

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2011/046182 A1

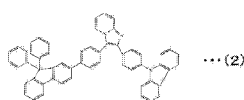
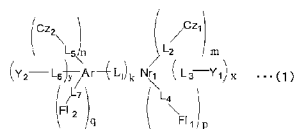
(43) 国際公開日
2011年4月21日(21.04.2011)

- (51) 国際特許分類:
C07D 403/10 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07D 403/14 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/068079
- (22) 国際出願日: 2010年10月14日(14.10.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-239786 2009年10月16日(16.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 圭 (YOSHIDA Kei) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 西村 和樹 (NISHIMURA Kazuki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 伊藤 光則 (ITO Mitsunori) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 河村 祐一郎 (KAWAMURA Yuichiro) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 荻原 俊成 (OGIWARA Toshinari) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 岩隈 俊裕 (IWAKUMA Toshihiro) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人樹之下知的財産事務所 (KINOSHITA & ASSOCIATES); 〒1670051 東京都杉並区荻窪五丁目26番13号 荻窪T Mビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,

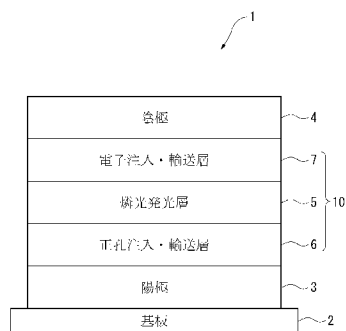
[続葉有]

(54) Title: FLUORENE-CONTAINING AROMATIC COMPOUND, MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称: 含フルオレン芳香族化合物、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子



(図1)



- 2 SUBSTRATE
- 3 ANODE
- 4 CATHODE
- 5 PHOSPHORESCENT LIGHT-EMITTING LAYER
- 6 HOLE INJECTION/TRANSPORT LAYER
- 7 ELECTRON INJECTION/TRANSPORT LAYER

(57) Abstract: A fluorene-containing aromatic compound represented by general formula (1) [wherein Nr₁ is a nitrogenous monocyclic aromatic ring having 2 to 5 ring-forming carbon atoms or a nitrogenous bicyclic aromatic ring having 2 to 9 ring-forming carbon atoms, each aromatic ring being optionally substituted; Ar is an aromatic ring or the like; Fl₁ and Fl₂ are each fluorenyl; and Cz₁ and Cz₂ are each carbazolyl, with the proviso that among the fluorene-containing aromatic compounds represented by general formula (1), the compound represented by formula (2) is excepted].

(57) 要約: 下記一般式(1)で表される含フルオレン芳香族化合物。(式(1)中、Nr₁は置換もしくは無置換の環形成炭素数2~5の単環の含窒素芳香族環、または環形成炭素数2~9の二環性の含窒素芳香族環を表し、Arは、芳香族環などを表し、Fl₁、Fl₂はフルオレニル基を表し、Cz₁、Cz₂はカルバゾリル基を表す。ただし、前記一般式(1)で表される含フルオレン芳香族化合物のうち、以下の式(2)で示される化合物は除く。)

WO 2011/046182 A1



LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

含フルオレン芳香族化合物、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は、含フルオレン芳香族化合物、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、エレクトロルミネッセンスをELと略記することがある）は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。低電圧駆動の積層型有機EL素子が報告されて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている（例えば、特許文献1～8）。この積層型素子では、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送発光層の2層型、又は正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（注入）層の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

[0003] 有機EL素子の発光材料としてはトリス（8-キノリノラト）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、ジスチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られる

ことが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている。

また、近年、有機EL素子の発光層に蛍光材料の他に、燐光材料を利用することも提案されている。このように有機EL素子の発光層において有機燐光材料の励起状態の一重項状態と三重項状態とを利用し、高い発光効率が達成されている。有機EL素子内で電子と正孔が再結合する際にはスピン多重度の違いから一重項励起子と三重項励起子とが1 : 3の割合で生成すると考えられているので、燐光材料を用いれば蛍光材料のみを使った素子に比べて3 ~ 4倍の発光効率の達成が考えられる。

[0004] 一方、発光層を形成するにあたっては、上述の発光材料をドーパントとして、ホスト材料にドーピングするドーピング法が知られている。

ドーピング法で形成した発光層では、ホスト材料に注入された電荷から効率よく励起子を生成することができる。そして、生成された励起子の励起子エネルギーをドーパントに移動させ、ドーパントから高効率の発光を得ることができる。

そして、近年では有機エレクトロルミネッセンス素子の性能向上を果たすべく、ドーピング法に関してもさらなる研究が行われており、好適なホスト材料の探索が続いている。

このような、ホスト材料が記載された発明として、例えば、特許文献1 ~ 6が挙げられる。特許文献1には、カルバゾール骨格とベンズイミダゾール環を同一分子内に含む化合物が記載されており、青色蛍光発光材料ホストとしてのデータが開示されている。特許文献2には、カルバゾール骨格と1, 2, 4-トリアゾール環を同一分子内に含む化合物が記載されており、青色 ~ 青緑色の蛍光発光材料ホストとしてのデータが開示されている。特許文献3には、カルバゾール骨格とイミダゾピリジン環を同一分子内に含む化合物が記載されており、青色蛍光発光材料ホストとしてのデータが開示されている。特許文献4には、カルバゾール骨格とフルオレン骨格及び含窒素芳香族環であるイミダゾピリジン環を同一分子内に有する化合物が記載されており、青色蛍光発光材料ホストとしてのデータが開示されている。特許文献5に

は、カルバゾール骨格と含窒素芳香族環を同一分子内に含む化合物が記載されており、青色～青緑色の燐光材料とともに用いるホスト材料としてのデータが開示されている。特許文献6には、カルバゾール骨格とフルオレン骨格及び含窒素芳香族環であるフェナンスロリン環を同一分子内に有する化合物が記載されており、緑色の燐光材料ホストとしてのデータが開示されている。

また、特許文献7～8には、前述の特許文献1～6に記載の化合物と同様の骨格を含有する化合物が記載されている。特許文献7には、カルバゾール骨格とピリジン環を同一分子内に含む化合物が記載されており、前記化合物が正孔輸送材料としての機能するデータが開示されている。特許文献8には、フルオレン骨格及び含窒素芳香族環であるピリジン環を同一分子内に有する化合物が記載されており、これ発光層に用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2001-247858
- 特許文献2：特開2000-68059
- 特許文献3：特開2001-192653
- 特許文献4：US2004-157084
- 特許文献5：WO2003/080760
- 特許文献6：WO2004/026870
- 特許文献7：特開2000-169448
- 特許文献8：特開2007-261969

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 前述の特許文献1～4には、各文献に記載の化合物が蛍光材料ホストとして機能する際のデータは開示されているものの、緑色の燐光材料のホストとして機能するか否かは記載されていない。また、特許文献5および特許文献

6には、燐光材料のホストとして機能する化合物が記載されているが、これを用いた有機EL素子は発光効率および駆動電圧が十分なものではなかった。また、特許文献7～8に記載の化合物についても、燐光材料ホストとして機能するか否かは記載されていない。

また、通常、燐光発光性の有機EL素子では、励起された3重項エネルギーを用いた発光であり、通常の蛍光型有機EL素子に比べて、発光層と電子輸送層との電子親和力の差や正孔輸送層と発光層とのイオン化ポテンシャルの差が大きくなるため、キャリアの注入が阻害され、高電圧化を招く場合が多い。

[0007] そこで、本発明は、発光効率が高く、長寿命であり、省消費電力化に必要な低電圧での駆動が可能な有機EL素子及びそれを実現する有機EL素子用材料として用いることのできる含フルオレン芳香族化合物を提供することを目的とする。

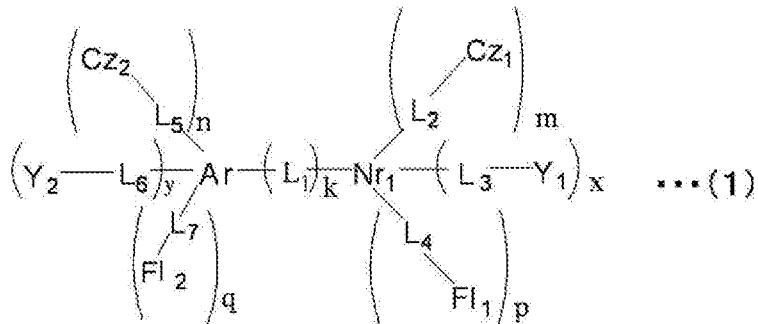
課題を解決するための手段

[0008] 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、カルバゾール骨格と含窒素ヘテロ芳香族環を組み合わせた材料を用いることにより、電子輸送層と発光層との電子親和力の差を小さくでき、さらに同一分子内にフルオレン骨格を導入することにより、キャリア（特に電子）輸送能を高め、燐光発光性有機EL素子が顕著に低電圧化することを見出した。つまり、下記一般式（1）で表されるカルバゾール骨格、含窒素ヘテロ芳香族環、フルオレン骨格を同一分子内に有する芳香族化合物、及びそれを有機EL素子用材料として用いた省消費電力化に必要な低電圧での駆動が可能な有機EL素子が提供できる。

すなわち、本発明は、カルバゾール骨格、含窒素ヘテロ芳香族環、フルオレン骨格を同一分子内に有することを特徴とし、下記一般式（1）で表される含フルオレン芳香族化合物である。

[0009]

[化1]



- [0010] (式中、 Nr_1 は置換もしくは無置換の環形成炭素数2～5の単環の含窒素芳香族環、または環形成炭素数2～9の二環性の含窒素芳香族環を表し、 Ar は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～40の芳香族環を表し、 Fl_1 、 Fl_2 は互いに独立して、置換もしくは無置換のフルオレニル基を表し、 p は、 Nr_1 に直接結合する $-(\text{L}_4-\text{Fl}_1)$ の置換数を表す0～3の整数であり、 p が2以上の場合、 L_4 は同一または異なっても良く、 Fl_1 は同一または異なっても良く、 q は、 Ar に直接結合する $-(\text{L}_7-\text{Fl}_2)$ の置換数を表す0～3の整数であり、 q が2以上の場合、 L_7 は同一または異なっても良く、 Fl_2 は同一または異なっても良く、 $p+q$ は1以上であり、 Cz_1 、 Cz_2 は互いに独立して、置換もしくは無置換のカルバゾリル基を表し、 m は、 Nr_1 に直接結合する $-(\text{L}_2-\text{Cz}_1)$ の置換数を表す0～3の整数であり、 m が2以上の場合、 L_2 は同一または異なっても良く、 Cz_1 は同一または異なっても良く、 n は、 Ar に直接結合する $-(\text{L}_5-\text{Cz}_2)$ の置換数を表す0～3の整数であり、

n が2以上の場合、 L_5 は同一または異なっていても良く、 C_{z_2} は同一または異なっていても良く、 $m+n$ は1以上であり、

Y_1 、 Y_2 は互いに独立して、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、置換又は無置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のハロアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~10の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリールシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2~10のヘテロアリール基を表し、 x は、 N_{r_1} に直接結合する $-(L_3-Y_1)$ の置換数を表す1~3の整数であり、

x が2以上の場合、 L_3 は同一または異なっていても良く、 Y_1 は同一または異なっていても良く、

y は、 A_r に直接結合する $-(L_6-Y_2)$ の置換数を表す1~3の整数であり、

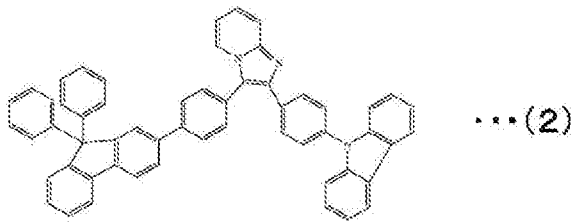
y が2以上の場合、 L_6 は同一または異なっていても良く、 Y_2 は同一または異なっていても良く、

$m+p+x$ は（選択される N_{r_1} が置換可能な置換基数-1）で表される数以下であり、 $n+q+y$ は（選択される A_r が置換可能な置換基数-1）で表される数以下であり、

L_1 ~ L_7 は、互いに独立して、単結合または、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30の芳香族環、置換もしくは無置換の環形成炭素数2~30の複素芳香族環を表す。 k は、1~3の整数を表す。

ただし、一般式(1)で表される含フルオレン芳香族化合物のうち、下記式(2)の化合物は除く。）

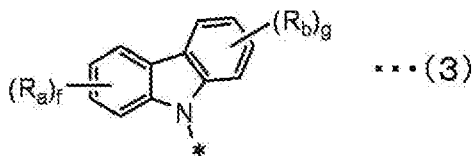
[0011] [化2]



[0012] 本発明では、前記含フルオレン芳香族化合物が、前記一般式（１）において、 Nr_1 が置換もしくは無置換であるピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、プリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、キノキサリン環、イミダゾピリジン環から選ばれる含窒素芳香族環であることが好ましい。

[0013] また、本発明では、前記一般式（１）において、 Cz_1 、 Cz_2 が互いに独立して、下記一般式（３）または下記一般式（４）であることが好ましい。

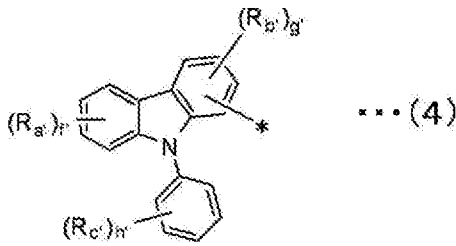
[0014] [化3]



[0015] 前記一般式（３）中、 Ra 、 Rb は互いに独立して、
 水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数１～２０の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、
 置換もしくは無置換の炭素数１～２０の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルコキシ基、
 置換もしくは無置換の炭素数１～２０の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数１～２０の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルコキシ基、
 置換もしくは無置換の炭素数１～１０の直鎖状、分岐鎖状または環状のアル

キルシリル基、
置換もしくは無置換の炭素数 6 ～ 30 のアリールシリル基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 のアリール基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 ～ 10 のヘテロアリール基を表し、
f、g は互いに独立して、1 ～ 4 の整数を表す。

[0016] [化4]



[0017] 前記一般式 (4) 中、R a'、R b'、R c' は互いに独立して、
水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シ
アノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐鎖状または環
状のアルキル基、
置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアル
コキシ基、
置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロ
アルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐鎖状また
は環状のハロアルコキシ基、
置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアル
キルシリル基、
置換もしくは無置換の炭素数 6 ～ 30 のアリールシリル基、置換もしくは無
置換の環形成炭素数 6 ～ 30 のアリール基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 ～ 10 のヘテロアリール基を表し、
f' は 1 ～ 4 の整数を表し、g' は 1 ～ 3 の整数を表し、h' は 1 ～ 5 の整
数を表す。

[0018] 本発明では、前記式 (1) において、k が 1 であり、m + n + p + q = 6
以下であることが好ましい。

また、 Y_1 、 Y_2 が互いに独立して、水素原子またはフェニル基を表すことが好ましい。

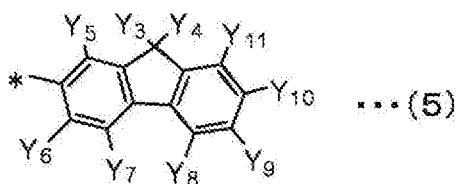
さらに、 k が1であり、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_5 、 L_6 が互いに独立して、単結合、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、置換もしくは無置換のターフェニレン基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基であり、 L_4 、 L_7 が互いに独立して単結合、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、置換もしくは無置換のターフェニレン基であることが好ましい。また、これらの基に水素原子が結合している場合、それらは重水素原子であっても良い。

また、 $m+n$ が1または2であり、 $p+q$ が1または2であることが好ましい。

また、 A_r は、置換もしくは無置換の環形成炭素数2～6であるベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、チオフェン環から選ばれる単環性芳香族環が好ましく、特に、ベンゼン環が好ましい。

[0019] 本発明では、前記一般式(1)において、 F_1 、 F_2 が互いに独立して、下記一般式(5)であることが好ましい。

[0020] [化5]



[0021] 前記一般式(5)中、 Y_3 、 Y_4 は互いに独立して、
 水素原子、重水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、
 炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルキル基、
 炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキルシリル基、
 置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリールシリル基、
 置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、

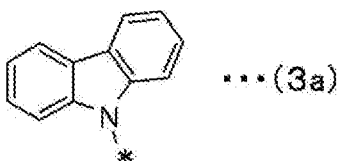
置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 ~ 10 のヘテロアリアル基を表し、
 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 、 Y_{10} 、 Y_{11} は互いに独立して、
 水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シ
 アノ基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、
 炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルコキシ基、
 炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルキル基、
 炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルコキシ基、
 炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキルシリル基、
 置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアリアルシリル基、
 置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアル基、
 置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 ~ 10 のヘテロアリアル基を表す。

[0022] 本発明では、前記一般式 (5) において、 Y_3 、 Y_4 は互いに独立して、炭
 素数 1 ~ 10 の直鎖状のアルキル基またはフェニル基を表すことが好ましい
 。

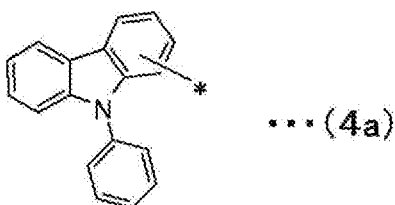
さらに、 Y_3 、 Y_4 が同時にメチル基を表すことが好ましい。

[0023] 本発明では、前記一般式 (1) において、 C_{z1} 、 C_{z2} が互いに独立して、
 下記一般式 (3a) または下記一般式 (4a) で表されることが好ましい。

[化6]



[化7]



[0024] さらに、本発明では、前記一般式 (1) において、 N_{r1} がピリミジン環を
 表すことが好ましい。

[0025] また、前記含フルオレン芳香族化合物は有機エレクトロルミネッセンス素

子用材料であることが好ましい。

[0026] また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、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、前記有機薄膜層のうち少なくとも一層が、前記含フルオレン芳香族化合物を含有することを特徴とする。

[0027] さらに本発明では、前記有機エレクトロルミネッセンス素子は、前記発光層が、前記含フルオレン芳香族化合物を宿主材料として含有することが好ましい。

さらに、前記有機エレクトロルミネッセンス素子は、燐光材料を含有することが好ましい。

また、前記発光層が宿主材料と燐光材料を含有し、該燐光材料がイリジウム（Ir）、オスミウム（Os）または白金（Pt）から選択される金属原子のオルトメタル化錯体であることがより好ましい。

[0028] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機薄膜層は、前記陰極と前記発光層との間に電子注入層を有し、該電子注入層が含窒素環誘導体を含有することが好ましい。

また、前記有機薄膜層は、前記陰極と前記発光層との間に電子輸送層を有し、該電子輸送層が前記含フルオレン芳香族化合物を含有することが好ましい。

さらに、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、前記陰極と前記有機薄膜層との界面領域に還元性ドーパントが添加されてなることが好ましい。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、前記式（1）で表される含フルオレン芳香族化合物を有機エレクトロルミネッセンス素子用材料として用いるので、発光効率が高く、長寿命で、低電圧駆動が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。さらに、この有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、有機太陽電池、有機半導体レーザー、有機物を用いるセンサー、有機TFET用の有機電子素子用材料としても有効である。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]本発明の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の一例の概略構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0031] 以下、本発明について具体的に説明する。本発明の含フルオレン芳香族化合物は、とりわけ有機EL素子用材料として好適に用いることができ、本発明の有機EL素子はこの含フルオレン芳香族化合物を用いるものである。

(有機EL素子の構成)

まず、有機EL素子の素子構成について説明する。

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・輸送層／陰極
- (4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入・輸送層／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・輸送層／発光層／電子注入・輸送層／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・輸送層／発光層／絶縁層／陰極
- (13) 陽極／絶縁層／正孔注入・輸送層／発光層／電子注入・輸送層／陰極

などの構造を挙げることができる。

上記の中で(8)の構成が好ましく用いられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0032] 図1に、本発明の実施形態における有機EL素子の一例の概略構成を示す

。

有機EL素子1は、透明な基板2と、陽極3と、陰極4と、陽極3と陰極4との間に配置された有機薄膜層10と、を有する。

有機薄膜層10は、ホスト材料としての燐光ホスト及び燐光材料としての燐光ドーパントを含む燐光発光層5を有するが、燐光発光層5と陽極3との間に正孔注入・輸送層6等、燐光発光層5と陰極4との間に電子注入・輸送層7等を備えていてもよい。

また、燐光発光層5の陽極3側に電子障壁層を、燐光発光層5の陰極4側に正孔障壁層を、それぞれ設けてもよい。

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

[0033] なお、本明細書において、蛍光ホスト及び燐光ホストの用語は、蛍光ドーパントと組み合わされたときには蛍光ホストと称し、燐光ドーパントと組み合わされたときには燐光ホストと称するものであり、分子構造のみから一義的に蛍光ホストや燐光ホストに限定的に区分されるものではない。

言い換えると、本明細書において、蛍光ホストとは、蛍光ドーパントを含有する蛍光発光層を構成する材料を意味し、蛍光発光材料のホストにしか利用できないものを意味しているわけではない。

同様に燐光ホストとは、燐光ドーパントを含有する燐光発光層を構成する材料を意味し、燐光材料のホストにしか利用できないものを意味しているわけではない。

[0034] また、本明細書中で「正孔注入・輸送層」は「正孔注入層及び正孔輸送層のうちの少なくともいずれか一方」を意味し、「電子注入・輸送層」は「電子注入層及び電子輸送層のうちの少なくともいずれか一方」を意味する。

[0035] (透明性基板)

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、400nm~700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。

ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を原料として用いてなるものを挙げられる。

またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を原料として用いてなるものを挙げる事ができる。

[0036] (陽極及び陰極)

有機EL素子の陽極は、正孔を正孔注入層、正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4.5 eV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、酸化インジウム錫合金 (ITO)、酸化錫 (NES A)、酸化インジウム亜鉛酸化物、金、銀、白金、銅等が挙げられる。

陽極はこれらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。

本実施形態のように、発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の可視領域の光の透過率を10%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は、材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10nm~200nmの範囲で選択される。

[0037] 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目的で、仕事関数の小さい材料が好ましい。

陰極材料は特に限定されないが、具体的にはインジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-スカンジウム-リチウム合金、マグネシウム-銀合金等が使用できる。

陰極も、陽極と同様に、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成

させることにより作製することができる。また、陰極側から、発光を取り出す態様を採用することもできる。

[0038] (発光層)

有機EL素子の発光層は以下の機能を併せ持つものである。

すなわち、

(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、

がある。

[0039] 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。

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。

[0040] 発光層は、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。

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。

さらに、発光層の膜厚は、好ましくは5nm～50nm、より好ましくは7nm～50nm、最も好ましくは10nm～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、50n

、

q が2以上の場合、 L_7 は同一または異なっても良く、 $F1_2$ は同一または異なっても良く、 $p+q$ は1以上であり、

Cz_1 、 Cz_2 は互いに独立して、置換もしくは無置換のカルバゾリル基を表し、

m は、 Nr_1 に直接結合する $-(L_2-Cz_1)$ の置換数を表す0~3の整数であり、

m が2以上の場合、 L_2 は同一または異なっても良く、 Cz_1 は同一または異なっても良く、

n は、 Ar に直接結合する $-(L_5-Cz_2)$ の置換数を表す0~3の整数であり、

、

n が2以上の場合、 L_5 は同一または異なっても良く、 Cz_2 は同一または異なっても良く、 $m+n$ は1以上であり、

Y_1 、 Y_2 は互いに独立して、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、置換又は無置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のハロアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~10の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリールシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2~10のヘテロアリール基を表し、

x は、 Nr_1 に直接結合する $-(L_3-Y_1)$ の置換数を表す1~3の整数であり、

、

x が2以上の場合、 L_3 は同一または異なっても良く、 Y_1 は同一または異なっても良く、

y は、 Ar に直接結合する $-(L_6-Y_2)$ の置換数を表す1~3の整数であり

、

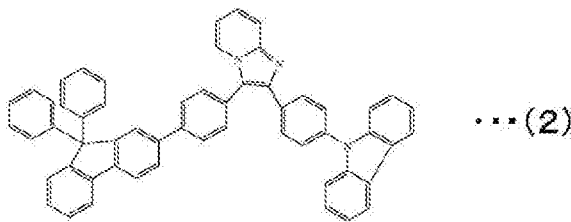
y が 2 以上の場合、 L_6 は同一または異なっていても良く、 Y_2 は同一または異なっていても良く、

$m + p + x$ は（選択される Nr_1 が置換可能な置換基数 - 1）で表される数以下であり、 $n + q + y$ は（選択される Ar が置換可能な置換基数 - 1）で表される数以下であり、

$L_1 \sim L_7$ は、互いに独立して、単結合または、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族環、置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 ~ 30 の複素芳香族環を表す。 k は、1 ~ 3 の整数を表す。

ただし、一般式（1）で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材のうち、下記式（2）の化合物は除く。

[0045] [化9]



[0046] 前記一般式（1）において、 Nr_1 が置換もしくは無置換であるピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、キノキサリン環、イミダゾピリジン環から選ばれる含窒素芳香族環を表すことが好ましい。また、これらの環に水素原子が結合している場合、それらは重水素原子であっても良い。

さらには、置換もしくは無置換であるピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環が好ましく、特に、置換もしくは無置換であるピリミジン環が好ましい。

前記一般式（1）において、 Nr_1 がイミダゾピリジン環のとき、 $F1_2$ にお

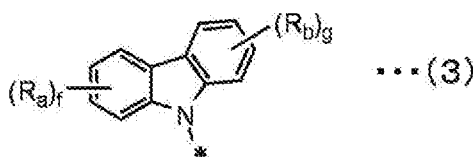
ける Y_3 及び Y_4 が同時にフェニル基を表す場合は除かれることがある。

また、前記一般式 (1) において、 N_{r_1} がイミダゾピリジン環のとき、 L_7 は単結合である場合は除かれることがある。

[0047] また、一般式 (1) において、 A_r は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 2~6 であるベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、チオフェン環などの単環性芳香族環が好ましく、特に、ベンゼン環が好ましい。また、これらの環に水素原子が結合している場合、それらは重水素原子であっても良い。

[0048] また、前記一般式 (1) において、 C_{z_1} 、 C_{z_2} が互いに独立して、下記一般式 (3) または下記一般式 (4) で表されること好ましい。

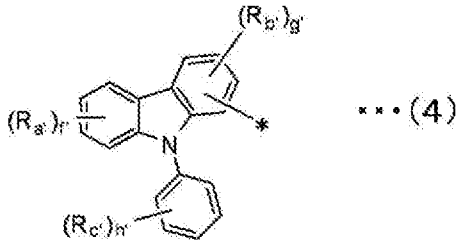
[0049] [化10]



[0050] 式中、 R_a 、 R_b は互いに独立して、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1~20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1~20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1~20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1~20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1~10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の炭素数 6~30 のアリアルシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6~30 のアリアル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 2~10 のヘテロアリアル基を表し、

f、gは互いに独立して、1～4の整数を表す。

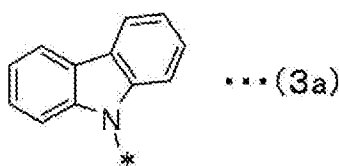
[0051] [化11]



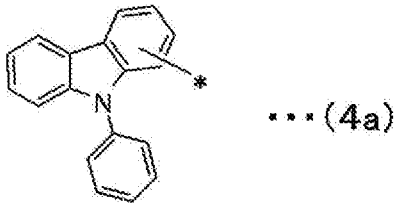
[0052] 式中、 $R a'$ 、 $R b'$ 、 $R c'$ は互いに独立して、
 水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、
 置換もしくは無置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルコキシ基、
 置換もしくは無置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルコキシ基、
 置換もしくは無置換の炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキルシリル基、
 置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリールシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、
 置換もしくは無置換の環形成炭素数2～10のヘテロアリール基を表し、
 f' は1～4の整数を表し、 g' は1～3の整数を表し、 h' は1～5の整数を表す。

[0053] さらには、 $C z_1$ 、 $C z_2$ が互いに独立して、下記一般式(3a)または下記一般式(4a)で表されるものが好ましい。

[0054] [化12]



[0055] [化13]



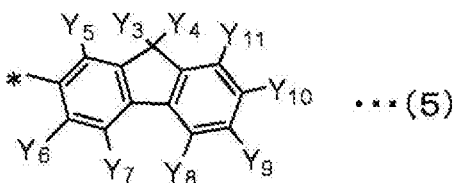
[0056] 前記一般式(1)において、 k が1であり、 $m+n+p+q=6$ 以下であることが好ましく、さらには、 $m+n+p+q$ は4以下であることがより好ましい。さらに好ましくは、 $m+n$ が1または2であり、 $p+q$ がまたは2である。尚、 m は Nr_1 に直接結合する $-(L_2-Cz_1)$ の置換数を表す。 n 、 p 、 q についても同様に置換数を表す。

[0057] また、前記一般式(1)において、 Y_1 、 Y_2 は互いに独立して、水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2~10のヘテロアリール基であることが好ましく、特に、水素原子もしくはフェニル基を表すことが好ましい。

[0058] また、前記一般式(1)において、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_5 、 L_6 が互いに独立して、単結合、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ビフェニレン基、置換もしくは無置換のターフェニレン基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基であり、 L_4 、 L_7 が互いに独立して単結合、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ビフェニレン基、置換もしくは無置換のターフェニレン基であることが好ましい。また、これらの基に水素原子が結合している場合、それらは重水素原子であっても良い。

[0059] また、一般式(1)において、 $F1_1$ 、 $F1_2$ が互いに独立して、一般式(5)で表されるものが好ましい。

[0060] [化14]



[0061] 前記式(5)中、 Y_3 、 Y_4 は互いに独立して、

水素原子、重水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、

炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルキル基、

炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキルシリル基、

置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアリアルシリル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 ~ 10 のヘテロアリアル基を表し、

Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 、 Y_{10} 、 Y_{11} は互いに独立して、

水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、

炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルコキシ基、

炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルキル基、

炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルコキシ基、

炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキルシリル基、

置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアリアルシリル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアル基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 ~ 10 のヘテロアリアル基を表す。

[0062] さらに、前記一般式 (5) において、 Y_3 、 Y_4 が互いに独立して、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキルシリル基、フェニル基を表し、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 、 Y_{10} 、 Y_{11} が水素原子を表すものが好ましく、さらに好ましくは、 Y_3 、 Y_4 は互いに独立して、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状のアルキル基またはフェニル基を表すことが好ましい。中でも、特に、 Y_3 、 Y_4 がメチル基で表されるものが好ましい。

[0063] 前記一般式 (1) および (3) ~ (5) における N_{r_1} 、 A_r 、 Y_1 、 Y_2 、 F_{l_1} 、 F_{l_2} 、 C_{z_1} 、 C_{z_2} 、 L_1 ~ L_7 が、1 つ又は複数の置換基を有する場合、前記置換基は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐

鎖状または環状のアルキルシリル基、シアノ基、ハロゲン原子、または環形成炭素数6～22のアリール基であることが好ましい。

[0064] 前記炭素数1～20の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基としては、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、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-ペンチルヘキシル基、1-ブチルペンチル基、1-ヘプチルオクチル基、3-メチルペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、3, 5-テトラメチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0065] 前記炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキルシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、ジメチルイソプロピルシリル基、ジメチルプロピルシリル基、ジメチルブチルシリル基、ジメチルターシャリーブチルシリル基、ジエチルイソプロピルシリル基等が挙げられる。

[0066] 前記炭素数6～30のアリールシリル基としては、例えば、フェニルジメチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、ジフェニルターシャリーブチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

[0067] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

前記環形成炭素数6～30のアリール基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、フェナントレニル基等が挙げられる。

[0068] 前記環形成炭素数2～10のヘテロアリール基としては、ピロリル基、ピラジニル基、ピリジニル基、インドリル基、イソインドリル基、フリル基、

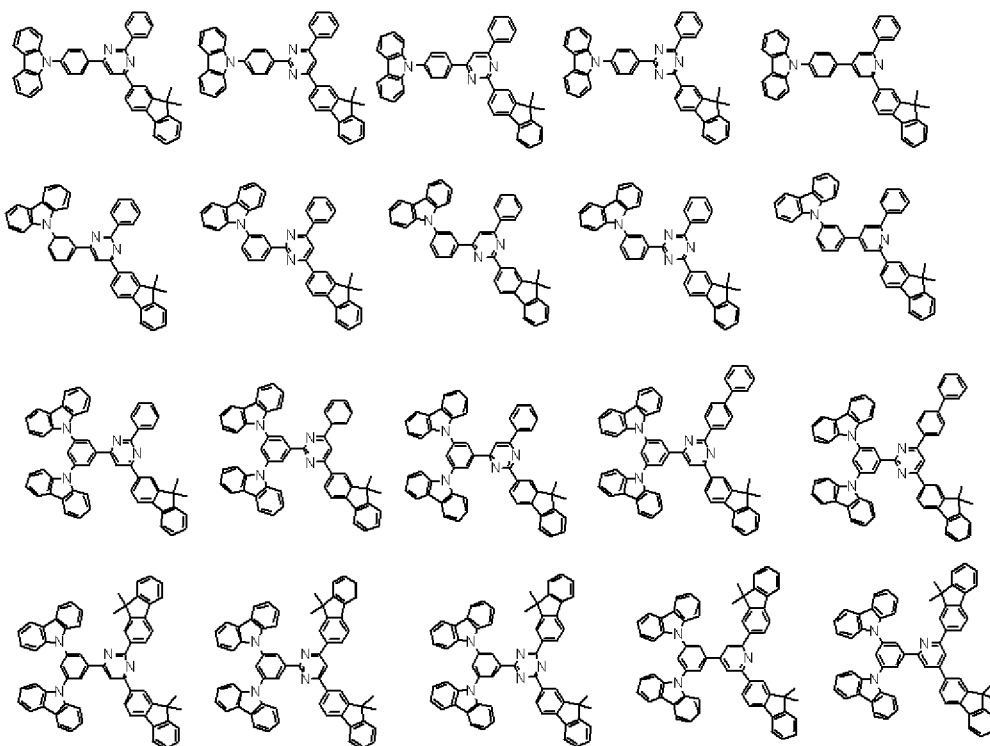
ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基、カルバゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、チエニル基等が挙げられる。

[0069] 前記環形成炭素数6～30の芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、ビフェニル環、ターフェニル環、クォーターフェニル環等が挙げられる。

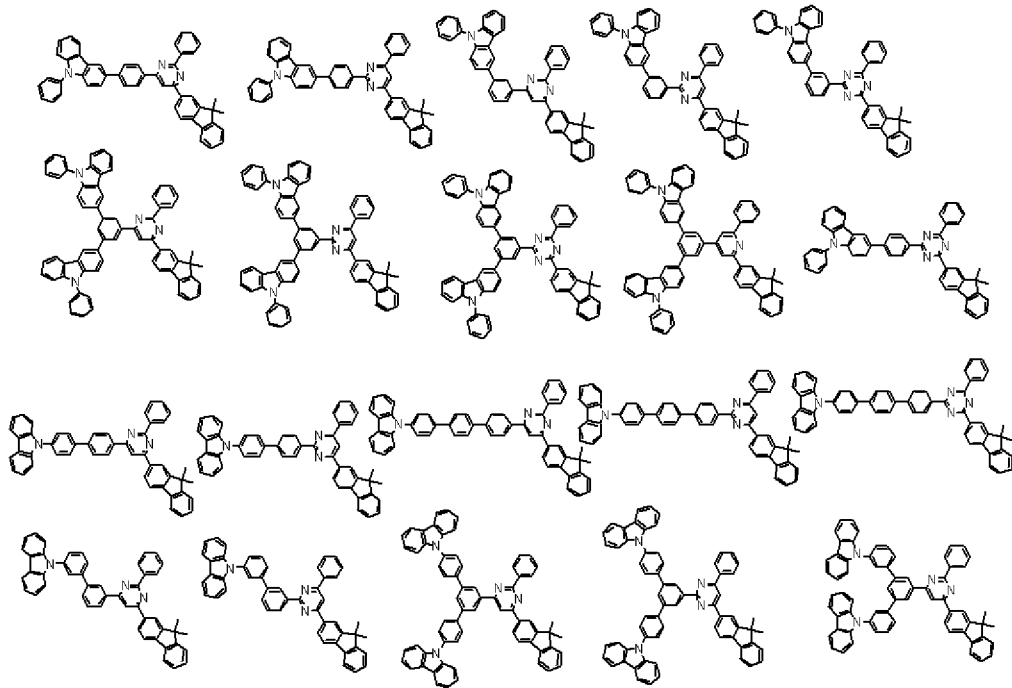
前記環形成炭素数2～30の複素芳香族環としては、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、インドール環、キノリン環、アクリジン環、ピロリジン環、ジオキサソール環、ピペリジン環、モルフォリン環、ピペラジン環、カルバゾール環、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラン環、ジベンゾフラン環等が挙げられる。

[0070] 前記一般式(1)で表される本発明の含フルオレン芳香族化合物としては、例えば、次の化合物が具体例として挙げられる。

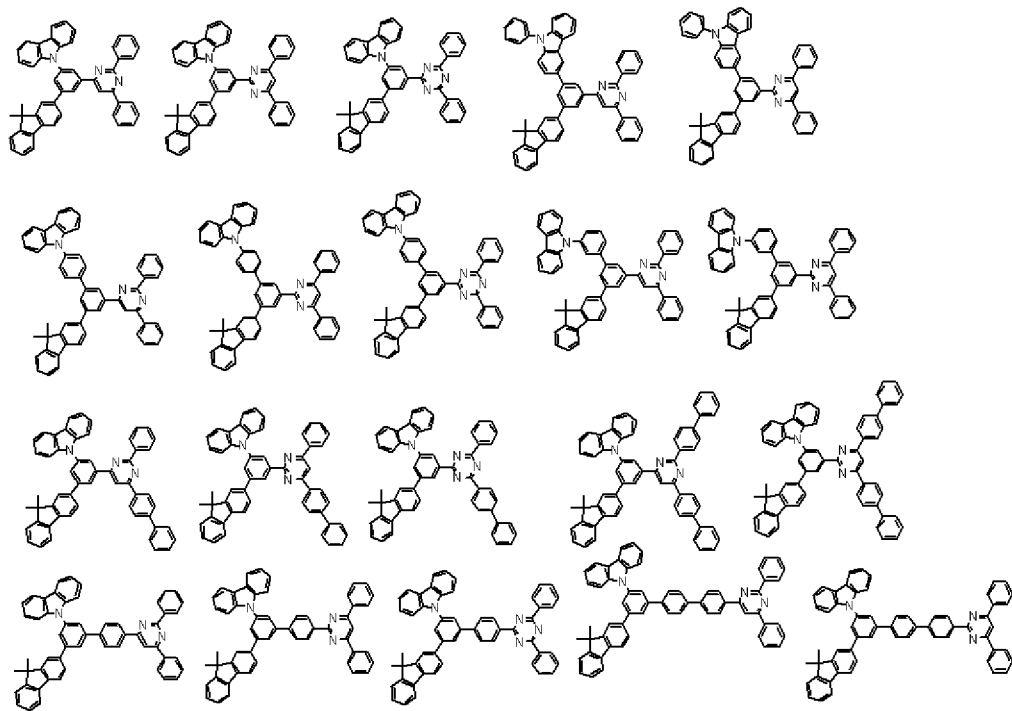
[0071] [化15]



[0072] [化16]

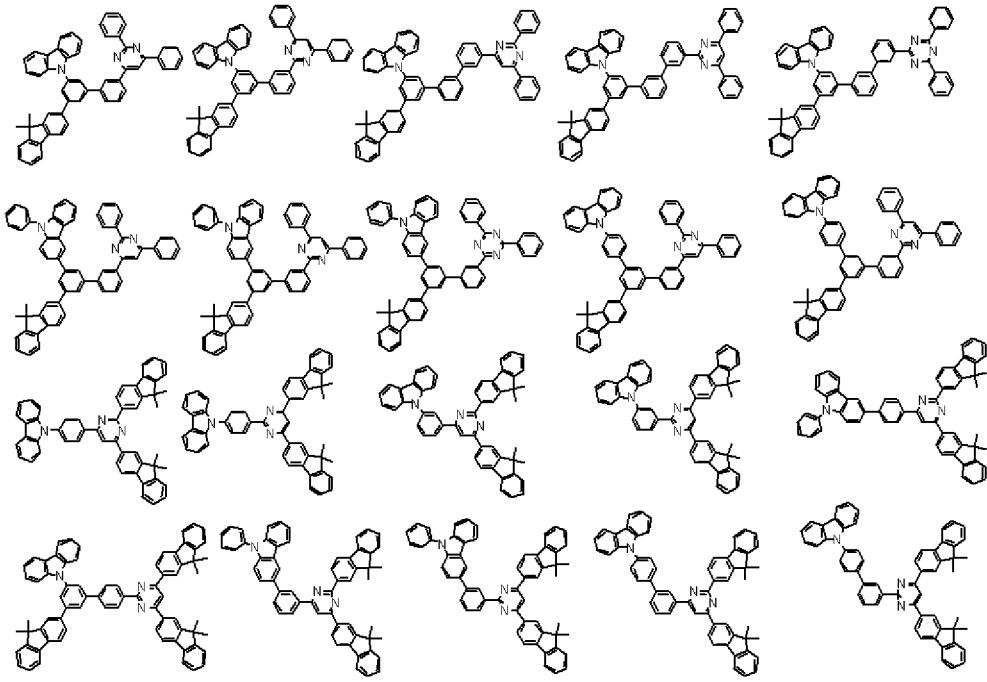


[0073] [化17]

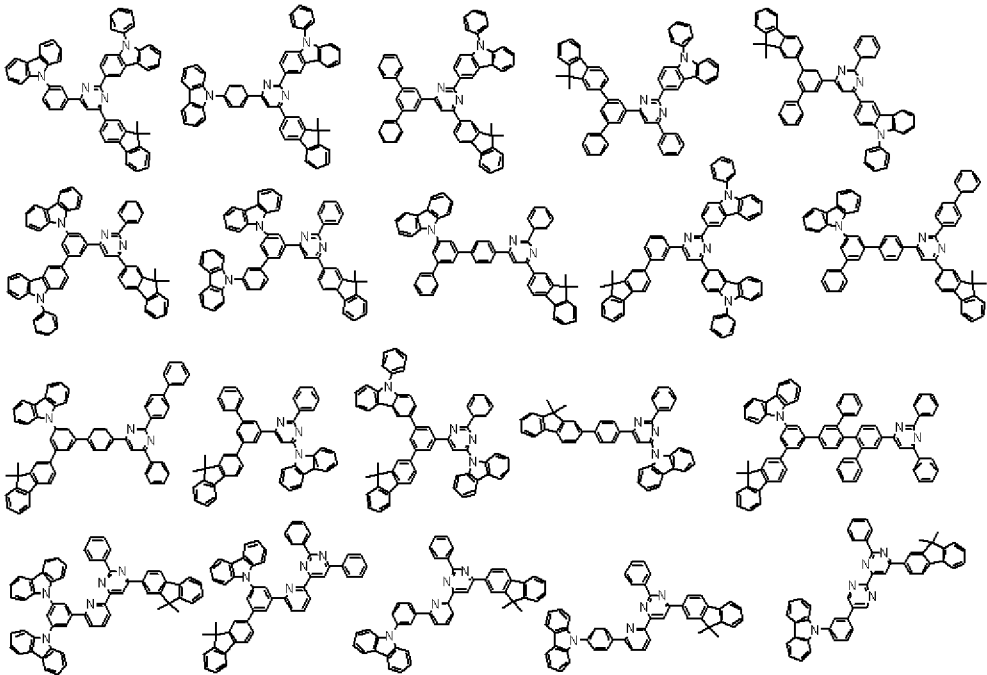


[0074]

[化18]

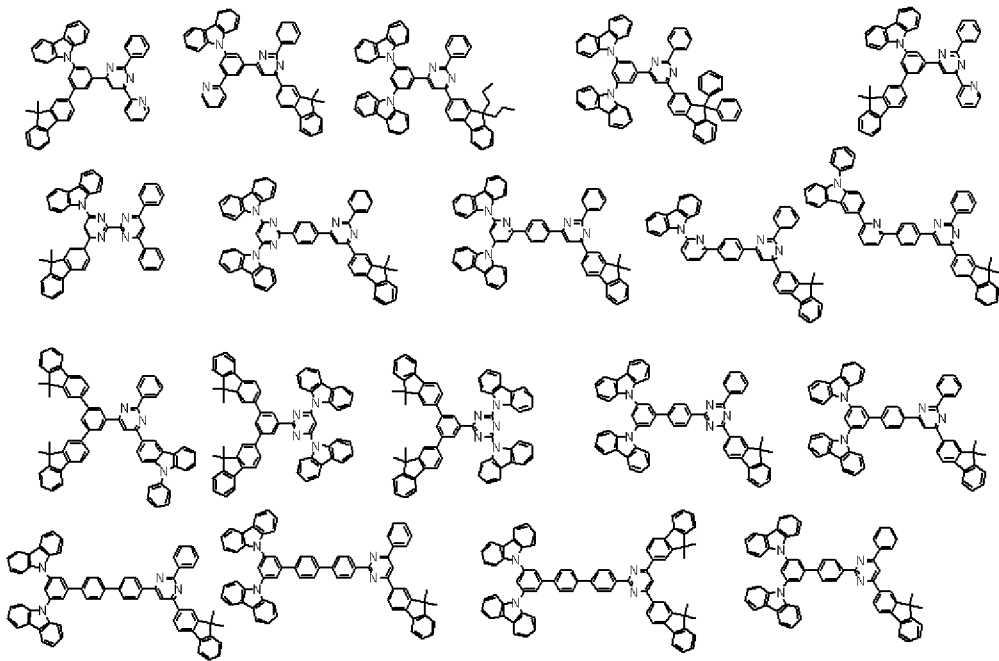


[0075] [化19]

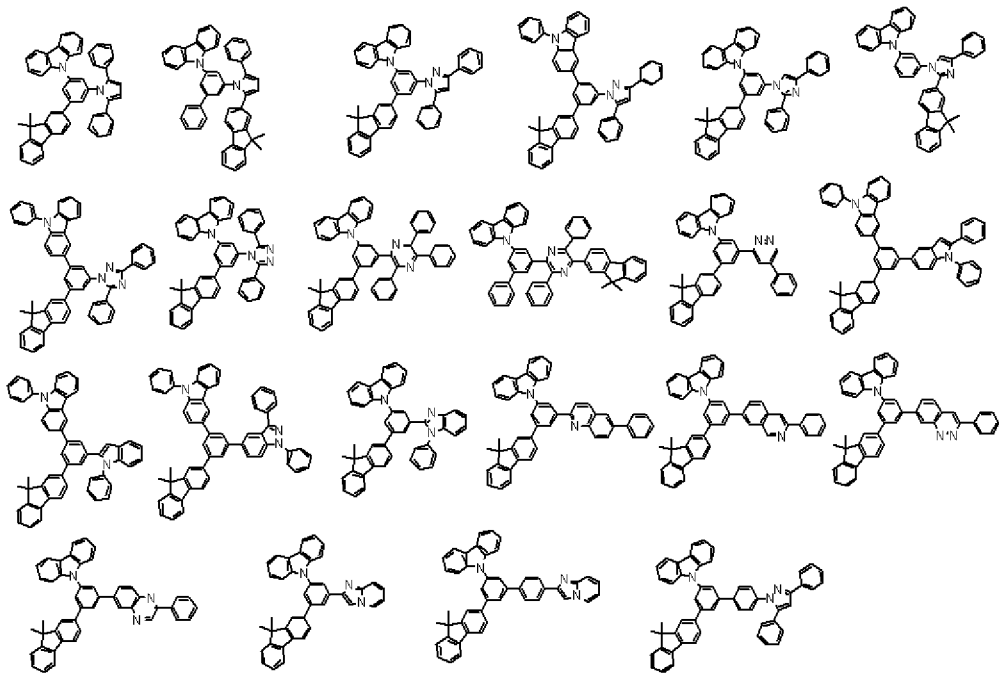


[0076]

[化20]

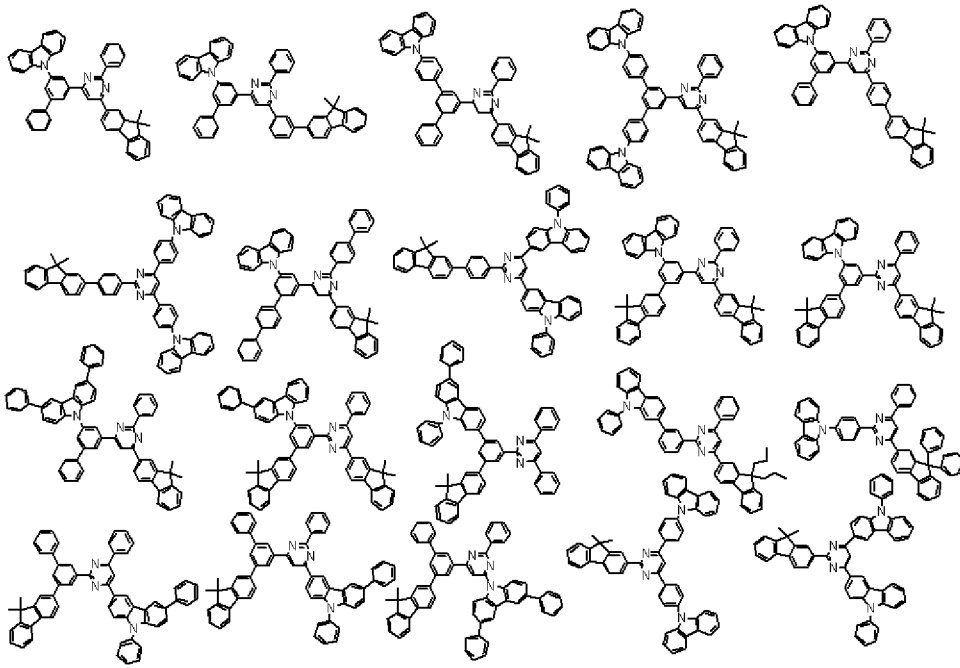


[0077] [化21]

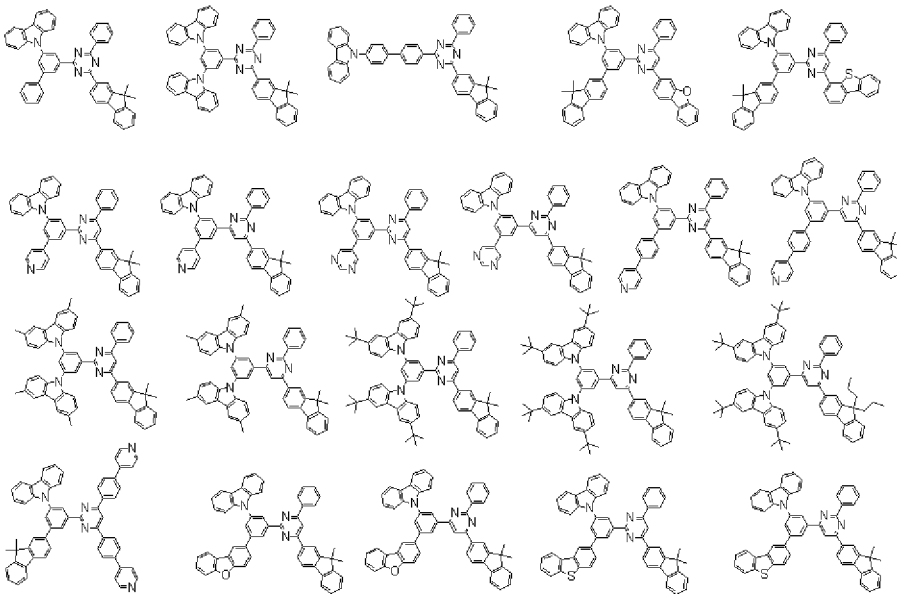


[0078]

[化22]

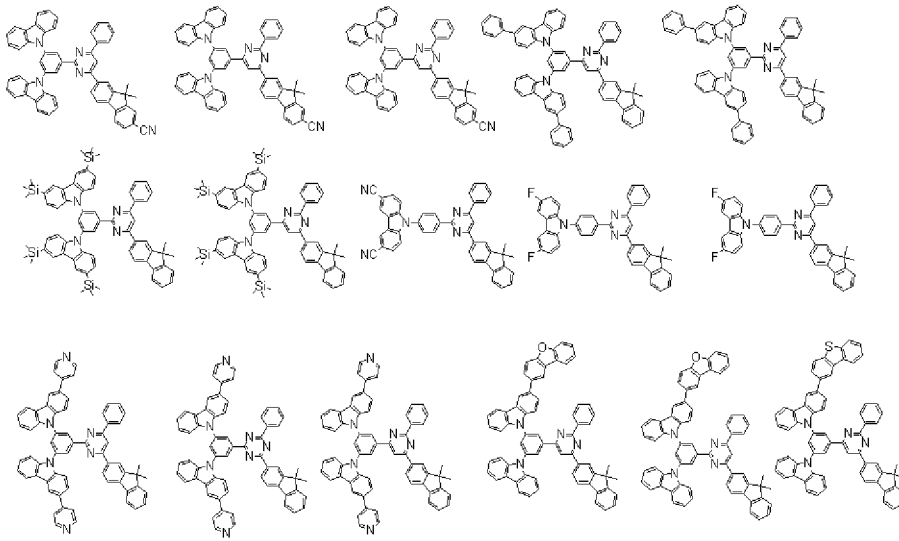


[0079] [化23]

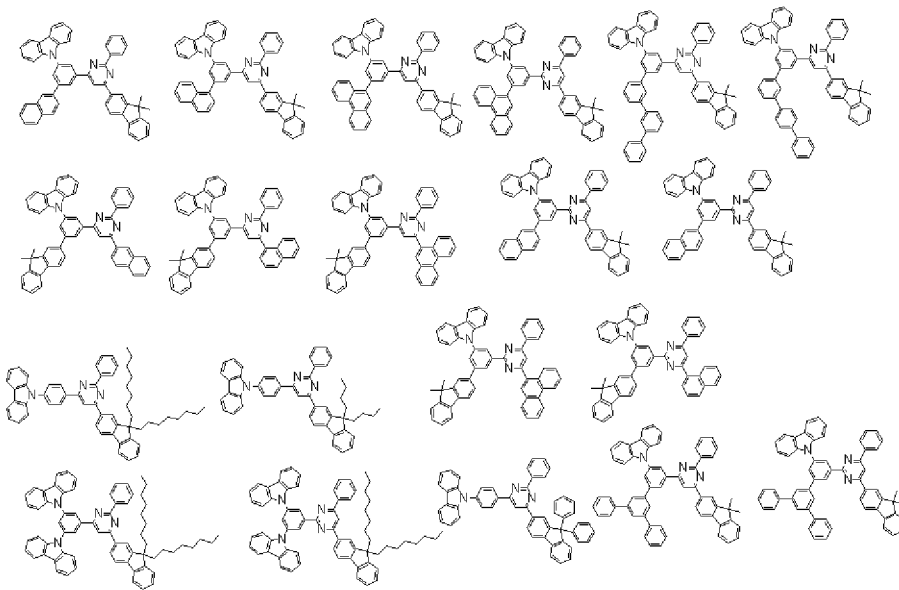


[0080]

[化24]

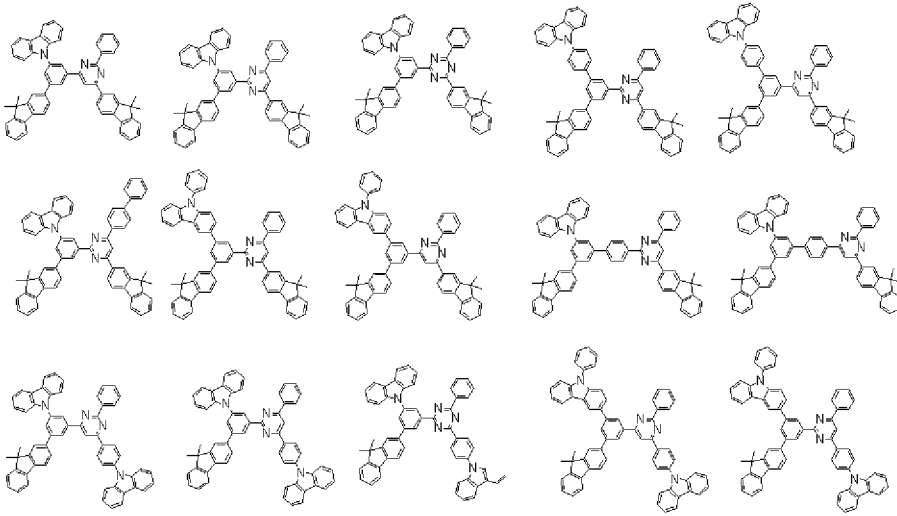


[0081] [化25]



[0082]

[化26]



[0083] 本発明の有機EL素子において、前記発光層が、前記含フルオレン芳香族化合物をホスト材料として含有するのが好ましい。また、前記発光層が、ホスト材料と燐光材料からなり、該ホスト材料が前記含フルオレン芳香族化合物であると好ましい。

また、前記含フルオレン芳香族化合物は、燐光材料と共に用いるホスト材料または燐光材料と共に用いる電子輸送材料であっても良く、励起三重項エネルギーが2.2 eV以上3.2 eV以下であると好ましく、2.4 eV以上3.2 eV以下であるとより好ましい。

[0084] 本発明の有機EL素子は、電子輸送層を有し、該電子輸送層が本発明の有機EL素子用材料を含有していても好ましい。

また、本発明の有機EL素子が電子輸送層及び正孔障壁層のうち少なくともいずれか一方を有し、該電子輸送層及び正孔障壁層のうち少なくともいずれか一方が、本発明の有機EL素子用材料を含有しても好ましい。

また、本発明の有機EL素子は、正孔輸送層（正孔注入層）を有し、該正孔輸送層（正孔注入層）が本発明の有機EL素子用材料を含有しても好ましい。

[0085] (燐光材料)

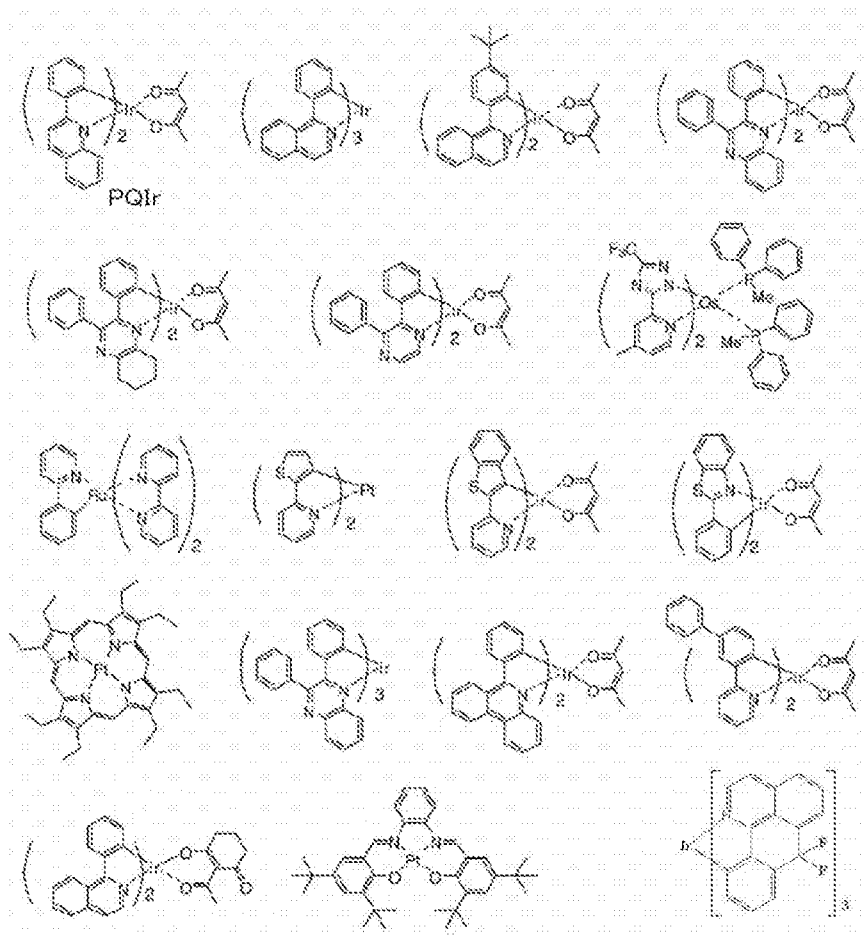
本発明において、前記燐光材料は、金属錯体を含有し、前記金属錯体は、Ir, Pt, Os, Au, Cu, Re及びRuから選択される金属原子と、

配位子と、を有することが好ましい。特に、前記配位子は、オルトメタル結合を有することが好ましい。

燐光量子収率が高く、発光素子の外部量子効率をより向上させることができるという点で、Ir、Os及びPtから選ばれる金属原子を含有する化合物であると好ましく、イリジウム錯体、オスミウム錯体、白金錯体等の金属錯体であるとさらに好ましく、中でもイリジウム錯体及び白金錯体がより好ましく、オルトメタル化イリジウム錯体が最も好ましい。

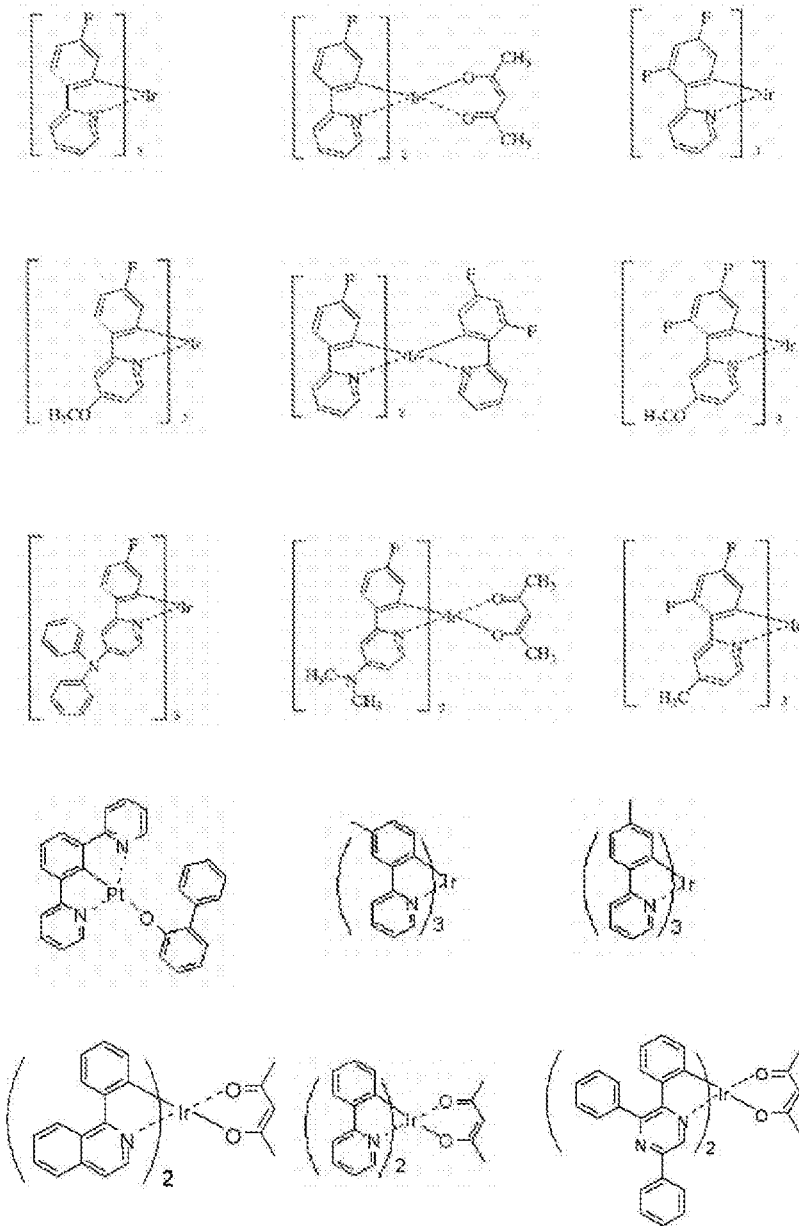
好ましい金属錯体の具体例を、以下に示す。

[0086] [化27]



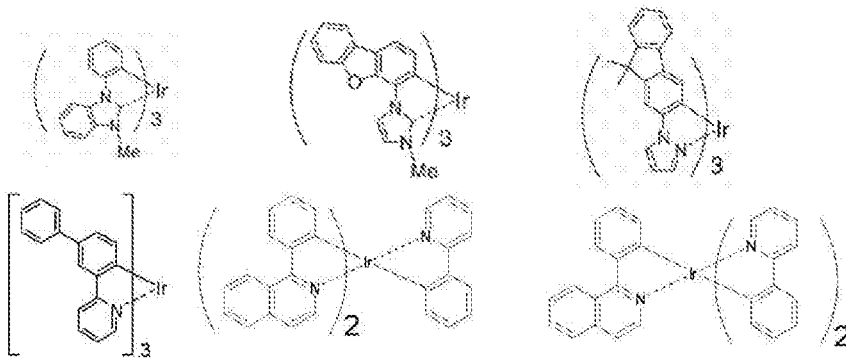
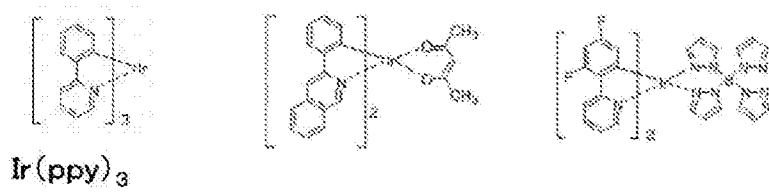
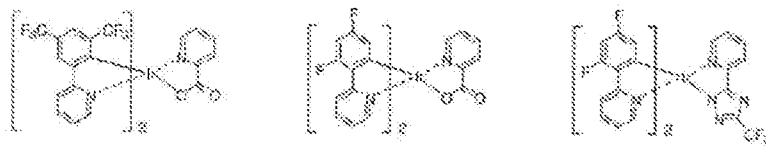
[0087]

[化28]



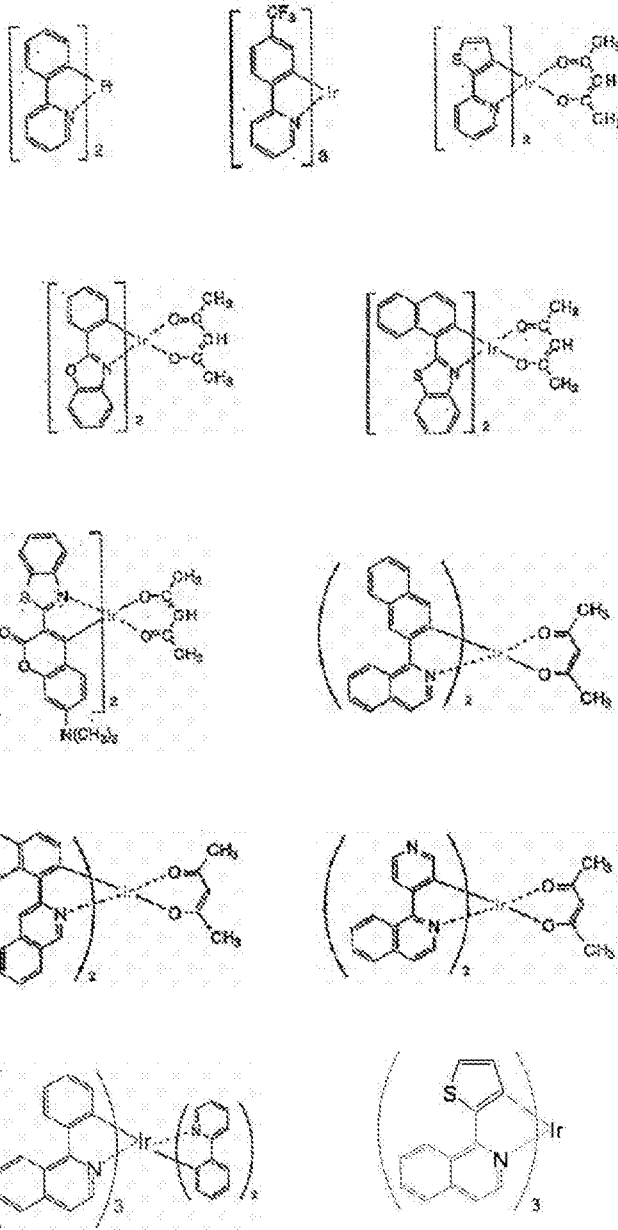
[0088]

[化29]



[0089]

[化30]



[0090] 本発明では、前記発光層に含まれる前記燐光材料のうち少なくとも1種は、発光波長の極大値が450nm以上720nm以下であることが好ましい。

このような発光波長の燐光材料（燐光ドーパント）を、本発明で用いる特定のホスト材料にドーピングして発光層を構成することにより、高効率な有機EL素子とできる。

[0091] （還元性ドーパント）

本発明の有機EL素子は、陰極と有機薄膜層との界面領域に還元性ドーパントを有することも好ましい。

このような構成によれば、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

還元性ドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ金属錯体、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属錯体、アルカリ土類金属化合物、希土類金属、希土類金属錯体、及び希土類金属化合物等から選ばれた少なくとも一種類が挙げられる。

[0092] アルカリ金属としては、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）、Cs（仕事関数：1.95 eV）等が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。これらのうち好ましくはK、Rb、Cs、さらに好ましくはRb又はCsであり、最も好ましくはCsである。

アルカリ土類金属としては、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0 eV～2.5 eV）、Ba（仕事関数：2.52 eV）等が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。

希土類金属としては、Sc、Y、Ce、Tb、Yb等が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。

以上の金属のうち好ましい金属は、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可能である。

[0093] アルカリ金属化合物としては、Li₂O、Cs₂O、K₂O等のアルカリ酸化物、LiF、NaF、CsF、KF等のアルカリハロゲン化物等が挙げられ、LiF、Li₂O、NaFが好ましい。

アルカリ土類金属化合物としては、BaO、SrO、CaO及びこれらを混合したBa_xSr_{1-x}O（0<x<1）、Ba_xCa_{1-x}O（0<x<1）等が挙げられ、BaO、SrO、CaOが好ましい。

希土類金属化合物としては、YbF₃、ScF₃、ScO₃、Y₂O₃、Ce₂O₃

、 GdF_3 、 TbF_3 等が挙げられ、 YbF_3 、 ScF_3 、 TbF_3 が好ましい。

[0094] アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、希土類金属錯体としては、それぞれ金属イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも一つ含有するものであれば特に限定はない。また、配位子にはキノリノール、ベンゾキノリノール、アクリジノール、フェナントリジノール、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサジアゾール、ヒドロキシジアリールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ビピリジル、フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、 β -ジケトン類、アゾメチン類、及びそれらの誘導体などが好ましいが、これらに限定されるものではない。

[0095] 還元性ドーパントの添加形態としては、界面領域に層状又は島状に形成すると好ましい。形成方法としては、抵抗加熱蒸着法により還元性ドーパントを蒸着しながら、界面領域を形成する発光材料や電子注入材料である有機物を同時に蒸着させ、有機物中に還元ドーパントを分散する方法が好ましい。分散濃度はモル比で有機物：還元性ドーパント＝100：1～1：100、好ましくは5：1～1：5である。

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

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

また、本発明の有機EL素子における、主成分と還元性ドーパントの割合としては、モル比で主成分：還元性ドーパント＝5：1～1：5であると好ましく、2：1～1：2であるとさらに好ましい。

[0096] (電子注入層および電子輸送層)

電子注入層又は電子輸送層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きい。電子注入層はエネルギーレベルの急な変化を緩和する等、エネルギーレベルを調整するために設ける。

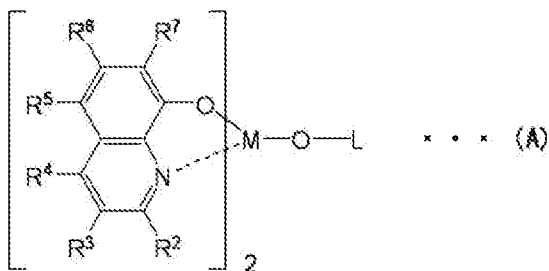
本発明の有機EL素子は、発光層と陰極との間に電子注入層を有し、前記電子注入層は、含窒素環誘導体を主成分として含有することが好ましい。ここで、電子注入層は電子輸送層として機能する層であってもよい。

なお、「主成分として」とは、電子注入層が50質量%以上の含窒素環誘導体を含有していることを意味する。

[0097] 電子注入層に用いる電子輸送性材料としては、分子内にヘテロ原子を1個以上含有する芳香族ヘテロ環化合物が好ましく用いられ、特に含窒素環誘導体が好ましい。また、含窒素環誘導体としては、含窒素6員環もしくは5員環骨格を有する芳香族環、又は含窒素6員環もしくは5員環骨格を有する縮合芳香族環化合物が好ましい。

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

[0098] [化31]



[0099] 一般式(A)における $R^2 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、オキシ基、アミノ基、炭素数1~40の炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、または、複素環基であり、これらは置換されていてもよい。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。また、置換されていてもよいアミノ基の例としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基が挙げられる。

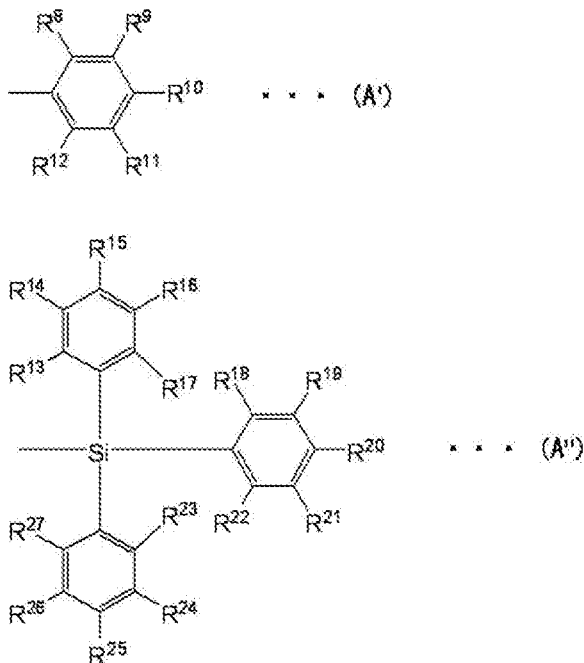
[0100] アルコキシカルボニル基は $-COOY'$ と表され、 Y' の例としては前記アルキル基と同様のものが挙げられる。アルキルアミノ基及びアラルキルアミノ基は $-NQ^1Q^2$ と表される。 Q^1 及び Q^2 の具体例としては、それぞれ独立に、前記アルキル基、前記アラルキル基で説明したものと同様のものが挙げられ、好ましい例も同様である。 Q^1 及び Q^2 の一方は水素原子であってもよい。

アリアルアミノ基は $-NAr^1Ar^2$ と表され、 Ar^1 及び Ar^2 の具体例としては、それぞれ独立に前記非縮合アリアル基及び縮合アリアル基で説明した基と同様である。 Ar^1 及び Ar^2 の一方は水素原子であってもよい。

[0101] M は、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga) 又はインジウム (In) であり、 In であると好ましい。

上記式 (A) の L は、下記式 (A') 又は (A'') で表される基である。

[0102] [化32]



[0103] 前記式 (A') 中、 $R^8 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成していてもよい。また、前記式 (A'') 中、 $R^{13} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 40 の炭化

水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成していてもよい。

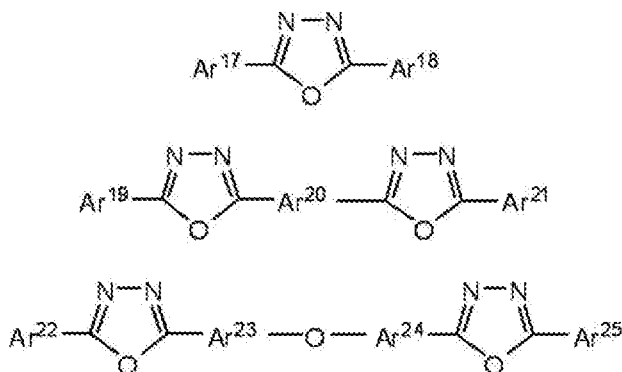
前記式 (A') 及び式 (A'') の $R^8 \sim R^{12}$ 及び $R^{13} \sim R^{27}$ が示す炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基としては、前記式 (A) 中の $R^2 \sim R^7$ の具体例と同様のものが挙げられる。

また、 $R^8 \sim R^{12}$ 及び $R^{13} \sim R^{27}$ の互いに隣接する基が環状構造を形成した場合の 2 価の基としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ジフェニルメタン-2, 2'-ジイル基、ジフェニルエタン-3, 3'-ジイル基、ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル基等が挙げられる。

[0104] 一方、本発明では、電子輸送層として、前記一般式 (1) および (3) ~ (5) に示された芳香族化合物を含有することが好ましい

[0105] 電子注入層又は電子輸送層に用いられる電子伝達性化合物としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、オキサジアゾール誘導体、含窒素複素環誘導体が好適である。上記 8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシ (一般に 8-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シノイド化合物、例えばトリス (8-キノリノール) アルミニウムを用いることができる。そして、オキサジアゾール誘導体としては、下記のを挙げる事ができる。

[0106] [化33]



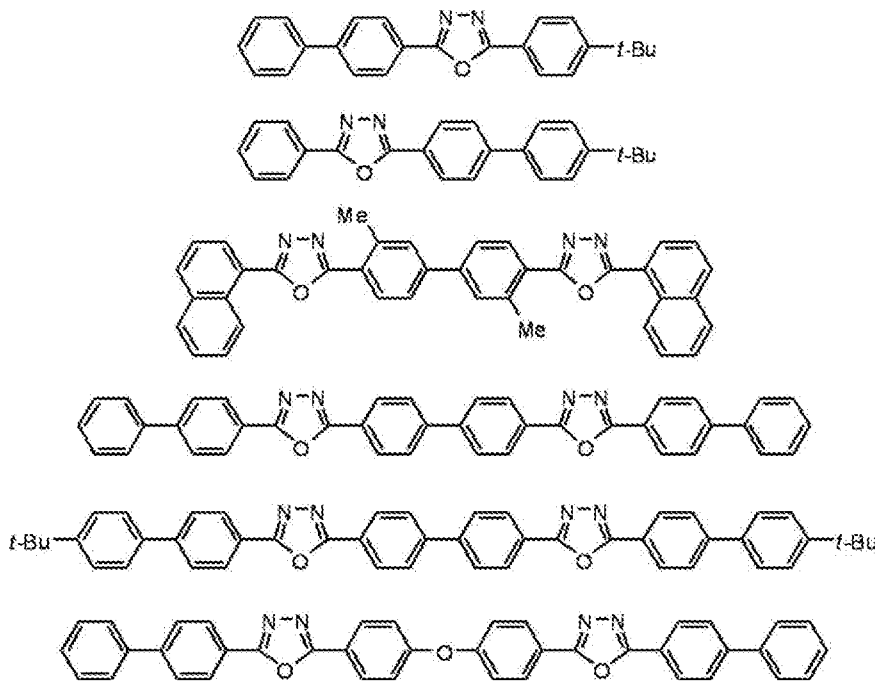
[0107] 前記式中、 Ar^{17} 、 Ar^{18} 、 Ar^{19} 、 Ar^{21} 、 Ar^{22} 及び Ar^{25} は、それぞれ置換基を有するもしくは有さないアリール基を示し、 Ar^{17} と Ar^{18}

、 Ar^{19} と Ar^{21} 、 Ar^{22} と Ar^{25} は、たがいに同一でも異なってもよい。 Ar^{20} 、 Ar^{23} 及び Ar^{24} は、それぞれ置換基を有するもしくは有さないアリーレン基を示し、 Ar^{23} と Ar^{24} は、たがいに同一でも異なってもよい。

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。そして、これらへの置換基としては炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。

[0108] これらの電子伝達性化合物は、薄膜形成性の良好なものが好ましく用いられる。そして、これら電子伝達性化合物の具体例としては、下記のを挙げる事ができる。

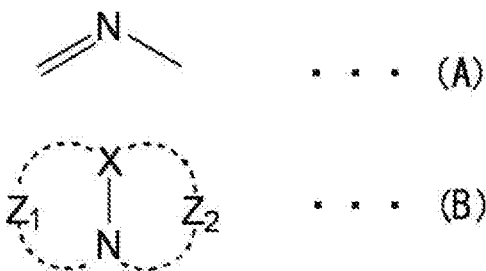
[0109] [化34]



[0110] 電子伝達性化合物としての含窒素複素環誘導体は、以下の一般式を有する有機化合物からなる含窒素複素環誘導体であって、金属錯体でない含窒素化合物が挙げられる。例えば、下記式(A)に示す骨格を含有する5員環もしくは6員環や、下記式(B)に示す構造のものが挙げられる。

[0111]

[化35]



[0112] 前記式 (B) 中、X は炭素原子もしくは窒素原子を表す。Z₁ ならびに Z₂ は、それぞれ独立に含窒素ヘテロ環を形成可能な原子群を表す。

[0113] 含窒素複素環誘導体は、さらに好ましくは、5員環もしくは6員環からなる含窒素芳香多環族を有する有機化合物である。さらには、このような複数窒素原子を有する含窒素芳香多環族の場合は、上記式 (A) と (B) もしくは上記式 (A) と下記式 (C) を組み合わせた骨格を有する含窒素芳香多環有機化合物が好ましい。

[0114] [化36]



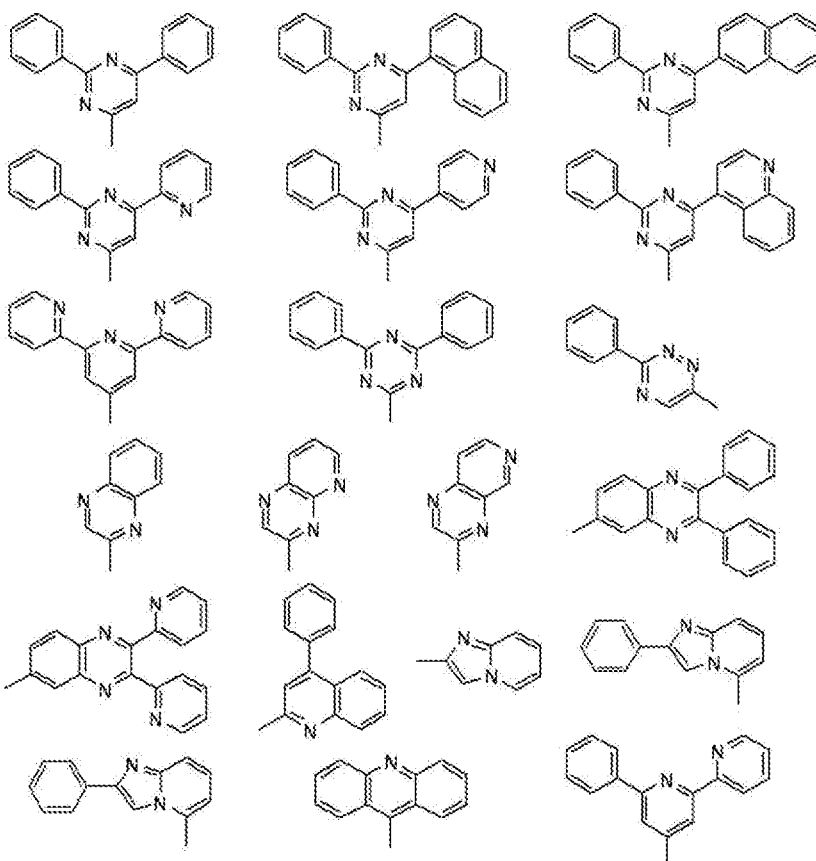
[0115] 前記の含窒素芳香多環有機化合物の含窒素基は、例えば、以下の一般式で表される含窒素複素環基から選択される。

[0116]

ン基であり、 $A r^1$ は置換基を有していてもよい炭素数6~40の2価の芳香族炭化水素基であり、 $A r^2$ は置換基を有していてもよい炭素数6~40のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3~40のヘテロアリール基である。

H A rは、例えば、下記の群から選択される。

[0119] [化38]



[0120] L^1 は、例えば、下記の群から選択される。

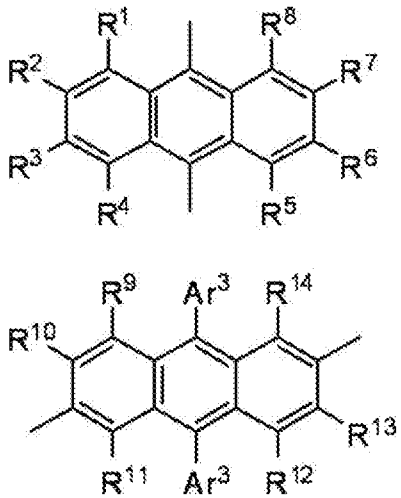
[0121] [化39]



[0122] $A r^1$ は、例えば、下記のアリールアントラニル基から選択される。

[0123]

[化40]

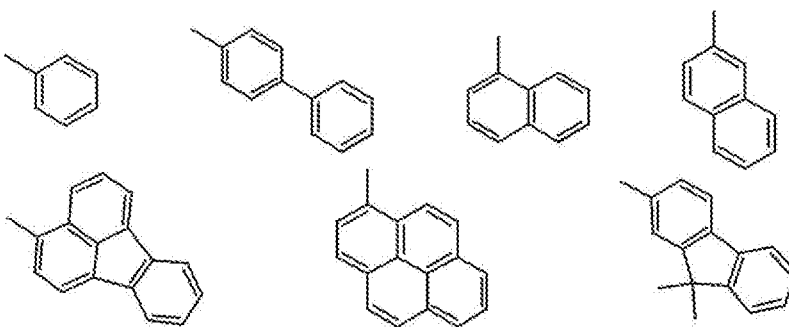


[0124] 前記式中、 $R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～40のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基、または炭素数3～40のヘテロアリール基であり、 Ar^3 は、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基または炭素数3～40のヘテロアリール基である。

また、 $R^1 \sim R^8$ は、いずれも水素原子である含窒素複素環誘導体であってもよい。

[0125] Ar^2 は、例えば、下記の群から選択される。

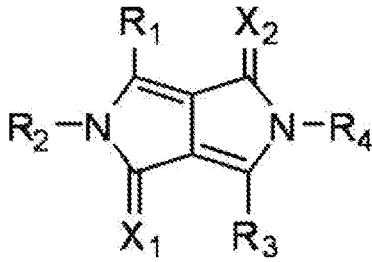
[0126] [化41]



[0127] 電子伝達性化合物としての含窒素芳香多環有機化合物には、この他、下記の化合物（特開平9-3448号公報参照）も好適に用いられる。

[0128]

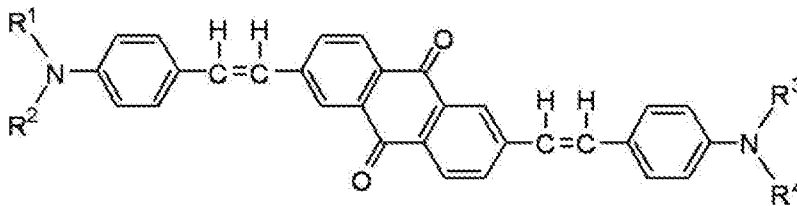
[化42]



[0129] 前記式中、R₁~R₄は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の脂肪族基、置換もしくは未無置換の脂肪族式環基、置換もしくは無置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは無置換の複素環基を表し、X₁、X₂は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、またはジシアノメチレン基を表す。

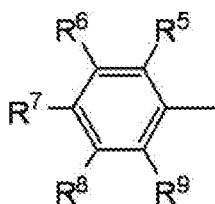
[0130] また、電子伝達性化合物として、下記の化合物（特開2000-173774号公報参照）も好適に用いられる。

[0131] [化43]



[0132] 前記式中、R¹、R²、R³及びR⁴は互いに同一のまたは異なる基であって、下記式で表わされるアリール基である。

[0133] [化44]



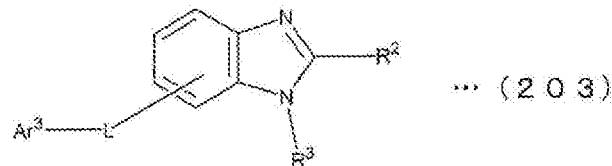
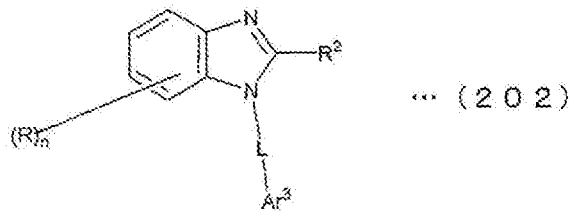
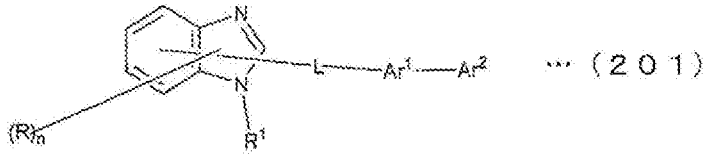
[0134] 前記式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は互いに同一のまたは異なる基であって、水素原子、或いはそれらの少なくとも1つが飽和もしくは不飽和アルコキシル基、アルキル基、アミノ基、またはアルキルアミノ基である。

[0135] さらに、電子伝達性化合物は、該含窒素複素環基または含窒素複素環誘導体を含む高分子化合物であってもよい。

[0136] また、電子輸送層は、下記式（201）～（203）で表される含窒素複

素環誘導体の少なくともいずれか1つを含有することが好ましい。

[0137] [化45]



[0138] 前記式(201)～(203)中、Rは、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有していてもよいピリジル基、置換基を有していてもよいキノリル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルコキシ基で、

nは0～4の整数であり、

R¹は、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有していてもよいピリジル基、置換基を有していてもよいキノリル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基。または炭素数1～20のアルコキシ基であり、

R²及びR³は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有していてもよいピリジル基、置換基を有していてもよいキノリル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルコキシ基であり、

Lは、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ピリジニレン基、置換基を有していてもよいキノリニレン基、または置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、

A_r¹は、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ピリジニレン基又は置換基を有していてもよいキノリニレン基であり、A_r²は、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有していてもよいピリジル基、置換基を有していてもよいキノリル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルコキシ基である。

[0139] A_r³は、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有していてもよいピリジル基、置換基を有していてもよいキノリル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルコキシ基、または-A_r¹-A_r²で表される基（A_r¹及びA_r²は、それぞれ前記と同じ）である。

なお、前記式(201)～(203)において、Rは、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有していてもよいピリジル基、置換基を有していてもよいキノリル基、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルコキシ基である。

[0140] なお、電子注入層又は電子輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、1nm～100nmである。

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

[0141] このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用する

のが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲニド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲニドとしては、例えば、 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び Na_2O が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲニドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 及び 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 及び NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 等のフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

[0142] また、半導体としては、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb 及び Zn の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子注入層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

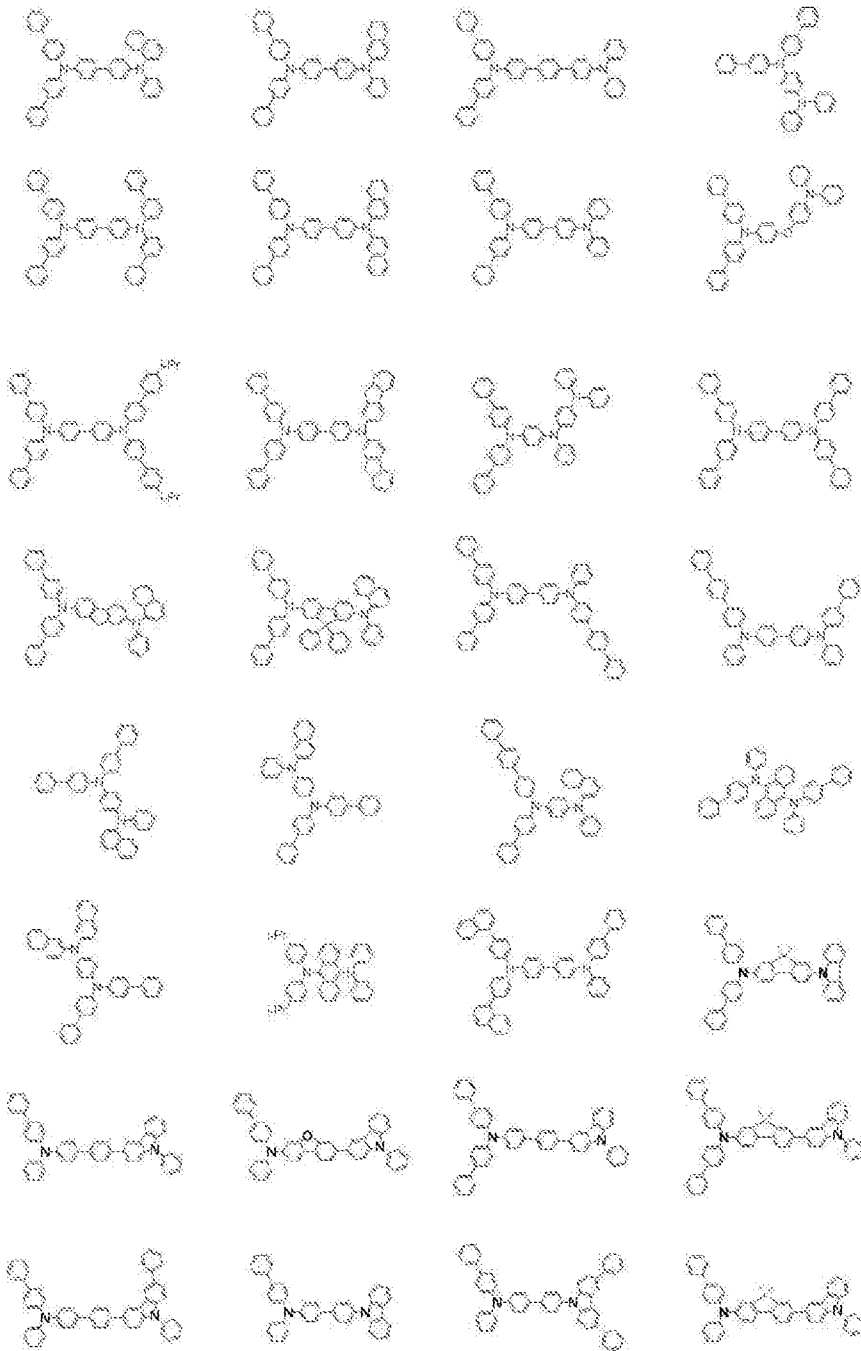
このような絶縁体又は半導体を使用する場合、その層の好ましい厚みは、 $0.1\text{ nm} \sim 15\text{ nm}$ 程度である。また、本発明における電子注入層は、前述の還元性ドーパントを含有していても好ましい。

[0143] (正孔注入層および正孔輸送層)

正孔注入層又は正孔輸送層(正孔注入輸送層も含む)には、芳香族アミン化合物、例えば、下記一般式(I)で表わされる芳香族アミン誘導体が好適に用いられる。

[0144]

[化47]



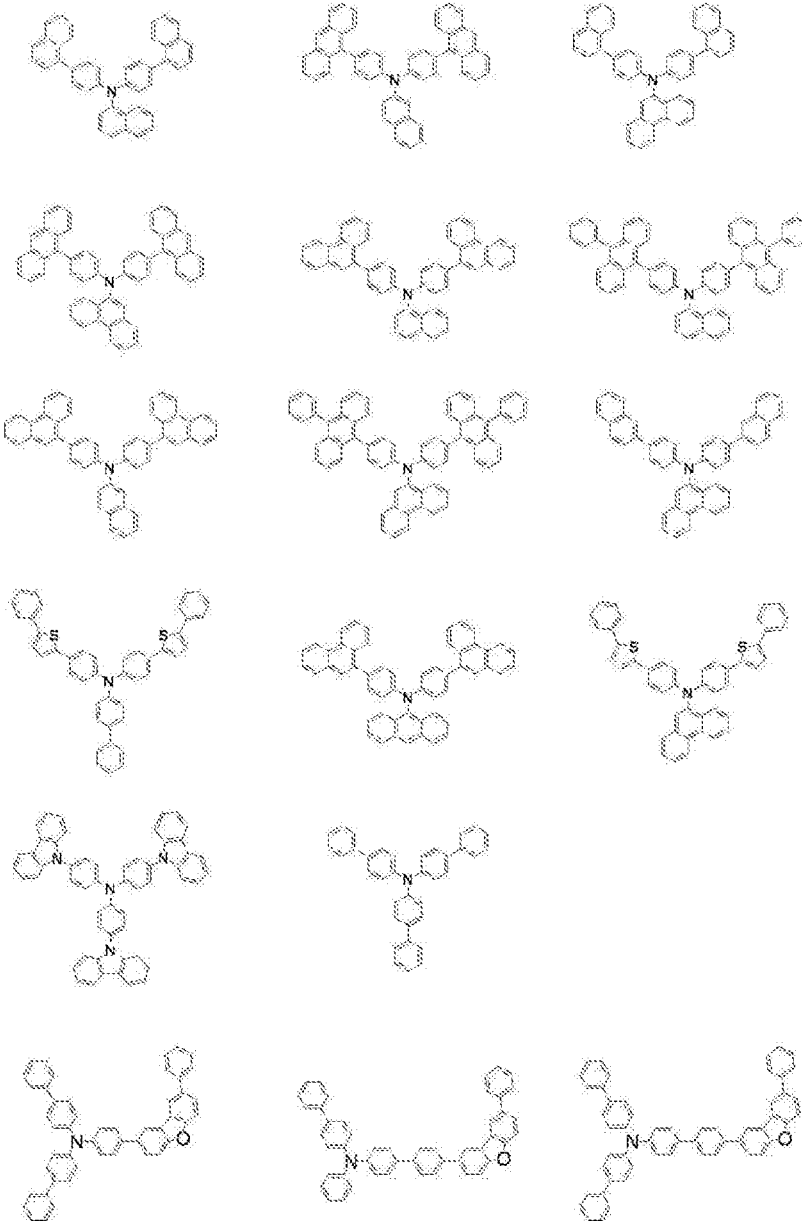
[0148] また、下記一般式 (I I) の芳香族アミンも正孔注入層又は正孔輸送層の形成に好適に用いられる。

[0149] [化48]



[0150] 前記一般式 (I I) において、 $A r^1 \sim A r^3$ の定義は前記一般式 (I) の $A r^1 \sim A r^4$ の定義と同様である。以下に一般式 (I I) の化合物の具体例を記すがこれらに限定されるものではない。

[0151] [化49]



[0152] なお、本発明は、上記の説明に限られるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲での変更は本発明に含まれる。

例えば次のような変更も本発明の好適な変形例である。

[0153] 本発明では、前記発光層が電荷注入補助材を含有していることも好ましい

。

エネルギーギャップが広い宿主材料を用いて発光層を形成した場合、宿主材料のイオン化ポテンシャル（ I_p ）と正孔注入・輸送層等の I_p との差が大きくなり、発光層への正孔の注入が困難となり、十分な輝度を得るための駆動電圧が上昇するおそれがある。

このような場合、発光層に、正孔注入・輸送性の電荷注入補助剤を含有させることで、発光層への正孔注入を容易にし、駆動電圧を低下させることができる。

[0154] 電荷注入補助剤としては、例えば、一般的な正孔注入・輸送材料等が利用できる。

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）、ポリアリールアルカン誘導体（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）、

ピラズリン誘導体及びピラゾロン誘導体（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47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリールアミン誘導体（米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号

明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518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, 526, 501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3, 257, 203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56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4, 950, 950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399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)等を挙げるができる。

[0155] 正孔注入性の材料としては上記のものを挙げるができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-295695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, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-794

50号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物が好ましい。

[0156] また、米国特許第5,061,569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4-308688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MTDATAと略記する)等を挙げることができる。

また、特許公報第3614405号、3571977号又は米国特許4,780,536に記載されているヘキサザトリフェニレン誘導体等も正孔注入性の材料として好適に用いることができる。

[0157] また、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入材料として使用することができる。

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、前記式(1)で表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、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。

[0158] 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。

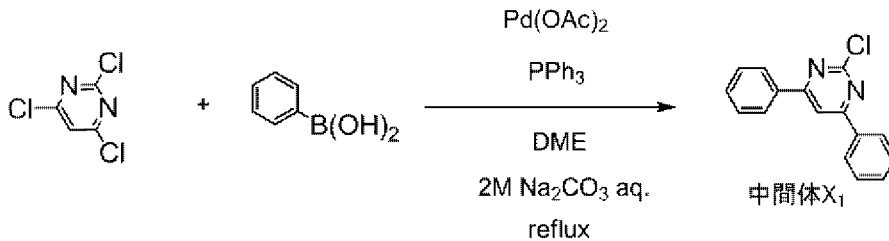
実施例

[0159] 次に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本

発明はこれらの実施例の記載内容になんら制限されるものではない。

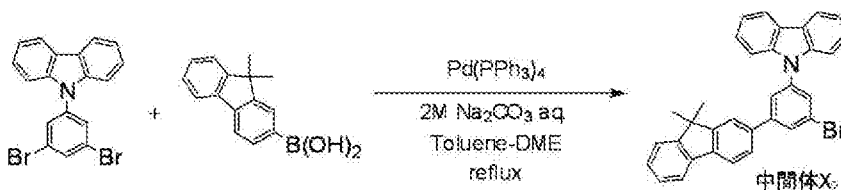
[0160] 合成実施例 1 (化合物 No. 1 の合成)

[0161] [化50]



[0162] 2, 4, 6-トリクロロピリミジン 18.3 g (100 mmol)、フェニルボロン酸 24.4 g (200 mmol)、酢酸パラジウム 0.56 g (2.5 mmol)、トリフェニルホスフィン 1.31 g (5.0 mmol)、DME 930 ml、2M炭酸ナトリウム水溶液 310 ml を Ar ガス雰囲気下、15 時間還流温度で攪拌した。溶媒を減圧下で留去し、得られた残渣をジクロロメタンで抽出した。有機相を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; ヘキサン-酢酸エチル) で精製することにより、中間体 X₁ を白色固体として得た。収量は 18.7 g、収率は 70% であった。(参考文献 J. Org. Chem. 66 7125-7128 (2001))

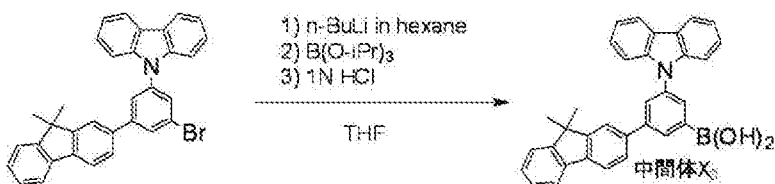
[0163] [化51]



[0164] N-(3,5-ジブロモフェニル)カルバゾール 12.2 g (30.4 mmol)、9,9-ジメチルフルオレン-2-ボロン酸 7.24 g (30.4 mmol)、2M炭酸ナトリウム水溶液 30 ml、トルエン 60 ml、DME 30 ml、Pd(PPh₃)₄ 1.75 g を Ar ガス雰囲気下、7 時間還流温度で攪拌した。反応溶液を室温まで冷却してから、トルエン 200 ml、水 100 ml を加えて有機相を分取した。有機相を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; ヘキサン-トルエン)

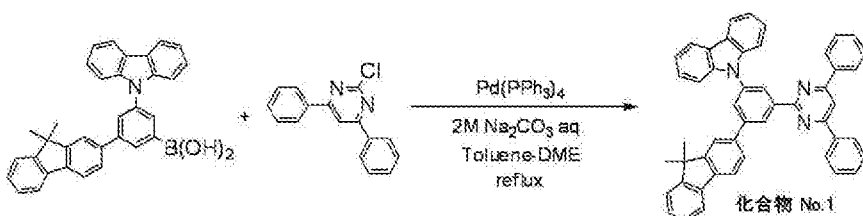
ン)で精製することにより、中間体X₂を白色固体として得た。収量は9.4 g、収率は60%であった。

[0165] [化52]



[0166] 中間体X₂ 5.14 g (10 mmol)を脱水THF 100 mlに加え、Arガス雰囲気下、-70°Cで攪拌した。次いで、n-BuLi (1.6 M in hexane) 6.3 mlを滴下した。-70°Cで2時間攪拌した後、ホウ酸トリイソプロピル 5.64 g (30 mmol)を加えた。-70°Cで1時間攪拌した後、室温で5時間攪拌した。次いで、1N塩酸 30 mlを加えて室温で1時間攪拌した。THFを減圧下で留去してからジクロロメタンで抽出し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を濃縮して得られた残渣をトルエンで洗浄することにより、中間体X₃を白色固体として得た。収量は3.1 g、収率は65%であった。

[0167] [化53]

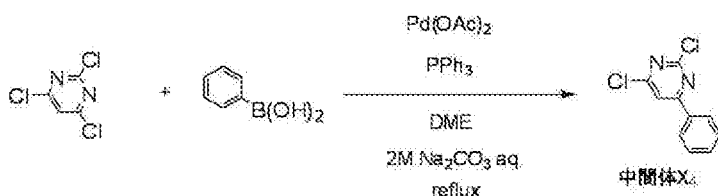


[0168] 中間体X₃ 4.8 g (10 mmol)、中間体X₁ 2.66 g (10 mmol)、2M炭酸ナトリウム水溶液 12 ml、トルエン 20 ml、DME 20 ml、Pd(PPh₃)₄ 0.35 gをArガス雰囲気下、16時間還流温度で攪拌した。反応溶液を室温まで冷却してから、トルエン 200 ml、水 100 mlを加えて有機相を分取した。有機相を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;ヘキサン-トルエン)で精製し、さらにトルエンで2回再結晶することにより、目的物(化合物No. 1)を白色固体として得た。収量は3.0 g、収率は45%であった。

FDマス分析の結果、分子量665に対し、 $m/e = 665$ であった。

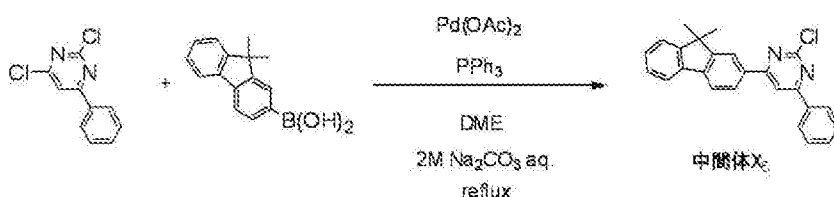
[0169] 合成実施例2（化合物No. 2の合成）

[0170] [化54]



[0171] 2, 4, 6-トリクロロピリミジン 25.0 g (136.3 mmol)、フェニルボロン酸 16.6 g (136.3 mmol)、酢酸パラジウム 1.53 g (6.82 mmol)、トリフェニルホスフィン 3.58 g (13.6 mmol)、DME 1250 ml、2M炭酸ナトリウム水溶液 211 ml をArガス雰囲気下、16時間還流温度で攪拌した。溶媒を減圧下で留去し、得られた残渣をジクロロメタンで抽出した。有機相を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン-酢酸エチル）で精製することにより、中間体X₄を白色固体として得た。収量は22.1 g、収率は72%であった。（参考文献 J. Org. Chem. 66 7125-7128（2001））

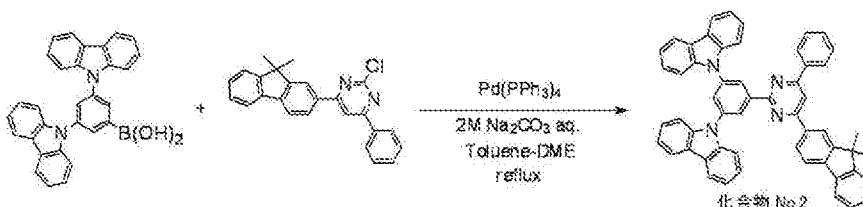
[0172] [化55]



[0173] 2, 4-ジクロロ-6-フェニルピリミジン（中間体X₄）6.0 g (26.6 mmol)、9, 9-ジメチルフルオレン-2-ボロン酸 6.34 g (26.6 mmol)、酢酸パラジウム 0.30 g (1.33 mmol)、トリフェニルホスフィン 0.70 g (2.66 mmol)、DME 250 ml、2M炭酸ナトリウム水溶液 42 ml をArガス雰囲気下、8時間還流温度で攪拌した。溶媒を減圧下で留去し、得られた残渣をトルエンで抽出した。有機相を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展

開溶媒；ヘキサントルエン）で精製することにより、中間体X₅を白色固体として得た。収量は7.2g、収率は70%であった。

[0174] [化56]

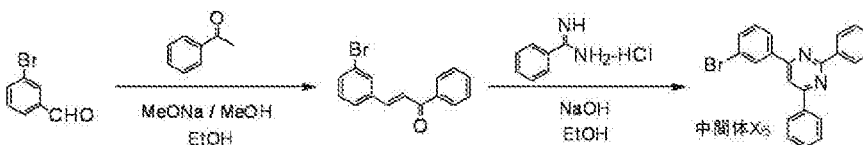


[0175] 3,5-ビス-カルバゾリルフェニルボロン酸4.52g(10mmol)、中間体X₅3.83g(10mmol)、2M炭酸ナトリウム水溶液12ml、トルエン20ml、DME20ml、Pd(PPh₃)₄0.35gをArガス雰囲気下、16時間還流温度で攪拌した。反応溶液を室温まで冷却してから、トルエン200ml、水100mlを加えて有機相を分取した。有機相を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサントルエン）で精製し、さらにトルエンで2回再結晶することにより、目的物（化合物No.2）を白色固体として得た。収量は3.0g、収率は40%であった。

FDマス分析の結果、分子量754に対し、m/e=754であった。

[0176] 合成実施例3（化合物No.3の合成）

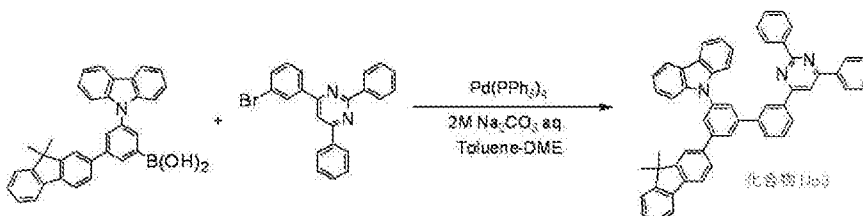
[0177] [化57]



[0178] 3-ブロモベンズアルデヒド18.5g(100mmol)、アセトフェノン12.0g(100mmol)、1Nナトリウムメトキシド/メタノール溶液10ml、エタノール200mlをArガス雰囲気下、室温で5時間攪拌した。その後、加熱して還流温度でさらに4時間攪拌した。次いで、ベンズアミジン塩酸塩9.4g(60mmol)、水酸化ナトリウム8.0g(200mmol)を添加して、70℃で5時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾別し、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)で精製し、中間体X₆を白色固体として得た。収量は10.1g、収率は26%であった。

[0179] [化58]

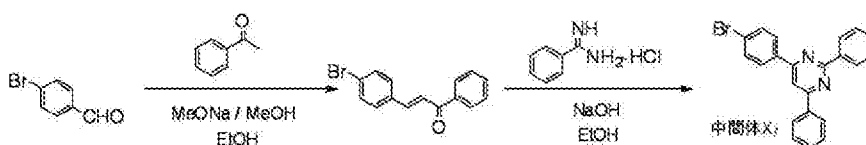


[0180] 中間体X₃ 4.8g (10mmol)、中間体X₆ 3.9g (10mmol)、2M炭酸ナトリウム水溶液12ml、トルエン20ml、DME 20ml、Pd(PPh₃)₄ 0.35gをArガス雰囲気下、16時間還流温度で攪拌した。反応溶液を室温まで冷却してから、トルエン200ml、水100mlを加えて有機相を分取した。有機相を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;ヘキサン-トルエン)で精製し、さらにトルエンで2回再結晶することにより、目的物(化合物N.3)を白色固体として得た。収量は3.2g、収率は43%であった。

FDマス分析の結果、分子量741に対し、m/e=741であった。

[0181] 合成実施例4(化合物N.4の合成)

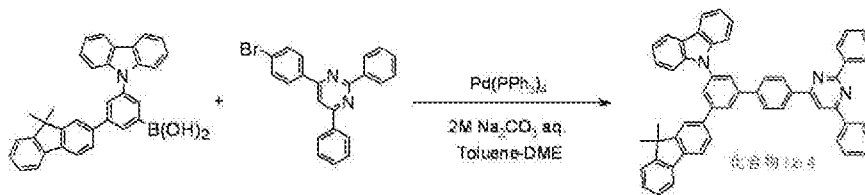
[0182] [化59]



[0183] 4-ブロモベンズアルデヒド18.5g (100mmol)、アセトフェノン12.0g (100mmol)、1Nナトリウムメトキシド/メタノール溶液10ml、エタノール200mlをArガス雰囲気下、室温で5時間攪拌した。その後、加熱して還流温度でさらに4時間攪拌した。次いで、ベンズアミジン塩酸塩9.4g (60mmol)、水酸化ナトリウム8.0g (200mmol)を添加して、70℃で5時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾別し、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)で精製し、中間体X₇を白色固体として得た。収量は11.6g、収

率は30%であった。

[0184] [化60]

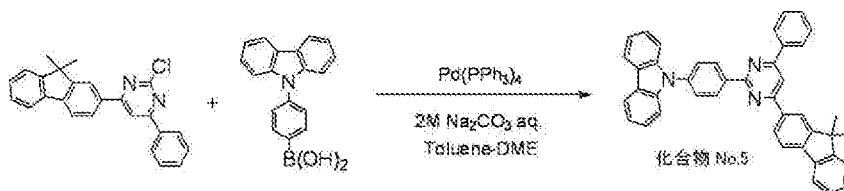


[0185] 中間体X₃ 4.8 g (10 mmol)、中間体X₇ 3.9 g (10 mmol)、2M炭酸ナトリウム水溶液12 ml、トルエン20 ml、DME 20 ml、Pd(PPh₃)₄ 0.35 gをArガス雰囲気下、16時間還流温度で攪拌した。反応溶液を室温まで冷却してから、トルエン200 ml、水100 mlを加えて有機相を分取した。有機相を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン-トルエン）で精製し、さらにトルエンで2回再結晶することにより、目的物（化合物No. 4）を白色固体として得た。収量は2.6 g、収率は35%であった。

FDマス分析の結果、分子量741に対し、m/e=741であった。

[0186] 合成実施例5（化合物No. 5の合成）

[0187] [化61]



[0188] 中間体X₅ 3.8 g (10 mmol)、4-カルバゾリルフェニルボロン酸2.9 g (10 mmol)、2M炭酸ナトリウム水溶液12 ml、トルエン20 ml、DME 20 ml、Pd(PPh₃)₄ 0.35 gをArガス雰囲気下、20時間還流温度で攪拌した。反応溶液を室温まで冷却してから、トルエン200 ml、水100 mlを加えて有機相を分取した。有機相を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン-トルエン）で精製し、さらにトルエンで2回再結晶することにより、目的物（化合物No. 5）を白色固体として得た。収量は2.8 g、収率

は47%であった。

FDマス分析の結果、分子量589に対し、 $m/e=589$ であった。

[0189] 実施例1（有機EL素子1の作成）

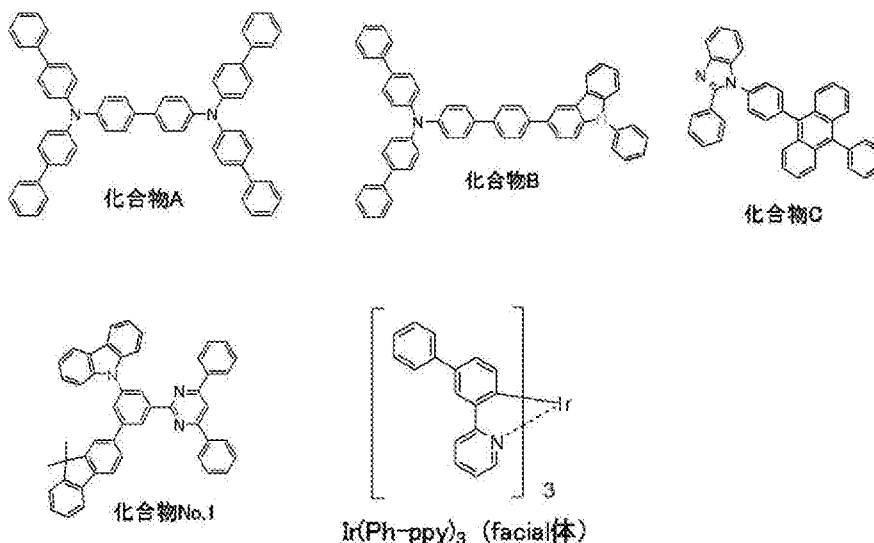
25mm×75mm×1.1mmのITO透明電極付きガラス基板（ジオマティック社製）に、イソプロピルアルコール中での5分間の超音波洗浄を施し、さらに、30分間のUV（Ultraviolet）オゾン洗浄を施した。

このようにして洗浄した透明電極付きガラス基板を、真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず、ガラス基板の透明電極ラインが形成されている側の面上に、透明電極を覆うようにして、化合物Aを厚さ40nmで蒸着し、正孔注入層を得た。次いで、この膜上に、化合物Bを厚さ20nmで蒸着し、正孔輸送層を得た。

この正孔輸送層上に、燐光用ホストである化合物No. 1と燐光用ドーパントである $\text{Ir}(\text{Ph-ppy})_3$ とを厚さ40nmで共蒸着し、燐光発光層を得た。 $\text{Ir}(\text{Ph-ppy})_3$ の濃度は、20質量%であった。

続いて、この燐光発光層上に、厚さ30nmの化合物C、厚さ1nmのLiF、厚さ80nmの金属Alを順次積層し、陰極を得た。なお、電子注入性電極であるLiFについては、 $1\text{Å}/\text{min}$ の速度で形成した。

[0190] [化62]



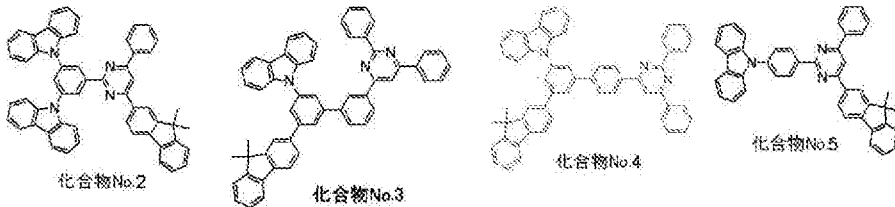
[0191] (有機EL素子の発光性能評価)

以上のように作製した有機EL素子を直流電流駆動により発光させ、輝度、電流密度を測定し、電流密度 1 mA/cm^2 における電圧及び発光効率を求めた。さらに初期輝度 $20,000 \text{ cd/m}^2$ における輝度半減寿命を求めた。結果を表1に示す。

[0192] 実施例2～5

実施例1においてホスト化合物No. 1を用いる代わりに表1に記載のホスト材料を用いた以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製、評価した。発光性能評価を表1に示す。

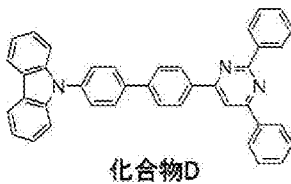
[0193] [化63]



[0194] 比較例1

実施例1においてホスト化合物No. 1を用いる代わりにホスト材料としてWO2003/080760記載の化合物Dを用いた以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製、評価した。発光性能評価を表1に示す。

[0195] [化64]



[0196] [表1]

	ホスト化合物	電圧(V) @1mA/cm ²	発光効率(cd/A) @1mA/cm ²	輝度半減寿命(hrs) @初期輝度 20000cd/m ²
実施例1	No.1	3.2	86.7	550
実施例2	No.2	3.0	87.9	450
実施例3	No.3	3.6	88.3	500
実施例4	No.4	3.5	81.3	500
実施例5	No.5	3.1	74.4	300
比較例1	化合物D	4.7	51.1	300

[0197] 表1からわかるように、実施例の有機EL素子は比較例の有機EL素子に比べ、低電圧で発光させることが可能であり、発光効率が高かった。

[0198] 実施例6

25mm×75mm×1.1mmのITO透明電極付きガラス基板（ジオマティック社製）に、イソプロピルアルコール中での5分間の超音波洗浄を施し、さらに、30分間のUV（Ultraviolet）オゾン洗浄を施した。

このようにして洗浄した透明電極付きガラス基板を、真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず、ガラス基板の透明電極ラインが形成されている側の面上に、透明電極を覆うようにして、化合物Aを厚さ40nmで蒸着し、正孔注入層を得た。次いで、この膜上に、化合物Bを厚さ20nmで蒸着し、正孔輸送層を得た。

この正孔輸送層上に、燐光用ホストである化合物Dと燐光用ドーパントであるIr(Ph-ppy)₃とを厚さ40nmで共蒸着し、燐光発光層を得た。Ir(Ph-ppy)₃の濃度は、20質量%であった。

続いて、この燐光発光層上に、厚さ5nmの化合物No. 2、厚さ25nmの化合物C、厚さ1nmのLiF、厚さ80nmの金属Alを順次積層し、陰極を得た。なお、電子注入性電極であるLiFについては、1Å/minの速度で形成した。

この有機EL素子の発光性能評価を表2に示す。尚、比較例として、表2に記載した比較例1は前述の比較例1と同一である。

[0199] [表2]

	ホスト化合物	電子輸送性化合物	電圧(V) @1mA/cm ²	効率(cd/A) @1mA/cm ²	輝度半減寿命 (hrs) @初期輝度 2000cd/m ²
実施例6	化合物D	No.2	4.7	52.5	400
比較例1	化合物D	なし	4.7	51.1	300

[0200] 表2からわかるように、本発明化合物を電子輸送性化合物として有用であり、実施例の有機EL素子は比較例の有機EL素子に比べ、寿命が長かった

。

[0201] 以上、詳細に説明したように、本発明の化合物を有機EL素子用材料として利用すると、発光効率が高くかつ低電圧での発光が可能な有機EL素子が得られる。このため、本発明の有機EL素子は、各種電子機器の光源等として極めて有用である。また、本発明の化合物は有機電子素子用材料としても有効に活用でき、有機太陽電池、有機半導体レーザー、有機物を用いるセンサー、有機TFTにおいても極めて有用である。

産業上の利用可能性

[0202] 本発明は、発光効率が高く、長寿命であり、省消費電力化に必要な低電圧での駆動が可能な有機EL素子及びそれを実現する有機EL素子用材料として利用できる。

符号の説明

- [0203]
- 1 有機エレクトロルミネッセンス素子
 - 2 基板
 - 3 陽極
 - 4 陰極
 - 5 燐光発光層
 - 6 正孔注入・輸送層
 - 7 電子注入・輸送層
 - 10 有機薄膜層

整数であり、

m が2以上の場合、 L_2 は同一または異なっても良く、 C_{z_1} は同一または異なっても良く、

n は、 A_r に直接結合する $-(L_5 - C_{z_2})$ の置換数を表す0~3の整数であり、

n が2以上の場合、 L_5 は同一または異なっても良く、 C_{z_2} は同一または異なっても良く、 $m+n$ は1以上であり、

Y_1 、 Y_2 は互いに独立して、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、置換又は無置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のハロアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~10の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリールシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数2~10のヘテロアリール基を表し、 x は、 N_{r_1} に直接結合する $-(L_3 - Y_1)$ の置換数を表す1~3の整数であり、

x が2以上の場合、 L_3 は同一または異なっても良く、 Y_1 は同一または異なっても良く、

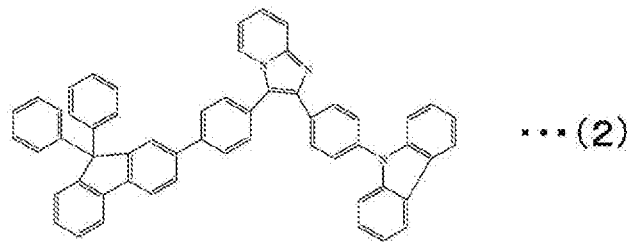
y は、 A_r に直接結合する $-(L_6 - Y_2)$ の置換数を表す1~3の整数であり、

y が2以上の場合、 L_6 は同一または異なっても良く、 Y_2 は同一または異なっても良く、

$m+p+x$ は（選択される N_{r_1} が置換可能な置換基数-1）で表される数以下であり、 $n+q+y$ は（選択される A_r が置換可能な置換

基数-1) で表される数以下であり、
 $L_1 \sim L_7$ は、互いに独立して、単結合または、置換もしくはは無置換の環形成炭素数6~30の芳香族環、置換もしくはは無置換の環形成炭素数2~30の複素芳香族環を表す。kは、1~3の整数を表す。
 ただし、一般式(1)で表される含フルオレン芳香族化合物のうち、下記式(2)の化合物は除く。)

[化2]



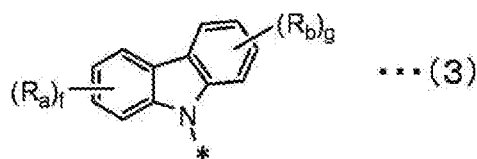
[請求項2]

前記一般式(1)において、 N_{r_1} が置換もしくはは無置換であるピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、キノキサリン環、イミダゾピリジン環から選ばれる含窒素芳香族環を表す請求項1に記載の含フルオレン芳香族化合物。

[請求項3]

前記一般式(1)において、 C_{z_1} 、 C_{z_2} が互いに独立して、下記一般式(3)または下記一般式(4)で表される請求項1または請求項2に記載の含フルオレン芳香族化合物。

[化3]

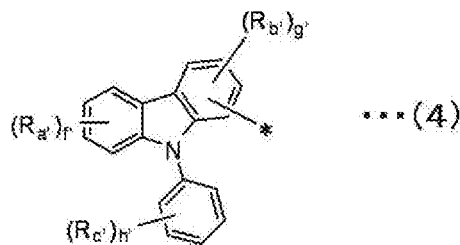


(式中、 R_a 、 R_b は互いに独立して、
 水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原

子、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、
 置換もしくは無置換の炭素数 1～20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルコキシ基、
 置換もしくは無置換の炭素数 1～20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルコキシ基、
 置換もしくは無置換の炭素数 1～10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキルシリル基、
 置換もしくは無置換の炭素数 6～30 のアリアルシリル基、
 置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリアル基、
 置換もしくは無置換の環形成炭素数 2～10 のヘテロアリアル基を表し、

f、g は互いに独立して、1～4 の整数を表す。)

[化4]



(式中、R a'、R b'、R c' は互いに独立して、
 水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、
 置換もしくは無置換の炭素数 1～20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルコキシ基、
 置換もしくは無置換の炭素数 1～20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルコキシ基、

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキルシリル基、

置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアリールシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、

置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 ~ 10 のヘテロアリール基を表し、

f' は 1 ~ 4 の整数を表し、 g' は 1 ~ 3 の整数を表し、 h' は 1 ~ 5 の整数を表す。）

[請求項4] 前記一般式 (1) において、 k が 1 であり、 $m+n+p+q=6$ 以下である請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の含フルオレン芳香族化合物。

[請求項5] 前記一般式 (1) において、 Y_1 、 Y_2 が互いに独立して、水素原子またはフェニル基を表す請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の含フルオレン芳香族化合物。

[請求項6] 前記一般式 (1) において、 k が 1 であり、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_5 、 L_6 が互いに独立して、単結合、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ビフェニレン基、置換もしくは無置換のターフェニレン基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基を表し、 L_4 、 L_7 が互いに独立して単結合、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ビフェニレン基、置換もしくは無置換のターフェニレン基を表す請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の含フルオレン芳香族化合物。

[請求項7] 前記一般式 (1) において、 $m+n$ が 1 または 2 であり、 $p+q$ が 1 または 2 である請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の含フルオレン芳香族化合物。

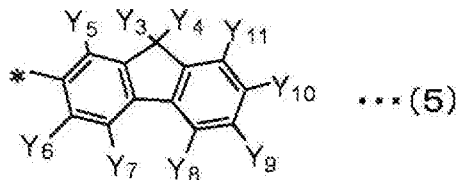
[請求項8] 前記一般式 (1) において、 A_r は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 ~ 6 であるベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン

環、トリアジン環、チオフェン環から選ばれる単環性芳香族環を表す請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載の含フルオレン芳香族化合物。

[請求項 9] 前記一般式 (1) において、 A_r がベンゼン環を表す請求項 1 から請求項 8 のいずれか一項に記載の含フルオレン芳香族化合物。

[請求項 10] 前記一般式 (1) において、 F_{11} 、 F_{12} が互いに独立して、下記一般式 (5) で表される請求項 1 から請求項 9 のいずれか一項に記載の含フルオレン芳香族化合物。

[化 5]



(式中、 Y_3 、 Y_4 は互いに独立して、
水素原子、重水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、
炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルキル基、
炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキルシリル基、
置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアリールシリル基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、
置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 ~ 10 のヘテロアリール基を表し、
 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 、 Y_{10} 、 Y_{11} は互いに独立して、
水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、
炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルコキシ基、
炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルキル基、
炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のハロアルコキシ基、

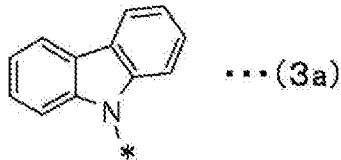
炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアリールシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 2 ~ 10 のヘテロアリール基を表す。))

[請求項11] 前記一般式 (5) において、 Y_3 、 Y_4 は互いに独立して、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状のアルキル基またはフェニル基を表す請求項 10 に記載の含フルオレン芳香族化合物。

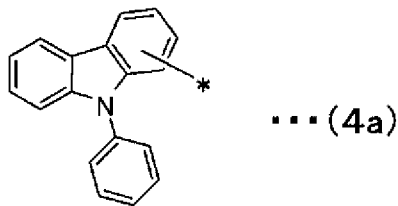
[請求項12] 前記一般式 (5) において、 Y_3 、 Y_4 が同時にメチル基を表す請求項 11 に記載の含フルオレン芳香族化合物。

[請求項13] 前記一般式 (1) において、 C_{z1} 、 C_{z2} が互いに独立して、下記一般式 (3a) または下記一般式 (4a) で表される請求項 1 から請求項 12 のいずれか一項に記載の含フルオレン芳香族化合物。

[化6]



[化7]



[請求項14] 前記一般式 (1) において、 N_{r1} がピリミジン環を表す請求項 1 から請求項 13 のいずれか一項に記載の含フルオレン芳香族化合物。

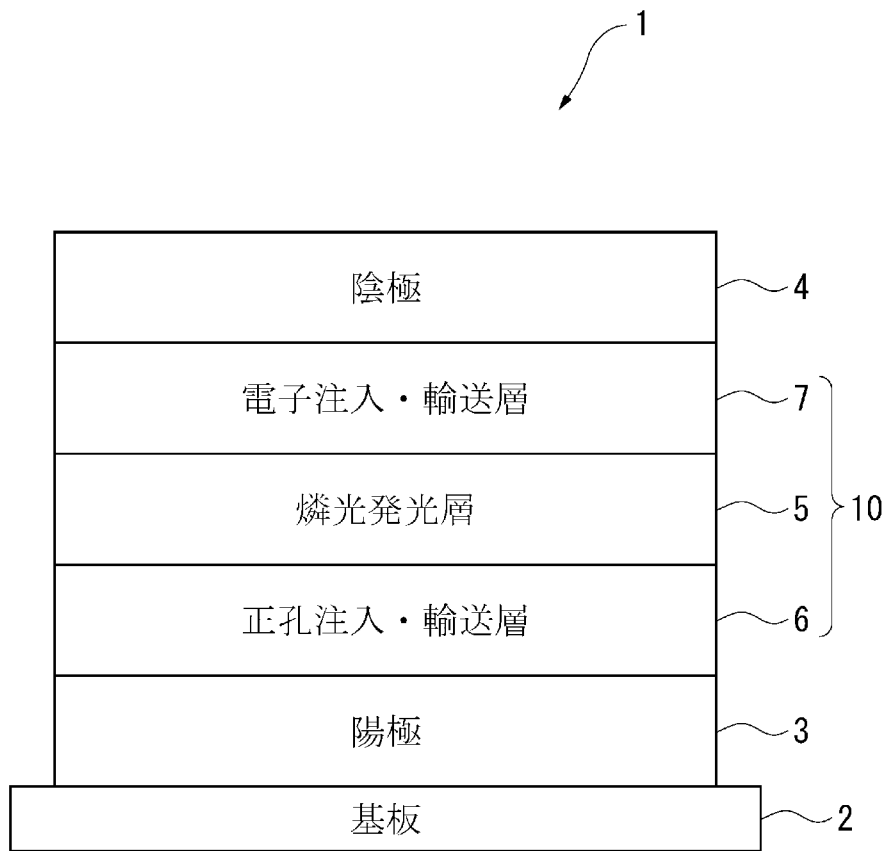
[請求項15] 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料である請求項 1 から請求項 14 のいずれか一項に記載の含フルオレン芳香族化合物。

[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、前記有機薄膜層のうち少なくとも一層が、請求項 1 から請求項 14 のいずれか一項に記載の含フルオレン芳香族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17] 前記発光層が、前記含フルオレン芳香族化合物を宿主材料として含有する請求項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、さらに燐光材料を含有する請求項16または請求項17に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項19] 前記発光層が宿主材料と燐光材料を含有し、該燐光材料がイリジウム（Ir）、オスミウム（Os）および白金（Pt）から選択される金属原子のオルトメタル化錯体である請求項18に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項20] 前記有機薄膜層は、前記陰極と前記発光層との間に電子注入層を有し、該電子注入層が含窒素環誘導体を含有する請求項16から請求項19のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項21] 前記有機薄膜層は、前記陰極と前記発光層との間に電子輸送層を有し、該電子輸送層が前記含フルオレン芳香族化合物を含有する請求項16から請求項20のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項22] 前記陰極と前記有機薄膜層との界面領域に還元性ドーパントを添加されてなる請求項16から請求項21のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D403/10(2006.01)i, C07D403/14(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i,
C07F15/00(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D403/10, C07D403/14, H01L51/50, C07F15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/049013 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 11 May 2006 (11.05.2006), particularly, refer to the first compound, the second compound, etc. from the left of the sixth passage on page 22	1, 3-7, 13, 15-22
Y	& JP 2006-131519 A & EP 1808433 A1 & IN 200701904 P4 & KR 2007073868 A & CN 101052636 A & US 2009/091240 A1 & TW 200624536 A	1-22

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 December, 2010 (24.12.10)

Date of mailing of the international search report
18 January, 2011 (18.01.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068079

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2005/085387 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 15 September 2005 (15.09.2005), particularly, refer to the right compound in the fourth passage and the central compound in the lowest passage on page 30, the right compound in the fourth passage and the second compound in the lowest passage on page 31, etc. & EP 1724323 A1 & CN 1934213 A & US 2007/190355 A1 & KR 2007030759 A & IN 200603250 P4 & TW 200602457 A	1-22 1-22
X Y	JP 2005-289914 A (CANON KABUSHIKI KAISHA), 20 October 2005 (20.10.2005), particularly, refer to the left compound in the second passage on page 14, etc. (Family: none)	1-22 1-22
X Y	WO 2004/026870 A1 (CANON KABUSHIKI KAISHA), 01 April 2004 (01.04.2004), particularly, refer to the right compound in the third passage on page 15, compounds on page 20, etc. & JP 2004-107263 A & AU 2003260955 A1 & US 2006/097227 A1 & JP 4261855 B2 & US 7550594 B2 & US 2009/218940 A1	1,3-7,13, 15-22 1-22
A	US 2004/157084 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.), 12 August 2004 (12.08.2004), & KR 2004072004 A & CN 1542083 A & US 7632578 B2	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07D403/10(2006.01)i, C07D403/14(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07D403/10, C07D403/14, H01L51/50, C07F15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CPlus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2006/049013 A1 (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 2006.05.11, 特に 2 2 頁 6 段目の左から 1 番、2 番の化合物などを参照。 & JP 2006-131519 A & EP 1808433 A1 & IN 200701904 P4 & KR 2007073868 A & CN 101052636 A & US 2009/091240 A1 & TW 200624536 A	1,3-7,13,15-22 1-22
X Y	WO 2005/085387 A1 (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 2005.09.15, 特に 3 0 頁 4 段目右側の化合物、最下段中央の化合物、3 1 頁 4 段目右側の 化合物、最下段中央の化合物などを参照。	1-22 1-22

C 欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 24.12.2010	国際調査報告の発送日 18.01.2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 齋藤 恵 電話番号 03-3581-1101 内線 3492

4 P 9 1 6 4

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& EP 1724323 A1 & CN 1934213 A & US 2007/190355 A1 & KR 2007030759 A & IN 200603250 P4 & TW 200602457 A	
X Y	JP 2005-289914 A (CANON KK) 2005. 10. 20, 特に 1 4 頁 2 段目左側の 化合物などを参照。 (ファミリーなし)	1-22 1-22
X Y	WO 2004/026870 A1 (CANON KK) 2004. 04. 01, 特に 1 5 頁 3 段目右側 の化合物、 2 0 頁の化合物などを参照。 & JP 2004-107263 A & AU 2003260955 A1 & US 2006/097227 A1 & JP 4261855 B2 & US 7550594 B2 & US 2009/218940 A1	1,3-7,13,15-22 1-22
A	US 2004/157084 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.,) 2004. 08. 12, & KR 2004072004 A & CN 1542083 A & US 7632578 B2	1-22