

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年6月7日 (07.06.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/063754 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07D 487/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/323290
- (22) 国際出願日: 2006年11月22日 (22.11.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2005-347990 2005年12月1日 (01.12.2005) JP  
特願2006-278619 2006年10月12日 (12.10.2006) JP  
特願2006-288568 2006年10月24日 (24.10.2006) JP

会社 総合研究所内 Fukuoka (JP). 堀田 正則 (Hotta, Masanori) [JP/JP]; 〒8048503 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 総合研究所内 Fukuoka (JP).

- (74) 代理人: 成瀬 勝夫, 外(NARUSE, Katsuo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 TKK 西新橋ビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

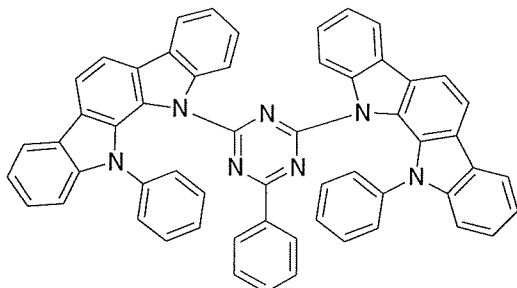
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古森 正樹 (KOMORI, Masaki) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP). 山本 敏浩 (YAMAMOTO, Toshihiro) [JP/JP]; 〒8048503 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 総合研究所内 Fukuoka (JP). 甲斐 孝弘 (KAI, Takahiro) [JP/JP]; 〒8048503 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

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOUND FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(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) Abstract: An organic electroluminescent element (organic EL element) which has improved luminescent efficiency, sufficiently retains operation stability, and has a simple constitution; and a compound for use therein. This organic electroluminescent element comprises a substrate, an anode and cathode superposed thereover, and a luminescent layer sandwiched between the electrodes, wherein the luminescent layer comprises a phosphorescent dopant and, as a host material, a compound for organic electroluminescent elements which has two or more indolocarbazole skeletons. An example of the indolocarbazole compound for use in the element is the compound represented by the following formula.

[続葉有]

WO 2007/063754 A1

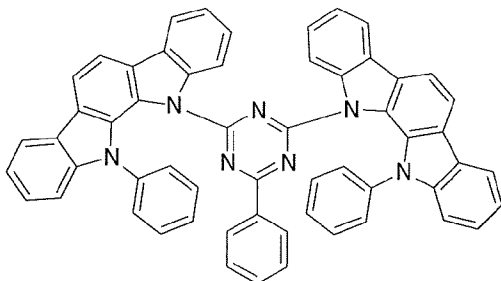


---

(57) 要約:

素子の発光効率を改善し、駆動安定性を十分に確保し、かつ簡略な構成をもつ有機電界発光素子(有機EL素子)及びそれに使用される化合物に関する。

この有機電界発光素子は、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インドロカルバゾール骨格を2以上有する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。これに使用されるインドロカルバゾール化合物としては、下記式で表されるような化合物が例示される。



## 明 細 書

### 有機電界発光素子用化合物及び有機電界発光素子

#### 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。

[0003] 近年、有機薄膜を用いたEL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。

[0004] 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、特表2003-515897号公報(特許文献1)に挙げられるような発明が多数行われている。

[0005] 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

[0006] 有機EL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、特開2001-313178号公報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)<sub>3</sub>という)のホスト材としてCBPを用いると、CBPは正孔を流し易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)<sub>3</sub>からの発光効率が低下する。

[0007] 上記の解決手段として、例えば特開2002-305083号公報のように、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,O8)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易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°C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)<sub>3</sub>からの発光効率は低下する。

[0008] 一方、特開2002-352957号公報で紹介されている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EL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。

[0009] また、特開平11-162650号公報及び特開平11-176578号公報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、特開平11-162650号公報及び特開平11-176578号公報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ではない。

#### 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)で表わされる。



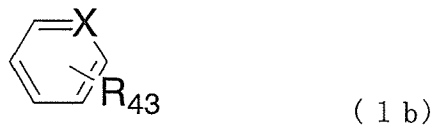
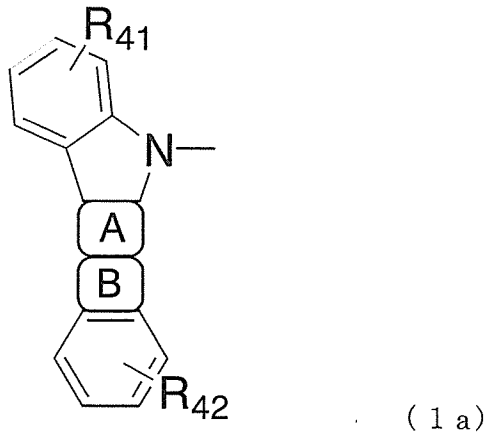
ここで、

Zは縮環構造でない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

からなる連結基を示し、

nは2以上の整数を示し、

Yは下記式(1a)で表わされる基を示す、



ここで、

環Aは隣接環と縮合する式(1b)で表わされる芳香族環又は複素環を示し、

環Bは隣接環と縮合する式(1c)で表わされる複素環を示し、

Xは炭素又は窒素を示し、

R<sub>43</sub> は、水素、縮環構造でない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、又はXを含む環と縮合する環を示し、

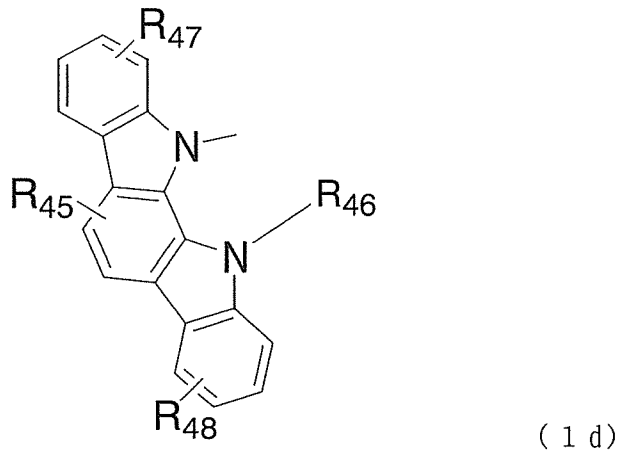
R<sub>44</sub> は縮環構造でない置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、

R<sub>41</sub>、R<sub>42</sub> は、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、置換又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。

[0013] 一般式(1)において、Yが下記式(1d)を表わされる基であると優れた有機電界発光素子用化合物を与える。あるいは、nが2、3又は4であると優れた有機電界発光素子用化合物を与える。

[0014]



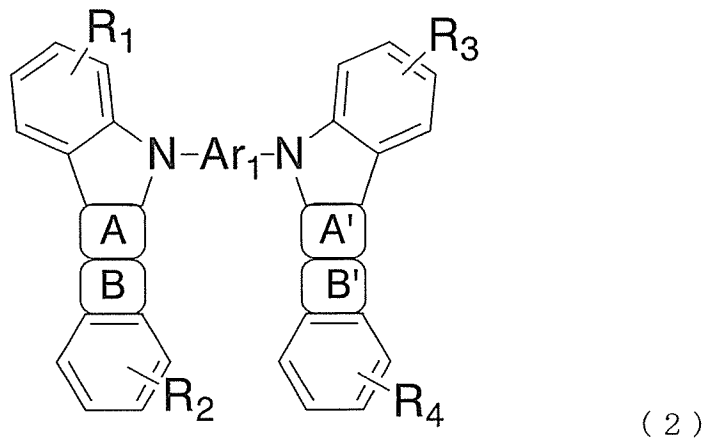
ここで、

$R_{45}$  は、水素、縮環構造でない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、

$R_{46}$  は  $R_{44}$  と同じ意味を有し、

$R_{47}$ 、 $R_{48}$  は独立に、 $R_{41}$  と同じ意味を有する。

[0015] また、一般式(1)で表わされる本発明の有機電界発光素子用化合物には、下記一般式(2)又は(3)で表される化合物がある。

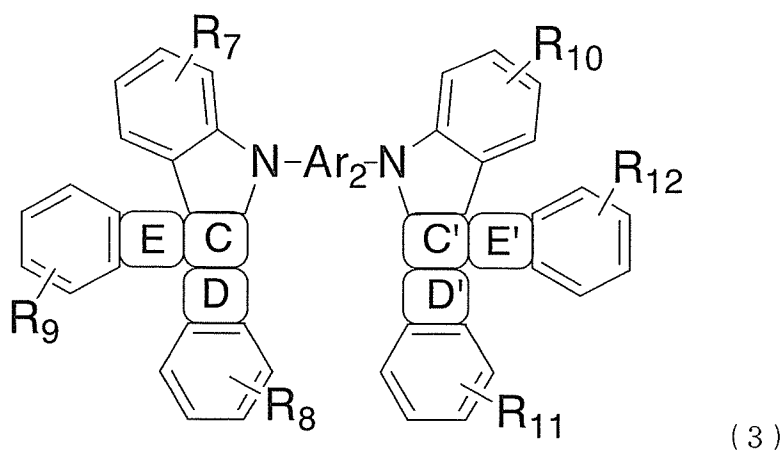


ここで、

環A、環A'は隣接環と縮合する式(2a)で表される芳香環を示し、  
環B、環B'は隣接環と縮合する式(2b)で表される複素環を示す。



[0016]



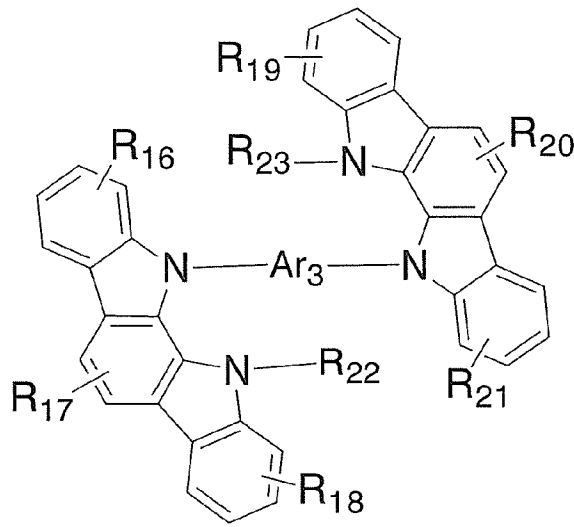
ここで、

環C、環C'は隣接環と縮合する式(3a)で表される芳香環を示し、

環D、環D'は隣接環と縮合する式(3b)表される複素環を示し、

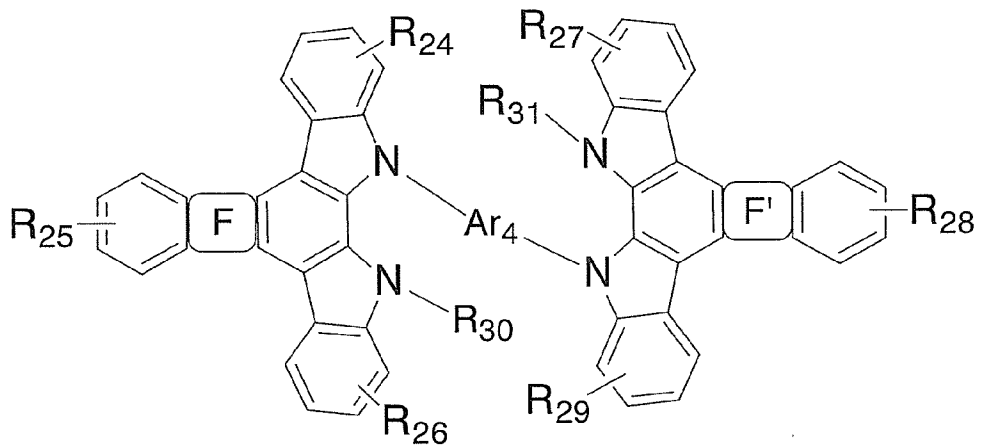
環E、環E'は隣接環と縮合する式(3c)で表される複素環を示す。

[0017] 更に、本発明の有機電界発光素子用化合物には、下記一般式(4)又は(5)で表される化合物がある。

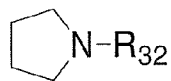


(4)

[0018]



(5)



(5 a)

ここで、

環F、環F'は隣接環と縮合する式(5a)で表される複素環を示す。

[0019] 上記一般式(2)～(5)及び式(2a)～(2c)、(3a)～(3c)、(5a)中、環A、A'、C、C'

がベンゼン環であり、 $R_6, R_{14}, R_{15}, R_{22}, R_{23}, R_{30}, R_{31}, R_{32}$ が置換若しくは未置換のフェニル基又はピリジル基であり、且つ、 $R_1 \sim R_4, R_7, R_{12}, R_{16}, R_{21}, R_{24}, R_{29}$ が、水素又はフェニル基であると優れた有機電界発光素子用化合物を与える。

[0020] 上記一般式(1)～(5)及び式(1a)～(1d)、(2a)～(2c)、(3a)～(3c)、(5a)において、記号は次の意味を有する。

Xは炭素又は窒素を示し、

$R_5, R_{13}, R_{17}, R_{20}, R_{45}$  は独立に、水素、縮環構造でない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、

$R_6, R_{14}, R_{15}, R_{22}, R_{23}, R_{30}, R_{32}, R_{44}, R_{46}$  は独立に、縮環構造でない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、

$Ar_1 \sim Ar_4$  は独立に、縮環構造でない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からなる2価の連結基を示し、

$R_1 \sim R_4, R_7, R_{12}, R_{16}, R_{18}, R_{19}, R_{21}, R_{24}, R_{29}, R_{41}, R_{42}, R_{47}, R_{48}$  は独立に、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、カルボキシシル基、アルコキシシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換又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。

[0021] 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である。この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望ましい。あるいは、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望ましい。

[0022] 本発明では前記一般式(1)で表わされる化合物、好ましくは一般式(2)～(5)で表わされる化合物のいずれか1以上を有機EL素子中の有機層の少なくとも1つに用いる。

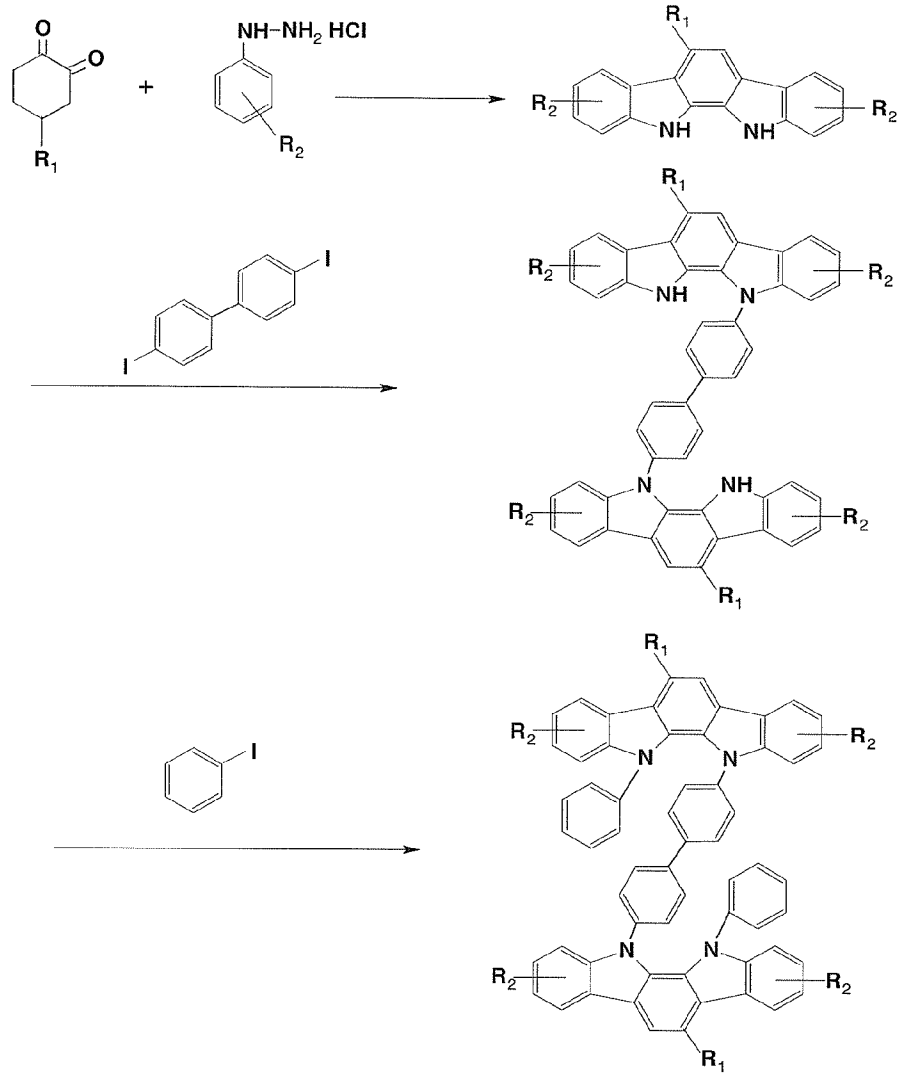
[0023] 本発明の有機EL素子用化合物は、上記一般式(1)で表される。一般式(1)中、Zは、縮環構造でない置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基及び縮環構造でない置換若しくは未置換の芳香族複素環基から選ばれる連結基を示す。nは2以上の整数を示す。そして、Zはn価の基である。

- [0024] 連結基Zが芳香族炭化水素基である場合、芳香族炭化水素基を形成する芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ターフェニル環等が好ましく挙げられる。芳香族複素環基である場合、ピリジン環、トリアゾール環、ジアゾール環、フェニルピリジン環、フェニルトリアゾール環、トリフェニルトリアゾール環等が好ましく挙げられる。これらが置換基を有する場合、置換基としては炭素数1~6のアルキル、フェニル、ピリジル等が好ましく挙げられる。置換基の数は0~4、好ましくは0~2がよい。
- [0025] Yは上記式(1a)で表わされる基である。式(1a)中、環A及び環Bは隣接環と縮合する環を表す。有利には、Yは上記一般式(1d)で表わされる基である。
- [0026]  $R_{41}$ 、 $R_{42}$ が、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である場合、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ビフェニル基等が好ましく挙げられる。芳香族複素環基である場合、ピリジル基が好ましく挙げられる。これらが置換基を有する場合、置換基としては炭素数1~6のアルキル、フェニル、ピリジル等が好ましく挙げられる。置換基の数は0~4、好ましくは0~2がよい。
- [0027]  $R_{43}$ 又は $R_{44}$ が、芳香族炭化水素基である場合、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ビフェニル基等が好ましく挙げられる。芳香族複素環基である場合、ピリジル基が好ましく挙げられる。これらが置換基を有する場合、置換基としては炭素数1~6のアルキル、フェニル、ピリジル等が好ましく挙げられる。置換基の数は0~4、好ましくは0~2がよい。 $R_{43}$ は、上記芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基であることができる他、水素又は式(1b)中のXを含む6員環に縮合する環であることができ、水素又は上記環であることが好ましい。
- 式(1b)中のXを含む6員環に縮合する環である場合、この環は縮合環であってもよい。縮合環である場合の例としては、一般式(3)及び(5)中の縮合環を有する環E、E'及び環F、F'がある。すなわち、 $R_9$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{25}$ 又は $R_{28}$ を有してもよいインドール環が好ましい。この場合、インドール環中の含窒素環がXを含む6員環に縮合する。
- [0028] 一般式(1)において、環Aがベンゼン環である場合は、インドロカルバゾール誘導体となるので、本発明の化合物はインドロカルバゾールユニットを有する化合物といえることができる。このインドロカルバゾールユニットはホール輸送性を高めるユニットであり、ホール輸送性をより高めるために、nは2以上であることが必要である。なお、一般

式(1)は、一般式(1)の化合物は、一般式(2)～(5)で表わされる化合物を含むので、一般式(1)の化合物というときは、これらの式で表わされる化合物を含む意味と解される。

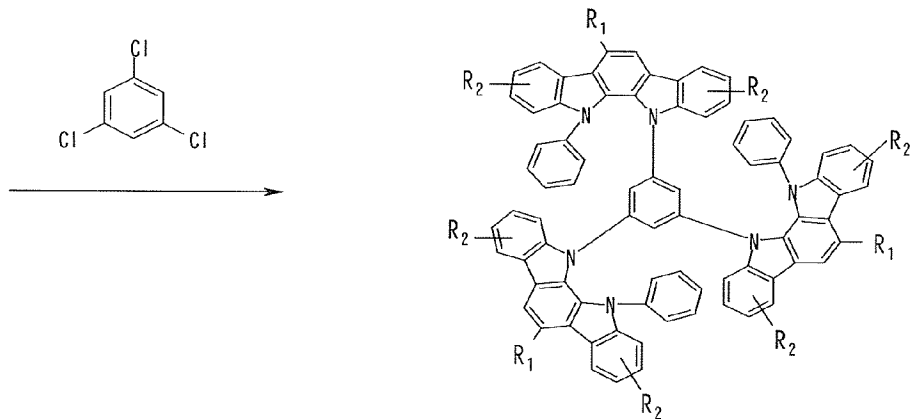
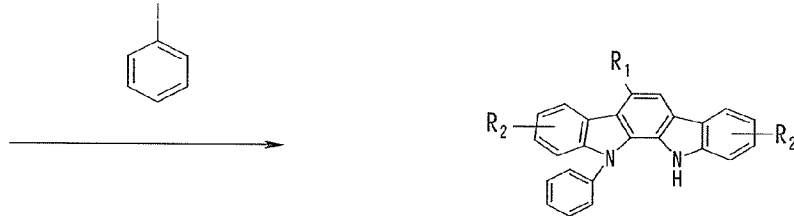
- [0029] nは2～4であることが好ましく、2～3であることがより好ましい。nが5以上の場合は分子量が大きくなり、昇華性が低下して、電界発光素子を製作する際に蒸着法を用いる場合に支障が出る又は不純物の高分子量化により精製が困難となる場合がある。
- [0030] nが2であり、一般式(1)に含まれる化合物としては、一般式(2)～(5)表わされる化合物がある。一般式(2)～(5)に現れる記号で、一般式(1)と同じ意味を有する記号は、一般式(1)で述べたと同様な基又は環が好ましい。
- [0031] 本発明の有機EL素子は、基板上に積層された陽極と陰極の間に、発光層を有し、該発光層が、燐光発光性ドーパントと上記有機EL用化合物をホスト材料として含有する。有利には、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も有利である。
- [0032] 更に有利には、本発明の有機EL素子は、ホスト材料として前記一般式(1)中、Yが一般式(1d)で表わされる化合物又一般式(2)～(5)で表される化合物を用いることがよい。
- [0033] 一般式(1)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できる。例えば、Tetrahedron,1991,Vol.47,No.37,p7739-7750に示される合成例を参考にして以下の反応式により製造することができる。
- [0034] 一般式(2)で表される化合物は、以下の反応式により製造することができる。

[0035]



[0036] また、一般式(1)中、Yが一般式(1d)で、n=3の化合物は、以下の反応式により製造することができる。

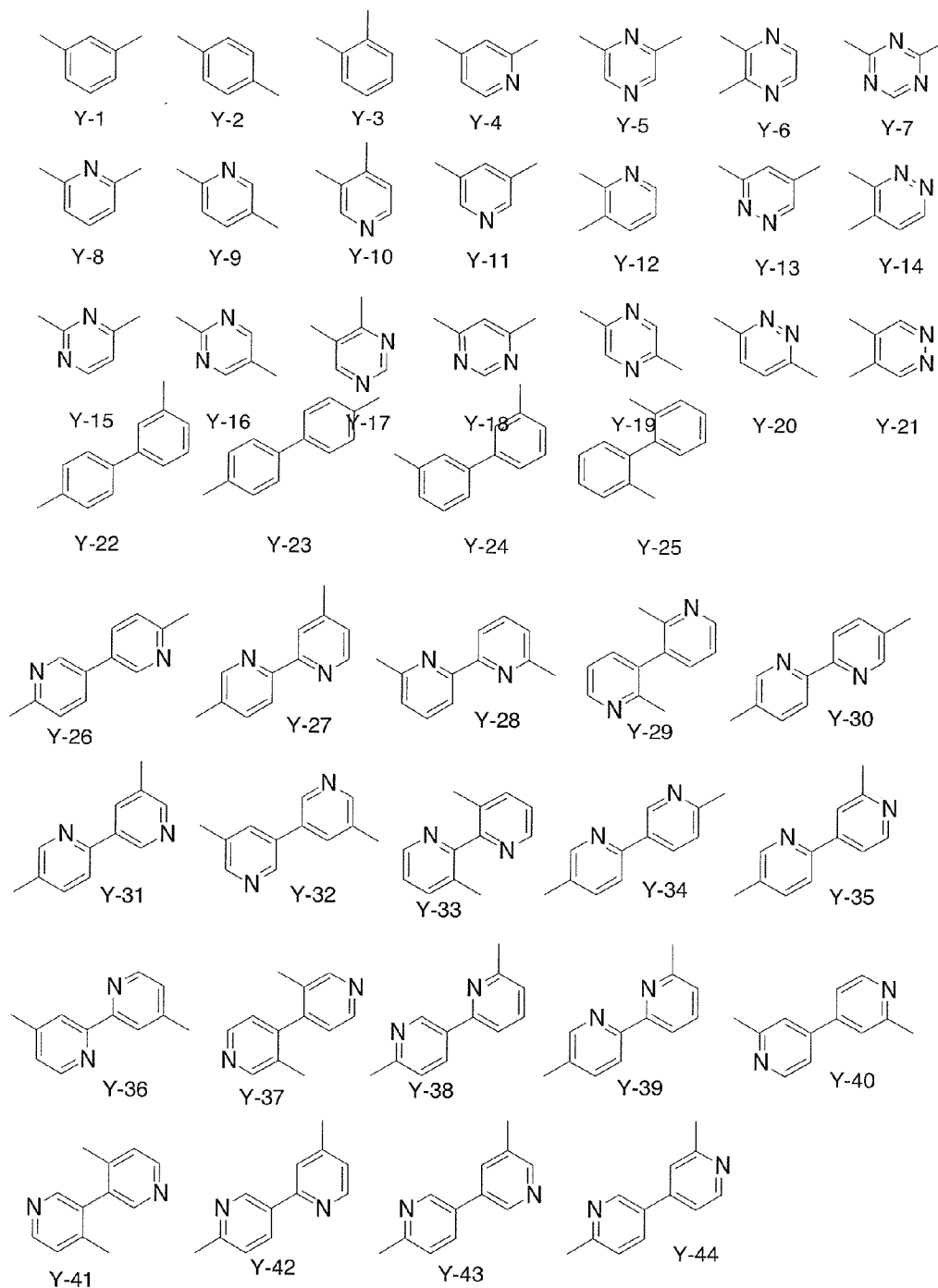
[0037]



[0038] 一般式(2)～(5)中の $Ar_1 \sim Ar_4$ は2価の連結基を表す。具体的には、以下のY-1～Y-118で表される連結基が挙げられる。

[0039] また、これらの連結基は置換基を有しても良い。置換基の例としてはアルキル基、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が挙げられる。

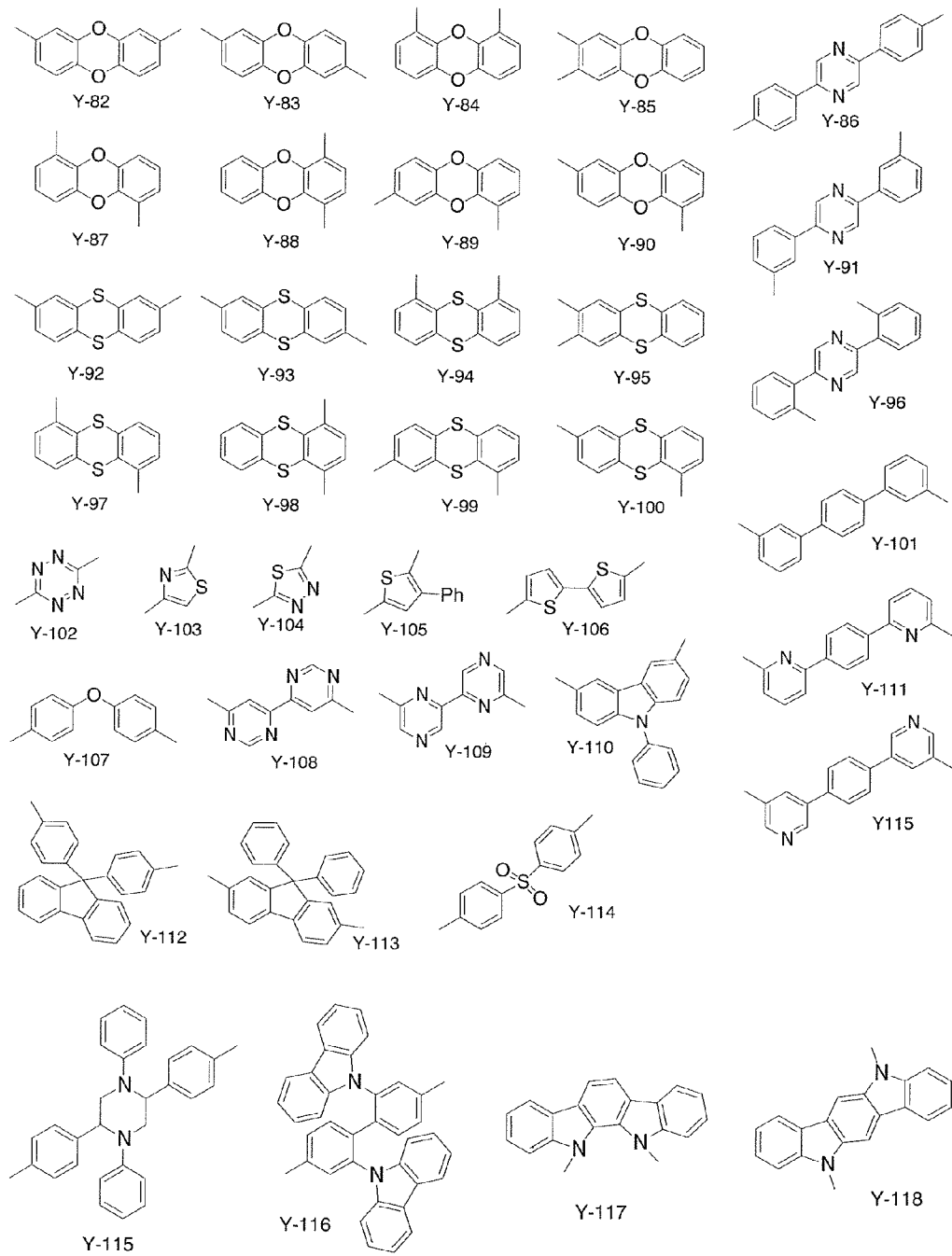
[0040]







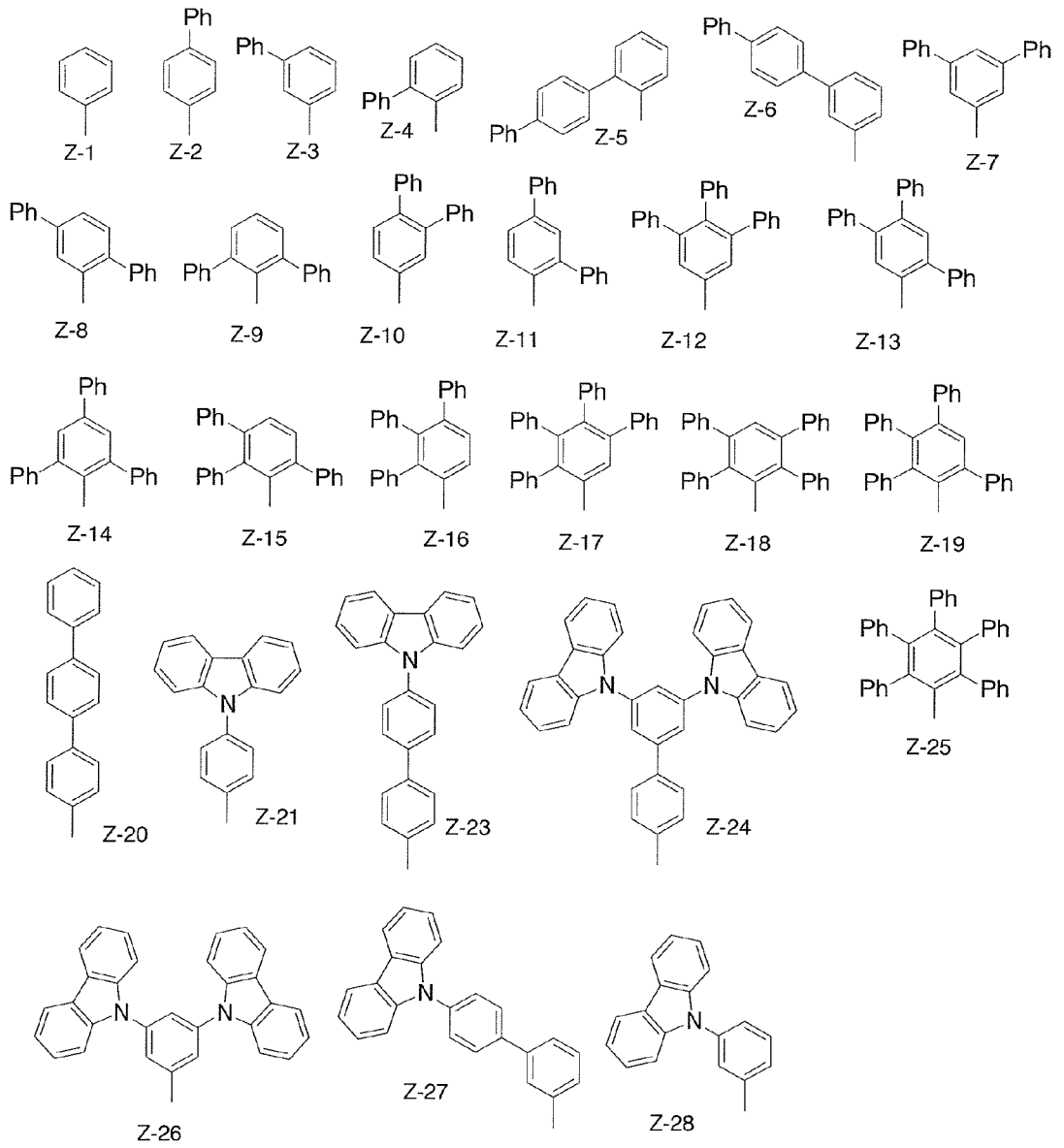
[0042]



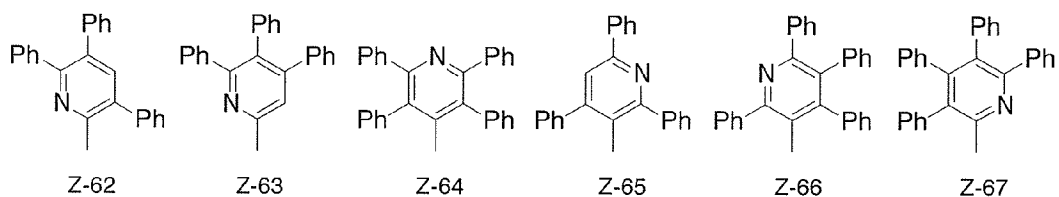
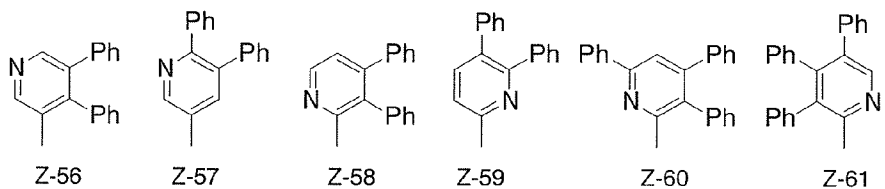
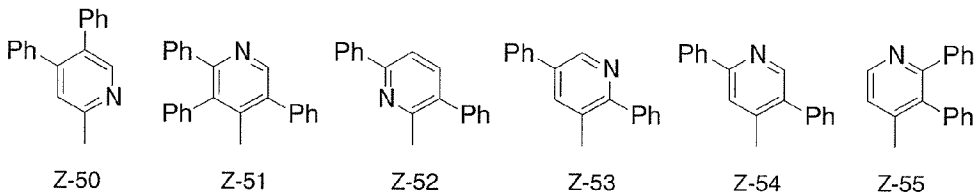
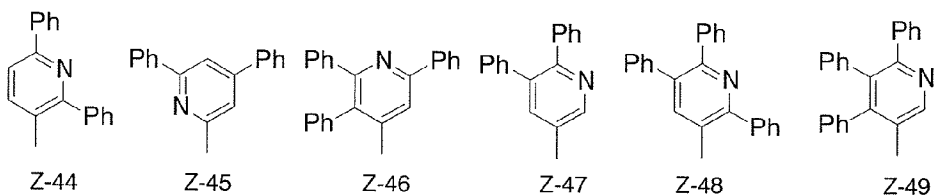
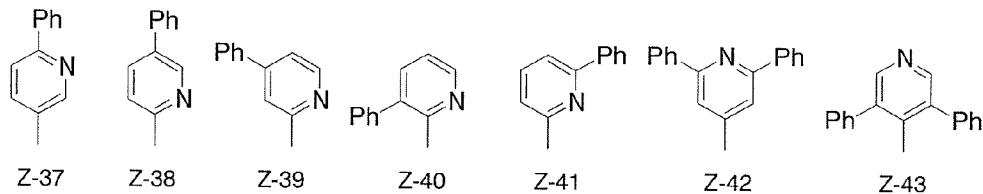
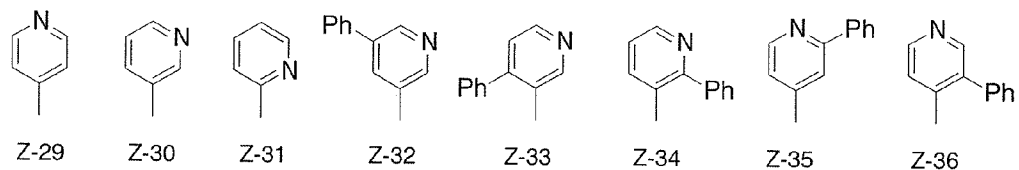
[0043] 置換基の好ましい例として、以下のZ-1~Z-138で表される置換基が挙げられる

o

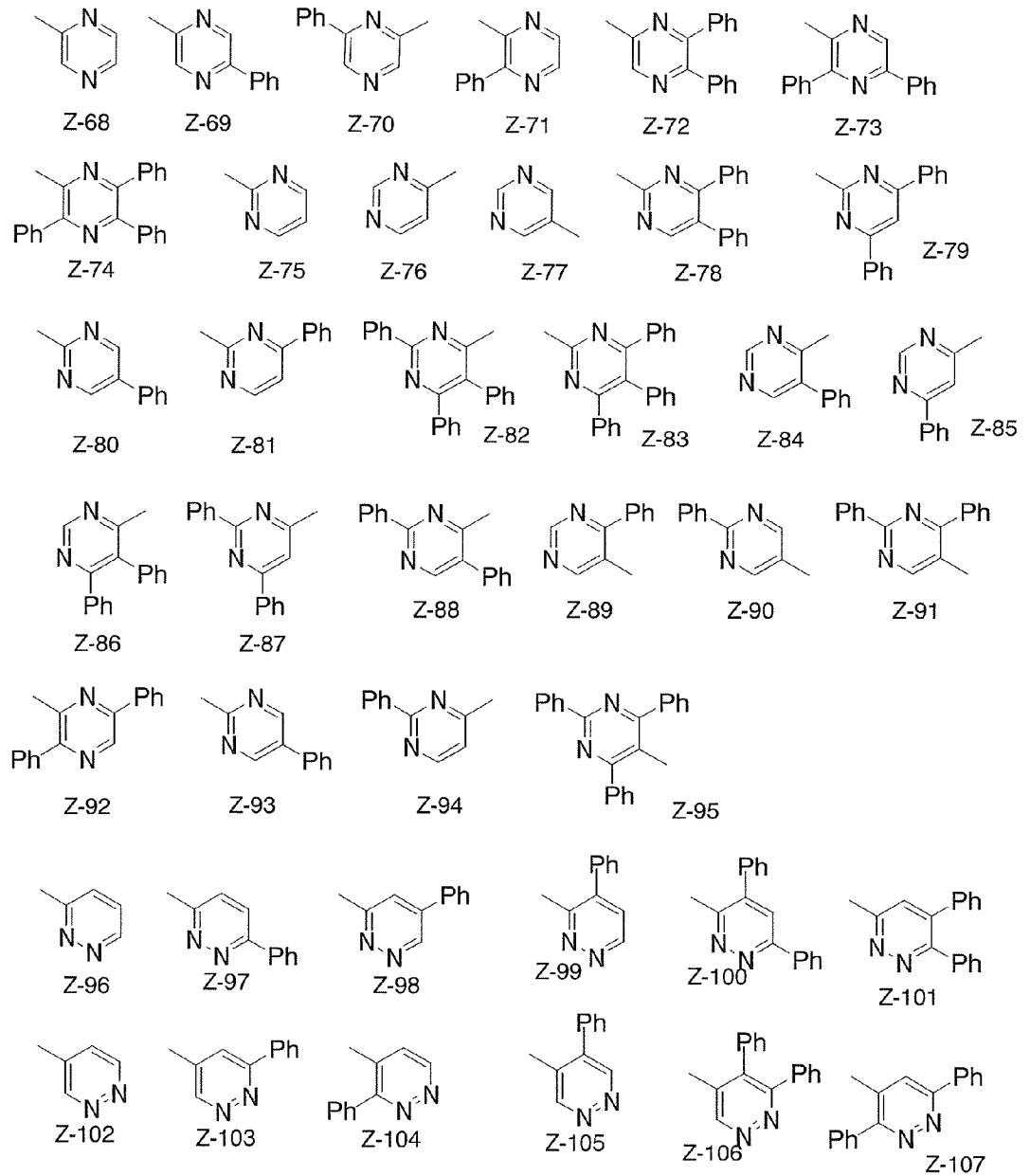
[0044]



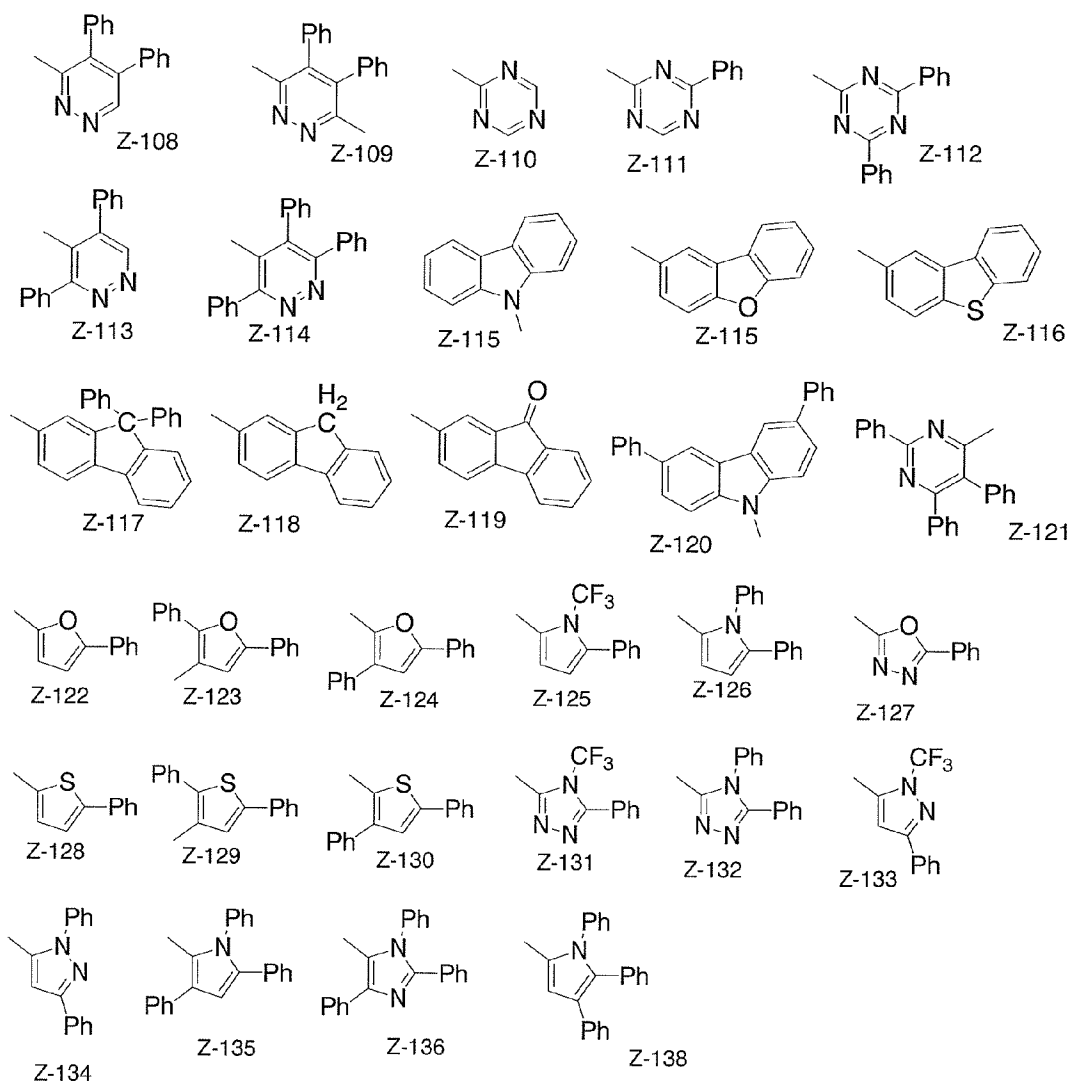
[0045]



[0046]

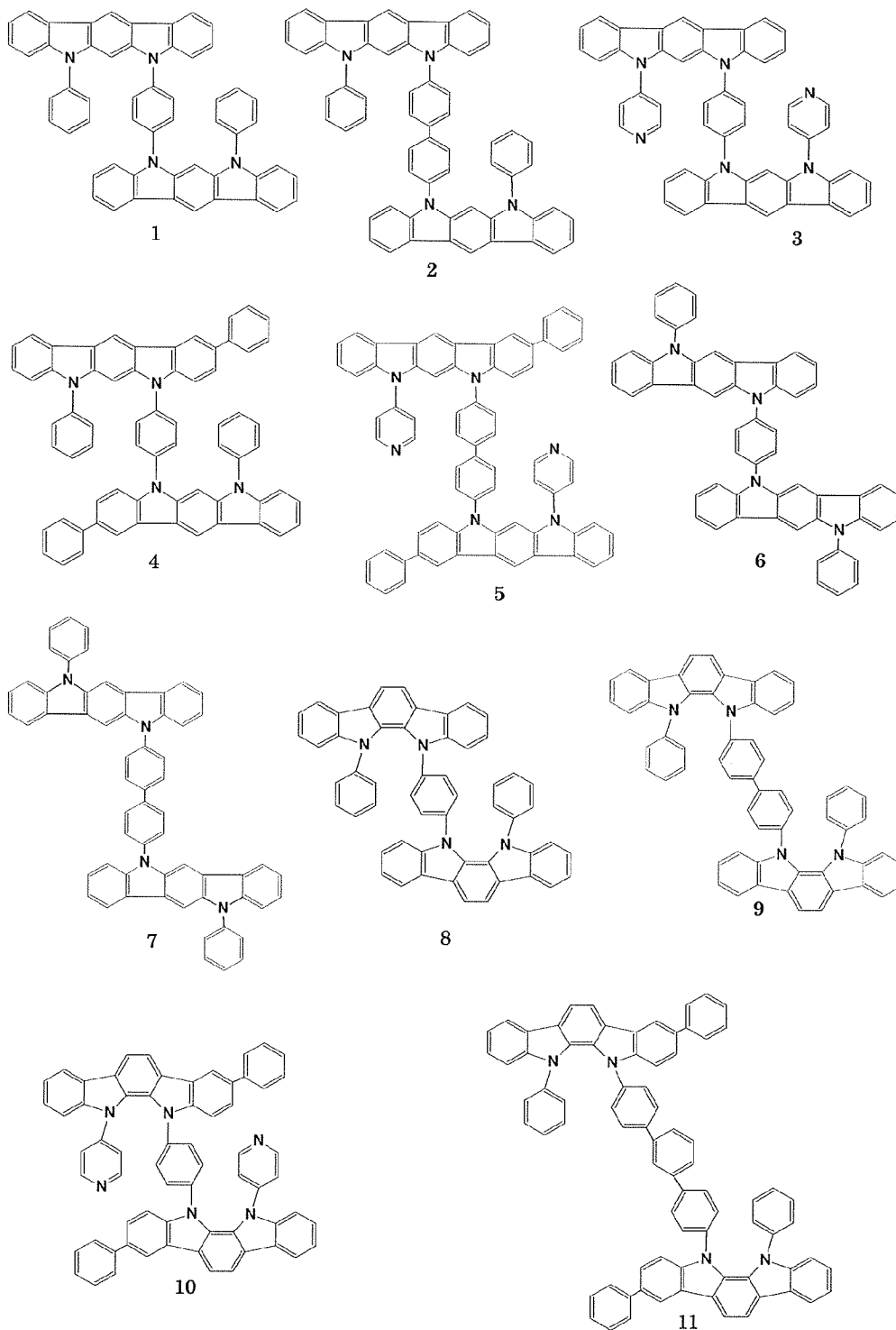


[0047]

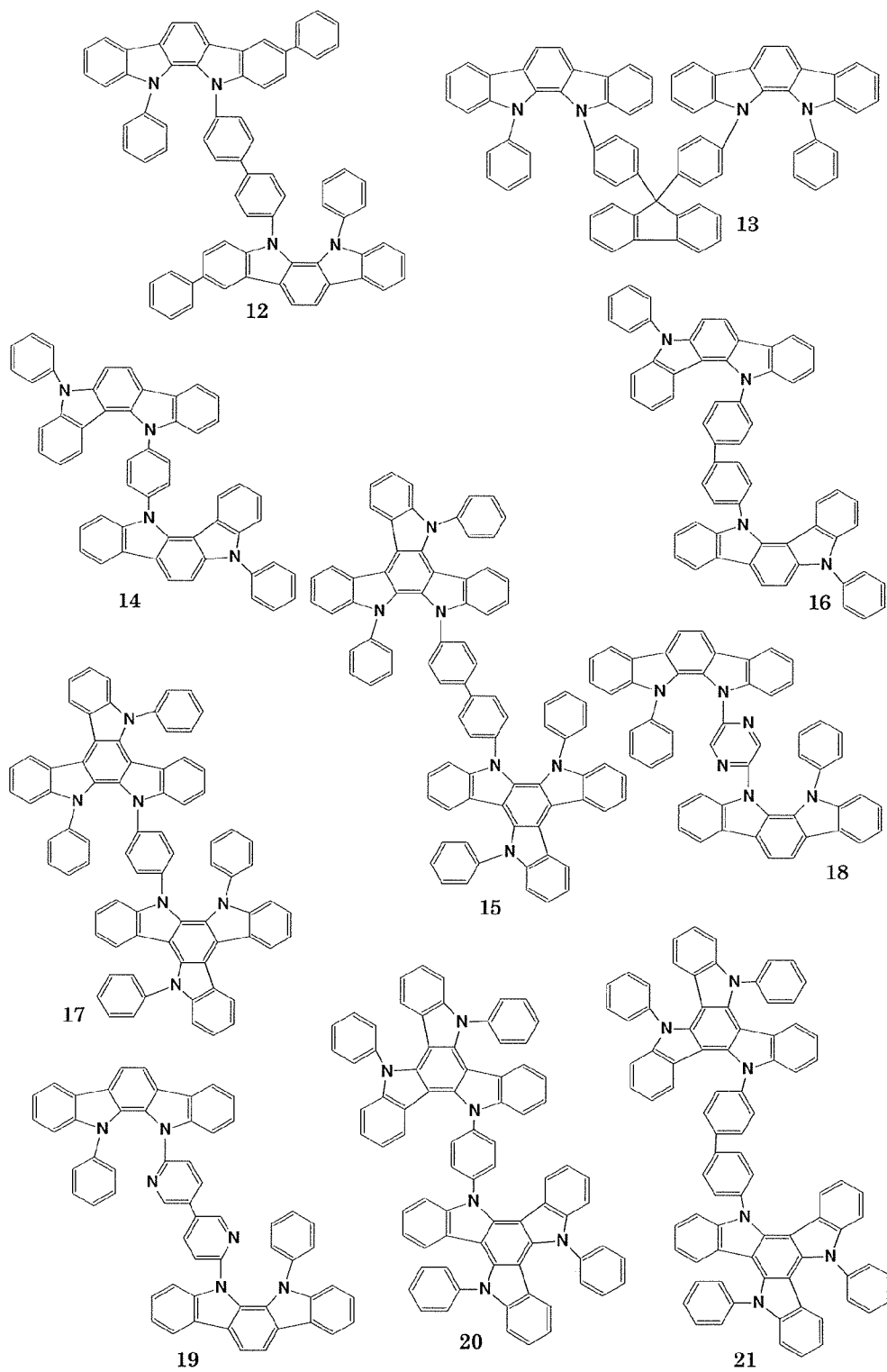


[0048] 前記一般式(2)～(5)で表される化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

[0049]

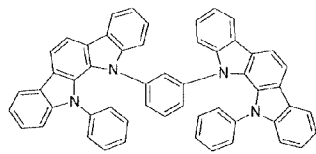


[0050]

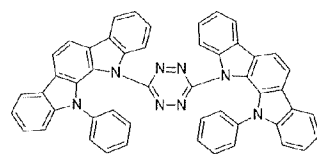




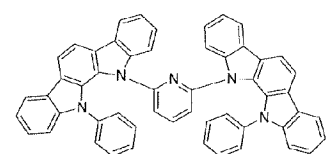
[0051]



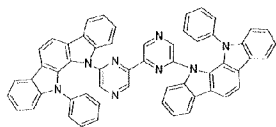
22



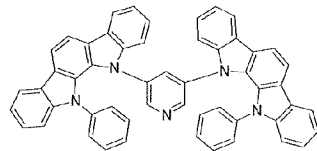
23



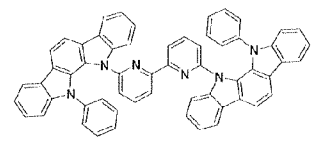
24



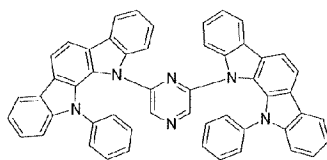
25



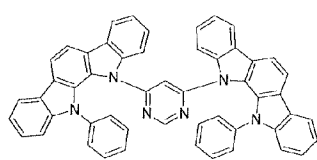
26



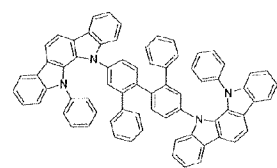
27



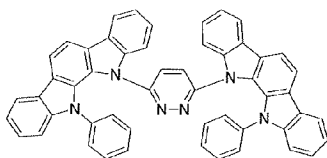
28



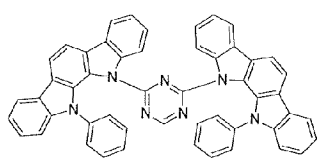
29



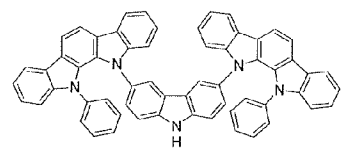
30



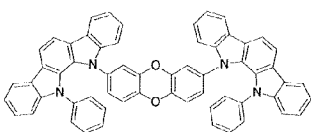
31



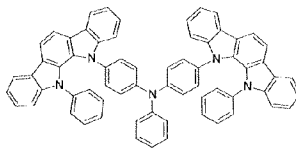
32



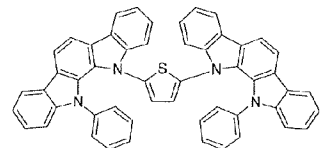
33



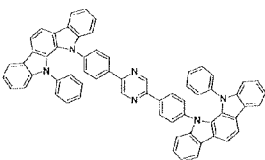
34



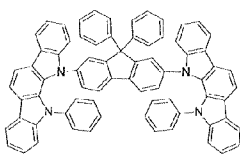
35



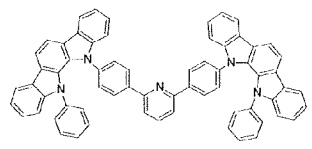
36



37

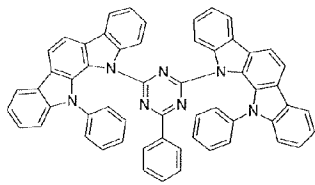


38

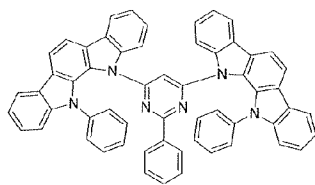


39

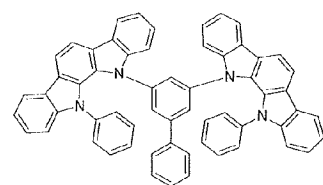
[0052]



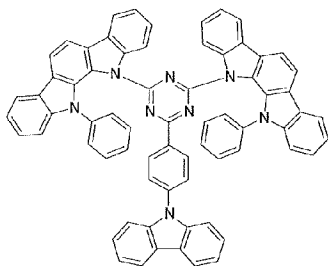
40



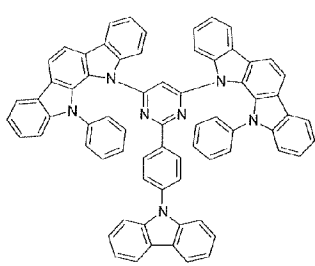
41



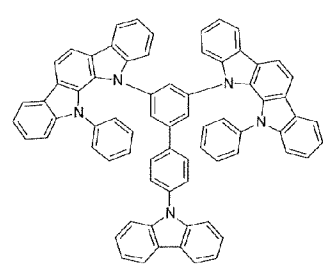
42



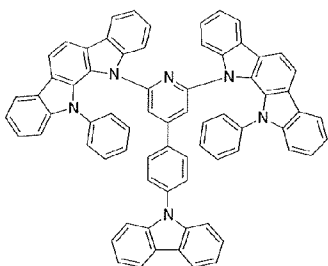
43



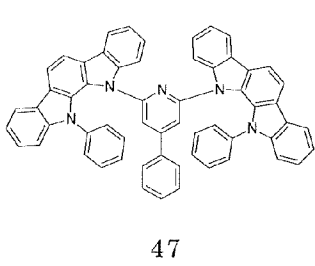
44



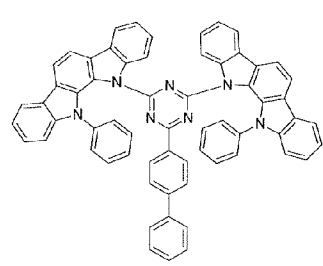
45



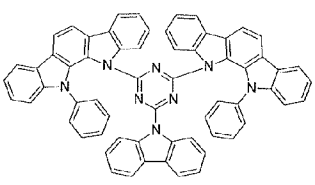
46



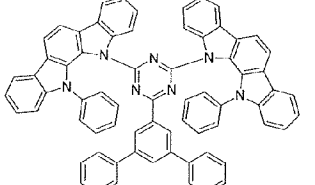
47



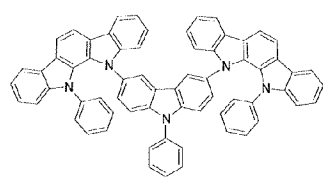
48



49

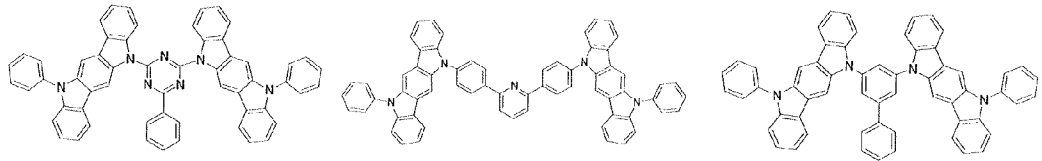


50



51

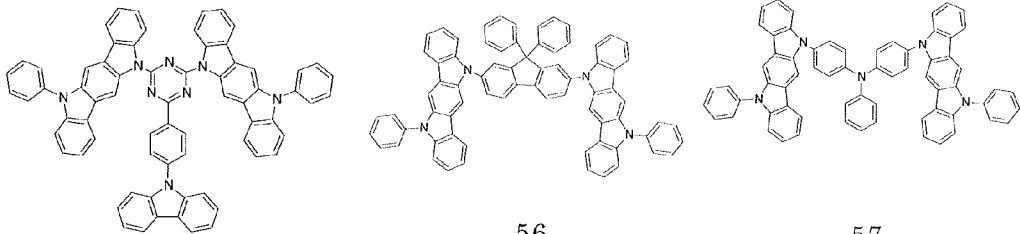
[0053]



52

53

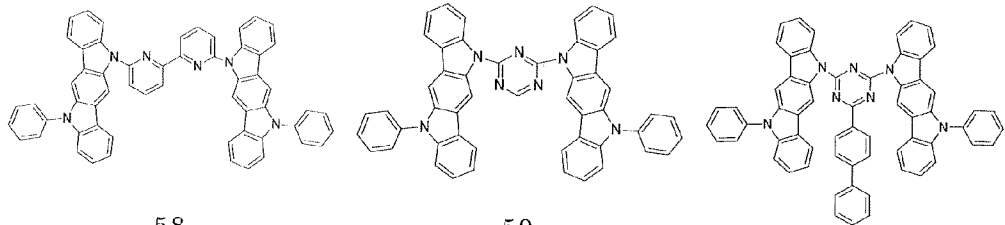
54



55

56

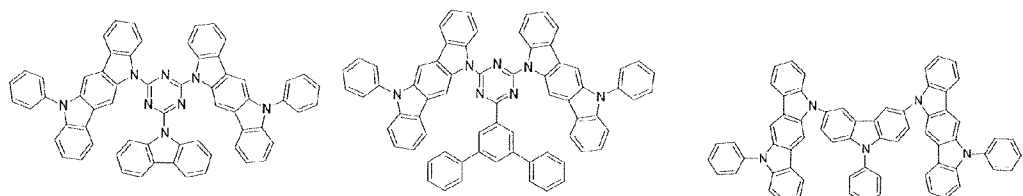
57



58

59

60



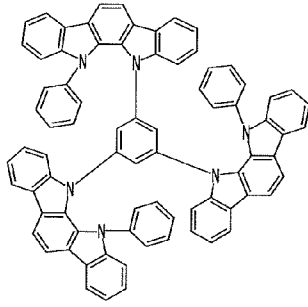
61

62

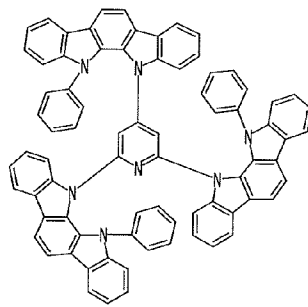
63

[0054] 前記一般式(1)で表され、Yが一般式(1d)であり、nが3以上の有機EL素子用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。

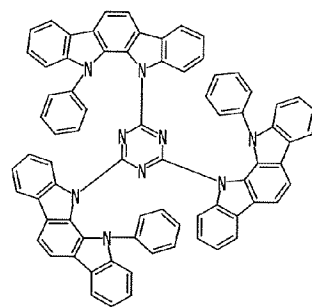
[0055]



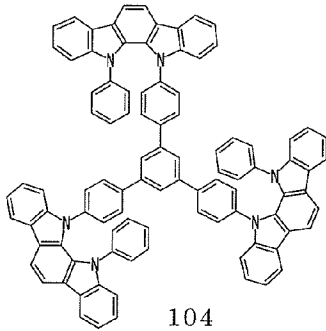
101



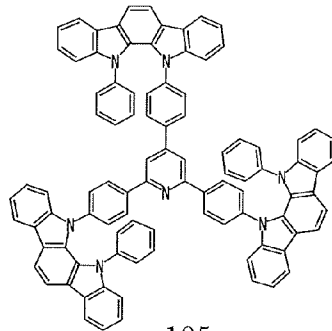
102



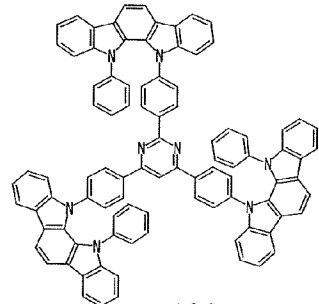
103



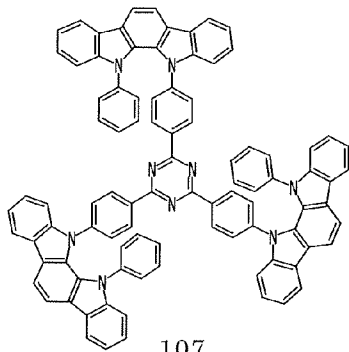
104



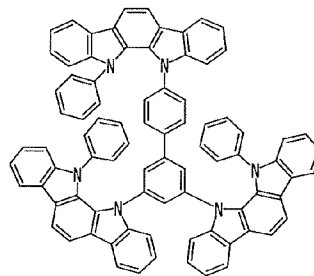
105



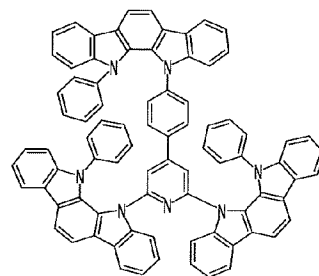
106



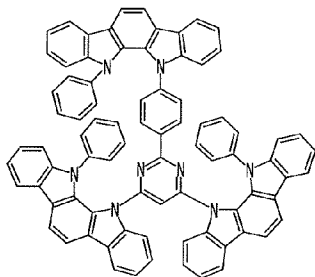
107



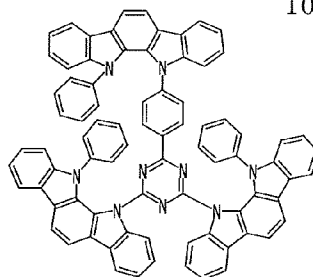
108



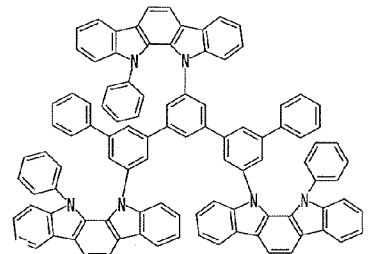
109



110

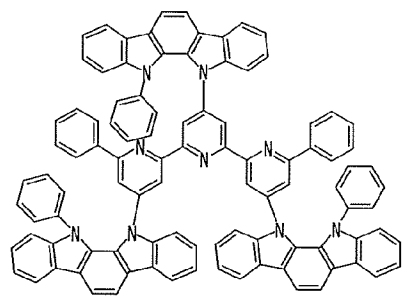


111

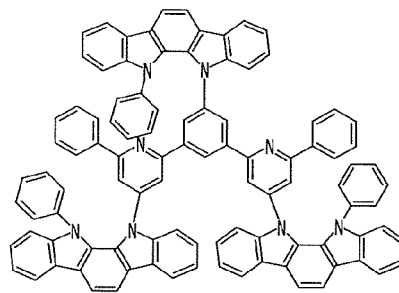


112

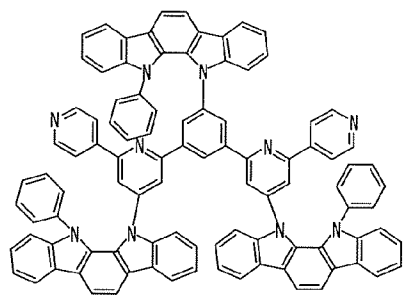
[0056]



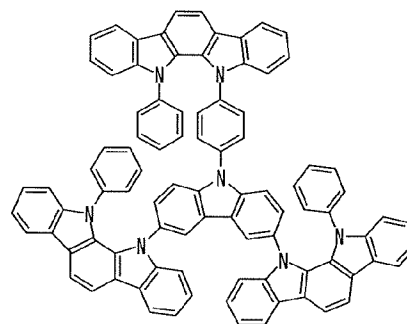
113



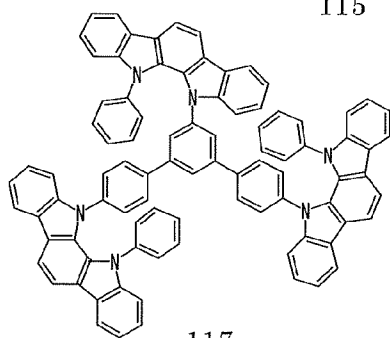
114



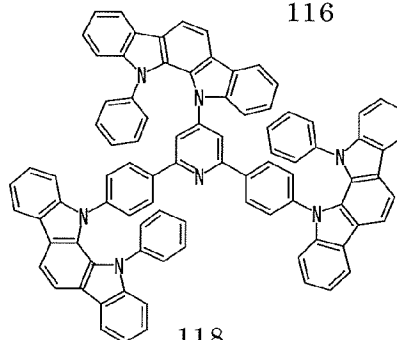
115



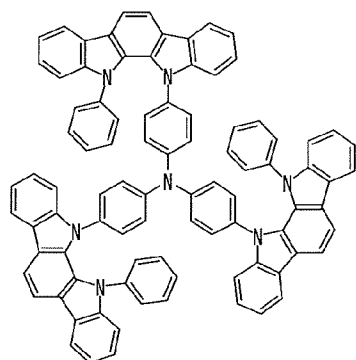
116



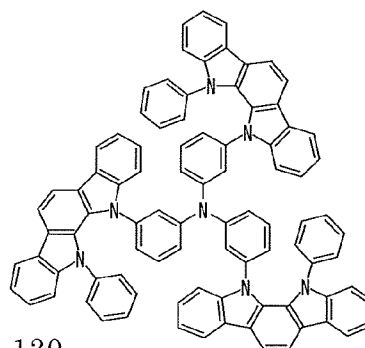
117



118

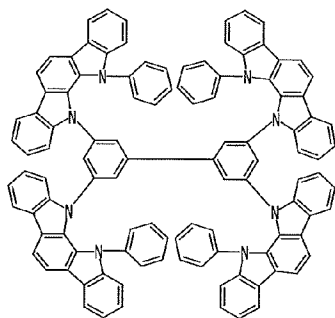


119

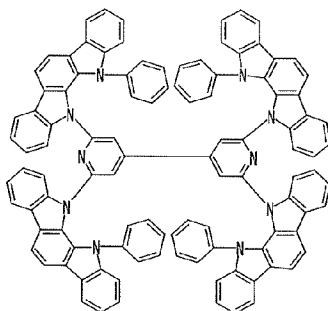


120

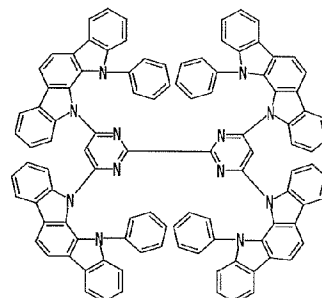
[0057]



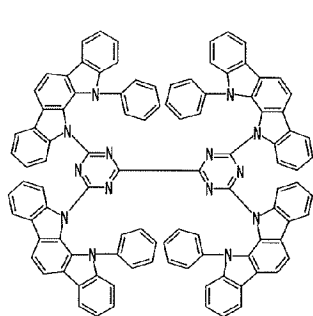
121



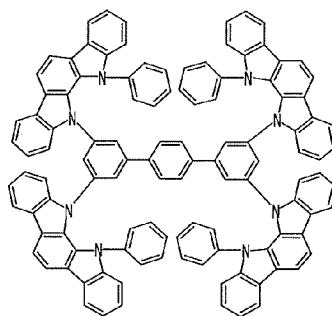
122



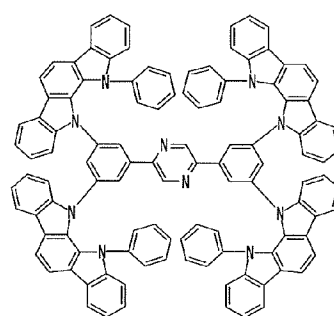
123



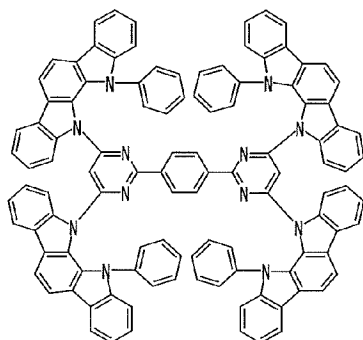
124



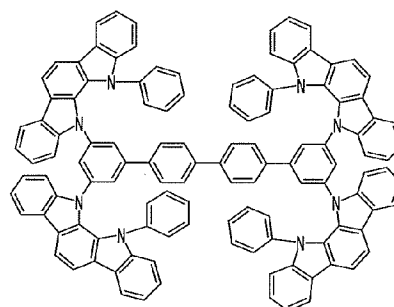
125



126

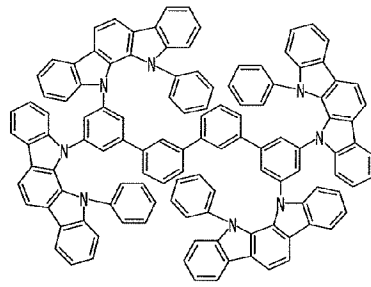


127

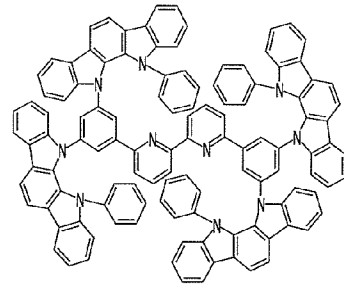


128

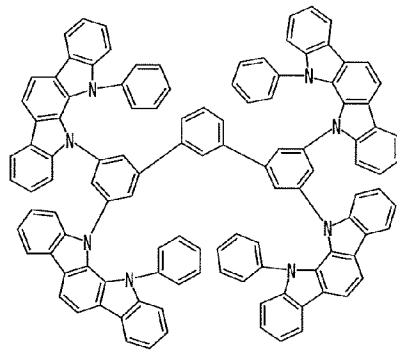
[0058]



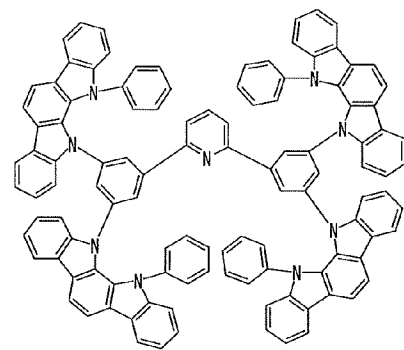
129



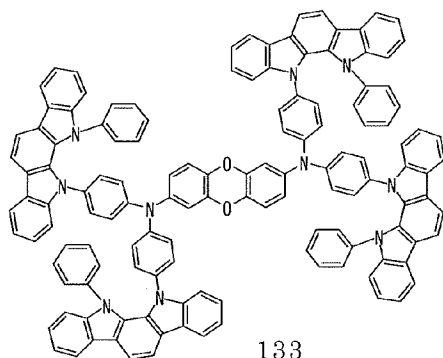
130



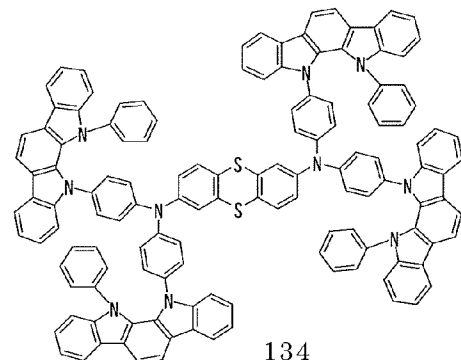
131



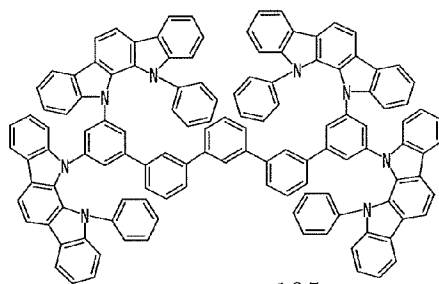
132



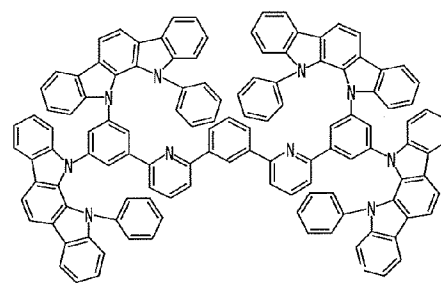
133



134

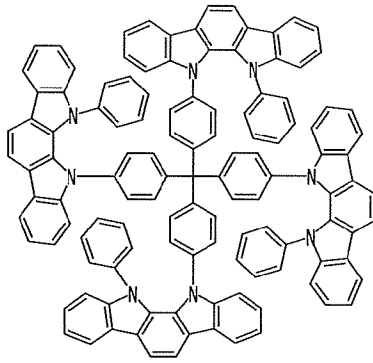


135



136

[0059]



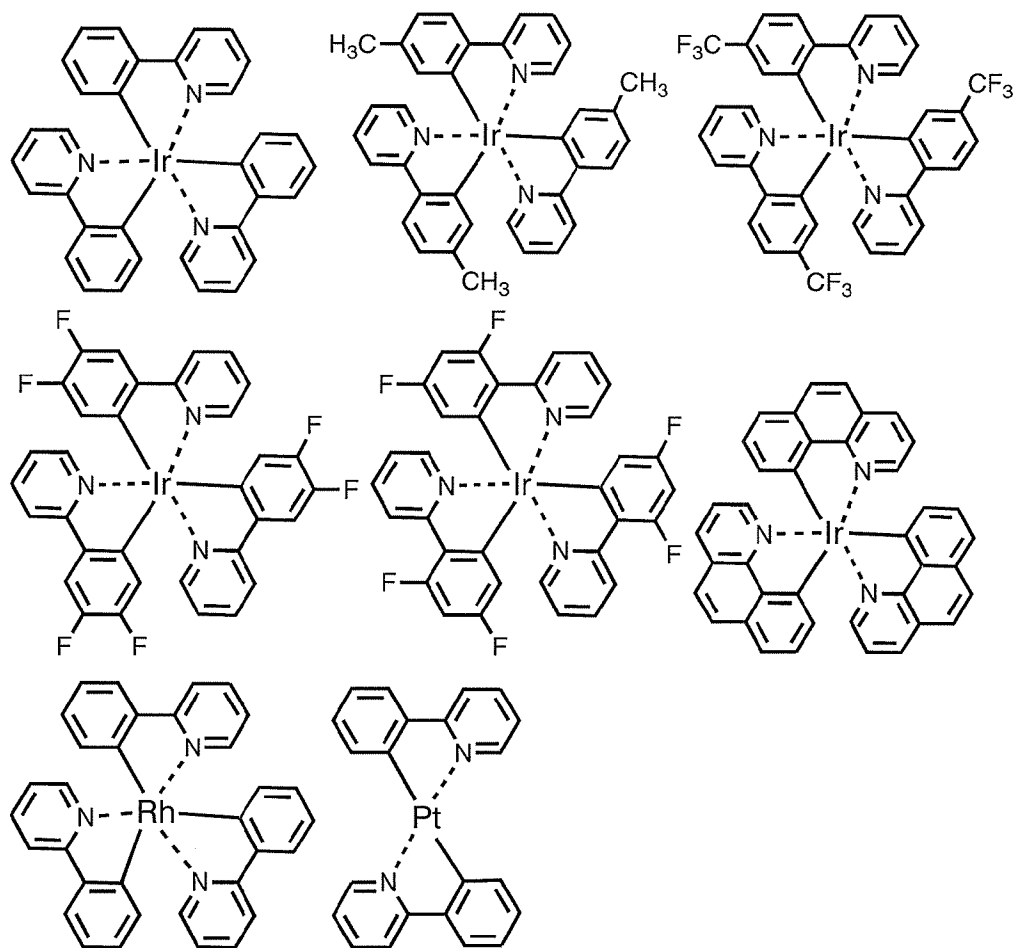
137

[0060] 本発明の有機EL素子は、発光層中に燐光発光性ドーパントと上記有機EL用化合物を宿主材料として含有する。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mium、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。

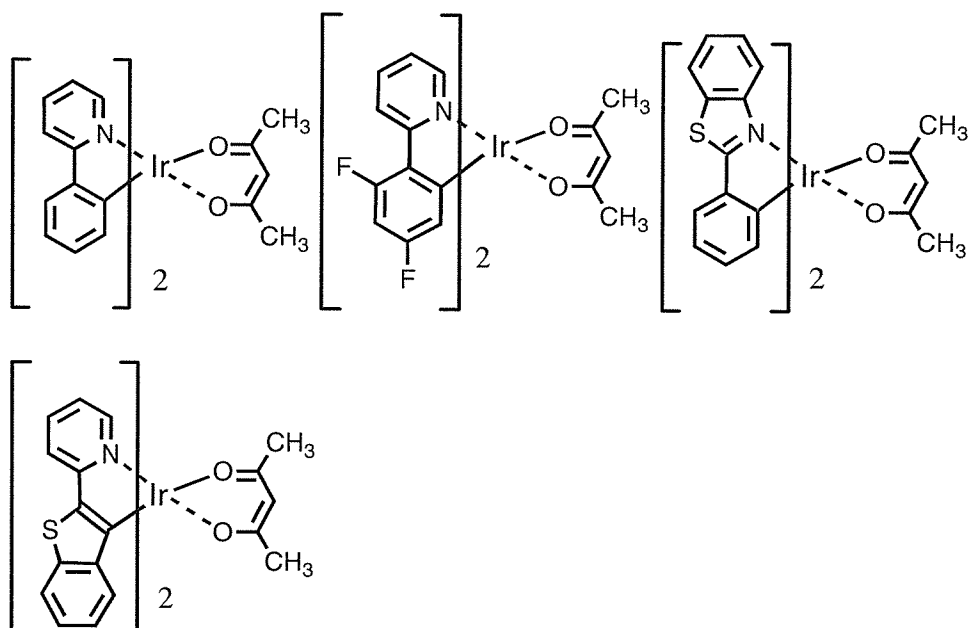
[0061] 好ましい燐光発光ドーパントとしては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(ppy)<sub>3</sub>等の錯体類、Ir(bt)<sub>2</sub>·acac<sub>3</sub>等の錯体類、PtOEt<sub>3</sub>等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。



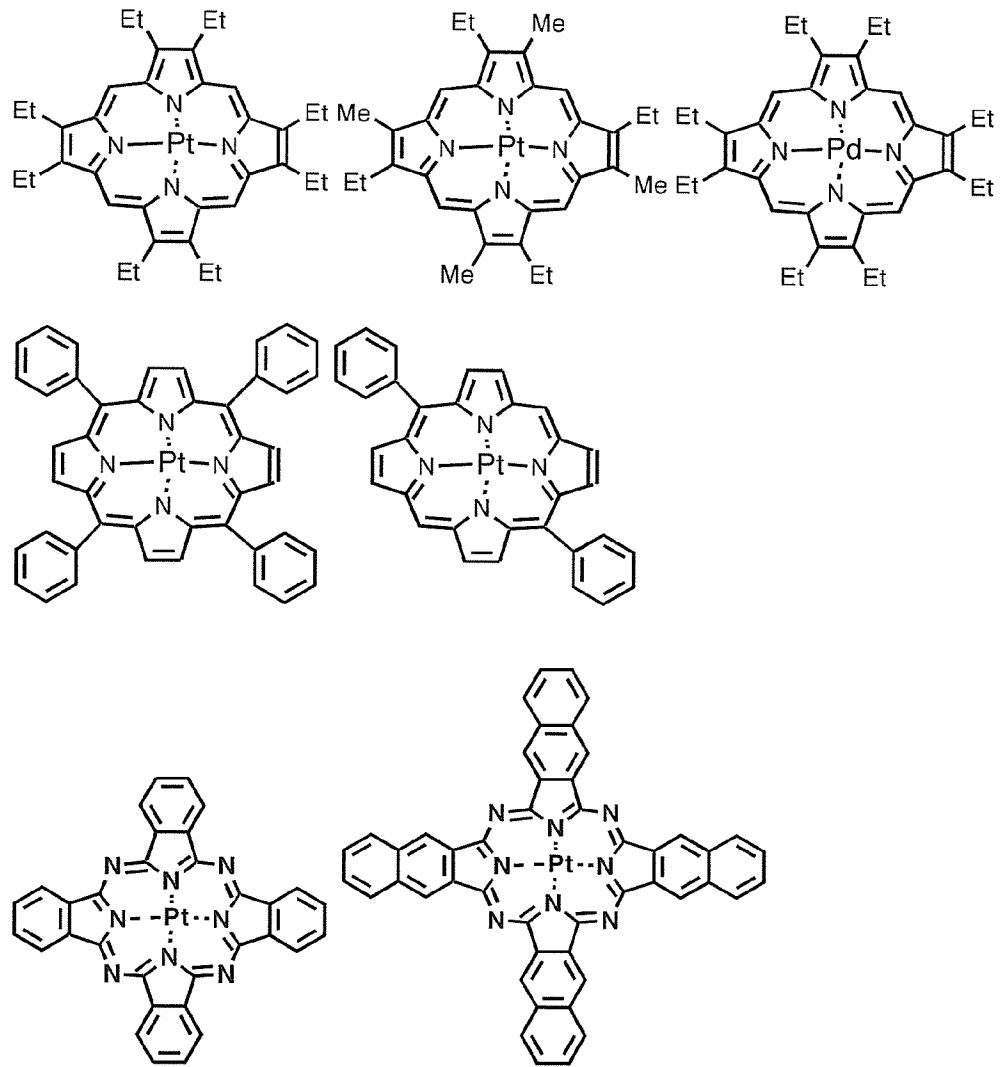
[0062]



[0063]



[0064]



[0065] 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。

[0066] 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つの発光層を有する有機EL素子であり、該発光層が燐光発光性ドーパントと、一般式(1)で表わされる化合物を含有する。

図面の簡単な説明

[0067] [図1]有機EL素子の一例を示した模式図

符号の説明

[0068] 1 基板

- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

### 発明を実施するための最良の形態

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] 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

[0073] 以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、種々の形態で実施することが可能である。なお、化合物番号は上記化学式に付した番号である。

### [0074] 実施例1

#### (化合物9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5.0g(44.59mmol)、フェニルヒドラジン塩酸塩12.9g(89.21mmol)を加え、これにエタノール145mlを加えて攪拌させた。その後、同フラスコ内に濃硫酸0.45g(4.59mmol)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50mlで二回、リズラー洗浄をおこなった。これを、減圧乾燥して紫茶色粉末12.0g(43.59mmol、収率97.7%)を得た。

次に、300ml三口フラスコに上記紫茶色粉末12.0g(43.59mmol)を加え、これに酢酸140g、トリフルオロ酢酸8.0g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20ml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5.0g(19.51mmol、収率44.4%)を得た。

[0075] 脱気窒素置換した200ml三口フラスコに上記で得た白色粉末4.0g(15.61mmol)、4,4'-ジヨードビフェニル3.2g(7.88mmol)、よう化銅7.6g(39.91mmol)、炭酸カリウム9.7g(70.18mmol)、これにキノリン150mlを加えて攪拌させた。その後190℃まで加熱し、24時間攪拌した。一旦、室温まで冷却した後、ヨードベンゼン40.0g(196.07mmol)、よう化銅7.6g(39.91mmol)加え、190℃まで加熱し、3日間攪拌した。室温まで冷却した後、水200ml、ジクロロメタン200ml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1000ml分液ロートへ移し、有機層と水層に分画した。有機層を200ml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固体(化合物9)3.0g(3.69mmol、収率46.8%)を得た。

化合物9のEI-MS(M+1)は814、融点は398℃であった。

## [0076] 実施例2

(化合物40の合成)

脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに1,2-シクロヘキサジオン33.3g(297.0mmol)、フェニルヒドラジン塩酸塩86.0g(594.7mmol)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(30.6mmol)を5分間かけ滴下した。その後65°C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、リソ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(280.5mmol、収率96.3%)を得た。

次に、1000ml三口フラスコに上記紫茶色粉末72.0g(261.5mmol)を加え、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°C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30.0g(117.1mmol、収率44.8%)を得た。

[0077] 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26.0g(101.4mmol)、ヨードベンゼン122.7g(601.4mmol)、よう化銅54.7g(287.2mmol)、炭酸カリウム66.7g(482.6mmol)、これにキノリン800mlを加えて攪拌させた。その後190°C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固体13.7g(41.2mmol、収率40.6%)を得た。

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2.16g(49.5mmol)、脱水N,N'-ジメチルホルムアミド70mlを加え、窒素気流中下で攪拌を行う。上記で得た白色粉末13.7g(41.2mmol)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時間攪拌を継続した。その後、塩化シアヌル3.76g(20.4mmol)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

時間攪拌を継続した後、水350gを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水300gで二回リソラリーを行い、その後、メタノール300gにてリソラリーを行った。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10.9g (14.0mmol、収率70.0%)を得た。

- [0078] 次に300ml三口フラスコに上記で得た白色粉末10.0g (12.9mmol)、フェニルボロン酸2.0g (16.4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(O) 1.5g (1.3mmol) 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6.5g(47.0mmol)を水50mlに溶解させ、同フラスコ内に加え85°C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、一旦、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5.3g (6.5mmol、収率50.2%)を得た。

化合物40のEI-MS (M+1)は818、融点は未検出であった。

- [0079] 実施例3

(化合物27の合成)

脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに1,2-シクロヘキサジオン33.3g(297.0mmol)、フェニルヒドラジン塩酸塩86.0g (594.7mmol)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 (30.6mmol)を5分間かけ滴下した。その後65°C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、リソ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 (280.5mmol、収率96.3%)を得た。

次に、1000ml三口フラスコに上記紫茶色粉末72.0g (261.5mmol)を加え、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°C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30.0g (117.1mmol、収率44.8%)を得た。

- [0080] 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26.0g (101.4m

mol)、ヨードベンゼン122.7g (601.4mmol)、よう化銅54.7g (287.2mmol)、炭酸カリウム66.7g (482.6mmol)、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固体13.7g (41.2mmol、収率40.6%)を得た。

次に、脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに上記で得た白色粉末13.7g (41.2mmol)、6,6'-ジブromo-2,2'-ビピリジル6.4g (20.4mmol)、よう化銅1.14g (5.98mmol)、リン酸三カリウム25.22g (118.8mmol)これに1,4-ジオキサン200mlを加えて攪拌させた。攪拌を継続しながらtrans-1,2-シクロヘキサンジアミン10mlを加えた。その後115℃まで加熱し、15時間攪拌した。一旦、室温まで冷却した後、不溶物を濾取した。濾液を減圧留去した後、メタノールを加え、析出した白色固体を濾取した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色固体5.0g (6.14mmol、収率30.0%)を得た。

化合物27のEI-MS (M+1)は816、融点は362℃であった。

#### [0081] 実施例4

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 $4.0 \times 10^{-4}$  Paの条件にて化合物9を蒸着源から蒸着し、薄膜を $1.0 \text{ \AA} / \text{秒}$ にて50nmの厚さで形成した。作成した薄膜を、蛍光測定装置にて評価した。

次にガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 $4.0 \times 10^{-4}$  Paの条件にて化合物9とIr(ppy)<sub>3</sub>とを異なる蒸着源から蒸着し、Ir(ppy)<sub>3</sub>の濃度が7.0%であるような薄膜を $1.0 \text{ \AA} / \text{秒}$ にて50nmの厚さで形成した。

作成した薄膜を、蛍光測定装置にて評価した。励起波長は化合物9の極大吸収波長を使用し、そのときに出てくる光を観察し、化合物9単独の薄膜の場合に出てくる光と比較した。結果を表1に示す。

#### [0082] 実施例5

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 $4.0 \times 10^{-4}$  Paの条件にて化合物40を蒸着

源から蒸着し、薄膜を $1.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて $50\text{nm}$ の厚さで形成した。作成した薄膜を、蛍光測定装置にて評価した。

次にガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 $4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の条件にて化合物40と $\text{Ir(ppy)}_3$ とを異なる蒸着源から蒸着し、 $\text{Ir(ppy)}_3$ の濃度が $7.0 \%$ であるような薄膜を $1.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて $50\text{nm}$ の厚さで形成した。

作成した薄膜を、蛍光測定装置にて評価した。励起波長は化合物40の極大吸収波長を使用し、そのときに出てくる光を観察し、化合物40単独の薄膜の場合に出てくる光と比較した。結果を表1に示す。

#### [0083] 実施例6

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 $4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の条件にて化合物27を蒸着源から蒸着し、薄膜を $1.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて $50\text{nm}$ の厚さで形成した。作成した薄膜を、蛍光測定装置にて評価した。

次にガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 $4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の条件にて化合物27と $\text{Ir(ppy)}_3$ とを異なる蒸着源から蒸着し、 $\text{Ir(ppy)}_3$ の濃度が $7.0 \%$ であるような薄膜を $1.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて $50\text{nm}$ の厚さで形成した。

作成した薄膜を、蛍光測定装置にて評価した。励起波長は化合物27の極大吸収波長を使用し、そのときに出てくる光を観察し、化合物27単独の薄膜の場合に出てくる光と比較した。結果を表1に示す。

#### [0084] 比較例1

薄膜主成分を $\text{Alq}_3$ に変えて薄膜を作成した以外は、実施例4と同様に行った。結果を表1に示す。表1から発光層の主たる材料に化合物9、40及び27を用いた場合、 $\text{Ir(ppy)}_3$ にエネルギーが遷移し、 $\text{Ir(ppy)}_3$ からの発光が観察されるが、 $\text{Alq}_3$ を用いた場合は、 $\text{Ir(ppy)}_3$ にエネルギーが遷移せず、 $\text{Alq}_3$ 自身が蛍光を発することがわかる。

#### [0085] [表1]



	ホストからの発光	ドーパントからの発光
実施例 4	×	○
実施例 5	×	○
実施例 6	×	○
比較例 1	○	×

## [0086] 実施例7

図1において、正孔注入層を省略し、電子注入層を追加した構成の有機EL素子を作成した。膜厚150nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板の上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 $4.0 \times 10^{-4}$  Paで積層させた。まず、ITO上に正孔輸送層としてNPBを60nmの厚さに形成した。

次に、正孔輸送層上に、発光層として化合物9とIr(ppy)<sub>3</sub>とを異なる蒸着源から、共蒸着し、25nmの厚さに形成した。この時、Ir(ppy)<sub>3</sub>の濃度は7.0%であった。次に、電子輸送層としてAlq3を50nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を0.5nm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170nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

## [0087] 実施例8

図1において、正孔注入層を省略し、電子注入層を追加した構成の有機EL素子を作成した。膜厚150nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板の上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 $4.0 \times 10^{-4}$  Paで積層させた。まず、ITO上に正孔輸送層としてNPBを60nmの厚さに形成した。

次に、正孔輸送層上に、発光層として化合物40とIr(ppy)<sub>3</sub>とを異なる蒸着源から、共蒸着し、25nmの厚さに形成した。この時、Ir(ppy)<sub>3</sub>の濃度は7.0%であった。次に、電子輸送層としてAlq3を50nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を0.5nm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170nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

## [0088] 実施例9

図1において、正孔注入層を省略し、電子注入層を追加した構成の有機EL素子を作成した。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 $4.0 \times 10^{-4}$  Paで積層させた。まず、ITO上に正孔輸送層としてNPBを60nmの厚さに形成した。

次に、正孔輸送層上に、発光層として化合物27とIr(ppy)<sub>3</sub>とを異なる蒸着源から、共蒸着し、25nmの厚さに形成した。この時、Ir(ppy)<sub>3</sub>の濃度は7.0%であった。次に、電子輸送層としてAlq3を50nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を0.5nm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170nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

[0089] 得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表2のような発光特性を有することが確認された。表2において、輝度、電圧及び発光効率、10 mA/cm<sup>2</sup>での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は517 nmであり、Ir(ppy)<sub>3</sub>からの発光が得られていることがわかった。

[0090] 比較例2

正孔輸送層としてHMTPDを、発光層の主成分としてTAZを用いた以外は実施例7と同様にして有機EL素子を作成した。

[0091] 比較例3

発光層の主成分として、TAZを用いた以外は実施例7と同様にして有機EL素子を作成した。

[0092] [表2]

	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例 7	2410	8.0	9.5
実施例 8	2300	6.0	12.0
実施例 9	2250	6.0	11.8
比較例 2	2050	13.2	4.9
比較例 3	1270	9.5	4.2

## [0093] 実施例10

(化合物103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、リソ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。

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30.0g(0.117mol、収率45.3%)を得た。

[0094] 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66.7g(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固体13.7g(0.04mol、収率40.8%)を得た。

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2.16g(49.5mmol)、脱水N,N'-ジメチルホルムアミド70mlを加え、窒素気流中下で攪拌を行う。上記で得た白色粉末13.7g(40mmol)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時間攪拌を継続した。その後、塩化シアヌル2.46g(13mmol)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、内

温80℃で24時間攪拌を継続した後、室温まで冷却した。冷却した後、同フラスコ内に水350gを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水300gで二回リソラリーを行い、その後、メタノール300gにてリソラリーを行った。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淡黄色粉末2.1g(2.0mmol、収率15.5%)を得た。

化合物103のEI-MS(M+1)は1072、融点は492℃であった。

[0095] 実施例11

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 $4.0 \times 10^{-4}$  Pa の条件にて化合物103を蒸着源から蒸着し、薄膜を $1.0 \text{ \AA} / \text{秒}$ にて50nmの厚さで形成した。作成した薄膜を、蛍光測定装置にて評価した。次にガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 $4.0 \times 10^{-4}$  Pa の条件にて化合物3とIr(ppy)<sub>3</sub>とを異なる蒸着源から蒸着し、Ir(ppy)<sub>3</sub>の濃度が7.0%であるような薄膜を $1.0 \text{ \AA} / \text{秒}$ にて50nmの厚さで形成した。

作成した薄膜を、蛍光測定装置にて評価した。励起波長は化合物103の極大吸収波長を使用し、そのときに出てくる光を観察し、化合物103単独の薄膜の場合に出てくる光と比較した。結果を表3に示す。

[0096] 比較例4

薄膜主成分をAlq<sub>3</sub>に変えて薄膜を作成した以外は、実施例11と同様に行った。結果を表3に示す。

[0097] [表3]

	ホストからの発光	ドーパントからの発光
実施例 1 1	×	○
比較例 4	○	×

[0098] 実施例12

図1において、正孔注入層を省略し、電子注入層を追加した構成の有機EL素子を作成した。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 $4.0 \times 10^{-4}$  Paで積層させた。まず、ITO上に正孔輸送層としてNPBを60nmの厚さに形成した。

次に、正孔輸送層上に、発光層として化合物103とIr(ppy)<sub>3</sub>とを異なる蒸着源から、

共蒸着し、25nmの厚さに形成した。この時、Ir(ppy)<sub>3</sub>の濃度は7.0 %であった。次に、電子輸送層としてAlq<sub>3</sub>を50nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を0.5nm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170nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

[0099] 得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表4のような発光特性を有することが確認された。表4において、輝度、電圧及び発光効率、10 mA/cm<sup>2</sup>での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は517 nmであり、Ir(ppy)<sub>3</sub>からの発光が得られていることがわかった。

[0100] 比較例5

正孔輸送層としてHMTPDを、発光層の主成分としてTAZを用いた以外は実施例12と同様にして有機EL素子を作成した。

[0101] 比較例6

発光層の主成分として、TAZを用いた以外は実施例12と同様にして有機EL素子を作成した。

[0102] [表4]

	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例 1 2	2100	6.7	9.8
比較例 4	2050	13.2	4.9
比較例 5	1270	9.5	4.2

### 産業上の利用の可能性

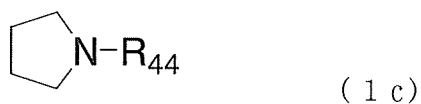
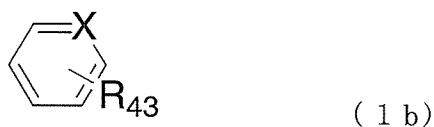
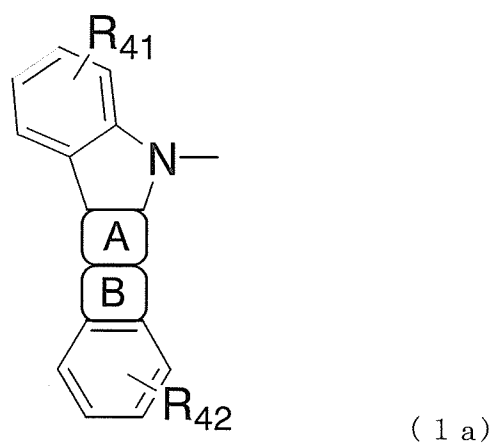
[0103] 本発明の有機EL素子は、低電圧において高輝度・高効率で発光させることが可能となる。したがって、本発明による有機EL素子はフラットパネル・ディスプレイ(例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ)、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

## 請求の範囲

[1] 下記一般式(1)で表わされる有機電界発光素子用化合物。



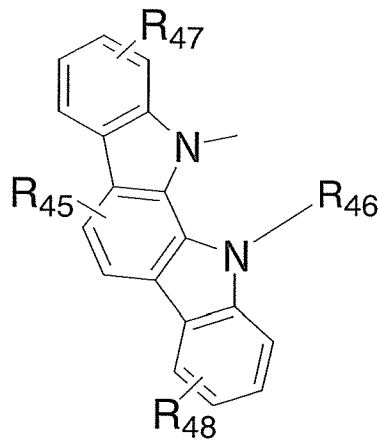
(式中、Zは縮環構造でない置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基からなる連結基を示し、Yは下記一般式(1a)で表わされる基を示し、nは2以上の整数を示す。)



(式中、環A隣接環と縮合する式(1b)で表わされる芳香族環又は複素環を示し、環Bは隣接環と縮合する式(1c)で表わされる複素環を示し、Xは炭素又は窒素を示し、Rは水素、縮環構造でない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、又はXを含む環と縮合する環を示し、 $R_{44}$ は縮環構造でない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、 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ は、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、置換又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。）

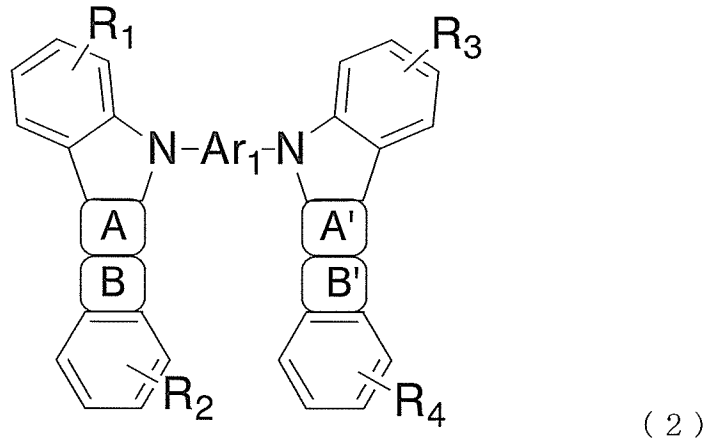
- [2] 一般式(1)において、Yが一般式(1d)を表わされる基である請求項1記載の有機電界発光素子用化合物。



(1d)

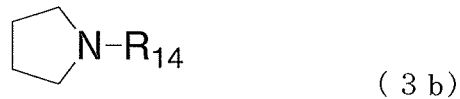
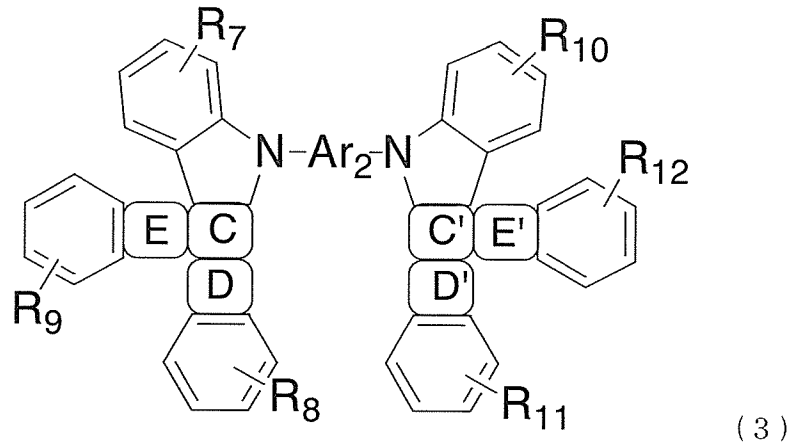
(式中、 $R_{45}$ は $R_{43}$ と同じ意味を有し、 $R_{46}$ は $R_{44}$ と同じ意味を有し、 $R_{47}$ 、 $R_{48}$ は独立に、 $R_{41}$ と同じ意味を有する。)

- [3] 下記一般式(2)又は(3)で表される請求項1に記載の有機電界発光素子用化合物。
- 。



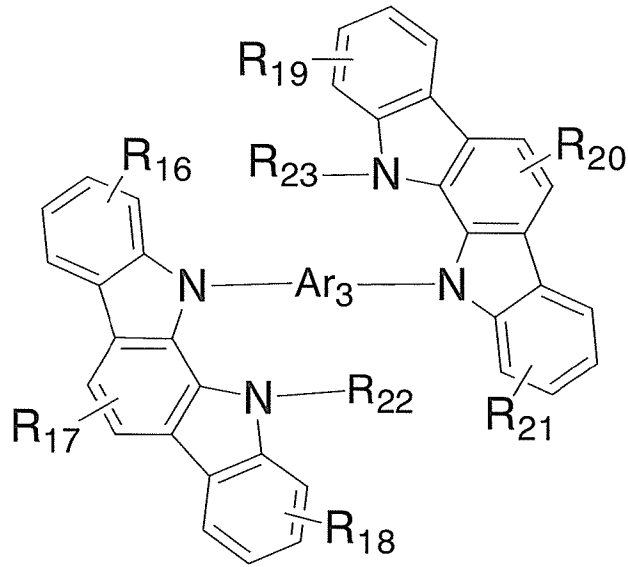
(式中、環A、環A'は隣接環と縮合する式(2a)で表される芳香環又は複素環を示し、環B、環B'は隣接環と縮合する式(2b)で表される複素環を示し、Ar<sub>1</sub>は縮環構造でない置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基からなる2価の連結基を示し、Xは炭素又は窒素を示し、R<sub>5</sub>は水素、縮環構造でない置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、R<sub>6</sub>は縮環構造でない置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は独立に、水素、アルキル基、アラルキル基、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、置換又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。)





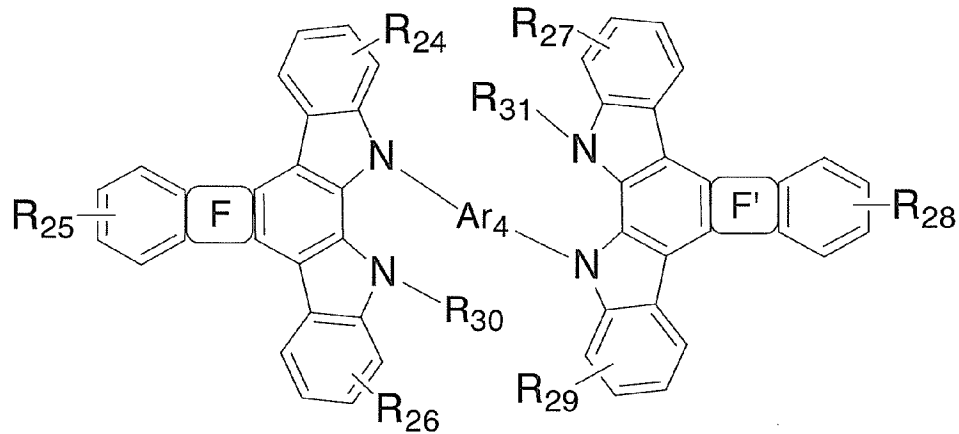
(式中、環C、環C'は隣接環と縮合する式(3a)で表される芳香環又は複素環を示し、環D、環D'は隣接環と縮合する式(3b)表される複素環を示し、環E、環E'は隣接環と縮合する式(3c)で表される複素環を示し、Ar<sub>2</sub>は縮環構造でない置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基からなる2価の連結基を示し、Xは炭素又は窒素を示し、R<sub>13</sub>はR<sub>5</sub>と同じ意味を有し、R<sub>14</sub>~R<sub>15</sub>は独立に、R<sub>6</sub>と同じ意味を有し、R<sub>7</sub>~R<sub>12</sub>は独立に、R<sub>1</sub>と同じ意味を有する。)

[4] 下記一般式(4)又は(5)で示される請求項1記載の有機電界発光素子用化合物。

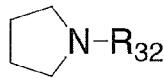


(4)

(式中、 $Ar_3$  は縮環構造でない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からなる2価の連結基を示し、 $R_{17}$ 、 $R_{20}$  は水素、縮環構造でない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、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$  は縮環構造でない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、 $R_{16}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{21}$  は、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、カルボキシシル基、アルコキシシル基、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。)



(5)



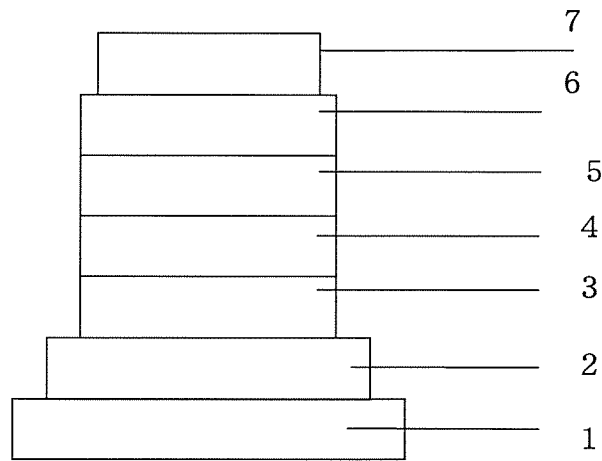
(5a)

(式中、環F、環F'は隣接環と縮合する式(5a)で表される複素環を示し、Ar<sub>4</sub>はAr<sub>3</sub>と同じ意味を有し、R<sub>30</sub>～R<sub>32</sub>は独立に、R<sub>22</sub>と同じ意味を有し、R<sub>24</sub>～R<sub>29</sub>は独立に、R<sub>16</sub>と同じ意味を有する。)

- [5] 一般式(2)～(5)及び式(2a)～(2c)、(3a)～(3c)、(5a)中、環A、A'、C、C'がベンゼン環であり、R<sub>6</sub>、R<sub>14</sub>～R<sub>15</sub>、R<sub>22</sub>～R<sub>23</sub>、R<sub>30</sub>～R<sub>32</sub>が置換若しくは未置換のフェニル基又はピリジル基であり、且つ、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>、R<sub>7</sub>～R<sub>12</sub>、R<sub>16</sub>～R<sub>21</sub>、R<sub>24</sub>～R<sub>29</sub>が水素又はフェニル基である請求項3又は4に記載の有機電界発光素子用化合物。
- [6] 一般式(1)において、nが3又は4である請求項1又は2に記載の有機電界発光素子用化合物。
- [7] 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つて、該発光層が、燐光発光性ドーパントと請求項1～6のいずれかに記載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。
- [8] 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してなる請求項7に記載の有機電界発光素子。

- [9] 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8記載の有機電界発光素子。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/323290

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C07D487/04(2006.01) i, C09K11/06(2006.01) i, H01L51/50(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D487/04, C09K11/06, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-204234 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 22 July, 2004 (22.07.04), Full text & US 2004/0137271 A1	1-9
A	JP 2003-515897 A (The Trustees of Princeton University), 07 May, 2003 (07.05.03), Full text & WO 2001/041512 A1 & US 2002/0034656 A1 & US 2003/0017361 A1 & US 2004/0262576 A1	1-9
A	JP 11-162650 A (Xerox Corp.), 18 June, 1999 (18.06.99), Full text & US 5952115 A & EP 0906948 A1	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 December, 2006 (14.12.06)	Date of mailing of the international search report 26 December, 2006 (26.12.06)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/323290

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-144866 A (Toray Industries, Inc.), 28 May, 1999 (28.05.99), Full text (Family: none)	1-9
A	JP 11-176578 A (Xerox Corp.), 02 July, 1999 (02.07.99), Full text & US 5942340 A                      & EP 0906947 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D487/04(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D487/04, C09K11/06, H01L51/50			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus(STN)、REGISTRY(STN)、WPIDS(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 2004-204234 A (三星エスディアイ株式会社) 2004.07.22, 文献全体 & US 2004/0137271 A1	1-9	
A	JP 2003-515897 A (ザ、トラスティーズ オブ プリンストン ユニバーシティ) 2003.05.07, 文献全体 & WO 2001/041512 A1 & US 2002/0034656 A1 & US 2003/0017361 A1 & US 2004/0262576 A1	1-9	
A	JP 11-162650 A (ゼロックス コーポレーション) 1999.06.18, 文献全体 & US 5952115 A & EP 0906948 A1	1-9	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 14.12.2006		国際調査報告の発送日 26.12.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大野 晃	4 P   3542
		電話番号 03-3581-1101 内線 3490	



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-144866 A (東レ株式会社) 1999.05.28, 文献全体 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 11-176578 A (ゼロックス コーポレーション) 1999.07.02, 文献全体 & US 5942340 A & EP 0906947 A1	1-9