(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年 11 月 12 日(12.11.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/136586 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07F 9/6561 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/058451

(22) 国際出願日: 2009 年 4 月 30 日(30.04.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-122060 2008 年 5 月 8 日(08.05.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 甲斐　孝弘(KAI Takahiro) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜４６番地の８０　新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 古森　正樹(KOMORI Masaki) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜４６番地の８０　新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 山本　敏浩(YAMAMOTO Toshihiro) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜４６番地の８０　新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 佐々木　一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋２丁目１１番５号　ＴＫＫ西新橋ビル５階 Tokyo (JP).

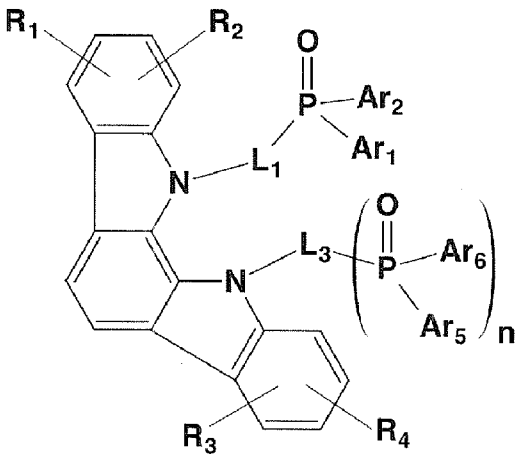
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: COMPOUND FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENTS AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機電界発光素子用化合物及び有機電界発光素子



（３）

(57) **Abstract**: Disclosed is an organic electroluminescent element (organic EL element) and a compound for organic EL elements used therein, with which the luminous efficiency of the element is improved, sufficient drive stability is ensured, and the structure is simple. The organic EL element is an organic electroluminescent element that has a luminescent layer between a cathode and an anode, which are laminated on a substrate, which luminescent layer contains a phospholuminescent dopant and an indolocarbazole derivative as a host material. The compound represented by formula (3) below is an example of an indolocarbazole compound. Here, Ar represents an aromatic group and L represents a direct bond or an aromatic group.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2009/136586 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

素子の発光効率を改善し、駆動安定性を充分に確保し、かつ簡略な構成をもつ有機電界発光素子（有機ＥＬ素子）及びそれに使用される有機ＥＬ素子用化合物に関する。　この有機ＥＬ素子は、基板上に積層された陽極と陰極の間に、発光層を有し、該発光層が、燐光発光性ドーパントとインドロカルバゾール誘導体をホスト材料として含有する有機電界発光素子である。インドロカルバゾール化合物としては、下記式（３）で表されるような化合物が例示される。なお、Ａｒは芳香族基を示し、Ｌは直接結合又は芳香族基を示す。

明　細　書

発明の名称 ： 有機電界発光素子用化合物及び有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は新規な有機電界発光素子用化合物及びこれを用いた有機電界発光素子（以下、有機ＥＬ素子という）に関するものである。

背景技術

[0002] 一般に、有機電界発光素子は、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。すなわち、有機ＥＬ素子では、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入され、これらが発光層において再結合し、光を放出する現象を利用する。

[0003] 近年、有機薄膜を用いた有機ＥＬ素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からキャリア一注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体（以下、Alq3という）からなる発光層とを電極間に薄膜として設けた素子の開発により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた素子と比較して大幅な発光効率の改善がなされたことから、自発光・高速応答性といった特徴を持つ高性能フラットパネルへの実用化を目指して進められてきた。

[0004] また、素子の発光効率を上げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。上記の芳香族ジアミンからなる正孔輸送層とAlq3からなる発光層とを設けた素子をはじめとした多くの素子が蛍光発光を利用したものであったが、三重項励起状態からの燐光発光を利用することにより、従来の蛍光（一重項）を用いた素子と比べて、３～４倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されてきたが、極めて低い輝度しか得られなかった。また、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討

されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。近年では、特許文献１に挙げられるように発光の高効率化や長寿命化を目的にイリジウム錯体等の有機金属錯体を中心に研究が多数行われている。

[0005] 特許文献1：特表２００３－５１５８９７号公報

特許文献2：特開２００１－３１３１７８号公報

特許文献3：特開２００２－３５２９５７号公報

特許文献4：特開平１１－１６２６５０号公報

特許文献5：特開平１１－１７６５７８号公報

特許文献6：ＷＯ２００７／０６３７９６号公報

特許文献7：特開２００７－１２９２０６号公報

特許文献8：ＷＯ２００７／１３７７２５号公報

[0006] 燐光発光を利用して高い発光効率を得るには、ドーパント材料と同時に、使用するホスト材料が重要になる。ホスト材料として提案されている代表的なものとして、特許文献２で紹介されているカルバゾール化合物の4,4'-ビス（9-カルバゾリル）ビフェニル（以下、CBPという）が挙げられる。緑色燐光発光材料のトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体（以下、Ir(ppy)3という）のホスト材料にCBPを用いると、CBPは正孔輸送能に対して電子輸送能が劣るために、発光層中の電荷のバランスが崩れ、過剰の正孔は陰極側に流出し、発光層中の再結合確率の低下による発光効率低下を招く。更に、この場合、発光層の再結合領域は陰極側の界面近傍の狭い領域に限られるために、Alq3のようなIr(ppy)3に対して最低励起三重項状態のエネルギーレベルが低い電子輸送材料を用いた場合、ドーパントから電子輸送材料への三重項励起エネルギーの移動による発光効率低下も起こり得る。

[0007] 一方、特許文献３で開示されている3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール（以下、TAZという）も燐光有機ＥＬ素子のホスト材として提案されているが、TAZは電子輸送能に対して正孔輸送能が劣るために、発光領域が正孔輸送層側となる。この場合、使用する正孔輸送材料がIr(ppy)3からの発光効率に影響する。例えば、正孔輸送層として高性能、高信頼性

、長寿命の点から最も良く使用されている4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル（以下、NPBという）を用いた場合、最低励起三重項状態のエネルギーレベルの関係より、Ir(ppy)3からNPBに三重項励起エネルギーが移動し、発光効率が低下するという問題がある。

[0008] 更に、CBPやTAZなどの化合物は容易に結晶化・凝集して薄膜形状が劣化する上、Tgは結晶性の高さから観測さえ困難である。こうした発光層内の薄膜形状が安定でないことは、素子の駆動寿命を短くし、耐熱性も低下させるという悪影響をもたらす。

[0009] 前述の例より、有機ＥＬ素子で高い発光効率を得るには、高い正孔輸送能と高い電子輸送能を同時に併せ持ち、かつ両電荷（正孔・電子）輸送能のバランスが良いホスト材料が求められることがわかる。更に、電気化学的に安定であり、高い耐熱性と共に優れたアモルファス安定性を備える化合物が望まれる。

[0010] また、特許文献４、５及び６等では、ある種のインドロカルバゾール化合物を有機ＥＬ素子に使用することが開示され、特許文献７、８では、ある種のリンオキサイド化合物を有機ＥＬ素子に使用することが開示されているが、より優れた性能を有する有機ＥＬ素子用化合物が望まれている。

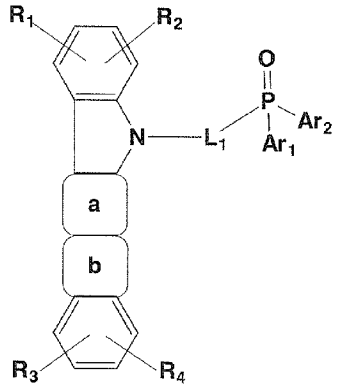
発明の開示

[0011] 有機ＥＬ素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状に鑑み、高効率かつ高い駆動安定性を有した実用上有用な有機ＥＬ素子及びそれに適する化合物を提供することを目的とする。

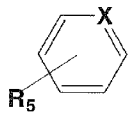
[0012] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定構造の化合物を有機ＥＬ素子に使用することで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち、本発明は、特定のインドロカルバゾール骨格の化合物を使用した有機ＥＬ素子に関する。

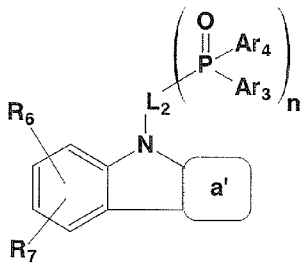
[0014] 本発明の有機電界発光素子用化合物は、下記一般式（１）で表される。



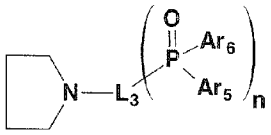
（１）



（ａ１）



（ａ２）



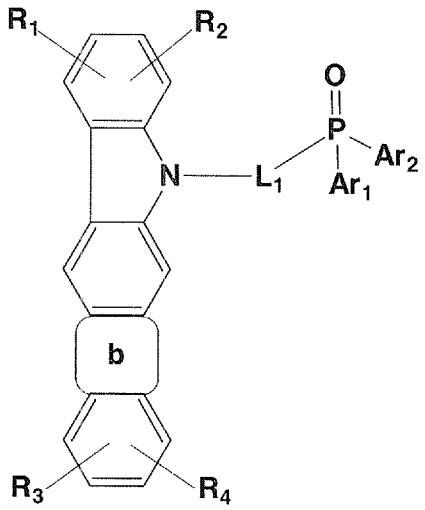
（ｂ１）

[0015] ここで、環ａは、２つの隣接環と縮合する式（ａ１）又は（ａ２）で表される芳香環又は複素環を示し、環ａ'は、３つの隣接環と縮合する式（ａ１）で表される芳香環又は複素環を示す。環ｂは、２つの隣接環と縮合する式（ｂ１）で表される複素環を示す。Ｘは独立に、ＣＲ又はＮを示す。Ａｒ$_1$～Ａｒ$_6$は独立に、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。Ｒ及びＲ$_1$～Ｒ$_7$は独立に、水素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシル基、アルキルスルホニル基、ハ

ロアルキル基、水酸基、アミド基、置換もしくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、そのうちの二つが隣接す場合、互いに結合して縮環を形成してもよい。L_1～L_3は独立に直接結合又は置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基から構成される連結基を表す。ｎは、０又は１の整数を表す。

[0016] 一般式（１）で表される有機電界発光素子用化合物には、下記一般式（２）で表される化合物があり、一般式（２）で表される化合物には下記一般式（３）で表される化合物がある。

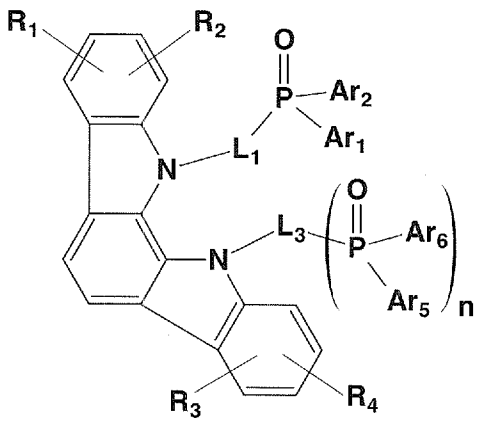
[0017]



（２）

ここで、環ｂ、Ar_1、Ar_2、Ar_5、Ar_6、R_1～R_4、L_1、L_3は、一般式（１）の環ｂ、Ar_1、Ar_2、Ar_5、Ar_6、R_1～R_4、L_1、L_3と同じ意味を有する。

[0018]



（３）

ここで、Ar_1、Ar_2、Ar_5、Ar_6、R_1～R_4、L_1、L_3、nは、一般式（１）のAr_1、Ar_2、Ar_5、Ar_6、R_1～R_4、L_1、L_3、nと同じ意味を有する。

[0019] また本発明は、上記の有機電界発光素子用化合物を含む有機層を有する有機電界発光素子に関する。有利には、該有機層が、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層及び正孔阻止素子層から選ばれる少なくとも一つの層である。更に有利には、該発光層が、燐光発光性ドーパントと上記一般式（１）、（２）又は（３）で表される有機電界発光素子用化合物をホスト材料として含有する有機電界発光素子である。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]有機ＥＬ素子の一例の断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の有機ＥＬ素子用化合物は、上記一般式（１）で表される。一般式（１）で表される化合物の好ましい化合物として、上記一般式（２）で表される化合物がある。更に、一般式（２）で表される化合物の好ましい化合物として、上記一般式（３）で表される化合物がある。そして、一般式（１）で表される化合物は、典型的には、カルバゾール環と、インドール環が縮合したインドロカルバゾール骨格を有する。カルバゾール環のＮは直接若しくは連結基を介して、P=0と結合し、さらにP=0は二つのＡｒと結合した構造を有する。

[0022] 一般式（１）において、環ａは、２つの隣接環と縮合する式（ａ１）又は（ａ２）で表される芳香環又は複素環を示す。環ａが式（ａ２）で表される複素環である場合、環ａ'が隣接環と縮合する。環ａ'は式（ａ１）で表される芳香環又は複素環を示す。式（ａ１）において、XはＣＲ又はＮを示す。ここでＲは、R_1～R_7と同様な基を示すが、好ましくは水素である。

[0023] 環ｂは、２つの隣接環と縮合する式（ｂ１）で表される複素環を示す。一般式（２）及び一般式（３）は、一般式（１）における環ａ及び環bの一方又は両方が特定された構造を有する。そして、一般式（１）で使用される記号

と同一の記号は同じ意味を有する。したがって、一般式（１）の説明から一般式（２）及び一般式（３）も理解される。

[0024] 一般式（１）、式（ａ１）及び（ａ２）において、Ar_1～Ar_6は、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基を表す。

[0025] 未置換の芳香族炭化水素基の好ましい具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、インデン等から水素原子を１個除いてできる１価の基が挙げられ、より好ましくは、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。

[0026] 未置換の芳香族複素環基の好ましい具体例としては、チオフェン、チアゾール、フラン、オキサゾール、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、フラザン、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ベンゾチオフェン、ベンゾチアゾール、チアントレン、イソベンゾフラン、ベンゾオキサゾール、クロメン、キサンテン、フェノキサチイン、インドリジン、イソインドール、インドール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、ベンゾトリアゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ジベンゾジオキシン等から水素原子を１個除いてできる１価の基が挙げられ、より好ましくは、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジンから水素原子を１個除いてできる１価の基が挙げられる。

[0027] L_1～L_3は独立に直接結合又は置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基から構成される２価の連結基、又は１価の基を表す。なお、ｎが０である場合は、L_2又はL_3は１価の基となるが、それ以外の場合のL_2、L_3、及びL_1は２価の連結基となる。

[0028] 未置換の芳香族炭化水素基の好ましい具体例としては、ベンゼン、ナフタ

レン、アントラセン、フェナントレン、インデン、ビフェニル、ターフェニル、クオターフェニルから水素原子を１個又は２個除いてできる１価又は２価基等が挙げられ、より好ましくは、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニルから水素原子を１個又は２個除いてできる１価又は２価基等が挙げられる。

[0029] 未置換の芳香族複素環基の好ましい具体例としては、チオフェン、チアゾール、フラン、オキサゾール、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、フラザン、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ベンゾチオフェン、ベンゾチアゾール、チアントレン、イソベンゾフラン、ベンゾオキサゾール、クロメン、キサンテン、フェノキサチイン、インドリジン、イソインドール、インドール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、ベンゾトリアゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ジベンゾジオキシンから水素原子を１個又は２個除いてできる１価又は２価基等が挙げられ、より好ましくは、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジンから水素原子を１個又は２個除いてできる１価又は２価基等が挙げられる。

[0030] R_1～R_7は独立に、水素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。そのうちの二つが隣接する場合、互いに結合して縮環を形成してもよい。

[0031] R_1～R_7がアルキル基である場合、その炭素数は１～６であることが好ましく、アルケニル基、アルキニル基である場合、その炭素数は２～６であることが好ましく、アラルキル基である場合、その炭素数は７～１３であるこ

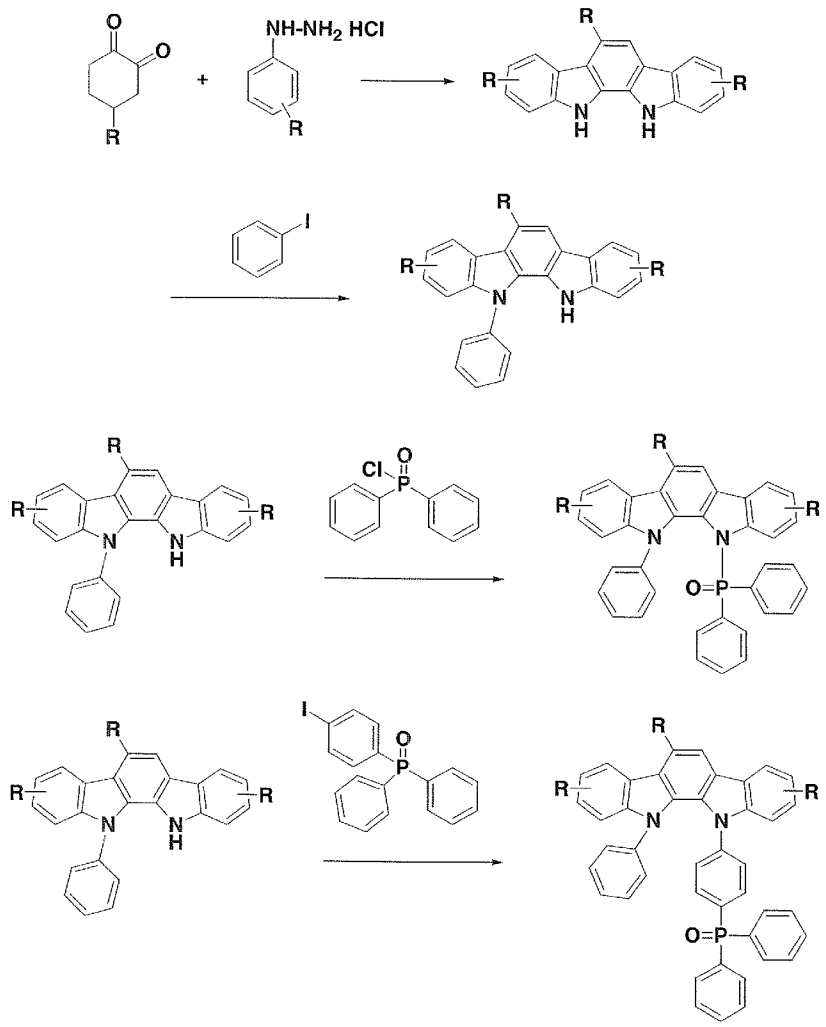
とが好ましく、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基である場合、その炭素数は３～１５であることが好ましい。また、ジアルキルアミノ基である場合、その炭素数は２～１０であることが好ましく、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基アルキルである場合、その炭素数は６～２０であることが好ましく、アシル基、アルコキシカルボニル基である場合、その炭素数は２～１０であることが好ましく、アルコキシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基である場合、その炭素数は１～６であることが好ましい。

[0032] 上記Ar_1～Ar_6、L_1～L_3及びR_1～R_7において、これらが置換基を有する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基である場合、好ましい置換基としては、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数６～１２のアリールオキシ基、アルキルチオ基、置換アミノ基、アセチル基、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、チエニル基、カルバゾリル基等が挙げられる。

[0033] 上記一般式（１）で表される化合物の中でも、好ましい化合物として上記一般式（２）及び（３）で表される化合物がある。一般式（１）で表される化合物は、上記一般式（２）及び（３）で表される化合物を包含する概念であるので、これらを一般式（１）で表される化合物で代表して説明することがある。

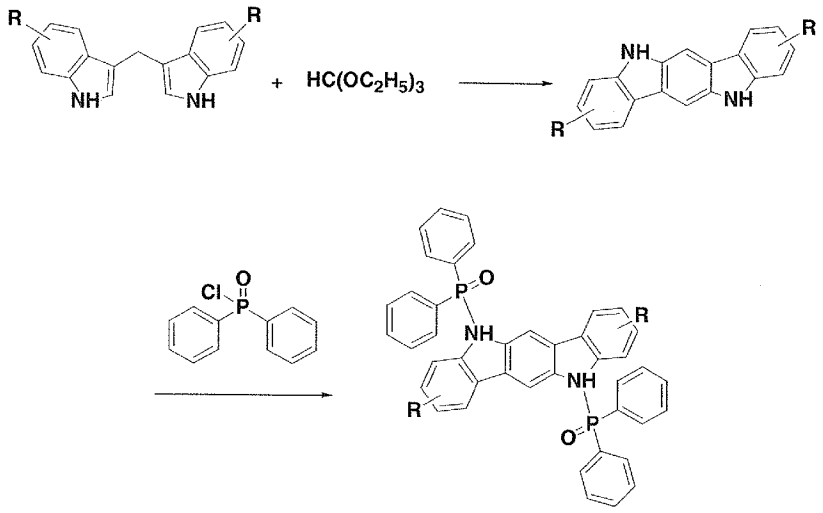
[0034] 本発明の有機ＥＬ素子用化合物は公知の方法で容易に製造することができる。例えば、一般式（１）で表される化合物は、Synlett,2005,No.1,p42-48に示される合成例を参考にして以下の反応式により製造することができる。

[0035]



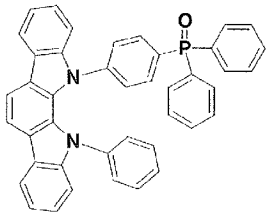
[0036] また、Archiv der Pharmazie (Weinheim, Germany), 1987, 320(3), p280-2に示される合成例を参考にして以下の反応式により製造することができる。

[0037]

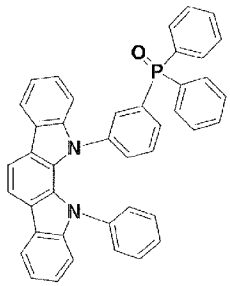


[0038] 一般式（１）又は（２）、（３）で表される化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

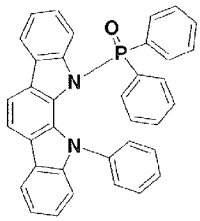
[0039]



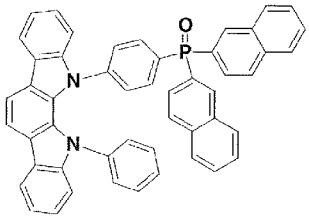
（１）



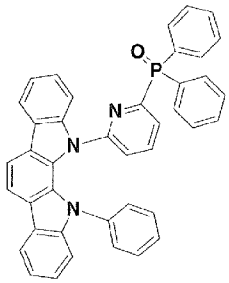
（２）



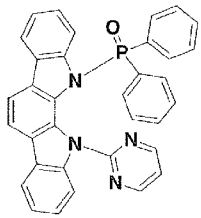
（３）



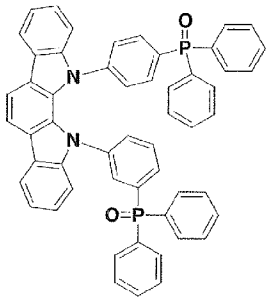
（４）



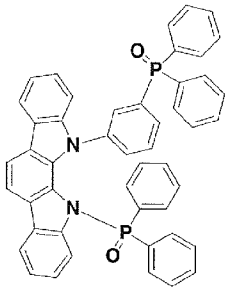
（５）



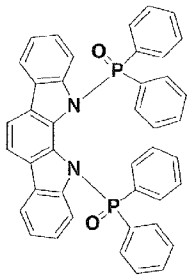
（６）



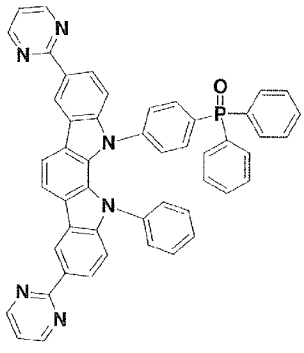
（７）



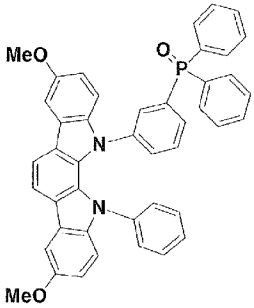
（８）



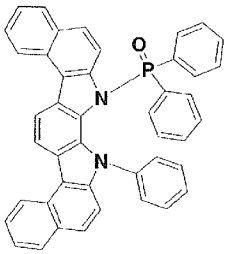
（９）



（１１）

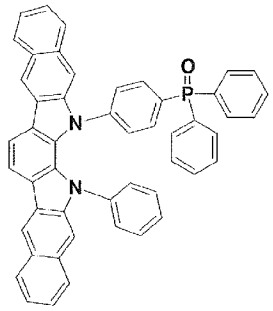


（１２）

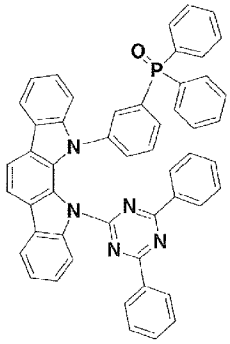


（１３）

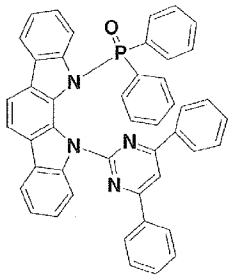
[0040]



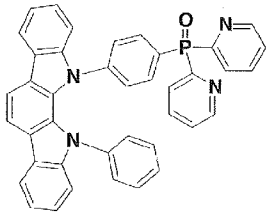
(14)



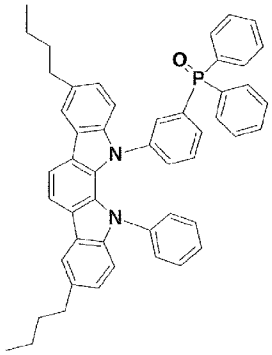
(15)



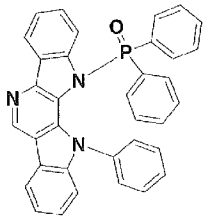
(16)



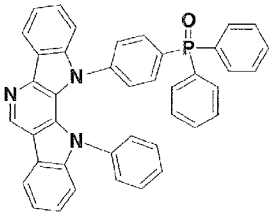
(17)



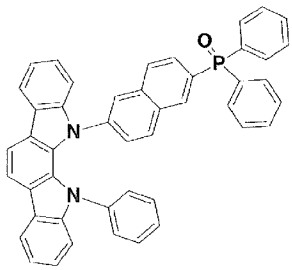
(18)



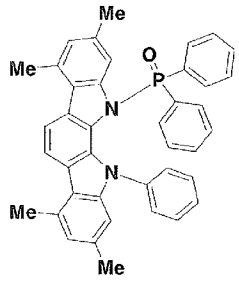
(19)



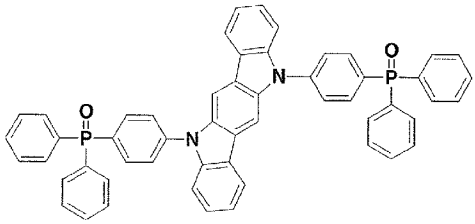
(20)



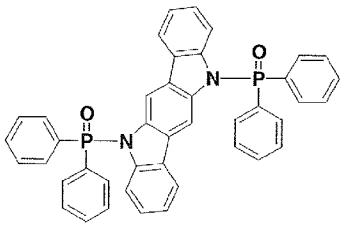
(21)



(22)

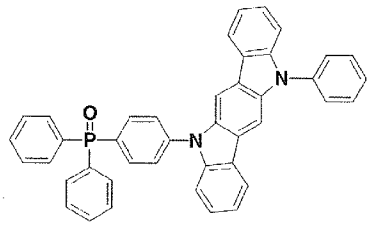


(23)

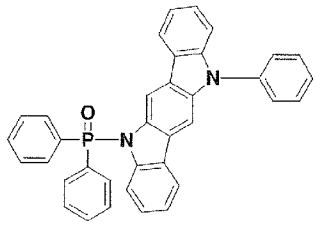


(24)

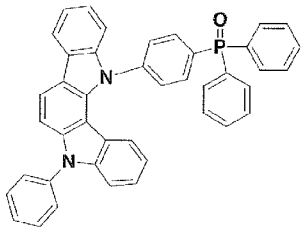
[0041]



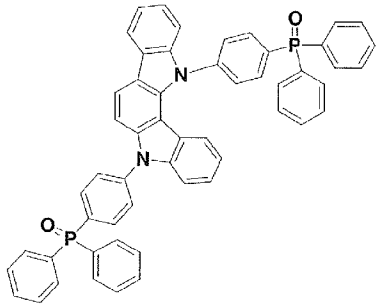
(25)



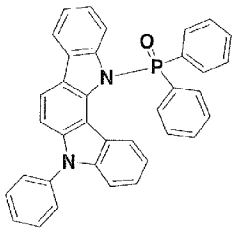
(26)



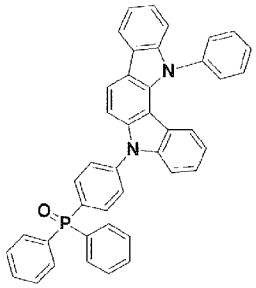
(27)



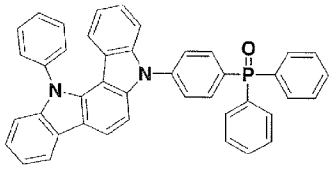
(28)



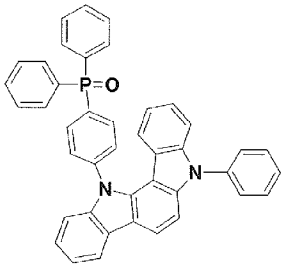
(29)



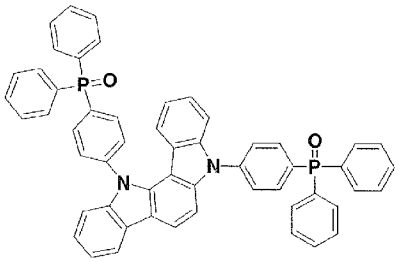
(30)



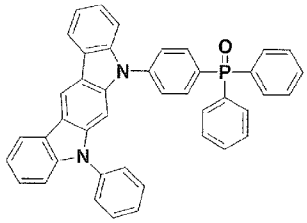
(31)



(32)

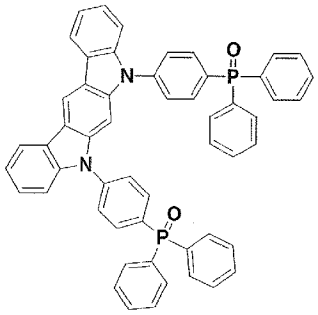


(33)

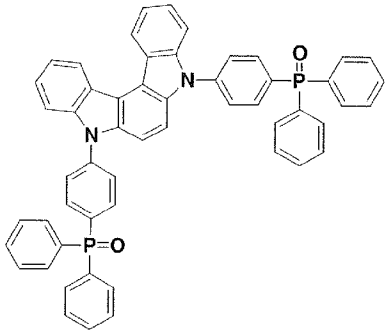


(34)

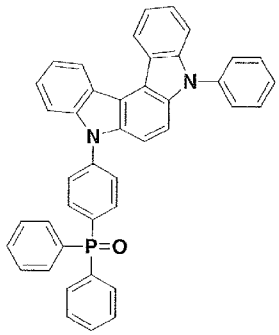
[0042]



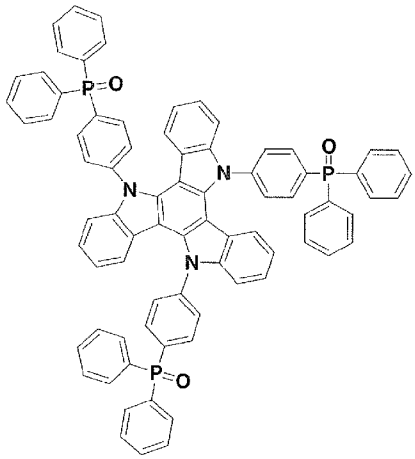
（３５）



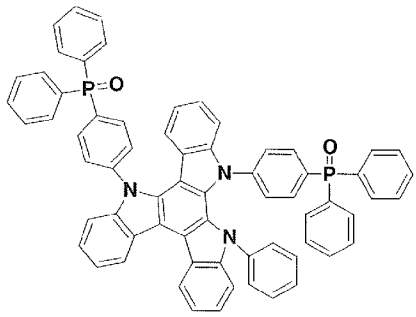
（３６）



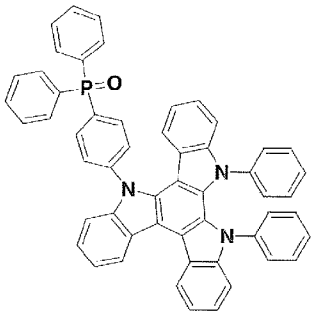
（３７）



（３８）



（３９）



（４０）

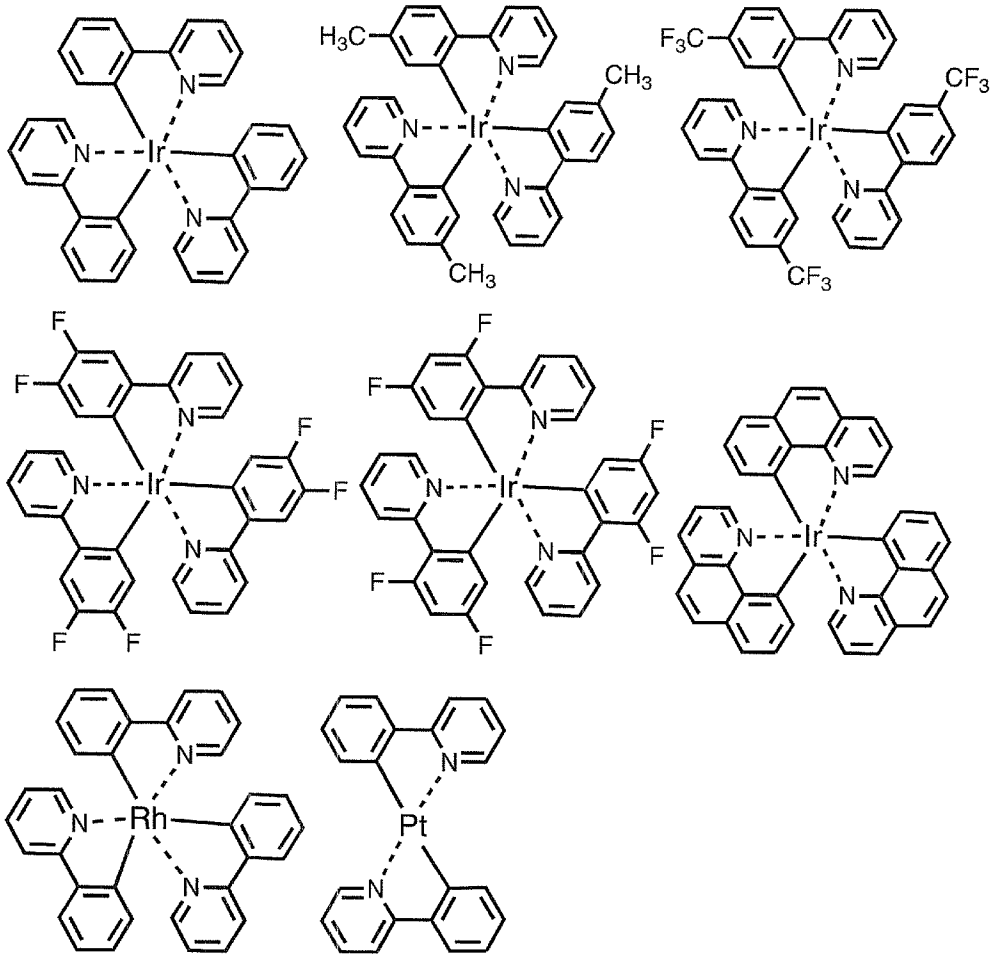
[0043] 本発明の有機電界発光素子用化合物は、有機ＥＬ素子の有機層に含有させることにより、優れた有機電界発光素子を与える。有利には、発光層、正孔輸送層、電子輸送層及び正孔阻止素子層から選ばれる少なくとも一つの有機層に含有させることがよい。更に好ましくは、燐光発光ドーパントを含有する発光層のホスト材料として含有させることがよい。

[0044] 発光層における燐光発光ドーパント材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選

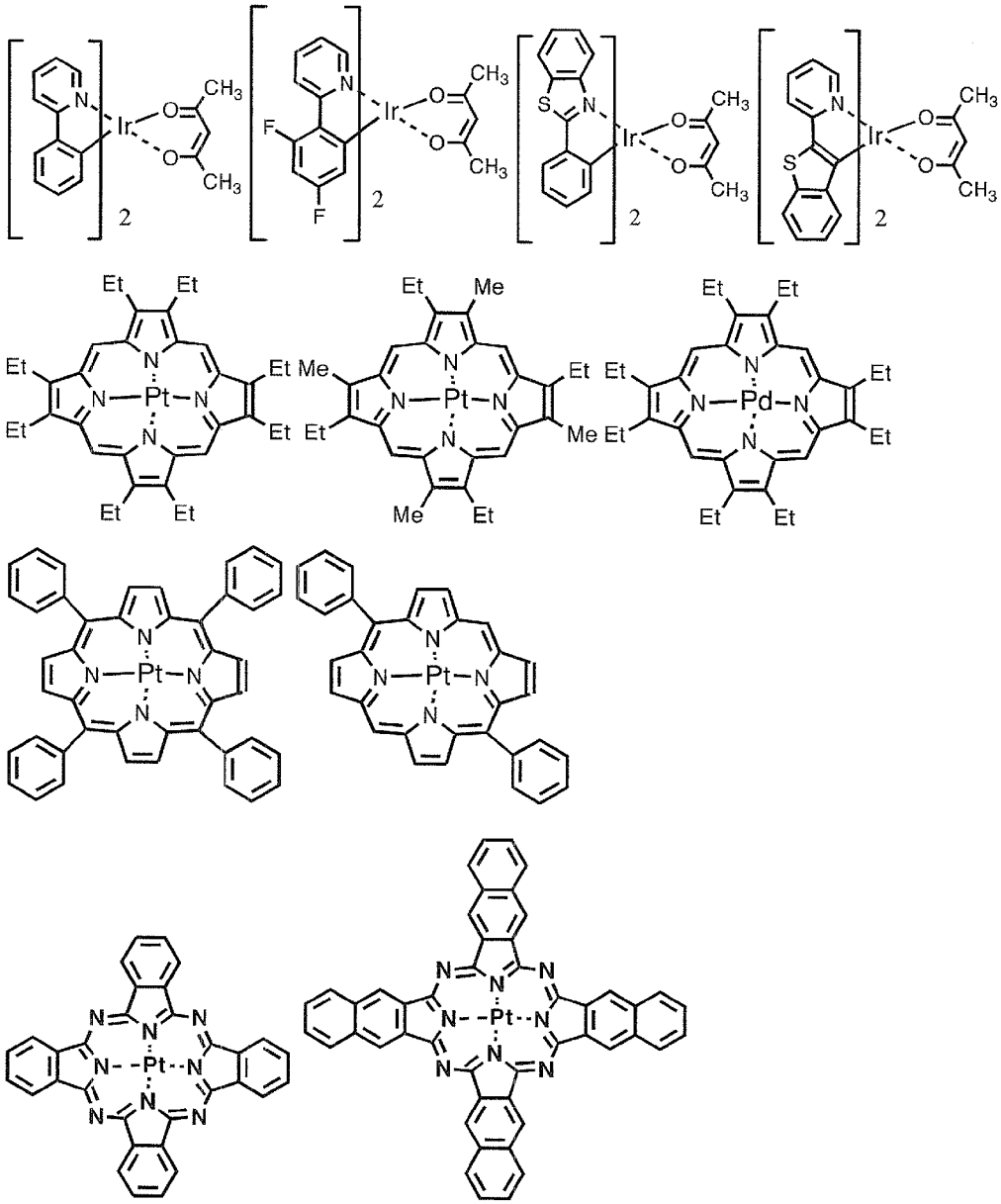
ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有するものがよい。かかる有機金属錯体は、前記特許文献等で公知であり、これらが選択されて使用可能である。

[0045] 好ましい燐光発光ドーパントとしては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(ppy)3等の錯体類、Ir(bt)2・acac3等の錯体類、PtOEt3等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

[0046]



[0047]



[0048] 前記燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、１～２０重量%、好ましくは５～１０重量%の範囲にあることがよい。この場合、ホスト材料としては、本発明の化合物を使用し、発光層中に含有される量を５０重量%以上、好ましくは８０～９５重量%の範囲とすることがよい。

[0049] 次に、本発明の有機ＥＬ素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機ＥＬ素子の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

[0050] 図１は本発明に用いられる一般的な有機ＥＬ素子の構造例を模式的に示す

断面図である。符号の説明：１は基板、２は陽極、３は正孔注入層、４は正孔輸送層、５は発光層、６は電子輸送層、７は陰極を各々表わす。

[0051] 本発明の有機ＥＬ素子では、基板、陽極、発光層及び陰極を必須の層として有するが、必須の層以外の層に、正孔注入輸送層、電子注入輸送層を有することがよく、更に発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有することがよい。なお、正孔注入輸送層は、正孔注入層と正孔輸送層のいずれか又は両者を意味し、電子注入輸送層は、電子注入層と電子輸送層のいずれか又は両者を意味する。

[0052] 基板１は、有機ＥＬ素子の支持体となるものであり、石英やガラス板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特に、ガラス板が好ましい。

[0053] 陽極２は、正孔注入層３への正孔注入の役割を果たすものである。陽極２は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／または、スズの酸化物（ＩＴＯ）などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、ポリ（３－メチルチオフェン）、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。

[0054] 発光層５は、電界を与えられた電極間において、陽極２から注入されて、正孔輸送層４を移動する正孔と、陰極７から注入されて、電子輸送層６を移動する電子との再結合により励起されて発光を示す発光物質により形成される。発光層５は、発光物質であるドーパント材料と前記有機ＥＬ素子用化合物からなるホスト材料を含むことがよい。

[0055] 陰極７は、電子輸送層６を介して発光層５に電子を注入する役割を果たす。陰極７として用いられる材料は、効率よく電子注入を行うために、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、セシウム、アッルミニウム、銀等の適当な金属又は、それらの合金が用いられる。具体例としては、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－リチウム合金等が挙げられる。

[0056] 正孔注入層３、正孔輸送層４、電子輸送層６に関しては、任意の有機層となるが、正孔注入層３は、陽極２より、正孔輸送層４へ正孔を注入する効率を高める目的で使用されるものであり、正孔輸送層４及び電子輸送層６は、それぞれ、正孔、電子を発光層５へ移動させる役割を果たすものである。また、電子注入層を陰極７と電子輸送層６の間に設けることもできる。これらの層に使用される材料は公知である。

[0057] 正孔注入材料としては、銅フタロシアニン（CuPC）等のフタロシアニン化合物、ポリアニリン、ポリチオフェン等の有機化合物や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物が挙げられる。

[0058] 正孔輸送材料としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、NPB等のアリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

[0059] 電子輸送材料としては、Alq3などの金属錯体、１０－ヒドロキシベンゾ［ｈ］キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、３－又は５－ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼンキノキサリン化合物、フェナントロリン誘導体、２－ｔ－ブチル－９，１０－Ｎ，Ｎ’－ジシアノアントラキノンジイミン、ｎ型水素化非晶質炭化シリコン、ｎ型硫化亜鉛、ｎ型セレン化亜鉛などが挙げられる。

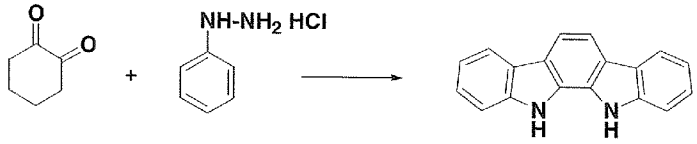
[0060] なお、図１とは逆の構造、すなわち、基板１上に陰極７、電子輸送層６、発光層５、正孔輸送層４、陽極２の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い２枚の基板の間に本発明の有機ＥＬ素子を設けることも可能である。この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。

[0061] 本発明の有機ＥＬ素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がＸ－Ｙマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明の有機ＥＬ素子によれば、発光層に特定の骨格を有する化合物と、燐光発光ドーパントを含有させることにより、従来の一重項状態からの発光を用いた素子よりも発光効率が高くかつ駆動安定性においても大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

実施例

[0062] 以下、本発明につき、実施例によって更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、化合物番号は上記化学式に付した番号に対応する。

[0063] 実施例１

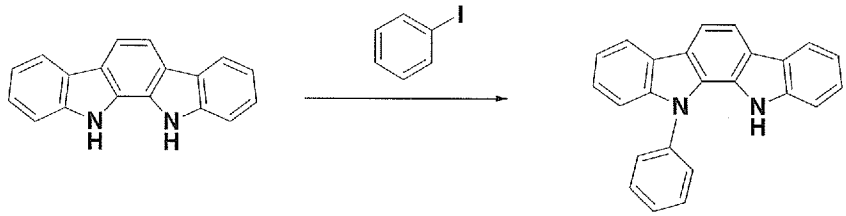


[0064] 窒素置換した2000ml三口フラスコに、1,2-シクロヘキサンジオン33.3ｇ(297.0mmol)、フェニルヒドラジン塩酸塩86.0ｇ（594.7mmol）を加え、これにエタノール1000mlを加えて攪拌した。その後、同フラスコ内に濃硫酸3.0ｇ（30.6mmol）を5分間かけて滴下した後、65℃まで加熱し、4時間攪拌した。室温まで冷却した後、生じた紫茶色結晶を濾取し、得られた結晶をエタノール500mlで二回、リスラリー洗浄した。これを、減圧乾燥して紫茶色粉末80.0ｇ（280.5mmol、収率96.3%）を得た。

[0065] 次に、1000ml三口フラスコに上記紫茶色粉末72.0ｇ（261.5mmol）を加え、これに酢酸720g、トリフルオロ酢酸72.0gを加えて攪拌した。その後100℃まで加熱し、15時間攪拌した。室温まで冷却した後、生じた黄色結晶を濾取し、得られた結晶を酢酸200mlでリンス洗浄した後、ヘキサン200mlでリンス洗

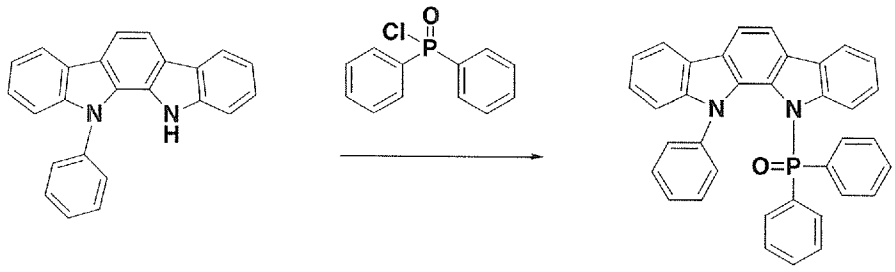
浄した。これを、減圧乾燥して白色粉末Ａ’30.0ｇ（117.1mmol、収率44.8%）を得た。得られた白色粉末Ａ’は、インドロ[2,3-a]カルバゾールである。

[0066]



[0067] 次に、窒素置換した1000ml三口フラスコに、上記で得た白色粉末26.0ｇ（101.4mmol）、ヨードベンゼン122.7ｇ（601.4mmol）、よう化銅54.7ｇ（287.2mmol）、炭酸カリウム66.7ｇ（482.6mmol）、キノリン800mlを加えて攪拌した。その後190℃まで加熱し、72時間攪拌した。一旦、室温まで冷却した後、水500ml、ジクロロメタン500mlを加え、攪拌を行った後、生じた黄色結晶を濾取した。濾液を2000ml分液ロートへ移し、有機層と水層に分画した。有機層を500mlの水で三回洗浄し、その後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、一旦、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製し、白色固体Ａ 13.7ｇ（41.2mmol、収率40.6%）を得た。得られた白色固体Ａは、11-フェニルインドロ[2,3-a]カルバゾールである。

[0068]



[0069] 次に窒素置換した500ml三口フラスコに60%水素化ナトリウム2.70ｇ（0.067mol）、脱水Ｎ,Ｎ’-ジメチルホルムアミド80mlを加え、窒素気流中下で攪拌を行う。上記で得た白色粉末12.55ｇ（0.038mol）に脱水Ｎ,Ｎ-ジメチルホルムアミド50mlを加え、溶解させ、その後、同フラスコ内に15分間かけ滴下した。滴下終了後、1時間攪拌を継続した。その後、ジフェニルホスフィンク

ロライド15.21ｇ（0.064mol）を15分間かけ投入した。その後、2時間攪拌を継続した。その後、攪拌をしている水1500ｇ中に反応溶液を徐々に加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水300ｇで二回リスラリーを行い、その濾取分を減圧乾燥した。微黄白色粉末16.2ｇ（0.030mol、収率80.0%）を得た。減圧乾燥した後、クロロホルム120ｇを加え、1時間攪拌した後、結晶を濾取した。その後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水を行い、一旦、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色固体状の化合物３を13.7ｇ（0.026mol、収率86.7%）を得た。

APCI-MS, m/z 533 $[M+H]^+$、融点258℃。

[0070] 実施例２

図１において、電子注入層を追加した構成の有機ＥＬ素子を作成した。膜厚150nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度4.0×10^{-4} Paで積層させた。まず、ITO 上に正孔注入層として、銅フタロシアニン(CuPC) を 20 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層として NPB を 40 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、発光層のホスト材料として化合物３と、ドーパントとして$Ir(ppy)_3$とを異なる蒸着源から、共蒸着し、35nmの厚さに発光層を形成した。この時、$Ir(ppy)_3$の濃度は7.0 wt%であった。次に、電子輸送層としてAlq3を40nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム（LiF）を0.5nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム（Al）を170nmの厚さに形成し、有機ＥＬ素子を作成した。

[0071] 得られた有機ＥＬ素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表１に示すような発光特性を有することが確認された。表１において、輝度、電圧及び発光効率は、10mA/cm^2での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は517 nmであり、$Ir(ppy)_3$からの発光が得られていることがわかった。

[0072] 比較例１

正孔輸送層としてHMTPDを用い、発光層のホスト材料としてTAZを用いた以

外は実施例２と同様にして有機ＥＬ素子を作成した。表１において、輝度、電圧及び発光効率は、10mA/cm^{2}での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は517 nmであり、Ir(ppy)$_3$からの発光が得られていることがわかった。

[0073] 比較例２

発光層のホスト材料として、TAZを用いた以外は実施例２と同様にして有機ＥＬ素子を作成した。なお、素子発光スペクトルの極大波長は517 nmであり、Ir(ppy)$_3$からの発光が得られていることがわかった。

[0074] [表1]

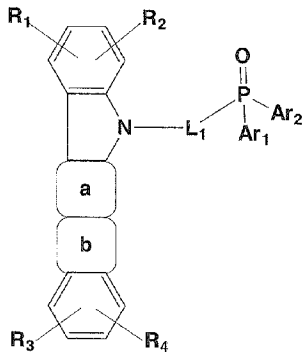
	化合物No.	輝度 (cd/m^2)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例２	3	2800	4.4	20.0
比較例１	-	2050	13.2	4.9
比較例２	-	1270	9.5	4.2

産業上の利用の可能性

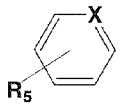
[0075] 本発明の有機ＥＬ素子は、低電圧において高輝度・高効率で発光させることが可能となる。従って、本発明による有機ＥＬ素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばＯＡコンピュータ用や壁掛けテレビ）、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

請求の範囲

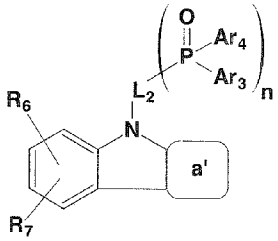
[請求項1] 下記一般式（１）で示される有機電界発光素子用化合物。



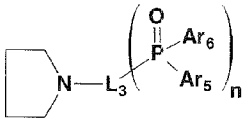
（１）



（ａ１）



（ａ２）

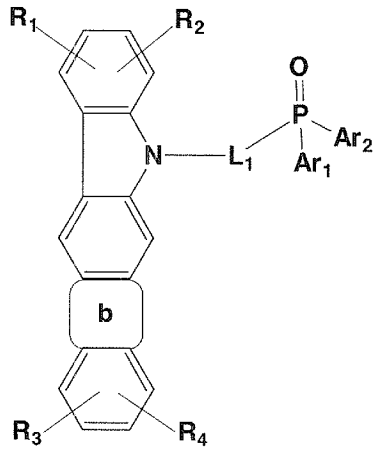


（ｂ１）

ここで、環ａは、２つの隣接環と縮合する式（ａ１）又は（ａ２）で表される芳香環又は複素環を示し、環ａ'は、３つの隣接環と縮合する式（ａ１）で表される芳香環又は複素環を示し、環ｂは、２つの隣接環と縮合する式（ｂ１）で表される複素環を示す。Ｘは独立に、ＣＲ又はＮを示す。Ａｒ$_1$～Ａｒ$_6$は独立に、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。Ｒ及びＲ$_1$～Ｒ$_7$は独立に、水素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル

基、カルボキシル基、アルコキシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、そのうちの二つが隣接する場合、互いに結合して環を形成してもよい。Ｌ$_1$～Ｌ$_3$は独立に直接結合、又は置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基若しくは芳香族複素環基を表す。ｎは独立に、０又は１の整数を表す。

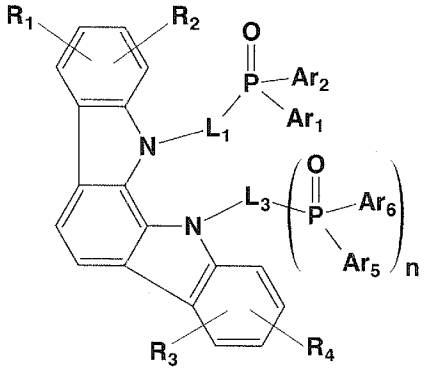
[請求項2] 下記一般式（２）で示される請求項1に記載の有機電界発光素子用化合物。



（２）

ここで、環ｂ、Ａｒ$_1$、Ａｒ$_2$、Ｒ$_1$～Ｒ$_4$、及びＬ$_1$は、一般式（１）の環ｂ、Ａｒ$_1$、Ａｒ$_2$、Ｒ$_1$～Ｒ$_4$、及びＬ$_1$と同じ意味を有する。

[請求項3] 下記一般式（３）で示される請求項1に記載の有機電界発光素子用化合物。



（３）

ここで、Ar_1、Ar_2、Ar_5、Ar_6、R_1～R_4、L_1、L_3、及びｎは、一般式（１）のAr_1、Ar_2、Ar_5、Ar_6、R_1～R_4、L_1、L_3、及びｎと同じ意味を有する。

[請求項4] 一般式（１）において、Ar_1～Ar_6が独立して、置換若しくは未置換のフェニル基、又は置換若しくは未置換の炭素数２～５の芳香族複素環基である請求項１に記載の有機電解発光素子用化合物。

[請求項5] 一般式（１）において、R_1～R_5が独立して、水素、置換若しくは未置換の炭素数５～１８の芳香族炭化水素基又は炭素数３～１７の芳香族複素環基である請求項１に記載の有機電解発光素子用化合物。

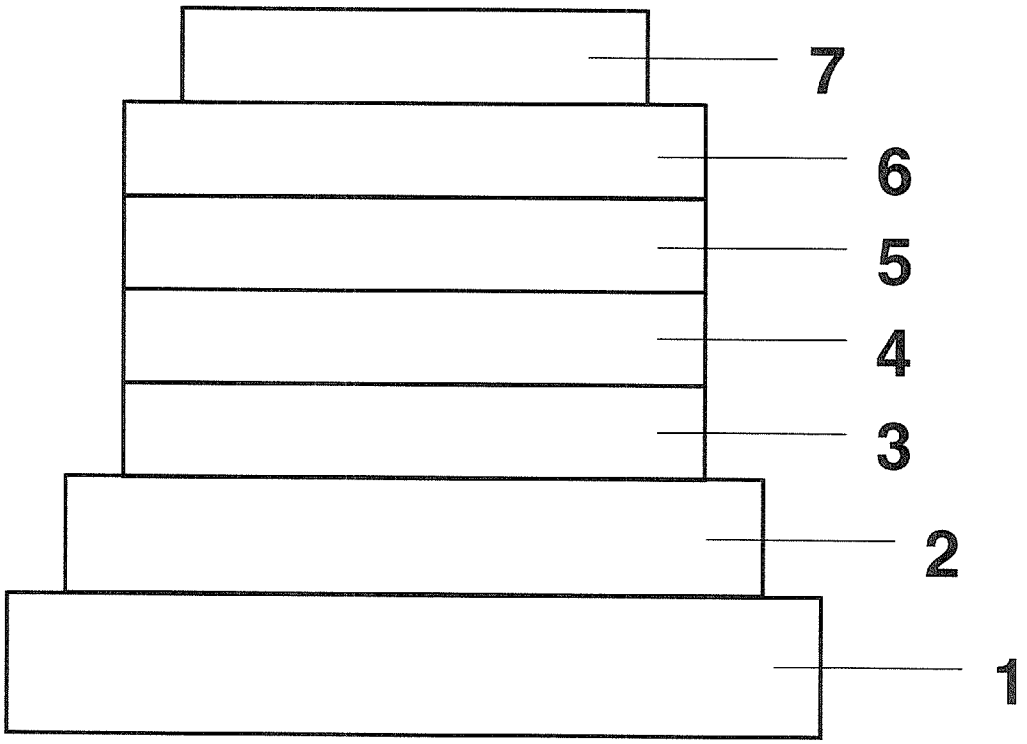
[請求項6] 請求項１～５のいずれかに記載の有機電界発光素子用化合物を含む有機層を有する有機電界発光素子。

[請求項7] 有機電界発光素子用化合物を含む有機層が、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層及び正孔阻止素子層から選ばれる少なくとも一つの層である請求項６に記載の有機電界発光素子。

[請求項8] 有機電界発光素子用化合物を含む有機層が発光層であり、該発光層が燐光発光性ドーパントと該有機電界発光素子用化合物をホスト材料として含有する請求項６に記載の有機電界発光素子。

WO 2009/136586 PCT/JP2009/058451

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/058451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L51/50(2006.01)i, *C07F9/6561*(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)
H01L51/50, C07F9/6561, C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/063796 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 07 June, 2007 (07.06.07), Claims; full text (Family: none)	1-8
A	JP 11-144866 A (Toray Industries, Inc.), 28 May, 1999 (28.05.99), Claims; full text (Family: none)	1-8
A	JP 11-176578 A (Xerox Corp.), 02 July, 1999 (02.07.99), Claims; full text & US 5942340 A & EP 906947 A1 & DE 69814781 D & DE 69814781 T	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
07 August, 2009 (07.08.09)	18 August, 2009 (18.08.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/058451

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-162650 A (Xerox Corp.), 18 June, 1999 (18.06.99), Claims; full text & US 5952115 A & EP 906948 A1 & DE 69811303 D & DE 69811303 T	1-8
A	JP 2007/109988 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 26 April, 2007 (26.04.07), Par. No. [0083], compounds EP17, EP18 (Family: none)	1-8
A	Linda S. Sapochak, Asanga B.padmaperuma, Xuiyu Cai, Jonathan L.Male, and Paul E.Burrows "Inductive Effects of Disphenylphosphoryl Moieties on Carbazole Host Materials: Design Rules for Blue Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices" J Phys.Chem. C, 2008, 112, 7989-7996	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０５８４５１

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, C07F9/6561(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, C07F9/6561, 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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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）

CA/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	ＷＯ　２００７／０６３７９６　Ａ１(新日鐵化学株式会社)　２００７．０６．０７，特許請求の範囲他全文参照。(ファミリーなし)	１－８
Ａ	ＪＰ　１１－１４４８６６　Ａ(東レ株式会社)　１９９９．０５．２８，特許請求の範囲他全文参照。(ファミリーなし)	１－８
Ａ	ＪＰ　１１－１７６５７８　Ａ(ゼロックス　コーポレイション)	１－８

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　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 ０７．０８．２００９	国際調査報告の発送日 １８．０８．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　２Ｏ　９６０７ 磯貝　香苗 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

Ｃ（続き）．　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
	１９９９．０７．０２，特許請求の範囲他全文参照。 & US 5942340 A & EP 906947 A1 & DE 69814781 D & DE 69814781 T	
Ａ	ＪＰ　１１－１６２６５０　Ａ(ゼロックス　コーポレイション) １９９９．０６．１８，特許請求の範囲他全文参照。 & US 5952115 A & EP 906948 A1 & DE 69811303 D & DE 69811303 T	１－８
Ａ	ＪＰ　２００７／１０９９８８　Ａ(東洋インキ製造株式会社)２００７．０４．２６，【００８３】化合物EP17・EP18 (ファミリーなし)	１－８
Ａ	Linda S. Sapochak, Asanga B.padmaperuma, Xuiyu Cai, Jonathan L.Male, and Paul E.Burrows “Inductive Effects of Disphenylphosphoryl Moieties on Carbazole Host Materials: Design Rules for Blue Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices” J Phys.Chem. C 2008, 112, 7989-7996	１－８