

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2019/026728

発行日 令和2年6月18日(2020.6.18)

(43) 国際公開日 平成31年2月7日(2019.2.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22	B 3K107
C07D 263/57 (2006.01)	H05B 33/22	C 4C056
C07D 413/14 (2006.01)	H05B 33/14	A 4C063
C07D 413/10 (2006.01)	C07D 263/57	4C065
C07D 413/04 (2006.01)	C07D 413/14	4C072

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 60 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2019-534435 (P2019-534435)	(71) 出願人 00005315 保土谷化学工業株式会社 東京都中央区八重洲二丁目4番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/027928	
(22) 国際出願日 平成30年7月25日(2018.7.25)	
(31) 優先権主張番号 特願2017-151855 (P2017-151855)	(74) 代理人 100104215 弁理士 大森 純一
(32) 優先日 平成29年8月4日(2017.8.4)	(74) 代理人 100196575 弁理士 高橋 満
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74) 代理人 100168181 弁理士 中村 哲平
	(74) 代理人 100117330 弁理士 折居 章
	(74) 代理人 100160989 弁理士 関根 正好
	(74) 代理人 100168745 弁理士 金子 彩子

最終頁に続く

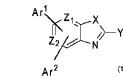
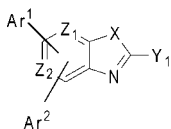
(54) 【発明の名称】ベンゾアゾール環構造を有する化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は高効率、高耐久性の有機EL素子用材料として、電子注入・輸送性能、正孔阻止能力、正孔耐性能力、励起子閉じ込め能力、膜状態での安定性、耐久性などに優れた各種材料を、それぞれの材料が有する特性が効果的に発現できるように組み合わせることで、(1)発光効率および電力効率が高く、(2)発光開始電圧が低く、(3)実用駆動電圧が低く、(4)特に長寿命である有機EL素子を提供することにある。

【解決手段】少なくとも陽極、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層及び陰極をこの順に有する有機EL素子において、前記正孔阻止層が下記一般式(1)で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機EL素子。

【化1】



【図26】



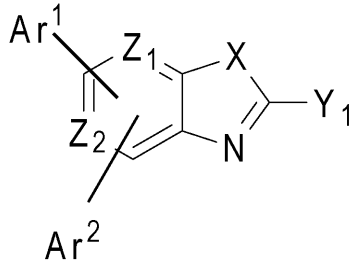
- 1 Glass substrate
- 2 Transparent positive electrode
- 3 Hole injection layer
- 4 Hole transportation layer
- 5 Light-emitting layer
- 6 Hole blocking layer
- 7 Electron transportation layer
- 8 Electron injection layer
- 9 Negative electrode

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも陽極、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層及び陰極をこの順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子と省略する）において、前記正孔阻止層が下記一般式（1）で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機 EL 素子。

【化 1】



10

(1)

（式中、 Ar^1 、 Ar^2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、 Y_1 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表し、 X は酸素原子または硫黄原子を表し、 Z_1 、 Z_2 は同一でも異なってもよく、炭素原子または窒素原子を表す。）

20

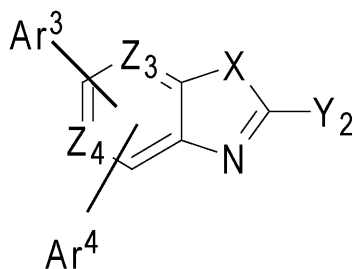
【請求項 2】

請求項 1 に記載の有機 EL 素子であって、

前記一般式（1）が下記一般式（2）で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機 EL 素子。

30

【化 2】



40

(2)

（式中、 Ar^3 、 Ar^4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、 Y_2 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表し、 X は酸素原子または硫黄原子を表し、 Z_3 、 Z_4 は同一でも異なってもよく、炭素原子また

50

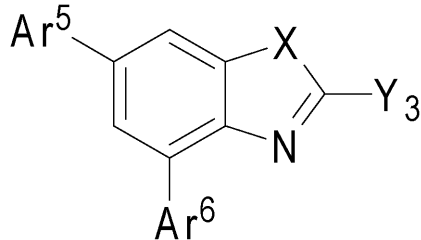
は窒素原子を表す。但し、 Ar^3 、 Ar^4 、 Y_2 の芳香族複素環基はアジン環以外とし、且つ、 Ar^3 、 Ar^4 、 Y_2 の置換基は縮合多環芳香族基およびアジン環以外とする。)

【請求項3】

請求項2に記載の有機EL素子であって、

前記一般式(2)が下記一般式(3)で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機EL素子。

【化3】



10

(3)

(式中、 Ar^5 、 Ar^6 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、 Y_3 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5~10のシクロアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素原子数2~6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表し、 X は酸素原子または硫黄原子を表す。但し、 Ar^5 、 Ar^6 、 Y_3 の芳香族複素環基はアジン環以外とし、且つ、 Ar^5 、 Ar^6 、 Y_3 の置換基は縮合多環芳香族基およびアジン環以外とする。)

20

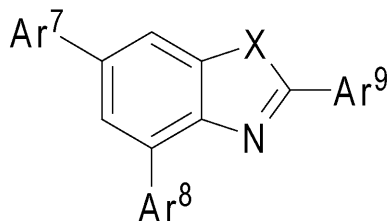
【請求項4】

請求項3に記載の有機EL素子であって、

前記一般式(3)が下記一般式(4)で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機EL素子。

30

【化4】



40

(4)

(式中、 Ar^7 ~ Ar^9 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、 X は酸素原子または硫黄原子を表す。但し、 Ar^7 ~ Ar^9 の芳香族複素環基はアジン環以外とし、且つ、 Ar^7 ~ Ar^9 の置換基は縮合多環芳香族基およびアジン環以外とする。)

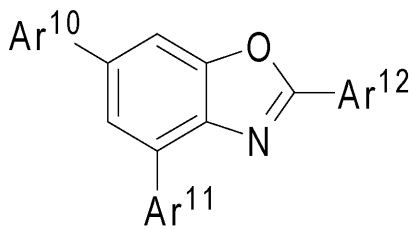
【請求項5】

請求項4に記載の有機EL素子であって、

前記一般式(4)が下記一般式(5)で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機EL素子。

50

【化5】



10

(5)

(式中、 $Ar^{10} \sim Ar^{12}$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。但し、 $Ar^{10} \sim Ar^{12}$ の芳香族複素環基はアジン環以外とし、且つ、 $Ar^{10} \sim Ar^{12}$ の置換基は縮合多環芳香族基およびアジン環以外とする。)

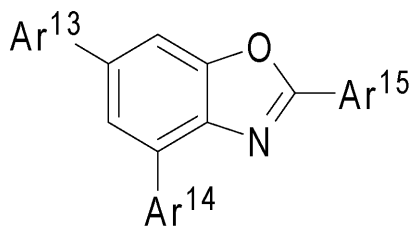
【請求項6】

請求項5に記載の有機EL素子であって、

前記一般式(5)が下記一般式(6)で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機EL素子。

【化6】

20

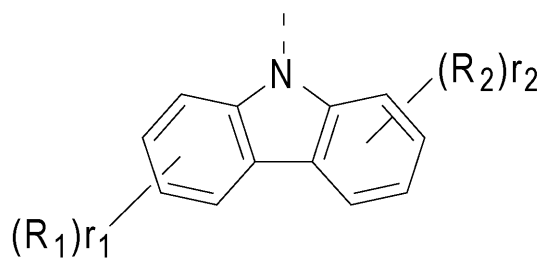


(6)

30

(式中、 $Ar^{13} \sim Ar^{15}$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。但し、 $Ar^{13} \sim Ar^{15}$ の芳香族複素環基はアジン環以外とし、且つ、 $Ar^{13} \sim Ar^{15}$ の置換基は縮合多環芳香族基およびアジン環以外とし、且つ、 $Ar^{13} \sim Ar^{15}$ の芳香族複素環基または $Ar^{13} \sim Ar^{15}$ の置換基として少なくとも1つ以上下記構造式(A-1)または(A-2)で示される1価基を含む。)

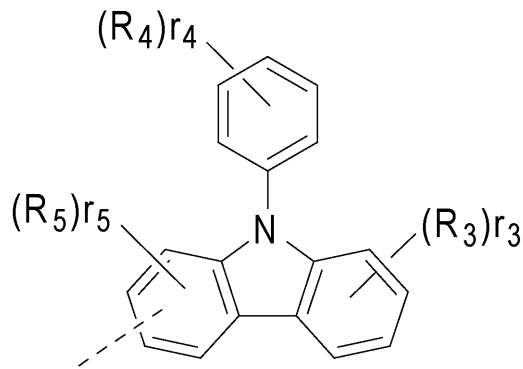
【化7】



40

(A-1)

【化 8】



10

(A - 2)

(式中、破線部を結合部位とし、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換のアリールオキシ基とし、 $r_1 \sim r_5$ は相互に同一でも異なってもよく、 $r_1 \sim r_3$ は0～4の整数を表し、 r_4 は0～5の整数を表し、 r_5 は0～3の整数を表す。 $r_1 \sim r_5$ が2以上の整数である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する $R_1 \sim R_5$ は相互に同一でも異なってもよく、また、 $R_1 \sim R_3$ および R_5 において、置換した同一のベンゼン環に対して、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子、または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

20

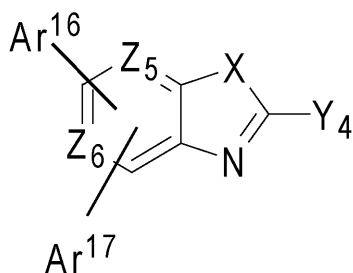
【請求項 7】

請求項1から6のいずれか1項に記載の有機EL素子であって、

前記電子輸送層が下記一般式(ETM-1)で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物または下記一般式(ETM-2)で表されるピリジン環構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機EL素子。

30

【化 9】



40

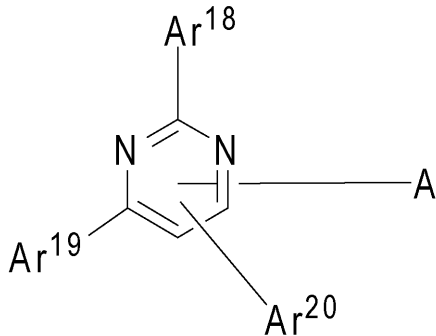
(E T M - 1)

(式中、 Ar^{16} 、 Ar^{17} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 Y_4 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、または置換基を有

50

していてもよい炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表し、X は酸素原子または硫黄原子を表し、Z₅、Z₆ は同一でも異なっていてもよく、炭素原子または窒素原子を表す。)

【化 1 0】



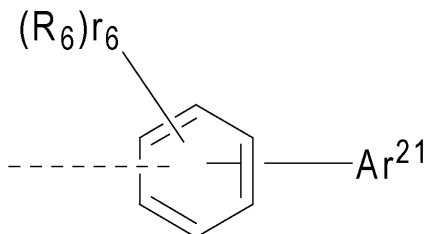
10

(E T M - 2)

(式中、Ar¹⁸ は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Ar¹⁹、Ar²⁰ は、それぞれ、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Ar¹⁹、Ar²⁰ は同時に水素原子および重水素原子のいずれか一方となることはなく、A は、下記構造式 (E T M - A) で示される 1 価基を表す。)

20

【化 1 1】



30

(E T M - A)

(式中、破線部を結合部位とし、Ar²¹ は、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、R₆ は重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、r₆ は 0 ~ 4 の整数を表す。r₆ が 2 以上の整数である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する R₆ は相互に同一でも異なっていてもよく、また、R₆ と Ar²¹ が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子、または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。)

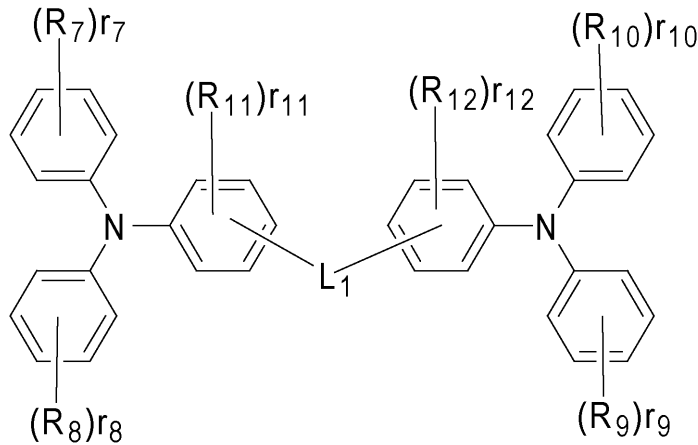
40

【請求項 8】

請求項 7 に記載の有機 EL 素子であって、

前記正孔輸送層が第一正孔輸送層および第二正孔輸送層の 2 層構造であって、該第一正孔輸送層が下記一般式 (H T M - 1) または (H T M - 2) で表されるトリフェニルアミン誘導体であることを特徴とする有機 EL 素子。

【化 1 2】



10

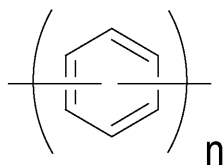
(HTM - 1)

(式中、 $R_7 \sim R_{12}$ は、それぞれ、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5~10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2~6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5~10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表す。 $r_7 \sim r_{12}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $r_7 \sim r_{10}$ は0~5の整数を表し、 r_{11} 、 r_{12} は0~4の整数を表す。 $r_7 \sim r_{12}$ が2以上の整数である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する $R_7 \sim R_{12}$ は相互に同一でも異なってもよい。また、ベンゼン環とベンゼン環に置換された置換基、同一のベンゼン環に複数置換された置換基同士、および窒素原子を介して互いに隣接するベンゼン環が、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子、または硫黄原子により結合して環を形成してもよい。 L_1 は下記構造式(HTM-A)~(HTM-F)で示される2価基、または単結合を表す。)

20

30

【化 1 3】

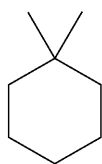


(HTM - A)

(式中、 n は1~3の整数を表す。)

40

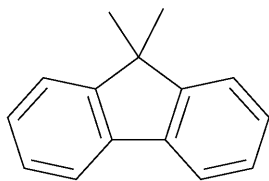
【化 1 4】



(HTM - B)

50

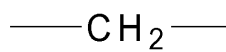
【化 1 5】



(H T M - C)

【化 1 6】

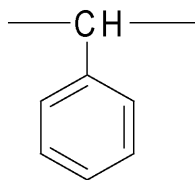
10



(H T M - D)

【化 1 7】

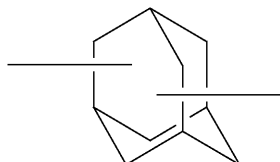
20



(H T M - E)

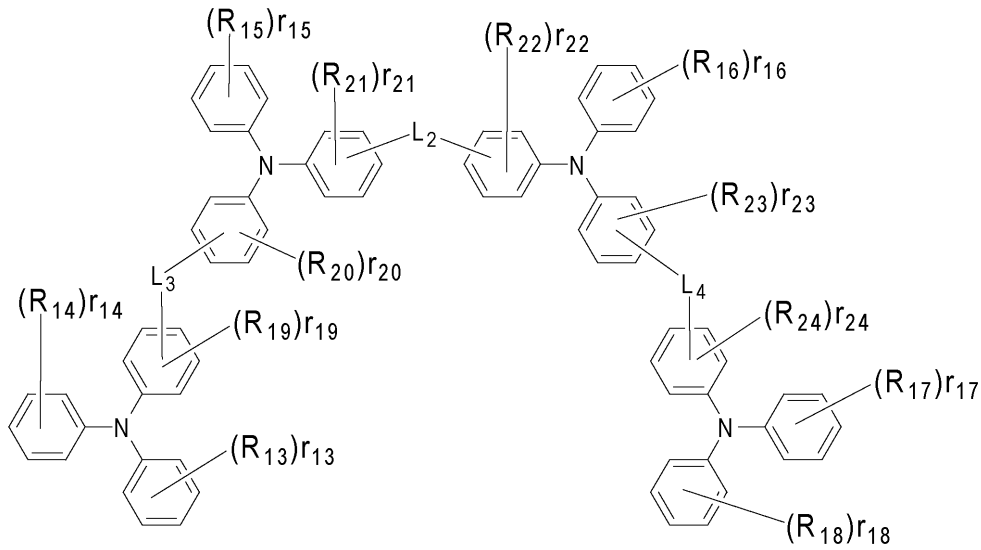
【化 1 8】

30



(H T M - F)

【化 19】



10

(HTM - 2)

(式中、 $R_{13} \sim R_{24}$ は、それぞれ、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表す。 $r_{13} \sim r_{24}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $r_{13} \sim r_{18}$ は0～5の整数を表し、 $r_{19} \sim r_{24}$ は0～4の整数を表す。 $r_{13} \sim r_{24}$ が2以上の整数である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する $R_{13} \sim R_{24}$ は相互に同一でも異なってもよい。また、ベンゼン環とベンゼン環に置換された置換基、同一のベンゼン環に複数置換された置換基同士、および窒素原子を介して互いに隣接するベンゼン環が、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子、または硫黄原子により結合して環を形成してもよい。 $L_2 \sim L_4$ は同一でも異なってもよく、前記構造式(HTM - A)～(HTM - F)で示される2価基、または単結合を表す。)

20

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種の表示装置に好適な自発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子と略称する)に適した化合物と素子に関するものであり、詳しくはベンゾアゾール環構造を有する化合物を用いた有機EL素子に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は自己発光性素子であるため、液晶素子に比べて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であることから、活発な研究がなされてきた。

【0003】

1987年にイーストマン・コダック社のC. W. Tangらは各種の役割を各材料に分担した積層構造素子を開発することにより有機材料を用いた有機EL素子を実用的なものにした。彼らは電子を輸送することのできる蛍光体と正孔を輸送することのできる有機物とを積層し、両方の電荷を蛍光体の層の中に注入して発光させることにより、10V以

50

下の電圧で 1000 cd/m^2 以上の高輝度が得られるようになった（例えば、特許文献1および特許文献2参照）。

【0004】

現在まで、有機EL素子の実用化のために多くの改良がなされ、積層構造の各種の役割をさらに細分化して、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極を設けた電界発光素子によって高効率と耐久性が達成されるようになってきた（例えば、非特許文献1参照）。

【0005】

また、発光効率の更なる向上を目的として三重項励起子の利用が試みられ、燐光発光性化合物の利用が検討されている（例えば、非特許文献2参照）。

そして、熱活性化遅延蛍光（TADF）による発光を利用する素子も開発されている。2011年に九州大学の安達らは、熱活性化遅延蛍光材料を用いた素子によって5.3%の外部量子効率を実現させた。（例えば、非特許文献3参照）

【0006】

発光層は、一般的にホスト材料と称される電荷輸送性の化合物に、蛍光性化合物や燐光発光性化合物または遅延蛍光を放射する材料をドープして作製することもできる。前記非特許文献に記載されているように、有機EL素子における有機材料の選択は、その素子の効率や耐久性など諸特性に大きな影響を与える。（例えば、非特許文献2参照）

【0007】

有機EL素子においては、両電極から注入された電荷が発光層で再結合して発光が得られるが、正孔、電子の両電荷を如何に効率良く発光層に受け渡すかが重要である。

電子注入性を高め、その移動度を高め、更に陽極から注入された正孔をブロックする正孔阻止性を高め、正孔と電子が再結合する確率を向上させ、更に発光層内で生成した励起子を閉じ込めることによって、高効率発光を得ることができる。そのため電子輸送材料の果たす役割は重要であり、電子注入性が高く、電子移動度が大きく、正孔阻止性が高く、さらには正孔に対する耐久性が高い電子輸送材料が求められている。

【0008】

また、素子の寿命に関しては材料の耐熱性やアモルファス性も重要である。耐熱性が低い材料では、素子駆動時に生じる熱により、低い温度でも熱分解が起こり、材料が劣化する。アモルファス性が低い材料では、短い時間でも薄膜の結晶化が起こり、素子が劣化してしまう。そのため使用する材料には耐熱性が高く、アモルファス性が良好な性質が求められる。

【0009】

代表的な発光材料であるトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（以後、Alq3と略称する）は電子輸送材料としても一般的に用いられるが、電子移動が遅く、また仕事関数が5.6 eVなので正孔阻止性能が十分とは言えない。

【0010】

電子注入性や移動度などの特性を改良した化合物として、ベンゾトリアゾール構造を有する化合物が提案されているが（例えば、特許文献3）、これらの化合物をまたは電子輸送層に用いた素子では、発光効率などの改良はされているものの、未だ十分とはいえず、さらなる低駆動電圧化や、さらなる高発光効率化が求められている。

【0011】

また、正孔阻止性に優れた電子輸送材料として、3-（4-ピフェニル）-4-フェニル-5-（4-t-ブチルフェニル）-1,2,4-トリアゾール（以後、TAZと略称する）が提案されている（例えば、特許文献4参照）。

【0012】

TAZは仕事関数が6.6 eVと大きく正孔阻止能力が高いために、真空蒸着や塗布などによって作製される蛍光発光層や燐光発光層の、陰極側に積層する電子輸送性の正孔阻止層として使用され、有機EL素子の高効率化に寄与している（例えば、非特許文献4参照）。

10

20

30

40

50

【0013】

しかし電子輸送性が低いことがT A Zにおける大きな課題であり、より電子輸送性の高い電子輸送材料と組み合わせて、有機E L素子を作製することが必要であった(例えば、非特許文献5参照)。

【0014】

また、BCPにおいても仕事関数が6.7 e Vと大きく正孔阻止能力が高いものの、ガラス転移点(T g)が83 と低いことから、薄膜の安定性に乏しく、正孔阻止層として十分に機能しているとは言えない。

【0015】

いずれの材料も膜安定性が不足しており、もしくは正孔を阻止する機能が不十分である。有機E L素子の素子特性を改善させるために、電子の注入・輸送性能と正孔阻止能力に優れ、薄膜状態での安定性が高い有機化合物が求められている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】特開平8-048656号公報

【特許文献2】特許第3194657号公報

【特許文献3】国際公開第2013/054764号

【特許文献4】特許登録第2734341号

【特許文献5】特開2010-83862号公報

20

【特許文献6】国際公開第2015/038503号

【特許文献7】国際公開第2011/059000号

【特許文献8】国際公開第2003/060956号

【特許文献9】特開平7-126615号公報

【特許文献10】特許平8-048656号公報

【特許文献11】特開2005-108804号公報

【特許文献12】国際公開第2014/009310号

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】応用物理学会第9回講習会予稿集55~61ページ(2001)

30

【非特許文献2】応用物理学会第9回講習会予稿集23~31ページ(2001)

【非特許文献3】Appl. Phys. Lett., 98, 083302(2011)

【非特許文献4】第50回応用物理学関係連合講演会28p-A-6講演予稿集1413ページ(2003)

【非特許文献5】応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌11巻1号13~19ページ(2000)

【非特許文献6】J. Org. Chem., 71, 1802(2006)

【非特許文献7】J. Org. Chem., 79, 6310(2014)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0018】

本発明の目的は高効率、高耐久性の有機E L素子用材料として、電子注入・輸送性能、正孔阻止能力、正孔耐性能力、励起子閉じ込め能力、膜状態での安定性、耐久性などに優れた各種材料を、それぞれの材料が有する特性が効果的に発現できるように組み合わせることで、(1)発光効率および電力効率が高く、(2)発光開始電圧が低く、(3)実用駆動電圧が低く、(4)特に長寿命である有機E L素子を提供することにある。

【0019】

本発明が提供しようとする有機化合物が具備すべき物理的な特性としては、(1)電子の注入特性が良いこと、(2)電子の移動度が大きいこと、(3)正孔阻止能力に優れること、(4)薄膜状態が安定であること、(5)耐熱性に優れていることをあげることが

50

できる。

【課題を解決するための手段】

【0020】

そこで本発明者らは上記の目的を達成するために、ベンゾアゾール系材料が正孔阻止能力、正孔耐性能力、励起子閉じ込め能力および膜状態の安定性・耐久性であることに着目した。

本発明者らは、電子輸送層を二層構成とし、且つ、特定の構造を有するベンゾオキサゾール環化合物を発光層に隣接する正孔阻止層（第二電子輸送層）の材料として選択することで、正孔側より発光層をすり抜けた正孔に対して、閉じ込める役割、高耐性により材料劣化を防ぐ役割、また再結合した励起子を閉じ込める役割を果たすことで、高効率化が可能である知見を得た。更に、特定の構造を有するアールアミン化合物を正孔輸送層として、また、特定の構造を有するベンゾアゾール化合物またはピリミジン化合物を電子輸送層（第一電子輸送層）として選択することで、より発光層への正孔・電子を効率良く注入・輸送できるという知見も得た中で、種々の材料を組み合わせ、キャリアバランスが精緻化された材料の組み合わせを検討し、素子の特性評価を鋭意行った。その結果、本発明を完成するに至った

10

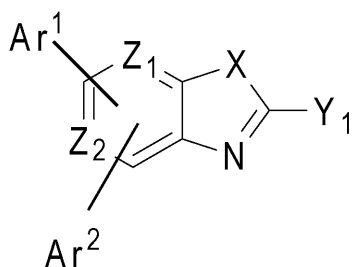
【0021】

[1] 少なくとも陽極、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層及び陰極をこの順に有する有機EL素子において、上記正孔阻止層が下記一般式(1)で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機EL素子。

20

【0022】

【化1】



30

(1)

(式中、Ar¹、Ar²は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、Y₁は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表し、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、Z₁、Z₂は同一でも異なってもよく、炭素原子または窒素原子を表す。)

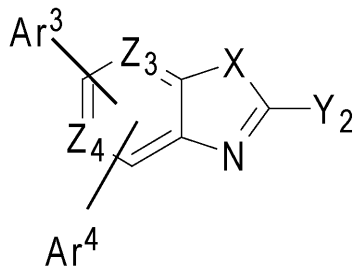
40

【0023】

[2] 上記[1]に記載の有機EL素子であって、上記一般式(1)が下記一般式(2)で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機EL素子。

【0024】

【化 2】



10

(2)

(式中、 Ar^3 、 Ar^4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、 Y_2 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表し、 X は酸素原子または硫黄原子を表し、 Z_3 、 Z_4 は同一でも異なってもよく、炭素原子または窒素原子を表す。但し、 Ar^3 、 Ar^4 、 Y_2 の芳香族複素環基はアジン環以外とし、

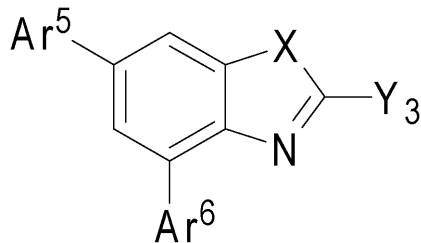
20

【 0 0 2 5 】

[3] 上記 [2] に記載の有機 EL 素子であって、上記一般式 (2) が下記一般式 (3) で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機 EL 素子。

【 0 0 2 6 】

【化 3】



30

(3)

(式中、 Ar^5 、 Ar^6 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、 Y_3 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表し、 X は酸素原子または硫黄原子を表す。但し、 Ar^5 、 Ar^6 、 Y_3 の芳香族複素環基はアジン環以外とし、

40

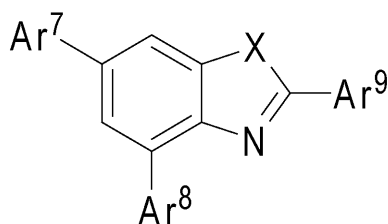
【 0 0 2 7 】

[4] 上記 [3] に記載の有機 EL 素子であって、上記一般式 (3) が下記一般式 (4) で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機 EL 素子。

50

【 0 0 2 8 】

【 化 4 】



10

(4)

(式中、 $Ar^7 \sim Ar^9$ は相互に同一でも異なっていてもよく、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、 X は酸素原子または硫黄原子を表す。但し、 $Ar^7 \sim Ar^9$ の芳香族複素環基はアジン環以外とし、且つ、 $Ar^7 \sim Ar^9$ の置換基は縮合多環芳香族基およびアジン環以外とする。)

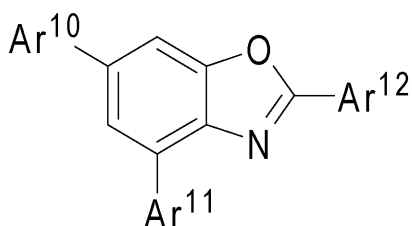
【 0 0 2 9 】

[5] 上記 [4] に記載の有機 EL 素子であって、上記一般式 (4) が下記一般式 (5) で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機 EL 素子。

20

【 0 0 3 0 】

【 化 5 】



30

(5)

(式中、 $Ar^{10} \sim Ar^{12}$ は相互に同一でも異なっていてもよく、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。但し、 $Ar^{10} \sim Ar^{12}$ の芳香族複素環基はアジン環以外とし、且つ、 $Ar^{10} \sim Ar^{12}$ の置換基は縮合多環芳香族基およびアジン環以外とする。)

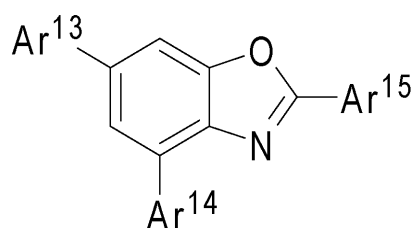
【 0 0 3 1 】

[6] 上記 [5] に記載の有機 EL 素子であって、上記一般式 (5) が下記一般式 (6) で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機 EL 素子。

40

【 0 0 3 2 】

【化6】



10

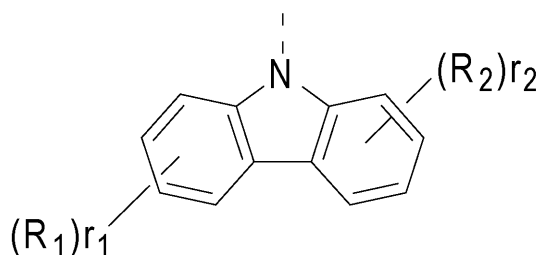
(6)

(式中、 $Ar^{13} \sim Ar^{15}$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。但し、 $Ar^{13} \sim Ar^{15}$ の芳香族複素環基はアジン環以外とし、且つ、 $Ar^{13} \sim Ar^{15}$ の置換基は縮合多環芳香族基およびアジン環以外とし、且つ、 $Ar^{13} \sim Ar^{15}$ の芳香族複素環基または $Ar^{13} \sim Ar^{15}$ の置換基として少なくとも1つ以上の下記構造式(A-1)または(A-2)で示される1価基を含む。)

【0033】

【化7】

20

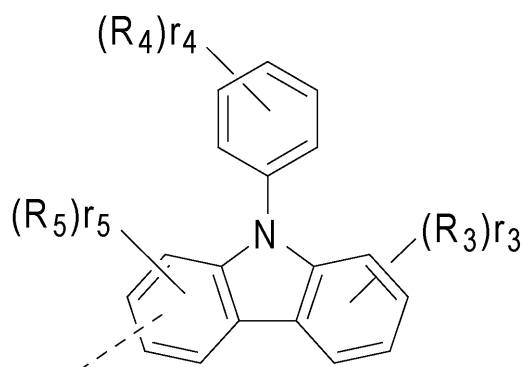


(A-1)

【0034】

【化8】

30



40

(A-2)

(式中、破線部を結合部位とし、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5~10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2~6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5~10のシクロアルキルオキシ基、置換も

50

しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基とし、 $r_1 \sim r_5$ は相互に同一でも異なってもよく、 $r_1 \sim r_3$ は0~4の整数を表し、 r_4 は0~5の整数を表し、 r_5 は0~3の整数を表す。 $r_1 \sim r_5$ が2以上の整数である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する $R_1 \sim R_5$ は相互に同一でも異なってもよく、また、 $R_1 \sim R_3$ および R_5 において、置換した同一のベンゼン環に対して、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

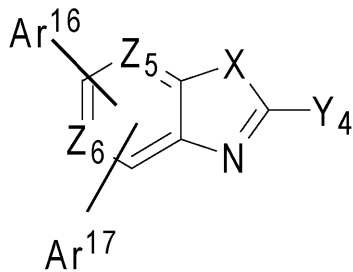
【0035】

[7]上記[1]から上記[6]のいずれか1項に記載の有機EL素子であって、上記電子輸送層が下記一般式(ETM-1)で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物または下記一般式(ETM-2)で表されるピリミジン環構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機EL素子。

10

【0036】

【化9】



20

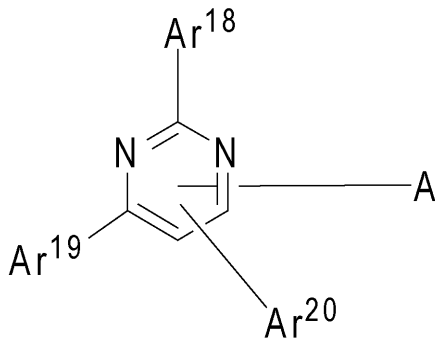
(ETM-1)

(式中、 Ar^{16} 、 Ar^{17} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 Y_4 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5~10のシクロアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素原子数2~6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表し、 X は酸素原子または硫黄原子を表し、 Z_5 、 Z_6 は同一でも異なってもよく、炭素原子または窒素原子を表す。)

30

【0037】

【化10】



40

(ETM-2)

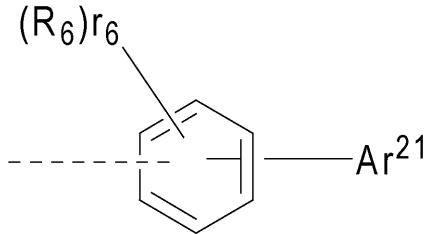
(式中、 Ar^{18} は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳

50

香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 Ar^{19} 、 Ar^{20} は、それぞれ、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 Ar^{19} 、 Ar^{20} は同時に水素原子および重水素原子のいずれか一方となることはなく、 A は、下記構造式(ETM-A)で示される1価基を表す。

【0038】

【化11】



10

(ETM-A)

(式中、破線部を結合部位とし、 Ar^{21} は、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、 R_6 は重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5~10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2~6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 r_6 は0~4の整数を表す。 r_6 が2以上の整数である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する R_6 は相互に同一でも異なってもよく、また、 R_6 と Ar^{21} が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。)

20

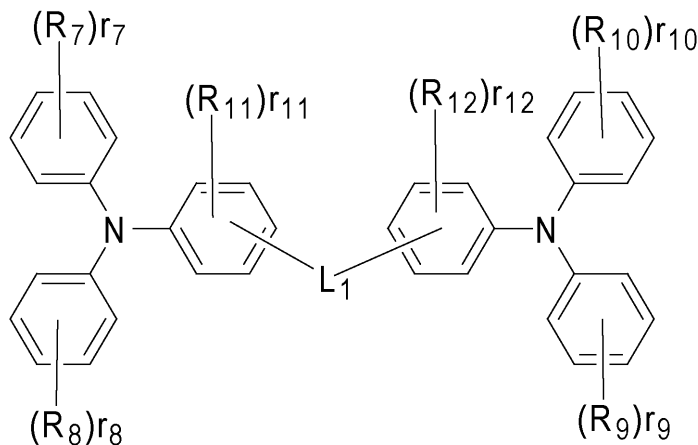
【0039】

[8]上記[7]に記載の有機EL素子であって、上記正孔輸送層が第一正孔輸送層および第二正孔輸送層の2層構造であって、該第一正孔輸送層が下記一般式(HTM-1)または(HTM-2)で表されるトリフェニルアミン誘導体であることを特徴とする有機EL素子。

30

【0040】

【化12】



40

(HTM-1)

(式中、 $R_7 \sim R_{12}$ は、それぞれ、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、二

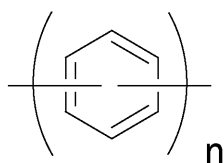
50

トロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表す。 $r_7 \sim r_{12}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $r_7 \sim r_{10}$ は 0 ~ 5 の整数を表し、 r_{11} 、 r_{12} は 0 ~ 4 の整数を表す。 $r_7 \sim r_{12}$ が 2 以上の整数である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する $R_7 \sim R_{12}$ は相互に同一でも異なってもよい。また、ベンゼン環とベンゼン環に置換された置換基、同一のベンゼン環に複数置換された置換基同士、および窒素原子を介して互いに隣接するベンゼン環が、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子、または硫黄原子により結合して環を形成してもよい。 L_1 は下記構造式 (HTM - A) ~ (HTM - F) で示される 2 価基、または単結合を表す。

10

【0041】

【化13】



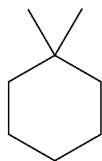
20

(HTM - A)

(式中、 n は 1 ~ 3 の整数を表す。)

【0042】

【化14】

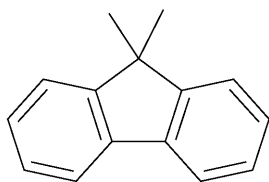


30

(HTM - B)

【0043】

【化15】



40

(HTM - C)

【0044】

【化 1 6】

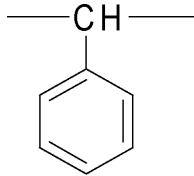


(H T M - D)

【 0 0 4 5 】

【化 1 7】

10

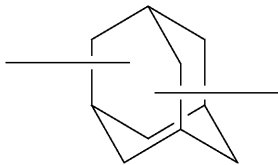


(H T M - E)

【 0 0 4 6 】

【化 1 8】

20

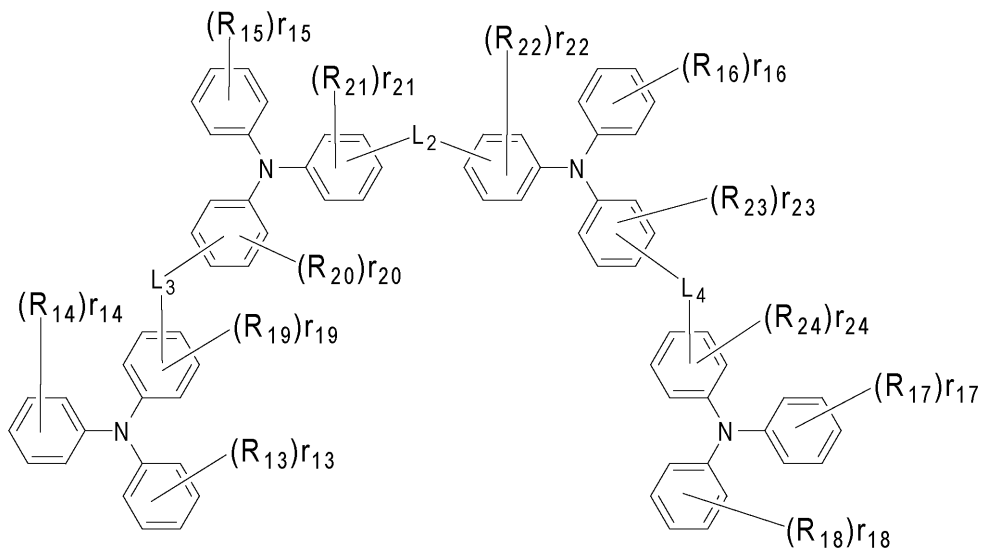


(H T M - F)

【 0 0 4 7 】

【化 1 9】

30



40

(H T M - 2)

(式中、 $R_{13} \sim R_{24}$ は、それぞれ、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、置換基を有し

50

ていてもよい炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または置換もしくは無置換のアリーロキシ基を表す。 $r_{13} \sim r_{24}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $r_{13} \sim r_{18}$ は 0 ~ 5 の整数を表し、 $r_{19} \sim r_{24}$ は 0 ~ 4 の整数を表す。 $r_{13} \sim r_{24}$ が 2 以上の整数である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する $R_{13} \sim R_{24}$ は相互に同一でも異なってもよい。また、ベンゼン環とベンゼン環に置換された置換基、同一のベンゼン環に複数置換された置換基同士、および窒素原子を介して互いに隣接するベンゼン環が、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子により結合して環を形成してもよい。 $L_2 \sim L_4$ は同一でも異なってもよく、上記構造式 (HTM - A) ~ (HTM - F) で示される 2 価基、または単結合を表す。) 10

【0048】

一般式 (1) 中の Ar^1 、 Ar^2 および Y_1 で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロピフルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、およびカルボリニル基などの他に、炭素数 6 ~ 30 からなるアリール基、または炭素数 2 ~ 20 からなるヘテロアリール基から選択される。 20

【0049】

一般式 (1) 中の Y_1 で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基」、または「置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基」、または「炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、具体的に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロベニル基、および 2-ブテニル基などをあげることができる。 30

【0050】

一般式 (1) 中の Ar^1 、 Ar^2 および Y_1 で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」、「置換縮合多環芳香族基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基」、または「置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などのシリル基；メチル基、エチル基、プロピル基などの炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基な 40 50

どのアリーールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロピフルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの他に、炭素数6～30からなるアリーール基、または炭素数2～20からなるヘテロアリーール基などをあげることができ、これらの置換基はさらに、前記例示した置換基が置換していても良い。また、これらの置換基と置換したベンゼン環または同一のベンゼン環に複数置換された置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

10

【0051】

一般式(2)～(6)中の $Ar^3 \sim Ar^{15}$ 、 Y_2 および Y_3 で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」または「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」における「芳香族炭化水素基」または「芳香族複素環基」としては、具体的に、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、インデニル基、スピロピフルオレニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、およびカルボリニル基などの他に、炭素数6～30からなる芳香族炭化水素基、または炭素数2～20からなる芳香族複素環基から選択される。

20

【0052】

一般式(2)、(3)中の Y_2 、 Y_3 で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、または「置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、または「炭素原子数2～6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、前記一般式(1)中の Y_1 で表される「炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、または「炭素原子数2～6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

30

【0053】

一般式(2)～(6)中の $Ar^3 \sim Ar^{15}$ 、 Y_2 および Y_3 で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、または「置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などのシリル基；メチル基、エチル基、プロピル基などの炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリーールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリーールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、スピロピフルオレニル基、インデニル基、などの芳香族炭化水素基；チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキ

40

50

サリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの他に、炭素数6～30からなる芳香族炭化水素基、または炭素数2～20からなる芳香族複素環基をあげることができ、これらの置換基はさらに、前記例示した置換基が置換していても良い。また、これらの置換基と置換したベンゼン環または同一のベンゼン環に複数置換された置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0054】

一般式(6)に含まれる構造式(A-1)、(A-2)中の $R_1 \sim R_5$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」または「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」における「芳香族炭化水素基」または「芳香族複素環基」としては、前記一般式(2)～(6)中の $Ar^3 \sim Ar^{15}$ 、 Y_2 および Y_3 で表される「芳香族炭化水素基」または「芳香族複素環基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

10

【0055】

一般式(6)に含まれる構造式(A-1)、(A-2)中の $R_1 \sim R_5$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基」、または「置換もしくは無置換のアリールオキシ基」における「炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、「炭素原子数2～6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」、「炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基」、または「アリールオキシ基」としては、具体的に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*-プロピルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、フェニルオキシ基、トリルオキシ基、およびピフェニルオキシ基などをあげることができる。

20

30

【0056】

一般式(6)に含まれる構造式(A-1)、(A-2)中の $R_1 \sim R_5$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基」、または「置換アリールオキシ基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などのシリル基；メチル基、エチル基、プロピル基などの炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、インデニル基、スピロピフルオレニル基、などの芳香族炭化水素基；チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、

40

50

ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基のような基をあげることができ、これらの置換基はさらに、前記例示した置換基が置換していても良い。また、これらの置換基と置換したベンゼン環または同一のベンゼン環に複数置換された置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0057】

一般式(ETM-1)、(ETM-2)および(ETM-A)中の $Ar^{16} \sim Ar^{20}$ 、 Y_4 および R_6 で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、前記一般式(1)中の Ar^1 、 Ar^2 および Y_1 で表される「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

10

【0058】

一般式(ETM-1)中の Y_4 で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5~10のシクロアルキル基」、または「置換基を有していてもよい炭素原子数2~6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、前記一般式(1)中の Y_1 で表される「炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数5~10のシクロアルキル基」、または「炭素原子数2~6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

20

【0059】

一般式(ETM-1)、(ETM-2)および(ETM-A)中の $Ar^{16} \sim Ar^{120}$ 、 Y_4 および R_6 で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」、「置換縮合多環芳香族基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5~10のシクロアルキル基」、または「置換基を有していてもよい炭素原子数2~6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」としては、前記一般式(1)中の Ar^1 、 Ar^2 および Y_1 で表される「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

30

【0060】

一般式(ETM-A)中の Ar^{21} で表される「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」における「芳香族複素環基」としては、具体的に、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、カルボリニル基のような基をあげることができる。

40

【0061】

一般式(ETM-A)中の Ar^{21} で表される「置換芳香族複素環基」における「置換基」としては、前記一般式(1)中の Ar^1 、 Ar^2 および Y_1 で表される「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

【0062】

一般式(HTM-1)および(HTM-2)中の $R_7 \sim R_{24}$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、前記一般式(1)中の Ar^1 、 Ar^2 および Y_1 で表される「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」に

50

関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

【0063】

一般式 (HTM - 1) および (HTM - 2) 中の $R_7 \sim R_{24}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキルオキシ基」、または「置換もしくは無置換のアリールオキシ基」における「炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基」、「炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」、「炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキルオキシ基」、または「アリールオキシ基」としては、前記一般式 (6) に含まれる構造式 (A - 1)、(A - 2) 中の $R_1 \sim R_5$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基」、または「置換もしくは無置換のアリールオキシ基」における「炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基」、「炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」、「炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキルオキシ基」、または「アリールオキシ基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

10

20

【0064】

一般式 (HTM - 1) および (HTM - 2) 中の $R_7 \sim R_{24}$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」、「置換縮合多環芳香族基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキルオキシ基」、または「置換アリールオキシ基」における「置換基」としては、前記一般式 (1) 中の Ar^1 、 Ar^2 および Y_1 で表される「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

30

40

【0065】

本発明の有機 EL 素子に好適に用いられる、前記一般式 (1) で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物は、有機 EL 素子の正孔阻止層の材料として使用することができる。正孔阻止能力、正孔耐性能力、励起子閉じ込め能力および膜状態の安定性・耐久性であり、正孔阻止層の材料として好ましい化合物である。

【0066】

本発明の有機 EL 素子に用いられる、前記一般式 (ETM - 1)、(ETM - 2) で表される、ベンゾアゾール環構造を有する化合物およびピリミジン環構造を有する化合物は、有機 EL 素子の電子注入層および電子輸送層の構成材料として使用することができる。ベンゾアゾール環構造を有する化合物およびピリミジン環構造を有する化合物は、電子注入および輸送能力に優れており、電子輸送層の材料として好ましい化合物である。

【0067】

本発明の有機 EL 素子に用いられる、前記一般式 (HTM - 1)、(HTM - 2) で表される、アリールジアミン化合物およびアリールテトラアミン化合物は、有機 EL 素子の

50

正孔注入層または正孔輸送層の構成材料として使用することができる。アリアルジアミン化合物およびアリアルテトラアミン化合物は、正孔の移動度が高く正孔注入層または正孔輸送層の材料として好ましい化合物である。

【0068】

本発明の有機EL素子は、正孔阻止および耐性能力、励起子閉じ込め能力に優れた有機EL素子用の材料を発光層と電子輸送層の間に設けることで、従来の有機EL素子と比較して、電子輸送層の劣化を防ぎ、励起子を熱失活せずに取り出すことで、発光効率が向上すると共に、有機EL素子の耐久性も向上することができる。

【0069】

更に、キャリアバランスを考慮する上で、特定の構造を有する電子輸送材料（ETM-1、ETM-2）および正孔輸送材料（HTM-1、HTM-2）を組み合わせることで、より効率良く発光層に正孔および電子を注入・輸送することができ、発光層内での再結合領域を広がることで、より発光効率が向上すると共に、有機EL素子の耐久性も向上することができ、前記一般式（1）および前記一般式（ETM-1）は同じ化合物であっても良い。

低駆動電圧、長寿命であって、特に高効率の有機EL素子を実現することが可能となった。

【発明の効果】

【0070】

本発明の有機EL素子は正孔に対して阻止耐性・閉じ込める役割を効果的に発現できる特定のベンゾアゾール環構造を有する化合物を選択したことにより、発光層から電子輸送層へ正孔の移動を制御することで、薄膜の安定性や耐久性に優れ、高効率、低駆動電圧、長寿命の有機EL素子を実現することができる。また、特定の構造を有する電子輸送材料（ETM-1、ETM-2）および正孔輸送材料（HTM-1、HTM-2）を組み合わせることによって、発光層へ正孔および電子をより効率良く注入・輸送できるように材料を選択し、キャリアバランスをより精緻化した組み合わせを選択したことによって、さらに低駆動電圧、長寿命となり、より高効率の有機EL素子を実現することができる。本発明によれば、従来の有機EL素子の発光効率および駆動電圧、そして特に耐久性を改良することができる。

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図1】ベンゾオキサゾール化合物である化合物1～15の構造式を示す図である。

【図2】ベンゾオキサゾール化合物である化合物16～30の構造式を示す図である。

【図3】ベンゾオキサゾール化合物である化合物31～45の構造式を示す図である。

【図4】ベンゾオキサゾール化合物である化合物46～60の構造式を示す図である。

【図5】ベンゾオキサゾール化合物である化合物61～75の構造式を示す図である。

【図6】ベンゾオキサゾール化合物である化合物76～90の構造式を示す図である。

【図7】ベンゾオキサゾール化合物である化合物91～100の構造式を示す図である。

【図8】ベンゾアゾール環構造を有する化合物である構造式（ETM-1-1）～（ETM-1-15）を示す図である。

【図9】ベンゾアゾール環構造を有する化合物である構造式（ETM-1-16）～（ETM-1-30）を示す図である。

【図10】ベンゾアゾール環構造を有する化合物である構造式（ETM-1-31）～（ETM-1-45）を示す図である。

【図11】ベンゾアゾール環構造を有する化合物である構造式（ETM-1-46）～（ETM-1-60）を示す図である。

【図12】ベンゾアゾール環構造を有する化合物である構造式（ETM-1-61）～（ETM-1-75）を示す図である。

【図13】ベンゾアゾール環構造を有する化合物である構造式（ETM-1-76）～（ETM-1-90）を示す図である。

10

20

30

40

50

【図14】ベンゾアゾール環構造を有する化合物である構造式(ETM-1-91)～(ETM-1-99)を示す図である。

【図15】ピリミジン環構造を有する化合物である構造式(ETM-2-1)～(ETM-2-15)を示す図である。

【図16】ピリミジン環構造を有する化合物である構造式(ETM-2-16)～(ETM-2-30)を示す図である。

【図17】ピリミジン環構造を有する化合物である構造式(ETM-2-31)～(ETM-2-45)を示す図である。

【図18】ピリミジン環構造を有する化合物である構造式(ETM-2-46)～(ETM-2-60)を示す図である。

10

【図19】ピリミジン環構造を有する化合物である構造式(ETM-2-61)～(ETM-2-72)を示す図である。

【図20】ピリミジン環構造を有する化合物である構造式(ETM-2-73)～(ETM-2-84)を示す図である。

【図21】ピリミジン環構造を有する化合物である構造式(ETM-2-85)～(ETM-2-87)の構造式を示す図である。

【図22】トリフェニルアミン誘導体である構造式(HTM-1-1)～(HTM-1-15)を示す図である。

【図23】トリフェニルアミン誘導体である構造式(HTM-1-16)～(HTM-1-32)を示す図である。

20

【図24】トリフェニルアミン誘導体である構造式(HTM-2-1)～(HTM-2-10)を示す図である。

【図25】トリフェニルアミン誘導体である構造式(HTM-2-11)～(HTM-2-16)を示す図である。

【図26】実施例18～26、比較例1、2の有機EL素子構成を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0072】

本発明の有機EL素子に好適に用いられる、前記一般式(1)で表されるベンゾオキサゾール化合物の中で、好ましい化合物の具体例として化合物1～100を図1～7に示すが、これらの化合物に限定されるものではない。

30

【0073】

本発明の有機EL素子に好適に用いられる、前記一般式(ETM-1)で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物の中で、好ましい化合物の具体例として構造式(ETM-1-1)～(ETM-1-99)を図8～14に示すが、これらの化合物に限定されるものではない。

【0074】

尚、上述したベンゾアゾール環構造を有する化合物は、それ自体公知の方法に準じて合成することができる(例えば、特許文献5、6、非特許文献6、7参照)。

【0075】

本発明の有機EL素子に好適に用いられる、前記一般式(ETM-2)で表されるピリミジン環構造を有する化合物の中で、好ましい化合物の具体例として構造式(ETM-2-1)～(ETM-2-87)を図15～21を以下に示すが、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

40

【0076】

尚、上述したピリミジン環構造を有する化合物は、それ自体公知の方法によって合成することができる(例えば、特許文献7、8参照)。

【0077】

本発明の有機EL素子に好適に用いられる、前記一般式(HTM-1)で表されるトリフェニルアミン誘導体の中で、好ましい化合物の具体例として構造式(HTM-1-1)～(HTM-1-32)を図22, 23に示すが、本発明は、これらの化合物に限定され

50

るものではない。

【0078】

本発明の有機EL素子に好適に用いられる、前記一般式(HTM-2)で表されるトリフェニルアミン誘導体の中で、好ましい化合物の具体例として構造式(HTM-2-1)~(HTM-2-16)を図24, 25に示すが、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

【0079】

尚、上述したトリアリールアミン構造を有する化合物は、それ自体公知の方法に準じて合成することができる(例えば、特許文献9~11参照)。

【0080】

一般式(1)~(6)、(ETM-1)、(ETM-2)、(HTM-1)および(HTM-2)で表される化合物の精製はカラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土等による吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法、昇華精製法などによって行った。化合物の同定は、NMR分析によって行なった。物性値として、融点、ガラス転移点(Tg)と仕事関数の測定を行った。融点は蒸着性の指標となるものであり、ガラス転移点(Tg)は薄膜状態の安定性の指標となり、仕事関数は正孔輸送性や正孔阻止性の指標となるものである。

【0081】

融点とガラス転移点(Tg)は、粉体を用いて高感度示差走査熱量計(ブルカー・エイエックスエス製、DSC3100SA)によって測定した。

【0082】

仕事関数は、ITO基板の上に100nmの薄膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置(住友重機械工業株式会社製、PYS-202)によって求めた。

【0083】

本発明の有機EL素子の構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層及び陰極からなるもの、また、正孔輸送層と発光層の間に電子阻止層を有するもの、発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を有するものがあげられる。これらの多層構造においては有機層を何層か省略あるいは兼ねることが可能であり、例えば正孔注入層と正孔輸送層を兼ねた構成とすること、電子注入層と電子輸送層を兼ねた構成とすること、などもできる。また、同一の機能を有する有機層を2層以上積層した構成とすることが可能であり、正孔輸送層を2層積層した構成、発光層を2層積層した構成、電子輸送層を2層積層した構成、などもできる。

【0084】

本発明の有機EL素子の陽極としては、ITOや金のような仕事関数の大きな電極材料が用いられる。本発明の有機EL素子の正孔注入層として、前記一般式(HTM-1)、(HTM-2)で表されるアリールアミン化合物の他に、銅フタロシアニンに代表されるポルフィリン化合物、スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体、ヘキサシアノアザトリフェニレンのようなアクセプター性の複素環化合物や塗布型の高分子材料を用いることができる。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

【0085】

本発明の有機EL素子の正孔輸送層として、前記一般式(HTM-1)、(HTM-2)で表されるアリールアミン化合物がより好ましいが、その他に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(以後、TPDと略称する)やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(-ナフチル)-ベンジジン(以後、NPДと略称する)、N, N', N'-テトラピフェニルベンジジンなどのベンジジン誘導体、1, 1-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(以後、TAPCと略称する)なども用いることができる。これらは、単独で成膜しても良いが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用しても良く、上記複数の材料による単独で成膜した層同士、上記複数の材料による混合して成膜した層同士、または上記複数の材料による単独で成膜した層

10

20

30

40

50

と混合して成膜した層の積層構造としても良い。また、正孔の注入・輸送層として、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)(以後、PEDOTと略称する)/ポリ(スチレンスルフォネート)(以後、PSSと略称する)などの塗布型の高分子材料を用いることができる。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

【0086】

また、正孔注入層あるいは正孔輸送層において、該層に通常使用される材料に対し、さらにトリスプロモフェニルアミンヘキサクロルアンチモン、ラジアレノ誘導体(例えば、特許文献12参照)をドーピングしたものや、TPDなどのベンジジン誘導体の構造をその部分構造に有する高分子化合物などを用いることができる。

10

【0087】

本発明の有機EL素子の電子阻止層として、前記一般式(HTM-1)、(HTM-2)で表されるアリアルアミン化合物の他に、4,4',4''-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン(以後、CTTAと略称する)、9,9-ビス[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]フルオレン、1,3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼン(以後、mCPと略称する)、2,2-ビス(4-カルバゾール-9-イルフェニル)アダマンタン(以後、Ad-Czと略称する)などのカルバゾール誘導体、9-[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]-9-[4-(トリフェニルシリル)フェニル]-9H-フルオレンに代表されるトリフェニルシリル基とトリアリアルアミン構造を有する化合物などの電子阻止作用を有する化合物も用いることができる。これらは、単独で成膜しても良いが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用しても良く、上記複数の材料による単独で成膜した層同士、上記複数の材料による混合して成膜した層同士、または上記複数の材料による単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としても良い。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

20

【0088】

本発明の有機EL素子の発光層として、Alq₃をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体その他、各種の金属錯体、アントラセン誘導体、ビスチリルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体などを用いることができる。また、発光層をホスト材料とドーパント材料とで構成してもよく、ホスト材料として、アントラセン誘導体が好ましく用いられるが、そのほか、前記発光材料に加え、インドール環を縮合環の部分構造として有する複素環化合物、カルバゾール環を縮合環の部分構造として有する複素環化合物、カルバゾール誘導体、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ポリジアルキルフルオレン誘導体などを用いることができる。またドーパント材料としては、キナクリドン、クマリン、ルブレン、ペリレンおよびそれらの誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、アミノスチリル誘導体などを用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、上記複数の材料による単独で成膜した層同士、上記複数の材料による混合して成膜した層同士、または上記複数の材料による単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。

30

40

【0089】

また、発光材料として燐光発光体を使用することも可能である。燐光発光体としては、イリジウムや白金などの金属錯体の燐光発光体を使用することができる。Ir(ppy)₃などの緑色の燐光発光体、FIrpic、FIr6などの青色の燐光発光体、Btp₂Ir(acac)などの赤色の燐光発光体などが用いられ、このときのホスト材料としては正孔注入・輸送性のホスト材料として4,4'-ジ(N-カルバゾリル)ビフェニル(以後、CBPと略称する)やCTTA、mCPなどのカルバゾール誘導体を用いることができる。電子輸送性のホスト材料として、p-ビス(トリフェニルシリル)ベンゼン(以後、UGH2と略称する)や2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)-トリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール)(以後、TPBIと略称する)などを用いることが

50

でき、高性能の有機EL素子を作製することができる。

【0090】

燐光性の発光材料のホスト材料へのドーブは濃度消光を避けるため、発光層全体に対して1~30重量パーセントの範囲で、共蒸着によってドーブすることが好ましい。

【0091】

また、発光材料としてPIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPNなどのCDCB誘導体などの遅延蛍光を放射する材料を使用することも可能である。(例えば、非特許文献3参照)これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

【0092】

本発明の有機EL素子の正孔阻止層として、前記一般式(1)~(6)で表されるベンゾアゾール化合物を用いることができ、電子輸送層の材料を兼ねてもよい。これらは、単独で成膜しても良いが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用しても良く、上記複数の材料による単独で成膜した層同士、上記複数の材料による混合して成膜した層同士、または上記複数の材料による単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としても良い。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

【0093】

本発明の有機EL素子の電子輸送層として、前記一般式(ETM-1)、(ETM-2)で表されるベンゾアゾール化合物、ピリジン化合物がより好ましいが、その他に、Alq₃、BALqをはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体のほか、各種金属錯体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピリジン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、アントラセン誘導体、カルボジイミド誘導体、キノキサリン誘導体、ピリドインドール誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体なども用いることができる。これらは、単独で成膜しても良いが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用しても良く、上記複数の材料による単独で成膜した層同士、上記複数の材料による混合して成膜した層同士、または上記複数の材料による単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としても良い。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

【0094】

本発明の有機EL素子の電子注入層として、フッ化リチウム、フッ化セシウムなどのアルカリ金属塩、フッ化マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、リチウムキノリノールなどのキノリノール誘導体の金属錯体、酸化アルミニウムなどの金属酸化物、あるいはイッテルビウム(Yb)、サマリウム(Sm)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、セシウム(Cs)などの金属などを用いることができるが、電子輸送層と陰極の好ましい選択においては、これを省略することができる。

【0095】

さらに、電子注入層あるいは電子輸送層において、該層に通常使用される材料に対し、さらにセシウムなどの金属をNドーピングしたものをを用いることができる。

【0096】

本発明の有機EL素子の陰極として、アルミニウムのような仕事関数の低い電極材料や、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金、アルミニウムマグネシウム合金のような、より仕事関数の低い合金が電極材料として用いられる。

【0097】

以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0098】

<4,6-ビス(ピフェニル-3-イル)-2-([1,1',3',1'']ターフェニル

10

20

30

40

50

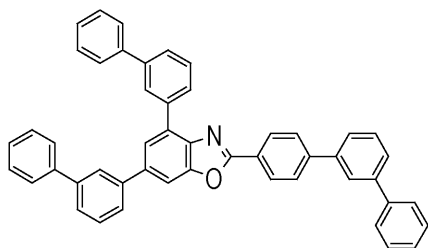
- 4 - イル) - ベンゾオキサゾール (化合物 6) の合成 >

反応容器に 4, 6 - ビス (ビフェニル - 3 - イル) - 2 - (4 - クロロ - フェニル) - ベンゾオキサゾール : 10.0 g、3 - ビフェニルボロン酸 : 7.5 g、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) : 0.5 g、トリシクロヘキシルホスフィン : 1.1 g、リン酸三カリウム : 12.1 g を仕込み、1, 4 - ジオキサン / H₂O 混合溶媒下にて一晩還流撹拌した。放冷した後、分液、水層から酢酸エチルにて抽出を行った後、濃縮、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフ (担体 : シリカゲル、溶離液 : ジクロロメタン / 酢酸エチル) によって精製した後、アセトンにて晶析を行うことで、4, 6 - ビス (ビフェニル - 3 - イル) - 2 - ([1, 1', 3', 1''] ターフェニル - 4 - イル) - ベンゾオキサゾール (化合物 6) の白色粉体 8.3 g (収率 68.0%) を得た。

10

【0099】

【化20】



20

(化合物 6)

【0100】

得られた白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

¹H - NMR (CDCl₃) で以下の 33 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 8.44 (2H)、8.35 (1H)、8.14 (1H)、8.00 - 7.82 (6H)、7.80 - 7.47 (20H)、7.46 - 7.37 (3H)。

【実施例 2】

【0101】

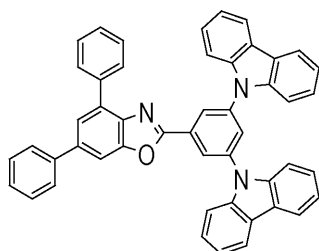
< 2 - { 3, 5 - ジ ([9H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - 4, 6 - ジフェニル - ベンゾオキサゾール (化合物 22) の合成 >

30

実施例 1 において 4, 6 - ビス (ビフェニル - 3 - イル) - 2 - (4 - クロロ - フェニル) - ベンゾオキサゾール に代えて、2 - (3, 5 - ジクロロ - フェニル) - 4, 6 - ジフェニル - ベンゾオキサゾール を用い、3 - ビフェニルボロン酸 に代えて、カルバゾール を用い、同様の条件で反応を行うことによって、2 - { 3, 5 - ジ ([9H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - 4, 6 - ジフェニル - ベンゾオキサゾール (化合物 22) の白色粉体 4.8 g (収率 30%) を得た。

【0102】

【化21】



40

(化合物 22)

【0103】

得られた白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

¹H - NMR (CDCl₃) で以下の 31 個の水素のシグナルを検出した。

50

(ppm) = 8.67 (2H)、8.21 (4H)、8.10 (2H)、8.01 (1H)、7.85 (1H)、7.79 (1H)、7.73 (2H)、7.63 (4H)、7.57 - 7.46 (8H)、7.46 - 7.33 (6H)。

【実施例 3】

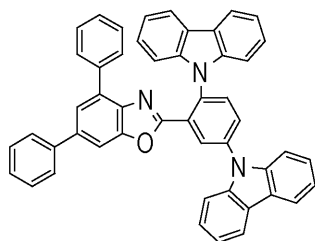
【0104】

< 2 - { 2, 5 - ジ ([9H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - 4, 6 - ジフェニル - ベンゾオキサゾール (化合物 24) の合成 >

反応容器に、2 - { 2, 5 - ジフルオロ - フェニル } - 4, 6 - ジフェニル - ベンゾオキサゾール : 3.7 g、カルバゾール : 3.4 g、炭酸セシウム : 12.9 g を仕込み、DMF 溶媒下にて 120 で一晩加熱撹拌した。放冷した後、H₂O を加えて析出した固体を採取して粗製物を得た。粗製物をモノクロロベンゼン / アセトン混合溶媒で晶析精製を行うことによって、2 - { 2, 5 - ジ ([9H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - 4, 6 - ジフェニル - ベンゾオキサゾール (化合物 24) の白色粉体 4.3 g (収率 64%) を得た。

【0105】

【化 22】



(化合物 24)

【0106】

得られた白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

¹H - NMR (CDCl₃) で以下の 31 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 8.81 (1H)、8.25 (4H)、8.02 (1H)、7.94 (1H)、7.69 (2H)、7.63 (1H)、7.56 (2H)、7.55 (2H)、7.48 - 7.29 (17H)。

【実施例 4】

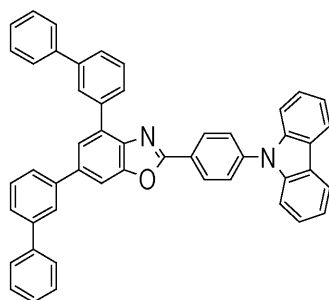
【0107】

< 4, 6 - ビス (ビフェニル - 3 - イル) - 2 - { ([9H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - ベンゾオキサゾール (化合物 45) の合成 >

実施例 1 において、3 - ビフェニルボロン酸に代えて、カルバゾールを用い、同様の条件で反応を行うことによって、4, 6 - ビス (ビフェニル - 3 - イル) - 2 - { ([9H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - ベンゾオキサゾール (化合物 45) の白色粉体 4.2 g (収率 34%) を得た。

【0108】

【化 2 3】



10

(化合物 4 5)

【0 1 0 9】

得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の 32 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 8.59 (2H)、8.36 (1H)、8.19 (2H)、8.15 (1H)、7.97 (1H)、7.92 (1H)、7.94 - 7.32 (23H)。

【実施例 5】

【0 1 1 0】

20

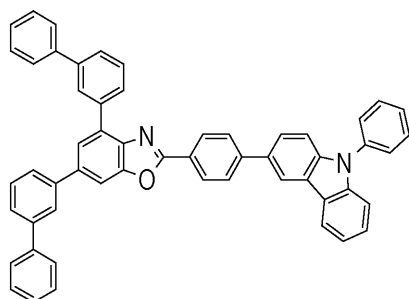
< 4, 6 - ビス (ピフェニル - 3 - イル) - 2 - { 4 - (9 - フェニル - [9H] - カルバゾール - 3 - イル) - フェニル } - ベンゾオキサゾール (化合物 47) の合成 >

実施例 1 において、3 - ビフェニルボロン酸に代えて、3 - (9 - フェニル - [9H] - カルバゾール) - ボロン酸を用い、同様の条件で反応を行うことによって、4, 6 - ビス (ピフェニル - 3 - イル) - 2 - { 4 - (9 - フェニル - [9H] - カルバゾール - 3 - イル) - フェニル } - ベンゾオキサゾール (化合物 47) の淡黄色粉体 3.8 g (収率 27%) を得た。

【0 1 1 1】

【化 2 4】

30



40

(化合物 4 7)

【0 1 1 2】

得られた淡黄色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の 36 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 8.47 (1H)、8.45 (2H)、8.37 (1H)、8.25 (1H)、8.15 (1H)、7.92 (5H)、7.82 - 7.59 (14H)、7.58 - 7.33 (11H)。

【実施例 6】

【0 1 1 3】

< 2, 6 - ジフェニル - 4 - (9, 9' - スピロビ [9H] フルオレン - 2 - イル) - ベ

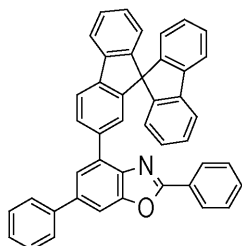
50

ンゾオキサゾール（化合物 57）の合成 >

実施例 1 において 4, 6 - ビス（ビフェニル - 3 - イル） - 2 - （4 - クロロ - フェニル） - ベンゾオキサゾールに代えて、6 - クロロ - 2 - フェニル - 4 - （9, 9' - スピロピ [9H] フルオレン - 2 - イル） - ベンゾオキサゾールを用い、3 - ビフェニルボロン酸に代えて、フェニルボロン酸を用い、同様の条件で反応を行うことによって、2, 6 - ジフェニル - 4 - （9, 9' - スピロピ [9H] フルオレン - 2 - イル） - ベンゾオキサゾール（化合物 57）の白色粉体 4.5 g（収率 41%）を得た。

【0114】

【化25】



10

（化合物 57）

【0115】

得られた白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

¹H - NMR (CDCl₃) で以下の 27 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 8.15 - 7.98 (6H)、7.97 - 7.85 (4H)、7.60 - 7.36 (9H)、7.17 (4H)、6.90 - 6.80 (4H)。

【実施例 7】

【0116】

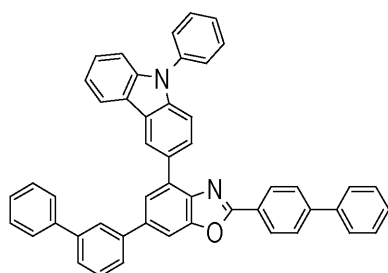
< 6 - （ビフェニル - 3 - イル） - 2 - （ビフェニル - 4 - イル） - 4 - （9 - フェニル - [9H] - カルバゾール - 3 - イル） - ベンゾオキサゾール（化合物 60）の合成 >

実施例 1 において、4, 6 - ビス（ビフェニル - 3 - イル） - 2 - （4 - クロロ - フェニル） - ベンゾオキサゾール代えて、6 - （ビフェニル - 3 - イル） - 2 - （4 - クロロフェニル） - 4 - （9 - フェニル - [9H] - カルバゾール - 3 - イル） - ベンゾオキサゾールを用い、3 - ビフェニルボロン酸に代えて、フェニルボロン酸を用い、同様の条件で反応を行うことによって、6 - （ビフェニル - 3 - イル） - 2 - （ビフェニル - 4 - イル） - 4 - （9 - フェニル - [9H] - カルバゾール - 3 - イル） - ベンゾオキサゾール（化合物 60）の白色粉体 3.0 g（収率 44%）を得た。

30

【0117】

【化26】



40

（化合物 60）

【0118】

得られた白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

¹H - NMR (CDCl₃) で以下の 32 個の水素のシグナルを検出した。

50

(ppm) = 8.90 (1H)、8.45 (2H)、8.30 (1H)、8.26 (1H)、7.94 (1H)、7.91 (1H)、7.85 (2H)、7.80 (3H)、7.74 - 7.32 (20H)。

【実施例 8】

【0119】

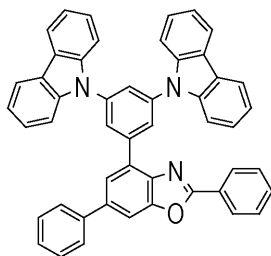
< 4 - { 3 , 5 - ジ ([9 H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - 2 , 6 - ジフェニル - ベンゾオキサゾール (化合物 6 2) の合成 >

実施例 1 において 4 , 6 - ビス (ビフェニル - 3 - イル) - 2 - (4 - クロロ - フェニル) - ベンゾオキサゾールに代えて、6 - クロロ - 4 - { 3 , 5 - ジ ([9 H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - 2 - フェニル - ベンゾオキサゾールを用い、3 - ビフェニルボロン酸に代えて、フェニルボロン酸を用い、同様の条件で反応を行うことによって、4 - { 3 , 5 - ジ ([9 H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - 2 , 6 - ジフェニル - ベンゾオキサゾール (化合物 6 2) の白色粉体 8 . 0 g (収率 6 0 %) を得た。

10

【0120】

【化 2 7】



20

(化合物 6 2)

【0121】

得られた白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

¹H - NMR (CDCl₃) で以下の 31 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 8.52 (2 H)、8.42 (2 H)、8.21 (4 H)、7.91 (1 H)、7.90 (1 H)、7.87 (1 H)、7.85 (4 H)、7.71 (2 H)、7.65 - 7.46 (9 H)、7.45 - 7.34 (5 H)。

30

【実施例 9】

【0122】

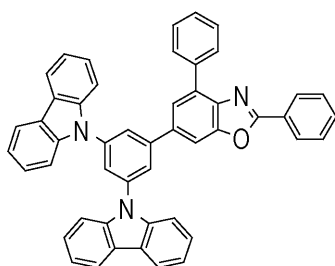
< 6 - { 3 , 5 - ジ ([9 H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - 2 , 4 - ジフェニル - ベンゾオキサゾール (化合物 6 9) の合成 >

実施例 1 において 4 , 6 - ビス (ビフェニル - 3 - イル) - 2 - (4 - クロロ - フェニル) - ベンゾオキサゾールに代えて、6 - クロロ - 2 , 4 - ジフェニル - ベンゾオキサゾールを用い、3 - ビフェニルボロン酸に代えて、3 , 5 - ジ ([9 H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニルボロン酸を用い、同様の条件で反応を行うことによって、6 - { 3 , 5 - ジ ([9 H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - 2 , 4 - ジフェニル - ベンゾオキサゾール (化合物 6 9) の白色粉体 6 . 8 g (収率 6 1 %) を得た。

40

【0123】

【化 2 8】



10

(化合物 6 9)

【 0 1 2 4】

得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の 31 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 8.35 (2H)、8.21 (4H)、8.11 (2H)、8.07 (2H)、7.91 (2H)、7.88 (1H)、7.66 (4H)、7.59 - 7.42 (10H)、7.36 (4H)。

【実施例 1 0】

【 0 1 2 5】

< 2 - フェニル - 6 - (9 - フェニル - [9 H] - カルバゾール - 3 - イル) - 4 - (5 - フェニル - [5 H] - ピリド [4 , 3 , b] インドール - 8 - イル) - ベンゾオキサゾール (化合物 8 2) の合成 >

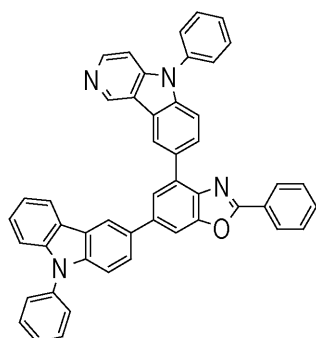
20

実施例 1 において 4 , 6 - ビス (ビフェニル - 3 - イル) - 2 - (4 - クロロ - フェニル) - ベンゾオキサゾールに代えて、6 - クロロ - 2 - フェニル - 4 - (5 - フェニル - [5 H] - ピリド [4 , 3 , b] インドール - 8 - イル) - ベンゾオキサゾールを用い、3 - ビフェニルボロン酸に代えて、9 - フェニル - [9 H] - カルバゾール - 3 - イルボロン酸を用い、同様の条件で反応を行うことによって、2 - フェニル - 6 - (9 - フェニル - [9 H] - カルバゾール - 3 - イル) - 4 - (5 - フェニル - [5 H] - ピリド [4 , 3 , b] インドール - 8 - イル) - ベンゾオキサゾール (化合物 8 2) の黄色粉体 2.9 g (収率 50 %) を得た。

30

【 0 1 2 6】

【化 2 9】



40

(化合物 8 2)

【 0 1 2 7】

得られた黄色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の 30 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 9.56 (1H)、9.04 (1H)、8.59 (1H)、8.53 (1H)、8.48 (1H)、8.45 (1H)、8.36 (1H)、8.26 (2H)、8.05 (1H)、7.93 (2H)、7.88 - 7.43 (16) 7.36 (2H)。

50

【実施例 1 1】

【0 1 2 8】

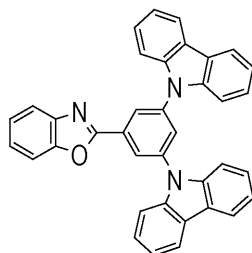
< 2 - { 3 , 5 - ジ ([9 H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - ベンゾオキサゾール (化合物 9 6) の合成 >

実施例 1 において 4 , 6 - ビス (ビフェニル - 3 - イル) - 2 - (4 - クロロ - フェニル) - ベンゾオキサゾールに代えて、2 - (3 , 5 - ジクロロ - フェニル) - ベンゾオキサゾールを用い、3 - ビフェニルボロン酸に代えて、カルバゾールを用い、同様の条件で反応を行うことによって、2 - { 3 , 5 - ジ ([9 H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - ベンゾオキサゾール (化合物 9 6) の白色粉体 1 0 . 6 g (収率 6 7 %) を得た。

10

【0 1 2 9】

【化 3 0】



20

(化合物 9 6)

【0 1 3 0】

得られた白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

^1H - NMR (CDCl_3) で以下の 2 3 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 8 . 6 4 (2 H)、8 . 2 1 (4 H)、8 . 0 3 (1 H)、7 . 8 7 (1 H)、7 . 6 4 (5 H)、7 . 5 1 (4 H)、7 . 4 7 - 7 . 3 2 (6 H)。

【実施例 1 2】

【0 1 3 1】

< 2 - { 3 , 5 - ジ ([9 H] - カルバゾール - 9 - イル) - ビフェニル - 4 ' - イル } - ベンゾオキサゾール (化合物 9 7) の合成 >

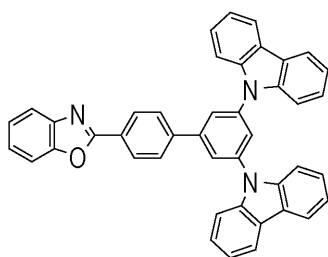
30

反応容器に 2 - (4 - プロモフェニル) - ベンゾオキサゾール : 4 . 0 g、3 , 5 - ジ ([9 H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニルボロン酸 : 7 . 3 g を仕込み、トルエン : 8 0 mL、エタノール : 2 0 mL、続いて、予め炭酸カリウム ; 2 . 4 g を H_2O : 2 0 mL に溶解した水溶液を加えて 3 0 分間超音波を照射しながら窒素ガスを通気した。テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) : 0 . 3 g を加えて加熱還流下に一晚攪拌した。放冷した後、分液操作にて有機層を取り分け、濃縮して粗製物を得た。粗製物をトルエン / アセトン混合溶媒で晶析精製を行うことで、2 - { 3 , 5 - ジ ([9 H] - カルバゾール - 9 - イル) - ビフェニル - 4 ' - イル } - ベンゾオキサゾール (化合物 9 7) の白色粉体 4 . 4 g (収率 5 0 %) を得た。

40

【0 1 3 2】

【化 3 1】



10

(化合物 9 7)

【0 1 3 3】

得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の 27 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 8.42 (2H)、8.21 (4H)、8.04 (2H)、7.91 (3H)、7.82 (1H)、7.64 (5H)、7.51 (4H)、7.45 - 7.32 (6H)。

【実施例 1 3】

【0 1 3 4】

< 2 - { 3, 5 - ジ ([9H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - 6 - (ピフェニル - 4 - イル) - 4 - フェニル - ベンゾオキサゾール (化合物 9 8) の合成 >

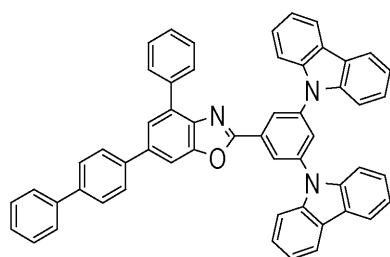
20

実施例 1 において 4, 6 - ビス (ピフェニル - 3 - イル) - 2 - (4 - クロロ - フェニル) - ベンゾオキサゾールに代えて、2 - (3, 5 - ジクロロ - フェニル) - 6 - (ピフェニル - 4 - イル) - 4 - フェニル - ベンゾオキサゾールを用い、3 - ピフェニルボロン酸に代えて、カルバゾールを用い、同様の条件で反応を行うことによって、2 - { 3, 5 - ジ ([9H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - 6 - (ピフェニル - 4 - イル) - 4 - フェニル - ベンゾオキサゾール (化合物 9 8) の白色粉体 7.9 g (収率 57%) を得た。

【0 1 3 5】

【化 3 2】

30



(化合物 9 8)

40

【0 1 3 6】

得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の 35 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 8.68 (2H)、8.22 (4H)、8.11 (2H)、8.01 (1H)、7.87 (2H)、7.79 (4H)、7.69 (2H)、7.64 (4H)、7.57 - 7.47 (8H)、7.42 (2H)、7.38 (4H)。

【実施例 1 4】

【0 1 3 7】

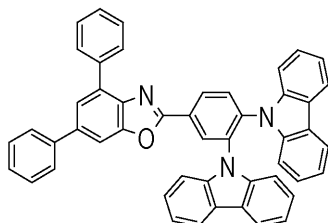
< 2 - { 3, 4 - ジ ([9H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - 4, 6 - ジフェニル - ベンゾオキサゾール (化合物 9 9) の合成 >

50

実施例 3 において 2 - { 2 , 5 - ジフルオロ - フェニル } - 4 , 6 - ジフェニル - ベンゾオキサゾールに代えて、2 - { 3 , 4 - ジフルオロ - フェニル } - 4 , 6 - ジフェニル - ベンゾオキサゾールを用い、同様の条件で反応を行うことによって、2 - { 3 , 4 - ジ ([9 H] - カルバゾール - 9 - イル) - フェニル } - 4 , 6 - ジフェニル - ベンゾオキサゾール (化合物 9 9) の白色粉体 3 . 1 g (収率 6 0 %) を得た。

【 0 1 3 8 】

【 化 3 3 】



10

(化合物 9 9)

【 0 1 3 9 】

得られた白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の 3 1 個の水素のシグナルを検出した。

20

(ppm) = 8 . 7 9 (1 H)、8 . 6 7 (1 H)、8 . 1 4 (2 H)、8 . 0 4 (1 H)、7 . 8 9 - 7 . 7 9 (6 H)、7 . 7 5 (2 H)、7 . 5 6 (4 H)、7 . 4 5 (2 H)、7 . 2 4 (4 H)、7 . 1 5 - 7 . 0 6 (8 H)。

【 実施例 1 5 】

【 0 1 4 0 】

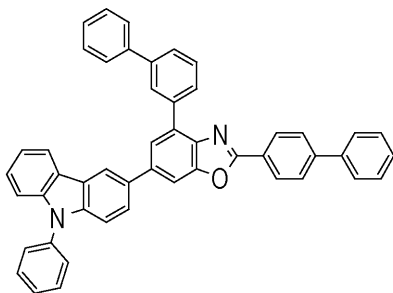
< 4 - (ビフェニル - 3 - イル) - 2 - (ビフェニル - 4 - イル) - 6 - (9 - フェニル - [9 H] - カルバゾール - 3 - イル) - ベンゾオキサゾール (化合物 1 0 0) の合成 >

実施例 1 において 4 , 6 - ビス (ビフェニル - 3 - イル) - 2 - (4 - クロロ - フェニル) - ベンゾオキサゾールに代えて、4 - (ビフェニル - 3 - イル) - 2 - (4 - クロロフェニル) - 6 - (9 - フェニル - [9 H] - カルバゾール - 3 - イル) - ベンゾオキサゾールを用い、3 - ビフェニルボロン酸に代えて、フェニルボロン酸を用い、同様の条件で反応を行うことによって、4 - (ビフェニル - 3 - イル) - 2 - (ビフェニル - 4 - イル) - 6 - (9 - フェニル - [9 H] - カルバゾール - 3 - イル) - ベンゾオキサゾール (化合物 1 0 0) の白色粉体 2 . 1 g (収率 3 1 %) を得た。

30

【 0 1 4 1 】

【 化 3 4 】



40

(化合物 1 0 0)

【 0 1 4 2 】

得られた白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の 3 2 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 8 . 4 7 (1 H)、8 . 5 0 (2 H)、8 . 3 6 (1 H)、8 . 2 5 (

50

1 H)、8.16 (1 H)、7.92 (2 H)、7.85 (2 H)、7.77 (5 H)、7.72 - 7.59 (6 H)、7.57 - 7.33 (11 H)。

【実施例16】

【0143】

一般式(1)で表されるベンゾアゾール化合物について、高感度示差走査熱量計(ブルカー・エイックスエス製、DSC3100SA)によって融点とガラス転移点を測定した。

	融点	ガラス転移点	
実施例1の化合物	観測されず	82	
実施例2の化合物	273	144	10
実施例3の化合物	256	136	
実施例4の化合物	観測されず	107	
実施例5の化合物	220	112	
実施例6の化合物	242	121	
実施例7の化合物	236	113	
実施例8の化合物	313	144	
実施例9の化合物	277	145	
実施例10の化合物	観測されず	180	
実施例11の化合物	261	117	
実施例12の化合物	243	135	20
実施例13の化合物	315	162	
実施例14の化合物	270	144	
実施例15の化合物	観測されず	111	

【0144】

一般式(1)で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物は100以上のガラス転移点を有しており、薄膜状態が安定であることを示すものである。

【実施例17】

【0145】

一般式(1)で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物を用いて、ITO基板の上に膜厚100nmの蒸着膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置(住友重機械工業株式会社製、PYS-202)によって仕事関数を測定した。

	仕事関数	
実施例1の化合物	6.34 eV	
実施例2の化合物	6.28 eV	
実施例3の化合物	6.12 eV	
実施例4の化合物	6.20 eV	
実施例5の化合物	6.00 eV	
実施例6の化合物	6.46 eV	
実施例7の化合物	5.98 eV	
実施例8の化合物	6.18 eV	40
実施例9の化合物	6.21 eV	
実施例10の化合物	5.94 eV	
実施例11の化合物	6.24 eV	
実施例12の化合物	6.24 eV	
実施例13の化合物	6.32 eV	
実施例14の化合物	6.18 eV	
実施例15の化合物	6.02 eV	

【0146】

一般式(1)で表されるベンゾアゾール環構造を有する化合物はNPD、TPDなどの一般的な正孔輸送材料がもつ仕事関数5.5eVより大きい値を有しており、大きな正孔

阻止能力を有している。

【実施例 18】

【0147】

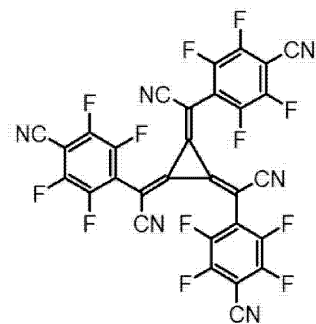
有機EL素子は、図26に示すように、ガラス基板1上に透明陽極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、正孔阻止層6、電子輸送層7、電子注入層8、陰極(アルミニウム電極)9の順に蒸着して作製した。

【0148】

具体的には、膜厚150nmのITOを成膜したガラス基板1をイソプロピルアルコール中にて超音波洗浄を20分間行った後、200℃に加熱したホットプレート上にて10分間乾燥を行った。その後、UVオゾン処理を15分間行った後、このITO付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け、0.001Pa以下まで減圧した。続いて、透明陽極2を覆うように正孔注入層3として、下記構造式の電子アクセプター(Acceptor-1)と下記構造式の化合物(HTM-1-1)を、蒸着速度比がAcceptor-1:化合物(HTM-1-1)=3:97となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚10nmとなるように形成した。この正孔注入層3の上に、正孔輸送層4として下記構造式の化合物(HTM-1-1)を膜厚60nmとなるように形成した。この正孔輸送層4の上に、発光層5として下記構造式の化合物EMD-1と下記構造式の化合物EMH-1を、蒸着速度比がEMD-1:EMH-1=5:95となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚20nmとなるように形成した。この発光層5の上に、正孔阻止層6として実施例2の化合物(化合物22)を膜厚5nmになるように形成した。この正孔阻止層6の上に電子輸送層7として下記構造式の化合物(ETM-2-87)と下記構造式の化合物(ETM-3)を、蒸着速度比が化合物(ETM-2-87):ETM-3=50:50となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚25nmとなるように形成した。この電子輸送層7の上に、電子注入層8としてフッ化リチウムを膜厚1nmとなるように形成した。最後に、アルミニウムを100nm蒸着して陰極9を形成した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

【0149】

【化35】



(Acceptor-1)

【0150】

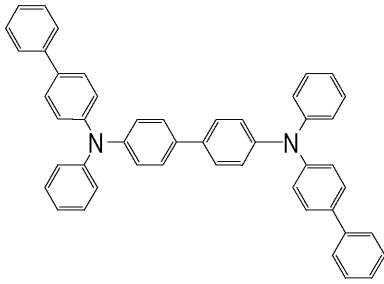
10

20

30

40

【化 3 6】

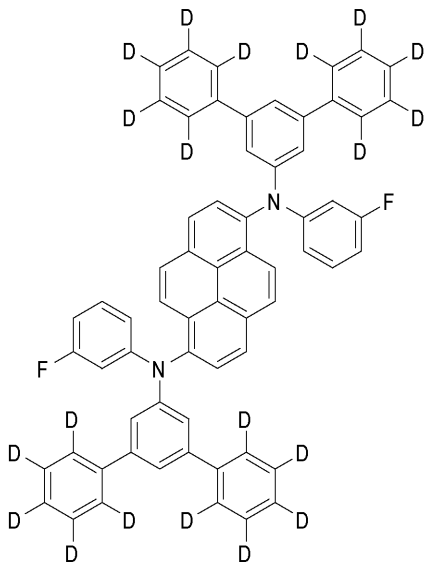


10

(H T M - 1 - 1)

【 0 1 5 1 】

【化 3 7】



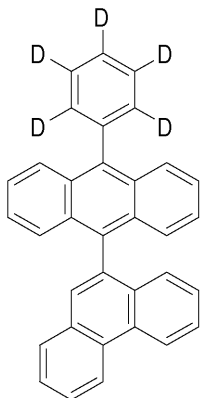
20

30

(E M D - 1)

【 0 1 5 2 】

【化 3 8】

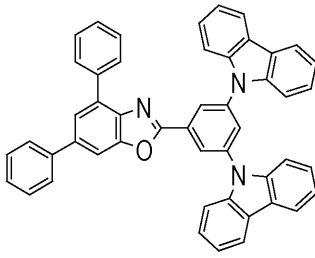


40

(E M H - 1)

【 0 1 5 3 】

【化 3 9】

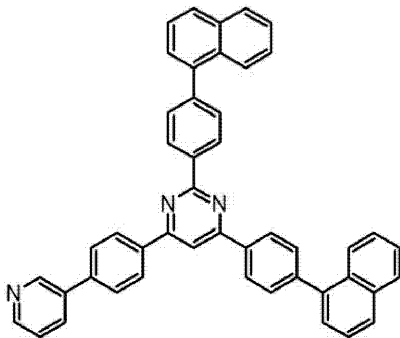


10

(化合物 2 2)

【0 1 5 4】

【化 4 0】



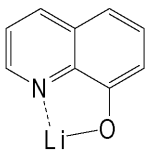
20

(ETM - 2 - 8 7)

【0 1 5 5】

【化 4 1】

30



(ETM - 3)

【実施例 1 9】

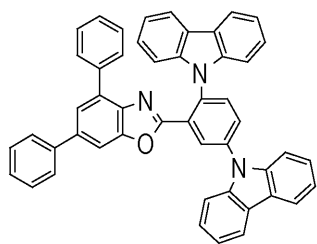
【0 1 5 6】

実施例 1 8 において、正孔阻止層 6 の材料として本発明実施例 2 の化合物 (化合物 2 2) に代えて本発明実施例 3 の化合物 (化合物 2 4) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

40

【0 1 5 7】

【化 4 2】



10

(化合物 2 4)

【実施例 2 0】

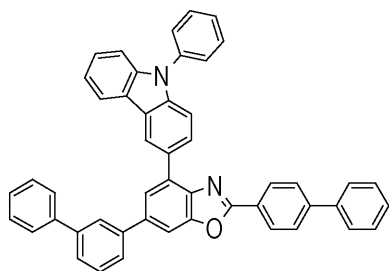
【0 1 5 8】

実施例 1 8 において、正孔阻止層 6 の材料として本発明実施例 2 の化合物 (化合物 2 2) に代えて本発明実施例 7 の化合物 (化合物 6 0) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

【0 1 5 9】

【化 4 3】

20



30

(化合物 6 0)

【実施例 2 1】

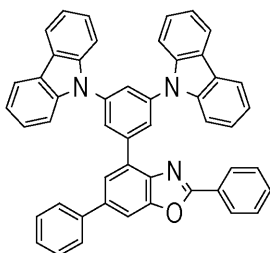
【0 1 6 0】

実施例 1 8 において、正孔阻止層 6 の材料として本発明実施例 2 の化合物 (化合物 2 2) に代えて本発明実施例 8 の化合物 (化合物 6 2) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

【0 1 6 1】

【化 4 4】

40



(化合物 6 2)

【実施例 2 2】

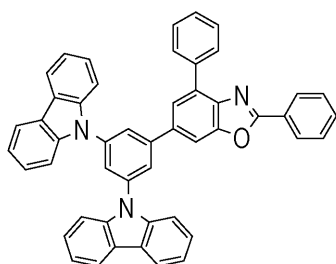
50

【 0 1 6 2 】

実施例 18 において、正孔阻止層 6 の材料として本発明実施例 2 の化合物（化合物 2 2）に代えて本発明実施例 9 の化合物（化合物 6 9）を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

【 0 1 6 3 】

【化 4 5】



10

(化合物 6 9)

【実施例 2 3】

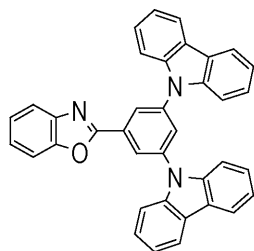
【 0 1 6 4 】

実施例 18 において、正孔阻止層 6 の材料として本発明実施例 2 の化合物（化合物 2 2）に代えて本発明実施例 11 の化合物（化合物 9 6）を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

20

【 0 1 6 5 】

【化 4 6】



30

(化合物 9 6)

【実施例 2 4】

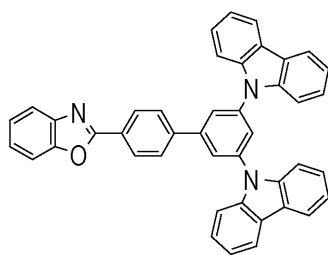
【 0 1 6 6 】

実施例 18 において、正孔阻止層 6 の材料として本発明実施例 2 の化合物（化合物 2 2）に代えて本発明実施例 12 の化合物（化合物 9 7）を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

40

【 0 1 6 7 】

【化 4 7】



10

(化合物 9 7)

【実施例 2 5】

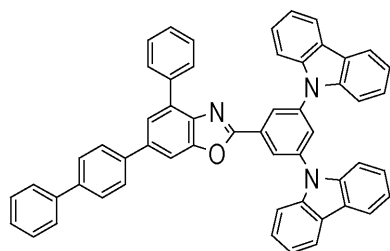
【0 1 6 8】

実施例 1 8 において、正孔阻止層 6 の材料として本発明実施例 2 の化合物 (化合物 2 2) に代えて本発明実施例 1 3 の化合物 (化合物 9 8) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

【0 1 6 9】

【化 4 8】

20



(化合物 9 8)

30

【実施例 2 6】

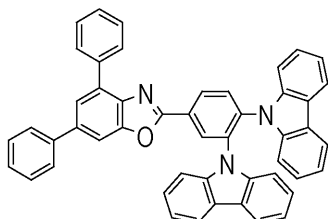
【0 1 7 0】

実施例 1 8 において、正孔阻止層 6 の材料として本発明実施例 2 の化合物 (化合物 2 2) に代えて本発明実施例 1 4 の化合物 (化合物 9 9) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

【0 1 7 1】

【化 4 9】

40



(化合物 9 9)

【0 1 7 2】

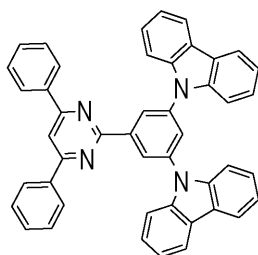
50

[比較例 1]

比較のために、実施例 18 において、正孔阻止層 6 の材料として本発明実施例 2 の化合物（化合物 22）に代えて、下記構造式の化合物 E T M - 4 を用いた以外は、同様の条件で有機 E L 素子を作製した。作製した有機 E L 素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機 E L 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

【 0 1 7 3 】

【 化 5 0 】



10

(E T M - 4)

【 0 1 7 4 】

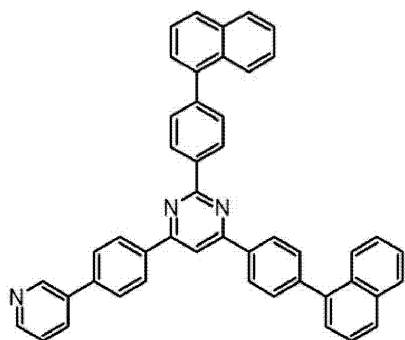
[比較例 2]

比較のために、実施例 18 において、正孔阻止層 6 の材料として本発明実施例 2 の化合物（化合物 22）に代えて、前記化合物（E T M - 2 - 87）を用いた以外は、同様の条件で有機 E L 素子を作製した。作製した有機 E L 素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機 E L 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

20

【 0 1 7 5 】

【 化 5 1 】



30

(E T M - 2 - 8 7)

【 0 1 7 6 】

実施例 18 ~ 26 および比較例 1、2 で作製した有機 E L 素子を用いて、素子寿命を測定した結果を表 1 にまとめて示した。素子寿命は、発光開始時の発光輝度（初期輝度）を 2000 cd/m^2 として定電流駆動を行った時、発光輝度が 1900 cd/m^2 （初期輝度を 100% とした時の 95% に相当：95% 減衰）に減衰するまでの時間として測定した。

40

【 0 1 7 7 】

【表 1】

	正孔阻止層	電圧[V] (@10mA/cm ²)	輝度[cd/m ²] (@10mA/cm ²)	発光効率[cd/A] (@10mA/cm ²)	電力効率[lm/W] (@10mA/cm ²)	素子寿命 95%減衰
実施例18	化合物22	3.48	1008	10.08	9.11	235時間
実施例19	化合物24	3.52	1004	10.04	8.97	212時間
実施例20	化合物60	3.49	1009	10.09	9.10	151時間
実施例21	化合物62	3.50	980	9.80	8.81	204時間
実施例22	化合物69	3.52	985	9.85	8.80	272時間
実施例23	化合物96	3.51	999	9.99	8.95	217時間
実施例24	化合物97	3.47	1010	10.10	9.16	195時間
実施例25	化合物98	3.52	985	9.85	8.81	256時間
実施例26	化合物99	3.52	1007	10.07	8.99	227時間
比較例1	ETM-4	3.53	966	9.66	8.60	117時間
比較例2	ETM-2-87	3.66	900	9.00	7.74	137時間

10

20

【0178】

表 1 に示す様に、電流密度 10 mA / cm² の電流を流したときの駆動電圧は、比較例 1、2 の有機 EL 素子の 3.53 ~ 3.66 V に対し、実施例 18 ~ 26 の有機 EL 素子では 3.47 ~ 3.52 V と低電圧化した。また、発光効率においては、比較例 1、2 の有機 EL 素子の 9.00 ~ 9.66 cd / A に対し、実施例 18 ~ 26 の有機 EL 素子では 9.80 ~ 10.10 cd / A と向上し、電力効率においても、比較例 1、2 の有機 EL 素子の 7.74 ~ 8.60 lm / W に対し、実施例 18 ~ 26 の有機 EL 素子では 8.80 ~ 9.16 lm / W と大きく向上した。特に、素子寿命 (95% 減衰) においては、比較例 1、2 の有機 EL 素子における 117 ~ 137 時間に対し、実施例 18 ~ 26 の有機 EL 素子では 151 ~ 272 時間と、大きく長寿命化している。

30

【0179】

このように本発明の有機 EL 素子は、特定のベンゾアゾール系化合物を正孔阻止層の材料として選択することによって、正孔阻止能力、正孔耐性能力、励起子閉じ込め能力が向上するため、従来の有機 EL 素子と比較して、発光効率および電力効率に優れており、長寿命の有機 EL 素子を実現できることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0180】

本発明の、特定のベンゾアゾール環構造を有する化合物は、電子の注入特性が良く、正孔阻止能力に優れており、薄膜状態が安定であるため、有機 EL 素子用の化合物として優れている。該化合物を用いて有機 EL 素子を作製することにより、高い効率を得ることができると共に、駆動電圧を低下させることができ、耐久性を改善させることができる。例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開が可能となった。

40

【符号の説明】

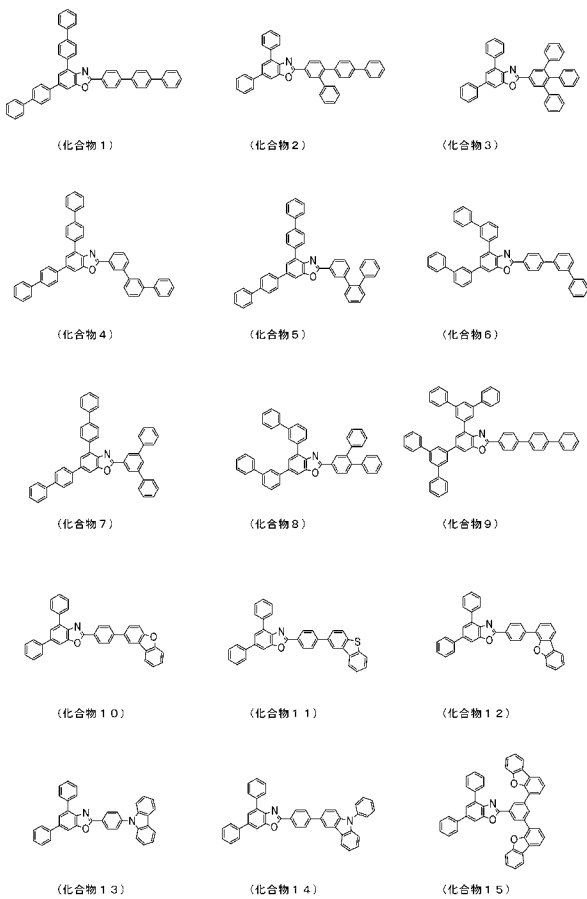
【0181】

- 1 ガラス基板
- 2 透明陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層

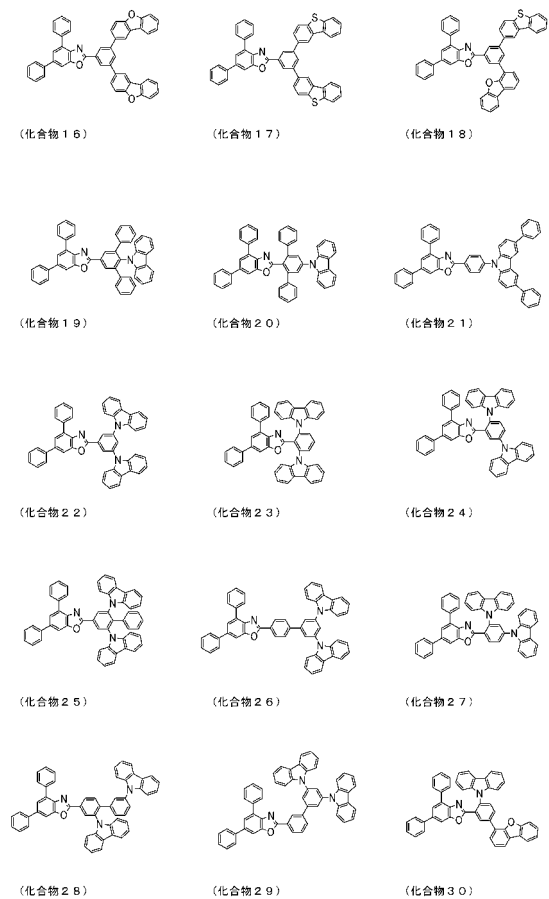
50

- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 電子注入層
- 9 陰極

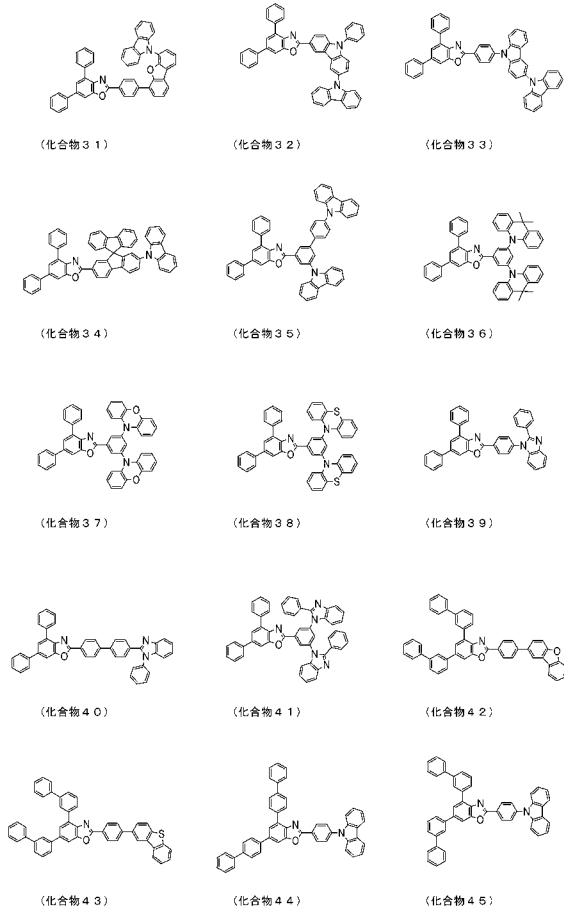
【 図 1 】



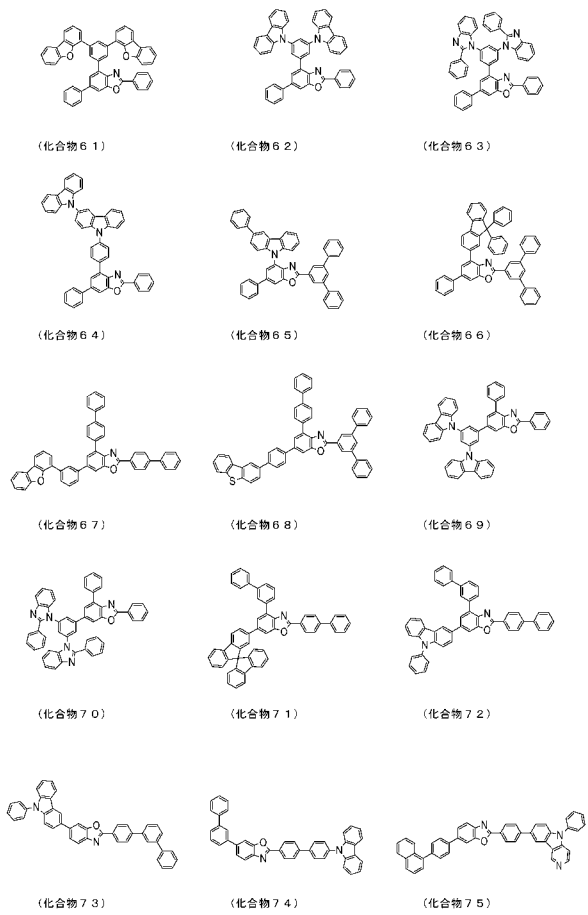
【 図 2 】



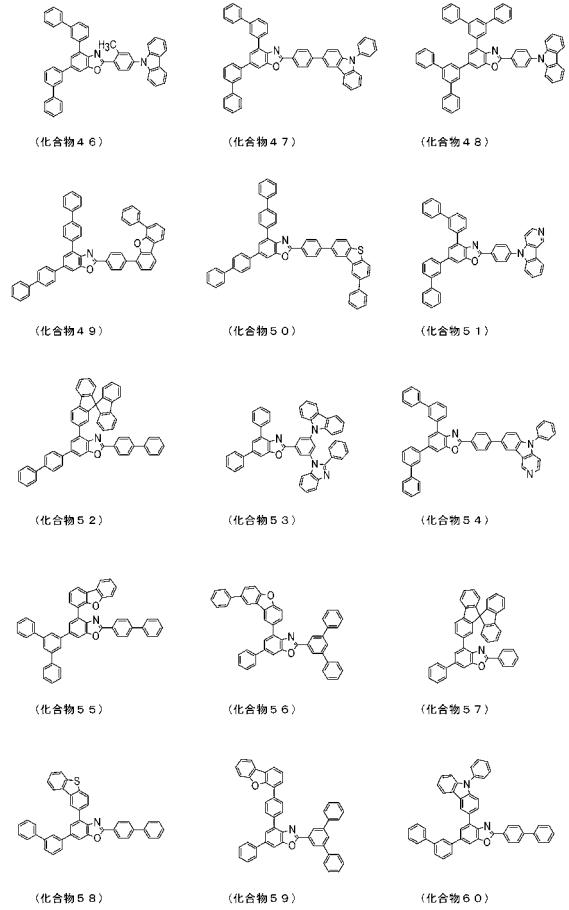
【 図 3 】



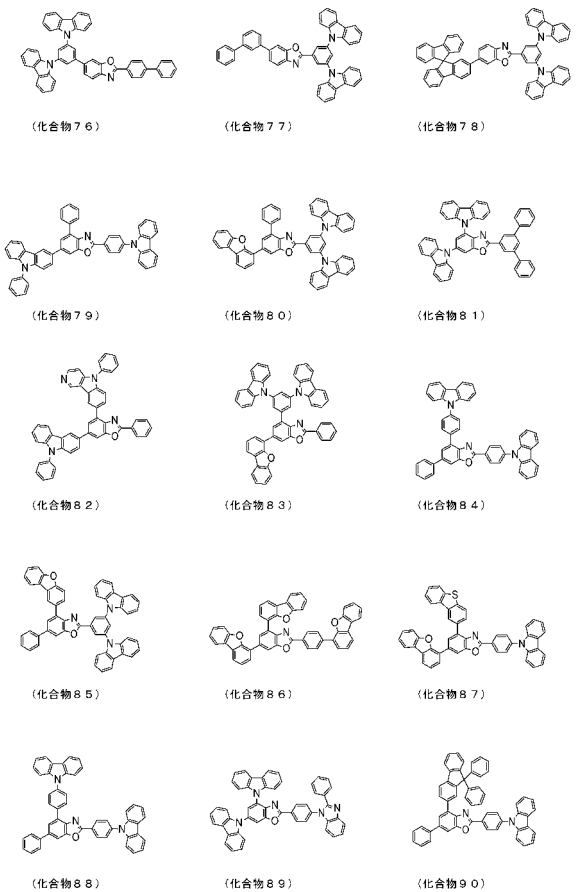
【 図 5 】



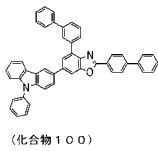
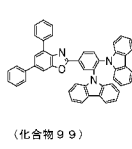
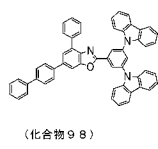
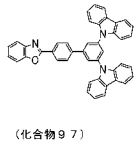
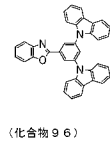
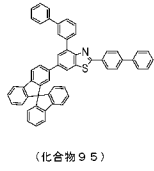
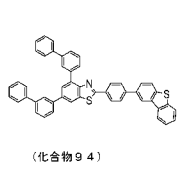
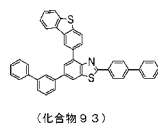
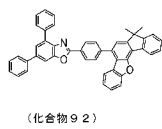
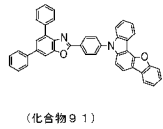
【 図 4 】



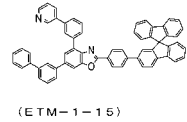
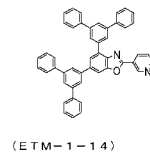
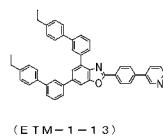
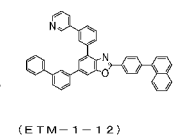
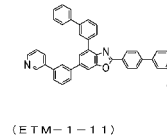
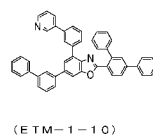
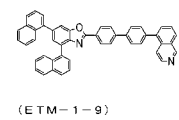
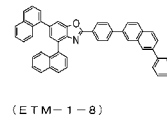
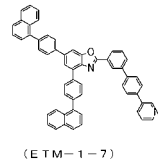
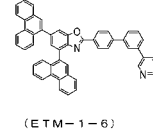
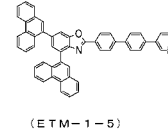
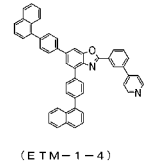
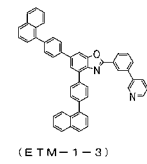
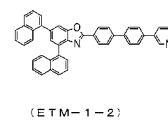
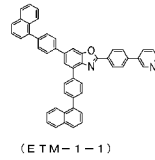
【 図 6 】



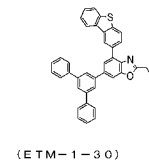
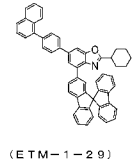
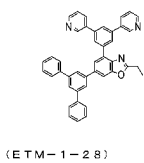
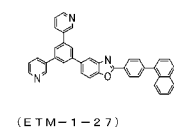
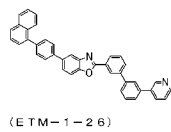
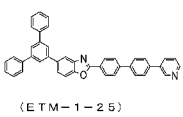
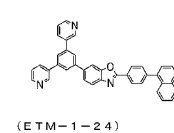
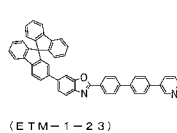
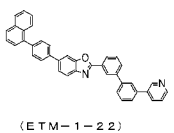
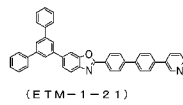
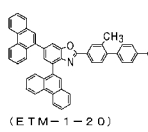
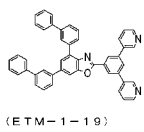
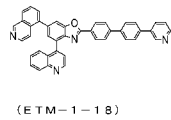
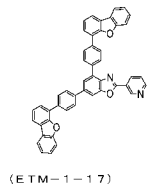
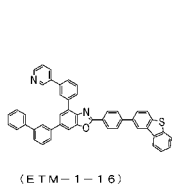
【 図 7 】



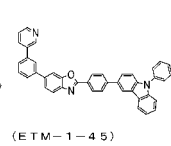
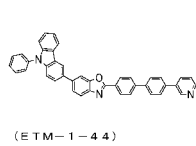
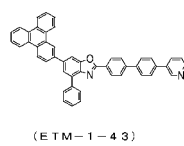
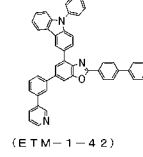
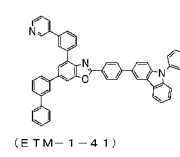
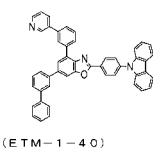
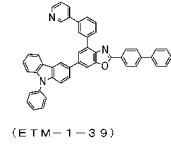
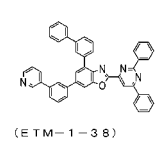
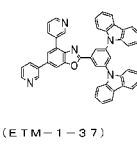
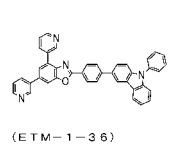
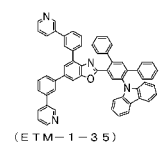
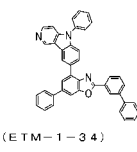
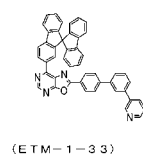
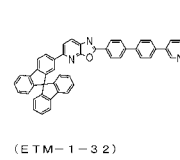
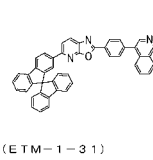
【 図 8 】



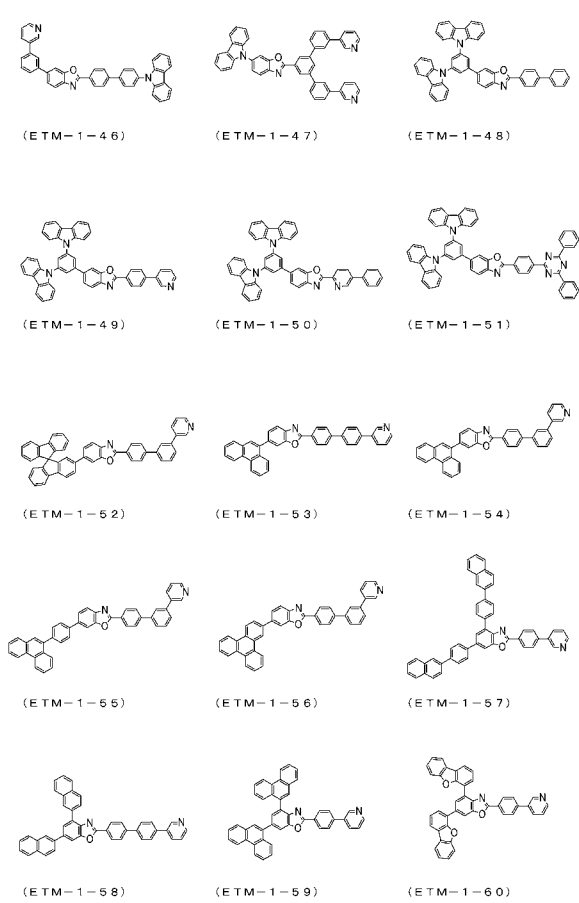
【 図 9 】



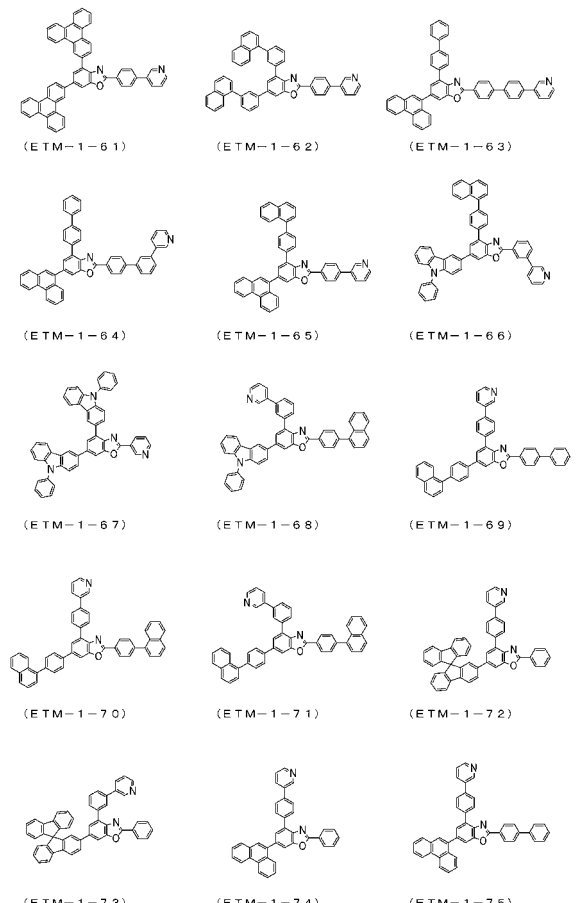
【 図 10 】



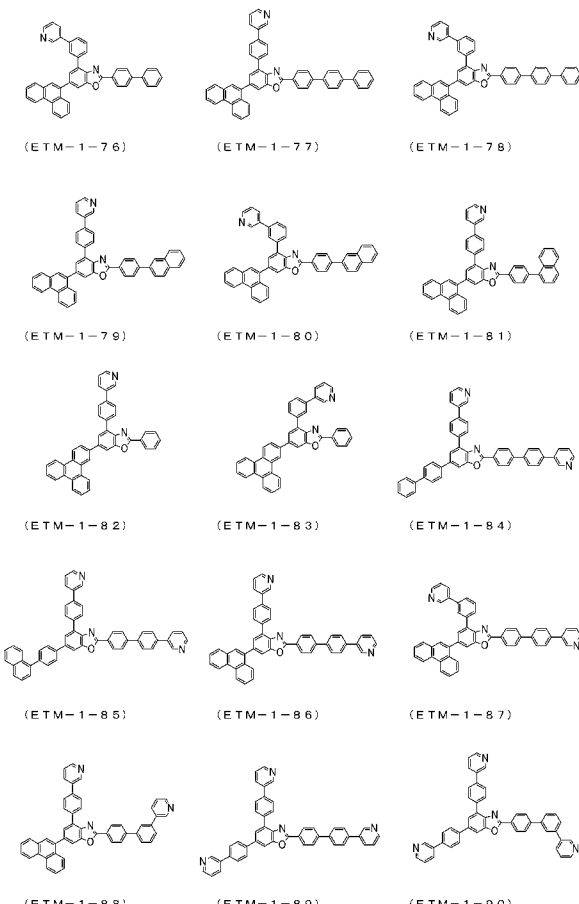
【 1 1 】



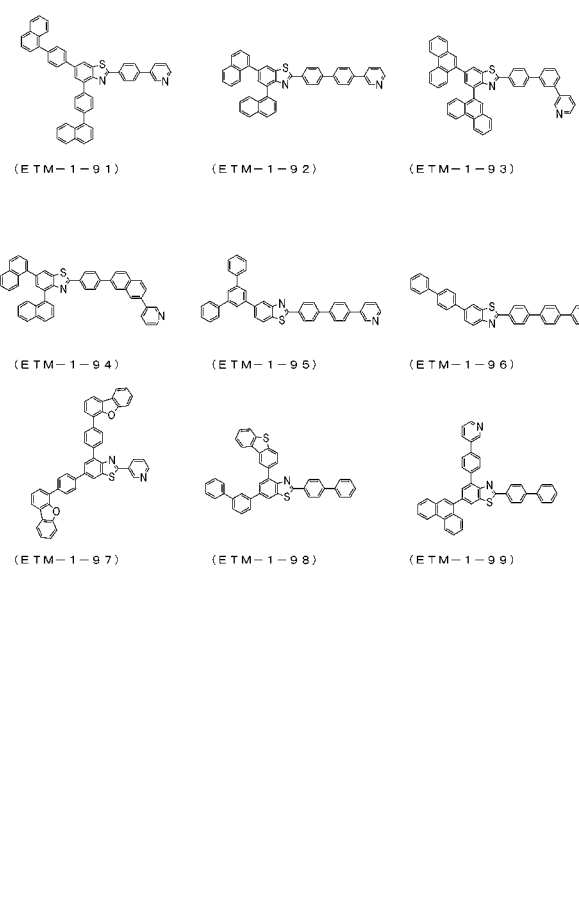
【 1 2 】



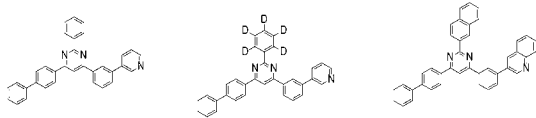
【 1 3 】



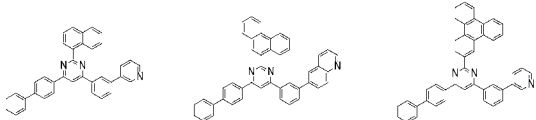
【 1 4 】



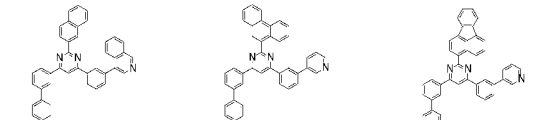
【 15 】



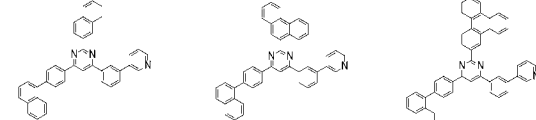
(ETM-2-1) (ETM-2-2) (ETM-2-3)



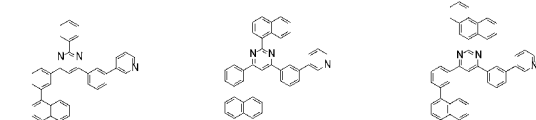
(ETM-2-4) (ETM-2-5) (ETM-2-6)



(ETM-2-7) (ETM-2-8) (ETM-2-9)

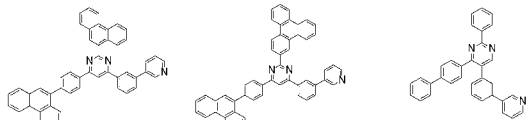


(ETM-2-10) (ETM-2-11) (ETM-2-12)

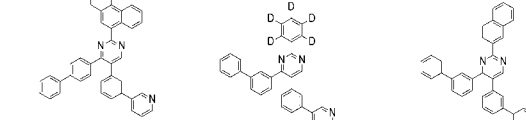


(ETM-2-13) (ETM-2-14) (ETM-2-15)

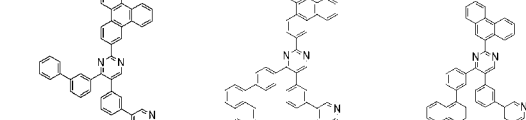
【 17 】



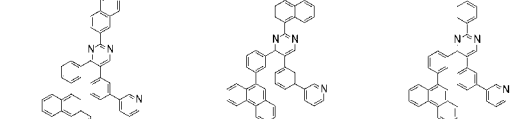
(ETM-2-31) (ETM-2-32) (ETM-2-33)



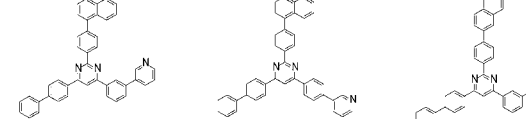
(ETM-2-34) (ETM-2-35) (ETM-2-36)



(ETM-2-37) (ETM-2-38) (ETM-2-39)

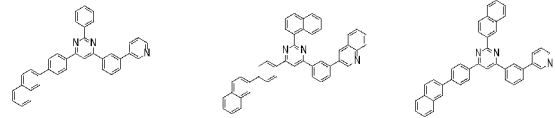


(ETM-2-40) (ETM-2-41) (ETM-2-42)

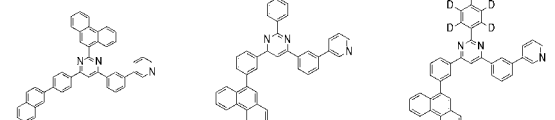


(ETM-2-43) (ETM-2-44) (ETM-2-45)

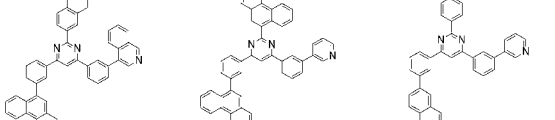
【 16 】



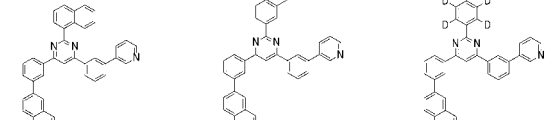
(ETM-2-16) (ETM-2-17) (ETM-2-18)



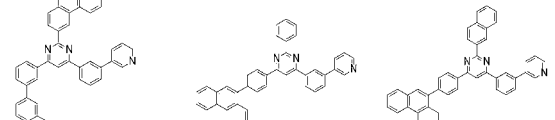
(ETM-2-19) (ETM-2-20) (ETM-2-21)



(ETM-2-22) (ETM-2-23) (ETM-2-24)

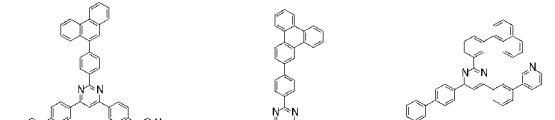


(ETM-2-25) (ETM-2-26) (ETM-2-27)

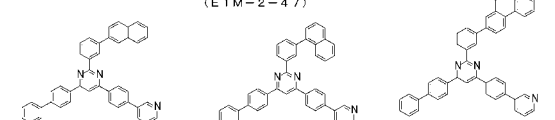


(ETM-2-28) (ETM-2-29) (ETM-2-30)

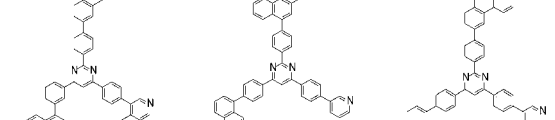
【 18 】



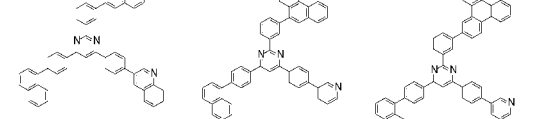
(ETM-2-46) (ETM-2-47) (ETM-2-48)



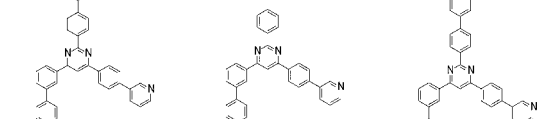
(ETM-2-49) (ETM-2-50) (ETM-2-51)



(ETM-2-52) (ETM-2-53) (ETM-2-54)

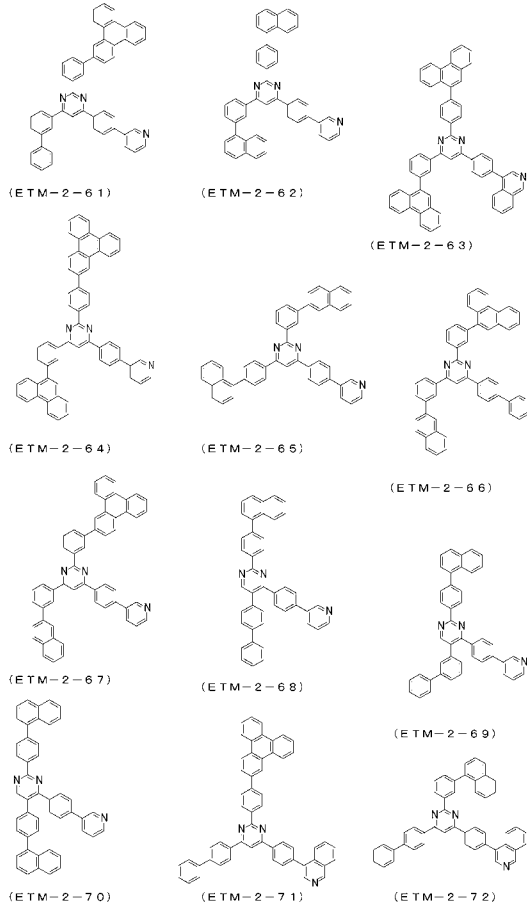


(ETM-2-55) (ETM-2-56) (ETM-2-57)

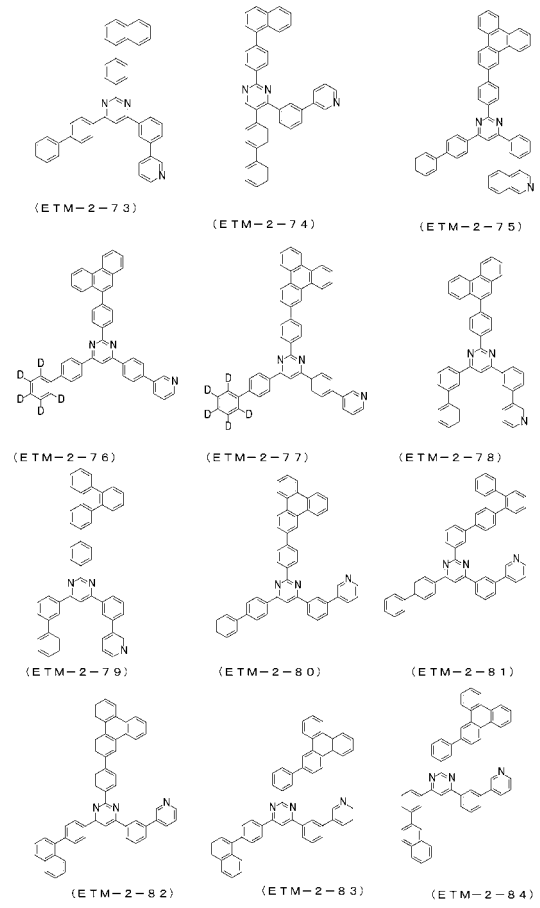


(ETM-2-58) (ETM-2-59) (ETM-2-60)

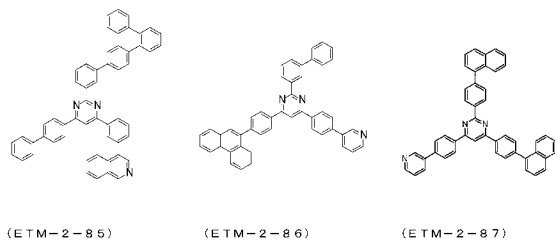
【 図 19 】



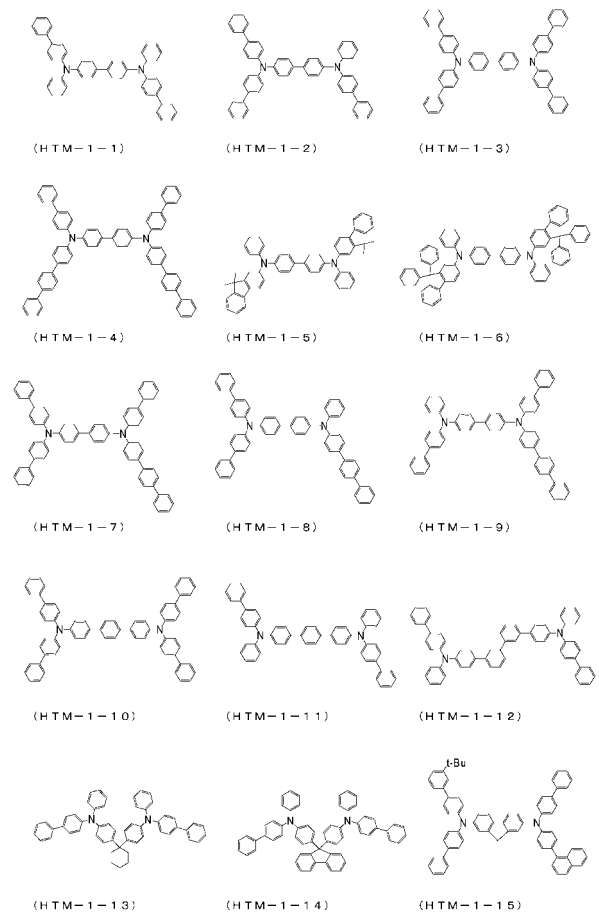
【 図 20 】



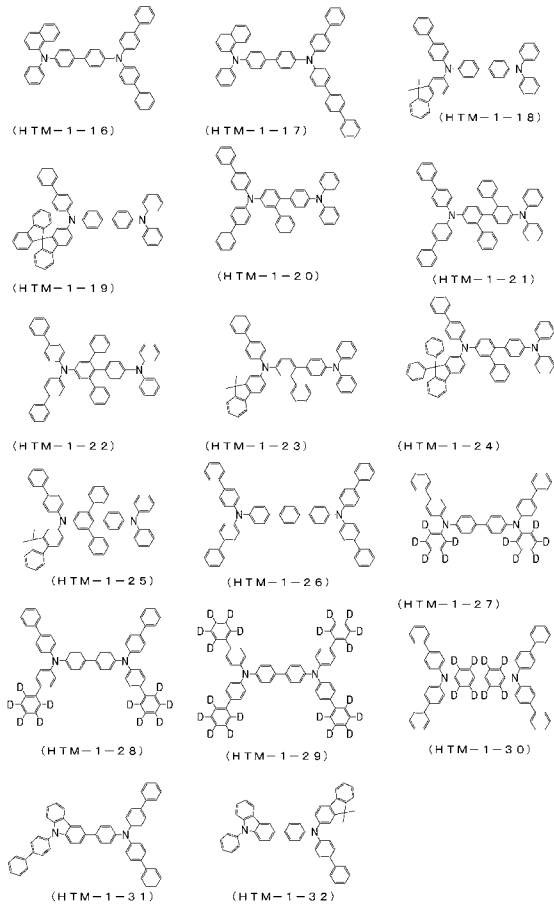
【 図 21 】



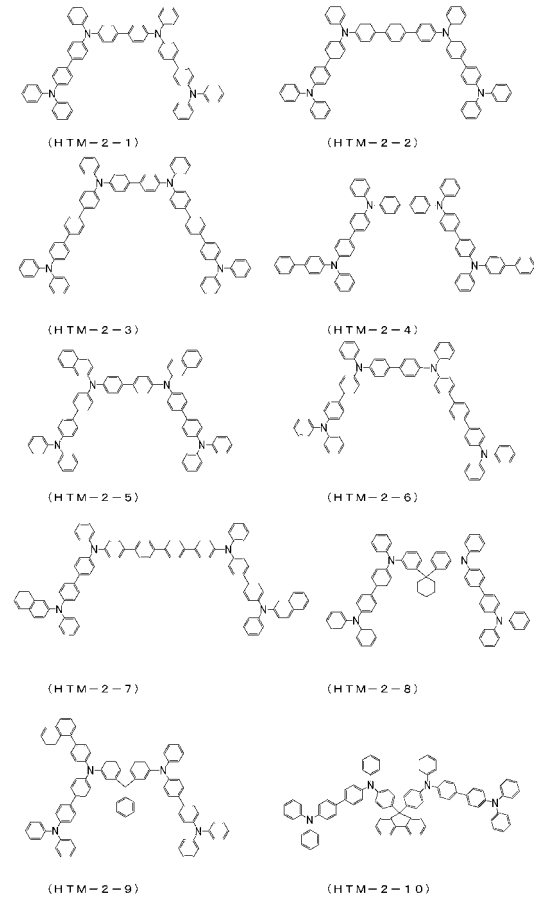
【 図 22 】



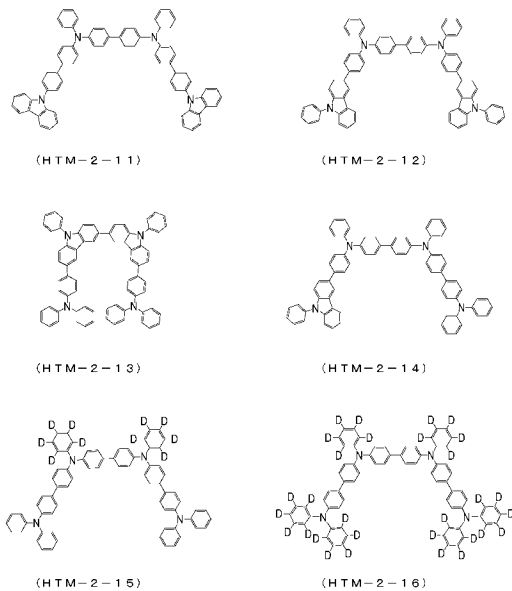
【 図 2 3 】



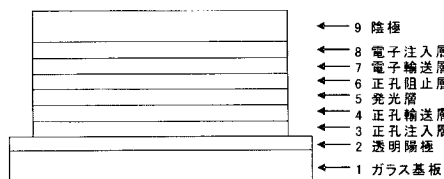
【 図 2 4 】



【 図 2 5 】



【 図 2 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/027928
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07D263/56(2006.01)i, C07D413/04(2006.01)i, C07D413/14(2006.01)i, C07D471/04(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H01L51/50, C07D263/56, C07D413/04, C07D413/14, C07D471/04, C09K11/06 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2016/153283 A1 (MBK CO., LTD.) 29 September 2016, paragraphs [0066], [0114]-[0115], [0127]-[0130], [0579], fig. 2 & KR 10-2016-0114526 A	1-6 7-8
X Y	JP 2010-147115 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 01 July 2010, paragraphs [0055], [0123]-[0126], [0128] (Family: none)	1-6 7-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 October 2018 (05.10.2018)		Date of mailing of the international search report 23 October 2018 (23.10.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027928

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/126270 A1 (DOW ADVANCED DISPLAY MATERIALS, LTD.) 04 November 2010, paragraphs [0013]-[0057], [0133] & KR 10-2010-0118690 A & TW 201100522 A	7
Y	WO 2015/190400 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 17 December 2015, paragraphs [0060]-[0325], [0340], [0393]-[0394] & US 2017/0186967 A1 (paragraphs [0185]-[0186], [0244], [0612]-[0613]) & EP 3156402 A1 & KR 10-2017-0016936 A & CN 106573911 A & TW 201602097 A	7
Y	WO 2016/111269 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 14 July 2016, paragraphs [0031]-[0072], [0080]-[0097], [0168]-[0174] & US 2017/0358754 A1 (paragraphs [0107]-[0182], [0193]-[0227], [0449]-[0458]) & EP 3244463 A1 & KR 10-2017-0098944 A & CN 107408635 A & TW 201629008 A	7-8
A	JP 2010-083862 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 15 April 2010, entire text, all drawings & US 2010/0060154 A1 (entire text, all drawings) & US 2012/0104376 A1 & KR 10-2010-0029040 A & TW 201016689 A	1-8
A	JP 2011-207794 A (CANON INC.) 20 October 2011, entire text, all drawings & US 2013/0001536 A1 (entire text, all drawings) & WO 2011/122383 A1	1-8

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 2 7 9 2 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07D263/56(2006.01)i, C07D413/04(2006.01)i, C07D413/14(2006.01)i, C07D471/04(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50, C07D263/56, C07D413/04, C07D413/14, C07D471/04, C09K11/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2016/153283 A1 (MBK CO., LTD.) 2016.09.29, 段落[66], [114] - [115], [127] - [130], [579], 図 2 & KR 10-2016-0114526 A	1-6
Y		7-8
X	JP 2010-147115 A (東洋インキ製造株式会社) 2010.07.01, 段落 [0055], [0123] - [0126], [0128] (ファミリーなし)	1-6
Y		7-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 05.10.2018	国際調査報告の発送日 23.10.2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大竹 秀紀 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 4074

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 2 7 9 2 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2010/126270 A1 (DOW ADVANCED DISPLAY MATERIALS, LTD.) 2010. 11. 04, 段落[13]—[57], [133] & KR 10-2010-0118690 A & TW 201100522 A	7
Y	WO 2015/190400 A1 (保土谷化学工業株式会社) 2015. 12. 17, 段落 [0060]—[0325], [0340], [0393]—[0394] & US 2017/0186967 A1 (段 落[0185]—[0186], [0244], [0612]—[0613]) & EP 3156402 A1 & KR 10-2017-0016936 A & CN 106573911 A & TW 201602097 A	7
Y	WO 2016/111269 A1 (保土谷化学工業株式会社) 2016. 07. 14, 段落 [0031]—[0072], [0080]—[0097], [0168]—[0174] & US 2017/0358754 A1 (段落[0107]—[0182], [0193]—[0227], [0449]—[0458]) & EP 3244463 A1 & KR 10-2017-0098944 A & CN 107408635 A & TW 201629008 A	7—8
A	JP 2010-083862 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2010. 04. 15, 全文全図 & US 2010/0060154 A1 (全文全図) & US 2012/0104376 A1 & KR 10-2010-0029040 A & TW 201016689 A	1—8
A	JP 2011-207794 A (キャノン株式会社) 2011. 10. 20, 全文全図 & US 2013/0001536 A1 (全文全図) & WO 2011/122383 A1	1—8

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 7 D 401/10	(2006.01)	C 0 7 D	413/10	4 C 2 0 4
C 0 7 D 417/14	(2006.01)	C 0 7 D	413/04	
C 0 7 D 471/04	(2006.01)	C 0 7 D	401/10	
C 0 7 D 417/04	(2006.01)	C 0 7 D	417/14	
C 0 7 D 277/66	(2006.01)	C 0 7 D	471/04	1 0 3 S
C 0 7 D 498/04	(2006.01)	C 0 7 D	417/04	
C 0 7 D 209/86	(2006.01)	C 0 7 D	277/66	
		C 0 7 D	498/04	1 0 5
		C 0 7 D	209/86	

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

(74)代理人 100176131

弁理士 金山 慎太郎

(74)代理人 100197398

弁理士 千葉 絢子

(74)代理人 100197619

弁理士 白鹿 智久

(72)発明者 加瀬 幸喜

東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内

(72)発明者 樺澤 直朗

東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内

(72)発明者 望月 俊二

東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内

(72)発明者 駿河 和行

東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC04 CC24 DD58 DD72 DD75 DD78

4C056 AA01 AB01 AC02 AD03 AE03 CA03 CC01 CD02

4C063 AA01 AA03 AA05 BB01 BB02 BB06 CC29 CC52 CC62 CC76

CC94 DD08 DD12 DD14 DD15 DD26 DD52 EE10

4C065 AA05 AA18 BB04 CC09 DD02 EE02 HH01 JJ01 KK01 KK09

LL01 PP03 PP18

4C072 AA01 BB02 CC03 CC11 DD10 EE03 FF09 GG01 HH02 HH07

UU05

4C204 BB05 CB25 EB01 FB08 GB13

【要約の続き】

(1)

(式中、Ar¹、Ar²は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、Y₁は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換の芳香族

複素環基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表し、X は酸素原子または硫黄原子を表し、Z₁、Z₂ は同一でも異なっていてもよく、炭素原子または窒素原子を表す。)

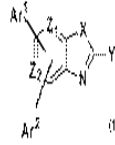
(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 184 条の 10 第 1 項 (実用新案法第 48 条の 13 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	包含具有苯并唑环结构的化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JPWO2019026728A1	公开(公告)日	2020-06-18
申请号	JP2019534435	申请日	2018-07-25
[标]申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社		
[标]发明人	加瀬幸喜 樺澤直朗 望月俊二 駿河和行		
发明人	加瀬 幸喜 樺澤 直朗 望月 俊二 駿河 和行		
IPC分类号	H01L51/50 C07D263/57 C07D413/14 C07D413/10 C07D413/04 C07D401/10 C07D417/14 C07D471/04 C07D417/04 C07D277/66 C07D498/04 C07D209/86		
CPC分类号	C07D263/56 C07D413/04 C07D413/14 C07D471/04 C09K11/06 H01L51/50		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/22.C H05B33/14.A C07D263/57 C07D413/14 C07D413/10 C07D413/04 C07D401/10 C07D417/14 C07D471/04.103.S C07D417/04 C07D277/66 C07D498/04.105 C07D209/86		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC24 3K107/DD58 3K107/DD72 3K107/DD75 3K107/DD78 4C056/AA01 4C056/AB01 4C056/AC02 4C056/AD03 4C056/AE03 4C056/CA03 4C056/CC01 4C056/CD02 4C063/AA01 4C063/AA03 4C063/AA05 4C063/BB01 4C063/BB02 4C063/BB06 4C063/CC29 4C063/CC52 4C063/CC62 4C063/CC76 4C063/CC94 4C063/DD08 4C063/DD12 4C063/DD14 4C063/DD15 4C063/DD26 4C063/DD52 4C063/EE10 4C065/AA05 4C065/AA18 4C065/BB04 4C065/CC09 4C065/DD02 4C065/EE02 4C065/HH01 4C065/JJ01 4C065/KK01 4C065/KK09 4C065/LL01 4C065/PP03 4C065/PP18 4C072/AA01 4C072/BB02 4C072/CC03 4C072/CC11 4C072/DD10 4C072/EE03 4C072/FF09 4C072/GG01 4C072/HH02 4C072/HH07 4C072/UU05 4C204/BB05 4C204/CB25 4C204/EB01 4C204/FB08 4C204/GB13		
代理人(译)	大森纯一 高桥充 中村彻平 关根 正好 綾子金子 金山晋太郎		
优先权	2017151855 2017-08-04 JP		
外部链接	Espacenet		

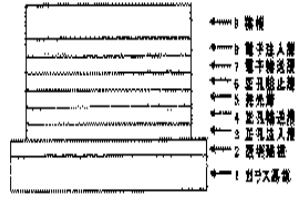
摘要(译)

本发明的目的是提供一种用于有机EL器件的高效且高度耐用的材料,其包括电子注入/传输性能,空穴阻挡能力,空穴抵抗能力,激子约束能力,膜态稳定性,通过将具有优异耐久性的各种材料组合在一起,从而可以有效地表达每种材料的特性,(1)高发光效率和功率效率,(2)低发光起始电压,(3)提供一种具有低实用驱动电压和(4)特别长的寿命的有机EL元件。在至少依次具有阳极,空穴传输层,发光层,空穴阻挡层,电子传输层和阴极的有机EL装置中,空穴阻挡层由以下通式(1)表示。一种有机EL器件,其包含具有苯并唑环结构的化合物。[化学1] (1) (式中,Ar 1和Ar 2可以彼此相同或不同,可以为氢原子,氖原子,取代或未取代的芳香族烃基,取代或未取代的)。代表稠合的多环芳族基团或取代或未取代的芳族杂环基,Y 1是取代或未取代的芳族烃基,或取代或未取代的稠合多环芳族基团 基团,取代或未取代的芳族杂环基,具有1-6个碳原子的可具有取代基的直链或支链烷基,可具有取代基的碳原子 具有5至10的环烷基或可具有取代

基的具有2至6个碳原子的直链或支链烯基,X表示氧原子或硫原子,而Z(1, Z 2可以相同或不同,分别代表碳原子或氮原子。)



【图6】



- 1 Glass substrate
- 2 Transparent positive electrode
- 3 Hole injection layer
- 4 Hole transport layer
- 5 Light-emitting layer
- 6 Hole blocking layer
- 7 Electron transportation layer
- 8 Electron injection layer
- 9 Negative electrode