

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6195828号  
(P6195828)

(45) 発行日 平成29年9月13日(2017.9.13)

(24) 登録日 平成29年8月25日(2017.8.25)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14 B
CO 9 K 11/06 (2006.01)	HO 5 B 33/22 B
CO 7 D 403/04 (2006.01)	HO 5 B 33/22 D
	CO 9 K 11/06 6 6 0
	CO 9 K 11/06 6 9 0
請求項の数 12 (全 50 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2014-516675 (P2014-516675)	(73) 特許権者	000183646
(86) (22) 出願日	平成25年5月22日(2013.5.22)		出光興産株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/003264		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02013/175789	(74) 代理人	100086759
(87) 国際公開日	平成25年11月28日(2013.11.28)		弁理士 渡邊 喜平
審査請求日	平成27年11月9日(2015.11.9)	(74) 代理人	100112977
(31) 優先権主張番号	特願2012-118854 (P2012-118854)		弁理士 田中 有子
(32) 優先日	平成24年5月24日(2012.5.24)	(74) 代理人	100141944
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 佐藤 猛
		(74) 代理人	100123548
			弁理士 平山 晃二
		(72) 発明者	水木 由美子
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	藪ノ内 伸浩
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
			最終頁に続く

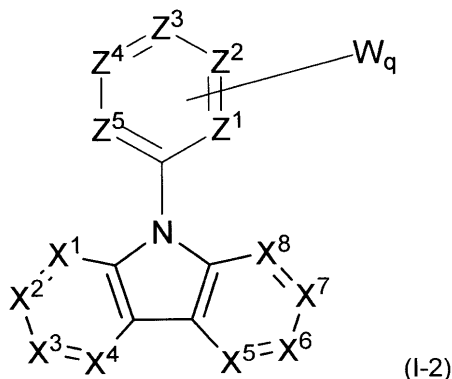
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(I-2)で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化46】



[式(I-2)中、

X<sup>1</sup> ~ X<sup>8</sup> は、それぞれ独立に、窒素原子、CH、CHa1、又はCR<sup>a</sup>を表す。

Ha1は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を表す。

R<sup>a</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の複素環基、置換もしくは無置換の炭

素数 1 ~ 30 のアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、又はシアノ基を表す。

H a l 又は  $R^a$  が複数ある場合、複数の H a l 又は  $R^a$  は互いに同一でも異なってもよい。

$X^1 \sim X^5$  のうち、隣接する 2 つが  $CR^a$  である場合、当該隣接する  $CR^a$  における  $R^a$  が結合して環構造を形成していてもよい。

$Z^1$  と  $Z^5$  は窒素原子であり、 $Z^2 \sim Z^4$  は、それぞれ独立に、窒素原子、W と結合する炭素原子、C H、C H a l、又は  $CR^b$  を表し、

H a l は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を表す。

$R^b$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を表す。

H a l 又は  $R^b$  が複数存在する場合、複数の H a l 又は  $R^b$  は互いに同一でも異なってもよい。

$Z^2 \sim Z^4$  のうち、隣接する 2 つが  $CR^b$  である場合、当該隣接する  $CR^b$  における  $R^b$  が結合して環構造を形成していてもよい。

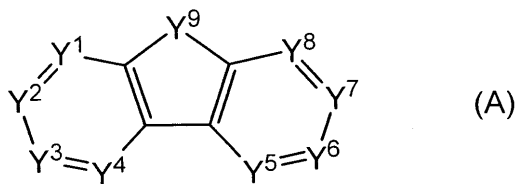
q は、1 ~ 3 の整数を表す。

W は、少なくとも 1 つのシアノ基で置換され、かつ、シアノ基以外の置換基を有していてもよい環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又は少なくとも 1 つのシアノ基で置換され、かつ、シアノ基以外の置換基を有していてもよい環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基を表す。

W が複数ある場合、複数の W は互いに同一でも異なってもよい。

但し、 $X^1 \sim X^8$ 、 $Z^2 \sim Z^4$  及び W は、下記式 (A) で表される基を含まない。

【化 4 7】



(式 (A) 中、

$Y^1 \sim Y^8$  は、それぞれ独立に、窒素原子、C H、C H a l '、 $CR^a$  '、又は単結合を形成する炭素原子を表す。

H a l ' は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を表す。

$R^a$  ' は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、又はシアノ基を表す。

$Y^9$  は、N H、N R<sup>c</sup> 又は単結合を形成する窒素原子を表す。

$R^c$  は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を表す。 ) ]

【請求項 2】

前記 W が、シアノ置換フェニル基、シアノ置換ビフェニル基、シアノ置換 9,9 -ジフェニルフルオレニル基、シアノ置換 9,9' -スピロビ [9H -フルオレン] -2 -イル基、シアノ置換 9,9 -ジメチルフルオレニル基、シアノ置換ジベンゾフラニル基、又はシアノ置換ジベンゾチオフェニル基である請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 3】

前記 q が 1 である請求項 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 4】

前記  $X^3$  及び  $X^6$  の少なくともいずれかが  $CR^a$  であり、該  $R^a$  が、それぞれ独立に、

10

20

30

40

50

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 5】

前記  $X^2$  及び  $X^7$  の少なくともいずれかが  $CR^a$  であり、該  $R^a$  が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 6】

前記  $R^a$  が、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のビフェニル基、置換もしくは無置換のターフェニル基、置換もしくは無置換のクォーターフェニル基、置換もしくは無置換のトリフェニレニル基、置換もしくは無置換のフェナントレニル基、置換もしくは無置換のフルオレニル基、置換もしくは無置換のスピロフルオレニル基、置換もしくは無置換の 9, 9 - ジフェニルフルオレニル基、置換もしくは無置換の 9, 9' - スピロビ[9H - フルオレン] - 2 - イル基、置換もしくは無置換の 9, 9 - ジメチルフルオレニル基、置換もしくは無置換のベンゾ[c]フェナントレニル基、置換もしくは無置換のベンゾ[a]トリフェニレニル基、置換もしくは無置換のナフト[1, 2 - c]フェナントレニル基、置換もしくは無置換のナフト[1, 2 - a]トリフェニレニル基、置換もしくは無置換のジベンゾ[a, c]トリフェニレニル基、置換もしくは無置換のジベンゾチオフェン環、置換もしくは無置換のイソキノリン環、置換もしくは無置換のキノキサリン環、置換もしくは無置換のピリジン環、置換もしくは無置換のピラジン環、置換もしくは無置換のピリミジン環、置換もしくは無置換のピリダジン環、置換もしくは無置換のトリアジン環、置換もしくは無置換のキノリン環、置換もしくは無置換のジベンゾフラン環、置換もしくは無置換のベンゾ[c]ジベンゾフラン環、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、及びシアノ基からなる群から選択される請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 7】

前記  $Z^2 \sim Z^4$  の内の 1 個が、窒素原子である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 8】

窒素原子及び W と結合する炭素原子以外の前記  $Z^2 \sim Z^4$  が、それぞれ独立に、CH 又は  $CR^b$  であり、該  $R^b$  が、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のビフェニル基、置換もしくは無置換のターフェニル基、置換もしくは無置換のクォーターフェニル基、置換もしくは無置換のトリフェニレニル基、置換もしくは無置換のフェナントレニル基、置換もしくは無置換のフルオレニル基、置換もしくは無置換のスピロフルオレニル基、置換もしくは無置換の 9, 9 - ジフェニルフルオレニル基、置換もしくは無置換の 9, 9' - スピロビ[9H - フルオレン] - 2 - イル基、置換もしくは無置換の 9, 9 - ジメチルフルオレニル基、置換もしくは無置換のベンゾ[c]フェナントレニル基、置換もしくは無置換のベンゾ[a]トリフェニレニル基、置換もしくは無置換のナフト[1, 2 - c]フェナントレニル基、置換もしくは無置換のナフト[1, 2 - a]トリフェニレニル基、置換もしくは無置換のジベンゾ[a, c]トリフェニレニル基、置換もしくは無置換のジベンゾチオフェン環、置換もしくは無置換のイソキノリン環、置換もしくは無置換のキノキサリン環、置換もしくは無置換のピリジン環、置換もしくは無置換のピラジン環、置換もしくは無置換のピリミジン環、置換もしくは無置換のピリダジン環、置換もしくは無置換のトリアジン環、置換もしくは無置換のキノリン環、置換もしくは無置換のジベンゾフラン環、置換もしくは無置換のベンゾ[c]ジベンゾフラン環、及び置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基からなる群から選択される請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

10

20

30

40

50

## 【請求項 9】

前記  $Z^2 \sim Z^4$  が、それぞれ独立に、 $W$  と結合する炭素原子、 $CH$ 、 $CHa1$ 、又は  $CR^b$  を表す請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

## 【請求項 10】

陰極と陽極との間に発光層を含む 1 以上の有機薄膜層を有し、前記有機薄膜層の少なくとも 1 層が、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 11】

前記発光層が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する請求項 10 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

## 【請求項 12】

前記発光層が燐光発光材料を含有し、前記燐光発光材料がイリジウム ( $Ir$ )、オスmium ( $Os$ )、白金 ( $Pt$ ) から選択される金属原子のオルトメタル化錯体である請求項 10 又は 11 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

## 【背景技術】

20

## 【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子ということもある。）に電圧を印加すると、陽極から正孔が、また陰極から電子が、それぞれ発光層に注入される。そして、発光層において、注入された正孔と電子とが再結合し、励起子が形成される。このとき、電子スピンの統計則により、一重項励起子及び三重項励起子が 25% : 75% の割合で生成する。発光原理に従って分類した場合、蛍光型では、一重項励起子による発光を用いるため、有機 EL 素子の内部量子効率 は 25% が限界といわれている。一方、燐光型では、三重項励起子による発光を用いるため、一重項励起子から項間交差が効率的に行われた場合には内部量子効率が 100% まで高められることが知られている。

## 【0003】

30

従来、有機 EL 素子においては、蛍光型、及び燐光型の発光メカニズムに応じ、最適な素子設計がなされてきた。特に燐光型の有機 EL 素子については、その発光特性から、蛍光素子技術の単純な転用では高性能な素子が得られないことが知られている。その理由は、一般的に以下のように考えられている。

まず、燐光発光は、三重項励起子を利用した発光であるため、発光層に用いる化合物のエネルギーギャップが大きくなってはならない。何故なら、ある化合物の一重項エネルギー（最低励起一重項状態と基底状態とのエネルギー差をいう。）の値は、通常、その化合物の三重項エネルギー（最低励起三重項状態と基底状態とのエネルギー差をいう。）の値よりも大きいからである。

従って、燐光発光性ドーパント材料の三重項エネルギーを効率的に素子内に閉じ込めるためには、まず、燐光発光性ドーパント材料の三重項エネルギーよりも大きな三重項エネルギーを有するホスト材料を発光層に用いなければならない。さらに、発光層に隣接する電子輸送層及び正孔輸送層を設ける際に、電子輸送層及び正孔輸送層にも燐光発光性ドーパント材料よりも大きな三重項エネルギーを有する化合物を用いなければならない。このように、従来の有機 EL 素子の素子設計思想に基づく場合、蛍光型の有機 EL 素子に用いる化合物と比べて、より大きなエネルギーギャップを有する化合物を燐光型の有機 EL 素子に用いることにつながり、有機 EL 素子全体の駆動電圧が上昇する。

40

## 【0004】

また、蛍光素子で有用であった酸化耐性や還元耐性の高い炭化水素系の化合物は電子雲の広がりが大きいので、エネルギーギャップが小さい。そのため、燐光型の有機 EL 素

50

子では、このような炭化水素系の化合物が選択され難く、酸素や窒素等のヘテロ原子を含んだ有機化合物が選択され、その結果、燐光型の有機EL素子は、蛍光型の有機EL素子と比較して寿命が短いという問題を有する。

【0005】

さらに、燐光発光性ドーパント材料の三重項励起子の励起子緩和速度が一重項励起子と比較して非常に長いことも素子性能に大きな影響を与える。即ち、一重項励起子からの発光は、発光に繋がる緩和速度が速いため、発光層の周辺層（例えば、正孔輸送層や電子輸送層）への励起子の拡散が起きにくく、効率的な発光が期待される。一方、三重項励起子からの発光は、スピン禁制であり緩和速度が遅いため、周辺層への励起子の拡散が起きやすく、特定の燐光発光性化合物以外からは熱的なエネルギー失活が起きてしまう。つまり、

10

蛍光型の有機EL素子と比較して、電子及び正孔の再結合領域のコントロールがより重要となる。

以上のような理由により、燐光型の有機EL素子の高性能化においては、蛍光型の有機EL素子と異なる材料選択及び素子設計が必要となる。

【0006】

このような有機EL材料として、従来から、高い三重項エネルギーを示し、かつ正孔輸送性材料の主要骨格として知られているカルバゾール誘導体は、有用な燐光ホスト材料として用いられていた。

特許文献1には、カルバゾール骨格と含窒素複素環基を同一分子内に含む化合物を有機EL素子用材料として用いることが記載されている。この化合物は、正孔輸送性のカルバゾール骨格に対して電子欠乏性の含窒素複素環基を導入することにより、電荷輸送のバランスをとった分子設計となっている。

20

【0007】

しかし、有機EL素子の寿命のさらなる向上が求められており、より長寿命を実現可能な有機EL素子用材料の開発が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】WO2003/80760号公報

【発明の概要】

30

【0009】

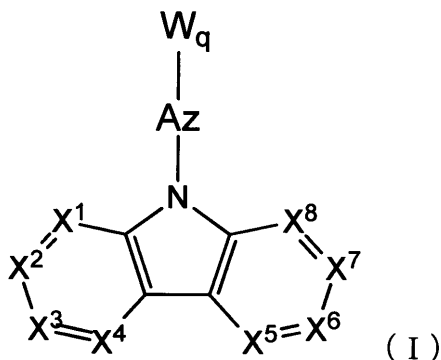
本発明は、長寿命な燐光発光が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を提供することを目的とする。

【0010】

本発明によれば、以下の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

1. 下記式(I)で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化1】



40

[式(I)中、

X<sup>1</sup> ~ X<sup>8</sup> は、それぞれ独立に、窒素原子、CH、CHaI、又はCR<sup>a</sup>を表す。

50

Hal は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を表す。

R<sup>a</sup> は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、又はシアノ基を表す。

Hal 又は R<sup>a</sup> が複数ある場合、複数の Hal 又は R<sup>a</sup> は互いに同一でも異なってもよい。

X<sup>1</sup> ~ X<sup>5</sup> のうち、隣接する 2 つが CR<sup>a</sup> である場合、当該隣接する CR<sup>a</sup> における R<sup>a</sup> が結合して環構造を形成していてもよい。

Az は、置換もしくは無置換の含窒素六員環、又は置換もしくは無置換の含窒素六員環を含む縮合多環の基である。

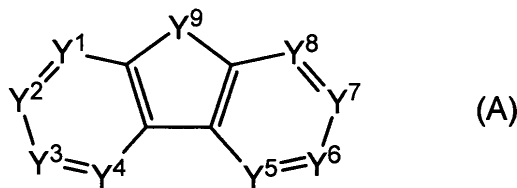
q は、1 ~ 4 の整数を表す。

W は、少なくとも 1 つのシアノ基で置換され、かつ、シアノ基以外の置換基を有していてもよい環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又は少なくとも 1 つのシアノ基で置換され、かつ、シアノ基以外の置換基を有していてもよい環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基を表す。

W が複数ある場合、複数の W は互いに同一でも異なってもよい。

但し、前記置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基及び前記シアノ基で置換され、かつ、シアノ基以外の置換基を有していてもよい環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基は、下記式 (A) で表される基ではなく、さらに、前記各基の置換基は、下記式 (A) で表される基を含まない。

【化 2】



(式 (A) 中、

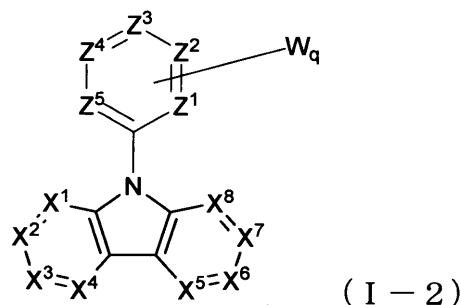
Y<sup>1</sup> ~ Y<sup>8</sup> は式 (I) の X<sup>1</sup> ~ X<sup>8</sup> と同じであるか、又は単結合を形成する炭素原子を表す。

Y<sup>9</sup> は、NH、NR<sup>c</sup> 又は単結合を形成する窒素原子を表す。

R<sup>c</sup> は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を表す。)]

2. 下記式 (I - 2) で表される 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 3】



[式 (I - 2) 中、

X<sup>1</sup> ~ X<sup>8</sup>、W、及び q は、前記式 (I) で定義した通りである。

Z<sup>1</sup> ~ Z<sup>5</sup> は、それぞれ独立に、窒素原子、W と結合する炭素原子、CH、CHal、又は CR<sup>b</sup> を表し、Z<sup>1</sup> ~ Z<sup>5</sup> の少なくとも 1 つは窒素原子である。

Hal は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を表す。

R<sup>b</sup> は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水

10

20

30

40

50

素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を表す。

H a l 又は R <sup>b</sup> が複数存在する場合、複数の H a l 又は R <sup>b</sup> は互いに同一でも異なってもよい。

Z <sup>1</sup> ~ Z <sup>5</sup> のうち、隣接する 2 つが C R <sup>b</sup> である場合、当該隣接する C R <sup>b</sup> における R <sup>b</sup> が結合して環構造を形成していてもよい。

但し、前記 R <sup>b</sup> における置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基は、前記式 ( A ) で表される基ではなく、さらに、前記各基の置換基は、前記式 ( A ) で表される基を含まない。]

3 . 前記 A z が、窒素原子を 1 ~ 3 個含有する、置換もしくは無置換の含窒素六員環、又は置換もしくは無置換の含窒素六員環を含む縮合多環の基である 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

10

4 . 前記 Z <sup>1</sup> ~ Z <sup>5</sup> の内の 1 ~ 3 個が、窒素原子である 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

5 . 前記 A z が、置換もしくは無置換のピリミジン環、置換もしくは無置換のピリジン環、置換もしくは無置換のトリアジン環、及び置換もしくは無置換のキナゾリン環からなる群から選択される環の基である 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

6 . 前記 W が、シアノ置換フェニル基、シアノ置換ピフェニル基、シアノ置換 9 , 9 - ジフェニルフルオレニル基、シアノ置換 9 , 9 ' - スピロビ [ 9 H - フルオレン ] - 2 - イル基、シアノ置換 9 , 9 - ジメチルフルオレニル基、シアノ置換ジベンゾフラニル基、又はシアノ置換ジベンゾチオフェニル基である 1 ~ 5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

20

7 . 前記 q が 1 である 1 ~ 6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

8 . 前記 X <sup>3</sup> 及び X <sup>6</sup> の少なくともいずれかが C R <sup>a</sup> であり、該 R <sup>a</sup> が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基である 1 ~ 7 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

9 . 前記 X <sup>2</sup> 及び X <sup>7</sup> の少なくともいずれかが C R <sup>a</sup> であり、該 R <sup>a</sup> が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基である 1 ~ 8 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

30

10 . 前記 R <sup>a</sup> が、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のピフェニル基、置換もしくは無置換のターフェニル基、置換もしくは無置換のクォーターフェニル基、置換もしくは無置換のトリフェニレニル基、置換もしくは無置換のフェナントレニル基、置換もしくは無置換のフルオレニル基、置換もしくは無置換のスピロフルオレニル基、置換もしくは無置換の 9 , 9 - ジフェニルフルオレニル基、置換もしくは無置換の 9 , 9 ' - スピロビ [ 9 H - フルオレン ] - 2 - イル基、置換もしくは無置換の 9 , 9 - ジメチルフルオレニル基、置換もしくは無置換のベンゾ [ c ] フェナントレニル基、置換もしくは無置換のベンゾ [ a ] トリフェニレニル基、置換もしくは無置換のナフト [ 1 , 2 - c ] フェナントレニル基、置換もしくは無置換のナフト [ 1 , 2 - a ] トリフェニレニル基、置換もしくは無置換のジベンゾ [ a , c ] トリフェニレニル基、置換もしくは無置換のジベンゾチオフェン環、置換もしくは無置換のイソキノリン環、置換もしくは無置換のキノキサリン環、置換もしくは無置換のピリジン環、置換もしくは無置換のピラジン環、置換もしくは無置換のピリミジン環、置換もしくは無置換のピリダジン環、置換もしくは無置換のトリアジン環、置換もしくは無置換のキノリン環、置換もしくは無置換のジベンゾフラン環、置換もしくは無置換のベンゾ [ c ] ジベンゾフラン環、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、及びシアノ基からなる群から選択される 1 ~ 9 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

40

50

11. 窒素原子及びWと結合する炭素原子以外の前記Z<sup>1</sup> ~ Z<sup>5</sup>が、それぞれ独立に、C H又はC R<sup>b</sup>であり、該R<sup>b</sup>が、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のビフェニル基、置換もしくは無置換のターフェニル基、置換もしくは無置換のクォーターフェニル基、置換もしくは無置換のトリフェニル基、置換もしくは無置換のフェナントレニル基、置換もしくは無置換のフルオレニル基、置換もしくは無置換のスピロフルオレニル基、置換もしくは無置換の9,9-ジフェニルフルオレニル基、置換もしくは無置換の9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2-イル基、置換もしくは無置換の9,9-ジメチルフルオレニル基、置換もしくは無置換のベンゾ[c]フェナントレニル基、置換もしくは無置換のベンゾ[a]トリフェニル基、置換もしくは無置換のナフト[1,2-c]フェナントレニル基、置換もしくは無置換のナフト[1,2-a]トリフェニル基、置換もしくは無置換のジベンゾ[a,c]トリフェニル基、置換もしくは無置換のジベンゾチオフェン環、置換もしくは無置換のイソキノリン環、置換もしくは無置換のキノキサリン環、置換もしくは無置換のピリジン環、置換もしくは無置換のピラジン環、置換もしくは無置換のピリミジン環、置換もしくは無置換のピリダジン環、置換もしくは無置換のトリアジン環、置換もしくは無置換のキノリン環、置換もしくは無置換のジベンゾフラン環、置換もしくは無置換のベンゾ[c]ジベンゾフラン環、及び置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基からなる群から選択される2~10のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

10

12. 陰極と陽極との間に発光層を含む1以上の有機薄膜層を有し、前記有機薄膜層の少なくとも1層が、1~11のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

13. 前記発光層が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する12に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

14. 前記発光層が燐光発光材料を含有し、前記燐光発光材料がイリジウム(Ir)、オスmium(Os)、白金(Pt)から選択される金属原子のオルトメタル化錯体である12又は13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0011】

本発明は、長寿命な燐光発光が得られる有機EL素子、及びそれを実現するための有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を提供できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

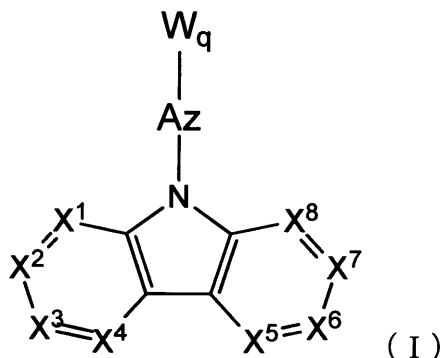
【発明を実施するための形態】

【0013】

(有機エレクトロルミネッセンス素子用材料)

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料(以下、「本発明の有機EL素子用材料」と略称することがある。)は、下記式(I)で表される化合物である。

【化4】



40

【0014】

50

式 ( I ) 中、

$X^1 \sim X^8$  は、それぞれ独立に、窒素原子、 $CH$ 、 $CHa1$ 、又は  $CR^a$  を表す。

$Ha1$  は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を表す。

$R^a$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、又はシアノ基を表す。

$Ha1$  又は  $R^a$  が複数ある場合、複数の  $Ha1$  又は  $R^a$  は互いに同一でも異なってもよい。

$X^1 \sim X^5$  のうち、隣接する 2 つが  $CR^a$  である場合、当該隣接する  $CR^a$  における  $R^a$  が結合して環構造を形成していてもよい。また、 $X^1 \sim X^8$  のうち、隣接する 2 つが  $CR^a$  である場合、当該隣接する  $CR^a$  における  $R^a$  が結合して環構造を形成していてもよい。

10

【 0 0 1 5 】

$Az$  は、置換もしくは無置換の含窒素六員環、又は置換もしくは無置換の含窒素六員環を含む縮合多環の基である。

$q$  は、1 ~ 4 の整数を表す。

$W$  は、少なくとも 1 つのシアノ基で置換され、かつ、シアノ基以外の置換基を有していてもよい環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又は少なくとも 1 つのシアノ基で置換され、かつ、シアノ基以外の置換基を有していてもよい環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基を表す。

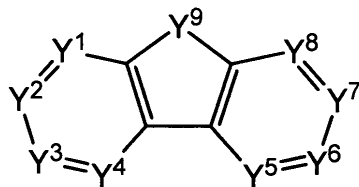
20

$W$  が複数ある場合、複数の  $W$  は互いに同一でも異なってもよい。

【 0 0 1 6 】

但し、前記置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基及び前記シアノ基で置換され、かつ、シアノ基以外の置換基を有していてもよい環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基は、下記式 ( A ) で表される基ではなく、さらに、前記各基の置換基は、下記式 ( A ) で表される基を含まない。

【 化 5 】



(A)

30

【 0 0 1 7 】

式 ( A ) 中、

$Y^1 \sim Y^8$  は式 ( I ) の  $X^1 \sim X^8$  と同じであるか、又は単結合を形成する炭素原子を表す。即ち、 $Y^1 \sim Y^8$  はそれぞれ独立に、窒素原子、 $CH$ 、 $CHa1'$ 、 $CR^a'$ 、又は単結合を形成する炭素原子を表す。

$Ha1'$  は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を表す。

$R^a'$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、又はシアノ基を表す。

40

$Ha1'$ 、 $CR^a'$  は、具体的には、後述する  $Ha1$ 、 $CR^a$  で挙げるものと同じものが挙げられる。

$Y^9$  は、 $NH$ 、 $NR^c$  又は単結合を形成する窒素原子を表す。

$R^c$  は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を表す。

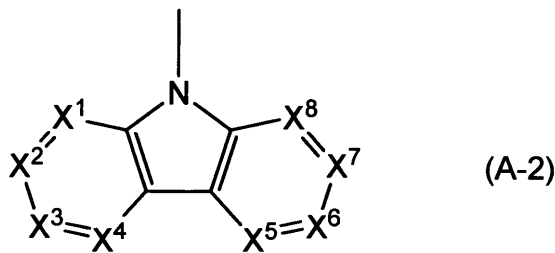
【 0 0 1 8 】

ここで、上記式 ( A ) において、 $Y^9$  が単結合を形成する窒素原子である場合、上記式

50

(I) 中の下記式 (A-2) で示される基に相当する。

【化6】



10

【0019】

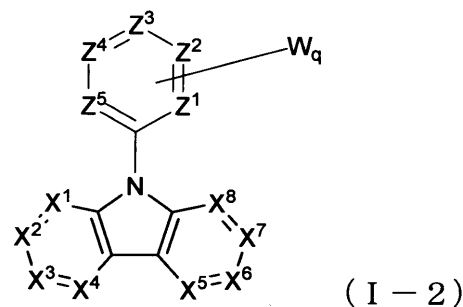
即ち、本発明の有機EL素子用材料は、上記式 (I) に含まれている上記式 (A-2) で表される基を1つのみ有し、それ以外の上記式 (A) で表される基を有しない。このことは、後述する式 (I-2) についても同様である。

尚、本発明の有機EL素子用材料が有しない式 (A) で表される基には、上記式 (A-2)、即ち、 $Y^9$  の位置に結合手を有する ( $Y^9$  が単結合を形成する窒素原子である) 基のみならず、 $Y^1 \sim Y^8$  のいずれかの位置に結合手を有する基も含まれる。

【0020】

本発明の有機EL素子用材料は、下記式 (I-2) で表されることが好ましい。

【化7】



20

【0021】

式 (I-2) 中、

$X^1 \sim X^8$ 、W、及び q は、前記式 (I) で定義した通りである。

$Z^1 \sim Z^5$  は、それぞれ独立に、窒素原子、Wと結合する炭素原子、CH、CHa1、又はCR<sup>b</sup>を表し、 $Z^1 \sim Z^5$  の少なくとも1つは窒素原子である。

Ha1 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を表す。

R<sup>b</sup> は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の複素環基、又は置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基を表す。

Ha1 又は R<sup>b</sup> が複数存在する場合、複数の Ha1 又は R<sup>b</sup> は互いに同一でも異なってもよい。

$Z^1 \sim Z^5$  のうち、隣接する2つがCR<sup>b</sup>である場合、当該隣接するCR<sup>b</sup>におけるR<sup>b</sup>が結合して環構造を形成していてもよい。

40

【0022】

但し、前記R<sup>b</sup>における置換もしくは無置換の環形成原子数5~30の複素環基は、前記式 (A) で表される基ではなく、さらに、前記各基の置換基は、前記式 (A) で表される基を含まない。

【0023】

以下、式 (I) 及び (I-2) における各基について詳細に説明する。

前記R<sup>a</sup>、W、R<sup>b</sup>及びR<sup>c</sup>における環形成炭素数6~30 (好ましくは環形成炭素数6~14) の芳香族炭化水素基としては、非縮合芳香族炭化水素基及び縮合芳香族炭化水素基が挙げられ、より具体的には、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ピフェ

50

ニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロフルオレニル基、9,9-ジフェニルフルオレニル基、9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2-イル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、ベンゾ[c]フェナントレニル基、ベンゾ[a]トリフェニレニル基、ナフト[1,2-c]フェナントレニル基、ナフト[1,2-a]トリフェニレニル基、ジベンゾ[a,c]トリフェニレニル基、ベンゾ[b]フルオランテニル基等が挙げられ、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、フルオランテニル基が好ましい。

#### 【0024】

前記R<sup>a</sup>、W、R<sup>b</sup>及びR<sup>c</sup>における環形成原子数5~30(好ましくは環形成原子数5~14)の複素環基としては、非縮合複素環基及び縮合複素環基が挙げられる。但し、環形成原子数5~30の複素環基は上記式(A)で表される基ではない。

より具体的には、ピロール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、イソキノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、インドール環、キノリン環、アクリジン環、ピロリジン環、ジオキサン環、ピペリジン環、モルフォリン環、ピペラジン環、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラン環、ジベンゾフラン環、ベンゾ[c]ジベンゾフラン環及びこれらの誘導体から形成される基等が挙げられ、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環及びこれらの誘導体から形成される基が好ましい。

#### 【0025】

前記R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>及びR<sup>c</sup>における炭素数1~30(好ましくは炭素数1~6)のアルキル基の例としては、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、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基等が挙げられ、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、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

#### 【0026】

前記R<sup>a</sup>における置換もしくは無置換のシリル基の例としては、シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ジメチルイソプロピルシリル基、ジメチルプロピルシリル基、ジメチルブチルシリル基、ジメチルターシャリーブチルシリル基、ジエチルイソプロピルシリル基、フェニルジメチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、ジフェニルターシャリーブチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられ、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基が好ましい。

#### 【0027】

前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、フッ素が好ましい。

#### 【0028】

前記A<sub>z</sub>における含窒素六員環としては、ピリミジン環、ピリジン環、トリアジン環、キナゾリン環等が挙げられ、ピリミジン環が好ましい。

#### 【0029】

10

20

30

40

50

前記 A z における含窒素六員環を含む縮合多環としては、キナゾリン環等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

上記「置換もしくは無置換」という場合の任意の置換基としては、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、シアノ基、炭素数 1 ~ 2 0（好ましくは 1 ~ 6）のアルキル基、炭素数 3 ~ 2 0（好ましくは 5 ~ 1 2）のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0（好ましくは 1 ~ 5）のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 2 0（好ましくは 1 ~ 5）のハロアルキル基、炭素数 1 ~ 2 0（好ましくは 1 ~ 5）のハロアルコキシ基、炭素数 1 ~ 1 0（好ましくは 1 ~ 5）のアルキルシリル基、環形成炭素数 6 ~ 3 0（好ましくは 6 ~ 1 8）のアリール基（芳香族炭化水素基）、環形成炭素数 6 ~ 3 0（好ましくは 6 ~ 1 8）のアリールオキシ基、炭素数 6 ~ 3 0（好ましくは 6 ~ 1 8）のアリールシリル基、炭素数 7 ~ 3 0（好ましくは 7 ~ 2 0）のアラルキル基、及び環形成原子数 5 ~ 3 0（好ましくは 5 ~ 1 8）のヘテロアリール基（複素環基）が挙げられる。但し、ヘテロアリール基（複素環基）には、上記式（A）で表される基を含まない。

10

【 0 0 3 1 】

上記任意の置換基の例としてのアルキル基、シリル基、アルキルシリル基、アリールシリル基、芳香族炭化水素基及び複素環基としては、上述したものが挙げられる。

シクロアルキル基としては、前記炭素数 3 以上のアルキル基の例が脂肪族環構造となったものが挙げられる。

ハロアルキル基としては、前記アルキル基において 1 以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素が好ましい。トリフルオロメチル基、2, 2 - トリフルオロエチル基等が挙げられる。

20

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

ハロアルコキシ基としては、前記アルコキシ基において 1 以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素が好ましい。

アリールオキシ基としては、非縮合芳香族炭化水素基及び縮合芳香族炭化水素基の 1 つの水素原子が - O - 基で置換されたものが挙げられる。

アラルキル基としては、非縮合芳香族炭化水素基及び縮合芳香族炭化水素基の 1 つの水素原子がアルキル基で置換されたものが挙げられる。

30

【 0 0 3 2 】

上記任意の置換基のうち、フッ素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルシリル基、アリール基（芳香族炭化水素基）、ヘテロアリール基（複素環基）が特に好ましい。但し、ヘテロアリール基（複素環基）には、上記式（A）で表される基を含まない。

【 0 0 3 3 】

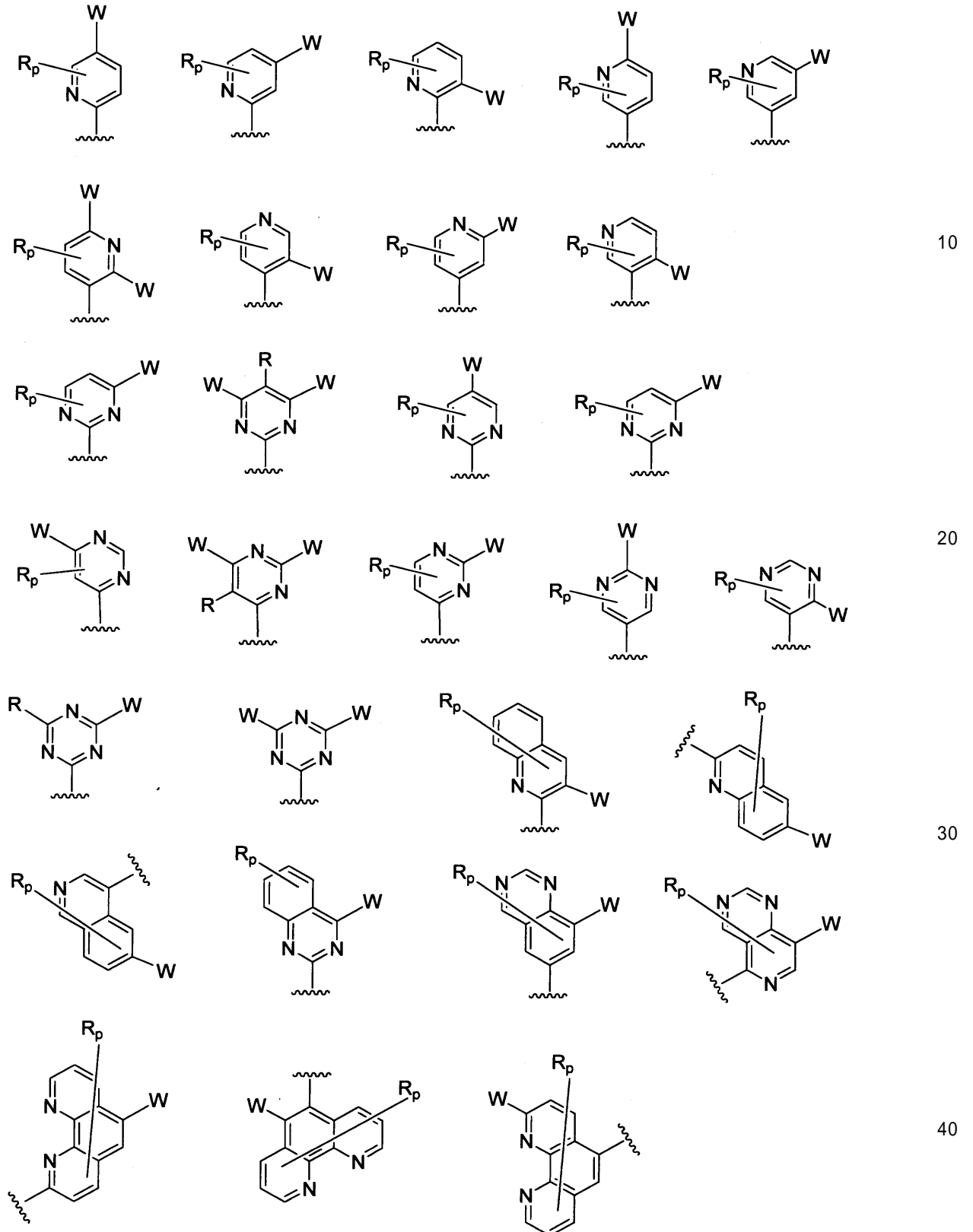
尚、本明細書において、「置換もしくは無置換の炭素数 a ~ b の X X 基」という表現における「炭素数 a ~ b」は、X X 基が無置換である場合の炭素数を表すものであり、X X 基が置換されている場合の置換基の炭素数は含めない。また、本発明の有機 E L 素子用材料において、水素原子とは、中性子数が異なる同位体、すなわち、軽水素（protium）、重水素（deuterium）、三重水素（tritium）を包含する。

40

【 0 0 3 4 】

式（I）における W が置換した A z としては、以下に示す基が挙げられる。

## 【化 8】



## 【0035】

上記式中、波線はカルバゾール基の窒素原子と結合する位置を示す。

$R$ は、 $Az$ に置換する基を示し、それぞれ独立に、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～30の複素環基、又は置換もしくは無置換の炭素数1～30のアルキル基を表す。

$R$ が複数存在する場合、複数の $R$ は互いに同一でも異なってもよい。

p は、1 ~ 6 の整数を表す。

W 及び q は、前記式 (I) で定義した通りである。

【0036】

Az は、置換もしくは無置換のピリミジン環、置換もしくは無置換のピリジン環、置換もしくは無置換のトリアジン環、及び置換もしくは無置換のキナゾリン環からなる群から選択される環の基であることが好ましく、含窒素六員環基であることがより好ましい。

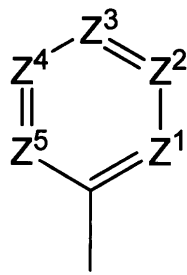
【0037】

Az は、窒素原子を 1 ~ 3 個含有する、置換もしくは無置換の含窒素六員環、又は置換もしくは無置換の含窒素六員環を含む縮合多環の基であることが好ましい。

【0038】

Az は、下記式 (X) で表される基であることがさらに好ましい。即ち、本発明の有機 EL 素子用材料は、前記式 (I-2) で表される有機 EL 素子用材料であることが好ましい。

【化9】



(X)

【0039】

Z<sup>1</sup> ~ Z<sup>5</sup> の内の 1 ~ 3 個が、窒素原子であることが好ましく、Z<sup>1</sup> 及び Z<sup>5</sup> が窒素原子であることが特に好ましい。

【0040】

W は、シアノ基を 1 つ以上 (1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 2、さらに好ましくは 1) 置換基として有する環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又はシアノ基を 1 つ以上 (1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 2、さらに好ましくは 1) 置換基として有する環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基が好ましい。但し、W である環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、及び環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基は、シアノ基以外の置換基を有していてもよい。

【0041】

W であるシアノ基置換された環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、及びシアノ基置換された環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基としては、シアノ基置換されたフェニル基、シアノ基置換されたビフェニル基、シアノ基置換されたナフチル基、シアノ基置換されたフェナントリル基、シアノ基置換された 9, 9 - ジフェニルフルオレニル基、シアノ基置換された 9, 9' - スピロピ [9H - フルオレン] - 2 - イル基、シアノ基置換された 9, 9 - ジメチルフルオレニル基、シアノ基置換されたジベンゾフラニル基、シアノ基置換されたジベンゾチオフェニル基、シアノ基置換されたトリフェニレニル基、シアノ基置換されたジベンゾチオフェニル基、シアノ基置換されたジベンゾチオフェニル基、シアノ基置換されたジベンゾフラニル基等が挙げられる。

【0042】

W としては、シアノ基置換されたフェニル基、シアノ基置換されたビフェニル基、シアノ基置換された 9, 9 - ジフェニルフルオレニル基、シアノ基置換された 9, 9' - スピロピ [9H - フルオレン] - 2 - イル基、シアノ基置換された 9, 9 - ジメチルフルオレニル基、シアノ基置換されたジベンゾフラニル基、及びシアノ基置換されたジベンゾチオフェニル基が好ましく、シアノ基置換されたフェニル基、4 - シアノビフェニル基、3 - シアノビフェニル基、2 - シアノビフェニル基等のシアノ基置換されたビフェニル基、シアノ基置換された 9, 9 - ジフェニルフルオレニル基、シアノ基置換された 9, 9' - スピロピ [9H - フルオレン] - 2 - イル基、シアノ基置換された 9, 9 - ジメチルフルオ

10

20

30

40

50

レニル基、シアノ基置換されたジベンゾフラニル基、シアノ基置換されたジベンゾチオフェニル基がより好ましい。

【0043】

Wが、シアノ基置換されたフェニル基、シアノ基置換されたビフェニル基、又はシアノ基置換されたフルオレニル基であることにより、三重項エネルギーレベルが、W自体がシアノ基の場合と比較して大きくなる傾向がある。そのため、当該化合物を有機EL素子の発光層に含有させた場合に、発光効率が高くなるため好ましい。

【0044】

Wのシアノ基で置換された環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素基、及びシアノ基で置換された環形成原子数5～30の複素環基が、シアノ基以外の置換基を有していてもよい場合の置換基としては、前記「置換もしくは無置換」の任意の置換基と同様の例が挙げられる。

10

【0045】

Wは、シアノ置換フェニル基、シアノ置換ビフェニル基、シアノ置換9,9-ジフェニルフルオレニル基、シアノ置換9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2-イル基、シアノ置換9,9-ジメチルフルオレニル基、シアノ置換ジベンゾフラニル基、又はシアノ置換ジベンゾチオフェニル基であることが好ましく、シアノ置換フェニル基及びシアノ置換ビフェニル基であることが特に好ましい。

【0046】

Azへ置換するWの数を示すqは、1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

20

【0047】

$X^3$  及び  $X^6$  の少なくともいずれかが  $CR^a$  であり、該  $R^a$  が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～30の複素環基であることがより好ましい。 $X^3$  及び  $X^6$  の少なくともいずれかが  $CR^a$  の場合、 $X^1 \sim X^4$  又は  $X^5 \sim X^8$  を含む環のうち活性の高い  $X^3$ 、又は  $X^6$  の位置に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～30の複素環基を導入することで、材料の安定性がさらに向上する。

【0048】

30

また、 $X^2$  及び  $X^7$  の少なくともいずれかが  $CR^a$  であり、該  $R^a$  が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～30の複素環基であることもより好ましい。 $X^2$  及び  $X^7$  の少なくともいずれかが  $CR^a$  の場合、電子雲の広がりが大きくなるため材料の安定性がさらに向上する。

【0049】

尚、上記の場合、 $X^3$  及び  $X^6$ 、又は  $X^2$  及び  $X^7$  の  $CR^a$  の  $R^a$  が芳香族炭化水素基又は複素環基であり、それ以外の  $X^1 \sim X^8$  がCHであることがさらに好ましい。

【0050】

$R^a$  は、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のビフェニル基、置換もしくは無置換のターフェニル基、置換もしくは無置換のクォーターフェニル基、置換もしくは無置換のトリフェニレニル基、置換もしくは無置換のフェナントレニル基、置換もしくは無置換のフルオレニル基、置換もしくは無置換のスピロフルオレニル基、置換もしくは無置換の9,9-ジフェニルフルオレニル基、置換もしくは無置換の9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2-イル基、置換もしくは無置換の9,9-ジメチルフルオレニル基、置換もしくは無置換のベンゾ[c]フェナントレニル基、置換もしくは無置換のベンゾ[a]トリフェニレニル基、置換もしくは無置換のナフト[1,2-c]フェナントレニル基、置換もしくは無置換のナフト[1,2-a]トリフェニレニル基、置換もしくは無置換のジベンゾ[a,c]トリフェニレニル基、置換もしくは無置換のジベンゾチオフェン環、置換もしくは無置換のイソキノリン環

40

50

、置換もしくは無置換のキノキサリン環、置換もしくは無置換のピリジン環、置換もしくは無置換のピラジン環、置換もしくは無置換のピリミジン環、置換もしくは無置換のピリダジン環、置換もしくは無置換のトリアジン環、置換もしくは無置換のキノリン環、置換もしくは無置換のジベンゾフラン環、置換もしくは無置換のベンゾ[*c*]ジベンゾフラン環、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基、及びシアノ基からなる群から選択されることが好ましい。

【0051】

窒素原子及びWと結合する炭素原子以外の前記Z<sup>1</sup> ~ Z<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、CH又はCR<sup>b</sup>であり、該R<sup>b</sup>が、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のビフェニル基、置換もしくは無置換のターフェニル基、置換もしくは無置換のクォーターフェニル基、置換もしくは無置換のトリフェニレニル基、置換もしくは無置換のフェナントレニル基、置換もしくは無置換のフルオレニル基、置換もしくは無置換のスピロフルオレニル基、置換もしくは無置換の9,9'-ジフェニルフルオレニル基、置換もしくは無置換の9,9'-スピロピ[9H-フルオレン]-2-イル基、置換もしくは無置換の9,9'-ジメチルフルオレニル基、置換もしくは無置換のベンゾ[*c*]フェナントレニル基、置換もしくは無置換のベンゾ[*a*]トリフェニレニル基、置換もしくは無置換のナフト[1,2-*c*]フェナントレニル基、置換もしくは無置換のナフト[1,2-*a*]トリフェニレニル基、置換もしくは無置換のジベンゾ[*a,c*]トリフェニレニル基、置換もしくは無置換のジベンゾチオフェン環、置換もしくは無置換のイソキノリン環、置換もしくは無置換のキノキサリン環、置換もしくは無置換のピリジン環、置換もしくは無置換のピラジン環、置換もしくは無置換のピリミジン環、置換もしくは無置換のピリダジン環、置換もしくは無置換のトリアジン環、置換もしくは無置換のキノリン環、置換もしくは無置換のジベンゾフラン環、置換もしくは無置換のベンゾ[*c*]ジベンゾフラン環、及び置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基からなる群から選択されることが好ましい。

【0052】

本発明の有機EL素子用材料は、正孔注入及び/又は輸送性ユニットとして、カルバゾール環又はアザカルバゾール環(以下、これらを、カルバゾール骨格と総称する。)を有し、かつ電子注入及び/又は輸送性ユニットとしてシアノ基が置換した複素環(含窒素複素環Az)を有し、かつ正孔注入及び/又は正孔輸送性ユニットであるカルバゾール骨格の9位の窒素原子と電子注入及び/又は輸送性ユニットの主骨格(窒素含有複素環中の炭素原子)とが直結した構造を有することを特徴とする。

カルバゾール骨格の9位の窒素原子と窒素含有複素環Az中の炭素原子とが直接結合した場合と、これらが連結基(例えば、芳香環)を介して結合した場合とを比較すると、カルバゾール骨格の9位の窒素原子上の結合のねじれはAzが直接結合した方が小さい。そのため、カルバゾール骨格の9位の窒素原子上の結合は解離し難いと考えられる。従って、Azと直接に結合した方が化合物として安定であると考えられ、その安定性が、本発明の有機EL素子用材料を用いた有機EL素子の長寿命に寄与していると推測される。

【0053】

本発明の有機EL素子用材料は、シアノ基で置換された芳香族炭化水素基、又はシアノ基で置換された複素環基を、含窒素六員環、又は含窒素六員環を含む縮合多環(Az)に導入した、-Az-W<sub>q</sub>で表されるシアノ基含有含窒素六員環、又は含窒素六員環を含む縮合多環の電子輸送ユニットを、正孔輸送性のカルバゾール骨格と結合させることにより、分子内のキャリアバランスが良好となり、それを用いた有機EL素子が、長寿命化する。

【0054】

また、本発明の有機EL素子用材料では、正孔注入及び/又は輸送性のカルバゾール骨格と電子注入及び/又は輸送性のシアノ基を有する基とが、互いの特性を打ち消すことなく、分子内のキャリアバランスが良好となり、それを用いた有機EL素子が、長寿命化するという効果を有する。

## 【 0 0 5 5 】

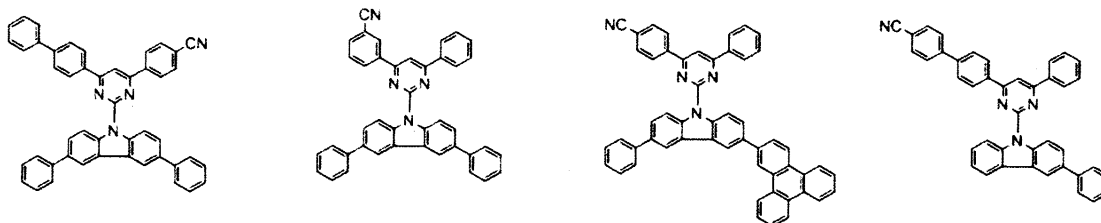
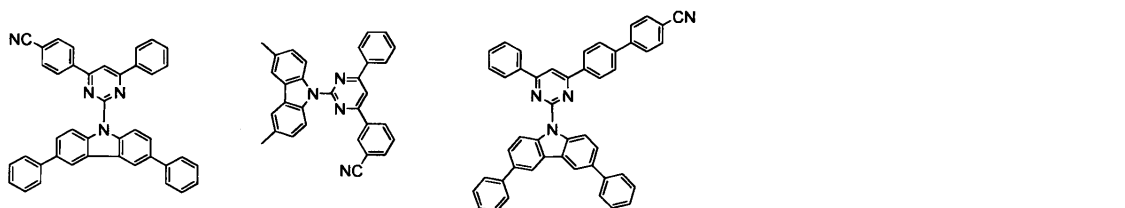
本発明の有機 E L 素子用材料の製造方法は、特に限定されず、公知の方法で製造すればよく、例えば、カルバゾール誘導体と芳香族ハロゲン化合物に対し、テトラヘドロン 40(1984)1435~1456に記載される銅触媒、又はジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイアティ 123(2001)7727~7729に記載されるパラジウム触媒を用いたカップリング反応で製造することができる。

## 【 0 0 5 6 】

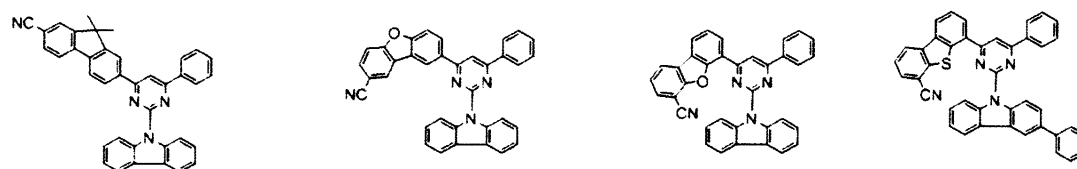
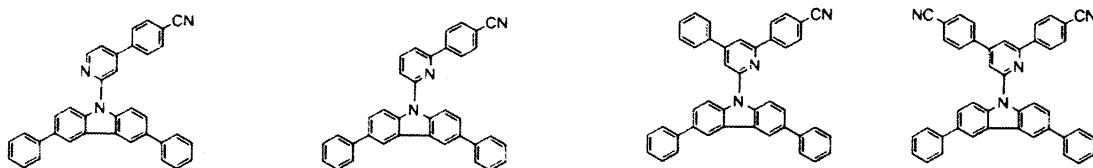
以下に、本発明の有機 E L 素子用材料の具体例を記載するが、下記化合物に限定されない。

## 【 化 1 0 】

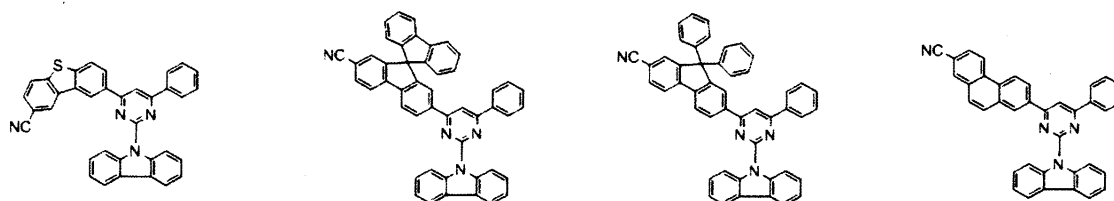
10



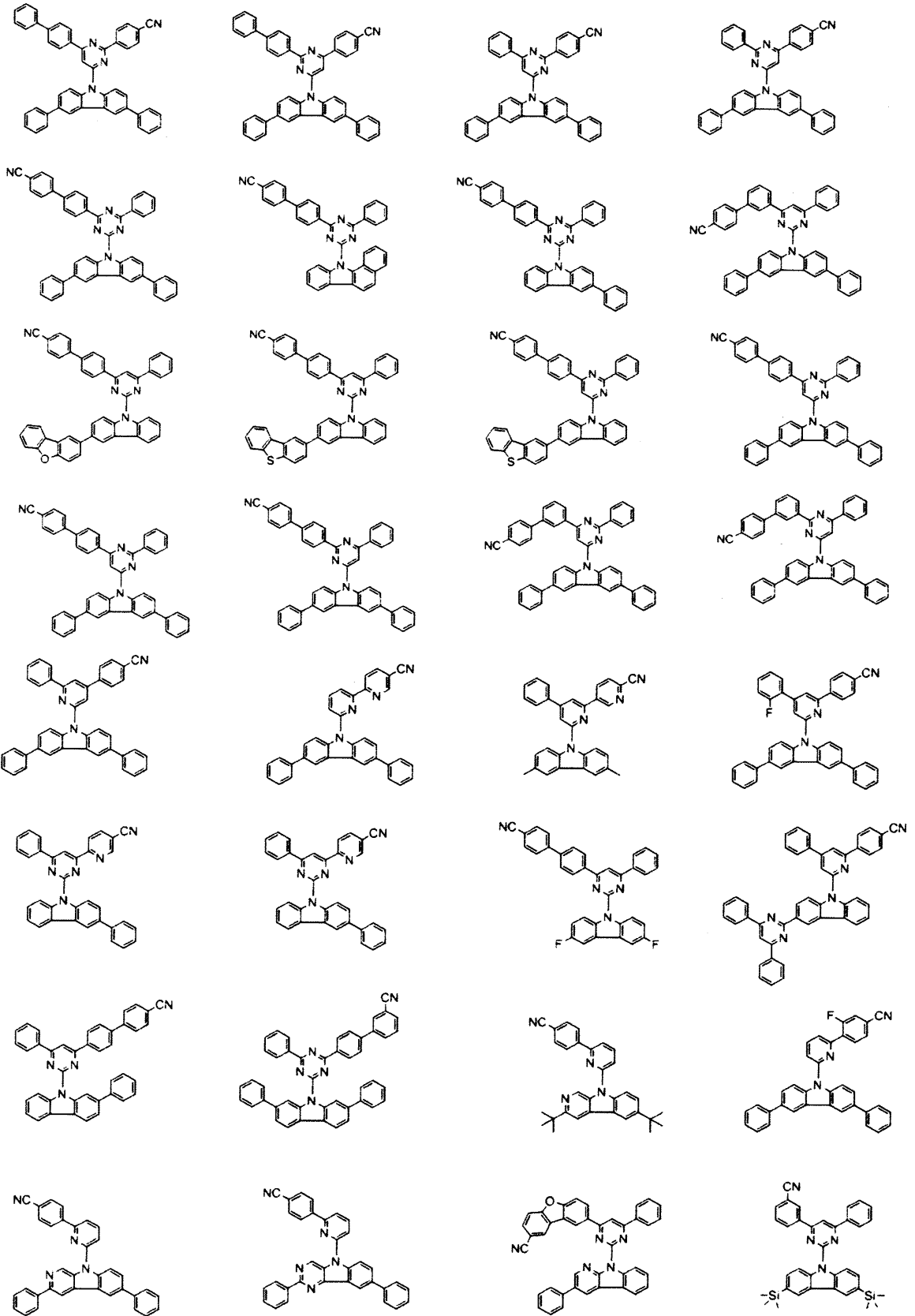
20



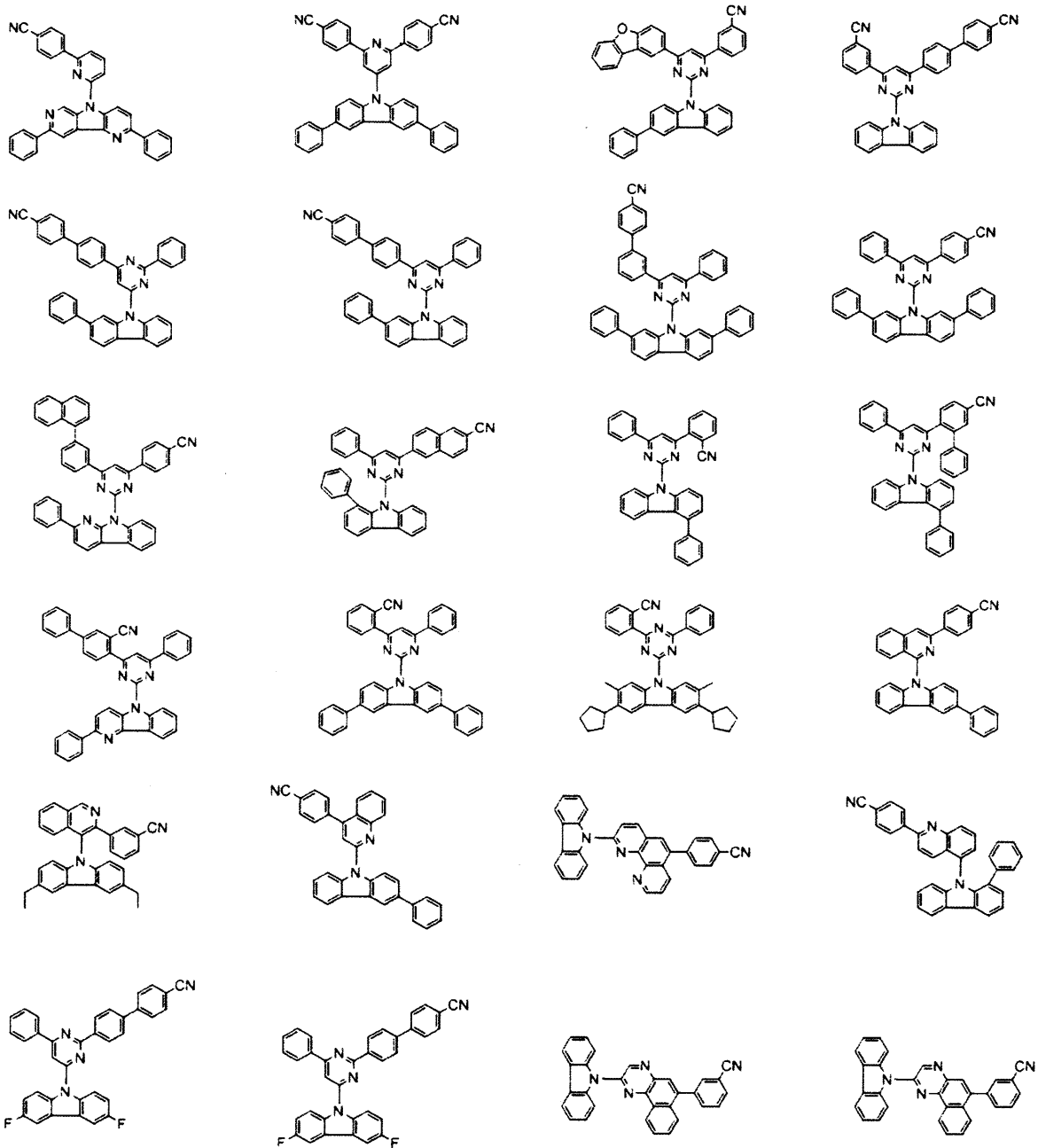
30



【化 1 1】



## 【化 1 2】



## 【0057】

(有機EL素子)

次に、本発明の有機EL素子の実施の形態について説明する。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極の間に発光層を含有する有機薄膜層を有し、この有機薄膜層のうちの少なくとも1層が前述した本発明の有機EL素子用材料を含むことにより、有機EL素子を長寿命化できる。

本発明の有機EL素子用材料が含まれる有機薄膜層の例としては、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、スペース層、及び障壁層等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明の有機EL素子用材料は、発光層に含まれることが好ましく、特に、発光層のホスト材料として用いられることが好ましい。また、発光層は蛍光発光材料や燐光発光材料を含有することが好ましく、特に燐光発光材料を含有することが好ましい。さらにも、本発明の有機EL素子用材料は、障壁層としても好適である。

## 【0058】

本発明の有機EL素子は、蛍光又は燐光発光型の単色発光素子であっても、蛍光/燐光

10

20

30

40

50

ハイブリッド型の白色発光素子であってもよいし、単独の発光ユニットを有するシングル型であっても、複数の発光ユニットを有するタンデム型であってもよく、中でも、燐光発光型であることが好ましい。ここで、「発光ユニット」とは、一層以上の有機層を含み、そのうちの一層が発光層であり、注入された正孔と電子が再結合することにより発光することができる最小単位をいう。

【0059】

従って、シングル型有機EL素子の代表的な素子構成としては、以下の素子構成を挙げることができる。

(1) 陽極 / 発光ユニット / 陰極

また、上記発光ユニットは、燐光発光層や蛍光発光層を複数有する積層型であってもよく、その場合、各発光層の間に、燐光発光層で生成された励起子が蛍光発光層に拡散することを防ぐ目的で、スペース層を有していてもよい。発光ユニットの代表的な層構成を以下に示す。

(a) 正孔輸送層 / 発光層 ( / 電子輸送層 )

(b) 正孔輸送層 / 第一燐光発光層 / 第二燐光発光層 ( / 電子輸送層 )

(c) 正孔輸送層 / 燐光発光層 / スペース層 / 蛍光発光層 ( / 電子輸送層 )

(d) 正孔輸送層 / 第一燐光発光層 / 第二燐光発光層 / スペース層 / 蛍光発光層 ( / 電子輸送層 )

(e) 正孔輸送層 / 第一燐光発光層 / スペース層 / 第二燐光発光層 / スペース層 / 蛍光発光層 ( / 電子輸送層 )

(f) 正孔輸送層 / 燐光発光層 / スペース層 / 第一蛍光発光層 / 第二蛍光発光層 ( / 電子輸送層 )

(g) 正孔輸送層 / 電子障壁層 / 発光層 ( / 電子輸送層 )

(h) 正孔輸送層 / 発光層 / 正孔障壁層 ( / 電子輸送層 )

(i) 正孔輸送層 / 蛍光発光層 / トリプレット障壁層 ( / 電子輸送層 )

【0060】

上記各燐光又は蛍光発光層は、それぞれ互いに異なる発光色を示すものとすることができる。具体的には、上記積層発光層(d)において、正孔輸送層 / 第一燐光発光層(赤色発光) / 第二燐光発光層(緑色発光) / スペース層 / 蛍光発光層(青色発光) / 電子輸送層といった層構成等が挙げられる。

尚、各発光層と正孔輸送層あるいはスペース層との間には、適宜、電子障壁層を設けてもよい。また、各発光層と電子輸送層との間には、適宜、正孔障壁層を設けてもよい。電子障壁層や正孔障壁層を設けることで、電子又は正孔を発光層内に閉じ込めて、発光層における電荷の再結合確率を高め、寿命を向上させることができる。

【0061】

タンデム型有機EL素子の代表的な素子構成としては、以下の素子構成を挙げることができる。

(2) 陽極 / 第一発光ユニット / 中間層 / 第二発光ユニット / 陰極

ここで、上記第一発光ユニット及び第二発光ユニットとしては、例えば、それぞれ独立に上述の発光ユニットと同様のものを選択することができる。

上記中間層は、一般的に、中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、第一発光ユニットに電子を、第二発光ユニットに正孔を供給する、公知の材料構成を用いることができる。

【0062】

図1に、本発明の有機EL素子の一例の概略構成を示す。有機EL素子1は、基板2、陽極3、陰極4、及び該陽極3と陰極4との間に配置された発光ユニット10とを有する。発光ユニット10は、燐光ホスト材料と燐光ドーパントを含む少なくとも1つの燐光発光層を含む発光層5を有する。発光層5と陽極3との間に正孔注入・輸送層6等、発光層5と陰極4との間に電子注入・輸送層7等を形成してもよい。また、発光層5の陽極3側に電子障壁層を、発光層5の陰極4側に正孔障壁層を、それぞれ設けてもよい。これによ

10

20

30

40

50

り、電子や正孔を発光層5に閉じ込めて、発光層5における励起子の生成確率を高めることができる。

【0063】

尚、本明細書において、蛍光ドーパントと組み合わせられたホストを蛍光ホストと称し、燐光ドーパントと組み合わせられたホストを燐光ホストと称する。蛍光ホストと燐光ホストは分子構造のみにより区分されるものではない。即ち、燐光ホストとは、燐光ドーパントを含有する燐光発光層を構成する材料を意味し、蛍光発光層を構成する材料として利用できないことを意味しているわけではない。蛍光ホストについても同様である。

【0064】

(基板)

本発明の有機EL素子は、透光性基板上に作製する。透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400nm~700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で平滑な基板が好ましい。具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を原料として用いてなるものを挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を原料として用いてなるものを挙げることができる。

【0065】

(陽極)

有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4.5eV以上の仕事関数を有するものを用いることが効果的である。陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NESA)、酸化インジウム亜鉛酸化物、金、銀、白金、銅等が挙げられる。陽極はこれらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の可視領域の光の透過率を10%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω以下が好ましい。陽極の膜厚は、材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10nm~200nmの範囲で選択される。

【0066】

(陰極)

陰極は電子注入層、電子輸送層又は発光層に電子を注入する役割を担うものであり、仕事関数の小さい材料により形成するのが好ましい。陰極材料は特に限定されないが、具体的にはインジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-スカンジウム-リチウム合金、マグネシウム-銀合金等が使用できる。陰極も、陽極と同様に、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。また、必要に応じて、陰極側から発光を取り出してもよい。

【0067】

(発光層)

発光機能を有する有機層であって、ドーピングシステムを採用する場合、ホスト材料とドーパント材料を含んでいる。このとき、ホスト材料は、主に電子と正孔の再結合を促し、励起子を発光層内に閉じ込める機能を有し、ドーパント材料は、再結合で得られた励起子を効率的に発光させる機能を有する。

燐光素子の場合、ホスト材料は主にドーパントで生成された励起子を発光層内に閉じ込める機能を有する。

【0068】

ここで、上記発光層は、例えば、電子輸送性のホストと正孔輸送性のホストを組み合わせる等して、発光層内のキャリアバランスを調整するダブルホスト(ホスト・コホストともいう)を採用してもよく、発光層が第1ホスト材料と第2ホスト材料とを含有し、前記

10

20

30

40

50

第1ホスト材料が本発明の有機EL素子用材料であると好ましい。

また、量子収率の高いドーパント材料を二種類以上入れることによって、それぞれのドーパントが発光するダブルドーパントを採用してもよい。具体的には、ホスト、赤色ドーパント及び緑色ドーパントを共蒸着することによって、発光層を共通化して黄色発光を実現する態様が挙げられる。

【0069】

上記発光層は、複数の発光層を積層した積層体とすることで、発光層界面に電子と正孔を蓄積させて、再結合領域を発光層界面に集中させて、量子効率を向上させることができる。

発光層への正孔の注入し易さと電子の注入し易さは異なってもよく、また、発光層中での正孔と電子の移動度で表される正孔輸送能と電子輸送能が異なってもよい。

【0070】

発光層は、例えば蒸着法、スピンコート法、LB法(Langmuir Blodgett法)等の公知の方法により形成することができる。また、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かした溶液をスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

発光層は、分子堆積膜であることが好ましい。分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態又は液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

【0071】

ドーパント材料としては、公知の蛍光型発光を示す蛍光ドーパント又は燐光型発光を示す燐光ドーパントから選ばれる。

蛍光ドーパントとしては、フルオランテン誘導体、ピレン誘導体、アリアルアセチレン誘導体、フルオレン誘導体、硼素錯体、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アントラセン誘導体、クリセン誘導体等から選ばれる。好ましくは、フルオランテン誘導体、ピレン誘導体、硼素錯体が挙げられる。

【0072】

発光層を形成する燐光ドーパント(燐光発光材料)は三重項励状態から発光することのできる化合物であり、三重項励状態から発光する限り特に限定されないが、Ir, Pt, Os, Au, Cu, Re及びRuから選択される少なくとも一つの金属と配位子とを含む有機金属錯体であることが好ましい。前記配位子は、オルトメタル結合を有することが好ましい。燐光量子収率が高く、発光素子の外部量子効率をより向上させることができるという点で、Ir, Os及びPtから選ばれる金属原子を含有する金属錯体が好ましく、イリジウム錯体、オスミウム錯体、白金錯体等の金属錯体、特にオルトメタル化錯体がより好ましく、イリジウム錯体及び白金錯体がさらに好ましく、オルトメタル化イリジウム錯体が特に好ましい。

【0073】

燐光ドーパントの発光層における含有量は特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1~70質量%が好ましく、1~30質量%がより好ましい。燐光ドーパントの含有量が0.1質量%以上であると十分な発光が得られ、70質量%以下であると濃度消光を避けることができる。

【0074】

燐光ドーパントとして好ましい有機金属錯体の具体例を、以下に示す。

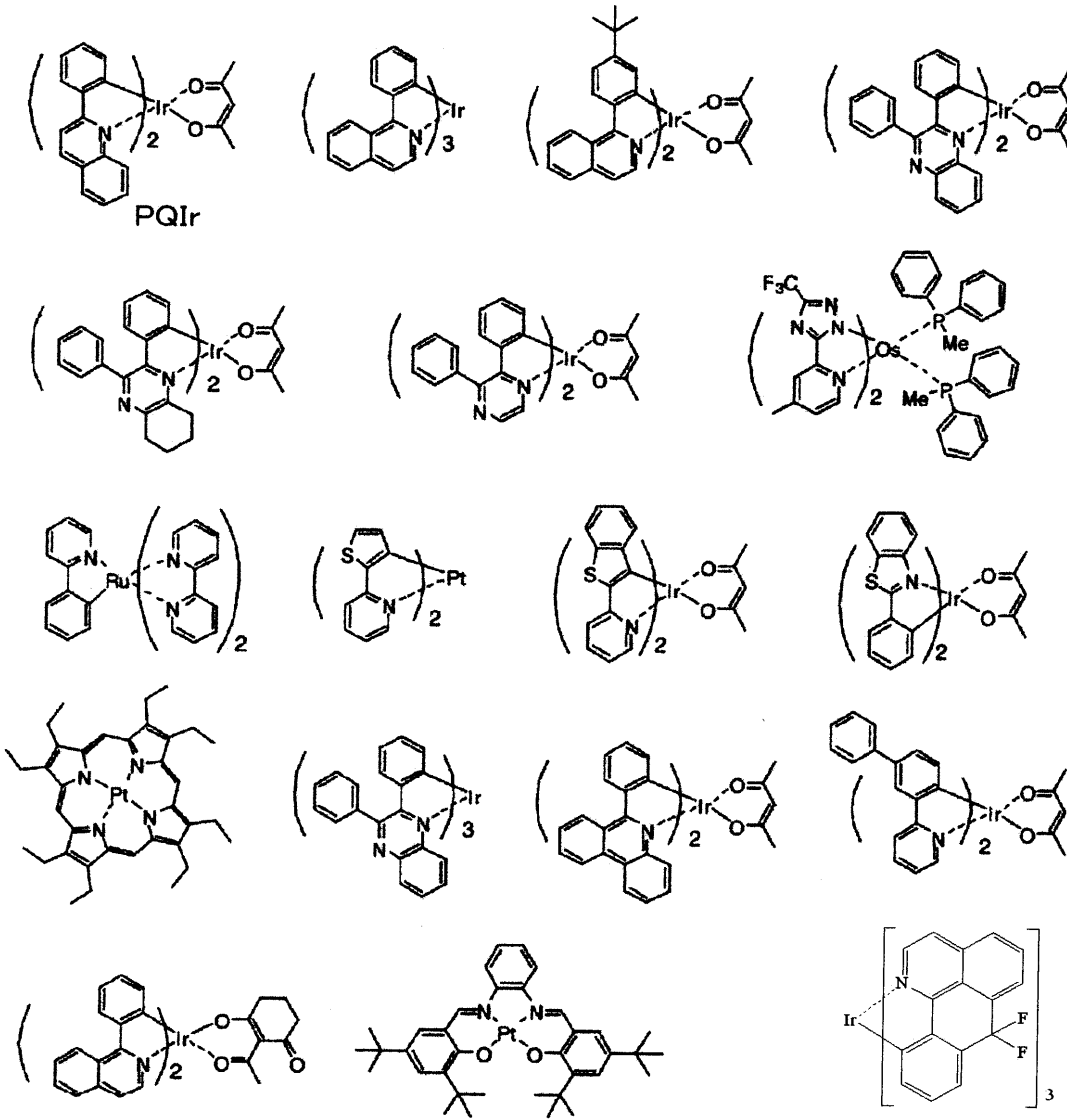
10

20

30

40

【化 1 3】



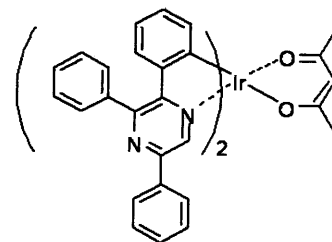
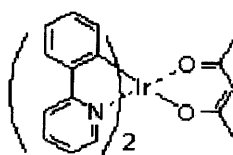
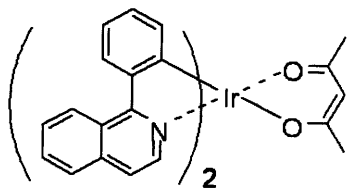
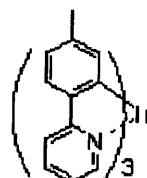
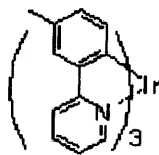
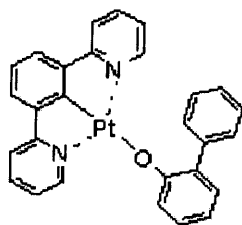
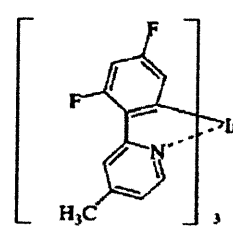
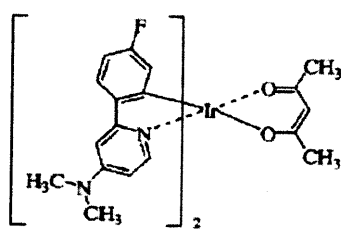
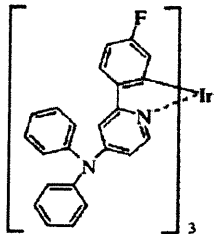
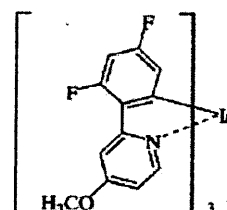
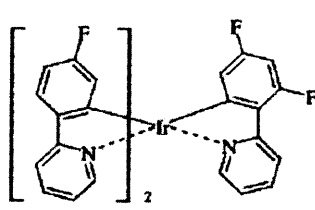
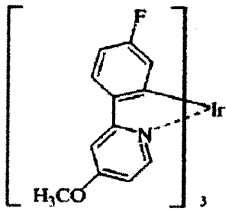
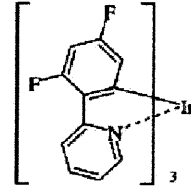
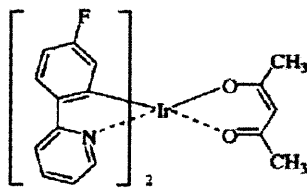
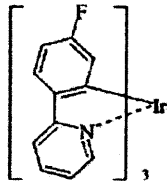
10

20

30

【 0 0 7 5 】

【化14】



10

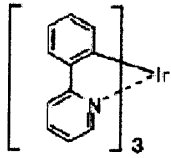
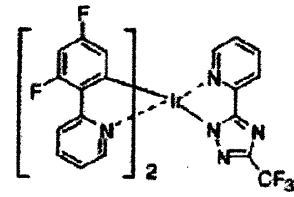
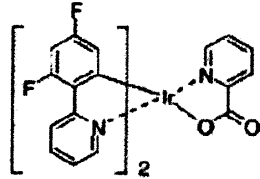
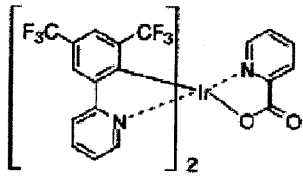
20

30

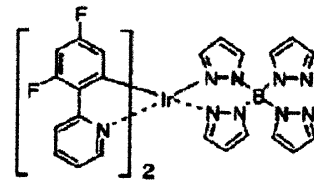
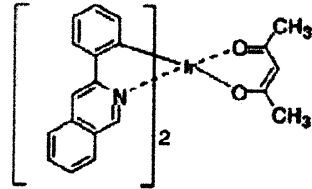
40

【0076】

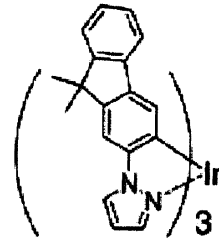
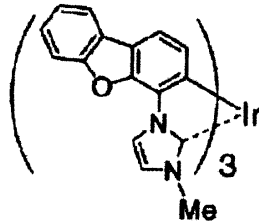
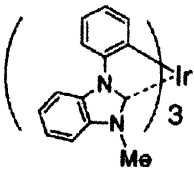
【化 1 5】



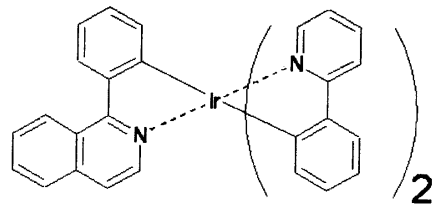
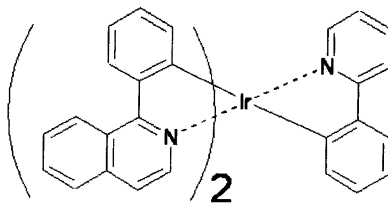
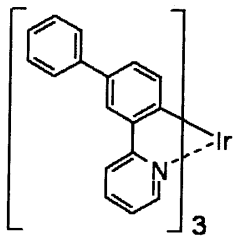
**Ir(ppy)<sub>3</sub>**



10



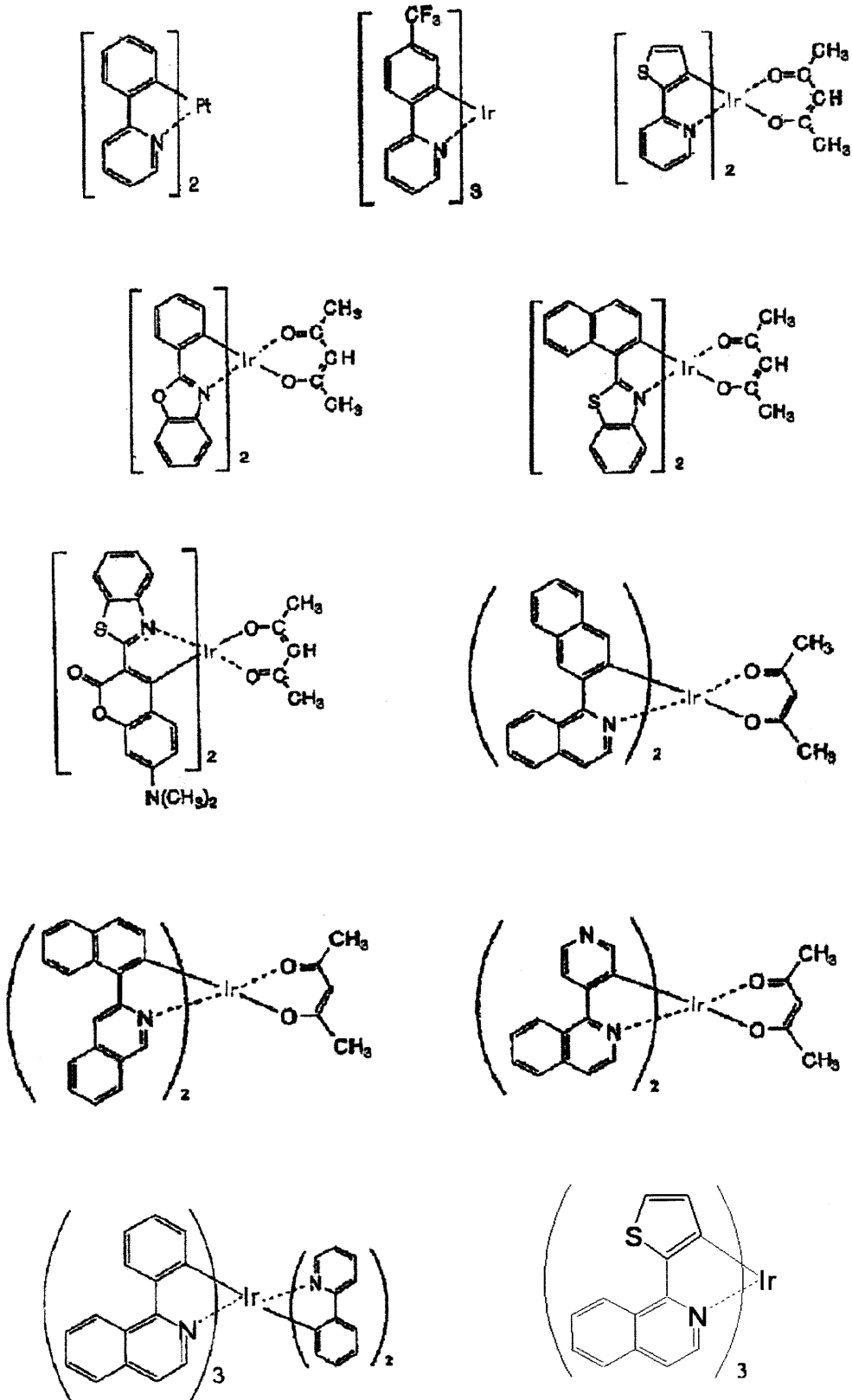
20



30

【 0 0 7 7 】

【化16】



10

20

30

40

【0078】

燐光ホストは、燐光ドーパントの三重項エネルギーを効率的に発光層内に閉じ込めることにより、燐光ドーパントを効率的に発光させる機能を有する化合物である。本発明の有機EL素子用材料は燐光ホストとして好適である。発光層は、本発明の有機EL素子用材料を1種含有していてもよく、本発明の有機EL素子用材料を2種以上含有していてもよい。

50

## 【0079】

本発明の有機EL素子用材料を発光層のホスト材料として用いる場合、発光層に含まれる燐光ドーパント材料の発光波長は特に限定されない。なかでも、発光層に含まれる前記燐光ドーパント材料のうち少なくとも1種は、発光波長のピークが490nm以上700nm以下であることが好ましく、490nm以上650nm以下であることがより好ましい。発光層の発光色としては、例えば、赤色、黄色、緑色が好ましい。ホスト材料として本発明の化合物を用い、このような発光波長の燐光ドーパント材料をドーブして発光層を構成することにより、長寿命な有機EL素子とすることができる。

## 【0080】

本発明の有機EL素子において、本発明の有機EL素子用材料以外の化合物も、燐光ホストとして、上記目的に応じて適宜選択することができる。

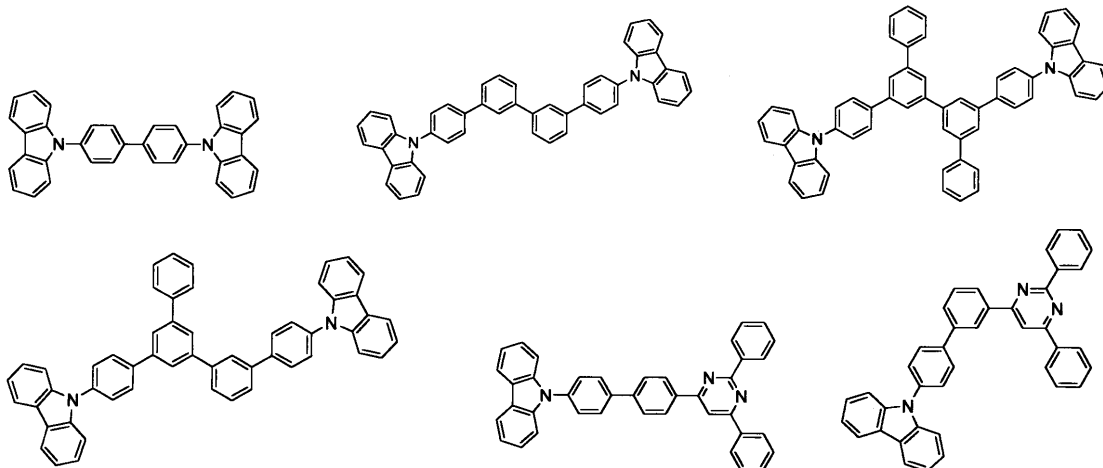
本発明の有機EL素子用材料とそれ以外の化合物を同一の発光層内の燐光ホスト材料として併用してもよいし、複数の発光層がある場合には、そのうちの一つの発光層の燐光ホスト材料として本発明の有機EL素子用材料を用い、別の一つの発光層の燐光ホスト材料として本発明の有機EL素子用材料以外の化合物を用いてもよい。また、本発明の有機EL素子用材料は発光層以外の有機層にも使用しうるものであり、その場合には発光層の燐光ホストとして、本発明の有機EL素子用材料以外の化合物を用いてもよい。

## 【0081】

本発明の有機EL素子用材料以外の化合物で、燐光ホストとして好適な化合物の具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキsid誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。燐光ホストは単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

## 【0082】

## 【化17】



10

20

30

40

50

## 【0083】

発光層が、第1ホスト材料と第2ホスト材料とを含有する場合、第1ホスト材料として本発明の有機EL素子用材料を用い、第2ホスト材料として本発明の有機EL素子用材料以外の化合物を用いてもよい。尚、本発明における「第1ホスト材料」及び「第2ホスト材料」という用語は、発光層に含有されている複数のホスト材料が、互いに構造が異なるという意味であり、発光層中の各ホスト材料の含有量で規定されるものではない。

前記第2ホスト材料としては、特に限定されず、本発明の有機EL素子用材料以外の化合物であり、かつ燐光ホストとして好適な化合物として前記した化合物と同じものが挙げられる。第2ホスト材料としては、シアノ基を有さない化合物が好ましい。また、第2ホストとしては、カルバゾール誘導体、アリールアミン誘導体、フルオレノン誘導体、芳香族第三アミン化合物が好ましい。

10

## 【0084】

発光層の膜厚は、好ましくは5～50nm、より好ましくは7～50nm、さらに好ましくは10～50nmである。5nm以上であると発光層の形成が容易であり、50nm以下であると駆動電圧の上昇が避けられる。

## 【0085】

(電子供与性ドーパント)

本発明の有機EL素子は、陰極と発光ユニットとの界面領域に電子供与性ドーパントを有することも好ましい。このような構成によれば、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。ここで、電子供与性ドーパントとは、仕事関数3.8eV以下の金属を含有するものをいい、その具体例としては、アルカリ金属、アルカリ金属錯体、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属錯体、アルカリ土類金属化合物、希土類金属、希土類金属錯体、及び希土類金属化合物等から選ばれた少なくとも一種類が挙げられる。

20

## 【0086】

アルカリ金属としては、Na(仕事関数:2.36eV)、K(仕事関数:2.28eV)、Rb(仕事関数:2.16eV)、Cs(仕事関数:1.95eV)等が挙げられ、仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。これらのうち好ましくはK、Rb、Cs、さらに好ましくはRb又はCsであり、最も好ましくはCsである。アルカリ土類金属としては、Ca(仕事関数:2.9eV)、Sr(仕事関数:2.0eV～2.5eV)、Ba(仕事関数:2.52eV)等が挙げられ、仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。希土類金属としては、Sc、Y、Ce、Tb、Yb等が挙げられ、仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。

30

## 【0087】

アルカリ金属化合物としては、Li<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O等のアルカリ酸化物、LiF、NaF、CsF、KF等のアルカリハロゲン化物等が挙げられ、LiF、Li<sub>2</sub>O、NaFが好ましい。アルカリ土類金属化合物としては、BaO、SrO、CaO及びこれらを混合したBa<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>O(0<x<1)、Ba<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>O(0<x<1)等が挙げられ、BaO、SrO、CaOが好ましい。希土類金属化合物としては、YbF<sub>3</sub>、ScF<sub>3</sub>、ScO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GdF<sub>3</sub>、TbF<sub>3</sub>等が挙げられ、YbF<sub>3</sub>、ScF<sub>3</sub>、TbF<sub>3</sub>が好ましい。

40

## 【0088】

アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、希土類金属錯体としては、それぞれ金属イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも一つ含有するものであれば特に限定はない。また、配位子にはキノリノール、ベンゾキノリノール、アクリジノール、フェナントリジノール、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサジアゾール、ヒドロキシジアリールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ピピリジル、フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、-ジケトン類、

50

アゾメチン類、及びそれらの誘導体等が好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0089】

電子供与性ドーパントの添加形態としては、界面領域に層状又は島状に形成すると好ましい。形成方法としては、抵抗加熱蒸着法により電子供与性ドーパントを蒸着しながら、界面領域を形成する有機化合物（発光材料や電子注入材料）を同時に蒸着させ、有機化合物に電子供与性ドーパントを分散する方法が好ましい。分散濃度はモル比で有機化合物：電子供与性ドーパント = 100 : 1 ~ 1 : 100、好ましくは 5 : 1 ~ 1 : 5 である。

【0090】

電子供与性ドーパントを層状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を層状に形成した後に、還元ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは層の厚み 0.1 nm ~ 15 nm で形成する。電子供与性ドーパントを島状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を島状に形成した後に、電子供与性ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは島の厚み 0.05 nm ~ 1 nm で形成する。

本発明の有機EL素子における、主成分と電子供与性ドーパントの割合は、モル比で主成分：電子供与性ドーパント = 5 : 1 ~ 1 : 5 であると好ましく、2 : 1 ~ 1 : 2 であるとさらに好ましい。

【0091】

(電子輸送層)

電子輸送層は、発光層と陰極との間に形成される有機層であって、電子を陰極から発光層へ輸送する機能を有する。電子輸送層が複数層で構成される場合、陰極に近い有機層を電子注入層と定義することがある。電子注入層は、陰極から電子を効率的に有機層ユニットに注入する機能を有する。

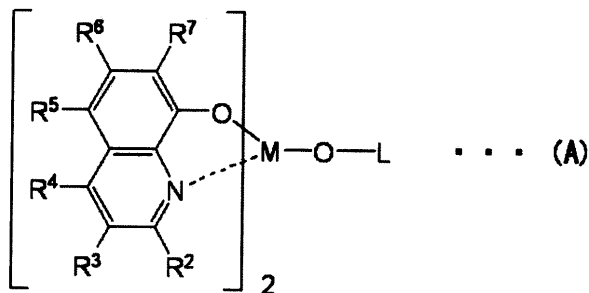
【0092】

電子輸送層に用いる電子輸送性材料としては、分子内にヘテロ原子を1個以上含有する芳香族ヘテロ環化合物が好ましく用いられ、特に含窒素環誘導体が好ましい。また、含窒素環誘導体としては、含窒素6員環もしくは5員環骨格を有する芳香族環、又は含窒素6員環もしくは5員環骨格を有する縮合芳香族環化合物が好ましい。

この含窒素環誘導体としては、例えば、下記式(A)で表される含窒素環金属キレート錯体が好ましい。

【0093】

【化18】



【0094】

含窒素環金属キレート錯体である式(A)における  $R^2 \sim R^7$  は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、炭素数1~40の炭化水素基、炭素数1~40のアルコキシ基、炭素数6~50のアリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、又は、環形成炭素数5~50の芳香族複素環基であり、これらは置換されていてもよい。

【0095】

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

置換されていてもよいアミノ基の例としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラキルアミノ基が挙げられる。

アルキルアミノ基及びアラルキルアミノ基は  $-NQ^1Q^2$  と表される。  $Q^1$  及び  $Q^2$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 20 のアラルキル基を表す。  $Q^1$  及び  $Q^2$  の一方は水素原子又は重水素原子であってもよい。

アリールアミノ基は  $-NAr^1Ar^2$  と表され、  $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、炭素数 6 ~ 50 の非縮合芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を表す。  $Ar^1$  及び  $Ar^2$  の一方は水素原子又は重水素原子であってもよい。

【0096】

炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基を含む。

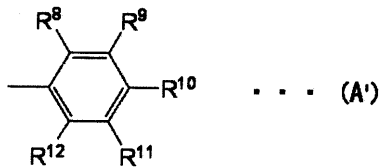
アルコキシカルボニル基は  $-COOY'$  と表され、  $Y'$  は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。

M は、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga) 又はインジウム (In) であり、In であると好ましい。

L は、下記式 (A') 又は (A'') で表される基である。

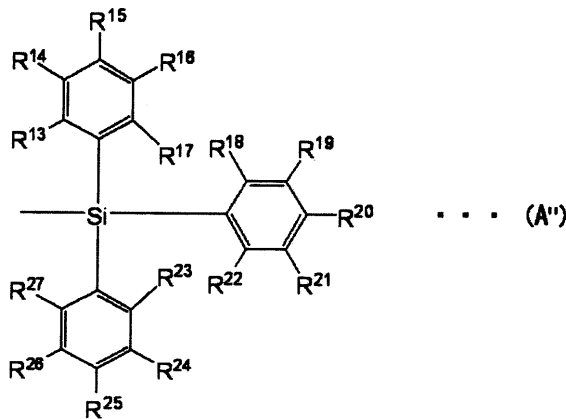
【0097】

【化19】



10

20



30

【0098】

式 (A') 中、  $R^8 \sim R^{12}$  は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成していてもよい。また、前記式 (A'') 中、  $R^{13} \sim R^{27}$  は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成していてもよい。

【0099】

式 (A') 及び式 (A'') の  $R^8 \sim R^{12}$  及び  $R^{13} \sim R^{27}$  が示す炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基は、含窒素環金属キレート錯体である前記式 (A) 中の  $R^2 \sim R^7$  が示す炭化水素基と同様である。また、  $R^8 \sim R^{12}$  及び  $R^{13} \sim R^{27}$  の互いに隣接する基が環状構造を形成した場合の 2 価の基としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ジフェニルメタン - 2, 2' - ジイル基、ジフェニルエタン - 3, 3' - ジイル基、ジフェニルプロパン - 4, 4' - ジイル基等が挙げられる。

40

【0100】

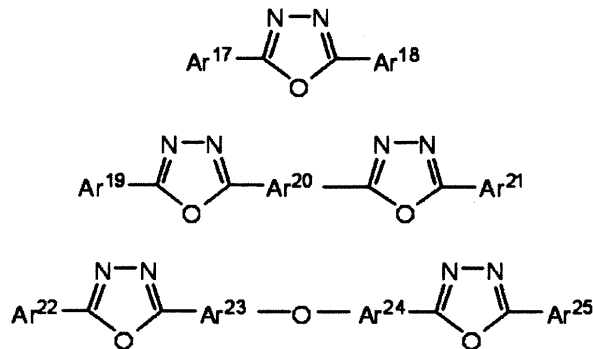
電子輸送層に用いられる電子伝達性化合物としては、8 - ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、オキサジアゾール誘導体、含窒素複素環誘導体が好適である。上記 8 - ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシ (一般に 8

50

- キノリノール又は 8 - ヒドロキシキノリン) のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス( 8 - キノリノール) アルミニウムを用いることができる。そして、オキサジアゾール誘導体としては、下記のを挙げる事ができる。

【 0 1 0 1 】

【 化 2 0 】



10

【 0 1 0 2 】

前記式中、 $Ar^{17}$ 、 $Ar^{18}$ 、 $Ar^{19}$ 、 $Ar^{21}$ 、 $Ar^{22}$  及び  $Ar^{25}$  は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を示し、 $Ar^{17}$  と  $Ar^{18}$ 、 $Ar^{19}$  と  $Ar^{21}$ 、 $Ar^{22}$  と  $Ar^{25}$  は、たがいに同一でも異なってもよい。芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基等が挙げられる。これらの置換基としては炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。

20

【 0 1 0 3 】

$Ar^{20}$ 、 $Ar^{23}$  及び  $Ar^{24}$  は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 の 2 価の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を示し、 $Ar^{23}$  と  $Ar^{24}$  は、たがいに同一でも異なってもよい。2 価の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基等が挙げられる。これらの置換基としては炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。

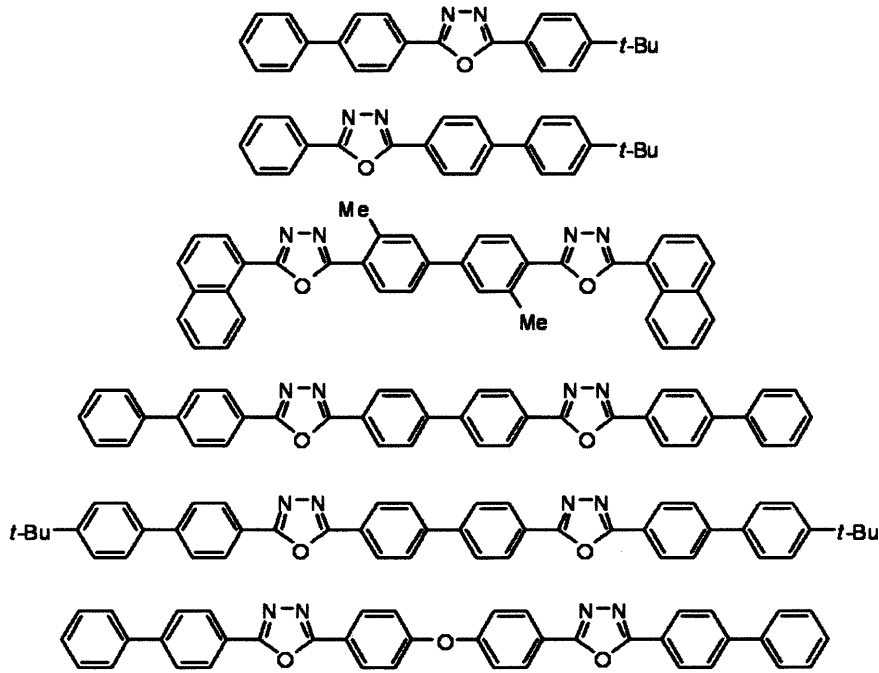
30

【 0 1 0 4 】

これらの電子伝達性化合物は、薄膜形成性の良好なものが好ましく用いられる。そして、これら電子伝達性化合物の具体例としては、下記のを挙げる事ができる。

【 0 1 0 5 】

## 【化21】



10

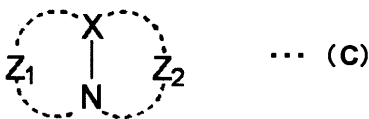
## 【0106】

電子伝達性化合物としての含窒素複素環誘導体は、以下の式を有する有機化合物からなる含窒素複素環誘導体であって、金属錯体でない含窒素化合物が挙げられる。例えば、下記式(B)に示す骨格を含有する5員環もしくは6員環や、下記式(C)に示す構造のものが挙げられる。

20

## 【0107】

## 【化22】



30

## 【0108】

前記式(C)中、Xは炭素原子もしくは窒素原子を表す。Z<sub>1</sub>ならびにZ<sub>2</sub>は、それぞれ独立に含窒素ヘテロ環を形成可能な原子群を表す。

## 【0109】

含窒素複素環誘導体は、さらに好ましくは、5員環もしくは6員環からなる含窒素芳香多環族を有する有機化合物である。さらには、このような複数窒素原子を有する含窒素芳香多環族の場合は、上記式(B)と(C)もしくは上記式(B)と下記式(D)を組み合わせた骨格を有する含窒素芳香多環有機化合物が好ましい。

40

## 【0110】

## 【化23】



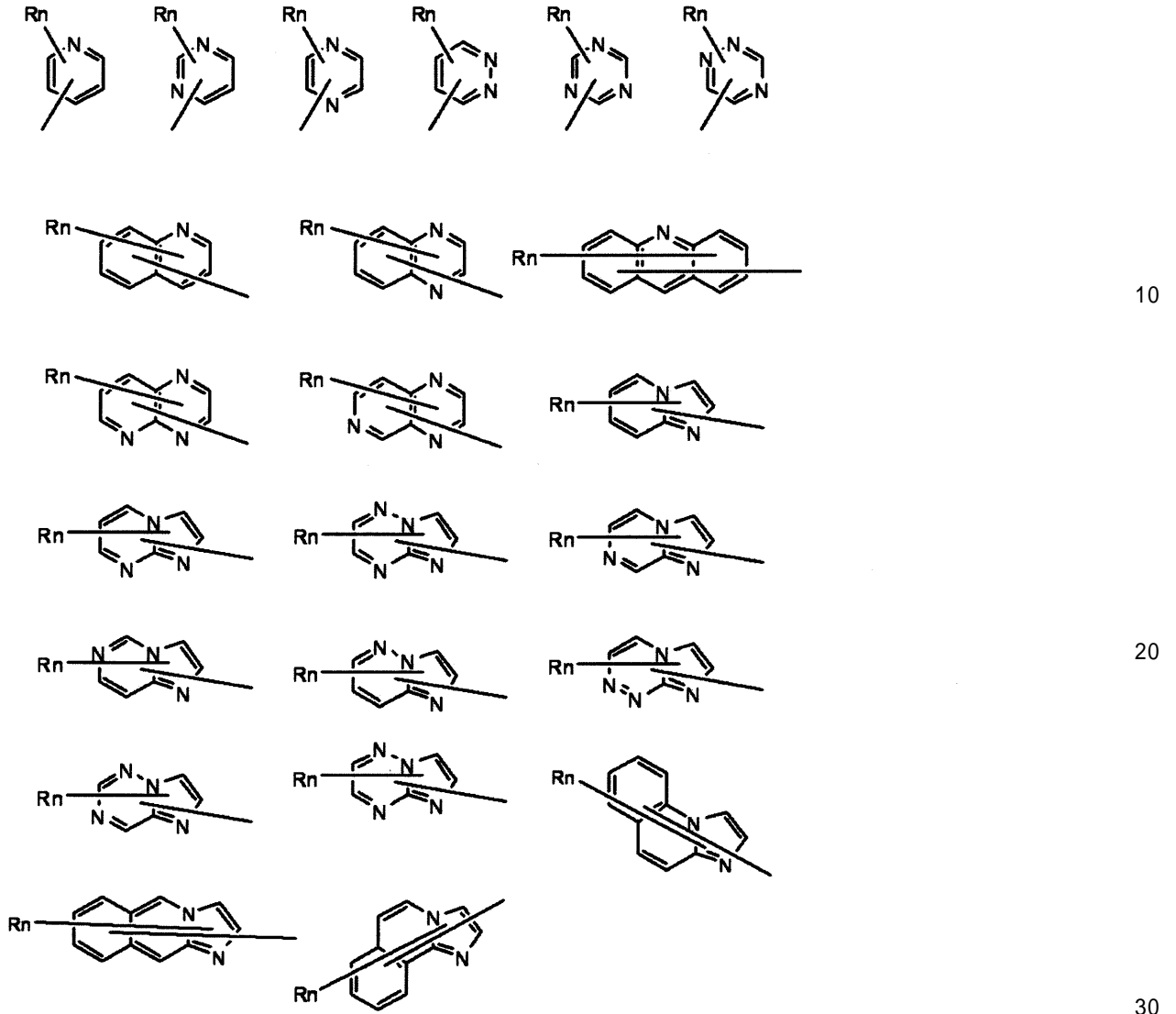
## 【0111】

前記の含窒素芳香多環有機化合物の含窒素基は、例えば、以下の式で表される含窒素複素環基から選択される。

## 【0112】

50

## 【化24】



## 【0113】

前記各式中、Rは、炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基、炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数1～20のアルコキシ基であり、nは0～5の整数であり、nが2以上の整数であるとき、複数のRは互いに同一又は異なってもよい。

## 【0114】

さらに、好ましい具体的な化合物として、下記式(D1)で表される含窒素複素環誘導体が挙げられる。

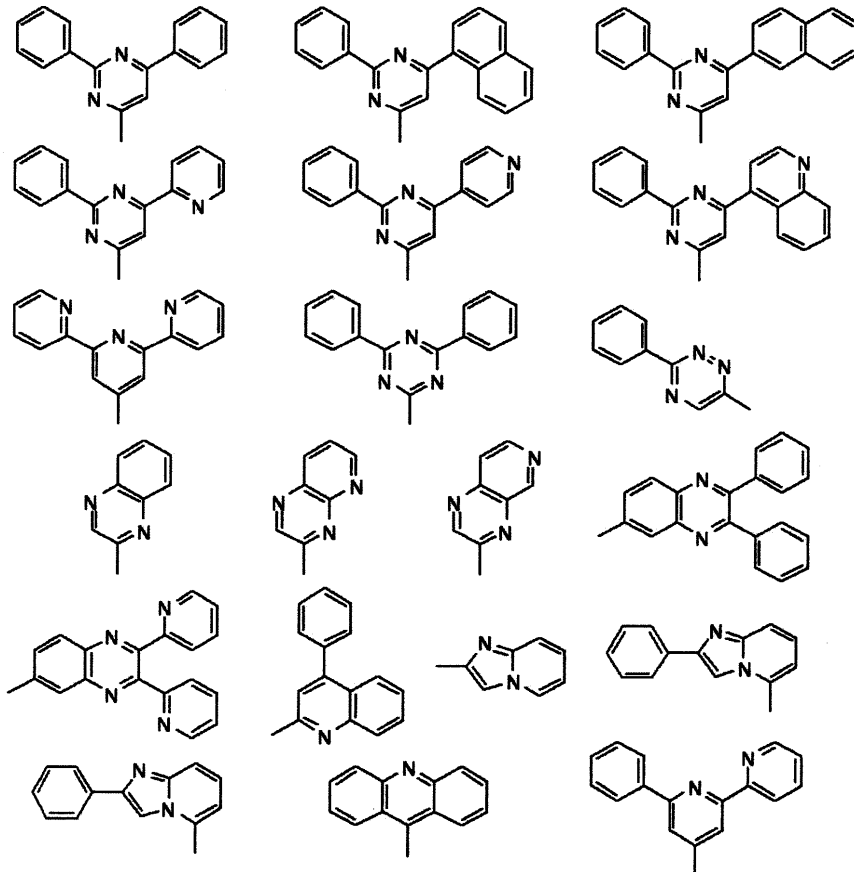


前記式(D1)中、HArは、置換もしくは無置換の炭素数3～40の含窒素複素環基であり、L<sup>1</sup>は単結合、置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基もしくは縮合芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基もしくは縮合芳香族複素環基であり、Ar<sup>1</sup>は置換もしくは無置換の炭素数6～40の2価の芳香族炭化水素基であり、Ar<sup>2</sup>は置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基もしくは縮合芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基もしくは縮合芳香族複素環基である。

## 【0115】

HArは、例えば、下記の群から選択される。

## 【化25】



10

20

## 【0116】

前記式(D1)における $L^1$ は、例えば、下記の群から選択される。

## 【化26】

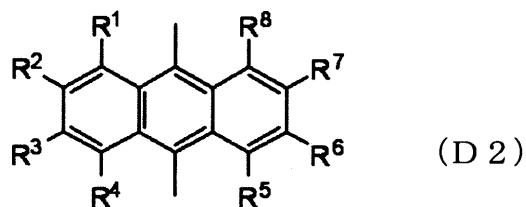


30

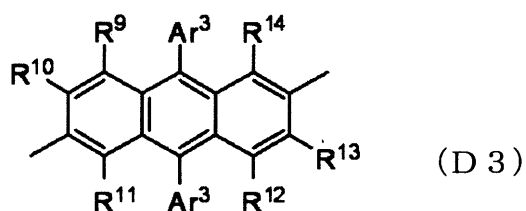
## 【0117】

前記式(D1)における $Ar^1$ は、例えば、下記式(D2)、式(D3)のアリールアントラニル基から選択される。

## 【化27】



40



## 【0118】

前記式(D2)、式(D3)中、 $R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、

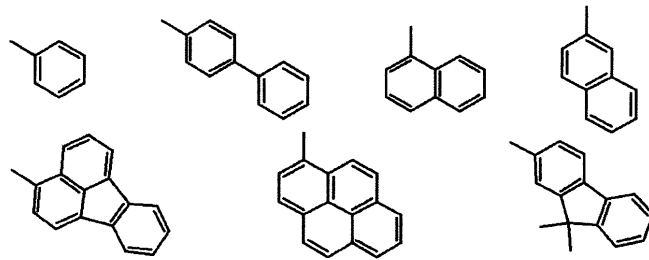
50

炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 の芳香族炭化水素基もしくは縮合芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 40 の芳香族複素環基もしくは縮合芳香族複素環基であり、 $Ar^3$  は、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 の芳香族炭化水素基もしくは縮合芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 40 の芳香族複素環基もしくは縮合芳香族複素環基である。また、 $R^1 \sim R^8$  は、いずれも水素原子又は重水素原子である含窒素複素環誘導体であってもよい。

【0119】

前記式 (D1) における  $Ar^2$  は、例えば、下記の群から選択される。

【化28】



10

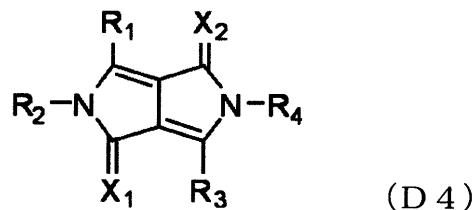
【0120】

電子伝達性化合物としての含窒素芳香多環有機化合物には、この他、下記の化合物も好適に用いられる。

20

【0121】

【化29】



【0122】

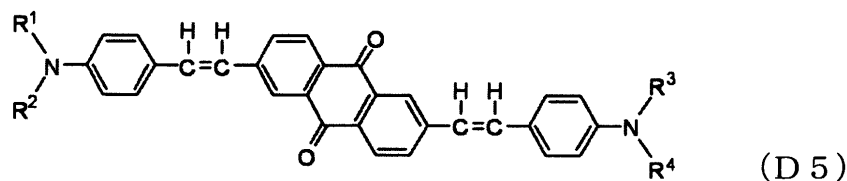
前記式 (D4) 中、 $R_1 \sim R_4$  は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 20 の脂肪族式環基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 の芳香族環基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 50 の複素環基を表し、 $X_1$ 、 $X_2$  は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又はジシアノメチレン基を表す。

30

【0123】

また、電子伝達性化合物として、下記の化合物も好適に用いられる。

【化30】

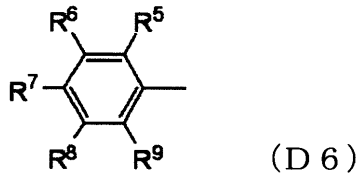


40

【0124】

前記式 (D5) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は互いに同一の又は異なる基であって、下記式 (D6) で表される芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基である。

## 【化 3 1】



## 【0 1 2 5】

前記式 (D 6) 中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は互いに同一又は異なる基であつて、水素原子、重水素原子、飽和もしくは不飽和の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、飽和もしくは不飽和の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アミノ基、又は炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基である。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  の少なくとも 1 つは水素原子、重水素原子以外の基である。

10

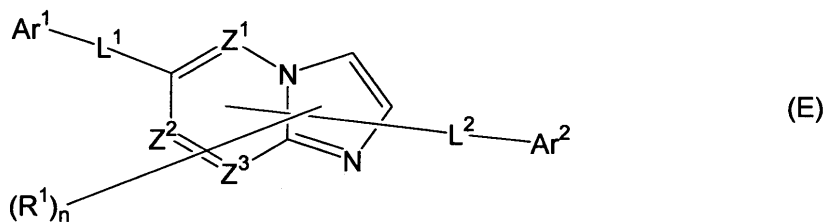
## 【0 1 2 6】

さらに、電子伝達性化合物は、該含窒素複素環基又は含窒素複素環誘導体を含む高分子化合物であってもよい。

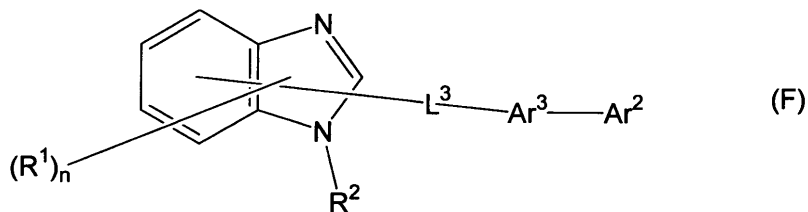
## 【0 1 2 7】

本発明の有機 EL 素子の電子輸送層は、下記式 (E) ~ (G) で表される含窒素複素環誘導体を少なくとも 1 種含むことが特に好ましい。

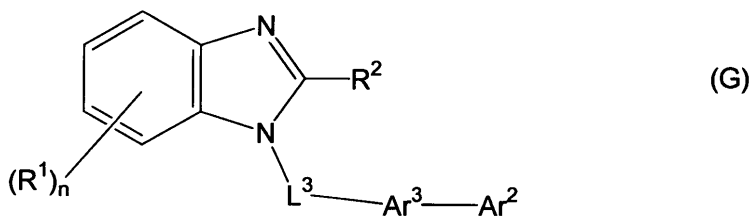
## 【化 3 2】



20



30



## 【0 1 2 8】

(式 (E) ~ 式 (G) 中、 $Z^1$ 、 $Z^2$  及び  $Z^3$  は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

40

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基である。

## 【0 1 2 9】

$n$  は、0 ~ 5 の整数であり、 $n$  が 2 以上の整数であるとき、複数の  $R^1$  は互いに同一でも異なってもよい。また、隣接する 2 つの  $R^1$  同士が互いに結合して、置換もしくは無置換の炭化水素環を形成していてもよい。

$Ar^1$  は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基又は置換もしくは

50

無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリール基である。

$Ar^2$  は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリール基である。

【0130】

但し、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  のいずれか一方は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 10 ~ 50 の縮合芳香族炭化水素環基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 9 ~ 50 の縮合芳香族複素環基である。

$Ar^3$  は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリーレン基である。

$L^1$ 、 $L^2$  及び  $L^3$  は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 9 ~ 50 の 2 価の縮合芳香族複素環基である。) 10

【0131】

環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ナフタセニル基、クリセニル基、ピレニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、トリル基、フルオランテニル基、フルオレニル基等が挙げられる。

環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリール基としては、ピローリル基、フリル基、チエニル基、シローリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフリル基、イミダゾリル基、ピリミジル基、カルバゾリル基、セレノフェニル基、オキサジアゾリル基、トリアゾリル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キノキサリニル基、アクリジニル基、イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリジニル基、イミダゾ [ 1 , 2 - a ] ピリミジニル基等が挙げられる。 20

【0132】

炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基としては、前記アルキル基の 1 又は 2 以上の水素原子をフッ素、塩素、ヨウ素及び臭素から選ばれる少なくとも 1 のハロゲン原子で置換して得られる基が挙げられる。 30

炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基としては、前記アルキル基をアルキル部位としては有する基が挙げられる。

環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基としては、前記アリール基から水素原子 1 個を除去して得られる基が挙げられる。

環形成原子数 9 ~ 50 の 2 価の縮合芳香族複素環基としては、前記ヘテロアリール基として記載した縮合芳香族複素環基から水素原子 1 個を除去して得られる基が挙げられる。

【0133】

電子輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは 1 nm ~ 100 nm である。

また、電子輸送層に隣接して設けることができる電子注入層の構成成分として、含窒素環誘導体の他に無機化合物として、絶縁体又は半導体を使用することが好ましい。電子注入層が絶縁体や半導体で構成されていれば、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。 40

【0134】

このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲニド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲニドとしては、例えば、 $Li_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Na_2S$ 、 $Na_2Se$  及び  $Na_2O$  が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲニドとしては、例えば、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $BeO$ 、 $BaS$  及び  $Ca$  50

Seが挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、LiF、NaF、KF、LiCl、KCl及びNaCl等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、CaF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>及びBeF<sub>2</sub>等のフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

【0135】

また、半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及びZnの少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子注入層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。尚、このような無機化合物としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

10

【0136】

このような絶縁体又は半導体を使用する場合、その層の好ましい厚みは、0.1nm～15nm程度である。また、本発明における電子注入層は、前述の電子供与性ドーパントを含有していても好ましい。

【0137】

(正孔輸送層)

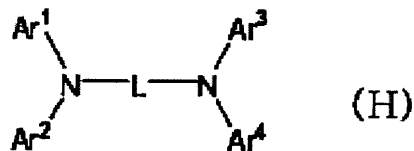
発光層と陽極との間に形成される有機層であって、正孔を陽極から発光層へ輸送する機能を有する。正孔輸送層が複数層で構成される場合、陽極に近い有機層を正孔注入層と定義することがある。正孔注入層は、陽極から正孔を効率的に有機層ユニットに注入する機能を有する。

20

【0138】

正孔輸送層を形成する他の材料としては、芳香族アミン化合物、例えば、下記式(H)で表される芳香族アミン誘導体が好適に用いられる。

【化33】



30

【0139】

前記式(H)において、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>4</sup>は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基、又は、それら芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基と芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基が結合した基を表す。

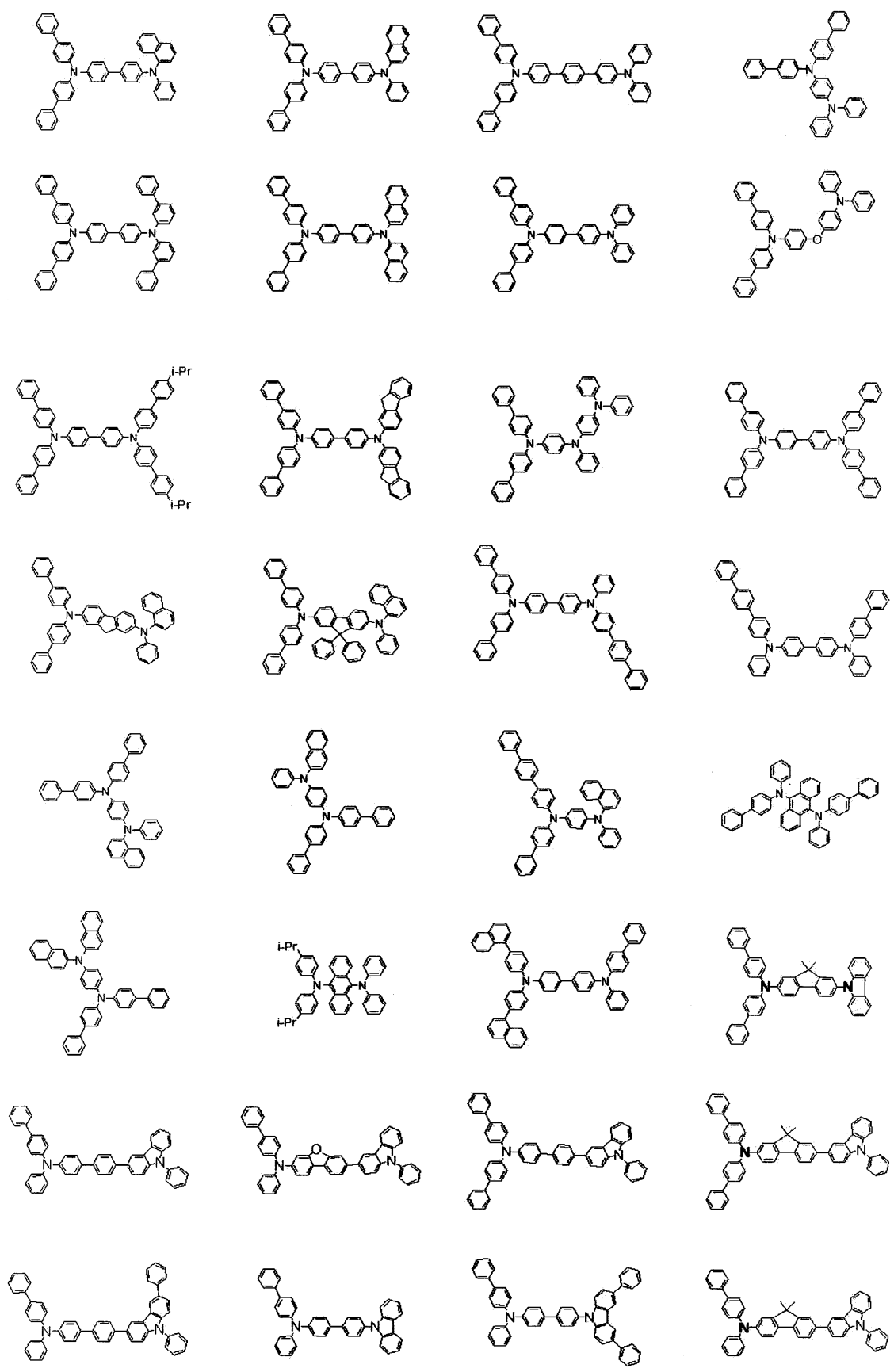
また、前記式(H)において、Lは置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基を表す。

40

【0140】

式(H)の化合物の具体例を以下に記す。

【化 3 4】



10

20

30

40

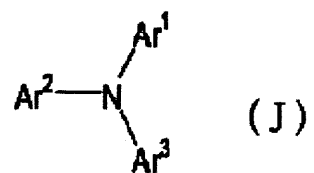
【 0 1 4 1】

また、下記式 ( J ) の芳香族アミンも正孔輸送層の形成に好適に用いられる。

【 0 1 4 2】

50

【化 3 5】

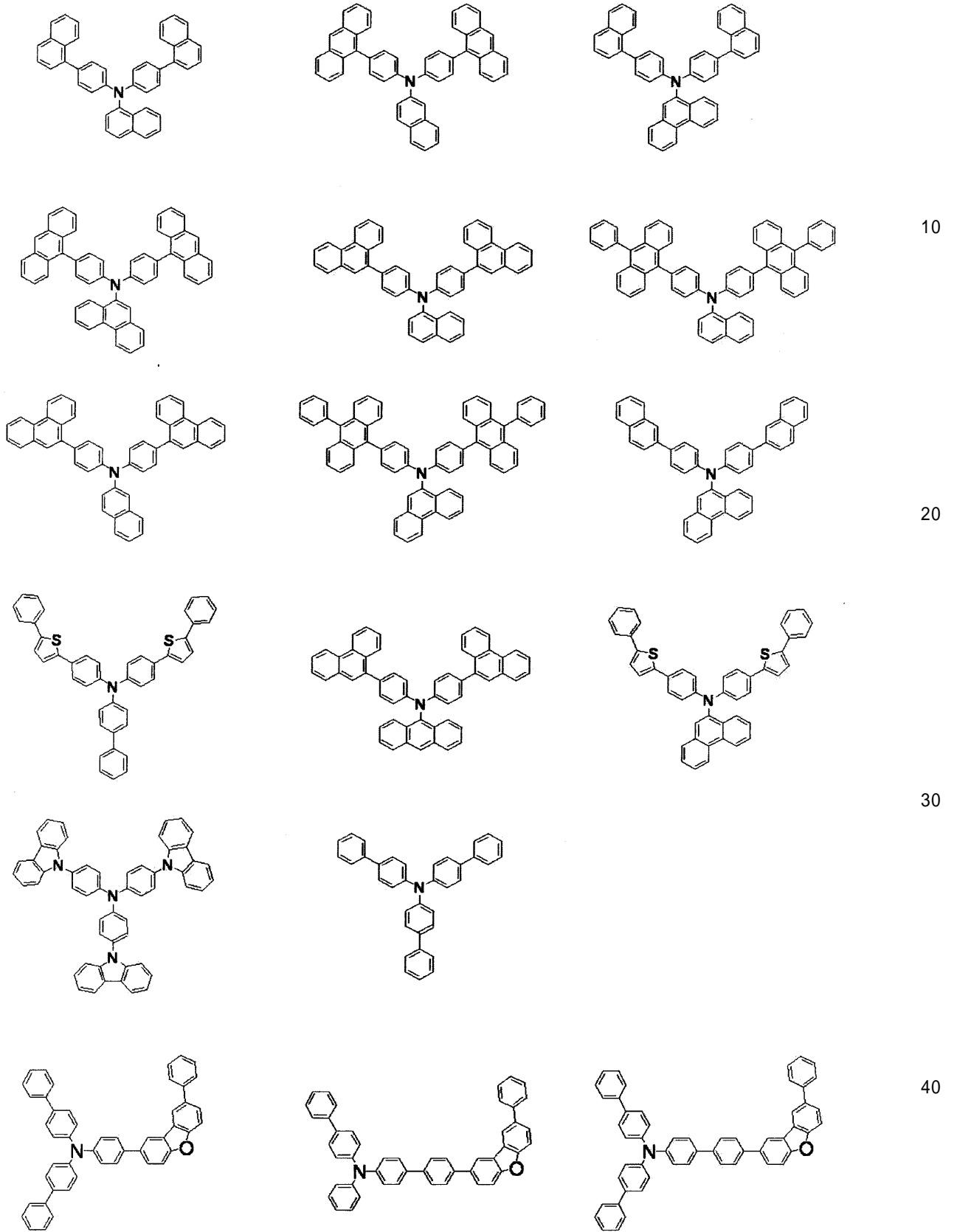


【0 1 4 3】

前記式 ( J ) において、Ar<sup>1</sup> ~ Ar<sup>3</sup> の定義は前記式 ( H ) の Ar<sup>1</sup> ~ Ar<sup>4</sup> の定義と同様である。以下に式 ( J ) の化合物の具体例を記すがこれらに限定されるものではない。

【0 1 4 4】

【化 3 6】



【 0 1 4 5】

本発明の有機EL素子の正孔輸送層は第1正孔輸送層（陽極側）と第2正孔輸送層（陰極側）の2層構造にしてもよい。

正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、10～200nmであるのが好ましい。

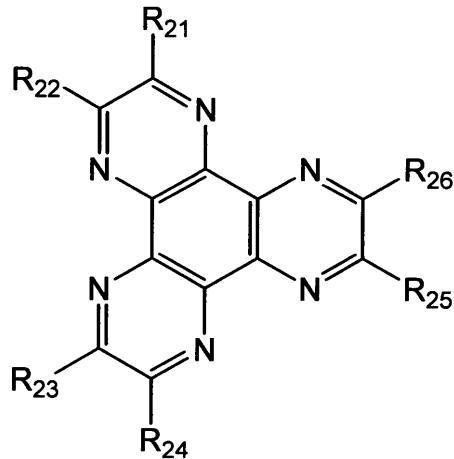
## 【0146】

本発明の有機EL素子では、正孔輸送層又は第1正孔輸送層の陽極側にアクセプター材料を含有する層を接合してもよい。これにより駆動電圧の低下及び製造コストの低減が期待される。

前記アクセプター材料としては下記式(K)で表される化合物が好ましい。

## 【0147】

## 【化37】



(K)

10

20

## 【0148】

(上記式(K)中、R<sub>21</sub>~R<sub>26</sub>は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立にシアノ基、-CONH<sub>2</sub>、カルボキシル基、又は-COOR<sub>27</sub>(R<sub>27</sub>は炭素数1~20のアルキル基又は炭素数3~20のシクロアルキル基を表す)を表す。ただし、R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>及びR<sub>24</sub>、並びにR<sub>25</sub>及びR<sub>26</sub>の1又は2以上の対が一緒になって-CO-O-CO-で示される基を形成してもよい。)

R<sub>27</sub>としては、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、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

アクセプター材料を含有する層の膜厚は特に限定されないが、5~20nmであるのが好ましい。

30

## 【0149】

(n/pドーピング)

上述の正孔輸送層や電子輸送層においては、特許第3695714号明細書に記載されているように、ドナー性材料のドーピング(n)やアクセプター性材料のドーピング(p)により、キャリア注入能を調整することができる。

nドーピングの代表例としては、電子輸送材料にLiやCs等の金属をドーピングする方法が挙げられ、pドーピングの代表例としては、正孔輸送材料にF<sub>4</sub>TCNQ(2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane)等のアクセプター材料をドーピングする方法が挙げられる。

40

## 【0150】

(スペース層)

上記スペース層とは、例えば、蛍光発光層と燐光発光層とを積層する場合に、燐光発光層で生成する励起子を蛍光発光層に拡散させない、あるいは、キャリアバランスを調整する目的で、蛍光発光層と燐光発光層との間に設けられる層である。また、スペース層は、複数の燐光発光層の間に設けることもできる。

スペース層は発光層間に設けられるため、電子輸送性と正孔輸送性を兼ね備える材料であることが好ましい。また、隣接する燐光発光層内の三重項エネルギーの拡散を防ぐため、三重項エネルギーが2.6eV以上であることが好ましい。スペース層に用いられる材料としては、上述の正孔輸送層に用いられるものと同様のものが挙げられる。

50

## 【0151】

(障壁層)

本発明の有機EL素子は、発光層に隣接する部分に、電子障壁層、正孔障壁層、トリプレット障壁層といった障壁層を有することが好ましい。ここで、電子障壁層とは、発光層から正孔輸送層へ電子が漏れることを防ぐ層であり、正孔障壁層とは、発光層から電子輸送層へ正孔が漏れることを防ぐ層である。

トリプレット障壁層は、発光層で生成する三重項励起子が、周辺の層へ拡散することを防止し、三重項励起子を発光層内に閉じ込めることによって三重項励起子の発光ドープメント以外の電子輸送層の分子上でのエネルギー失活を抑制する機能を有する。

## 【0152】

トリプレット障壁層を設ける場合、燐光素子においては、発光層中の燐光発光性ドープメントの三重項エネルギーを $E^T_d$ 、トリプレット障壁層として用いる化合物の三重項エネルギーを $E^T_{TB}$ とすると、 $E^T_d < E^T_{TB}$ のエネルギー大小関係であれば、エネルギー関係上、燐光発光性ドープメントの三重項励起子が閉じ込められ（他分子へ移動できなくなり）、該ドープメント上で発光する以外のエネルギー失活経路が断たれ、高効率に発光することができることと推測される。ただし、 $E^T_d < E^T_{TB}$ の関係が成り立つ場合であってもこのエネルギー差  $E^T = E^T_{TB} - E^T_d$  が小さい場合には、実際の素子駆動環境である室温程度の環境下では、周辺の熱エネルギーにより吸熱的にこのエネルギー差  $E^T$  を乗り越えて三重項励起子が他分子へ移動することが可能であると考えられる。特に燐光発光の場合は蛍光発光に比べて励起子寿命が長いため、相対的に吸熱的励起子移動過程の影響が現れやすくなる。室温の熱エネルギーに対してこのエネルギー差  $E^T$  は大きい程好ましく、0.1 eV以上であるとさらに好ましく、0.2 eV以上であると特に好ましい。一方、蛍光素子においては、国際公開WO2010/134350A1に記載するTTF素子構成のトリプレット障壁層として、本発明の有機EL素子用材料を用いることもできる。

## 【0153】

また、トリプレット障壁層を構成する材料の電子移動度は、電界強度0.04~0.5 MV/cmの範囲において、 $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることが望ましい。有機材料の電子移動度の測定方法としては、Time of Flight法等幾つかの方法が知られているが、ここではインピーダンス分光法で決定される電子移動度をいう。

電子注入層は、電界強度0.04~0.5 MV/cmの範囲において、 $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることが望ましい。これにより陰極からの電子輸送層への電子注入が促進され、ひいては隣接する障壁層、発光層への電子注入も促進し、より低電圧での駆動を可能にするためである。

## 【実施例】

## 【0154】

次に、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

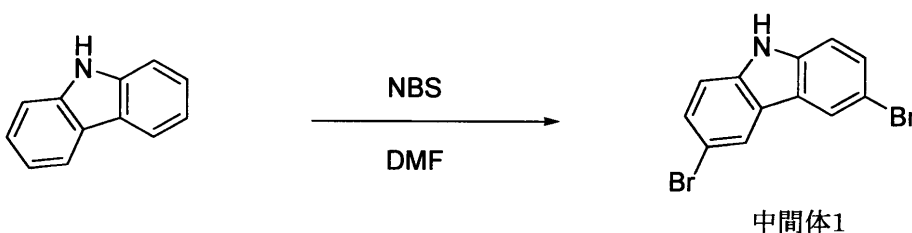
## 【0155】

[有機EL素子用材料の合成]

合成例1（化合物H1の合成）

(1) 中間体1の合成

## 【化38】



10

20

30

40

50

## 【0156】

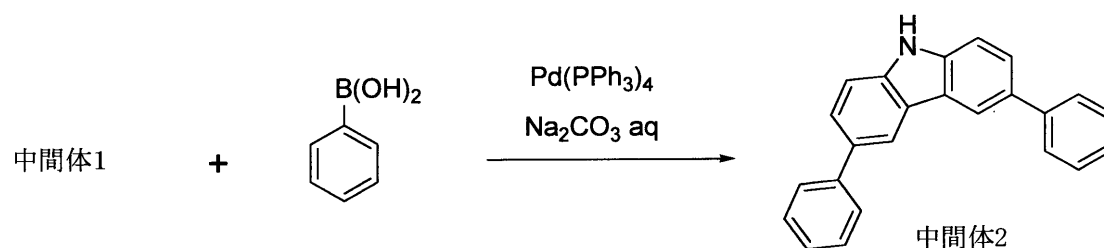
アルゴン気流下、1000 mL のナスフラスコに、カルバゾール (56 g、334 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF; 250 mL) を加えて氷浴中 (塩化ナトリウム添加) にて -7 °C まで冷却し、N-ブロモスクシンイミド (NBS; 119 g、668 mmol) の N,N-ジメチルホルムアミド (200 mL) 溶液を滴下して、-7 °C にて 4 時間撹拌した。

反応液に上水を加えて室温まで昇温した後、析出した固体をろ過して取り出した。トルエンにて、得られた固体の再結晶を繰り返すことによって、中間体 1 (71 g、収率 65%) を得た。FD-MS (フィールドディソープションマスペクトル) の分析により、中間体 1 と同定した。

## 【0157】

(2) 中間体 2 の合成

## 【化39】



10

20

## 【0158】

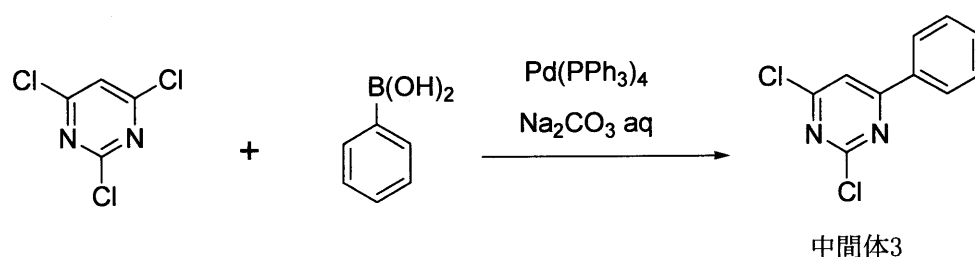
アルゴン気流下、2000 mL のナスフラスコに、中間体 1 (33 g、102 mmol)、フェニルボロン酸 (27 g、221 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ; 7.0 g、6.1 mmol)、1,2-ジメトキシエタン (600 mL)、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 (200 mL) を順次加えて 8 時間加熱還流した。

反応液を室温まで冷却した後、有機層を分離し、有機溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 2 (19 g、収率 58%) を得た。FD-MS の分析により、中間体 2 と同定した。

## 【0159】

(3) 中間体 3 の合成

## 【化40】



30

## 【0160】

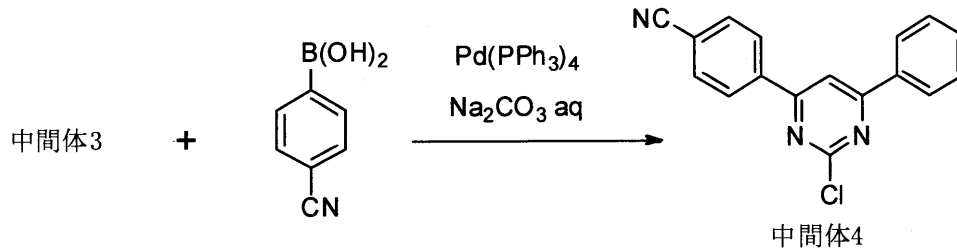
中間体 2 の合成において、中間体 1 の代わりに 2,4,6-トリクロロピリミジンを用いて同様の方法で中間体 3 を合成した。FD-MS の分析により、中間体 3 と同定した。

## 【0161】

(4) 中間体 4 の合成

40

## 【化41】



## 【0162】

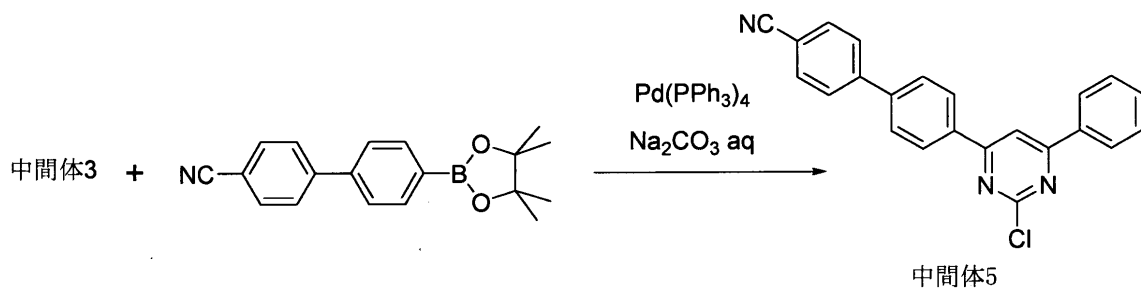
中間体2の合成において、中間体1の代わりに中間体3を用い、フェニルボロン酸の代わりに4-シアノフェニルボロン酸を用いて同様の方法で中間体4を合成した。FD-MSの分析により、中間体4と同定した。

10

## 【0163】

(5) 中間体5の合成

## 【化42】



20

## 【0164】

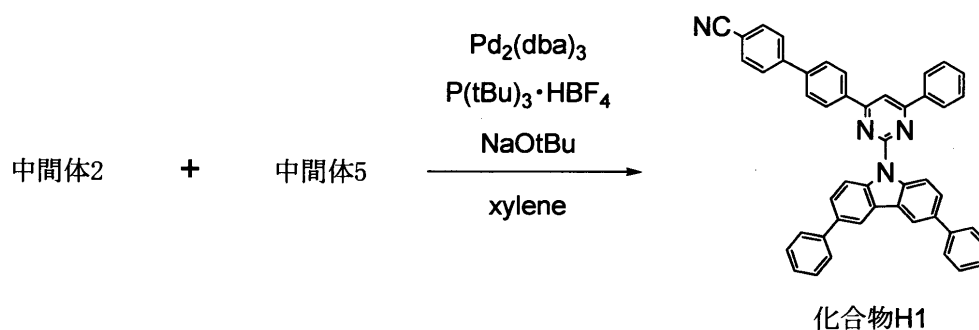
中間体2の合成において、中間体1の代わりに中間体3を用い、フェニルボロン酸の代わりに4'-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ビフェニル-4-カルボニトリルを用いて同様の方法で中間体5を合成した。FD-MSの分析により、中間体5と同定した。

## 【0165】

(6) 化合物H1の合成

30

## 【化43】



40

## 【0166】

アルゴン気流下、中間体2 (2.3 g、7.2 mmol)、中間体5 (3.2 g、8.6 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ; 0.26 g、0.29 mmol)、トリ-t-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート ( $\text{P}(\text{tBu})_3 \cdot \text{HBF}_4$ ; 0.21 g、0.72 mmol)、t-ブトキシナトリウム ( $\text{NaOtBu}$ ; 1.4 g、14 mmol)、無水キシレン (40 mL) を順次加えて8時間加熱還流した。

反応液を室温まで冷却した後、有機層を分離し、有機溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、3.6 gの黄白色固体(化合物H1)を得た。

50

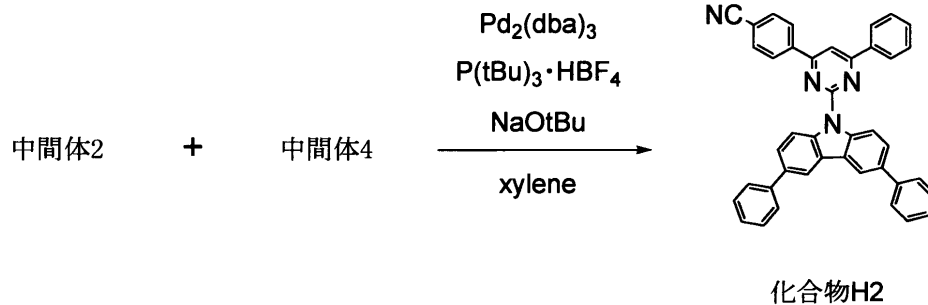
得られた化合物のFD-MSを以下に示す。

FDMS, calcd for  $C_{47}H_{30}N_4 = 650$ , found  $m/z = 650$  ( $M^+$ )

【0167】

合成例2 (化合物H2の合成)

【化44】



10

【0168】

合成例1(6)の化合物H1の合成において、中間体5の代わりに中間体4を用いて同様の方法で化合物H2を合成した。

得られた化合物のFD-MSを以下に示す。

FDMS, calcd for  $C_{41}H_{26}N_4 = 574$ , found  $m/z = 574$  ( $M^+$ )

【0169】

[有機EL素子の作製及び発光性能評価]

実施例1

(有機EL素子の製造)

25 mm × 75 mm × 厚さ1.1 mmのITO透明電極付きガラス基板(ジオマテック株式会社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして下記電子受容性(アクセプター)化合物C-1を蒸着し、膜厚5 nmの化合物C-1膜を成膜した。この化合物C-1膜上に、第1正孔輸送材料として下記芳香族アミン誘導体(化合物X1)を蒸着し、膜厚65 nmの第1正孔輸送層を成膜した。第1正孔輸送層の成膜に続けて、第2正孔輸送材料として下記芳香族アミン誘導体(化合物X2)を蒸着し、膜厚10 nmの第2正孔輸送層を成膜した。

30

【0170】

さらに、この第2正孔輸送層上に、ホスト材料として化合物H1と、燐光発光材料として下記化合物Ir(bzq)<sub>3</sub>とを共蒸着し、膜厚25 nmの燐光発光層を成膜した。発光層内における化合物Ir(bzq)<sub>3</sub>の濃度は10.0質量%であった。この共蒸着膜は発光層として機能する。

40

そして、この発光層成膜に続けて下記化合物ETを膜厚35 nmで成膜した。この化合物ET膜は電子輸送層として機能する。

次に、LiFを電子注入性電極(陰極)として成膜速度0.1オングストローム/minで膜厚を1 nmとした。このLiF膜上に金属Alを蒸着させ、金属陰極を膜厚80 nmで形成し有機EL素子を作製した。

【0171】

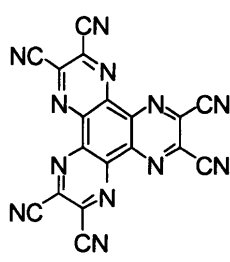
得られた有機EL素子について、初期発光輝度10000 cd/m<sup>2</sup>として定電流駆動させたときの素子性能(80%寿命(輝度が初期発光輝度の80%まで低下するまでの時間))を評価した。結果を表1に示す。

【0172】

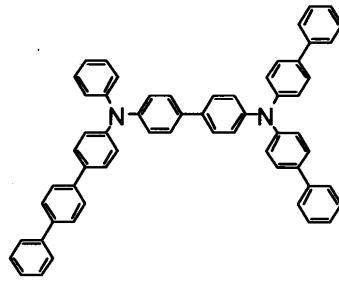
50

以下に、実施例及び比較例で使用した化合物を示す。

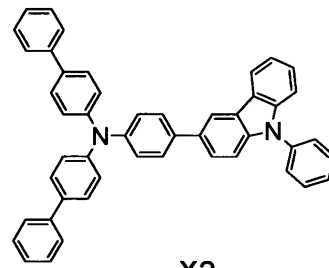
【化 4 5】



C-1

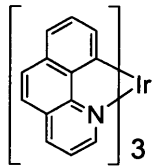


X1

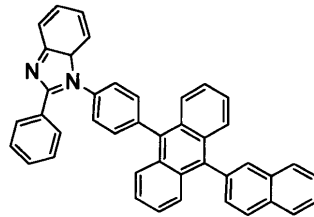


X2

10

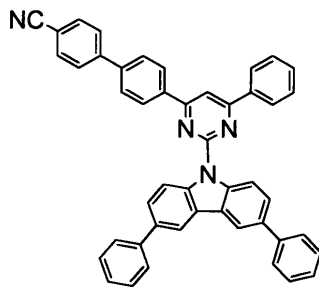


Ir(bzq)<sub>3</sub>

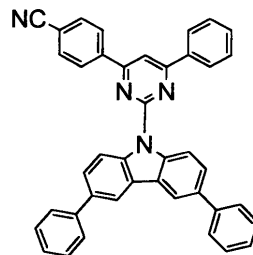


ET

20

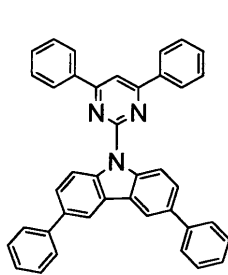


化合物H1

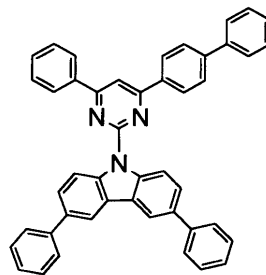


化合物H2

30



化合物F1



化合物F2

【 0 1 7 3】

40

実施例 2、及び比較例 1 及び 2

実施例 1 において、発光層のホスト化合物 H 1 を用いる代わりに表 1 に記載の化合物を用いて発光層を形成した以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

実施例 1 と同様にして素子性能を評価した結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 4】

【表 1】

	発光層 ホスト材料	80%寿命 (時間)
実施例 1	化合物 H 1	1000
実施例 2	化合物 H 2	900
比較例 1	化合物 F 1	250
比較例 2	化合物 F 2	600

10

## 【0175】

表 1 より、式 ( I ) で表される、シアノ基を有する化合物 H 1 及び H 2 を発光層のホスト材料として用いた実施例 1 及び 2 の有機 E L 素子は、シアノ基を有していない以外は同一の構造を有する、化合物 F 1 及び F 2 をホスト材料として用いた比較例 1 及び 2 の有機 E L 素子に対して、有意に寿命が長いことがわかる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0176】

本発明の有機 E L 素子用材料は、寿命が長い燐光型有機 E L 素子を実現する材料として有用である。

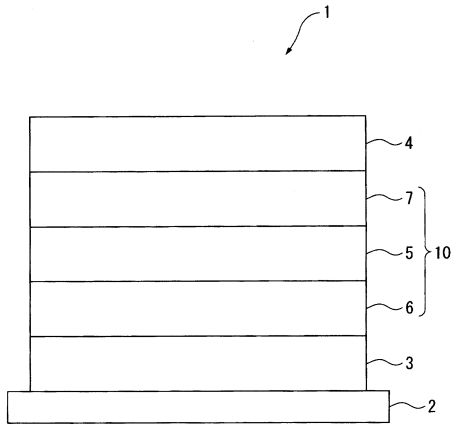
20

## 【0177】

上記に本発明の実施形態及び / 又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び / 又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

本願の pari 優先の基礎となる日本出願明細書の内容を全てここに援用する。

【 1】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 7 D 403/04

(72)発明者 井上 哲也  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 日比野 莛子  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 西村 和樹  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

審査官 池田 博一

(56)参考文献 国際公開第2008/020611(WO,A1)  
国際公開第2009/102016(WO,A1)  
国際公開第2003/078541(WO,A1)  
国際公開第2005/022961(WO,A1)  
韓国公開特許第10-2012-0092908(KR,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 L 5 1 / 5 0  
H 0 1 L 2 7 / 3 2  
C 0 7 D 4 0 3 / 0 4  
C 0 9 K 1 1 / 0 6  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )

专利名称(译)	用于有机电致发光元件的材料和使用其的有机电致发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP6195828B2</a>	公开(公告)日	2017-09-13
申请号	JP2014516675	申请日	2013-05-22
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	水木由美子 藪ノ内伸浩 井上哲也 日比野茎子 西村和樹		
发明人	水木 由美子 藪ノ内 伸浩 井上 哲也 日比野 茎子 西村 和樹		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D403/04		
CPC分类号	H01L51/0067 C07D403/04 C09B57/00 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0072		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C09K11/06.660 C09K11/06.690 C07D403/04		
代理人(译)	佐藤 猛		
审查员(译)	池田弘		
优先权	2012118854 2012-05-24 JP		
其他公开文献	JPWO2013175789A1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

由下式(1)表示的有机电致发光元件的材料。(X1~X8是氮原子, CH, CHAL, 或CR-, AZ是含氮六元环或含有含有含氮六元环的稠合多环基团, W表示被至少一个氟基取代的成环碳数为6至30的芳族烃基, 或由至少一个氟基形成的环。表示具有5至30个原子的杂环基团。

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特許公報(B2)	(11) 特許番号 特許第6195828号 (P6195828)
(45) 発行日 平成29年9月13日(2017.9.13)	(24) 登録日 平成29年8月25日(2017.8.25)	
(51) Int. Cl.	F I	
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/22 B	
C07D 403/04 (2006.01)	H05B 33/22 D	
	C09K 11/06 660	
	C09K 11/06 690	
	請求項の数 12 (全 50 頁) 最終頁に続く	
(21) 出願番号 特願2014-516675 (P2014-516675)	(73) 特許権者 000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号	
(86) (22) 出願日 平成25年5月22日(2013.5.22)	(74) 代理人 100086759 弁理士 渡邊 喜平	
(86) 国際出願番号 PCT/JP2013/003264	(74) 代理人 100112977 弁理士 田中 有子	
(87) 国際公開番号 W02013/175789	(74) 代理人 100141944 弁理士 佐藤 猛	
(87) 国際公開日 平成25年11月28日(2013.11.28)	(74) 代理人 100123548 弁理士 平山 晃二	
審査請求日 平成27年11月9日(2015.11.9)	(72) 発明者 水木 由美子 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地	
(31) 優先権主張番号 特願2012-118854 (P2012-118854)	(72) 発明者 藪ノ内 伸浩 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地	
(32) 優先日 平成24年5月24日(2012.5.24)		
(33) 優先権主張国 日本国(JP)		
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子		