

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5213705号
(P5213705)

(45) 発行日 平成25年6月19日 (2013. 6. 19)

(24) 登録日 平成25年3月8日 (2013. 3. 8)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 487/04 (2006. 01)

C O 7 D 487/04 1 4 7

C O 7 D 519/00 (2006. 01)

C O 7 D 487/04 C S P

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 7 D 519/00 3 1 1

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 9 0

H O 5 B 33/22 D

請求項の数 11 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-520578 (P2008-520578)
 (86) (22) 出願日 平成19年6月5日 (2007. 6. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/061332
 (87) 国際公開番号 W02007/142216
 (87) 国際公開日 平成19年12月13日 (2007. 12. 13)
 審査請求日 平成22年4月12日 (2010. 4. 12)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-156445 (P2006-156445)
 (32) 優先日 平成18年6月5日 (2006. 6. 5)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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
 (73) 特許権者 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

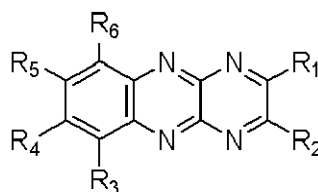
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンス素子用材料

(57) 【特許請求の範囲】

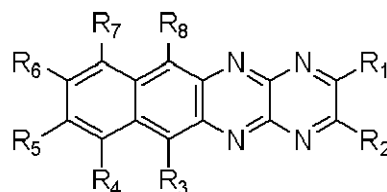
【請求項 1】

下記一般式 (2) 又は一般式 (3) で表される化合物。

【化 1】



一般式 (2)



一般式 (3)

(式中、

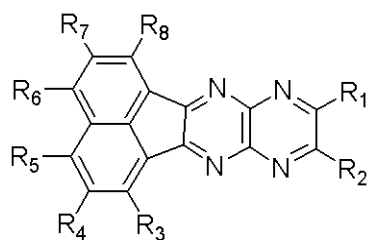
R_1 及び R_2 はシアノ基であり、 $R_3 \sim R_8$ は、水素、置換の炭素数が 1 ～ 30 のアルキル基
 (置換基はハロゲン原子からなる群から選択される)、置換の核原子数が 6 ～ 40 の単環
 式又は多環式のアリール基 (置換基は炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化アルキル基からなる群

から選択される) 及びハロゲンからなる群から選択され、同一でも異なってもよい。
ただし、 $R_3 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはフッ素を含む置換基である。)

【請求項2】

下記一般式(5)で表される化合物。

【化2】



一般式(5)

10

(式中、

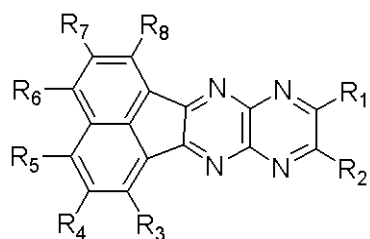
R_1 及び R_2 はシアノ基であり、 $R_3 \sim R_8$ は、水素、置換の炭素数が1～30のアルキル基
(置換基はハロゲン原子からなる群から選択される)、置換の核原子数が6～40の単環
式又は多環式のアリール基(置換基は炭素数1～20のハロゲン化アルキル基からなる群
から選択される) 及びハロゲンからなる群から選択され、同一でも異なってもよい。
 R_7 及び R_8 は環構造を形成し、環構造はベンゼン又はピラジンである。)

20

【請求項3】

下記一般式(5)で表される化合物。

【化3】



一般式(5)

30

(式中、

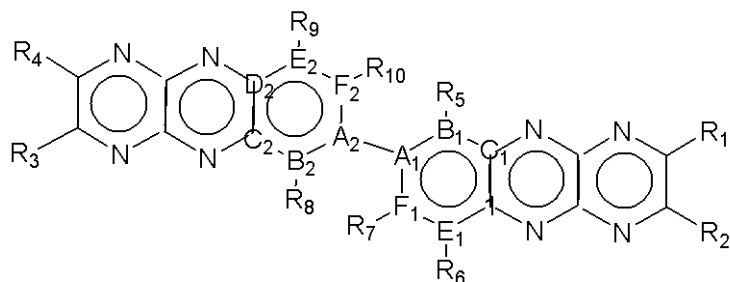
R_1 及び R_2 がシアノ基であり、 $R_3 \sim R_8$ は、水素、置換の炭素数が1～30のアルキル基
(置換基はハロゲン原子からなる群から選択される)、置換の核原子数が6～40の単環
式又は多環式のアリール基(置換基は炭素数1～20のハロゲン化アルキル基からなる群
から選択される) 及びハロゲン原子からなる群から選択され、同一でも異なってもよ
い。ただし、 $R_3 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはフッ素を含む置換基である。)

【請求項4】

下記一般式(10)で表される化合物。

40

【化 4】



一般式 (1 0)

10

(式中、

$R_1 \sim R_4$ がシアノ基であり、 $R_5 \sim R_{10}$ は水素、置換の炭素数が1～30のアルキル基（置換基はハロゲン原子からなる群から選択される）、置換の核原子数が6～40の単環式又は多環式のアリール基（置換基は炭素数1～20のハロゲン化アルキル基からなる群から選択される）及びハロゲンからなる群から選択され、同一でも異なってもよい。

また、 $R_5 \sim R_{10}$ のうちで隣接するものは、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよく、環構造は5員芳香環又は6員芳香環である。

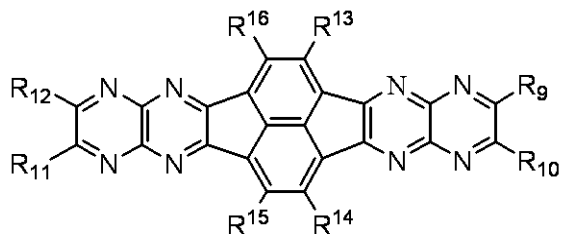
$A_1 \sim A_2$ 、 $B_1 \sim B_2$ 、 $C_1 \sim C_2$ 、 $D_1 \sim D_2$ 、 $E_1 \sim E_2$ 及び $F_1 \sim F_2$ は6員環を形成し、それぞれ炭素である。）

20

【請求項 5】

下記一般式 (1 1) で表される化合物。

【化 5】



一般式 (1 1)

30

(式中、

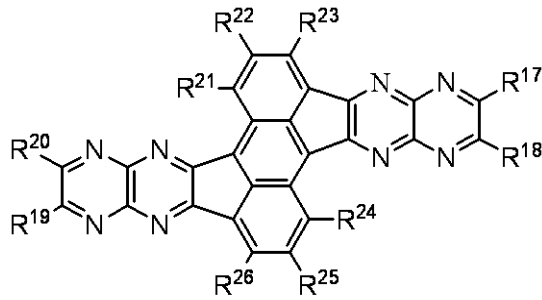
$R^9 \sim R^{12}$ はシアノ基である。 $R^{13} \sim R^{16}$ は、各々独立に、水素、置換の炭素数が1～30のアルキル基（置換基はハロゲン原子からなる群から選択される）、置換の核原子数が6～40の単環式又は多環式のアリール基（置換基は炭素数1～20のハロゲン化アルキル基からなる群から選択される）及びハロゲンからなる群から選択され、同一でも異なってもよい。）

【請求項 6】

下記一般式 (1 2) で表される化合物。

40

【化 6】



一般式 (1 2)

10

(式中、

$R^{17} \sim R^{20}$ はシアノ基である。 $R^{21} \sim R^{26}$ は、各々独立に、水素、置換の炭素数が1～30のアルキル基（置換基はハロゲン原子からなる群から選択される）、置換の核原子数が6～40の単環式又は多環式のアリール基（置換基は炭素数1～20のハロゲン化アルキル基からなる群から選択される）及びハロゲンからなる群から選択され、同一でも異なっている。）

【請求項 7】

請求項 3～請求項 5 のいずれか 1 項記載の化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

20

【請求項 8】

請求項 3～請求項 5 のいずれか 1 項記載の化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料又は正孔輸送材料。

【請求項 9】

一対の電極と、それらに挟持されてなる有機発光層とを少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、請求項 3～請求項 5 のいずれか 1 項記載の化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】

請求項 3～請求項 5 のいずれか 1 項記載の化合物を含有する正孔注入層又は正孔輸送層を有する請求項 9 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項 11】

請求項 9 又は請求項 10 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有する装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子用材料及びそれを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものであり、駆動電圧が低く、長寿命、かつ、リーク電流の少ない有機EL素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

40

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層及び該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

従来の有機EL素子は、無機発光ダイオードに比べて駆動電圧が高く、リーク電流が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。最近の有機EL素子は徐々に改良されているものの（例えば、特許文献1及び特許文献2参照）、さらに駆動電圧を低くし、寿命を長くし、かつ、リーク電流を少なくすると

50

いった要求がある。

【0003】

【特許文献1】特許第3571977号公報

【特許文献2】特許第3614405号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、有機EL素子の構成成分として有用な新規な化合物を提供し、この化合物を用いることにより、駆動電圧が低く、長寿命、かつ、リーク電流の少ない実用的な有機EL素子を実現することを目的とする。

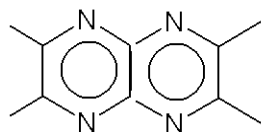
10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する新規な化合物を、有機EL素子に用いることにより、有機EL素子の駆動電圧を低くでき、寿命を長くでき、かつ、リーク電流を少なくできることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は下記の構造(1)を1分子中に少なくとも1つ有することを特徴とする化合物を提供する。

【化1】



20

構造(1)

【0006】

また、本発明は、本発明の前記化合物を含む有機EL素子用材料及び有機EL素子用正孔注入材料又は正孔輸送材料を提供する。

また、本発明は、一对の電極と、それらに挟持されてなる有機発光層とを少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、本発明の前記化合物を含有する有機EL素子を提供する。

30

さらに、本発明は、前記有機EL素子を有する装置を提供する。

【発明の効果】

【0007】

本発明の化合物は、有機EL素子材料、特に正孔注入材料として用いた場合に良好な性能を示した。なお、特開平03-232886には、ジシアノテトラアザナフタレンの合成例が記載されているが、各化合物の物性や応用についての具体的な記載はされていない。また、特開2004-323434には、ジシアノピラジノキノキサリン誘導体が、電子受容性や電子移動度に優れるとの報告例がある。しかし、電子デバイス、例えば有機EL素子に用いた場合の性能等の説明はなく、本発明のように有機EL素子材料、特に正孔注入材料として用いた場合の例はない。さらに本発明の化合物は構造(1)の部位の他に、例えば、アザフルオランテン骨格と組合せることにより電子受容性をさらに高めるなどの電子状態を最適化したり、分子の立体構造を変化させることで、結晶化を抑制するなど薄膜状態を変えることができ、有機EL素子性能を向上することができる。すなわち、本発明の化合物は高い電子受容性を有すると同時に良好な薄膜を形成できるため、低電圧駆動が可能であり、リーク電流の低減、かつ長寿命化や電圧上昇を低減することが可能である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

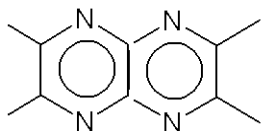
【0008】

(化合物)

50

本発明の新規化合物は下記の構造（１）を１分子中に少なくとも１つ有する。好ましくは、下記の構造（１）を１分子中に２つ以上有する。

【化２】



構造（１）

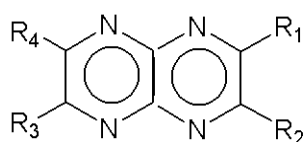
10

【０００９】

このような化合物としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。

（１）下記一般式（１）で表される化合物

【化３】



一般式（１）

20

（式中、

$R_1 \sim R_4$ は、水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミド基、アルコキシ基、置換又は無置換のフェノキシ基及びアミノ基からなる群から選択され、同一でも異なってもよい。また、 $R_1 \sim R_4$ のうちで隣接するものは、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。）

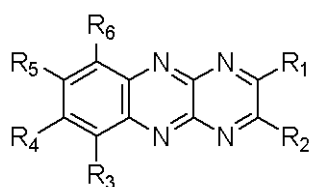
一般式（１）において、好ましくは R_1 と R_2 はそれぞれ互いに結合して環構造を形成する。また、好ましくは R_1 と R_2 はそれぞれ互いに結合して環構造を形成し、 R_3 と R_4 はそれぞれ互いに結合して環構造を形成する。

30

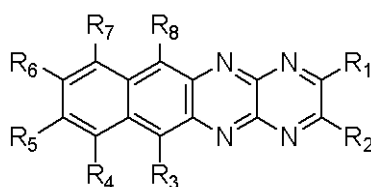
【００１０】

（２）下記一般式（２）～一般式（４）のいずれかで表される化合物

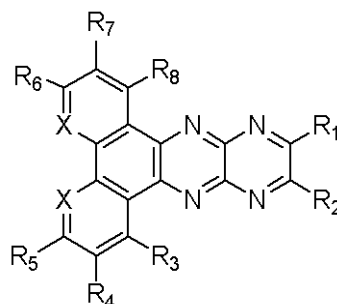
【化４】



一般式（２）



一般式（３）



一般式（４）

40

（式中、

$R_1 \sim R_8$ は、水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミド基、アルコキシ基、置換又は無置換のフェノキシ基及びアミノ基からなる群から選択され、同一でも異なってもよい。また、 $R_1 \sim R_8$ のうちで隣接するものは、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。ただし、 $R_3 \sim R_8$ のうち少なくとも１つは置換アルキル基、置換アリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミ

50

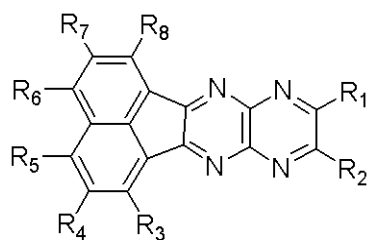
ド基、置換又は無置換のフェノキシ基及びアミノ基からなる群から選択される。
XはN又はCHである。)

一般式(2)～一般式(4)において、好ましくは $R_1 \sim R_2$ はシアノ基である。また、好ましくは $R_3 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはフッ素を含む置換基である。

【0011】

(3) 下記一般式(5)で表される化合物

【化5】



一般式(5)

(式中、

$R_1 \sim R_8$ は、水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミド基、アルコキシ基、置換又は無置換のフェノキシ基及びアミノ基からなる群から選択され、同一でも異なってもよい。また、 $R_1 \sim R_8$ のうちで隣接するものは、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

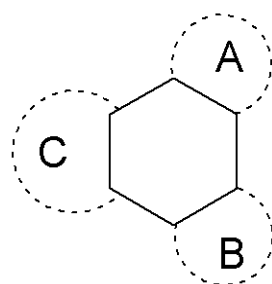
一般式(5)において、好ましくは $R_1 \sim R_2$ は、各々独立に、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、フルオロアルキル基及びフルオロアリール基からなる群より選ばれる電子吸引基であり、 $R_3 \sim R_8$ は、水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミド基、アルコキシ基、置換又は無置換のフェノキシ基及びアミノ基からなる群から選択され、同一でも異なってもよく、 $R_3 \sim R_8$ のうちで隣接するものは、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

一般式(5)において、好ましくは $R_1 \sim R_2$ はシアノ基である。また、好ましくは $R_3 \sim R_8$ のうち少なくとも1つはフッ素を含む置換基である。

【0012】

(4) 下記一般式(6)で表される化合物

【化6】



一般式(6)

(式中、

A～C環は、下記の構造(2)～(4)から構成され、A～C環のうち少なくとも一つが構造(2)である。

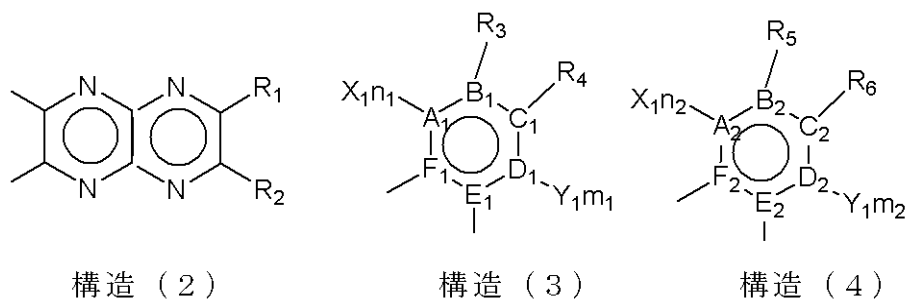
10

20

30

40

【化 7】



ここで、 $R_1 \sim R_6$ は水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミド基、アルコキシ基、置換又は無置換のフェノキシ基及びアミノ基からなる群から選択され、同一でも異なっていてよい。

$X_1 \sim X_2$ 及び $Y_1 \sim Y_2$ は水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミド基、アルコキシ基、置換又は無置換のフェノキシ基及びアミノ基からなる群から選択され、同一でも異なっていてよい。

また、 $R_1 \sim R_6$ 、 $X_1 \sim X_2$ 及び $Y_1 \sim Y_2$ のうちで隣接するものは、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

$n_1 \sim n_2$ 及び $m_1 \sim m_2$ は0又は1の整数である。

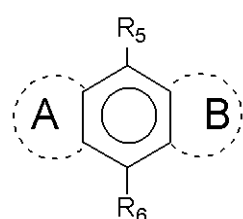
$A_1 \sim A_2$ 、 $B_1 \sim B_2$ 、 $C_1 \sim C_2$ 、 $D_1 \sim D_2$ 、 $E_1 \sim E_2$ 及び $F_1 \sim F_2$ は6員環を形成し、それぞれ第14族～第15族に属する元素から選択され、同一でも異なっていてよい。）

一般式(6)において、好ましくは $A_1 \sim A_2$ 及び $D_1 \sim D_2$ は窒素原子である。また、好ましくは R_1 及び R_2 はシアノ基である。

【0013】

(5) 下記一般式(7)で表される化合物。

【化 8】

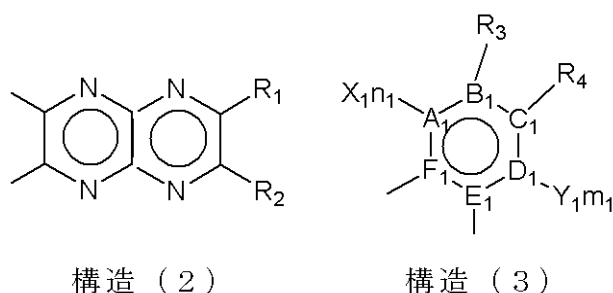


一般式 (7)

(式中、

A環及びB環は、下記の構造(2)又は構造(3)から構成され、A環及びB環のうち少なくとも一つが構造(2)である。

【化 9】



10

20

30

40

50

ここで、 $R_1 \sim R_6$ は水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミド基、アルコキシ基、置換又は無置換のフェノキシ基及びアミノ基からなる群から選択され、同一でも異なってもよい。

X_1 及び Y_1 は水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミド基、アルコキシ基、置換又は無置換のフェノキシ基及びアミノ基からなる群から選択され、同一でも異なってもよい。

また、 $R_1 \sim R_6$ 、 X_1 及び Y_1 のうちで隣接するものは、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

10

n_1 及び m_1 は0又は1の整数である。

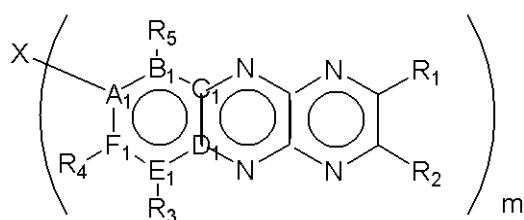
A_1 、 B_1 、 C_1 、 D_1 、 E_1 及び F_1 は6員環を形成し、それぞれ第14族～第15族に属する元素から選択され、同一でも異なってもよい。）

一般式(7)において、好ましくはA環及びB環はいずれも構造(2)である。また、 A_1 及び D_1 は好ましくは窒素原子であり、 R_1 及び R_2 は好ましくはシアノ基である。

【0014】

(6) 下記一般式(9)又は一般式(10)で表される化合物。

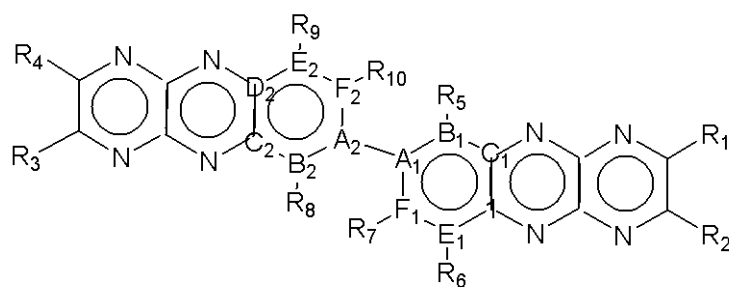
【化10】



20

一般式(9)

【化11】



30

一般式(10)

(式中、

$R_1 \sim R_{10}$ は水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミド基、アルコキシ基、置換又は無置換のフェノキシ基及びアミノ基からなる群から選択され、同一でも異なってもよい。

40

X は置換又は無置換のアルカン、置換又は無置換の芳香族環、置換又は無置換の複素環、置換又は無置換の芳香族環水酸化物及びアミンから誘導される m 個の基からなる群から選択される。

また、 $R_1 \sim R_{10}$ 及び X のうちで隣接するものは、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

m は2以上の整数である。

$A_1 \sim A_2$ 、 $B_1 \sim B_2$ 、 $C_1 \sim C_2$ 、 $D_1 \sim D_2$ 、 $E_1 \sim E_2$ 及び $F_1 \sim F_2$ は6員環を形成し、そ

50

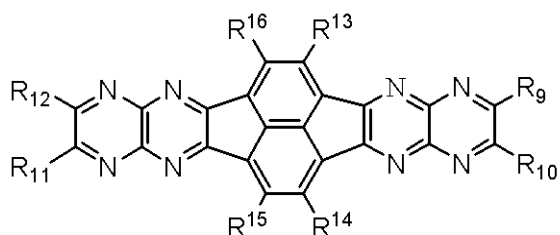
れぞれ第 1 4 族～第 1 5 族に属する元素から選択され、同一でも異なってもよい。）

好ましくは、一般式（9）における R_1 及び R_2 又は一般式（10）における $R_1 \sim R_4$ はシアノ基である。また、好ましくは $A_1 \sim A_2$ 、 $B_1 \sim B_2$ 、 $C_1 \sim C_2$ 、 $D_1 \sim D_2$ 、 $E_1 \sim E_2$ 及び $F_1 \sim F_2$ は炭素である。

【0015】

（7）下記一般式（11）で表される化合物。

【化12】



10

一般式（11）

（式中、

$R^9 \sim R^{12}$ は、各々独立に、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、フルオロアルキル基及びフルオロアリール基からなる群より選ばれる電子吸引基である。 $R^{13} \sim R^{16}$ は、各々独立に、水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミド基、アルコキシ基、置換又は無置換のフェノキシ基及びアミノ基からなる群から選択され、同一でも異なってもよい。また、 $R^{13} \sim R^{16}$ のうちで隣接するものは、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。）

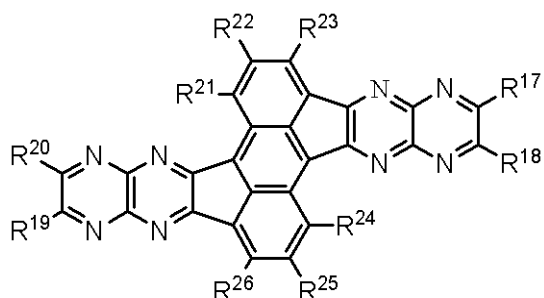
20

好ましくは、一般式（11）における $R^9 \sim R^{12}$ はシアノ基である。

【0016】

（8）下記一般式（12）で表される化合物。

【化13】



30

一般式（12）

（式中、

$R^{17} \sim R^{20}$ は、各々独立に、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、フルオロアルキル基及びフルオロアリール基からなる群より選ばれる電子吸引基である。 $R^{21} \sim R^{26}$ は、各々独立に、水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミド基、アルコキシ基、置換又は無置換のフェノキシ基及びアミノ基からなる群から選択され、同一でも異なってもよい。また、 $R^{21} \sim R^{26}$ のうちで隣接するものは、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。）

40

好ましくは、一般式（12）における $R^{17} \sim R^{20}$ はシアノ基である。

【0017】

一般式（1）～一般式（10）の化合物において、一般式（1）の $R_1 \sim R_4$ 、一般式（2）～一般式（4）の $R_1 \sim R_8$ 、一般式（5）の $R_1 \sim R_8$ 、一般式（6）の $R_1 \sim R_6$ 、一

50

一般式(7)の $R_1 \sim R_6$ 、一般式(9)及び一般式(10)の $R_1 \sim R_{10}$ 、一般式(11)の $R^{13} \sim R^{16}$ 、並びに一般式(12)の $R^{21} \sim R^{26}$ で表される置換又は無置換のアルキル基は直鎖又は分岐鎖のいずれであってもよく、好ましくは炭素数が1～30である。また、置換基としてはヒドロキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子などが挙げられる。前記アルキル基は前記置換基を1個又は複数個有していてもよい。具体的には、例えばメチル基、エチル基、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、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシー- t -ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基や、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等の環状アルキル基や、フルオロアルキル基(好ましくは、炭素数が1～16であり、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、パーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロアダマンチル基など)、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブromo- t -ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード- t -ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基などの置換もしくは無置換の炭素数1～30のハロゲン化アルキル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。これらの中で、好ましくは置換又は無置換の炭素数1～10のアルキル基であり、例えばメチル基、トリフルオロメチル基、イソピロピル基、 t -ブチル基、エチル基、プロピル基、ペンタフルオロエチル基、シアノメチル基である。

【0018】

一般式(1)～一般式(10)の化合物において、一般式(1)の $R_1 \sim R_4$ 、一般式(2)～一般式(4)の $R_1 \sim R_8$ 、一般式(5)の $R_1 \sim R_8$ 、一般式(6)の $R_1 \sim R_6$ 、一般式(7)の $R_1 \sim R_6$ 、一般式(9)及び一般式(10)の $R_1 \sim R_{10}$ 、一般式(11)の $R^{13} \sim R^{16}$ 、並びに一般式(12)の $R^{21} \sim R^{26}$ で表される置換又は無置換のアリール基は単環式又は多環式のいずれであってもよく、好ましくは核原子数が6～40である。また、置換基としては炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子などが挙げられる。前記アリール基は前記置換基を1個又は複数個有していてもよい。例えば、フルオロアリール(好ましくは、核原子数が6～40であり、例えば、ペンタフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、フルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ビストリフルオロメチルフェニル基、トリストリフルオロメチルフェニル基、テトラトリフルオロメチルフェニル基、ペンタトリフルオロメチルフェニル基など)などである。具体的には、例えばフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタ

セニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-テルフェニル4-イル基、p-テルフェニル3-イル基、p-テルフェニル2-イル基、m-テルフェニル4-イル基、m-テルフェニル3-イル基、m-テルフェニル2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-テルフェニル4-イル基、フルオランテニル基、フルオレニル基などが挙げられる。これらの中で、好ましくは置換又は無置換の核原子数6~20のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニルイル基、アントラニル基、フェナントリル基、ピレニル基、クリセニル基、フルオランテニル基、フルオレニル基である。これらの基は前述の置換基で置換されていてもよい。

10

【0019】

一般式(1)~一般式(10)の化合物において、一般式(1)の $R_1 \sim R_4$ 、一般式(2)~一般式(4)の $R_1 \sim R_8$ 、一般式(5)の $R_1 \sim R_8$ 、一般式(6)の $R_1 \sim R_6$ 、一般式(7)の $R_1 \sim R_6$ 、一般式(9)及び一般式(10)の $R_1 \sim R_{10}$ 、一般式(11)の $R^{13} \sim R^{16}$ 、並びに一般式(12)の $R^{21} \sim R^{26}$ で表される置換又は無置換の複素環は単環式又は多環式のいずれであってもよく、好ましくは核原子数が3~18である。また、置換基としては炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子などが挙げられる。前記アリール基は前記置換基を1個又は複数個有していてもよい。具体的には、例えば1-ピロリジル基、2-ピロリジル基、3-ピロリジル基、1-ピペリジル基、2-ピペリジル基、3-ピペリジル基、4-ピペリジル基、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1

20

30

40

50

、9-フェナンスロリン-5-イル基、1、9-フェナンスロリン-6-イル基、1、9-フェナンスロリン-7-イル基、1、9-フェナンスロリン-8-イル基、1、9-フェナンスロリン-10-イル基、1、10-フェナンスロリン-2-イル基、1、10-フェナンスロリン-3-イル基、1、10-フェナンスロリン-4-イル基、1、10-フェナンスロリン-5-イル基、2、9-フェナンスロリン-1-イル基、2、9-フェナンスロリン-3-イル基、2、9-フェナンスロリン-4-イル基、2、9-フェナンスロリン-5-イル基、2、9-フェナンスロリン-6-イル基、2、9-フェナンスロリン-7-イル基、2、9-フェナンスロリン-8-イル基、2、9-フェナンスロリン-10-イル基、2、8-フェナンスロリン-1-イル基、2、8-フェナンスロリン-3-イル基、2、8-フェナンスロリン-4-イル基、2、8-フェナンスロリン-5-イル基、2、8-フェナンスロリン-6-イル基、2、8-フェナンスロリン-7-イル基、2、8-フェナンスロリン-9-イル基、2、8-フェナンスロリン-10-イル基、2、7-フェナンスロリン-1-イル基、2、7-フェナンスロリン-3-イル基、2、7-フェナンスロリン-4-イル基、2、7-フェナンスロリン-5-イル基、2、7-フェナンスロリン-6-イル基、2、7-フェナンスロリン-8-イル基、2、7-フェナンスロリン-9-イル基、2、7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-teeブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-teeブチル1-インドリル基、4-teeブチル1-インドリル基、2-teeブチル3-インドリル基、4-teeブチル3-インドリル基などが挙げられる。これらの中で、好ましくは置換又は無置換の核原子数5~20の複素環であり、例えば、ピリジル基、ピラジル基、キノリル基、キノキサリル基、フェナントロリイル基である。

【0020】

一般式(1)~一般式(10)の化合物において、一般式(1)の $R_1 \sim R_4$ 、一般式(2)~一般式(4)の $R_1 \sim R_8$ 、一般式(5)の $R_1 \sim R_8$ 、一般式(6)の $R_1 \sim R_6$ 、一般式(7)の $R_1 \sim R_6$ 、一般式(9)及び一般式(10)の $R_1 \sim R_{10}$ 、一般式(11)の $R^9 \sim R^{16}$ 、並びに一般式(12)の $R^{17} \sim R^{26}$ で表される上記以外の基としては、例えば以下のものが挙げられる：

ハロゲン原子として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる；
エステル基として、好ましくは炭素数1~6のエステル基、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基などが挙げられる；

アミド基として、カルボキシアミド基($-(C=O)NH_2$)、N-メチルカルボキシアミド基($-(C=O)NMe_2$)、N-フェニルN-メチルカルボキシアミド基($-(C=O)NPh_2$)等が挙げられる；

アルコキシ基及び置換又は無置換のフェノキシ基は $-OY$ で表される基であり、Y及び置換基の例としては、前記アルキル基及びアリール基で説明したものと同様の例が挙げられ、好ましくは炭素数1~30の置換又は無置換のフェノキシ基である；

その他の基として、シアノ基、ニトロ基、アミノ基が挙げられる。

【0021】

一般式(6)~一般式(10)の化合物において、一般式(6)の $X_1 \sim X_2$ 及び $Y_1 \sim$

Y_2 、一般式(7)の X_1 及び Y_1 、並びに一般式(9)及び一般式(10)の X で表される置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、エステル基、アミド基、アルコキシ基、置換又は無置換のフェノキシ基及びアミノ基は、上述のものと同じである。

なお、一般式(6)～一般式(10)の化合物において、一般式(6)の $R_1 \sim R_6$ 、 $X_1 \sim X_2$ 及び $Y_1 \sim Y_2$ のうちで隣接するもの、一般式(7)の $R_1 \sim R_4$ 、 X_1 及び Y_1 のうちで隣接するもの、並びに一般式(9)及び一般式(10)の $R_1 \sim R_{10}$ 及び X のうちで隣接するものは、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。好ましくは、それぞれ互いに結合して芳香環を形成し、より好ましくは5員芳香環又は6員芳香環を形成し、特に6員芳香環を形成するのが好ましい。

10

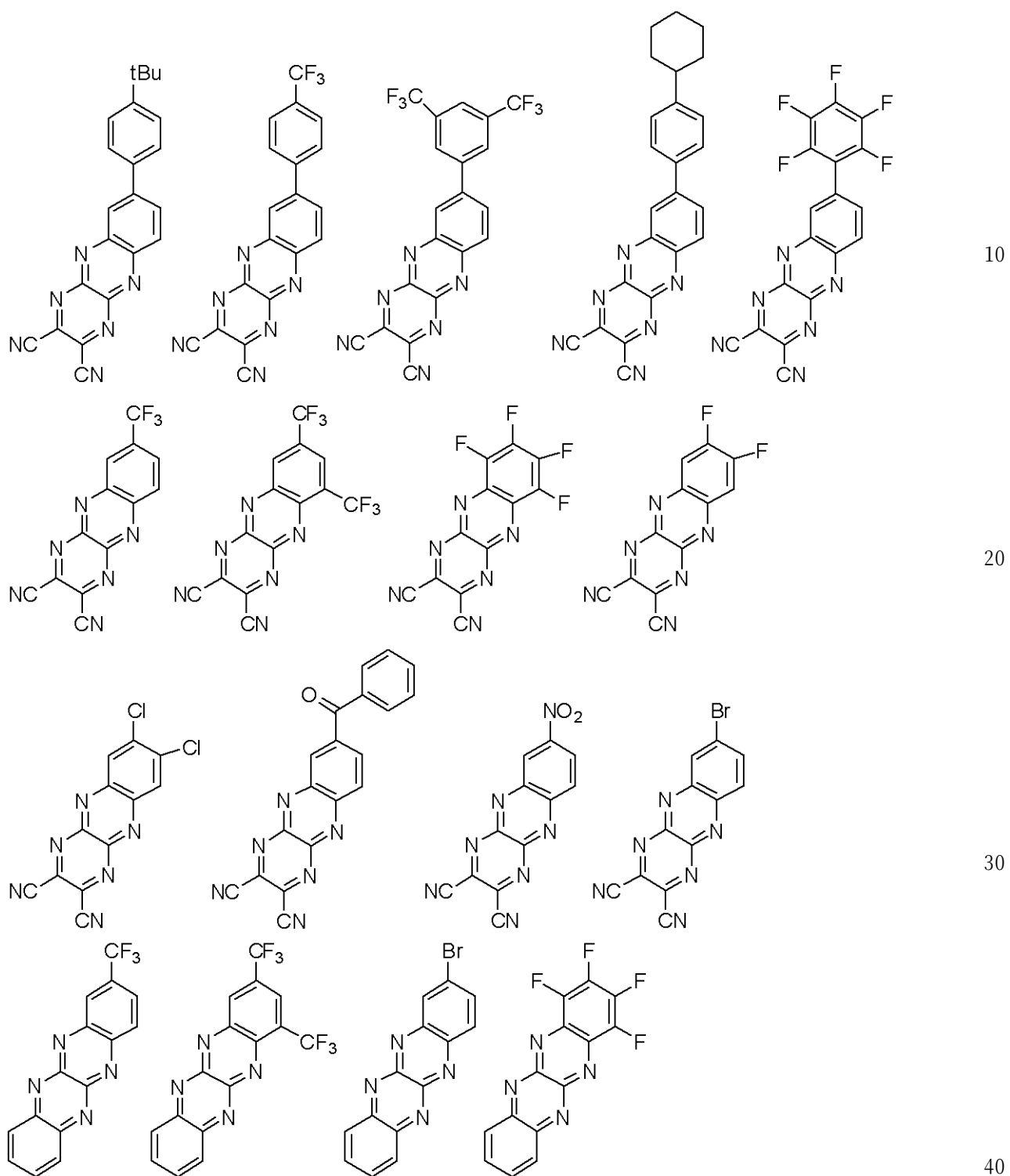
【0022】

一般式(6)～一般式(10)の化合物において、一般式(6)の $A_1 \sim A_2$ 、 $B_1 \sim B_2$ 、 $C_1 \sim C_2$ 、 $D_1 \sim D_2$ 、 $E_1 \sim E_2$ 及び $F_1 \sim F_2$ 、一般式(7)の A_1 、 B_1 、 C_1 、 D_1 、 E_1 及び F_1 、並びに一般式(9)及び一般式(10)の $A_1 \sim A_2$ 、 $B_1 \sim B_2$ 、 $C_1 \sim C_2$ 、 $D_1 \sim D_2$ 、 $E_1 \sim E_2$ 及び $F_1 \sim F_2$ は6員環を形成し、それぞれ第14族～第15族に属する元素から選択され、同一でも異なってもよい。第14族～第15族に属する元素としては、C、N、Si、Pなどが挙げられ、好ましくはC又はNである。

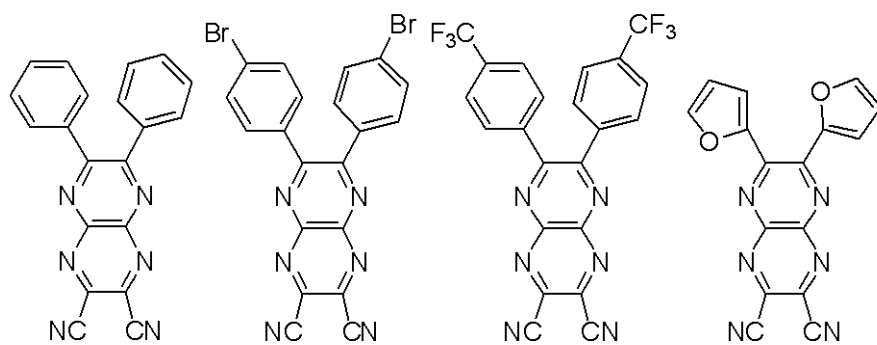
【0023】

一般式(1)～一般式(10)で表される化合物の具体例を以下に示す。

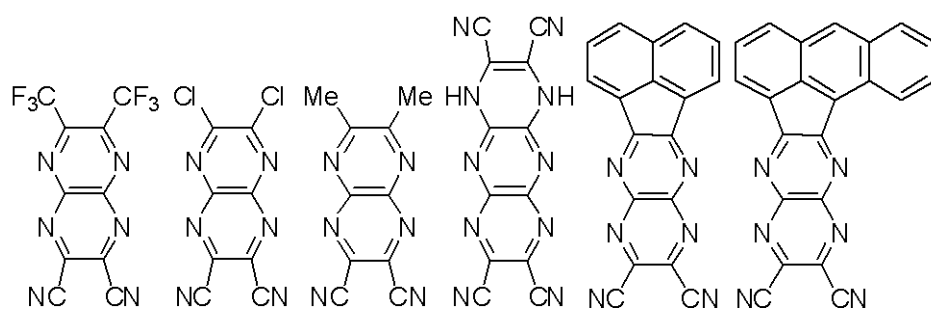
【化 1 4】



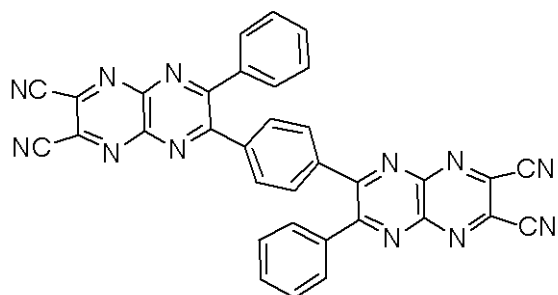
【化 1 5】



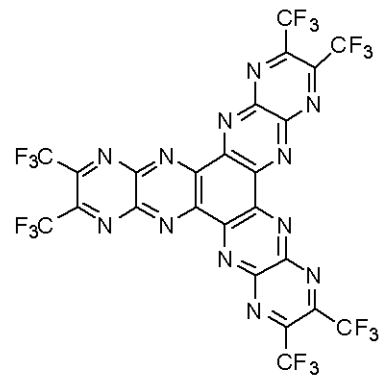
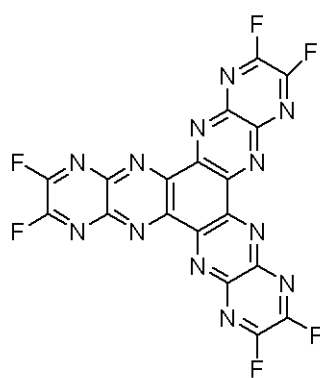
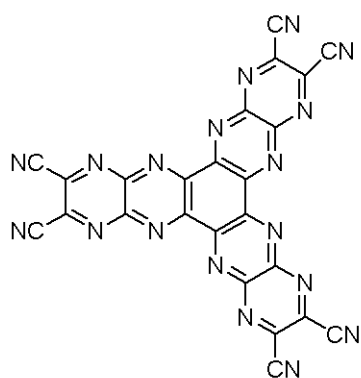
10



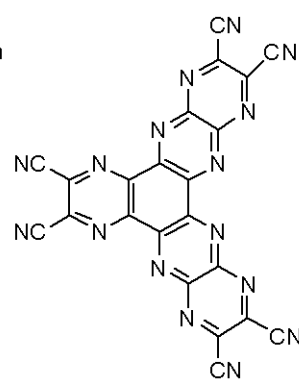
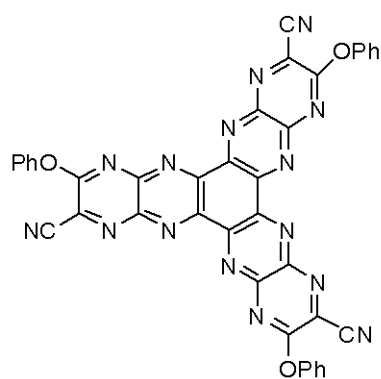
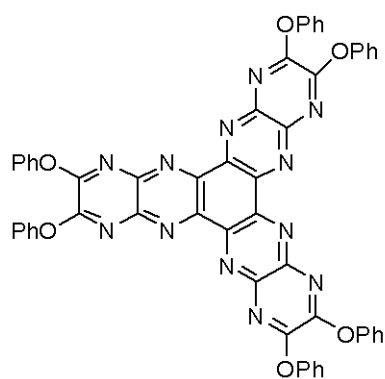
20



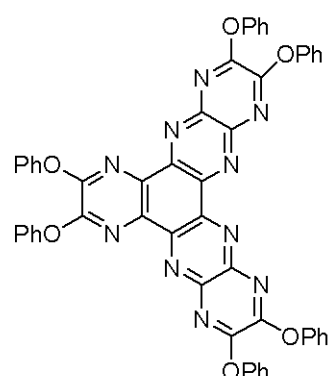
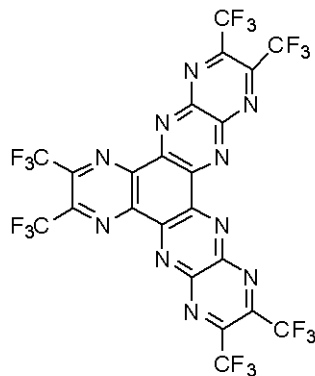
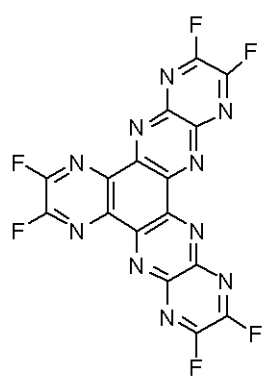
【化 1 6】



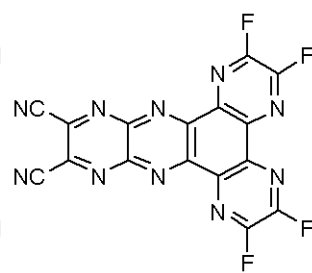
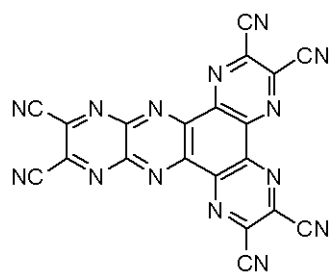
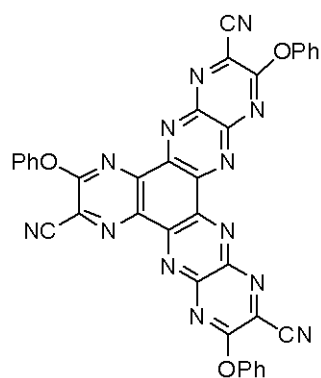
10



20



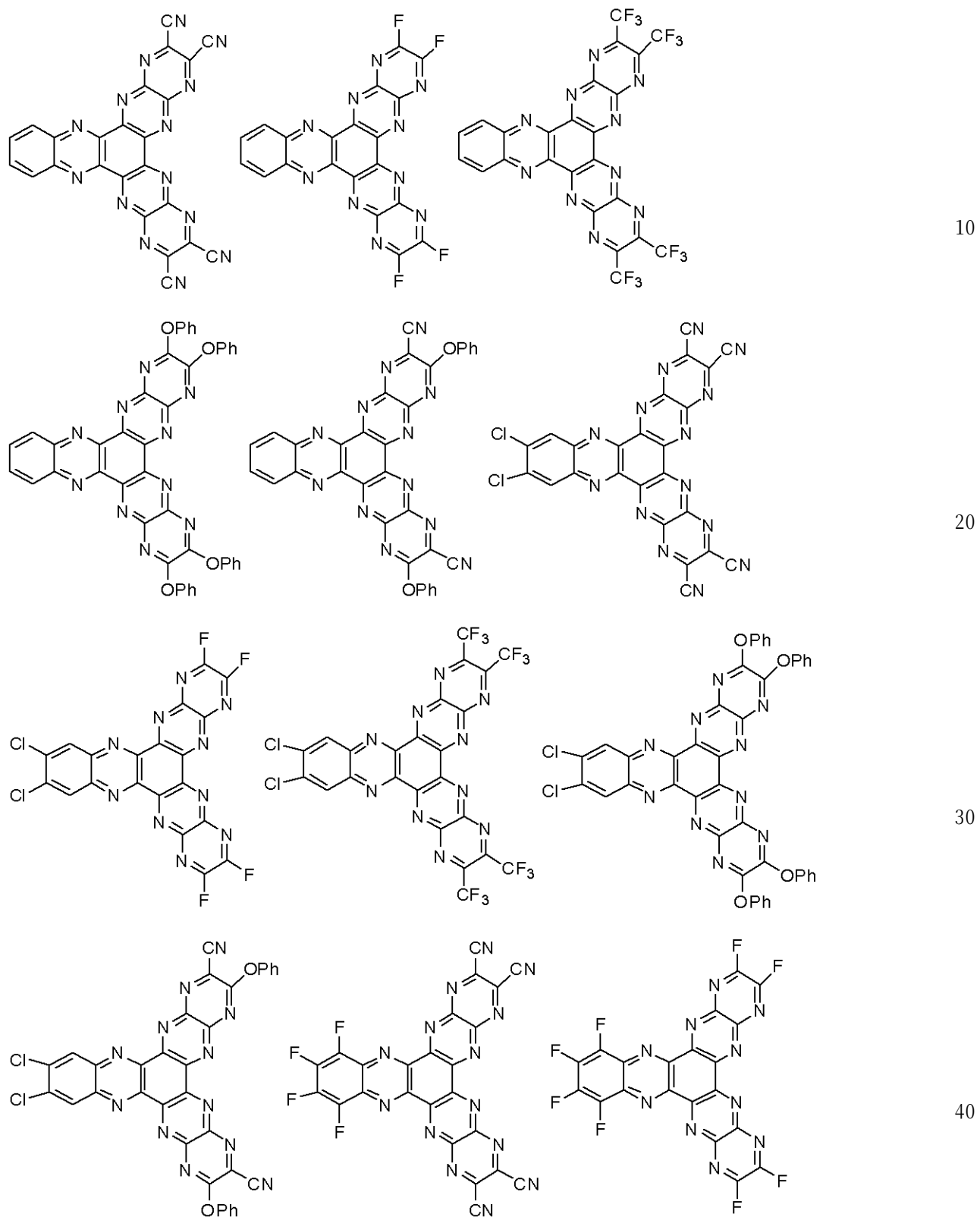
30



40

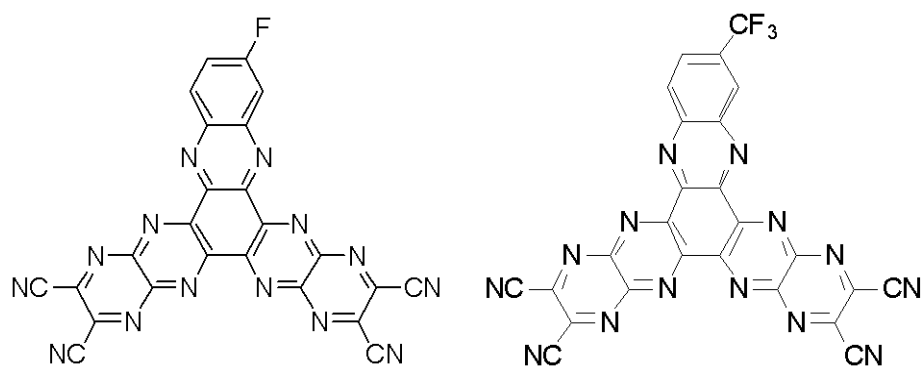
【 0 0 2 4 】

【化 1 7】



【 0 0 2 5 】

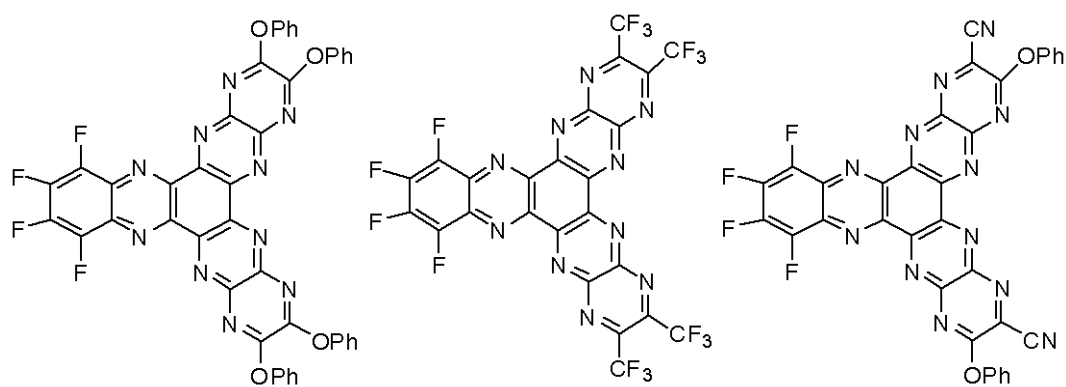
【化 1 8】



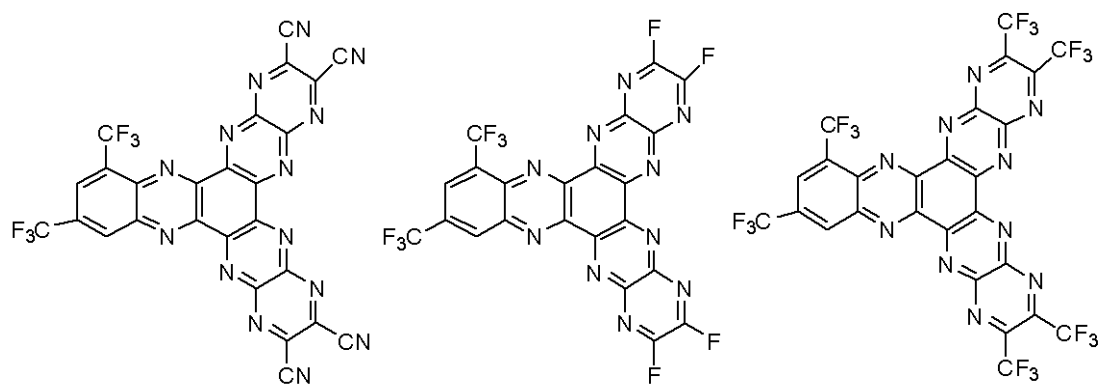
10

【 0 0 2 6】

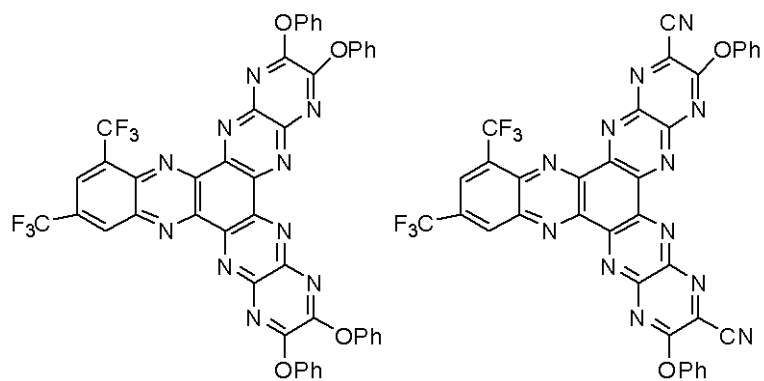
【化 1 9】



20



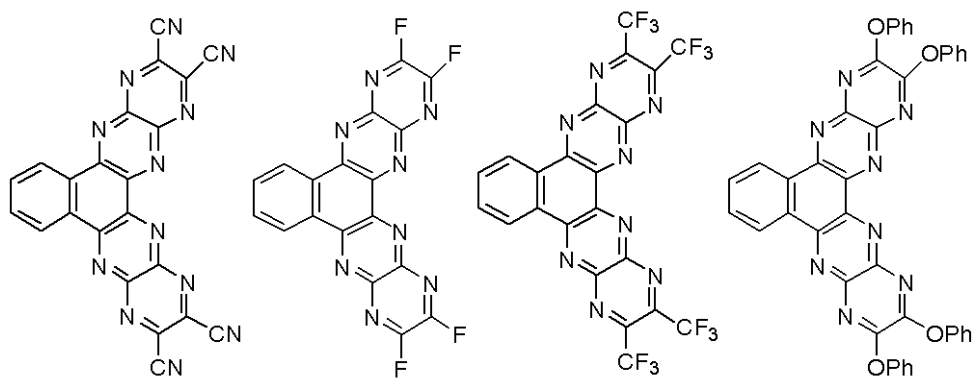
30



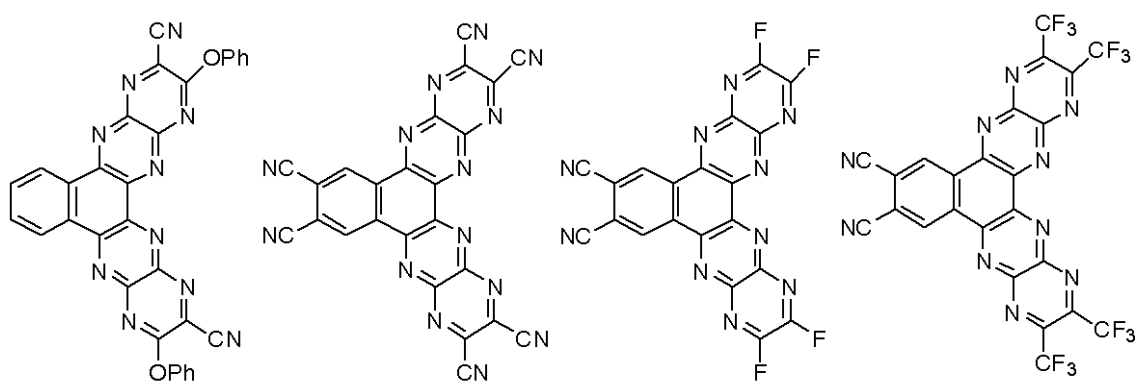
40

【 0 0 2 7】

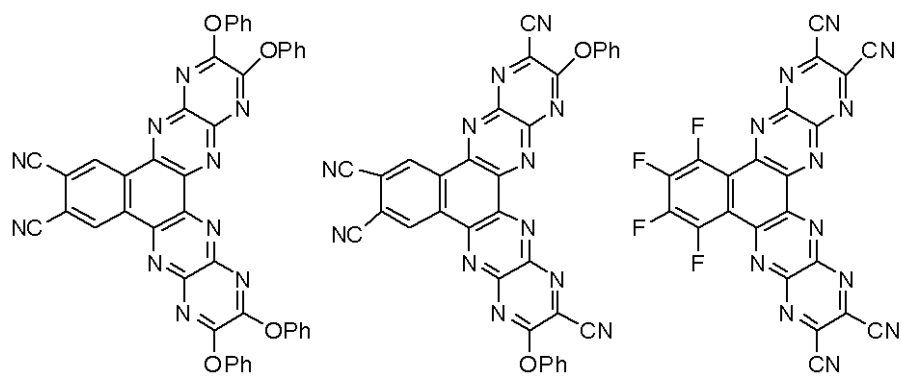
【化 20】



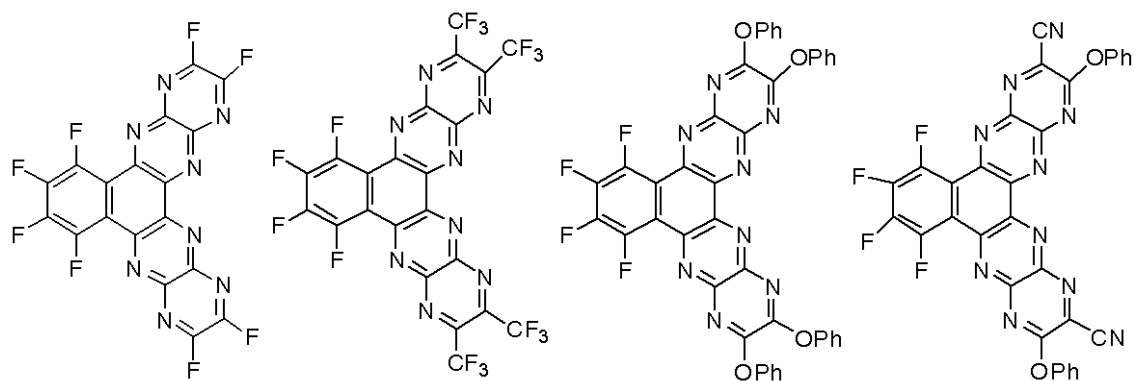
10



20



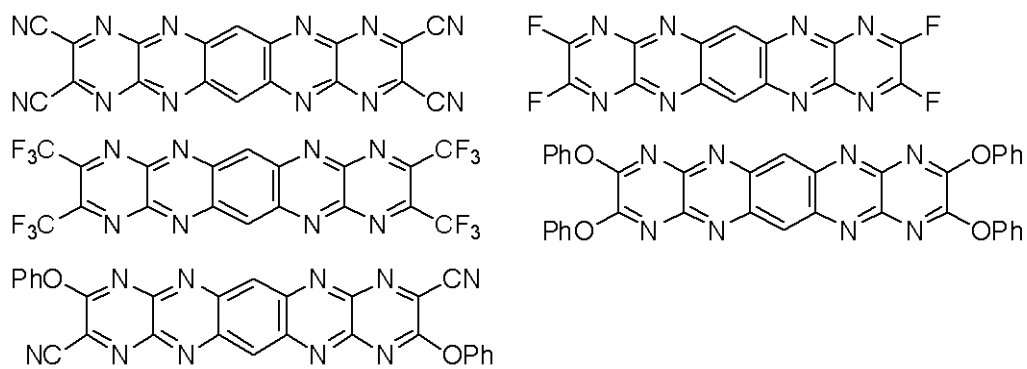
30



40

【0028】

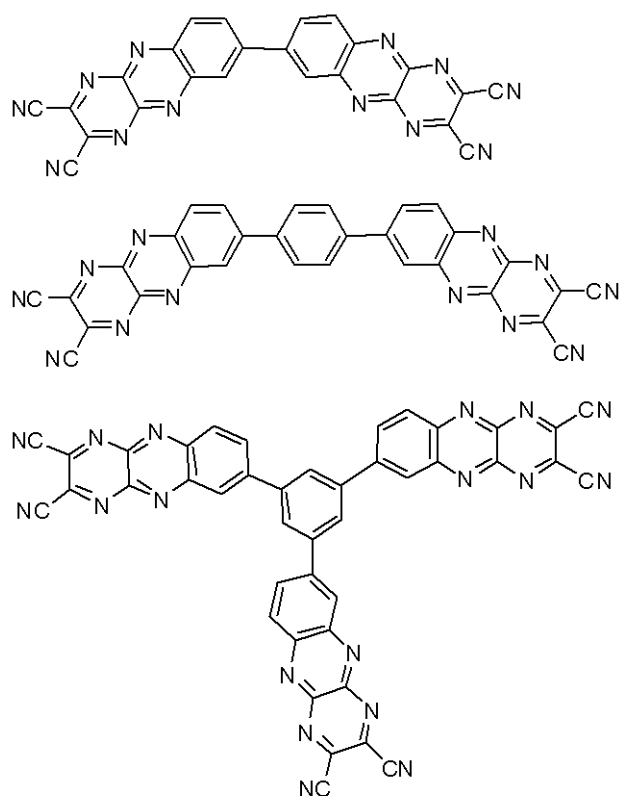
【化 2 1】



10

【 0 0 2 9】

【化 2 2】



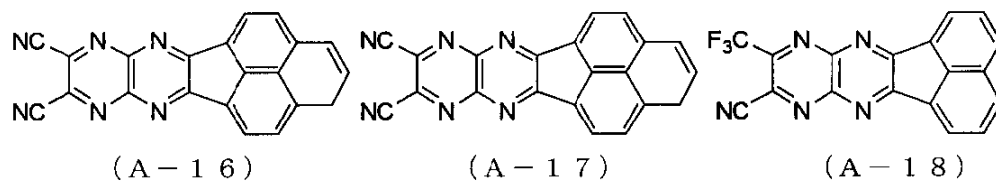
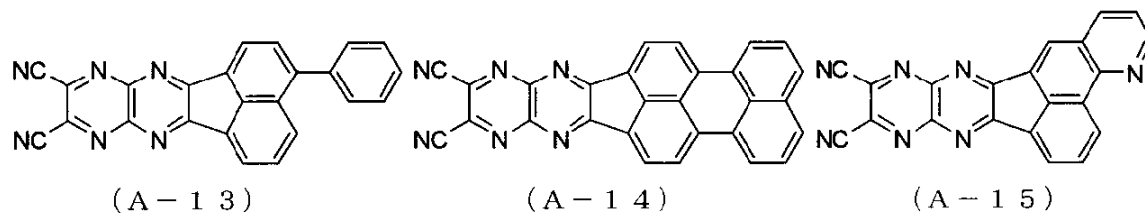
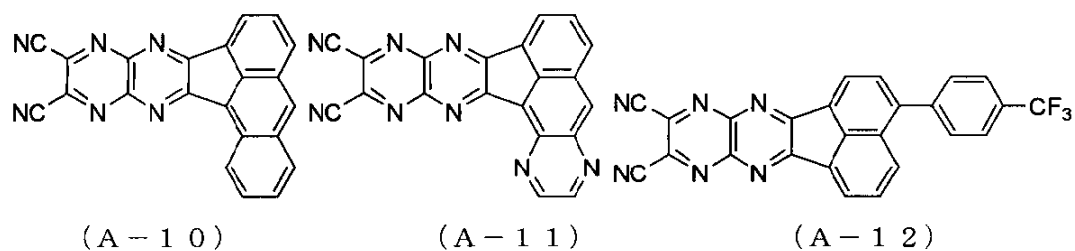
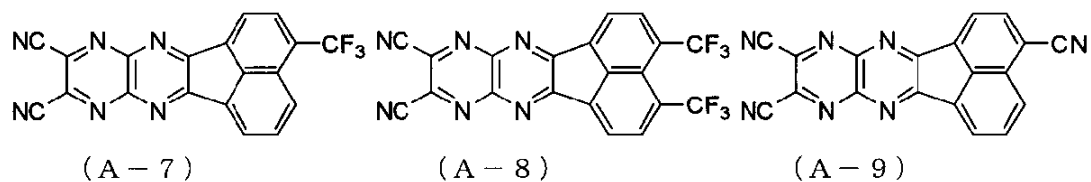
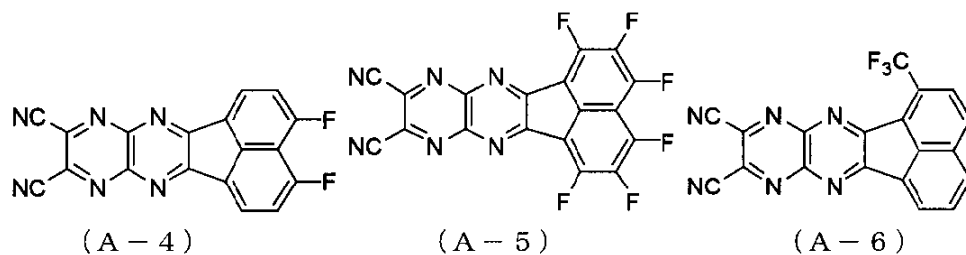
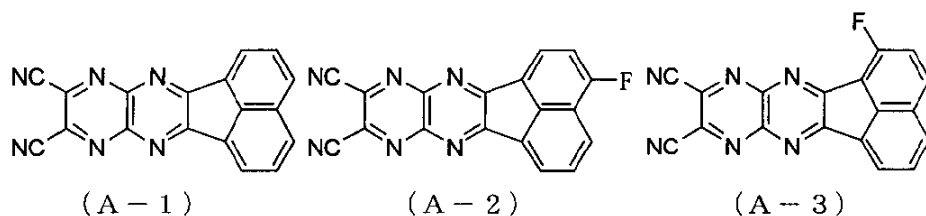
20

30

【 0 0 3 0】

また、一般式（5）、一般式（11）及び一般式（12）で表される化合物の具体例を以下に示す。

【化 2 3】

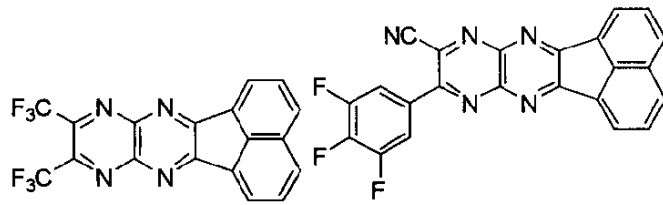


10

20

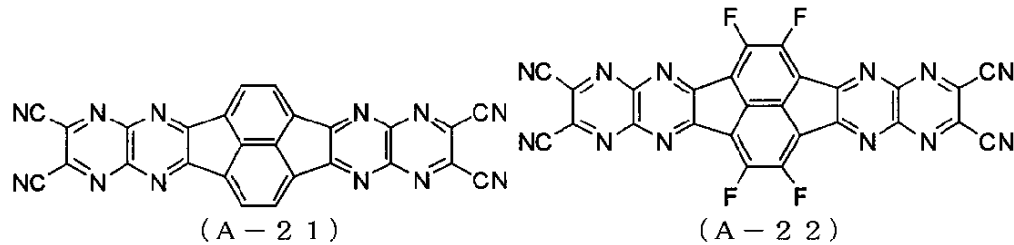
30

【化 2 4】



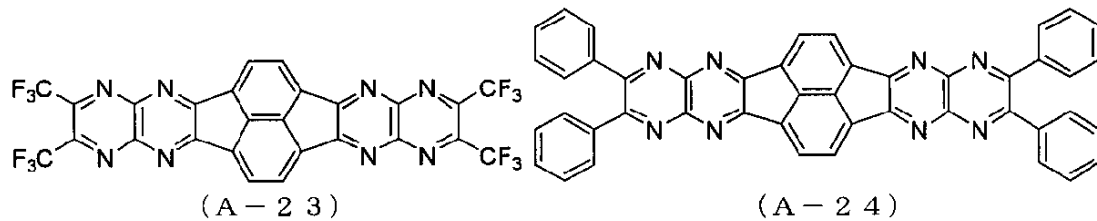
(A-19)

(A-20)



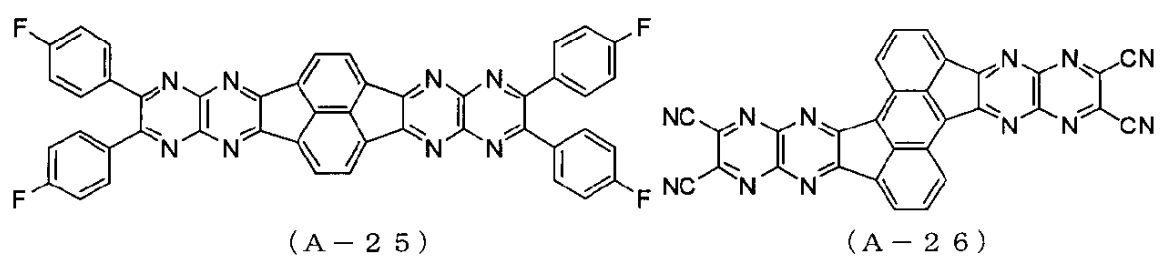
(A-21)

(A-22)



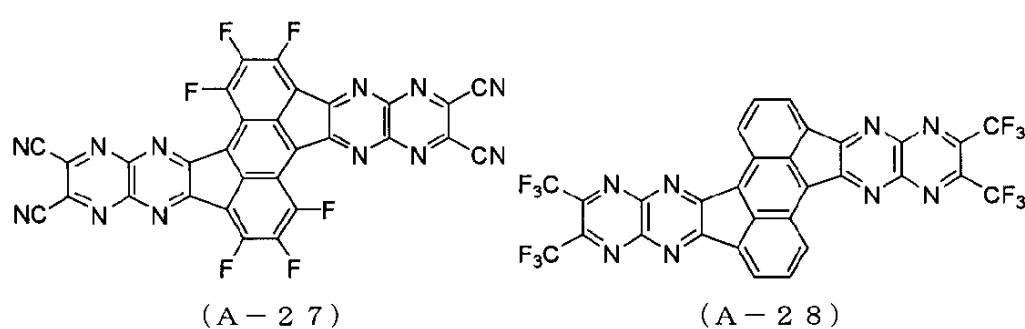
(A-23)

(A-24)



(A-25)

(A-26)



(A-27)

(A-28)

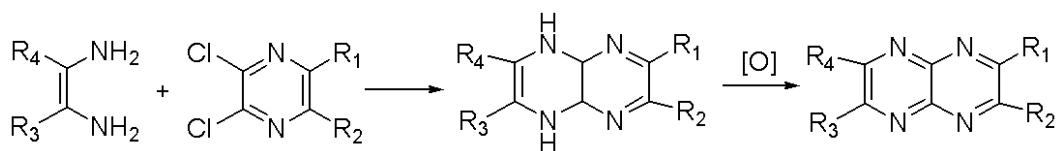
【0031】

(本発明の化合物の合成方法)

一例として、以下に幾つかの合成スキームを示すが、これらに限定されるものではない

(1) ジクロロピラジン誘導体とアミン化合物による合成法 (Organic Letters Vol.6, No.12, 2007~2010 (2004) など参照)

【化 2 5】



【0032】

(2) ジアミノピラジン誘導体とカルボニル化合物による合成法 (Organic Letters Vol.6, No.12, 2007~2010 (2004) など参照)

10

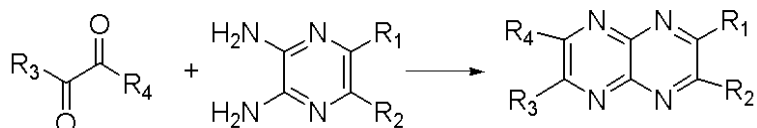
20

30

40

50

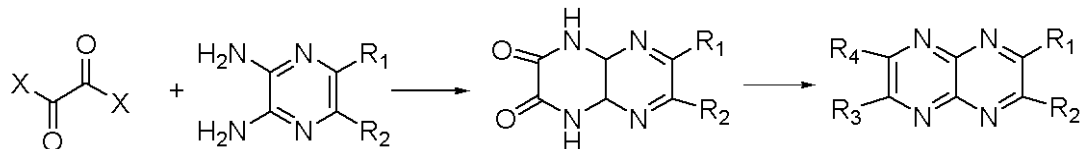
【化 2 6】



【0033】

(3) カルボニル誘導体とアミン化合物による合成法 (Journal of Heterocyclic Chemistry Vol.34, No.2, 653~657 (1997) など参照)

【化 2 7】



(X: ハロゲン)

【0034】

(有機 EL 素子の構成)

本発明の有機 EL 素子は、一对の電極と、それらに挟持されてなる有機発光層とを少なくとも有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、本発明の化合物を含有する。

本発明の有機 EL 素子の代表的な素子構成としては、

- (1) 陽極／発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- (3) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- (4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- (5) 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- (6) 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- (7) 陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
- (8) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- (9) 陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (10) 陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (11) 陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (12) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極
- (13) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極

などの構造を挙げることができる。

これらの中で通常 (8) の構成が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の新規化合物は、有機 EL 素子のどの有機薄膜層に用いてもよいが、好ましくは正孔注入層又は正孔輸送層に用いることができる。本発明の新規化合物を正孔注入層又は正孔輸送層に用いることにより、駆動電圧が低く、長寿命、かつ、リーク電流の少ない実用的な有機 EL 素子を実現することができる。

本発明の新規化合物を、有機薄膜層に含有させる量としては、1～100モル%が好ましい。

【0035】

(透光性基板)

本発明の有機 EL 素子は、透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板は有機 EL 素子を支持する基板であり、400～700nm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、石英等が挙げられる。またポリマー板とし

10

20

30

40

50

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挙げることができる。

【0036】

(陽極)

有機薄膜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、陽極側に透明性を必要とする場合は、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NESA)、酸化インジウム亜鉛合金(IZO)、金、銀、白金、銅等が適用できる。また、透明性を必要としない、反射型電極とする場合には、それらの金属の他に、アルミ、モリブデン、クロム、ニッケル等の金属や合金を使用することもできる。

これら材料は単独で用いることもできるが、これら材料同士の合金や、その他の元素を添加した材料も適宜選択して用いることができる。

10

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、陽極の発光に対する透過率は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 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1 μ m、好ましくは10~200nmの範囲で選択される。

【0037】

(発光層)

有機EL素子の発光層は以下(1)~(3)の機能を併せ持つものである。

20

- (1) 注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能
- (2) 輸送機能；注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能
- (3) 発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、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。

30

また、特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピ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。

【0038】

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

40

【0039】

本発明においては、本発明の新規化合物を発光材料として用いてもよい。この場合、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により発光層に本発明の新規化合物からなる発光

50

材料以外の他の公知の発光材料を含有させてもよく、また、本発明の新規化合物からなる発光材料を含む発光層に、他の公知の発光材料を含む発光層を積層してもよい。

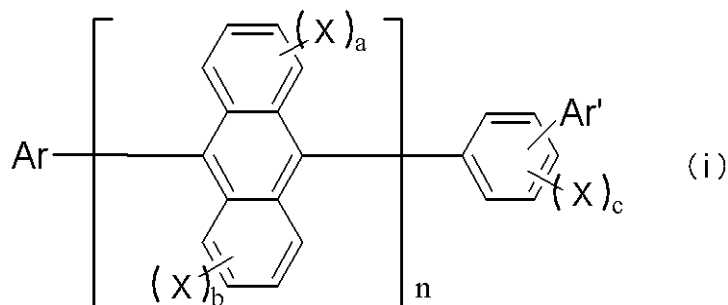
本発明の新規化合物と共に発光層に使用できる発光材料又はドーピング材料としては、先に発光層に使用できる発光材料又はホスト材料として挙げた材料を使用することができる。

【0040】

本発明の新規化合物と共に、又は前記発光材料と共に発光層に使用できるホスト材料としては、下記(i)～(ix)で表される化合物が好ましい。

下記一般式(i)で表される非対称アントラセン。

【化28】



(式中、Arは置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合芳香族基である。

Ar'は置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基である。

Xは、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。

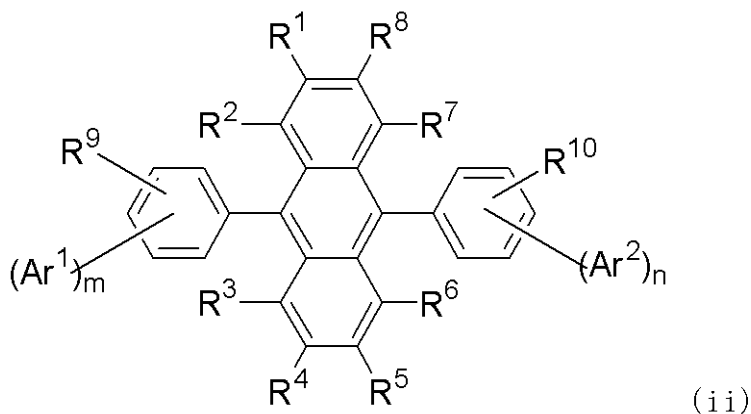
a、b及びcは、それぞれ0～4の整数である。

nは1～3の整数である。また、nが2以上の場合は、[]内は、同じでも異なってもよい。)

【0041】

下記一般式(ii)で表される非対称モノアントラセン誘導体。

【化29】



(式中、Ar¹及びAr²は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基であり、m及びnは、それぞれ1～4の整数である。ただし、m=n=1でかつAr¹とAr²のベンゼン環への結合位置が左右対称型の場合には、Ar¹とAr²は同一ではなく、m又はnが2～4の整数の場合にはmとnは異なる整数である。

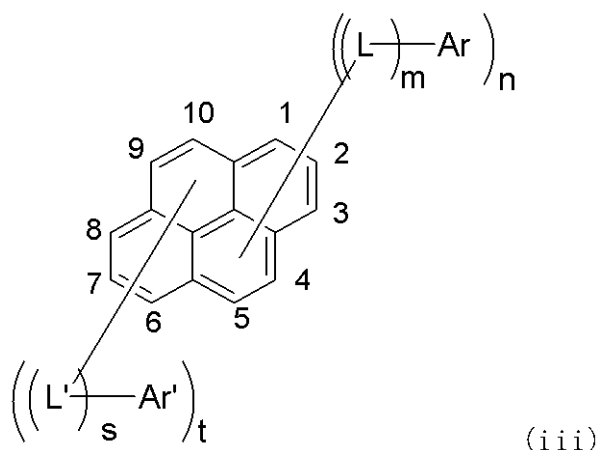
R¹～R¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の

芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数 5～50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 6～50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数 5～50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数 5～50 のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基である。)

【0042】

下記一般式 (iii) で表される非対称ピレン誘導体。

【化30】



(式中、Ar 及び Ar' は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数 6～50 の芳香族基である。)

L 及び L' は、それぞれ置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフタレニレン基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基又は置換もしくは無置換のジベンゾシロリレン基である。

m は 0～2 の整数、n は 1～4 の整数、s は 0～2 の整数、t は 0～4 の整数である。

また、L 又は Ar は、ピレンの 1～5 位のいずれかに結合し、L' 又は Ar' は、ピレンの 6～10 位のいずれかに結合する。

ただし、n+t が偶数の時、Ar, Ar', L, L' は下記 (1) 又は (2) を満たす。

(1) Ar ≠ Ar' 及び/又は L ≠ L' (ここで ≠ は、異なる構造の基であることを示す。)

(2) Ar = Ar' かつ L = L' の時

(2-1) m ≠ s 及び/又は n ≠ t、又は

(2-2) m = s かつ n = t の時、

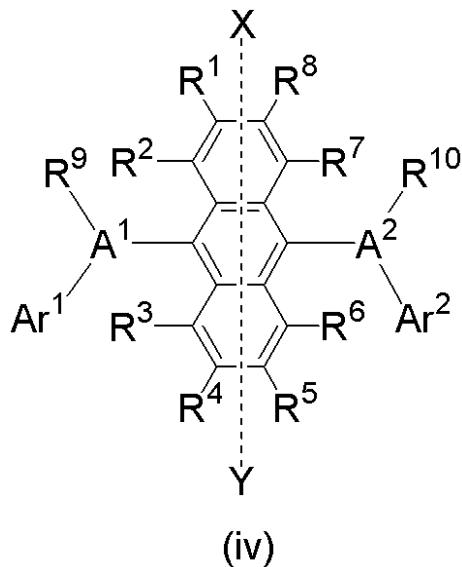
(2-2-1) L 及び L'、又はピレンが、それぞれ Ar 及び Ar' 上の異なる結合位置に結合しているか、

(2-2-2) L 及び L'、又はピレンが、Ar 及び Ar' 上の同じ結合位置で結合している場合、L 及び L' 又は Ar 及び Ar' のピレンにおける置換位置が 1 位と 6 位、又は 2 位と 7 位である場合はない。)

【0043】

下記一般式 (iv) で表される非対称アントラセン誘導体。

【化 3 1】



(式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数10～20の縮合芳香族環基である。

Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基である。

$R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシ基である。

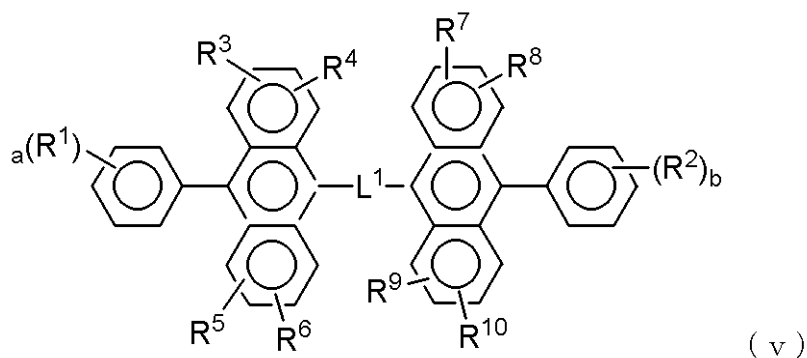
Ar^1 、 Ar^2 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ複数であってもよく、隣接するもの同士で飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。

ただし、一般式 (iv) において、中心のアントラセンの9位及び10位に、該アントラセン上に示すX-Y軸に対して対称型となる基が結合する場合はない。

【0044】

下記一般式 (v) で表されるアントラセン誘導体。

【化 3 2】



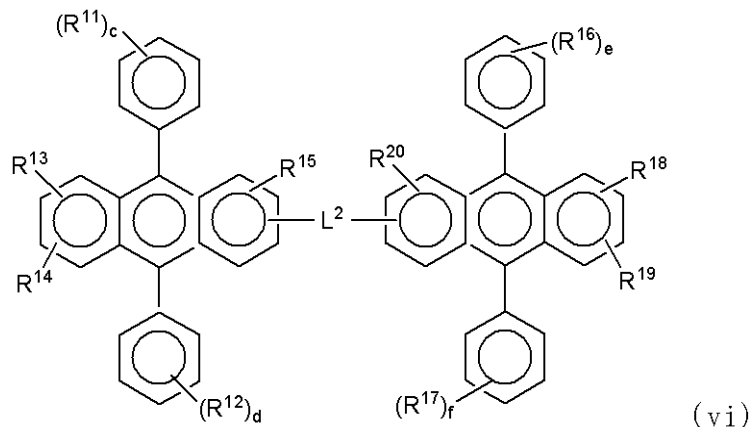
(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換しても良いアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アルケニル基、アリールアミノ基又は置換しても良い複素環式基を示し、 a 及び b は、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、 R^1 同士又は R^2 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また R^1 同士または R^2 同士が結合して環を形成していても

よいし、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 、 R^9 と R^{10} が互いに結合して環を形成していてもよい。 L^1 は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (R はアルキル基又は置換しても良いアリール基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

【0045】

下記一般式 (vi) で表されるアントラセン誘導体。

【化33】

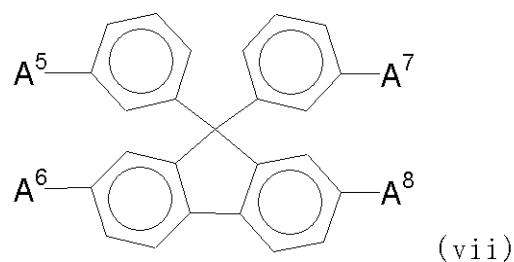


(式中、 $R^{11} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換しても良い複数環式基を示し、 c 、 d 、 e 及び f は、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、 R^{11} 同士、 R^{12} 同士、 R^{16} 同士又は R^{17} 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また R^{11} 同士、 R^{12} 同士、 R^{16} 同士又は R^{17} 同士が結合して環を形成していてもよいし、 R^{13} と R^{14} 、 R^{18} と R^{19} がたがいに結合して環を形成していてもよい。 L^2 は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (R はアルキル基又は置換しても良いアリール基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

【0046】

下記一般式 (vii) で表されるスピロフルオレン誘導体。

【化34】

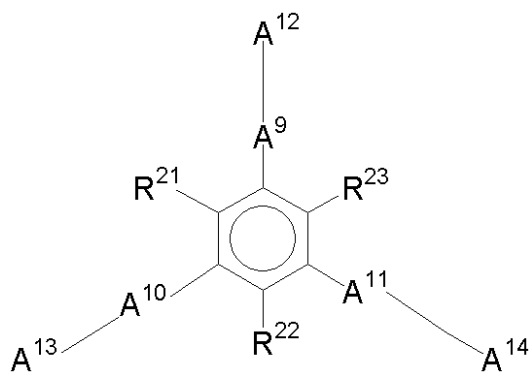


(式中、 $A^5 \sim A^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のビフェニル基又は置換もしくは無置換のナフチル基である。)

【0047】

下記一般式 (viii) で表される縮合環含有化合物。

【化 3 5】



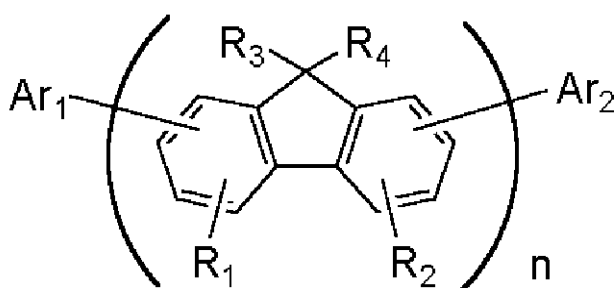
(viii)

(式中、A⁹～A¹⁴は前記と同じ、R²¹～R²³は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数5～18のアリールオキシ基、炭素数7～18のアラルキルオキシ基、炭素数5～16のアリールアミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～6のエステル基又はハロゲン原子を示し、A⁹～A¹⁴のうち少なくとも1つは3環以上の縮合芳香族環を有する基である。)

【0048】

下記一般式 (ix) で表されるフルオレン化合物。

【化 3 6】



(ix)

(式中、R₁及びR₂は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン基に結合するR₁同士、R₂同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合するR₁及びR₂は、同じであっても異なってもよい。R₃及びR₄は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン基に結合するR₃同士、R₄同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合するR₃及びR₄は、同じであっても異なってもよい。Ar₁及びAr₂は、ベンゼン環の合計が3個以上の置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基またはベンゼン環と複素環の合計が3個以上の置換あるいは無置換の炭素でフルオレン基に結合する縮合多環複素環基を表わし、Ar₁及びAr₂は、同じであっても異なってもよい。nは、1～10の整数を表す。)

【0049】

以上のホスト材料の中でも、好ましくはアントラセン誘導体、さらに好ましくはモノアントラセン誘導体、特に好ましくは非対称アントラセンである。

また、ドーパントの発光材料としては、りん光発光性の化合物を用いることもできる。りん光発光性の化合物のホスト材料としては、カルバゾール環を含む化合物が好ましい。

カルバゾール環を含む化合物からなるりん光発光に好適なホストは、その励起状態から

りん光発光性化合物へエネルギー移動が起こる結果、りん光発光性化合物を発光させる機能を有する化合物である。ホスト化合物としては励起子エネルギーをりん光発光性化合物にエネルギー移動できる化合物ならば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。カルバゾール環以外に任意の複素環などを有していても良い。

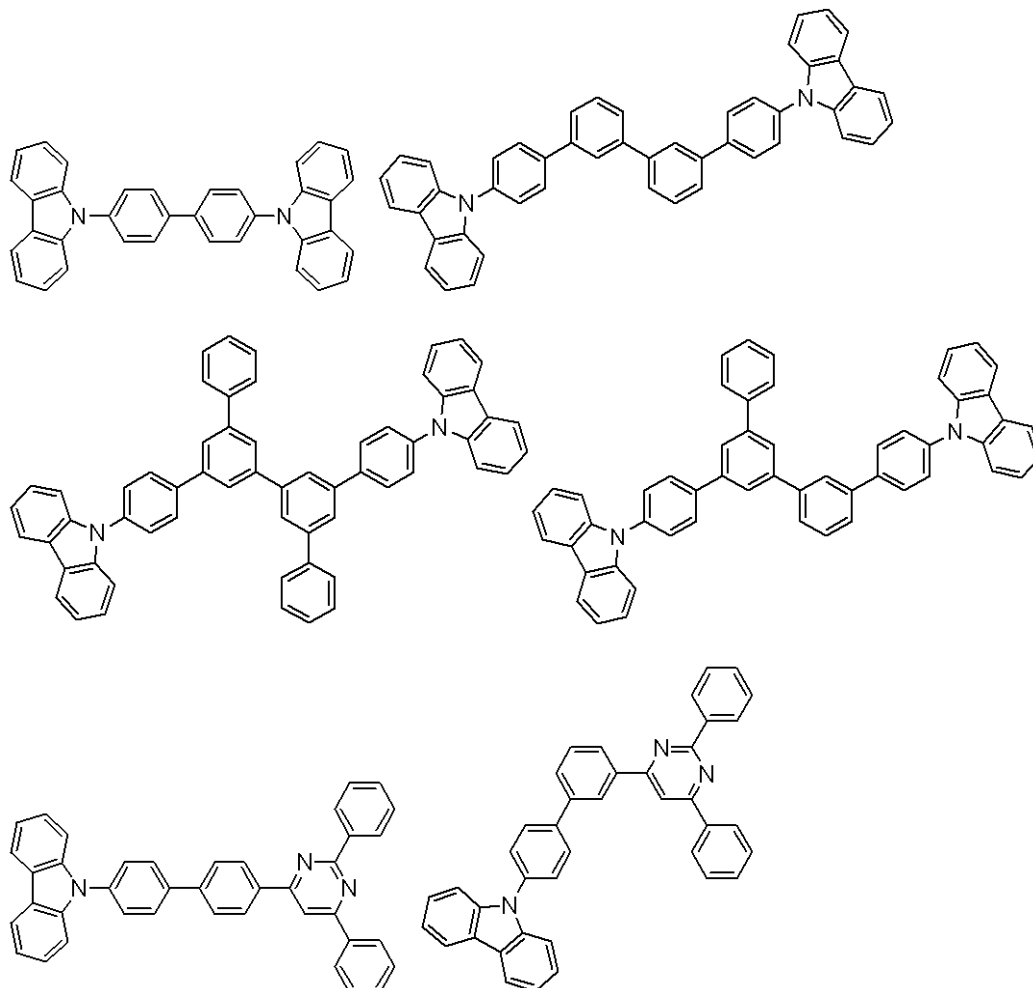
【0050】

このようなホスト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、チオピランジオキシド誘導体、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。ホスト化合物は単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

【0051】

【化37】



【0052】

りん光発光性のドーパントは三重項励起子から発光することのできる化合物である。三重項励起子から発光する限り特に限定されないが、Ir、Ru、Pd、Pt、Os及びReからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましく、ポルフィリン金属錯体又はオルトメタル化金属錯体が好ましい。ポルフィリン金属錯体としては、ポルフィリン白金錯体が好ましい。りん光発光性化合物は単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

オルトメタル化金属錯体を形成する配位子としては種々のものがあるが、好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7、8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は必要に応じて置換基を有しても良い。特に、フッ素化物、トリフルオロメチル基を導入したものが、青色系ドーパントとしては好ましい。さらに補助配位子としてアセチルアセトナート、ピクリン酸等の上記配位子以外の配位子を有していても良い。

りん光発光性のドーパントの発光層における含有量としては、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%であり、1～30質量%が好ましい。りん光発光性化合物の含有量が0.1質量%未満では発光が微弱でありその含有効果が十分に発揮されず、70質量%を超える場合は、濃度消光と言われる現象が顕著になり素子性能が低下する。

また、発光層は、必要に応じて正孔輸送材、電子輸送材、ポリマーバインダーを含有しても良い。

さらに、発光層の膜厚は、好ましくは5～50nm、より好ましくは7～50nm、最も好ましくは10～50nmである。5nm未満では発光層形成が困難となり、色度の調整が困難となる恐れがあり、50nmを超えると駆動電圧が上昇する恐れがある。

【0053】

(正孔注入・輸送層(正孔輸送帯域))

正孔注入・輸送層は発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ であれば好ましい。

本発明の新規化合物を正孔輸送帯域に用いる場合、本発明の新規化合物単独で正孔注入・輸送層を形成してもよく、他の材料と混合して用いてもよい。

本発明の新規化合物と混合して正孔注入・輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入・輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0054】

具体例としては、トリアゾール誘導体(米国特許3,112,197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許3,189,447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリーラルカン誘導体(米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47

ー 2 5 3 3 6 号公報、特開昭 5 4－5 3 4 3 5 号公報、同 5 4－1 1 0 5 3 6 号公報、同 5 4－1 1 9 9 2 5 号公報等参照)、アリアルアミン誘導体(米国特許第 3, 5 6 7, 4 5 0 号明細書、同第 3, 1 8 0, 7 0 3 号明細書、同第 3, 2 4 0, 5 9 7 号明細書、同第 3, 6 5 8, 5 2 0 号明細書、同第 4, 2 3 2, 1 0 3 号明細書、同第 4, 1 7 5, 9 6 1 号明細書、同第 4, 0 1 2, 3 7 6 号明細書、特公昭 4 9－3 5 7 0 2 号公報、同 3 9－2 7 5 7 7 号公報、特開昭 5 5－1 4 4 2 5 0 号公報、同 5 6－1 1 9 1 3 2 号公報、同 5 6－2 2 4 3 7 号公報、西独特許第 1, 1 1 0, 5 1 8 号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第 3, 5 2 6, 5 0 1 号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第 3, 2 5 7, 2 0 3 号明細書等に開示のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭 5 6－4 6 2 3 4 号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭 5 4－1 1 0 8 3 7 号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第 3, 7 1 7, 4 6 2 号明細書、特開昭 5 4－5 9 1 4 3 号公報、同 5 5－5 2 0 6 3 号公報、同 5 5－5 2 0 6 4 号公報、同 5 5－4 6 7 6 0 号公報、同 5 5－8 5 4 9 5 号公報、同 5 7－1 1 3 5 0 号公報、同 5 7－1 4 8 7 4 9 号公報、特開平 2－3 1 1 5 9 1 号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭 6 1－2 1 0 3 6 3 号公報、同第 6 1－2 2 8 4 5 1 号公報、同 6 1－1 4 6 4 2 号公報、同 6 1－7 2 2 5 5 号公報、同 6 2－4 7 6 4 6 号公報、同 6 2－3 6 6 7 4 号公報、同 6 2－1 0 6 5 2 号公報、同 6 2－3 0 2 5 5 号公報、同 6 0－9 3 4 5 5 号公報、同 6 0－9 4 4 6 2 号公報、同 6 0－1 7 4 7 4 9 号公報、同 6 0－1 7 5 0 5 2 号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第 4, 9 5 0, 9 5 0 号明細書)、ポリシラン系(特開平 2－2 0 4 9 9 6 号公報)、アニリン系共重合体(特開平 2－2 8 2 2 6 3 号公報)、特開平 1－2 1 1 3 9 9 号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)等を挙げることができる。

10

20

【0055】

正孔注入・輸送層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭 6 3－2 9 5 6 9 6 5 号公報等に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第 4, 1 2 7, 4 1 2 号明細書、特開昭 5 3－2 7 0 3 3 号公報、同 5 4－5 8 4 4 5 号公報、同 5 4－1 4 9 6 3 4 号公報、同 5 4－6 4 2 9 9 号公報、同 5 5－7 9 4 5 0 号公報、同 5 5－1 4 4 2 5 0 号公報、同 5 6－1 1 9 1 3 2 号公報、同 6 1－2 9 5 5 5 8 号公報、同 6 1－9 8 3 5 3 号公報、同 6 3－2 9 5 6 9 5 号公報等参照)等が挙げられ、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

30

また、米国特許第 5, 0 6 1, 5 6 9 号に記載されている 2 個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば、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 NPD と略記する)、また特開平 4－3 0 8 6 8 8 号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが 3 つスターバースト型に連結された 4, 4', 4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下 MTDA と略記する)等を挙げることができる。

さらに、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物の他、p 型 Si、p 型 SiC 等の無機化合物も正孔注入・輸送層の材料として使用することができる。

【0056】

40

正孔注入・輸送層は本発明の新規化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB 法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入・輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は 5 nm～5 μm である。この正孔注入・輸送層は、正孔輸送帯域に本発明の新規化合物を含有していれば、上述した材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよく、前記正孔注入・輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入・輸送層を積層したものであってもよい。

また、発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層として有機半導体層を設けてもよく、 10^{-10} S/cm 以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平 8－1 9 3 1 9 1 号公報に開示してある含アリアルアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリアルアミンデンドリマー等の

50

導電性 dendrimer 等を用いることができる。

【0057】

(電子注入・輸送層)

次に、電子注入層・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。

また、有機 EL 素子は発光した光が電極（この場合は陰極）により反射するため、直接陽極から取り出される発光と、電極による反射を経由して取り出される発光とが干渉することが知られている。この干渉効果を効率的に利用するため、電子輸送層は数 nm～数 μ m の膜厚で適宜選ばれるが、特に膜厚が厚いとき、電圧上昇を避けるために、 $10^4 \sim 10^6$ V/cm の電界印加時に電子移動度が少なくとも 10^{-5} cm²/Vs 以上であることが好ましい。

10

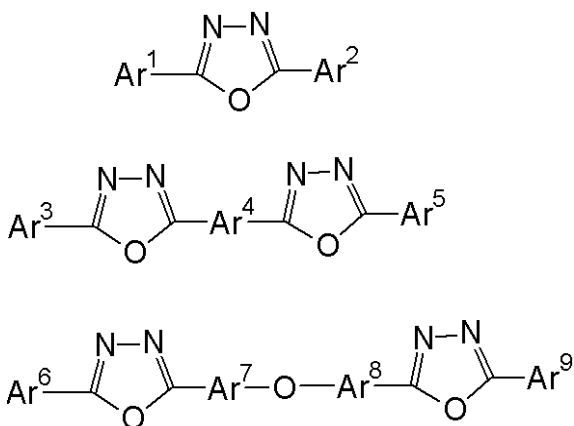
電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体やオキサジアゾール誘導体が好適である。上記 8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン（一般に 8-キノリノール又は 8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

【0058】

一方、オキサジアゾール誘導体としては、以下の一般式で表される電子伝達化合物が挙げられる。

20

【化 38】



30

(式中、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁹ はそれぞれ置換または無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また Ar⁴、Ar⁷、Ar⁸ は置換または無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい)

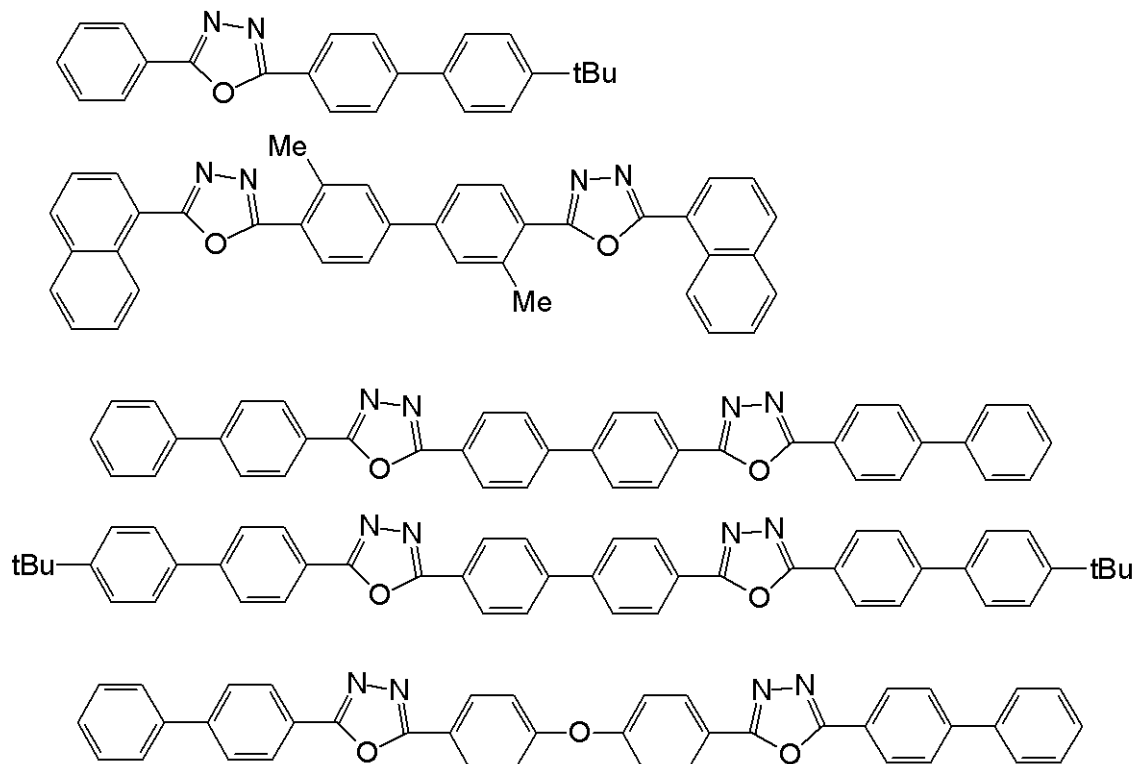
ここでアリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。また、アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また、置換基としては炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアルコキシ基またはシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。

40

【0059】

上記電子伝達性化合物の具体例としては下記のものを挙げることができる。

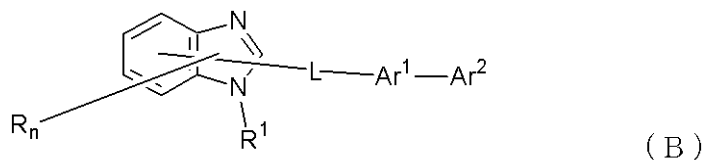
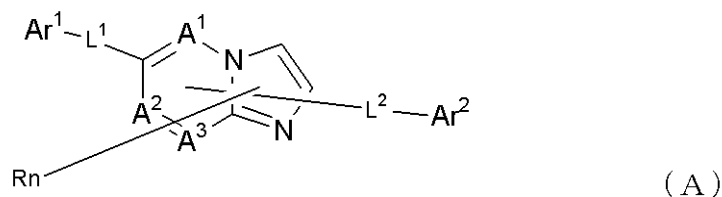
【化 3 9】



【0060】

さらに、電子注入層及び電子輸送層に用いられる材料として、下記一般式（A）～（F）で表されるものも用いることができる。

【化 4 0】



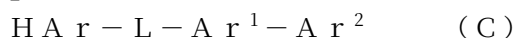
（式中、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

Ar^1 は、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基であり、 Ar^2 は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 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、又は置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基、あるいはこれらの 2 価の基である。ただし、 Ar^1 及び Ar^2 のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 10～60 の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のモノヘテロ縮合環基である。

L^1 、 L^2 及び L は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

Rは、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3～60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、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り、nは0～5の整数であり、nが2以上の場合、複数のRは同一でも異なってもよく、また、隣接する複数のR基同士で結合して、炭素環式脂肪族環又は炭素環式芳香族環を形成していてもよい。）

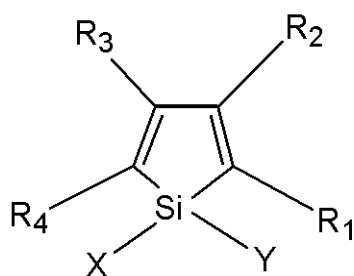
【0061】



(式中、HArは、置換基を有していてもよい炭素数3～40の含窒素複素環であり、Lは、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、Ar¹は、置換基を有していてもよい炭素数6～60の2価の芳香族炭化水素基であり、Ar²は、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリール基である。)

【0062】

【化41】



(D)

(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1～6の飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、R₁～R₄は、それぞれ独立に水素、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である。)

【0063】

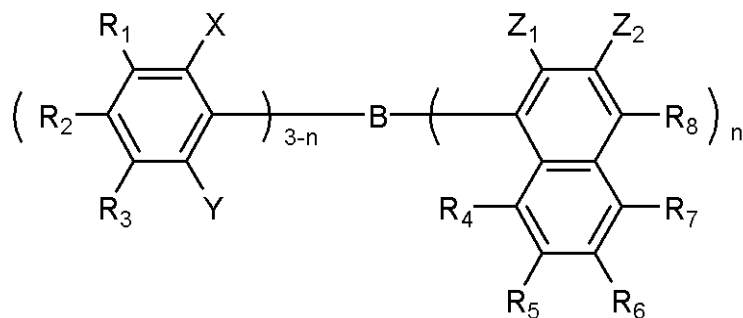
10

20

30

40

【化 4 2】



10

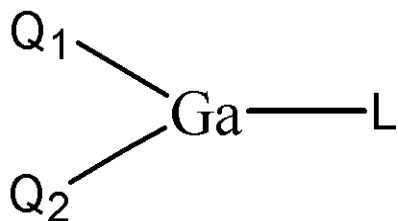
(E)

(式中、 $R_1 \sim R_8$ 及び Z_2 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 X 、 Y 及び Z_1 は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、 Z_1 と Z_2 の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 n は1～3の整数を示し、 n が2以上の場合、 Z_1 は異なってもよい。但し、 n が1、 X 、 Y 及び R_2 がメチル基であって、 R_8 が、水素原子又は置換ボリル基の場合、及び n が3で Z_1 がメチル基の場合を含

20

【0 0 6 4】

【化 4 3】



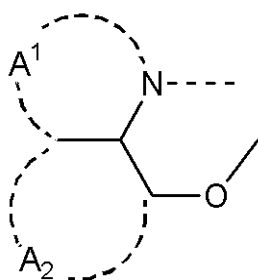
(F)

30

(式中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、下記一般式(G)で示される配位子を表し、 L は、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基、 $-OR^1$ (R^1 は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基である。) または $-O-Ga-Q^3$ (Q^4) (Q^3 及び Q^4 は、 Q^1 及び Q^2 と同じ) で示される配位子を表す。)

【0 0 6 5】

【化 4 4】



(G)

40

(式中、環 A^1 及び A^2 は、置換基を有してよい互いに縮合した6員アリール環構造である

50

。)

【0066】

この金属錯体は、n型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

一般式(G)の配位子を形成する環A¹及びA²の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは無置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは無置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは無置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-t-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、t-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-t-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは無置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロイピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環もしくは複素環を形成しても良い。

【0067】

本発明の有機EL素子の好ましい形態に、電子を輸送する領域または陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有する素子がある。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。したがって、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物または希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Li(仕事関数: 2.9 eV)、Na(仕事関数: 2.36 eV)、K(仕事関数: 2.28 eV)、Rb(仕事関

数：2.16 eV）およびCs（仕事関数：1.95 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0～2.5 eV）、およびBa（仕事関数：2.52 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、Li、K、RbおよびCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、RbまたはCsであり、最も好ましいのは、Csである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、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。また、仕事関数が2.9 eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組合せも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組合せて含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、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。

10

【0068】

本発明においては陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けても良い。この時、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。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およ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ナイ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ナイドとしては、例えば、 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se および Na_2O が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 及び CaSe 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 および 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_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

20

また、電子輸送層を構成する半導体としては、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、窒化物または酸化窒化物等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶または非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送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。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

30

【0069】

（陰極）

40

陰極としては、電子注入・輸送層又は発光層に電子を注入するため、仕事関数の小さい（4 eV以下）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・銀合金、アルミニウム／酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。

この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。

ここで発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。

また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm～1

50

μm、好ましくは50～200nmである。

【0070】

(絶縁層)

有機EL素子は超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一对の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

絶縁層に用いられる材料としては例えば酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられ、これらの混合物や積層物を用いてもよい。

10

【0071】

(有機EL素子の製造方法)

以上例示した材料及び形成方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入・輸送層、及び必要に応じて電子注入・輸送層を形成し、さらに陰極を形成することにより有機EL素子を作製することができる。また陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

以下、透光性基板上に陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例を記載する。

まず、適当な透光性基板上に陽極材料からなる薄膜を1μm以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陽極を作製する。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物（正孔注入層の材料）、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度50～450℃、真空度 10^{-7} ～ 10^{-3} torr、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選択することが好ましい。

20

【0072】

次に、正孔注入層上に発光層を設ける発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピコート法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

30

次に、この発光層上に電子注入層を設ける。正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

本発明の芳香族アミン誘導体は、発光帯域や正孔輸送帯域のいずれの層に含有させるかによって異なるが、真空蒸着法を用いる場合は他の材料との共蒸着をすることができる。

40

また、スピコート法を用いる場合は、他の材料と混合することによって含有させることができる。

最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。

陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

この有機EL素子の作製は一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

【0073】

本発明の有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されない。従来公知の真空蒸着法、

50

スピンコーティング法等による形成方法を用いることができる。本発明の有機EL素子に用いる、前記一般式(1)で示される化合物を含有する有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法(MBE法)あるいは溶媒に解かした溶液のディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

本発明の有機EL素子の各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから1 μ mの範囲が好ましい。

なお、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、5~40Vの電圧を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに交流電圧を印加した場合には陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

【0074】

(有機EL素子の応用)

本発明の有機EL素子は、低電圧であっても高輝度及び高発光効率が求められる製品に応用が可能である。応用例としては、表示装置、照明装置、プリンター光源、液晶表示装置のバックライトなどが挙げられ、標識、看板、インテリア等の分野にも適用できる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性のフラットパネルディスプレイが挙げられる。また、プリンター光源としては、レーザービームプリンタの光源として使用することができる。また、本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することもできる。照明装置やバックライトに関しては、本発明の有機EL素子を用いることで省エネルギー効果が期待できる。

次に、本発明を、実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【実施例】

【0075】

(実施例1) 化合物(1)の合成

3, 3'-ジアミノベンジジン(a) 3gと5, 6-ジクロロ-2, 3-ジシアノピラジン(b) 6.13gをアセトニトリル150ml中で加熱還流下、10時間反応させた。反応液を室温下、ろ過し、固体部分をアセトニトリル100ml、水200ml、MeOH 50mlで洗浄した。得られた固体を減圧下、40℃にて4時間乾燥させ、粗生成物(c) 3.13gを得た。粗生成物(c)について、質量分析(FDMS法)を行ったところ、 $m/e = 466$ を確認し目的物であると同定した。

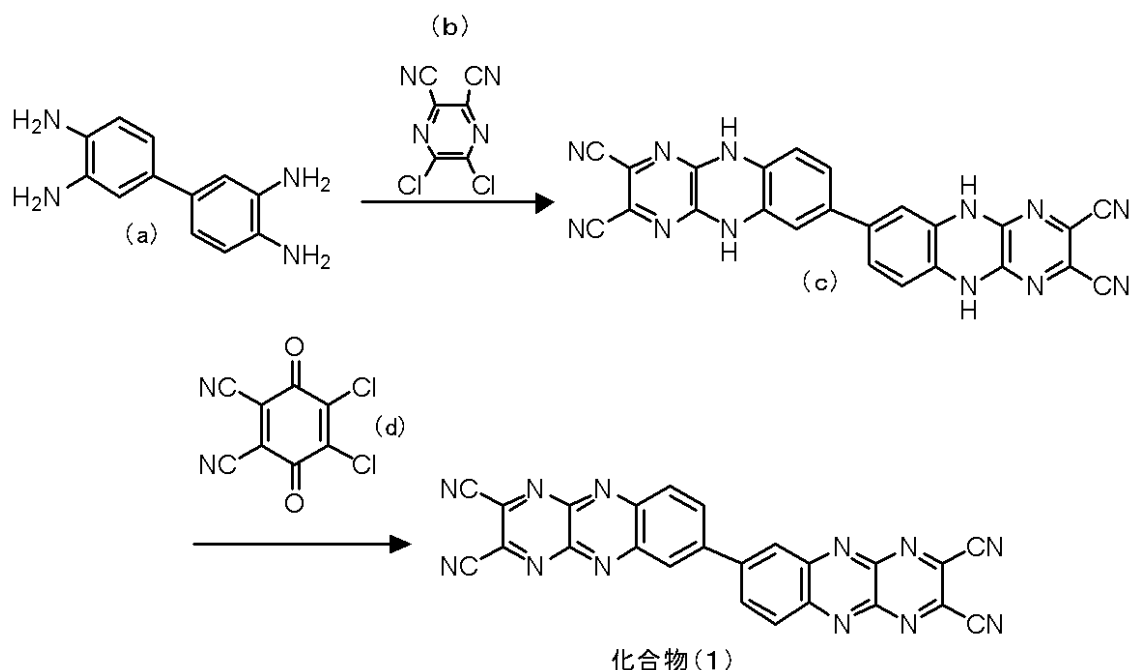
更に、粗生成物(c) 3gとDDQ(d) 3.21gをTHF 150ml中で室温下、7時間反応させた。反応液をろ過し、得られた固体をTHF 100ml、ヘキサン30mlで洗浄した。得られた固体を減圧下、40℃にて4時間乾燥させ、化合物(1) 2.77gを得た。

化合物(1)について、質量分析(FDMS法)を行ったところ、 $m/e = 462$ を確認し目的物であると同定した。生成物について昇華精製を実施した。

この化合物をアセトニトリル中に0.01モル/リットルの濃度で溶解させ、支持電解質として過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAP)、参照電極に銀-塩化銀電極を用い、サイクリック・ボルタンメトリーにより還元電位を測定した。標準物質としてフェロセン(以下Fcとする)の第一酸化電位を基準とした場合、化合物(1)の還元電位は-0.36V(vs Fc⁺/Fc)であった。

【0076】

【化 4 5】



10

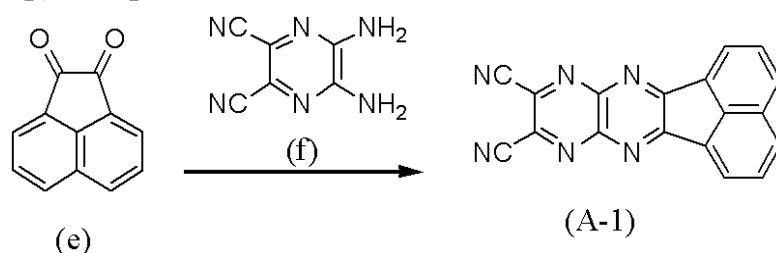
【0077】

(実施例2) 化合物(A-1)の合成

アセナフテキノン(e) 10 gと5,6-ジアミノ-2,3-ジシアノピラジン(f) 8.8 gをピリジン250 ml中で加熱還流下、18時間反応させた。反応液を室温下、ろ過し、固体部分をTHF、さらにアセトニトリルで洗浄した。得られた固体を減圧下、60℃にて8時間乾燥させ、化合物(A-1) 11 gを得た。化合物(A-1)について、質量分析(FDMS法)を行ったところ、 $m/e = 306$ を確認し目的物であると同定した。生成物について昇華精製を実施した。この化合物を実施例1と同様にして還元電位を測定したところ、還元電位は $-0.48 \text{ V (vs } \text{Fc}^+/\text{Fc})$ であった。

【0078】

【化 4 6】



30

【0079】

(実施例3) 化合物(3)の合成

4-トリフルオロメチル-1,2-フェニレンジアミン(g) 5 gと5,6-ジクロロ-2,3-ジシアノピラジン(b) 6.21 gをアセトニトリル200 ml中で加熱還流下、10時間反応させた。反応液を室温下、ろ過し、ろ液を濃縮して粗生成物(h) 8.2 gを得た。粗生成物(h)について、質量分析(GC-MS法)を行ったところ、 $m/e = 302$ を確認し目的物であると同定した。更に、粗生成物(h) 6 gとDDQ(d) 4.48 gをTHF 100 ml中で室温下、8時間反応させた。反応液にヘキサン400 mlを加え、沈殿物をろ過した。得られた固体を減圧下、60℃にて乾燥させ、化合物(3) 3.33 gを得た。

40

化合物(3)について、質量分析(GC-MS法)を行ったところ、 $m/e = 300$ を確認し目的物であると同定した。生成物について昇華精製を実施した。

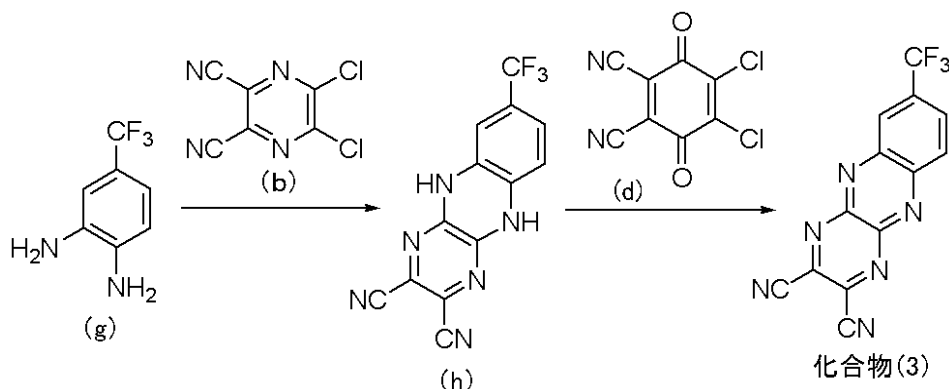
この化合物を実施例1と同様にして還元電位を測定したところ、還元電位は -0.28 V

50

(vs Fc^+/Fc) であった。

【0080】

【化47】



10

【0081】

(実施例4) 化合物(4)の合成

4-ブロモ-1,2-ジアミノベンゼン(I) 15.6 g、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸(J) 25 g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(K) 2.88 g、炭酸ナトリウム 26.5 g を水 125 ml に溶解させた水溶液(L)、DME 150 ml を Ar 雰囲気下、フラスコに仕込み、8時間加熱還流下反応させた。室温まで冷却後、酢酸エチルで抽出し、水で洗浄した。次いで、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。粗生成物をシリカゲルカラムトグラフィー(展開液: 酢酸エチル/塩化メチル混合溶媒)にて精製し、化合物(M) 23 g を得た。

20

次に、化合物(M) 33 g、5,6-ジクロロ-2,3-ジシアノピラジン(b) 22 g をアセトニトリル中窒素下で加熱還流8時間反応させた。反応液をろ過し、 CH_2Cl_2 50 ml 及び NaHCO_3 飽和水溶液で洗浄し、化合物(N) 13.1 g を得た。

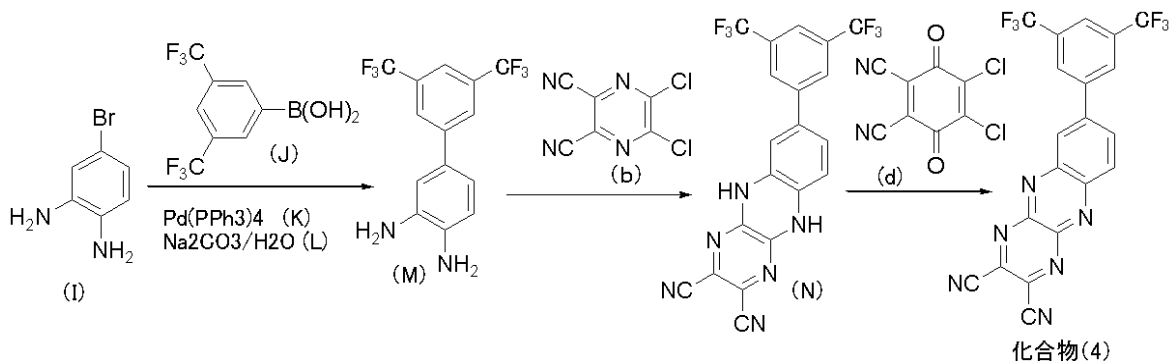
次に、化合物(N) 13 g と DDQ (d) 7.3 g を THF 450 ml 中で室温、窒素下、8時間反応させた。反応液をろ過し、得られた固体を THF、酢酸エチル、 CH_2Cl_2 にて洗浄し、化合物(4) 7.9 g を得た。化合物(4)について、質量分析(直導 MS 法)を行ったところ、 $m/e = 444$ を確認し目的物であると同定した。生成物について昇華精製を実施した。

30

この化合物を実施例1と同様にして還元電位を測定したところ、還元電位は -0.35 V (vs Fc^+/Fc) であった。

【0082】

【化48】



40

【0083】

(実施例5) 化合物(A-2)の合成

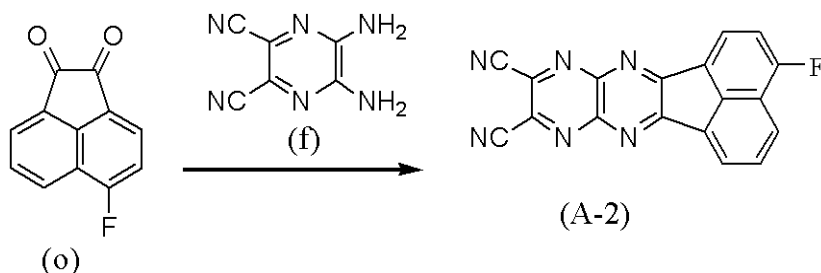
実施例2のアセナフテキノン(e) 10 g を 5-フルオロアセナフテキノン(o) 11 g に変更した以外は同様に合成を行い、生成物について、質量分析(FDMS法)を行ったところ、 $m/e = 324$ を確認し目的物であると同定した。生成物について昇華精製を実施

50

した。この化合物を実施例 1 と同様にして還元電位を測定したところ、還元電位は $-0.43 \text{ V (vs Fc}^+/\text{Fc)}$ であった。

【0084】

【化 49】



10

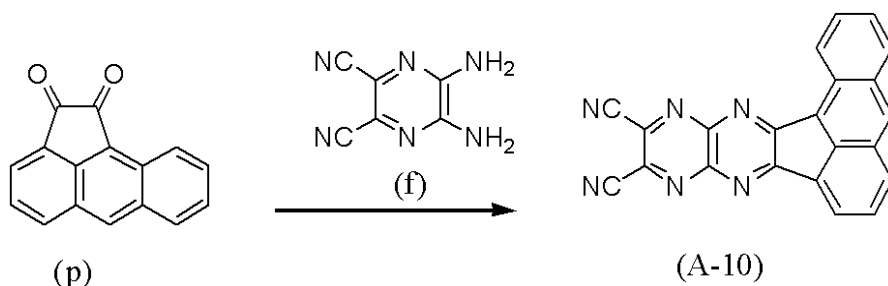
【0085】

(実施例 6) 化合物 (A-10) の合成

実施例 2 のアセナフテキノン (e) 10 g をアセアントレンキノン (p) 12.5 g に変更した以外は同様に合成を行い、生成物について、質量分析 (FDMS 法) を行ったところ、 $m/e = 356$ を確認し目的物であると同定した。生成物について昇華精製を実施した。この化合物を実施例 1 と同様にして還元電位を測定したところ、還元電位は $-0.43 \text{ V (vs Fc}^+/\text{Fc)}$ であった。

【0086】

【化 50】



20

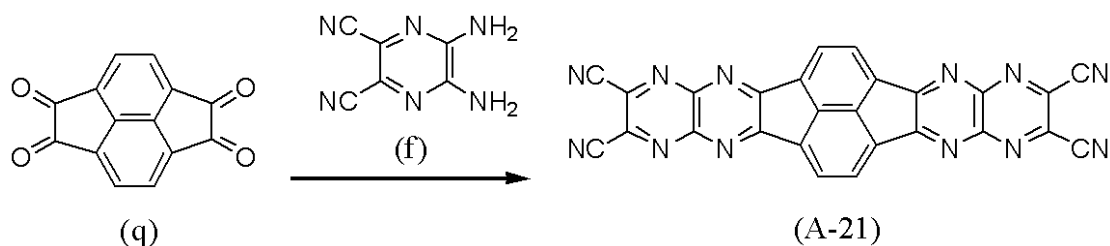
【0087】

(実施例 7) 化合物 (A-21) の合成

シクロペンタ[fg]アセナフチレン-1, 2, 5, 6-テトラオン (q) 5.0 g と 5, 6-ジアミノ-2, 3-ジシアノピラジン (f) 7.0 g をピリジン 250 ml 中で加熱還流下、18 時間反応させた。反応液を室温下、ろ過し、固体部分をアセトニトリルで洗浄した。得られた固体を減圧下、60℃にて 8 時間乾燥させ、化合物 (A-21) 1.1 g を得た。化合物 (A-21) について、質量分析 (FDMS 法) を行ったところ、 $m/e = 484$ を確認し目的物であると同定した。生成物について昇華精製を実施した。この化合物を実施例 1 と同様にして還元電位を測定したところ、還元電位は $-0.26 \text{ V (vs Fc}^+/\text{Fc)}$ であった。

【0088】

【化 51】



30

40

【0089】

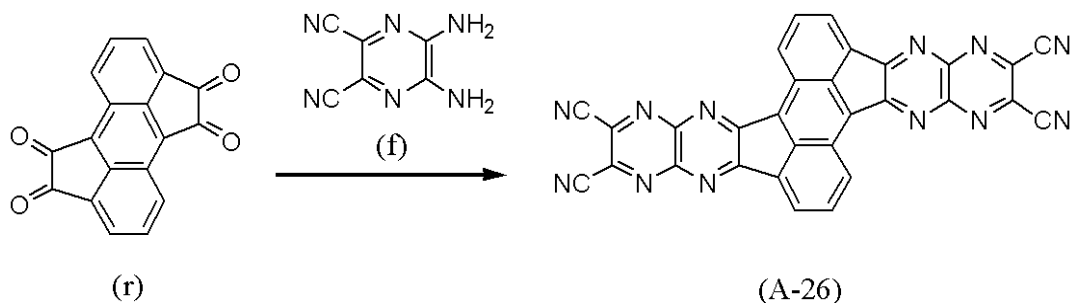
(実施例 8) 化合物 (A-26) の合成

50

実施例 7 のシクロペンタ[fg]アセナフチレン-1, 2, 5, 6-テトラオン 5.0 g を下記テトラオン化合物 (r) 6.0 g に変更した以外は実施例 7 と同様に行い、生成物について、質量分析 (FDMS 法) を行ったところ、 $m/e = 534$ を確認し目的物であると同定した。生成物について昇華精製を実施した。この化合物を実施例 1 と同様にして還元電位を測定したところ、還元電位は $-0.27 \text{ V (vs } \text{Fc}^+/\text{Fc})$ であった。

【0090】

【化 5 2】



10

【0091】

(実施例 9) 本発明化合物を正孔注入層に用いた有機 EL 素子の作製

25 mm × 75 mm × 0.7 mm のガラス基板上に、膜厚 120 nm のインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス基板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 分間行ない、真空蒸着装置にこの基板を設置した。

20

その基板に、まず、正孔注入層として、化合物 (1) を 10 nm の厚さに蒸着した後、その上に正孔輸送層として、N, N'-ビス[4'-{N-(ナフチル-1-イル)-N-フェニル}アミノ]ビフェニル-4-イル-N-フェニルアミンを 20 nm の厚さに蒸着した。

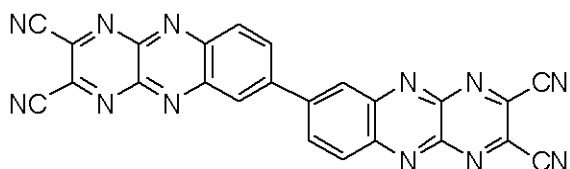
さらに、その上に膜厚 40 nm で下記式で示される化合物 EM1 と下記式で示されるスチリルアミン誘導体 S1 を 40 : 2 の膜厚比で成膜し青色系発光層とした。

この膜上に電子輸送層として膜厚 20 nm でトリス(8-ヒドロキシキノナト)アルミニウムを蒸着により成膜した。この後、LiF を膜厚 1 nm で成膜した。この LiF 膜上に金属 Al を 150 nm 蒸着させ金属陰極を形成し有機 EL 発光素子を形成した。

30

【0092】

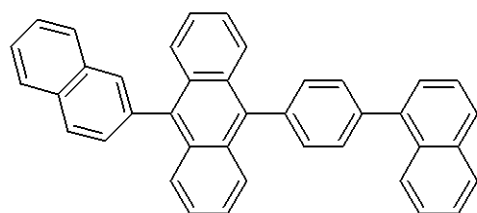
【化 5 3】



化合物 (1)

【0093】

【化 5 4】



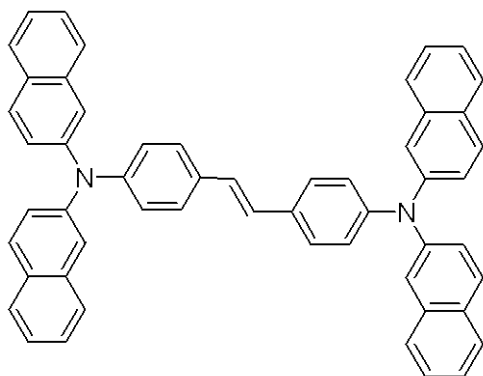
EM1

40

50

【0094】

【化55】



S 1

【0095】

(実施例10) 本発明化合物を正孔注入層に用いた有機EL素子の作製

25mm×75mm×0.7mmのガラス基板上に、膜厚120nmのインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス基板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分間行い、真空蒸着装置にこの基板を設置した。

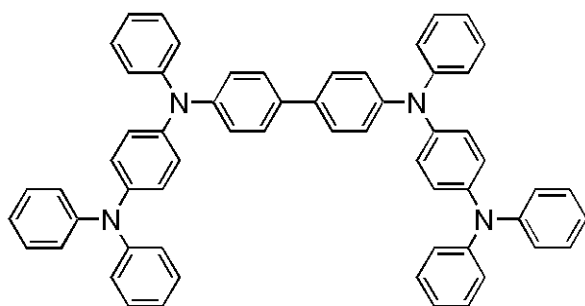
その基板に、膜厚10nmで、先に合成した化合物(1)及びN', N''-ビス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]-N', N''-ジフェニルピフェニル-4, 4'-ジアミン(以下、化合物(B))を2:98の比になるように成膜した。この混合膜は、正孔注入層として機能する。その上に正孔輸送層として、N, N'-ビス[4'-{N-(ナフチル-1-イル)-N-フェニル}アミノピフェニル-4-イル]-N-フェニルアミンを20nmの厚さに蒸着した。

さらに、その上に膜厚40nmで化合物EM1とスチリルアミン誘導体S1を40:2の膜厚比で成膜し青色系発光層とした。

この膜上に電子輸送層として膜厚20nmでトリス(8-ヒドロキシキノナト)アルミニウムを蒸着により成膜した。この後、LiFを膜厚1nmで成膜した。このLiF膜上に金属Alを150nm蒸着させ金属陰極を形成し有機EL発光素子を形成した。

【0096】

【化56】



化合物(B)

【0097】

(実施例11) 本発明化合物を正孔注入層に用いた有機EL素子の作製

25mm×75mm×0.7mmのガラス基板上に、膜厚120nmのインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス基板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分間行い、真空蒸着装置にこの基板を設置した。

その基板に、まず、正孔注入層として、化合物（A-1）を10nmの厚さに蒸着した後、その上に正孔輸送層として、N，N'-ビス[4'-{N-(ナフチル-1-イル)-N-フェニル}アミノピフェニル-4-イル]-N-フェニルアミンを20nmの厚さに蒸着した。

さらに、その上に膜厚40nmで化合物EM1とスチリルアミン誘導体S1を40：2の膜厚比で成膜し青色系発光層とした。

この膜上に電子輸送層として膜厚20nmでトリス（8-ヒドロキシキノナト）アルミニウムを蒸着により成膜した。この後、LiFを膜厚1nmで成膜した。このLiF膜上に金属Alを150nm蒸着させ金属陰極を形成し有機EL発光素子を形成した。

【0098】

10

（実施例12）本発明化合物を正孔注入層に用いた有機EL素子の作製

25mm×75mm×0.7mmのガラス基板上に、膜厚120nmのインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス基板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分間行い、真空蒸着装置にこの基板を設置した。

その基板に、膜厚10nmで、先に合成した化合物（A-2）及び化合物（B）を2：98の比になるように成膜した。この混合膜は、正孔注入層として機能する。その上に正孔輸送層として、N，N'-ビス[4'-{N-(ナフチル-1-イル)-N-フェニル}アミノピフェニル-4-イル]-N-フェニルアミンを20nmの厚さに蒸着した。

さらに、その上に膜厚40nmで化合物EM1とスチリルアミン誘導体S1を40：2の膜厚比で成膜し青色系発光層とした。

20

この膜上に電子輸送層として膜厚20nmでトリス（8-ヒドロキシキノナト）アルミニウムを蒸着により成膜した。この後、LiFを膜厚1nmで成膜した。このLiF膜上に金属Alを150nm蒸着させ金属陰極を形成し有機EL発光素子を形成した。

【0099】

（実施例13）本発明化合物を正孔注入層に用いた有機EL素子の作製

実施例11において正孔注入層に化合物（A-1）の代わりに（A-21）を用いた以外は同様にして有機EL発光素子を形成した。

【0100】

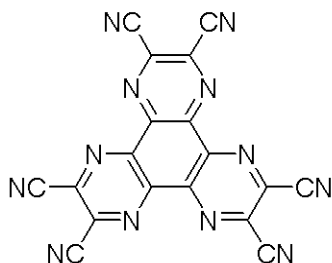
（比較例1）

30

実施例9において、化合物（1）の代わりに、特許第3614405号公報記載の下記化合物（A）を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

【0101】

【化57】



40

化合物（A）

【0102】

（比較例2）

実施例9において、化合物（1）の代わりに、化合物（B）を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

【0103】

（有機EL素子の評価）

50

上記実施例 9～実施例 13 及び比較例 1～2 で得られた有機 EL 素子について、電流密度 10 mA/cm^2 が得られる電圧及び初期輝度 1000 nit 、室温、DC 定電流駆動での発光の半減寿命を測定した。また素子に -5 V の電圧を印加し、リーク電流を測定した。それらの結果を表 1 に示す。

【0104】

【表 1】

表 1

	正孔注入層の化合物	電圧@ 10 mA/cm^2 (V)	半減寿命 (hr)	リーク電流@ -5 V ($\mu \text{ A}$)
実施例 9	化合物 (1)	5.4		-0.0045
実施例 10	化合物 (1) /化合物 (B)	5.5		-0.0028
実施例 11	化合物 (A-1)	5.3	7000	-0.0056
実施例 12	化合物 (A-2) /化合物 (B)	5.5	7200	-0.0028
実施例 13	化合物 (A-21)	5.1	7200	-0.0075
比較例 1	化合物 (A)	5.3	6900	-0.84
比較例 2	化合物 (B)	6.4	6800	-0.0019

10

【0105】

20

上記表 1 の結果から、本発明の化合物を正孔注入層に用いることで、駆動電圧が低く、長寿命、かつ、リーク電流の少ない素子を製造できることがわかる。

以上詳細に説明したように、本発明の化合物を用いた有機 EL 素子は、駆動電圧が低く、長寿命、かつ、リーク電流が少ないため、青色をはじめとした各色有機 EL 用材料として使用可能であり、各種表示素子、ディスプレイ、バックライト、照明光源、標識、看板、インテリア等の分野に適用でき、特にカラーディスプレイの表示素子として適している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 B 33/14 A

(74)代理人 100114007
弁理士 平山 孝二
(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(72)発明者 青山 賢明
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(72)発明者 森下 浩延
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(72)発明者 細川 地潮
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(72)発明者 松波 成行
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(72)発明者 鬼島 靖典
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開2006-135145 (JP, A)
特開2004-323434 (JP, A)
特開2004-161754 (JP, A)
特開2002-319491 (JP, A)
特開平03-232886 (JP, A)
特開平01-246285 (JP, A)
米国特許第03476754 (US, A)
特開2006-294895 (JP, A)
特開2006-232793 (JP, A)
特開2003-040873 (JP, A)
Organic Letters, 2004年, 6(12), p.2007-2010
Liebigs Annalen der Chemie, 1988年, (12), p.1197-1199

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 D 4 8 7 / 0 0
C 0 7 D 5 1 9 / 0 0
C 0 9 K 1 1 / 0 0
H 0 1 L 5 1 / 0 0
CA/REGISTRY (STN)