

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5938175号  
(P5938175)

(45) 発行日 平成28年6月22日 (2016. 6. 22)

(24) 登録日 平成28年5月20日 (2016. 5. 20)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C O 7 D 405/10 (2006. 01)</b>	C O 7 D 405/10 C S P
<b>C O 7 D 405/14 (2006. 01)</b>	C O 7 D 405/14
<b>C O 7 D 491/048 (2006. 01)</b>	C O 7 D 491/048
<b>C O 7 D 495/04 (2006. 01)</b>	C O 7 D 495/04 I O 3
<b>H O 1 L 51/50 (2006. 01)</b>	H O 5 B 33/14 B
請求項の数 18 (全 62 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2011-168775 (P2011-168775)	(73) 特許権者	000183646
(22) 出願日	平成23年8月1日 (2011. 8. 1)		出光興産株式会社
(65) 公開番号	特開2013-40105 (P2013-40105A)		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(43) 公開日	平成25年2月28日 (2013. 2. 28)	(74) 代理人	100078732
審査請求日	平成26年5月20日 (2014. 5. 20)		弁理士 大谷 保
(31) 優先権主張番号	特願2011-156833 (P2011-156833)	(72) 発明者	加藤 朋希
(32) 優先日	平成23年7月15日 (2011. 7. 15)		千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	藪ノ内 伸浩
前置審査			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	藤山 高広
			大阪府八尾市弓削町南一丁目43番地
		審査官	三木 寛
			最終頁に続く

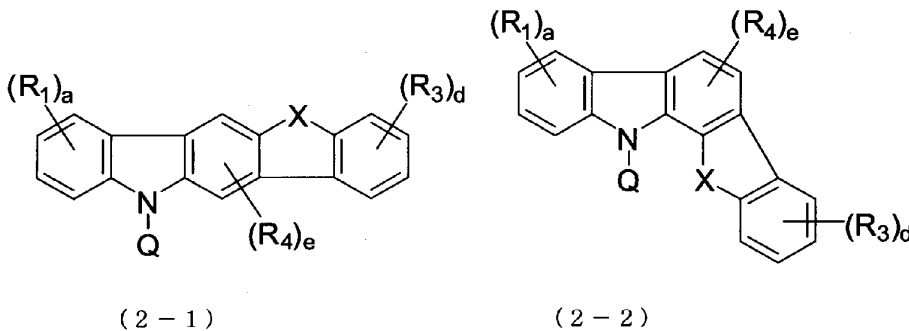
(54) 【発明の名称】 含窒素芳香族複素環誘導体およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(2-1)又は(2-2)で表される含窒素芳香族複素環誘導体。

【化1】



[式(2-1)、及び(2-2)において、

Xは、C R<sub>6</sub> R<sub>7</sub>、S i R<sub>6</sub> R<sub>7</sub>、酸素原子、硫黄原子を表す。

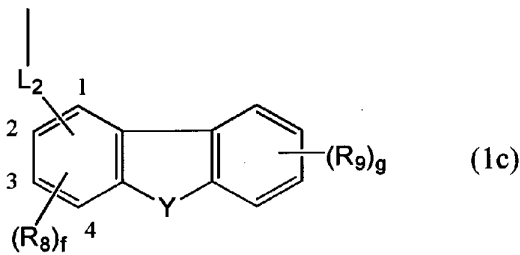
R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub> ~ R<sub>4</sub> 及び R<sub>6</sub> ~ R<sub>7</sub> は、それぞれ独立に、炭素数1 ~ 15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数3 ~ 15のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、環形成炭素数6 ~ 30のアリール基、環形成原子数5 ~ 30のヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはシアノ基を表す。

a 及び d は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。

e は、0 ~ 2 の整数を表す。

Q は下記式 (1c) で表される構造である。]

【化 2】



10

[ 式 (1c) において、

Y は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

L<sub>2</sub> は、単結合、又は下記式 (7a) ~ (7c) のいずれかを表す。但し、L<sub>2</sub> は、式 (1c) で表される構造の 4 位の炭素と結合している。

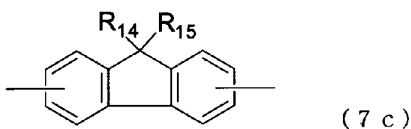
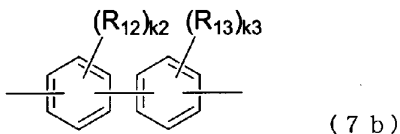
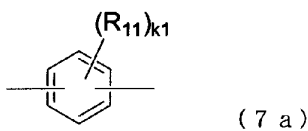
R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、環形成原子数 5 ~ 30 のヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはシアノ基を表す。

20

f は、0 ~ 3 の整数を表す。

g は、0 ~ 4 の整数を表す。]

【化 3】



30

[ 式 (7a) ~ (7c) において、

R<sub>11</sub> ~ R<sub>13</sub> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはシアノ基を表す。

40

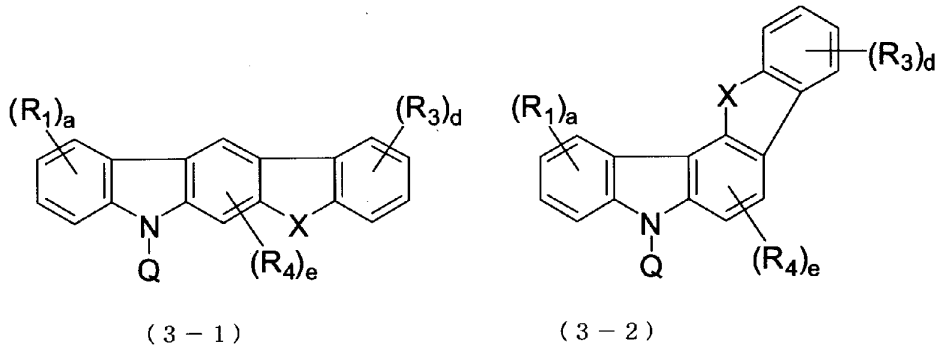
R<sub>14</sub> 及び R<sub>15</sub> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキル基、環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基を表す。

k<sub>1</sub> ~ k<sub>3</sub> は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。]

【請求項 2】

下記式 (3-1) 又は (3-2) で表される含窒素芳香族複素環誘導体。

## 【化4】



10

[ 式 ( 3 - 1 ) 、 及び ( 3 - 2 ) において、

X は、 $CR_6R_7$ 、 $SiR_6R_7$ 、酸素原子、硫黄原子を表す。

$R_1$ 、 $R_3 \sim R_4$  及び  $R_6 \sim R_7$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、環形成原子数 5 ~ 30 のヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはシアノ基を表す。

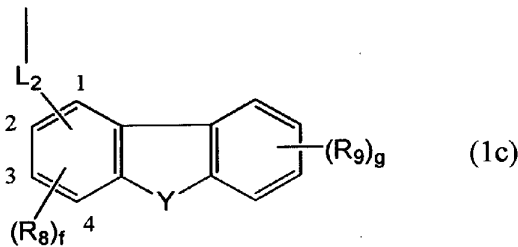
a 及び d は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。

e は、0 ~ 2 の整数を表す。

Q は下記式 ( 1 c ) で表される構造である。]

20

## 【化5】



[ 式 ( 1 c ) において、

Y は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

$L_2$  は、単結合、又は下記式 ( 7 a ) ~ ( 7 c ) のいずれかを表す。但し、 $L_2$  は、式 ( 1 c ) で表される構造の 4 位の炭素と結合している。

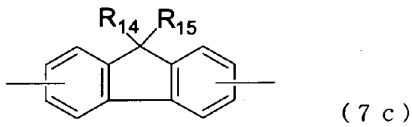
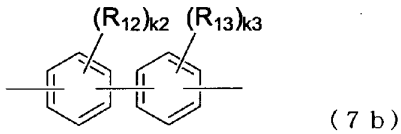
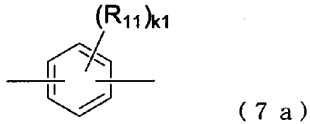
$R_8$  及び  $R_9$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、環形成原子数 5 ~ 30 のヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはシアノ基を表す。

f は、0 ~ 3 の整数を表す。

g は、0 ~ 4 の整数を表す。]

30

## 【化6】



10

【式(7a)~(7c)において、

$R_{11} \sim R_{13}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数3~15のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、環形成炭素数6~20のアリール基、環形成原子数5~20のヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはシアノ基を表す。

$R_{14}$ 及び $R_{15}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数3~15のシクロアルキル基、環形成炭素数6~20のアリール基、環形成原子数5~20のヘテロアリール基を表す。

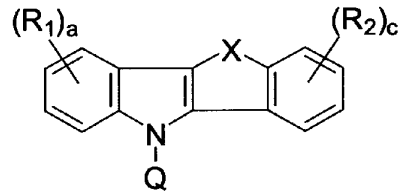
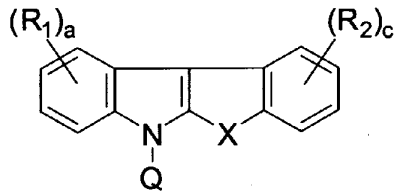
20

$k1 \sim k3$ は、それぞれ独立に、0~4の整数を表す。]

## 【請求項3】

下記式(5-1)又は(5-2)で表される含窒素芳香族複素環誘導体。

## 【化7】



30

【式(5-1)、及び(5-2)において、

Xは、 $NR_5$ 、 $CR_6R_7$ 、 $SiR_6R_7$ 、酸素原子、硫黄原子を表す。

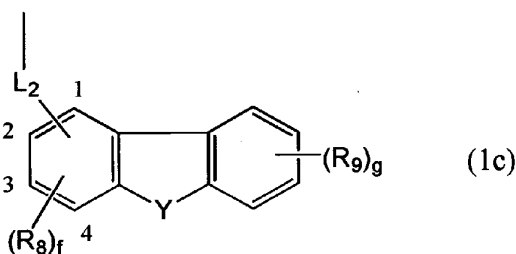
$R_1 \sim R_2$ 及び $R_5 \sim R_7$ は、それぞれ独立に、炭素数1~15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数3~15のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、環形成炭素数6~30のアリール基、環形成原子数5~30のヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはシアノ基を表す。

a及びcは、それぞれ独立に、0~4の整数を表す。

40

Qは下記式(1c)で表される構造である。]

## 【化8】



50

[ 式 ( 1 c ) において、

Y は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

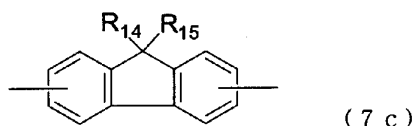
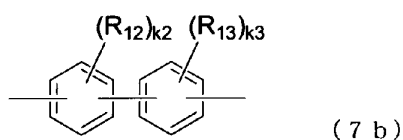
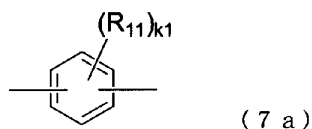
L<sub>2</sub> は、単結合、又は下記式 ( 7 a ) ~ ( 7 c ) のいずれかを表す。但し、L<sub>2</sub> は、式 ( 1 c ) で表される構造の 4 位の炭素と結合している。

R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、環形成原子数 5 ~ 30 のヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはシアノ基を表す。

f は、0 ~ 3 の整数を表す。

g は、0 を表す。]

【化 9】



[ 式 ( 7 a ) ~ ( 7 c ) において、

R<sub>11</sub> ~ R<sub>13</sub> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはシアノ基を表す。

R<sub>14</sub> 及び R<sub>15</sub> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキル基、環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基を表す。

k<sub>1</sub> ~ k<sub>3</sub> は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。]

【請求項 4】

前記 L<sub>2</sub> が単結合で表される請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体。

【請求項 5】

前記 X が、前記 N R<sub>5</sub> を表す請求項 3 ~ 4 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体。

【請求項 6】

前記 X が、酸素原子を表す請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体。

【請求項 7】

前記 X が、硫黄原子を表す請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体。

【請求項 8】

前記 X が、前記 C R<sub>6</sub> R<sub>7</sub> を表す請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体。

【請求項 9】

前記 X が、前記 S i R<sub>6</sub> R<sub>7</sub> を表す請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体。

10

20

30

40

50

## 【請求項 10】

前記 Y が、酸素原子を表す請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体。

## 【請求項 11】

前記 Y が、硫黄原子を表す請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体。

## 【請求項 12】

有機エレクトロルミネッセンス素子用材料である請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体。

## 【請求項 13】

有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送材料である請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体。

## 【請求項 14】

陽極と陰極との間に発光層を含む複数の有機薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体を含有する有機薄膜層を少なくとも 1 層以上有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 15】

前記有機薄膜層として少なくとも正孔輸送層を有し、前記含窒素芳香族複素環誘導体が該正孔輸送層に含有されている、請求項 14 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 16】

前記発光層が、さらにりん光発光性材料を含有する請求項 14 又は 15 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

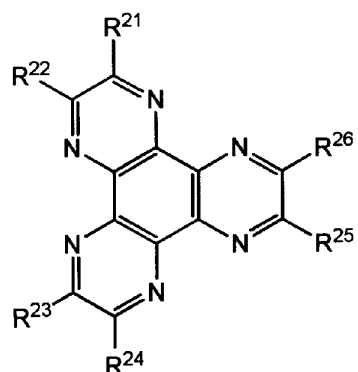
## 【請求項 17】

前記りん光発光性材料がイリジウム (Ir)、オスmium (Os) 又は白金 (Pt) 金属のオルトメタル化錯体である請求項 16 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 18】

前記正孔輸送層に、下記式 (A) で表される化合物を含有する層が接合されている請求項 15 ~ 17 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【化 10】



(A)

(上記式 (A) 中、R<sup>21</sup> ~ R<sup>26</sup> は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ独立にシアノ基、-CONH<sub>2</sub>、カルボキシル基、又は -COOR<sup>27</sup> (R<sup>27</sup> は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基) を表す。ただし、R<sup>21</sup> 及び R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup> 及び R<sup>24</sup>、及び R<sup>25</sup> 及び R<sup>26</sup> の 1 又は 2 以上の対が一緒になって -CO-O-CO- で示される基を表してもよい。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、含窒素芳香族複素環誘導体および有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と呼ぶこともある）に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に有機EL素子は、発光層及び該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。両電極間に電圧が印加されると、陰極側から電子、陽極側から正孔が発光層に注入され、注入された電子と正孔が発光層において再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する。

10

【0003】

また、有機EL素子の発光層に燐光性有機材料を利用する、燐光型有機EL素子が提案されている。この燐光型有機EL素子は、燐光性有機材料の一重項励起状態と三重項励起状態とを利用することにより、高い発光効率が達成される。有機EL素子内で電子と正孔とが再結合する際には、スピン多重度の違いから一重項励起子と三重項励起子とが1：3の割合で生成すると考えられているので、燐光性の発光材料を用いれば、蛍光性発光材料のみを使用した素子の3～4倍の発光効率の達成が考えられる。

【0004】

初期の有機EL素子は、駆動電圧が高く、発光効率及び耐久性が不十分であり、これら問題に対して様々な技術的改良がなされてきた。

20

【0005】

有機EL素子の発光効率の向上及び長寿命化はディスプレイの消費電力の低下、耐久性の向上につながる重要な課題であり、さらなる改良が求められている。併せて、燐光性の発光材料を用いた有機EL素子の発光効率や素子寿命を向上させるために様々な検討がなされている。

【0006】

このような有機EL材料として、従来から、高い三重項エネルギーを示すカルバゾール誘導体は、特に燐光ホスト材料として用いられていた。一方、カルバゾール誘導体は、イオン化ポテンシャル（Ip）を浅くし、注入性を向上させる性質を有することから、燐光ホストに隣接する正孔輸送材料として用いることが検討されてきた。

30

このようなカルバゾール誘導体の分子構造を更に変更したものとして、特許文献1はインデノインドール骨格を有する誘導体を開示している。また、特許文献2は、インドロカルバゾール骨格を有する誘導体を開示している。さらに、特許文献3は、インドロカルバゾール骨格を有する誘導体を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2010-40829号公報

【特許文献2】WO2010/114267

【特許文献3】WO2011/049063

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、本発明者らが検討したところ、カルバゾール誘導体は電子輸送性が相対的に高いため、輸送機能の調整が十分でなく、再結合領域が正孔輸送層側に偏る結果、効率や寿命において課題があることを見出した。

本発明は、前記の課題を解決するためになされたものであって、発光効率が高く、長寿命である有機EL素子を実現する有機EL材料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】

【0009】

50

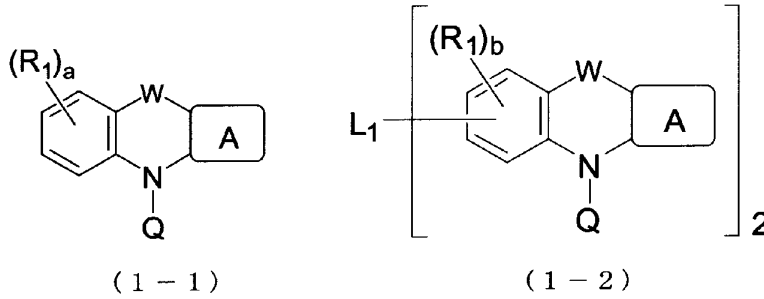
本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ヘテロ原子を有してもよいインデノインドール骨格やインデノカルバゾール骨格の窒素原子と、ヘテロ原子を有してもよいフルオレン骨格のベンゼン環上の環形成炭素とが結合している含窒素芳香族複素環誘導体により、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0010】

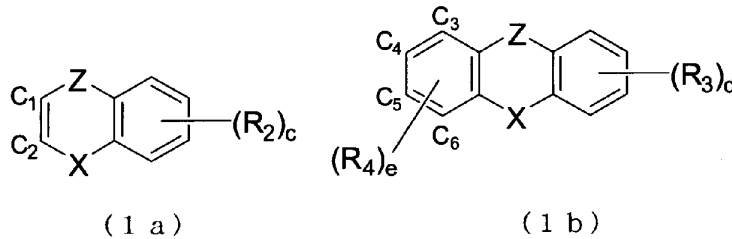
すなわち、本発明は、

1. 下記式(1-1)又は(1-2)で表される含窒素芳香族複素環誘導体、

【化1】



10



20

[式(1-1)、及び(1-2)において、

環Aは、上記式(1a)又は(1b)で表され、環形成炭素C<sub>1</sub>とC<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>とC<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>とC<sub>5</sub>、又はC<sub>5</sub>とC<sub>6</sub>を隣接環と共有する。

Xは、NR<sub>5</sub>、CR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>、SiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>、酸素原子、硫黄原子を表す。

W及びZは、それぞれ独立に、単結合、CR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>、SiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>、酸素原子、硫黄原子を表す。

30

L<sub>1</sub>は、単結合、環形成炭素数6~30のアリーレン基、環形成原子数5~30のヘテロアリーレン基を表す。

R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1~15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数3~15のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、環形成炭素数6~30のアリール基、環形成原子数5~30のヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはシアノ基を表すか、又は、2つのR<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>同士が互いに結合して環を形成する飽和もしくは不飽和の2価の基を表す。

a、c及びdは、それぞれ独立に、0~4の整数を表す。

bは、0~3の整数を表す。

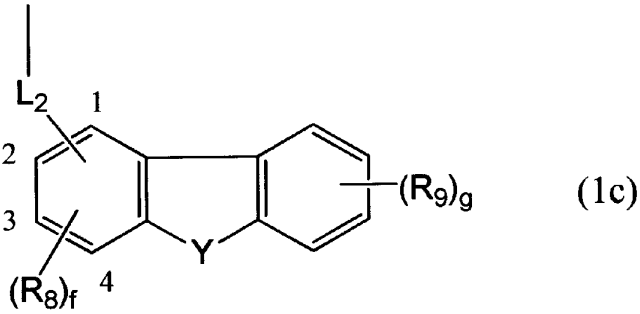
eは、0~2の整数を表す。

40

Qは下記式(1c)で表される構造である。]



## 【化2】



10

[式(1c)において、

Yは、酸素原子又は硫黄原子を表す。

L<sub>2</sub>は、単結合、環形成炭素数6~30のアリーレン基又は環形成原子数5~30のヘテロアリーレン基を表す。但し、L<sub>2</sub>が式(1c)で表される構造の2位の炭素と結合している場合、L<sub>2</sub>は、環形成炭素数6~30のアリーレン基又は環形成原子数5~30のヘテロアリーレン基を表す。

R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1~15の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数3~15のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、環形成炭素数6~30のアリール基、環形成原子数5~30のヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはシアノ基を表すか、又は、隣接した2つのR<sub>8</sub>~R<sub>9</sub>同士が互いに結合して環を形成する飽和もしくは不飽和の2価の基を表す。

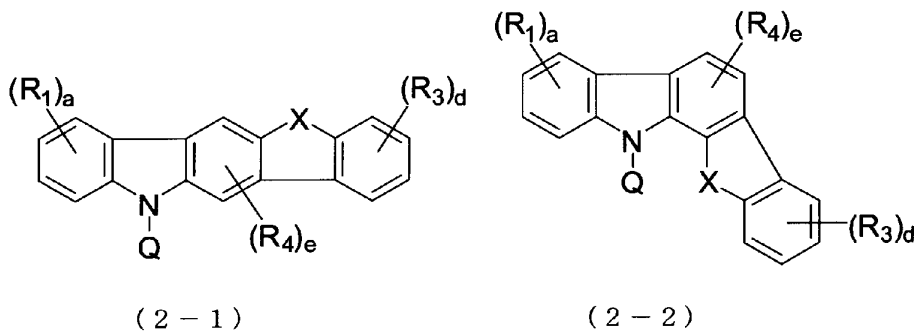
20

fは、0~3の整数を表す。

gは、0~4の整数を表す。]

2. 前記式(1-1)及び式(1-2)におけるWが単結合を表し、かつ、前記式(1a)及び(1b)におけるZが単結合を表す上記1に記載の含窒素芳香族複素環誘導体、
3. 下記式(2-1)又は(2-2)で表される上記2に記載の含窒素芳香族複素環誘導体、

## 【化3】



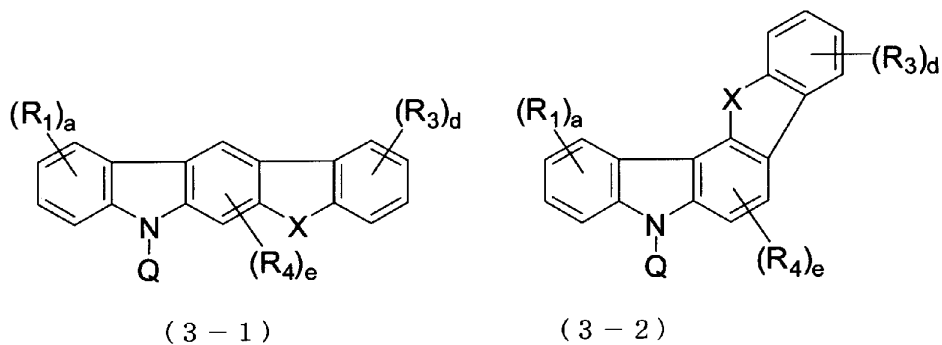
30

[式(2-1)及び(2-2)において、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、a、d、e、X及びQは、前記と同義である。]

40

4. 下記式(3-1)又は(3-2)で表される上記2に記載の含窒素芳香族複素環誘導体、

## 【化4】

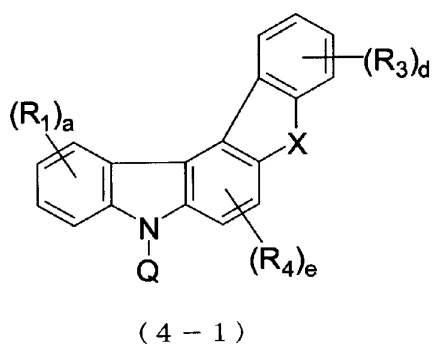


10

[式(3-1)及び(3-2)において、 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $a$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $X$ 及び $Q$ は、前記と同義である。]

5. 下記式(4-1)で表される請求項2に記載の含窒素芳香族複素環誘導体、

## 【化5】

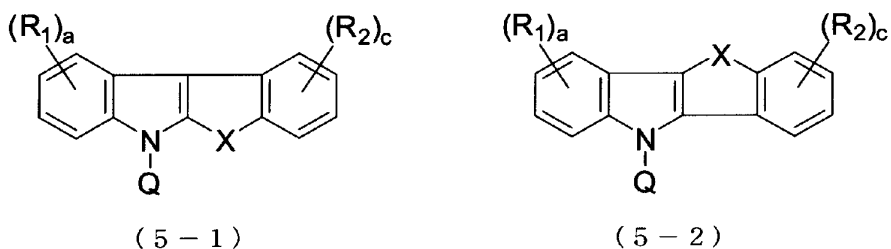


20

[式(4-1)において、 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $a$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $X$ 及び $Q$ は、前記と同義である。]

6. 下記式(5-1)又は(5-2)で表される上記2に記載の含窒素芳香族複素環誘導体、

## 【化6】



30

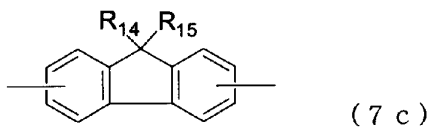
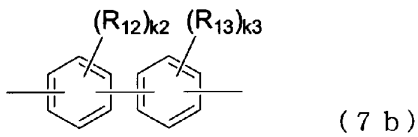
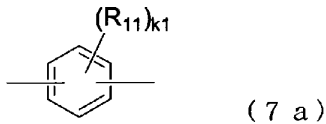
[式(5-1)及び(5-2)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $a$ 、 $c$ 、 $X$ 及び $Q$ は、前記と同義である。]

40

7. 前記 $L_2$ が単結合で表される上記1~6のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体、

8. 前記 $L_2$ が下記式(7a)~(7c)のいずれかで表される上記1~6のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体、

## 【化 7】



[ 式 ( 7 a ) ~ ( 7 c ) において、

$R_{11} \sim R_{13}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはシアノ基を表すか、又は、隣接した 2 つの  $R_{11} \sim R_{13}$  同士が互いに結合して環を形成する飽和もしくは不飽和の 2 価の基を表す。

$R_{14}$  及び  $R_{15}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキル基、環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基を表す。

$k_1 \sim k_3$  は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。]

9 . 前記 X が、前記  $NR_5$  を表す上記 1 ~ 8 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体、

10 . 前記 X が、酸素原子を表す上記 1 ~ 8 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体、

11 . 前記 X が、硫黄原子を表す上記 1 ~ 8 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体、

12 . 前記 X が、前記  $CR_6R_7$  を表す上記 1 ~ 8 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体、

13 . 前記 X が、前記  $SiR_6R_7$  を表す上記 1 ~ 8 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体、

14 . 前記 Y が、酸素原子を表す上記 1 ~ 13 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体、

15 . 前記 Y が、硫黄原子を表す上記 1 ~ 13 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体、

16 . 前記 ( 1 c ) において、前記  $L_2$  が、式 ( 1 c ) で表される構造の 4 位の炭素と結合している上記 1 ~ 15 のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体、

17 . 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料である上記 1 ~ 16 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体、

18 . 有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送材料である上記 1 ~ 16 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体、

19 . 陽極と陰極との間に発光層を含む複数の有機薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、上記 1 ~ 16 のいずれかに記載の含窒素芳香族複素環誘導体を含む有機薄膜層を少なくとも 1 層以上有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子、

20 . 前記有機薄膜層として少なくとも正孔輸送層を有し、前記含窒素芳香族複素環誘導体が該正孔輸送層に含有されている、上記 19 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

10

20

30

40

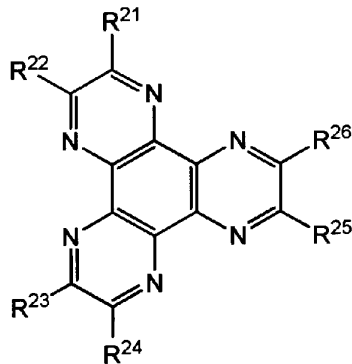
50

21. 前記発光層が、さらにりん光発光性材料を含有する上記19又は20に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

22. 前記りん光発光性材料がイリジウム(Ir)、オスミウム(Os)又は白金(Pt)金属のオルトメタル化錯体である上記21に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

23. 前記正孔輸送層に、下記式(A)で表される化合物を含有する層が接合されている上記20~22のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

【化8】



(A)

10

(上記式(A)中、R<sup>21</sup>~R<sup>26</sup>は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ独立にシアノ基、-CONH<sub>2</sub>、カルボキシル基、又は-COOR<sup>27</sup>(R<sup>27</sup>は炭素数1~20のアルキル基又は炭素数3~20のシクロアルキル基)を表す。ただし、R<sup>21</sup>及びR<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>及びR<sup>24</sup>、及びR<sup>25</sup>及びR<sup>26</sup>の1又は2以上の対が一緒になって-CO-O-CO-で示される基を表してもよい。)

20

を提供するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、発光効率が高く、長寿命である有機EL素子及びそれを実現する有機EL材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0012】

【図1】図1は本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本明細書において、「置換もしくは無置換の炭素数a~bのX基」という表現における「炭素数a~b」は、X基が無置換である場合の炭素数を表すものであり、X基が置換されている場合の置換基の炭素数は含めない。

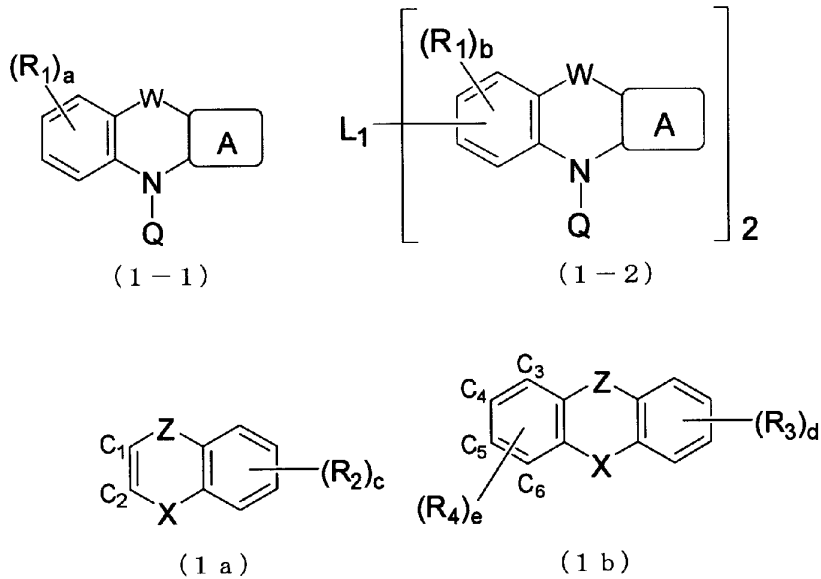
【0014】

(含窒素芳香族複素環誘導体)

本発明の含窒素芳香族複素環誘導体は、下記式(1-1)又は(1-2)で表される。

40

## 【化9】



10

## 【0015】

[式(1-1)、及び(1-2)において、

環Aは、環形成炭素 $C_1$ と $C_2$ 、 $C_3$ と $C_4$ 、 $C_4$ と $C_5$ 、又は $C_5$ と $C_6$ を隣接環と共有する  
上記式(1a)又は(1b)で表される構造である。

20

Xは、 $NR_5$ 、 $CR_6R_7$ 、 $SiR_6R_7$ 、酸素原子、硫黄原子を表す。

W及びZは、それぞれ独立に、単結合、 $CR_6R_7$ 、 $SiR_6R_7$ 、酸素原子、硫黄原子を表す。

$L_1$ は、単結合、環形成炭素数6~30(好ましくは6~18)のアリーレン基、環形成原子数5~30(好ましくは5~18)のヘテロアリーレン基を表す。

$R_1 \sim R_7$ は、それぞれ独立に、炭素数1~15(好ましくは1~5)の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数3~15(好ましくは5~12)のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、環形成炭素数6~30(好ましくは6~18)のアリール基、環形成原子数5~30(好ましくは5~18)のヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはシアノ基を表すか、又は、2つの $R_1 \sim R_7$ 同士が互いに結合して環を形成する飽和もしくは不飽和の2価の基を表す。

30

a、c及びdは、それぞれ独立に、0~4(好ましくは0~2)の整数を表す。

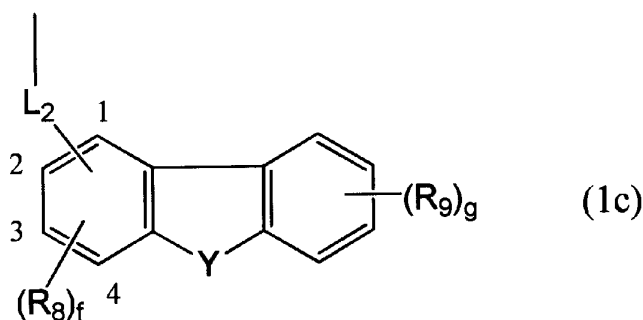
bは、0~3(好ましくは0~2)の整数を表す。

eは、0~2(好ましくは0又は1)の整数を表す。

Qは下記式(1c)で表される構造である。]

## 【0016】

## 【化10】



40

## 【0017】

[式(1c)において、

Yは、酸素原子又は硫黄原子を表す。

50

$L_2$  は、単結合、環形成炭素数 6 ~ 30 (好ましくは 6 ~ 18) のアリーレン基又は環形成原子数 5 ~ 30 (好ましくは 5 ~ 18) のヘテロアリーレン基を表す。但し、 $L_2$  が式 (1c) で表される構造の 2 位の炭素と結合している場合、 $L_2$  は、環形成炭素数 6 ~ 30 (好ましくは 6 ~ 18) のアリーレン基又は環形成原子数 5 ~ 30 (好ましくは 5 ~ 18) のヘテロアリーレン基を表す。

$R_8$  及び  $R_9$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 (好ましくは 1 ~ 5) の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 15 (好ましくは 5 ~ 12) のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、環形成炭素数 6 ~ 30 (好ましくは 6 ~ 18) のアリール基、環形成原子数 5 ~ 30 (好ましくは 5 ~ 18) のヘテロアリール基、ハロゲン原子若しくはシアノ基を表すか、又は、隣接した 2 つの  $R_8$  ~  $R_9$  同士が互いに結合して環を形成する飽和もしくは不飽和の 2 価の基を表す。

$f$  は、0 ~ 3 (好ましくは 0 ~ 2) の整数を表す。

$g$  は、0 ~ 4 (好ましくは 0 ~ 2) の整数を表す。]

#### 【0018】

前記  $L_1$  及び  $L_2$  が表すアリーレン基の例としては、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、ピフェニル、ターフェニル (異性体を含む)、クォーターフェニル (異性体を含む)、フルオランテン、トリフェニレン、9, 9 - ジメチルフルオレン、ベンゾ [c] フェナントレン、ベンゾ [a] トリフェニレン、ナフト [1, 2 - c] フェナントレン、ナフト [1, 2 - a] トリフェニレン、ジベンゾ [a, c] トリフェニレン、及びベンゾ [b] フルオランテンから選ばれる芳香族化合物の 2 価の残基が挙げられ、好ましくは、1, 4 - フェニレン基、1, 3 - フェニレン基、ナフタレン - 2, 6 - ジイル基、ナフタレン - 2, 7 - ジイル基、9, 9 - ジメチルフルオレン - 2, 7 - ジイル基である。

#### 【0019】

前記  $R_1$  ~  $R_9$  が表すアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 $n$  - プロピル基、イソプロピル基、 $n$  - ブチル基、 $s$  - ブチル基、イソブチル基、 $t$  - ブチル基、 $n$  - ペンチル基、 $n$  - ヘキシル基、 $n$  - ヘプチル基、 $n$  - オクチル基、 $n$  - ノニル基、 $n$  - デシル基、 $n$  - ウンデシル基、 $n$  - ドデシル基、 $n$  - トリデシル基、 $n$  - テトラデシル基、 $n$  - ペンタデシル基、 $n$  - ヘキサデシル基、 $n$  - ヘプタデシル基、 $n$  - オクタデシル基、ネオペンチル基、1 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、1 - ペンチルヘキシル基、1 - ブチルペンチル基、1 - ヘプチルオクチル基、3 - メチルペンチル基等が挙げられ、好ましくは、メチル基、 $t$  - ブチル基、エチル基、 $n$  - プロピル基、イソプロピル基である。

#### 【0020】

前記  $R_1$  ~  $R_9$  が表すシクロアルキル基の例としては、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、シクロオクチル基などが挙げられ、好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基である。

#### 【0021】

前記  $R_1$  ~  $R_9$  が表す置換シリル基の例としては、 $-SiH_2R$ 、 $-SiHR_2$ 、又は  $-SiR_3$  (ただし  $R$  は前記のアルキル基であり、2 又は 3 個の  $R$  は同一でも異なってもよい) で表される基が挙げられ、好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、 $t$  - ブチルジメチルシリル基である。

#### 【0022】

前記  $R_1$  ~  $R_9$  が表すアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ピフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、9, 9 - ジメチルフルオレニル基、ベンゾ [c] フェナントレニル基、ベンゾ [a] トリフェニレニル基、ナフト [1, 2 - c] フェナントレニル基、ナフト [1, 2 - a] トリフェニレニル基、ジベンゾ [a, c] トリフェニレニル基、ベンゾ [b] フルオランテニル基などが挙げられ、好ましくは、フェニル基、4 - ピフェニル基、3 - ピフェニル基、5' -  $m$  - ターフェニル基、1 - ナフチル基、9, 9 - ジメチルフル

10

20

30

40

50

オレン - 2 - イル基、2 - ナフチル基、9 - フェナントレニル基である。

【 0 0 2 3 】

前記  $R_1 \sim R_9$  が表すヘテロアリアル基としては、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を含むものが好ましく、その具体例としては、ピロリル基、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピラゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、インドリル基、イソインドリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリジニル基、キノリジニル基、キノリル基、イソキノリル基、シンノリル基、フタラジニル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基、ベンズイソキサゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、カルバゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、及びキサンテニル基が挙げられ、好ましくはフリル基、チエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基である。

10

【 0 0 2 4 】

隣接する  $R_1 \sim R_9$  同士が互いに結合して形成する2価の基としてはブタン - 1, 4 - ジイル基、1, 3 - ブタジエン - 1, 4 - ジイル基などが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

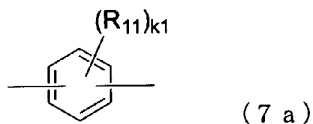
前記 W 及び Z としては、単結合が好ましい。

前記  $L_2$  としては、単結合又は下記式 (7 a) ~ (7 c) のいずれかで表されるものが好ましい。

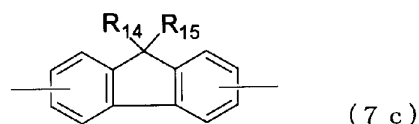
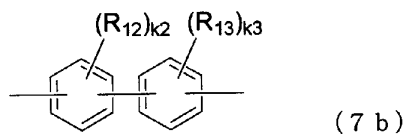
20

【 0 0 2 6 】

【 化 1 1 】



30



【 0 0 2 7 】

[ 式 (7 a) ~ (7 c) において、

$R_{11} \sim R_{13}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、環形成炭素数 6 ~ 20 のアリアル基、環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリアル基、ハロゲン原子若しくはシアノ基を表すか、又は、隣接した2つの  $R_{11} \sim R_{13}$  同士が互いに結合して環を形成する飽和もしくは不飽和の2価の基を表す。

40

$R_{14}$  及び  $R_{15}$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキル基、環形成炭素数 6 ~ 20 のアリアル基、環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリアル基を表す。

$k_1 \sim k_3$  は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表す。 ]

50

## 【0028】

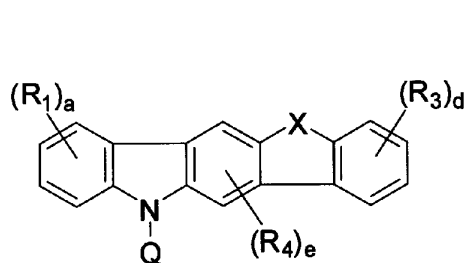
また、前記式(1c)においては、前記L<sub>2</sub>が、式(1c)で表される構造の4位の炭素と結合していることが好ましい。尚、当該4位の炭素は式(1c)中に図示されている。

## 【0029】

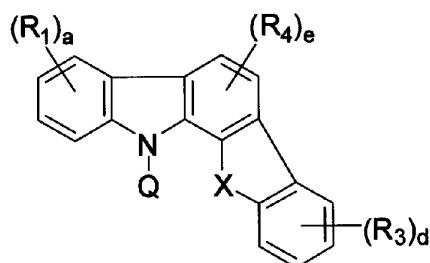
本発明に係る含窒素芳香族複素環誘導体は、下記式(2-1)、(2-2)、(3-1)、(3-2)、(4-1)、(5-1)及び(5-2)のいずれかで表されるものが好ましく、特に好ましいのは、(2-1)、(2-2)、(3-2)及び(5-2)のいずれかで表されるものである。

## 【0030】

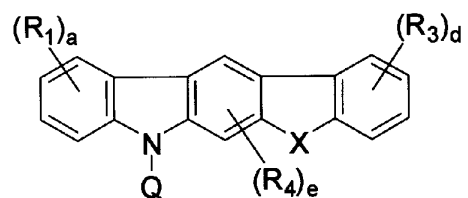
## 【化12】



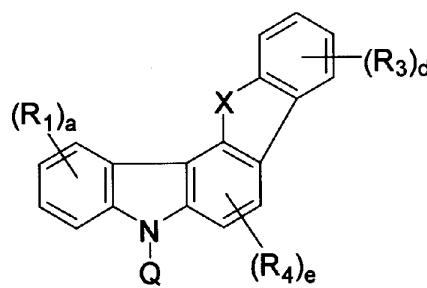
(2-1)



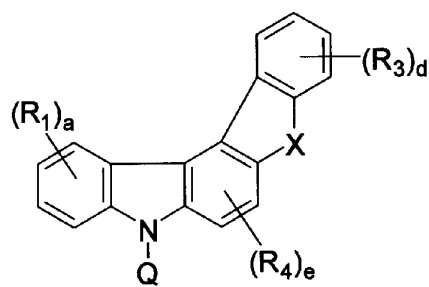
(2-2)



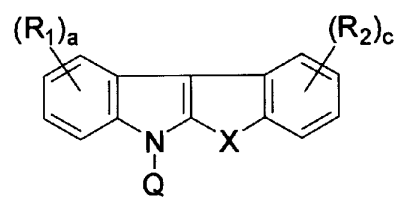
(3-1)



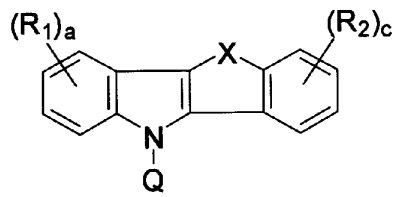
(3-2)



(4-1)



(5-1)



(5-2)

式(2-1)、(2-2)、(3-1)、(3-2)、(4-1)、(5-1)及び(5-2)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、a、b、c、d、e、X及びQは、前記と同義

10

20

30

40

50



である。

【 0 0 3 1 】

上記及び後述する「置換もしくは無置換」という場合の任意の置換基としてはフッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 2 0 (好ましくは 1 ~ 5) のアルキル基、炭素数 3 ~ 2 0 (好ましくは 5 ~ 1 2) のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0 (好ましくは 1 ~ 5) のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 2 0 (好ましくは 1 ~ 5) のハロアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0 (好ましくは 1 ~ 5) のハロアルコキシ基、炭素数 1 ~ 1 0 (好ましくは 1 ~ 5) のアルキルシリル基、環形成炭素数 6 ~ 3 0 (好ましくは 6 ~ 1 8) のアリール基、環形成炭素数 6 ~ 3 0 (好ましくは 6 ~ 1 8) のアリールオキシ基、炭素数 6 ~ 3 0 (好ましくは 6 ~ 1 8) のアリールシリル基、炭素数 7 ~ 3 0 (好ましくは 7 ~ 2 0) のアラルキル基、及び環形成原子数 5 ~ 3 0 の (好ましくは 5 ~ 1 8) ヘテロアリール基が挙げられる。

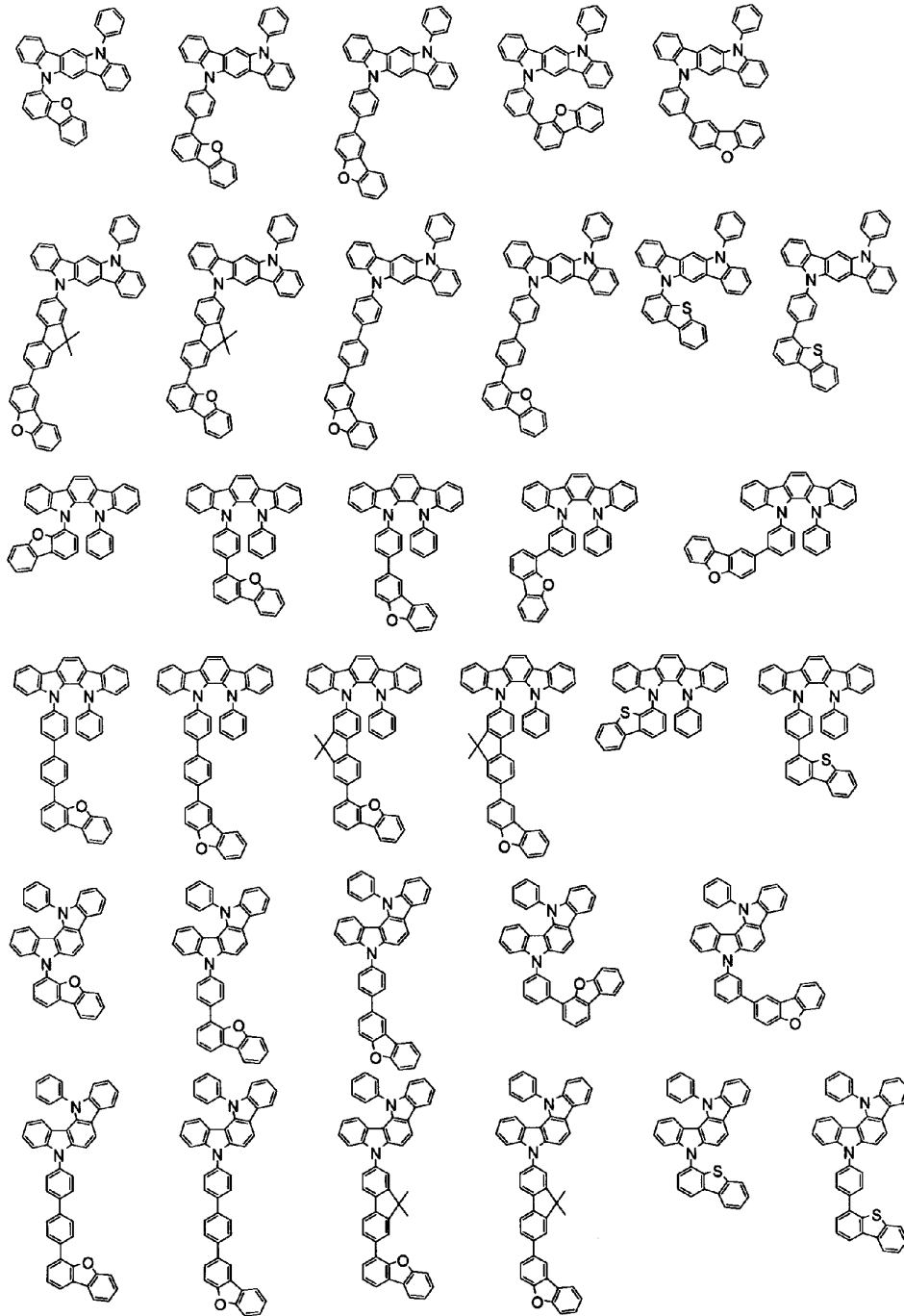
10

【 0 0 3 2 】

以下に含窒素芳香族複素環誘導体の具体例を記載するが、本発明の化合物は下記化合物に限定されない。

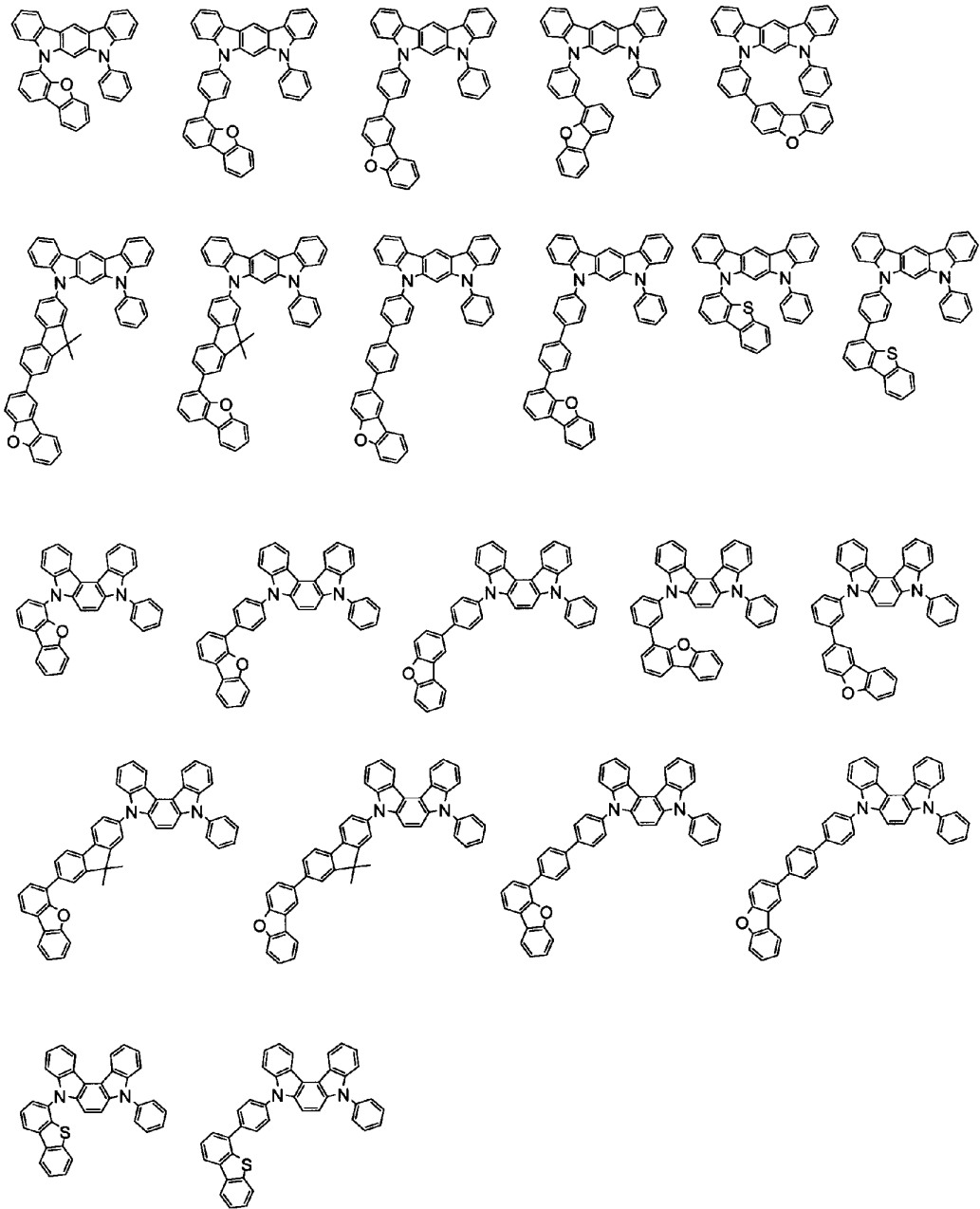
【 0 0 3 3 】

【化 1 3】



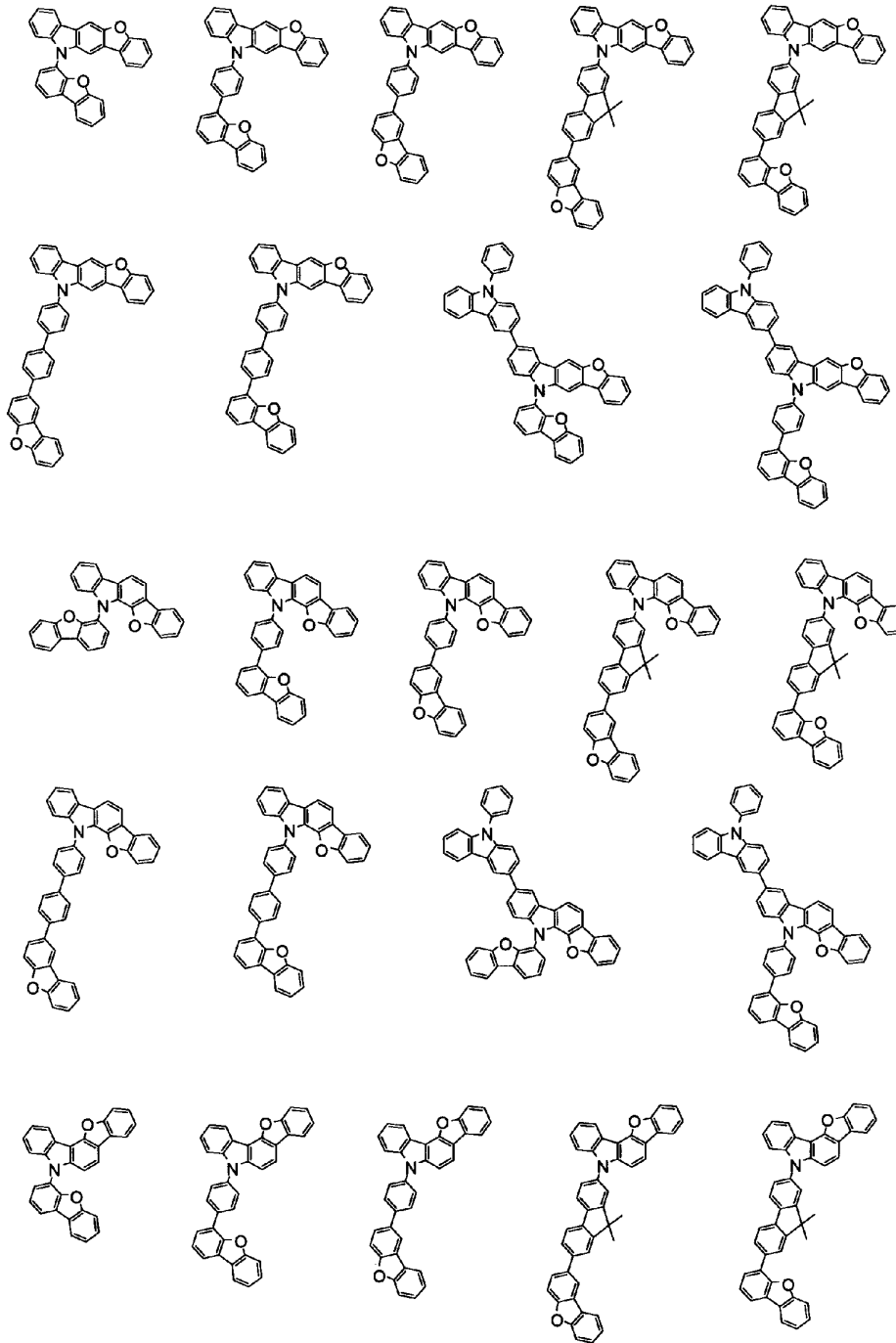
【 0 0 3 4】

【化 1 4】



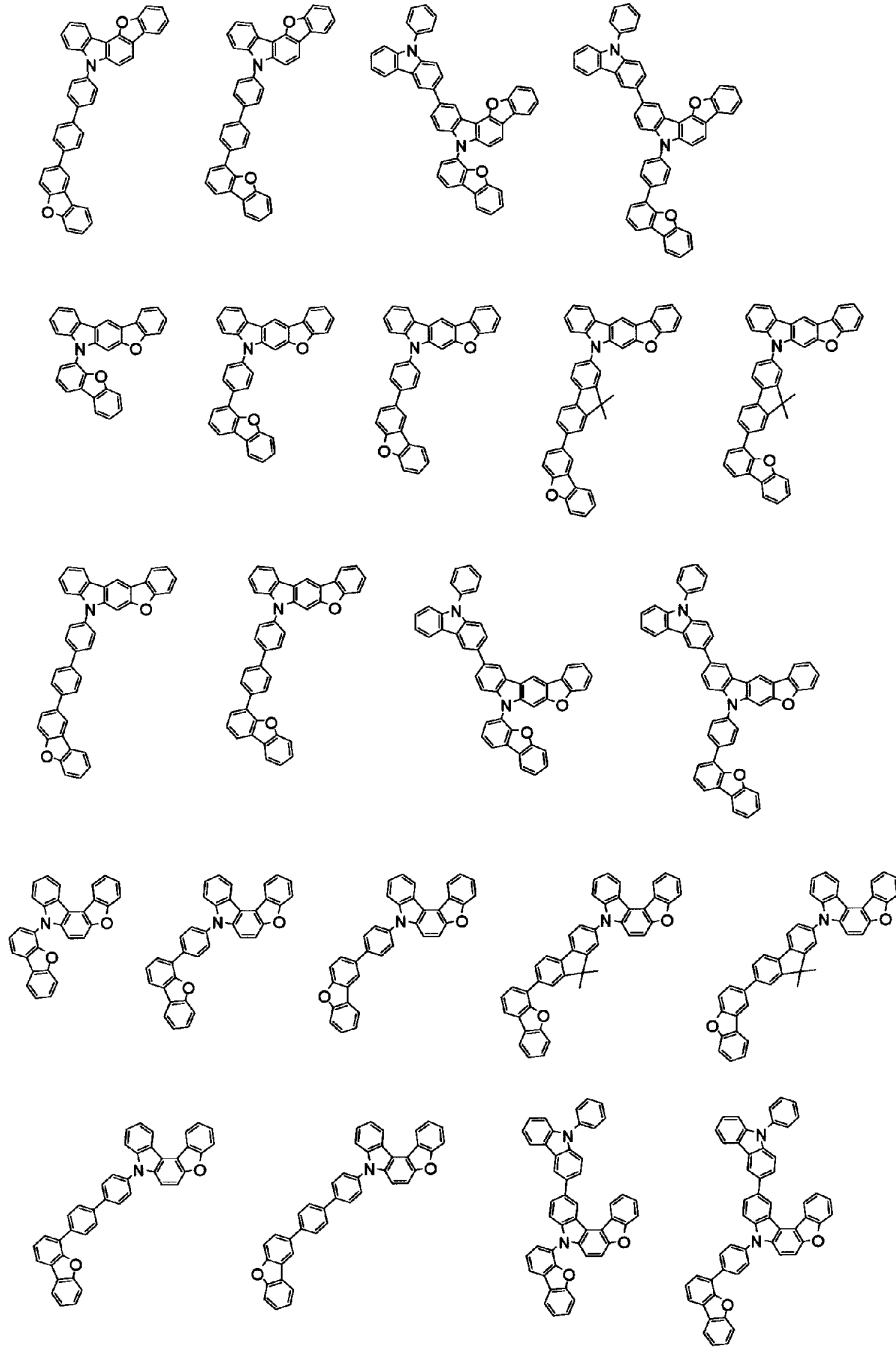
【 0 0 3 5 】

【化 1 5】



【 0 0 3 6 】

【化 1 6】



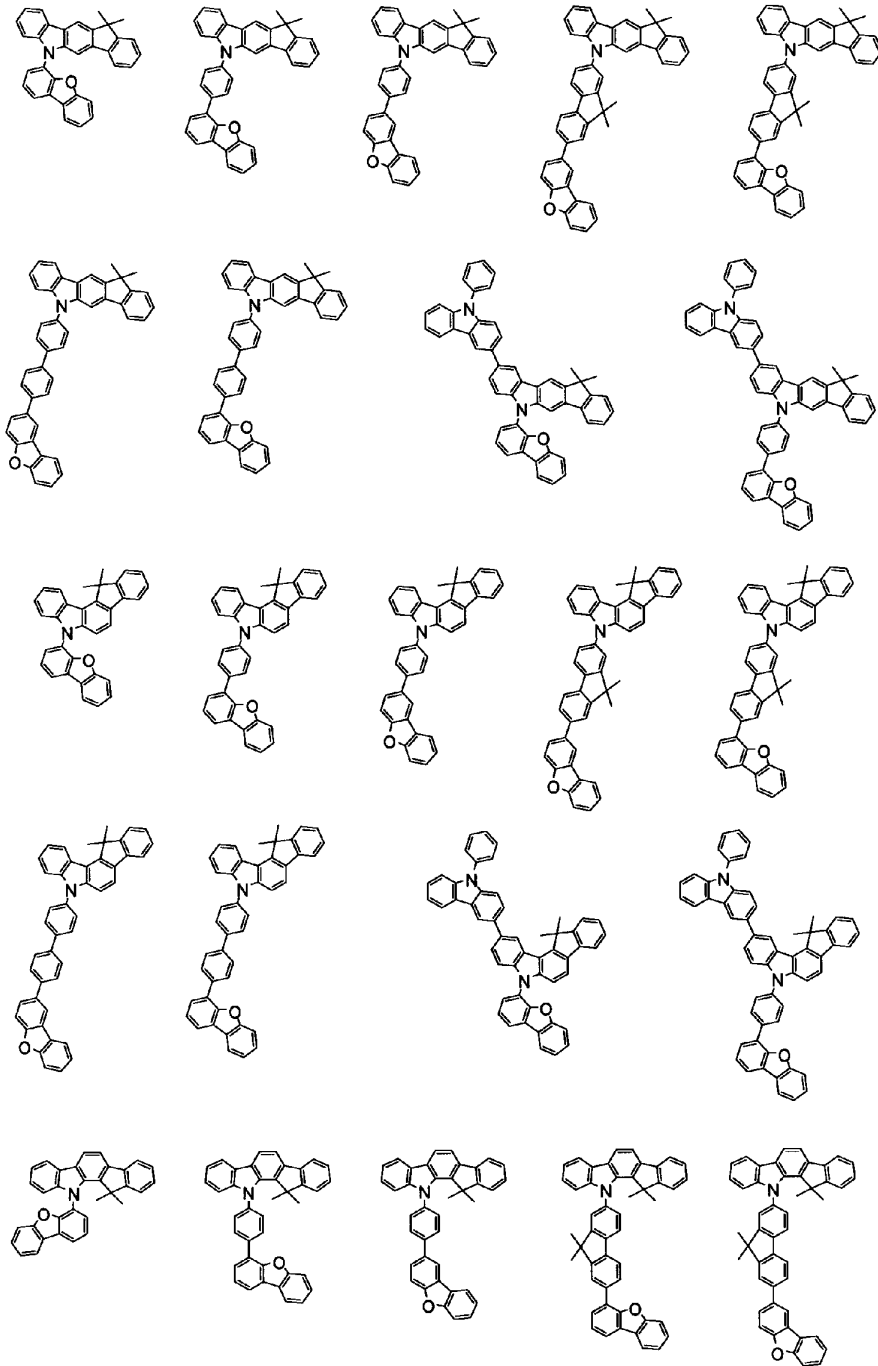
10

20

30

【 0 0 3 7 】

【化 1 7】



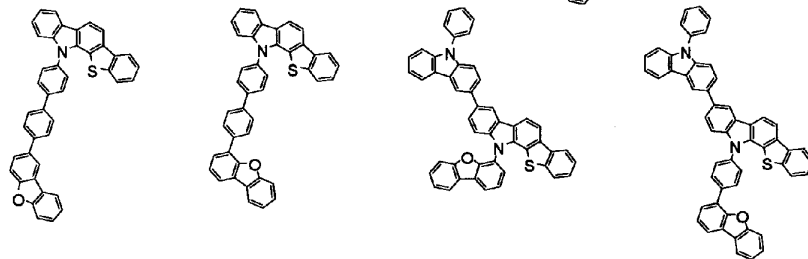
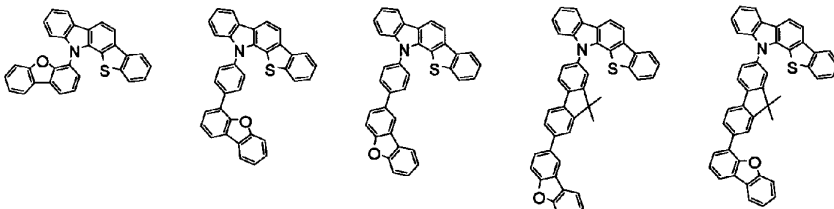
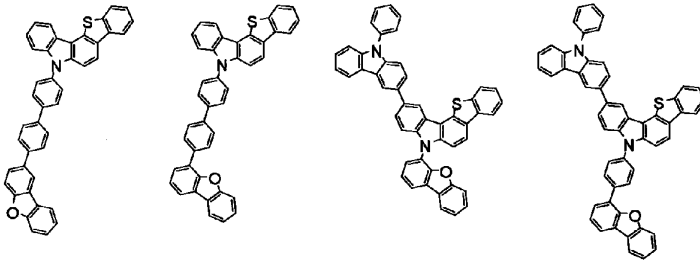
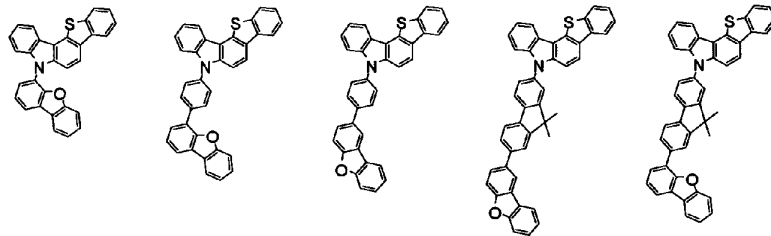
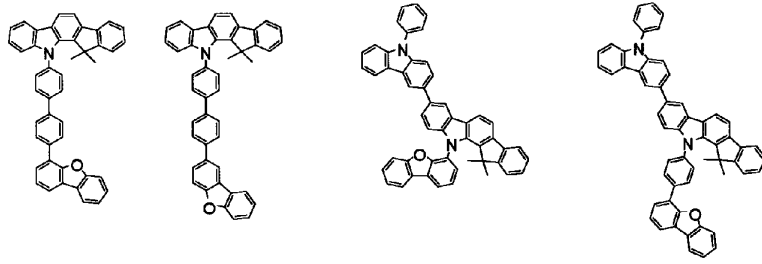
10

20

30

【 0 0 3 8 】

【化 1 8】



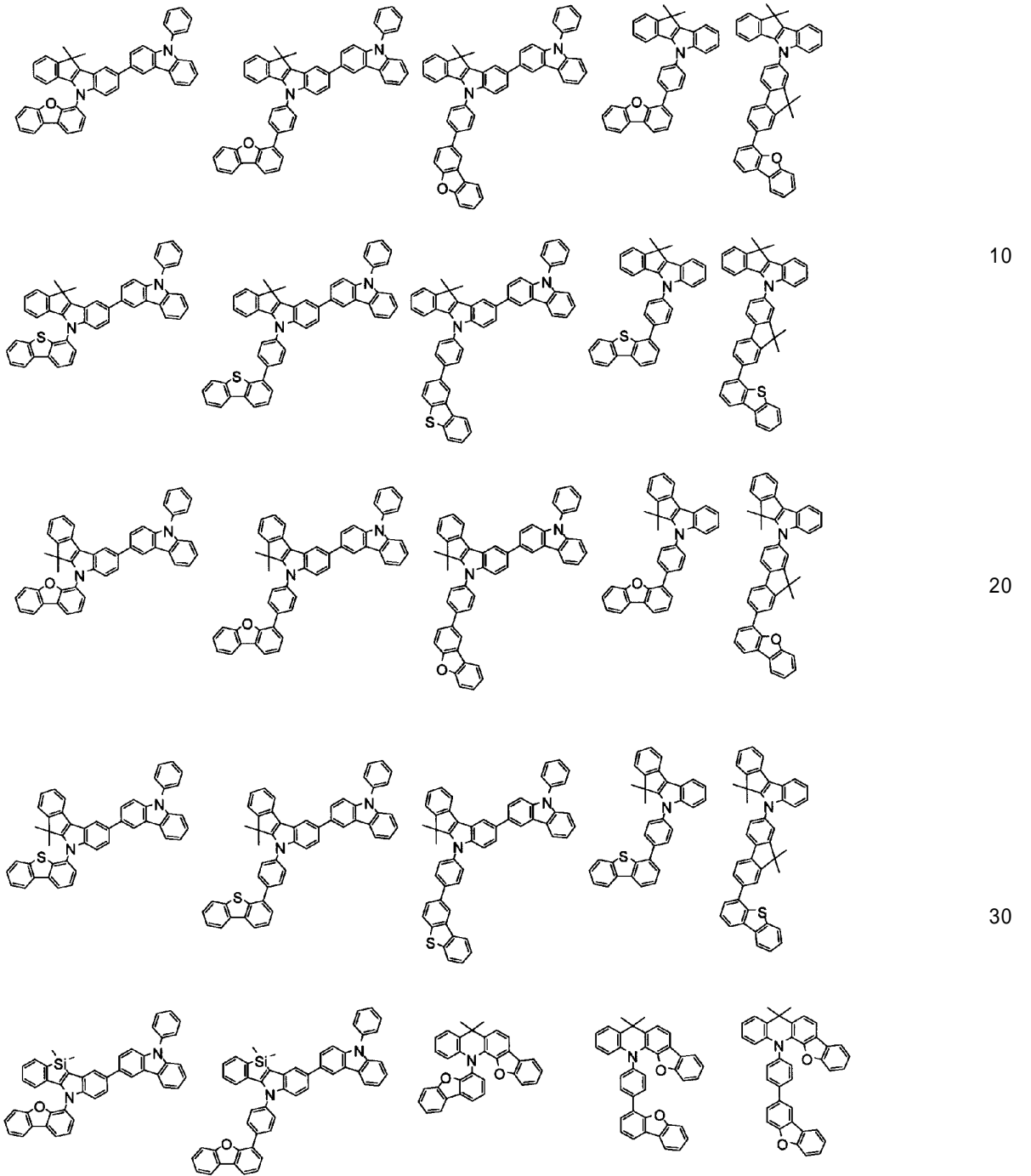
10

20

30

【 0 0 3 9 】

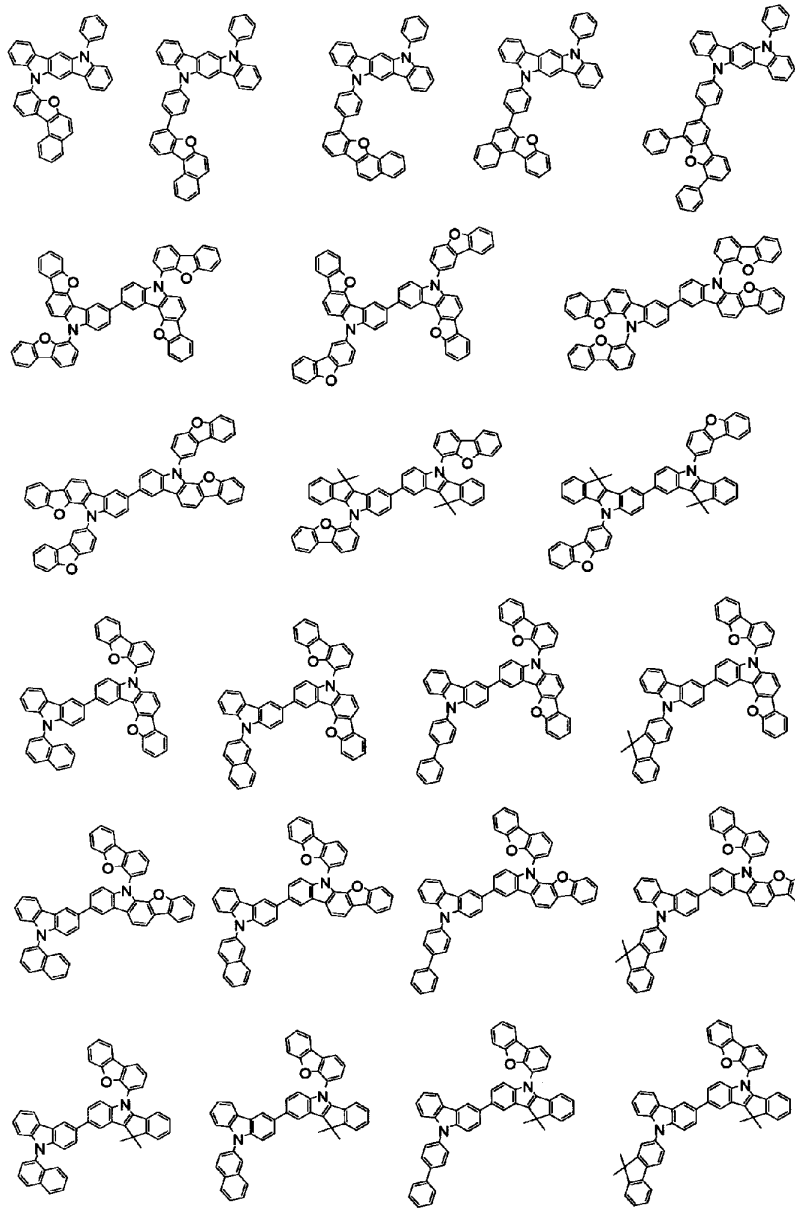
【化 19】



【 0 0 4 0 】



【化 2 0】



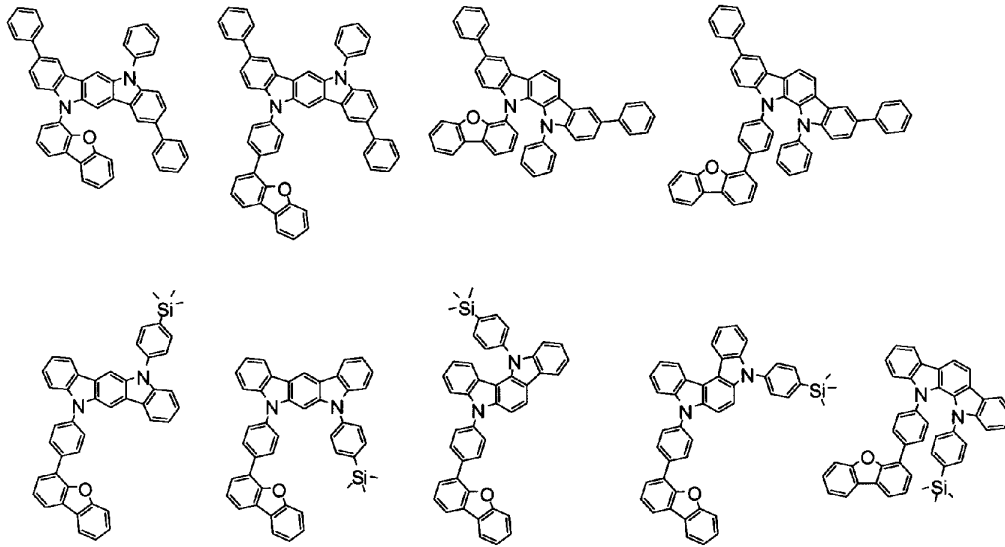
10

20

30

【 0 0 4 1】

## 【化 2 1】



10

## 【0042】

(有機EL素子)

次に、本発明の有機EL素子について説明する。

20

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極の間に発光層を含む複数の有機薄膜層を有し、この有機薄膜層のうちの少なくとも1層が前述した本発明の含窒素芳香族複素環誘導体を含むことを特徴とする。本発明の含窒素芳香族複素環誘導体が、本発明の有機EL素子の有機薄膜層のうちの少なくとも一層に含有されることで、有機EL素子の高発光効率化、長寿命化が期待できる。

本発明の含窒素芳香族複素環誘導体が含まれる有機薄膜層の例としては、正孔輸送層、発光層、スペース層、及び障壁層等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明の含窒素芳香族複素環誘導体は、特に、正孔輸送層に含まれることが好ましい。また、発光層は蛍光発光材料や燐光発光材料を含有することが好ましく、特に燐光発光材料を含有することが好ましい。

30

## 【0043】

本発明の有機EL素子は、蛍光又は燐光発光型の単色発光素子であっても、蛍光/燐光ハイブリッド型の白色発光素子であってもよいし、単独の発光ユニットを有するシンプル型であっても、複数の発光ユニットを有するタンデム型であってもよい。ここで、「発光ユニット」とは、一層以上の有機層を含み、そのうちの一層が発光層であり、注入された正孔と電子が再結合することにより発光することができる最小単位をいう。

## 【0044】

従って、シンプル型有機EL素子の代表的な素子構成としては、以下の素子構成を挙げることができる。

(1) 陽極/発光ユニット/陰極

40

また、上記発光ユニットは、燐光発光層や蛍光発光層を複数有する積層型であってもよく、その場合、各発光層の間に、燐光発光層で生成された励起子が蛍光発光層に拡散することを防ぐ目的で、スペース層を有していてもよい。発光ユニットの代表的な層構成を以下に示す。

(a) 正孔輸送層/発光層(/電子輸送層)

(b) 正孔輸送層/第一燐光発光層/第二燐光発光層(/電子輸送層)

(c) 正孔輸送層/燐光発光層/スペース層/蛍光発光層(/電子輸送層)

(d) 正孔輸送層/第一燐光発光層/第二燐光発光層/スペース層/蛍光発光層(/電子輸送層)

(e) 正孔輸送層/第一燐光発光層/スペース層/第二燐光発光層/スペース層/蛍光発

50

光層（ / 電子輸送層 ）

（ f ）正孔輸送層 / 燐光発光層 / スペース層 / 第一蛍光発光層 / 第二蛍光発光層（ / 電子輸送層 ）

【 0 0 4 5 】

上記各燐光又は蛍光発光層は、それぞれ互いに異なる発光色を示すものとすることができる。具体的には、上記積層発光層（ d ）において、正孔輸送層 / 第一燐光発光層（赤色発光） / 第二燐光発光層（緑色発光） / スペース層 / 蛍光発光層（青色発光） / 電子輸送層といった層構成が挙げられる。

なお、各発光層と正孔輸送層あるいはスペース層との間には、適宜、電子障壁層を設けてもよい。また、各発光層と電子輸送層との間には、適宜、正孔障壁層を設けてもよい。電子障壁層や正孔障壁層を設けることで、電子又は正孔を発光層内に閉じ込めて、発光層における電荷の再結合確率を高め、発光効率を向上させることができる。

10

【 0 0 4 6 】

タンデム型有機 E L 素子の代表的な素子構成としては、以下の素子構成を挙げることができる。

（ 2 ）陽極 / 第一発光ユニット / 中間層 / 第二発光ユニット / 陰極

ここで、上記第一発光ユニット及び第二発光ユニットとしては、例えば、それぞれ独立に上述の発光ユニットと同様のものを選択することができる。

上記中間層は、一般的に、中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、第一発光ユニットに電子を、第二発光ユニットに正孔を供給する、公知の材料構成を用いることができる。

20

【 0 0 4 7 】

図 1 に、本発明の有機 E L 素子の一例の概略構成を示す。有機 E L 素子 1 は、基板 2、陽極 3、陰極 4、及び該陽極 3 と陰極 4 との間に配置された発光ユニット 1 0 とを有する。発光ユニット 1 0 は、燐光ホスト材料と燐光ドーパントを含む少なくとも 1 つの燐光発光層を含む発光層 5 を有する。発光層 5 と陽極 3 との間に正孔輸送層 6 等、発光層 5 と陰極 4 との間に電子輸送層 7 等を形成してもよい。また、発光層 5 の陽極 3 側に電子障壁層を、発光層 5 の陰極 4 側に正孔障壁層を、それぞれ設けてもよい。これにより、電子や正孔を発光層 5 に閉じ込めて、発光層 5 における励起子の生成確率を高めることができる。

【 0 0 4 8 】

なお、本明細書において、蛍光ドーパントと組み合わされたホストを蛍光ホストと称し、燐光ドーパントと組み合わされたホストを燐光ホストと称する。蛍光ホストと燐光ホストは分子構造のみにより区分されるものではない。すなわち、燐光ホストとは、燐光ドーパントを含有する燐光発光層を構成する材料を意味し、蛍光発光層を構成する材料として利用できないことを意味しているわけではない。蛍光ホストについても同様である。

30

【 0 0 4 9 】

（基板）

本発明の有機 E L 素子は、透光性基板上に作製する。透光性基板は有機 E L 素子を支持する基板であり、400 nm ~ 700 nm の可視領域の光の透過率が 50 % 以上で平滑な基板が好ましい。具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。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、石英等を原料として用いてなるものを挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を原料として用いてなるものを挙げることができる。

40

【 0 0 5 0 】

（陽極）

有機 E L 素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4.5 e V 以上の仕事関数を有するものを用いることが効果的である。陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金（ITO）、酸化錫（NE SA）、酸化インジウム亜

50

鉛酸化物、金、銀、白金、銅等が挙げられる。陽極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により作製することができる。発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の可視領域の光の透過率を10%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 / 以下が好ましい。陽極の膜厚は、材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10nm~200nmの範囲で選択される。

#### 【0051】

(陰極)

陰極は電子注入層、電子輸送層又は発光層に電子を注入する役割を担うものであり、仕事関数の小さい材料により形成するのが好ましい。陰極材料は特に限定されないが、具体的にはインジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-スカンジウム-リチウム合金、マグネシウム-銀合金等が使用できる。陰極も、陽極と同様に、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により作製することができる。また、必要に応じて、陰極側から発光を取り出してもよい。

10

#### 【0052】

(発光層)

発光機能を有する有機層であって、ドーピングシステムを採用する場合、ホスト材料とドーパント材料を含んでいる。このとき、ホスト材料は、主に電子と正孔の再結合を促し、励起子を発光層内に閉じ込める機能を有し、ドーパント材料は、再結合で得られた励起子を効率的に発光させる機能を有する。

20

燐光素子の場合、ホスト材料は主にドーパントで生成された励起子を発光層内に閉じ込める機能を有する。

#### 【0053】

ここで、上記発光層は、例えば、電子輸送性のホストと正孔輸送性のホストを組み合わせるなどして、発光層内のキャリアバランスを調整するダブルホスト(ホスト・コホストともいう)を採用してもよい。

また、量子収率の高いドーパント材料を二種類以上入れることによって、それぞれのドーパントが発光するダブルドーパントを採用してもよい。具体的には、ホスト、赤色ドーパント及び緑色ドーパントを共蒸着することによって、発光層を共通化して黄色発光を実現する態様が挙げられる。

30

#### 【0054】

上記発光層は、複数の発光層を積層した積層体とすることで、発光層界面に電子と正孔を蓄積させて、再結合領域を発光層界面に集中させて、量子効率を向上させることができる。

#### 【0055】

発光層への正孔の注入し易さと電子の注入し易さは異なってもよく、また、発光層中での正孔と電子の移動度で表される正孔輸送能と電子輸送能が異なってもよい。

#### 【0056】

発光層は、例えば蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法により形成することができる。また、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かした溶液をスピコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

40

#### 【0057】

発光層は、分子堆積膜であることが好ましい。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、溶液状態又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。

#### 【0058】

発光層を形成する燐光ドーパント(燐光発光材料)は三重項励起状態から発光することの

50

できる化合物であり、三重項励状態から発光する限り特に限定されないが、Ir, Pt, Os, Au, Cu, Re及びRuから選択される少なくとも一つの金属と配位子とを含む有機金属錯体であることが好ましい。前記配位子は、オルトメタル結合を有することが好ましい。燐光量子収率が高く、発光素子の外部量子効率をより向上させることができるという点で、Ir, Os及びPtから選ばれる金属原子を含有する金属錯体が好ましく、イリジウム錯体、オスミウム錯体、白金錯体等の金属錯体がより好ましく、イリジウム錯体及び白金錯体がさらに好ましく、オルトメタル化イリジウム錯体が特に好ましい。

【0059】

燐光ドーパントの発光層における含有量は特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1~70質量%が好ましく、1~30質量%がより好ましい。燐光ドーパントの含有量が0.1質量%以上であると十分な発光が得られ、70質量%以下であると濃度消光を避けることができる。

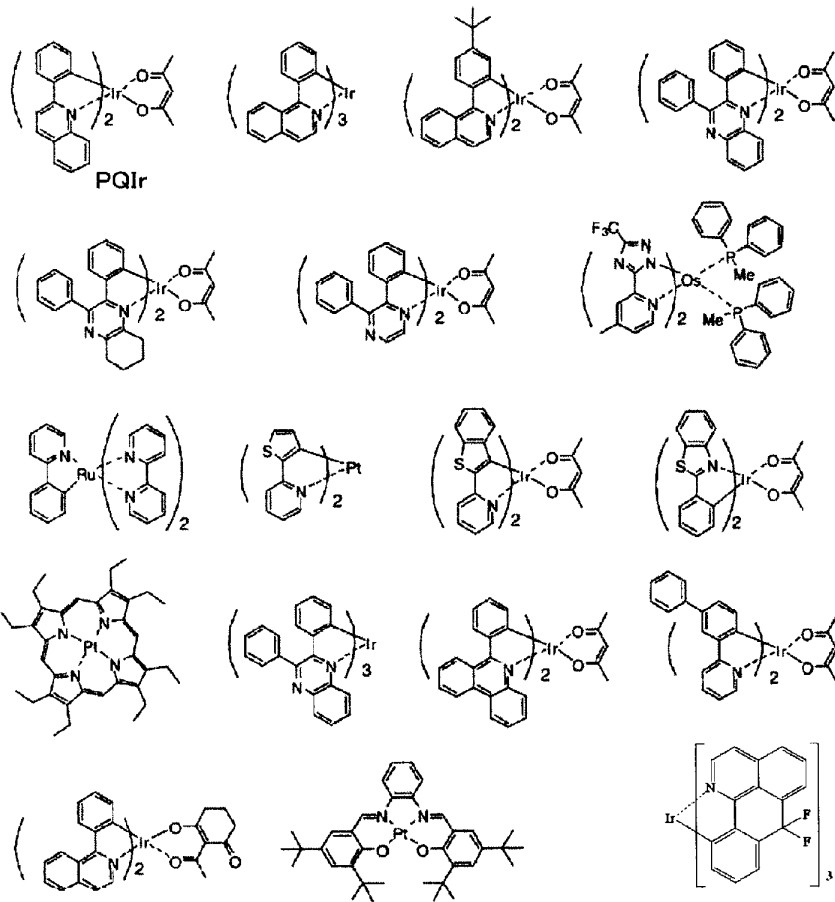
10

【0060】

好ましい有機金属錯体の具体例を、以下に示す。

【0061】

【化22】



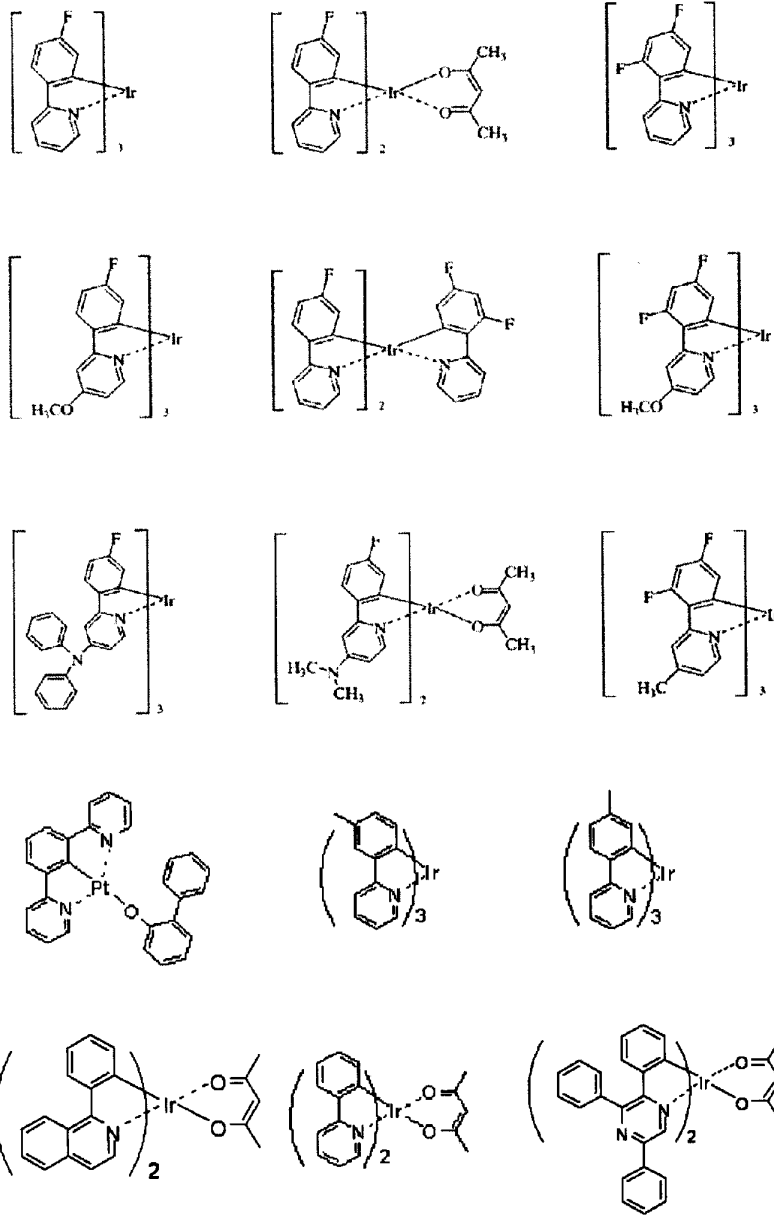
20

30

40

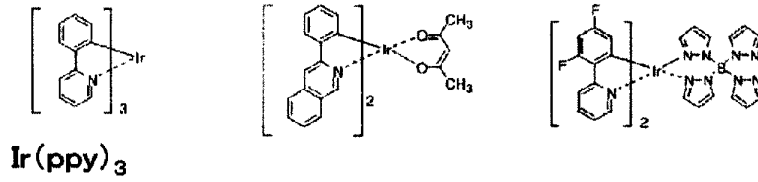
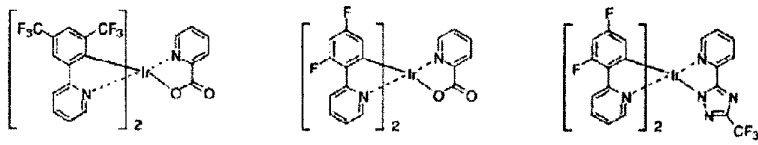
【0062】

【化 2 3】

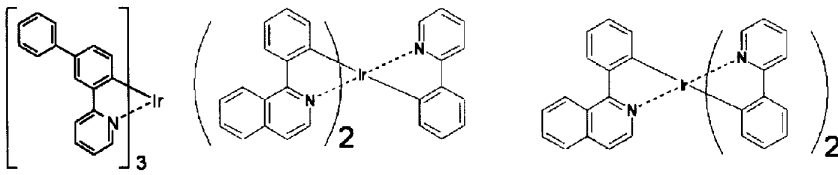
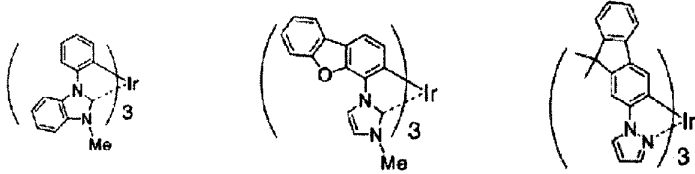


【 0 0 6 3 】

【化 2 4】



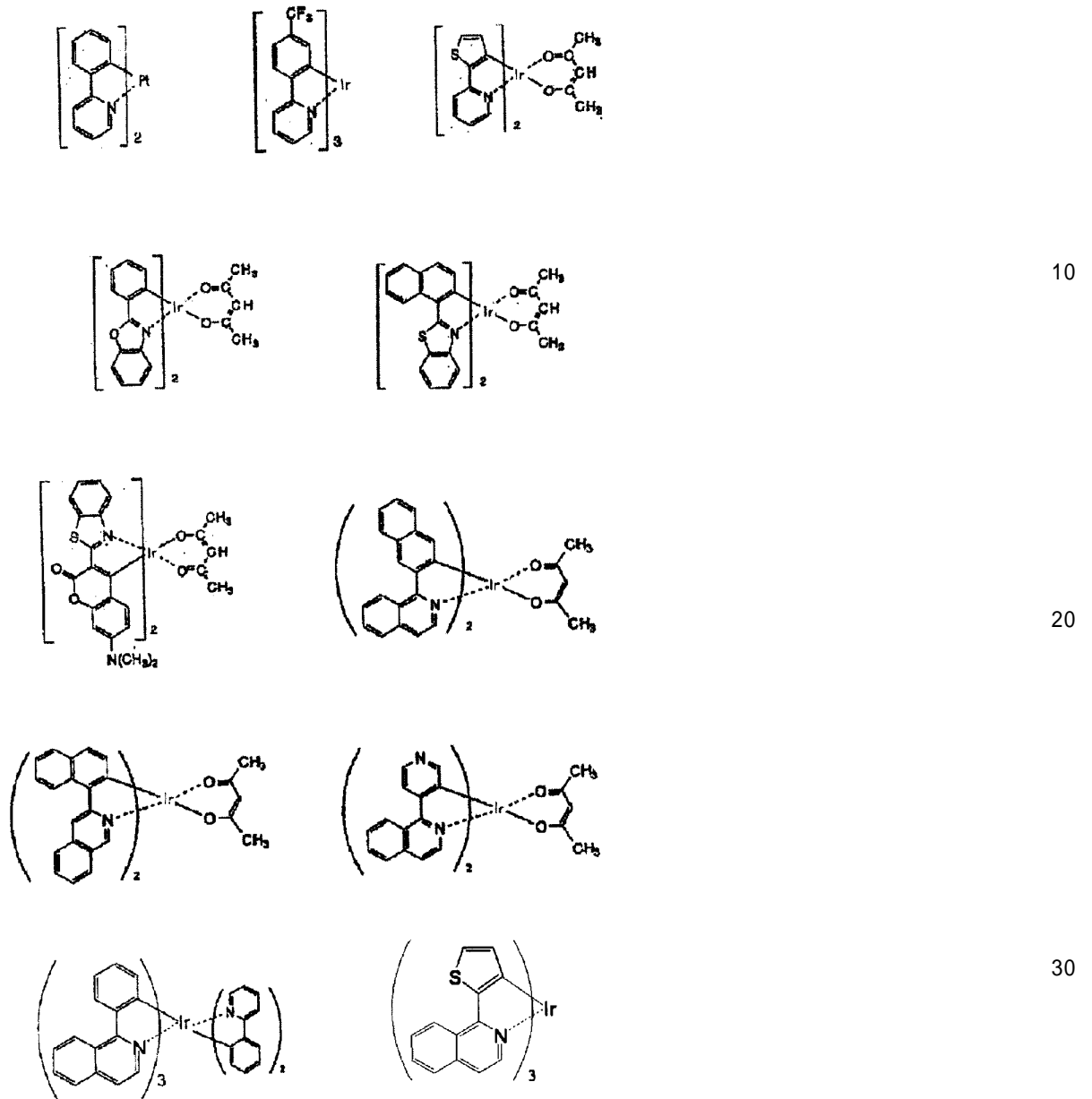
10



20

【 0 0 6 4】

## 【化 2 5】



## 【0065】

燐光ホストは、燐光ドーパントの三重項エネルギーを効率的に発光層内に閉じ込めることにより、燐光ドーパントを効率的に発光させる機能を有する化合物である。本発明の含窒素芳香族複素環誘導体は燐光ホストとして有用であるが、本発明の含窒素芳香族複素環誘導体以外の化合物も、燐光ホストとして、上記目的に応じて適宜選択することができる。

本発明の含窒素芳香族複素環誘導体とそれ以外の化合物を同一の発光層内の燐光ホスト材料として併用してもよいし、複数の発光層がある場合には、そのうちの一つの発光層の燐光ホスト材料として本発明の含窒素芳香族複素環誘導体を用い、別の一つの発光層の燐光ホスト材料として本発明の含窒素芳香族複素環誘導体以外の化合物を用いてもよい。また、本発明の含窒素芳香族複素環誘導体は発光層以外の有機層にも使用しうるものであり、その場合には発光層の燐光ホストとして、本発明の含窒素芳香族複素環誘導体以外の化合物を用いてもよい。

## 【0066】

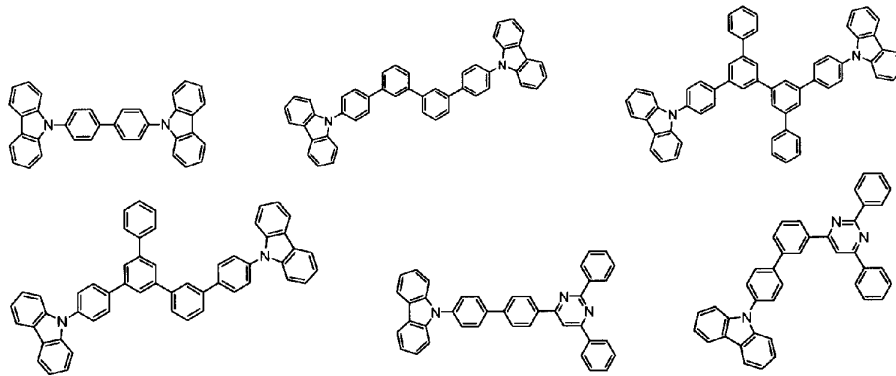
本発明の含窒素芳香族複素環誘導体以外の化合物で、燐光ホストとして好適な化合物の



具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキsid誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。燐光ホストは単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

【0067】

【化26】



【0068】

発光層の膜厚は、好ましくは5～50nm、より好ましくは7～50nm、さらに好ましくは10～50nmである。5nm以上であると発光層の形成が容易であり、50nm以下であると駆動電圧の上昇が避けられる。

【0069】

(電子供与性ドーパント)

本発明の有機EL素子は、陰極と発光ユニットとの界面領域に電子供与性ドーパントを有することも好ましい。このような構成によれば、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。ここで、電子供与性ドーパントとは、仕事関数3.8eV以下の金属を含有するものをいい、その具体例としては、アルカリ金属、アルカリ金属錯体、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属錯体、アルカリ土類金属化合物、希土類金属、希土類金属錯体、及び希土類金属化合物等から選ばれた少なくとも一種類が挙げられる。

【0070】

アルカリ金属としては、Na(仕事関数:2.36eV)、K(仕事関数:2.28eV)、Rb(仕事関数:2.16eV)、Cs(仕事関数:1.95eV)等が挙げられ、仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。これらのうち好ましくはK、Rb、Cs、さらに好ましくはRb又はCsであり、最も好ましくはCsである。アルカリ土類金属としては、Ca(仕事関数:2.9eV)、Sr(仕事関数:2.0eV～2.5eV)、Ba(仕事関数:2.52eV)等が挙げられ、仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。希土類金属としては、Sc、Y、Ce、Tb、Yb等が挙げられ、仕事

10

20

30

40

50

関数が  $2.9 \text{ eV}$  以下のものが特に好ましい。

【0071】

アルカリ金属化合物としては、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 等のアルカリ酸化物、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{KF}$ 等のアルカリハロゲン化物等が挙げられ、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{NaF}$ が好ましい。アルカリ土類金属化合物としては、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ 及びこれらを混合した $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$  ( $0 < x < 1$ )等が挙げられ、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ が好ましい。希土類金属化合物としては、 $\text{YbF}_3$ 、 $\text{ScF}_3$ 、 $\text{ScO}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GdF}_3$ 、 $\text{TbF}_3$ 等が挙げられ、 $\text{YbF}_3$ 、 $\text{ScF}_3$ 、 $\text{TbF}_3$ が好ましい。

【0072】

アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、希土類金属錯体としては、それぞれ金属イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも一つ含有するものであれば特に限定はない。また、配位子にはキノリノール、ベンゾキノリノール、アクリジノール、フェナントリジノール、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサジアゾール、ヒドロキシジアリールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ビピリジル、フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、 $\beta$ -ジケトン類、アゾメチン類、及びそれらの誘導体などが好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0073】

電子供与性ドーパントの添加形態としては、界面領域に層状又は島状に形成すると好ましい。形成方法としては、抵抗加熱蒸着法により電子供与性ドーパントを蒸着しながら、界面領域を形成する有機化合物（発光材料や電子注入材料）を同時に蒸着させ、有機化合物に電子供与性ドーパントを分散する方法が好ましい。分散濃度はモル比で有機化合物：電子供与性ドーパント =  $100 : 1 \sim 1 : 100$ 、好ましくは  $5 : 1 \sim 1 : 5$ である。

【0074】

電子供与性ドーパントを層状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を層状に形成した後に、還元ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは層の厚み  $0.1 \text{ nm} \sim 15 \text{ nm}$ で形成する。電子供与性ドーパントを島状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を島状に形成した後に、電子供与性ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは島の厚み  $0.05 \text{ nm} \sim 1 \text{ nm}$ で形成する。

本発明の有機EL素子における、主成分と電子供与性ドーパントの割合は、モル比で主成分：電子供与性ドーパント =  $5 : 1 \sim 1 : 5$ であると好ましく、 $2 : 1 \sim 1 : 2$ であるとさらに好ましい。

【0075】

(電子輸送層)

発光層と陰極との間に形成される有機層であって、電子を陰極から発光層へ輸送する機能を有する。電子輸送層が複数層で構成される場合、陰極に近い有機層を電子注入層と定義することがある。電子注入層は、陰極から電子を効率的に有機層ユニットに注入する機能を有する。

【0076】

電子輸送層に用いる電子輸送性材料としては、分子内にヘテロ原子を1個以上含有する芳香族ヘテロ環化合物が好ましく用いられ、特に含窒素環誘導体が好ましい。また、含窒素環誘導体としては、含窒素6員環もしくは5員環骨格を有する芳香族環、又は含窒素6員環もしくは5員環骨格を有する縮合芳香族環化合物が好ましい。

この含窒素環誘導体としては、例えば、下記式(A)で表される含窒素環金属キレート錯体が好ましい。

【0077】

10

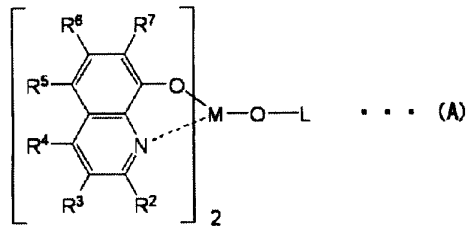
20

30

40

50

## 【化 27】



## 【0078】

10

式(A)における $R^2 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、炭素数1～40の炭化水素基、炭素数1～40のアルコキシ基、炭素数6～50のアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、または、環形成炭素数5～50の芳香族複素環基であり、これらは置換されていてもよい。

## 【0079】

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

## 【0080】

置換されていてもよいアミノ基の例としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基が挙げられる。

アルキルアミノ基及びアラルキルアミノ基は $-N Q^1 Q^2$ と表される。 $Q^1$ 及び $Q^2$ は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアラルキル基を表す。 $Q^1$ 及び $Q^2$ の一方は水素原子又は重水素原子であってもよい。

20

アリールアミノ基は $-N A r^1 A r^2$ と表され、 $A r^1$ 及び $A r^2$ は、それぞれ独立に、炭素数6～50の非縮合芳香族炭化水素基及び縮合芳香族炭化水素基を表す。 $A r^1$ 及び $A r^2$ の一方は水素原子又は重水素原子であってもよい。

## 【0081】

炭素数1～40の炭化水素基はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基を含む。

## 【0082】

アルコキシカルボニル基は $-C O O Y'$ と表され、 $Y'$ は炭素数1～20のアルキル基を表す。

30

## 【0083】

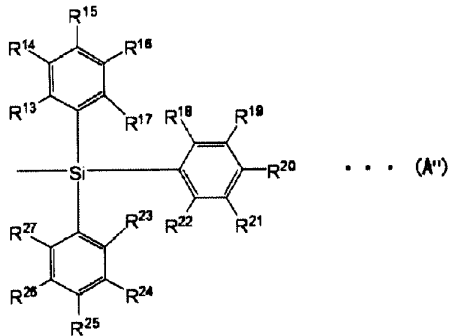
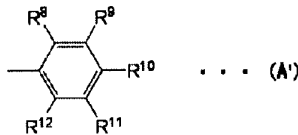
Mは、アルミニウム(A l)、ガリウム(G a)又はインジウム(I n)であり、I nであると好ましい。

## 【0084】

Lは、下記式(A')又は(A'')で表される基である。

## 【0085】

## 【化 2 8】



10

## 【 0 0 8 6】

式 (A') 中、 $R^8 \sim R^{12}$  は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成していてもよい。また、前記式 (A'') 中、 $R^{13} \sim R^{27}$  は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成していてもよい。

20

## 【 0 0 8 7】

式 (A') 及び式 (A'') の  $R^8 \sim R^{12}$  及び  $R^{13} \sim R^{27}$  が示す炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基は、前記式 (A) 中の  $R^2 \sim R^7$  が示す炭化水素基と同様である。また、 $R^8 \sim R^{12}$  及び  $R^{13} \sim R^{27}$  の互いに隣接する基が環状構造を形成した場合の 2 価の基としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ジフェニルメタン - 2, 2' - ジイル基、ジフェニルエタン - 3, 3' - ジイル基、ジフェニルプロパン - 4, 4' - ジイル基等が挙げられる。

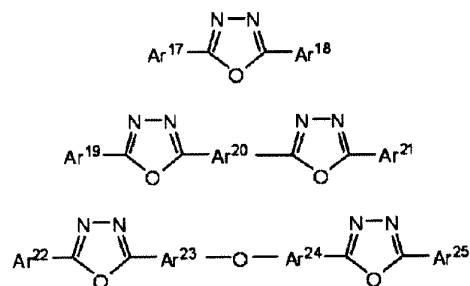
## 【 0 0 8 8】

電子輸送層に用いられる電子伝達性化合物としては、8 - ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、オキサジアゾール誘導体、含窒素複素環誘導体が好適である。上記 8 - ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシノ (一般に 8 - キノリノール又は 8 - ヒドロキシキノリン) のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス (8 - キノリノール) アルミニウムを用いることができる。そして、オキサジアゾール誘導体としては、下記のものを用いることができる。

30

## 【 0 0 8 9】

## 【化 2 9】



40

## 【 0 0 9 0】

前記式中、 $Ar^{17}$ 、 $Ar^{18}$ 、 $Ar^{19}$ 、 $Ar^{21}$ 、 $Ar^{22}$  及び  $Ar^{25}$  は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を示し、 $Ar$

50

$Ar^{17}$ と $Ar^{18}$ 、 $Ar^{19}$ と $Ar^{21}$ 、 $Ar^{22}$ と $Ar^{25}$ は、たがいに同一でも異なってもよい。芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基などが挙げられる。これらの置換基としては炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。

【0091】

$Ar^{20}$ 、 $Ar^{23}$ 及び $Ar^{24}$ は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数6~50の2価の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を示し、 $Ar^{23}$ と $Ar^{24}$ は、たがいに同一でも異なってもよい。2価の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。これらの置換基としては炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。

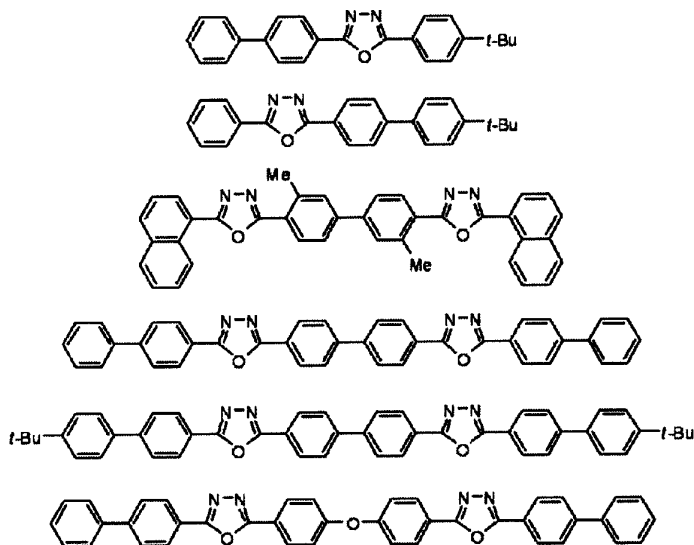
10

【0092】

これらの電子伝達性化合物は、薄膜形成性の良好なものが好ましく用いられる。そして、これら電子伝達性化合物の具体例としては、下記のものを挙げることができる。

【0093】

【化30】



20

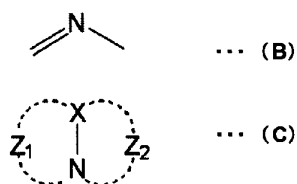
30

【0094】

電子伝達性化合物としての含窒素複素環誘導体は、以下の一般式を有する有機化合物からなる含窒素複素環誘導体であって、金属錯体でない含窒素化合物が挙げられる。例えば、下記式(B)に示す骨格を含有する5員環もしくは6員環や、下記式(C)に示す構造のものが挙げられる。

【0095】

【化31】



40

【0096】

前記式(C)中、Xは炭素原子もしくは窒素原子を表す。Z<sub>1</sub>ならびにZ<sub>2</sub>は、それぞれ独立に含窒素ヘテロ環を形成可能な原子群を表す。

【0097】

50

含窒素複素環誘導体は、さらに好ましくは、5員環もしくは6員環からなる含窒素芳香多環族を有する有機化合物である。さらには、このような複数窒素原子を有する含窒素芳香多環族の場合は、上記式(B)と(C)もしくは上記式(B)と下記式(D)を組み合わせた骨格を有する含窒素芳香多環有機化合物が好ましい。

【0098】

【化32】



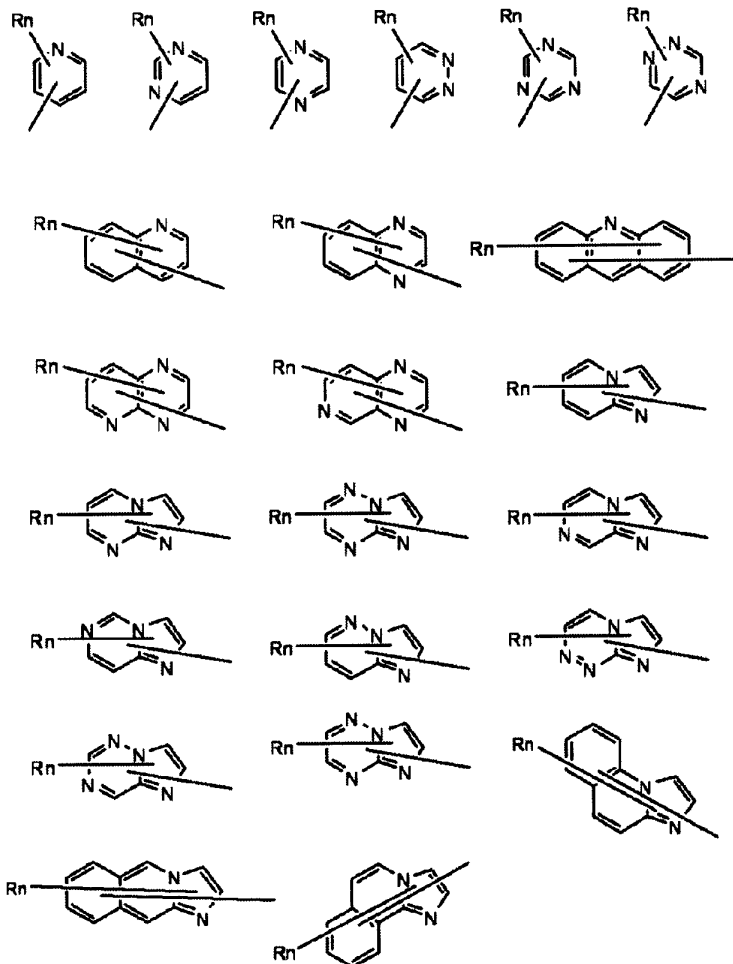
10

【0099】

前記の含窒素芳香多環有機化合物の含窒素基は、例えば、以下の一般式で表される含窒素複素環基から選択される。

【0100】

【化33】



20

30

40

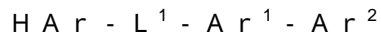
【0101】

前記各式中、Rは、炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基、炭素数1～20のアルキル基、または炭素数1～20のアルコキシ基であり、nは0～5の整数であり、nが2以上の整数であるとき、複数のRは互いに同一又は異なってもよい。

【0102】

さらに、好ましい具体的な化合物として、下記式で表される含窒素複素環誘導体が挙げられる。

50



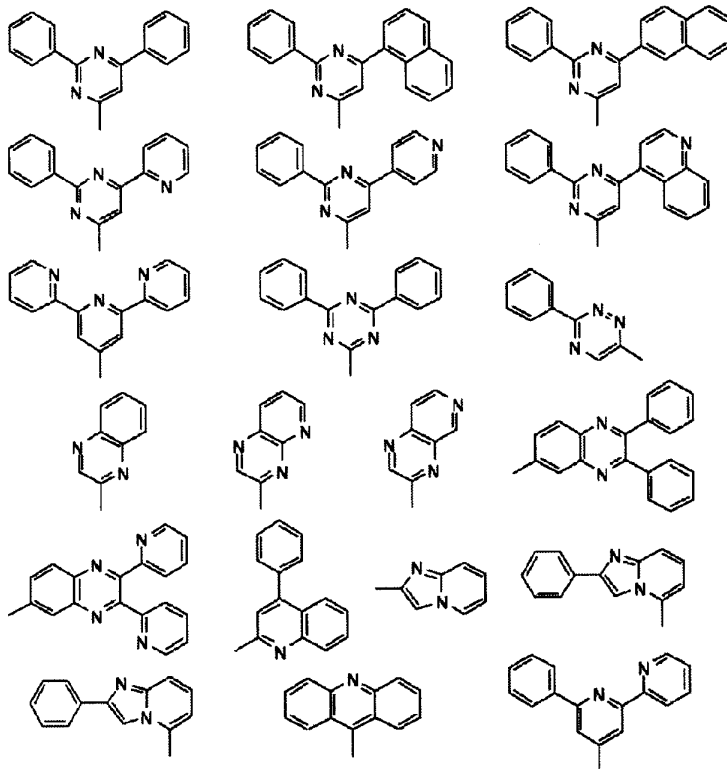
前記式中、HArは、置換もしくは無置換の炭素数3～40の含窒素複素環基であり、L<sup>1</sup>は単結合、置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基であり、Ar<sup>1</sup>は置換もしくは無置換の炭素数6～40の2価の芳香族炭化水素基であり、Ar<sup>2</sup>は置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基である。

【0103】

HArは、例えば、下記の群から選択される。

10

【化34】



20

30

【0104】

L<sup>1</sup>は、例えば、下記の群から選択される。

【化35】

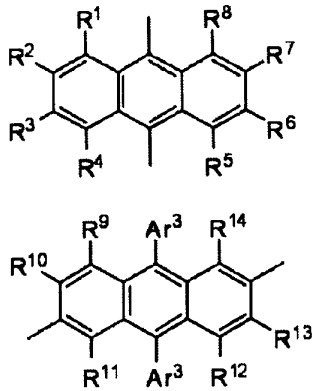


【0105】

Ar<sup>1</sup>は、例えば、下記のアリールアントラニル基から選択される。

40

## 【化36】



10

## 【0106】

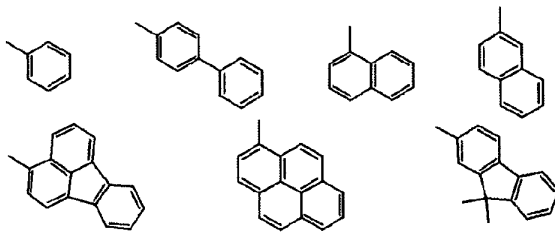
前記式中、R<sup>1</sup>～R<sup>14</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～40のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基であり、Ar<sup>3</sup>は、置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基または置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基である。また、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、いずれも水素原子又は重水素原子である含窒素複素環誘導体であってもよい。

20

## 【0107】

Ar<sup>2</sup>は、例えば、下記の群から選択される。

## 【化37】



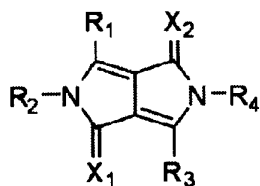
30

## 【0108】

電子伝達性化合物としての含窒素芳香多環有機化合物には、この他、下記の化合物も好適に用いられる。

## 【0109】

## 【化38】



40

## 【0110】

前記式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20の脂肪族基、置換もしくは無置換の炭素数3～20の脂肪族式環基、置換もしくは無置換の炭素数6～50の芳香族環基、置換もしくは無置換の炭素数3～50の複素環基を表し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、またはジシアノメチレン基を表す。

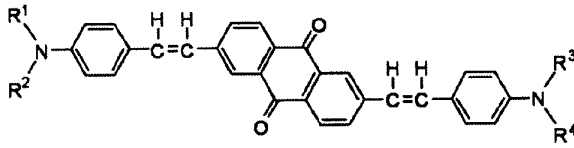
## 【0111】

50



また、電子伝達性化合物として、下記の化合物も好適に用いられる。

【化 3 9】

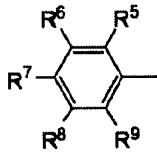


【 0 1 1 2 】

前記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は互いに同一のまたは異なる基であって、下記式で表される芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基である。

10

【化 4 0】



【 0 1 1 3 】

前記式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は互いに同一または異なる基であって、水素原子、重水素原子、飽和もしくは不飽和の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシル基、飽和もしくは不飽和の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アミノ基、または炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基である。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ の少なくとも 1 つは水素原子、重水素原子以外の基である。

20

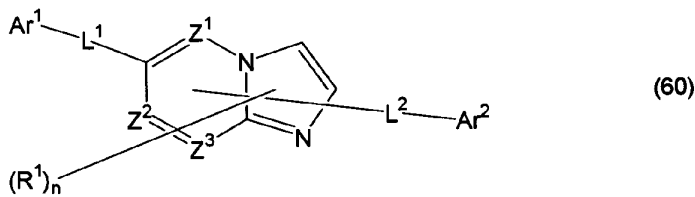
【 0 1 1 4 】

さらに、電子伝達性化合物は、該含窒素複素環基または含窒素複素環誘導体を含む高分子化合物であってもよい。

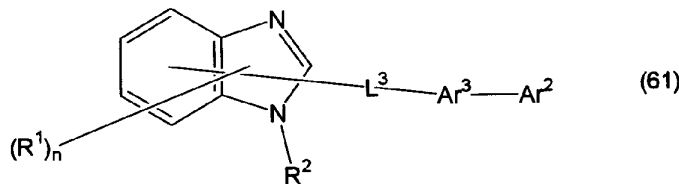
【 0 1 1 5 】

本発明の有機 EL 素子の電子輸送層は、下記式 (60) ~ (62) で表される含窒素複素環誘導体を少なくとも 1 種含むことが特に好ましい。

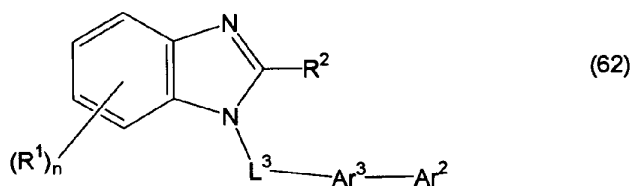
【化 4 1】



30



40



【 0 1 1 6 】

(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 及び $Z^3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

$R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリー

50

ル基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリアル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基である。

$n$  は、0 ~ 5 の整数であり、 $n$  が 2 以上の整数であるとき、複数の  $R^1$  は互いに同一でも異なってもよい。また、隣接する 2 つの  $R^1$  同士が互いに結合して、置換もしくは無置換の炭化水素環を形成していてもよい。

$Ar^1$  は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリアル基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリアル基である。

$Ar^2$  は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリアル基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリアル基である。

但し、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  のいずれか一方は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 10 ~ 50 の縮合芳香族炭化水素環基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 9 ~ 50 の縮合芳香族複素環基である。

$Ar^3$  は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリーレン基である。

$L^1$ 、 $L^2$  及び  $L^3$  は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 9 ~ 50 の 2 価の縮合芳香族複素環基である。)

#### 【0117】

環形成炭素数 6 ~ 50 のアリアル基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ナフタセニル基、クリセニル基、ピレニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、トリル基、フルオランテニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリアル基としては、ピローリル基、フリル基、チエニル基、シローリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフリル基、イミダゾリル基、ピリミジル基、カルバゾリル基、セレンフェニル基、オキサジアゾリル基、トリアゾリル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キノキサリニル基、アクリジニル基、イミダゾ [1, 2 - a] ピリジニル基、イミダゾ [1, 2 - a] ピリミジニル基などが挙げられる。

炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基としては、前記アルキル基の 1 又は 2 以上の水素原子をフッ素、塩素、ヨウ素および臭素から選ばれる少なくとも 1 のハロゲン原子で置換して得られる基が挙げられる。

炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基としては、前記アルキル基をアルキル部位としては有する基が挙げられる。

環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基としては、前記アリアル基から水素原子 1 個を除去して得られる基が挙げられる。

環形成原子数 9 ~ 50 の 2 価の縮合芳香族複素環基としては、前記ヘテロアリアル基として記載した縮合芳香族複素環基から水素原子 1 個を除去して得られる基が挙げられる。

#### 【0118】

電子輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは 1 nm ~ 100 nm である。

#### 【0119】

また、電子輸送層に隣接して設けることができる電子注入層の構成成分として、含窒素環誘導体の他に無機化合物として、絶縁体又は半導体を使用することが好ましい。電子注入層が絶縁体や半導体で構成されていれば、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。

#### 【0120】

このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニ

10

20

30

40

50

ド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲニド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲニドとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$  及び  $\text{Na}_2\text{O}$  が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲニドとしては、例えば、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$  及び  $\text{CaSe}$  が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$  及び  $\text{NaCl}$  等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$  及び  $\text{BeF}_2$  等のフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

10

## 【0121】

また、半導体としては、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Sb}$  及び  $\text{Zn}$  の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子注入層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

## 【0122】

20

このような絶縁体又は半導体を使用する場合、その層の好ましい厚みは、 $0.1\text{ nm} \sim 15\text{ nm}$  程度である。また、本発明における電子注入層は、前述の電子供与性ドーパントを含有していても好ましい。

## 【0123】

(正孔輸送層)

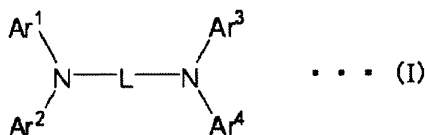
発光層と陽極との間に形成される有機層であって、正孔を陽極から発光層へ輸送する機能を有する。正孔輸送層が複数層で構成される場合、陽極に近い有機層を正孔注入層と定義することがある。正孔注入層は、陽極から正孔を効率的に有機層ユニットに注入する機能を有する。

## 【0124】

30

正孔輸送層を形成する他の材料としては、芳香族アミン化合物、例えば、下記一般式 (I) で表される芳香族アミン誘導体が好適に用いられる。

## 【化42】



## 【0125】

前記一般式 (I) において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$  は置換もしくは無置換の環形成炭素数  $6 \sim 50$  の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数  $5 \sim 50$  の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基、または、それら芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基と芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基が結合した基を表す。

40

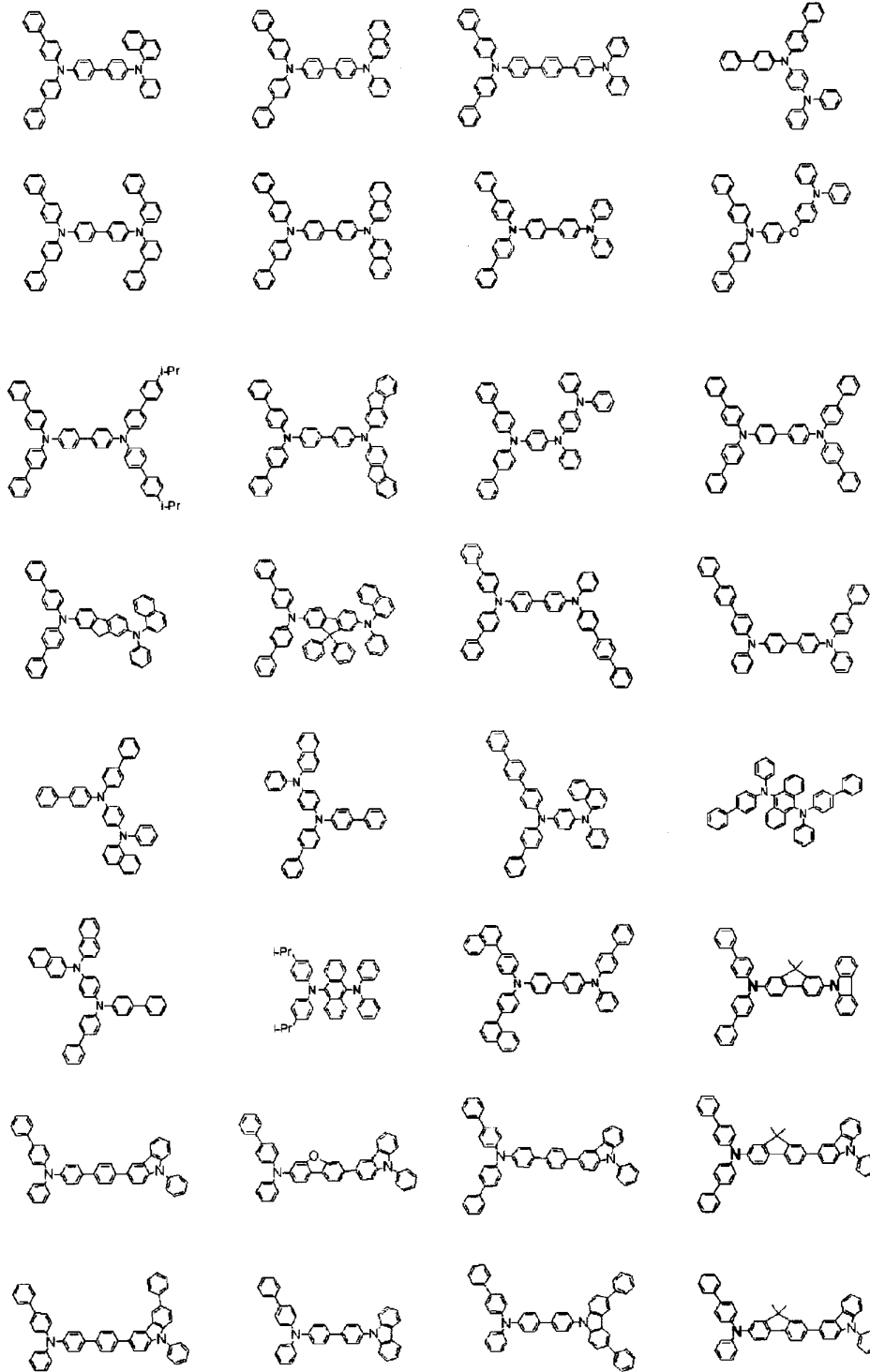
また、前記一般式 (I) において、 $\text{L}$  は置換もしくは無置換の環形成炭素数  $6 \sim 50$  の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数  $5 \sim 50$  の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基を表す。

## 【0126】

一般式 (I) の化合物の具体例を以下に記す。

## 【0127】

【化43】



10

20

30

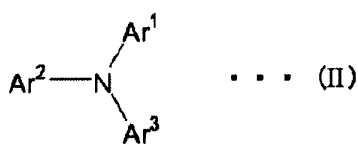
40

【0128】

また、下記式 (II) の芳香族アミンも正孔輸送層の形成に好適に用いられる。

【0129】

【化44】



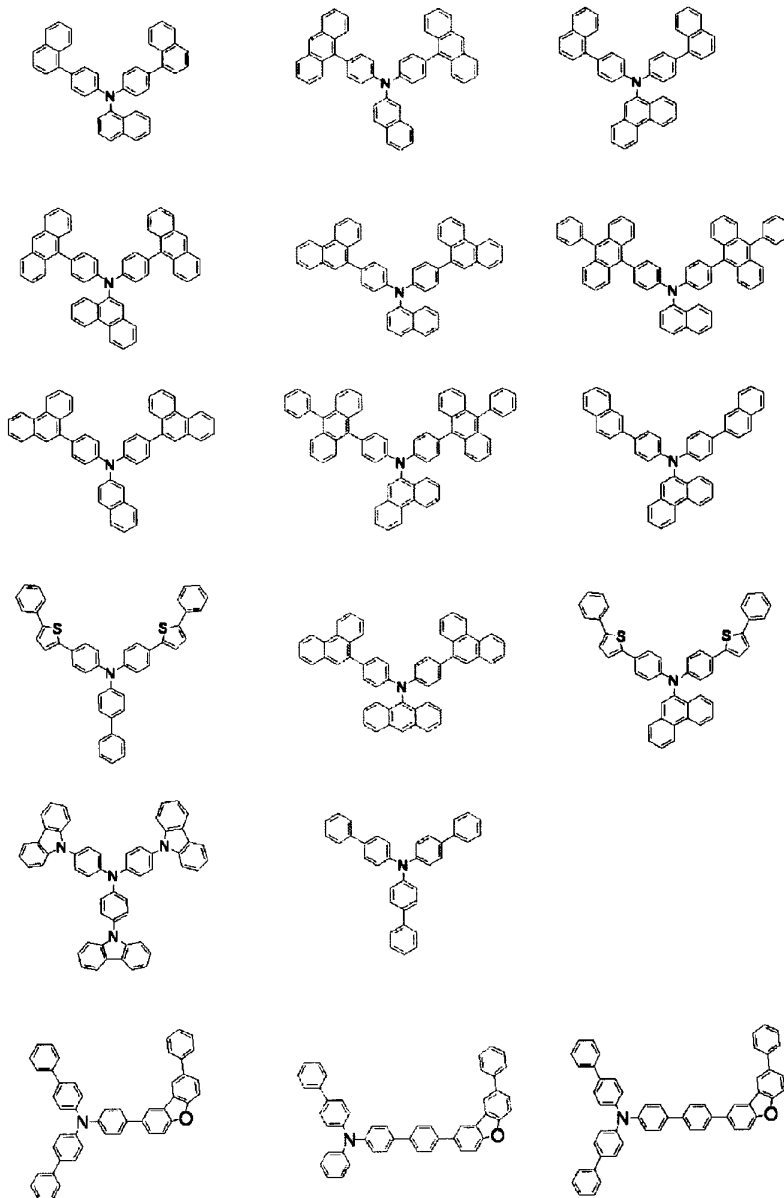
50

## 【0130】

前記式(II)において、 $Ar^1 \sim Ar^3$ の定義は前記一般式(I)の $Ar^1 \sim Ar^4$ の定義と同様である。以下に一般式(II)の化合物の具体例を記すがこれらに限定されるものではない。

## 【0131】

## 【化45】



10

20

30

## 【0132】

本発明の有機EL素子の正孔輸送層は第1正孔輸送層(陽極側)と第2正孔輸送層(陰極側)の2層構造にしてもよい。

## 【0133】

正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、10~200nmであるのが好ましい。

## 【0134】

本発明の有機EL素子では、正孔輸送層または第1正孔輸送層の陽極側に電子受容性化合物を含有する層を接合してもよい。これにより駆動電圧の低下及び製造コストの低減が期待される。

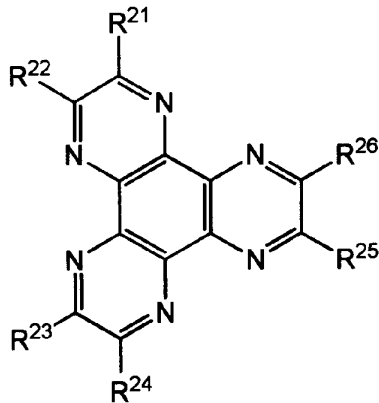
## 【0135】

前記電子受容性化合物としては下記式(A)で表される化合物が好ましい。

40

50

## 【化46】



(A)

10

## 【0136】

(上記式(A)中、 $R^{21} \sim R^{26}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立にシアノ基、 $-\text{CONH}_2$ 、カルボキシ基、又は $-\text{COOR}^{27}$ ( $R^{27}$ は炭素数1~20のアルキル基又は炭素数3~20のシクロアルキル基)を表す。ただし、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ 、及び $R^{25}$ 及び $R^{26}$ の1又は2以上の対が一緒になって $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ で示される基を表してもよい。)

## 【0137】

$R^{27}$ としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

20

## 【0138】

電子受容性化合物を含有する層の膜厚は特に限定されないが、5~20nmであるのが好ましい。

## 【0139】

(*n*/*p*ドーピング)

上述の正孔輸送層や電子輸送層においては、特許第3695714号明細書に記載されているように、ドナー性材料のドーピング(*n*)やアクセプター性材料のドーピング(*p*)により、キャリア注入能を調整することができる。

30

*n*ドーピングの代表例としては、電子輸送材料にLiやCs等の金属をドーピングする方法が挙げられ、*p*ドーピングの代表例としては、正孔輸送材料に $\text{F}_4\text{TCNQ}$ 等のアクセプター材料をドーピングする方法が挙げられる。

## 【0140】

(スペース層)

上記スペース層とは、例えば、蛍光発光層と燐光発光層とを積層する場合に、燐光発光層で生成する励起子を蛍光発光層に拡散させない、あるいは、キャリアバランスを調整する目的で、蛍光発光層と燐光発光層との間に設けられる層である。また、スペース層は、複数の燐光発光層の間に設けることもできる。

スペース層は発光層間に設けられるため、電子輸送性と正孔輸送性を兼ね備える材料であることが好ましい。また、隣接する燐光発光層内の三重項エネルギーの拡散を防ぐため、三重項エネルギーが2.6eV以上であることが好ましい。スペース層に用いられる材料としては、上述の正孔輸送層に用いられるものと同様のものが挙げられる。

40

## 【0141】

(障壁層)

本発明の有機EL素子は、発光層に隣接する部分に、電子障壁層、正孔障壁層、トリプレット障壁層といった障壁層を有することが好ましい。ここで、電子障壁層とは、発光層から正孔輸送層へ電子が漏れることを防ぐ層であり、正孔障壁層とは、発光層から電子輸送層へ正孔が漏れることを防ぐ層である。

トリプレット障壁層は、後述するように、発光層で生成する三重項励起子が、周辺の層

50

へ拡散することを防止し、三重項励起子を発光層内に閉じ込めることによって三重項励起子の発光ドープメント以外の電子輸送層の分子上でのエネルギー失活を抑制する機能を有する。

トリプレット障壁層を設ける場合、発光層中の燐光発光性ドープメントの三重項エネルギーを  $E_d^T$ 、トリプレット障壁層として用いる化合物の三重項エネルギーを  $E_{TB}^T$  とすると、 $E_d^T < E_{TB}^T$  のエネルギー大小関係であれば、エネルギー関係上、燐光発光性ドープメントの三重項励起子が閉じ込められ（他分子へ移動できなくなり）、該ドープメント上で発光する以外のエネルギー失活経路が断たれ、高効率に発光することができると推測される。ただし、 $E_d^T < E_{TB}^T$  の関係が成り立つ場合であってもこのエネルギー差  $E^T = E_{TB}^T - E_d^T$  が小さい場合には、実際の素子駆動環境である室温程度の環境下では、周辺の熱エネルギーにより吸熱的にこのエネルギー差  $E^T$  を乗り越えて三重項励起子が他分子へ移動することが可能であると考えられる。特に燐光発光の場合は蛍光発光に比べて励起子寿命が長いため、相対的に吸熱的励起子移動過程の影響が現れやすくなる。室温の熱エネルギーに対してこのエネルギー差  $E^T$  は大きい程好ましく、 $0.1 \text{ eV}$  以上であるとさらに好ましく、 $0.2 \text{ eV}$  以上であると特に好ましい。

#### 【0142】

本発明における三重項エネルギーとは、以下のようにして測定する。

まず、試料をEPA溶媒（ジエチルエーテル：イソペンタン：エタノール = 5 : 5 : 2（容積比））に  $10 \mu\text{mol/L}$  で溶解させ、燐光測定用試料とする。この燐光測定用試料を石英セルに入れ、温度  $77 \text{ K}$  で励起光を照射し、放射される燐光の燐光スペクトルを測定する。これを基に換算式  $E^T (\text{eV}) = 1239.85 / \lambda_{\text{edge}}$  によって求めた値と定義する。「 $\lambda_{\text{edge}}$ 」とは、縦軸に燐光強度、横軸に波長をとって、燐光スペクトルを表したときに、燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸の交点の波長値（単位：nm）を意味する。

発光層のホスト材料としては、 $A_b - A_h = 0.1 \text{ eV}$  となるものが好ましい。ここで、 $A_b$  は障壁層材料のアフィニティーを表し、 $A_h$  は発光層ホスト材料のアフィニティーを表す。

本発明におけるアフィニティー  $A_f$ （電子親和力）とは、材料の分子に電子を一つ与えた時に放出または吸収されるエネルギーをいい、放出の場合は正、吸収の場合は負と定義する。アフィニティー  $A_f$  は、イオン化ポテンシャル  $I_p$  と光学エネルギーギャップ  $E_g$  (S) とにより次のように規定する。

$$A_f = I_p - E_g (S)$$

ここで、イオン化ポテンシャル  $I_p$  は、各材料の化合物から電子を取り去ってイオン化するために要するエネルギーを意味し、本発明では大気中光電子分光装置（AC-3、理研計器株式会社製）で測定した正の符号を持つ値である。光学エネルギーギャップ  $E_g$  (S) は、伝導レベルと価電子レベルとの差をいい、本発明では各材料のジクロロメタン希薄溶液の紫外・可視光吸収スペクトルの長波長側接線とベースライン（吸収ゼロ）との交点の波長値をエネルギーに換算して求めた正の符号を持つ値である。

また、トリプレット障壁層を構成する材料の電子移動度は、電界強度  $0.04 \sim 0.5 \text{ MV/cm}$  の範囲において、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上であることが望ましい。有機材料の電子移動度の測定方法としては、Time of Flight法等幾つかの方法が知られているが、ここではインピーダンス分光法で決定される電子移動度をいう。

電子注入層は、電界強度  $0.04 \sim 0.5 \text{ MV/cm}$  の範囲において、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上であることが望ましい。これにより陰極からの電子輸送層への電子注入が促進され、ひいては隣接する障壁層、発光層への電子注入も促進し、より低電圧での駆動を可能にするためである。

#### 【実施例】

#### 【0143】

次に、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

## 【0144】

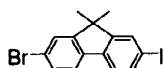
中間体合成例 1 - 1 (中間体 1 - 1 の合成)

アルゴン雰囲気下、2 - ブロモ - 9 , 9 - ジメチルフルオレン 55 g (201.3 mmol) にヨウ素 23 g (90.6 mmol)、過ヨウ素酸 2 水和物 9.4 g (41.2 mmol)、水 42 ml、酢酸 360 ml、及び硫酸 11 ml を加え、65 で 30 分撹拌した後、90 で 6 時間撹拌した。

反応終了後に反応物を氷水に注入し、析出した結晶を濾取した。水で洗浄後、メタノールで洗浄することにより、61 g の白色固体を得た。FD - MS の分析により、下記中間体 1 - 1 と同定した。(収率 76%)

## 【化 47】

10



中間体 1 - 1

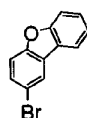
## 【0145】

中間体合成例 1 - 2 (中間体 1 - 2 の合成)

窒素雰囲気下、ジベンゾフラン 150 g (0.89 mol) に酢酸 1000 ml を加え加熱溶解させた。さらに、臭素 188 g (1.18 mol) を滴下して加えた後、室温で 20 時間撹拌した。析出した結晶を濾取し、酢酸、水で順次洗浄した。粗生成物をメタノールにより数回再結晶を繰り返し、66.8 g の白色結晶を得た。FD - MS の分析により、下記中間体 1 - 2 と同定した。(収率 30%)

20

## 【化 48】



中間体 1 - 2

## 【0146】

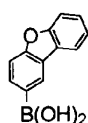
30

中間体合成例 1 - 3 (中間体 1 - 3 の合成)

アルゴン雰囲気下、中間体 1 - 2 24.7 g (100.0 mmol) に脱水 THF 400 ml を加え、-40 に冷却した。さらに、1.6 M 濃度の n - ブチルリチウムヘキサン溶液 63 ml (100.0 mmol) を徐々に加えた。反応溶液を 0 まで加温しながら 1 時間撹拌した後、反応溶液を再び -78 まで冷却し、ホウ酸トリメチル 26.0 g (250.0 mmol) の脱水 THF の 50 ml 溶液を滴下して加えた。滴下後、反応溶液を室温で 5 時間撹拌した。1 N 塩酸 200 ml を加え、1 時間撹拌後、水層を除去した。有機層を MgSO<sub>4</sub> で乾燥させ、溶媒を減圧留去した。得られた固体をトルエンで洗浄し、15.2 g の白色結晶を得た。(収率 72%)

## 【化 49】

40



中間体 1 - 3

## 【0147】

中間体合成例 1 - 4 (中間体 1 - 4 の合成)

アルゴン雰囲気下、4 - ヨードプロモベンゼン 28.3 g (100.0 mmol)、中間体 1 - 3 22.3 g (105.0 mmol)、Pd[PPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub> 2.31 g (2.50 mmol) を加え、

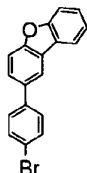
50



00 mmol) にトルエン 150 ml、ジメトキシエタン 150 ml、2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液 150 ml (300.0 mmol) を加え、10 時間加熱還流攪拌した。

反応終了後、試料を分液ロートに移しジクロロメタンにて抽出した。有機層を  $\text{MgSO}_4$  で乾燥後、ろ過、濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、24.2 g の白色固体を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 1-4 と同定した。(収率 75%)

【化 50】



中間体 1-4

10

【0148】

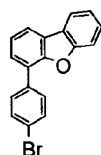
中間体合成例 1-5 (中間体 1-5 の合成)

アルゴン雰囲気下、4-ヨードプロモベンゼン 28.3 g (100.0 mmol)、ジベンゾフラン-4-ボロン酸 22.3 g (105.0 mmol)、 $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$  2.31 g (2.00 mmol) にトルエン 150 ml、ジメトキシエタン 150 ml、2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液 150 ml (300.0 mmol) を加え、10 時間加熱還流攪拌した。

20

反応終了後、試料を分液ロートに移しジクロロメタンにて抽出した。有機層を  $\text{MgSO}_4$  で乾燥後、ろ過、濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、26.2 g の白色固体を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 1-5 と同定した。(収率 81%)

【化 51】



中間体 1-5

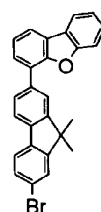
30

【0149】

中間体合成例 1-6 (中間体 1-6 の合成)

合成例 1-5 において、4-ヨードプロモベンゼンの代わりに中間体-1 を 39.9 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、35.7 g の白色固体を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 1-6 と同定した。(収率 81%)

【化 52】



中間体 1-6

40

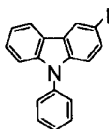
【0150】

中間体合成例 1-7 (中間体 1-7 の合成)

50

9 - フェニルカルバゾール 17.7 g (72.7 mmol)、ヨウ化カリウム 6.03 g (36.3 mmol)、ヨウ素酸カリウム 7.78 g (36.4 mmol) に、硫酸 5.9 ml 及びエタノール 70 ml を加え、75 にて 2 時間攪拌した。冷却後、水、酢酸エチルを加えて分液、抽出した後、重曹水、水を用いて有機層を洗浄し、濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、21.8 g の白色固体を得た。FD - MS の分析により、下記中間体 1 - 7 と同定した。(収率 81%)

【化 5 3】



中間体 1 - 7

10

【0151】

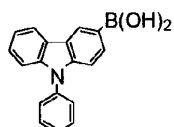
中間体合成例 1 - 8 (中間体 1 - 8 の合成)

アルゴン雰囲気下、中間体 1 - 7 13.1 g (35.5 mmol) に脱水トルエン 50 ml、脱水エーテル 50 ml を加え、-45 に冷却し、1.58 M 濃度の n - ブチルリチウムヘキサン溶液 25 ml (39.5 mmol) を滴下して、攪拌しながら 1 時間かけて -5 まで昇温した。再び -45 まで冷却し、ホウ酸トリイソプロピル 25 ml (109.0 mmol) を徐々に滴下してから 2 時間反応させた。

20

室温に戻した後、10% 希塩酸溶液を加えて攪拌し、有機層を抽出した。飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、ろ別後、濃縮した。濃縮残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、得られた個体を n - ヘキサンで洗浄し、7.1 g の白色固体を得た。(収率 70%)

【化 5 4】



中間体 1 - 8

30

【0152】

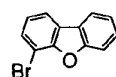
中間体合成例 1 - 9 (中間体 1 - 9 の合成)

アルゴン雰囲気下、ジベンゾフラン 78.0 g (0.46 mol) に脱水テトラヒドロフラン 600 ml を加え、-30 に冷却し、1.65 M 濃度の n - ブチルリチウムヘキサン溶液 300 ml (0.50 mol) を滴下して、攪拌しながら 1 時間かけて室温まで昇温した。室温で 5 時間攪拌後、-60 まで冷却し、1, 2 - ジブプロモエタン 60 ml (0.70 mol) を 1 時間かけて滴下した。

室温で 15 時間攪拌した後、氷水 1000 ml に注ぎ、ジクロロメタンにて抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、濾過、濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、テトラヒドロフラン/メタノールで洗浄し、70 g の固体を得た。FD - MS の分析により、下記中間体 1 - 9 と同定した。(収率 62%)

40

【化 5 5】



中間体 1 - 9

【0153】

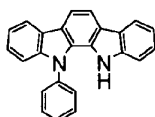
50

## 中間体合成例 2 - 1 (中間体 2 - 1 の合成)

アルゴン雰囲気下、インドロ[2,3-a]カルバゾール(Synlett p. 42-48 (2005))に記載の方法に従って合成した。) 15.0 g (58.5 mmol)、ヨードベンゼン 11.9 g (58.5 mmol)、ヨウ化銅 11.2 g (58.5 mmol)、trans-1,2-シクロヘキサンジアミン 20.0 g (175.5 mmol)、リン酸三カリウム 37.3 g (175.5 mmol) に脱水 1,4-ジオキサン 90 ml を加えて、24 時間加熱還流撹拌した。反応溶液を減圧下で濃縮して得られた残渣に、トルエン 500 ml を加えて 120 °C に加熱し、不溶物を濾別した。濾液を減圧下で濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、10.0 g の白色固体を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 2 - 1 と同定した。(収率 51%)

10

【化 5 6】



中間体 2 - 1

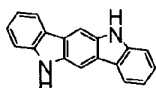
【0154】

## 中間体合成例 2 - 2 (中間体 2 - 2 の合成)

3,3-メチレンジインドール 25.0 g (101.5 mmol)、オルトギ酸トリエチル 15.1 g (101.5 mmol) にメタノール 400 ml を加えた溶液に、濃硫酸 1.4 ml を加えて、5 時間加熱還流撹拌した。反応溶液を氷水浴で冷却し、析出物を濾取した。濾取した固体をメタノール 500 ml で洗浄することにより、19.0 g の茶褐色固体を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 2 - 2 と同定した。(収率 73%)

20

【化 5 7】



中間体 2 - 2

30

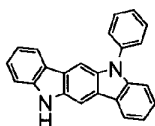
【0155】

## 中間体合成例 2 - 3 (中間体 2 - 3 の合成)

アルゴン雰囲気下、中間体 2 - 2 5.1 g (20.0 mmol)、ヨードベンゼン 4.1 g (20.0 mmol)、ヨウ化銅 3.8 g (20.0 mmol)、trans-1,2-シクロヘキサンジアミン 6.9 g (60.0 mmol)、リン酸三カリウム 12.7 g (60.0 mmol) に脱水 1,4-ジオキサン 50 ml を加えて、48 時間加熱還流撹拌した。反応溶液を減圧下で濃縮して得られた残渣に、トルエン 1000 ml を加えて 120 °C に加熱し、不溶物を濾別した。濾液を減圧下で濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、1.7 g の茶褐色固体を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 2 - 3 と同定した。(収率 26%)

40

【化 5 8】



中間体 2 - 3

【0156】

50

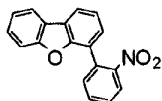
中間体合成例 2 - 4 (中間体 2 - 4 の合成)

アルゴン雰囲気下、2 - プロモニトロベンゼン 25.0 g (123.8 mmol)、4 - ジベンゾフランボロン酸 31.5 g (148.5 mmol) に、2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液 124 ml (248 mmol)、DME (250 ml)、トルエン (250 ml)、Pd [ $\text{PPh}_3$ ]<sub>4</sub> 7.2 g (6.2 mmol) を加えて、12 時間加熱還流攪拌した。

反応終了後、室温まで冷却した。試料を分液ロートに移し、水 (500 ml) を加え、ジクロロメタンにて抽出した。MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、ろ過、濃縮した。試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、24.0 g の白色固体を得た。FD - MS の分析により、下記中間体 2 - 4 と同定した。(収率 67%)

【化 59】

10



中間体 2 - 4

【0157】

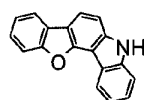
中間体合成例 2 - 5 (中間体 2 - 5 の合成)

アルゴン雰囲気下、中間体 2 - 4 24.0 g (83.0 mmol)、トリフェニルホスフィン 54.4 g (207.4 mmol) にジメチルアセトアミド (166 ml) を加え、20 時間加熱還流攪拌した。

20

反応終了後、室温まで冷却した。試料を分液ロートに移し、水 (400 ml) を加え、ジクロロメタンにて抽出した。MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、ろ過、濃縮した。試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、14.5 g の白色固体を得た。FD - MS の分析により、下記中間体 2 - 5 と同定した。(収率 68%)

【化 60】



中間体 2 - 5

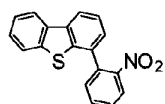
30

【0158】

中間体合成例 2 - 6 (中間体 2 - 6 の合成)

合成例 2 - 4 において、4 - ジベンゾフランボロン酸の代わりに 4 - ジベンゾチオフェンボロン酸を 33.9 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、28.4 g の白色粉末を得た。FD - MS の分析により、中間体 2 - 6 と同定した。(収率 75%)

【化 61】



中間体 2 - 6

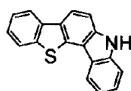
40

【0159】

中間体合成例 2 - 7 (中間体 2 - 7 の合成)

合成例 2 - 5 において、中間体 2 - 4 の代わりに中間体 2 - 6 を 25.3 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、14.7 g の白色粉末を得た。FD - MS の分析により、中間体 2 - 7 と同定した。(収率 65%)

## 【化62】



中間体2-7

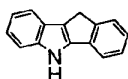
## 【0160】

中間体合成例2-8(中間体2-8の合成)

1-インダノン18.7g(142.0mmol)、塩化フェニルヒドラジニウム20.5g(142.0mmol)をエタノール400mlに加えた溶液に、濃硫酸2.0mlを加えて、8時間加熱還流撈拌した。反応溶液を放冷し、析出物を濾集した。濾取した固体をメタノール500mlで洗浄した。粗生成物を再結晶することにより、17.5gの白色固体を得た。FD-MSの分析により、下記中間体2-8と同定した。(収率60%)

10

## 【化63】



中間体2-8

20

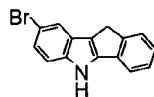
## 【0161】

中間体合成例2-9(中間体2-9の合成)

1-インダノン18.7g(142.0mmol)、4-ブロモフェニルヒドラジン塩酸塩31.7g(142.0mmol)をエタノール400mlに加えた溶液に、濃硫酸2.0mlを加えて、8時間加熱還流撈拌した。反応溶液を放冷し、析出物を濾集した。濾集した固体をメタノール500mlで洗浄した。粗生成物を再結晶することにより、21.7gの白色固体として得た。FD-MSの分析により、下記中間体2-9と同定した。(収率54%)

## 【化64】

30



中間体2-9

## 【0162】

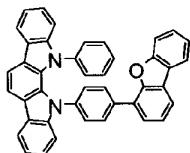
合成実施例1(芳香族複素環誘導体(H1)の製造)

アルゴン雰囲気下、中間体1-5 3.2g(10.0mmol)、中間体2-1 3.3g(10.0mmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> 0.14g(0.15mmol)、P(tBu)<sub>3</sub>HBF<sub>4</sub> 0.087g(0.3mmol)、t-ブトキシナトリウム1.9g(20.0mmol)に、無水キシレン50mlを加えて8時間加熱還流した。

40

反応終了後、反応液を50℃に冷却し、セライト、及びシリカゲルを通して濾過を行い、濾液を濃縮した。得られた濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し白色固体を得た。粗生成物をトルエンにて再結晶し、2.9gの白色結晶を得た。FD-MSの分析により、下記芳香族複素環誘導体(H1)と同定した。(収率50%)

## 【化65】



H 1

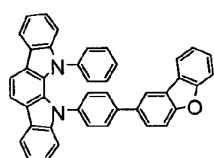
## 【0163】

合成実施例2（芳香族複素環誘導体（H2）の製造）

10

合成実施例1において、中間体1-5の代わりに中間体1-4を3.2g用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.0gの白色結晶を得た。FD-MSの分析により、下記芳香族複素環誘導体（H2）と同定した。（収率52%）

## 【化66】



H 2

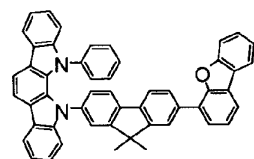
20

## 【0164】

合成実施例3（芳香族複素環誘導体（H3）の製造）

合成実施例1において、中間体1-5の代わりに中間体1-6を4.4g用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.7gの白色結晶を得た。FD-MSの分析により、下記芳香族複素環誘導体（H3）と同定した。（収率54%）

## 【化67】



H 3

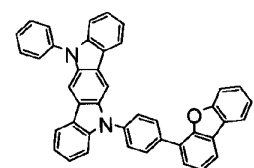
30

## 【0165】

合成実施例4（芳香族複素環誘導体（H4）の製造）

合成実施例1において、中間体2-1の代わりに中間体2-3を3.3g用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.0gの白色結晶を得た。FD-MSの分析により、下記芳香族複素環誘導体（H4）と同定した。（収率50%）

## 【化68】



H 4

40

## 【0166】

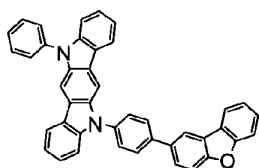
合成実施例5（芳香族複素環誘導体（H5）の製造）

合成実施例1において、中間体1-5の代わりに中間体1-4を3.2g、中間体2-

50

1の代わりに中間体2-3を3.3g用いた以外は同様に反応を行ったところ、2.9gの白色結晶を得た。FD-M Sの分析により、下記芳香族複素環誘導体(H5)と同一した。(収率50%)

【化69】



H5

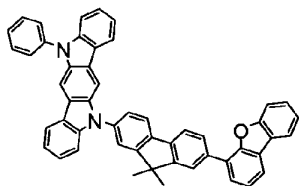
10

【0167】

合成実施例6(芳香族複素環誘導体(H6)の製造)

合成実施例1において、中間体1-5の代わりに中間体1-6を4.4g、中間体2-1の代わりに中間体2-3を3.3g用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.2gの白色結晶を得た。FD-M Sの分析により、下記芳香族複素環誘導体(H6)と同一した。(収率46%)

【化70】



H6

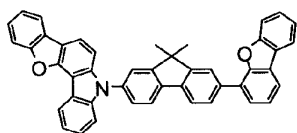
20

【0168】

合成実施例7(芳香族複素環誘導体(H7)の製造)

合成実施例1において、中間体1-5の代わりに中間体1-6を4.4g、中間体2-1の代わりに中間体2-5を2.6g用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.1gの白色結晶を得た。FD-M Sの分析により、下記芳香族複素環誘導体(H7)と同一した。(収率50%)

【化71】



H7

30

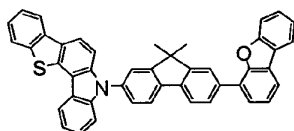
40

【0169】

合成実施例8(芳香族複素環誘導体(H8)の製造)

合成実施例1において、中間体1-5の代わりに中間体1-6を4.4g、中間体2-1の代わりに中間体2-7を2.7g用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.0gの白色結晶を得た。FD-M Sの分析により、下記芳香族複素環誘導体(H8)と同一した。(収率47%)

## 【化72】



H8

## 【0170】

合成実施例9（芳香族複素環誘導体（H9）の製造）

10

アルゴン雰囲気下、中間体1-6 8.8g (20.0mmol)、中間体2-8 4.1g (20.0mmol)、ヨウ化銅3.8g (20.0mmol)、trans-1,2-シクロヘキサンジアミン6.9g (60.0mmol)、リン酸三カリウム12.7g (60.0mmol)に脱水1,4-ジオキサン50mlを加えて、48時間加熱還流撹拌した。反応溶液を減圧下で濃縮して得られた残渣に、トルエン1000mlを加えて120℃に加熱し、不溶物を濾別した。濾液を減圧下で濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、6.0gの白色固体を得た。FD-MSの分析により、下記中間体(9-a)と同定した。

t-ブトキシカリウム5.6g (50.0mmol)を脱水THF(300ml)に加え、0℃に冷却し、さらに上記で得られた白色固体5.6g (10.0mmol)を加え、0℃で1時間撹拌した。さらにヨウ化メチル7.1g (50.0mmol)を徐々に加えた後、室温で4時間撹拌した。

20

反応終了後、反応溶液に水(100ml)を加え、ジクロロメタンにて抽出した。MgSO<sub>4</sub>で乾燥後、濾過、濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し白色固体を得た。粗生成物をトルエンにて再結晶し、3.5gの白色固体を得た。FD-MSの分析により、下記芳香族複素環誘導体(H9)と同定した。(収率59%)

## 【化73】



中間体9-a

H9

30

## 【0171】

合成実施例10（芳香族複素環誘導体（H10）の製造）

合成実施例9において、中間体1-6の代わりに中間体1-5を6.5g、中間体2-8の代わりに中間体2-9を5.7g用いた以外は同様に反応を行ったところ、6.1gの白色結晶を得た。FD-MSの分析により、下記中間体(10-a)と同定した。

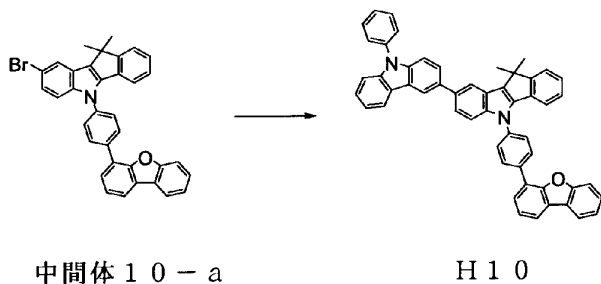
アルゴン雰囲気下、中間体10-a 5.5g (10.0mmol)、中間体1-8 3.4g (12.0mmol)に、2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液10ml (20.0mmol)、DME(20ml)、トルエン(20ml)、Pd[PPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub> 0.58g (0.5mmol)を加えて、12時間加熱還流撹拌した。

40

反応終了後、室温まで冷却した。試料を分液ロートに移し、水(50ml)を加え、ジクロロメタンにて抽出した。MgSO<sub>4</sub>で乾燥後、ろ過、濃縮した。試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し白色固体を得た。粗生成物をトルエンにて再結晶し、3.3gの白色固体を得た。FD-MSの分析により、下記芳香族複素環誘導体(H10)と同定した。(収率45%)



## 【化74】



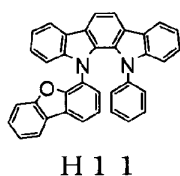
10

## 【0172】

合成実施例 11 (芳香族複素環誘導体 (H11) の製造)

合成実施例 1 において、中間体 1 - 5 の代わりに中間体 1 - 9 を 2.5 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、1.5 g の白色結晶を得た。FD - MS の分析により、下記芳香族複素環誘導体 (H11) と同定した。(収率 30%)

## 【化75】



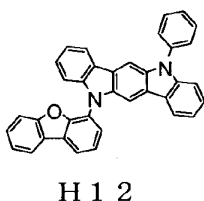
20

## 【0173】

合成実施例 12 (芳香族複素環誘導体 (H12) の製造)

合成実施例 1 において、中間体 1 - 5 の代わりに中間体 1 - 9 を 2.5 g、中間体 2 - 1 の代わりに中間体 2 - 3 を 3.3 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、1.7 g の白色結晶を得た。FD - MS の分析により、下記芳香族複素環誘導体 (H12) と同定した。(収率 34%)

## 【化76】



30

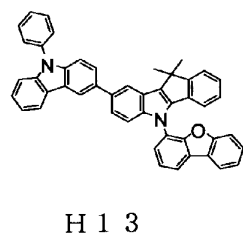
## 【0174】

合成実施例 13 (芳香族複素環誘導体 (H13) の製造)

合成実施例 10 において、中間体 1 - 5 の代わりに中間体 1 - 9 を 4.9 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、1.9 g の白色結晶を得た。FD - MS の分析により、下記芳香族複素環誘導体 (H13) と同定した。(収率 30%)

40

## 【化77】



## 【0175】

50

## 実施例 1

(有機EL素子の作製)

25 mm × 75 mm × 1.1 mmのITO透明電極ライン付きガラス基板(ジオマテック社製)をイソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄し、さらに、30分間UV(Ultraviolet)オゾン洗浄した。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている面上に前記透明電極を覆うようにして下記電子受容性化合物(A)を蒸着し、膜厚5 nmのA膜を成膜した。このA膜上に、第1正孔輸送材料として下記芳香族アミン誘導体(X1)を蒸着し、膜厚157 nmの第1正孔輸送層を成膜した。第1正孔輸送層の成膜に続けて、第2正孔輸送材料として前記合成実施例1で得た芳香族複素環誘導体(H1)を蒸着し、膜厚10 nmの第2正孔輸送層を成膜した。

10

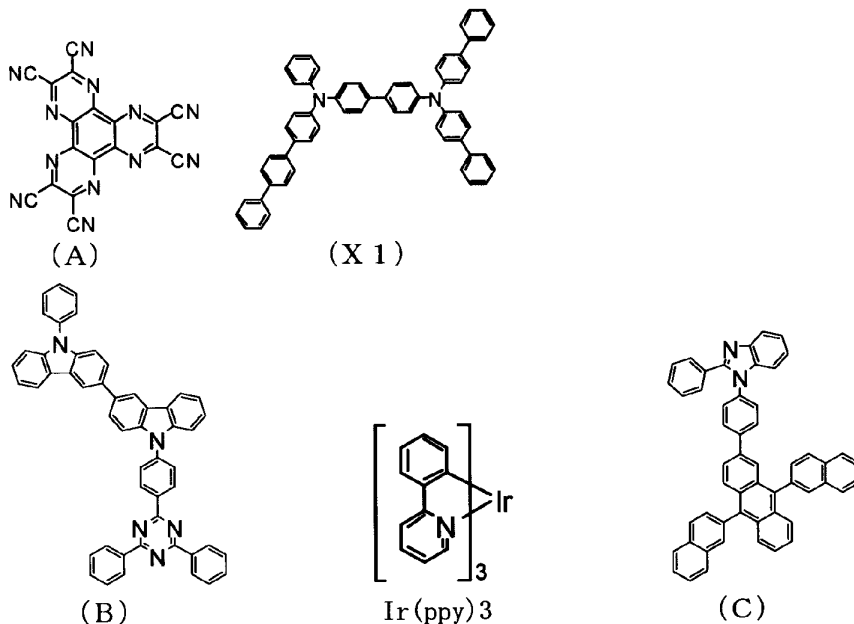
この正孔輸送層上に、燐光用ホストである化合物(B)と燐光用ドーパントであるIr(pppy)<sub>3</sub>とを厚さ40 nmで共蒸着し、燐光発光層を得た。Ir(pppy)<sub>3</sub>の濃度は10質量%であった。

続いて、この燐光発光層上に、厚さ20 nmの化合物(C)、厚さ1 nmのLiF、厚さ80 nmの金属Alを順次積層し、陰極を形成した。なお、電子注入性電極であるLiFは、1 / minの成膜速度で形成した。

【0176】

【化78】

20



30

【0177】

(有機EL素子の発光性能評価)

以上のように作製した有機EL素子を直流電流駆動により発光させ、輝度(L)、電流密度を測定し、電流密度10 mA/cm<sup>2</sup>における電流効率(L/J)、駆動電圧(V)を求めた。さらに初期輝度20000 cd/m<sup>2</sup>における素子寿命を求めた。結果を表1に示す。

40

【0178】

実施例 2 ~ 13

実施例1において、第2正孔輸送材料として芳香族複素環誘導体(H1)の代わりに、表1に記載の芳香族複素環誘導体を用いた以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子を直流電流駆動により発光させ、輝度(L)、電流密度を測定し、電流密度10 mA/cm<sup>2</sup>における電流効率(L/J)、駆動電圧(V)を求めた。さらに初期輝度20000 cd/m<sup>2</sup>における素子寿命を求めた。結果を表1に示

50

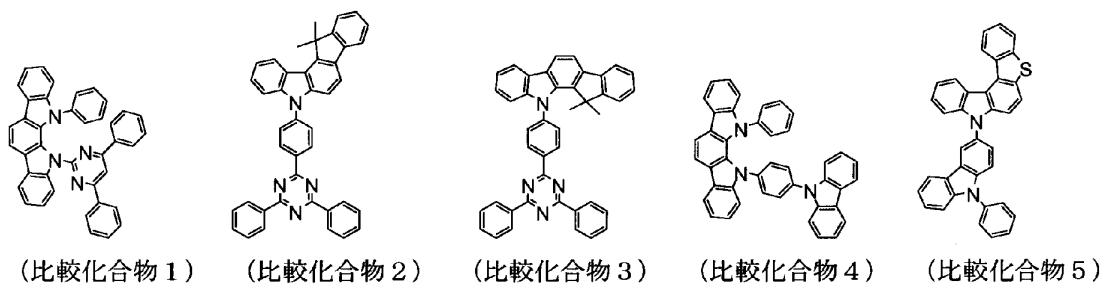
す。

【 0 1 7 9 】

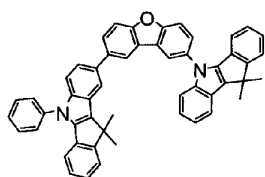
比較例 1 ~ 5

実施例 1 において、第 2 正孔輸送材料として芳香族複素環誘導體 ( H 1 ) の代わりに、下記比較化合物 1 ~ 5 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして有機 E L 素子を作製した。得られた有機 E L 素子を直流電流駆動により発光させ、輝度 ( L )、電流密度を測定し、電流密度  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  における電流効率 ( L / J )、駆動電圧 ( V ) を求めた。さらに初期輝度  $20000 \text{ cd} / \text{m}^2$  における素子寿命を求めた。結果を表 1 に示す。

【 化 7 9 】



10



(比較化合物 6)

20

【 0 1 8 0 】

【表 1】

表 1

		第 2 正孔輸送材料	測定結果		
			発光効率 (cd/A) @10mA/cm <sup>2</sup>	駆動電圧 (V) @10mA/cm <sup>2</sup>	80%寿命 (時間)
実施例	1	H 1	5 6. 5	4. 1	1 3 5
	2	H 2	5 4. 2	4. 1	1 2 0
	3	H 3	5 5. 3	4. 2	1 2 5
	4	H 4	5 4. 2	3. 8	1 2 0
	5	H 5	5 3. 7	3. 8	1 0 0
	6	H 6	5 3. 6	3. 8	1 1 0
	7	H 7	5 8. 5	4. 3	1 5 0
	8	H 8	5 8. 7	4. 3	1 5 0
	9	H 9	5 9. 2	4. 0	1 5 0
	1 0	H 1 0	5 9. 5	4. 0	1 5 0
	1 1	H 1 1	6 1. 2	4. 2	1 3 5
	1 2	H 1 2	6 0. 5	4. 0	1 2 5
	1 3	H 1 3	6 1. 2	4. 2	1 5 0
比較例	1	比較化合物 1	3 7. 2	4. 5	5 0
	2	比較化合物 2	3 7. 0	4. 3	4 0
	3	比較化合物 3	3 6. 6	4. 3	4 0
	4	比較化合物 4	5 0. 5	4. 1	1 0 0
	5	比較化合物 5	5 3. 4	4. 0	2 0
	6	比較化合物 6	5 0. 2	4. 1	1 0 0

## 【 0 1 8 1 】

実施例 1 と実施例 2 との対比や、実施例 4 と実施例 5 との対比より、式 ( 1 c ) で表される構造の 4 位に L<sub>2</sub> が結合することが好ましいことが分かる。

実施例 1 と実施例 3 との対比や、実施例 4 と実施例 6 との対比より、L<sub>2</sub> がフェニレンであると好ましいことが分かる。

実施例 7 及び 8 と、実施例 9 又は実施例 1 0 との対比より、X が C R<sub>6</sub> R<sub>7</sub> であると好ましいことが分かる。

実施例 9 ~ 1 3 の対比より、L<sub>2</sub> がフェニレン又は単結合であると好ましく、単結合であると特に好ましく、さらに X が C R<sub>6</sub> R<sub>7</sub> であることが好ましいことが分かる。

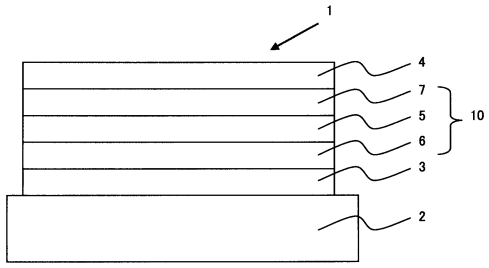
表 1 より明らかなように、本発明の含窒素芳香族複素環誘導体は、長寿命であり、高効率での駆動が可能な有機 E L 素子を実現する材料として有用である。

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 1 8 2 】

以上詳細に説明したように、本発明の含窒素芳香族複素環誘導体を有機 E L 素子に利用すると、発光効率が高く、かつ寿命の長い有機 E L 素子が得られる。このため、本発明の有機 E L 素子は、各種電子機器の光源等として極めて有用である。

【図 1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 9 K 11/06	(2006.01)	H 0 5 B	33/22	D
C 0 7 D 487/04	(2006.01)	C 0 9 K	11/06	6 9 0
		C 0 9 K	11/06	6 6 0
		C 0 7 D	487/04	1 3 7

(56)参考文献 特開2010-040829(JP,A)  
 国際公開第2009/148015(WO,A1)  
 国際公開第2009/148016(WO,A1)  
 国際公開第2009/148062(WO,A1)  
 国際公開第2011/080972(WO,A1)  
 特表2006-503443(JP,A)  
 国際公開第2012/039561(WO,A1)  
 国際公開第2011/136755(WO,A1)  
 国際公開第2011/099374(WO,A1)  
 特開2012-175025(JP,A)  
 国際公開第2012/165832(WO,A1)  
 国際公開第2012/169821(WO,A1)  
 国際公開第2010/114267(WO,A1)  
 国際公開第2009/020095(WO,A1)  
 国際公開第2009/136595(WO,A1)  
 国際公開第2010/136109(WO,A1)  
 国際公開第2010/107244(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 D 4 9 1 / 0 4 8  
 C 0 7 D 4 9 5 / 0 4  
 C 0 7 D 4 0 5 / 1 0  
 C 0 7 D 4 0 5 / 1 4  
 C 0 7 D 4 8 7 / 0 4  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )