

(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
2012年6月14日(14.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/077520 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) C07D 405/04 (2006.01)
C07D 209/82 (2006.01) C07D 409/04 (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07D 403/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077384
- (22) 国際出願日: 2011年11月28日(28.11.2011)
- (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 2010-274334 2010年12月9日(09.12.2010) 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): 小川 淳也(OGAWA Junya) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 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46-80 新日鐵化学株式

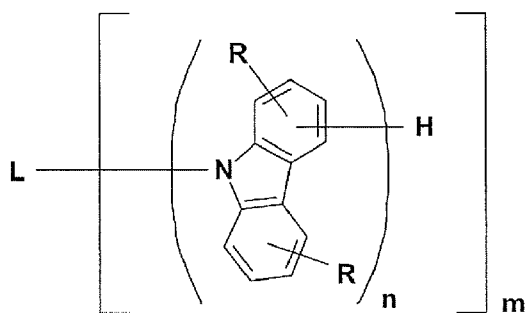
会社内 Fukuoka (JP). 松本 めぐみ(MATSUMOTO Megumi) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).

- (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 T K K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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

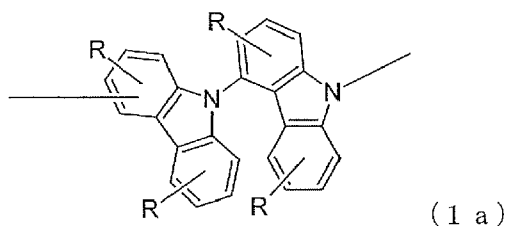
[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機電界発光素子



(1)



(57) Abstract: Provided is an organic electroluminescent (EL) element which exhibits improved light emission efficiency and ensures sufficient drive stability and which has a simple configuration. An organic EL element obtained by laminating an anode, multiple organic layers and a cathode on a substrate, wherein a carbazole compound represented by general formula (1) is contained in the light-emitting layer, the hole transport layer, and/or the electron-blocking layer. In general formula (1), L is an m-valent, aromatic hydrocarbon or aromatic heterocyclic group; R is hydrogen, alkyl, or cycloalkyl; m is an integer of 1 to 3; and n is an integer of 1 to 4, with the provisos that at least one of the n symbols is an integer of 2 to 4 and that at least one bonding structure represented by formula (1a) is present in the general formula.

(57) 要約: 素子の発光効率を改善し、駆動安定性を十分に確保し、かつ簡略な構成をもつ有機電界発光素子(有機EL素子)を提供する。基板上に、陽極、複数の有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、発光層、正孔輸送層

及び電子阻止層からなる群れから選ばれる少なくとも一つの層に一般式(1)で表されるカルバゾール化合物を含有させる。(ここで、Lはm価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基であり、Rは水素、アルキル基又はシクロアルキル基であり、mは1~3の整数であり、nは1~4の整数であるが、少なくとも一つのnは2~4の整数であり、式中に少なくとも一つの式(1a)で表される結合構造を有する。)



WO 2012/077520 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は特定構造を有するカルバゾール化合物を含有する有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

背景技術

[0002] 一般に、有機電界発光素子（以下、有機EL素子という）は、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一对の対向電極から構成されている。すなわち、有機EL素子では、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入され、これらが発光層において再結合し、光を放出する現象を利用する。

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

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

しか得られなかった。また、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。近年では、特許文献1に挙げられるように発光の高効率化や長寿命化を目的にイリジウム錯体等の有機金属錯体を中心に研究が多数行われている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2003-515897号公報

特許文献2：特開2001-313178号公報

特許文献3：US特許公開2006/054861号公報

特許文献4：特開2008-195841号公報

特許文献5：W02009/086028号公報

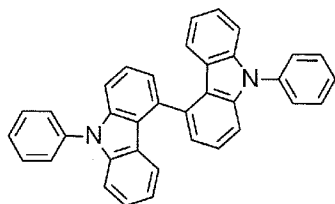
[0006] 高い発光効率を得るには、前記ドーパント材料と同時に、使用するホスト材料が重要になる。ホスト材料として提案されている代表的なものとして、特許文献2で紹介されているカルバゾール化合物の4,4'-ビス(9-カルバゾリル)ビフェニル（以下、CBPという）が挙げられる。CBPはトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体（以下、Ir(ppy)₃という）に代表される緑色燐光発光材料のホスト材料として使用した場合、CBPの正孔を流し易く電子を流しにくい特性上、電荷バランスが崩れ、過剰の正孔は電子輸送層側に流出し、結果としてIr(ppy)₃からの発光効率が低下する。

[0007] 有機EL素子で高い発光効率を得るには、高い三重項励起エネルギーを有し、かつ両電荷（正孔・電子）注入輸送特性においてバランスがとれたホスト材料が必要である。更に、電気化学的に安定であり、高い耐熱性と共に優れたアモルファス安定性を備える化合物が望まれており、更なる改良が求められている。

[0008] 特許文献3においては、以下に示すようなカルバゾール化合物が開示されている。しかしながら、カルバゾールの4位により置換された化合物を用いた有機EL素子の開示に留まり、カルバゾール化合物の4位にカルバゾールの

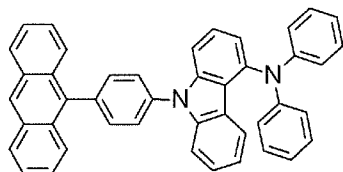
9位が置換した化合物を用いた有機EL素子の有用性を示すものではない。

[0009]



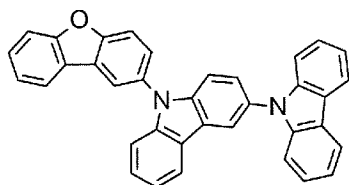
[0010] また、特許文献4においては、以下に示すような化合物を用いた有機EL素子が開示されている。

[0011]



[0012] しかしながら、これはカルバゾールの4位にジフェニルアミンが置換した化合物の有機EL素子としての有用性を開示するのみであり、4位にカルバゾールが置換した化合物を用いた有機EL素子の有用性を示すものではない。

[0013] また、特許文献5においては、以下に示すような化合物と、該化合物を用いた有機EL素子が開示されている。



[0014] しかしながら、これはカルバゾール化合物の3位にカルバゾールが置換した化合物の有機EL素子としての有用性を開示するのみであり、4位にカルバゾールが置換した化合物を用いた有機EL素子の有用性を示すものではない。

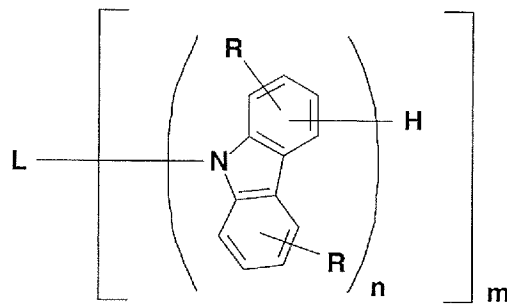
い。

発明の概要

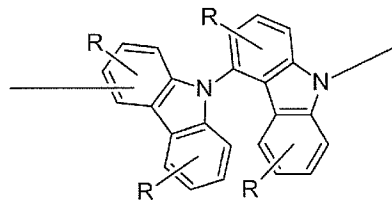
[0015] 有機EL素子をフラットパネルディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状に鑑み、高効率かつ高い駆動安定性を有した実用上有用な有機EL素子及びそれに適する化合物を提供することを目的とする。

[0016] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定骨格のカルバゾール化合物を有機EL素子として用いることで優れた特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0017] 本発明は、基板上に、陽極、複数の有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、発光層、正孔輸送層及び電子阻止層からなる群れから選ばれる少なくとも一つの層に一般式(1)で表されるカルバゾール化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子に関する。



(1)

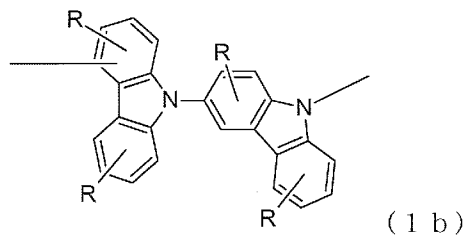


(1 a)

(ここで、Lはm個の総炭素数6～30の芳香族炭化水素基又は総炭素数3～30の芳香族複素環基であるが、カルバゾール環含有基であることはない。mは1～3の整数であり、nはそれぞれ独立して1～4の整数であるが、少なくとも1つのnは2～4の整数であり、式中に少なくとも1つの式(1a)で表される結合構造を有する。一般式(1)及び式(1a)中、Rはそれぞれ独立して水素、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～11のシクロアルキル基である。)

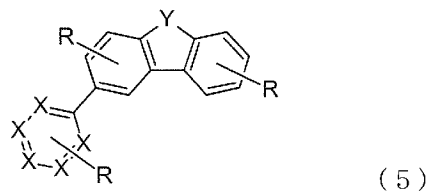
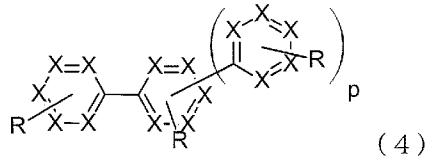
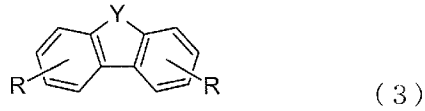
[0018] 一般式(1)において、mは1～2の整数であり、nはそれぞれ独立して1～3の整数であり、少なくとも1つのnは2～3の整数であることが好ましい。

[0019] また、一般式(1)において、カルバゾール環間の全ての結合構造が式(1a)、又は式(1a)及び下記式(1b)で表される結合構造であることが好ましい。



(ここで、Rは式(1a)と同意である。)

[0020] 一般式(1)において、Lが式(2)～(5)のいずれか1つからm個の水素を除いて生じるm個の基であることが好ましい。



(式 (2) ~ (5) 中、Xはそれぞれ独立してCH又は窒素を表し、Rはそれぞれ独立して水素、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数3~11のシクロアルキル基を表す。式 (3) 及び (5) 中、Yは酸素又は硫黄を表し、式 (4) 中、pは0~2の整数を表す。)

[0021] より好ましくは、一般式 (1) において、Lが式 (2)、(3) 又は (4) のいずれか1つからm個の水素を除いて生じるm価の基である。

また、一般式 (1) において、nの総和が2~6の整数であることが好ましい。

[0022] また、本発明は、カルバゾール化合物を含む有機層が、燐光発光ドーパントを含有する発光層であることを特徴とする上記の有機電界発光素子に関する。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]有機EL素子の構造例を示す断面図である。

[図2]化合物1-3の¹H-NMRチャートを示す。

[図3]化合物1-15の¹H-NMRチャートを示す。

[図4]化合物1-21の¹H-NMRチャートを示す。

[図5]化合物1-27の¹H-NMRチャートを示す。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の有機電界発光素子は、前記一般式(1)で表されるカルバゾール化合物(以下、一般式(1)で表される化合物ともいう)を有機層に含有する。このカルバゾール化合物は4-(9-カルバゾリル)カルバゾール構造を有することにより、上記のような優れた効果をもたらすと考えられる。

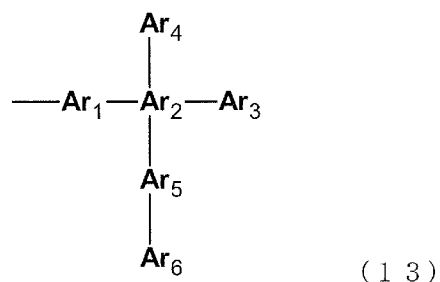
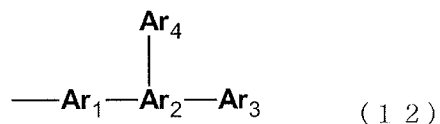
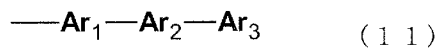
[0025] 一般式(1)において、Lは総炭素数6~30の芳香族炭化水素又は総炭素数3~30の芳香族複素環化合物からm個の水素をとって生じるm価の基を表す。好ましくはLは総炭素数6~18の芳香族炭化水素又は芳香族複素環化合物からm個の水素をとって生じるm価の基である。ここで、Lはカルバゾール環含有基であることはない。ここでいうカルバゾール環含有基は、置換若しくは未置換のカルバゾールからm個の水素をとって生じるm価の基である。詳しくは、カルバゾール環を構成するN又はCからm個の水素をとって生じるm価の基である。

[0026] 芳香族炭化水素又は芳香族複素環化合物の具体例としては、ベンゼン、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、オクタレン、インダセン、アセナフチレン、フェナレン、フェナンスレン、アントラセン、トリンデン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、テトラフェン、テトラセン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、コラントリレン、ヘリセン、ヘキサフェン、ルビセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ピラントレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、キサントレン、オキサトレン、ジベンゾフラン、ペリキサントレン、チオフェン、チオキサントレン、チアントレン、フェノキサチン、チオナフテン、イソチアナフテン、チオフテン、チオフアントレン、ジベンゾチオフェン、ピロール、ピラゾール、テルラゾール、セレナゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、

ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、イミダゾール、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、ベンゾジアゼピン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、プテリジン、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、カルボリン、フェノテルラジン、フェノセレナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、アンチリジン、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソキサゾール、ベンゾイソチアゾール又はこれら芳香環が複数連結された芳香族化合物等が挙げられる。

[0027] なお、芳香環が複数連結された芳香族化合物である場合、連結される数は2～10が好ましく、より好ましくは2～7であり、連結される芳香環は同一であっても異なっても良い。その場合、式(1)中、m個のカルバゾリル基と結合する結合位置は限定されず、連結された芳香環の末端部の環であっても中央部の環であってもよい。ここで、芳香環は芳香族炭化水素環及び芳香族複素環を総称する意味である。また、連結された芳香環に少なくとも1つの複素環が含まれる場合は芳香族複素環に含める。

[0028] ここで、芳香環が複数連結された芳香族化合物から生じるm個の基が1個の基の場合は、例えば、下記式で表わされる。



(式(11)～(13)中、 $A_{r_1} \sim A_{r_6}$ は、置換又は無置換の芳香環を示す。)

[0029] 上記芳香環が複数連結されて生じる基の具体例としては、例えばビフェニル、ターフェニル、ビピリジン、ビピリミジン、ビトリアジン、ターピリジン、ビストリアジルベンゼン、フェニルターフェニル、ビナフタレン、フェニルピリジン、ジフェニルピリジン、フェニルピリミジン、ジフェニルピリミジン、フェニルトリアジン、ジフェニルトリアジン、フェニルナフタレン、ジフェニルナフタレン等から水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。

[0030] 一般式(1)において、好ましいLの形態としては、式(2)～(5)、好ましくは式(2)～(4)で表される芳香族化合物から生じるm価の基が挙げられる。これらのm価の基は、式(2)～(5)中に現れる環を形成する炭素からm個の水素を除いて生じる価の基であり、mが2以上の場合、除かれる水素は同一の環でも異なっても良い。

[0031] 式(2)～(5)において、Xはそれぞれ独立してメチン又は窒素を表す。それぞれの六員環を構成するXのうち、0～3個のXが窒素であることが好ましく、より好ましくは全てがメチンである。式(3)及び(5)中、Yは酸素又は硫黄を表す。式(4)中、pは0～2の整数を表すが、好ましくは0又は1である。

[0032] 一般式(1)において、好ましいLを与える芳香族化合物の具体例は、ベンゼン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ビフェニル、ターフェニル、ビピリジン、ビピリミジン、ビトリアジン、ターピリジン、ビストリアジルベンゼン、フェニルピリジン、ジフェニルピリジン、フェニルピリミジン、ジフェニルピリミジン、フェニルトリアジン、ジフェニルトリアジン、フェニルジベンゾフラン、フェニルジベンゾチオフェン、ジベンゾフランニルピリジン、ジベンゾチエニルピリジンが挙げられる。より好ましくは、ベンゼン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ビフェニル、ターフェニル、ビストリアジルベンゼン、フェニルジベンゾフラン、フェニルジベンゾチオフェンが挙げら

れる。

- [0033] 一般式 (1) において、 m は 1 ~ 3 の整数を表す。好ましくは m は 1 又は 2 であり、より好ましくは m は 1 である。
- [0034] 一般式 (1) において、 n はそれぞれ独立して 1 ~ 4 の整数を表す。好ましくは n は 1 ~ 3 である。しかし、少なくとも 1 つの n は 2 ~ 4 の整数であり、式中に少なくとも 1 つの式 (1 a) で表される結合構造を有する。カルバゾール環間の全ての結合構造が式 (1 a)、又は式 (1 a) 及び式 (1 b) で表される結合構造であることが好ましい。ここで、カルバゾール環は、一般式 (1) 中に現れる 3 環の縮合環をいう。 n の総和 (カルバゾール環の総数) は 2 ~ 12 の整数であるが、好ましくは 2 ~ 9 であり、より好ましくは 2 ~ 6 である。
- [0035] 一般式 (1) において、式 (1 a) で表される結合構造を 1 以上有する必要がある。 m が 2 以上で、 n が 2 以上の場合、全部が式 (1 a) で表される結合構造であるか、式 (1 a) 及び式 (1 b) で表される結合構造の両者であることが好ましい。ここで、 n が 3 以上の場合、結合構造が 2 以上存在することになるが、それぞれが上記結合構造であることが好ましい。なお、式 (1 a) 及び式 (1 b) で表される結合構造において、一方のカルバゾール環が末端のカルバゾール環である場合は、一つの結合は水素と結合し、N-は L 又は他のカルバゾール環と結合することが好ましい。
- [0036] 一般式 (1)、式 (2) ~ (5)、式 (1 a) ~ (1 b) において、R はそれぞれ独立して水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 11 のシクロアルキル基を表す。好ましくは水素、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基であり、より好ましくは水素、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 5 ~ 7 のシクロアルキル基である。
- [0037] アルキル基の具体例としては、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基が挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が挙げられる。上記アルキ

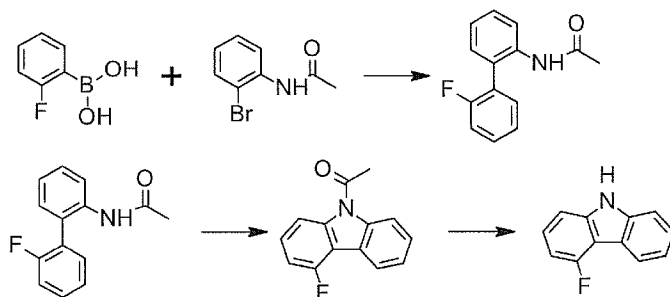
ル基は直鎖であっても、分岐していても構わない。

[0038] シクロアルキル基の具体例としては、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、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、メチルシクロヘキシル基が挙げられ、好ましくはシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基が挙げられる。

[0039] 一般式(1)及び式(2)～(5)、式(1a)～(1b)において、それぞれ同一の記号及び式は特に断らない限り同一の意味を有すると解される。

[0040] 本発明のカルバゾール化合物は、4位がハロゲン原子で置換されたカルバゾール誘導体を出発原料とし、目的とする化合物の構造に応じて原料を選択し、公知の手法を用いて合成することができる。

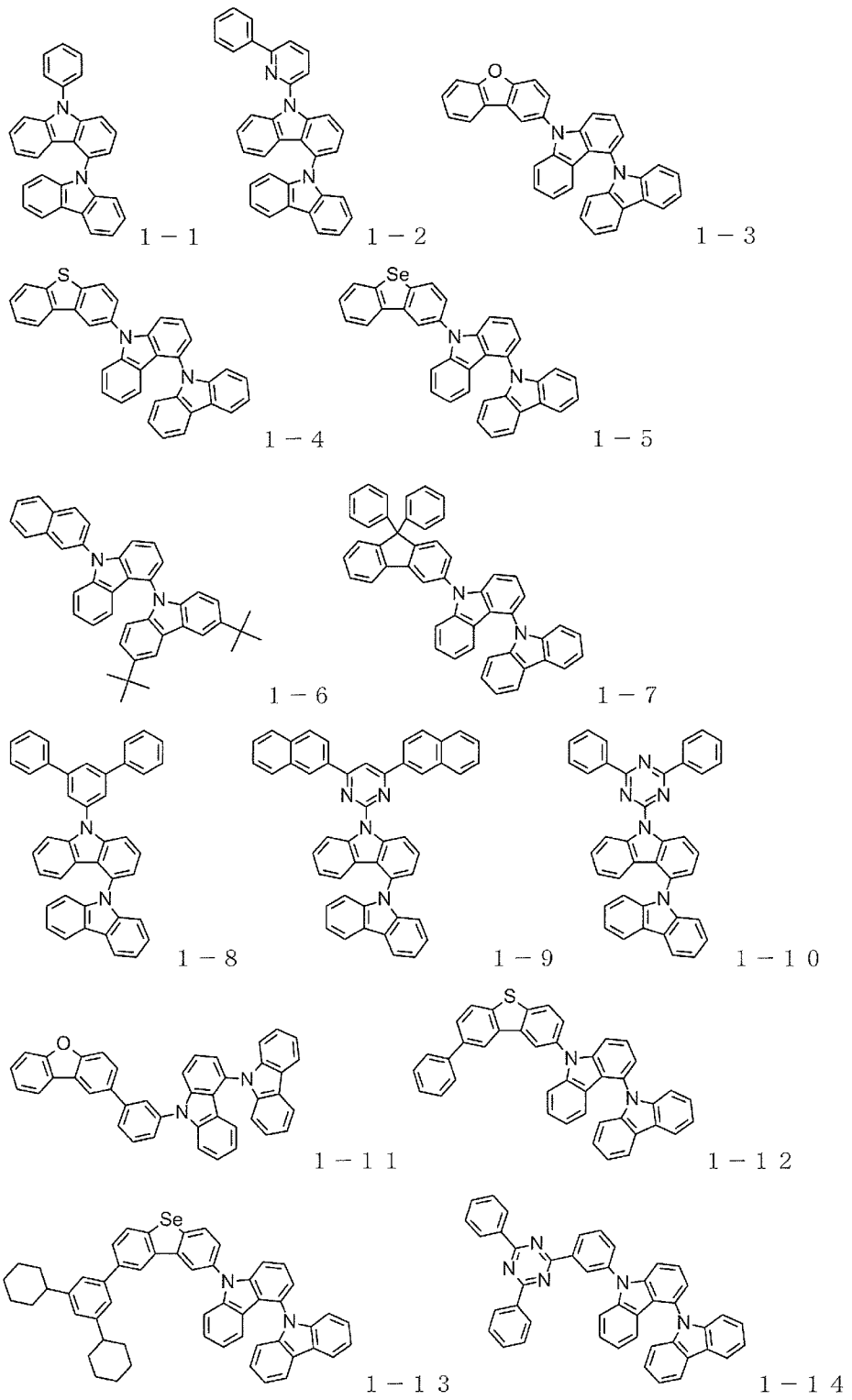
[0041] 例えば、4位がフッ素原子で置換されたカルバゾール誘導体の4-フルオロカルバゾール骨格は、Journal of Organic Chemistry, 2008, No. 73, p7603-p7610に示される合成例を参考にして以下の反応式により合成することができる。



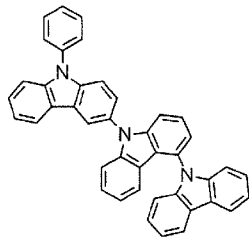
[0042] 前述の反応式で得られるカルバゾール化合物の窒素上の水素を、例えばウルマン反応などのカップリング反応により、対応する置換基に置換させることで、一般式(1)で表される化合物を合成することができる。

[0043] 一般式(1)で表されるカルバゾール化合物の具体例を以下に示すが、本発明の有機電界発光素子に用いられる材料はこれらに限定されない。

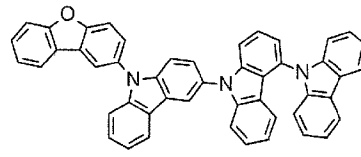
[0044]



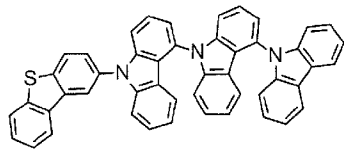
[0045]



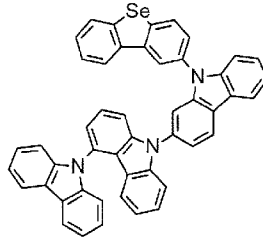
1-15



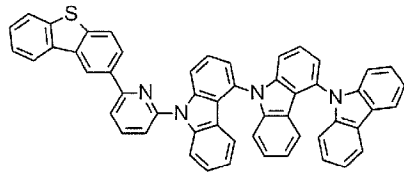
1-16



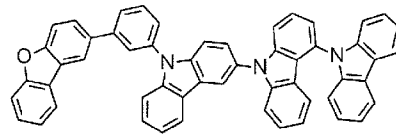
1-17



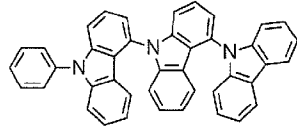
1-18



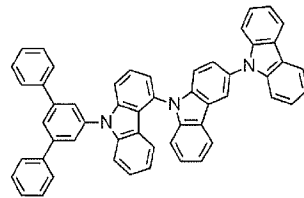
1-19



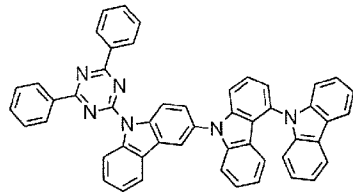
1-20



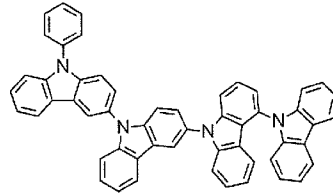
1-21



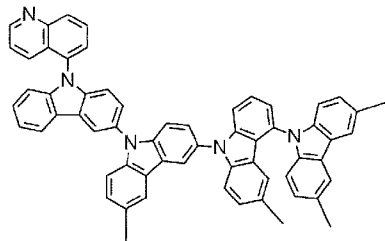
1-22



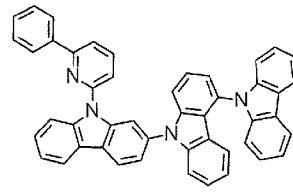
1-23



1-24

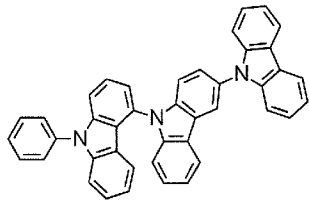


1-25

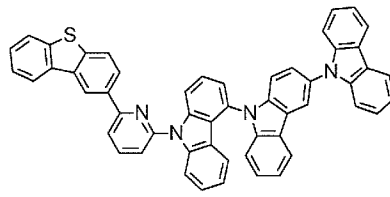


1-26

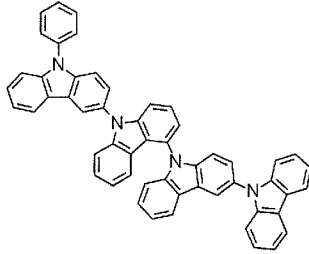
[0046]



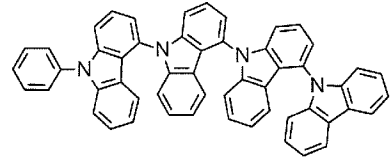
1-27



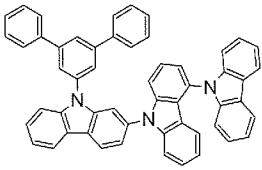
1-28



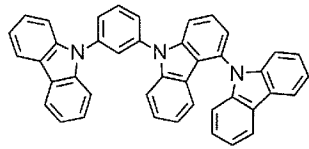
1-29



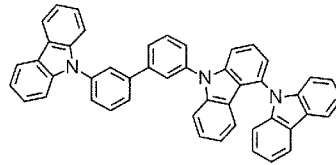
1-30



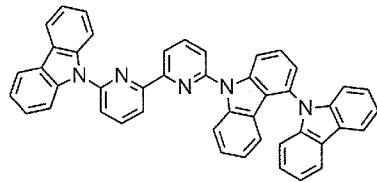
1-30



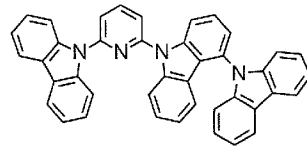
2-1



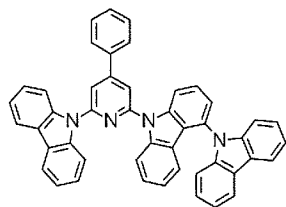
2-2



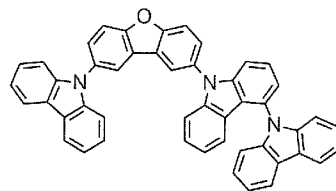
2-3



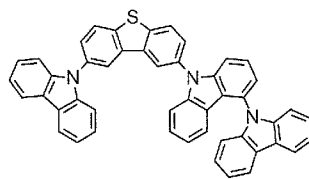
2-4



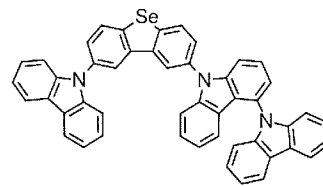
2-5



2-6

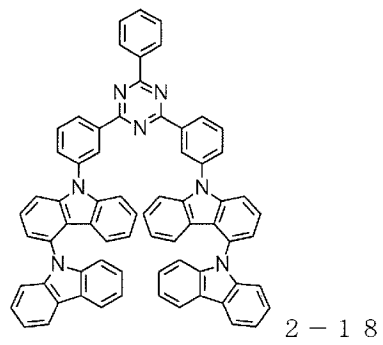
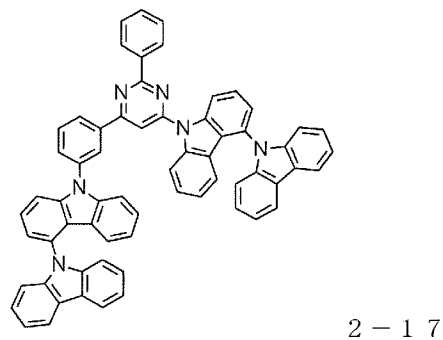
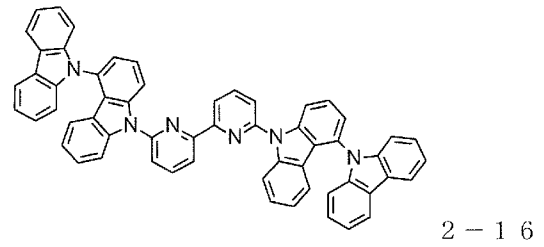
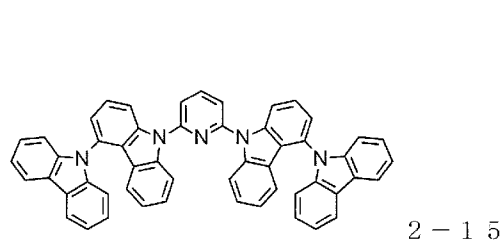
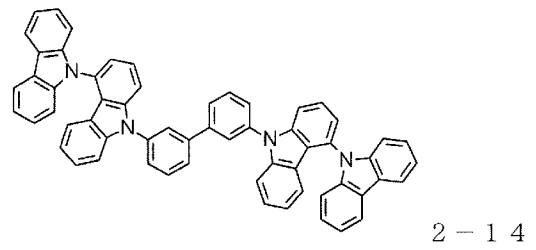
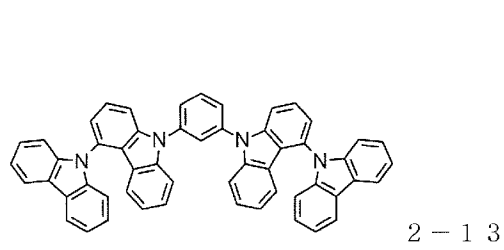
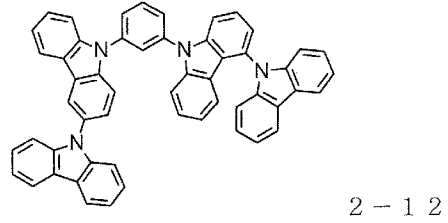
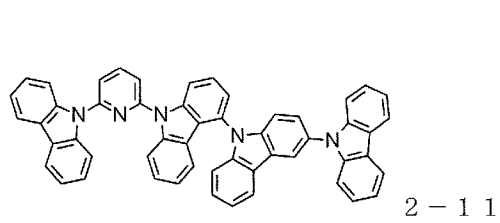
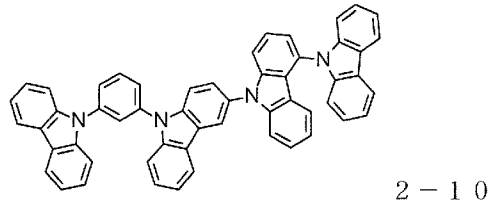
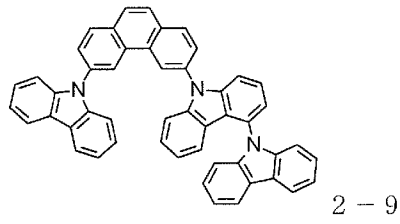


2-7

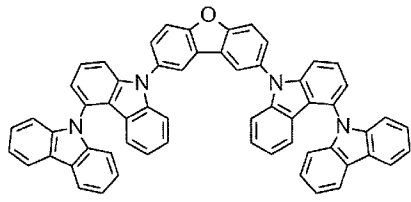


2-8

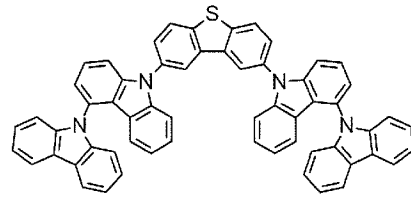
[0047]



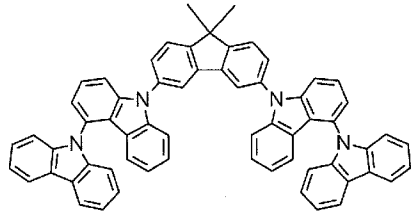
[0048]



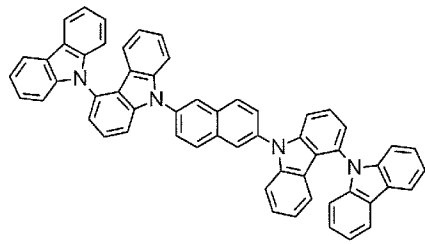
2-19



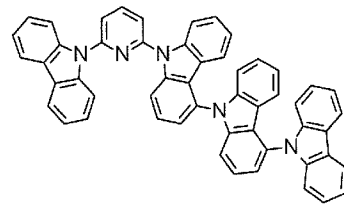
2-20



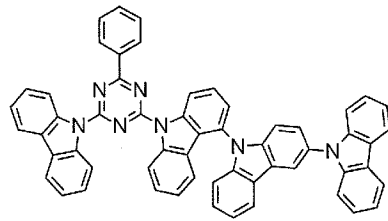
2-21



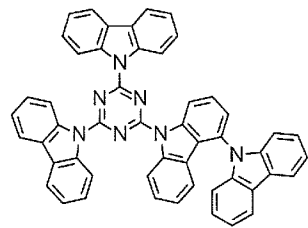
2-22



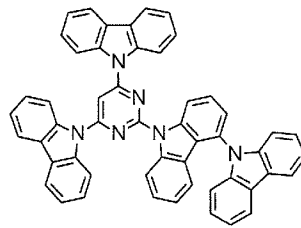
2-23



2-24

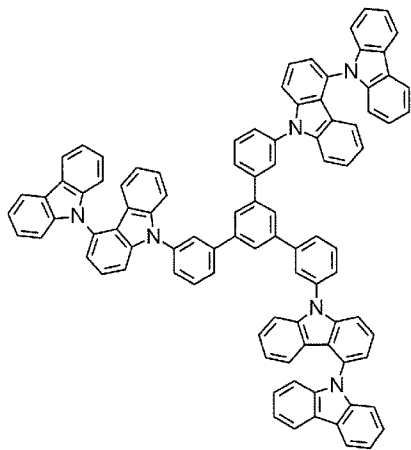


3-1

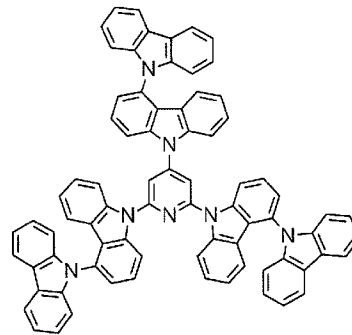


3-2

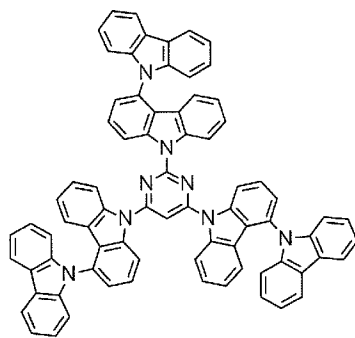
[0049]



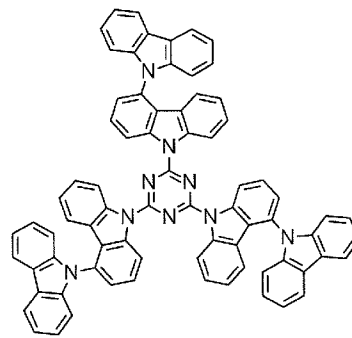
3-3



3-4



3-5



3-6

[0050] 一般式（１）で表されるカルバゾール化合物は、基板上に、陽極、複数の有機層及び陰極が積層されてなる有機ＥＬ素子において、発光層、正孔輸送層及び電子阻止層の少なくとも一つの有機層に含有させることにより、優れた有機電界発光素子を与える。含有させる有機層としては発光層、正孔輸送層が好ましい。より好ましくは、燐光発光ドーパントを含有する発光層のホスト材料として含有させることがよい。

[0051] 次に、本発明の有機ＥＬ素子について説明する。

[0052] 本発明の有機ＥＬ素子は、基板上に積層された陽極と陰極の間に、少なくとも一つの発光層を有する有機層を有し、且つ発光層、正孔輸送層及び電子阻止層の少なくとも一つの有機層は、一般式（１）で表される化合物を含む。有利には、発光層又は正孔輸送層中に一般式（１）で表される化合物を含み、更に有利には燐光発光ドーパントと共に一般式（１）で表される化合物を発光層中に含む。

[0053] 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。

[0054] 図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。本発明の有機EL素子では発光層と隣接して励起子阻止層を有してもよく、また、発光層と正孔注入層との間に電子阻止層を有しても良い。励起子阻止層は発光層の陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。本発明の有機EL素子では、基板、陽極、発光層及び陰極を必須の層として有するが、必須の層以外の層に、正孔注入輸送層、電子注入輸送層を有することがよく、更に発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有することがよい。なお、正孔注入輸送層は、正孔注入層と正孔輸送層のいずれか又は両者を意味し、電子注入輸送層は、電子注入層と電子輸送層のいずれか又は両者を意味する。

[0055] なお、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。

[0056] ー基板ー

本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機EL素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。

[0057] ー陽極ー

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、SnO₂、ZnO等の導電性透明

材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ (IDIXO) 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は ($100\ \mu\text{m}$ 以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を 10% より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常 $10\sim 1000\ \text{nm}$ 、好ましくは $10\sim 200\ \text{nm}$ の範囲で選ばれる。

[0058] ー陰極ー

一方、陰極としては、仕事関数の小さい ($4\ \text{eV}$ 以下) 金属 (電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましく、膜厚は通常 $10\ \text{nm}\sim 5\ \mu\text{m}$ 、

好ましくは50～200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

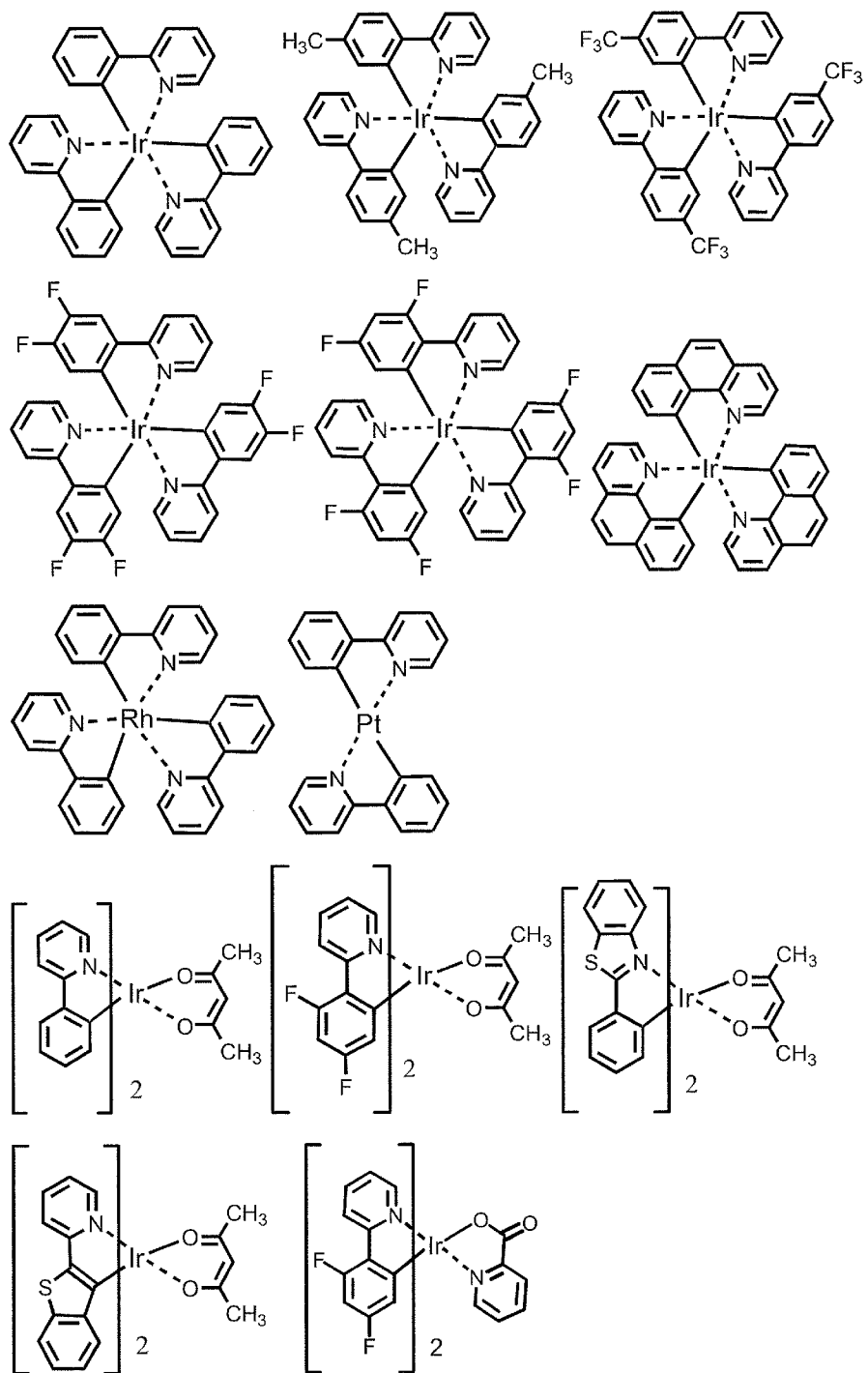
[0059] また、陰極に上記金属を1～20 nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

[0060] –発光層–

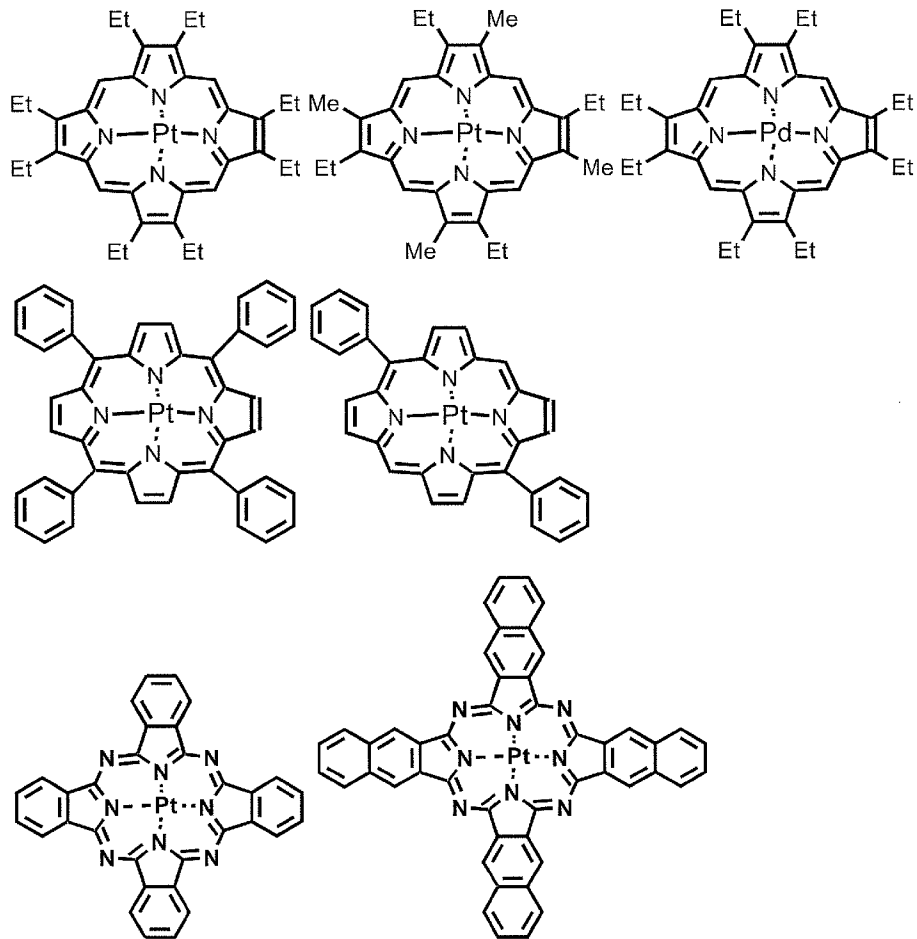
発光層は燐光発光層であり、燐光発光ドーパントとホスト材料を含む。燐光発光ドーパント材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも1つの金属を含む有機金属錯体を含有するものがよい。かかる有機金属錯体は、前記先行技術文献等で公知であり、これらが選択されて使用可能である。燐光発光ドーパントの発光波長は550 nm以下に発光極大波長を有することが望ましい。

[0061] 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、(Bt)₂Iracac等の錯体類、(Btp)Ptacac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。

[0062]



[0063]



[0064] 前記燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、1～50重量%の範囲にあることが好ましい。より好ましくは5～30重量%である。

[0065] 発光層におけるホスト材料としては、前記一般式(1)で表される化合物を用いることが好ましい。しかし、該化合物を発光層以外の他の何れかの有機層に使用する場合は、発光層に使用する材料は一般式(1)で表される化合物以外の他のホスト材料であってもよい。また、一般式(1)で表される化合物と他のホスト材料を併用してもよい。更に、公知のホスト材料を複数種類併用して用いてもよい。

[0066] 使用できる公知のホスト化合物としては、正孔輸送能又は電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する化合物であることが好ましい。

[0067] このような他のホスト材料は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することができる。ホスト材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレン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誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

[0068] ー注入層ー

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

[0069] ー正孔阻止層ー

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

[0070] 正孔阻止層には公知の正孔阻止層材料を用いることができる。また、正孔

阻止層材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

[0071] ー電子阻止層ー

電子阻止層とは、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料から成り、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

[0072] 電子阻止層の材料としては、前記一般式（１）で表される化合物を用いることが好ましいが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、後述する正孔輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。電子阻止層の膜厚は好ましくは３～１００nmであり、より好ましくは５～３０nmである。

[0073] ー励起子阻止層ー

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。

[0074] 励起子阻止層の材料としては、例えば、１，３－ジカルバゾリルベンゼン（mCP）や、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）－４－フェニルフェノラトアルミニウム（III）（BAIq）が挙げられる。

[0075] ー正孔輸送層ー

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

[0076] 正孔輸送材料は、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。正孔輸送材料としては、前記一般式（１）で表される化合物を用いることが好ましいが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、従来公知の化合物の中から任意

のものを選択して用いることができる。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

[0077] ー電子輸送層ー

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層又は複数層設けることができる。

[0078] 電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる場合もある）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。電子輸送層には従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

実施例

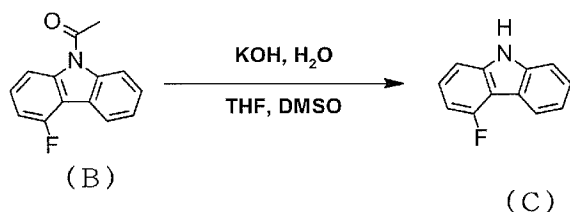
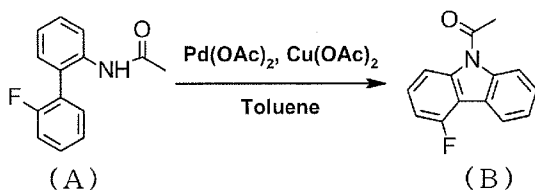
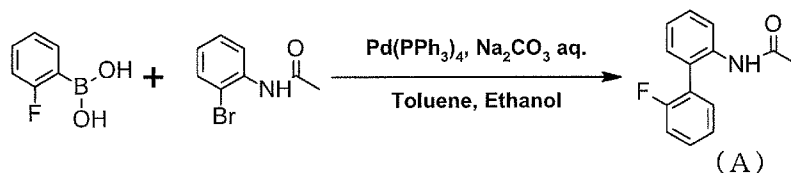
[0079] 以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明は勿論、これらの実施例に限定されるものではなく、その要旨を越えない限りにおいて、種々の形態で実施することが可能である。

[0080] 以下に示すルートにより本発明に用いた一般式(1)で表される化合物を合成した。尚、化合物番号は、上記化学式に付した番号に対応する。

[0081] 合成例 1

化合物 1 - 3 の合成

[0082]



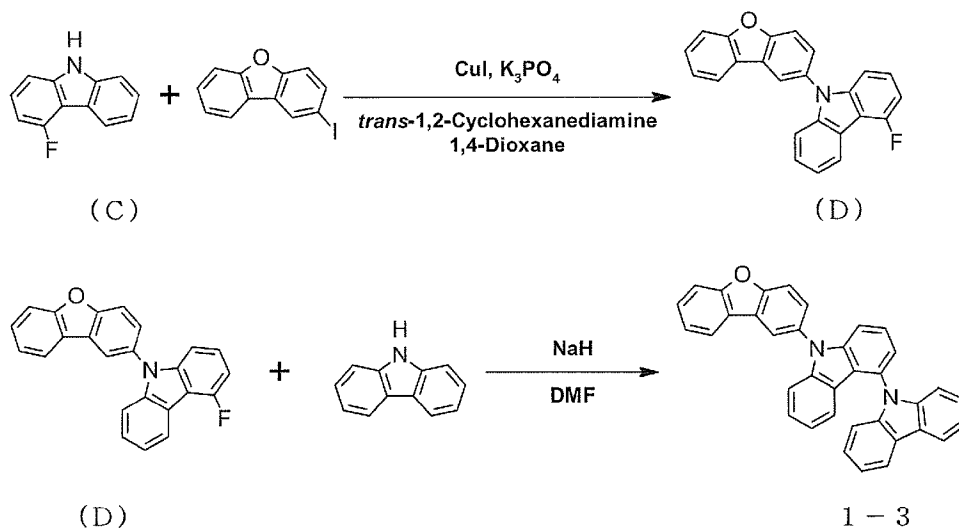
[0083] 窒素雰囲気下、オルトフルオロフェニルボロン酸を60.0 g(0.43 mol)、2-ブロモアセトアニリド40.0 g(0.29 mol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)13.2 g (0.011 mol)、炭酸ナトリウム109 gの水(500 ml)溶液、トルエン1000 ml、エタノールを400 ml加え、90℃で加熱しながら一晩攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、トルエン 500 ml、蒸留水(500 ml)を攪拌しながら加えた。有機層を蒸留水(3 × 500 ml)で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体 A を32.1 g (0.14 mol、収率49%)を得た。

[0084] 窒素雰囲気下、中間体 A を32.0 g(0.14 mol)、酢酸パラジウム (II) を16.

0 g (0.070 mol)、酢酸銅(II)25.2 g (0.14 mol)、トルエン1390 ml加え、110°Cで加熱しながら一晩攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、トルエン 500 ml、蒸留水(500 ml)を攪拌しながら加えた。有機層を蒸留水(3 × 500 ml)で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体Bを12.0 g (0.065 mol、収率47%)を得た。

[0085] 窒素雰囲気下、中間体Bを8.2 g(0.036 mol)、テトラヒドロフラン(THF)60 ml、ジメチルスルホキシド30 ml、水酸化カリウムを10.0 g(0.18 mol)、蒸留水(3 ml)加え、80°Cで加熱しながら30分攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、酢酸エチル 300 ml、蒸留水(100 ml)を攪拌しながら加えた。有機層を蒸留水(3 × 200 ml)で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去し、黄色固体として中間体Cを6.4 g(0.034 mol、収率95%)得た。

[0086]



[0087] 窒素雰囲気下、中間体Cを6.4 g(0.034 mol)、2-ヨードジベンゾフランを2.15 g(0.073 mol)、ヨウ化銅36.2 g (0.19 mol)、リン酸三カリウム40.3 g (0.19 mol)、trans-1,2-シクロヘキサジアミン23.1 ml (0.19 mol)、1,4-ジオキサンを162 ml加え、120°Cで一晩攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し

た後に、析出した結晶をろ取し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体Dを7.0 g (0.020 mol、収率58%)を得た。

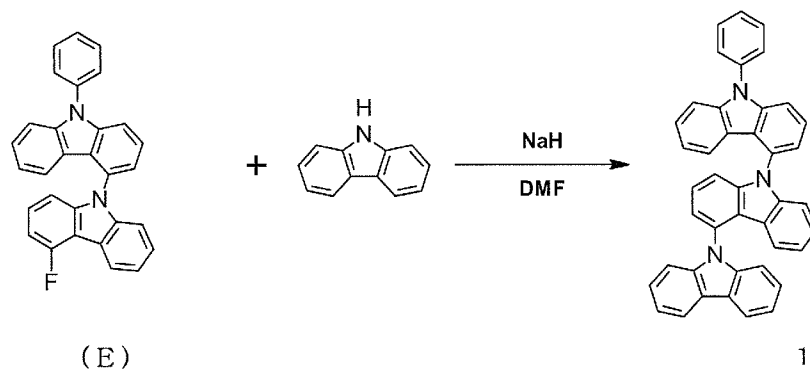
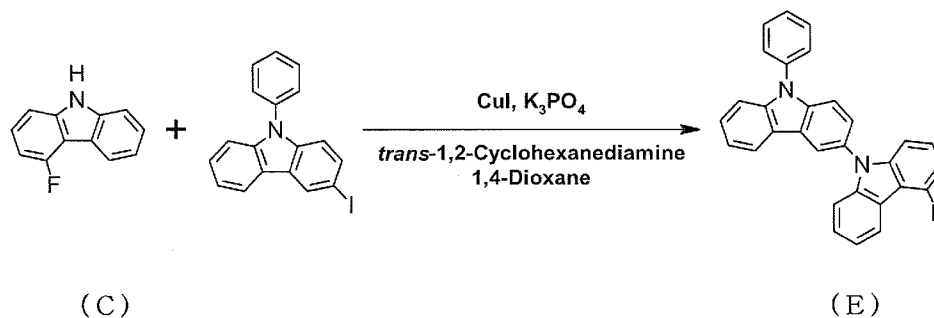
[0088] 窒素雰囲気下、水素化ナトリウム (62.0%品) 1.9 g (0.048 mol)、脱水N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 12 mlを加え、室温で0.5時間攪拌した。得られた懸濁液にカルバゾール6.7 g (0.040 mol) のDMF (25 ml) 溶液を加え、室温で30分攪拌した。得られた懸濁液に中間体D 7.0 g (0.020 mol)を加え、130℃で3日間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水(500 ml)を攪拌しながら加え、析出した固体をろ取した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー、晶析精製を行い、白色固体として化合物1-3を2.2 g (0.0044 mol、収率22.2%)得た。

APCI-TOFMS, m/z 498 $[M]^+$ 、 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果 (測定溶媒: CD_2Cl_2) を図2に示す。

[0089] 合成例 2

化合物1-15の合成

[0090]



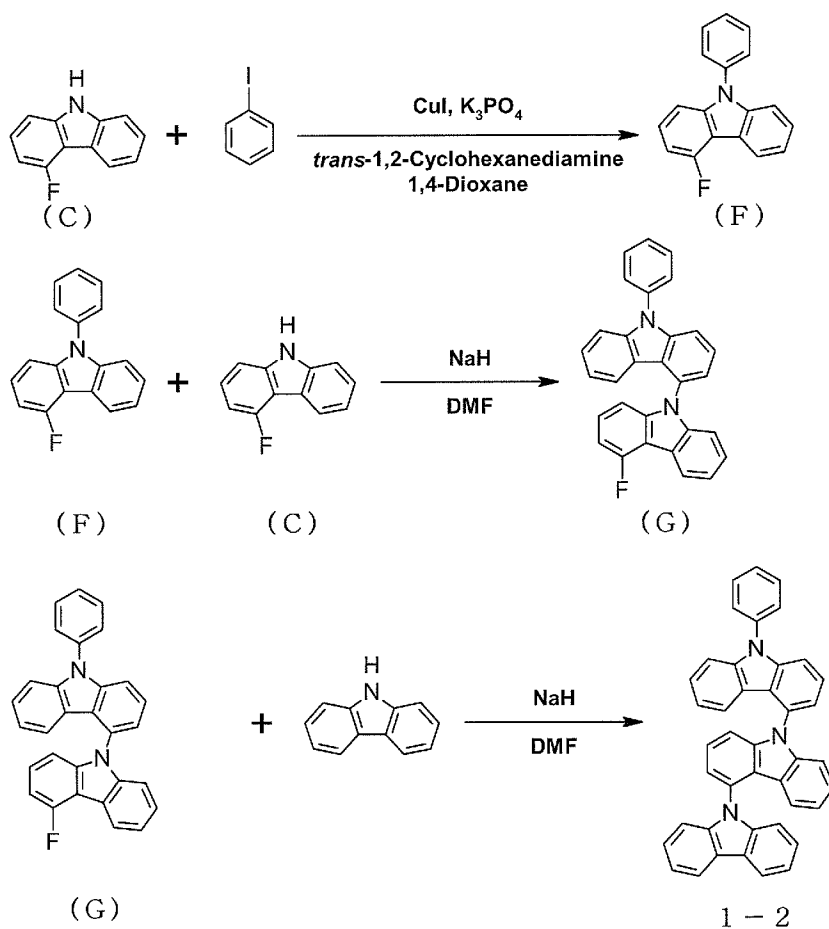
[0091] 窒素雰囲気下、中間体Cを7.6 g(0.041 mol)、3-ヨード-9-フェニルカルバゾールを10.0 g(0.027 mol)、ヨウ化銅20.9 g (0.11 mol)、リン酸三カリウム23.3 g (0.11 mol)、trans-1,2-シクロヘキサンジアミン13.2 ml (0.11 mol)、1,4-ジオキサンを135 ml加え、120°Cで4時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体Eを9.8 g (0.023 mol、収率87%)を得た。

[0092] 窒素雰囲気下、水素化ナトリウム (62.0%品) 2.2 g (0.056 mol)、DMF 14 mlを加え、室温で0.5時間攪拌した。得られた懸濁液にカルバゾール 7.8 g (0.047 mol) のDMF (33 ml) 溶液を加え、室温で30分攪拌した。得られた懸濁液に中間体Eを9.8 g (0.023 mol)加え、130°Cで3日間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水(1000 ml)を攪拌しながら加え、析出した黄色固体をろ取した。得られた黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、白色固体として化合物1-15を2.4 g (0.0042 mol、収率18%)得た。APCI-TOFMS, m/z 574 [M+H]⁺、¹H-NMR測定結果(測定溶媒: CD₂Cl₂)を図3に示す。

[0093] 合成例3

化合物1-21の合成

[0094]



[0095] 窒素雰囲気下、中間体Cを5.1 g(28.0 mmol)、ヨードベンゼンを5.6 g(27.4 mmol)、ヨウ化銅0.17 g (0.89 mmol)、リン酸三カリウム29.3 g (138 mmol)、trans-1,2-シクロヘキサンジアミン1.05 g (9.2 mmol)、1,4-ジオキサンを150 ml加え、115°Cで2時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体Fを5.6 g (3.8 mmol、収率14%)を得た。

[0096] 窒素雰囲気下、水素化ナトリウム (63.0%品) 1.9 g (50.7 mmol)、DMF 50 mlを加え、室温で0.5時間攪拌した。得られた懸濁液に中間体C 9.4 g (50.7 mmol) のDMF (35 ml) 溶液を加え、室温で20分攪拌した。得られた懸濁液に中間体FのDMF(35 ml)溶液を13.2 g (50.7 mmol)加え、115°Cで一晩攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水(1000 ml)を攪拌しながら加え、

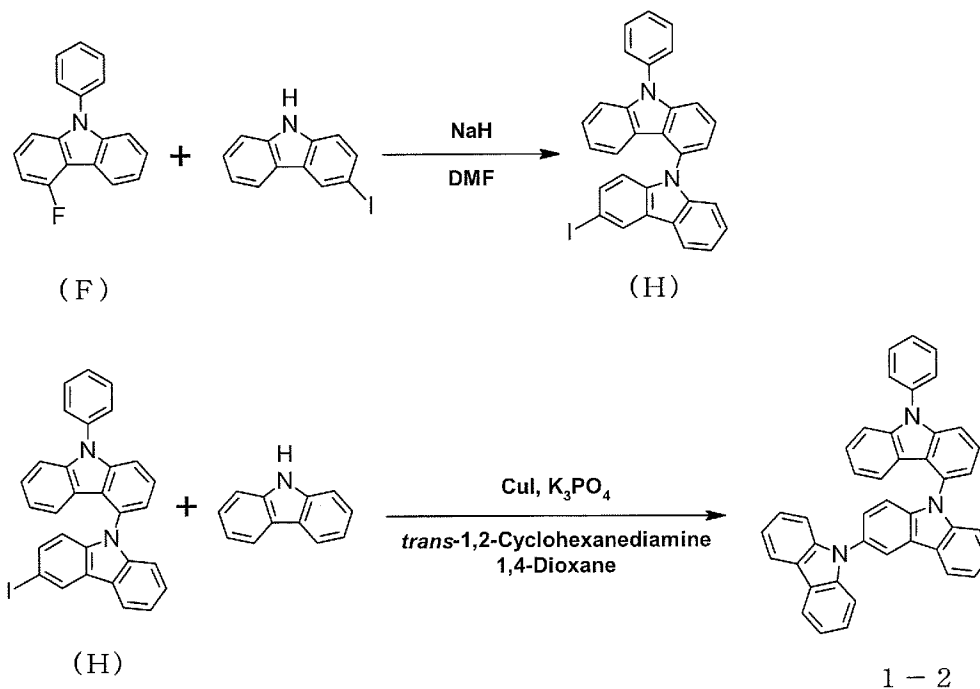
析出した黄色固体をろ取した。得られた黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、白色固体として中間体Gを3.8 g (8.9 mmol、収率18%) 得た。

[0097] 窒素雰囲気下、水素化ナトリウム (63.0%品) 0.62 g (16.4 mmol)、DMF 50 mlを加え、室温で0.5時間攪拌した。得られた懸濁液にカルバゾール 2.7 g (16.4 mmol) のDMF (25 ml) 溶液を加え、室温で30分攪拌した。得られた懸濁液に中間体Gを3.5 g (8.2 mmol)のDMF(25 ml)溶液を加え、115°Cで一晩攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水(150 ml)を攪拌しながら加え、析出した黄色固体をろ取した。得られた黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、白色固体として化合物1-21を1.5 g (2.6 mmol、収率32%) 得た。APCI-TOFMS, m/z 574 $[M+H]^+$ 、 1H -NMR測定結果(測定溶媒: CD_2Cl_2)を図4に示す。

[0098] 合成例4

化合物1-27の合成

[0099]



[0100] 窒素雰囲気下、水素化ナトリウム (63.0%品) 2.73 g (0.0706 mol)、DMF 5

0 mlを加え、室温で0.5時間攪拌した。得られた懸濁液に3-ヨードカルバゾール 18.8 g (0.0642 mol) のDMF (30 ml) 溶液を加え、室温で20分攪拌した。得られた懸濁液に中間体F 8.4 g (0.0321 mol) のDMF (30 ml) 溶液を加え、120°Cで69時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水(300 ml)を攪拌しながら加え、析出した黄色固体をろ取した。得られた黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、白色固体として中間体Hを14.9 g (0.028 mol、収率87%) 得た。

[0101] 窒素雰囲気下、中間体Hを14.0 g(0.0262 mol)、カルバゾールを8.7 g(0.0524 mol)、ヨウ化銅0.99 g (0.0052 mol)、リン酸三カリウム22.2 g (0.104 mol)、trans-1,2-シクロヘキサンジアミン5.98 g (0.0524 mol)、1,4-ジオキサンを400 ml加え、110°Cで8時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として化合物1-27を12.4 g (0.0217 mol、収率83%) 得た。APCI-TOFMS, m/z 574 $[M+H]^+$ 、¹H-NMR測定結果(測定溶媒: CD₂Cl₂)を図5に示す。

[0102] また、上記合成例及び明細書中に記載の合成方法に準じて、化合物1-8、1-11、1-17、1-25、1-28、1-30、2-13、2-22、2-23及び3-6を合成し、有機EL素子の作製に供した。

[0103] 実施例1

図1に示す有機EL素子において、電子輸送層と陰極との間に電子注入層を追加した素子を作製した。膜厚110 nmの酸化インジウムスズ(ITO)からなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 2.0×10^{-5} Paで積層させた。まず、ITO上に正孔注入層として、銅フタロシアニン(CuPC)を25 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層としてN,N-ジ(ナフタレン-1-イル)-N,N-ジフェニルベンジデン(NPB)を90 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、発光層のホスト材料としての化合物1-3とドーパントとしての青色燐光材料であるイリジウム錯体[イリジウム(III)ビス(4,6-ジフルオロフェニル)-ピリジネート-N,C2']ピコリ

ネート] (FIrpic) とを異なる蒸着源から、共蒸着し、30 nm の厚さに発光層を形成した。FIrpicの濃度は 10 %であった。次に、電子輸送層として Alq3 を 30 nm厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム (LiF) を 1.0 nm厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム (Al) を70 nm厚さに形成し、有機EL素子を作製した。

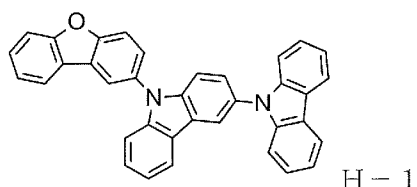
[0104] 実施例 2 ~ 11

発光層のホスト材料として、化合物 1 - 8、化合物 1 - 11、化合物 1 - 15、化合物 1 - 17、化合物 1 - 21、化合物 1 - 27、化合物 1 - 30、化合物 2 - 13、化合物 2 - 23 又は化合物 3 - 6 を用いた以外は実施例 1 と同様にして有機EL素子を作製した。

[0105] 比較例 1 ~ 2

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

[0106]



[0107] 上記実施例及び比較例で得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表 1 のような発光特性 (初期特性) を有することが確認された。なお、素子発光スペクトルの極大波長はいずれも475 nmであり、FIrpicからの発光が得られていることがわかった。

表 1 において、化合物はホスト材料として使用した化合物であり、輝度、電圧、及び発光効率は、2.5 mA/cm²での値を示す。

[0108]

[表1]

	化合物	初期特性		
		輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例 1	1 - 3	180	8.8	2.6
実施例 2	1 - 15	191	8.7	2.8
実施例 3	1 - 17	195	8.8	2.8
実施例 4	1 - 30	189	8.6	2.8
実施例 5	2 - 23	199	9.0	2.8
実施例 6	3 - 6	179	8.0	2.8
実施例 7	1 - 8	211	8.1	3.3
実施例 8	1 - 11	210	8.2	3.2
実施例 9	1 - 21	190	8.7	2.7
実施例 10	1 - 27	193	8.7	2.8
実施例 11	2 - 13	215	8.4	3.2
比較例 1	mCP	140	8.7	2.0
比較例 2	H-1	134	8.1	2.1

[0109] 表1より、実施例1～11において、一般式(1)で表される化合物を発光層に用いた場合は、燐光ホスト材料として一般的に知られているmCPや、カルバゾールの置換位置が異なるH-1を用いた場合に比べ、高い発光効率特性を有していることが判る。

[0110] 実施例12

膜厚110nmのITO基板からなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 2.0×10^{-5} Paで積層させた。まず、ITO上に正孔注入層として、CuPCを25nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層としてNPBを40nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、ホスト材料としての化合物1-3とドーパントとしてのIr(ppy)₃とを異なる蒸着源から、共蒸着し、40nmの厚さに発光層を形成した。この時、Ir(ppy)₃の濃度は10wt%であった。次に、電子輸送層としてAlq3を20nm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LiFを1nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電

極としてAlを70nmの厚さに形成し、有機EL素子を作製した。

[0111] 実施例13～25

発光層のホスト材料として、化合物1-8、化合物1-11、化合物1-15、化合物1-17、化合物1-21、化合物1-25、化合物1-27、化合物1-28、化合物1-30、化合物2-13、化合物2-22、化合物2-23又は化合物3-6を用いた以外は実施例12と同様にして有機EL素子を作製した。

[0112] 比較例3～4

発光層のホスト材料としてCBP又はH-1を用いた以外は実施例12と同様にして有機EL素子を作製した。

[0113] 実施例12～25及び比較例3～4で得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表2のような発光特性を有することが確認された。なお、素子発光スペクトルの極大波長はいずれも530 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。

表2において、化合物はホスト材料として使用した化合物であり、輝度、電圧及び発光効率は、20 mA/cm²での駆動時の値を示し、また、輝度半減時間は、20 mA/cm²の一定電流駆動で評価し、この結果を初期輝度1000 cd/m²の場合に換算した値を示す。

[0114]

[表2]

	化合物	初期特性			輝度半減時間 (hours)
		輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)	
実施例 1 2	1 - 3	2220	9.1	3.8	2000
実施例 1 3	1 - 1 5	1940	9.2	3.3	2880
実施例 1 4	1 - 1 7	2300	9.1	4.0	2980
実施例 1 5	1 - 2 5	1770	9.0	3.1	2230
実施例 1 6	1 - 2 8	2400	9.0	4.2	3000
実施例 1 7	1 - 3 0	2330	9.1	4.0	2990
実施例 1 8	2 - 2 3	2300	8.9	4.1	2650
実施例 1 9	3 - 6	1820	8.2	3.5	2990
実施例 2 0	1 - 8	2200	8.2	4.2	3600
実施例 2 1	1 - 1 1	2100	8.1	4.0	3550
実施例 2 2	1 - 2 1	1950	9.0	3.4	2900
実施例 2 3	1 - 2 7	1990	9.0	3.4	2950
実施例 2 4	2 - 1 3	2100	8.4	3.9	3100
実施例 2 5	2 - 2 2	1800	8.9	3.2	3030
比較例 3	C B P	1120	8.7	2.0	1120
比較例 4	H - 1	1320	9.3	2.2	1220

[0115] 表2より、一般式(1)で表される化合物を発光層に用いた実施例12～25は、燐光ホスト材料として一般的に知られているCBPや、カルバゾールの置換位置が異なるH-1を用いた場合に比べ、高い発光効率特性を有していることが判る。更に、駆動寿命特性が良好で高い安定性を有していることも示している。

[0116] 以上の結果より、一般式(1)で表されるカルバゾール化合物は、4-(9-カルバゾリル)カルバゾール構造を有することで、分子軌道の広がりを制御でき、電荷バランスの最適化と両電荷安定性が向上した効果をもたらすと考えられる。また、該化合物を発光層に用いることにより、高効率な有機EL燐光素子を実現することが明らかである。

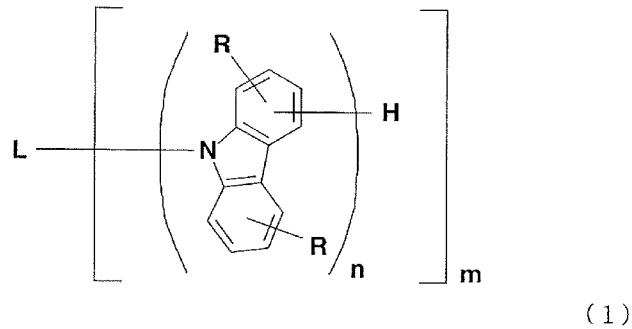
産業上の利用の可能性

[0117] 本発明で用いられるカルバゾール化合物は、4-(9-カルバゾリル)カルバゾール構造を有する。複数のカルバゾールが連結した化合物については、特許文献5にも示すような3-(9-カルバゾリル)カルバゾール構造のみからなる化合物が知られている。本発明化合物は、4-(9-カルバゾリル)カルバゾール構造を有することにより他の位置のみでカルバゾールが連結する場合と比較して、高い正孔輸送性を示す。また、連結基を特定の芳香族基に置換することにより、高い正孔輸送性を担保しながら電子輸送性も向上させることができると考えられる。従って、本発明で用いられるカルバゾール化合物をホスト材料として使用した場合、両電荷の輸送性が高くなり、発光層中での再結合確率が上昇すると考えられる。以上の効果により、本発明の有機EL素子は高い発光効率を達成し、駆動寿命が長く、耐久性の高い有機EL素子を実現することができると考えられる。

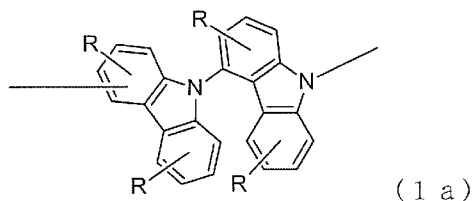
[0118] 本発明による有機EL素子は、発光特性、駆動寿命ならびに耐久性において、実用上満足できるレベルにあり、フラットパネルディスプレイ（携帯電話表示素子、車載表示素子、OAコンピュータ表示素子やテレビ等）、面発光体としての特徴を生かした光源（照明、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板や標識灯等への応用において、その技術的価値は大きいものである。

請求の範囲

[請求項1] 基板上に、陽極、複数の有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、発光層、正孔輸送層及び電子阻止層からなる群れから選ばれる少なくとも一つの層に一般式(1)で表されるカルバゾール化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子。



ここで、Lはm価の総炭素数6～30の芳香族炭化水素基又は総炭素数3～30の芳香族複素環基であるが、カルバゾール環含有基であることはない。Rはそれぞれ独立して水素、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～11のシクロアルキル基である。mは1～3の整数であり、nはそれぞれ独立して1～4の整数であるが、少なくとも一つのnは2～4の整数であり、式中に少なくとも一つの式(1a)で表される結合構造を有する。



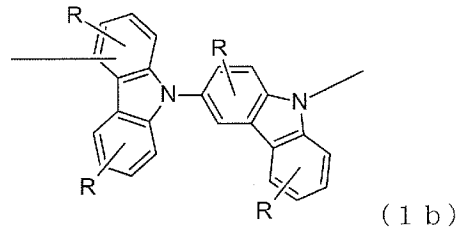
ここで、Rは一般式(1)と同意である。

[請求項2] 一般式(1)において、mは1～2の整数であり、nはそれぞれ独

立して1～3の整数であり、少なくとも1つのnは2～3の整数である請求項1に記載の有機電界発光素子。

[請求項3]

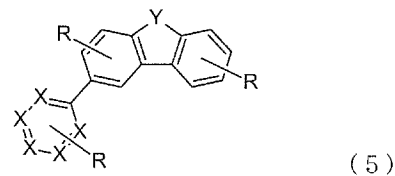
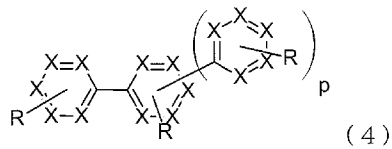
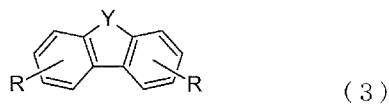
一般式(1)において、カルバゾール環間の全ての結合構造が式(1a)、又は式(1a)及び下記式(1b)で表される結合構造である請求項2に記載の有機電界発光素子。



ここで、Rは式(1a)と同意である。

[請求項4]

一般式(1)において、Lが式(2)～(5)のいずれか1つからm個の水素を除いて生じるm価の基である請求項1に記載の有機電界発光素子。



式(2)～(5)中、Xはそれぞれ独立してCH又は窒素を表し、

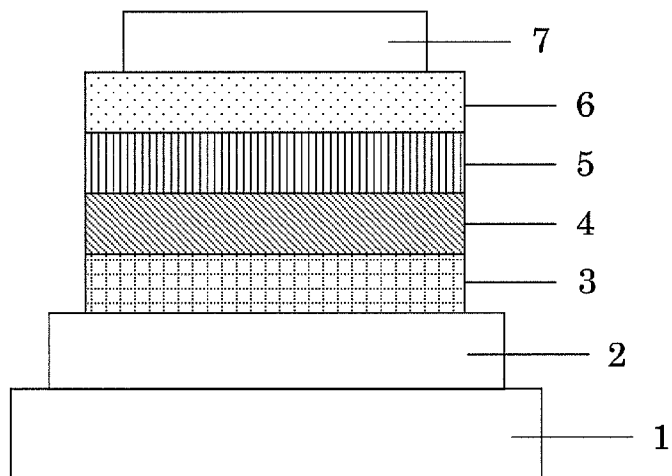
Rはそれぞれ独立して水素、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～11のシクロアルキル基を表す。式(3)及び(5)中、Yは酸素又は硫黄を表し、式(4)中、pは0～2の整数を表す。

[請求項5] 一般式(1)において、Lが式(2)～(4)のいずれか1つからm個の水素を除いて生じるm価の基である請求項4に記載の有機電界発光素子。

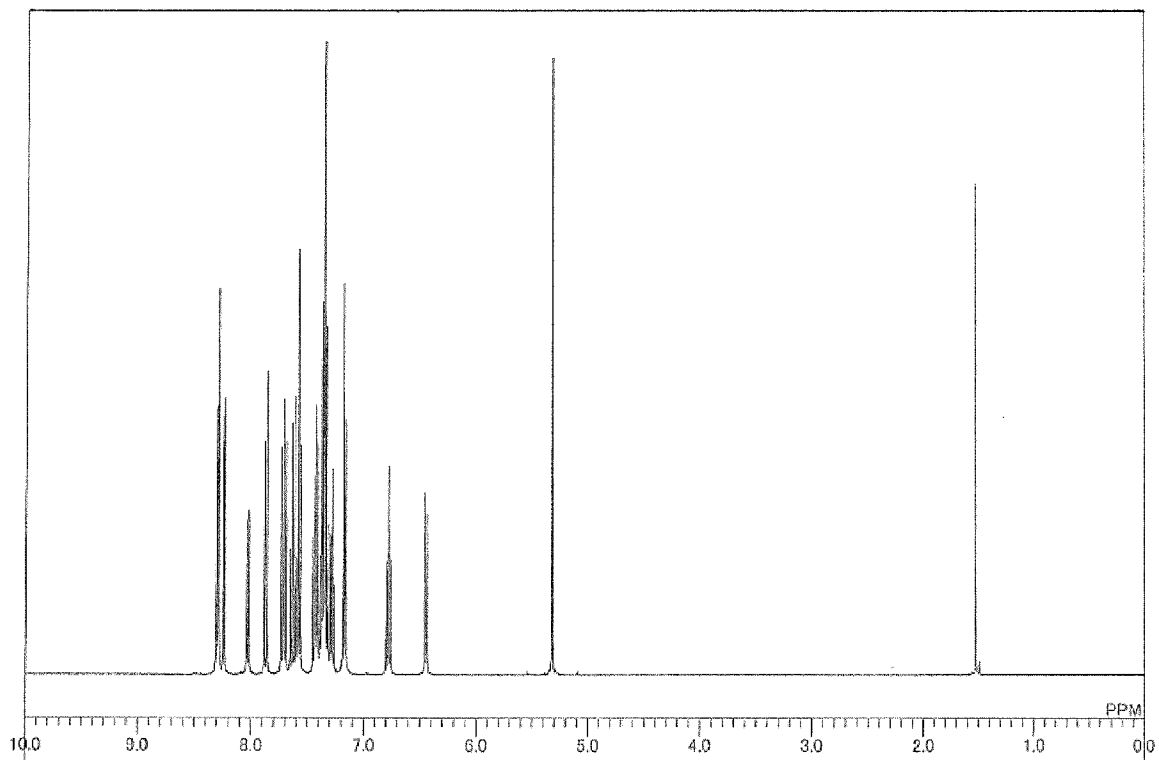
[請求項6] 一般式(1)において、nの総和が2～6の整数である請求項1に記載の有機電界発光素子。

[請求項7] カルバゾール化合物を含む有機層が、燐光発光ドーパントを含有する発光層であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機電界発光素子。

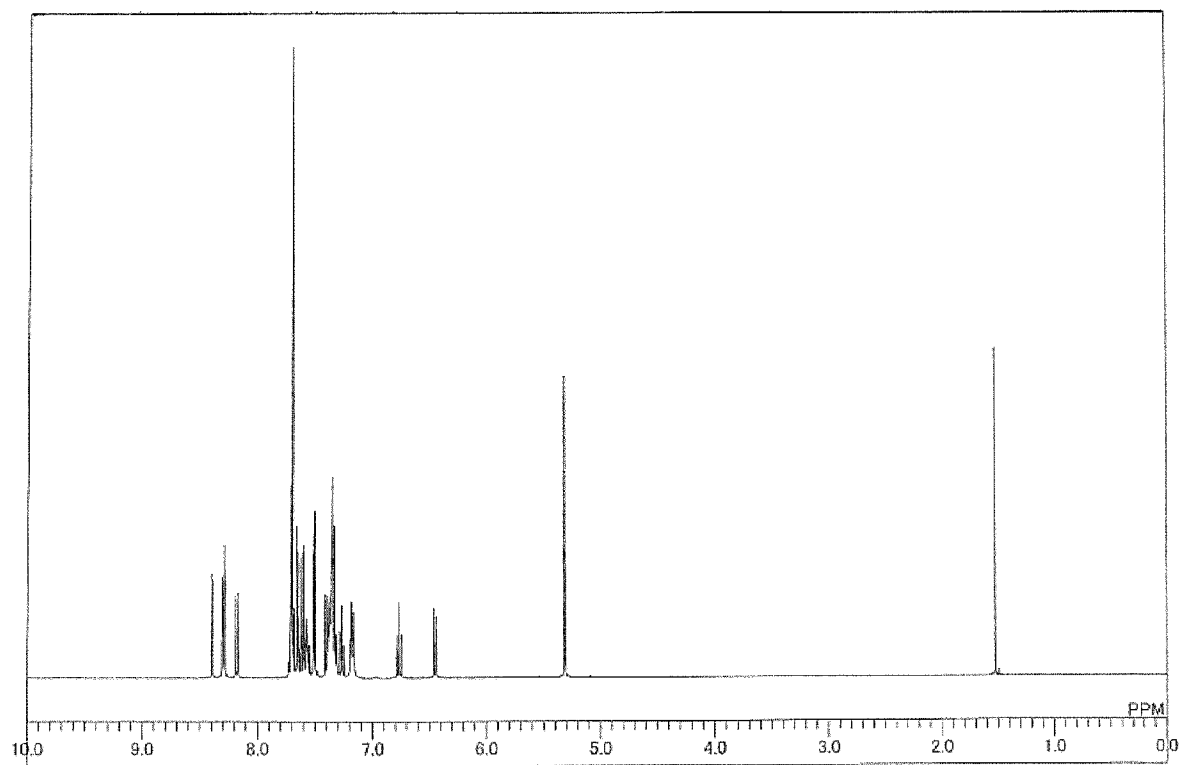
[図1]



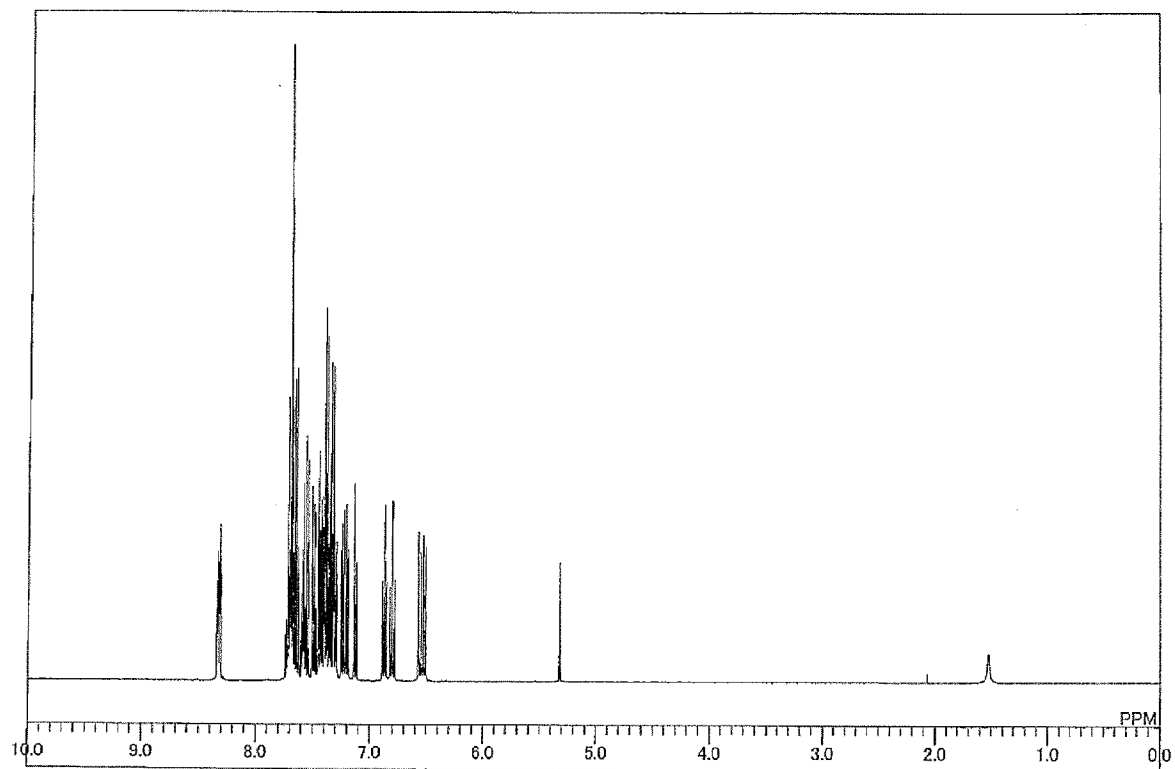
[図2]



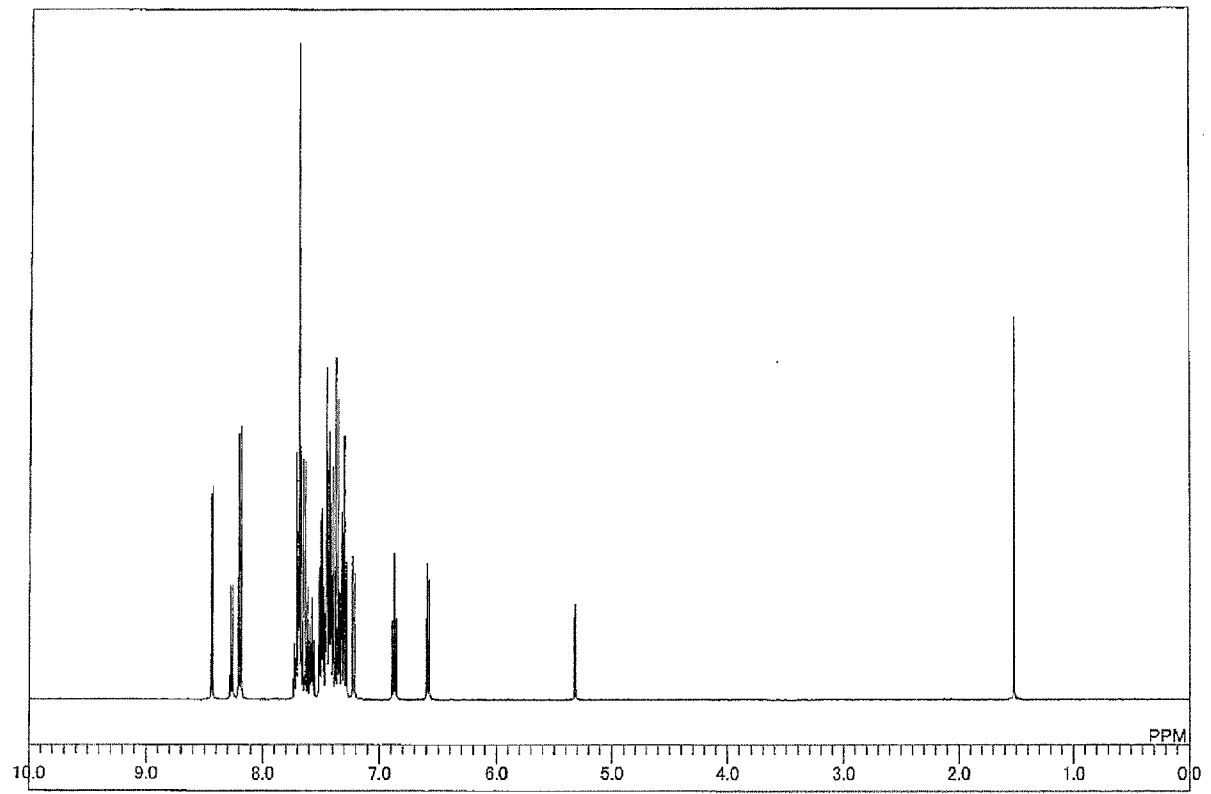
[図3]



[図4]



[圖5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077384

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C07D209/82(2006.01)i, C07D401/04(2006.01)i,
C07D403/04(2006.01)i, C07D405/04(2006.01)i, C07D409/04(2006.01)i,
C09K11/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50, C07D209/82, C07D401/04, C07D403/04, C07D405/04, C07D409/04,
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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CA/REGISTRY (STN), CAPlus (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 2009/086028 A2 (UNIVERSAL DISPLAY CORP.), 09 July 2009 (09.07.2009), claims 1 to 37 & JP 2011-509247 A & JP 2010-535809 A & US 2009/0153034 A1 & US 2009/0134784 A1 & US 2010/0237334 A1 & EP 2240446 A & EP 2185532 A & WO 2009/085344 A2 & WO 2009/021126 A2 & CN 101939296 A & KR 10-2010-0099327 A & KR 10-2010-0056490 A & CN 101827834 A	1-7
A	WO 2008/059943 A1 (Bando Chemical Industries, Ltd.), 22 May 2008 (22.05.2008), claims 1 to 4 & JP 2008-127290 A & US 2010/0145067 A1 & EP 2100880 A1 & KR 10-2009-0089332 A	1-7

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
12 January, 2012 (12.01.12)

Date of mailing of the international search report
24 January, 2012 (24.01.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077384

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 2001-220380 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 14 August 2001 (14.08.2001), claims 1 to 6 & US 2001/0046612 A1 & KR 10-2001-0077773 A	1-7
P,X	WO 2011/057706 A2 (MERCK PATENT GMBH), 19 May 2011 (19.05.2011), page 28, compounds 35, 36 & DE 102009053382 A	1-7
P,A	WO 2011/049325 A2 (CHEIL INDUSTRIES INC.), 28 April 2011 (28.04.2011), claims 1 to 15 & KR 10-2011-0043342 A	1-7
P,A	WO 2011/081061 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 07 July 2011 (07.07.2011), claims 1 to 8 (Family: none)	1-7

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, C07D209/82(2006.01)i, C07D401/04(2006.01)i, C07D403/04(2006.01)i, C07D405/04(2006.01)i, C07D409/04(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L51/50, C07D209/82, C07D401/04, C07D403/04, C07D405/04, C07D409/04, C09K11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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)
CAplus (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 2009/086028 A2 (UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION) 2009.07.09, CLAIMS 1.-37. & JP 2011-509247 A & JP 2010-535809 A & US 2009/0153034 A1 & US 2009/0134784 A1 & US 2010/0237334 A1 & EP 2240446 A & EP 2185532 A & WO 2009/085344 A2 & WO 2009/021126 A2 & CN 101939296 A & KR 10-2010-0099327 A & KR 10-2010-0056490 A & CN 101827834 A	1-7

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

12.01.2012

国際調査報告の発送日

24.01.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

濱野 隆

20 9108

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
A	WO 2008/059943 A1 (バンドー化学株式会社) 2008. 05. 22, 請求の範囲 1. -4. & JP 2008-127290 A & US 2010/0145067 A1 & EP 2100880 A1 & KR 10-2009-0089332 A	1-7
A	JP 2001-220380 A (三星エスディアイ株式会社) 2001. 08. 14, 【請求項 1】 - 【請求項 6】 & US 2001/0046612 A1 & KR 10-2001-0077773 A	1-7
P, X	WO 2011/057706 A2 (MERCK PATENT GMBH) 2011. 05. 19, 28 ページ 化合物 35 及び化合物 36 & DE 102009053382 A	1-7
P, A	WO 2011/049325 A2 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 2011. 04. 28, [Claim 1]-[Claim 15] & KR 10-2011-0043342 A	1-7
P, A	WO 2011/081061 A1 (新日鐵化学株式会社) 2011. 07. 07, [請求項 1]-[請求項 8] (ファミリーなし)	1-7