

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4316387号
(P4316387)

(45) 発行日 平成21年8月19日 (2009. 8. 19)

(24) 登録日 平成21年5月29日 (2009. 5. 29)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006. 01)
H O 1 L 51/50 (2006. 01)C O 9 K 11/06 6 4 5
C O 9 K 11/06 6 4 O
C O 9 K 11/06 6 5 O
H O 5 B 33/14 B
H O 5 B 33/22 B

請求項の数 16 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-578493 (P2003-578493)
 (86) (22) 出願日 平成15年3月19日 (2003. 3. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2003/003329
 (87) 国際公開番号 W02003/080760
 (87) 国際公開日 平成15年10月2日 (2003. 10. 2)
 審査請求日 平成17年12月12日 (2005. 12. 12)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-81234 (P2002-81234)
 (32) 優先日 平成14年3月22日 (2002. 3. 22)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-299810 (P2002-299810)
 (32) 優先日 平成14年10月15日 (2002. 10. 15)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 岩隈 俊裕
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 (72) 発明者 山本 弘志
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 (72) 発明者 弘中 義雄
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 (72) 発明者 池田 秀嗣
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 (72) 発明者 細川 地潮
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

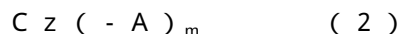
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。



〔式中、Cz は、置換もしくは無置換のアリールカルbazil基又はカルbazilアルキレン基、A は、下記一般式 (A) で表される基である。n は、1 ~ 3 の整数、m は 2 である。〕



(M 及び M' は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の窒素含有ヘテロ芳香族環であり、同一でも異なってもよい。但し、該窒素含有ヘテロ芳香族環は、ピリミジン、アザインドリジン、インドールからなる群から選ばれる。L は、単結合、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアリール基もしくはアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ~ 30 のシクロアルキレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロ芳香族環である。p は 0 ~ 2、q は 1 ~ 2、r は 0 ~ 2 の整数である。ただし、p + r は 1 以上である。)

なお、一般式 (A) で表される基は、一般式 (1) においては、Cz のアリール部位又はアルキレン部位と結合しており、一般式 (2) においては、カルbazil環の 3 位及び 6 位に結合している。〕

10

20

【請求項 2】

前記一般式 (1) において $n = 1$ 、かつ前記一般式 (A) において $p = 1$ 、 $r = 0$ であり、一般式 (1) 式中、 C_z は、置換もしくは無置換のアリールカルバゾリル基又はカルバゾリルアルキレン基であり、

一般式 (A) 式中、 M は、前記定義の通りであり、 L は、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアリール基もしくはアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロ芳香族環である、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 3】

前記一般式 (1) において $n = 2$ 、かつ前記一般式 (A) において $p = 1$ 、 $r = 0$ であり、一般式 (1) 式中、 C_z は、置換もしくは無置換のアリールカルバゾリル基又はカルバゾリルアルキレン基であり、

一般式 (A) 式中、 M は、前記定義の通りであり、 L は、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアリール基もしくはアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロ芳香族環である、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 4】

前記一般式 (1) において $n = 1$ 、かつ前記一般式 (A) において $p = 2$ 、 $r = 0$ であり、一般式 (1) 式中、 C_z は、置換もしくは無置換のアリールカルバゾリル基又はカルバゾリルアルキレン基であり、

一般式 (A) 式中、 M は、前記定義の通りであり、 L は、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアリール基もしくはアリーレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロ芳香族環である、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 5】

C_z が、置換もしくは無置換のアリールカルバゾリル基である請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 6】

C_z が、置換もしくは無置換のフェニルカルバゾリル基である請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 7】

前記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物の 3 重項のエネルギーギャップが、 $2.5 \sim 3.3 \text{ eV}$ である請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 8】

前記一般式 (1) 及び (2) で表される化合物の 1 重項のエネルギーギャップが、 $2.8 \sim 3.8 \text{ eV}$ である請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 9】

陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】

陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】

陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、電子輸送層が請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 12】

陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔輸送層が請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が、有機ホスト材料である請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 14】

少なくとも一方の電極と前記有機薄膜層との間に無機化合物層を有する請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 15】

3 重項励起又はそれ以上の多重項励起により発光する請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 16】

青色系発光する請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（有機 EL 素子）に関し、特に、色純度が高く、青色系に発光する有機 EL 素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機物質を使用した有機 EL 素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に、有機 EL 素子は、発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。

20

有機 EL 素子の発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

発光材料としては、トリス（8 - キノリノラート）アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている（例えば、特開平 8 - 239655 号公報、特開平 7 - 138561 号公報及び特開平 3 - 200289 号公報等）。

30

最近では、有機 EL 素子ディスプレイの実用化が開始されているものの、フルカラー表示素子は開発途中である。特に、色純度及び発光効率が高く、青色系に発光する有機 EL 素子が求められている。

これらを解決しようとするものとして、例えば、特開平 8 - 12600 号公報には、青色発光材料としてフェニルアントラセン誘導体を用いた素子開示されている。フェニルアントラセン誘導体は、青色発光材料として用いられ、通常、トリス（8 - キノリノラート）アルミニウム（Alq）錯体層との前記青色材料層の積層体として用いられるが、発光効率、寿命、青色純度が実用に用いられるレベルとしては不十分であった。特開 2001 - 288462 号公報には、アミン系芳香族化合物を発光層に用いた青色発光素子が開示されているが、発光効率が 2 ~ 4 cd/A と不十分であった。特開 2001 - 160489 号公報には、アザフルオランテン化合物を発光層に添加した素子が開示されているが、黄色から緑色の発光となり、十分に色純度の高い青色を発光するに至っていない。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、色純度が高く、青色系に発光する有機 EL 素子用材料及びそれを利用した有機 EL 素子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】

【0004】

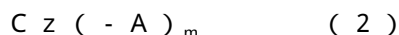
本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、アリールカルバゾリル基

50

又はカルバゾリルアルキレン基に、窒素含有ヘテロ環基が結合した化合物をホスト材料として用いることにより、青色純度が高い有機EL素子が得られることを見出し、本発明を解決するに至った。

【0005】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)又は(2)で表される化合物からなる有機EL素子用材料を提供するものである。



〔式中、Czは、置換もしくは無置換のアリールカルバゾリル基又はカルバゾリルアルキレン基、Aは、下記一般式(A)で表される基である。nは、1～3の整数、mは2である。〕



(M及びM'は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の窒素含有ヘテロ芳香族環であり、同一でも異なってもよい。但し、該窒素含有ヘテロ芳香族環は、ピリミジン、アザインドリジン、インドールからなる群から選ばれる。Lは、単結合、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリール基もしくはアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素数5～30のシクロアルキレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数2～30のヘテロ芳香族環である。pは0～2、qは1～2、rは0～2の整数である。ただし、p+rは1以上である。)

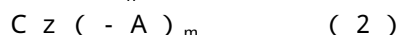
なお、一般式(A)で表される基は、一般式(1)においては、Czのアリール部位又はアルキレン部位と結合しており、一般式(2)においては、カルバゾール環の3位及び6位に結合している。〕

また、本発明は、陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記有機EL素子用材料を含有する有機EL素子を提供するものである。前期有機薄膜層のうち、発光層、電子輸送層、又は正孔輸送層が前記有機EL素子用材料を含有していてもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明の有機EL素子用材料は、下記一般式(1)又は(2)で表される化合物からなる。



Czは、置換もしくは無置換のアリールカルバゾリル基又は置換もしくは無置換のカルバゾリルアルキレン基である。n及びmは、それぞれ1～3の整数である。

アリールカルバゾリル基におけるアリール基は、炭素数6～30であると好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ナфтаセニル基、ビレニル基、フルオレニル基、ピフェニル基、ターフェニル基等が挙げられ、これらのうち、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基が好ましい。

カルバゾリルアルキレン基におけるアルキレン基は、炭素数1～10であると好ましく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、s-ブチレン基、イソブチレン基、t-ブチレン基、n-ペンチレン基、n-ヘキシレン基、n-ヘプチレン基、n-オクチレン基、ヒドロキシメチレン基、クロロメチレン基、アミノメチレン基等が挙げられ、これらのうち、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、t-ブチレン基、n-ペンチレン基が好ましい。

【0007】

一般式(1)及び(2)における、Aは、下記一般式(A)で表される基である。



M及びM'は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の窒素含有ヘテロ芳香族環であり、同一でも異なってもよい。窒素含有ヘテロ芳香族環は、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、アジリジン、アザインドリジン、インドリジン、イミダゾール、インドール、

イソインドール、インダゾール、プリン、プテリジン、 β -カルボリン、ナフチリジン、キノキサリン、ターピリジン、ピピリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、イミダゾピリジンからなる群から選ばれ、特に、ピリジン、ターピリジン、ピリミジン、イミダゾピリジン、トリアジンが好ましい。

Lは、単結合、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリール基もしくはアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素数5～30のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数2～30のヘテロ芳香族環である。

pは0～2、qは1～2、rは0～2の整数である。ただし、p+rは1以上である。

炭素数6～30のアリール基としては、例えば、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ビレニル基、クリセニル基、フルオランテニル基、パーフルオロアリール基等が挙げられ、これらのうちフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、パーフルオロアリール基が好ましい。

10

炭素数6～30のアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、フェナンスリレン基、ビレニレン基、クリセニレン基、フルオランテニレン基、パーフルオロアリーレン基等が挙げられ、これらのうちフェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、パーフルオロアリーレン基が好ましい。

炭素数5～30のシクロアルキレン基としては、例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基などが挙げられ、これらのうちシクロヘキシレン基が好ましい。

20

炭素数2～30のヘテロ芳香族環としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1,7-フェナンスロリン-2-イル基、1,7-フェナンスロリン-3-イル基、1,7-フェナンスロリン-4-イル基、1,7-フェナンスロリン-5-イル基、1,7-フェナンスロリン-6-イル基、1,7-フェナンスロリン-8-イル基、1,7-フェナンスロリン-9-イル基、1,7-フェナンスロリン-10-イル基、1,8-フェナンスロリン-2-イル基、1,8-フェナンスロリン-3-イル基、1,8-フェナンスロリン-4-イル基、1,8-フェナンスロリン-5-イル基、1,8-フェナンスロリン-6-イル基、1,8-フェナンスロリン-7-イル基、1,8-フェナンスロリン-9-イル基、1,8-フェナンスロリン-10-イル基、1,9-フェナンスロリン-2-イル基、1,9-フェナンスロリン-3-イル基、1,9-フェナンスロリン-4-イル基、1,9-フェナンスロリン-5-イル基、1,9-フェナンスロリン-6-イル基、1,9-フェナンスロリン-7-イル基、1,9-フェナンスロリン-8-イル基、1,9-フェナ

30

40

50

ンスロリン - 10 - イル基、1, 10 - フェナンスロリン - 2 - イル基、1, 10 - フェ
 ナンスロリン - 3 - イル基、1, 10 - フェナンスロリン - 4 - イル基、1, 10 - フェ
 ナンスロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2, 9 - フェナ
 スロリン - 3 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 9 - フェナンスロ
 リン - 5 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン
 - 7 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 8 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 1
 0 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 3 -
 イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 5 - イル
 基、2, 8 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 7 - イル基、
 2, 8 - フェナンスロリン - 9 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 10 - イル基、2
 , 7 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 3 - イル基、2, 7
 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 5 - イル基、2, 7 - フェ
 ナンスロリン - 6 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 8 - イル基、2, 7 - フェナ
 ンスロリン - 9 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1 - フェナジニル
 基、2 - フェナジニル基、1 - フェノチアジニル基、2 - フェノチアジニル基、3 - フェ
 ノチアジニル基、4 - フェノチアジニル基、10 - フェノチアジニル基、1 - フェノキサ
 ジニル基、2 - フェノキサジニル基、3 - フェノキサジニル基、4 - フェノキサジニル基
 、10 - フェノキサジニル基、2 - オキサゾリル基、4 - オキサゾリル基、5 - オキサゾ
 リル基、2 - オキサジアゾリル基、5 - オキサジアゾリル基、3 - フラザニル基、2 - チ
 エニル基、3 - チエニル基、2 - メチルピロール - 1 - イル基、2 - メチルピロール - 3
 - イル基、2 - メチルピロール - 4 - イル基、2 - メチルピロール - 5 - イル基、3 - メ
 チルピロール - 1 - イル基、3 - メチルピロール - 2 - イル基、3 - メチルピロール - 4
 - イル基、3 - メチルピロール - 5 - イル基、2 - t - ブチルピロール - 4 - イル基、3
 - (2 - フェニルプロピル)ピロール - 1 - イル基、2 - メチル - 1 - インドリル基、4
 - メチル - 1 - インドリル基、2 - メチル - 3 - インドリル基、4 - メチル - 3 - インド
 リル基、2 - t - ブチル - 1 - インドリル基、4 - t - ブチル - 1 - インドリル基、2 -
 t - ブチル - 3 - インドリル基、4 - t - ブチル - 3 - インドリル基等が挙げられ、これ
 らのうち、ピリジニル基、キノリル基が好ましい。

また、上記一般式(1)、(2)及び(A)におけるCz、M、M'の置換基としては
 、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子、カルバゾール基、ヒドロキシル基、置換もしく
 は無置換のアミノ基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、トリフルオロメチル基、カルボニ
 ル基、カルボキシル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケ
 ニル基、置換もしくは無置換のアリールアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、置
 換もしくは無置換のヘテロ芳香族複素環基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換も
 しくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアルキルオキシ基等が挙げられ
 る。これらのうち、フッ素原子、メチル基、パーフルオロフェニレン基、フェニル基、ナ
 フチル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、アダマンチル基、ペンジル基、シア
 ノ基、シリル基が好ましい。

前記一般式(1)又は(2)で表される化合物の結合様式としては、n, mの値に応じ
 、下記表1に示すようになる。

【0008】

【表1】

表 1				
n=m=1	n=2	n=3	m=2	m=3
Cz—A	Cz—A—Cz	$\begin{array}{c} \text{Cz—A—Cz} \\ \\ \text{Cz} \end{array}$	A—Cz—A	$\begin{array}{c} \text{A—Cz—A} \\ \\ \text{A} \end{array}$

【0009】

前記一般式 (A) で表される基の結合様式としては、 p 、 q 、 r の値に応じ、下記表 2 に示すようになる。

【0010】

【表 2】

表 2

No	p	q	r	結合様式
[1]	0	1	1	$L-M'$
[2]	0	1	2	$L-M'-M'$, $M'-L-M'$
[3]	0	2	1	$L-L-M'$, $L-M'-L$
[4]	0	2	2	$L-L-M'-M'$, $M'-L-L-M'$, $L-M'-M-L$, $M'-L-M'$, $L-M-L$
[5]	1	1	0	[1]に同じ (M' を M と読み替える)
[6]	1	1	1	$M-L-M'$
[7]	1	1	2	$M-L-M'-M'$, $M-L-M'$
[8]	1	2	0	[3]に同じ (M' を M と読み替える)
[9]	1	2	1	$M-L-L-M'$, $L-M-L-M'$, $M-L-M'-L$
[10]	1	2	2	$M-L-L-M'-M'$, $M'-L-L-M-L-M'$, $M'-M'-L-M-L$,
[11]	2	1	0	[2]に同じ (M' を M と読み替える)
[12]	2	1	1	[7]に同じ (M' を M と、 M を M' と読み替える)
[13]	2	1	2	$M-M-L-M'-M'$, $M-M-L-M'$, $M-L-M-M'$
[14]	2	2	0	[4]に同じ (M' を M と読み替える)
[15]	2	2	1	[10]に同じ (M' を M と、 M を M' と読み替える)
[16]	2	2	2	$M-M-L-L-M'-M'$,

【0011】

A と結合している Cz は、A を表す一般式 (A) の M 、 L 、 M' のいずれに結合していてもよい。

例えば、一般式 (1) もしくは (2) において、 $m = n = 1$ である $Cz-A$ で、(A) が表 2 [6] ($p = q = r = 1$) の場合には、 $Cz-M-L-M'$ 、 $M-L(Cz)-M'$ 及び $M-L-M'-Cz$ の 3 つの結合様式が挙げられる。

また、例えば、一般式 (1) において、 $n = 2$ である $Cz-A-Cz$ で、(A) が表 2 [7] ($p = q = 1$, $r = 2$) の場合には、

【0012】

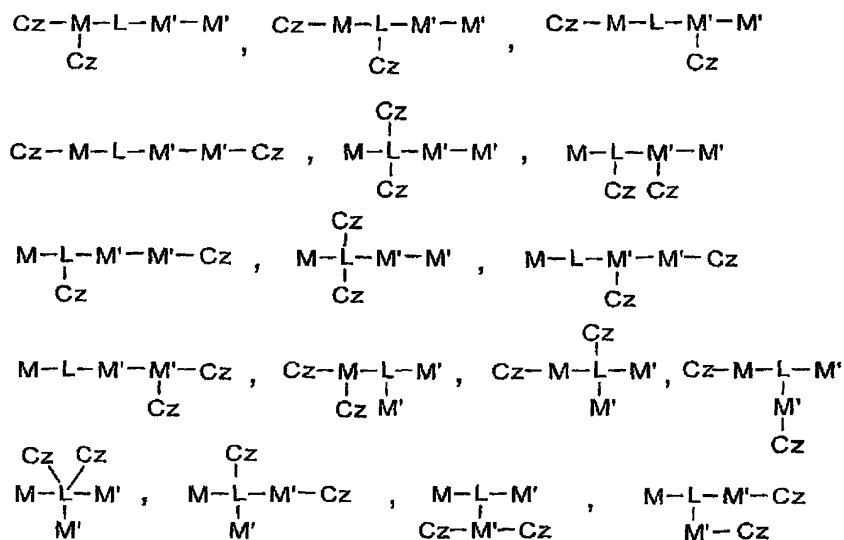
10

20

30

40

【化 1】



10

【0013】

のような結合様式が挙げられる。

以上のような、一般式(1)、(2)及び(A)の結合様式、並びに各基の例示の組み合わせにおいて、下記(i)～(iv)で表される化合物からなる有機EL素子用材料が好ましい。

20

(i) 前記一般式(1)において $n = 1$ 、かつ前記一般式(A)において $p = 1$ 、 $r = 0$ であり、一般式(1)式中、Czは、置換もしくは無置換のアリールカルbazolリル基又はカルbazolリルアルキレン基であり、

一般式(A)式中、Mは、前記定義の通りであり、Lは、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリール基もしくはアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素数2～30のヘテロ芳香族環である有機EL素子用材料。

(ii) 前記一般式(1)において $n = 2$ 、かつ前記一般式(A)において $p = 1$ 、 $r = 0$ であり、一般式(1)式中、Czは、置換もしくは無置換のアリールカルbazolリル基又はカルbazolリルアルキレン基であり、

30

一般式(A)式中、Mは、前記定義の通りであり、Lは、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリール基もしくはアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素数2～30のヘテロ芳香族環である有機EL素子用材料。

(iii) 前記一般式(1)において $n = 1$ 、かつ前記一般式(A)において $p = 2$ 、 $r = 0$ であり、一般式(1)式中、Czは、置換もしくは無置換のアリールカルbazolリル基又はカルbazolリルアルキレン基であり、

一般式(A)式中、Mは、前記定義の通りであり、Lは、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリール基もしくはアリーレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数2～30のヘテロ芳香族環である有機EL素子用材料。

40

(iv) 前記一般式(2)において $m = 2$ 、かつ前記一般式(A)において $p = q = 1$ であり、一般式(2)式中、Czは、置換もしくは無置換のアリールカルbazolリル基又はカルbazolリルアルキレン基であり、

一般式(A)式中、M及びM'は、それぞれ独立に、前記定義の通りであり、Lは、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリール基もしくはアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素数5～30のシクロアルキレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数2～30のヘテロ芳香族環である有機EL素子用材料。

前記一般式(1)及び(2)において、Czは、置換もしくは無置換のアリールカルbazolリル基であると好ましく、フェニルカルbazolリル基であるとさらに好ましい。また、アリールカルbazolリル基のアリール部位がカルbazolリル基で置換されていると好ましい。

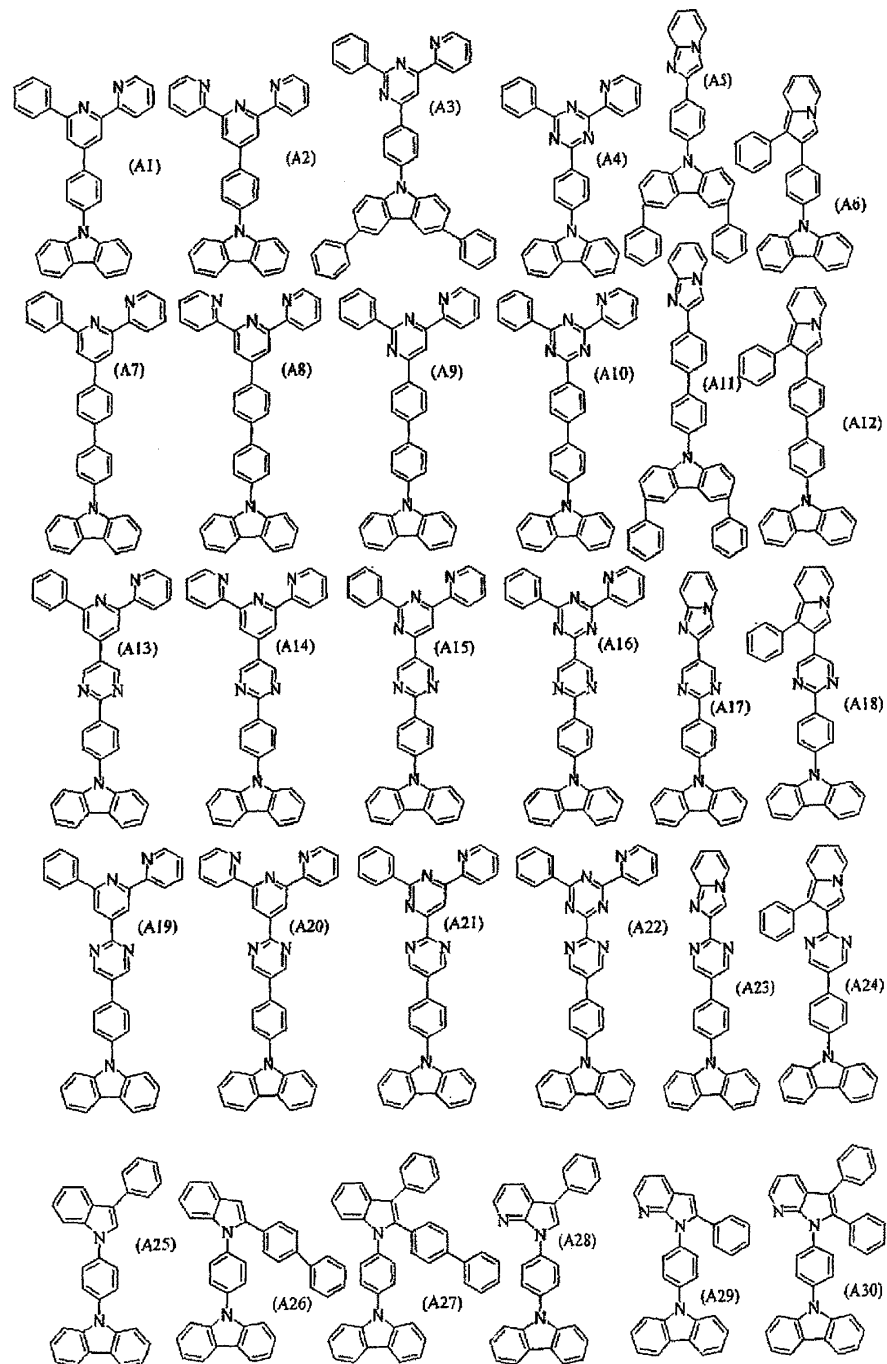
50

【 0 0 1 4 】

本発明の一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

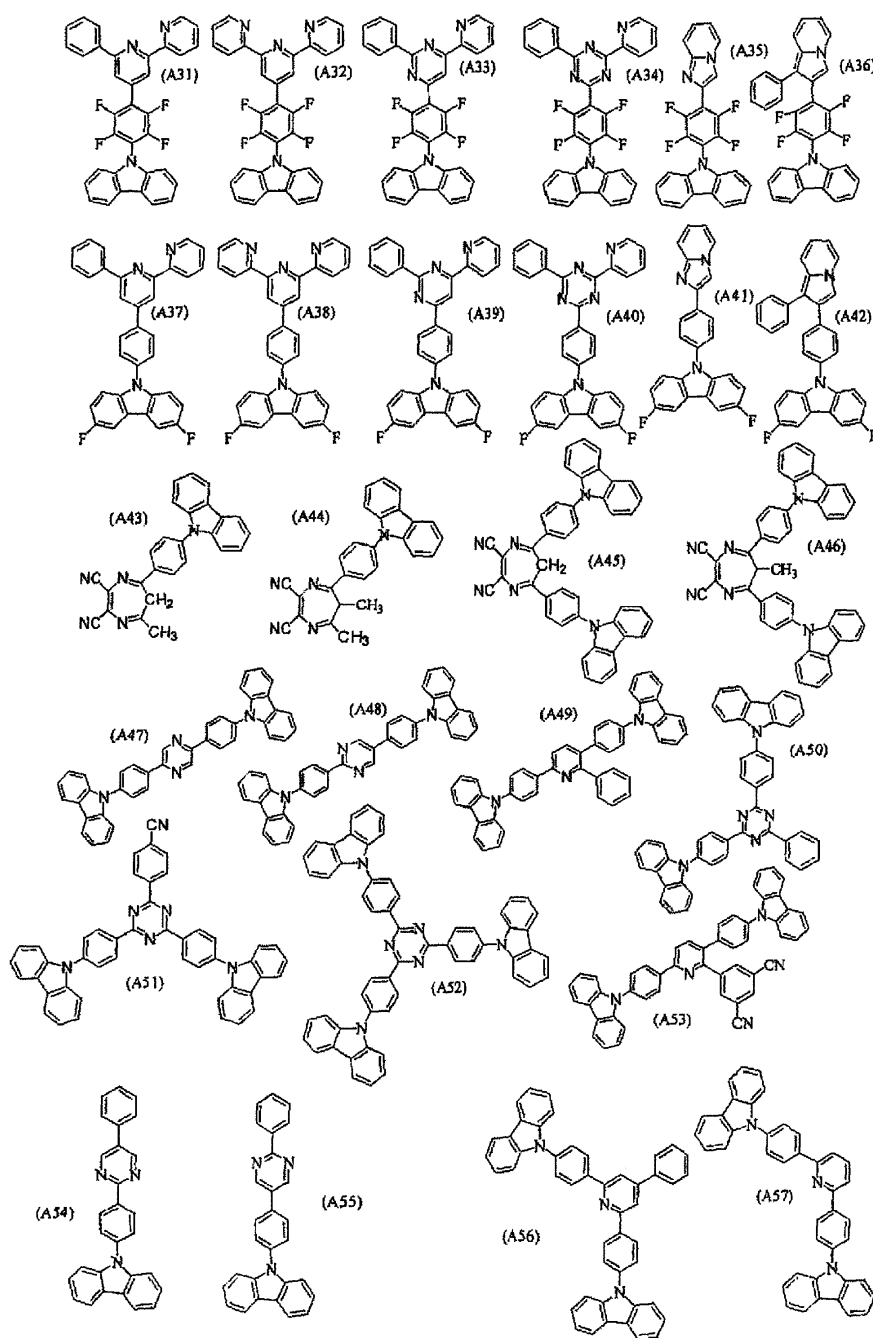
【 0 0 1 5 】

【 化 2 】



【 0 0 1 6 】

【化 3】



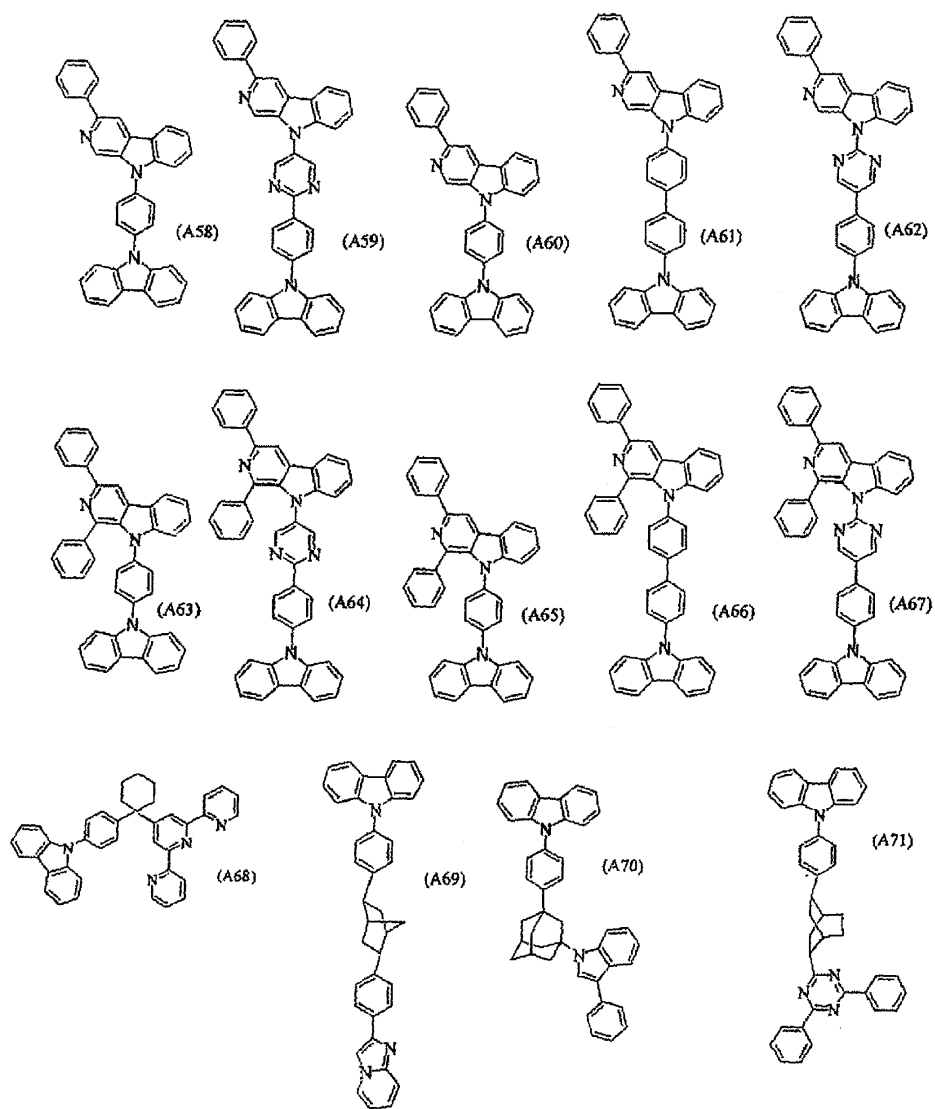
10

20

30

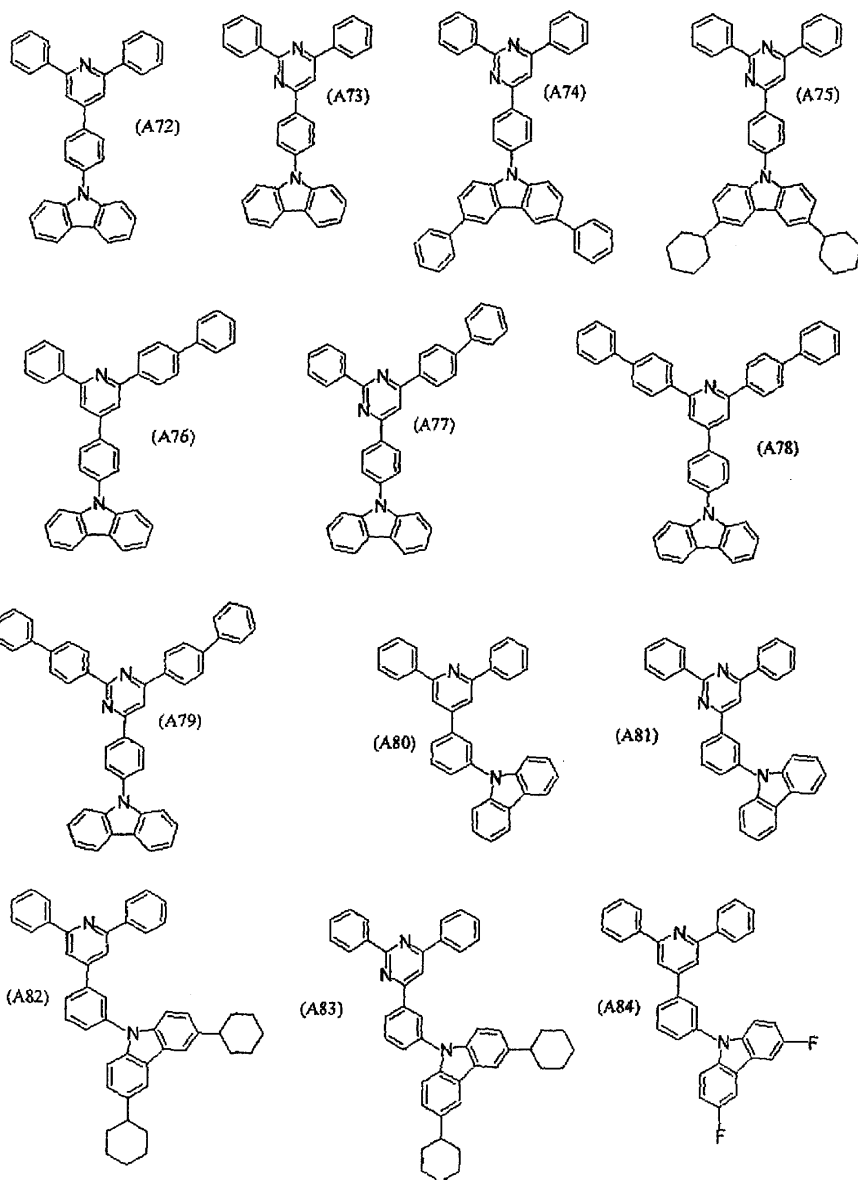
【 0 0 1 7 】

【化 4】



【 0 0 1 8 】

【化 5】



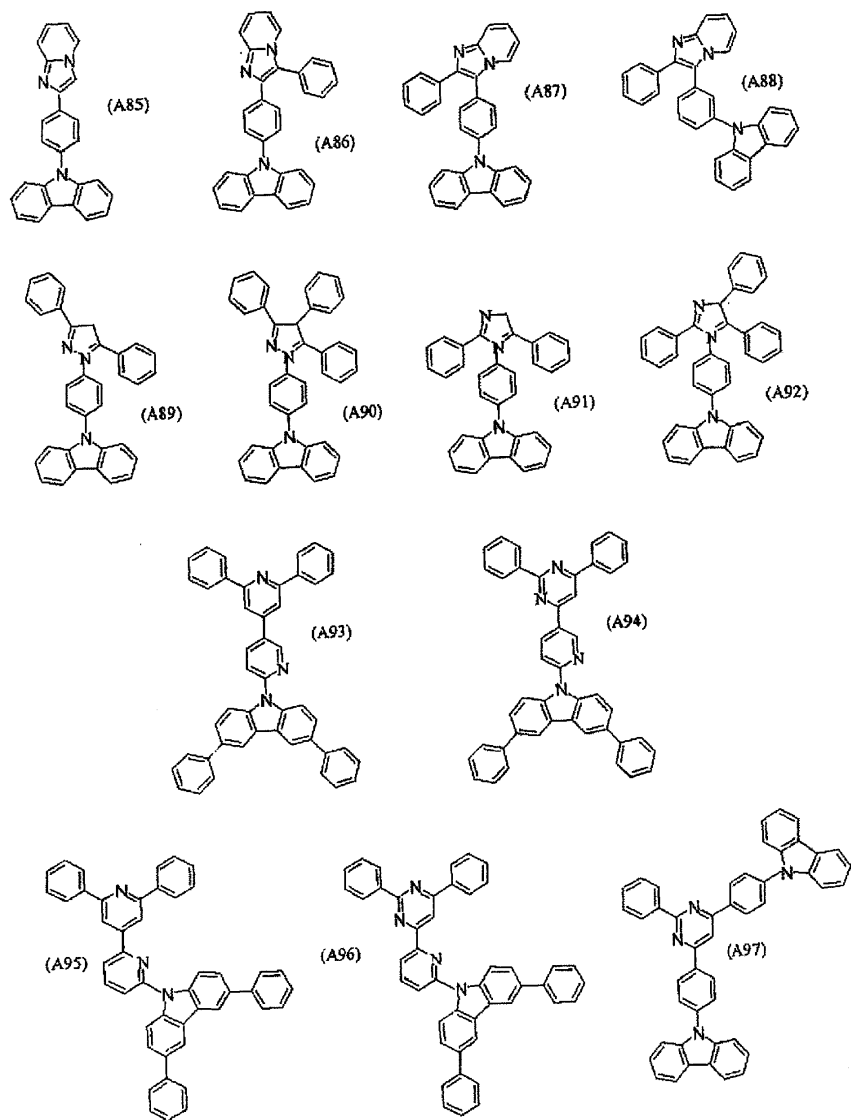
10

20

30

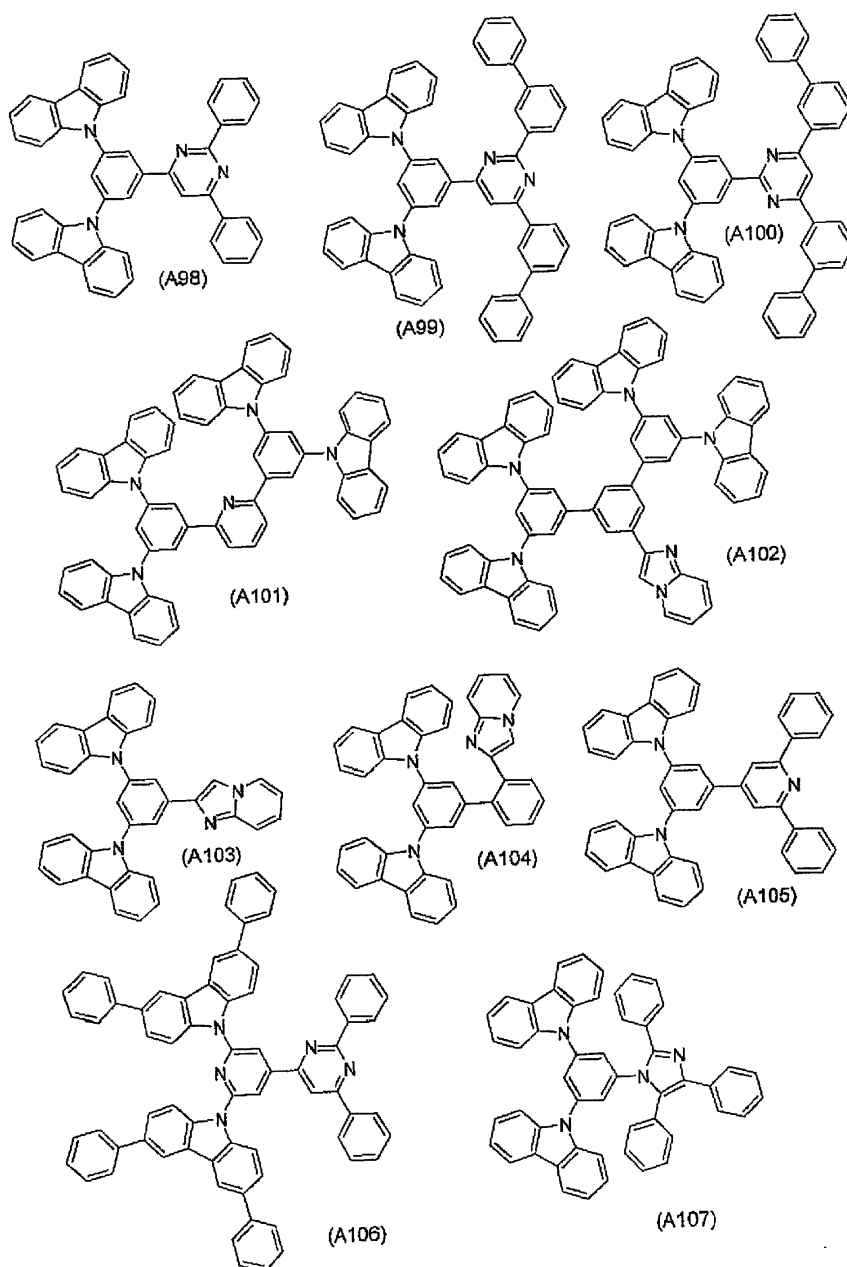
【 0 0 1 9 】

【化 6】



【 0 0 2 0 】

【化 7】



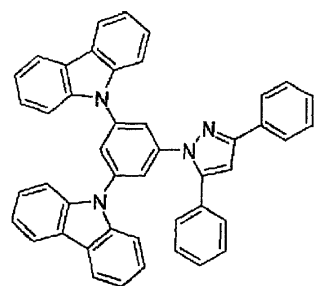
10

20

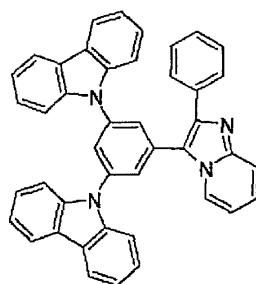
30

【 0 0 2 1 】

【化 8】

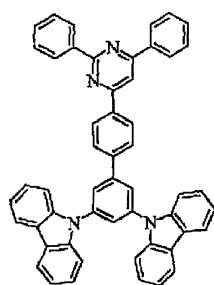


(A108)

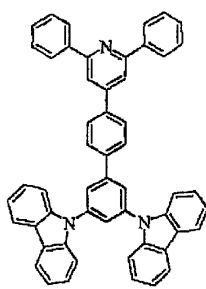


(A109)

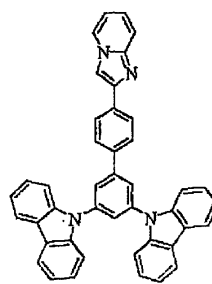
10



(A110)

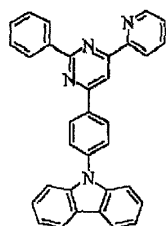


(A111)

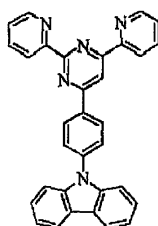


(A112)

20



(A113)



(A114)

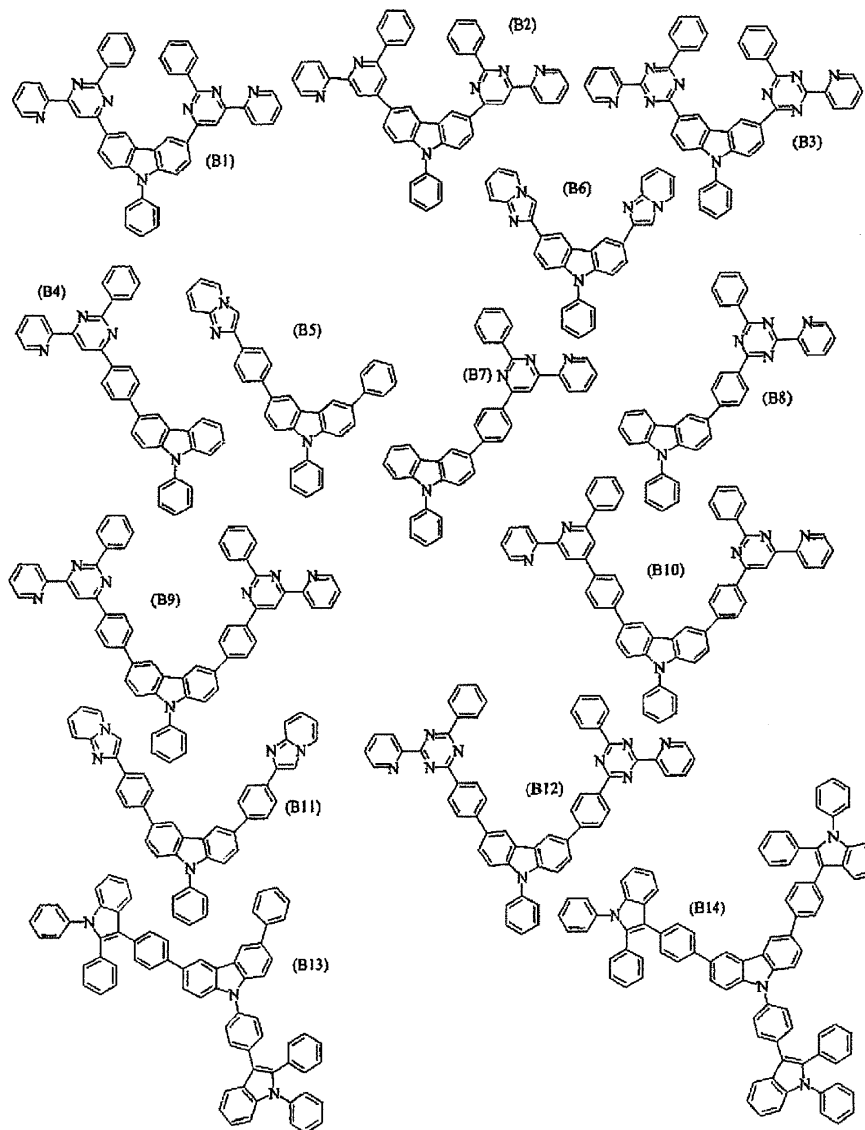
30

【 0 0 2 2 】

本発明の一般式(2)で表される化合物の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

【 0 0 2 3 】

【化 9】



10

20

30

【 0 0 2 4 】

本発明における一般式(1)又は(2)で表される化合物は、3重項のエネルギーギャップが2.5~3.3 eVであり、2.5~3.2 eVであると好ましい。

本発明における一般式(1)又は(2)で表される化合物は、1重項のエネルギーギャップが2.8~3.8 eVであり、2.9~3.7 eVであると好ましい。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記一般式(1)又は(2)の化合物からなる有機EL素子用材料を含有する。

40

また、本発明の有機EL素子は、発光層、電子輸送層、正孔輸送層に、前記一般式(1)又は(2)のいずれかの化合物からなる有機EL素子用材料を含有すると好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明の有機EL素子は、青色系発光し、その純度が(0.12, 0.10)~(0.17, 0.20)と高いものである。これは、本発明の一般式(1)又は(2)の化合物からなる有機EL素子用材料が、広いエネルギーギャップを有しているからである。

本発明の有機EL素子は、3重項励起又はそれ以上の多重項励起により発光すると好ましい。

本発明の有機EL素子用材料は、有機EL素子のホスト材料であると好ましい。このホスト材料とは、正孔と電子の注入が可能であって、正孔と電子が輸送され、再結合して蛍

50

光を発する機能を有するものである。

また、本発明における一般式(1)及び(2)の化合物は、1重項のエネルギーギャップが2.8~3.8 eVと高く、3重項のエネルギーギャップも2.5~3.3 eVと高いため、燐光素子用の有機ホスト材料としても有用である。

ここで、燐光素子とは、3重項準位のエネルギー状態から基底1重項準位の状態への遷移に基づく発光の強度が他の物質に比べて高い物質、例えば、周期律表7~11族から選ばれる少なくとも1つの金属を含む有機金属錯体などの燐光物質を含む、いわゆる燐光を利用した有機電界発光素子のことである。

有機EL素子の発光層において、生成される分子励起子には、1重項励起子と三重項励起子とが混合していて、1重項励起子及び3重項励起子は、一般的には1:3の割合で、3重項励起子の方が多く生成されていると言われている。また、通常の蛍光を使った有機EL素子では、発光に寄与する励起子は1重項励起子であって、3重項励起子は非発光性である。このため、3重項励起子は最終的には熱として消費されてしまい、生成率の低い1重項励起子から発光が生じている。したがって、有機EL素子においては、正孔と電子との再結合によって発生するエネルギーのうち、3重項励起子の方へ移動したエネルギーは大きい損失となっている。

このため、本発明の化合物を燐光素子に利用することにより、3重項励起子のエネルギーを発光に使用できるので、蛍光を使った素子の3倍の発光効率の得られると考えられる。また、本発明の化合物は、燐光素子の発光層に用いると、該層に含まれる7~11族から選ばれる金属を含有する燐光性有機金属錯体の励起3重項準位より高いエネルギー状態の励起3重項準位を有し、さらに安定な薄膜形状を与え、高いガラス転移温度(T_g: 80~160)を有し、正孔及び/又は電子を効率よく輸送することができ、電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなったり発光を消光したりする不純物が製造時や使用時に発生しにくいと考えられる。

【0026】

本発明の有機EL素子は、前記したように陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜層を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有してもよい。また、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力及び電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子としては、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)等の多層構成で積層したものがある。

発光層には、必要に応じて、本発明の一般式(1)又は(2)の化合物に加えてさらなる公知のホスト材料、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用し、組み合わせて使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができ、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率を向上させたり、燐光発光に寄与する他のドーピング材料と組み合わせて用いることにより、従来の発光輝度や発光効率を向上させることができる。

また、本発明の有機EL素子における正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されてもよい。その際、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機薄膜層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

本発明の有機EL素子は、電子輸送層や正孔輸送層が、一般式(1)及び(2)のいずれかの化合物からなる本発明の有機EL素子用材料を含有してもよく、さらに、正孔注入層、電子注入層、正孔障壁層が本発明の有機EL素子用材料を含有してもよく、燐光発光性化合物と本発明の有機EL素子用材料とを混合して用いてもよい。

【 0 0 2 7 】

本発明の一般式(1)又は(2)の化合物と共に有機薄膜層に使用できる発光材料又はホスト材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

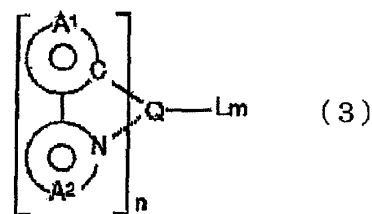
10

【 0 0 2 8 】

発光材料としては、素子の外部量子効率をより向上させることができる点で燐光性の有機金属錯体が好ましく、有機金属錯体の金属原子として、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、金を含有するものが挙げられる。これらの有機金属錯体は下記一般式(3)で表される有機金属錯体であるのが好ましい。

【 0 0 2 9 】

【 化 1 0 】



20

【 0 0 3 0 】

(式中、 A^1 は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表し、好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基であり、前記置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～30のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～30のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～30のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリアルオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基を表す。

30

A^2 は、窒素を複素環を形成する原子として含有する置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、好ましくは、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジン基、トリアジン基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリン基、フェナントリジン基であり、前記置換基としては、 A^1 と同様で挙げられる。

40

A^1 を含む環と A^2 を含む環は一つの縮合環を形成してもよく、このようなものとしては、例えば、7,8-ベンゾキノリン基等が挙げられる。

Qは、周期表7～11族から選ばれる金属であり、好ましくは、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、金を表す。

Lは、2座型の配子を表し、好ましくは、アセチルアセトナート等の β -ジケト型の配位子又はピロメリット酸から選ばれる。

m及びnは整数を表し、Qが二価金属の場合は、 $n = 2$ 、 $m = 0$ であり、Qが三価金属の場合は、 $n = 3$ かつ $m = 0$ 、又は $n = 2$ かつ $m = 1$ である。))

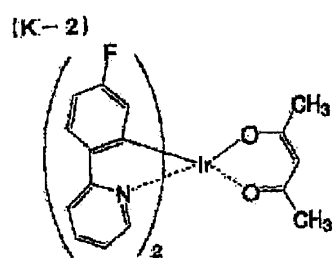
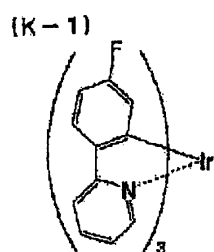
50

【 0 0 3 1 】

前記一般式(3)で示される有機金属錯体の具体例を以下に示すが、何ら下記の化合物に限定されるものではない。

【 0 0 3 2 】

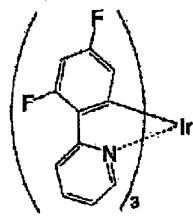
【 化 1 1 】



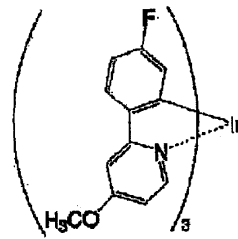
【 0 0 3 3 】

【化 1 2】

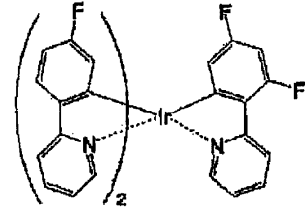
(K-3)



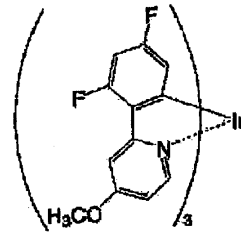
(K-4)



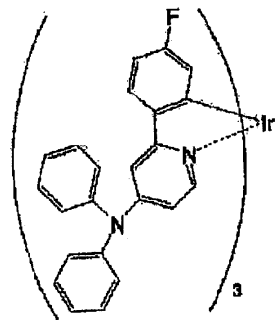
(K-5)



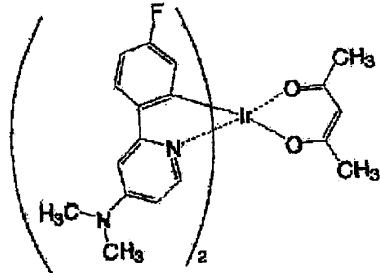
(K-6)



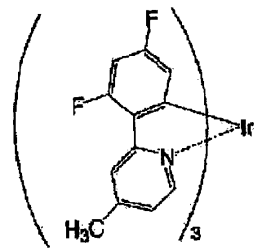
(K-7)



(K-8)



(K-9)



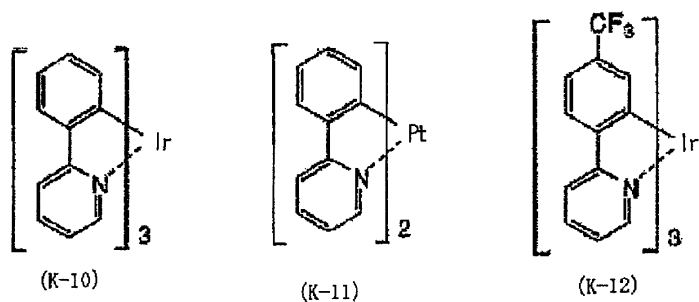
【 0 0 3 4】

10

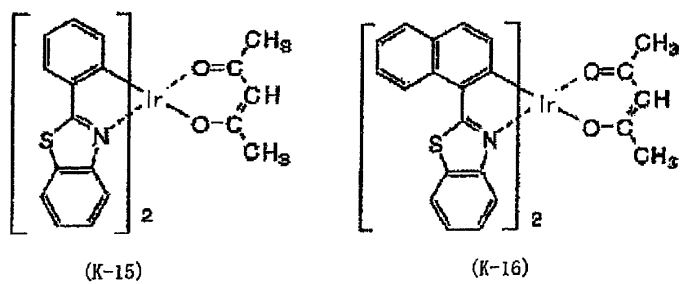
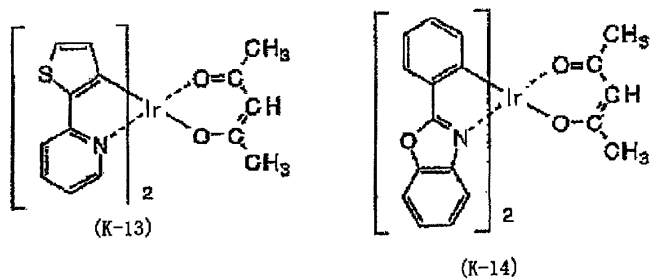
20

30

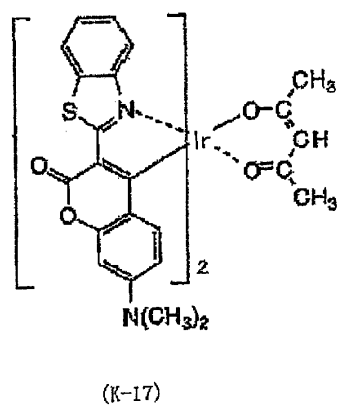
【化 1 3】



10



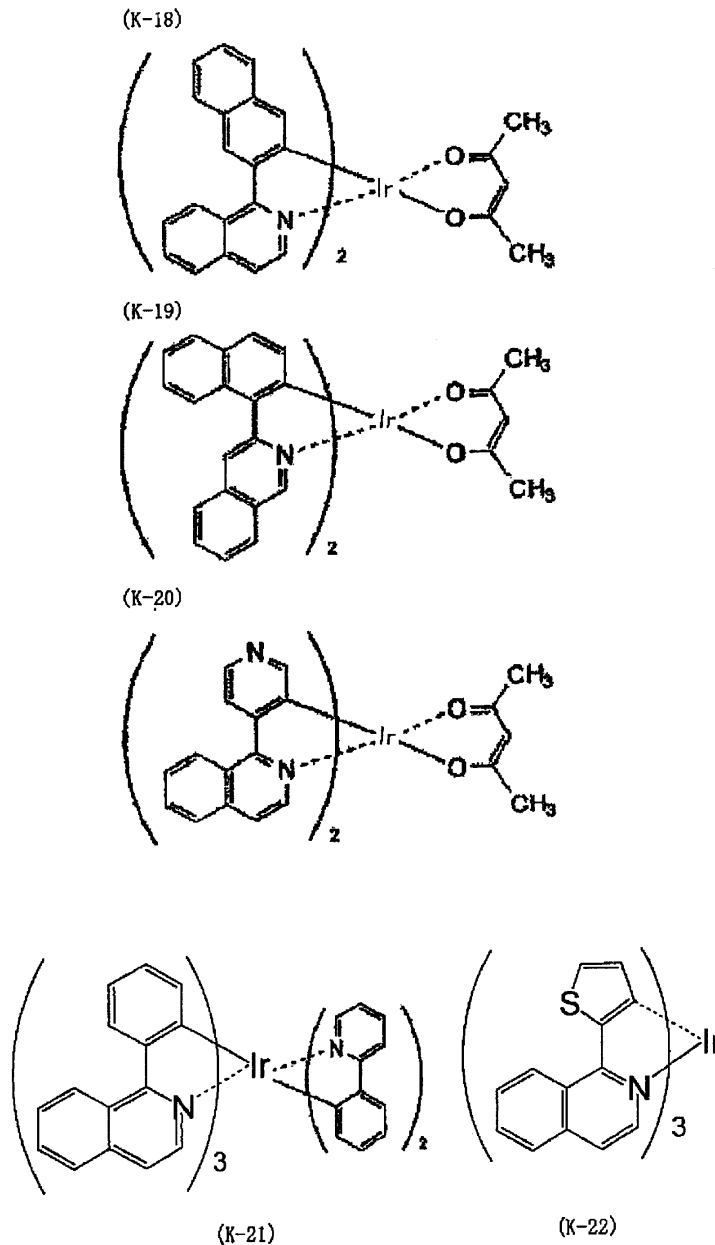
20



30

【 0 0 3 5 】

【化 1 4】



【 0 0 3 6】

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層又は電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらの正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体又はフタロシアニン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N,

10

20

30

40

50

N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - フェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジナフチル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) - N, N' - (4 - n - ブチルフェニル) - フェナントレン - 9, 10 - ジアミン、N, N - ビス(4 - ジ - 4 - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニル - シクロヘキサン等、又はこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、Mn₂Pc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc - O - GaPc等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

10

【0037】

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、キノキサリン、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

これらの電子注入材料の中で、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物又は含窒素五員環誘導体である。金属錯体化合物の具体例は、8 - ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8 - ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8 - ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10 - ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10 - ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)クロロガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)(o - クレゾラート)ガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)(1 - ナフトラート)アルミニウム、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)(2 - ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0038】

また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5 - ビス(1 - フェニル) - 1, 3, 4 - オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2, 5 - ビス(1 - フェニル) - 1, 3, 4 - チアゾール、2, 5 - ビス(1 - フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4'' - ビフェニル) 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルオキサジアゾリル) - 4 - tert - ブチルベンゼン]、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4'' - ビフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4'' - ビフェニル) - 1, 3, 4 - トリアゾール、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - トリアゾール、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0039】

また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電荷注入性を向上させることもできる。

【0040】

50

本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、ITO基板、NEA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等及びそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極及び陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよい。

【0041】

本発明の有機EL素子は、少なくとも一方の電極と前記有機薄膜層との間に無機化合物層を有していてもよい。無機化合物層に使用される好ましい無機化合物としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、 SiO_x 、 AlO_x 、 SiN_x 、 SiON 、 AlON 、 GeO_x 、 LiO_x 、 LiON 、 TiO_x 、 TiON 、 TaO_x 、 TaON 、 TaN_x 、Cなど各種酸化物、窒化物、酸化窒化物である。特に陽極に接する層の成分としては、 SiO_x 、 AlO_x 、 SiN_x 、 SiON 、 AlON 、 GeO_x 、Cが安定な注入界面層を形成して好ましい。また、特に陰極に接する層の成分としては、 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 MgF_2 、 NaF が好ましい。

【0042】

本発明の有機EL素子は、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。

透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムが挙げられる。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

【0043】

本発明の有機EL素子は、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

本発明の有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり発光効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nm ~ 10 μm の範囲が適しているが、10 nm ~ 0.2 μm の範囲がさらに好ましい。

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解又は分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであってもよい。また、いずれの層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂が挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等が挙げられる。

以上のように、有機EL素子の有機薄膜層に本発明の一般式(1)又は(2)の化合物を用いることにより、色純度が高く、青色系に発光する有機EL素子を得ることができ、この有機EL素子は、例えば電子写真感光体、壁掛けテレビ用フラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯、アクセサリ等に好適に用いられる。

【実施例】

【0044】

次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、化合物の3重項エネルギーギャップ及び1重項エネルギーギャップは、以下のようにして測定した。

【0045】

(1) 3重項エネルギーギャップの測定

最低励起3重項エネルギー準位T₁を測定した。すなわち、試料の燐光スペクトルを測定し(10 μmol/リットル EPA(ジエチルエーテル:イソペンタン:エタノール=5:5:2容積比)溶液、77K、石英セル、SPEX社FLUOROLOG II)、燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き横軸との交点である波長(発光端)を求めた。この波長をエネルギー値に換算した。

(2) 1重項エネルギーギャップの測定

励起1重項エネルギーギャップの値を測定した。すなわち、試料のトルエン溶液(10⁻⁵モル/リットル)を用い日立社製紫外可視分光計を用い吸収スペクトルを測定した。スペクトルの長波長側の立ち上りに対し接線を引き横軸との交点である波長(吸収端)を求めた。この波長をエネルギー値に換算した。

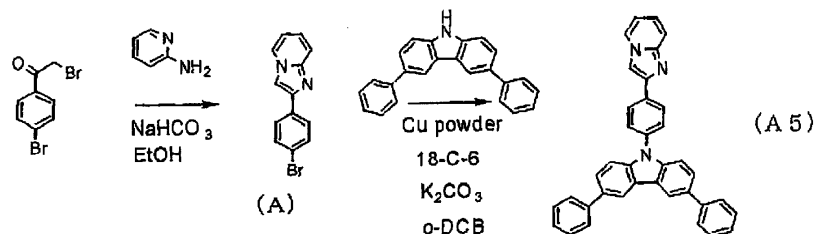
【0046】

合成例1(化合物(A5)の合成)

化合物(A5)の合成経路を以下に示す。

【0047】

【化15】



【0048】

(1) 中間体(A)の合成

2,4'-ジブromoアセトフェノン15g(54mmol)をエタノール100ミリリットルに溶かし、炭酸水素ナトリウム7.0g、2-アミノピリジン5.2g(55mmol)を加え、9時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、析出した結晶をろ別

し、水、エタノールで洗浄し、中間体 (A) 12.5 g (収率 85%) を得た。

(2) 化合物 (A5) の合成

3,6-ジフェニルカルバゾール 6.1 g (19 mmol)、中間体 (A) 6.3 g (23 mmol)、銅粉 0.2 g、18-クラウン-6 1.7 g、及び炭酸カリウム 2.9 g (21 mmol) を入れ、溶媒として *o*-ジクロロベンゼン 30 ミリリットルを加え、窒素気流下、シリコンオイルバスを用いて 200 にまで加熱し、48 時間反応させた。反応終了後、冷却前に吸引濾過し、得られた濾液をエバポレータで濃縮した。得られた油状物にメタノール 30 ミリリットルを加え、析出した固体を一減圧濾過し、灰色の固形物を得た。得られた固形物をベンゼンで再結晶し、白色結晶 3.0 g (収率 31%) を得た。得られた結晶は、90 MHz ^1H -NMR 及び FD-MS (フィールドディソープションマス分析) により目的物 (A5) であることを確認した。また、FD-MS の測定結果を以下に示す。

FD-MS, calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{N}_3 = 511$, found, $m/z = 511$ (M^+ , 100)。

さらに、前述の測定方法によりエネルギーギャップの値を求め、表 3 に示した。

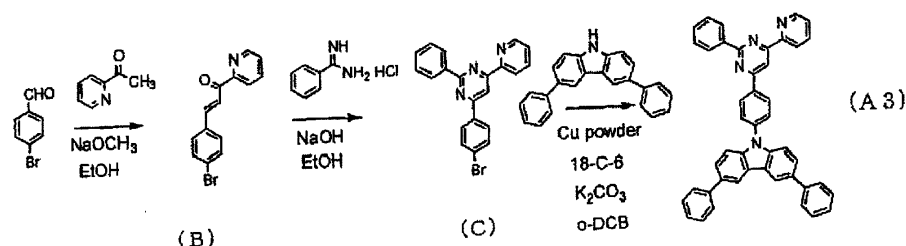
【0049】

合成例 2 (化合物 (A3) の合成)

化合物 (A3) の合成経路を以下に示す。

【0050】

【化 16】



【0051】

(1) 中間体 (B) の合成

4-ブロモベンズアルデヒド 15 g (81 mmol) をエタノール 300 ミリリットルに溶かし、2-アセチルピリジン 10 g (83 mmol)、28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 15 g (81 mmol) を加え、室温で 7 時間撹拌した。反応終了後、析出した固体をろ過し、メタノールで洗浄し、中間体 (B) 9.5 g (収率 41%) を得た。

(2) 中間体 (C) の合成

中間体 (B) 9.5 g (33 mmol) をエタノール 80 ミリリットルに溶かし、ベンズアミジン塩酸塩 5.2 g (34 mmol)、水酸化ナトリウム 2.6 g (65 mmol) を加え、15 時間加熱環流した。反応終了後、室温まで冷却し、析出した結晶をろ別し、水、メタノールで洗浄し、中間体 (C) 3.46 g (収率 27%) を得た。

(3) 化合物 (A3) の合成

3,6-ジフェニルカルバゾール 6.1 g (19 mmol)、中間体 (C) 8.9 g (23 mmol)、銅粉 0.2 g、18-クラウン-6 1.7 g、及び炭酸カリウム 2.9 g (21 mmol) を入れ、溶媒として *o*-ジクロロベンゼン 30 ミリリットルを加え、窒素気流下、シリコンオイルバスを用いて 200 にまで加熱し、48 時間反応させた。反応終了後、冷却前に吸引濾過し、得られた濾液をエバポレータで濃縮した。得られた油状物にメタノール 30 ミリリットルを加え、析出した固体を減圧濾過し、灰色の固形物を得た。得られた固形物をベンゼンで再結晶し、白色結晶 3.9 g (収率 33%) を得た。得られた結晶は、90 MHz ^1H -NMR 及び FD-MS により目的物 (A3) であることを確認した。また、FD-MS の測定結果を以下に示す。

FD - MS , calcd for $C_{45}H_{30}N_4 = 626$, found , $m/z = 626$ (M^+ , 100) .

さらに、得られた化合物について合成例 1 と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表 3 に示した。

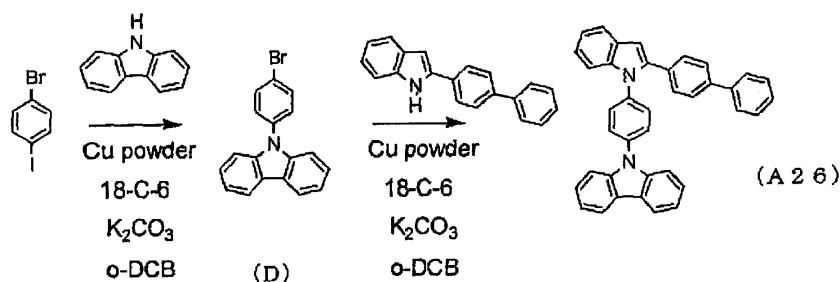
【 0 0 5 2 】

合成例 3 (化合物 (A 2 6) の合成)

化合物 (A 2 6) の合成経路を以下に示す。

【 0 0 5 3 】

【 化 1 7 】



10

【 0 0 5 4 】

(1) 中間体 (D) の合成

カルバゾール 33 g (0 . 2 0 m o l)、p - ブロモイodobenzen 68 g (0 . 2 4 m o l)、銅粉 2 . 0 g、18 - クラウン - 6 18 g、及び炭酸カリウム 30 g (0 . 2 2 m o l) を入れ、溶媒として o - ジクロロベンゼン 300 ミリリットルを加え、窒素気流下、シリコンオイルバスを用いて 200 にまで加熱し、24 時間反応させた。反応終了後、冷却前にヌッチェを用いて吸引濾過し、得られた濾液をエバポレータで濃縮した。得られた油状物にメタノール 30 ミリリットルを加え、析出した固体を一減圧濾過し、灰色の固形物を得た。得られた固形物をベンゼンで再結晶し、白色結晶 31 g (収率 49 %) を得た。

20

(2) 化合物 (A 2 6) の合成

2 - ビフェニルインドール 5 . 4 g (20 m m o l)、中間体 (D) 7 . 7 g (24 m m o l)、銅粉 0 . 2 g、18 - クラウン - 6 1 . 8 g、及び炭酸カリウム 3 . 0 g (22 m m o l) を入れ、溶媒として o - ジクロロベンゼン 30 ミリリットルを加え、窒素気流下、シリコンオイルバスを用いて 200 にまで加熱し、48 時間反応させた。反応終了後、冷却前に吸引濾過し、得られた濾液をエバポレータで濃縮した。得られた油状物にメタノール 30 ミリリットルを加え、析出した固体を一減圧濾過し、灰色の固形物を得た。得られた固形物をベンゼンで再結晶し、白色結晶 1 . 7 g (収率 17 %) を得た。得られた結晶は、90 MHz 1H - NMR 及び FD - MS により目的物 (A 2 6) であることを確認した。また、FD - MS の測定結果を以下に示す。

30

FD - MS , calcd for $C_{38}H_{26}N_2 = 510$, found , $m/z = 510$ (M^+ , 100) .

40

さらに、得られた化合物について合成例 1 と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表 3 に示した。

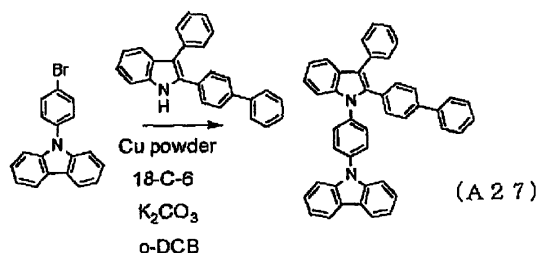
【 0 0 5 5 】

合成例 4 (化合物 (A 2 7) の合成)

化合物 (A 2 7) の合成経路を以下に示す。

【 0 0 5 6 】

【化 18】



【0057】

10

合成例 3 の (2) において、2 - ビフェニルインドールの代わりに 2 - ビフェニル - 3 - フェニルインドールを用いた以外は、同様の操作を行うことにより、白色結晶 2 . 2 g (収率 1 9 %) 。得られた結晶は、 $90\text{ MHz } ^1\text{H} - \text{NMR}$ 及び $\text{FD} - \text{MS}$ により目的物 (A 2 7) であることを確認した。また、 $\text{FD} - \text{MS}$ の測定結果を以下に示す。

$\text{FD} - \text{MS}$, $\text{calcd for } \text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_2 = 586$, $\text{found, } m/z = 586$ (M^+ , 1 0 0) .

さらに、得られた化合物について合成例 1 と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表 3 に示した。

【0058】

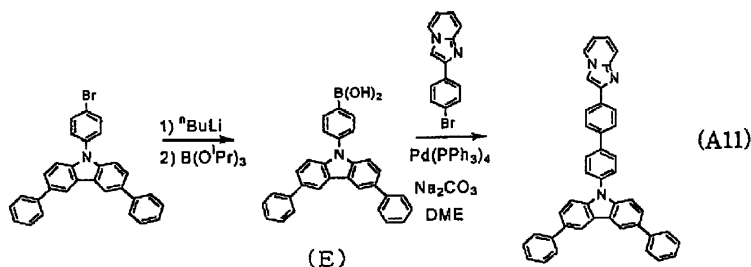
合成例 5 (化合物 (A 1 1) の合成)

20

化合物 (A 1 1) の合成経路を以下に示す。

【0059】

【化 19】



30

【0060】

(1) 中間体 (E) の合成

3 , 6 - ビフェニル - 9 - p - ブロモフェニルカルバゾール 7 . 6 g (1 6 m m o l) をエーテル 7 0 ミリリットルに溶かし、 -60 で n - ブチルリチウムヘキサン溶液 (1 . 6 M) 1 2 ミリリットルを加え、 -60 から 0 で 2 時間攪拌した後、再度 -60 まで冷却し、ホウ酸トリイソプロピル 8 . 8 g をエーテル 1 0 ミリリットルに希釈した溶液を滴下した。さらに -60 から 0 で 2 時間攪拌した後、5 % 塩酸水溶液を加えてクエンチした。析出した固体をろ過し、水、メタノールで洗浄し、中間体 (E) 4 . 0 g (収率 5 8 %) を得た。

40

(2) 化合物 (A 1 1) の合成

2 - (4 ' - ブロモ - フェニル) - イミダゾ [1 , 2 - a] ピリジン 2 . 0 g (7 . 3 m m o l) 、中間体 (E) 3 . 5 g (8 . 0 m m o l) 、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0 . 1 7 g を 1 , 2 - ジメトキシエタン 3 0 ミリリットルに溶かし、2 . 0 M 炭酸ナトリウム水溶液 1 2 ミリリットルを加え、8 時間加熱環流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶かし、水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、2 . 0 g (収率 4 7 %) の黄白色固体を得た。得られた固体は、 $90\text{ MHz } ^1\text{H} - \text{NMR}$ 及び $\text{FD} - \text{MS}$ により目的物 (A 1 1) であることを確認した。また、 $\text{FD} - \text{MS}$ の測定結果を以下に示す。

$\text{FD} - \text{MS}$, $\text{calcd for } \text{C}_{43}\text{H}_{29}\text{N}_3 = 587$, $\text{found, } m/z = 587$

50

(M^+ , 100) .

さらに、得られた化合物について合成例 1 と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表 3 に示した。

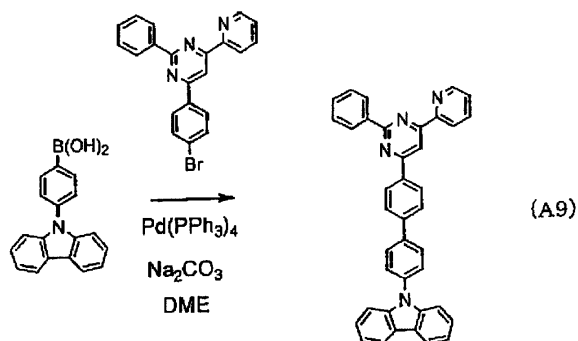
【0061】

合成例 6 (化合物 (A9) の合成)

化合物 (A9) の合成経路を以下に示す。

【0062】

【化 20】



【0063】

合成例 2 で得られた中間体 (C) 2.0 g (5.2 mmol)、4-(9'カルバゾリル)-フェニルボロン酸 1.7 g (5.8 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.11 g を 1,2-ジメトキシエタン (20 ミリリットル) に溶かし、2.0 M 炭酸ナトリウム水溶液 9 ミリリットルを加え、8 時間還流した。反応終了後、析出した固体をジクロロメタンに溶かし、水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた生成物をメタノールで洗浄することにより、1.8 g (収率 62%) の黄色固体を得た。得られた固体は、90 MHz 1H -NMR 及び FD-MS により目的物 (A9) であることを確認した。また、FD-MS の測定結果を以下に示す。

FD-MS, calculated for $C_{39}H_{26}N_4 = 550$, found, $m/z = 550$ (M^+ , 100) .

さらに、得られた化合物について合成例 1 と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表 3 に示した。

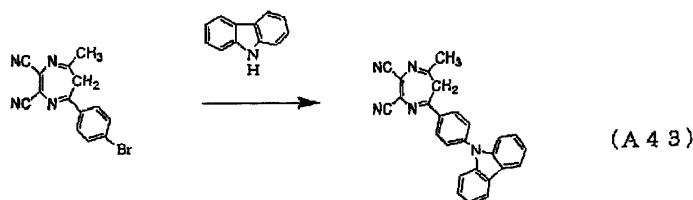
【0064】

合成例 7 (化合物 (A43) の合成)

化合物 (A43) の合成経路を以下に示す。

【0065】

【化 21】



【0066】

Ar 気流下、冷却管付き 200 ミリリットル三口フラスコ中に、2,3-ジシアノ-5-(p-ブロモフェニル)-7-メチル-6H-1,4-ジアゼピン 2.33 g (10 mmol)、カルバゾール 2 g (12 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム 0.14 g (1.5 mmol%)、トリ-t-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mmol%)、t-ブトキシナトリウム 2.0 g (22 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100 にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取

し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末1.2g(3mmol)(収率30%)を得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、目的物(A43)であることを確認した。また、FD-MSの測定結果を以下に示す。

FD-MS, calcd for $C_{26}H_{17}N_5 = 399$, found, $m/z = 399$ (M^+ , 100)。

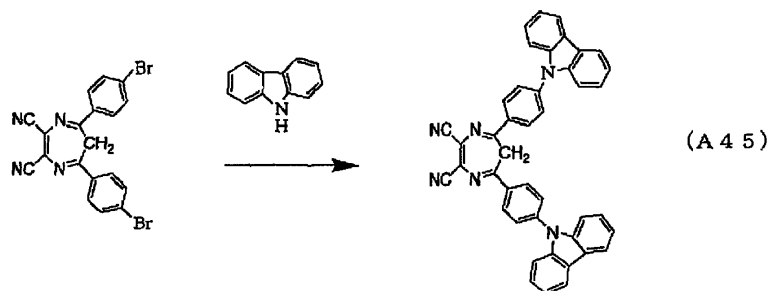
【0067】

合成例8(化合物(A45)の合成)

化合物(A45)の合成経路を以下に示す。

【0068】

【化22】



【0069】

Ar気流下、冷却管付き20ミリリットル三口フラスコ中に、2,3-ジシアノ-5,7-ビス(p-ブロモフェニル)-6H-1,4-ジアゼピン4.5g(10mmol)、カルバゾール4g(24mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.28(1.5mol%)、トリ-t-ブチルホスフィン0.12g(3mol%)、t-ブトキシナトリウム4.2g(442mmol)、乾燥トルエン160ミリリットルを加えた後、100℃にて18時間加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルで洗浄し、白色粉末1.8g(2.9mmol)(収率29%)を得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、目的物(A45)であることを確認した。また、FD-MSの測定結果を以下に示す。

FD-MS, calcd for $C_{43}H_{26}N_6 = 626$, found, $m/z = 626$ (M^+ , 100)。

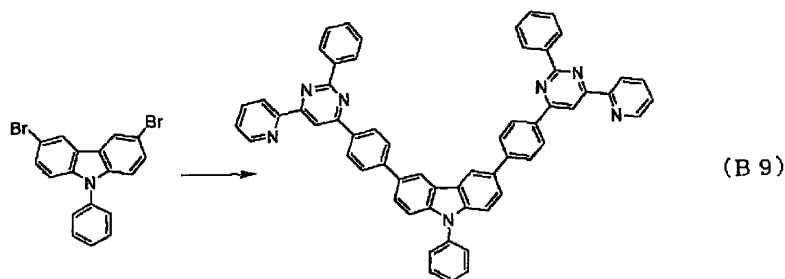
【0070】

合成例9(化合物(B9)の合成)

化合物(B9)の合成経路を以下に示す。

【0071】

【化23】



【0072】

Ar雰囲気下、4-(2'-フェニル-4'-ピリジルピリミジン-6'-イル)フェニルボロン酸(11g, 32mmol, 2.6eq)、3,6-ジブromo-9-フェニルカルバゾール(5g, 12mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(O)(0.55g, 0.48mmol, 2%Pd)を1,2-ジメトキシエタン(10

10

20

30

40

50

0 ミリリットル) に懸濁し、炭酸ナトリウム水溶液 (2 M, 10.2 g, 96 mmol, 3 eq / 50 ミリリットル) を加えて 10 時間還流した。有機層を分取し、濃縮後、カラムクロマトグラフィで精製して白色固体 (8.5 g 収率 83%) を得た。得られた固体は、90 MHz ^1H -NMR 及び FD-MS により目的物 (B9) であることを確認した。また、FD-MS の測定結果を以下に示す。

FD-MS, calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{39}\text{N}_7 = 857$, found, $m/z = 857$ (M^+ , 100) .

さらに、得られた化合物について合成例 1 と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表 3 に示した。

【0073】

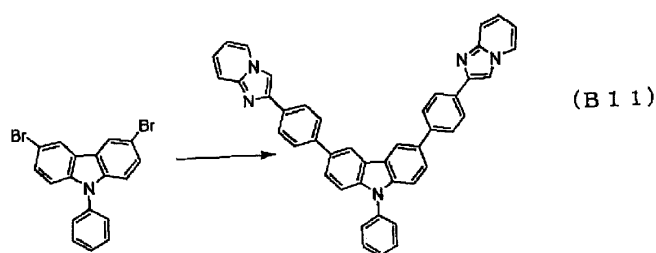
10

合成例 10 (化合物 (B11) の合成)

化合物 (B11) の合成経路を以下に示す。

【0074】

【化24】



20

【0075】

Ar 雰囲気下、4-(イミダゾピリジン-2'-イル)フェニルボロン酸 (7.6 g, 32 mmol, 2.6 eq)、3,6-ジプロモ-9-フェニルカルバゾール (5 g, 12 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.55 g, 0.48 mmol, 2% Pd) を 1,2-ジメトキシエタン (100 ミリリットル) に懸濁し、炭酸ナトリウム水溶液 (2 M, 10.2 g, 96 mmol, 3 eq / 50 ミリリットル) を加えて 10 時間還流した。有機層を分取し、濃縮後、カラムクロマトグラフィで精製して白色固体 (5.7 g, 76%) を得た。得られた固体は、90 MHz ^1H -NMR 及び FD-MS により目的物 (B11) であることを確認した。また、FD-MS の測定結果を以下に示す。

30

FD-MS, calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{N}_5 = 627$, found, $m/z = 627$ (M^+ , 100) .

さらに、得られた化合物について合成例 1 と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表 3 に示した。

【0076】

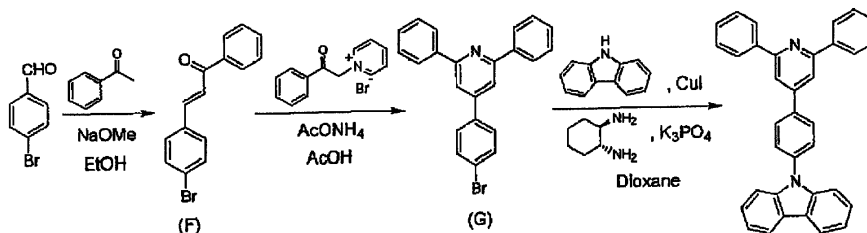
合成例 11 (化合物 (A72) の合成)

化合物 (A72) の合成経路を以下に示す。

40

【0077】

【化 2 5】



10

【0078】

(1) 中間体 (F) の合成

合成例 2 の (1) において、2 - アセチルピリジンの代わりにアセトフェノンを用いた以外は、同様の操作を行うことにより、中間体 (F) 29.4 g (収率 84%) を得た。

(2) 中間体 (G) の合成

中間体 (F) 9.0 g (31 mmol)、1 - フェナシルピリジニウムブロミド 8.7 g (31 mmol)、酢酸アンモニウム 19.3 g (250 mmol) を酢酸 27 ミリリットルに懸濁し、12 時間加熱環流した。反応溶液を室温まで冷却し、トルエン、水を加え、二層分離した後、有機層を 10% 水酸化ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を減圧留去後、エタノール 27 ミリリットルを加え、析出した結晶を濾過し、エタノールで洗浄し、中間体 (G) 10.6 g (収率 88%) を得た。

20

(3) 化合物 (A72) の合成

中間体 (G) 3.5 g (9 mmol)、1.7 g (10 mmol)、よう化銅 0.09 g (0.5 mmol)、リン酸カリウム 4.0 g (19 mmol) を 1,4 - ジオキサン 18 ミリリットルに懸濁し、トランス - 1,2 - シクロヘキサジアン 0.5 ミリリットル (4 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、18 時間加熱環流した。反応溶液を室温まで冷却し、塩化メチレン、水を加え、二層分離した後、有機層を 5% 塩酸水溶液、水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を減圧留去後、酢酸エチル 15 ミリリットルを加え、析出した結晶を濾過し、酢酸エチルで洗浄し、黄白色結晶 3.5 g (収率 83%) を得た。得られた結晶は、90 MHz ^1H - NMR 及び FD - MS により目的物 (A72) であることを確認した。また、FD - MS の測定結果を以下に示す。

30

FD - MS, calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{N}_2 = 472$, found, $m/z = 472$ (M^+ , 100)。

さらに、得られた化合物について合成例 1 と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表 3 に示した。

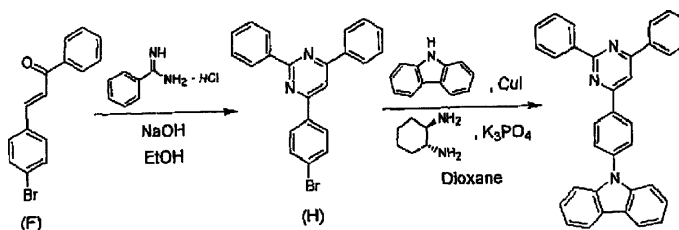
【0079】

合成例 12 (化合物 (A73) の合成)

化合物 (A73) の合成経路を以下に示す。

【0080】

【化 2 6】



40

50

【 0 0 8 1 】

(1) 中間体 (H) の合成

合成例 2 の (2) において、中間体 (B) の代わりに合成例 1 1 で得られた中間体 (F) を用いた以外は、同様の操作を行うことにより、中間体 (H) 7 . 8 g (収率 6 1 %) を得た。

(2) 化合物 (A 7 3) の合成

合成例 1 1 の (3) において、中間体 (G) の代わりに中間体 (H) を用いた以外は、同様の操作を行うことにより、黄白色結晶 3 . 3 g (収率 7 6 %) を得た。得られた結晶は、9 0 M H z ¹ H - N M R 及び F D - M S により目的物 (A 7 3) であることを確認した。また、F D - M S の測定結果を以下に示す。

F D - M S , c a l c d f o r C₃₄H₂₃N₃ = 4 7 3 , f o u n d , m / z = 4 7 3 (M⁺ , 1 0 0) .

さらに、得られた化合物について合成例 1 と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表 3 に示した。

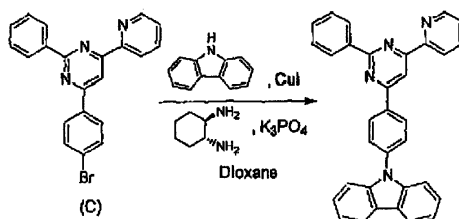
【 0 0 8 2 】

合成例 1 3 (化合物 (A 1 1 3) の合成)

化合物 (A 1 1 3) の合成経路を以下に示す。

【 0 0 8 3 】

【 化 2 7 】



【 0 0 8 4 】

合成例 1 1 の (3) において、中間体 (G) の代わりに合成例 2 で得られた中間体 (C) を用いた以外は、同様の操作を行うことにより、黄白色結晶 1 . 5 g (収率 5 0 %) を得た。得られた結晶は、9 0 M H z ¹ H - N M R 及び F D - M S により目的物 (A 1 1 3) であることを確認した。また、F D - M S の測定結果を以下に示す。

F D - M S , c a l c d f o r C₃₃H₂₂N₄ = 4 7 4 , f o u n d , m / z = 4 7 4 (M⁺ , 1 0 0) .

さらに、得られた化合物について合成例 1 と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表 3 に示した。

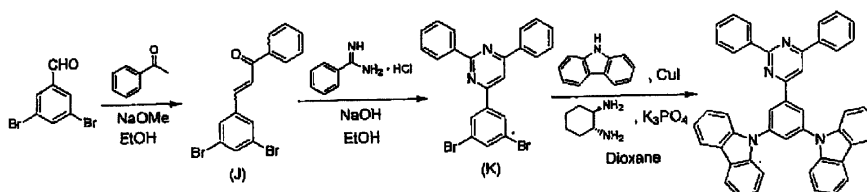
【 0 0 8 5 】

合成例 1 4 (化合物 (A 9 8) の合成)

化合物 (A 9 8) の合成経路を以下に示す。

【 0 0 8 6 】

【 化 2 8 】



【 0 0 8 7 】

(1) 中間体 (J) の合成

合成例 2 の (1) において、4 - プロモベンズアルデヒドの代わりに 3, 5 - ジプロモベンズアルデヒドを用い、2 - アセチルピリジンの代わりにアセトフェノンを用いた以外は、同様の操作を行うことにより、中間体 (J) 19.2 g (収率 92%) を得た。

(2) 中間体 (K) の合成

合成例 2 の (2) において、中間体 (B) の代わりに中間体 (J) を用いた以外は、同様の操作を行うことにより、中間体 (K) 5.5 g (収率 45%) を得た。

(3) 化合物 (A98) の合成

中間体 (K) 3.0 g (6 mmol)、カルバゾール 2.3 g (14 mmol)、よう化銅 0.12 g (0.6 mmol)、リン酸カリウム 4.2 g (20 mmol) を 1, 4 - ジオキサン 21 ミリリットルに懸濁し、トランス - 1, 2 - シクロヘキサジアミン 0.8 ミリリットル (6 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、18 時間加熱環流した。反応溶液を室温まで冷却し、塩化メチレン、水を加え、二層分離した後、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を減圧留去後、蒸留残滓を 1, 4 - ジオキサン 21 ミリリットルに懸濁し、よう化銅 0.12 g (0.6 mmol)、リン酸カリウム 2.9 g (14 mmol)、トランス - 1, 2 - シクロヘキサジアミン 0.8 ミリリットル (6 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、18 時間加熱環流した。反応溶液を室温まで冷却し、塩化メチレン、水を加え、二層分離した後、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を減圧留去後、酢酸エチル 30 ミリリットルを加え、析出した結晶を濾過し、酢酸エチルで洗浄し、黄白色結晶 3.3 g (収率 80%) を得た。得られた結晶は、90 MHz ^1H - NMR 及び FD - MS により目的物 (A98) であることを確認した。また、FD - MS の測定結果を以下に示す。

FD - MS, calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{N}_4 = 638$, found, $m/z = 638$ (M^+ , 100) .

さらに、得られた化合物について合成例 1 と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表 3 に示した。

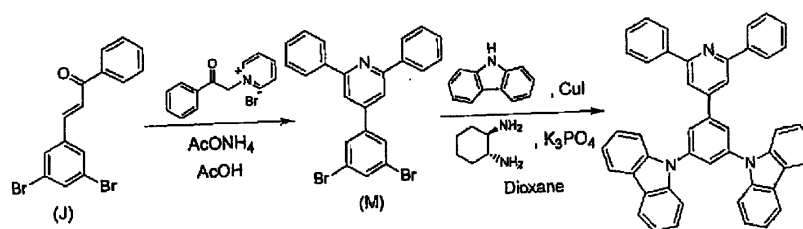
【0088】

合成例 15 (化合物 (A105) の合成)

化合物 (A105) の合成経路を以下に示す。

【0089】

【化 29】



【0090】

(1) 中間体 (M) の合成

合成例 11 の (2) において、中間体 (F) の代わりに合成例 14 の (1) で (A) 得られた中間体 (J) を用いた以外は、同様の操作を行うことにより、中間体 (M) 10.0 g (収率 88%) を得た。

(2) 化合物 (A105) の合成

合成例 14 の (3) において、中間体 (K) の代わりに中間体 (M) を用いた以外は、同様の操作を行うことにより、黄白色結晶 2.9 g (収率 71%) を得た。得られた結晶は、90 MHz ^1H - NMR 及び FD - MS により目的物 (A105) であることを確認した。また、FD - MS の測定結果を以下に示す。FD - MS, calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{31}\text{N}_3 = 637$, found, $m/z = 637$ (M^+ , 100) .

さらに、得られた化合物について合成例 1 と同様にエネルギーギャップの値を求め、表 3 に示した。

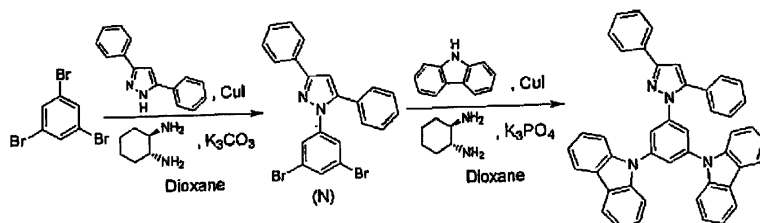
【 0 0 9 1 】

合成例 1 6 (化合物 (A 1 0 8) の合成)

化合物 (A 1 0 8) の合成経路を以下に示す。

【 0 0 9 2 】

【 化 3 0 】



10

【 0 0 9 3 】

(1) 中間体 (N) の合成

1, 3, 5 - トリブロモベンゼン 13.0 g (41 mmol)、3, 5 - ジフェニルピラゾール 10.0 g (45 mmol)、よう化銅 0.8 g (4 mmol)、炭酸カリウム 11.9 g (86 mmol) を 1, 4 - ジオキサン 50 ミリリットルに懸濁し、トランス - 1, 2 - シクロヘキサジアミン 4.9 ミリリットル (41 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、18 時間加熱環流した。反応溶液を室温まで冷却し、塩化メチレン、水を加え、二層分離した後、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を減圧留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、中間体 (N) 2.0 g (収率 11 %) を得た。

20

(2) 化合物 (A 1 0 8) の合成

中間体 (N) 2.0 g (4 mmol)、カルバゾール 1.4 g (8 mmol)、よう化銅 0.08 g (0.4 mmol)、リン酸カリウム 2.9 g (14 mmol) を 1, 4 - ジオキサン 15 ミリリットルに懸濁し、トランス - 1, 2 - シクロヘキサジアミン 0.5 ミリリットル (4 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、18 時間加熱環流した。反応溶液を室温まで冷却し、塩化メチレン、水を加え、二層分離した後、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を減圧留去後、蒸留残滓を 1, 4 - ジオキサン 15 ミリリットルに懸濁し、よう化銅 0.08 g (0.4 mmol)、リン酸カリウム 2.9 g (14 mmol)、トランス - 1, 2 - シクロヘキサジアミン 0.5 ミリリットル (4 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、14 時間加熱環流した。反応溶液を室温まで冷却し、塩化メチレン、水を加え、二層分離した後、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を減圧留去後、エタノール 5 ミリリットル及び酢酸エチル 15 ミリリットルを加え、析出した結晶を濾過し、酢酸エチル及びエタノールを容量比 5 : 2 で洗浄し、黄白色結晶 2.4 g (収率 87 %) を得た。得られた結晶は、90 MHz ^1H - NMR 及び FD - MS により目的物 (A 1 0 8) であることを確認した。また、FD - MS の測定結果を以下に示す。

30

40

FD - MS, calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{N}_4 = 626$, found, $m/z = 626$ (M^+ , 100) .

さらに、得られた化合物について合成例 1 と同様にエネルギーギャップの値を求め、表 3 に示した。

【 0 0 9 4 】

【表 3】

表 3			
	化合物	1重項のエネルギーギャップ (eV)	3重項のエネルギーギャップ (eV)
合成例 1	A 5	3. 2	2. 7
合成例 2	A 3	3. 1	2. 7
合成例 3	A 2 6	3. 1	2. 6
合成例 4	A 2 7	3. 0	2. 6
合成例 5	A 1 1	3. 0	2. 7
合成例 6	A 9	3. 1	2. 5
合成例 9	B 9	3. 2	2. 6
合成例 1 0	B 1 1	3. 2	2. 7
合成例 1 1	A 7 2	3. 5	2. 8
合成例 1 2	A 7 3	3. 3	2. 8
合成例 1 3	A 1 1 3	3. 2	2. 7
合成例 1 4	A 9 8	3. 5	2. 9
合成例 1 5	A 1 0 5	3. 4	2. 9
合成例 1 6	A 1 0 8	3. 7	3. 0

【 0 0 9 5 】

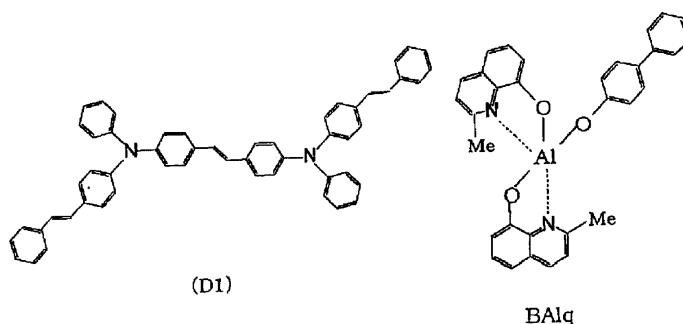
実施例 1

25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚の ITO 透明電極付きガラス基板（ジオマテック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行なった後、UV オゾン洗浄を 30 分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚 60 nm の N, N' - ビス（N, N' - ジフェニル - 4 - アミノフェニル） - N, N - ジフェニル - 4, 4' - ジアミノ - 1, 1' - ビフェニル膜（TPD 232 膜）を成膜した。この TPD 232 膜は、正孔注入層として機能する。次に、この TPD 232 膜上に膜厚 20 nm の 4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル膜（NPD 膜）を成膜した。この NPD 膜は正孔輸送層として機能する。さらに、この NPD 膜上に膜厚 40 nm の上記化合物（A 5）を蒸着し成膜した。この時、同時に下記化合物（D 1）を、（A 5）：（D 1）の重量比 40：3 で蒸着した。なお、化合物（D 1）は、青色を発光させるため、1 重項のエネルギーが 2.79 eV と低い発光性分子である。化合物（A 5）と（D 1）との混合膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚 20 nm で下記 BA1q（Me はメチル基）を成膜した。BA1q 膜は、電子注入層として機能する。この後、還元性ドーパントである Li（Li 源：サエスゲッター社製）と Alq を二元蒸着させ、第 2 の電子注入層（陰極）として Alq：Li 膜（膜厚 10 nm）を形成した。この Alq：Li 膜上に金属 Al を蒸着させ金属陰極を形成し有機 EL 素子を製造した。

この素子は、直流電圧 5.0 V で発光輝度 150 cd/m²、発光効率 6.3 cd/A の高効率な青色発光が得られた。また、色度座標は（0.14, 0.16）であり、色純度が高かった。

【 0 0 9 6 】

【化 3 1】



【 0 0 9 7 】

実施例 2 ~ 8

実施例 1 において、化合物 (A 5) の代わりに、表 4 に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、同様に直流電圧、発光輝度、発光効率、発光色、色純度を測定し表 4 に示した。

【 0 0 9 8 】

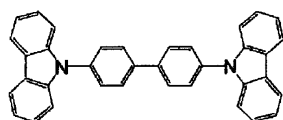
比較例 1

実施例 1 において、化合物 (A 5) の代わりに、従来公知の化合物である下記化合物 B Cz を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、同様に直流電圧、発光輝度、発光効率、発光色、色純度を測定し表 4 に示した。

【 0 0 9 9 】

10

【 化 3 2 】



BCz

【 0 1 0 0 】

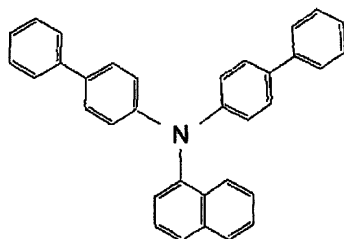
比較例 2

実施例 1 において、化合物 (A 5) の代わりに、特開 2 0 0 1 - 2 8 8 4 6 2 号公報に記載の下記化合物 (C 2) を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、同様に直流電圧、発光輝度、発光効率、発光色、色純度を測定し表 4 に示した。

20

【 0 1 0 1 】

【 化 3 3 】



(C2)

30

【 0 1 0 2 】

【表 4】

表 4

	発光層の有機 ホスト材料	電 圧 (V)	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (cd/A)	発光色	色度座標
実施例 1	A 5	5. 0	1 5 0	6. 3	青	(0. 14, 0. 16)
実施例 2	A 3	5. 8	1 6 0	5. 8	青	(0. 15, 0. 17)
実施例 3	A 2 6	6. 0	1 3 2	5. 2	青	(0. 14, 0. 16)
実施例 4	A 2 7	6. 0	1 5 4	5. 9	青	(0. 14, 0. 16)
実施例 5	A 1 1	5. 2	1 8 0	6. 3	青	(0. 15, 0. 17)
実施例 6	A 9	6. 2	1 4 5	5. 1	青	(0. 15, 0. 16)
実施例 7	B 9	5. 7	1 5 1	5. 7	青	(0. 15, 0. 17)
実施例 8	B 1 1	5. 0	1 8 1	6. 9	青	(0. 15, 0. 17)
比較例 1	B C z	8. 5	7 0	2. 4	青	(0. 14, 0. 16)
比較例 2	C 2	6. 5	6 5	2. 6	青	(0. 14, 0. 16)

10

20

【 0 1 0 3 】

表 4 に示したように、比較例 1 及び 2 の従来公知の化合物 B C z 及び (C 2) に対して、本発明の化合物を用いた有機 E L 素子は、低電圧駆動であり、かつ高効率の青色発光が得られる。また、本発明の化合物は、エネルギーギャップが広いので、エネルギーギャップの広い発光性分子を発光層に混合し発光させることができる。

実施例 9

2 5 m m × 7 5 m m × 0 . 7 m m 厚の I T O 透明電極付きガラス基板 (ジオマティック社製) をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行なった後、U V オゾン洗浄を 3 0 分間行なった。洗浄後の透明電極付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極が形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚 1 0 n m の下記銅フタロシアニン膜 (C u P c 膜) を成膜した。この C u P c 膜は、正孔注入層として機能する。C u P c 膜上に膜厚 3 0 n m の 1 , 1 ' - ビス [4 - N , N - ジ (パラトリル) アミノフェニル] シクロヘキサン膜 (T P A C 膜) を成膜した。この T P A C 膜は正孔輸送層として機能する。さらに、この T P A C 膜上に膜厚 3 0 n m の上記化合物 (A 7 2) を蒸着し発光層を成膜した。この時、同時に燐光性の I r 金属錯体として I r ビス [(4 , 6 - ジフルオロフェニル) - ピリジナート - N , C ^{2'}] ピコリナート (下記 F I r p i c) を添加した。発光層中における F I r p i c の濃度は 7 重量 % とした。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚 3 0 n m の A 1 q 膜を成膜した。この A 1 q 膜は電子注入層として機能する。この後、ハロゲン化アルカリ金属である L i F を 0 . 2 n m の厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを 1 5 0 n m の厚さに蒸着した。この A 1 : L i F は陰極として機能する。このようにして有機 E L 発光素子を作製した。

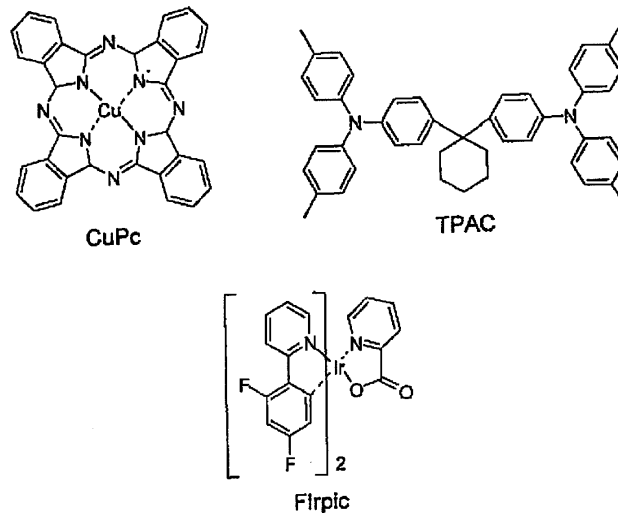
30

40

この素子について、通電試験を行なったところ、電圧 6 . 6 V、電流密度 0 . 5 9 m A / c m ² にて、8 9 c d / m ² の青緑色発光が得られ、色度座標は (0 . 1 8 , 0 . 3 9)、発光効率は 1 4 . 9 8 c d / A であった。

【 0 1 0 4 】

【化 3 4】



10

【 0 1 0 5】

実施例 1 0 ~ 1 2

実施例 9 において、化合物 (A 7 2) の代わりに、表 5 に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機 E L 素子を作製し、同様に直流電圧、電流密度、発光輝度、発光効率、発光色、色純度を測定し表 5 に示した。

20

【 0 1 0 6】

比較例 3

実施例 9 において、化合物 (A 7 2) の代わりに、従来公知の前記化合物 B C z を用いた以外は同様にして有機 E L 素子を作製し、同様に直流電圧、電流密度、発光輝度、発光効率、発光色、色純度を測定し表 5 に示した。

【 0 1 0 7】

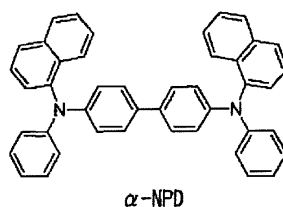
比較例 4

比較例 3 において、正孔輸送層の化合物 T P A C に代えて、4, 4'-ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (下記 α - N P D) を使い、電子輸送層の化合物 A 1 q に代えて、前記 B A 1 q を用いた以外は同様にして有機 E L 素子を作製し、同様に直流電圧、電流密度、発光輝度、発光効率、発光色、色純度を測定し表 5 に示した。

30

【 0 1 0 8】

【化 3 5】



40

【 0 1 0 9】

【表 5】

表 5

	発光層の有機 ホスト材料	電 圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (cd/A)	発光色	色度座標
実施例 9	A 7 2	6. 6	0. 5 9	8 9	14.98	青緑色	(0.18, 0.39)
実施例10	A 9 8	6. 4	0. 5 4	8 6	15.89	青緑色	(0.18, 0.40)
実施例11	A 1 0 5	6. 9	0. 8 4	9 9	11.76	青緑色	(0.17, 0.40)
実施例12	A 7 3	6. 0	1. 0 0	9 9	9.91	青緑色	(0.16, 0.39)
比較例 3	B C z	7. 8	1. 7 0	9 8	5.80	青緑色	(0.16, 0.37)
比較例 4	B C z	7. 6	1. 0 9	9 9	9.15	青緑色	(0.17, 0.37)

10

【 0 1 1 0 】

表 5 に示したように、比較例 3 及び 4 の従来公知の化合物 B C z に対して、本発明の化合物を用いた有機 E L 素子は、低電圧駆動であり、かつ高効率の青色発光が得られる。また、本発明の化合物は、エネルギーギャップが広いので、エネルギーギャップの広い発光性分子を発光層に混合し発光させることができる。

【産業上の利用可能性】

20

【 0 1 1 1 】

以上詳細に説明したように、本発明の一般式 (1) 又は (2) で表される化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を利用すると、発光効率及び色純度が高く、青色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。このため、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、各種電子機器の光源等として極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 B 33/22 D

(72)発明者 富田 誠司
千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

(72)発明者 荒金 崇士
千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

審査官 木村 伸也

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C09K 11/06 - 11/07
H01L 51/50 - 51/56
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP4316387B2	公开(公告)日	2009-08-19
申请号	JP2003578493	申请日	2003-03-19
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	岩隈俊裕 山本弘志 弘中義雄 池田秀嗣 細川地潮 富田誠司 荒金崇士		
发明人	岩隈 俊裕 山本 弘志 弘中 義雄 池田 秀嗣 細川 地潮 富田 誠司 荒金 崇士		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D401/10 C07D401/14 C07D403/10 C07D403/14 C07D471/04 C07F15/00 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C07D471/04 C07D401/10 C07D401/14 C07D403/10 C07D403/14 C07F15/0046 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/185 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5048 H01L2251/308 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.645 C09K11/06.640 C09K11/06.650 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D		
审查员(译)	木村慎也		
优先权	2002081234 2002-03-22 JP 2002299810 2002-10-15 JP		
其他公开文献	JPWO2003080760A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及用于有机电致发光器件的材料，其包含其中含氮杂环基团与芳基咔唑基或咔唑基亚烷基键合的化合物，和在阴极和阳极之间包含一层或多层的有机薄膜层。在夹层有机电致发光器件中，至少一层有机薄膜层是包含有机电致发光器件材料的有机电致发光器件，其具有高色纯度并发射蓝光。本发明提供一种能够提供器件的有机电致发光器件的材料，以及使用该材料的有机电致发光器件。

表 1

$n=m=1$	$n=2$	$n=3$	$m=2$	$m=3$
$Cz-A$	$Cz-A-Cz$	$\begin{array}{c} Cz-A-Cz \\ \\ Cz \end{array}$	$A-Cz-A$	$\begin{array}{c} A-Cz-A \\ \\ A \end{array}$