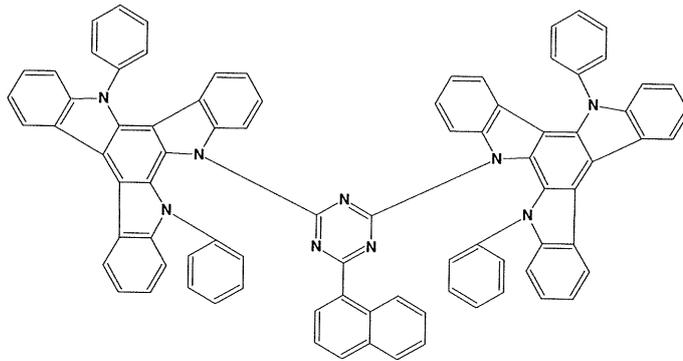
2 4

30



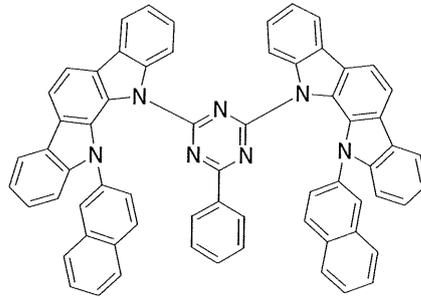
2 5

40



26

10



27

## 【0037】

20

本発明の有機EL素子は、基板上に積層された陽極と陰極の間に、少なくとも1つの発光層を有し、該発光層中に燐光発光性ドーパントと上記一般式(1)～(11)で表わされる有機EL素子用化合物をホスト材料として含有する。そして、陽極と発光層の間に正孔注入輸送層及び陰極と発光層の間に電子注入輸送層を有することがよい。また、発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有することがよい。

## 【0038】

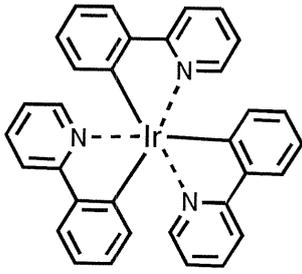
発光層における燐光発光ドーパント材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有するものがよい。かかる有機金属錯体は、前記特許文献等で公知であり、これらが選択されて使用可能である。

30

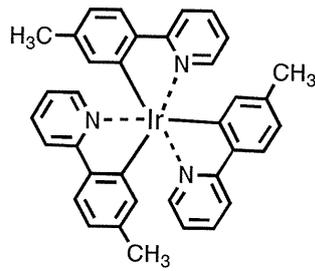
## 【0039】

好ましい燐光発光ドーパントとしては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(ppy)<sub>3</sub>等の錯体類、Ir(bt)<sub>2</sub>·acac<sub>3</sub>等の錯体類、PtOEt<sub>3</sub>等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

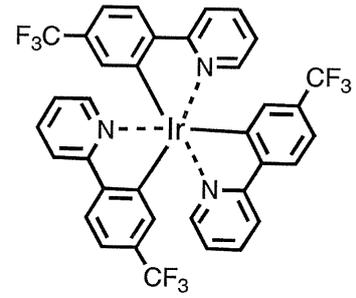
## 【0040】



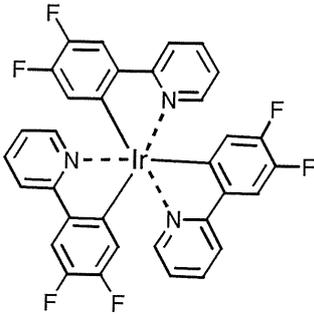
3 0



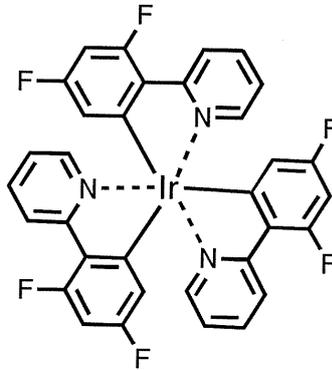
3 1



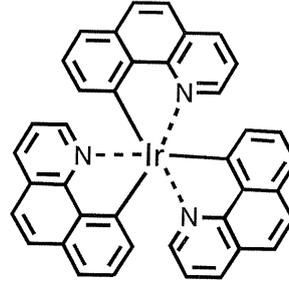
3 2



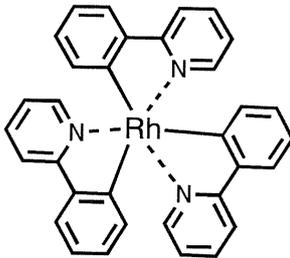
3 3



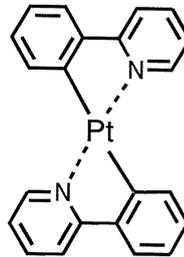
3 4



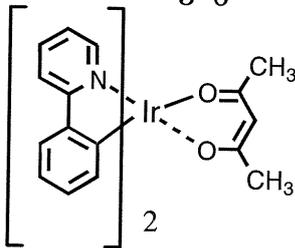
3 5



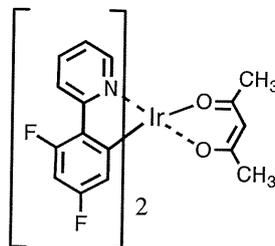
3 6



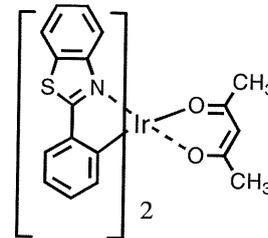
3 7



3 8



3 9



4 0

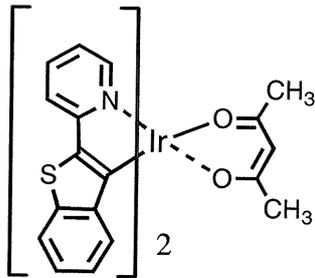
【 0 0 4 1 】

10

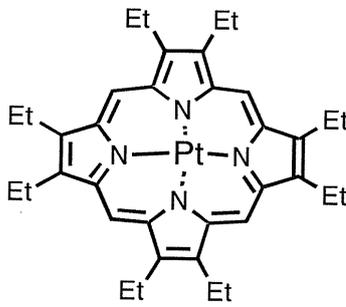
20

30

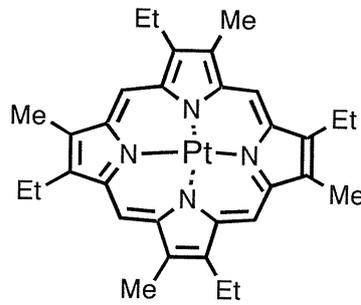
40



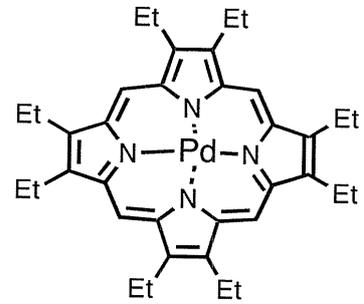
4 1



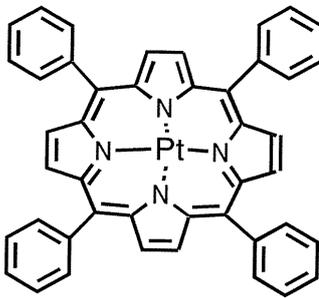
4 2



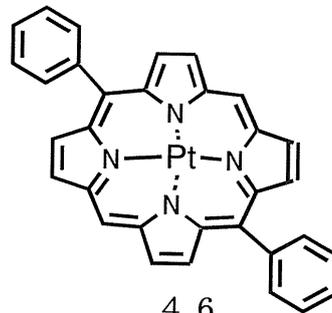
4 3



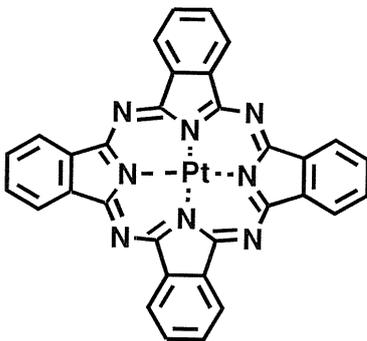
4 4



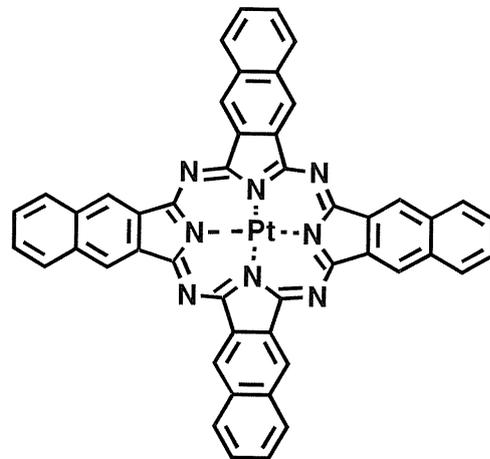
4 5



4 6



4 7



4 8

【 0 0 4 2 】

前記燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、5~10重量%の範囲にあることが好ましい。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 3 】

【 図 1 】 図 1 は、有機 E L 素子の一例を示した模式断面図である。

10

20

30

40

50

## 【符号の説明】

## 【0044】

1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を示す。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0045】

次に、本発明の有機EL素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機EL素子の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

## 【0046】

図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。本発明の有機EL素子では、基板、陽極、発光層及び陰極を必須の層として有するが、必須の層以外の層以外に、正孔注入輸送層、電子注入輸送層を有することがよく、更に発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有することがよい。なお、正孔注入輸送層は、正孔注入層と正孔輸送層のいずれか又は両者を意味し、電子注入輸送層は、電子注入層と電子輸送層のいずれか又は両者を意味する。

10

## 【0047】

なお、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機EL素子を設けることも可能である。この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。

20

## 【0048】

本発明は、有機EL素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明の有機EL素子によれば、発光層に特定の骨格を有する化合物と、燐光発光ドーパントを含有させることにより、従来の一重項状態からの発光を用いた素子よりも発光効率が高くかつ駆動安定性においても大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

## 【実施例】

## 【0049】

以下、本発明につき、実施例によって更に詳しく説明するが、本発明は勿論、これらの実施例に限定されるものではなく、その要旨を越えない限りにおいて、種々の形態で実施することが可能である。

30

## 【0050】

## 実施例1

(化合物17の合成)

脱気窒素置換した200ml三口フラスコに1,2-シクロヘキサジオン33.3g(0.297mol)、フェニルヒドラジン塩酸塩86.0g(0.595mol)を加え、これにエタノール1000mlを加えて攪拌させた。その後、同フラスコ内に濃硫酸3.0g(0.03mol)を5分間かけ滴下した。その後65℃まで加熱し、4時間攪拌した。室温まで冷却した後、生じた紫茶色結晶を濾取した後、濾取した結晶をエタノール500mlで二回、リスラリー洗浄をおこなった。これを、減圧乾燥して紫茶色粉末80.0g(0.286mol、収率96.3%)を得た。

40

次に、上記紫茶色粉末72.0g(0.258mol)に、これに酢酸720g、トリフルオロ酢酸72.0gを加えて攪拌させた。その後100℃まで加熱し、15時間攪拌した。室温まで冷却した後、生じた黄色結晶を濾取した後、濾取した結晶を酢酸200mlでリンス洗浄をおこなった後、ヘキサン200mlでリンス洗浄をおこなった。これを、減圧乾燥して白色粉末A 30.0g(0.117mol、収率45.3%)を得た。

## 【0051】

次に、脱気窒素置換した1000ml三口フラスコに上記で得た白色粉末A 26.0g(0.101mol)、ヨードベンゼン122.7g(0.601mol)、よう化銅54.7g(0.287mol)、炭酸カリウム

50

66.7 g (0.482mol)、これにキノリン800mlを加えて攪拌させた。その後190℃まで加熱し、72時間攪拌した。一旦、室温まで冷却した後、水500ml、ジクロロメタン500mlを加え、攪拌を行った後、生じた黄色結晶を濾取した。濾液を2000ml分液ロートへ移し、有機層と水層に分画した。有機層を500mlの水で三回洗浄し、その後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水を行い、一旦、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色粉末B 13.7 g (0.04mol、収率40.8%)を得た。

#### 【0052】

次に、脱気窒素置換した500ml三口フラスコに55%水素化ナトリウム2.16 g (0.0495mol)、脱水N,N'-ジメチルホルムアミド70mlを加え、窒素気流中で攪拌を行う。上記で得た白色粉末B 13.7 g (0.04mol)に脱水N,N'-ジメチルホルムアミド70mlを加え、溶解させ、その後、同フラスコ内に15分間かけ滴下した。滴下終了後、1時間攪拌を続けた。その後、塩化シアヌル3.76 g (0.02mol)に脱水N,N'-ジメチルホルムアミド70mlを加え、溶解させ、その後、同フラスコ内に15分間かけ滴下した。滴下終了後、2時間攪拌を続けた後、水350 gを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水300 gで二回リスラリーを行い、その後、メタノール300gにてリスラリーを行った。これを減圧乾燥した後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色粉末C 10.9 g (0.014mol、収率70.0%)を得た。

#### 【0053】

次に、300ml三口フラスコに上記で得た白色粉末C 10.0 g (0.013mol)、2-ナフチルボロン酸2.8 g (0.016mol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)1.5 g (0.0013mol)エタノール50ml、トルエン100mlを加えて攪拌させた。その後、炭酸ナトリウム6.5 gを水50mlに溶解させ、同フラスコ内に加え85℃まで加熱し、5時間攪拌した。一旦、室温まで冷却した後、水100ml、トルエン100mlを加え、攪拌を行った後、不溶物を濾別した。濾液を1000ml分液ロートへ移し、有機層と水層に分画した。有機層を100mlの水で三回洗浄し、その後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水を行い、一旦、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製して黄色固体の例示化合物17を34.7 g (0.04mol、収率40.8%)得た。

例示化合物17のEI-MS(M+1)は868、融点は398℃であった。

#### 【0054】

##### 実施例2

正孔注入層に銅フタロシアニン(CuPC)を用い、正孔輸送層にp-NPD及び電子輸送層にAlq3を用いた。膜厚150nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 $5.0 \times 10^{-4}$  Paで積層させた。まず、ITO上に正孔注入層としてCuPCを3.0 /秒で25nmの膜厚で成膜した。次いで、正孔注入層上に、正孔輸送層としてp-NPDを蒸着速度3.0 /秒にて55nmの厚さに形成した。

次に、正孔輸送層上に、発光層として(例示化合物17)と(Btp)2Iracac(例示化合物41)とを異なる蒸着源から共蒸着し、47.5nmの厚さに形成した。この時、(Btp)2Iracacの濃度は8.0%であった。

次に、電子輸送層としてAlq3を蒸着速度3.0 /秒にて30nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としフッ化リチウム(LiF)を蒸着速度0.1 /秒にて1nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム(Al)を蒸着速度10 /秒にて200nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

#### 【0055】

##### 実施例3

##### (化合物27の合成)

窒素置換した200ml三口フラスコに実施例1で得られた白色粉末A 10.0 g (0.036mol)、炭酸カリウム12.9 g (0.093mol)、銅粉5.7 g (0.090mol)、テトラグライム50.0 gを加え、窒素気流中で攪拌した。同フラスコ内に2-プロモナフタレン9.87 g (0.047mol)をテトラグライム10.0 gに溶解させた溶液を10分間かけ滴下した。滴下終了後、195℃で1時

10

20

30

40

50

間攪拌を継続した。その後、室温まで冷却し、不溶物を濾取した。濾液にメタノール30 g および水150 g を加え、2時間攪拌した。その後、析出物を濾取し、これを水100 g で2回、更に、メタノール100gで1回リスラリー洗浄した。減圧乾燥後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色粉末D 13.0 g (0.034mol、収率94.7%)を得た。

**【0056】**

次に、窒素置換した200ml三口フラスコに、マグネシウム9.7 g (0.399mol)、脱水THF 20.6ml、ヨウ素0.01 g を加え、窒素気流下で攪拌した。60 まで昇温した後、プロモベンゼン64.0 g (0.408mol) の脱水THF (120.0ml) 溶液を1時間かけ滴下した。その後、加熱還流下、2時間攪拌を続けた。室温まで冷却をし、34.5%臭化フェニルマグネシウム/THF 溶液を209.5 g (反応溶液A) 得た。

10

次に、窒素置換した500ml三口フラスコに塩化シアヌル70.0 g (0.380mol)、脱水THF 240mlを加え、窒素気流下で攪拌した。氷浴にて10 以下に保ちながら、上記で得た反応溶液Aを50分間かけ滴下した。滴下終了後、10 以下で更に2時間攪拌を続けた。その後、同フラスコを氷浴に浸し、15 以下に保ちながら10%塩酸130.0 g を30分間で滴下した。氷浴を外し、トルエンを200ml投入を加え、1000ml分液ロートにて、有機層と水層に分画した。有機層を150mlの水で三回洗浄し、その後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、一旦、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去することにより得られた濃縮物をヘキサンにて再結晶し、61.6 g (0.272mol、収率71.7%)の淡褐色結晶を得た。

**【0057】**

20

次に、窒素置換した500ml三口フラスコに60.8%水素化ナトリウム1.61 g (0.040mol)、脱水N,N'-ジメチルホルムアミド140mlを加え、窒素気流下で攪拌した。これに、上記で得た白色粉末D 13.0 g (0.034mol) の脱水N,N'-ジメチルホルムアミド(20ml) 溶液を20分間かけて滴下し、滴下終了後、更に1時間攪拌した。その後、上記で得た淡褐色結晶 3.84 g (0.017mol) の脱水N,N'-ジメチルホルムアミド(10ml) 溶液を20分間かけて滴下し、滴下終了後、更に65時間攪拌した。その後、その後、水230 g、メタノール200 g を加え、析出した結晶を濾取した。これをメタノール100gにてリスラリー洗浄した後、減圧乾燥し、淡黄色結晶の例示化合物27を 13.5 g (0.015mol、収率80.4%) 得た。

例示化合物27のAPCI-MSはm/Z 918 [M+H]<sup>+</sup>、融点は331 であった。

**【0058】**

30

**実施例4**

発光層のホスト材料として例示化合物17に代えて例示化合物27を用いた以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作成した。

**【0059】****比較例1**

発光層のホスト材料として例示化合物17に代えてBAIqを用いた以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作成した。

**【0060】**

実施例及び比較例で得られた有機EL素子各々の発光ピーク波長、最高発光効率、輝度半減寿命(初期輝度2,000cd/m<sup>2</sup>)を表1に示す。

40

**【0061】**

【表 1】

	発光ピーク波長 (nm)	最高発光効率 (cd/A)	輝度半減時間 (hr)
実施例 2	620	9.2	3000
実施例 4	620	9.1	2500
比較例 1	620	8.8	1500

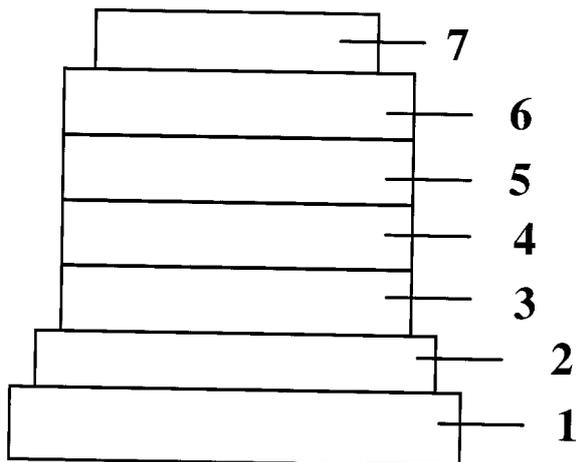
10

## 【産業上の利用の可能性】

## 【0062】

本発明の有機EL素子は、低電圧において高輝度・高効率で発光させることが可能となる。したがって、本発明による有機EL素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図 1】



## フロントページの続き

- (72)発明者 山本 敏浩  
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 番地の8 0 新日鐵化学株式会社内
- (72)発明者 甲斐 孝弘  
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 番地の8 0 新日鐵化学株式会社内
- (72)発明者 野口 勝秀  
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 番地の8 0 新日鐵化学株式会社内
- (72)発明者 宮崎 浩  
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 番地の8 0 新日鐵化学株式会社内

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特開2 0 0 5 - 1 7 4 9 1 7 ( J P , A )  
特開2 0 0 5 - 2 1 3 1 8 8 ( J P , A )  
特開2 0 0 6 - 0 1 3 4 6 9 ( J P , A )  
特開平1 1 - 1 6 2 6 5 0 ( J P , A )  
特開平1 1 - 1 7 6 5 7 8 ( J P , A )  
特開2 0 0 4 - 2 0 4 2 3 4 ( J P , A )  
特開2 0 0 8 - 5 1 3 4 4 1 ( J P , A )  
国際公開第2 0 0 7 / 0 6 3 7 5 4 ( W O , A 1 )  
国際公開第2 0 0 7 / 0 6 3 7 9 6 ( W O , A 1 )  
国際公開第2 0 0 8 / 0 5 6 7 4 6 ( W O , A 1 )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C09K11/06  
H05B33  
CA/REGISTRY(STN)