

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年10月4日 (04.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/111263 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07D 233/58 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
C07D 401/14 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/056061
- (22) 国際出願日: 2007年3月23日 (23.03.2007)
- (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2006-086026 2006年3月27日 (27.03.2006) 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): 山本 弘志 (YAMAMOTO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 荒金 崇士 (ARAKANE, Takashi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING SAME

(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) Abstract: Disclosed is a novel nitrogen-containing heterocyclic derivative having a specific structure. Also disclosed is an organic electroluminescent device wherein an organic thin film composed of one or more layers including at least a light-emitting layer is interposed between a cathode and an anode, and at least one layer of the organic thin film contains the nitrogen-containing heterocyclic derivative by itself or as a component of a mixture. Consequently, the organic electroluminescent device is able to have high emission luminance and high luminous efficiency, while being operated at a low voltage.

(57) 要約: 特定の構造を有する新規な含窒素複素環誘導体を提供し、並びに陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記含窒素複素環誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。これによって、低電圧でありながら発光輝度及び発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子を実現できる。

WO 2007/111263 A1

## 明 細 書

### 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 技術分野

[0001] 本発明は、特定の置換基を有する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(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薄膜層の少なくとも一層に用いることにより、発光効率が高く長寿命な有機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エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層及び該層をはさんだ一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。特許文献3には、イミダゾール環を有する化合物が記載されているが、発光層、正孔ブロック層に用いられている。しかしながら、これらの化合物を用いた有機EL素子よりもさらなる高い発光輝度及び発光効率及び低電圧駆動が可能な素子が求められている。

[0003] 特許文献1: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:特開2004-146368号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

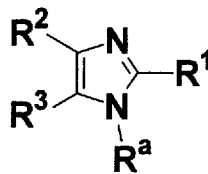
[0004] 本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、有機EL素子の構成成分として有用な新規な含窒素複素環誘導体を提供し、この含窒素複素環誘導体を有機薄膜層の少なくとも一層に用いることにより、低電圧でありながら発光輝度及び発光効率が高い有機EL素子を実現することを目的とする。

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素子の有機薄膜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輝度化及び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。

[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を提供するものである。

[化1]



(1)

{前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5~60のヘテロアリール基、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3~50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の核原子数6~50のアラルキル基、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核原子数5~50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5~50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルコキシカルボニル基、置

換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、又はカルボキシル基であり、

$R^a$ は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリール基、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3～50のシクロアルキル基、又は置換もしくは無置換の核原子数6～50のアラルキル基であり、

$R^1 \sim R^3$ 及び $R^a$ の少なくとも1つは下記一般式(2)で示される置換基である。

[0007] [化2]



(2)

(Lは、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリーレン基、置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基であり、

$Ar^1$ は、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリーレン基、置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基であり、

$Ar^2$ は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリール基、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3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアラルキル基、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核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、又はカルボキシル基である。))

[0008] 本発明の前記含窒素複素環誘導体は有機EL素子用材料として好適である。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されており、その有機薄膜層の少なくとも1層が、本発明の前記含窒素複素環誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有するものである。

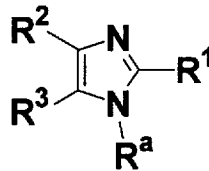
#### 発明の効果

[0009] 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。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明は、下記一般式(1)で表される含窒素複素環誘導体を提供するものである。

[化3]



(1)

前記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5~60のヘテロアリール基、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3~50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の核原子数6~50のアラルキル基、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核原子数5~50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5~50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、又はカルボキシル基である。

$R^a$ は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5~60のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~5

0のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、又は置換もしくは無置換の核原子数6～50のアラルキル基である。

$R^1 \sim R^3$ 及び $R^a$ の少なくとも1つは下記一般式(2)で示される置換基である。

[0011] [化4]



(2)

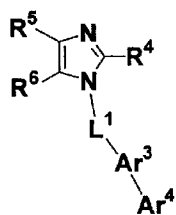
一般式(2)において、Lは、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリーレン基、置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

$Ar^1$ は、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリーレン基、置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

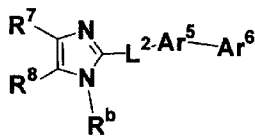
$Ar^2$ は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、又はカルボキシル基である。

[0012] 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(1-a)、(1-b)又は(1-c)で表される化合物である。

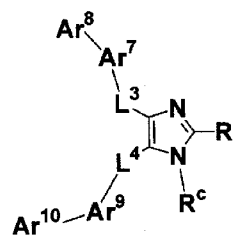
[化5]



(1-a)



(1-b)

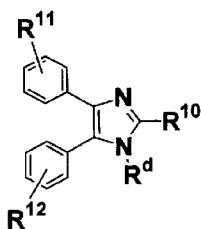


(1-c)

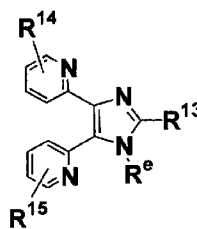
式中、 $R^4 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、前記一般式(1)における $R^1 \sim R^3$ と同じである。 $Ar^3$ 、 $Ar^5$ 、 $Ar^7$ 及び $Ar^9$ は、それぞれ独立に、前記一般式(1)における $Ar^1$ と同じである。 $Ar^4$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^8$ 及び $Ar^{10}$ は、それぞれ独立に、前記一般式(1)における $Ar^2$ と同じである。 $R^b$ 及び $R^c$ は、それぞれ独立に、前記一般式(1)における $R^a$ と同じである。 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 及び $L^4$ は、それぞれ独立に、前記一般式(1)における $L$ と同じである。

[0013] 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(1-d)又は(1-e)で表される化合物である。

[化6]



(1-d)



(1-e)

式中、 $R^{10} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立に、前記一般式(1)における $R^1 \sim R^3$ と同じである。 $R^d$ 及び $R^e$ は、それぞれ独立に、前記一般式(1)における $R^a$ と同じである。

$R^{10}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^d$ 及び $R^e$ のうち少なくとも1つは前記一般式(2)で示される置換基である。

。

[0014] 前記 $R^1 \sim R^{15}$ 、 $R^a \sim R^e$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^4$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^8$ 及び $Ar^{10}$ である置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基及び核原子数5~60のヘテロアリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、

4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-テルフェニル4-イル基、p-テルフェニル3-イル基、p-テルフェニル2-イル基、m-テルフェニル4-イル基、m-テルフェニル3-イル基、m-テルフェニル2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-テルフェニル4-イル基、フルオランテニル基、フルオレニル基、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。

これらの中で、好ましくはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、クリセニル基、フルオランテニル基、フルオレニル基である。

- [0015] 前記 $R^1 \sim R^{15}$ 、 $R^a \sim R^e$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^4$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^8$ 及び $Ar^{10}$ である炭素数1~50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、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-t-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、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

ー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。

[0016] 前記 $R^1 \sim R^{15}$ 、 $R^a \sim R^e$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^4$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^8$ 及び $Ar^{10}$ である置換もしくは無置換の炭素数3~50のシクロアルキル基の具体例としては、例えば、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。

[0017] 前記 $R^1 \sim R^{15}$ 、 $R^a \sim R^e$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^4$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^8$ 及び $Ar^{10}$ である置換もしくは無置換の核原子数6~50のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-*t*-ブチル基、 $\alpha$ -ナフチルメチル基、1- $\alpha$ -ナフチルエチル基、2- $\alpha$ -ナフチルエチル基、1- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、 $\beta$ -ナフチルメチル基、1- $\beta$ -ナフチルエチル基、2- $\beta$ -ナフチルエチル基、1- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、*p*-メチルベンジル基、*m*-メチルベンジル基、*o*-メチルベンジル基、*p*-クロロベンジル基、*m*-クロロベンジル基、*o*-クロロベンジル基、*p*-ブロモベンジル基、*m*-ブロモベンジル基、*o*-ブロモベンジル基、*p*-ヨードベンジル基、*m*-ヨードベンジル基、*o*-ヨードベンジル基、*p*-ヒドロキシベンジル基、*m*-ヒドロキシベンジル基、*o*-ヒドロキシベンジル基、*p*-アミノベンジル基、*m*-アミノベンジル基、*o*-アミノベンジル基、*p*-ニトロベンジル基、*m*-ニトロベンジル基、*o*-ニトロベンジル基、*p*-シアノベンジル基、*m*-シアノベンジル基、*o*-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

[0018] 前記 $R^1 \sim R^{15}$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^4$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^8$ 及び $Ar^{10}$ である置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルコキシ基は、-OYで表される基であり、Yの例としては、前記アルキル基で説明したものと同様の例が挙げられる。

前記 $R^1 \sim R^{15}$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^4$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^8$ 及び $Ar^{10}$ である置換もしくは無置換の核原子数5

～50のアリールオキシ基は、 $-OY'$ と表され、 $Y'$ の例としては前記アリール基で説明したものと同様の例が挙げられる。

前記 $R^1 \sim R^{15}$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^4$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^8$ 及び $Ar^{10}$ である置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基は、 $-SY'$ と表され、 $Y'$ の例としては前記アリール基で説明したものと同様の例が挙げられる。

前記 $R^1 \sim R^{15}$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^4$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^8$ 及び $Ar^{10}$ である置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基は、 $-COOY$ で表される基であり、 $Y$ の例としては、前記アルキル基で説明したものと同様の例が挙げられる。

前記 $R^1 \sim R^{15}$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^4$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^8$ 及び $Ar^{10}$ である置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基で置換されたアミノ基におけるアリール基の例としては、前記アリール基で説明したものと同様の例が挙げられる。

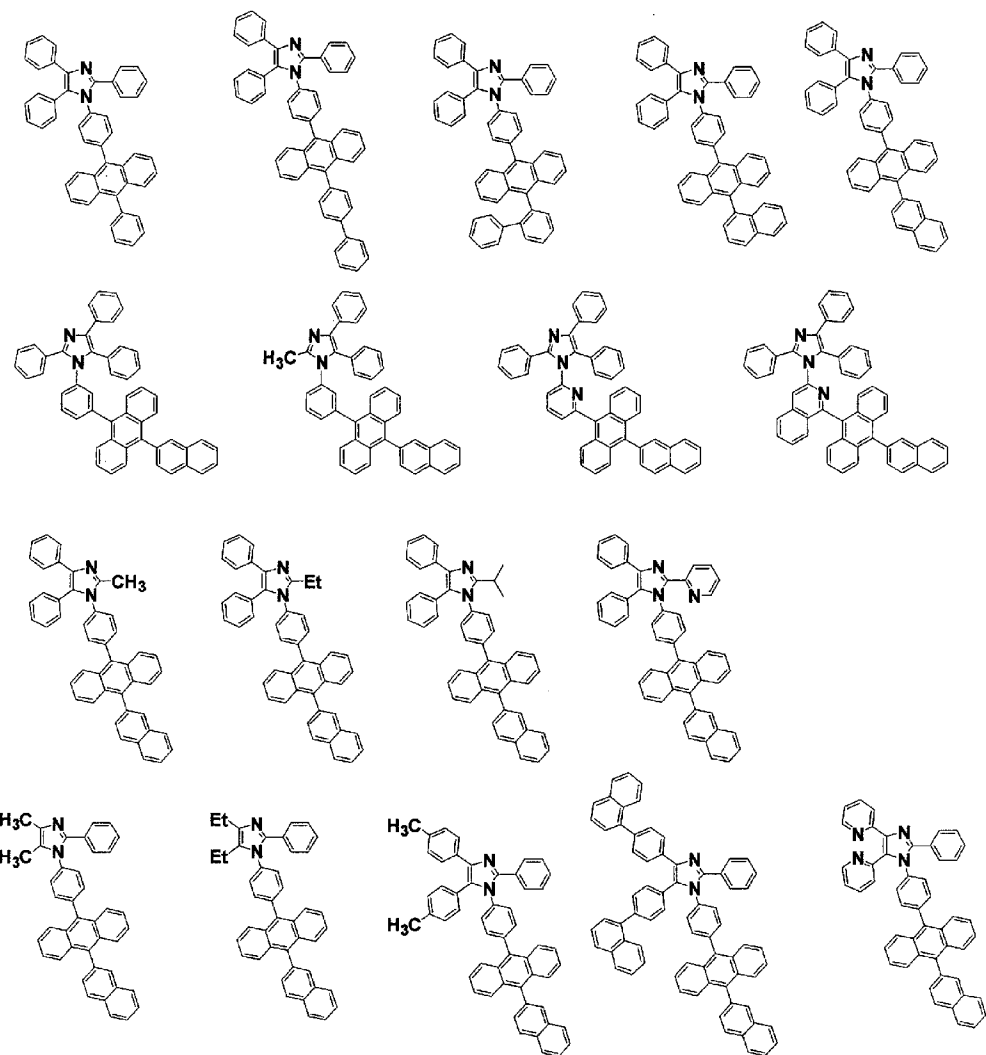
前記 $R^1 \sim R^{15}$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^4$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^8$ 及び $Ar^{10}$ であるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0019] 前記 $L$ 、 $L^1 \sim L^4$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^5$ 、 $Ar^7$ 及び $Ar^9$ である置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリーレン基の具体例としては、前記アリール基で説明した置換基から、さらに1つの水素原子を除くことによりできる二価の置換基であり、好ましくはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、フェナントリレン基、ピレニレン基、クリセニレン基、フルオランテニレン基、フルオレニレン基である。

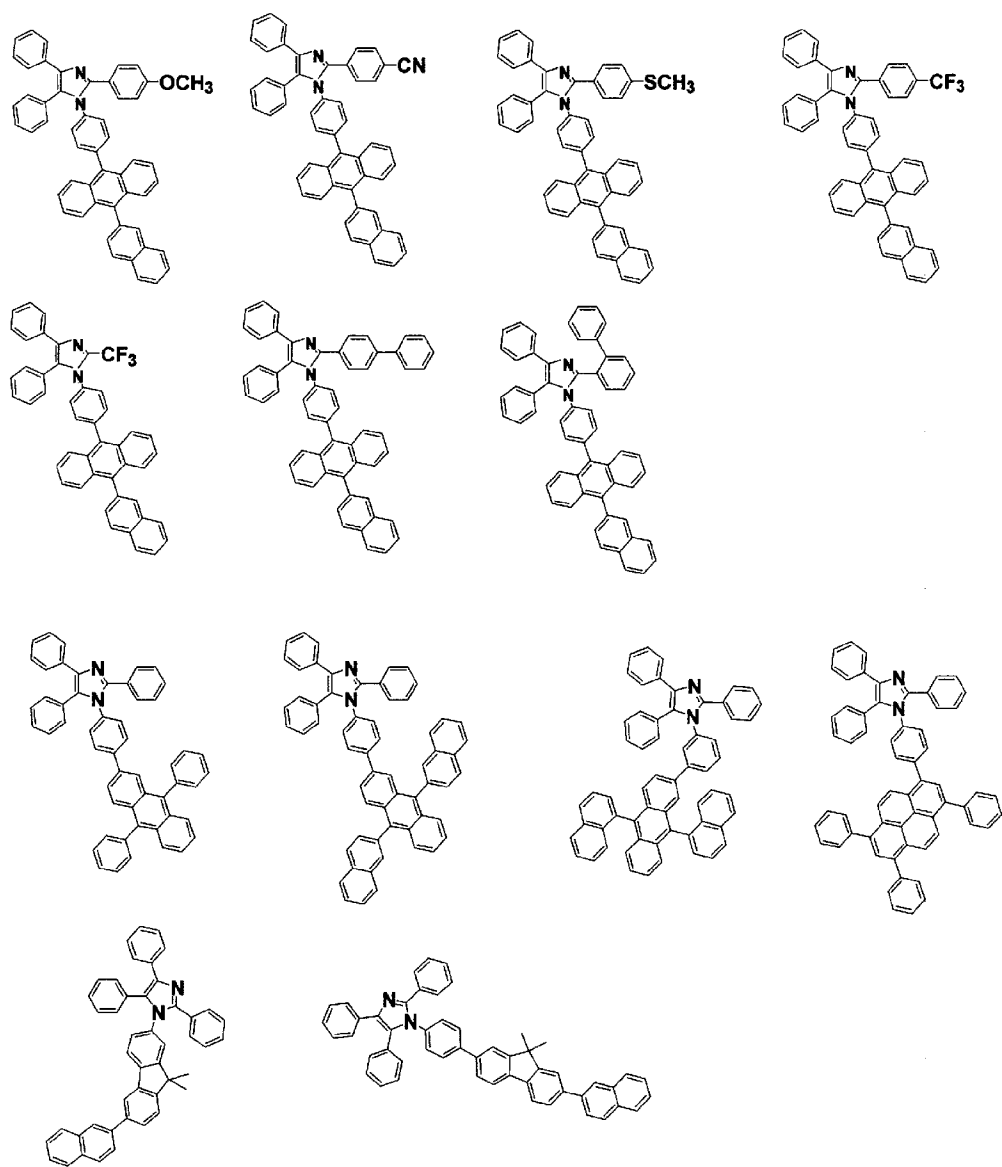
前記 $L$ 、 $L^1 \sim L^4$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^5$ 、 $Ar^7$ 及び $Ar^9$ である置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリーレン基の具体例としては、前記ヘテロアリール基で説明した置換基から、さらに1つの水素原子を除くことによりできる二価の置換基であり、例えば、ピリジル基、ピラジル基、キノリル基、イソキノリル基、フェナントロリル基、フリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、チエニル基、ジベンゾチエニル基、ベンゾチエニル基、ピロリル基、インドリル基、カルバゾリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基などから水素原子を除いた二価基があり、好ましくは、ピリジル基、キノリル基、カルバゾリル基、インドリル基から水素原子を除いた二価基である。

[0020] 本発明の一般式(1)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。

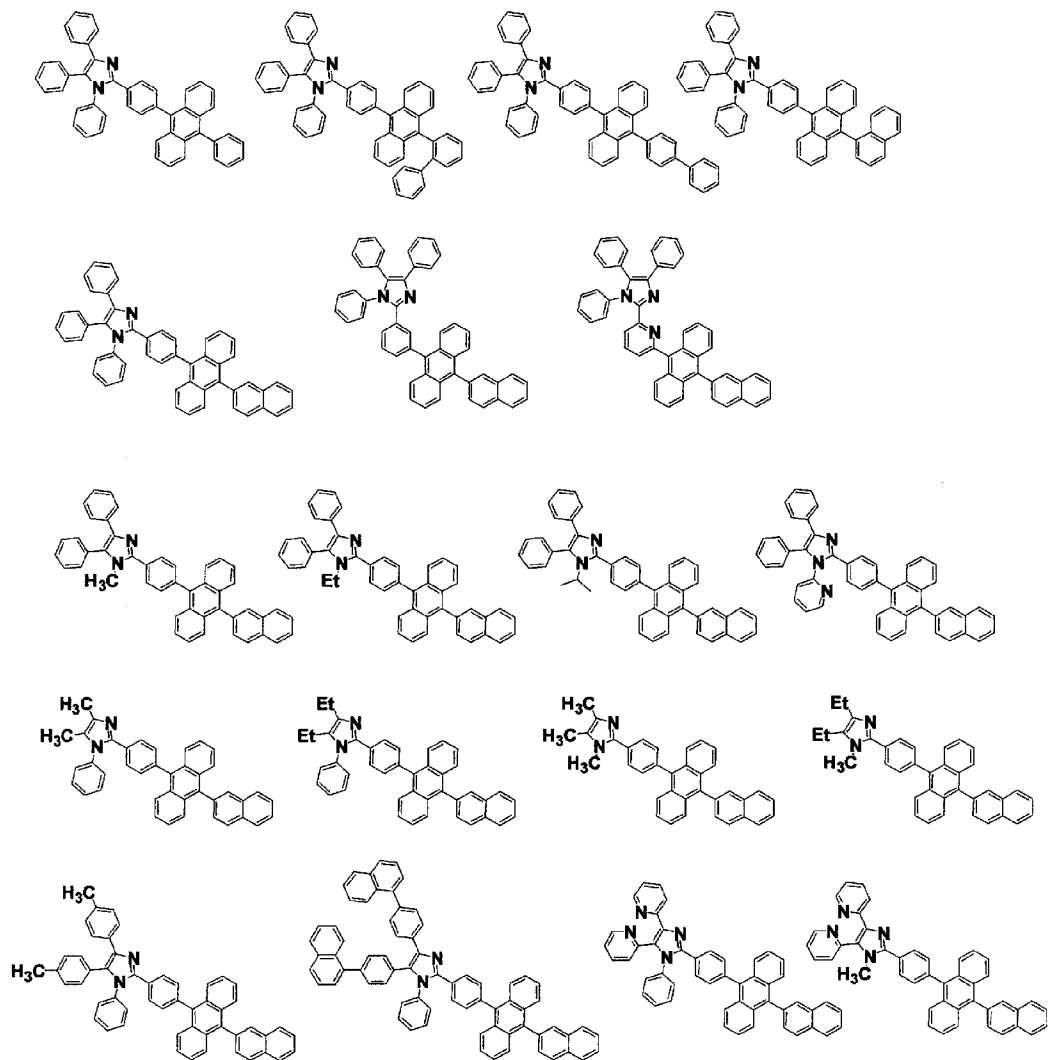
[0021] [化7]



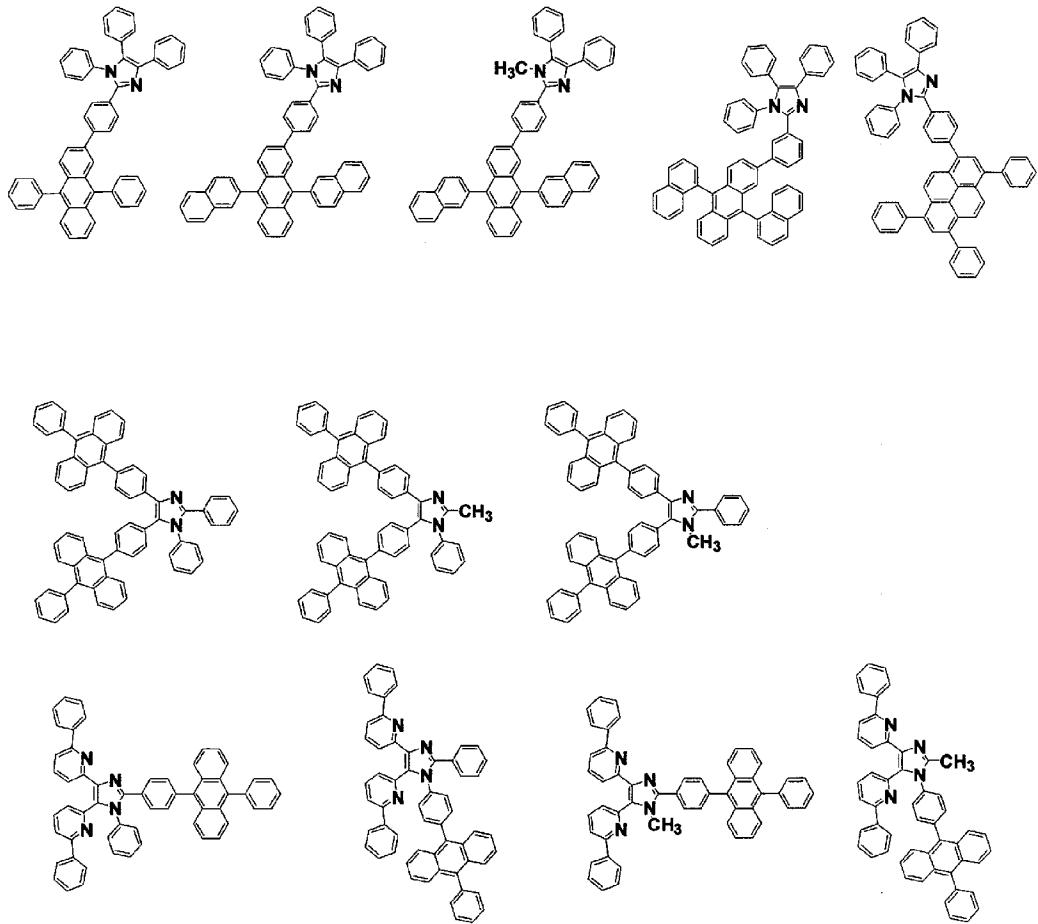
[0022] [化8]



[0023] [化9]



[0024] [化10]



[0025] 本発明の含窒素複素環誘導体は、有機EL素子用材料である。

本発明の含窒素複素環誘導体は、好ましくは有機EL素子用電子注入材料又は電子輸送材料である。

本発明の含窒素複素環誘導体は、好ましくは有機EL素子用発光材料である。

[0026] 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、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、その有機薄膜層の少なくとも1層が、前記含窒素複素環誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する。

本発明の有機EL素子は、前記有機薄膜層が電子注入層又は電子輸送層を有し、その電子注入層又は該電子輸送層が、本発明の前記含窒素複素環誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有すると好ましい。



本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は二層以上からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、発光層に本発明の前記含窒素複素環誘導体を単独又は混合物の成分として含有すると好ましい。

本発明の有機EL素子は、好ましくは、本発明の前記含窒素複素環誘導体を含有する電子注入層又は電子輸送層が、還元性ドーパントを含有するものである。

本発明の有機EL素子の還元性ドーパントが、好ましくは、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。

[0027] 以下、本発明の有機EL素子の素子構成について説明する。

(1) 有機EL素子の構成

本発明の有機EL素子の代表的な素子構成としては、

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

(14)陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極

(15)陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極

(16)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

(17)陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

などの構造を挙げることができる。

これらの中で通常(10)又は(11)の構成が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の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。

#### [0028] (2)透光性基板

本発明の有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

#### [0029] (3)陽極

本発明の有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する機能を有するものであり、4.5eV以上の仕事関数を有することが効果的である。本発明に用いられ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(NE SA)、インジウム-亜鉛酸化物(IZO)、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。

このように発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率

が10%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 $\Omega$ /□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm $\sim$ 1 $\mu$ m、好ましくは10 $\sim$ 200nmの範囲で選択される。

[0030] (4) 発光層

有機EL素子の発光層は以下(1)～(3)の機能を併せ持つものである。

(1) 注入機能;電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能

(2) 輸送機能;注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能

(3) 発光機能;電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能  
ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態又は液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

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。

本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により発光層に本発明の含窒素複素環誘導体からなる発光材料以外の他の公知の発光材料を含有させてもよく、また、本発明の含窒素複素環誘導体からなる発光材料を含む発光層に、他の公知の発光材料を含む発光層を積層してもよい。

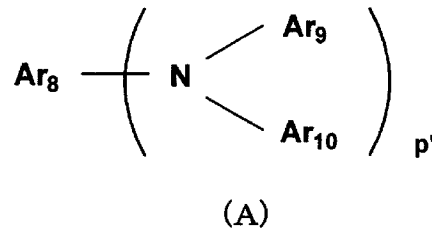
[0031] 発光層に使用できる発光材料又はドーピング材料としては、例えば、アリアルアミン化合物及び/又はスチリルアミン化合物、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフ

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、ルブレレン及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0032] また、本発明の有機EL素子は、発光層が、アリールアミン化合物及び／又はスチリルアミン化合物を含有すると好ましい。

アリールアミン化合物としては下記一般式(A)で表される化合物などが挙げられ、スチリルアミン化合物としては下記一般式(B)で表される化合物などが挙げられる。

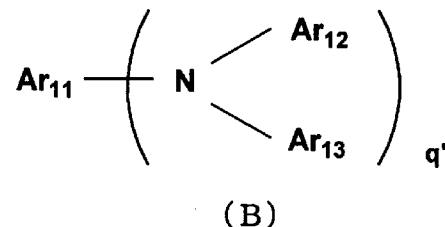
[化11]



[一般式(A)中、Ar<sub>8</sub>は、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、スチルベン、ジスチリルアリールから選ばれる基であり、Ar<sub>9</sub>及びAr<sub>10</sub>は、それぞれ水素原子又は炭素数が6～20の芳香族基であり、Ar<sub>9</sub>～Ar<sub>10</sub>は置換されていてもよい。p'は、1～4の整数である。さらに好ましくはAr<sub>9</sub>及び／又はAr<sub>10</sub>はスチリル基が置換されている。]

ここで、炭素数が6～20の芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、テルフェニル基等が好ましい。

[化12]



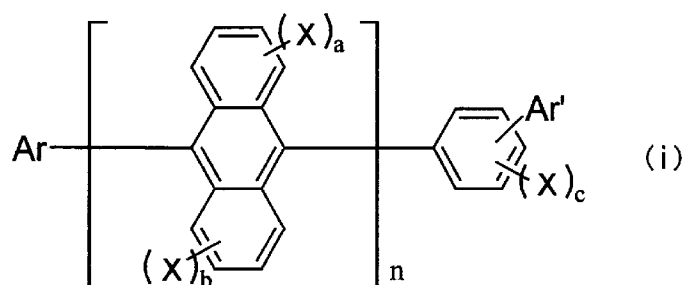
[一般式(B)中、 $Ar_{11} \sim Ar_{13}$ は、置換されていてもよい核炭素数5~40のアリール基である。 $q'$ は、1~4の整数である。]

ここで、核原子数が5~40のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ピレニル、コロニル、ビフェニル、テルフェニル、ピローリル、フラニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、オキサジアゾリル、ジフェニルアントラセニル、インドリル、カルバゾリル、ピリジル、ベンゾキノリル、フルオランテニル、アセナフトフルオランテニル、スチルベン等が好ましい。なお、核原子数が5~40のアリール基は、さらに置換基により置換されていてもよく、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、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、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、核原子数5~40のアリール基、核原子数5~40のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5~40のアリール基を有するエステル基、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(塩素、臭素、ヨウ素等)が挙げられる。

[0033] 発光層に使用できるホスト材料としては、下記(i)~(ix)で表される化合物が好ましい。

[0034] 下記一般式(i)で表される非対称アントラセン。

[化13]



[0035] (式中、Arは置換もしくは無置換の核炭素数10~50の縮合芳香族基である。

Ar'は置換もしくは無置換の核炭素数6~50の芳香族基である。

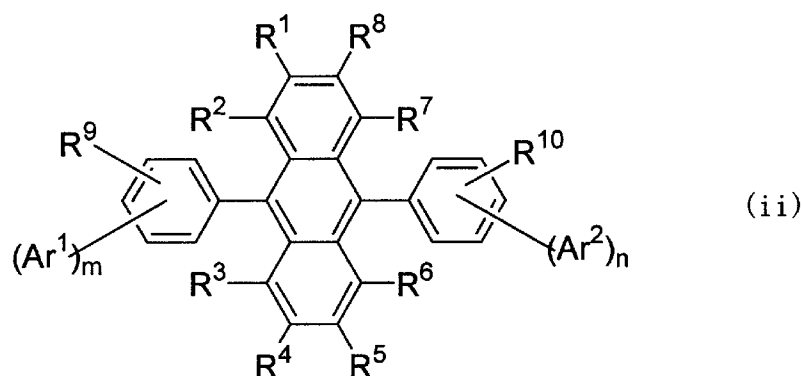
Xは、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。

a、b及びcは、それぞれ0～4の整数である。

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

[0036] 下記一般式(ii)で表される非対称モノアントラセン誘導体。

[化14]



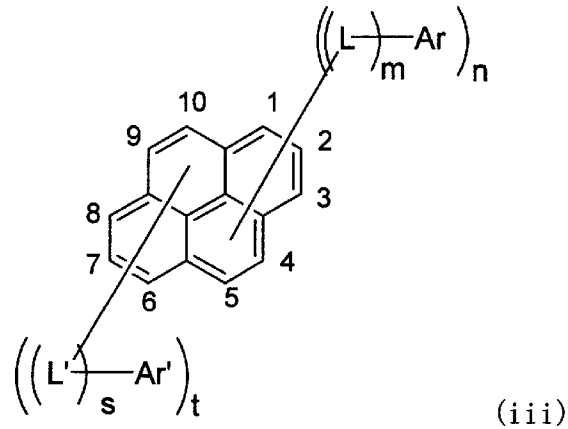
[0037] (式中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基であり、m及びnは、それぞれ1～4の整数である。ただし、m=n=1でかつAr<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>のベンゼン環への結合位置が左右対称型の場合には、Ar<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>は同一ではなく、m又はnが2～4の整数の場合にはmとnは異なる整数である。

R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の核原子数5～50のアールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。)

[0038] 下記一般式(iii) で表される非対称ピレン誘導体。

[化15]



[0039] [式中、Ar及びAr'は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基である。

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

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

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

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

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

(2) Ar=Ar'かつL=L'の時

(2-1) m≠s及び/又はn≠t、又は

(2-2) m=sかつn=tの時、

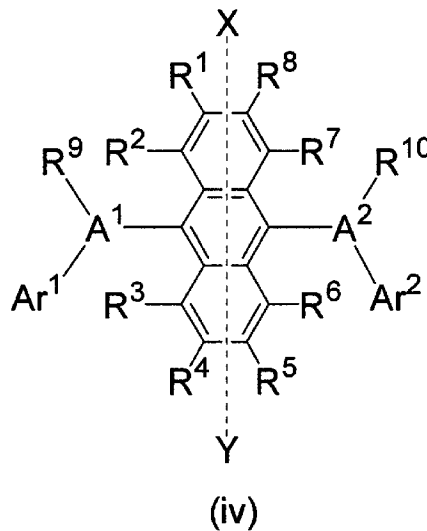
(2-2-1) L及びL'、又はピレンが、それぞれAr及びAr'上の異なる結合位置に結合しているか、

(2-2-2) L及びL'、又はピレンが、Ar及びAr' 上の同じ結合位置で結合している場合、

L及びL' 又はAr及びAr' のピレンにおける置換位置が1位と6位、又は2位と7位である場合はない。]

[0040] 下記一般式(iv)で表される非対称アントラセン誘導体。

[化16]



[0041] (式中、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数10~20の縮合芳香族環基である。

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

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

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、それぞれ複数であってもよく、隣接するもの同士で飽和も

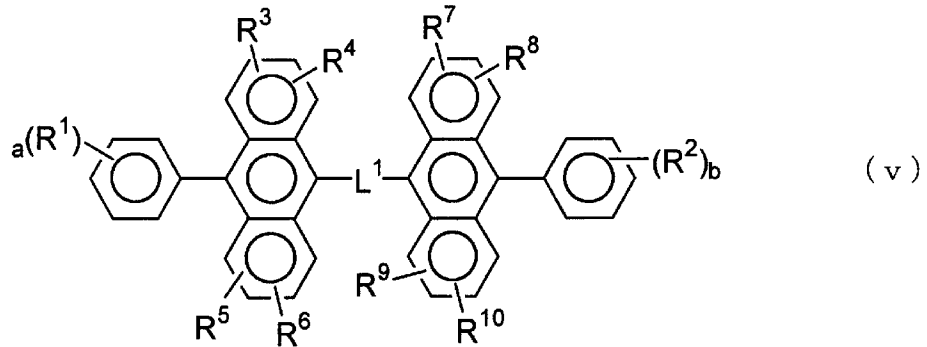


しくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。

ただし、一般式(1)において、中心のアントラセンの9位及び10位に、該アントラセン上に示すX-Y軸に対して対称型となる基が結合する場合はない。) )

[0042] 下記一般式(v)で表されるアントラセン誘導体。

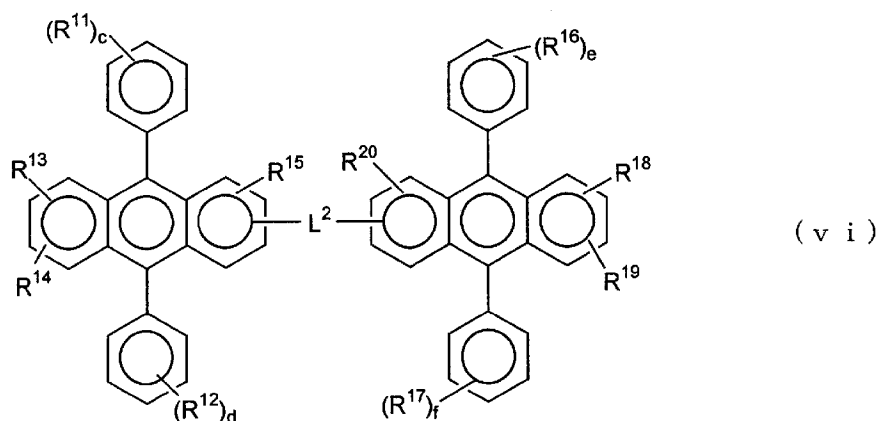
[化17]



[0043] (式中、R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換しても良いアリール基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アルケニル基、アリールアミノ基又は置換しても良い複素環式基を示し、a及びbは、それぞれ1~5の整数を示し、それらが2以上の場合、R<sup>1</sup>同士又はR<sup>2</sup>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<sup>1</sup> 同士又はR<sup>2</sup> 同士が結合して環を形成していてもよいし、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>がたがいに結合して環を形成していてもよい。L<sup>1</sup>は単結合、-O-、-S-、-N(R)-(Rはアルキル基又は置換しても良いアリール基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

[0044] 下記一般式(vi)で表されるアントラセン誘導体。

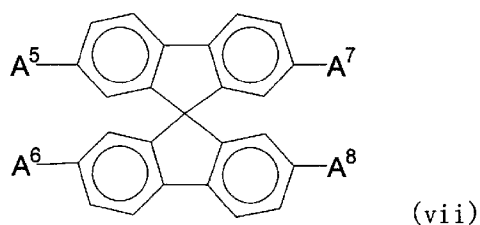
[化18]



[0045] (式中、 $R^{11} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換しても良い複数環式基を示し、c, d, e及びfは、それぞれ1~5の整数を示し、それらが2以上の場合、 $R^{11}$ 同士、 $R^{12}$ 同士、 $R^{16}$ 同士又は $R^{17}$ 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また $R^{11}$ 同士、 $R^{12}$ 同士、 $R^{16}$ 同士又は $R^{17}$ 同士が結合して環を形成していてもよいし、 $R^{13}$ と $R^{14}$ 、 $R^{18}$ と $R^{19}$ がたがいに結合して環を形成していてもよい。 $L^2$ は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$  ( $R$ はアルキル基又は置換しても良いアリール基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

[0046] 下記一般式(vii)で表されるスピロフルオレン誘導体。

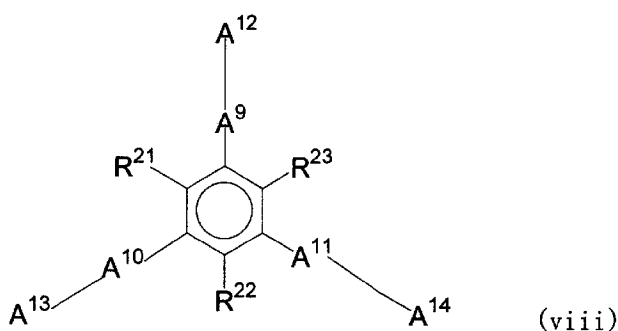
[化19]



[0047] (式中、 $A^5 \sim A^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のビフェニル基又は置換もしくは無置換のナフチル基である。)

[0048] 下記一般式(viii)で表される縮合環含有化合物。

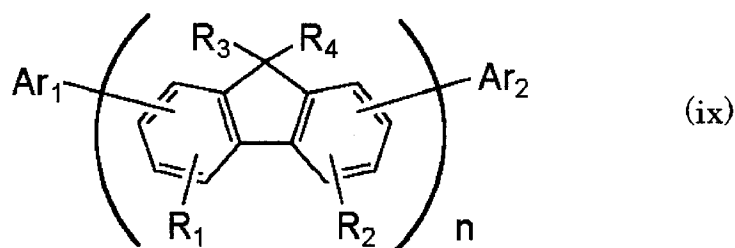
[化20]



[0049] (式中、 $A^9 \sim A^{14}$ は前記と同じ、 $R^{21} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数5～18のアリールオキシ基、炭素数7～18のアラルキルオキシ基、炭素数5～16のアリールアミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～6のエステル基又はハロゲン原子を示し、 $A^9 \sim A^{14}$ 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。)

[0050] 下記一般式(ix)で表されるフルオレン化合物。

[化21]



[0051] (式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基又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 $R_1$ 同士、 $R_2$ 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 $R_1$ 及び $R_2$ は、同じであっても異なってもよい。 $R_3$ 及び $R_4$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基又は置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン基に結合する $R_3$ 同士、 $R_4$ 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 $R_3$ 及び $R_4$ は、同じであっても異なってもよい。 $Ar_1$ 及び $Ar_2$

は、ベンゼン環の合計が3個以上の置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基又はベンゼン環と複素環の合計が3個以上の置換あるいは無置換の炭素でフルオレン基に結合する縮合多環複素環基を表わし、 $Ar_1$  及び  $Ar_2$  は、同じであっても異なってもよい。 $n$ は、1乃至10の整数を表す。)

[0052] 以上のホスト材料の中でも、好ましくはアントラセン誘導体、さらに好ましくはモノアントラセン誘導体、特に好ましくは非対称アントラセンである。

また、ドーパントの発光材料としては、りん光発光性の化合物を用いることもできる。りん光発光性の化合物としては、ホスト材料にカルバゾール環を含む化合物が好ましい。ドーパントとしては三重項励起子から発光することのできる化合物であり、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い。

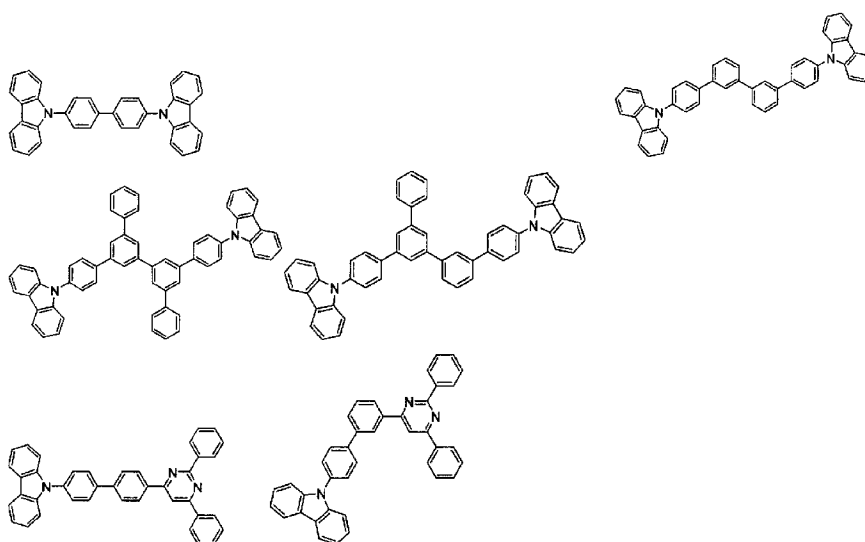
カルバゾール環を含む化合物からなるりん光発光に好適なホストは、その励起状態からりん光発光性化合物へエネルギー移動が起こる結果、りん光発光性化合物を発光させる機能を有する化合物である。ホスト化合物としては励起子エネルギーをりん光発光性化合物にエネルギー移動できる化合物ならば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。カルバゾール環以外に任意の複素環などを有していても良い。

[0053] このようなホスト化合物の具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属

錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。ホスト化合物は単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

[0054] [化22]



[0055] りん光発光性のドーパントは三重項励起子から発光することのできる化合物である。三重項励起子から発光する限り特に限定されないが、Ir、Ru、Pd、Pt、Os及びReからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましく、ポルフィリン金属錯体又はオルトメタル化金属錯体が好ましい。ポルフィリン金属錯体としては、ポルフィリン白金錯体が好ましい。りん光発光性化合物は単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

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

い。さらに補助配位子としてアセチルアセトナート、ピクリン酸等の上記配位子以外の配位子を有していても良い。

りん光発光性のドーパントの発光層における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1～70質量%であり、1～30質量%が好ましい。りん光発光性化合物の含有量が0.1質量%未満では発光が微弱であり、その含有効果が十分に発揮されず、70質量%を超える場合は、濃度消光と言われる現象が顕著になり素子性能が低下する。

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

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

[0056] (5) 正孔注入・輸送層(正孔輸送帯域)

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

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

[0057] 具体例としては、トリアゾール誘導体(米国特許3,112,197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許3,189,447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリーラルカン誘導体(米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953

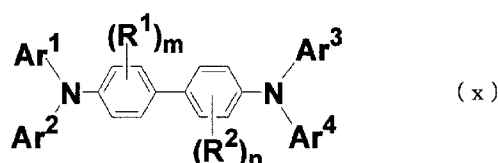
号公報、同 56-36656号公報等参照)、ピラズリン誘導体及びピラズロン誘導体(米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536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)等を挙げることができる。

[0058] 正孔注入・輸送層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965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55-79450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を用いることが好ましい。

[0059] 正孔注入・輸送層に使用できる正孔注入・輸送材料としては、下記一般式(x)で表される化合物が好ましい。

[化23]



$Ar^1 \sim Ar^4$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6~50のアリール基であり、 $R^1 \sim R^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~50のアリール基、炭素数1~50のアルキル基であり、 $m, n$ は0~4の整数である。

核炭素数6~50のアリール基としては、フェニル、ナフチル、ビフェニル、テルフェニル、フェナントリル基等が好ましい。なお、核炭素数6~50のアリール基は、さらに置換基により置換されていてもよく、好ましい置換基としては、炭素数1~6のアルキル基(メチル基、エチル基、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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、核炭素数6~50のアリール基で置換されたアミノ基が挙げられる。

[0060] 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。

さらに、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物の他、 $p$ 型



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

[0061] 正孔注入・輸送層は上記の化合物を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入・輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm～5 $\mu$ mである。この正孔注入・輸送層は、正孔輸送帯域に上記化合物を含有していれば、上述した材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよく、前記正孔注入・輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入・輸送層を積層したものであってもよい。

また、発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層として有機半導体層を設けてもよく、 $10^{-10}$ S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフエンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある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 dendrimer 等の導電性 dendrimer、テトラシアノキノジメタン誘導体、ヘキサシアノヘキサアザトリフェニレン(特許公報03614405号)などを用いることができる。

[0062] (6) 電子注入・輸送層(電子輸送帯域)

電子注入層・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きく、電子親和力が通常2.5eV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・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・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・輸

送層、付着改善層として用いることが好ましい。

[0063] 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又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又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:2.36eV)、K(仕事関数:2.28eV)、Rb(仕事関数:2.16eV)及びCs(仕事関数:1.95eV)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:2.9eV)、Sr(仕事関数:2.0~2.5eV)、及びBa(仕事関数:2.52eV)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2.9eV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及び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又は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2.9eV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、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

[0064] 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、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$ 及び $\text{Na}_2\text{O}$ 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、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$ 、及び $\text{CaSe}$ 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、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ 及び $\text{NaCl}$ 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、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 及び $\text{BeF}_2$ 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、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Sb}$ 及び $\text{Zn}$ 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、電子輸送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及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

#### [0065] (7) 陰極

陰極としては、電子注入・輸送層又は発光層に電子を注入するため、仕事関数の小さい(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。

[0066] (8) 絶縁層

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

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

[0067] (9) 有機EL素子の製造方法

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

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

まず、適当な透光性基板上に陽極材料からなる薄膜を1 $\mu$ m以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陽極を作製する。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物(正孔注入層の材料)、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度50～450°C、真空度10<sup>-4</sup>

$7 \sim 10^{-3}$  Torr、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度-50~300°C、膜厚5nm~5 $\mu$ mの範囲で適宜選択することが好ましい。

[0068] 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。

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。

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。

[0069] 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、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

本発明の有機EL素子の各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要とな

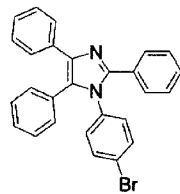
り効率が悪くなるため、通常は数nmから1  $\mu$  mの範囲が好ましい。

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

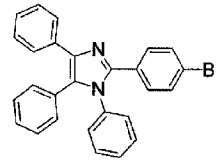
### 実施例

[0070] 本発明の合成例では、まず下記の間mediate 1~4を、K. Buttkeらの方法(Journal für praktische Chemie Chemiker-Zeitung, (339)、1997、721-728)により、対応するベンジル、ピリジル、4-ブロモアニリン、4-ブロモベンズアルデヒド、アニリン、ベンズアルデヒドから合成した。

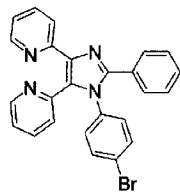
[化24]



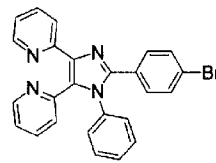
中間体 1



中間体 2



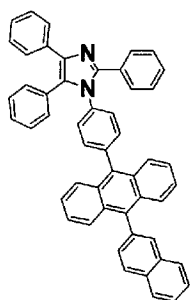
中間体 3



中間体 4

[0071] 合成例1 化合物(1)の合成

[化25]

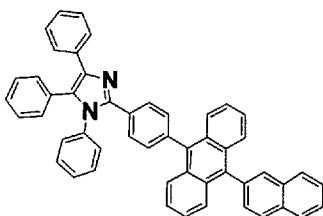


化合物 (1)

アルゴン気流下、300mL三口フラスコに、中間体1 3.0g(6.6mmol)、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸 2.5g(8.9mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0.16g(0.14mmol)、1,2-ジメトキシエタン 30mL、2M炭酸ナトリウム水溶液 11mL(22mmol)を加え、8時間加熱還流した。反応終了後、ジクロロメタンを加え、十分に水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去した。得られた粗結晶を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム)で精製した後、メタノール 100mLにて洗浄し、淡黄色粉末 2.6gを得た。このものは、FD-MS(フィールドディンションマスペクトル)の測定により、化合物(1)と同定した(収率60%)

## [0072] 合成例2 化合物(2)の合成

[化26]

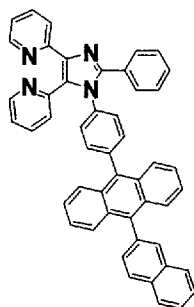


化合物 (2)

中間体1の代わりに、中間体2を用いた以外は、化合物(1)の合成と同様の操作を行うことで化合物(2)を淡黄色粉末として得た。収量3.0g(収率69%)を得た。このものは、FD-MS(フィールドディンションマスペクトル)の測定により、化合物(2)と同定した。

## [0073] 合成例3 化合物(3)の合成

[化27]

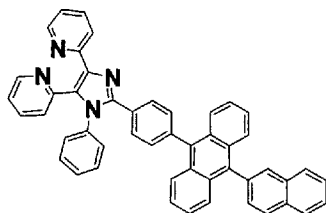


化合物 (3)

中間体1の代わりに、中間体3を用いた以外は、化合物(1)の合成と同様の操作を行うことで化合物(3)を淡黄色粉末として得た。収量2.2g(収率51%)を得た。このものは、FD-MS(フィールドディンソレーションマスペクトル)の測定により、化合物(3)と同定した。

## [0074] 合成例4 化合物(4)の合成

[化28]



化合物 (4)

中間体1の代わりに、中間体2を用いた以外は、化合物(1)の合成と同様の操作を行うことで化合物(4)を淡黄色粉末として得た。収量2.0g(収率46%)を得た。このものは、FD-MS(フィールドディンソレーションマスペクトル)の測定により、化合物(4)と同定した。

## [0075] 実施例1(本発明化合物を電子輸送層に用いた有機EL素子の作製)

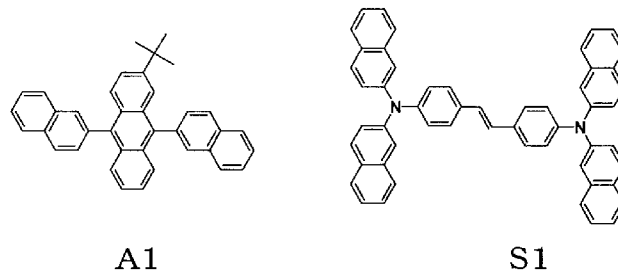
25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極(陽極)付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン



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60nm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「TPD232膜」と略記する)を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。TPD232膜の成膜に続けて、このTPD232膜上に膜厚20nm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。

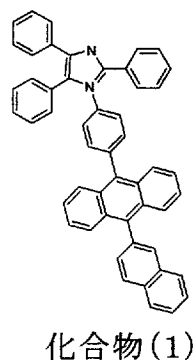
さらに、このNPD膜上に膜厚40nmで下記式で示されるアントラセン誘導体A1とスチリルアミン誘導体S1を40:2の膜厚比で成膜し青色系発光層とした。

[0076] [化29]



[0077] この膜上に電子輸送層として膜厚20nmで化合物(1)を蒸着により成膜した。この後、LiFを膜厚1nmで成膜した。このLiF膜上に金属Alを150nm蒸着させ金属陰極を形成し有機EL発光素子を形成した。

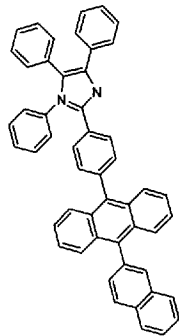
[化30]



[0078] 実施例2

実施例1において、化合物(1)の代わりに、化合物(2)を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

[化31]

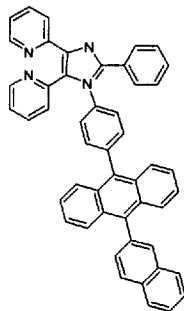


化合物(2)

[0079] 実施例3

実施例1において、化合物(1)の代わりに、化合物(3)を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

[化32]

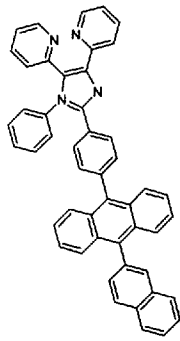


化合物(3)

[0080] 実施例4

実施例1において、化合物(1)の代わりに、化合物(4)を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

[化33]

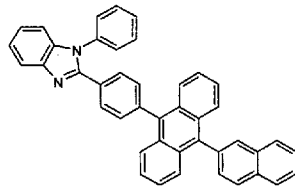


化合物(4)

## [0081] 比較例1

実施例1において、化合物(1)の代わりに、国際公開番号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。

## [化34]

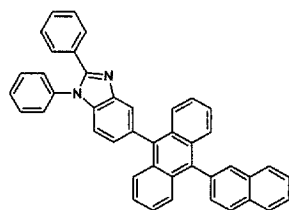


化合物A

## [0082] 比較例2

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

## [化35]



化合物B

## [0083] 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。

[0084] (有機EL素子の評価)

上記実施例1～4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。

[0085] [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)	4.7	10.0	790.5	7.91	青
実施例2	化合物(2)	4.5	10.0	794.7	7.95	青
実施例3	化合物(3)	4.8	10.0	781.9	7.82	青
実施例4	化合物(4)	4.8	10.0	784.2	7.84	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	5.3	10.0	740.0	7.40	青
比較例3	Alq	6.2	10.0	480.3	4.80	青

[0086] 上記表1の結果から、上記の化合物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。

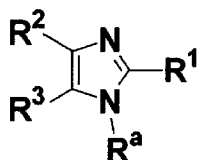
#### 産業上の利用可能性

[0087] 以上詳細に説明したように、本発明の含窒素複素環誘導体を有機EL素子の有機薄膜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く、電子輸送性が優れ高発光効率を達成できる。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。

## 請求の範囲

[1] 下記一般式(1)で表される含窒素複素環誘導体。

[化1]



(1)

{前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5~60のヘテロアリール基、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3~50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の核原子数6~50のアラルキル基、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核原子数5~50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5~50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、又はカルボキシル基であり、

R<sup>a</sup>は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5~60のヘテロアリール基、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3~50のシクロアルキル基、又は置換もしくは無置換の核原子数6~50のアラルキル基であり、

R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>及びR<sup>a</sup>の少なくとも1つは下記一般式(2)で示される置換基である。

[化2]



(2)

(Lは、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリーレン基、置換もしくは

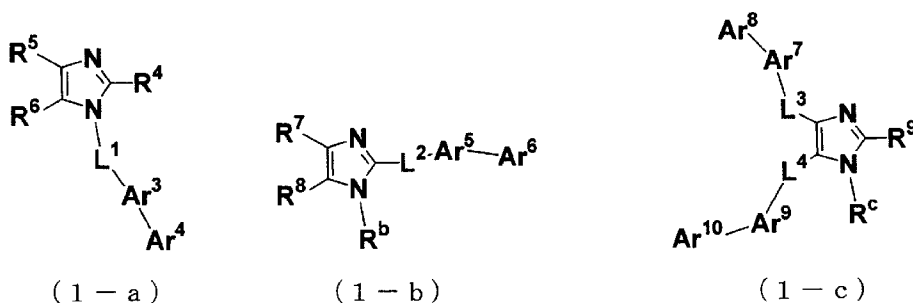
無置換の核原子数5~60のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基であり、

Ar<sup>1</sup>は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリーレン基、置換もしくは無置換の核原子数5~60のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基であり、

Ar<sup>2</sup>は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5~60のヘテロアリール基、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3~50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の核原子数6~50のアラルキル基、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核原子数5~50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5~50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の核炭素数6~50のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、又はカルボキシル基である。}}

- [2] 一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(1-a)、(1-b)又は(1-c)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。

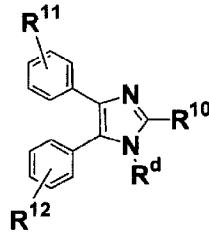
[化3]



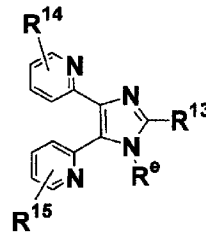
{式中、R<sup>4</sup>~R<sup>9</sup>は、それぞれ独立に、前記一般式(1)におけるR<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>と同じである。Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>5</sup>、Ar<sup>7</sup>及びAr<sup>9</sup>は、それぞれ独立に、前記一般式(2)におけるAr<sup>1</sup>と同じである。Ar<sup>4</sup>、Ar<sup>6</sup>、Ar<sup>8</sup>及びAr<sup>10</sup>は、それぞれ独立に、前記一般式(2)におけるAr<sup>2</sup>と同じである。R<sup>b</sup>及びR<sup>c</sup>は、それぞれ独立に、前記一般式(1)におけるR<sup>a</sup>と同じである。L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>及びL<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、前記一般式(2)におけるLと同じである。}

- [3] 一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(1-d)又は(1-e)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。

[化4]



(1-d)



(1-e)

$R^d$ 及び $R^e$ は、それぞれ独立に、前記一般式(1)における $R^a$ と同じである。

一般式(1-d)において $R^{10}$ 及び $R^d$ の少なくとも1つは前記一般式(2)で示される置換基であり、一般式(1-e)において $R^{13}$ 及び $R^e$ の少なくとも1つは前記一般式(2)で示される置換基である。}

- [4] 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1~3のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体。
- [5] 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1~3のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体。
- [6] 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1~3いずれかに記載の含窒素複素環誘導体。
- [7] 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、請求項1~3のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [8] 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、請求項1~3のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [9] 前記発光層が、請求項1~3のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体を単独又は混合物の成分として含有する請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

。

- [10] 含窒素複素環誘導体を含有する該電子注入層又は該電子輸送層が、還元性ドーパントを含有する請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [11] 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10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/056061

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C07D233/58(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i,  
H01L51/50(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D233/58, C07D401/14, C09K11/06, H01L51/50

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 Y	WO 2005/085208 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 15 September, 2005 (15.09.05), Claims; examples (Family: none)	1-7, 9 10-11
X Y	JP 2004-146368 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 20 May, 2004 (20.05.04), Claims; page 16 (Family: none)	1, 2, 4-7, 9 10-11
X Y	JP 2002-97465 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims; Compound 217 (Family: none)	1, 2, 4-9 10-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search  
10 April, 2007 (10.04.07)

Date of mailing of the international search report  
17 April, 2007 (17.04.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/056061

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2004/080975 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 23 September, 2004 (23.09.04), Claims & EP 1602648 A1                      & US 2006/147747 A1	10-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/056061

<Regarding Coverage of Search>

Although claims 1-11 include compounds having various groups as L, Ar1 and Ar2, only compounds having benzene as L, anthracene as Ar1 and naphthalene as Ar2 are specifically disclosed in the description.

This international search report therefore mainly covers those compounds specifically disclosed in the description, and the other compounds are not covered completely.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07D233/58(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07D233/58, C07D401/14, C09K11/06, H01L51/50

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 1971-2007年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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)  
 CAplus(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 請求の範囲の番号
X Y	WO 2005/085208 A1 (日産化学工業株式会社) 2005.09.15, 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7, 9 10-11
X Y	JP 2004-146368 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.05.20, 請求の範囲, 16頁 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7, 9 10-11
X Y	JP 2002-97465 A (東洋インキ製造株式会社) 2002.04.02, 請求の範囲, 化合物 217 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9 10-11

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 10.04.2007	国際調査報告の発送日 17.04.2007
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) 今村 玲英子 電話番号 03-3581-1101 内線 3492
	4 P 8517

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 請求の範囲の番号
Y	WO 2004/080975 A1 (出光興産株式会社) 2004.09.23, 請求の範囲 & EP 1602648 A1 & US 2006/147747 A1	10-11

<調査の範囲について>

請求の範囲 1-11 は、L、Ar1、Ar2 として、種々の基を有する化合物を包含するが、明細書に具体的に記載されているのは、L がベンゼン、Ar1 がアントラセン、Ar2 がナフタレンである化合物のみである。

したがって、調査は具体的に記載された化合物を中心に行い、それ以外の化合物については完全な調査を行っていない。