

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5027947号  
(P5027947)

(45) 発行日 平成24年9月19日(2012.9.19)

(24) 登録日 平成24年6月29日(2012.6.29)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

C O 7 D 487/04 (2006.01)

C O 7 D 487/04 1 3 6

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06

H O 5 B 33/22

B

H O 5 B 33/22

D

請求項の数 7 (全 45 頁)

(21) 出願番号 特願2011-507119 (P2011-507119)

(86) (22) 出願日 平成22年3月24日(2010.3.24)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2010/055115

(87) 国際公開番号 W02010/113726

(87) 国際公開日 平成22年10月7日(2010.10.7)

審査請求日 平成24年5月21日(2012.5.21)

(31) 優先権主張番号 特願2009-85709 (P2009-85709)

(32) 優先日 平成21年3月31日(2009.3.31)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都千代田区外神田四丁目14番1号

(74) 代理人 100132230

弁理士 佐々木 一也

(74) 代理人 100082739

弁理士 成瀬 勝夫

(74) 代理人 100087343

弁理士 中村 智廣

(74) 代理人 100088203

弁理士 佐野 英一

(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 新日鐵化学株式会社内

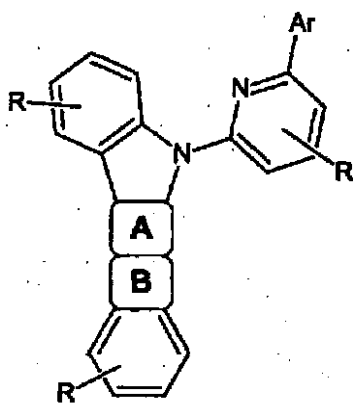
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燐光発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

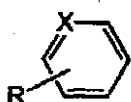
【請求項1】

一般式(2)で表されるインドロカルバゾール化合物からなる燐光発光素子用材料。

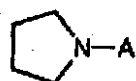


(2)

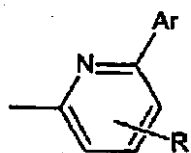
10



(1 a)



(1 b)



(2 c)

20

一般式(2)中、環Aは隣接環と縮合する式(1a)で表される芳香環を示し、環Bは隣接環と縮合する式(1b)で表される複素環を表す。式(1a)において、Xはメチンを表す。式(1b)において、Aは炭素数6～38の芳香族炭化水素基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～11のシクロアルキル基又は式(2c)で示される芳香族複素環基を表す。

一般式(2)及び式(2c)において、Arはそれぞれ独立して炭素数6～18の芳香族炭化水素基、又は炭素数3～17の芳香族複素環基を表す。一般式(2)、(1a)及び(2c)において、Rはそれぞれ独立して水素、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～11のシクロアルキル基を表す。

30

#### 【請求項2】

一般式(2)において、Aが縮環構造でない炭素数6～38の芳香族炭化水素基又は上記式(2c)で示される芳香族複素環基であることを特徴とする請求項1に記載の燐光発光素子用材料。

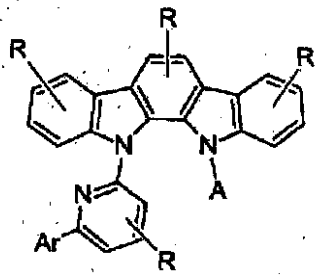
#### 【請求項3】

一般式(2)において、Arが縮環構造でない炭素数6～18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に記載の燐光発光素子用材料。

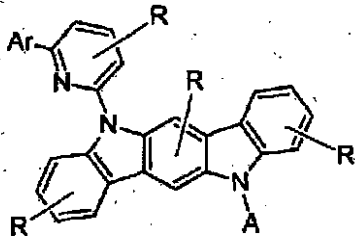
#### 【請求項4】

一般式(2)で表されるインドロカルバゾール化合物が、一般式(3)～(6)のいずれかで表されるインドロカルバゾール化合物である請求項1に記載の燐光発光素子用材料。

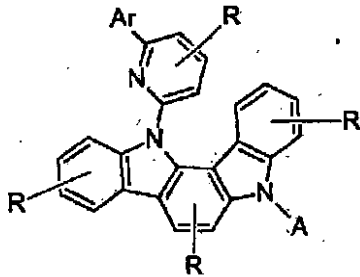
40



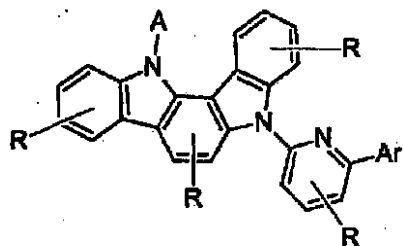
(3)



(4)



(5)



(6)

一般式(3)～(6)中、A、Ar及びRは一般式(2)と同意である。

【請求項5】

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、請求項1～4のいずれかに記載の燐光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6】

燐光発光素子用材料を含む有機層が、発光層、正孔輸送層、電子輸送層、及び正孔阻止層からなる群れから選ばれる少なくとも一つの層である請求項5に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】

燐光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あることを特徴とする請求項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】

本発明は有機電界発光素子用の燐光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

10

20

30

40

50

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の最適化を行い、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。

【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。

【先行技術文献】

【特許文献】

【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】特開平11-162650号公報

【特許文献4】特開平11-176578号公報

【0006】

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)3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、CBPは正孔を流し易く電子を流しにくい特性上、電荷注入バランスが崩れ、過剰の正孔は電子輸送層側に流出し、結果としてIr(ppy)3からの発光効率が低下する。

【0007】

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。

【0008】

特許文献3においては、正孔輸送材料として以下に示すインドロカルバゾール化合物が開示されている。

【0009】

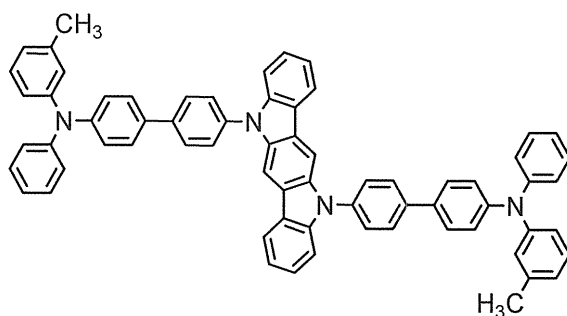
10

20

30

40

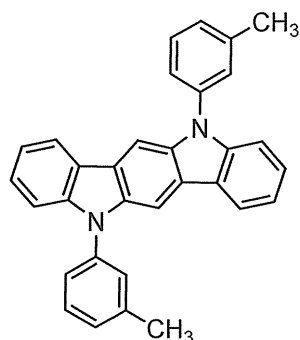
50



10

## 【 0 0 1 0 】

また、特許文献 4 においては、正孔輸送材料として以下に示すインドロカルバゾール化合物が開示されている。



20

## 【 0 0 1 1 】

しかしながら、これらはインドロカルバゾール骨格を有する化合物を正孔輸送材料としての使用を推奨するものの、蛍光発光素子においての実施例のみであり、燐光発光素子用材料としての使用を開示するものではない。

30

## 【発明の概要】

## 【 0 0 1 2 】

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。

## 【 0 0 1 3 】

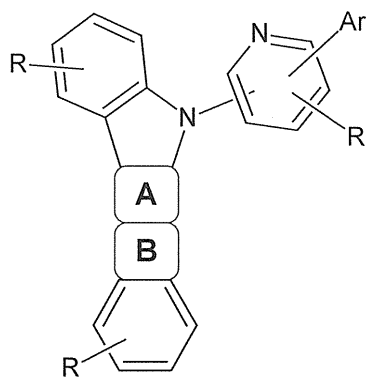
本発明者らは、鋭意検討した結果、特定構造のインドロカルバゾール骨格を有する化合物を有機 EL 素子として用いることで優れた特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

40

## 【 0 0 1 4 】

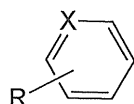
本発明は、下記一般式 ( 1 ) で表されるインドロカルバゾール化合物からなる燐光発光素子用材料に関する。

## 【 0 0 1 5 】

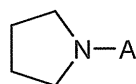


(1)

10

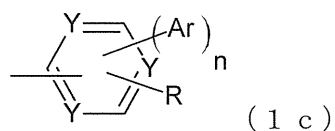


(1 a)



(1 b)

20



(1 c)

## 【0016】

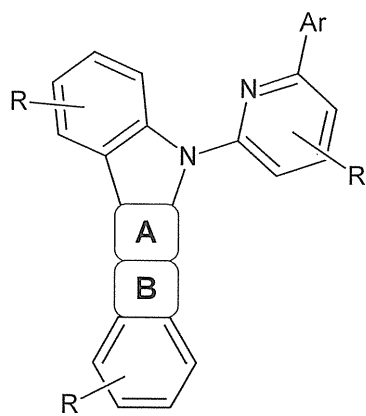
一般式(1)中、環Aは隣接環と縮合する式(1a)で表される芳香環を示し、環Bは隣接環と縮合する式(1b)で表される複素環を表す。

式(1a)において、Xはメチン又は窒素を表す。式(1b)において、Aは炭素数6～38の芳香族炭化水素基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～11のシクロアルキル基又は式(1c)で示される基を表す。式(1c)において、Yはメチン又は窒素を表すが、少なくとも1つは窒素である。nは0又は1を表す。式(1)及び(1c)において、Arはそれぞれ独立して炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数3～30の芳香族複素環基を表す。式(1)、(1a)及び(1c)において、Rはそれぞれ独立して水素、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～11のシクロアルキル基を表す。

30

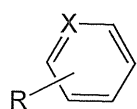
## 【0017】

一般式(1)で表されるインドロカルバゾール化合物の中でも、下記一般式(2)で表されるインドロカルバゾール誘導体が好ましい化合物として挙げられる。

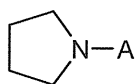


(2)

10

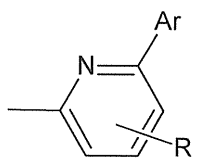


(1 a)



(1 b)

20



(2 c)

## 【0018】

ここで、環A、環B、Ar、X、n及びRは一般式(1)と同意である。式(1b)において、Aは炭素数6～38の芳香族炭化水素基又は式(2c)で示される芳香族複素環基である。

30

## 【0019】

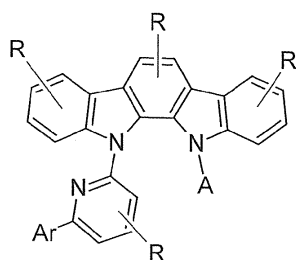
一般式(2)で表されるインドロカルバゾール化合物の中でも、Aが縮環構造でない炭素数6～38の芳香族炭化水素基又は式(2c)で示される芳香族複素環基であるインドロカルバゾール化合物が好ましい化合物として挙げられる。また、Arが縮環構造でない芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基であるインドロカルバゾール化合物がより好ましい化合物として挙げられる。

## 【0020】

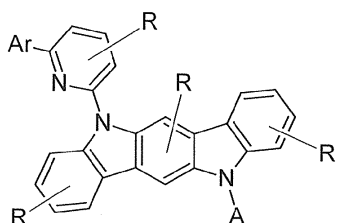
一般式(1)又は一般式(2)で表されるインドロカルバゾール化合物の中でも、下記一般式(3)～(6)で表されるインドロカルバゾール化合物がより好ましい化合物として挙げられる。

40

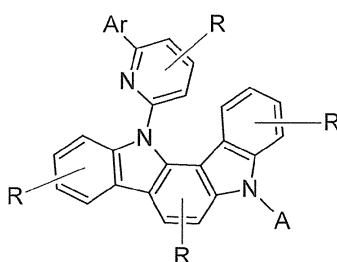
## 【0021】



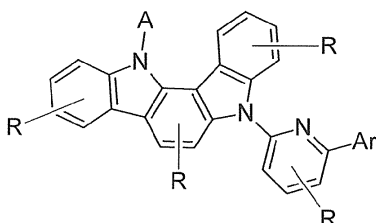
(3)



(4)



(5)



(6)

## 【0022】

一般式(3)～(6)中、A、Ar及びRは、一般式(1)又は(2)のそれらと同意である。

## 【0023】

また、本発明は、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、上記の燐光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。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0024】

【図1】有機EL素子の一構造例を示す断面図である

【図2】本発明の化合物1-19の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【図3】本発明の化合物1-43の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【図4】本発明の化合物3-11の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【図5】本発明の化合物3-18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】

## 【0025】

本発明の燐光発光素子用材料は、前記一般式(1)で表されるインドロカルバゾール化合物である。このインドロカルバゾール化合物の1つの窒素がピリジンで置換され、更にピリジンが1つの芳香族炭化水素又は芳香族複素環で置換された構造を有することにより、優れた効果をもたらすと考えられる。



## 【 0 0 2 6 】

一般式(1)において、環Aは隣接環と縮合する式(1a)で表され、環Bは隣接環と縮合する式(1b)で表される複素環である。

## 【 0 0 2 7 】

一般式(1)又は(2)は、式(1a)、(1b)、及び(1c)又は(2c)を内在しているので、一般式(1)又は(2)というときは、これらの式を含む意味で使用する可能性がある。また、一般式(1)に係る説明は、多くが一般式(2)に係る説明と共通するので、共通する部分は一般式(2)に係る説明でもあると理解される。

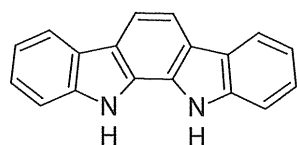
## 【 0 0 2 8 】

一般式(1)で表されるインドロカルバゾール化合物において、式(1a)で表される芳香環は2つの隣接環と任意の位置で縮合することができるが、構造的に縮合できない位置がある。式(1a)で表される芳香環は、6つの辺を有するが、隣接する2つの辺で2つの隣接環と縮合することはない。また、式(1b)で表される複素環は2つの隣接環と任意の位置で縮合することができるが、構造的に縮合できない位置がある。すなわち、式(1b)で表される複素環は、5つの辺を有するが、隣接する2つの辺で2つの隣接環と縮合することはない。したがって、インドロカルバゾール骨格の種類は限られる。

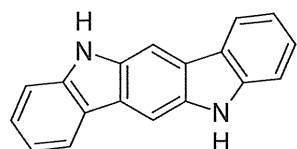
## 【 0 0 2 9 】

一般式(1)において、インドロカルバゾール骨格は以下の形態で表されるものが好ましい。この例から、インドロカルバゾール骨格中の芳香族炭化水素環及び複素環の好ましい縮合位置が理解される。

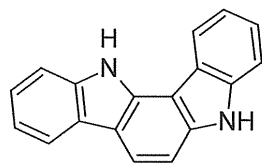
## 【 0 0 3 0 】



( I C - 1 )



( I C - 2 )



( I C - 3 )

## 【 0 0 3 1 】

一般式(1)において、式(1a)中、Xはメチン又は窒素を表し、好ましくはメチンである。

## 【 0 0 3 2 】

一般式(1)において、式(1b)中、Aは炭素数6～38の芳香族炭化水素基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～11のシクロアルキル基、又は式(1c)で示される基を表す。好ましくは炭素数6～18の芳香族炭化水素基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、又は式(1c)で表される基である。

## 【 0 0 3 3 】

芳香族炭化水素基の具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、フルオレン、フェナレン

10

20

30

40

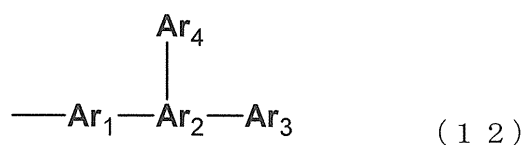
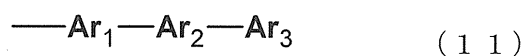
50

、アントラセン、フェナントレン、フルオランテン、ピレン、クリセン、テトラフェン、テトラセン、ナフタセン、ルブレン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタフェン又は芳香環が複数連結された芳香族化合物から水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。好ましくはナフタレン、フルオレン、フェナレン、アントラセン、フェナントレン、フルオランテン又は芳香環が複数連結された芳香族化合物から水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。複数連結された芳香族炭化水素基となる場合、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、カルバゾール等と共に複数連結して芳香族炭化水素基を形成しても良い。上記芳香族炭化水素基は置換基を有してもよく、置換基を有する場合、好ましい置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数1～2のアルコキシ基、アセチル基又は炭素数6～12のジアリールアミノ基である。

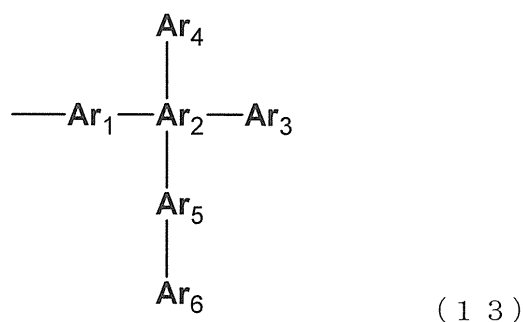
10

#### 【0034】

ここで、芳香環が複数連結されて生じる1価の基は、例えば、下記式で表される。



20



30

(式(11)～(13)中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_6$ は、置換又は無置換の芳香環を示す)

#### 【0035】

本明細書において、芳香環が複数連結された場合、芳香族炭化水素基とは、例えば、式(11)～(13)において $\text{Ar}_1$ が芳香族炭化水素である場合とし、芳香族複素環基とは、 $\text{Ar}_1$ が芳香族複素環である場合とする。また、縮環構造でないとは、 $\text{Ar}_1$ が縮環構造でない場合とする。また、この場合、 $\text{Ar}_2 \sim \text{Ar}_6$ は同一であっても異なっても良い。

#### 【0036】

上記芳香環が複数連結された芳香族化合物から水素を除いて生じる芳香族炭化水素基の具体例としては、例えばビフェニル、ターフェニル、フェニルナフタレン、フェニルアントラセン、ピストリアジルベンゼン、フェニルピリジン、ジフェニルピリジン、ジフェニルピリミジン、ジフェニルトリアジン、フェニルカルバゾール等から生じる1価の基が挙げられ、インドロカルバゾールの窒素との連結位置は限定されず、末端の環であっても中央部の環であっても構わないが、窒素と結合する環は縮環構造でないものが好ましい。芳香環が複数連結された芳香族化合物から生じる基である場合、連結される数は2～5が好ましく、より好ましくは2又は3である。上記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、置換基を有する場合、好ましい置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数1～2のアルコキシ基、アセチル基又は炭素数6～12のジアリールアミノ基である。

40

50

## 【 0 0 3 7 】

本明細書において、置換基を有する場合の炭素数は置換基の炭素数を含めて計算する。

## 【 0 0 3 8 】

式(1b)において、Aが炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～11のシクロアルキル基である場合の好ましい具体例としてはメタン、エタン、t-ブタン、n-オクタン、又はシクロヘキサンから水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。上記アルキル基又はシクロアルキル基は、置換基を有してもよく、置換基を有する場合、好ましい置換基としては、炭素数1～2のアルコキシ基、アセチル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数3～12のヘテロアリール基である。より好ましくは、フェニル基、ナフチル基、カルバゾリル基、キノリル基、イソキノリル基である。

10

## 【 0 0 3 9 】

式(1b)において、Aは炭素数6～38の芳香族炭化水素基又は式(1c)で表されることが好ましい形態として挙げられ、縮環構造でない炭素数6～38の芳香族炭化水素基又は式(1c)で表されることがより好ましい形態として挙げられる。

## 【 0 0 4 0 】

式(1c)において、Yはメチン又は窒素を表すが、少なくとも1つは窒素である。好ましくは、Yは1つが窒素である。

## 【 0 0 4 1 】

式(1c)において、nは0又は1を表す。好ましくは、nは1である。

## 【 0 0 4 2 】

式(1c)が限定された構造である式(2c)で表される芳香族複素環基が好ましい形態として挙げられる。

20

## 【 0 0 4 3 】

一般式(1)において、Arは炭素数6～30の芳香族炭化水素基又は炭素数3～30の芳香族複素環基を表す。好ましくは、Arは1価の炭素数6～18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。好ましいArの具体例としてはベンゼン、ナフタレン、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、フルオラテン、ピレン、クリセン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、インドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、ナフチリジン、カルバゾール、フェナントリジン、フェナントロリン、アクリジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、アンチリジン又はこれら芳香環が複数連結された芳香族化合物から水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。Arは縮環構造を形成しないものが好ましく、具体的には、ベンゼン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン又はこれら芳香環が複数連結された芳香族化合物から水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。上記芳香環が複数連結される場合、それらは同一でも異なってもよい。

30

## 【 0 0 4 4 】

上記芳香環が複数連結された芳香族化合物から水素を除いて生じる基の具体例としては、例えばビフェニル、ターフェニル、ビピリジン、ビピリミジン、ビトリアジン、ビストリアジルベンゼン、フェニルピリジン、ジフェニルピリジン、ジフェニルピリミジン、ジフェニルトリアジン、フェニルカルバゾール、ピリジルカルバゾール等から生じる1価の基が挙げられ、ピリジン環との連結位置は限定されず、末端の環であっても中央部の環であっても構わないが、ピリジン環と結合する環は縮環構造でないものが好ましい。芳香環が複数連結された芳香族化合物から生じる基である場合、連結される数は2～5が好ましく、より好ましくは2又は3である。上記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は置換基を有してもよく、置換基を有する場合、好ましい置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～2のアルコキシ基、アセチル基である。

40

## 【 0 0 4 5 】

一般式(1)において、Rはそれぞれ独立して水素、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～11のシクロアルキル基を表す。好ましくは水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基である。そして、より好ましくは水素である。

50

## 【 0 0 4 6 】

一般式(1)で表されるインドロカルバゾール化合物の中でも、上記一般式(2)で表されるインドロカルバゾール化合物が好ましい化合物として挙げられ、一般式(3)～(6)で表されるインドロカルバゾール化合物がより好ましい化合物として挙げられる。

## 【 0 0 4 7 】

一般式(1)～(6)において、それぞれ同一の記号及び式は特に断らない限り同一の意味を有すると解される。例えば、一般式(1)におけるAと一般式(2)におけるAは、それに含まれる基の定義が異なるので、特に断られたものと理解される。

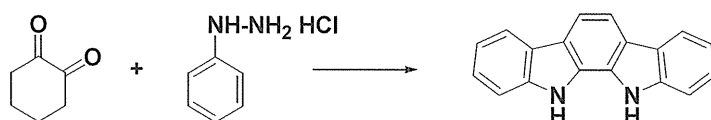
## 【 0 0 4 8 】

一般式(1)～(6)で表されるインドロカルバゾール化合物は、目的とする化合物の構造に応じて原料を選択し、公知の手法を用いて合成することができる。

10

## 【 0 0 4 9 】

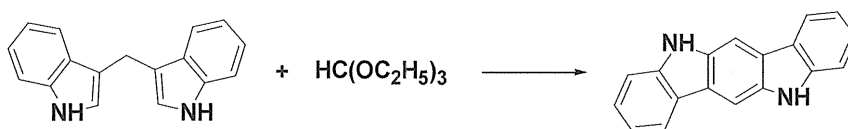
例えば、一般式(3)で表されるインドロカルバゾール化合物のインドロカルバゾール骨格は、Synlett, 2005, No. 1, p 42 - 48に示される合成例を参考にして以下の反応式により合成することができる。



20

## 【 0 0 5 0 】

また、一般式(4)で表されるインドロカルバゾール骨格は、Archiv der Pharmazie (Weinheim, Germany), 1987, 320(3), p 280 - 2に示される合成例を参考にして以下の反応式により合成することができる。

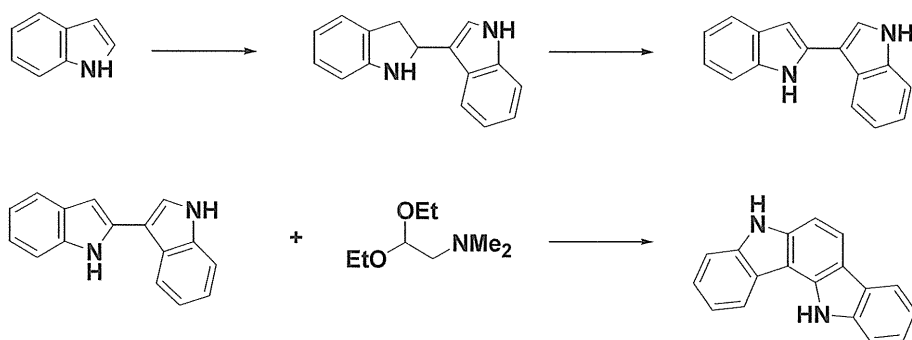


30

## 【 0 0 5 1 】

更に、一般式(5)及び(6)で表されるインドロカルバゾール骨格は、The Journal of Organic Chemistry, 2007, 72(15)5886ならびに、Tetrahedron, 1999, 55, p 2371に示される合成例を参考にして以下の反応式により合成することができる。

40



10

## 【 0 0 5 2 】

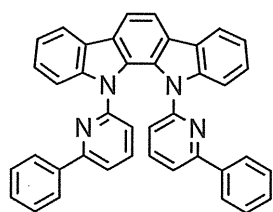
前述の反応式で得られる各インドロカルバゾール骨格の窒素上の水素を、定法に従い、対応する芳香族基に置換させることで、一般式（１）～（６）で表される本発明化合物群を合成することができる。

## 【 0 0 5 3 】

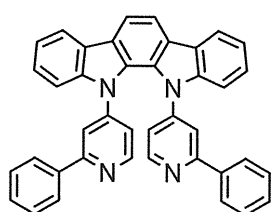
一般式（１）で表されるインドロカルバゾール化合物の具体例を以下に示すが、本発明の蛍光発光素子用材料はこれらに限定されない。

## 【 0 0 5 4 】

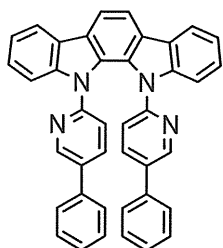
20



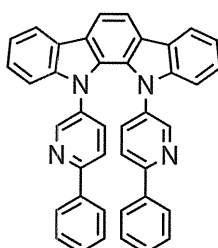
1-1



1-2

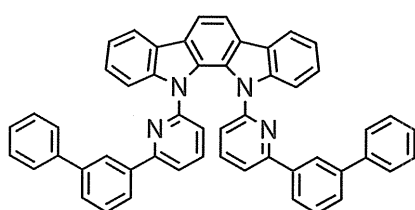


1-3

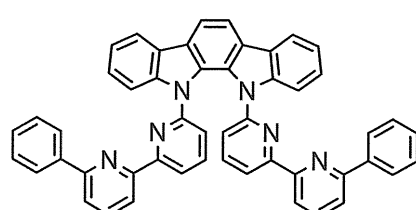


1-4

10

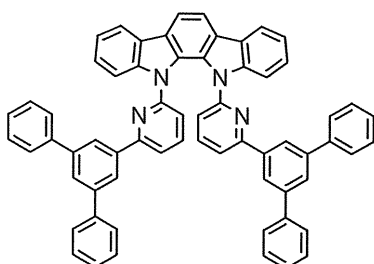


1-5

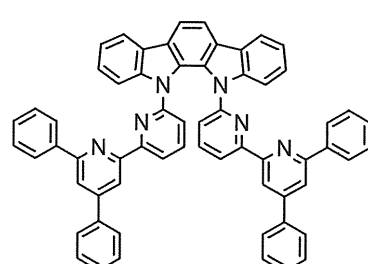


1-6

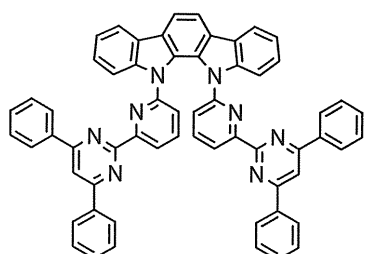
20



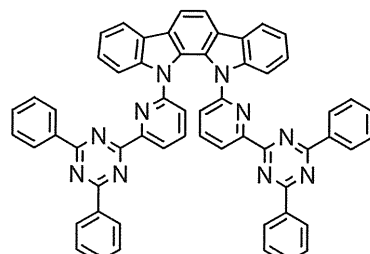
1-7



1-8

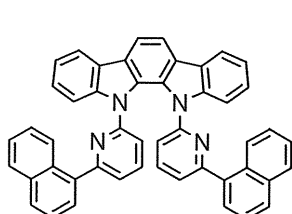


1-9

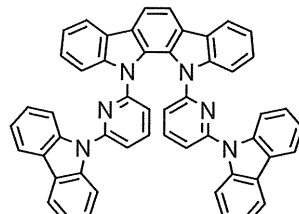


1-10

30

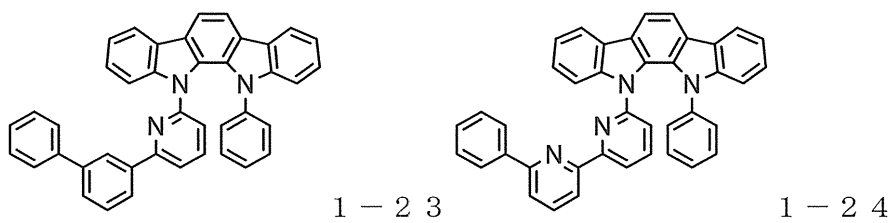
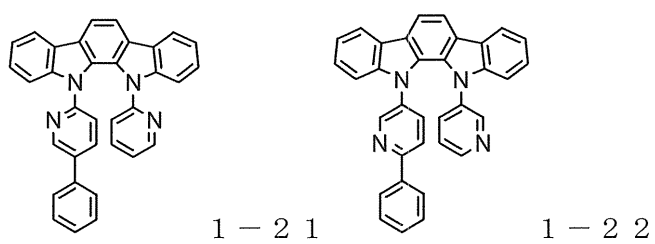
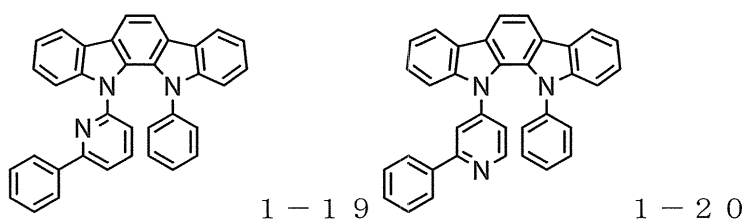
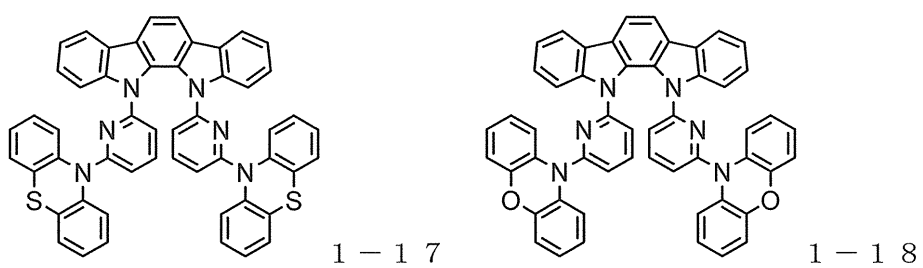
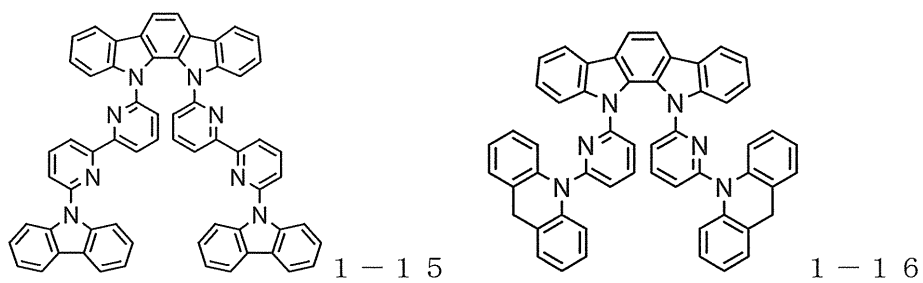
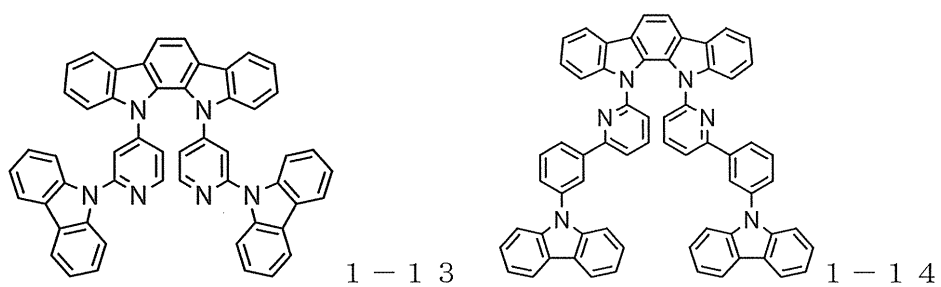


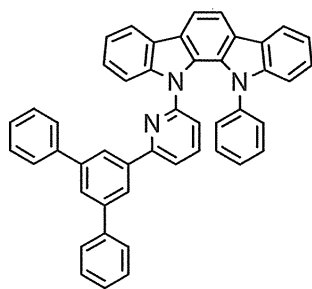
1-11



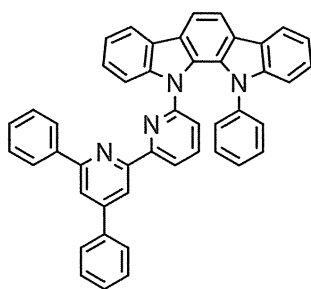
1-12

40

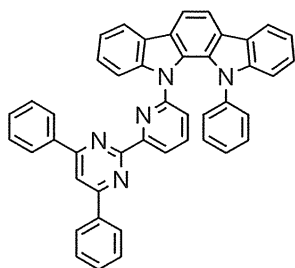




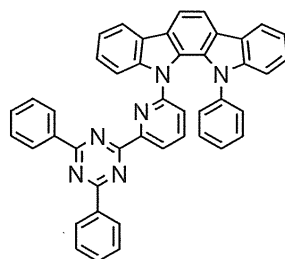
1-25



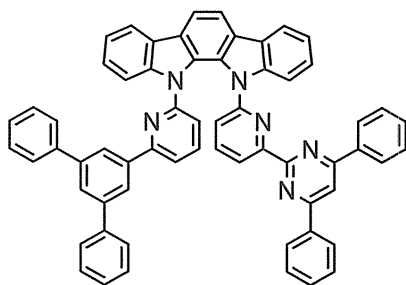
1-26



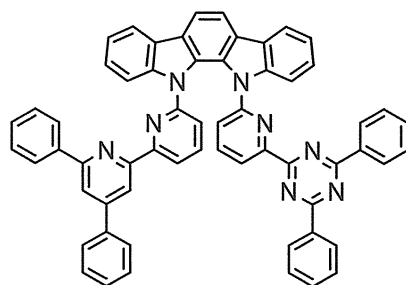
1-27



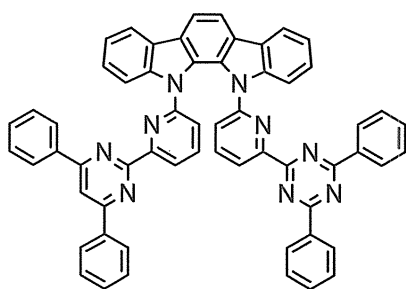
1-28



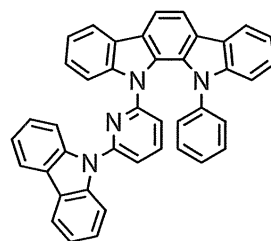
1-29



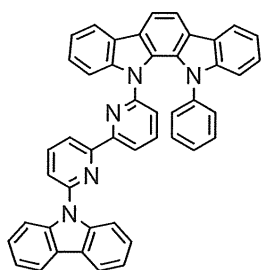
1-30



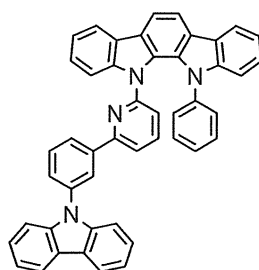
1-31



1-32

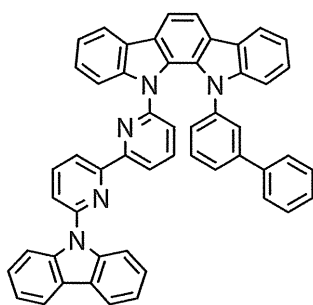


1-33

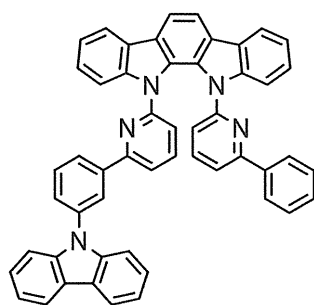


1-34

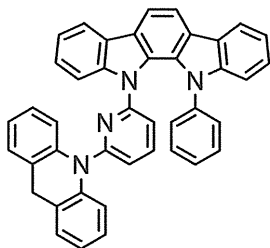




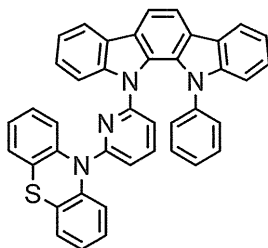
1-35



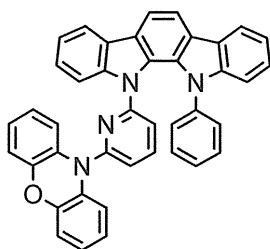
1-36



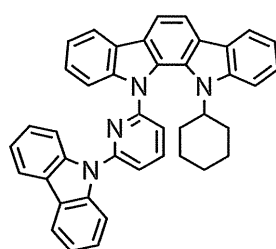
1-37



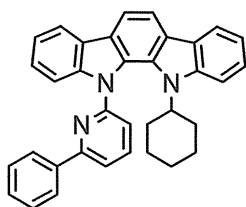
1-38



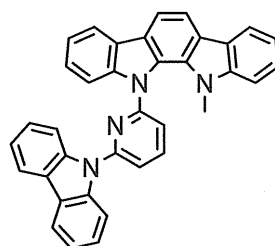
1-39



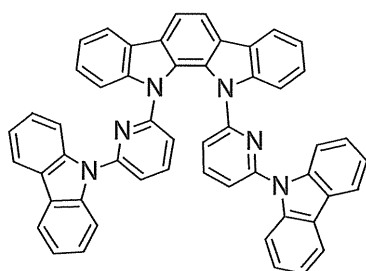
1-40



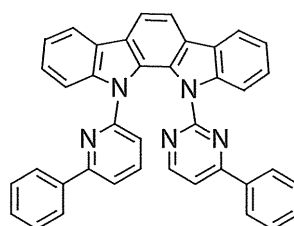
1-41



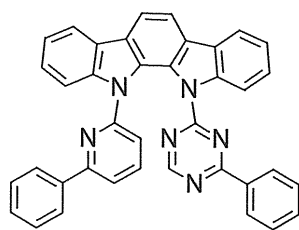
1-42



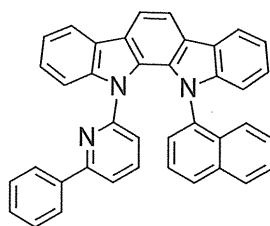
1-43



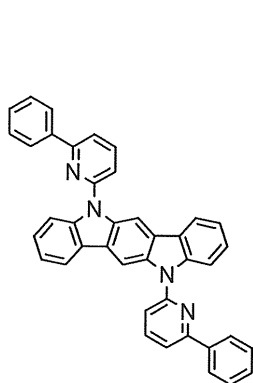
1-44



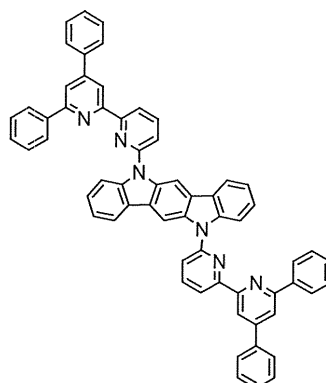
1 - 4 5



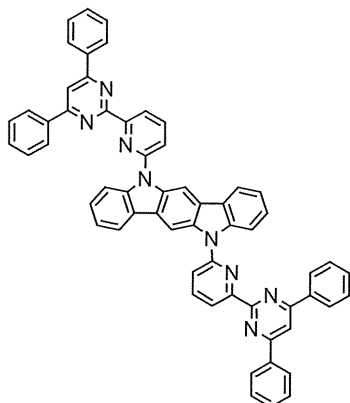
1 - 4 6



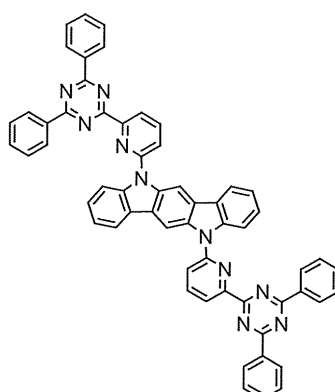
2 - 1



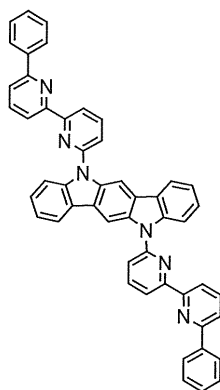
2 - 2



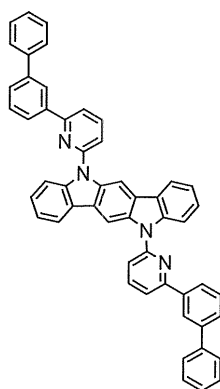
2 - 3



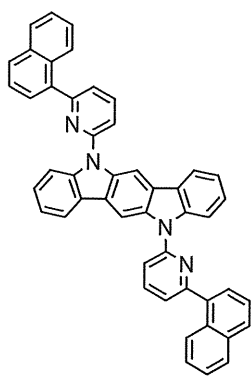
2 - 4



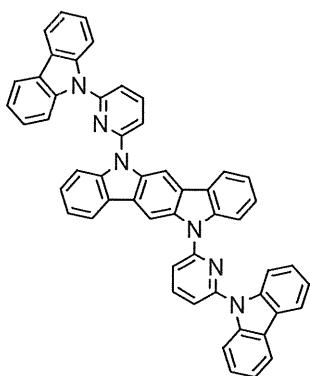
2 - 5



2 - 6

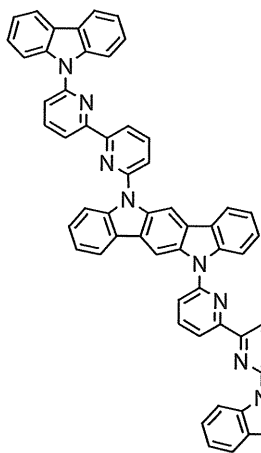


2-7

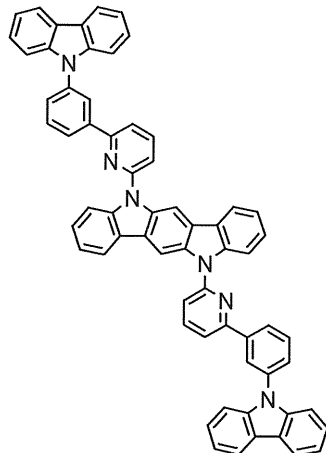


2-8

10

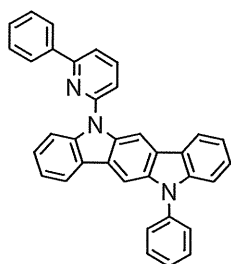


2-9



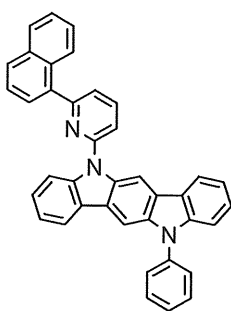
2-10

20

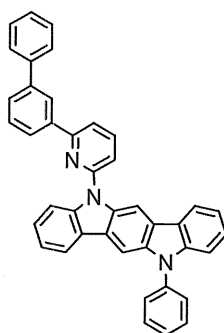


2-11

30

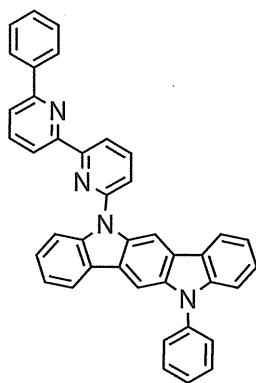


2-13

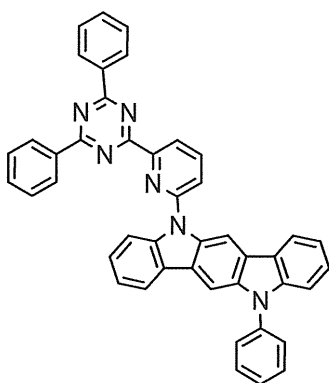


2-14

40

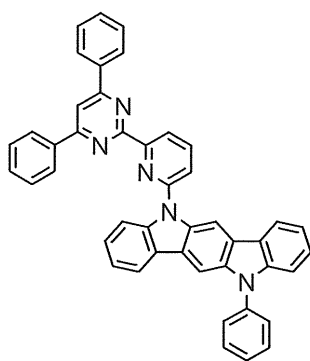


2-15

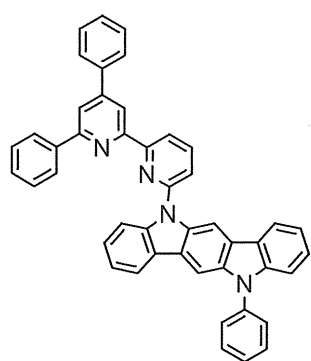


2-16

10

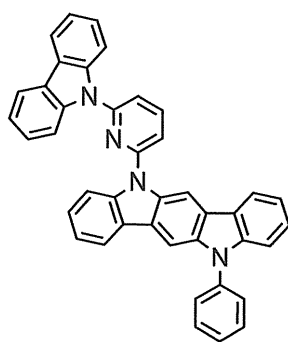


2-17

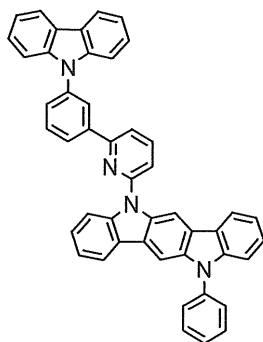


2-18

20

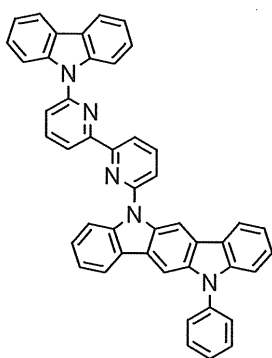


2-19



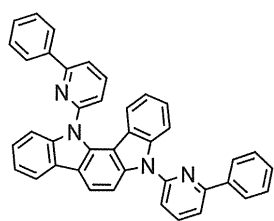
2-20

30

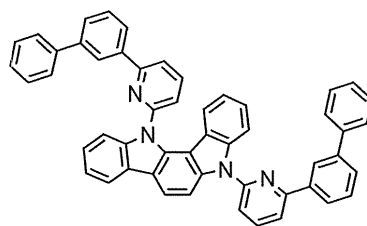


2-21

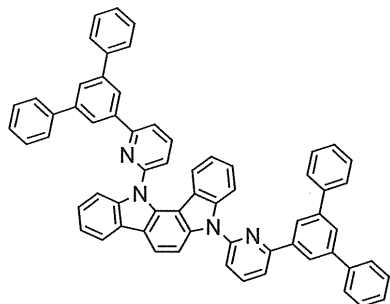
40



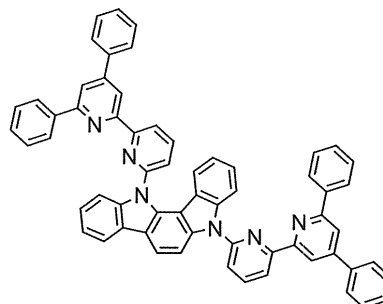
3-1



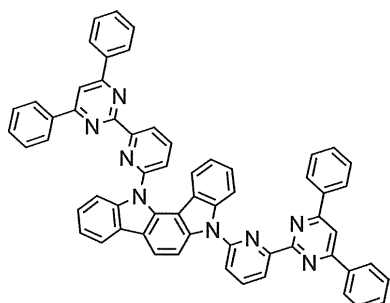
3-2



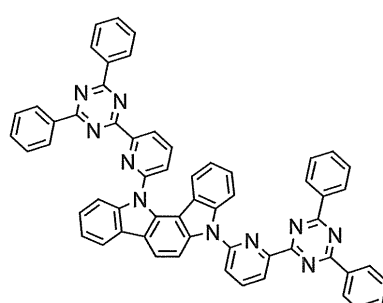
3-3



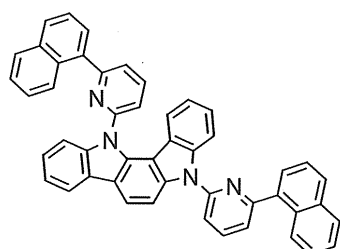
3-4



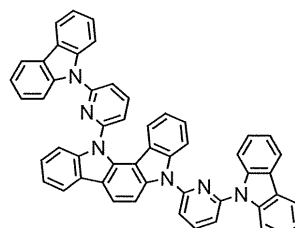
3-5



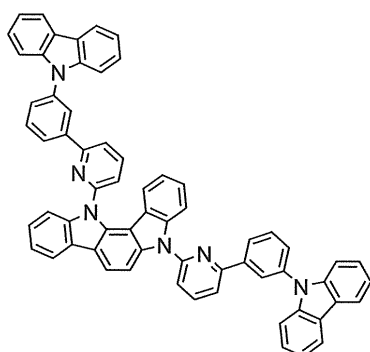
3-6



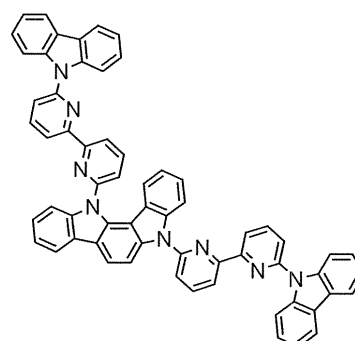
3-7



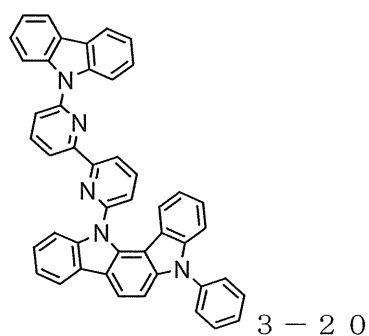
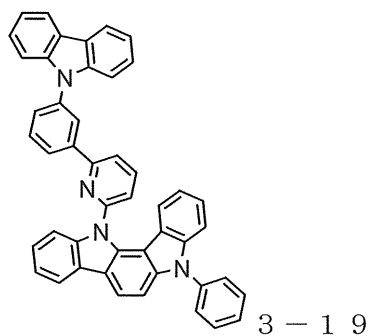
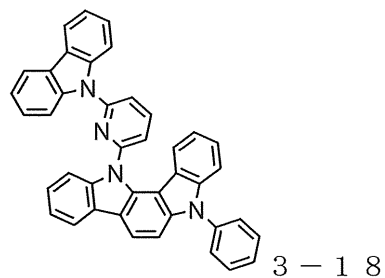
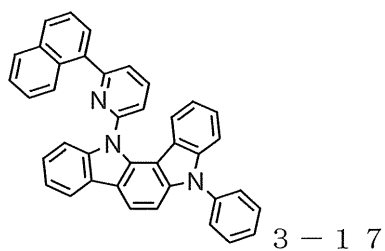
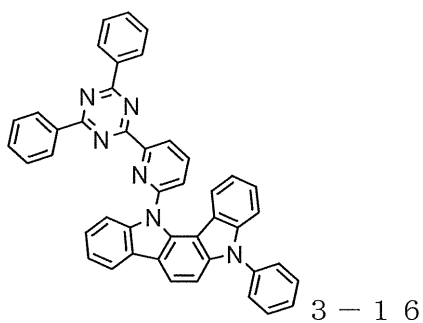
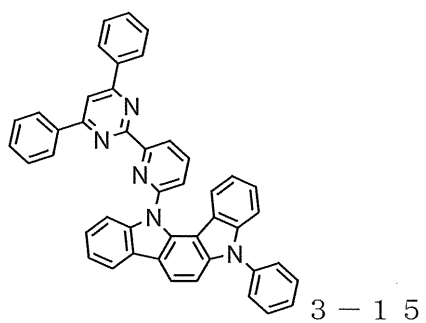
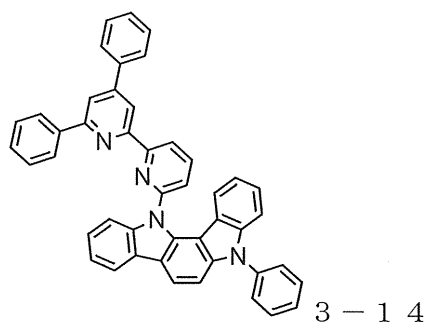
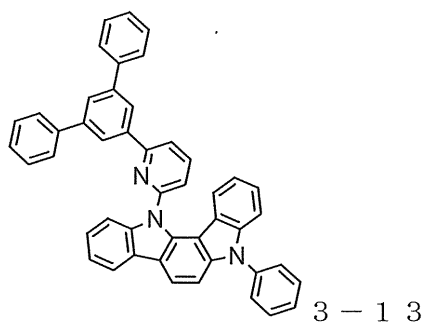
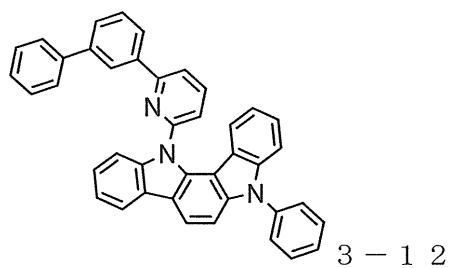
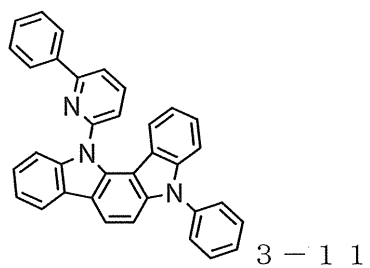
3-8

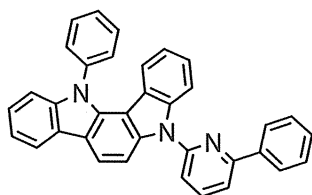


3-9

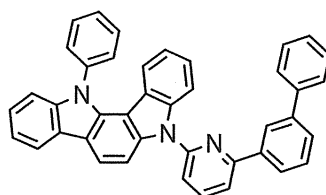


3-10

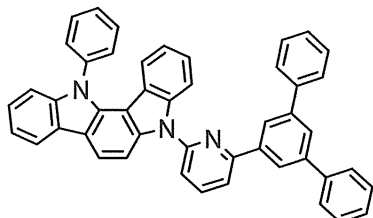




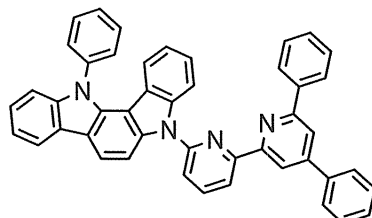
3-21



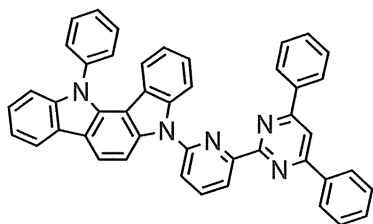
3-22



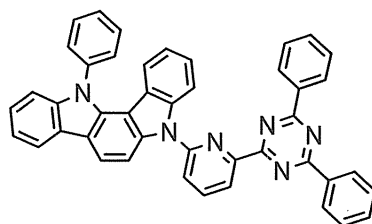
3-23



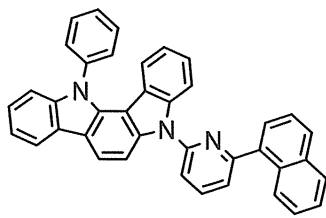
3-24



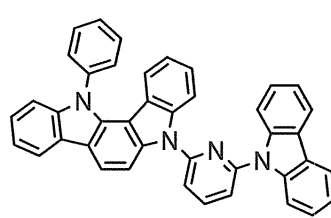
3-25



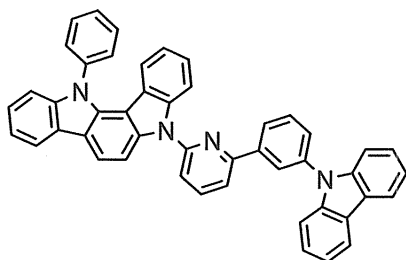
3-26



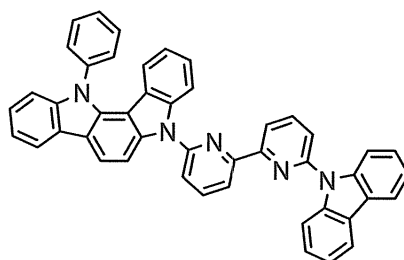
3-27



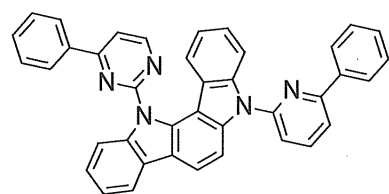
3-28



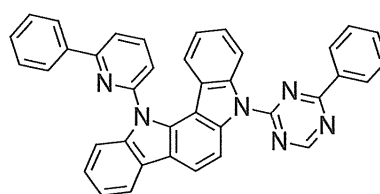
3-29



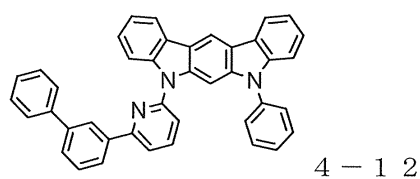
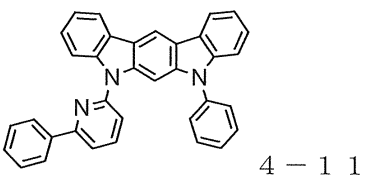
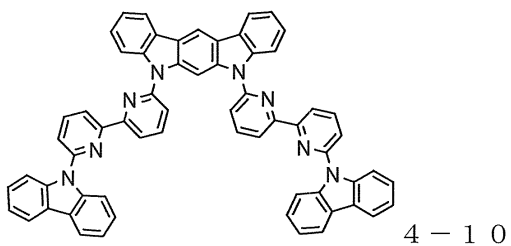
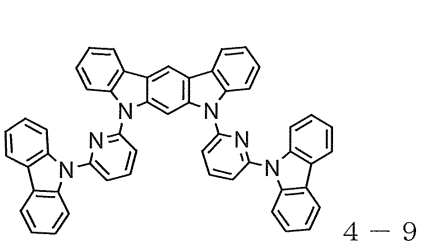
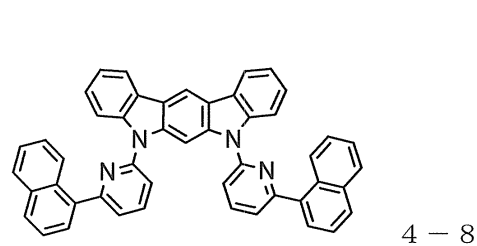
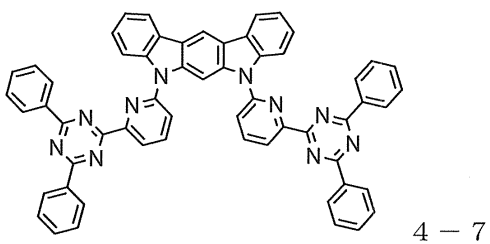
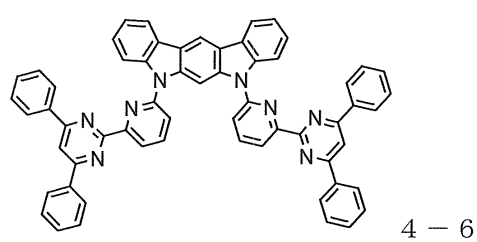
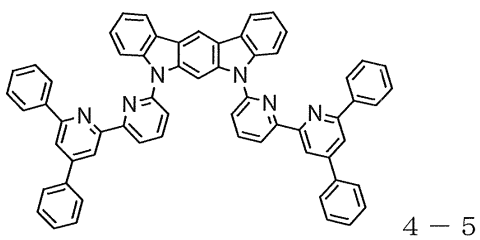
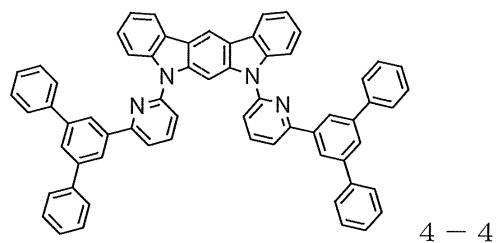
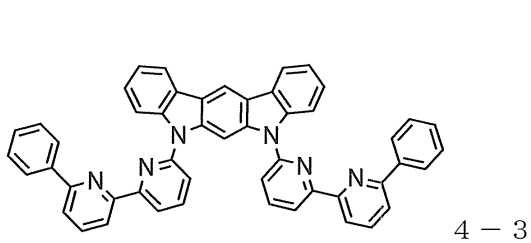
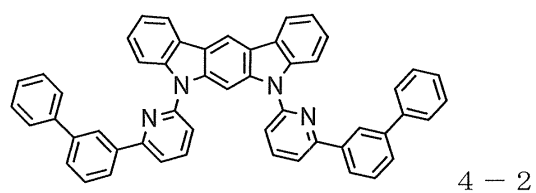
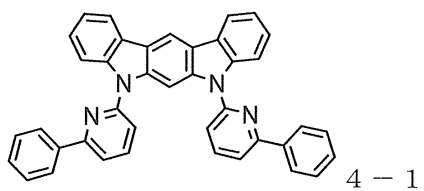
3-30



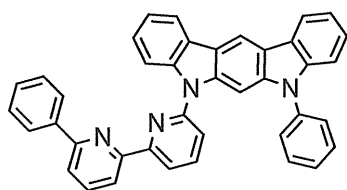
3-31



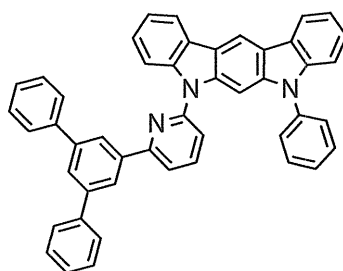
3-32



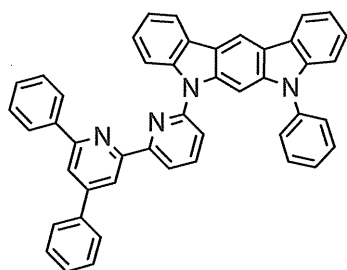




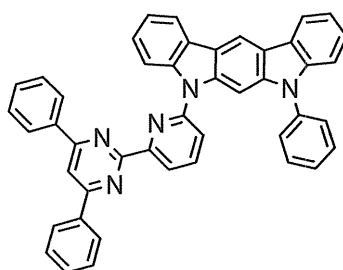
4-13



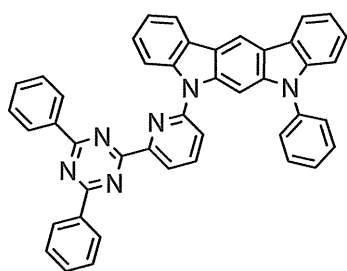
4-14



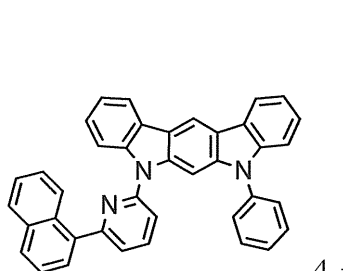
4-15



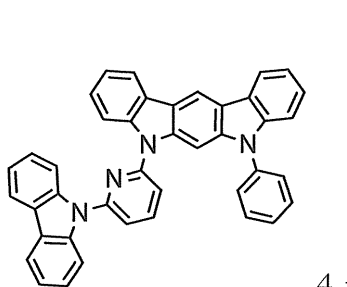
4-16



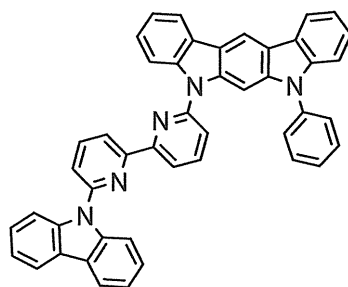
4-17



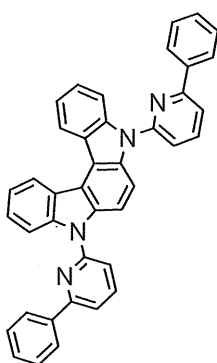
4-18



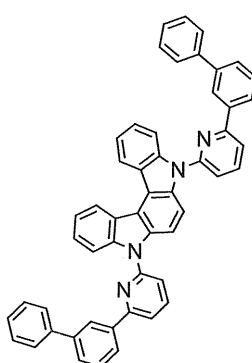
4-19



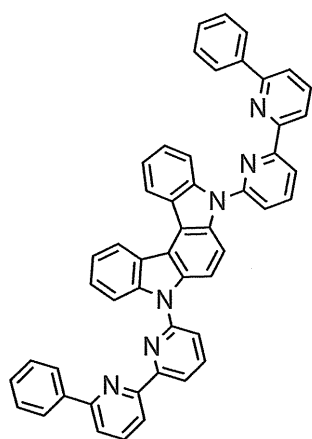
4-20



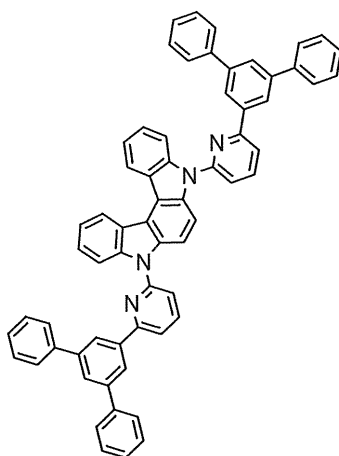
5-1



5-2

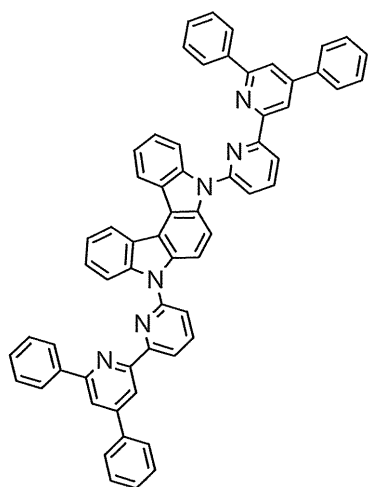


5 - 3

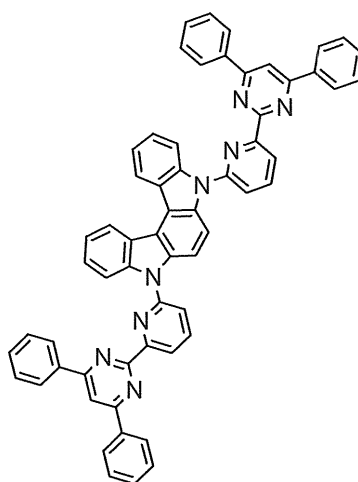


5 - 4

10

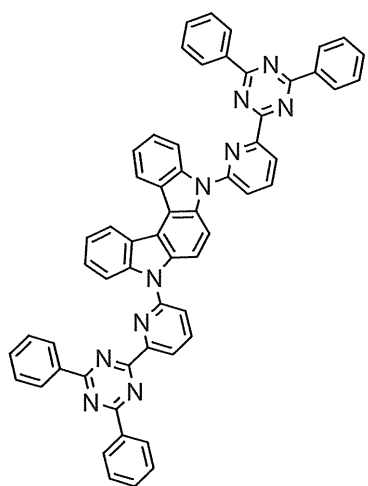


5 - 5

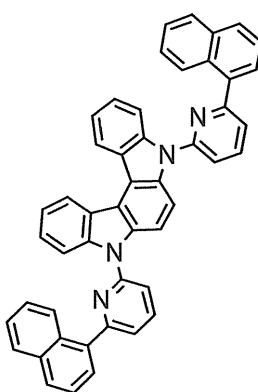


5 - 6

20



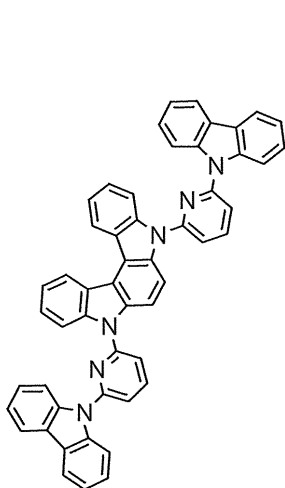
5 - 7



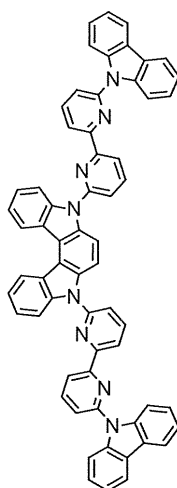
5 - 8

30

40

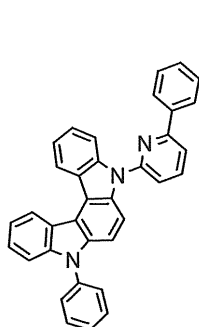


5-9

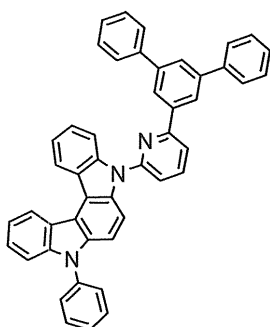


5-10

10

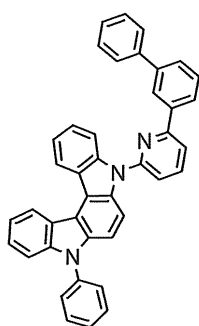


5-11

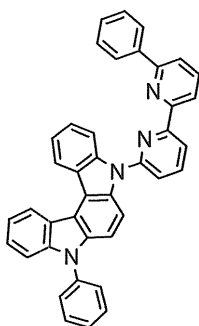


5-12

20

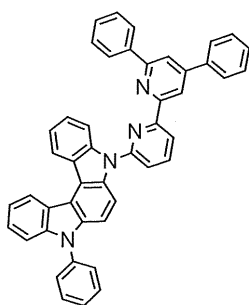


5-13

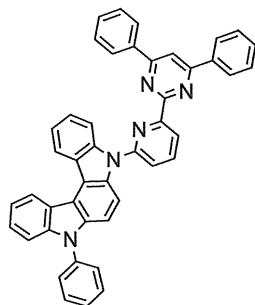


5-14

30

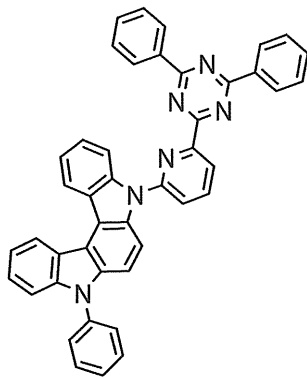


5-15

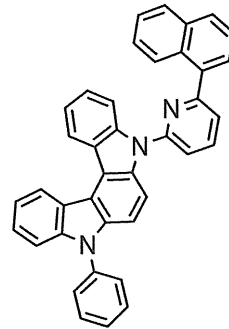


5-16

40

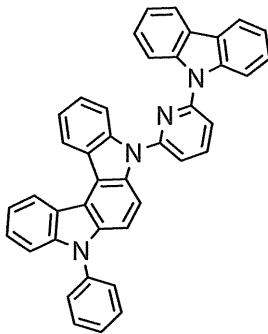


5-17

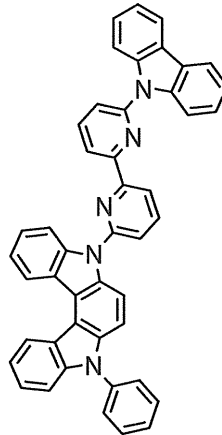


5-18

10



5-19



5-20

20

## 【0069】

本発明の燐光発光素子用材料は、基板上に、陽極、複数の有機層及び陰極が積層される有機EL素子の少なくとも1つ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。含有させる有機層としては、発光層、正孔輸送層、電子輸送層又は正孔阻止層が適する。より好ましくは、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。

30

## 【0070】

次に、本発明の燐光発光素子用材料を用いた有機EL素子について説明する。

## 【0071】

本発明の有機EL素子は、基板上に積層された陽極と陰極の間に、少なくとも一つの発光層を有する有機層を有し、且つ少なくとも一つの有機層は、本発明の燐光発光素子用材料を含む。有利には、燐光発光ドーパントと共に本発明の燐光発光素子用材料を発光層中に含む。

## 【0072】

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。

40

## 【0073】

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

50

電子輸送層のいずれか又は両者を意味する。

【0074】

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。

【0075】

- 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。

10

【0076】

- 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)、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{IDIXO}(\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO})$ 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  $\mu\text{m}$ 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  $\Omega/\square$  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。

20

【0077】

- 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( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )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( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )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  $\Omega/\square$  以下が好ましく、膜厚は通常10 nm ~ 5  $\mu\text{m}$ 、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。

30

40

【0078】

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することができ、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。

【0079】

- 発光層 -

発光層は燐光発光層であり、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

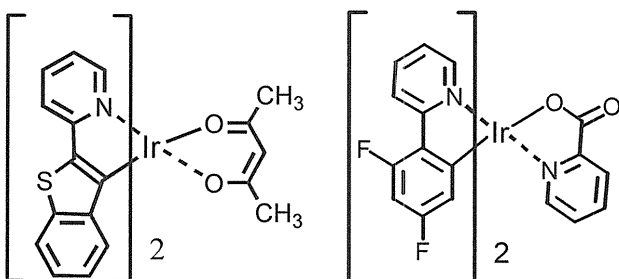
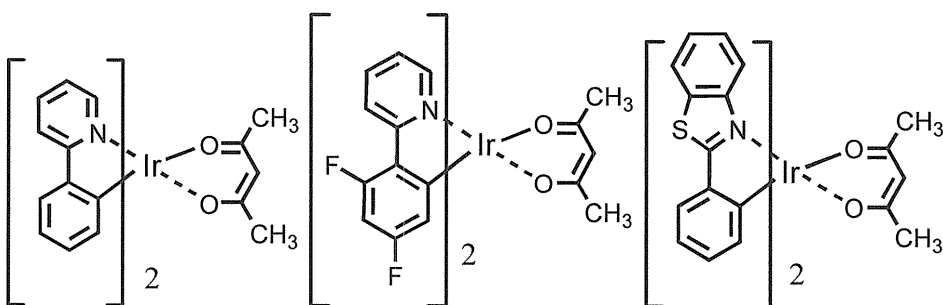
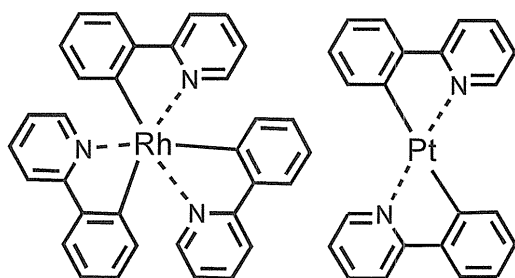
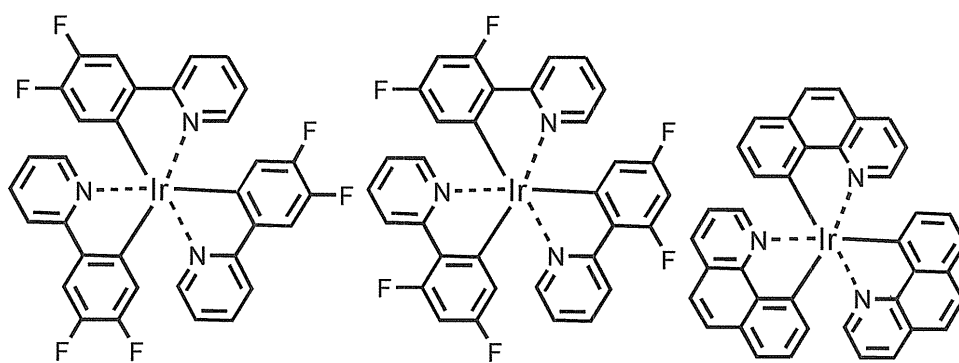
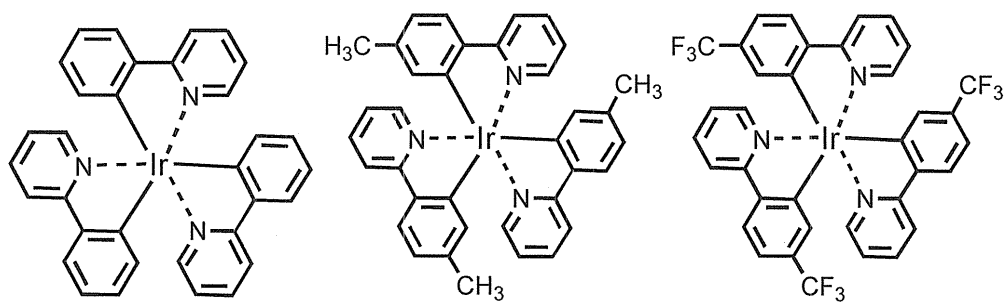
50

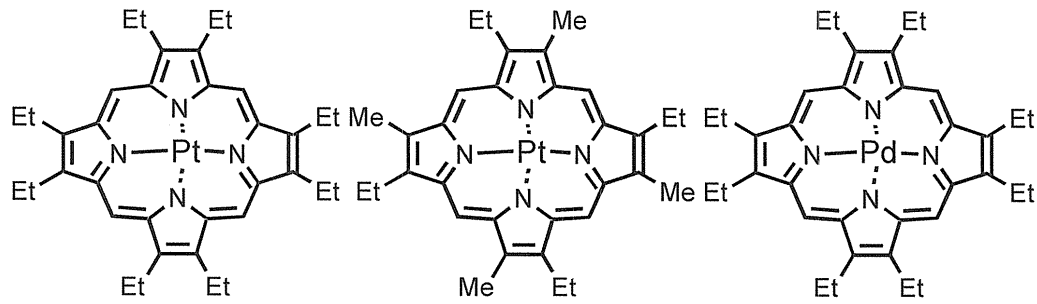
リジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有するものがよい。かかる有機金属錯体は、前記先行技術文献等で公知であり、これらが選択されて使用可能である。

【 0 0 8 0 】

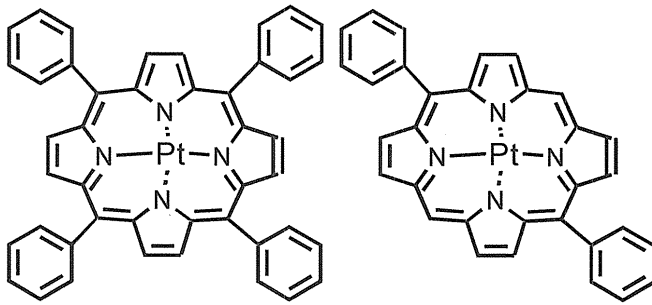
好ましい燐光発光ドーパントとしては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(ppp)<sub>3</sub>等の錯体類、Ir(bt)<sub>2</sub>・acac<sub>3</sub>等の錯体類、PtOEt<sub>3</sub>等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

【 0 0 8 1 】

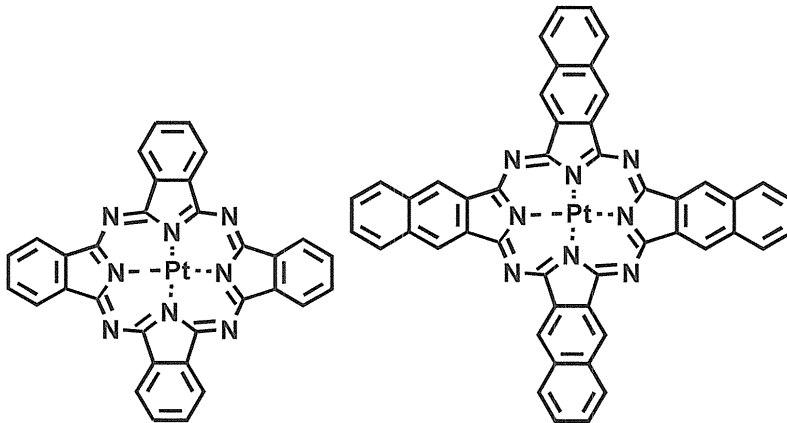




10



20



30

## 【 0 0 8 3 】

前記燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、5 ~ 30 重量%の範囲にあることが好ましい。

## 【 0 0 8 4 】

発光層におけるホスト材料としては、本発明に係る前記一般式(1)で表されるインドロカルバゾール化合物を用いることが好ましい。しかし、該インドロカルバゾール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インドロカルバゾール化合物以外の他のホスト材料であってもよい。また、インドロカルバゾール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。

40

## 【 0 0 8 5 】

使用できる公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、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。

## 【 0 0 8 6 】

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、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ

50



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、ナフタレンベ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、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

10

**【0087】****- 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。

**【0088】****- 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。

20

**【0089】**

正孔阻止層には本発明に係る一般式(1)で表されるインドロカルバゾール化合物を用いることが好ましいが、インドロカルバゾール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。

**【0090】****- 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。

30

**【0091】**

電子阻止層の材料としては、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。

**【0092】****- 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。

40

**【0093】**

励起子阻止層の材料としては、例えば、1,3-ジカルバゾリルベンゼン(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)(BAIq)が挙げられる。

**【0094】****- 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。

50

## 【 0 0 9 5 】

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に係る一般式(1)で表される材料を用いることが好ましいが、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、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、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。

10

## 【 0 0 9 6 】

- 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。

## 【 0 0 9 7 】

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に係る一般式(1)で表される材料を用いることが好ましいが、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。

20

## 【 実施例 】

## 【 0 0 9 8 】

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

30

## 【 0 0 9 9 】

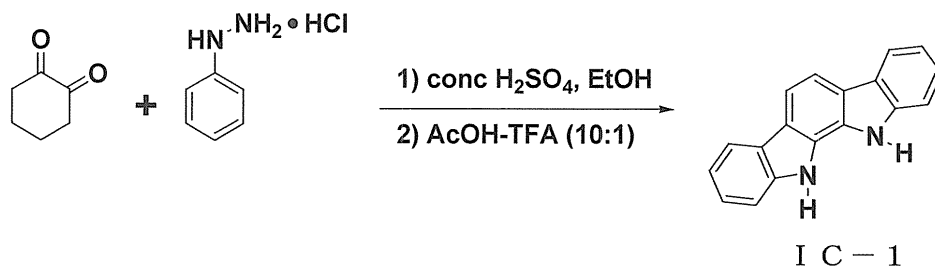
以下に示すルートにより燐光発光素子用材料となるインドロカルバゾール化合物を合成した。尚、化合物番号は、上記化学式に付した番号に対応する。

## 【 0 1 0 0 】

## 合成例 1

1 1 , 1 2 ジヒドロインドロ[2,3-a]カルバゾール(IC-1)の合成

40



## 【 0 1 0 1 】

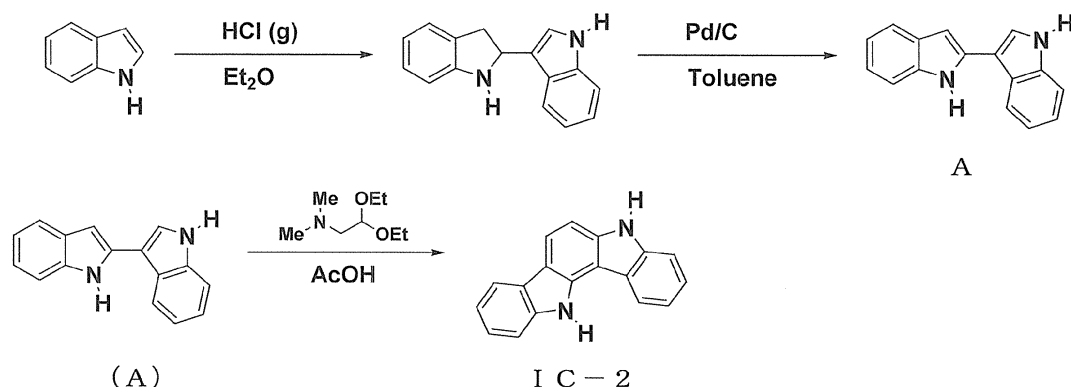
50

窒素雰囲気下、1,2-シクロヘキサジオン33.3 g (0.30 mol)、フェニルヒドラジン塩酸塩86.0 g (0.60 mol)とエタノール1000 mlを室温で撹拌しながら、濃硫酸3.0 g (0.031 mol)を5分かけて滴下した後に、65 で加熱しながら4時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、エタノール(2 × 500 ml)を用いて洗浄を行い、紫茶色結晶80.0 gを得た。この結晶72.0 g (0.26 mol)、トリフルオロ酢酸72.0 gと酢酸720.0 gを100 で加熱しながら15時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、酢酸(200 ml)で洗浄した。リスラリー精製を行い、白色結晶としてIC-1 30.0 g (収率45%)を得た。

【0102】

合成例 2

5, 12 ジヒドロインドロ[3, 2-a]カルバゾール(IC-2)の合成



【0103】

窒素雰囲気下、インドール20.0 g (0.17 mol)の脱水ジエチルエーテル300 ml溶液を室温で撹拌しながら、濃硫酸211.7 g (2.16 mol)に濃塩酸112.0 g (1.10 mol)を1時間かけて滴下し発生させた塩化水素ガスを吹き込んだ。反応溶液を室温で15時間撹拌した後に、酢酸エチル121.0 gと飽和炭酸水素ナトリウム水溶液303.2 gを加えた。水層を酢酸エチル(2 × 100 ml)で抽出した後に、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(100 ml)と蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をトルエン150 mlに溶解し、パラジウム/活性炭2.5 gを加えた後に、111 で加熱還流しながら3時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、パラジウム/活性炭をろ別し、溶媒を減圧留去した。再結晶により精製を行い、白色結晶の中間体A 14.7 g(収率37 %)を得た。

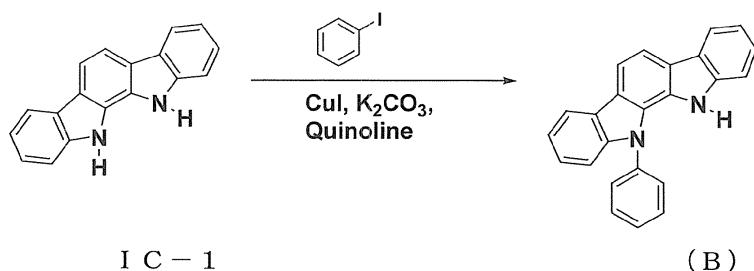
【0104】

窒素雰囲気下、中間体A 14.1 g (0.061 mol)、N,N'-ジメチルアミノアセトアルデヒドジエチルアセタール11.4 g (0.071 mol)と酢酸110.0 gを118 で加熱還流しながら8時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、酢酸(30 ml)で洗浄した。得られた結晶をリスラリー精製し、白色結晶のIC-2 10.4 g (収率67 %)を得た。

【0105】

実施例 1

化合物 1 - 19 の合成



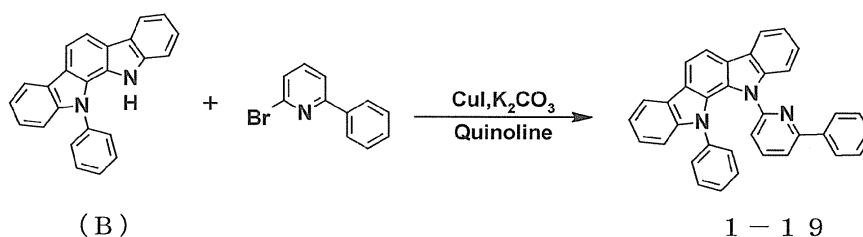
## 【 0 1 0 6 】

10

窒素雰囲気下、I C - 1 26.0 g (0.10 mol)、ヨードベンゼン122.7 g (0.60 mol)、ヨウ化銅54.7 g (0.29 mol)、炭酸カリウム66.7 g (0.48 mol)とキノリン800 mlを190 で加熱しながら72時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水(500 ml)とジクロロメタン(500 ml)を撹拌しながら加えた。析出した結晶をろ別した後に、有機層を蒸留水(3 × 500 ml)で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体 B 13.7 g (収率41 %)を得た。

## 【 0 1 0 7 】

20



## 【 0 1 0 8 】

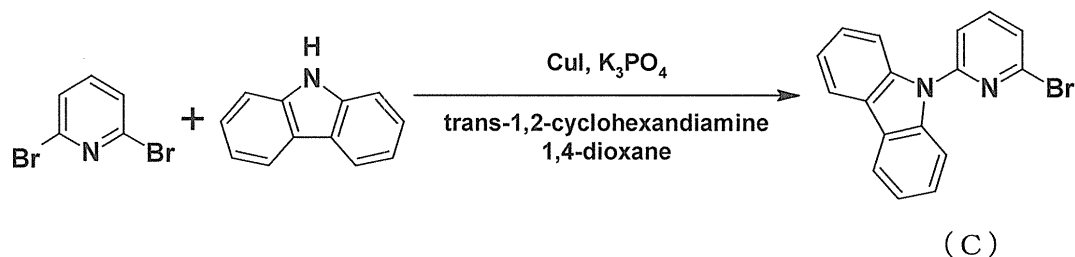
窒素雰囲気下、中間体 B 1.00 g(0.0030 mol)、2-ブromo-6-フェニルピリジン 0.70g (0.0030 mol)、ヨウ化銅1.14 g (0.0060 mol)、炭酸カリウム1.24 g (0.0090 mol)とキノリン50 mlを190 で加熱しながら20 時間撹拌した。20 時間後、キノリン10 mlに2-ブromo-6-フェニルピリジン 0.30 g(0.0013 mol)を溶解させた混合溶液を追加投入し、190 で6 時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水(200 ml)とジクロロメタン(300 ml)を撹拌しながら加えた。析出した結晶をろ別した後に、有機層を蒸留水(3 × 200ml)で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として化合物 1 - 1 9 0.39 g (0.00081 mol 収率27 %)を得た。APCI-TOFMS, m/z 486 [M+H]<sup>+</sup>、<sup>1</sup>H-NMR測定結果(測定溶媒: THF-d8)を図2に示す。

## 【 0 1 0 9 】

実施例 2

化合物 1 - 4 3 の合成

40



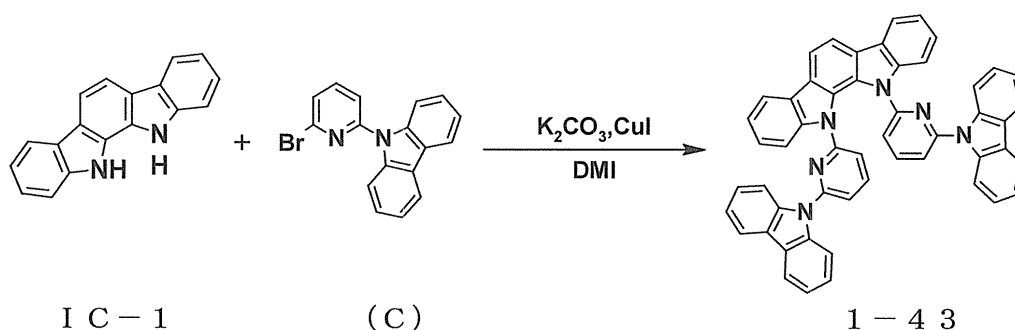
## 【 0 1 1 0 】

10

窒素雰囲気下、2,6-ジブロモピリジン50 g (0.21 mol)、カルバゾール17.5 g(0.10 mol)、ヨウ化銅0.53 g(0.0028 mol)、リン酸三カリウム116.2 g(0.55 mol)、1,4-ジオキサン1000 mlを加え撹拌した。そこに、トランス-1,2-シクロヘキサジアミン3.5 g(0.031 mol)を加え、110℃まで加熱し4時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、無機物をろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をジクロロメタン300 mlに溶解し、蒸留水100mlを加え、有機層と水層に分画し、有機層を蒸留水(2 × 200 ml)で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水を行い、硫酸マグネシウムをろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた黄色結晶を減圧乾燥した後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色粉末を得た。再結晶により精製を行い、白色粉末の中間体C 17.0 g(0.053 mol、収率31%)を得た。

20

## 【 0 1 1 1 】



30

## 【 0 1 1 2 】

窒素雰囲気下、IC-1 2.5 g(0.0098 mol)、中間体C 12.6g (0.039 mol)、ヨウ化銅8.4 g (0.044 mol)、炭酸カリウム10.1 g (0.073 mol)と1,3-ジメチルイミダゾリジノン150 mlを170℃で加熱しながら40時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、無機物をろ別した。水1000 mlに得られたろ液を加えて撹拌し、析出した結晶をろ別した。これを減圧乾燥した後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色粉末の化合物1-43 2.9 g (0.0039 mol、収率40.0%)を得た。

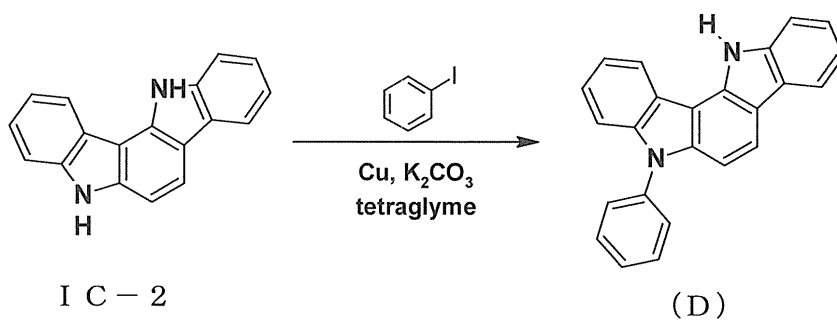
40

APCI-TOFMS,  $m/z$  741  $[M+H]^+$ 、 $^1H$ -NMR測定結果(測定溶媒: THF- $d_8$ )を図3に示す。

## 【 0 1 1 3 】

## 実施例 3

## 化合物 3-11 の合成



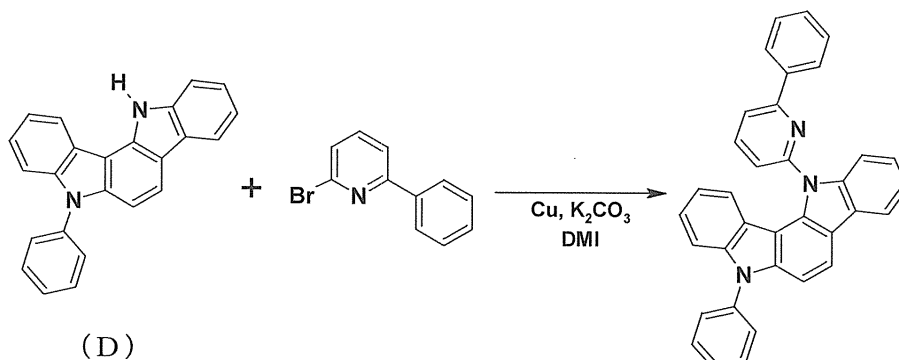
10

## 【 0 1 1 4 】

窒素雰囲気下、I C - 2 10.0 g (0.039 mol)、ヨードベンゼン39.8 g (0.20 mol)、銅6.2g (0.098 mol)、炭酸カリウム8.1 g (0.059 mol)、テトラグライム200 mlを加えて撹拌した。その後190℃まで加熱し、24時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、銅、無機物をろ別した。ろ液に蒸留水200 mlを加えて撹拌し、析出した結晶をろ別した。これを減圧乾燥した後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色粉末の中間体 D 9.7 g (0.029 mol、収率75.0 %)を得た。

## 【 0 1 1 5 】

20



30

## 【 0 1 1 6 】

窒素雰囲気下、中間体 (D) 26.0 g (0.078 mol)、2-ブromo-6-フェニルピリジン 15.0 g (0.064 mol)、銅4.2 g (0.065 mol)、炭酸カリウム16.6 g (0.12 mol)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) 250 mlを加え、200℃まで加熱し4日間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、無機物をろ別した。ろ液を1000 mlの蒸留水に滴下し、一晚撹拌し、析出した結晶をろ取した。ろ取した結晶をジクロロメタン300 mlに溶かし、そこへ蒸留水100 mlを加え、有機層と水層に分画し、有機層を蒸留水 (2 × 200 ml) で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水を行い、硫酸マグネシウムをろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた粘性のある液体をカラムクロマトグラフィーで精製して白色粉末を得た。再結晶により精製を行い、白色粉末の化合物 3 - 1 1 10.3 g (0.021 mol、収率27 %)を得た。

40

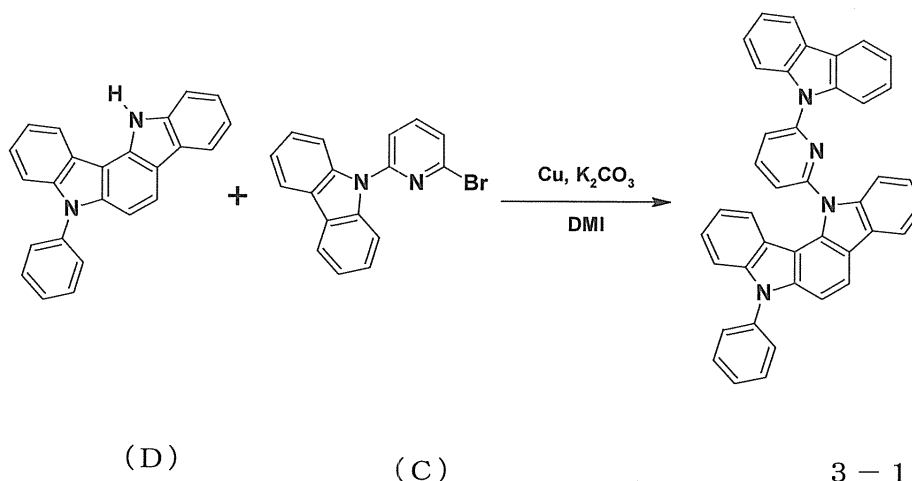
APCI-TOFMS,  $m/z$  486  $[M+H]^+$ 、 $^1H$ -NMR測定結果 (測定溶媒:  $CD_2Cl_2$ ) を図4に示す。

## 【 0 1 1 7 】

実施例 4

化合物 3 - 1 8 の合成

50



10

## 【 0 1 1 8 】

窒素雰囲気下、中間体 D 13.6 g(0.041 mol)、中間体 C 11.0 g(0.034 mol)、銅4.4 g(0.068 mol)、炭酸カリウム18.8 g(0.14 mol)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)125 mlを加え、200℃まで加熱し5日間撈拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、無機物をろ別した。ろ液を500 mlの蒸留水の入った三角フラスコに滴下し、2時間撈拌し、析出した結晶をろ取した。ろ取した結晶をジクロロメタン200mlに溶かし、そこへ蒸留水100 mlを加え、有機層と水層に分画し、有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水を行い、硫酸マグネシウムをろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた粘性のある液体をカラムクロマトグラフィーで精製し、白色粉末の化合物 3 - 1 8 8.2 g (0.014 mol、収率35 %)を得た。

20

APCI-TOFMS,  $m/z$  575  $[M+H]^+$ 、 $^1H$ -NMR測定結果(測定溶媒:  $CD_2Cl_2$ )を図5に示す。

## 【 0 1 1 9 】

また、上記合成例及び明細書中に記載の合成方法に準じて、化合物 1 - 1、2 - 1、3 - 1 及び 3 - 2 2 を合成し、有機 EL 素子の作成に供した。

30

## 【 0 1 2 0 】

## 実施例 5

膜厚150nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板の上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 $4.0 \times 10^{-4}$  Paで積層させた。まず、ITO上に銅フタロシアニン(CuPC)を20 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層として4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPB)を40nm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例示化合物 1 - 1 と、ゲスト材料としてトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)(Ir(ppy)<sub>3</sub>)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)<sub>3</sub>の濃度は7.0 wt%であった。次に、電子輸送層としてトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(III)(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

## 【 0 1 2 1 】

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、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517 nmであり、Ir(ppy)<sub>3</sub>からの発光が得られていることがわかった。

## 【 0 1 2 2 】

## 実施例 6

50

発光層のホスト材料として、化合物 1 - 19 を用いた以外は実施例 5 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【 0 1 2 3 】

#### 実施例 7

発光層のホスト材料として、化合物 1 - 43 を用いた以外は実施例 5 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【 0 1 2 4 】

#### 実施例 8

発光層のホスト材料として、化合物 2 - 1 を用いた以外は実施例 5 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【 0 1 2 5 】

#### 実施例 9

発光層のホスト材料として、化合物 3 - 1 を用いた以外は実施例 5 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【 0 1 2 6 】

#### 実施例 10

発光層のホスト材料として、化合物 3 - 11 を用いた以外は実施例 5 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【 0 1 2 7 】

#### 実施例 11

発光層のホスト材料として、化合物 3 - 18 を用いた以外は実施例 5 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【 0 1 2 8 】

#### 実施例 12

発光層のホスト材料として、化合物 3 - 22 を用いた以外は実施例 5 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【 0 1 2 9 】

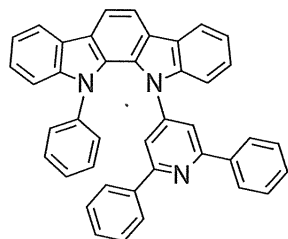
#### 比較例 1

発光層のホスト材料として、CBPを用いた以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【 0 1 3 0 】

#### 比較例 2

発光層のホスト材料として、下記化合物 H - 1 を用いた以外は実施例 5 と同様にして有機 EL 素子を作成した。



H - 1

【 0 1 3 1 】

実施例 5 ~ 12 及び比較例 1 ~ 2 で得られた有機 EL 素子の素子発光スペクトルの極大波長はいずれも 517nm 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。発光特性を表 1 に示す。

【 0 1 3 2 】

10

20

30

40



【表 1】

	ホスト材料	初期特性 (@10mA/cm <sup>2</sup> )		
		輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例 5	1 - 1	2790	6.0	14.6
実施例 6	1 - 1 9	2840	6.2	14.4
実施例 7	1 - 4 3	2810	6.4	13.8
実施例 8	2 - 1	2840	6.5	13.7
実施例 9	3 - 1	2770	6.2	14.0
実施例 1 0	3 - 1 1	2930	5.9	15.6
実施例 1 1	3 - 1 8	2820	6.3	14.1
実施例 1 2	3 - 2 2	2760	6.3	13.8
比較例 1	C B P	2250	9.2	7.7
比較例 2	H - 1	2740	6.7	12.8

## 【 0 1 3 3 】

## 実施例 1 3

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 3 - 1 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 [イリジウム (III) ビス (4,6-ジ-フルオロフェニル)-ピリジネート-N,C2'] ピコリネート] (Flrpica) 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。Flrpica 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 厚さに形成した。得られた有機 EL 素子は、図 1 に示す有機 EL 素子において、陰極と電子輸送層の間に、電子注入層が追加された層構成を有する。

## 【 0 1 3 4 】

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、2.5 mA/cm<sup>2</sup> 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、Flrpica からの発光が得られていることがわかった。

## 【 0 1 3 5 】

## 実施例 1 4

発光層のホスト材料として、化合物 3 - 1 1 を用いた以外は実施例 1 3 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

## 【 0 1 3 6 】

## 実施例 1 5

発光層のホスト材料として、化合物 3 - 1 8 を用いた以外は実施例 1 3 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

## 【 0 1 3 7 】

## 実施例 1 6

発光層のホスト材料として、化合物 3 - 2 2 を用いた以外は実施例 1 3 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

## 【 0 1 3 8 】

## 比較例 3

発光層のホスト材料として、CBPを用いた以外は実施例 1 3 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

## 【 0 1 3 9 】

## 比較例 4

発光層のホスト材料として、H - 1 を用いた以外は実施例 1 3 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

## 【 0 1 4 0 】

実施例 1 3 ~ 1 6 及び比較例 3 ~ 4 で得られた有機 E L 素子の素子発光スペクトルの極大波長はいずれも475nmであり、Flrpicからの発光が得られていることがわかった。発光特性を表 2 に示す。

## 【 0 1 4 1 】

## 【表 2】

	ホスト材料	発光特性 (@2.5mA/cm <sup>2</sup> )		
		輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例 1 3	3 - 1	140	7.5	2.3
実施例 1 4	3 - 1 1	135	7.3	2.3
実施例 1 5	3 - 1 8	140	7.2	2.4
実施例 1 6	3 - 2 2	120	7.4	2.0
比較例 3	C B P	90	8.5	1.3
比較例 4	H - 1	55	8.1	0.9

## 【 0 1 4 2 】

表 2 から、実施例の有機EL素子は比較例の有機EL素子に対して良好な発光特性を示すことが判り、本発明の優位性が示される。

## 【産業上の利用可能性】

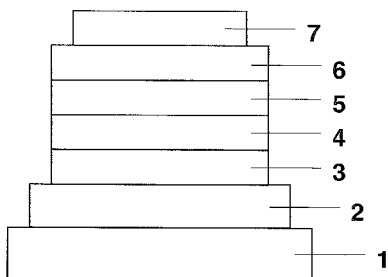
## 【 0 1 4 3 】

本発明の燐光発光素子用材料は、インドロカルバゾール骨格の窒素にピリジンが置換し、更に芳香環が置換していることを特徴としている。特にピリジンの 2 , 6 - 位にそれぞれインドロカルバゾール骨格、芳香環が置換することにより、分子の安定性が向上すると考えられる。上記燐光発光素子用材料は良好な電荷の注入輸送特性を示し、かつ高い耐久性を有すると考えられる。これを用いた有機 E L 素子は、素子の駆動電圧が低く、特に、発光層中にこの燐光発光素子用材料を含む場合、電荷のバランスが良好になることから、再結合確率が向上すると考えられる。また、該燐光発光素子用材料はドーパントの最低励起三重項状態のエネルギーを閉じ込めるのに十分高い最低励起三重項状態のエネルギーを有しているために、ドーパントからホスト分子への三重項励起エネルギーの移動を効果的に抑えることができると考えられる。以上の点から、高い発光効率を達成した。加えて、該燐光発光素子用材料は良好なアモルファス特性と高い熱安定性を示し、また電気化学的

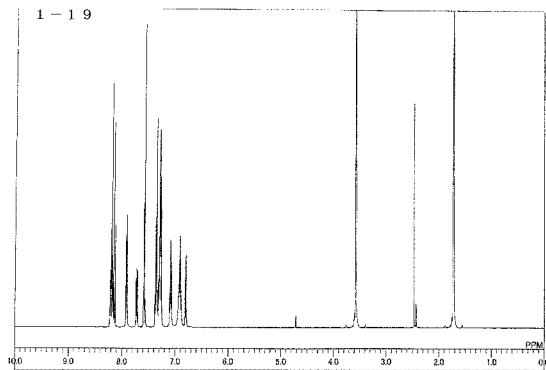
に安定であることから、駆動寿命が長く、耐久性の高い有機ＥＬ素子を実現した。

本発明による有機ＥＬ素子は、発光特性、駆動寿命ならびに耐久性において、実用上満足できるレベルにあり、フラットパネルディスプレイ（携帯電話表示素子、車載表示素子、ＯＡコンピュータ表示素子やテレビ等）、面発光体としての特徴を生かした光源（照明、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）、表示板や標識灯等への応用において、その技術的価値は大きいものである。

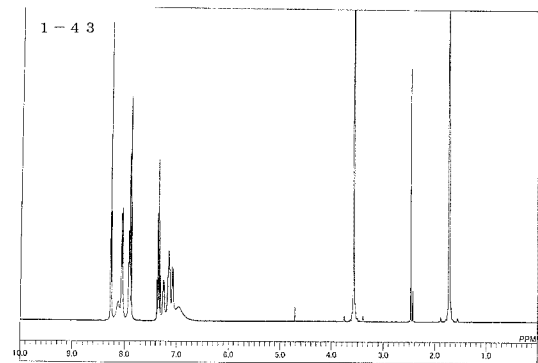
【図１】



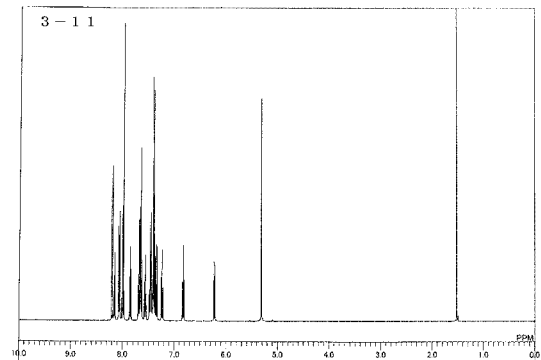
【図２】



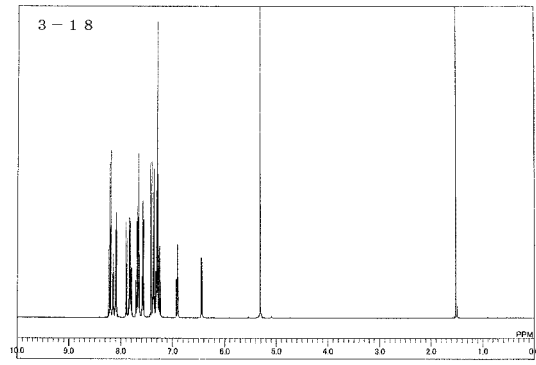
【図３】



【図４】



【 図 5 】



---

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
- (72)発明者 松本 めぐみ  
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 濱野 隆

- (56)参考文献 国際公開第2 0 0 7 / 0 6 3 7 5 4 ( WO , A 1 )  
国際公開第2 0 0 8 / 0 5 6 7 4 6 ( WO , A 1 )  
国際公開第2 0 0 9 / 1 3 6 5 9 6 ( WO , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 51/50  
C07D 487/04  
C09K 11/06  
CA/REGISTRY(STN)  
CAplus(STN)

专利名称(译)	用于磷光元件的材料和使用其的有机电致发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP5027947B2</a>	公开(公告)日	2012-09-19
申请号	JP2011507119	申请日	2010-03-24
[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)	新日铁化学株式会社		
[标]发明人	甲斐孝弘 古森正樹 山本敏浩 松本めぐみ		
发明人	甲斐 孝弘 古森 正樹 山本 敏浩 松本 めぐみ		
IPC分类号	H01L51/50 C07D487/04 C09K11/06		
CPC分类号	C07D487/04 C07D487/22 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1059 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14 H01L51/0508		
FI分类号	H05B33/14.B C07D487/04.136 C09K11/06 H05B33/22.B H05B33/22.D		
代理人(译)	佐佐木哉 佐野荣一		
审查员(译)	滨野隆		
优先权	2009085709 2009-03-31 JP		
其他公开文献	JPWO2010113726A1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

摘要：公开了一种有机电致发光器件（有机EL器件），它提高了器件的发光效率，充分保证了驱动稳定性，并且结构简单。该有机EL器件是有机电致发光器件，其具有层叠在基板上的阳极和阴极之间的发光层，并且发光层含有磷光掺杂剂和吡啶并咪唑化合物作为主体材料。有机电致发光元件。作为吡啶并咪唑化合物，有下式（1）表示的化合物。在该式中，环A和环B分别由式（1a）和（1b）表示，Ar表示芳族烃基或芳族杂环基，R表示氢，烷基或环烷基。X表示次甲基或氮，A表示芳香族烃基，烷基，环烷基或式（1c）所示的基团，n表示0或1。

