

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-114864

(P2017-114864A)

(43) 公開日 平成29年6月29日(2017.6.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07D 235/08</b> (2006.01)	C07D 235/08	CSP 3K107
<b>H01L 51/50</b> (2006.01)	H05B 33/22	B
<b>C07D 235/18</b> (2006.01)	H05B 33/14	B
<b>C09K 11/08</b> (2006.01)	C07D 235/18	
	C09K 11/06	690
審査請求 有 請求項の数 15 OL (全 62 頁)		

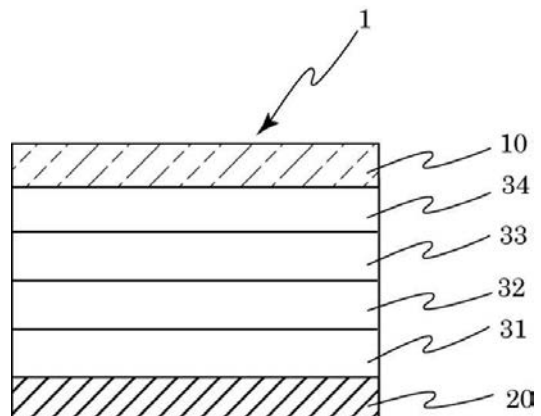
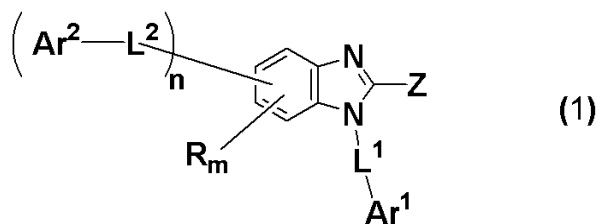
(21) 出願番号	特願2017-6943 (P2017-6943)	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成29年1月18日(2017.1.18)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(62) 分割の表示	特願2015-117007 (P2015-117007) の分割	(74) 代理人	100131635 弁理士 有永 俊
原出願日	平成20年12月24日(2008.12.24)	(72) 発明者	山本 弘志 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(31) 優先権主張番号	特願2007-337994 (P2007-337994)	(72) 発明者	荒金 崇士 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(32) 優先日	平成19年12月27日(2007.12.27)	Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC02 CC04 CC12 DD53 DD59 DD75 DD76 DD78 DD80 DD84 DD86
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2007-337995 (P2007-337995)		
(32) 優先日	平成19年12月27日(2007.12.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 含窒素複素環誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光効率が高く、長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子、及びそれを実現するためのビスカルバゾール誘導体の提供。

【解決手段】 式(1)で表される、ベンゾイミダゾール主構造を有する新規な含窒素複素環誘導体。陰極10と陽極20間に発光層33を含む一層以上の有機薄膜層を有し、有機薄膜層の少なくとも一層がこの含窒素複素環誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。



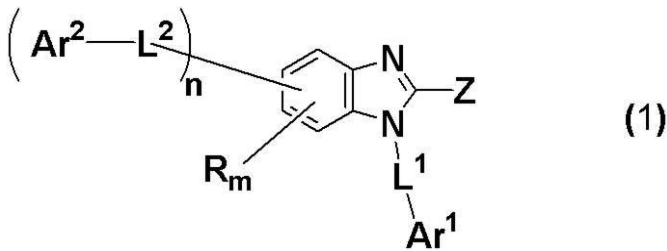
【選択図】 図1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で表される含窒素複素環誘導体。

## 【化 1】



10

(前記一般式(1)において、

Rは水素原子、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環形成炭素数3~50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のハロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~20のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数5~20のヘテロアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、または、ニトロ基である；

mは0~4の整数であり、mが2~4の整数のとき、複数のRは同一でも異なってもよく、隣り合う2個のRが互いに結合して環構造を構成する置換もしくは無置換の飽和もしくは不飽和の連結基を形成していてもよい；

L<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~20のアリーレン基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数5~20のヘテロアリーレン基である、ただし、置換もしくは無置換のアントラセニレン基および置換もしくは無置換のフルオレニレン基を含まない；

Ar<sup>1</sup>は水素原子、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環形成炭素数3~50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のハロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~20のアリール基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数5~20のヘテロアリール基である、ただし、アントラセニル基、カルバゾリル基、アザカルバゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ジベンゾフリル基、および、ジベンゾチエニル基を含まない；

Ar<sup>2</sup>は水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~20のアリール基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数5~20のヘテロアリール基である、ただし、アントラセニル基を含まない；

nは0~4の整数であり、n=0のとき、L<sup>1</sup>は単結合でなく、かつ、Ar<sup>1</sup>は水素原子ではなく、また、nが2~4の整数のとき、複数のAr<sup>2</sup>および複数のL<sup>2</sup>はそれぞれ同じであっても異なってもよい；

Zは-R<sup>a</sup>または-L<sup>3</sup>-Ar<sup>3</sup>であり；

R<sup>a</sup>は、水素原子、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環形成炭素数3~50のシクロアルキル基、アルキル基で置換されていてもよい環形成炭素数6~20の非縮合環アリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~20の縮合多環アリール基、アルキル基、非縮合環アリール基または非縮合環ヘテロアリール基で置換されてもよい環形成原子数5~20の非縮合環ヘテロアリール基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数5~20の縮合多環ヘテロアリール基である；

L<sup>3</sup>は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~20のアリーレン基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数5~20のヘテロアリーレン基である、ただし、置換もしくは無置換のアントラセニレン基および置換もしくは無置換のフルオレニレン基を含まない；

Ar<sup>3</sup>は置換もしくは無置換の環形成炭素数6~20のアリール基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数5~20のヘテロアリール基である、ただし、アントラセニル

50

基、カルバゾリル基、アザカルバゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ジベンゾフリル基、および、ジベンゾチエニル基を含まない；

Zが $-R^a$ であり、かつ、 $Ar^1$ が水素原子、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環形成炭素数3～50のシクロアルキル基、または、置換もしくは無置換の炭素数1～50のハロアルキル基であるとき、 $n$ は0ではない；

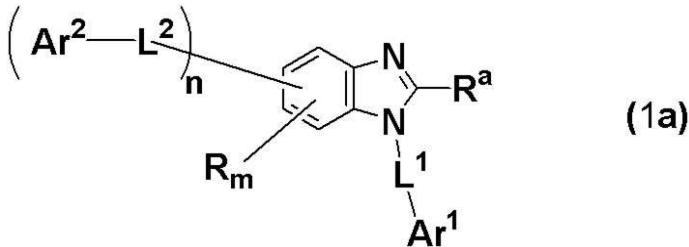
Zが $-L^3-Ar^3$ であるとき、 $L^1$ と $L^2$ は同時に単結合であることはなく、また、 $Ar^1$ と $Ar^2$ が同時に水素原子であることはない。) )

【請求項2】

前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(1a)で表される化合物である請求項1記載の含窒素複素環誘導体。

10

【化2】



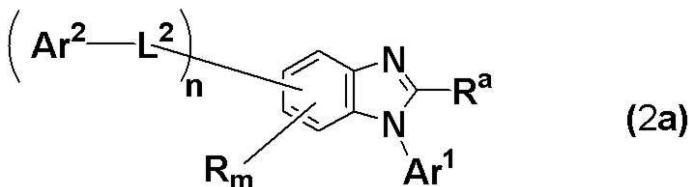
(前記一般式(1a)において、 $R^a$ 、 $R$ 、 $m$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、および $n$ は前記と同様である。)

20

【請求項3】

前記一般式(1a)で表される化合物が、下記一般式(2a)で表される化合物である請求項2記載の含窒素複素環誘導体。

【化3】



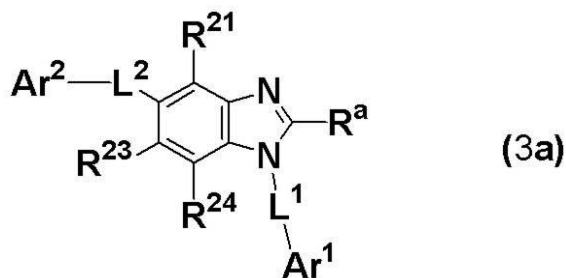
30

(前記一般式(2a)において、 $R^a$ 、 $R$ 、 $m$ 、 $L^2$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、および $n$ は前記と同様である。)

【請求項4】

前記一般式(1a)で表される化合物が、下記一般式(3a)で表される化合物である請求項2記載の含窒素複素環誘導体。

【化4】



40

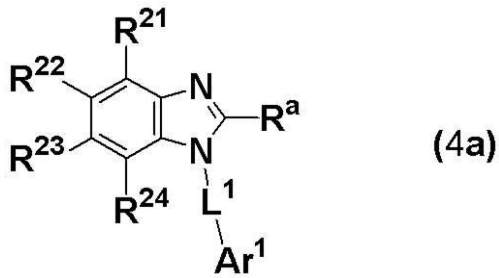
(前記一般式(3a)において、 $R^a$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $Ar^1$ 、および $Ar^2$ は前記と同様であり、 $R^{21}$ 、 $R^{23}$ および $R^{24}$ は一般式(1)の $R$ と同様である。)

【請求項5】

50

前記一般式(1a)で表される化合物が、下記一般式(4a)で表される化合物である請求項2記載の含窒素複素環誘導体。

【化5】



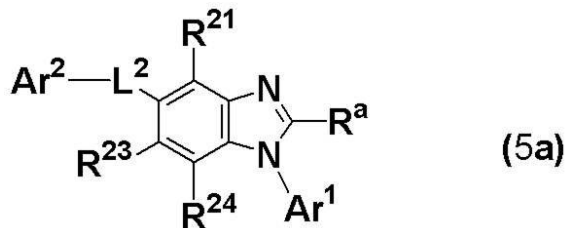
10

(前記一般式(4a)において、 $R^a$ 、 $L^1$ 、および $Ar^1$ は前記と同様であり、 $R^{21} \sim R^{24}$ は一般式(1)のRと同様である。)

【請求項6】

前記一般式(1a)で表される化合物が、下記一般式(5a)で表される化合物である請求項2記載の含窒素複素環誘導体。

【化6】



20

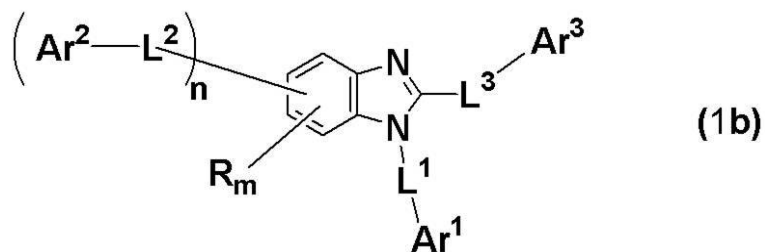
(前記一般式(5a)において、 $R^a$ 、 $L^2$ 、 $Ar^1$ 、および $Ar^2$ は前記と同様であり、 $R^{21}$ 、 $R^{23}$ および $R^{24}$ は一般式(1)のRと同様である。)

【請求項7】

前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(1b)で表される化合物である請求項1記載の含窒素複素環誘導体。

30

【化7】



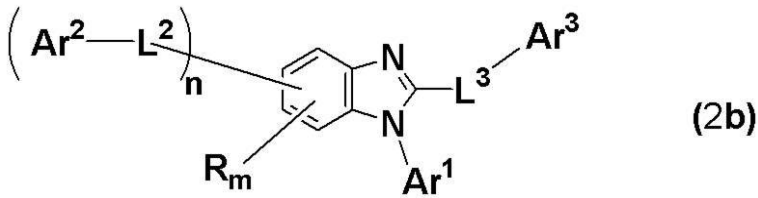
40

(前記一般式(1b)において、 $R$ 、 $m$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、および $n$ は前記と同様である。)

【請求項8】

前記一般式(1b)で表される化合物が、下記一般式(2b)で表される化合物である請求項7記載の含窒素複素環誘導体。

【化 8】



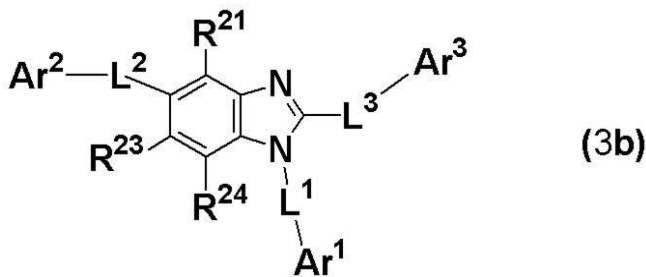
(前記一般式(2b)において、R、m、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、およびnは前記と同様である。)

10

【請求項 9】

前記一般式(1b)で表される化合物が、下記一般式(3b)で表される化合物である請求項7記載の含窒素複素環誘導体。

【化 9】



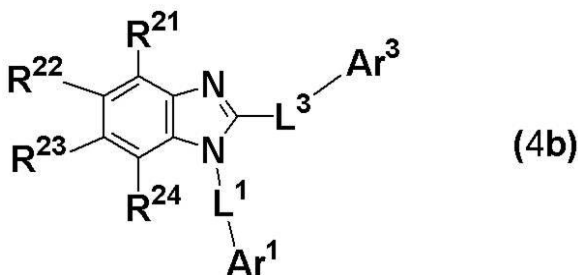
20

(前記一般式(3b)において、L<sup>1</sup>~L<sup>3</sup>およびAr<sup>1</sup>~Ar<sup>3</sup>は前記と同様であり、R<sup>21</sup>、R<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>は一般式(1)のRと同様である。)

【請求項 10】

前記一般式(1b)で表される化合物が、下記一般式(4b)で表される化合物である請求項7記載の含窒素複素環誘導体。

【化 10】



30

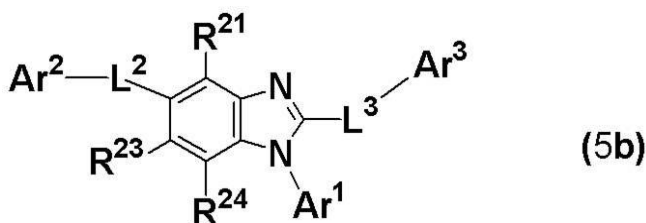
(前記一般式(4b)において、L<sup>1</sup>、L<sup>3</sup>、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>3</sup>は前記と同様であり、R<sup>21</sup>~R<sup>24</sup>は一般式(1)のRと同様である。)

40

【請求項 11】

前記一般式(1b)で表される化合物が、下記一般式(5b)で表される化合物である請求項7記載の含窒素複素環誘導体。

【化 11】



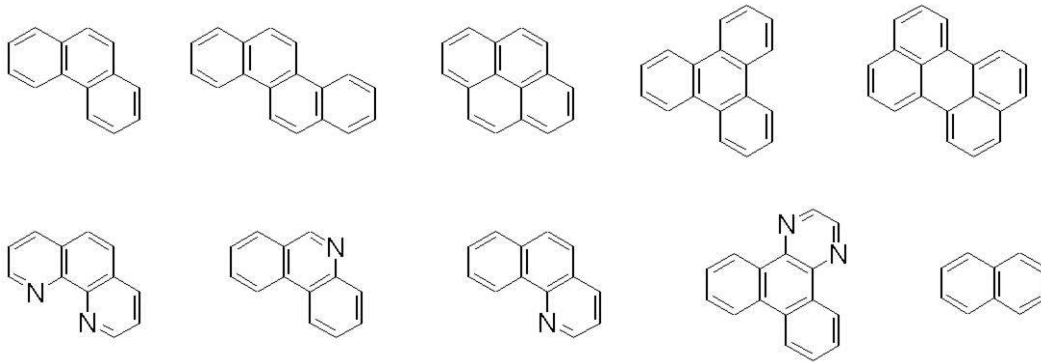
50

(前記一般式(5b)において、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $Ar^1 \sim Ar^3$ は前記と同様であり、 $R^{21}$ 、 $R^{23}$ および $R^{24}$ は一般式(1)のRと同様である。)

【請求項12】

前記 $Ar^1 \sim Ar^3$ の少なくとも一つが、下記縮合環化合物からいずれかの水素原子を一つ除去して形成される1価の基である請求項1～11のいずれか1項に記載の含窒素複素環誘導体。

【化12】



10

【請求項13】

有機エレクトロルミネッセンス素子用材料である請求項1～11のいずれか1項に記載の含窒素複素環誘導体。

20

【請求項14】

有機エレクトロルミネッセンス素子用電子注入材料又は電子輸送材料である請求項1～11のいずれか1項に記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項15】

有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である請求項1～11のいずれか1項に記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項16】

陰極と陽極間に発光層を含む一層以上の有機薄膜層を有し、前記有機薄膜層の少なくとも一層が、請求項1～11のいずれか1項に記載の含窒素複素環誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項17】

前記有機薄膜層が電子注入層又は電子輸送層を有し、該電子注入層又は該電子輸送層が前記含窒素複素環誘導体を含む請求項16に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項18】

前記発光層が前記含窒素複素環誘導体を含む請求項16に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項19】

前記電子注入層又は前記電子輸送層が還元性ドーパントをさらに含む請求項17に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【請求項20】

前記還元性ドーパントが、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、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及び希土類金属の有機錯体からなる群から選択される1種又は2種以上の物質である請求項19に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、新規な含窒素複素環誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）用材料、有機EL素子に関し、特に、有機EL素子の構成成分として有用な含窒素複素環誘導体を有機化合物層の少なくとも一層に用いることにより、低電圧でありながら発光効率が高い有機EL素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機物質を使用した有機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。一般に有機EL素子は、発光層及び該層をはさんだ一对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る。さらに、この電子が

10

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、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、さらに低電圧での、高発光輝度及び高発光効率が要求されている。

これらを解決するものとして、例えば、特許文献1に、ベンゾイミダゾール構造を有する化合物を発光材料として用いた素子が開示され、この素子が電圧9Vにて200cd/m<sup>2</sup>の輝度で発光することが記載されている。また、特許文献2および特許文献3には、ベンゾイミダゾール環及びアントラセン骨格を有する化合物が記載されている。しかしながら、これらの化合物を用いた有機EL素子よりもさらに高い発光輝度及び発光効率のものが求められている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平10-092578号公報（米国特許第5,645,948号明細書）

【特許文献2】特開2002-38141号公報

【特許文献3】国際公開WO2004/080975号公報（米国公開2006/147747号）

30

【発明の概要】

【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含窒素複素環誘導体を提供し、この含窒素複素環誘導体を有機化合物層の少なくとも一層に用いることにより、低電圧でありながら発光輝度及び発光効率が高い有機EL素子を実現することを目的とする。

【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含窒素複素環誘導体を、有機EL素子の有機化合物層の少なくとも一層に用いることにより、有機EL素子の低電圧化と高効率化を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

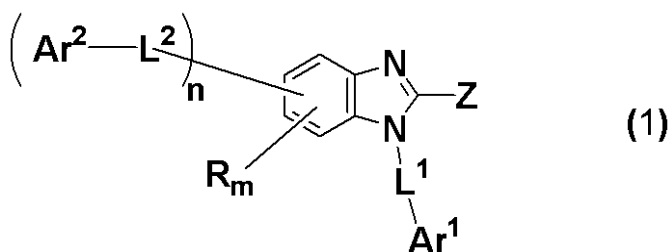
40

【0006】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される含窒素複素環誘導体（ベンゾイミダゾール化合物）を提供するものである。

【0007】

【化 1】



【0008】

(前記一般式(1)において、

10

Rは水素原子、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環形成炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のハロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～20のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～20のヘテロアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、または、ニトロ基である；

mは0～4の整数であり、mが2～4の整数のとき、複数のRは同一でも異なってもよく、隣り合う2個のRが互いに結合して環構造を構成する置換もしくは無置換の飽和もしくは不飽和の連結基を形成していてもよい；

L<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～20のアリーレン基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数5～20のヘテロアリレン基である、ただし、置換もしくは無置換のアントラセニレン基および置換もしくは無置換のフルオレニレン基を含まない；

20

Ar<sup>1</sup>は水素原子、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環形成炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のハロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～20のアリール基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数5～20のヘテロアリール基である、ただし、アントラセニル基、カルバゾリル基、アザカルバゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ジベンゾフリル基、および、ジベンゾチエニル基を含まない；

Ar<sup>2</sup>は水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～20のアリール基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数5～20のヘテロアリール基である、ただし、アントラセニル基を含まない；

30

nは0～4の整数であり、n=0のとき、L<sup>1</sup>は単結合でなく、かつ、Ar<sup>1</sup>は水素原子ではなく、また、nが2～4の整数のとき、複数のAr<sup>2</sup>および複数のL<sup>2</sup>はそれぞれ同じであっても異なってもよい；

Zは-R<sup>a</sup>または-L<sup>3</sup>-Ar<sup>3</sup>であり；

R<sup>a</sup>は、水素原子、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環形成炭素数3～50のシクロアルキル基、アルキル基で置換されていてもよい環形成炭素数6～20の非縮合環アリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～20の縮合多環アリール基、アルキル基、非縮合環アリール基または非縮合環ヘテロアリール基で置換されてもよい環形成原子数5～20の非縮合環ヘテロアリール基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数5～20の縮合多環ヘテロアリール基である；

40

L<sup>3</sup>は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～20のアリーレン基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数5～20のヘテロアリーレン基である、ただし、置換もしくは無置換のアントラセニレン基および置換もしくは無置換のフルオレニレン基を含まない；

Ar<sup>3</sup>は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～20のアリール基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数5～20のヘテロアリール基である、ただし、アントラセニル基、カルバゾリル基、アザカルバゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ジベンゾフリル基、および、ジベンゾチエニル基を含まない；

Zが-R<sup>a</sup>であり、かつ、Ar<sup>1</sup>が水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50の

50

アルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 3 ~ 50 のシクロアルキル基、または、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 の八口アルキル基であるとき、n は 0 ではない；

Z が  $-L^3 - Ar^3$  であるとき、 $L^1$  と  $L^2$  は同時に単結合であることはなく、また、 $Ar^1$  と  $Ar^2$  が同時に水素原子であることはない。) )

【0009】

また、本発明は、陰極と陽極間に発光層を含む一層以上の有機薄膜層を有し、前記有機薄膜層の少なくとも一層が上記式(1)の含窒素複素環誘導体を含む有機EL素子を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明の含窒素複素環誘導体及びそれを用いた有機EL素子は、低電圧でありながら発光効率が高く、電子輸送性が優れ、高発光効率なものである。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の好ましい層構成を示す概略断面図である。

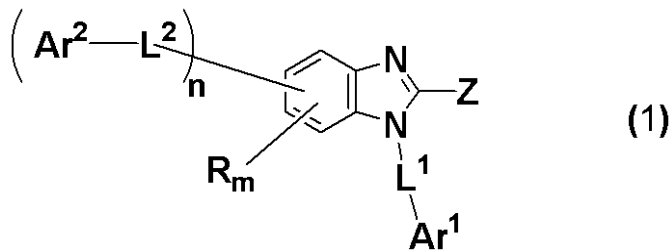
【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の含窒素複素環誘導体は下記一般式(1)で表される。

【0013】

【化2】



【0014】

前記一般式(1)において、Z は  $-R^a$  または  $-L^3 - Ar^3$  である。

【0015】

$R^a$  は、水素原子、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環形成炭素数 3 ~ 50 のシクロアルキル基、アルキル基で置換されていてもよい環形成炭素数 6 ~ 20 の非縮合環アリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 20 の縮合多環アリール基、アルキル基、非縮合環アリール基または非縮合環ヘテロアリール基で置換されてもよい環形成原子数 5 ~ 20 の非縮合環ヘテロアリール基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 の縮合多環ヘテロアリール基である。

【0016】

$R^a$  が表す置換もしくは無置換のアルキル基としては、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-t-ブチル基、1,2,3-トリヒドロキシプロピル基、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、プロモメチル基、1-プロモエチル基、2-プロモエチル基、2-プロモイソブチル基、1,2-ジプロモエチル基、1,3-ジプロモイソプロピル基、2,3-ジプロモ-t-ブチル基、1,2,3-トリプロモプロピル基、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

10

20

30

40

50

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、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。

10

## 【0017】

R<sup>a</sup> が表す置換もしくは無置換のシクロアルキル基としては、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、4 - メチルシクロヘキシル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、1 - ノルボルニル基、2 - ノルボルニル基等が挙げられる。

## 【0018】

R<sup>a</sup> が表すアルキル基で置換されていてもよい非縮合環アリール基としては、フェニル基、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、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 - イル基等が挙げられる。該非縮合環アリール基が有していてもよいアルキル基としては、前記の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基が挙げられる。

20

## 【0019】

R<sup>a</sup> が表す置換もしくは無置換の縮合多環アリール基としては、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фтаセニル基、2 - ナфтаセニル基、9 - ナфтаセニル基、1 - プレニル基、2 - プレニル基、4 - プレニル基、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、フルオランテニル基、フルオレニル基等が挙げられる。

30

## 【0020】

R<sup>a</sup> が表す、アルキル基、非縮合環アリール基または非縮合環ヘテロアリール基で置換されてもよい非縮合環ヘテロアリール基としては、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、2 - フリル基、3 - フリル基、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 - t - 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, 2' - ビピリジニル基、2, 2' : 6', 2'' - ビピリジニル基等が上げられる。該非縮合環ヘテロアリール基が有していてもよいアルキル基としては前記炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、非縮合環アリール基としては前記環形成炭素数 6 ~ 20 の非縮合環アリール基、非縮合環ヘテロアリール基としては上記した環形成原子数 5 ~ 20 の非縮合環ヘテロアリール基が挙げられる。

40

## 【0021】

R<sup>a</sup> が表す置換もしくは無置換の縮合多環ヘテロアリール基としては、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 -

50

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 - 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、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 - フェナントリジニル基、2 - フェナントリジニル基、3 - フェナントリジニ  
 ル基、4 - フェナントリジニル基、6 - フェナントリジニル基、7 - フェナントリジニル  
 基、8 - フェナントリジニル基、9 - フェナントリジニル基、10 - フェナントリジニル  
 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 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 7 - フェナント  
 ロリン - 3 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 7 - フェナントロリ  
 ン - 5 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 7 - フェナントロリン -  
 8 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 10  
 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 3 - イ  
 ル基、1, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基  
 、1, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、1  
 , 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、1,  
 9 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 9 -  
 フェナントロリン - 4 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 9 - フェ  
 ナントロリン - 6 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、1, 9 - フェナ  
 ントロリン - 8 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 10 - フェナ  
 ントロリン - 2 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 10 - フェナ  
 ントロリン - 4 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナ  
 ントロリン - 1 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、2, 9 - フェナ  
 ントロリン - 4 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナ  
 ントロリン - 6 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、2, 9 - フェナ  
 ントロリン - 8 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、2, 8 - フェナ  
 ントロリン - 1 - イ  
 ル基、2, 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基  
 、2, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、2  
 , 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、2, 8  
 - フェナントロリン - 10 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 1 - イル基、2, 7 -  
 フェナントロリン - 3 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、2, 7 - フェ  
 ナントロリン - 5 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、2, 7 - フェ  
 ナ  
 ントロリン - 8 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、2, 7 - フェ  
 ナ  
 ントロリン - 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 - 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 - t - プチル - 1 - インドリル基、4 - t - プチル - 1 - イ  
 ン  
 ドリル基、2 - t - プチル - 3 - インドリル基、4 - t - プチル - 3 - インドリル基等  
 が挙げられる。

10

20

30

40

## 【0022】

R は水素原子、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

50

換の環形成炭素数 3 ~ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のハロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、または、ニトロ基である。

【0023】

R が表す置換もしくは無置換のアルキル基および置換もしくは無置換の環形成炭素数 3 ~ 50 のシクロアルキル基は、R<sup>a</sup> に関して例示した（置換）アルキル基および（置換）シクロアルキル基からそれぞれ選択される。

【0024】

R が表す置換もしくは無置換のハロアルキル基としては、前記炭素数 1 ~ 50 のアルキル基の水素原子をフッ素原子、塩素原子、臭素原子、および、ヨウ素原子から選ばれるハロゲン原子で置換した基が挙げられ、トリフルオロメチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、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、プロモメチル基、1 - プロモエチル基、2 - プロモエチル基、2 - プロモイソブチル基、1, 2 - ジプロモエチル基、1, 3 - ジプロモイソプロピル基、2, 3 - ジプロモ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリプロモプロピル基、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が例示される。

10

20

【0025】

R が表す置換もしくは無置換のアリール基としては、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фтаセニル基、2 - ナфтаセニル基、9 - ナфта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、フルオレニル基等が挙げられる。

30

【0026】

R が表す置換もしくは無置換のヘテロアリール基としては、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、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 - フェナントリジ

40

50

ニル基、2 - フェナントリジニル基、3 - フェナントリジニル基、4 - フェナントリジニル基、6 - フェナントリジニル基、7 - フェナントリジニル基、8 - フェナントリジニル基、9 - フェナントリジニル基、10 - フェナントリジニル基、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 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 8 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 8 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 1 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 4 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 6 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 8 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 1 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 1 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 8 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 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 - t - 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 - t - ブチル - 1 - インドリル基、4 - t - ブチル - 1 - インドリル基、2 - t - ブチル - 3 - インドリル基、4 - t - ブチル - 3 - インドリル基等が挙げられる。

10

20

30

40

## 【0027】

Rが表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

## 【0028】

mは0 ~ 4の整数である。mが2 ~ 4の整数である場合、複数のRは同一でも異なってもよい。また、隣り合う2個のRは互いに結合して環構造を構成する置換もしくは無置換の飽和もしくは不飽和の連結基を形成していてもよい。

50

## 【0029】

L<sup>1</sup> および L<sup>2</sup> は、それぞれ独立して、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリーレン基である。ただし、置換もしくは無置換のアントラセニレン基および置換もしくは無置換のフルオレニレン基を含まない。

## 【0030】

L<sup>3</sup> は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリーレン基である。ただし、置換もしくは無置換のアントラセニレン基および置換もしくは無置換のフルオレニレン基を含まない。

## 【0031】

L<sup>1</sup> ~ L<sup>3</sup> が表す置換もしくは無置換のアリーレン基は、R に関して例示した置換もしくは無置換のアリール基から 1 個の水素原子を除去することにより得られる 2 価の基から選ばれ、同様に、置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基は、R に関して例示した置換もしくは無置換のヘテロアリール基から 1 個の水素原子を除去することにより得られる 2 価の基からそれぞれ選ばれる。特に好ましい L<sup>1</sup> ~ L<sup>3</sup> は、p-フェニレン基、m-フェニレン基、ピリジン-2, 6-ジイル基、ピフェニル-4, 4'-ジイル基である。

10

## 【0032】

Ar<sup>1</sup> は水素原子、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環形成炭素数 3 ~ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のハロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基である。ただし、アントラセニル基、カルバゾリル基、アザカルバゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ジベンゾフリル基、および、ジベンゾチエニル基は含まない。

20

## 【0033】

Ar<sup>1</sup> が表す置換もしくは無置換のアルキル基および置換もしくは無置換のシクロアルキル基は、R<sup>a</sup> に関して例示した (置換) アルキル基および (置換) シクロアルキル基から選ばれる。Ar<sup>1</sup> が表す置換もしくは無置換のハロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、および、置換もしくは無置換のヘテロアリール基は、R に関して例示した (置換) ハロアルキル基、(置換) アリール基 (アントラセニル基は除く) および (置換) ヘテロアリール基 (カルバゾリル基、アザカルバゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ジベンゾフリル基、および、ジベンゾチエニル基は除く) から選ばれる。

30

## 【0034】

Ar<sup>2</sup> は水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基である。ただし、アントラセニル基を含まない。

## 【0035】

Ar<sup>2</sup> が表す置換もしくは無置換のアリール基および置換もしくは無置換のヘテロアリール基は、R に関して例示した (置換) アリール基 (アントラセニル基は除く) および (置換) ヘテロアリール基から選ばれる。

## 【0036】

Ar<sup>3</sup> は置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基である。ただし、アントラセニル基、カルバゾリル基、アザカルバゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ジベンゾフリル基、および、ジベンゾチエニル基は含まない。

40

## 【0037】

Ar<sup>3</sup> が表す置換もしくは無置換のアリール基、および、置換もしくは無置換のヘテロアリール基は、R に関して例示した (置換) アリール基 (アントラセニル基は除く) および (置換) ヘテロアリール基 (カルバゾリル基、アザカルバゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ジベンゾフリル基、および、ジベンゾチエニル基は除く) から選ばれる。

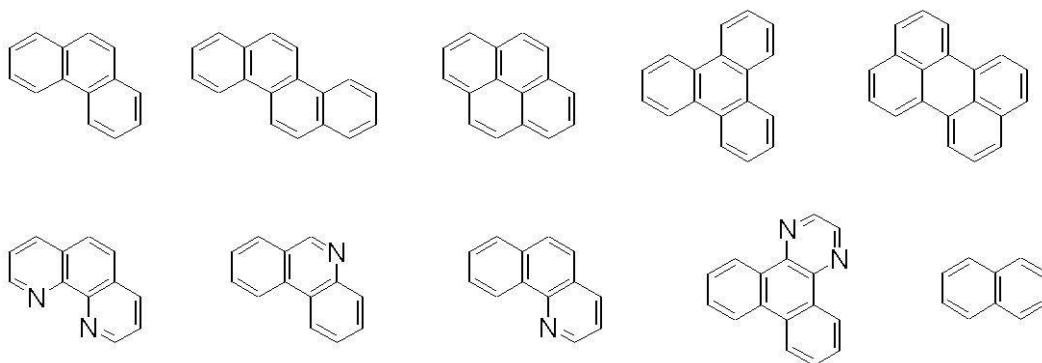
## 【0038】

50

$Ar^1 \sim Ar^3$  の少なくとも一つは、下記縮合環化合物からいずれかの水素原子を一つ除去して形成される 1 価の基であることが好ましい。

【0039】

【化3】



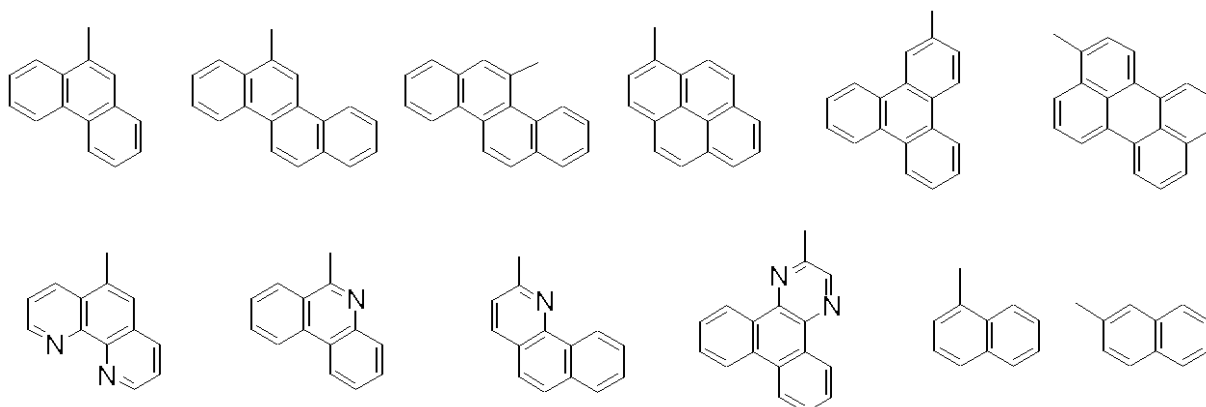
10

【0040】

上記一価の縮合環基において、結合手の位置は特に限定されないが、下記の縮合環基が好ましい。

【0041】

【化4】



20

【0042】

$n$  は 0 ~ 4 の整数である。 $n$  が 2 ~ 4 の整数のとき、複数の  $Ar^2$  および複数の  $L^2$  はそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。また、 $n = 0$  のとき、 $L^1$  は単結合でなく、かつ、 $Ar^1$  は水素原子ではない。

【0043】

$Z$  が  $-R^a$  であり、かつ、 $Ar^1$  が水素原子、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環形成炭素数 3 ~ 50 のシクロアルキル基、または、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のハロアルキル基であるとき、 $n$  は 0 ではない。すなわち、 $n$  は 1 ~ 4 の整数である。

【0044】

$Z$  が  $-L^3 - Ar^3$  であるとき、 $L^1$  と  $L^2$  が同時に単結合であることはなく、また、 $Ar^1$  と  $Ar^2$  が同時に水素原子であることはない。

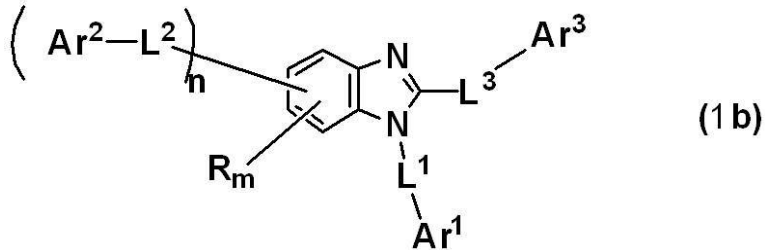
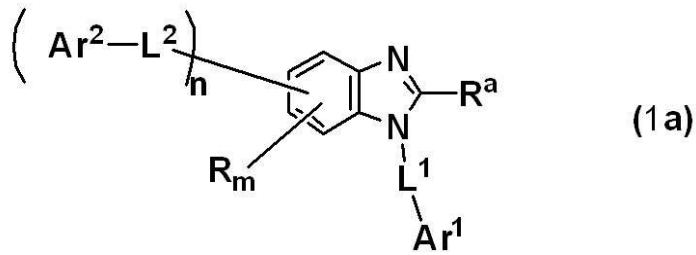
40

【0045】

一般式 (1) で表される含窒素複素環誘導体は、好ましくは、下記一般式 (1a) または (1b) で表される。

【0046】

【化5】



10

【0047】

(式中、 $R^a$ 、 $R_m$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、および $n$ は前記と同様である。)

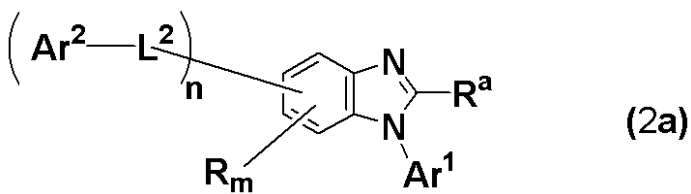
【0048】

一般式(1a)で表される含窒素複素環誘導体は、好ましくは、下記一般式(2a)~

20

【0049】

【化6】



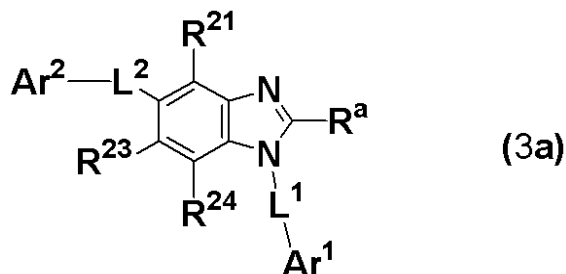
【0050】

(前記一般式(2a)において、 $R^a$ 、 $R_m$ 、 $L^2$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、および $n$ は前記と同様である。)

30

【0051】

【化7】



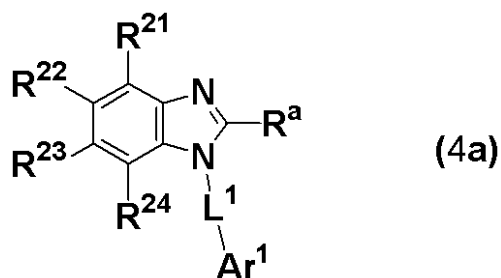
40

【0052】

(前記一般式(3a)において、 $R^a$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $Ar^1$ 、および $Ar^2$ は前記と同様であり、 $R^{21}$ 、 $R^{23}$ および $R^{24}$ は一般式(1)の $R$ と同様である。)

【0053】

【化 8】



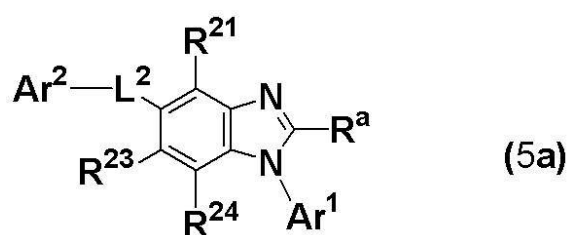
【0054】

10

(前記一般式(4a)において、 $R^a$ 、 $L^1$ 、および  $Ar^1$  は前記と同様であり、 $R^{21} \sim R^{24}$  は一般式(1)のRと同様である。)

【0055】

【化 9】



20

【0056】

(前記一般式(5a)において、 $R^a$ 、 $L^2$ 、 $Ar^1$ 、および  $Ar^2$  は前記と同様であり、 $R^{21}$ 、 $R^{23}$  および  $R^{24}$  は一般式(1)のRと同様である。)

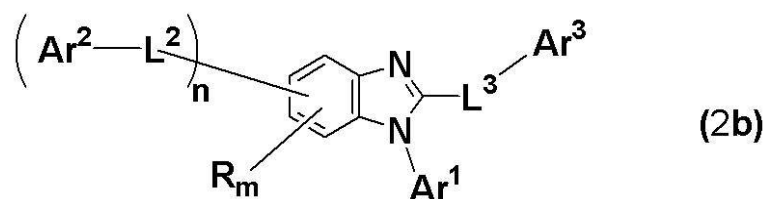
【0057】

一般式(1b)で表される含窒素複素環誘導体は、好ましくは、下記一般式(2b)~(5b)のいずれかで表される。

【0058】

【化 10】

30



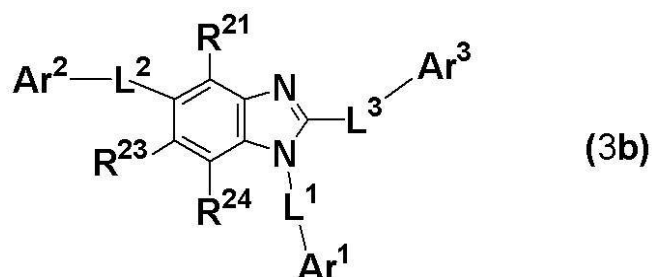
【0059】

(前記一般式(2b)において、 $R$ 、 $m$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、および  $n$  は前記と同様である。)

【0060】

【化 11】

40



【0061】

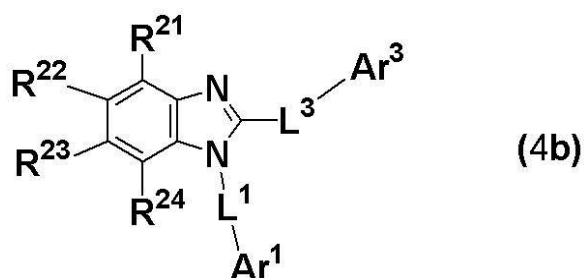
(前記一般式(3b)において、 $L^1 \sim L^3$  および  $Ar^1 \sim Ar^3$  は前記と同様であり、

50

$R^{21}$ 、 $R^{23}$  および  $R^{24}$  は一般式 (1) の R と同様である。)

【0062】

【化12】



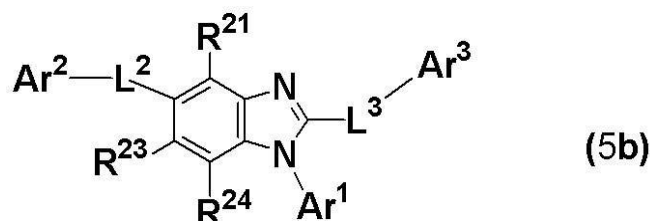
10

【0063】

(前記一般式 (4b) において、 $L^1$ 、 $L^3$ 、 $Ar^1$  および  $Ar^3$  は前記と同様であり、 $R^{21} \sim R^{24}$  は一般式 (1) の R と同様である。)

【0064】

【化13】



20

【0065】

(前記一般式 (5b) において、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $Ar^1 \sim Ar^3$  は前記と同様であり、 $R^{21}$ 、 $R^{23}$  および  $R^{24}$  は一般式 (1) の R と同様である。)

【0066】

上記の「置換もしくは無置換の・・・基」などにおいて、任意の置換基としては、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、環形成炭素数 3 ~ 20 のヘテロアリール基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルコキシ基、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールオキシ基、炭素数 7 ~ 31 のアラルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基などが挙げられる。

30

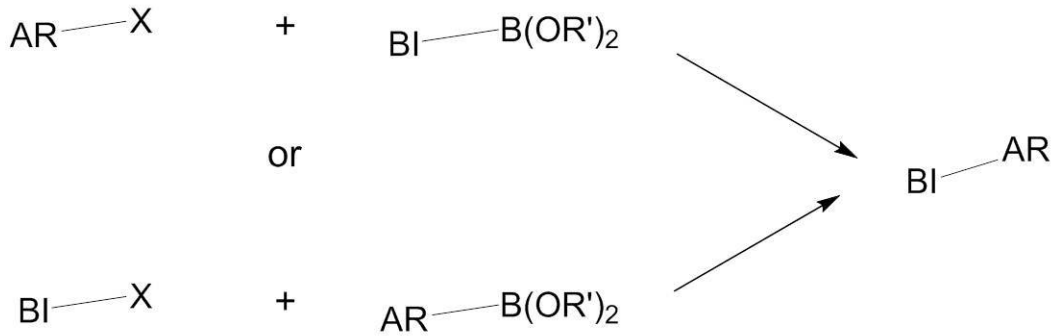
【0067】

一般式 (1) で表される化合物 (下記 BI - AR) は、対応するベンズイミダゾールのハロゲン置換体 (下記 BI - X、ハロゲン置換されたアリール置換体を含む) と対応する縮合環誘導体のボロン酸もしくはボロン酸エステル誘導体 (下記 AR - B (OR')<sub>2</sub>) とのカップリング反応、または、ベンズイミダゾールのボロン酸もしくはボロン酸エステル誘導体 (下記 BI - B (OR')<sub>2</sub>) と対応する縮合環誘導体のハロゲン置換体 (下記 AR - X、ハロゲン置換されたアリール置換体を含む) とを、一般的な鈴木カップリング反応、Tetrahedron Lett., 38, 3447 (1997)、Tetrahedron Lett., 38, 3841 (1997)、Tetrahedron Lett., 38, 1197 (1997) に記載されている方法等によって反応させることにより合成することができ、その反応条件等は当業者であれば容易に選択、決定することができる。

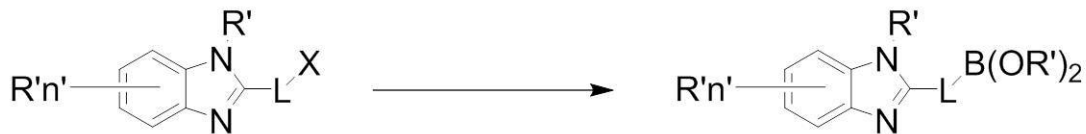
40

【0068】

## 【化 1 4】



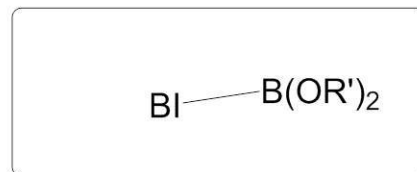
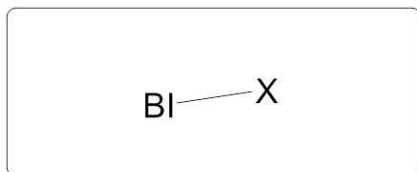
10



20



30



## 【0069】

上記式中、Xはハロゲン原子であり、R'、n'およびLは、一般式(1)のZ、R、m、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、および、nの定義を満たすように選択される置換基および整数である。

40

## 【0070】

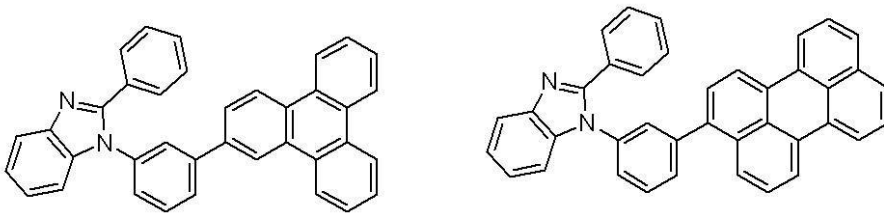
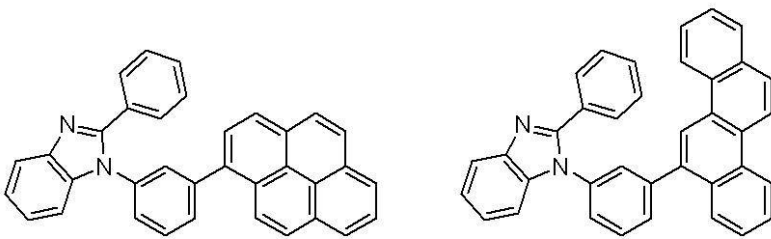
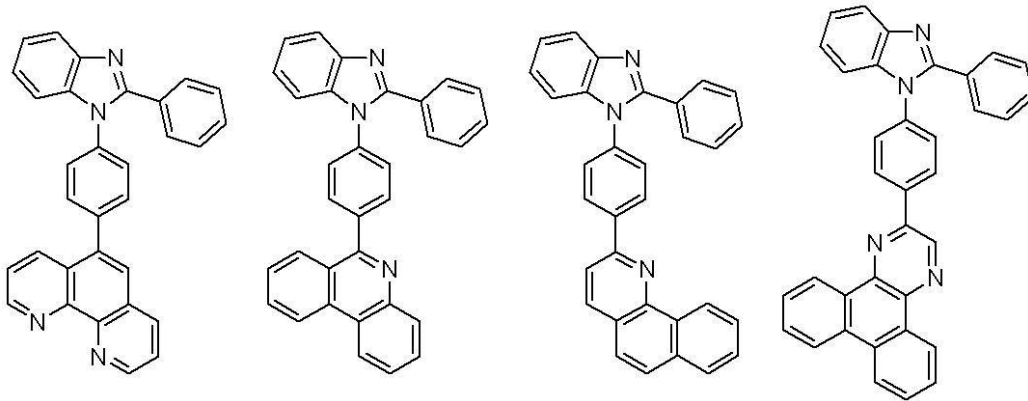
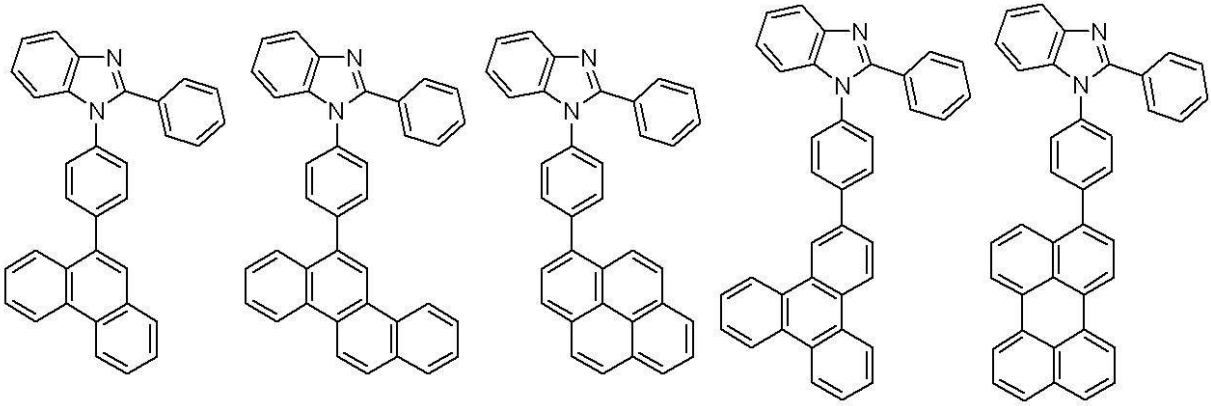
一般式(1)の含窒素複素環誘導体は、有機EL素子用材料として、特に、発光材料、電子注入材料又は電子輸送材料として好ましく用いられる。

## 【0071】

本発明の一般式(1a)で表される含窒素複素環誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

## 【0072】

【化 1 5】



【 0 0 7 3 】

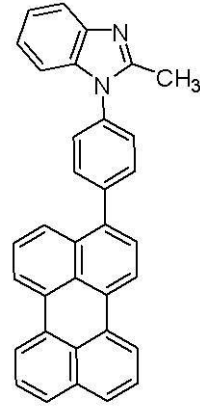
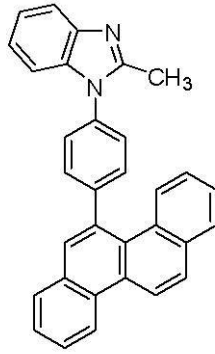
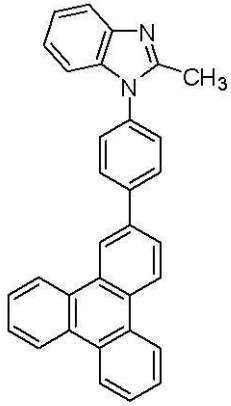
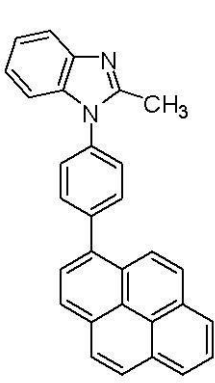
10

20

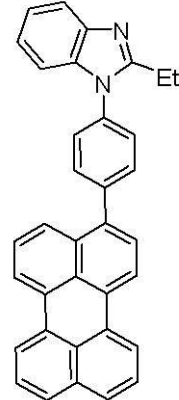
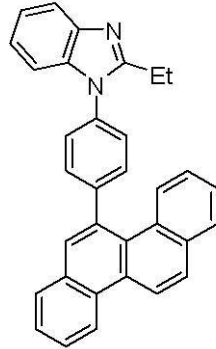
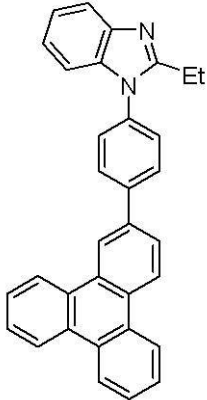
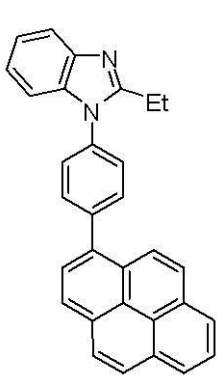
30

40

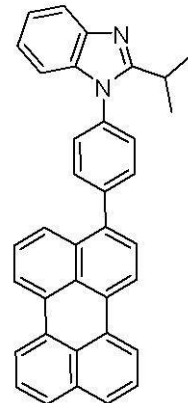
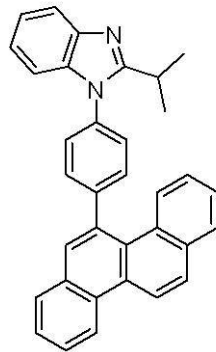
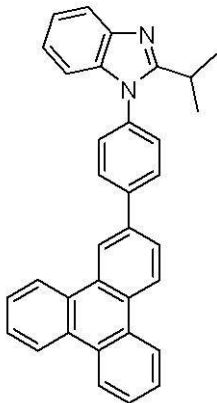
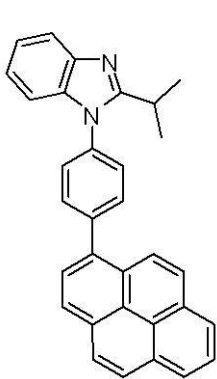
【化 1 6】



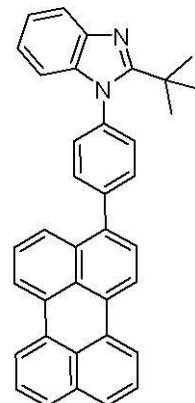
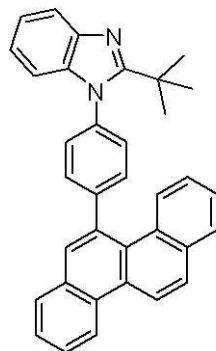
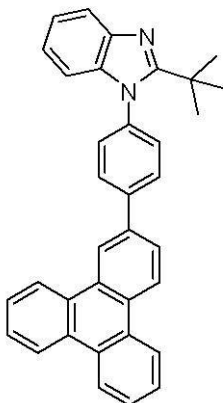
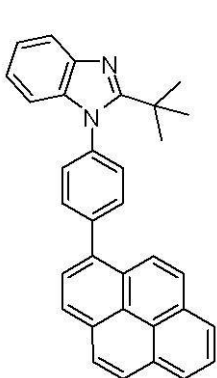
10



20

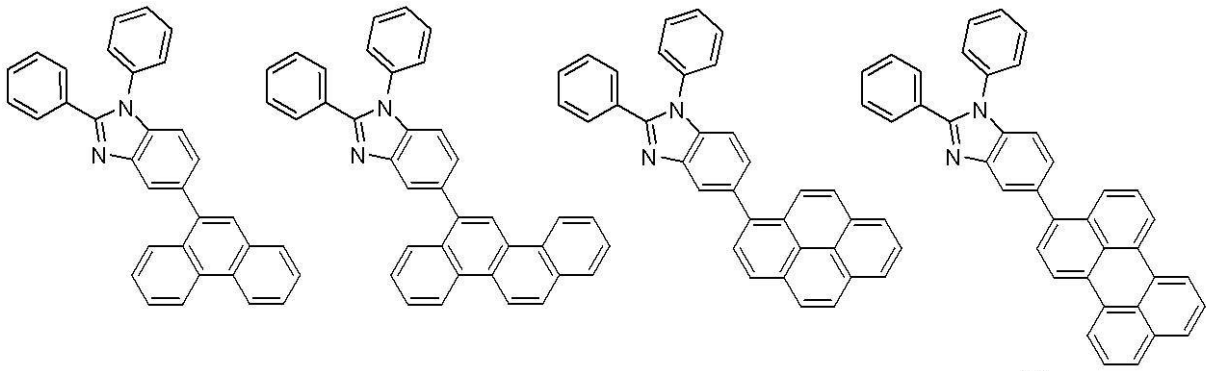


30

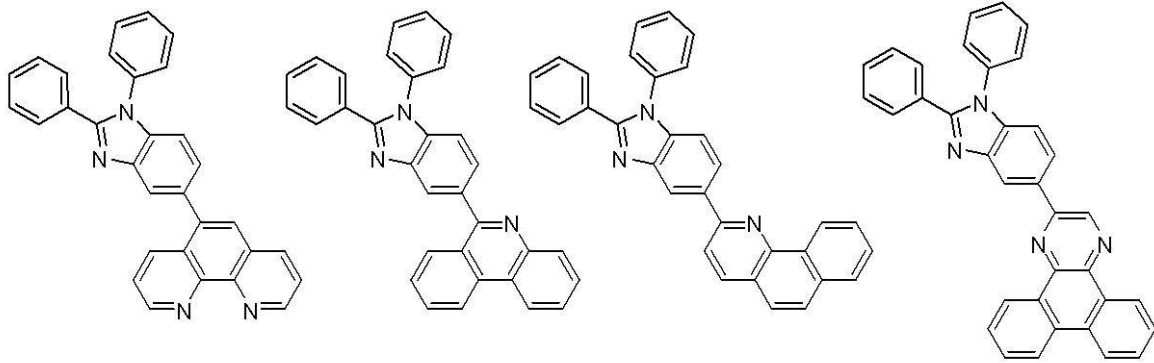


40

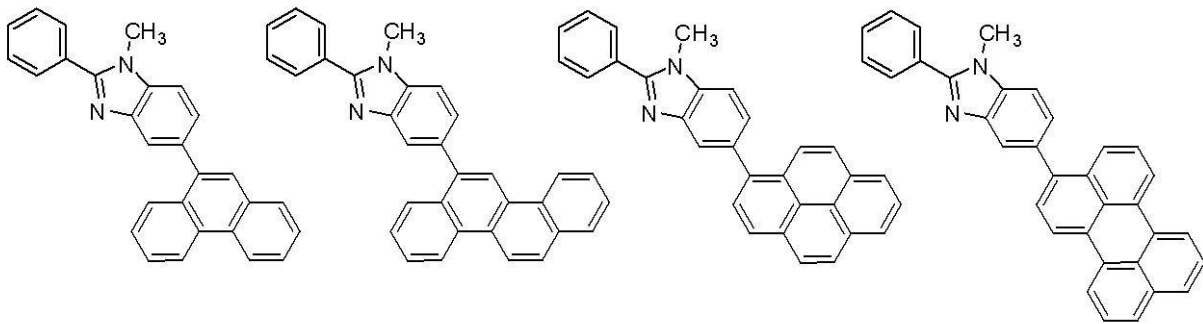
【化 17】



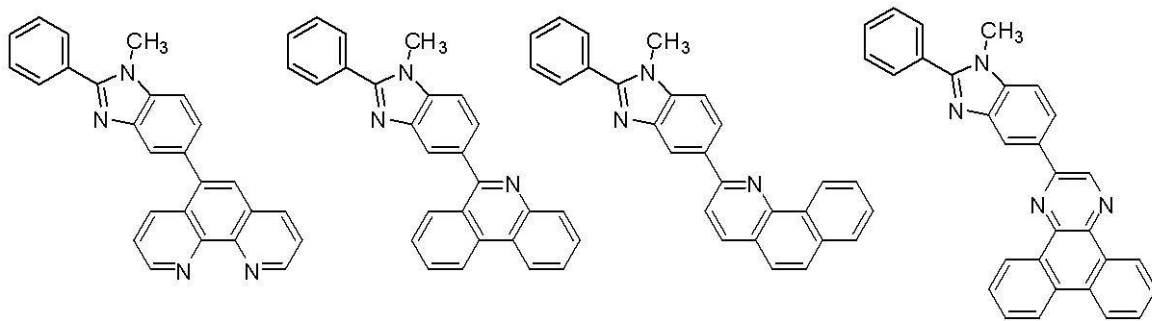
10



20



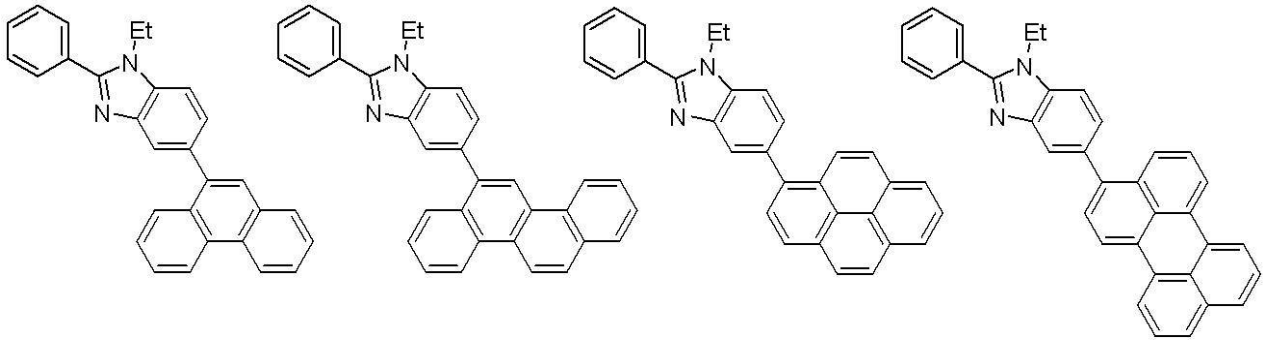
30



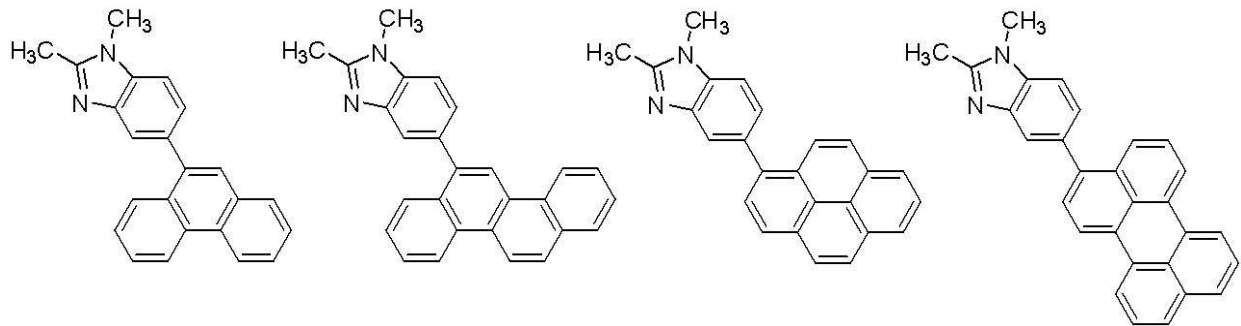
40

【 0 0 7 5 】

## 【化 1 8】



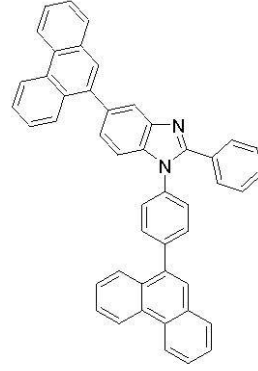
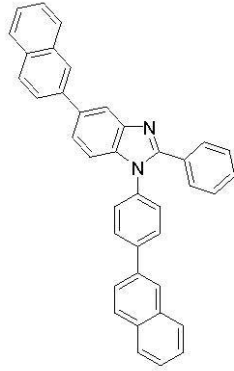
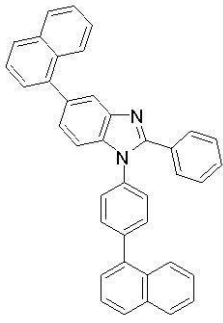
10



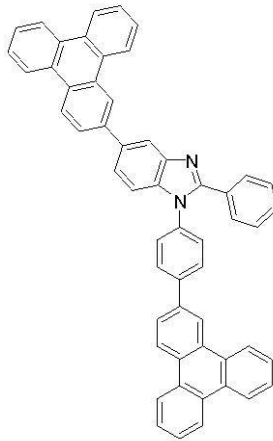
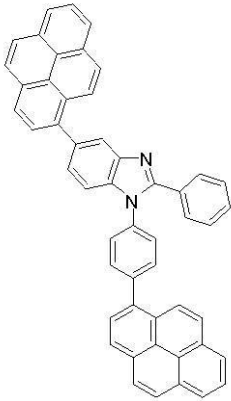
20

## 【 0 0 7 6 】

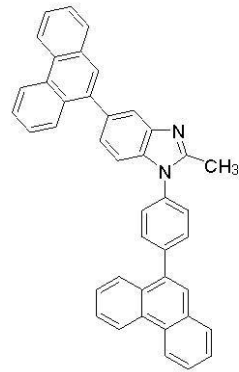
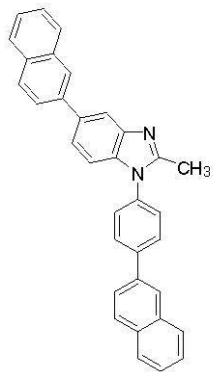
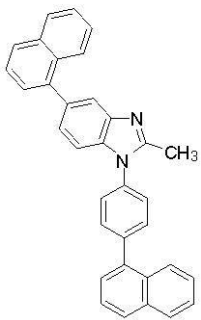
【化 1 9】



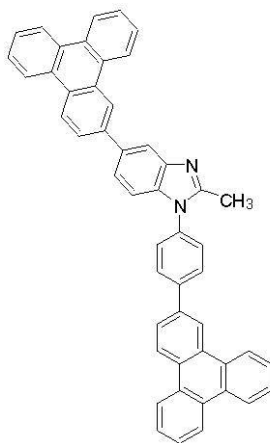
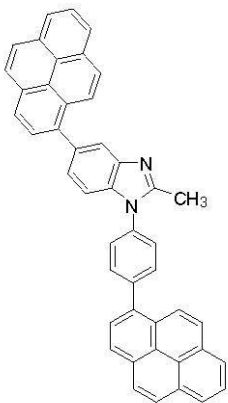
10



20



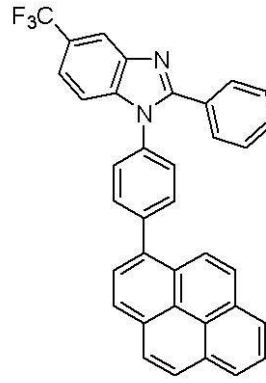
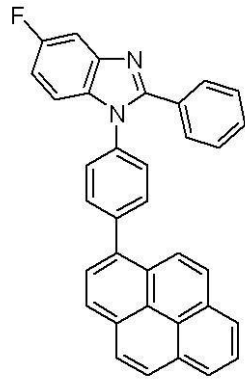
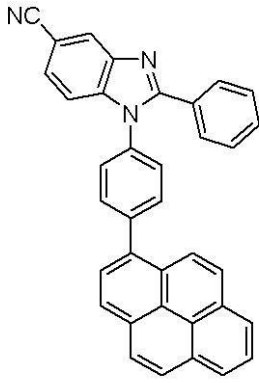
30



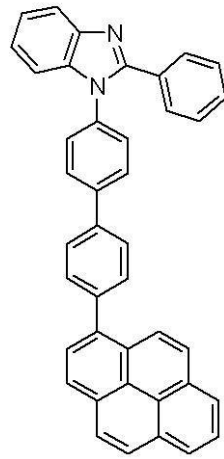
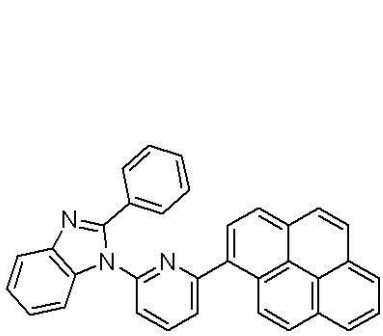
40

【 0 0 7 7 】

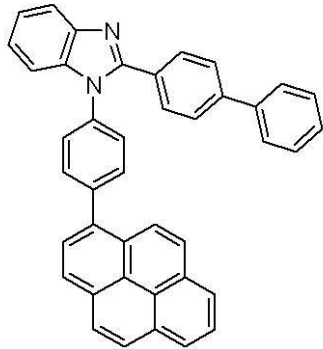
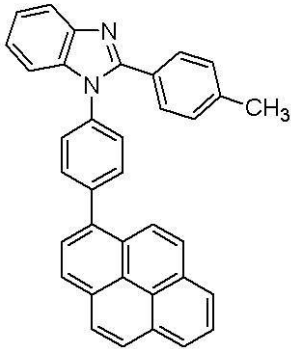
【化 2 0】



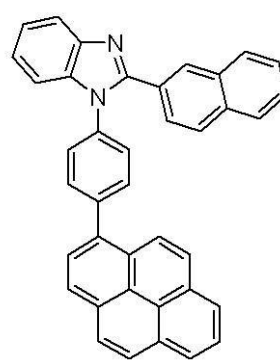
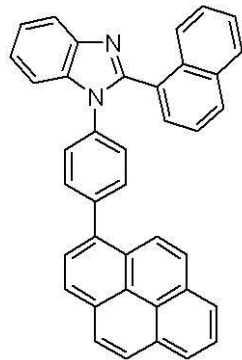
10



20



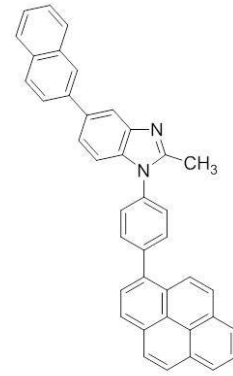
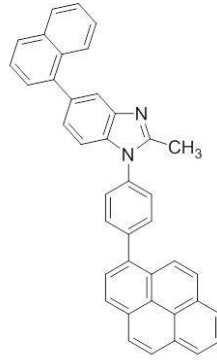
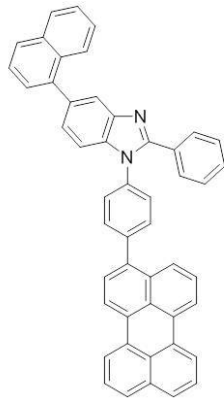
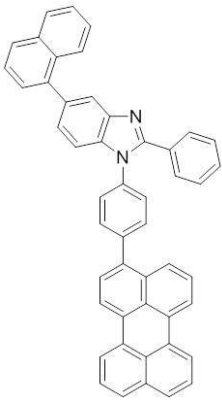
30



40

【 0 0 7 8】

## 【化 2 1】

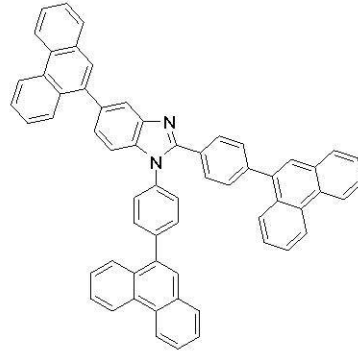
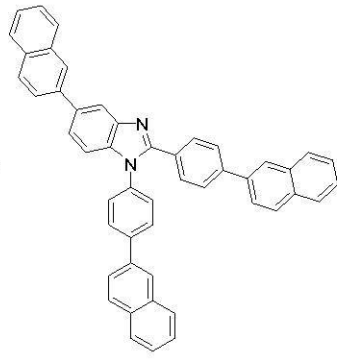
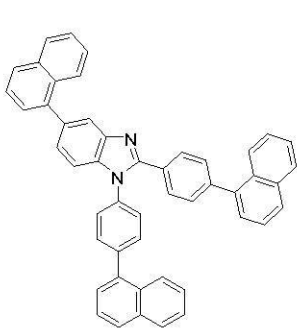


## 【 0 0 7 9 】

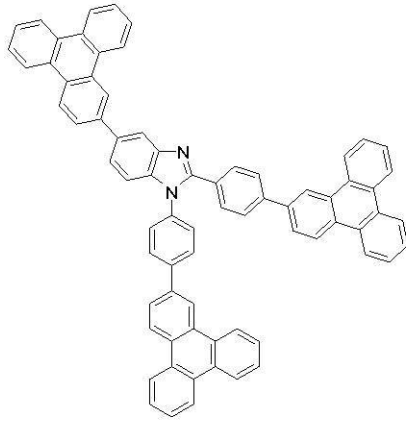
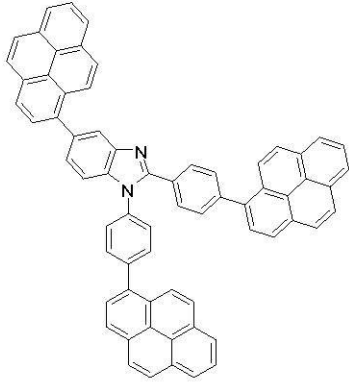
本発明の一般式(1b)で表される含窒素複素環誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

## 【 0 0 8 0 】

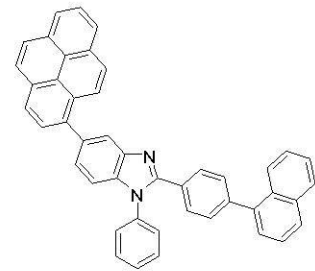
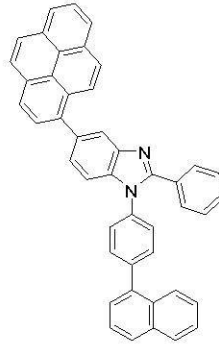
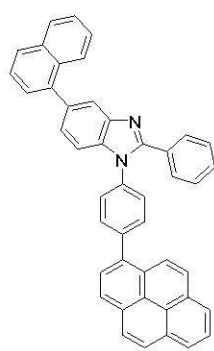
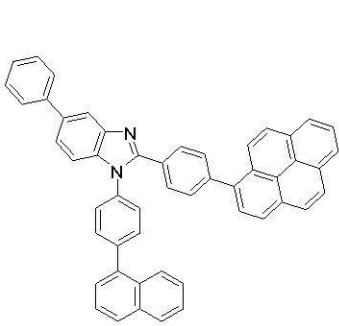
【化 2 2】



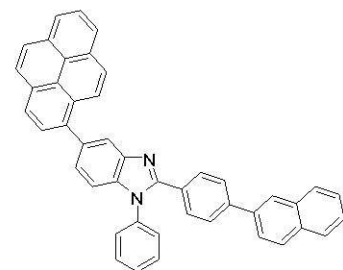
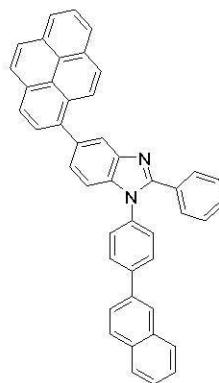
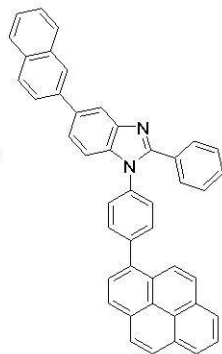
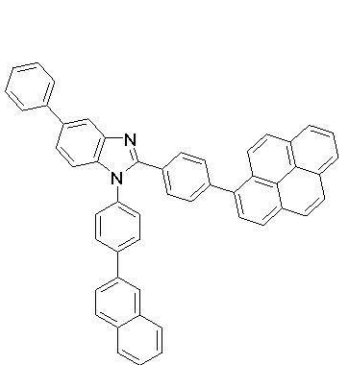
10



20



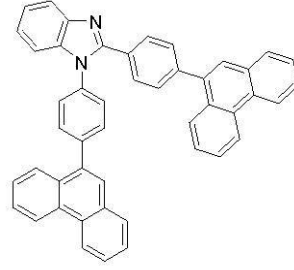
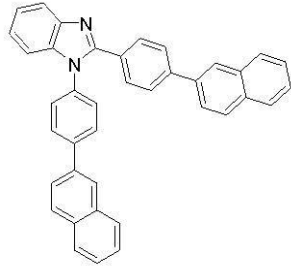
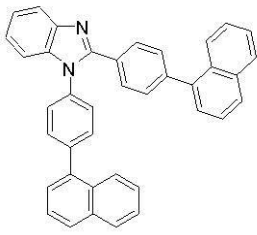
30



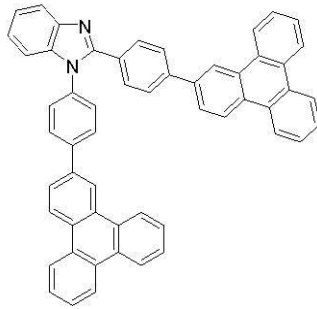
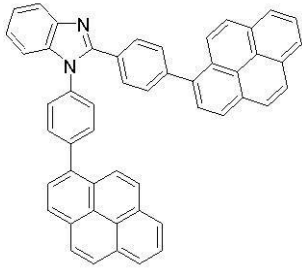
40

【 0 0 8 1 】

【化 2 3】



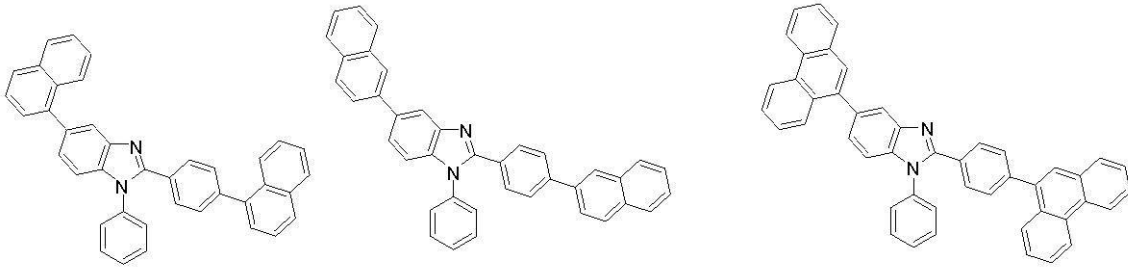
10



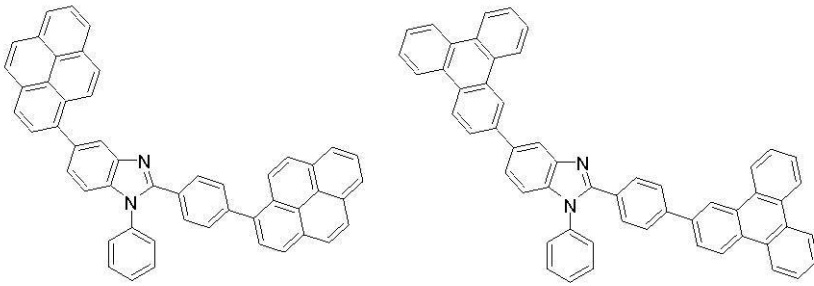
20

【 0 0 8 2 】

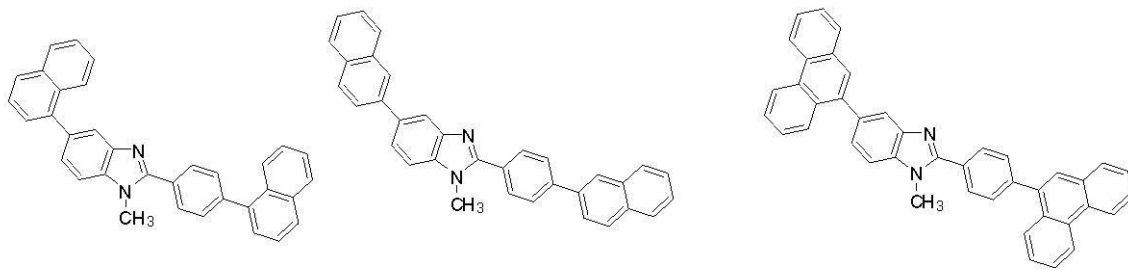
【化 2 4】



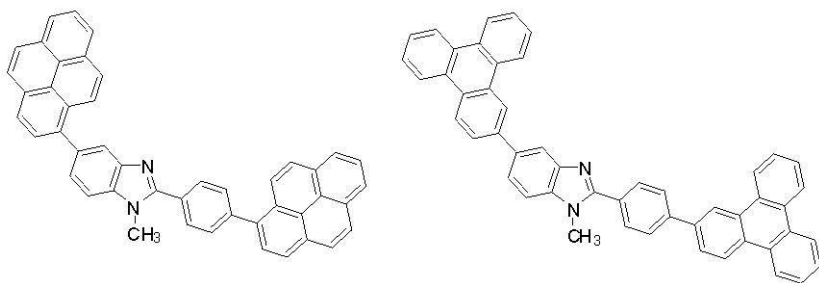
10



20



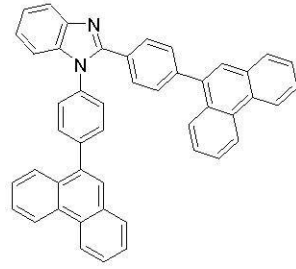
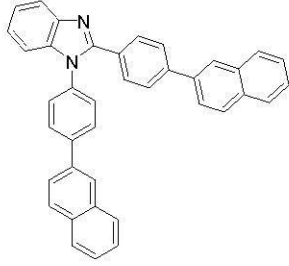
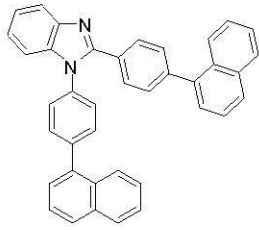
30



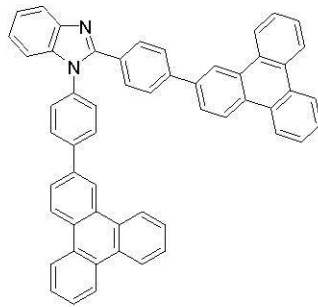
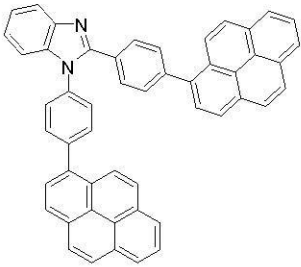
【 0 0 8 3】

40

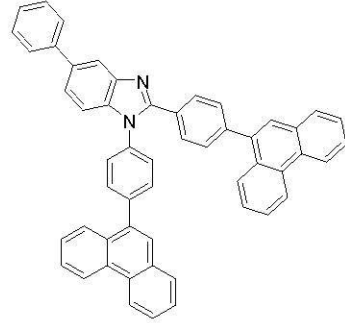
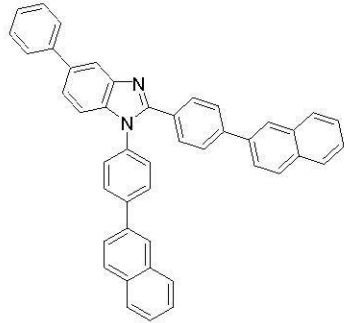
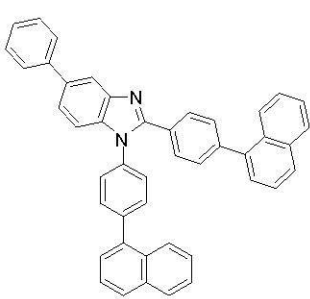
【化 2 5】



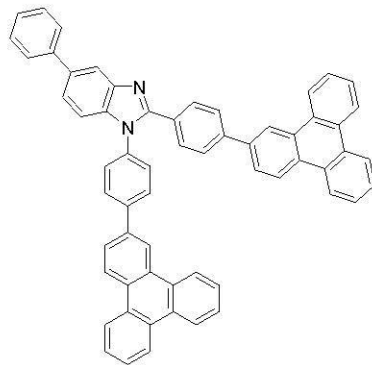
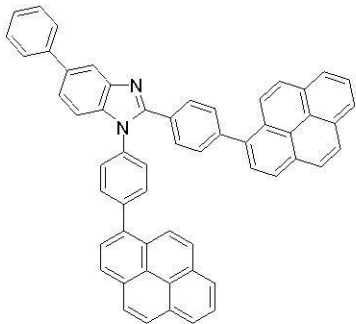
10



20



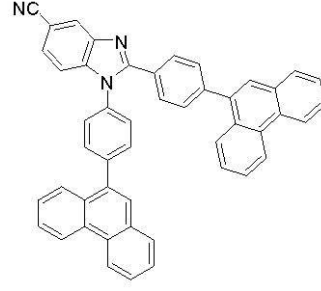
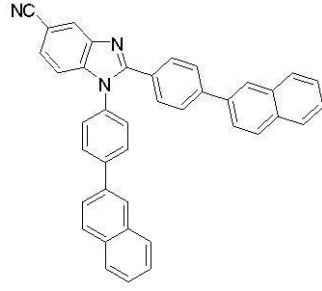
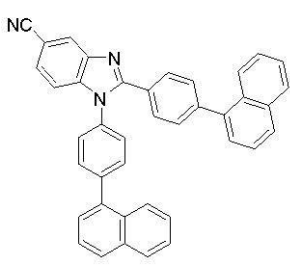
30



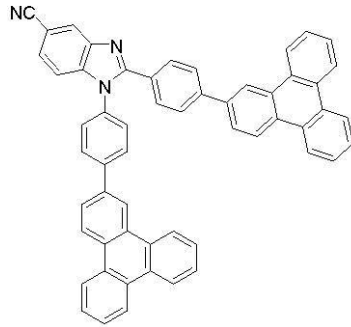
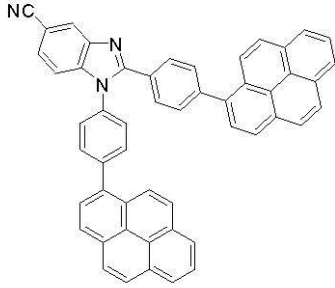
40

【 0 0 8 4 】

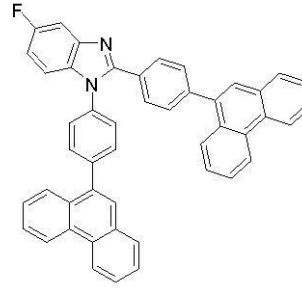
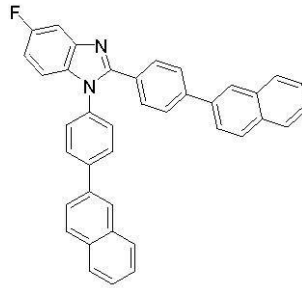
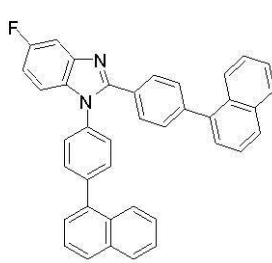
【化 2 6】



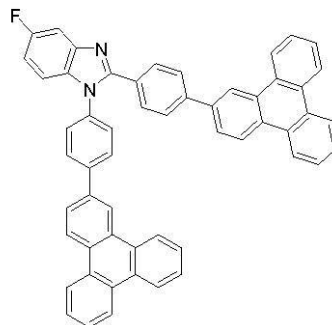
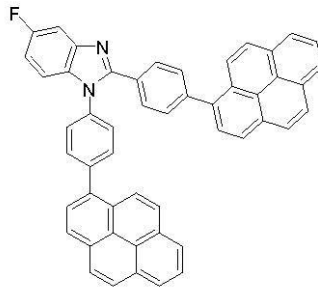
10



20



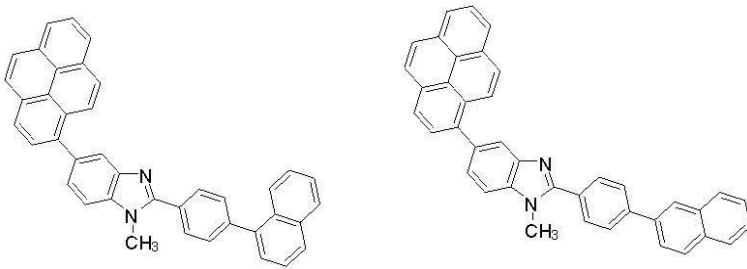
30



40

【 0 0 8 5 】

## 【化 27】



## 【0086】

10

次に、本発明の有機EL素子について説明する。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に発光層を含む一層以上の有機薄膜層を有し、この有機薄膜層の少なくとも一層が、本発明の含窒素複素環誘導体を含有する。

本発明の好ましい態様において、前記有機薄膜層は電子注入層又は電子輸送層を有し、該電子注入層又は該電子輸送層が、本発明の含窒素複素環誘導体を含有する。さらに、前記電子輸送層が、含窒素複素環誘導体を含有するのが好ましく、前記電子注入層又は前記電子輸送層が還元性ドーパントをさらに含有するのがより好ましい。

本発明の他の好ましい態様において、前記発光層は、本発明の含窒素複素環誘導体を含有する。また、前記発光層は、本発明の含窒素複素環誘導体に加えて、さらに、りん光性ドーパント及び蛍光性ドーパントの少なくとも1つを含有することができる。このようなドーパントを含むことにより、りん光発光層及び蛍光発光層として機能することができる。

20

## 【0087】

本発明の有機EL素子の代表的な構成として、

- (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

30

等を挙げることができるが、これらに限定されない。これらの中で通常(8)の構成が好ましく用いられる。

## 【0088】

40

本発明の含窒素複素環誘導体は、有機EL素子のどの有機薄膜層に用いてもよいが、好ましくは発光帯域又は電子輸送帯域に用いることができ、特に好ましくは電子注入層、電子輸送層及び発光層に用いる。

## 【0089】

図1に(8)の構成を示す。有機EL素子1は、陰極10及び陽極20と、その間に挟持されている、正孔注入層31、正孔輸送層32、発光層33、電子注入層34からなる。正孔注入層31、正孔輸送層32、発光層33、電子注入層34が、複数の有機薄膜層に相当する。これら有機薄膜層31~34の少なくとも一層が、本発明の含窒素複素環誘導体を含有する。

## 【0090】

50

以下有機EL素子の各部材について説明する。

有機EL素子は、通常基板上に作製し、基板は有機EL素子を支持する。平滑な基板を用いるのが好ましい。この基板を通して光を取り出すときは、基板は透光性であり、波長400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上であるものが望ましい。

このような透光性基板としては、例えば、ガラス板、合成樹脂板等が好適に用いられる。ガラス板としては、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、石英等の板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂等の板が挙げられる。

10

#### 【0091】

陽極は、正孔を正孔注入層、正孔輸送層又は発光層に注入し、4.5eV以上の仕事関数を有することが効果的である。陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウムと酸化亜鉛の混合物（IZO）、ITOと酸化セリウムの混合物（ITCO）、IZOと酸化セリウムの混合物（IZCO）、酸化インジウムと酸化セリウムの混合物（ICO）、酸化亜鉛と酸化アルミニウムの混合物（AZO）、酸化錫（NES）、金、銀、白金、銅等が挙げられる。陽極はこれらの電極物質から蒸着法やスパッタリング法等で形成できる。

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を10%より大きくすることが好ましい。また陽極のシート抵抗は、数百Ω以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmである。

20

#### 【0092】

発光層は、以下の機能を有する。

(i) 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

(ii) 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

(iii) 発光機能：電子と正孔の再結合させ、これを発光につなげる機能

#### 【0093】

発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、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。分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物を沈着して形成した膜や、溶液状態又は液相状態の材料化合物を固体化して形成した膜のことであり、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。また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、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

30

#### 【0094】

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、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、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、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、ルブレン及びこれらの誘導体や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

#### 【0095】

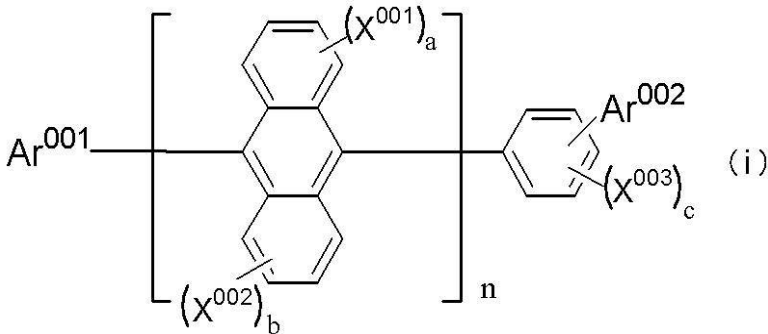
発光層に使用できるホスト材料の具体例としては、下記(i)～(ix)で表される化合物が挙げられる。

50

下記式 ( i ) で表される非対称アントラセン。

【 0 0 9 6 】

【 化 2 8 】



10

【 0 0 9 7 】

(式中、Ar<sup>001</sup>は置換もしくは無置換の環形成炭素数10～50の縮合芳香族基である。Ar<sup>002</sup>は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50の芳香族基である。X<sup>001</sup>～X<sup>003</sup>は、それぞれ独立に置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50の芳香族基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の芳香族複素環基、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7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2～50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。)

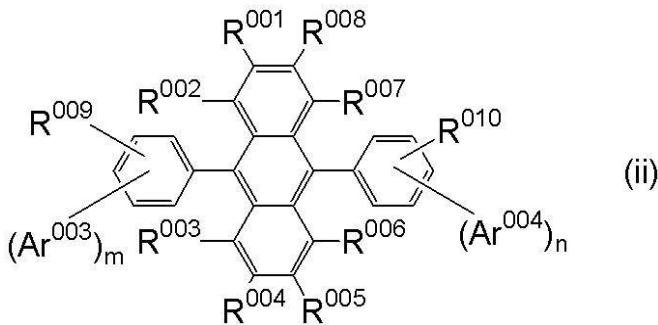
20

【 0 0 9 8 】

下記式 ( ii ) で表される非対称モノアントラセン誘導体。

【 0 0 9 9 】

【 化 2 9 】



30

【 0 1 0 0 】

(式中、Ar<sup>003</sup>及びAr<sup>004</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50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Ar<sup>003</sup>とAr<sup>004</sup>のベンゼン環への結合位置が左右対称型の場合には、Ar<sup>003</sup>とAr<sup>004</sup>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。

40

R<sup>001</sup>～R<sup>010</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50の芳香族環基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の芳香族複素環基、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環形成炭素数3～50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7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは

50

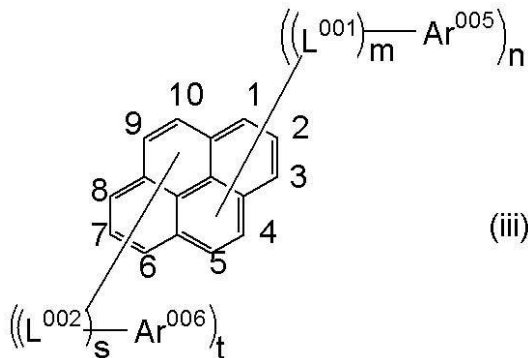
無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基である。)

【0101】

下記式 (iii) で表される非対称ピレン誘導体。

【0102】

【化30】



10

【0103】

(式中、 $Ar^{005}$  及び  $Ar^{006}$  は、それぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 の芳香族基である。

$L^{001}$  及び  $L^{002}$  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。

20

$m$  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。

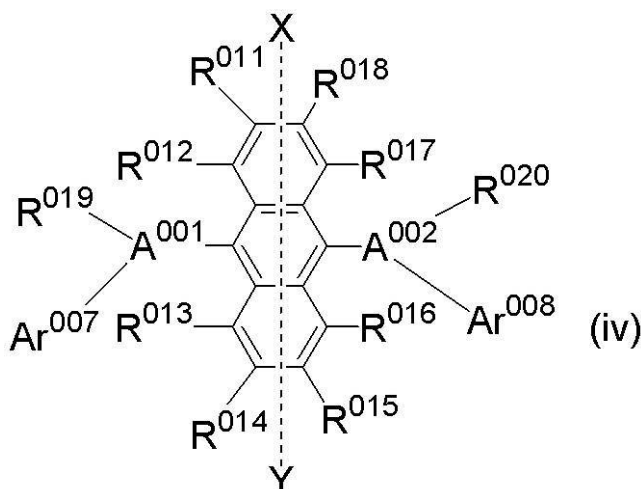
)

【0104】

下記式 (iv) で表される非対称アントラセン誘導体。

【0105】

【化31】



30

40

【0106】

(式中、 $A^{001}$  及び  $A^{002}$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 10 ~ 20 の縮合芳香族環基である。

$Ar^{007}$  及び  $Ar^{008}$  は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 の芳香族環基である。

$R^{011} \sim R^{020}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 の芳香族環基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 の芳香族複素環基、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環形成炭素数 3 ~ 50 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、

50

置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 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、カルボキシル基、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。

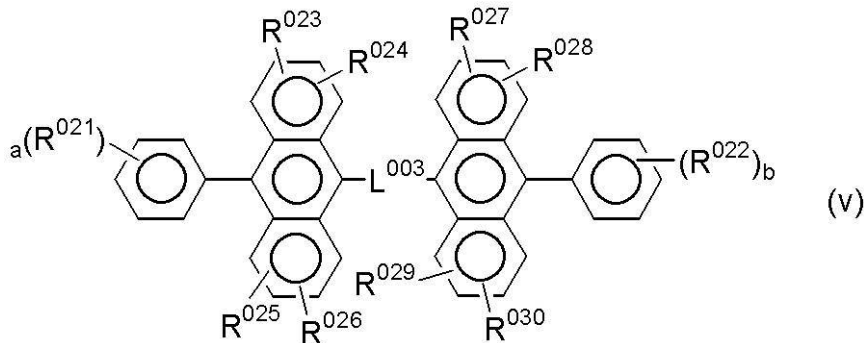
$Ar^{007}$ 、 $Ar^{008}$ 、 $R^{019}$  及び  $R^{020}$  は、それぞれ複数であってもよく、隣接するもの同士で飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。

【0107】

下記式 (v) で表されるアントラセン誘導体。

【0108】

【化32】



10

20

【0109】

(式中、 $R^{021} \sim R^{030}$  は、それぞれ独立に水素原子、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環形成炭素数 3 ~ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基、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環形成炭素数 6 ~ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 50 のアルケニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリールアミノ基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 の複素環基を示し、 $a$  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、 $R^{021}$  同士又は  $R^{022}$  同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また、 $R^{021}$  同士又は  $R^{022}$  同士が結合して環を形成していてもよいし、 $R^{023}$  と  $R^{024}$ 、 $R^{025}$  と  $R^{026}$ 、 $R^{027}$  と  $R^{028}$ 、 $R^{029}$  と  $R^{030}$  がたがいに結合して環を形成していてもよい。 $L^{003}$  は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$  ( $R$  は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基又は置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基である)、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキレン基又は置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基を示す。)

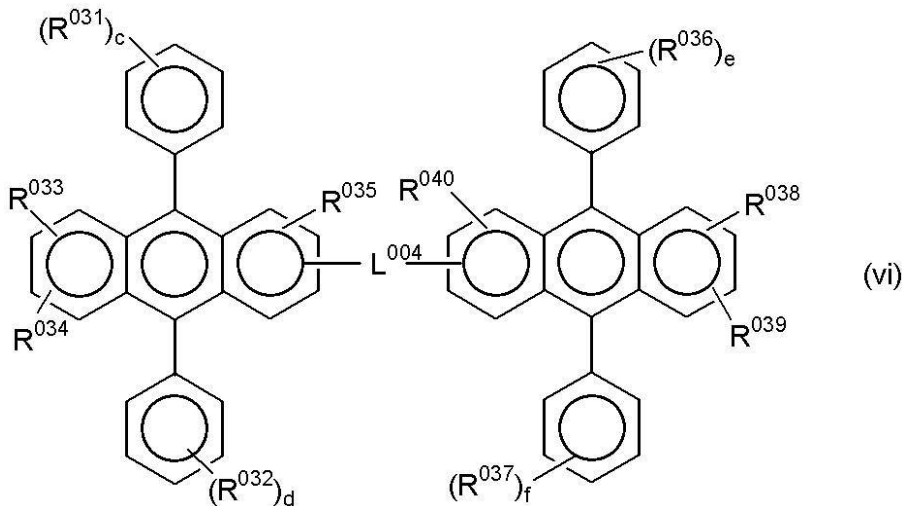
30

【0110】

下記式 (vi) で表されるアントラセン誘導体。

【0111】

## 【化 3 3】



10

## 【 0 1 1 2】

(式中、 $R^{031} \sim R^{040}$  は、それぞれ独立に水素原子、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環形成炭素数 3 ~ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基、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環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリールアミノ基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 の複素環基を示し、 $c, d, e$  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、 $R^{031}$  同士、 $R^{032}$  同士、 $R^{036}$  同士又は  $R^{037}$  同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また  $R^{031}$  同士、 $R^{032}$  同士、 $R^{036}$  同士又は  $R^{037}$  同士が結合して環を形成していてもよいし、 $R^{033}$  と  $R^{034}$ 、 $R^{038}$  と  $R^{039}$  がたがいに結合して環を形成していてもよい。 $L^{004}$  は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$  ( $R$  は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基又は置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基である)、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキレン基又は置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基を示す。)

20

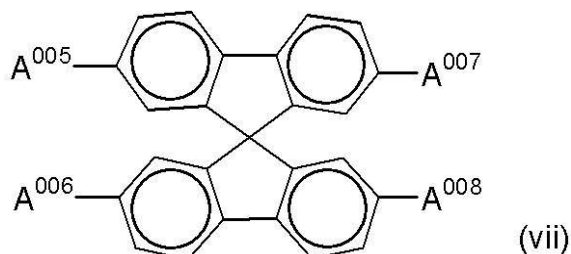
30

## 【 0 1 1 3】

下記式 (vii) で表されるスピロフルオレン誘導体。

## 【 0 1 1 4】

## 【化 3 4】



40

## 【 0 1 1 5】

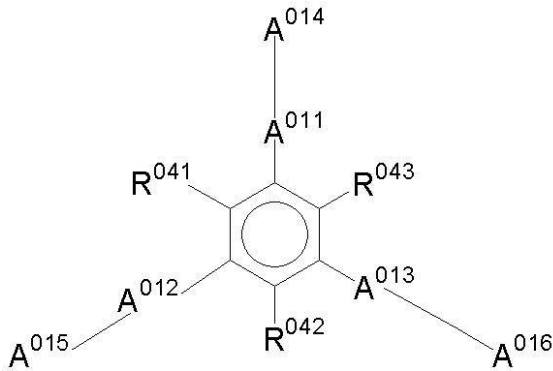
(式中、 $A^{005} \sim A^{008}$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のビフェニル基又は置換もしくは無置換のナフチル基である。)

## 【 0 1 1 6】

下記式 (viii) で表される縮合環含有化合物。

## 【 0 1 1 7】

## 【化35】



(viii)

10

## 【0118】

(式中、 $A^{011} \sim A^{013}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリーレン基である。 $A^{014} \sim A^{016}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基である。 $R^{041} \sim R^{043}$ 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、環形成炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数7～18のアラルキルオキシ基、環形成炭素数6～16のアリールアミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数2～6のエステル基又はハロゲン原子を示し、 $A^{011} \sim A^{016}$ 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。)

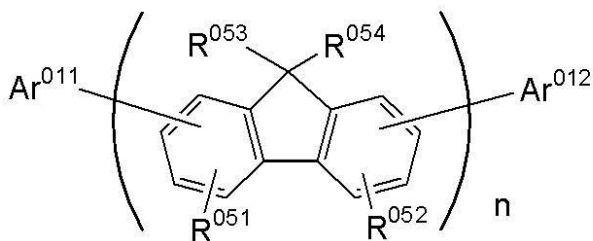
20

## 【0119】

下記式 (ix) で表されるフルオレン化合物。

## 【0120】

## 【化36】



(ix)

30

## 【0121】

(式中、 $R^{051}$ 及び $R^{052}$ は、水素原子、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7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアミノ基、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 $R^{051}$ 同士、 $R^{052}$ 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 $R^{051}$ 及び $R^{052}$ は、同じであっても異なってもよい。 $R^{053}$ 及び $R^{054}$ は、水素原子、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7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基または置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の複素環基を表わし、異なるフルオレン基に結合する $R^{053}$ 同士、 $R^{054}$ 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 $R^{053}$ 及び $R^{054}$ は、同じであっても異なってもよい。 $Ar^{011}$ 及び $Ar^{012}$ は、ベンゼン環の合計が3個以上の置換もしく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個以上の置換もしく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、 $Ar^{011}$ 及び $Ar^{012}$ 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。)

40

## 【0122】

本発明の有機EL素子においては、所望により発光層に、本発明の発光材料の他に、リ

50

りん光性ドーパント及び/又は蛍光性ドーパントを含有してもよい。また、本発明の化合物を含む発光層に、これらのドーパントを含む発光層を積層してもよい。

【0123】

りん光性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。りん光性化合物は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0124】

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。

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、フェニルピリジン骨格、ビピリジル骨格又はフェナントロリン骨格を有する化合物；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。これらの配位子は必要に応じて置換基を有してもよい。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よい。

10

【0125】

このような金属錯体の具体例は、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム、トリス(2-フェニルピリジン)ルテニウム、トリス(2-フェニルピリジン)パラジウム、ビス(2-フェニルピリジン)白金、トリス(2-フェニルピリジン)オスミウム、トリス(2-フェニルピリジン)レニウム、オクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン等が挙げられるが、これらに限定されず、要求される発光色、素子性能、使用するホスト化合物により適切な錯体が選ばれる。

20

【0126】

りん光性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ない恐れがあり、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恐れがある。

30

【0127】

蛍光性ドーパントとしては、アミン系化合物、芳香族化合物、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等から、要求される発光色に合わせて化合物を選択することが好ましく、スチリルアミン化合物、スチリルジアミン化合物、アリールアミン化合物、アリールジアミン化合物がさらに好ましい。また、アミン化合物ではない縮合多環芳香族化合物も好ましい。これらの蛍光性ドーパントは単独でもまた複数組み合わせ使用してもよい。

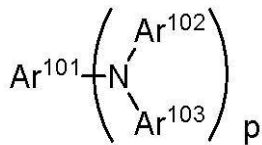
40

【0128】

スチリルアミン化合物及びスチリルジアミン化合物としては、下記式(A)で表されるものが好ましい。

【0129】

## 【化 3 7】



(A)

## 【 0 1 3 0】

(式中、 $\text{Ar}^{101}$  は、ベンゼン、ナフタレン、ピフェニル、ターフェニル、スチルベン、ジスチリルアールから誘導される  $p$  価の基であり、 $\text{Ar}^{102}$  及び  $\text{Ar}^{103}$  はそれぞれ炭素数が 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基であり、 $\text{Ar}^{101}$ 、 $\text{Ar}^{102}$  及び  $\text{Ar}^{103}$  は置換されていてもよい。 $\text{Ar}^{101}$  ~  $\text{Ar}^{103}$  のいずれか一つはスチリル基で置換されている。さらに好ましくは  $\text{Ar}^{102}$  又は  $\text{Ar}^{103}$  の少なくとも一方はスチリル基で置換されている。 $p$  は 1 ~ 4 の整数であり、好ましくは 1 ~ 2 の整数である。)

10

ここで、炭素数が 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ターフェニル基等が挙げられる。

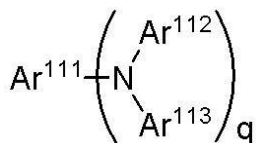
## 【 0 1 3 1】

アールアミン化合物及びアールジアミン化合物としては、下記式 (B) で表されるものが好ましい。

## 【 0 1 3 2】

20

## 【化 3 8】



(B)

## 【 0 1 3 3】

(式中、 $\text{Ar}^{111}$  は  $q$  価の置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 40 のアール基または置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 40 のヘテロアール基であり、 $\text{Ar}^{112}$ 、 $\text{Ar}^{113}$  はそれぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 40 のアール基または置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 40 のヘテロアール基である。 $q$  は 1 ~ 4 の整数であり、好ましくは 1 ~ 2 の整数である。)

30

前記アール基およびヘテロアール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、コロニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ピローリル基、フラニル基、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、オキサジアゾリル基、ジフェニルアントラニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピリジル基、ベンゾキノリル基、フルオランテニル基、アセナフトフルオランテニル基、スチルベン基、ペリレニル基、クリセニル基、ピセニル基、トリフェニレニル基、ルビセニル基、ベンゾアントラセニル基、フェニルアントラニル基、ビスアントラセニル基等が挙げられ、ナフチル基、アントラニル基、クリセニル基、ピレニル基が好ましい。

40

## 【 0 1 3 4】

前記アール基およびヘテロアール基の好ましい置換基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基 (エチル基、メチル基、イソプロピル基、 $n$ -プロピル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等)、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基 (エトキシ基、メトキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $s$ -ブトキシ基、 $t$ -ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基等)、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルコキシ基 (シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、環形成炭素数 6 ~ 40 のアール基、環形成炭素数 6 ~ 40 のアール基で置換されたアミノ基、環形成炭素数 6 ~ 40 のアール基を有するエス

50

テル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0135】

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よい。発光層の膜厚は、好ましくは 5 ~ 50 nm、より好ましくは 7 ~ 50 nm、最も好ましくは 10 ~ 50 nm である。5 nm 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、50 nm を超えると駆動電圧が上昇する恐れがある。

【0136】

正孔注入層及び正孔輸送層は、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 . 5 e V 以下と小さい。この

10

ような正孔注入層及び正孔輸送層の材料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  $10^4 \sim 10^6$  V / cm の電界印加時に、 $10^{-4}$  cm<sup>2</sup> / V · 秒以上であるのが好ましい。

正孔注入層及び正孔輸送層の材料としては、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 素子の正孔注入層及び正孔輸送層に使用されてい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。

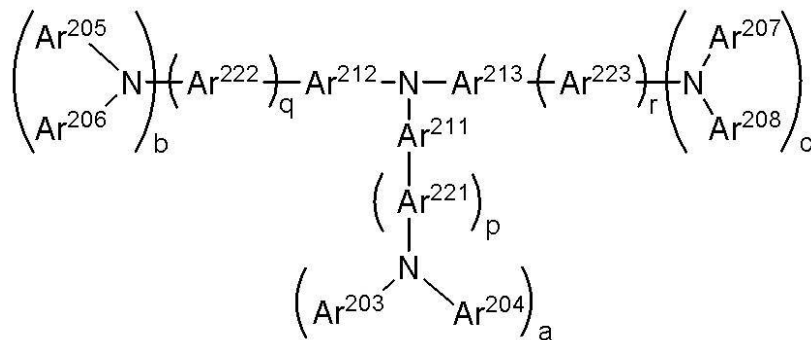
【0137】

正孔注入層及び正孔輸送層に、例えば、下記式で表される芳香族アミン誘導体を使用できる。

【0138】

20

【化39】



30

【0139】

( 式中、Ar<sup>211</sup> ~ Ar<sup>213</sup> および Ar<sup>221</sup> ~ Ar<sup>223</sup> はそれぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリーレン基であり、Ar<sup>203</sup> ~ Ar<sup>208</sup> はそれぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアール基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアール基である。a ~ c 及び p ~ r はそれぞれ 0 ~ 3 の整数である。Ar<sup>203</sup> と Ar<sup>204</sup>、Ar<sup>205</sup> と Ar<sup>206</sup>、Ar<sup>207</sup> と Ar<sup>208</sup> はそれぞれ互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。 )

【0140】

40

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアール基の具体例としては、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фтаセニル基、2 - ナфтаセニル基、9 - ナфта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

50

- メチル - 1 - アントリル基、4' - メチルピフェニルイル基、4'' - t - プチル - p - テルフェニル4 - イル基が挙げられる。

【0141】

置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリーレン基の具体例としては、上記アリーレン基から1個の水素原子を除いて得られる基が挙げられる。

【0142】

置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリーレン基の具体例としては、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、10 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、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、20 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 - フェナントリジニル基、2 - フェナントリジニル基、3 - フェナントリジニル基、4 - フェナントリジニル基、6 - フェナントリジニル基、7 - フェナントリジニル基、8 - フェナントリジニル基、9 - フェナントリジニル基、10 - フェナントリジニル基、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 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 8 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 8 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 1 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 4 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 6 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 8 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 1 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 1 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 8 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、2, 7 - フェナントロリン 40 50

- 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 - t - 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 - t - ブチル 1 - インドリル基、4 - t - ブチル 1 - インドリル基、2 - t - ブチル 3 - インドリル基、4 - t - ブチル 3 - インドリル基が挙げられる。

10

## 【0143】

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のヘテロアリーレン基の具体例としては、上記ヘテロアリール基から 1 個の水素原子を除いて得られる基が挙げられる。

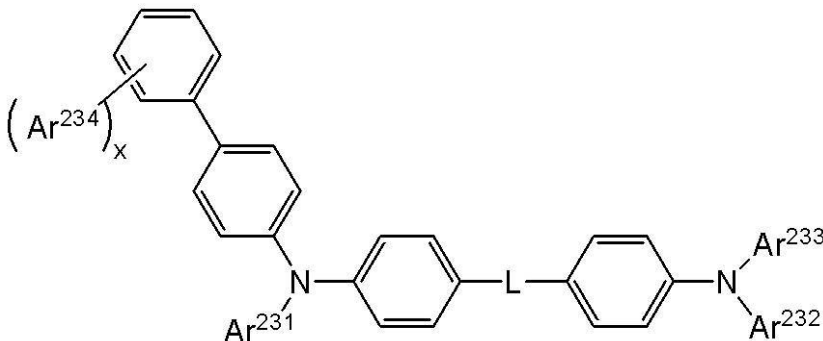
## 【0144】

さらに、正孔注入層及び正孔輸送層は下記式で表される化合物を含んでもよい。

## 【0145】

20

## 【化40】



30

## 【0146】

(式中、 $Ar^{231} \sim Ar^{234}$  はそれぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリール基である。L は連結基であり、単結合、もしくは置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリーレン基である。x は 0 ~ 5 の整数である。)

$Ar^{232}$  と  $Ar^{233}$  は互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。ここで置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基およびアリーレン基、及び置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリール基およびヘテロアリーレン基の具体例としては、前記と同様のものがあげられる。

40

## 【0147】

さらに、正孔注入層及び正孔輸送層の材料の具体例としては、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、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、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、導電性高分子オリゴマー（特にチオフエンオリゴマー）等を挙げることができる。

## 【0148】

正孔注入層及び正孔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、ボル

50

フィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、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。

【0149】

また2個の縮合芳香族環を分子内に有する化合物、例えば4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ピフェニル(以下NPDと略記する)や、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MTDATAと略記する)等を用いることが好ましい。

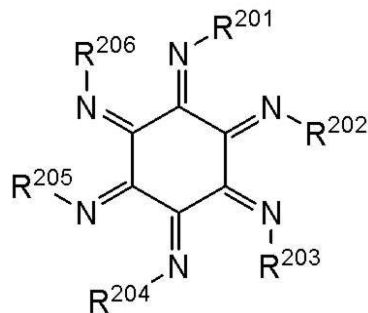
【0150】

この他に下記式で表される含窒素複素環誘導体も用いることができる。

10

【0151】

【化41】



20

【0152】

式中、R<sup>201</sup> ~ R<sup>206</sup> はそれぞれ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環形成炭素数6~50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数7~50のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成原子数5~50の複素環基のいずれかを示す。R<sup>201</sup>とR<sup>202</sup>、R<sup>203</sup>とR<sup>204</sup>、R<sup>205</sup>とR<sup>206</sup>、R<sup>201</sup>とR<sup>206</sup>、R<sup>202</sup>とR<sup>203</sup>、又はR<sup>204</sup>とR<sup>205</sup>は縮合環を形成してもよい。

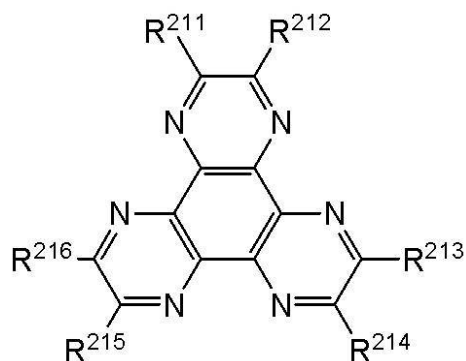
【0153】

さらに、下記式の化合物も用いることができる。

30

【0154】

【化42】



40

【0155】

R<sup>211</sup> ~ R<sup>216</sup> は置換基、好ましくはそれぞれシアノ基、ニトロ基、スルホニル基、カルボニル基、トリフルオロメチル基、ハロゲン等の電子吸引基である。

【0156】

また、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層及び正孔輸送層の材料として使用することができる。

正孔注入層及び正孔輸送層は上述した化合物を、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

50

入層及び正孔輸送層の膜厚は特に制限はないが、通常は5 nm ~ 5 μmである。正孔注入層及び正孔輸送層は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いし、異なる化合物からなる複数の正孔注入層及び正孔輸送層を積層したものであってもよい。

【0157】

有機半導体層は発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 $10^{-10}$  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含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

【0158】

電子障壁層は陰極から注入された電子を発光層内に閉じ込めることにより発光効率を向上させる層である。本発明の有機EL素子においては、上記正孔輸送層に使われる化合物のうち芳香族第三級アミン化合物などが用いられる。

【0159】

電子注入層、電子輸送層（電子輸送帯域）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、電子親和力が通常2.5 eV以上と大きい。このような電子注入・輸送層としては、より低い電界強度で電子を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに電子の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$  V/cmの電界印加時に、少なくとも $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・秒であれば好ましい。

本発明の含窒素複素環誘導体を電子輸送帯域に用いる場合、本発明の含窒素複素環誘導体単独で電子注入・輸送層を形成してもよく、他の材料と混合してもよい。

本発明の含窒素複素環誘導体と混合して電子注入層、電子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電子の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の電子注入層、電子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。

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。本発明の有機EL素子においては、上記本発明化合物を電子注入層、電子輸送層、付着改善層として用いることが好ましい。

【0160】

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。本発明では、本発明化合物に還元性ドーパントを含有する有機EL素子が好ましい。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、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、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み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、Csと

10

20

30

40

50

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を組み合わせることで、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入層への添加により、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。

#### 【0161】

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ニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物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ニド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲニドとしては、例えば、 $Li_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Na_2S$ 、 $Na_2Se$ 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ニドとしては、例えば、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $BeO$ 、 $BaS$ 、および $CaSe$ 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、 $CaF_2$ 、 $BaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $MgF_2$ および $BeF_2$ 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。

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および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ニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物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。

#### 【0162】

陰極としては、電子注入層、電子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(4eV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 $\Omega$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1 $\mu$ m、好ましくは50~200nmである。

#### 【0163】

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。

#### 【0164】

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層、正孔輸送層、及び必要に応じて電子注入層、電子輸送層を形成し、さらに陰極を形成することによ

10

20

30

40

50

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 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ 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 $50\sim 450$ 、真空度 $10^{-7}\sim 10^{-3}\text{Torr}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm/秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300$ 、膜厚 $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

10

#### 【0165】

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。

20

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。

本発明の含窒素複素環誘導体は、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。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。

30

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。

#### 【0166】

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、スピ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、スピコーティング法、キャスト法、パーコート法、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。

40

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 $1\mu\text{m}$ 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、 $5\sim 40\text{V}$ 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。

#### 【実施例】

#### 【0167】

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

50

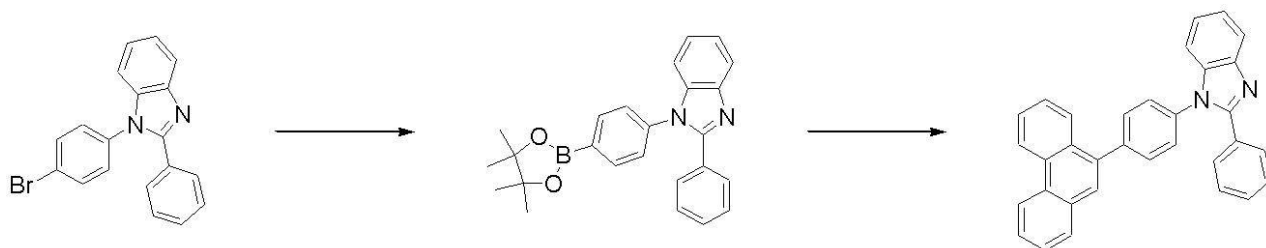
てなんら限定されるものではない。

【0168】

合成例1（化合物1の合成）

【0169】

【化43】



10

化合物1

【0170】

アルゴン気流下、100 mL三口フラスコに、1-(4-ブロモフェニル)-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール 3.0 g (8.6 mmol)、ビス(ピナコラート)ジボロン酸 2.2 g (8.7 mmol)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II) 0.21 g (0.29 mmol)、酢酸カリウム 2.5 g (25 mmol)、DMF 50 mLを加え、80 °Cで3時間加熱した。原料臭素化物の消失を確認後、室温まで冷却し、9-ブロモフェナントレン 2.2 g (8.6 mmol)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II) 0.21 g (0.29 mmol)、2 M炭酸ナトリウム水溶液 21 mL加え、80 °Cで3時間加熱攪拌した。反応終了後、水を加えた後、析出した結晶を濾取し、水、メタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、反応粗生成物を得た。カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ジクロロメタン：ヘキサン)にて精製し、白色結晶 2.5 gを得た。このものは、FD-MS(フィールドイオンマスマスペクトル)の測定により、化合物1と同一した(収率65%)。

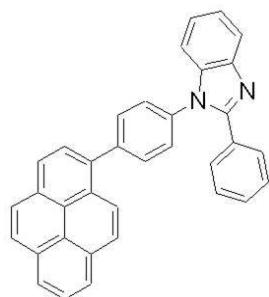
20

【0171】

合成例2（化合物2の合成）

【0172】

【化44】



化合物2

40

【0173】

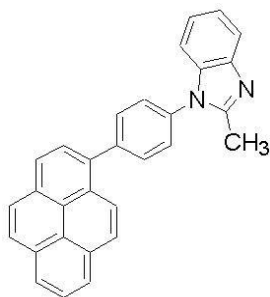
合成例1において、9-ブロモフェナントレンの代わりに9-ブロモピレンを用いた以外は同様の操作を行うことにより化合物2を得た。収率50%。

【0174】

合成例3（化合物3の合成）

【0175】

## 【化 4 5】



## 【 0 1 7 6】

10

合成例 1 において、1 - (4 - プロモフェニル) - 2 - フェニル - 1 H - ベンズイミダゾールの代わりに 1 - (4 - プロモフェニル) - 2 - メチル - 1 H - ベンズイミダゾールを、9 - プロモフェナントレンの代わりに 9 - プロモピレンを用いた以外は同様の操作を行うことにより化合物 3 を得た。収率 5 5 %。

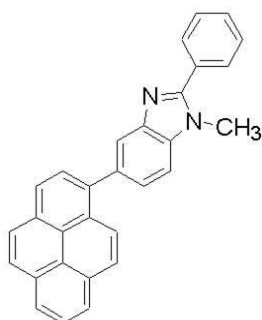
## 【 0 1 7 7】

合成例 4 (化合物 4 の合成)

## 【 0 1 7 8】

## 【化 4 6】

20



## 【 0 1 7 9】

合成例 1 において、1 - (4 - プロモフェニル) - 2 - フェニル - 1 H - ベンズイミダゾールの代わりに 5 - プロモ - 1 - メチル - 2 - フェニル - 1 H - ベンズイミダゾールを、9 - プロモフェナントレンの代わりに 9 - プロモピレンを用いた以外は同様の操作を行うことにより化合物 4 を得た。収率 4 0 %。

30

## 【 0 1 8 0】

合成例 5 (化合物 5 の合成)

(5 - 1) 中間体 A 1 の合成

## 【 0 1 8 1】

## 【化 4 7】

40



## 【 0 1 8 2】

2, 5 - ジブロモロニトロベンゼン 4 0 g ( 0 . 1 4 m o l )、酢酸ナトリウム 4 8 g ( 0 . 5 8 m o l )、4 - プロモアニリン 2 6 g ( 0 . 1 5 m o l ) を加え、1 2 0 で 8 時間加熱攪拌した後、ジクロロメタン 5 0 0 m L に溶かし、水、飽和食塩水で順次洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 展開溶媒 : ジクロロメタン ) にて精製し、得られた結晶をメタノールで洗浄し、中間体 A 1 を 2 0 g を得た。収率 3 8 %。

(5 - 2) 中間体 A 2 の合成

50

【 0 1 8 3 】

【 化 4 8 】



【 0 1 8 4 】

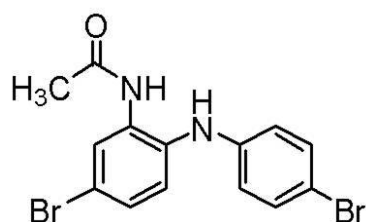
20 g の中間体 A 1 ( 5 4 m m o l ) をテトラヒドロフラン 2 0 0 m L に溶解させ、アルゴン雰囲気下、室温で攪拌しているところに、ヒドロサルファイトナトリウム 4 8 g ( 0 . 2 8 m o l ) / 水 2 0 0 m L の溶液を滴下した。更にメタノール 1 0 m L を加えて、5 時間攪拌した。反応溶液が透明になって反応が終了した後、酢酸エチル 2 0 0 m L を加えて、更に炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、中和した。次いで、有機層を分離し、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去し、中間体 A 2 を 1 8 g を得た。収率 1 0 0 % 。

10

( 5 - 3 ) 中間体 A 3 の合成

【 0 1 8 5 】

【 化 4 9 】



20

【 0 1 8 6 】

5 . 0 g の中間体 A 2 ( 1 5 m m o l ) を N - メチルピロリドン 5 0 m L に溶かし、更に無水酢酸 2 . 2 g ( 2 2 m m o l ) を滴下し、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水 2 0 0 m L に加え、析出した固体をろ別し、減圧乾燥することにより、中間体 A 3 を 4 . 9 g 得た。収率 8 8 % 。

30

( 5 - 4 ) 中間体 A 4 の合成

【 0 1 8 7 】

【 化 5 0 】



【 0 1 8 8 】

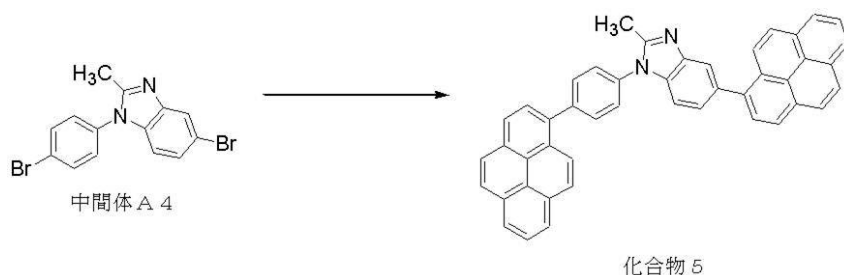
4 . 9 g の中間体 A 3 ( 1 3 m m o l ) をキシレン 5 0 m L に溶解させ、p - トルエンスルホン酸一水和物 0 . 2 5 g ( 1 . 3 m m o l ) を加え、窒素雰囲気下、8 時間加熱還流しながら共沸脱水を行った。反応液を室温まで冷却した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 展開溶媒 : ジクロロメタン ) にて精製し、得られた結晶を、中間体 A 4 を 3 . 0 g 得た。収率 6 4 % 。

40

( 5 - 5 ) 化合物 5 の合成

【 0 1 8 9 】

## 【化51】



## 【0190】

10

アルゴン気流下300 mL三口フラスコに、中間体 A 4 を 3.0 g (8.2 mmol)、ピレン-1-ボロン酸 4.4 g (18 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0.38 g (0.33 mmol)、トルエン 60 mL、1,2-ジメトキシエタン 30 mL、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 27 mL を加え、8 時間加熱還流した。反応終了後、水を加え、析出した固体を水洗し、さらにメタノールで洗浄した。得られた粗結晶を、1,2-ジメトキシエタン 50 mL で 2 回、トルエン 50 mL で 2 回洗浄し、淡黄色粉末 3.5 g を得た。このものは、FD-MS (フィールドディソープションマスペクトル) の測定により、化合物 5 と同定した (収率 70%)

## 【0191】

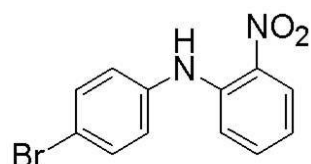
20

合成例 6 (化合物 6 の合成)

(6-1) 中間体 A 5 の合成

## 【0192】

## 【化52】



30

## 【0193】

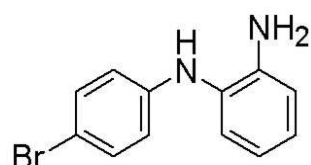
2-フルオロニトロベンゼン 39 g (0.27 mol)、酢酸ナトリウム 90 g (1.1 mol)、4-プロモアニリン 47 g (0.27 mol) を加え、120 で 8 時間加熱攪拌した後、ジクロロメタン 300 mL に溶かし、水、飽和食塩水で順次洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ジクロロメタン) にて精製し、得られた結晶をメタノールで洗浄し、中間体 A 5 41 g を得た。収率 50%。

(6-2) 中間体 A 6 の合成

## 【0194】

## 【化53】

40



## 【0195】

中間体 A 5 を 15 g (51 mmol) テトラヒドロフラン 150 mL に溶解させ、アルゴン雰囲気下、室温で攪拌しているところに、ヒドロサルファイトナトリウム 45 g (0.26 mol) / 水 150 mL の溶液を滴下した。更にメタノール 10 mL を加えて、

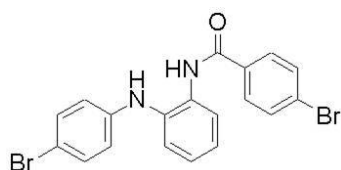
50

3時間攪拌した。反応溶液が透明になって反応が終了した後、酢酸エチル200 mLを加えて、更に炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、中和した。次いで、有機層を分離し、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去し、中間体A6を13.5 g得た。収率100%。

(6-3) 中間体A7の合成

【0196】

【化54】



中間体A7

10

【0197】

中間体A6を10 g (38 mmol) N-メチルピロリドン100 mLに溶かし、更に4-ブロモベンゾイルクロリド10 g (46 mmol)を滴下し、室温で3時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水500 mLにいれ、析出した固体をろ別し、減圧乾燥することにより、中間体A7を13.6 g得た。収率80%。

(6-4) 中間体A8の合成

【0198】

【化55】



中間体A8

20

【0199】

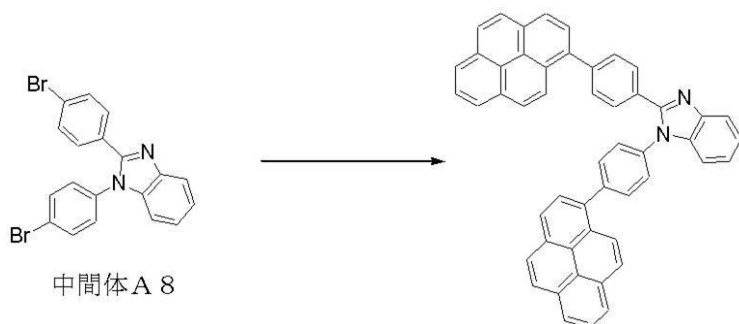
中間体A7を13.6 g (30 mmol) キシレン100 mLに溶解させ、p-トルエンスルホン酸一水和物0.6 g (3.2 mmol)を加え、窒素雰囲気下、8時間加熱還流しながら共沸脱水を行った。反応液を室温まで冷却した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ジクロロメタン)にて精製し、得られた結晶を、中間体A8を7.8 g得た。収率60%。

30

(6-5) 化合物6の合成

【0200】

【化56】



中間体A8

化合物6

40

【0201】

アルゴン気流下500 mL三口フラスコに、中間体A8を7.8 g (18 mmol)、ピレン-1-ボロン酸9.9 g (40 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパ

50

ラジウム(0) 0.83 g (0.72 mmol)、トルエン 120 mL、1,2-ジメトキシエタン 60 mL、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 60 mL を加え、8 時間加熱還流した。反応終了後、水を加え、析出した固体を水洗し、さらにメタノールで洗浄した。得られた粗結晶を、1,2-ジメトキシエタン 100 mL で 2 回、トルエン 100 mL で 2 回洗浄し、淡黄色粉末 9.1 g を得た。このものは、FD-MS (フィールドイソレーションマスペクトル) の測定により、化合物 6 と同定した (収率 74%)。

【0202】

合成例 7 (化合物 7 の合成)

(7-1) 中間体 B 1 の合成

【0203】

10

【化 57】



中間体 B 1

【0204】

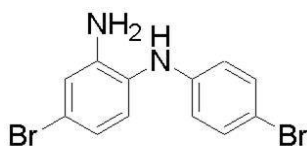
2,5-ジブロモロニトロベンゼン 40 g (0.14 mol)、酢酸ナトリウム 48 g (0.58 mol)、4-ブロモアニリン 26 g (0.15 mol) を加え、120 で 8 時間加熱攪拌した後、ジクロロメタン 500 mL に溶かし、水、飽和食塩水で順次洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ジクロロメタン) にて精製し、得られた結晶をメタノールで洗浄し、中間体 B 1 を 20 g 得た。収率 38%。

20

(7-2) 中間体 B 2 の合成

【0205】

【化 58】



中間体 B 2

30

【0206】

中間体 B 1 を 20 g (54 mmol) テトラヒドロフラン 200 mL に溶解させ、アルゴン雰囲気下、室温で攪拌しているところに、ヒドロサルファイトナトリウム 48 g (0.28 mol) / 水 200 mL の溶液を滴下した。更にメタノール 10 mL を加えて、5 時間攪拌した。反応溶液が透明になって反応が終了した後、酢酸エチル 200 mL を加えて、更に炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、中和した。次いで、有機層を分離し、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去し、中間体 B 2 を 18 g 得た。収率 100%。

40

(7-3) 中間体 B 3 の合成

【0207】

## 【化59】



中間体B3

## 【0208】

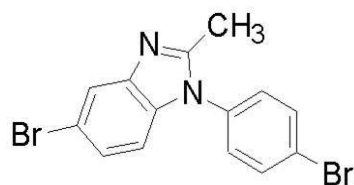
中間体B2を5.0g(15mmol)N-メチルピロリドン50mLに溶かし、更に無水酢酸2.2g(22mmol)を滴下し、室温で3時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水200mLに加え、析出した固体をろ別し、減圧乾燥することにより、中間体B3を4.9g得た。収率88%。

10

(7-4) 中間体B4の合成

## 【0209】

## 【化60】



中間体B4

20

## 【0210】

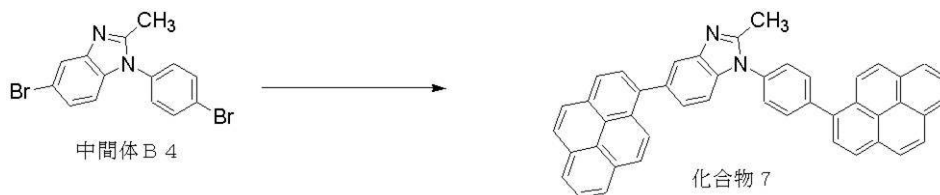
中間体B3を4.9g(13mmol)キシレン50mLに溶解させ、p-トルエンスルホン酸一水和物0.25g(1.3mmol)を加え、窒素雰囲気下、8時間加熱還流しながら共沸脱水を行った。反応液を室温まで冷却した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ジクロロメタン)にて精製し、中間体B4を3.0g得た。収率64%

(7-5) 化合物7の合成

30

## 【0211】

## 【化61】



中間体B4

化合物7

## 【0212】

アルゴン気流下500mL三口フラスコに、中間体B4を3.0g(8.2mmol)、ピレン-1-ボロン酸4.4g(18mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)0.38g(0.33mmol)、トルエン80mL、1,2-ジメトキシエタン40mL、2M炭酸ナトリウム水溶液27mLを加え、8時間加熱還流した。反応終了後、水を加え、析出した固体を水洗し、さらにメタノールで洗浄した。得られた粗結晶を、1,2-ジメトキシエタン100mLで2回、トルエン100mLで2回洗浄し、淡黄色粉末3.5gを得た。このものは、FD-MS(フィールドイソレーションマスペクトル)の測定により、化合物7と同定した(収率70%)。

40

## 【0213】

合成例8(化合物8合成)

(8-1) 中間体C1の合成

50

【 0 2 1 4 】

【 化 6 2 】



中間体 C 1

【 0 2 1 5 】

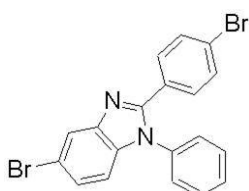
4 - ブロモ - N 1 - フェニル - o - フェニレンジアミン 5 . 0 g ( 1 9 m m o l ) を N - メチルピロリドン 5 0 m L に溶かし、更に 4 - ブロモベンゾイルクロリド 5 . 0 g ( 2 3 m m o l ) を滴下し、室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水 2 0 0 m L に加え、析出した固体をろ別し、減圧乾燥することにより、中間体 C 1 を 7 . 0 g 得た。収率 8 3 % 。

10

( 8 - 2 ) 中間体 C 2 の合成

【 0 2 1 6 】

【 化 6 3 】



中間体 C 2

20

【 0 2 1 7 】

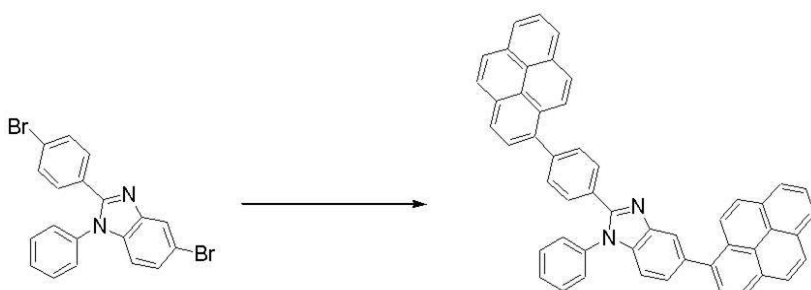
中間体 C 1 を 7 . 0 g ( 1 6 m m o l ) キシレン 7 0 m L に溶解させ、p - トルエン硫酸一水和物 0 . 3 0 g ( 1 . 6 m m o l ) を加え、窒素雰囲気下、8 時間加熱還流しながら共沸脱水を行った。反応液を室温まで冷却した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 展開溶媒 : ジクロロメタン ) にて精製し、中間体 C 2 を 4 . 7 g 得た。収率 7 0 %

30

( 8 - 3 ) 化合物 8 の合成

【 0 2 1 8 】

【 化 6 4 】



中間体 C 2

化合物 8

40

【 0 2 1 9 】

アルゴン気流下 5 0 0 m L 三口フラスコに、中間体 C 2 を 4 . 7 g ( 1 1 m m o l ) 、ピレン - 1 - ボロン酸 5 . 9 g ( 2 4 m m o l ) 、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム ( 0 ) 0 . 5 1 g ( 0 . 4 4 m m o l ) 、トルエン 8 0 m L 、1 , 2 - ジメトキシエタン 4 0 m L 、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 3 3 m L を加え、8 時間加熱還流した。反応終了後、水を加え、析出した固体を水洗し、さらにメタノールで洗浄した。得られた粗結晶を、1 , 2 - ジメトキシエタン 5 0 m L で 2 回、トルエン 5 0 m L で 2 回洗浄し、淡黄色粉末 4 . 4 g を得た。このものは、F D - M S ( フィールドイソプレーションマス

50

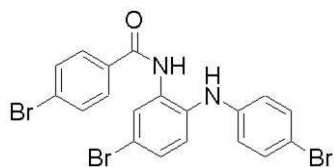
ペクトル)の測定により、化合物8と同定した(収率60%)。

【0220】

合成例9(化合物9の合成)  
(9-1)中間体D1の合成

【0221】

【化65】



中間体D1

10

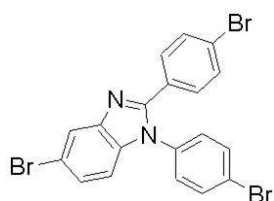
【0222】

中間体B2を5.0g(15mmol)N-メチルピロリドン50mLに溶かし、更に4-ブロモベンゾイルクロリド3.8g(17mmol)を滴下し、室温で2時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水200mLに加え、析出した固体をろ別し、減圧乾燥することにより、中間体D1を7.0g得た。収率91%。

(9-2)中間体D2の合成

【0223】

【化66】



中間体D2

20

【0224】

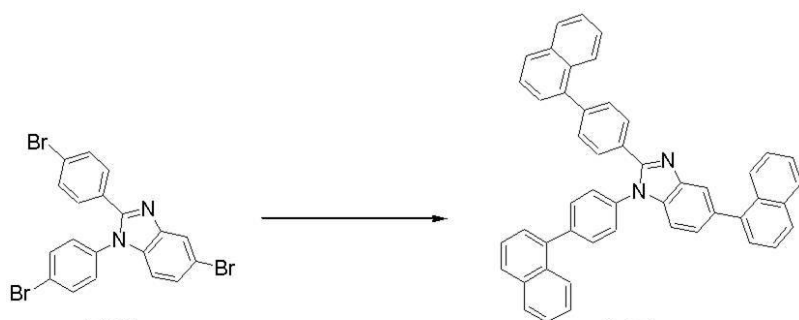
中間体D1を7.0g(13mmol)キシレン50mLに溶解させ、p-トルエンスルホン酸一水和物0.25g(1.3mmol)を加え、窒素雰囲気下、8時間加熱還流しながら共沸脱水を行った。反応液を室温まで冷却した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ジクロロメタン)にて精製し、中間体D2を3.4g得た。収率50%

30

(9-3)化合物9の合成

【0225】

【化67】



中間体D2

化合物9

40

【0226】

アルゴン気流下300mL三口フラスコに、中間体D2を3.4g(6.7mmol)、ナフタレン-1-ボロン酸3.8g(22mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)0.47g(0.41mmol)、トルエン60mL、1,2-ジメトキシエタン30mL、2M炭酸ナトリウム水溶液30mLを加え、8時間加熱還流し

50

た。反応終了後、水を加え、析出した固体を水洗し、さらにメタノールで洗浄した。得られた粗結晶を、1, 2 - ジメトキシエタン 50 mL で 2 回、トルエン 50 mL で 2 回洗浄し、淡黄色粉末 2.5 g を得た。このものは、FD - MS (フィールドディソレーションマスペクトル) の測定により、化合物 9 と同定した (収率 57%)

【0227】

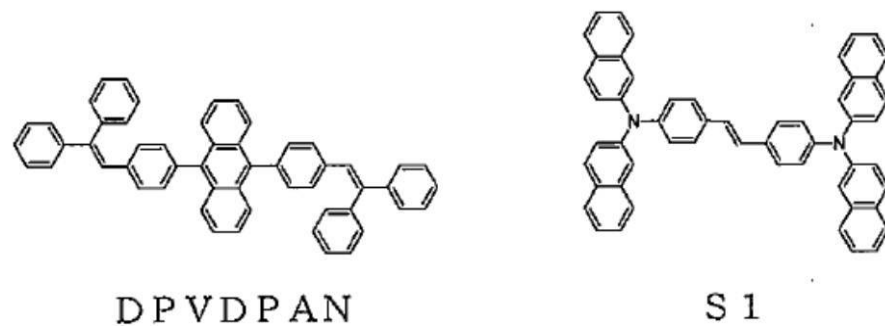
実施例 1 (本発明化合物を電子注入層に用いた有機 EL 素子の作製)

25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚の ITO 透明電極 (陽極) 付きガラス基板 (ジオマテック社製) をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行なった後、UV オゾン洗浄を 30 分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚 60 nm の N, N' - ビス (N, N' - ジフェニル - 4 - アミノフェニル) - N, N - ジフェニル - 4, 4' - ジアミノ - 1, 1' - ビフェニル膜 (以下「TPD 232 膜」と略記する) を成膜した。この TPD 232 膜は、正孔注入層として機能する。TPD 232 膜の成膜に続けて、この TPD 232 膜上に膜厚 20 nm の 4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル膜 (以下「NPD 膜」と略記する) を成膜した。この NPD 膜は正孔輸送層として機能する。

さらに、この NPD 膜上に膜厚 40 nm で下記スチリル誘導体 (DPVDPAN) と下記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。

【0228】

【化 68】



【0229】

この膜上に電子輸送層として膜厚 20 nm で化合物 1 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。

【0230】

実施例 2 ~ 8

実施例 1 において、化合物 1 の代わりに、化合物 2、4、5、6、7、8 または 9 を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

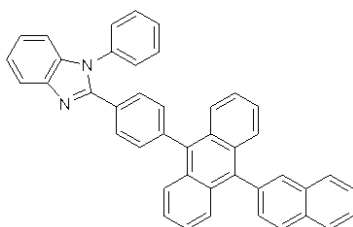
【0231】

比較例 1

実施例 1 において、化合物 1 の代わりに、国際公開 WO 2004/080975 A1 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。

【0232】

【化 69】



10

20

30

40

50

## 化合物 A

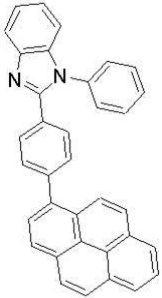
【0233】

## 比較例 2

実施例 1 において、化合物 1 の代わりに、特開 2002-38141 号公報記載の下記化合物 B を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

【0234】

【化 70】



10

## 化合物 B

【0235】

## 比較例 3

実施例 1 において、化合物 1 の代わりに、Alq (8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体) を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

20

【0236】

(有機 EL 素子の評価)

上記実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 3 で得られた有機 EL 素子について、下記表 1 に記載された直流電圧を印加した条件で、発光輝度、発光効率及び色度を測定し、発光色を観察した。それらの結果を表 1 に示す。

【表 1】

表 1

	電子注入層 の化合物	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (cd/A)	発光色
実施例 1	化合物 1	4.5	10.0	823.7	8.24	青
実施例 2	化合物 2	4.6	10.0	810.5	8.11	青
実施例 3	化合物 4	4.5	10.0	829.2	8.29	青
実施例 4	化合物 5	4.8	10.0	814.4	8.14	青
実施例 5	化合物 6	4.7	10.0	785.9	7.86	青
実施例 6	化合物 7	4.6	10.0	821.4	8.21	青
実施例 7	化合物 8	4.8	10.0	798.3	7.98	青
実施例 8	化合物 9	4.6	10.0	807.5	8.08	青
比較例 1	化合物 A	6.1	10.0	622.9	6.23	青
比較例 2	化合物 B	5.6	10.0	612.1	6.12	青
比較例 3	A1q	6.2	10.0	480.3	4.80	青

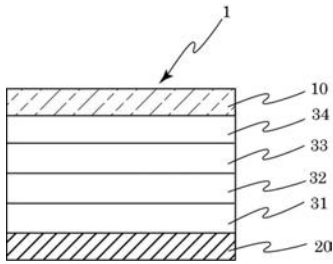
10

20

【 0 2 3 7 】

上記表 1 の結果から、本発明の含窒素複素環誘導体を電子注入層に用いることで、極めて高い発光輝度及び発光効率の素子を製造できることがわかる。

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成29年2月17日(2017.2.17)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

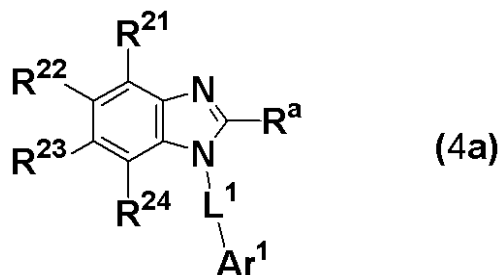
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(4a)で表される含窒素複素環誘導体。

【化 1】



(前記一般式(4a)において、

$R^a$  は、水素原子、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環形成炭素数 3 ~ 50 のシクロアルキル基、アルキル基で置換されていてもよい環形成炭素数 6 ~ 20 の非縮合環アリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 の縮合多環アリール基、アルキル基、非縮合環アリール基または非縮合環ヘテロアリー

ル基で置換されてもよい環形成原子数 5 ~ 20 の非縮合環ヘテロアリール基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 の縮合多環ヘテロアリール基である；

L<sup>1</sup> は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリーレン基である、ただし、置換もしくは無置換のアントラセニレン基および置換もしくは無置換のフルオレニレン基を含まない；

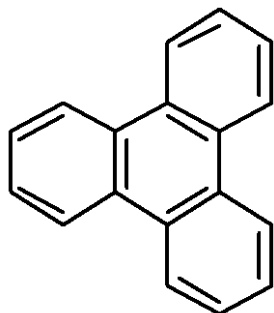
Ar<sup>1</sup> は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 3 ~ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のハロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、または、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基である、ただし、アントラセニル基、カルバゾリル基、アザカルバゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ジベンゾフリル基、および、ジベンゾチエニル基を含まない；

R<sup>2 1</sup> ~ R<sup>2 4</sup> は、それぞれ独立して、水素原子、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環形成炭素数 3 ~ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のハロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 20 のヘテロアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、または、ニトロ基である。）

【請求項 2】

前記 Ar<sup>1</sup> が、置換もしくは無置換の下記縮合環化合物からいずれかの水素原子を一つ除去して形成される 1 価の基である請求項 1 に記載の含窒素複素環誘導体。

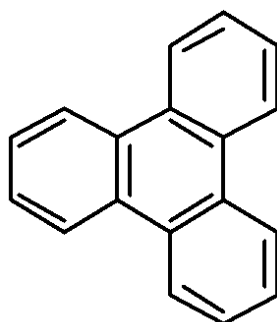
【化 2】



【請求項 3】

前記 Ar<sup>1</sup> が、下記縮合環化合物からいずれかの水素原子を一つ除去して形成される 1 価の基である請求項 1 又は 2 に記載の含窒素複素環誘導体。

【化 3】



【請求項 4】

前記 L<sup>1</sup> が、単結合、置換もしくは無置換のフェニレン基、又は置換もしくは無置換のビフェニル - 4, 4' - ジイル基である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項 5】

前記 R<sup>a</sup> が、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、アルキル基で置換されていてもよい環形成炭素数 6 ~ 20 の非縮合環アリール基、又は置換もしくは無置換の環

形成炭素数 5 ~ 20 の縮合多環アリール基である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項 6】

前記 R<sup>a</sup> が、置換もしくは無置換のエチル基である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項 7】

前記 R<sup>a</sup> が、置換もしくは無置換のフェニル基である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項 8】

有機エレクトロルミネッセンス素子用材料である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項 9】

有機エレクトロルミネッセンス素子用電子注入材料又は電子輸送材料である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項 10】

有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項 11】

陰極と陽極間に発光層を含む一層以上の有機薄膜層を有し、前記有機薄膜層の少なくとも一層が、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の含窒素複素環誘導体を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 12】

前記有機薄膜層が電子注入層又は電子輸送層を有し、該電子注入層又は該電子輸送層が前記含窒素複素環誘導体を含有する請求項 11 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 13】

前記発光層が前記含窒素複素環誘導体を含有する請求項 11 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 14】

前記電子注入層又は前記電子輸送層が還元性ドーパントをさらに含有する請求項 12 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 15】

前記還元性ドーパントが、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、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及び希土類金属の有機錯体からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上の物質である請求項 14 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。