

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5200099号
(P5200099)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 L 51/50	(2006.01)	HO 5 B	33/14	B
CO 7 F 9/6561	(2006.01)	HO 5 B	33/22	B
		HO 5 B	33/22	D
		CO 7 F	9/6561	CSPZ

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2010-511061 (P2010-511061)	(73) 特許権者	000006644
(86) (22) 出願日	平成21年4月30日(2009.4.30)		新日鉄住金化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/058451		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(87) 国際公開番号	W02009/136586	(74) 代理人	100082739
(87) 国際公開日	平成21年11月12日(2009.11.12)		弁理士 成瀬 勝夫
審査請求日	平成24年3月14日(2012.3.14)	(74) 代理人	100087343
(31) 優先権主張番号	特願2008-122060 (P2008-122060)		弁理士 中村 智廣
(32) 優先日	平成20年5月8日(2008.5.8)	(74) 代理人	100088203
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 佐野 英一
		(74) 代理人	100132230
			弁理士 佐々木 一也
		(72) 発明者	甲斐 孝弘
			福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鉄化学株式会社内

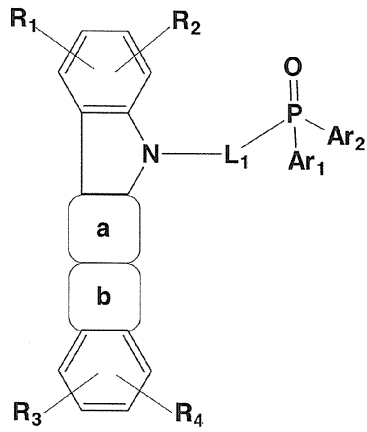
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用化合物及び有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

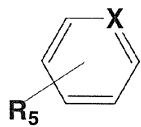
【請求項1】

下記一般式(1)で示される有機電界発光素子用化合物。

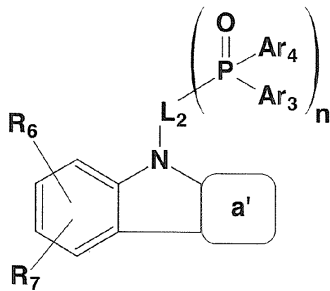


(1)

10

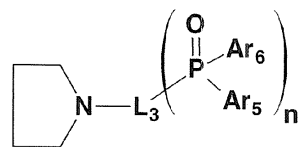


(a 1)



(a 2)

20



(b 1)

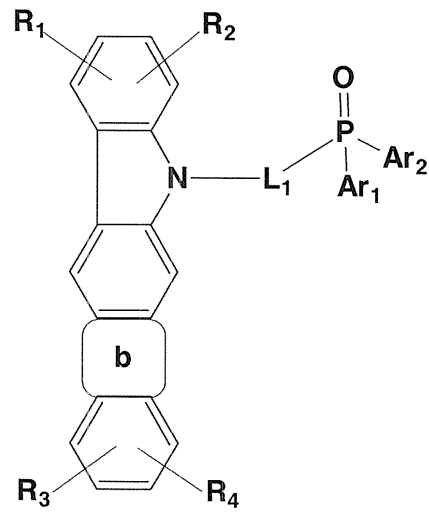
30

ここで、環 a は、2つの隣接環と縮合する式 (a 1) 又は (a 2) で表される芳香環又は複素環を示し、環 a' は、3つの隣接環と縮合する式 (a 1) で表される芳香環又は複素環を示し、環 b は、2つの隣接環と縮合する式 (b 1) で表される複素環を示す。X は独立に、CR 又は N を示す。Ar₁ ~ Ar₆ は独立に、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。R 及び R₁ ~ R₇ は独立に、水素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、そのうちの二つが隣接する場合、互いに結合して環を形成してもよい。L₁ ~ L₃ は独立に直接結合、又は置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基若しくは芳香族複素環基を表す。n は独立に、0 又は 1 の整数を表す。

40

【請求項 2】

下記一般式 (2) で示される請求項 1 に記載の有機電界発光素子用化合物。

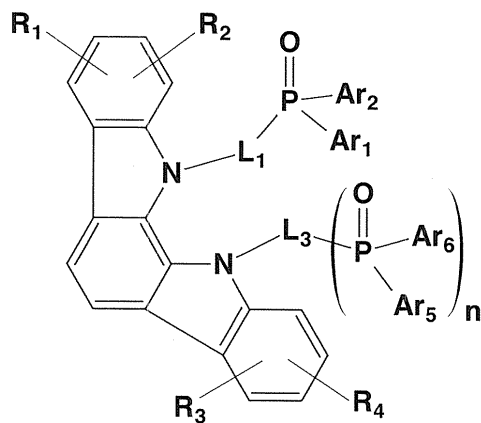


10

ここで、環 b、 Ar_1 、 Ar_2 、 $R_1 \sim R_4$ 、及び L_1 は、一般式 (1) の環 b、 Ar_1 、 Ar_2 、 $R_1 \sim R_4$ 、及び L_1 と同じ意味を有する。

【請求項 3】

下記一般式 (3) で示される請求項 1 に記載の有機電界発光素子用化合物。



20

30

ここで、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_5 、 Ar_6 、 $R_1 \sim R_4$ 、 L_1 、 L_3 、及び n は、一般式 (1) の Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_5 、 Ar_6 、 $R_1 \sim R_4$ 、 L_1 、 L_3 、及び n と同じ意味を有する。

【請求項 4】

一般式 (1) において、 $Ar_1 \sim Ar_6$ が独立して、置換若しくは未置換のフェニル基、又は置換若しくは未置換の炭素数 2 ~ 5 の芳香族複素環基である請求項 1 に記載の有機電界発光素子用化合物。

40

【請求項 5】

一般式 (1) において、 $R_1 \sim R_5$ が独立して、水素、置換若しくは未置換の炭素数 5 ~ 18 の芳香族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 17 の芳香族複素環基である請求項 1 に記載の有機電界発光素子用化合物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の有機電界発光素子用化合物を含む有機層を有する有機電界発光素子。

【請求項 7】

有機電界発光素子用化合物を含む有機層が、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層及び正孔阻止素子層から選ばれる少なくとも一つの層である請求項 6 に

50

記載の有機電界発光素子。

【請求項 8】

有機電界発光素子用化合物を含む有機層が発光層であり、該発光層が燐光発光性ドーパントと該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請求項 6 に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な有機電界発光素子用化合物及びこれを用いた有機電界発光素子（以下、有機 EL 素子という）に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

一般に、有機電界発光素子は、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し、光を放出する現象を利用する。

【0003】

近年、有機薄膜を用いた有機 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化を目指して進められてきた。

20

【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、三重項励起状態からの燐光発光を利用することにより、従来の蛍光（一重項）を用いた素子と比べて、3～4 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。また、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。近年では、特許文献 1 に挙げられるように発光の高効率化や長寿命化を目的にイリジウム錯体等の有機金属錯体を中心に研究が多数行われている。

30

【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 2002-352957 号公報

【特許文献 4】特開平 11-162650 号公報

40

【特許文献 5】特開平 11-176578 号公報

【特許文献 6】WO 2007/063796 号公報

【特許文献 7】特開 2007-129206 号公報

【特許文献 8】WO 2007/137725 号公報

【0006】

燐光発光を利用して高い発光効率を得るには、ドーパント材料と同時に、使用するホスト材料が重要になる。ホスト材料として提案されている代表的なものとして、特許文献 2 で紹介されているカルバゾール化合物の 4,4'-ビス(9-カルバゾリル)ピフェニル（以下、CBP という）が挙げられる。緑色燐光発光材料のトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体（以下、Ir(ppy)₃ という）のホスト材料に CBP を用いると、CBP は正孔輸送能に対し

50

て電子輸送能が劣るために、発光層中の電荷のバランスが崩れ、過剰の正孔は陰極側に流出し、発光層中の再結合確率の低下による発光効率低下を招く。更に、この場合、発光層の再結合領域は陰極側の界面近傍の狭い領域に限られるために、Alq3のようなIr(ppy)3に対して最低励起三重項状態のエネルギーレベルが低い電子輸送材料を用いた場合、ドープメントから電子輸送材料への三重項励起エネルギーの移動による発光効率低下も起こり得る。

【0007】

一方、特許文献3で開示されている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、TAZは電子輸送能に対して正孔輸送能が劣るために、発光領域が正孔輸送層側となる。この場合、使用する正孔輸送材料がIr(ppy)3からの発光効率に影響する。例えば、正孔輸送層として高性能、高信頼性、長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)ピフェニル(以下、NPBという)を用いた場合、最低励起三重項状態のエネルギーレベルの関係より、Ir(ppy)3からNPBに三重項励起エネルギーが移動し、発光効率が低下するという問題がある。

10

【0008】

更に、CBPやTAZなどの化合物は容易に結晶化・凝集して薄膜形状が劣化する上、Tgは結晶性の高さから観測さえ困難である。こうした発光層内の薄膜形状が安定でないことは、素子の駆動寿命を短くし、耐熱性も低下させるという悪影響をもたらす。

【0009】

前述の例より、有機EL素子で高い発光効率を得るには、高い正孔輸送能と高い電子輸送能を同時に併せ持ち、かつ両電荷(正孔・電子)輸送能のバランスが良いホスト材料が求められることがわかる。更に、電気化学的に安定であり、高い耐熱性と共に優れたアモルファス安定性を備える化合物が望まれる。

20

【0010】

また、特許文献4、5及び6等では、ある種のインドロカルバゾール化合物を有機EL素子に使用することが開示され、特許文献7、8では、ある種のリンオキサイド化合物を有機EL素子に使用することが開示されているが、より優れた性能を有する有機EL素子用化合物が望まれている。

【発明の開示】

30

【0011】

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。

【0012】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定構造の化合物を有機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。

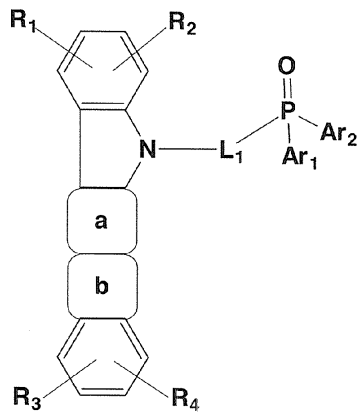
【0013】

すなわち、本発明は、特定のインドロカルバゾール骨格の化合物を使用した有機EL素子に関する。

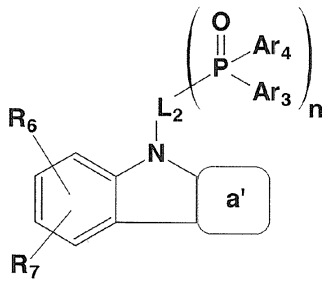
40

【0014】

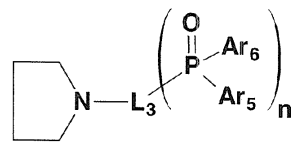
本発明の有機電界発光素子用化合物は、下記一般式(1)で表される。



10



20



30

【 0 0 1 5 】

ここで、環 a は、2つの隣接環と縮合する式 (a 1) 又は (a 2) で表される芳香環又は複素環を示し、環 a' は、3つの隣接環と縮合する式 (a 1) で表される芳香環又は複素環を示す。環 b は、2つの隣接環と縮合する式 (b 1) で表される複素環を示す。X は独立に、C R 又は N を示す。Ar₁ ~ Ar₆ は独立に、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。R 及び R₁ ~ R₇ は独立に、水素、アルキル基、アラキル基、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、ジアラキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換も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、そのうちの二つが隣接する場合、互いに結合して縮環を形成してもよい。L₁ ~ L₃ は独立に直接結合又は置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基から構成される連結基を表す。n は、0 又は 1 の整数を表す。

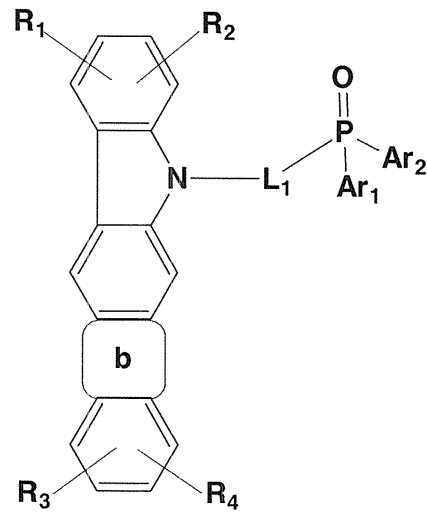
40

【 0 0 1 6 】

一般式 (1) で表される有機電界発光素子用化合物には、下記一般式 (2) で表される化合物があり、一般式 (2) で表される化合物には下記一般式 (3) で表される化合物がある。

【 0 0 1 7 】

50

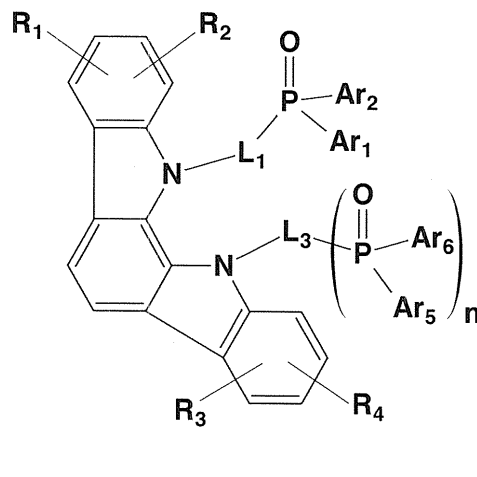


10

ここで、環 b 、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_5 、 Ar_6 、 $R_1 \sim R_4$ 、 L_1 、 L_3 は、一般式 (1) の環 b 、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_5 、 Ar_6 、 $R_1 \sim R_4$ 、 L_1 、 L_3 と同じ意味を有する。

【0018】

20



30

ここで、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_5 、 Ar_6 、 $R_1 \sim R_4$ 、 L_1 、 L_3 、 n は、一般式 (1) の Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_5 、 Ar_6 、 $R_1 \sim R_4$ 、 L_1 、 L_3 、 n と同じ意味を有する。

【0019】

また本発明は、上記の有機電界発光素子用化合物を含む有機層を有する有機電界発光素子に関する。有利には、該有機層が、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層及び正孔阻止素子層から選ばれる少なくとも一つの層である。更に有利には、該発光層が、燐光発光性ドーパントと上記一般式 (1)、(2) 又は (3) で表され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有機電界発光素子である。

40

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】有機EL素子の一例の断面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0021】

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) で表される化合物の好ましい化合物として、上記一般式 (2) で表される化合物がある。更に、一般式 (2) で表される化合物の好ましい化合物として、上記一般式 (3) で表される化

50

合物がある。そして、一般式(1)で表される化合物は、典型的には、カルバゾール環と、インドール環が縮合したインドロカルバゾール骨格を有する。カルバゾール環のNは直接若しくは連結基を介して、P=Oと結合し、さらにP=Oは二つのArと結合した構造を有する。

【0022】

一般式(1)において、環aは、2つの隣接環と縮合する式(a1)又は(a2)で表される芳香環又は複素環を示す。環aが式(a2)で表される複素環である場合、環a'が隣接環と縮合する。環a'は式(a1)で表される芳香環又は複素環を示す。式(a1)において、XはCR又はNを示す。ここでRは、R₁~R₇と同様な基を示すが、好ましくは水素である。

10

【0023】

環bは、2つの隣接環と縮合する式(b1)で表される複素環を示す。一般式(2)及び一般式(3)は、一般式(1)における環a及び環bの一方又は両方が特定された構造を有する。そして、一般式(1)で使用される記号と同一の記号は同じ意味を有する。したがって、一般式(1)の説明から一般式(2)及び一般式(3)も理解される。

【0024】

一般式(1)、式(a1)及び(a2)において、Ar₁~Ar₆は、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基を表す。

【0025】

未置換の芳香族炭化水素基の好ましい具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、インデン等から水素原子を1個除いてできる1価の基が挙げられ、より好ましくは、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。

20

【0026】

未置換の芳香族複素環基の好ましい具体例としては、チオフェン、チアゾール、フラン、オキサゾール、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、フラザン、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ベンゾチオフェン、ベンゾチアゾール、チアントレン、イソベンゾフラン、ベンゾオキサゾール、クロメン、キサテン、フェノキサチン、インドリジン、イソインドール、インドール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、ベンゾトリアゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ジベンゾジオキシシン等から水素原子を1個除いてできる1価の基が挙げられ、より好ましくは、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジンから水素原子を1個除いてできる1価の基が挙げられる。

30

【0027】

L₁~L₃は独立に直接結合又は置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基から構成される2価の連結基、又は1価の基を表す。なお、nが0である場合は、L₂又はL₃は1価の基となるが、それ以外の場合のL₂、L₃、及びL₁は2価の連結基となる。

40

【0028】

未置換の芳香族炭化水素基の好ましい具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、インデン、ピフェニル、ターフェニル、クオターフェニルから水素原子を1個又は2個除いてできる1価又は2価基等が挙げられ、より好ましくは、ベンゼン、ピフェニル、ターフェニルから水素原子を1個又は2個除いてできる1価又は2価基等が挙げられる。

【0029】

未置換の芳香族複素環基の好ましい具体例としては、チオフェン、チアゾール、フラン、オキサゾール、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、フラザン、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン

50

、トリアジン、ベンゾチオフェン、ベンゾチアゾール、チアントレン、イソベンゾフラン、ベンゾオキサゾール、クロメン、キサントエン、フェノキサチン、インドリジン、イソインドール、インドール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、ベンゾトリアゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ジベンゾジオキシンから水素原子を1個又は2個除いてできる1価又は2価基等が挙げられ、より好ましくは、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジンから水素原子を1個又は2個除いてできる1価又は2価基等が挙げられる。

【0030】

10

$R_1 \sim R_7$ は独立に、水素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。そのうちの二つが隣接する場合、互いに結合して縮環を形成してもよい。

【0031】

$R_1 \sim R_7$ がアルキル基である場合、その炭素数は1~6であることが好ましく、アルケニル基、アルキニル基である場合、その炭素数は2~6であることが好ましく、アラルキル基である場合、その炭素数は7~13であることが好ましく、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、その炭素数は3~15であることが好ましい。また、ジアルキルアミノ基である場合、その炭素数は2~10であることが好ましく、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基アルキルである場合、その炭素数は6~20であることが好ましく、アシル基、アルコキシカルボニル基である場合、その炭素数は2~10であることが好ましく、アルコキシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基である場合、その炭素数は1~6であることが好ましい。

20

【0032】

上記 $Ar_1 \sim Ar_6$ 、 $L_1 \sim L_3$ 及び $R_1 \sim R_7$ において、これらが置換基を有する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基である場合、好ましい置換基としては、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数6~12のアリールオキシ基、アルキルチオ基、置換アミノ基、アセチル基、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、チエニル基、カルバゾリル基等が挙げられる。

30

【0033】

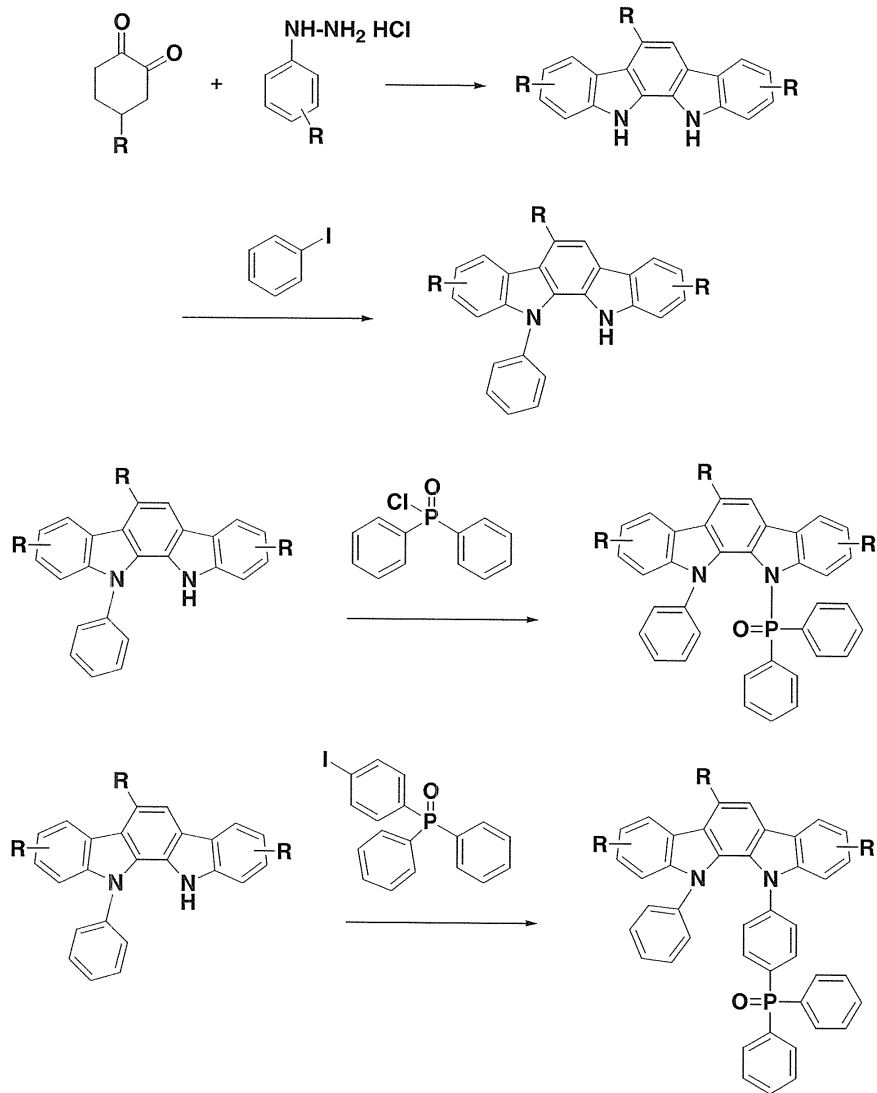
上記一般式(1)で表される化合物の中でも、好ましい化合物として上記一般式(2)及び(3)で表される化合物がある。一般式(1)で表される化合物は、上記一般式(2)及び(3)で表される化合物を包含する概念であるので、これらを一般式(1)で表される化合物で代表して説明することができる。

【0034】

本発明の有機EL素子用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、一般式(1)で表される化合物は、Synlett, 2005, No. 1, p42-48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。

40

【0035】



10

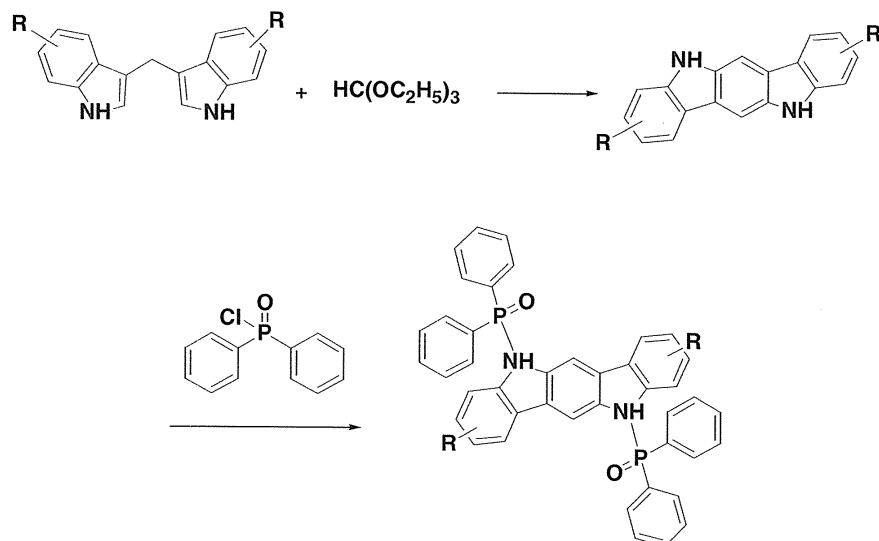
20

30

【 0 0 3 6 】

また、Archiv der Pharmazie (Weinheim, Germany), 1987, 320(3), p280-2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。

【 0 0 3 7 】



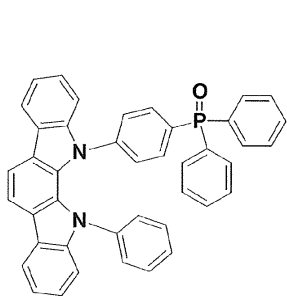
40

【 0 0 3 8 】

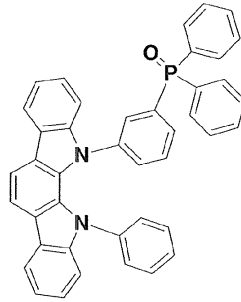
50

一般式(1)又は(2)、(3)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。

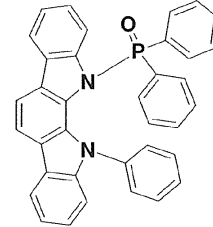
【0039】



(1)

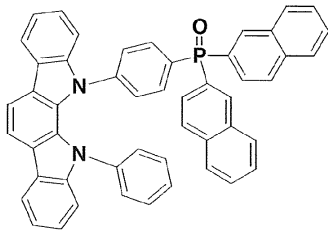


(2)

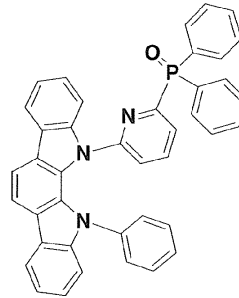


(3)

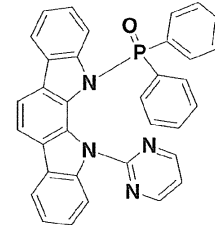
10



(4)

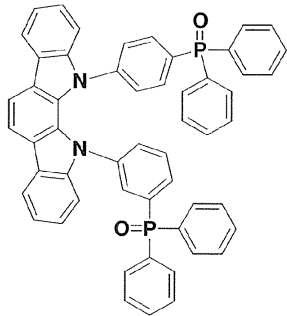


(5)

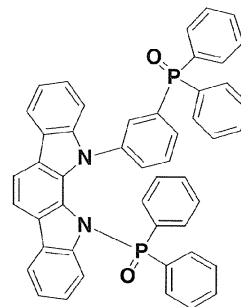


(6)

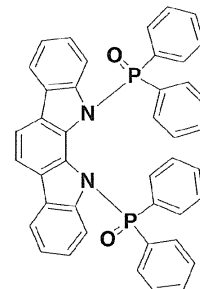
20



(7)

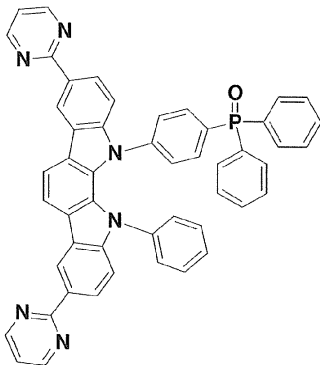


(8)

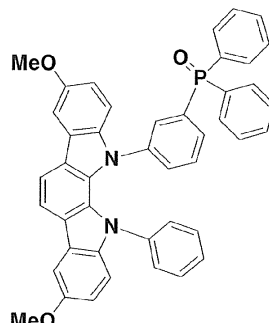


(9)

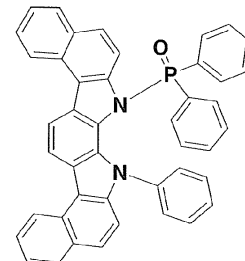
30



(11)



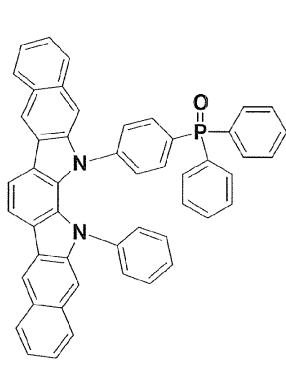
(12)



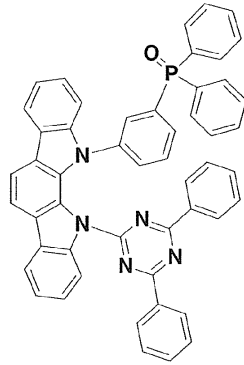
(13)

40

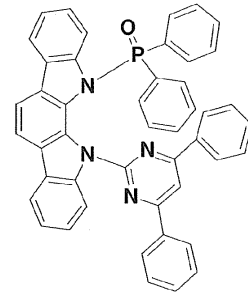
【0040】



(14)

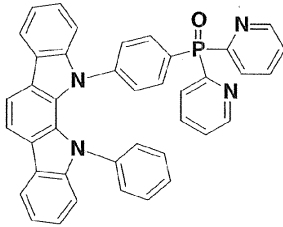


(15)

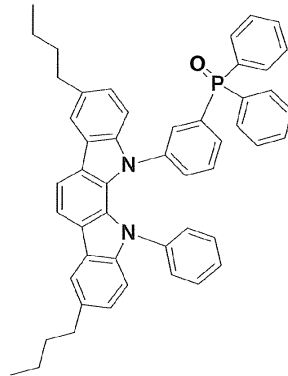


(16)

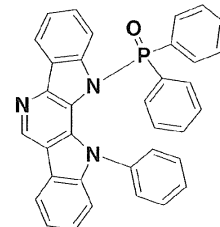
10



(17)

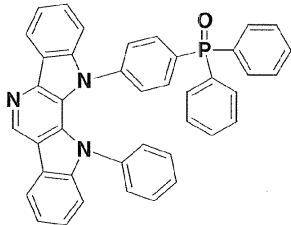


(18)

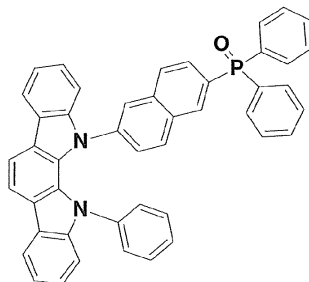


(19)

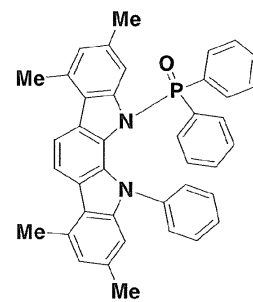
20



(20)

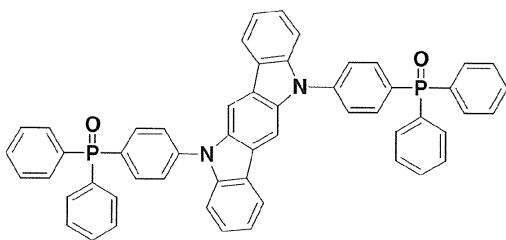


(21)

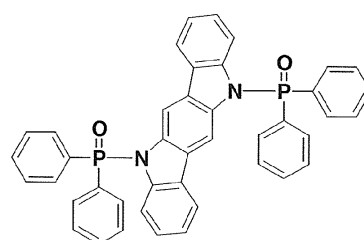


(22)

30

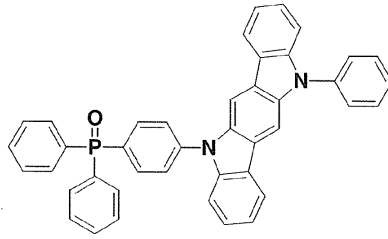


(23)

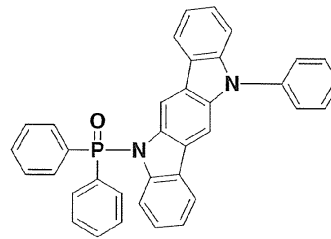


(24)

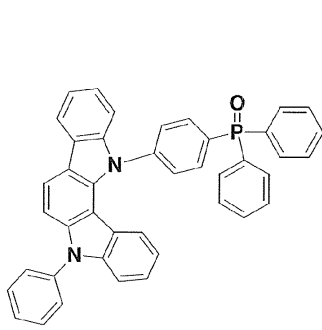
40



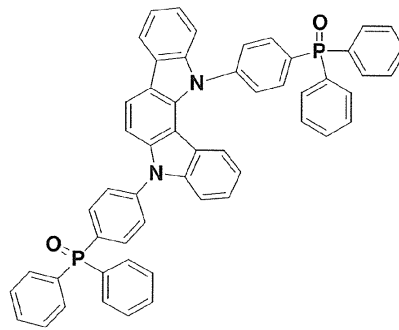
(25)



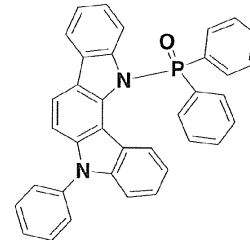
(26)



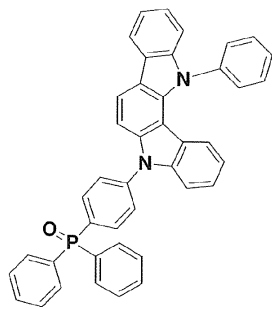
(27)



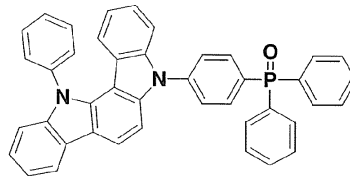
(28)



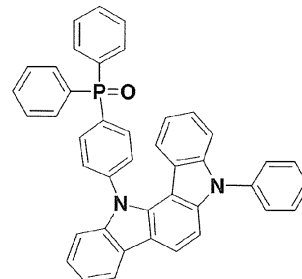
(29)



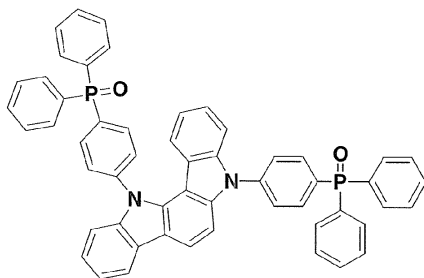
(30)



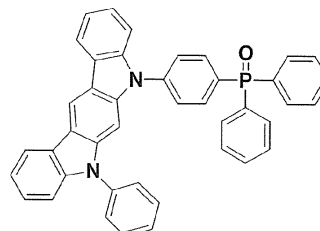
(31)



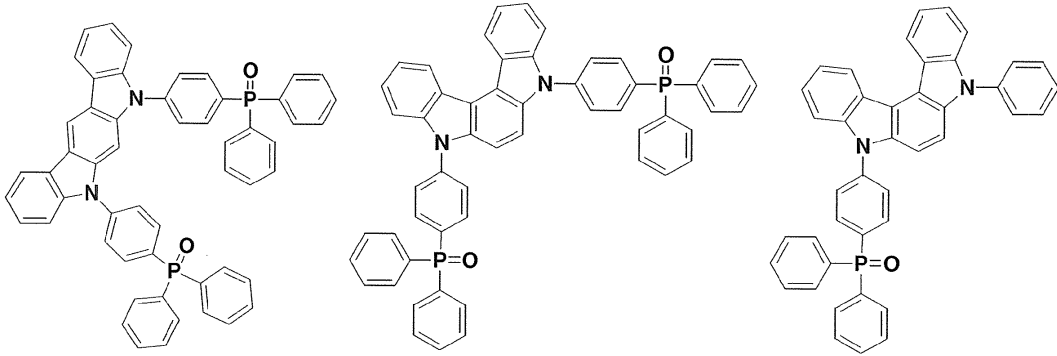
(32)



(33)



(34)

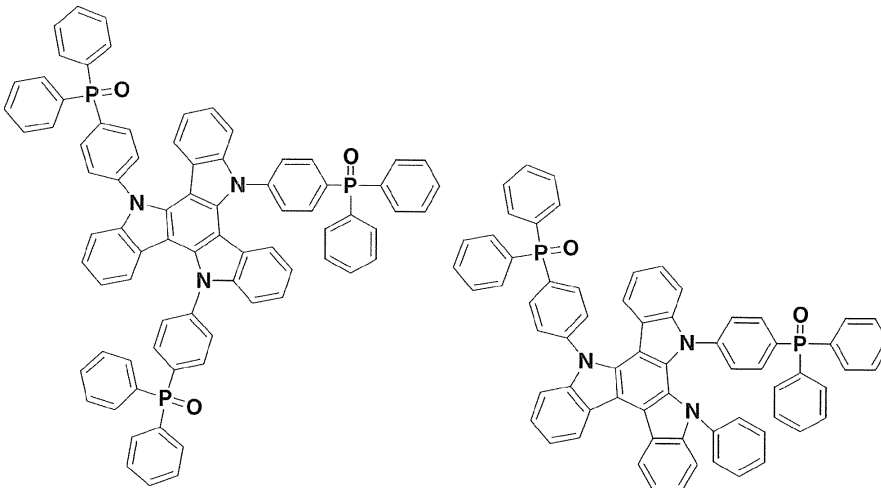


(35)

(36)

(37)

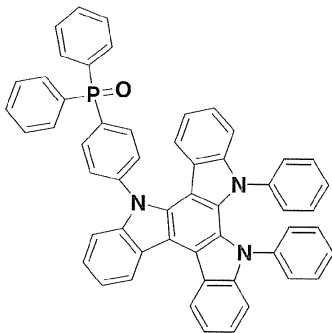
10



(38)

(39)

20



(40)

30

【0043】

本発明の有機電界発光素子用化合物は、有機EL素子の有機層に含有させることにより、優れた有機電界発光素子を与える。有利には、発光層、正孔輸送層、電子輸送層及び正孔阻止素子層から選ばれる少なくとも一つの有機層に含有させることがよい。更に好ましくは、燐光発光ドーパントを含有する発光層のホスト材料として含有させることがよい。

40

【0044】

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

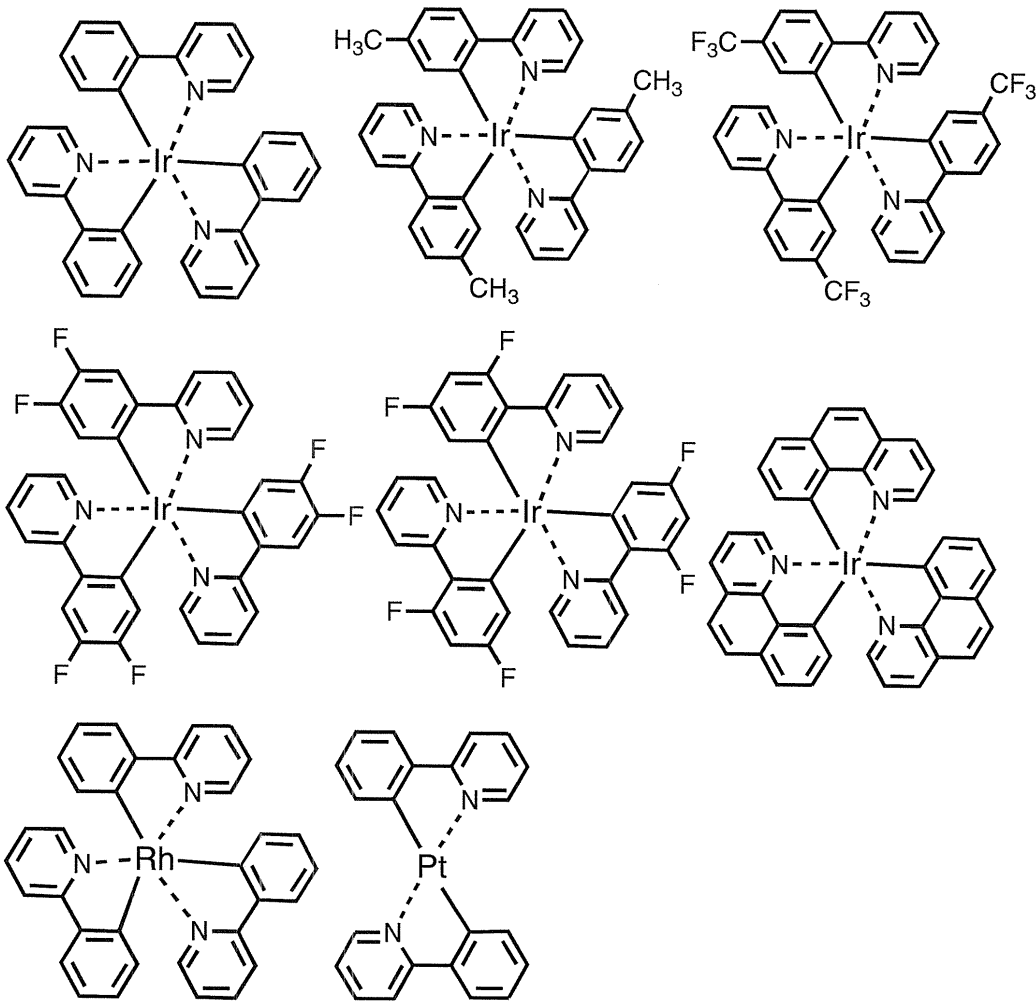
【0045】

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(py)₃等の錯体類、Ir(bt)₂·acac₃等の錯体類、PtOEt₃等の錯体類が挙げられる。これらの

50

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。

【 0 0 4 6 】

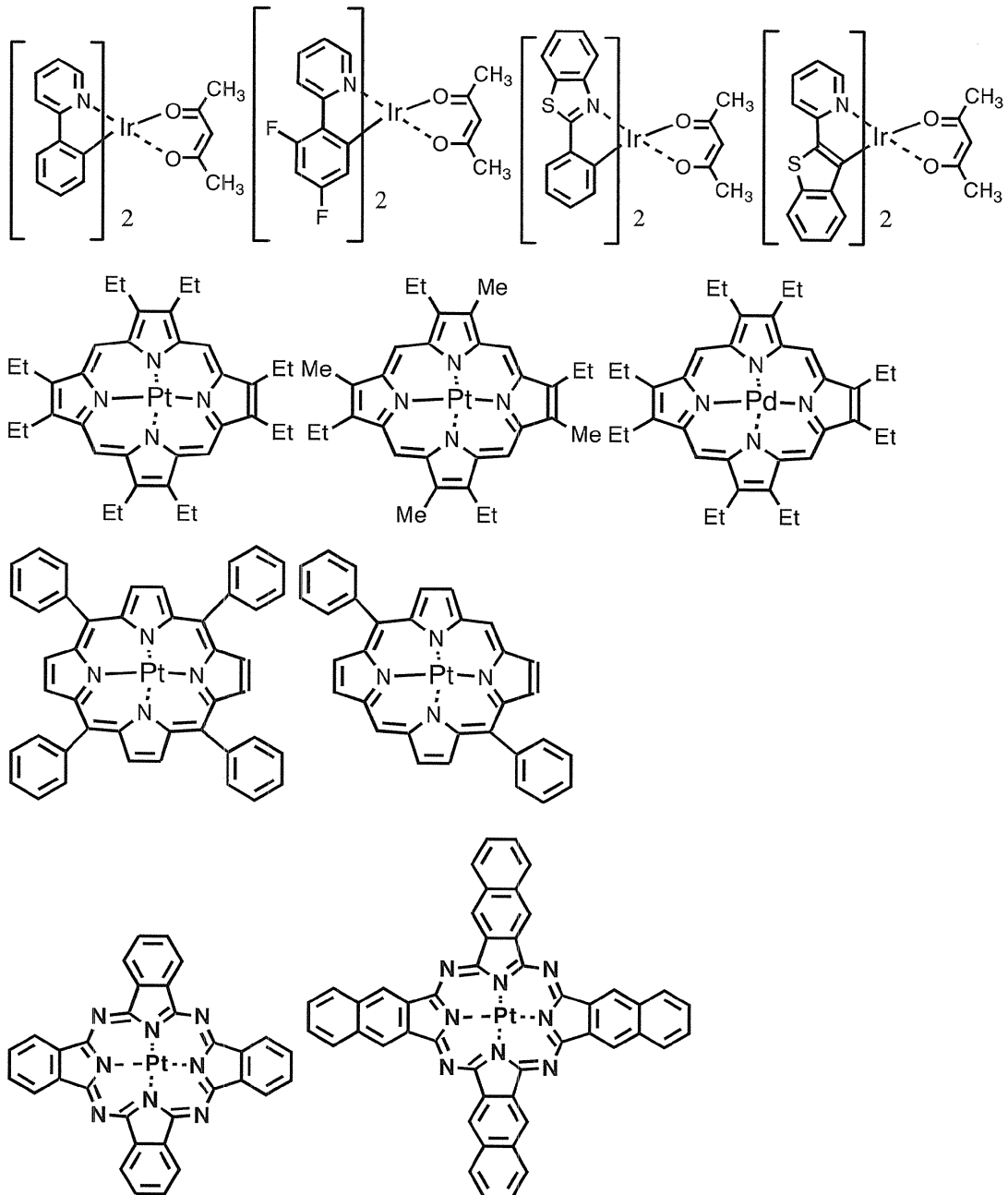


10

20

30

【 0 0 4 7 】



10

20

30

【0048】

前記燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、1～20重量%、好ましくは5～10重量%の範囲にあることがよい。この場合、ホスト材料としては、本発明の化合物を使用し、発光層中に含有される量を50重量%以上、好ましくは80～95重量%の範囲とすることがよい。

40

【0049】

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。

【0050】

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る。符号の説明：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。

【0051】

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

50

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。

【0052】

基板1は、有機EL素子の支持体となるものであり、石英やガラス板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特に、ガラス板が好ましい。

【0053】

陽極2は、正孔注入層3への正孔注入の役割を果たすものである。陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/または、スズの酸化物(ITO)などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。

【0054】

発光層5は、電界を与えられた電極間において、陽極2から注入されて、正孔輸送層4を移動する正孔と、陰極7から注入されて、電子輸送層6を移動する電子との再結合により励起されて発光を示す発光物質により形成される。発光層5は、発光物質であるドーパント材料と前記有機EL素子用化合物からなるホスト材料を含むことがよい。

【0055】

陰極7は、電子輸送層6を介して発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極7として用いられる材料は、効率よく電子注入を行うために、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、セシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又は、それらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等が挙げられる。

【0056】

正孔注入層3、正孔輸送層4、電子輸送層6に関しては、任意の有機層となるが、正孔注入層3は、陽極2より、正孔輸送層4へ正孔を注入する効率を高める目的で使用されるものであり、正孔輸送層4及び電子輸送層6は、それぞれ、正孔、電子を発光層5へ移動させる役割を果たすものである。また、電子注入層を陰極7と電子輸送層6の間に設けることもできる。これらの層に使用される材料は公知である。

【0057】

正孔注入材料としては、銅フタロシアニン(CuPC)等のフタロシアニン化合物、ポリアニリン、ポリチオフェン等の有機化合物や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物が挙げられる。

【0058】

正孔輸送材料としては、トリアゾール誘導体、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、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、NPB等のアリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、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、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

【0059】

電子輸送材料としては、Alq3などの金属錯体、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルピフェニル誘導体、シロール誘導体、3-又は5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼンキノキサリン化合物、フェナントロリン誘導体、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。

【0060】

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

10

20

30

40

50

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。

【0061】

本発明の有機EL素子は、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、燐光発光ドープメントを含有させることにより、従来の一重項状態からの発光を用いた素子よりも発光効率が高くかつ駆動安定性においても大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

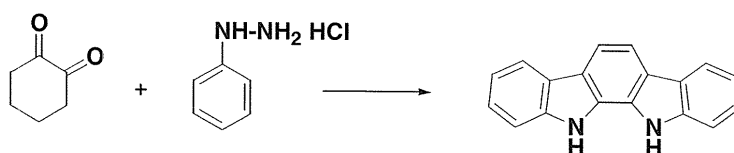
【実施例】

【0062】

以下、本発明につき、実施例によって更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、化合物番号は上記化学式に付した番号に対応する。

【0063】

実施例1



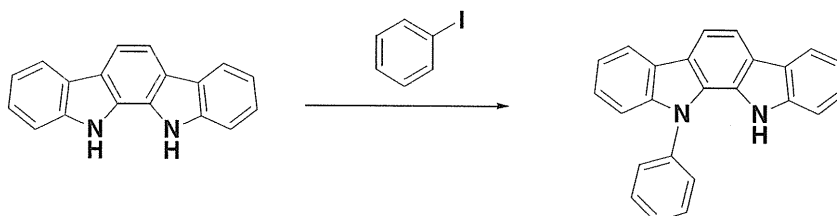
【0064】

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を加えて攪拌した。その後、同フラスコ内に濃硫酸3.0g (30.6mmol)を5分間かけて滴下した後、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、得られた結晶をエタノール500mlで二回、リソラー洗淨した。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。

【0065】

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を加えて攪拌した。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、得られた結晶を酢酸200mlでリンス洗淨した後、ヘキサン200mlでリンス洗淨した。これを、減圧乾燥して白色粉末A' 30.0g (117.1mmol、収率44.8%)を得た。得られた白色粉末A'は、インドロ[2,3-a]カルバゾールである。

【0066】



【0067】

次に、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)、キノリン800mlを加えて攪拌した。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

10

20

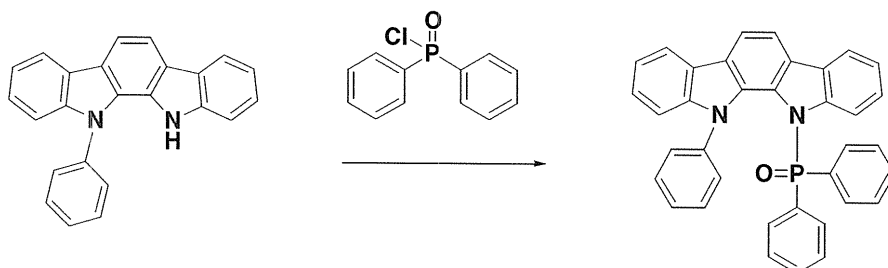
30

40

50

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し、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、白色固体 A 13.7 g (41.2mmol、収率40.6%)を得た。得られた白色固体 A は、11-フェニルインドロ[2,3-a]カルバゾールである。

【0068】



10

【0069】

次に窒素置換した500ml三口フラスコに60%水素化ナトリウム2.70 g (0.0677mol)、脱水N,N'-ジメチルホルムアミド80mlを加え、窒素気流中下で攪拌を行う。上記で得た白色粉末12.55 g (0.038mol)に脱水N,N'-ジメチルホルムアミド50ml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、ジフェニルホスフィンクロライド15.21 g (0.064mol)を15分間かけ投入した。その後、2時間攪拌を継続した。その後、攪拌をしている水1500 g中に反応溶液を徐々に加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水300 gで二回リスラリーを行い、その濾取分を減圧乾燥した。微黄白色粉末16.2 g (0.030mol、収率80.0%)を得た。減圧乾燥した後、クロロホルム120 gを加え、1時間攪拌した後、結晶を濾取した。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状の化合物 3 を13.7 g (0.026mol、収率86.7%)を得た。

20

APCI-MS, m/z 533 [M+H]⁺、融点258。

【0070】

実施例 2

30

図1において、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 4.0×10^{-4} Paで積層させた。まず、ITO上に正孔注入層として、銅フタロシアニン(CuPC)を20 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層としてNPBを40 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、発光層のホスト材料として化合物3と、ドーパントとしてIr(ppy)₃とを異なる蒸着源から、共蒸着し、35nmの厚さに発光層を形成した。この時、Ir(ppy)₃の濃度は7.0 wt%であった。次に、電子輸送層としてAlq3を40nm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。

40

【0071】

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1に示すような発光特性を有することが確認された。表1において、輝度、電圧及び発光効率は、10mA/cm²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)₃からの発光が得られていることがわかった。

【0072】

比較例 1

正孔輸送層としてHMTPDを用い、発光層のホスト材料としてTAZを用いた以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作成した。表1において、輝度、電圧及び発光効率は、10mA/cm²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)₃から

50

の発光が得られていることがわかった。

【0073】

比較例2

発光層のホスト材料として、TAZを用いた以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作成した。なお、素子発光スペクトルの極大波長は517 nmであり、Ir(ppy)₃からの発光が得られていることがわかった。

【0074】

【表1】

	化合物 No.	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例2	3	2800	4.4	20.0
比較例1	-	2050	13.2	4.9
比較例2	-	1270	9.5	4.2

10

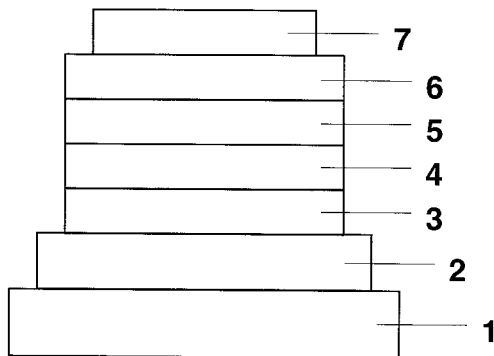
【産業上の利用の可能性】

【0075】

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。従って、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。

20

【図1】



フロントページの続き

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

審査官 井亀 諭

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

H01L 51/50
C07F 9/6561
CA/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	用于有机电致发光元件和有机电致发光元件的化合物		
公开(公告)号	JP5200099B2	公开(公告)日	2013-05-15
申请号	JP2010511061	申请日	2009-04-30
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
[标]发明人	甲斐孝弘 古森正樹 山本敏浩		
发明人	甲斐 孝弘 古森 正樹 山本 敏浩		
IPC分类号	H01L51/50 C07F9/6561		
CPC分类号	H01L51/0072 C07F9/5728 C07F9/65583 C09K11/06 C09K2211/1044 H01L51/5016 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C07F9/6561.CSP.Z		
代理人(译)	佐野荣一 佐佐木哉		
优先权	2008122060 2008-05-08 JP		
其他公开文献	JPWO2009136586A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明公开了一种有机电致发光器件（有机EL器件），其发光效率得到改善，驱动稳定性得到充分保证，并且结构简单，并且还公开了一种有用的化合物。有机EL器件包括设置在基板上彼此堆叠的阳极和阴极之间的发光层，并且所述发光层包含磷光掺杂剂和吡啶并咪唑衍生物作为主体材料。吡啶并咪唑衍生物由下式（3）表示，其中Ar是芳族基团，L是直接键或芳族基团。

