

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/002629

発行日 平成28年5月30日 (2016. 5. 30)

(43) 国際公開日 平成26年1月3日 (2014. 1. 3)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H05B 33/14 B	3K107
<b>C07F 7/10 (2006.01)</b>	H05B 33/22 B	4H049
<b>C09K 11/06 (2006.01)</b>	H05B 33/22 D	
	C07F 7/10 V	
	C07F 7/10 S	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2014-522475 (P2014-522475)	(71) 出願人 000006644 新日鉄住金化学株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2013/063497	
(22) 国際出願日 平成25年5月15日 (2013. 5. 15)	
(31) 優先権主張番号 特願2012-145210 (P2012-145210)	(74) 代理人 100132230 弁理士 佐々木 一也
(32) 優先日 平成24年6月28日 (2012. 6. 28)	(74) 代理人 100082739 弁理士 成瀬 勝夫
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100087343 弁理士 中村 智廣
	(74) 代理人 100088203 弁理士 佐野 英一
	(74) 代理人 100100192 弁理士 原 克己
	(74) 代理人 100198269 弁理士 久本 秀治

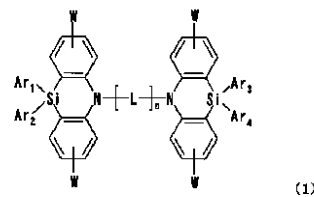
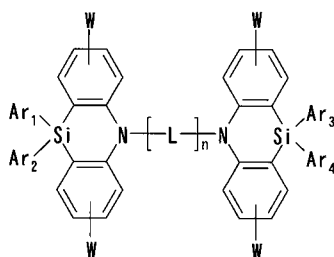
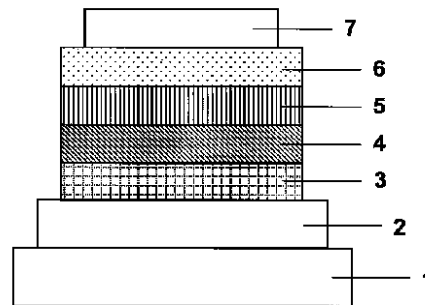
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用材料及び有機電界発光素子

(57) 【要約】

新規な有機電界発光素子用材料及びそれを用いた有機電界発光素子を提供する。

下記式(1)で表される化合物からなる有機電界発光素子用材料である。本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極、有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、有機層中にこの有機電界発光素子用材料を含むものである。この有機電界発光素子用材料は、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適する。式中、Lは少なくとも1つの芳香族複素環基を含む芳香族基であり、Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>4</sub>は芳香族基である。

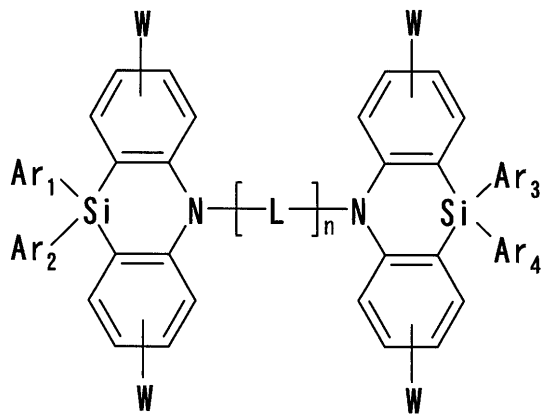


(1)

## 【特許請求の範囲】

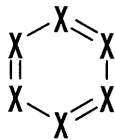
## 【請求項 1】

一般式(1)で表される化合物からなることを特徴とする有機電界発光素子用材料。



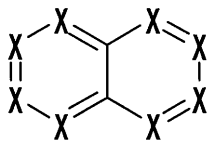
(1)

10

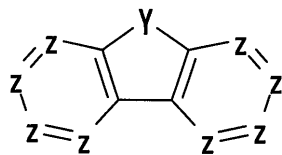


(2)

20



(3)



(4)

30

一般式(1)中、Lは式(2)、(3)又は(4)で表わされる炭素数6~50の芳香族炭化水素基又は炭素数3~50の芳香族複素環基から選ばれる2個の芳香族基を示し、nは1~6の整数を示し、nが1の場合、Lは芳香族複素環基であり、nが2以上の場合、少なくとも1つのLは芳香族複素環基である。式(2)、式(3)中、Xはそれぞれ独立してメチン、置換メチン、炭素原子又は窒素を示し、Xの2つは炭素原子である。式(4)中、YはNR、酸素、又は硫黄を示し、Rは炭素数6~50の芳香族炭化水素基又は炭素数3~50の芳香族複素環基を示し、Zはそれぞれ独立してメチン、置換メチン、炭素原子又は窒素を示し、Zの2つは炭素原子である。XまたはZが置換メチンである場合の置換基は、それぞれ独立して炭素数1~30のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~30のアルキニル基、炭素数6~50の芳香族炭化水素基又は炭素数3~50の芳香族複素環基を示す。Wはそれぞれ独立して水素、炭素数1~30のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~30のアルキニル基、炭素数6~50の芳香族炭化水素基又は炭素数3~50の芳香族複素環基を示す。Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>4</sub>は、それぞれ独立して炭素数6~50の芳香族炭化水素基又は炭素数3~50の芳香族複素環基を示す。

40

## 【請求項 2】

50

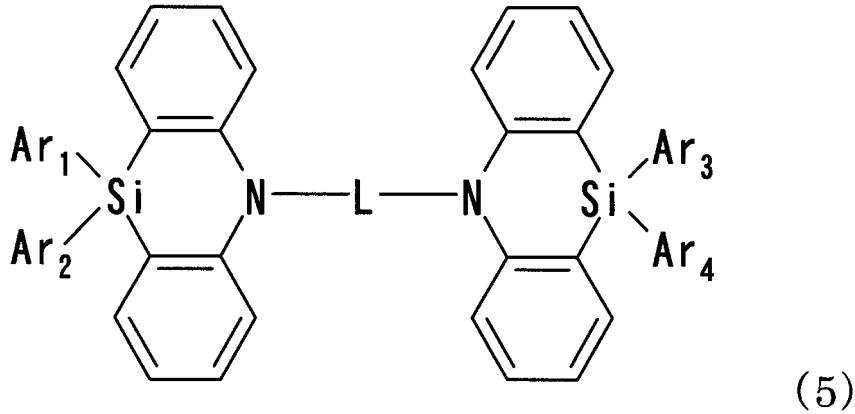
一般式(1)において、Lが式(2)又は(4)で表わされる2価の芳香族基である請求項1に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項3】

一般式(1)において、Lが式(2)又は(4)で表わされる2価の芳香族基であって、式(2)中のXの少なくとも1つが窒素であり、式(4)中のZの6つがメチンで、2つが炭素原子である請求項1に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項4】

一般式(5)で表わされる化合物である請求項1に記載の有機電界発光素子用材料。



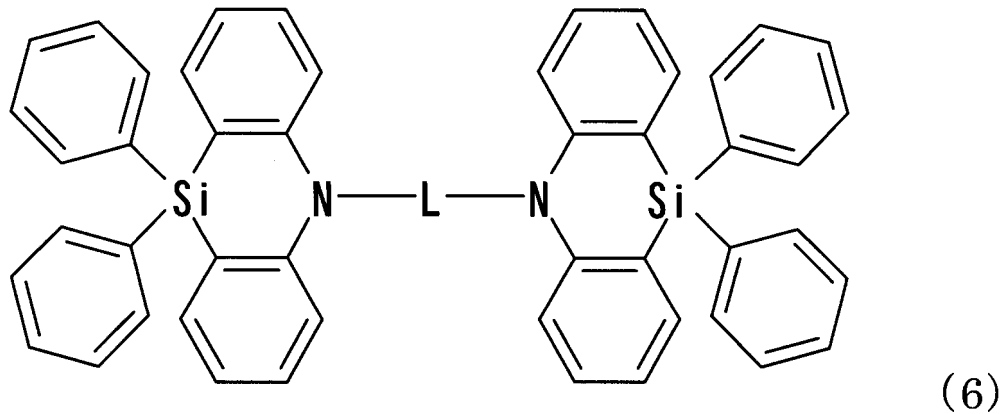
10

20

一般式(5)中、L及びAr<sub>1</sub>~Ar<sub>4</sub>は、一般式(1)と同意である。

【請求項5】

一般式(6)で表わされる化合物である請求項1に記載の有機電界発光素子用材料。



30

一般式(6)中、Lは一般式(1)と同意である。

40

【請求項6】

基板上に、陽極、少なくとも一つの有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、請求項1~5のいずれかに記載の有機電界発光素子用材料を含む有機層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項7】

前記有機電界発光素子用材料を含む有機層が、発光層、電子輸送層、正孔輸送層、電子阻止層および正孔阻止層からなる群から選ばれる少なくとも一つの層である請求項6に記載の有機電界発光素子。

【請求項8】

前記有機電界発光素子用材料を含む有機層が、燐光発光ドーパントを含有する発光層で

50

ある請求項 7 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】

本発明は有機電界発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、有機電界発光素子（以下、有機 EL 素子という）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对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

【0004】

また、素子の発光効率を上げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。上記の芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と Alq3 からなる発光層とを設けた素子をはじめとした多くの素子が蛍光発光を利用したものであったが、燐光発光を用いる、すなわち、三重項励起状態からの発光を利用することにより、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

【0005】

高い発光効率を得るには、前記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。CBP はトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体（以下、Ir(ppy)<sub>3</sub> という）に代表される緑色燐光発光材料のホスト材料として使用した場合に比較的良好な発光特性を示す。一方で、青色燐光発光材料のホスト材料として使用した場合には十分な発光効率は得られない。これは、CBP の最低励起三重項状態のエネルギーレベルが、一般的な青色燐光発光材料のそれより低いために、青色燐光発光材料の三重項励起エネルギーが CBP に移動することに起因する。つまり、燐光ホスト材料は、燐光発光材料よりも高い三重項励起エネルギーを持つことで、燐光発光材料の三重項励起エネルギーを効果的に閉じ込め、その結果高い発光効率が達成される。このエネルギー閉じ込め効果改善を目的として、非特許文献 1 では CBP の構造改変により三重項励起エネルギーを向上させており、これによりビス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C2'] (ピコリナト)イリジウム錯体（以下、Flrpic という）の発光効率を向上させている。また、非特許文献 2 では、1,3-ジカルバゾリルベンゼン（以下、mCP という）をホスト材料に用いることで、同様の効果により発光効率を改善している。しかしながら、これらの材料においては、特に耐久性の観点から実用上満足できるものではない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 6 】

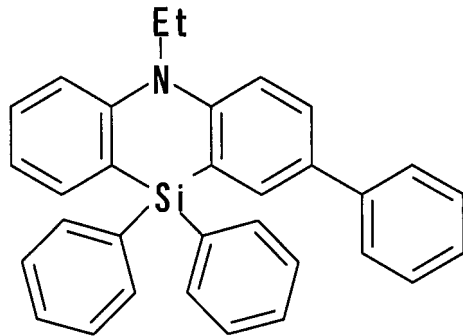
また、高い発光効率を得るためには、バランスの良い両電荷（正孔・電子）の注入輸送特性が必要となる。CBPは正孔輸送能に対して電子輸送能が劣るために、発光層中の電荷のバランスが崩れ、過剰の正孔は陰極側に流出し、発光層中の再結合確率の低下による発光効率低下を招く。更に、この場合、発光層の再結合領域は陰極側の界面近傍の狭い領域に限られるために、Alq3のようなIr(ppy)3に対して最低励起三重項状態のエネルギーレベルが小さい電子輸送材料を用いた場合、ドープメントから電子輸送材料への三重項励起エネルギーの移動による発光効率低下も起こり得る。

## 【 0 0 0 7 】

前述のように、有機EL素子で高い発光効率を得るには、高い三重項励起エネルギーを有し、かつ両電荷（正孔・電子）注入輸送特性においてバランスがとれたホスト材料が必要である。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ており、更なる改良が求められている。

## 【 0 0 0 8 】

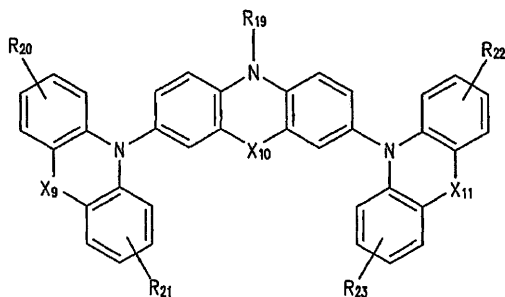
また、環中にSiを含有する環状化合物を用いた有機EL素子として、特許文献3においては、以下に示すような化合物(a1)を正孔輸送層材料として用いた有機EL素子が開示されている。



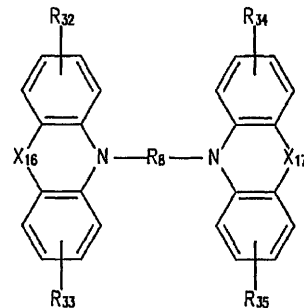
(a1)

## 【 0 0 0 9 】

また、環中にSiを含有する環状化合物を用いた有機EL素子として、特許文献4においては、以下に示すような化合物(a2)、(a3)を正孔輸送材料として用いた有機EL素子が開示されている。ここで、 $X_{10}$ 、 $X_{11}$ 、 $X_{16}$ 、 $X_{17}$ は、 $CR_2$ 、O、S、NR、 $SiR_2$ 、又は $GeR_2$ であり、 $R_8$ は置換又は未置換のアルキレン基、又は2価の芳香族炭化水素基である。しかしながら、化合物(a2)は3量体を意図し、化合物(a3)は炭化水素基で連結した2量体を意図する。



(a2)



(a3)

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】WO01/041512A

【特許文献2】特開2001-313178号公報

【特許文献3】特開平8-302339号公報

【特許文献4】WO2006/041263A

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】Applied Physics Letters, 2003, 83, 569-571.

【非特許文献2】Applied Physics Letters, 2003, 82, 2422-2424.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

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

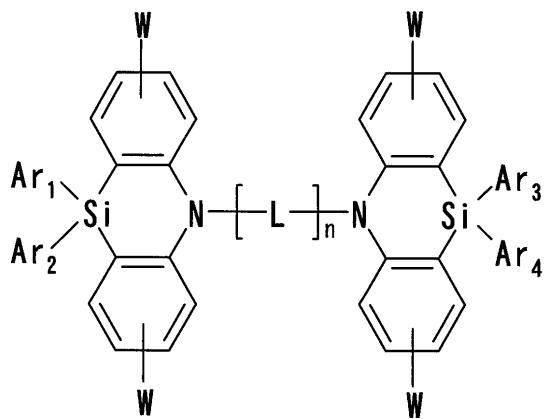
【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、鋭意検討した結果、Si含有環を芳香族複素環置換基で連結した新規な化合物が有機電界発光素子用材料として優れた特性を有することを見出した。そして、これを有機電界発光素子に用いることで、高効率、長寿命等の優れた特性を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

本発明は、一般式(1)で表される化合物からなることを特徴とする有機電界発光素子用材料に関する。

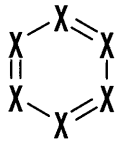


10

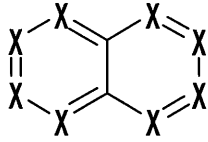
20

30

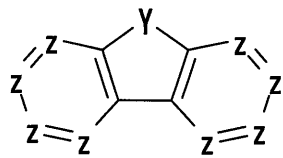
40



(2)



(3)



(4)

10

## 【0015】

一般式(1)中、Lは上記式(2)、(3)又は(4)で表わされる炭素数6~50の芳香族炭化水素基又は炭素数3~50の芳香族複素環基から選ばれる2価の芳香族基を示し、nは1~6の整数を表す。nが1の場合、Lは芳香族複素環基であり、nが2以上の場合、少なくとも1つのLは芳香族複素環基である。式(2)、式(3)中、Xはそれぞれ独立してメチン、置換メチン、炭素原子又は窒素を示し、いずれか2つは2価の基を与える炭素原子である。式(4)中、YはNR、酸素、硫黄を示し、Rは炭素数6~50の芳香族炭化水素基又は炭素数3~50の芳香族複素環基を示し、Zはそれぞれ独立してメチン、置換メチン、炭素原子又は窒素を示し、いずれか2つは2価の基を与える炭素原子である。XまたはZが置換メチンの場合の置換基はそれぞれ独立して、炭素数1~30のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~30のアルキニル基、炭素数6~50の芳香族炭化水素基又は炭素数3~50の芳香族複素環基を示す。Wはそれぞれ独立して、上記置換メチンの場合の置換基と同じ基又は水素である。Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>4</sub>は、それぞれ独立して炭素数6~50の芳香族炭化水素基又は炭素数3~50の芳香族複素環基を示す。

20

30

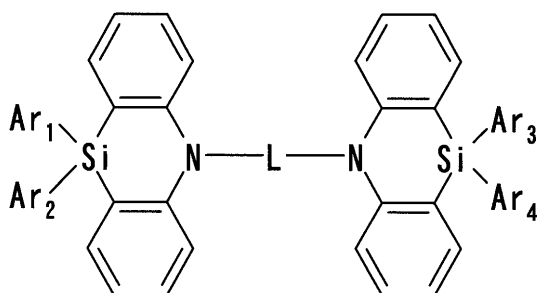
## 【0016】

上記一般式(1)中、Lが式(2)又は(4)で表わされる2価の芳香族基であることが好ましい。また、式(2)中のXの少なくとも1つが窒素であることが好ましく、式(4)中のZの6つがメチンで、2つが炭素原子であることが好ましい。

## 【0017】

上記一般式(1)で表される化合物の中でも、下記一般式(5)で表される化合物が好ましい。

40



(5)

50

一般式(5)中、L、Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>4</sub>は、一般式(1)と同意である。好ましいAr<sub>1</sub>~Ar<sub>4</sub>はフェニル基である。但し、一般式(5)中のLは、2価の芳香族複素環基に限られる。

【0018】

また、本発明の別の態様は、基板上に、陽極、少なくとも一層の有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、一般式(1)で表される化合物からなる有機電界発光素子用材料を含む有機層を有する有機電界発光素子に関する。

【0019】

上記有機電界発光素子用材料を含む有機層が、発光層、電子輸送層、正孔輸送層、電子阻止層および正孔阻止層からなる群れから選ばれる少なくとも1つの層であることが好ましく、燐光発光ドーパントを含有する発光層であることがより望ましい。

【発明の効果】

【0020】

本発明の有機電界発光素子用材料となる芳香族複素環基で連結した一般式(1)で表される化合物(以下、本発明の化合物とも言う)は、正孔輸送性の高いユニットに対して電子輸送性の高い芳香族複素環基を連結し、電子輸送性を向上させることでイオン化ポテンシャル、電子親和力、三重項励起エネルギーの各種エネルギー値のバランスが良好となる。さらに正孔輸送性の高いユニットにHOMOが、電子輸送性の高い芳香族複素環基にLUMOが存在することで高い耐電荷特性と良好な電荷バランスを有することが可能となると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】有機EL素子の一構造例を示した模式断面図である。

【図2】化合物(1-25)の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の有機電界発光素子用材料は、一般式(1)で表される化合物からなる。

【0023】

一般式(1)において、Lは式(2)、(3)又は(4)で表わされる2価の芳香族基を示し、式(2)又は(4)であることが好ましい。この2価の芳香族基は、炭素数6~50の芳香族炭化水素基又は炭素数3~50の芳香族複素環基であるが、n個のLの内、少なくとも1つは芳香族複素環基である。nは1~6の整数を表し、好ましくは1~3であり、更に好ましくは1である。

Wは、それぞれ独立して水素、炭素数1~30のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~30のアルキニル基、炭素数6~50の芳香族炭化水素基又は炭素数3~50の芳香族複素環基を示す。

Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>4</sub>は、それぞれ独立して炭素数6~50の芳香族炭化水素基又は炭素数3~50の芳香族複素環基を示す。

【0024】

式(2)、式(3)中、Xはそれぞれ独立してメチン、置換メチン、炭素原子又は窒素を示す。

式(4)中、YはNR、酸素、又は硫黄を示し、Rは炭素数6~50の芳香族炭化水素基又は炭素数3~50の芳香族複素環基を示し、Zはそれぞれ独立してメチン、置換メチン、炭素原子又は窒素を示す。

Lは2価の基であるため、式(2)~(4)中の2個のX又はZは2価の基を与える炭素原子である。

XまたはZが置換メチンの場合の置換基は、上記Wの説明で挙げた基と同じである(水素を除く)。

【0025】

10

20

30

40

50

式(2)において、6個のXの内、2個はCであり、0~3個がNであり、1~4個がメチン又は置換メチンであることが好ましく、少なくとも1つがNであることがより好ましい。式(3)において、8個のXの内、2個はCであり、0~4個がNであり、2~6個がメチン又は置換メチンであることが好ましく、少なくとも1つがNであることがより好ましい。式(4)において、8個のZの内、2個はCであり、0~4個がNであり、2~6個がメチン又は置換メチンであることが好ましく、6個がメチンであることがより好ましい。

Lが芳香族複素環基となる場合は、式(2)において、6個のXの内、2個はCであり、1~3個がNであり、1~3個がメチン又は置換メチンであることが好ましく、式(3)において、8個のXの内、2個はCであり、1~4個がNであり、2~5個がメチン又は置換メチンであることが好ましい。

10

また、式中のX又はZがメチン又は置換メチンである場合、置換メチンよりメチンが多いことが好ましい。置換メチンは0又は1であることがより好ましい。

【0026】

Lが2価の無置換の芳香族基である場合の具体例としては、ベンゼン、ナフタレン等から2つの水素を除いて生じる芳香族炭化水素基と、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、イソキノリン、カルバゾール、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、及びプテリジン等から2つの水素を除いて生じる芳香族複素環基が挙げられる。好ましくは、ベンゼン、又はナフタレンから2つの水素を除いて生じる芳香族炭化水素基と、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、又はカルバゾールから2つの水素を除いて生じる芳香族複素環基が挙げられ、より好ましくはジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピリジン、トリアジン、又はカルバゾールから2つの水素を除いて生じる芳香族複素環基が挙げられる。これらの2価の無置換の芳香族基は、単環の芳香族基又は2~3環が縮合した芳香族基であることが望ましい。

20

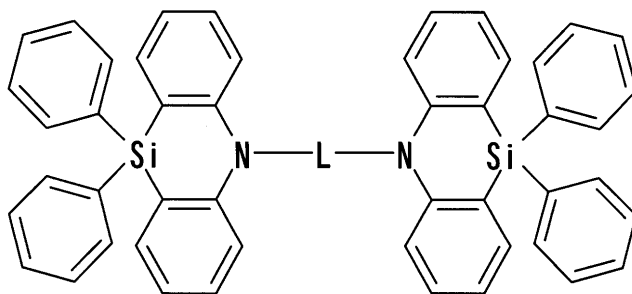
【0027】

Lが2価の無置換の芳香族基である場合は、式(2)又は(3)において、Xがメチン又は窒素である場合と、式(4)において、Zがメチン又は窒素であり、Yが酸素又は硫黄である場合である。Lが芳香族複素環基である場合は、式(2)又は(3)において、Xの少なくとも1つが窒素である場合と、式(4)である場合である。

30

【0028】

nが1の場合、Lは2価の芳香族複素環基である。一般式(1)において、nが1でWがHである場合は、上記一般式(5)で表わされる。ここで、L、Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>4</sub>は、一般式(1)と同意であるが、Lは芳香族複素環基に限られる。また、一般式(5)において、Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>4</sub>がフェニルである場合は、一般式(6)で表わされる。これらは、好ましい化合物の一つである。



(6)

40

【0029】

nが2以上の場合、Lがn個連結されるが、連結される芳香族基は同一であっても異なっていても良く結合する連結位置は限定されない。少なくとも1つは芳香族複素環基であ

50

る。

【0030】

Lがn個連結されて生じる無置換の芳香族基の具体例としては、ピピリジン、ピピリミジン、ピトリアジン、ターピリジン、ピストリアジルベンゼン、ピスカルバゾリルベンゼン、カルバゾリルピフェニル、ピスカルバゾリルピフェニル、カルバゾリルターフェニル、フェニルピリジン、フェニルカルバゾール、ジフェニルカルバゾール、ジフェニルピリジン、フェニルピリミジン、ジフェニルピリミジン、フェニルトリアジン、ジフェニルトリアジン、フェニルジベンゾフラン、フェニルジベンゾチオフエン、ジフェニルジベンゾフラン、ジフェニルジベンゾチオフエン、ビジベンゾフラン、ビジベンゾチオフエン、ピスジベンゾフランニルベンゼン、ピスジベンゾチオフエニルベンゼン等から2つの水素を除いて生じる2価の基が挙げられる。

10

【0031】

Lを構成する芳香族基は置換基を有しても良く、一般式(2)、(3)又は(4)において、X又はZが置換メチンの場合と、YがNRの場合に相当する。

【0032】

一般式(2)、(3)又は(4)において、X又はZが置換メチンの場合の置換基としては、炭素数1~30のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~30のアルキニル基、炭素数6~50の芳香族炭化水素基、炭素数3~50の芳香族複素環基を示す。好ましくは炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数6~24、より好ましくは6~12の芳香族炭化水素基、又は炭素数3~19、より好ましくは3~10の芳香族複素環基である。芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は、単環であっても、縮合環であってもよいが、1~3環の単環又は縮合環が好ましい。

20

【0033】

アルキル基の具体例としては、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基が挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が挙げられる。上記アルキル基は直鎖であっても、分岐していても構わない。

【0034】

シクロアルキル基の具体例としては、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、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、デカヒドロナフチル基が挙げられ、好ましくはシクロヘキシル基である。

30

【0035】

アルケニル基又はアルキニル基の具体例としては、エチレニル基、プロピレニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、アセチレニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基が挙げられ、好ましくはエチレニル基、プロピレニル基、ブテニル基、アセチレニル基、プロピニル基が挙げられる。上記アルケニル基及びアルキニル基は直鎖であっても、分岐していても構わない。

【0036】

芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の具体例としては、ベンゼン、ペントレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、オクタレン、インダセン、アセナフチレン、フェナレン、フェナンスレン、アントラセン、トリンデン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、テトラフェン、テトラセン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、コラントリレン、ヘリセン、ヘキサフェン、ルピセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ピラントレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、キサントレン、オキサントレン、ジベンゾフラン、ペリキサントレン、チオフエン、チオキサントレン、チアントレン、フェノキサチン、チオナフテン、イソチアナフテン、チオフテン、チオファントレン、ジベンゾチオフエン、ピロール、ピラゾール、テルラゾール、セレ

40

50

ナゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、カルバゾール、イミダゾール、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、ベンゾジアゼピン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、プテリジン、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、カルボリン、フェノテルラジン、フェノセレナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、アンチリジン、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾイソチアゾール又はこれら芳香環が複数連結された芳香族化合物等から1つの水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。好ましくは、ベンゼン、ナフタレン、フェナンスレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、テトラフェン、テトラセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、フラン、ベンゾフラン、キサテン、ジベンゾフラン、チオフェン、チオキサテン、チアントレン、チオナフテン、ジベンゾチオフェン、ピロール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドール、カルバゾール、イミダゾール、ナフチリジン、キノリン、フェナントロリン、カルボリン、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、又はこれら芳香環が複数連結された芳香族化合物から1つの水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。

10

また、芳香族複素環基は、窒素、酸素又は硫黄を環中に1~3個有するものが好ましい。芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が複数連結する場合、連結する芳香族環の数は、1~5であることが好ましく、1~3であることがより好ましい。

20

また、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は、置換基を有してもよく、好ましい置換基は炭素数1~6のアルキル基である。

#### 【0037】

式(4)において、YがNRの場合のRは、炭素数6~50の芳香族炭化水素基又は炭素数3~50の芳香族複素環基であり、好ましくは炭素数6~24の芳香族炭化水素基又は炭素数3~19の芳香族複素環基である。芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の具体例は、置換メチンの置換基として説明したものと同様である。

#### 【0038】

一般式(1)において、Wはそれぞれ独立して水素、又はアルキル基等の基である。アルキル基等の基、及びその具体例としては、置換メチンの置換基として説明したものと同様である。Wは好ましくは水素である。

30

#### 【0039】

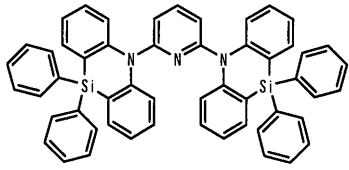
一般式(1)において、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は、それぞれ独立して炭素数6~50の芳香族炭化水素基又は炭素数3~50の芳香族複素環基を示す。好ましくは炭素数6~24、より好ましくは6~12の芳香族炭化水素基又は炭素数3~19、より好ましくは3~10の芳香族複素環基である。更に好ましくはフェニル基である。芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の具体例は、置換メチンの置換基で説明したものと同様である。

#### 【0040】

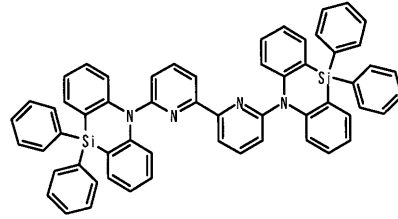
一般式(1)で表される本発明の化合物の具体例を以下に示すが、本発明の化合物はこれらに限定されない。

40

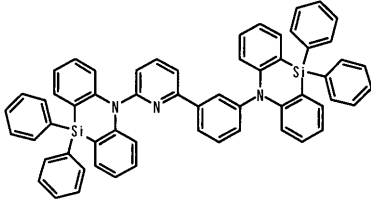
#### 【0041】



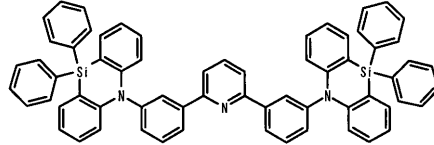
(1-1)



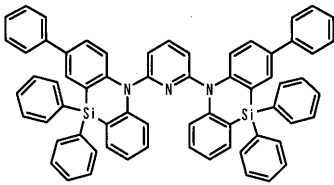
(1-2)



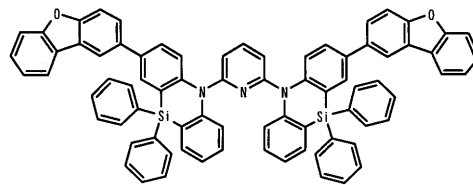
(1-3)



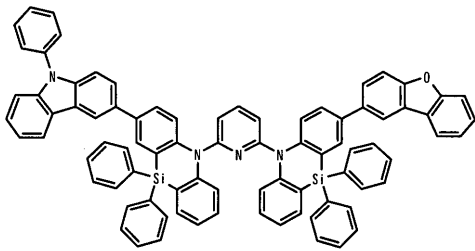
(1-4)



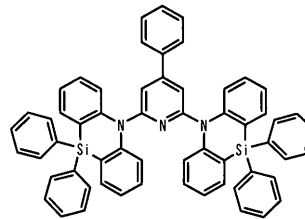
(1-5)



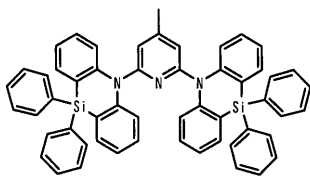
(1-6)



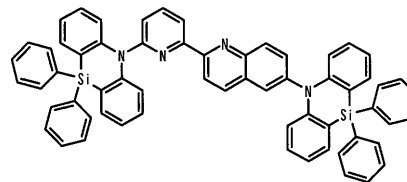
(1-7)



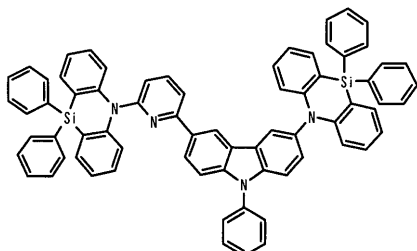
(1-8)



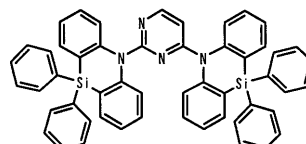
(1-9)



(1-10)



(1-11)



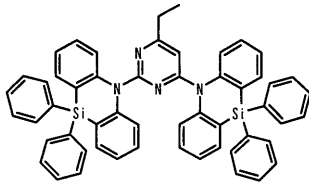
(1-12)

10

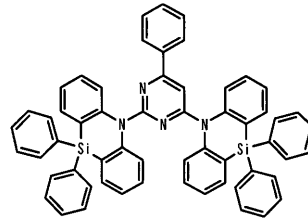
20

30

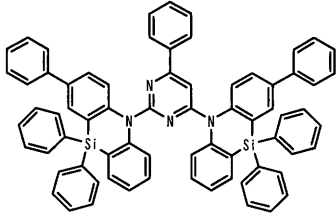
40



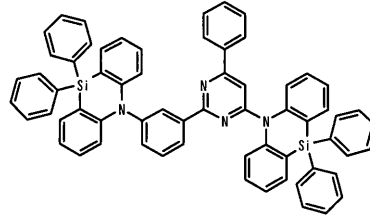
(1-13)



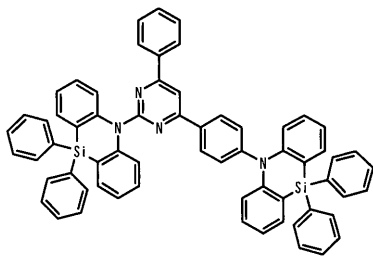
(1-14)



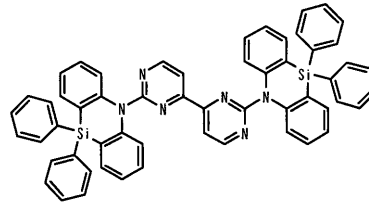
(1-15)



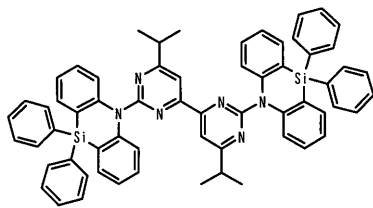
(1-16)



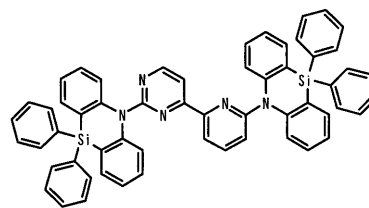
(1-17)



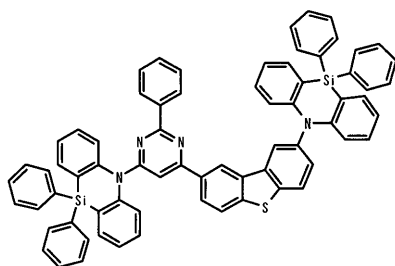
(1-18)



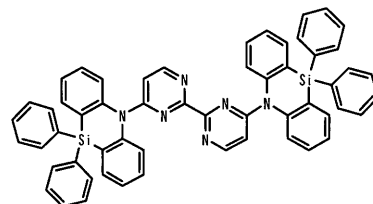
(1-19)



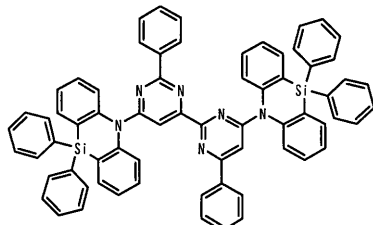
(1-20)



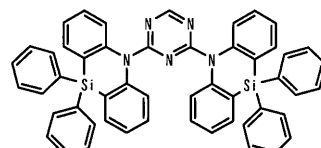
(1-21)



(1-22)



(1-23)



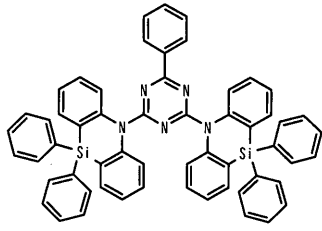
(1-24)

10

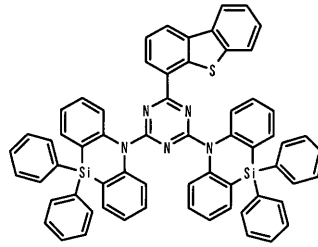
20

30

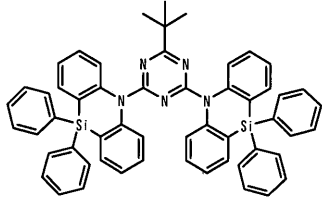
40



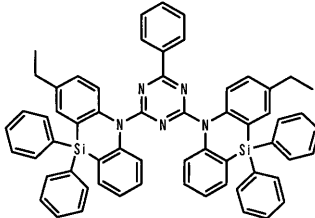
(1-25)



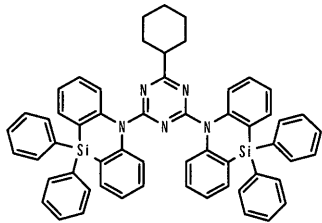
(1-26)



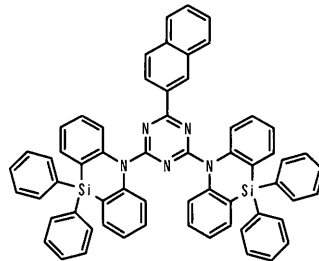
(1-27)



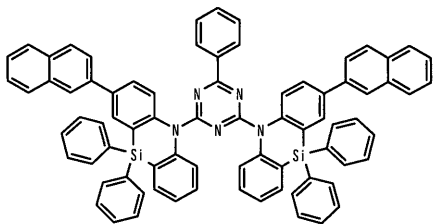
(1-28)



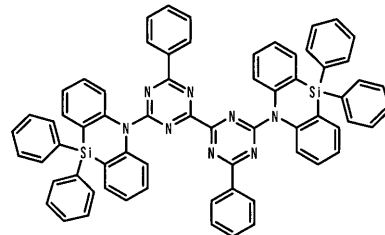
(1-29)



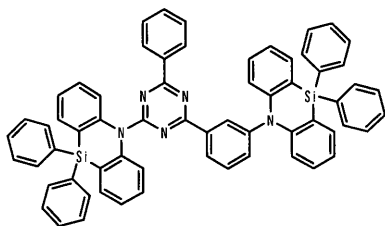
(1-30)



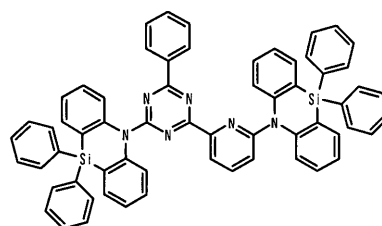
(1-31)



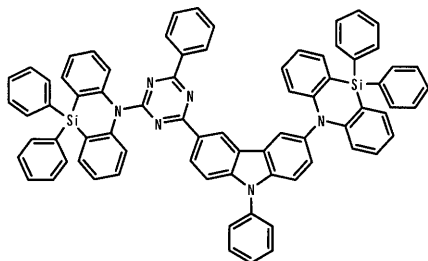
(1-32)



(1-33)



(1-34)



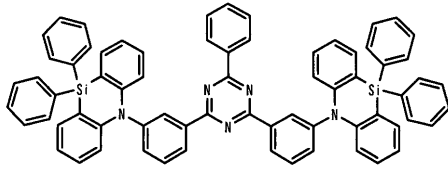
(1-35)

10

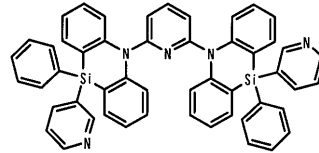
20

30

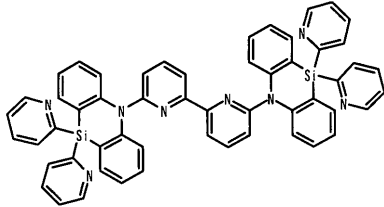
40



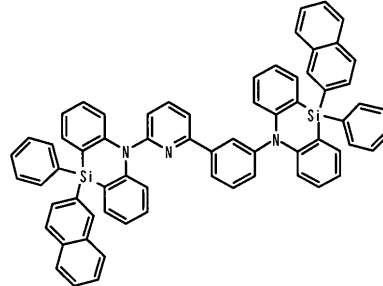
(1-36)



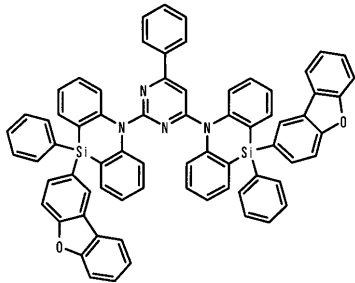
(1-37)



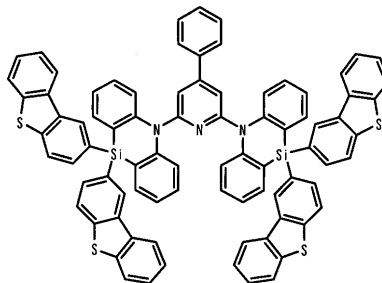
(1-38)



(1-39)



(1-40)



(1-41)

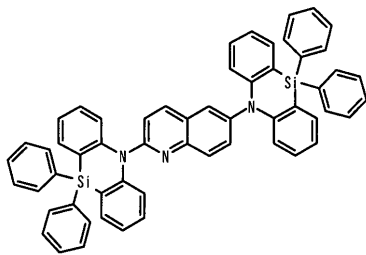
10

20

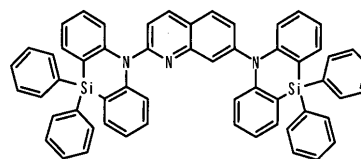
30

40

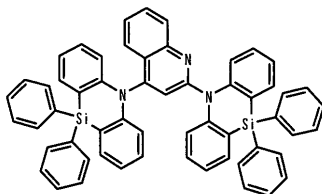
【 0 0 4 2 】



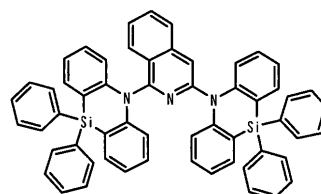
(2-1)



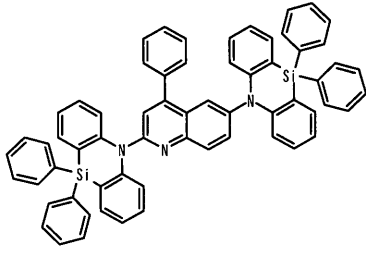
(2-2)



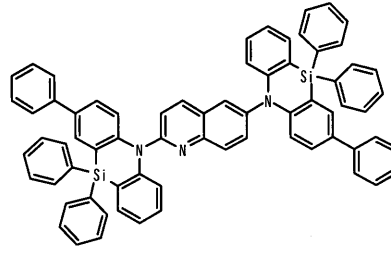
(2-3)



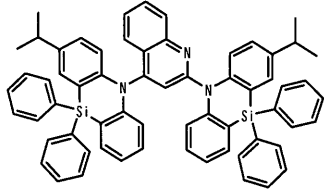
(2-4)



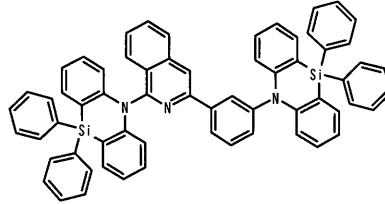
(2-5)



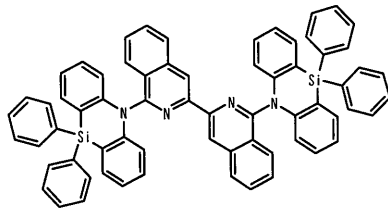
(2-6)



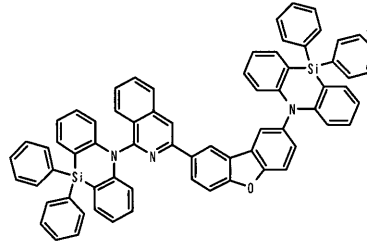
(2-7)



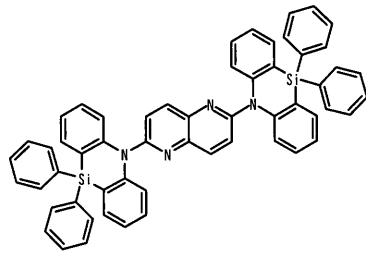
(2-8)



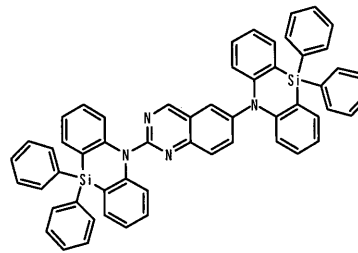
(2-9)



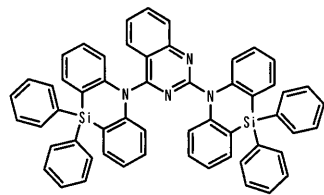
(2-10)



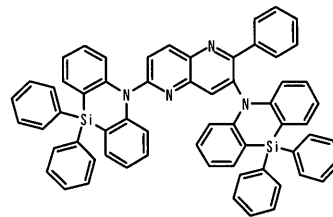
(2-11)



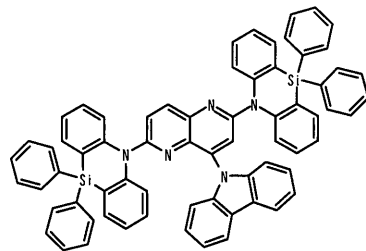
(2-12)



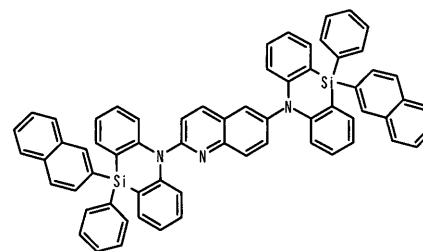
(2-13)



(2-14)



(2-15)



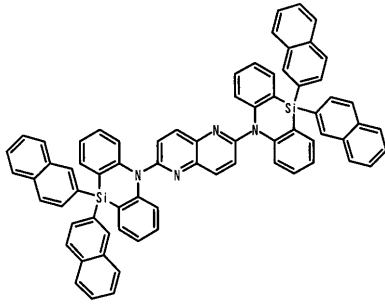
(2-16)

10

20

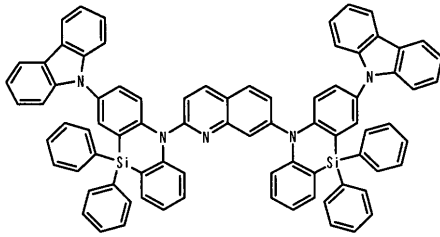
30

40

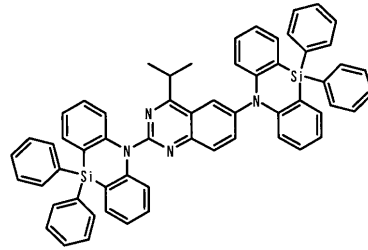


(2-17)

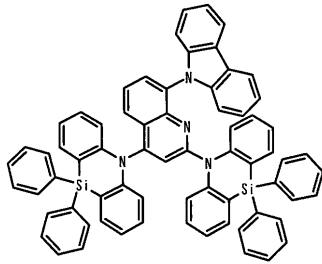
10



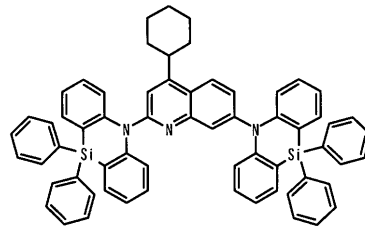
(2-18)



(2-19)

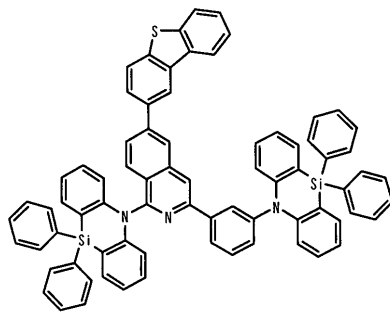


(2-20)

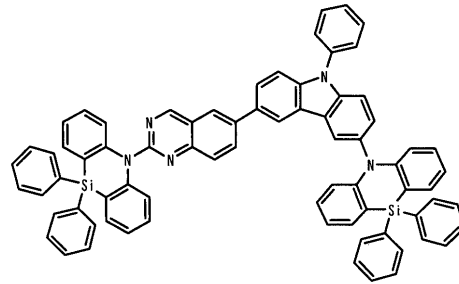


(2-21)

20

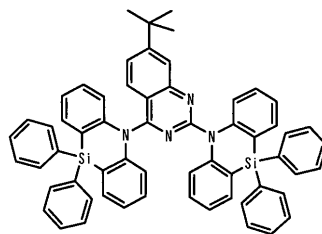


(2-22)

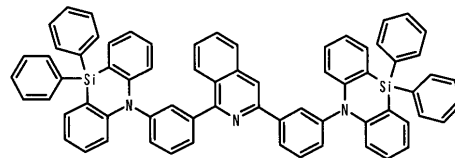


(2-23)

30

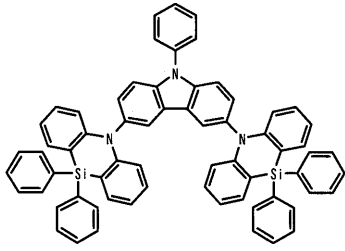


(2-24)

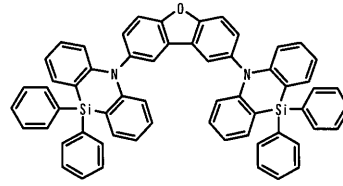


(2-25)

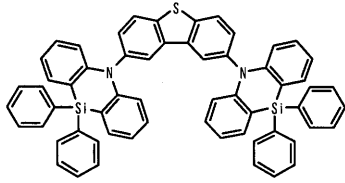
40



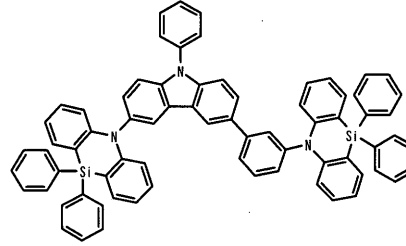
(3-1)



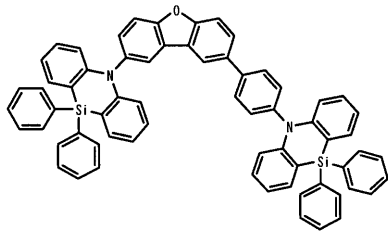
(3-2)



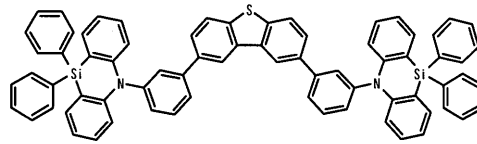
(3-3)



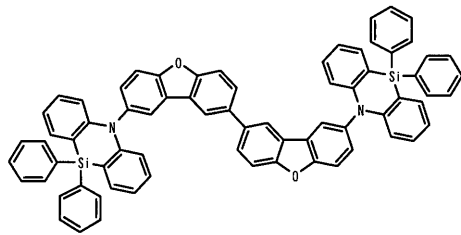
(3-4)



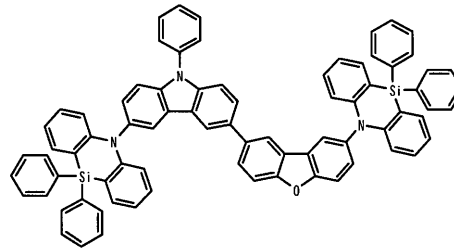
(3-5)



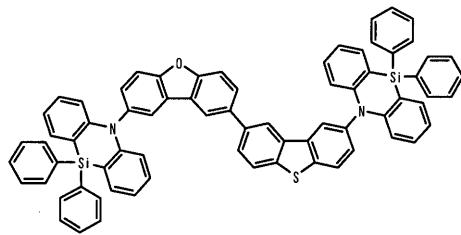
(3-6)



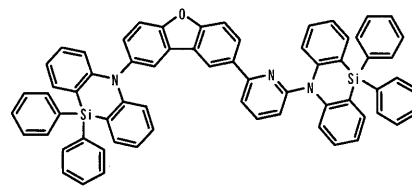
(3-7)



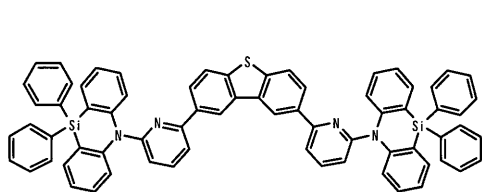
(3-8)



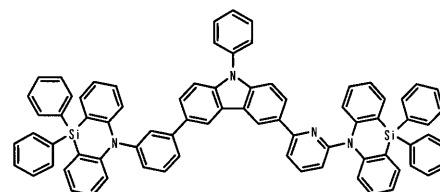
(3-9)



(3-10)



(3-11)



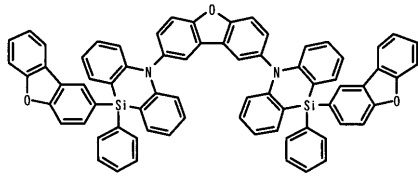
(3-12)

10

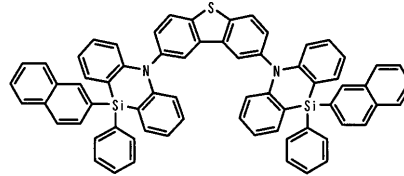
20

30

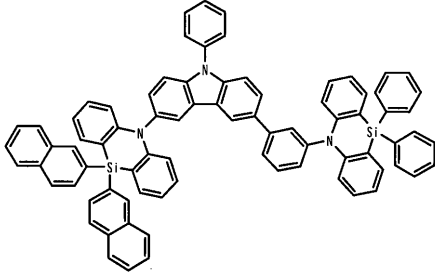
40



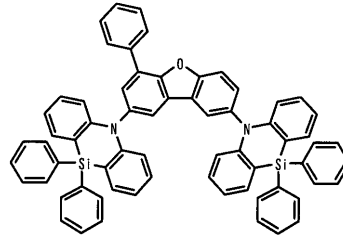
(3-13)



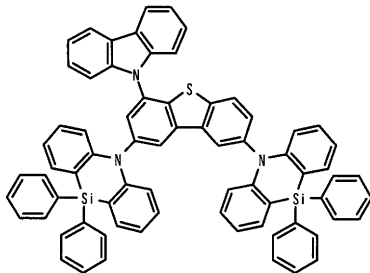
(3-14)



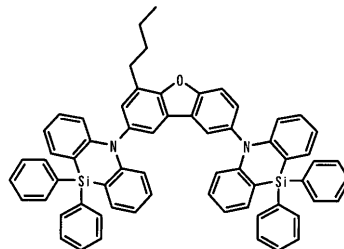
(3-15)



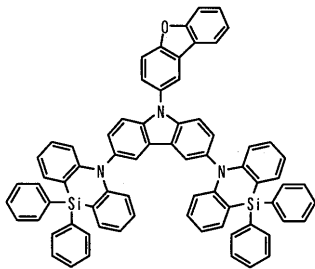
(3-16)



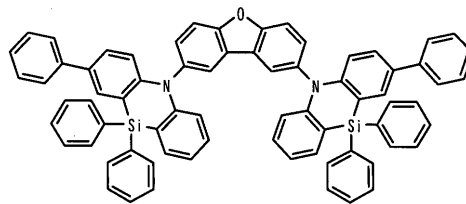
(3-17)



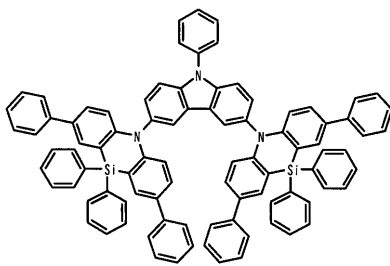
(3-18)



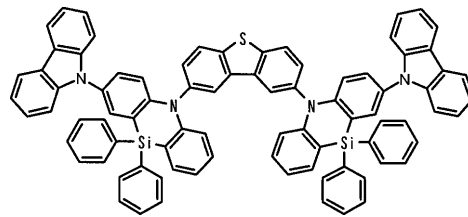
(3-19)



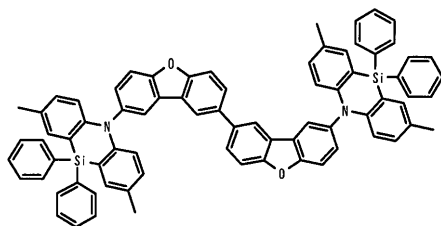
(3-20)



(3-21)



(3-22)



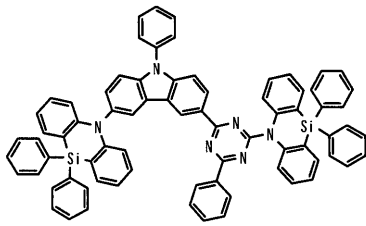
(3-23)

10

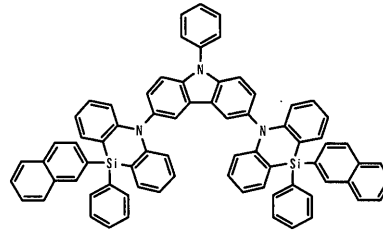
20

30

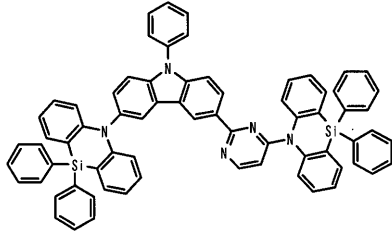
40



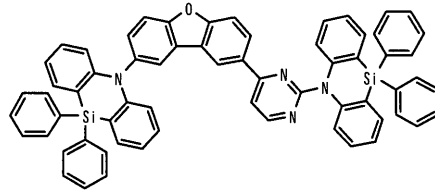
(3-24)



(3-25)

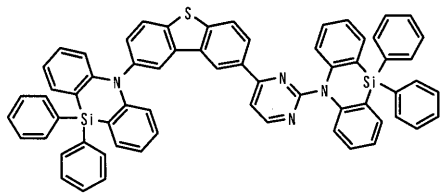


(3-26)



(3-27)

10

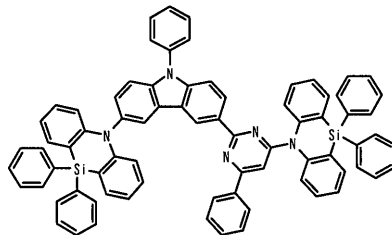


(3-28)

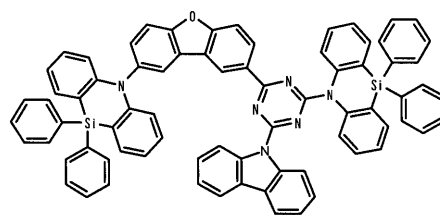


(3-29)

20

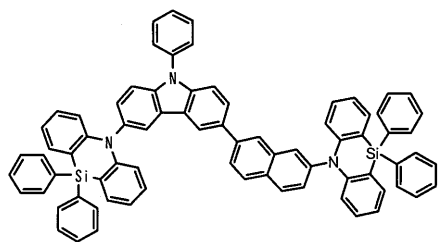


(3-30)

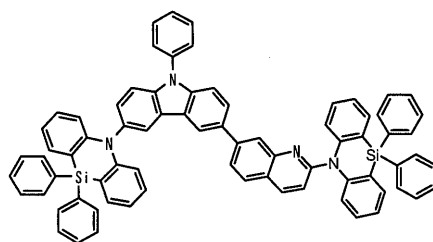


(3-31)

30

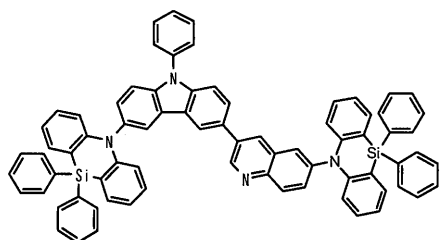


(3-32)

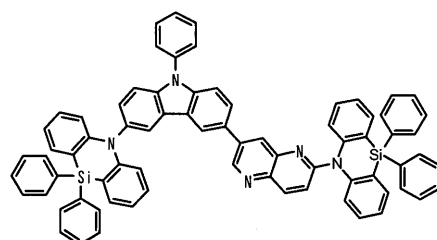


(3-33)

40



(3-34)



(3-35)

50

【 0 0 4 4 】

次に、本発明の有機 E L 素子用材料および本発明の有機 E L 素子について説明する。本

発明の有機EL素子用材料は、一般式(1)で表わされる本発明の化合物からなる。一般式(1)で表される化合物が本発明の有機電界発光素子用材料である。

本発明の有機EL素子用材料は、他の有機EL素子用材料と混合して用いてもよく、また、種々のドーパントを含んでいてもよい。ドーパントとしては、例えば、クマリン、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体および蛍光色素、イリジウム錯体や白金錯体等の貴金属錯体を用いることができる。

【0045】

本発明の有機EL素子は、基板上に、陽極、少なくとも一つの有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、本発明の有機EL素子用材料を含む有機層を有する。

10

【0046】

具体的には、基板上に、陽極、少なくとも一つの有機層及び陰極が積層されてなる有機EL素子であって、前記少なくとも一つの有機層に上述した本発明の化合物又は有機EL素子用材料を含む有機EL素子である。本発明の化合物を含む有機層が発光層、電子輸送層、正孔輸送層、電子阻止層および正孔阻止層からなる群から選ばれる少なくとも一つの層であることが好ましく、燐光発光ドーパントを含有する発光層であることがより好ましい。

【0047】

本発明の有機EL素子の構造について、図1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。

20

【0048】

図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。本発明の有機EL素子では発光層と隣接して励起子阻止層を有してもよく、また、発光層と正孔注入層との間に電子阻止層を有しても良い。励起子阻止層は発光層の陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。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。

30

【0049】

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、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。

【0050】

本発明の化合物又は有機EL素子用材料は有機EL素子中のいずれの層にも使用できる。発光層、正孔輸送層、電子阻止層、正孔阻止層、電子輸送層で使用することが好ましく、発光層、電子輸送層、正孔阻止層として使用することが特に好ましい。

【0051】

- 基板 -

本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機EL素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。

40

【0052】

- 陽極 -

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDI XO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -

50

ZnO)等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 μm以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10~1000 nm、好ましくは10~200 nmの範囲で選ばれる。

#### 【0053】

- 陰極 -

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm~5 μm、好ましくは50~200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

#### 【0054】

また、陰極に上記金属を1~20 nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製ことができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

#### 【0055】

- 発光層 -

発光層は蛍光発光層、燐光発光層のいずれでも良いが、燐光発光層であることが好ましい。

#### 【0056】

発光層が蛍光発光層である場合、蛍光発光材料は少なくとも1種の蛍光発光材料を単独で使用しても構わないが、蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含むことが好ましい。

#### 【0057】

発光層における蛍光発光材料としては、本発明の化合物を用いることができるが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することもできる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピスチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリジン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やピロメテン誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチ

10

20

30

40

50

オフエン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体等が挙げられる。好ましくは縮合芳香族化合物、スチリル化合物、ジケトピロロピロール化合物、オキサジン化合物、ピロメテン金属錯体、遷移金属錯体、ランタノイド錯体が挙げられ、より好ましくは、ナフタセン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ベンゾ[*c*]フェナントレン、ベンゾ[*a*]アントラセン、ベンタセン、ペリレン、フルオランテン、アセナフソフルオランテン、ジベンゾ[*a*, *j*]アントラセン、ジベンゾ[*a*, *h*]アントラセン、ベンゾ[*a*]ナフタセン、ヘキサセン、アントラントレン、ナフト[2, 1-*f*]イソキノリン、*h*-ナフタフェナントリジン、フェナントロオキサゾール、キノリノ[6, 5-*f*]キノリン、ベンゾチオファントレンなどが挙げられる。これらは置換基としてアール基、複素芳香環基、ジアリールアミノ基、アルキル基を有していてもよい。

10

**【0058】**

前記蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含む場合、蛍光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%の範囲にあることがよい。

**【0059】**

通常、有機EL素子は、陽極、陰極の両電極より発光物質に電荷を注入し、励起状態の発光物質を生成し、発光させる。電荷注入型の有機EL素子の場合、生成した励起子のうち、励起一重項状態に励起されるのは25%であり、残り75%は励起三重項状態に励起されると言われている。いくつかの文献で知られているように、特定の蛍光発光物質は、系間交差等により励起三重項状態へとエネルギーが遷移した後、三重項-三重項消滅あるいは熱エネルギーの吸収により、励起一重項状態に逆系間交差され蛍光を放射し、熱活性遅延蛍光を発現することが知られている。本発明の化合物を用いた有機EL素子でも遅延蛍光を発現することができる。この場合、蛍光発光及び遅延蛍光発光の両方を含むこともできる。但し、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発光があっても良い。

20

**【0060】**

発光層が遅延蛍光発光層である場合、発光層に遅延蛍光材料を単独で使用することもできるが、遅延蛍光材料を遅延蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を混合することが好ましい。

**【0061】**

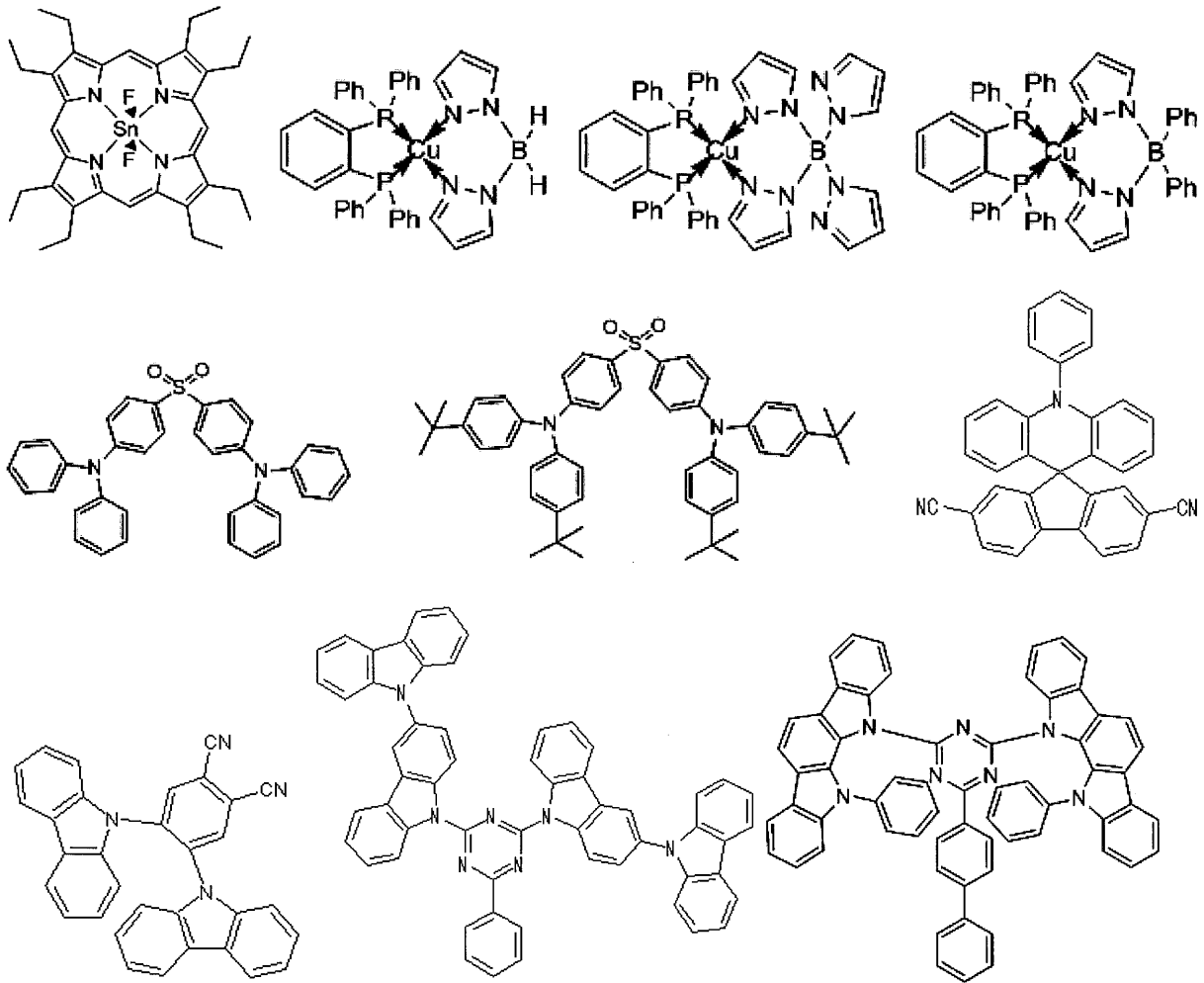
発光層における遅延蛍光発光材料としては本発明化合物を用いることができるが、公知の遅延蛍光発光材料から選択することもできる。例えば非特許文献Appl. Phys. Lett. 98, 083302(2011)に記載されているインドロカルバゾール誘導体やNature 492, 234(2012)に記載されているカルバゾール誘導体等が挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

30

**【0062】**

遅延蛍光材料の具体例を下記に示すが、下記の化合物に限定されるものではない。

**【0063】**



10

20

30

40

50

## 【0064】

前記遅延蛍光発光材料を遅延蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含む場合、遅延蛍光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、0.01～50重量%、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.01～10%の範囲にあることが良い。

## 【0065】

発光層における遅延蛍光ホスト材料としては、本発明化合物を用いることができるが、本発明化合物以外の化合物から選択することもできる。例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリス(8-キノリナート)アルミニウム(III)をはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフエン誘導体、アリールシラン誘導体等が使用できるが特に限定されるものではない。

## 【0066】

発光層が燐光発光層である場合、燐光発光ドーパントとホスト材料を含む。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。具体的には以下の特許公報に記載されている化合物が挙げられるが、これらの化合物に限定されない。

【 0 0 6 7 】

WO2009/073245号公報、WO2009/046266号公報、WO2007/095118号公報、WO2008/156879号公報、WO2008/140657号公報、US2008/261076号公報、特表2008-542203号公報、WO2008/054584号公報、特表2008-505925号公報、特表2007-522126号公報、特表2004-506305号公報、特表2006-513278号公報、特表2006-50596号公報、WO2006/046980号公報、WO2005/113704号公報、US2005/260449号公報、US2005/2260448号公報、US2005/214576号公報、WO2005/076380号公報、US2005/119485号公報、WO2004/045001号公報、WO2004/045000号公報、WO2006/100888号公報、WO2007/004380号公報、WO2007/023659号公報、WO2008/035664号公報、特開2003-272861号公報、特開2004-111193号公報、特開2004-319438号公報、特開2007-2080号公報、特開2007-9009号公報、特開2007-227948号公報、特開2008-91906号公報、特開2008-311607号公報、特開2009-19121号公報、特開2009-46601号公報、特開2009-114369号公報、特開2003-253128号公報、特開2003-253129号公報、特開2003-253145号公報、特開2005-38847号公報、特開2005-82598号公報、特開2005-139185号公報、特開2005-187473号公報、特開2005-220136号公報、特開2006-63080号公報、特開2006-104201号公報、特開2006-111623号公報、特開2006-213720号公報、特開2006-290891号公報、特開2006-298899号公報、特開2006-298900号公報、WO2007-018067号公報、WO2007/058080号公報、WO2007/058104号公報、特開2006-131561号公報、特開2008-239565号公報、特開2008-266163号公報、特開2009-57367号公報、特開2002-117978号公報、特開2003-123982号公報、特開2003-133074号公報、特開2006-93542号公報、特開2006-131524号公報、特開2006-261623号公報、特開2006-303383号公報、特開2006-303394号公報、特開2006-310479号公報、特開2007-88105号公報、特開2007-258550号公報、特開2007-324309号公報、特開2008-270737号公報、特開2009-96800号公報、特開2009-161524号公報、WO2008/050733号公報、特開2003-73387号公報、特開2004-59433号公報、特開2004-155709号公報、特開2006-104132号公報、特開2008-37848号公報、特開2008-133212号公報、特開2009-57304号公報、特開2009-286716号公報、特開2010-83852号公報、特表2009-532546号公報、特表2009-536681号公報、特表2009-542026号公報等。

10

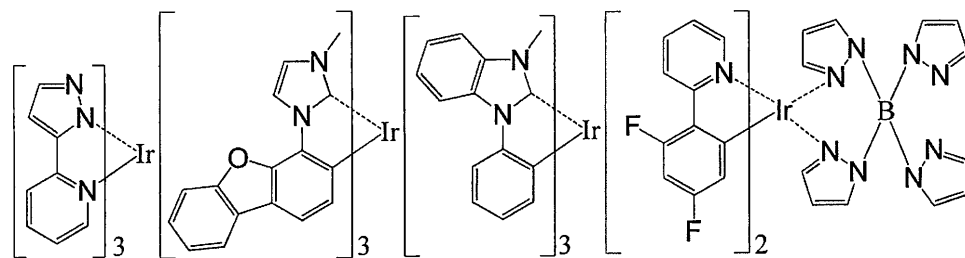
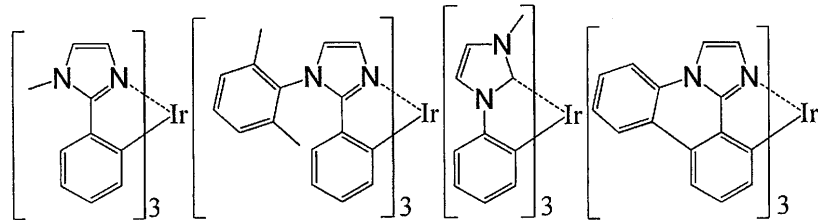
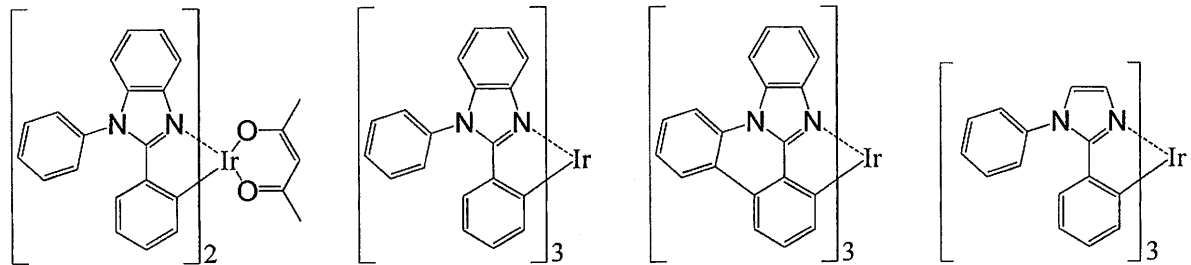
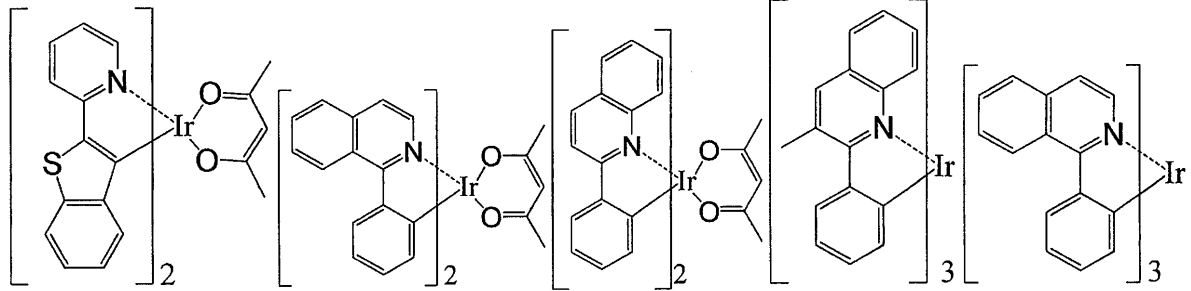
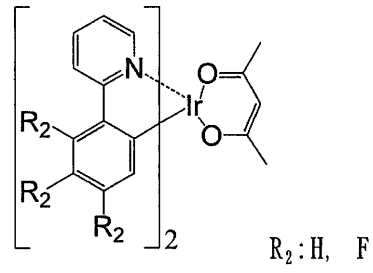
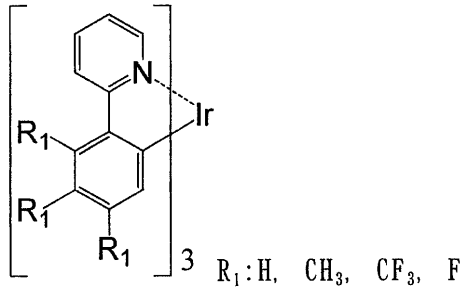
20

30

【 0 0 6 8 】

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)<sub>3</sub>等の錯体類、Ir(bt)<sub>2</sub>·acac<sub>3</sub>等の錯体類、PtOEt<sub>3</sub>等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

【 0 0 6 9 】

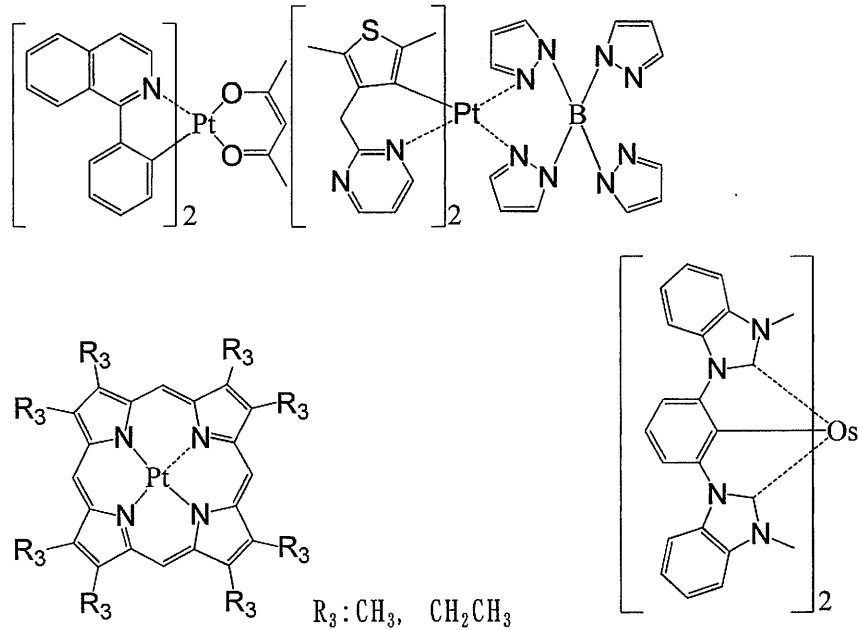


10

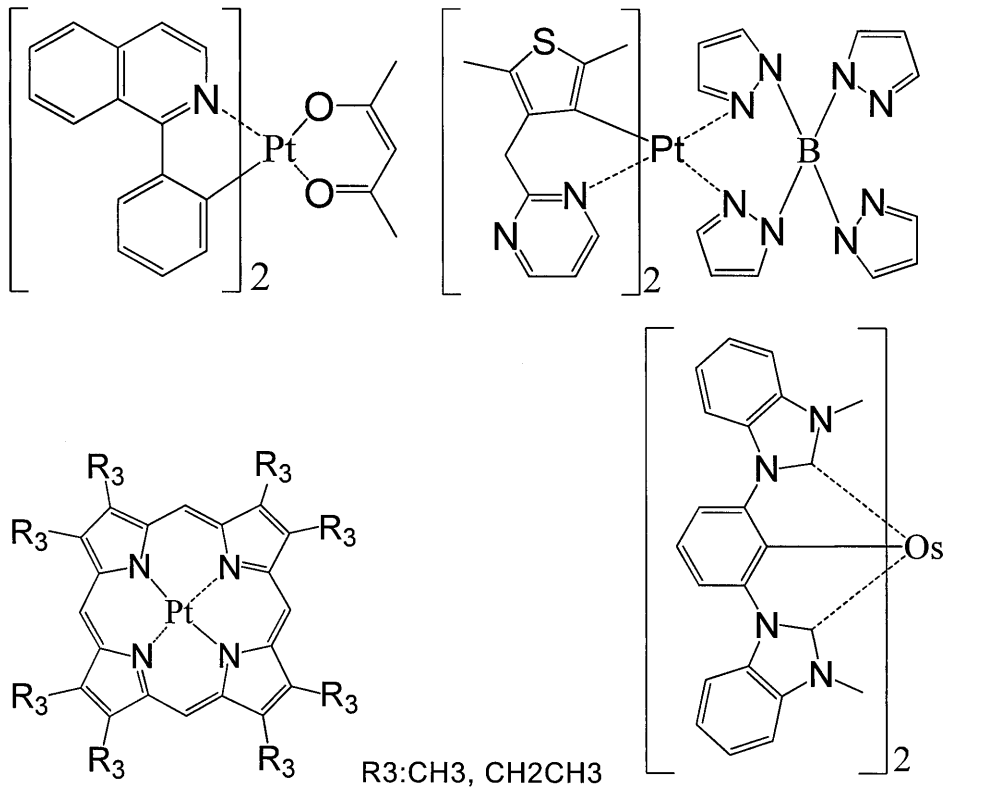
20

30

40



10



20

30

40

## 【0070】

前記燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、0.1～50重量%の範囲にあることが好ましい。より好ましくは1～30重量%である。

## 【0071】

発光層におけるホスト材料としては、本発明の化合物を用いることが好ましい。しかし、該化合物を発光層以外の他の何れかの有機層に使用する場合は、発光層に使用する材料は本発明の化合物以外の他のホスト材料であってもよい。また、本発明の化合物と他のホスト材料を併用してもよい。更に、公知のホスト材料を複数種類併用して用いてもよい。

50

## 【0072】

使用できる公知のホスト化合物としては、正孔輸送能又は電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する化合物であることが好ましい。

## 【0073】

このような他のホスト材料は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することができる。ホスト材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロ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、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、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、チオピランジオキシド誘導体、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誘導体の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、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンピニレン誘導体、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。

10

## 【0074】

20

- 注入層 -

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。注入材料としては、本発明の化合物を用いることができるが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

## 【0075】

- 正孔阻止層 -

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

30

## 【0076】

正孔阻止層には本発明の化合物を用いることが好ましいが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、公知の正孔阻止層材料を用いてもよい。また、正孔阻止層材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

## 【0077】

- 電子阻止層 -

電子阻止層とは、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料から成り、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

40

## 【0078】

電子阻止層の材料としては、本発明の化合物を用いることが好ましいが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、後述する正孔輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。電子阻止層の膜厚は好ましくは3~100nmであり、より好ましくは5~30nmである。

## 【0079】

- 励起子阻止層 -

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発

50

光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。

【0080】

励起子阻止層の材料としては、一般式(1)で表される本発明の化合物を用いることができるが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。例えば、mCPや、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラトアルミニウム(III)(BA1q)が挙げられる。

【0081】

- 正孔輸送層 -

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

【0082】

正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。正孔輸送層には本発明の化合物を用いることが好ましいが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えば、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物、スチリルアミン化合物、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、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が、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

【0083】

- 電子輸送層 -

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層又は複数層設けることができる。

【0084】

電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる場合もある)としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。電子輸送層には本発明の化合物を用いることが好ましいが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【実施例】

【0085】

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

【0086】

以下に示すルートにより本発明の化合物を合成した。尚、化合物番号は、上記化学式に付した番号に対応する。

10

20

30

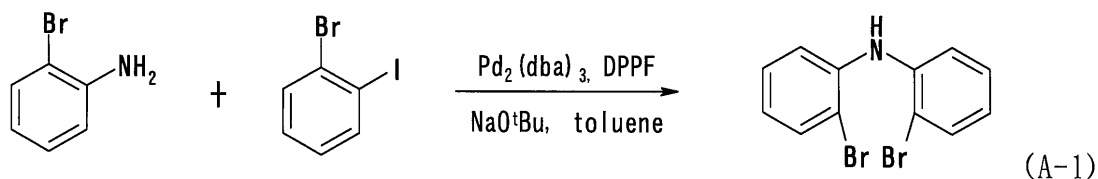
40

50

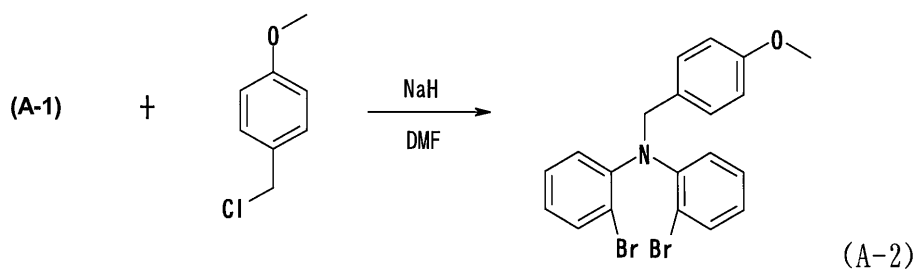
## 【 0 0 8 7 】

## 実施例 1

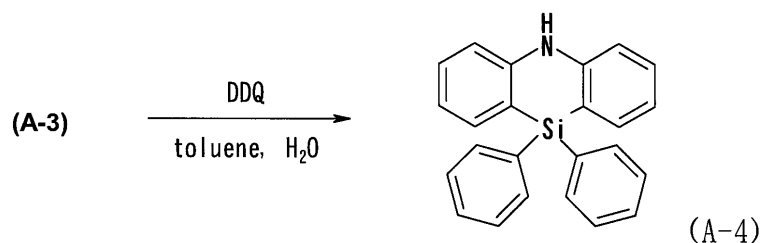
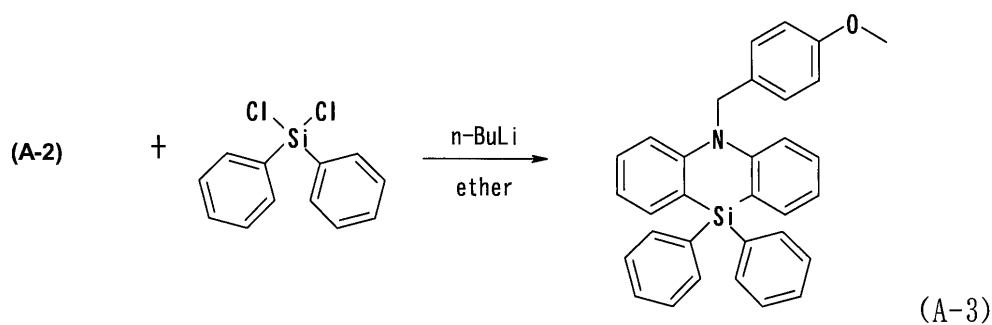
## 化合物 (1-25) の合成



10



20



30

## 【 0 0 8 8 】

窒素雰囲気下、1-アミノ-2-ブロモベンゼン 34.4 g(0.20 mol)、1-ブロモ-2-ヨードベンゼン67.9 g(0.24 mol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 9.16 g(0.01 mol)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン11.1g(0.02 mol)、トルエン400mlを加え、120℃で3時間撹拌した。ついで反応溶液を室温まで冷却し、無機塩をろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体(A-1)を55.8 g(0.17 mol、収率85%)得た。

40

## 【 0 0 8 9 】

窒素雰囲気下、純度56.4%の水素化ナトリウム7.4 g(0.17 mol)、DMF150 mlを加え室温で撹拌した。そこへDMF200 mlに溶解した中間体(A-1)47.5 g(0.15 mol)を滴下し、1時間撹拌した。そこへDMF150 mlに溶解したパラメトキシベンジルクロライド25.0 g(0.16 mol)を滴下し、室温で14時間撹拌した。その後、蒸留水2000 mlを加え、析出した固体をろ別した。ろ別した固体をジクロロメタンに溶解させ、有機層を蒸留水(2 x 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体(A-2) 58.8 g(0.13 mol、収率88%)得た。

50

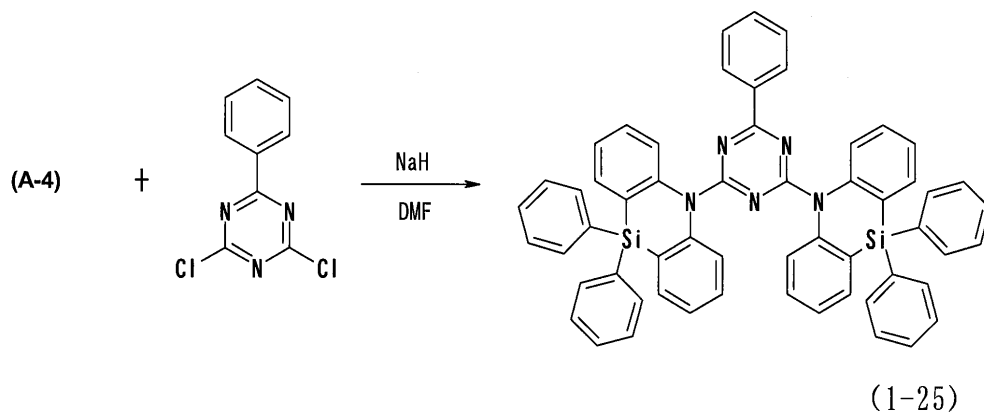
## 【0090】

窒素雰囲気下、中間体 (A-2) 56.0 g(0.125 mol)、エーテル400 mlを加え撹拌した。0℃まで冷却し、そこへ2.69M n-BuLi/hex 100 ml(0.269 mol)を滴下した。そのまま0℃で0.5時間撹拌した後、エーテル100 mlに溶解させたジクロロジフェニルシラン 33.2 g(0.131 mol)を滴下した。その後、室温で2時間撹拌した。ついで、溶媒を減圧留去し、酢酸エチルに溶解させ、有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 (A-3) 53.3 g(0.11 mol、収率91%)を得た。

## 【0091】

窒素雰囲気下、中間体 (A-3) 50.0 g(0.11 mol)、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン26.5 g(0.12 mol)、トルエン500 ml、蒸留水 50 mlを加え、80℃で14時間撹拌した。その後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチルに溶解させ、有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 (A-4) 17.7 g(0.051 mol、収率48%)を得た。

## 【0092】



## 【0093】

窒素雰囲気下、56.4%の水素化ナトリウム1.1 g(0.027 mol)、DMF50 mlを加え室温で撹拌した。そこへDMF100 mlに溶解した中間体 (A-4) 7.8 g(0.022 mol)を滴下し、0.5時間撹拌した。そこへDMF50 mlに溶解したジクロロフェニルトリアジン2.4 g(0.011 mol)を滴下し、室温で8時間撹拌した。その後、蒸留水1000 mlを加え、析出した固体をろ別した。ろ別した固体をジクロロメタンに溶解させ、有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 (1-25) を 2.5 g(0.003 mol、収率28%)を得た。

APCI-TOFMS,  $m/z$  852  $[M+H]^+$ 、 $^1H$ -NMR測定結果(測定溶媒: THF- $d_8$ )を図2に示す。

## 【0094】

実施例 2

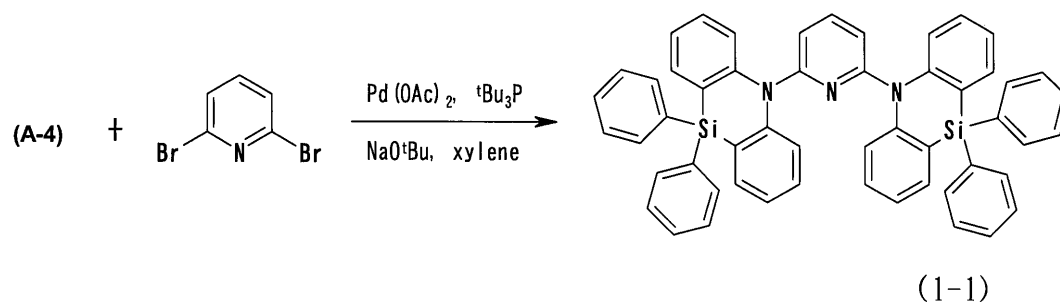
化合物 (1-1) の合成

10

20

30

40



10

## 【 0 0 9 5 】

窒素雰囲気下、酢酸パラジウム 0.05 g(0.00023 mol)、キシレン8 mlを加え室温で撹拌した。そこへ、*t*-ブチルホスフィン 0.19 g(0.00092 mol)を加え80 で1時間撹拌した。別途、窒素雰囲気下、中間体 (A-4) 8.0 g(0.023 mol)、2,6-ジプロモピリジン 1.51 g(0.011 mol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド 4.4 g(0.046 mol)、キシレン80 mlを加え80 で撹拌した。そこへ先に調整した溶液を加え、145 で2時間撹拌した。ついで反応溶液を室温まで冷却し、無機塩をろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 (1-1) を7.6 g(0.01 mol、収率89%)得た。

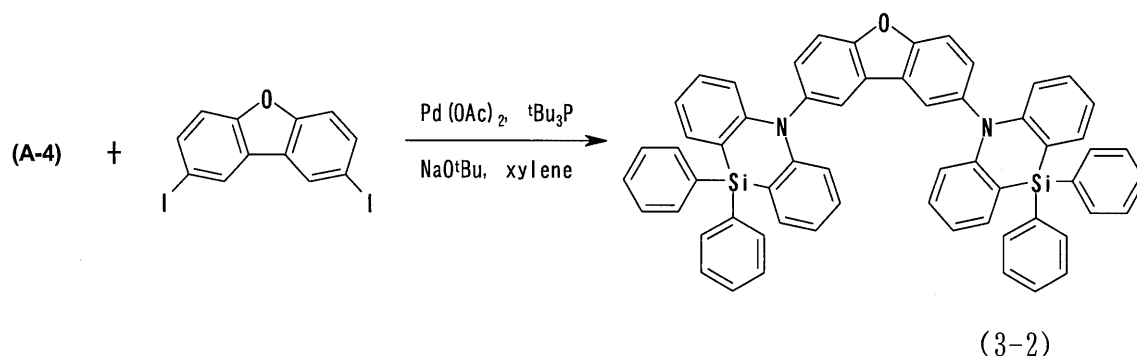
APCI-TOFMS,  $m/z$  774  $[M+H]^+$

20

## 【 0 0 9 6 】

実施例 3

化合物 (3-2) の合成



30

## 【 0 0 9 7 】

窒素雰囲気下、酢酸パラジウム 0.08 g(0.00036 mol)、キシレン10 mlを加え室温で撹拌した。そこへ、*t*-ブチルホスフィン 0.29 g(0.0014 mol)を加え80 で1時間撹拌した。別途、窒素雰囲気下、中間体 (A-4) 12.6 g(0.036 mol)、2,8-ジヨードジベンゾフラン 7.11 g(0.017 mol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド 6.92 g(0.072 mol)、キシレン100 mlを加え80 で撹拌した。そこへ先に調整した溶液を加え、145 で2時間撹拌した。ついで反応溶液を室温まで冷却し、無機塩をろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 (3-2) を9.8 g(0.011 mol、収率67%)得た。

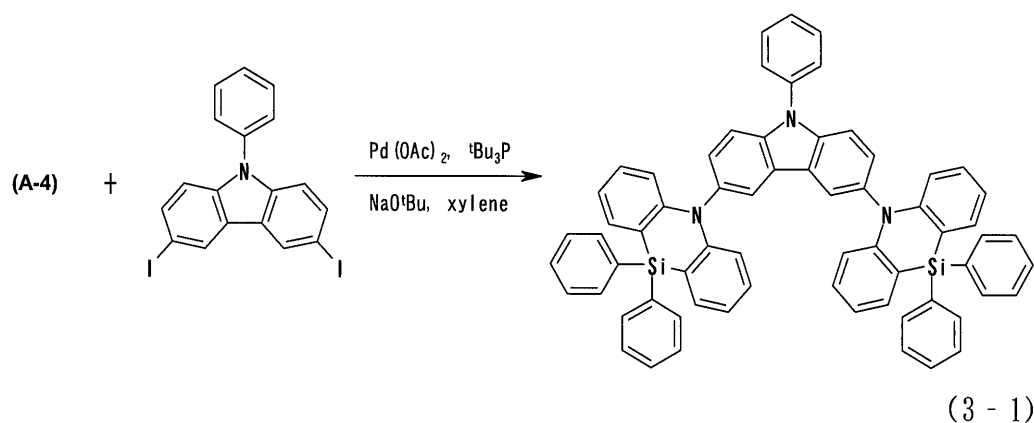
APCI-TOFMS,  $m/z$  863  $[M+H]^+$

40

## 【 0 0 9 8 】

実施例 4

化合物 (3-1) の合成



10

## 【0099】

窒素雰囲気下、酢酸パラジウム 0.07 g(0.00031 mol)、キシレン10 mlを加え室温で攪拌した。そこへ、*t*-ブチルホスフィン 0.24 g(0.0012 mol)を加え80 °Cで1時間攪拌した。別途、窒素雰囲気下、中間体 (A-4) 10.8 g(0.031 mol)、3,6-ジヨード-9-フェニルカルバゾール 7.33 g(0.015 mol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド 5.96 g(0.062 mol)、キシレン100 mlを加え80 °Cで攪拌した。そこへ先に調整した溶液を加え、145 °Cで2時間攪拌した。ついで反応溶液を室温まで冷却し、無機塩をろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 (3-1) を9.1 g(0.0097 mol、収率65%)得た。

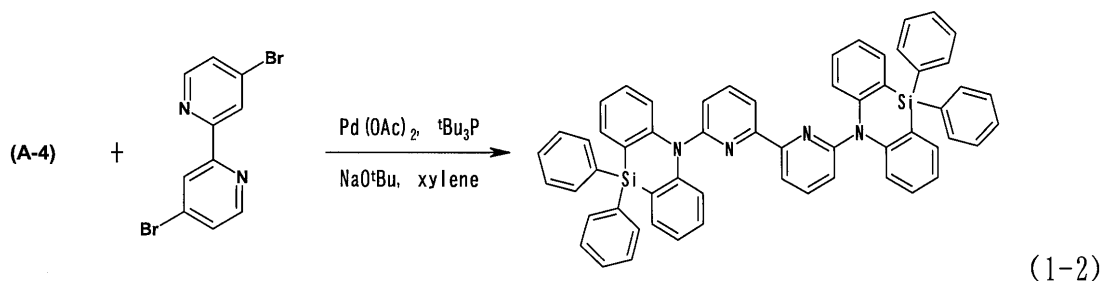
20

APCI-TOFMS,  $m/z$  938  $[M+H]^+$ 

## 【0100】

実施例 5

化合物 (1-2) の合成



30

## 【0101】

窒素雰囲気下、酢酸パラジウム 0.05 g(0.00023 mol)、キシレン8 mlを加え室温で攪拌した。そこへ、*t*-ブチルホスフィン 0.19 g(0.00092 mol)を加え80 °Cで1時間攪拌した。別途、窒素雰囲気下、中間体 (A-4) 8.0 g(0.023 mol)、6,6'-ジブromo-2,2'-ピピリジン3.45 g(0.011 mol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド4.4 g(0.046 mol)、キシレン80 mlを加え80 °Cで攪拌した。そこへ先に調整した溶液を加え、145 °Cで2時間攪拌した。ついで反応溶液を室温まで冷却し、無機塩をろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 (1-2) を5.8 g(0.007mol、収率62%)得た。

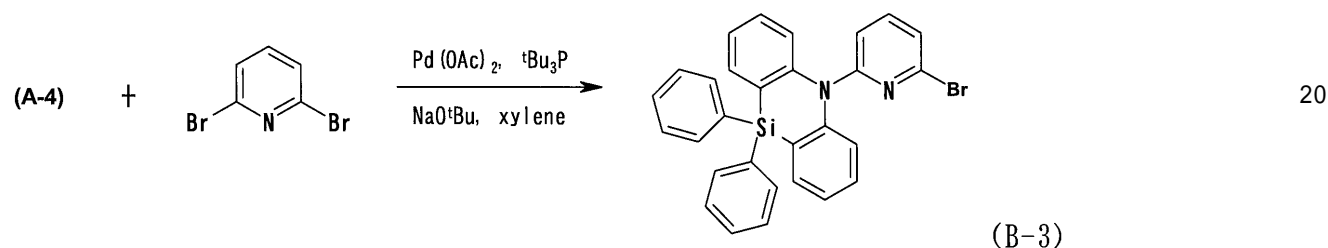
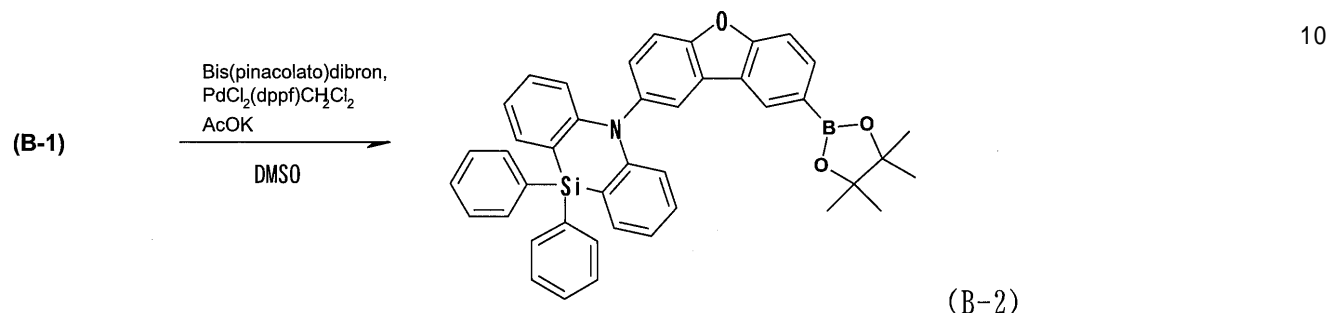
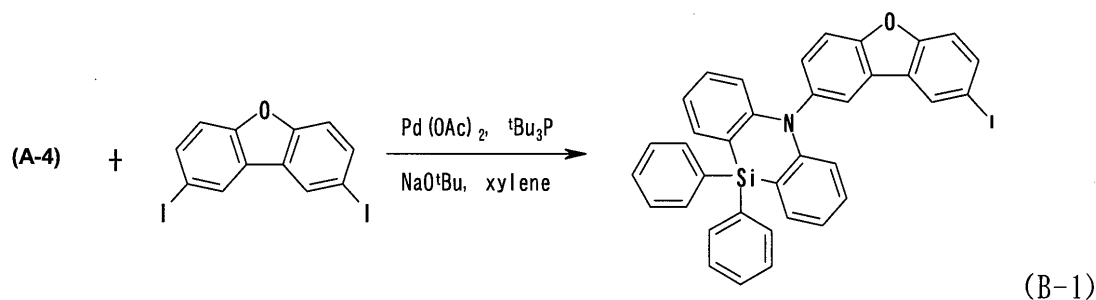
40

APCI-TOFMS,  $m/z$  851  $[M+H]^+$ 

## 【0102】

実施例 6

化合物 (3-10) の合成



## 【 0 1 0 3 】

窒素雰囲気下、酢酸パラジウム 0.04 g(0.00018 mol)、キシレン5 mlを加え室温で撹拌した。そこへ、*t*-ブチルホスフィン 0.15 g(0.0007 mol)を加え80 で1時間撹拌した。別途、窒素雰囲気下、中間体 (A-4) 6.3 g(0.018 mol)、2,8-ジヨードジベンゾフラン 7.1 g(0.017 mol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド 3.47 g(0.036 mol)、キシレン100 mlを加え80 で撹拌した。そこへ先に調整した溶液を加え、145 で2時間撹拌した。ついで反応溶液を室温まで冷却し、無機塩をろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 (B-1) を4.6 g(0.007 mol、収率42%)得た。

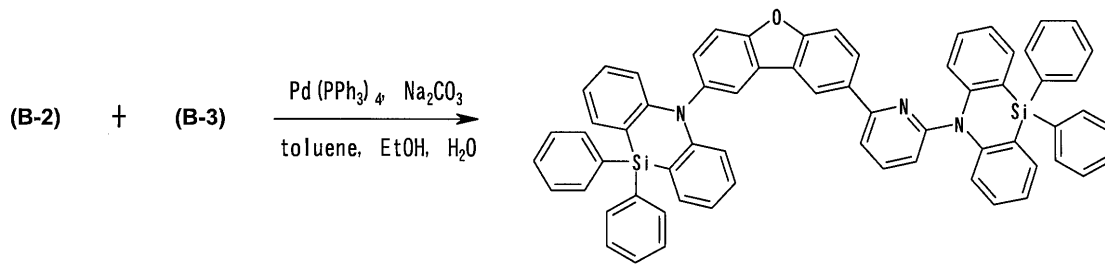
## 【 0 1 0 4 】

窒素雰囲気下、中間体 (B-1) 7.0 g(0.011 mol)、ビスピナコラートジボロン 5.5 g(0.022 mol)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン-パラジウム(II)ジクロリド-ジクロロメタン錯体 1.8 g(0.0022 mol)、酢酸カリウム 8.6 g(0.088 mol)、DMSO 200mlを加え、90 で4時間撹拌した。ついで反応溶液を室温まで冷却し、無機塩をろ別した後、ろ液を蒸留水 1000 mlに滴下した。析出した個体をろ別した後、トルエンに溶解させ、有機層を蒸留水 (2 × 100 ml) で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 (B-2) 3.5 g(0.005 mol、収率50%)得た。

## 【 0 1 0 5 】

窒素雰囲気下、酢酸パラジウム 0.03 g(0.00012 mol)、キシレン4 mlを加え室温で撹拌した。そこへ、*t*-ブチルホスフィン 0.1 g(0.00046 mol)を加え80 で1時間撹拌した。別途、窒素雰囲気下、中間体 (A-4) 4.0 g(0.012 mol)、2,6-ジプロモピリジン 1.51 g(0.011 mol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド 2.2 g(0.023 mol)、キシレン80 mlを加え80 で撹拌した。そこへ先に調整した溶液を加え、145 で2時間撹拌した。ついで反応溶液を室温まで冷却し、無機塩をろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 (B-3) を2.11 g(0.004 mol、収率38%)得た。

【 0 1 0 6 】



(3-10)

10

【 0 1 0 7 】

中間体 (B-2) 5.0 g(0.008 mol)、(B-3) 3.94 g(0.008 mol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム[0] 0.1 g(0.0008 mol)、トルエン100 ml、エタノール50 mlを加え攪拌した。そこへ炭酸ナトリウム3.1 g(0.032 mol)を水50 mlで溶解させた炭酸ナトリウム水溶液を加え、100 で8時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した。有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、白色粉末の化合物(3-10)を5.9 g(0.006mol、収率81%)得た。

20

APCI-TOFMS, m/z 940 [M+H]<sup>+</sup>

【 0 1 0 8 】

実施例 7

膜厚 110 nm の酸化インジウムスズ(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 $2.0 \times 10^{-5}$  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25 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層としてN,N-ジ(ナフタレン-1-イル)-N,N-ジフェニル-ベンジデン(NPB)を90 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の化合物(1-25)とドーパントとしての青色燐光材料であるイリジウム錯体Flrpicとを異なる蒸着源から、共蒸着し、30 nmの厚さに発光層を形成した。Flrpicの濃度は10%であった。次に、電子輸送層としてAlq3を30 nm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1.0 nm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70 nm厚さに形成し、有機EL素子を作製した。

30

【 0 1 0 9 】

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の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、 $2.5 \text{ mA/cm}^2$ での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は475 nmであり、Flrpicからの発光が得られていることがわかった。

【 0 1 1 0 】

実施例 8 ~ 1 2

実施例7の発光層のホスト材料として、化合物(1-25)に代えて化合物(1-1)、(3-2)、(3-1)、(1-2)、又は(3-10)を用いた以外は実施例7と同様にして有機EL素子を作成した。素子発光スペクトルの極大波長は475 nmであり、Flrpicからの発光が得られていると同定された。

40

【 0 1 1 1 】

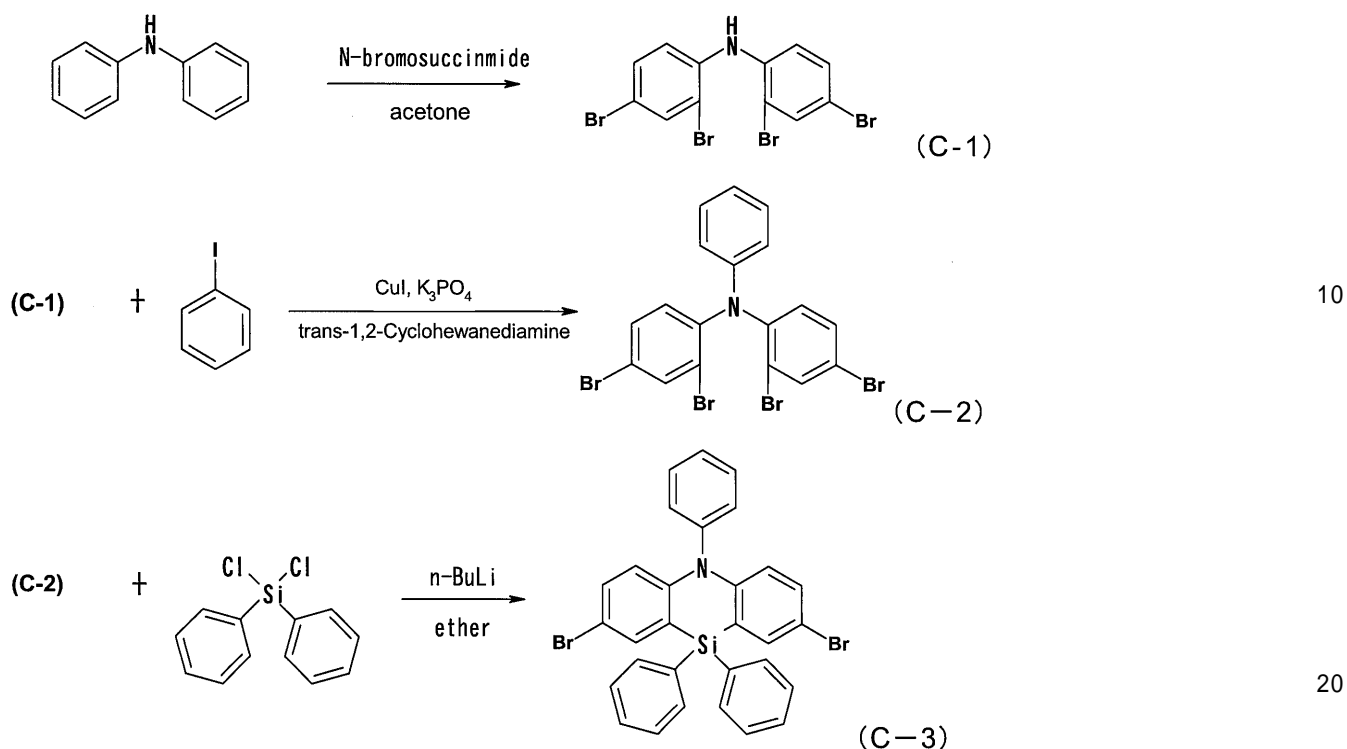
比較例 1

発光層のホスト材料として、mCP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。素子発光スペクトルの極大波長は475 nmであり、Flrpicからの発光が得られていると同定された。

【 0 1 1 2 】

50

## 比較例 2



## 【 0 1 1 3 】

窒素雰囲気下、ジフェニルアミン 15.0 g(0.089 mol)、N-ブロモスクシンイミド79.2 g(0.445 mol)、アセトン1000mlを加え、室温で24時間攪拌した。その後溶媒を減圧留去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体(C-1)を38.8 g(0.080 mol、収率90%)得た。

## 【 0 1 1 4 】

窒素雰囲気下、中間体(C-1) 20.0 g(0.041 mol)、ヨードベンゼン 836.4 g(4.1 mol)、ヨウ化銅(I)0.78 g(0.0041 mol)、リン酸三カリウム34.8 g(0.16 mol)、trans-1,2-シクロヘキサジアミン4.68 g(0.041 mol)を加え、180℃で6時間攪拌した。ついで反応溶液を室温まで冷却し、無機塩をろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物(C-2)を19.6 g(0.035 mol、収率85%)得た。

## 【 0 1 1 5 】

窒素雰囲気下、中間体(C-2) 15.0 g(0.027 mol)、エーテル300 mlを加え攪拌した。0℃まで冷却し、そこへ2.69M n-BuLi/hex 20 ml(0.054 mol)を滴下した。そのまま0℃で0.5時間攪拌した後、エーテル100 mlに溶解させたジクロロジフェニルシラン 6.8 g(0.027 mol)を滴下した。その後、室温で2時間攪拌した。ついで、溶媒を減圧留去し、酢酸エチルに溶解させ、有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体(C-3) 8.8 g(0.015 mol、収率54%)得た。

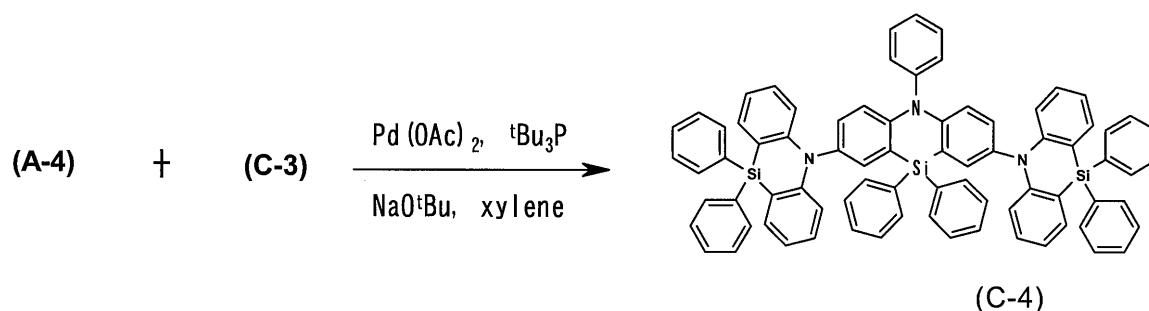
## 【 0 1 1 6 】

10

20

30

40



10

## 【0117】

窒素雰囲気下、酢酸パラジウム 0.03 g(0.00014 mol)、キシレン10 mlを加え室温で撹拌した。そこへ、*t*-ブチルホスフィン 0.11 g(0.0006 mol)を加え80 °Cで1時間撹拌した。別途、窒素雰囲気下、中間体 (A-4) 5.0 g(0.014 mol)、中間体 (C-3) 4.1 g(0.015 mol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド 2.82 g(0.030 mol)、キシレン100 mlを加え80 °Cで撹拌した。そこへ先に調整した溶液を加え、145 °Cで2時間撹拌した。ついで反応溶液を室温まで冷却し、無機塩をろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 (C-4) を11.2 g(0.01 mol、収率71%)得た。

APCI-TOFMS,  $m/z$  1120 [M+H]<sup>+</sup>

20

## 【0118】

発光層のホスト材料として、化合物 (C-4) 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。素子発光スペクトルの極大波長は475 nmであり、Flrpicからの発光が得られていると同定された。

## 【0119】

使用したホスト材料と発光特性 (@2.5mA/cm<sup>2</sup>) を測定した結果を表 1 にまとめて示す。

## 【0120】

## 【表 1】

	ホスト 化合物	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例 7	1-25	195	8.4	2.9
8	1-1	191	8.6	2.8
9	3-2	179	8.6	2.6
10	3-1	185	8.7	2.7
11	1-2	190	8.4	2.8
12	3-10	188	8.6	2.7
比較例 1	mCP	140	8.7	2.0
2	C-4	158	8.8	2.2

30

40

## 【0121】

50

## 実施例 1 3

膜厚110 nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 $4.0 \times 10^{-5}$  Paで積層した。まず、ITO上にCuPCを25 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、ホスト材料としての化合物(1-25)と、燐光発光ドーパントとしてのIr(ppy)<sub>3</sub>とを異なる蒸着源から、共蒸着し、40 nmの厚さに発光層を形成した。発光層中のIr(ppy)<sub>3</sub>の濃度は10.0 wt%であった。次に、電子輸送層としてAlq3を20 nm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LiFを1.0 nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてAlを70 nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

## 【0122】

得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表2のような発光特性を有することが確認された。表2において、輝度、電圧及び発光効率は、10mA/cm<sup>2</sup>での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は530 nmであり、Ir(ppy)<sub>3</sub>からの発光が得られていることがわかった。

## 【0123】

## 実施例 1 4 ~ 1 8

実施例13の発光層のホスト材料として、化合物(1-25)に代えて化合物(1-1)、(3-2)、(3-1)、(1-2)、又は(3-10)を用いた以外は実施例13と同様にして有機EL素子を作成した。各々の素子発光スペクトルの極大波長は530 nmであり、Ir(ppy)<sub>3</sub>からの発光が得られていることがわかった。

## 【0124】

## 比較例 3 ~ 4

実施例5における発光層のホスト材料としてCBP、(C-4)を用いた以外は実施例13と同様にして有機EL素子を作成した。素子発光スペクトルの極大波長は535 nmであり、Ir(ppy)<sub>3</sub>からの発光が得られていると同定された。

## 【0125】

使用したホスト材料と発光特性(@10mA/cm<sup>2</sup>)を測定した結果を表2にまとめて示す。

## 【0126】

## 【表2】

	ホスト 化合物	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例 1 3	1-25	3250	7.8	13.1
1 4	1-1	3200	8.1	12.4
1 5	3-2	3180	8.4	11.9
1 6	3-1	3090	8.6	11.3
1 7	1-2	3210	8.0	12.6
1 8	3-10	3150	8.3	11.9
比較例 3	CBP	2420	9.3	8.2
4	C-4	2620	9.3	8.8

10

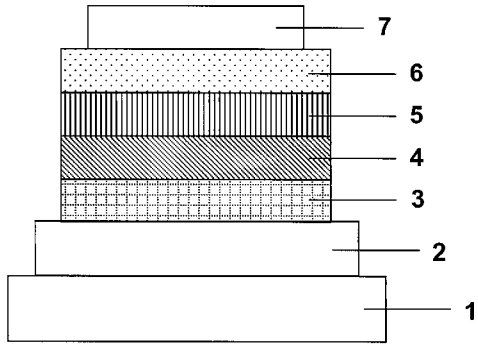
20

30

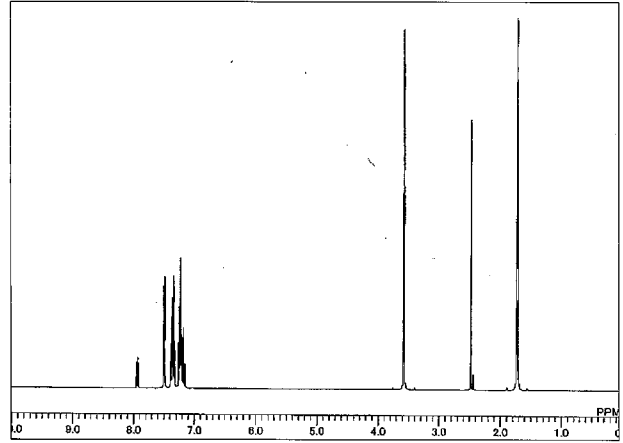
40

50

【 図 1 】



【 図 2 】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2013/063497
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01L51/50(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)n  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L51/50, C07F7/08  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-228615 A (Fujifilm Corp.), 10 November 2011 (10.11.2011), claim 1; paragraph [0110], B-35; paragraph [0113], B-94; paragraph [0122], e-18; paragraph [0127], g-48; paragraph [0131], i-35; paragraph [0150], s-11, s-24; paragraph [0154] & JP 2011-225544 A & JP 2011-225545 A & JP 2011-228614 A & US 2011/0063485 A1 & US 2012/0080585 A1 & US 2013/0122276 A & EP 2306541 A1 & EP 2439803 A1 & WO 2010/140645 A1 & CN 102024907 A & KR 10-2011-0028234 A & TW 201105633 A & TW 201119981 A	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 July, 2013 (11.07.13)		Date of mailing of the international search report 06 August, 2013 (06.08.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/063497

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/136484 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.), 03 November 2011 (03.11.2011), [65] & KR 10-2011-0121147 A & CN 102958906 A & TW 201213308 A	1-8
A	JP 2010-59158 A (Gracel Display Inc.), 18 March 2010 (18.03.2010), paragraph [0029], 93; paragraph [0030], 197, 206 & US 2010/0096982 A1 & EP 2161319 A2 & KR 10-2010-0028154 A & CN 101671227 A	1-8
A	JP 2010-59144 A (Gracel Display Inc.), 18 March 2010 (18.03.2010), paragraphs [0114] to [0124] & US 2010/0051106 A1 & EP 2141214 A2 & EP 2256176 A1 & KR 10-2010-0002153 A & CN 101792422 A & TW 201008914 A	1-8
A	JP 2009-292807 A (Gracel Display Inc.), 17 December 2009 (17.12.2009), paragraph [0032], 75 & US 2009/0273278 A1 & EP 2112214 A1 & KR 10-2009-0111915 A & CN 101580451 A & TW 201000429 A	1-8
A	WO 2012/007103 A1 (MERCK PATENT GMBH), 19 January 2012 (19.01.2012), page 55, Fomel(382) & US 2013/0116755 A & EP 2593184 A & DE 102010027218 A & CN 103002949 A	1-8
P, A	WO 2013/024693 A1 (Fujifilm Corp.), 21 February 2013 (21.02.2013), claims 1, 4; paragraph [0215], B-5 & JP 2013-41995 A	1-8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 6 3 4 9 7												
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)n														
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50, C07F7/08														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2013年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2013年	日本国実用新案登録公報	1996-2013年	日本国登録実用新案公報	1994-2013年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2013年													
日本国実用新案登録公報	1996-2013年													
日本国登録実用新案公報	1994-2013年													
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	JP 2011-228615 A (富士フイルム株式会社) 2011.11.10, 請求項1, 段落【0110】のB-35, 【0113】のB-94, 【0122】のe-18, 【0127】のg-48, 【0131】のi-35, 【0150】のs-11やs-24, 【0154】 & JP 2011-225544 A & JP 2011-225545 A & JP 2011-228614 A & US 2011/0063485 A1 & US 2012/0080585 A1 & US 2013/0122276 A & EP 2306541 A1 & EP 2439803 A1 & WO 2010/140645 A1 & CN 102024907 A & KR 10-2011-0028234 A & TW 201105633 A & TW 201119981 A	1-8												
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献													
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
国際調査を完了した日 11.07.2013	国際調査報告の発送日 06.08.2013													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 池田 博一 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 3491												

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 6 3 4 9 7
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/136484 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 2011. 11. 03, [65] & KR 10-2011-0121147 A & CN 102958906 A & TW 201213308 A	1-8
A	JP 2010-59158 A (グラセル・ディスプレイ・インコーポレーテッド) 2010. 03. 18, 段落【0029】の93, 【0030】の197や206 & US 2010/0096982 A1 & EP 2161319 A2 & KR 10-2010-0028154 A & CN 101671227 A	1-8
A	JP 2010-59144 A (グラセル・ディスプレイ・インコーポレーテッド) 2010. 03. 18, 段落【0114】-【0124】 & US 2010/0051106 A1 & EP 2141214 A2 & EP 2256176 A1 & KR 10-2010-0002153 A & CN 101792422 A & TW 201008914 A	1-8
A	JP 2009-292807 A (グラセル・ディスプレイ・インコーポレーテッド) 2009. 12. 17, 段落【0032】の75 & US 2009/0273278 A1 & EP 2112214 A1 & KR 10-2009-0111915 A & CN 101580451 A & TW 201000429 A	1-8
A	WO 2012/007103 A1 (MERCK PATENT GMBH) 2012. 01. 19, 第55頁のFome1(382) & US 2013/0116755 A & EP 2593184 A & DE 102010027218 A & CN 103002949 A	1-8
P, A	WO 2013/024693 A1 (富士フイルム株式会社) 2013. 02. 21, 請求項1, 4, 段落【0215】のB-5 & JP 2013-41995 A	1-8

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	C 0 9 K 11/06	6 9 0
	C 0 9 K 11/06	6 6 0

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72) 発明者 須田 充

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 - 8 0 新日鉄住金化学株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC21 DD53 DD59 DD67 DD68 DD69 DD71

DD74 DD78

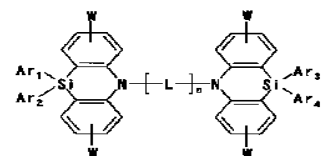
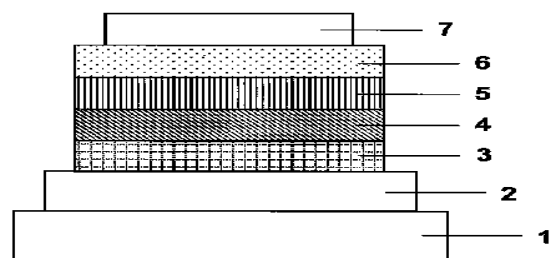
4H049 VN01 VP02 VQ89 VR24 VU29 VW02

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	用于有机电致发光器件和有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	<a href="#">JPWO2014002629A1</a>	公开(公告)日	2016-05-30
申请号	JP2014522475	申请日	2013-05-15
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
[标]发明人	須田 充		
发明人	須田 充		
IPC分类号	H01L51/50 C07F7/10 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C07F7/10.V C07F7/10.S C09K11/06.690 C09K11/06.660		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 4H049/VN01 4H049/VP02 4H049/VQ89 4H049/VR24 4H049/VU29 4H049/VW02		
代理人(译)	佐佐木哉 佐野荣一 原 克己 修治Hisamoto		
优先权	2012145210 2012-06-28 JP		
其他公开文献	JP6153522B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

提供一种用于有机电致发光器件的新型材料和使用该新型材料的有机电致发光器件。用于有机电致发光器件的材料，其包含由下式(1)表示的化合物。本发明的有机电致发光元件是在基板上层叠有阳极，有机层和阴极的有机电致发光元件，该有机层包含用于有机电致发光元件的材料。该用于有机电致发光器件的材料适合作为包含磷光掺杂剂的发光层的主体材料。式中，L为含有至少1个芳香族杂环基的芳香族基团，Ar1~Ar4为芳香族基团。



(1)