

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5609256号  
(P5609256)

(45) 発行日 平成26年10月22日(2014.10.22)

(24) 登録日 平成26年9月12日(2014.9.12)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C O 7 D 209/88</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 209/88	C S P
<b>H O 1 L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 5 B 33/14	B
<b>C O 9 K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 5 B 33/22	D
		C O 9 K 11/06	6 4 5
		C O 9 K 11/06	6 9 0

請求項の数 3 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2010-113514 (P2010-113514)	(73) 特許権者	000003300
(22) 出願日	平成22年5月17日 (2010.5.17)		東ソー株式会社
(65) 公開番号	特開2011-1349 (P2011-1349A)		山口県周南市開成町4560番地
(43) 公開日	平成23年1月6日 (2011.1.6)	(72) 発明者	松本 直樹
審査請求日	平成25年3月18日 (2013.3.18)		山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
(31) 優先権主張番号	特願2009-121855 (P2009-121855)	(72) 発明者	宮崎 高則
(32) 優先日	平成21年5月20日 (2009.5.20)		山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	石川 真一
			山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
		審査官	伊藤 幸司

最終頁に続く

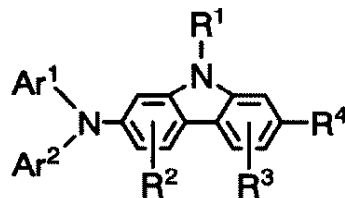
(54) 【発明の名称】 2-アミノカルバゾール化合物及びその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



(1)

(式中、Ar<sup>1</sup>が、直鎖、分岐又は環状のアルキル基、直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基、アリールオキシ基、トリアルキルシリル基、及びトリアリールシリル基からなる群より選ばれる置換基を有していてもよい炭素数6~50のビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、フェナントリル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、フルオランテニル基、ピレニル基、クリセニル基、ペリレニル基、又はピセニル基であり、Ar<sup>2</sup>が置換基を有していてもよい炭素数6~50のアリール基、又は置換基を有していてもよい炭素数4~50のヘテロアリール基(ただし、置換基を有して

いてもよいカルバゾリル基を除く)を表し、 $R^1$ は炭素数1~18の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、直鎖、分岐若しくは環状のアルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、及びトリアリールシリル基からなる群より選ばれる置換基を有していてもよい炭素数6~50のフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、フェナントリル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、若しくはフルオランテニル基、又は置換基を有していてもよい炭素数4~50のヘテロアリール基を表し、 $R^2$ 及び $R^3$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~18の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数1~18の直鎖、分岐若しくは環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~50のアリール基、又は置換基を有していてもよい炭素数4~50のヘテロアリール基を表し、 $R^4$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~18の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、又は炭素数1~18の直鎖、分岐若しくは環状のアルコキシ基を表す。)で表される2-アミノカルバゾール化合物。

【請求項2】

前記一般式(1)において、 $Ar^1$ が、直鎖、分岐又は環状のアルキル基、直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、及びトリアリールシリル基からなる群より選ばれる置換基を有していてもよい炭素数6~50のビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、フェナントリル基、又はベンゾフルオレニル基であることを特徴とする請求項1に記載の2-アミノカルバゾール化合物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の2-アミノカルバゾール化合物を発光層、正孔輸送層又は正孔注入層のいずれかに用いることを特徴とする有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な2-アミノカルバゾール化合物及びそれを用いた有機EL素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は、有機薄膜を1対の電極で挟持した面発光型素子であり、薄型軽量、高視野角、高速応答性といった特徴を有し、各種表示素子への応用が期待されている。また最近では、携帯電話のディスプレイ等、一部実用化も始まっている。有機EL素子とは、陽極から注入された正孔と、陰極から注入された電子とが発光層で再結合する際に発する光を利用した素子であり、その構造は正孔輸送層、発光層、電子輸送層等を積層した多層積層型が主流である。ここで、正孔輸送層や電子輸送層といった電荷輸送層は、それ自体は発光するわけではないが、発光層への電荷注入を容易にし、また、発光層に注入された電荷や発光層で生成した励起子のエネルギーを閉じ込めるといった役割を果たしている。従って、電荷輸送層は有機EL素子の低駆動電圧化及び発光効率を向上させる上で非常に重要である。

【0003】

正孔輸送材料には、適当なイオン化ポテンシャルと正孔輸送能を有するアミン化合物が用いられ、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル]ビフェニル(以下、NPDと略す)がよく知られている。しかしながら、NPDを正孔輸送層に用いた素子の駆動電圧、発光効率及び耐久性は十分ではなく、新しい材料の開発が求められている。さらに、近年では発光層に燐光発光材料を用いた有機EL素子の開発も進められており、燐光発光を用いた素子では、三重項準位が高い正孔輸送材料が必要とされている。三重項準位という点からもNPDは十分ではなく、例えば、緑色の発光を有する燐光発光材料とNPDを組み合わせた有機EL素子では、発光効率が低下することが報告されている(例えば、非特許文献1参照)。

【0004】

10

20

30

40

50

このような背景から、最近では分子内にカルバゾール環を導入したアミン化合物が報告されている。カルバゾール環を導入したアミン化合物は、NPDと比較して高い三重項準位を有すると共に、正孔輸送性に優れることから有用な分子骨格であるが、これまでに報告されている化合物の多くは、カルバゾール環の3位にアミノ基が導入された3-アミノカルバゾール化合物である(例えば、特許文献1, 2参照)。カルバゾール環の3位は、電子ドナー性である窒素原子のパラ位となるため、3位に置換されたアミノ基はカルバゾール環の窒素原子によって活性化されることになる。即ち、3-アミノカルバゾール化合物のイオン化ポテンシャルは、通常のアミン化合物と比較して低くなってしまふ。従って、これまでに報告されている3-アミノカルバゾール化合物を正孔輸送層に用いた場合、発光層への正孔注入障壁が大きくなり、有機EL素子の駆動電圧が高くなるという問題があった。このような背景から、アミノ基はカルバゾール環の2位に結合した方が適切なイオン化ポテンシャルとなる可能性があった。これまでに2-アミノカルバゾール化合物については、2-ジトリルアミノカルバゾール類が電子写真感光体における電荷輸送材料として例示されている(例えば、特許文献3参照)。しかしながら、例示されている化合物はガラス転移温度が低く、有機EL素子に使用した場合、高温駆動時の耐久性に問題があった。また、有機電子デバイス用の材料として、7-フェニル-2-アミノカルバゾール化合物も開示されている(例えば、特許文献4参照)。しかし、アミノ基のパラ位であるカルバゾール環の7位にフェニル基が置換した特許文献4に記載の化合物は、パイ電子の共役が広がるため、分子のエネルギーギャップが小さくなり、電子親和性も高くなる。従って、有機EL素子の正孔輸送層として使用した場合、発光層に注入された電子及び発光層で生成した励起子のエネルギーの閉じ込め効果が不十分となり、発光効率は低下する。また、三重項準位も低いため、緑色発光を有する燐光発光材料と組み合わせた素子では、十分な発光効率を得ることができない。

10

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特開2006-28176公報

【特許文献2】特開2006-298898公報

【特許文献3】特開2003-316035公報

【特許文献4】国際公開2006/108497パンフレット

30

## 【非特許文献】

## 【0006】

【非特許文献1】Journal of Applied Physics, 2004年, 95巻, 7798頁

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明の目的は、有機EL素子の正孔輸送材料に適した2-アミノカルバゾール化合物、さらには発光効率が高く、耐久性に優れた有機EL素子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】

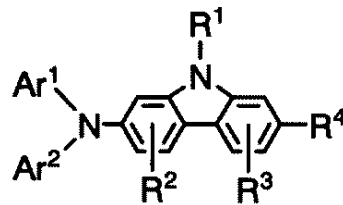
40

## 【0008】

本発明者らは鋭意検討した結果、下記一般式(1)で表される2-アミノカルバゾール化合物が正孔輸送特性に優れ、該化合物を正孔輸送層に用いた有機EL素子は駆動電圧が低く、さらに発光効率及び耐久性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、一般式(1)

## 【0009】

## 【化1】



(1)

(式中、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は各々独立して置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 50 のアリール基、又は置換基を有していてもよい炭素数 4 ~ 50 のヘテロアリール基を表し [但し、 $Ar^1$  と  $Ar^2$  が各々独立して無置換のフェニル基、アルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたフェニル基、又は置換基を有していてもよいカルバゾリル基から選ばれる置換基で構成される場合を除く。]、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 50 のアリール基、又は置換基を有していてもよい炭素数 4 ~ 50 のヘテロアリール基を表し、 $R^2$  及び  $R^3$  は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐若しくは環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 50 のアリール基、又は置換基を有していてもよい炭素数 4 ~ 50 のヘテロアリール基を表し、 $R^4$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐若しくは環状のアルコキシ基を表す。) で表される 2 - アミノカルバゾール化合物及びその用途に関するものである。

## 【0010】

以下、本発明に関し詳細に説明する。

## 【0011】

本発明の一般式 (1) で表される 2 - アミノカルバゾール化合物において、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は各々独立して置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 50 のアリール基、又は置換基を有していてもよい炭素数 4 ~ 50 のヘテロアリール基を表す。

## 【0012】

$Ar^1$  及び  $Ar^2$  で示される置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 50 のアリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、フェナントリル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、フルオランテニル基、ピレニル基、クリセニル基、ペリレニル基、ピセニル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

## 【0013】

また、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  で示される炭素数 6 ~ 50 のアリール基の置換基としては、直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、直鎖、分岐若しくは環状のアルコキシ基、アリールオキシ基、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基、ハロゲン原子を挙げることができるが、置換位置、置換個数については特に限定はない。

## 【0014】

直鎖、分岐若しくは環状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、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

## 【0015】

直鎖、分岐若しくは環状のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基等を例示することができる

10

20

30

40

50

が、これらに限定されるものではない。

【0016】

アリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-メチルフェニルオキシ基、3-メチルフェニルオキシ基、4-ピフェニルオキシ基、3-ピフェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0017】

トリアルキルシリル基としては、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等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0018】

トリアリールシリル基としては、トリフェニルシリル基、トリ(4-メチルフェニル)シリル基、トリ(3-メチルフェニル)シリル基、トリ(4-メチルフェニル)シリル基、トリ(4-ピフェニル)シリル基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0019】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素原子が挙げられる。

【0020】

$Ar^1$  及び  $Ar^2$  の具体例としては、フェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-n-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、4-イソブチルフェニル基、4-sec-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-n-ペンチルフェニル基、4-イソペンチルフェニル基、4-ネオペンチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-n-オクチルフェニル基、4-n-デシルフェニル基、4-n-ドデシルフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-トリチルフェニル基、3-トリチルフェニル基、4-トリフェニルシリルフェニル基、3-トリフェニルシリルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 5-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-n-プロポキシフェニル基、3-n-プロポキシフェニル基、4-イソプロポキシフェニル基、2-イソプロポキシフェニル基、4-n-ブトキシフェニル基、4-イソブトキシフェニル基、2-sec-ブトキシフェニル基、4-n-ペンチルオキシフェニル基、4-イソペンチルオキシフェニル基、2-イソペンチルオキシフェニル基、4-ネオペンチルオキシフェニル基、2-ネオペンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオキシフェニル基、2-(2-エチルブチル)オキシフェニル基、4-n-オクチルオキシフェニル基、4-n-デシルオキシフェニル基、4-n-ドデシルオキシフェニル基、4-n-テトラデシルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、2-メチル-4-メトキシフェニル基、2-メチル-5-メトキシフェニル基、3-メチル-4-メトキシフェニル基、3-メチル-5-メトキシフェニル基、2-メトキシ-4-メチルフェニル基、3-メトキシ-4-メチルフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、2, 5-ジメトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジエトキシフェニル基、3, 5-ジ-n-ブトキシフェニル基、2-メトキシ-4-エトキシフェニル基、2-メトキシ-6-エトキシフェニル基、3, 4, 5-トリメトキシフェニル基、4-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、2-フルオロフェニル基、2, 3-ジフルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフル

10

20

30

40

50

オロフェニル基、4-(1-ナフチル)フェニル基、4-(2-ナフチル)フェニル基、3-(1-ナフチル)フェニル基、3-(2-ナフチル)フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、6-メチル-2-ナフチル基、4-フェニル-1-ナフチル基、6-フェニル-2-ナフチル基、2-アントリル基、9-アントリル基、10-フェニル-9-アントリル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、9,9-ジエチル-2-フルオレニル基、9,9-ジ-n-プロピル-2-フルオレニル基、9,9-ジ-n-オクチル-2-フルオレニル基、9,9-ジフェニル-2-フルオレニル基、9,9'-スピロビフルオレニル基、9-フェナントリル基、2-フェナントリル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、フルオランテニル基、ピレニル基、クリセニル基、ペリレニル基、ピセニル基、4-ビフェニル基、3-ビフェニル基、2-ビフェニル基、p-ターフェニル基、m-ターフェニル基、o-ターフェニル基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。但し、ガラス転移温度が低いという点から、 $Ar^1$ と $Ar^2$ が各々独立して無置換のフェニル基、又はアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたフェニル基から選ばれる置換基で構成される場合は好ましくない。

10

## 【0021】

また、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ で示される置換基を有していてもよい炭素数4~50のヘテロアリール基としては、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子のうち少なくとも一つのヘテロ原子を含有する芳香族基であり、例えば、4-キノリル基、4-ピリジル基、3-ピリジル基、2-ピリジル基、3-フリル基、2-フリル基、3-チエニル基、2-チエニル基、2-オキサゾリル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、ベンゾチオフェニル基、ベンゾイミダゾリル基、ジベンゾチオフェニル基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。但し、 $Ar^1$ 又は $Ar^2$ がカルバゾリル基を構成することはない。

20

## 【0022】

一般式(1)で表される2-アミノカルバゾール化合物において、ガラス転移温度が高く、緑色発光を有する燐光発光材料と比較して高い三重項準位を有することから、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ の少なくとも一つは置換基を有していてもよい4-ビフェニル基、3-ビフェニル基、m-ターフェニル基、又は2-フルオレニル基であることが好ましい。

30

## 【0023】

一般式(1)で表される2-アミノカルバゾール化合物において、 $R^1$ は炭素数1~18の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6~50のアリール基、又は置換基を有していてもよい炭素数4~50のヘテロアリール基を表す。

## 【0024】

$R^1$ で示される炭素数1~18の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

## 【0025】

また、 $R^1$ で示される置換基を有していてもよい炭素数6~50のアリール基、及び置換基を有していてもよい炭素数4~50のヘテロアリール基としては、前記 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ で例示した置換基が挙げられる。

40

## 【0026】

一般式(1)で表される2-アミノカルバゾール化合物において、高いガラス転移温度を有することから、 $R^1$ は置換基を有していてもよいフェニル基、4-ビフェニル基、3-ビフェニル基、p-ターフェニル基、m-ターフェニル基、又は2-フルオレニル基であることが好ましい。

## 【0027】

一般式(1)で表される2-アミノカルバゾール化合物において、 $R^2$ 及び $R^3$ は各々

50

独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐若しくは環状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 50 のアリール基、又は置換基を有していてもよい炭素数 4 ~ 50 のヘテロアリール基を表す。

【 0 0 2 8 】

R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> で示されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素原子が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> で示される炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基としては、前記 R<sup>1</sup> で例示した置換基が挙げられる。

10

【 0 0 3 0 】

R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> で示される炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐若しくは環状のアルコキシ基としては、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基、sec - ブトキシ基、tert - ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 3 1 】

R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> で示される置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 50 のアリール基、及び置換基を有していてもよい炭素数 4 ~ 50 のヘテロアリール基としては、前記 Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> で例示した置換基が挙げられる。

20

【 0 0 3 2 】

一般式 ( 1 ) で表される 2 - アミノカルバゾール化合物において、R<sup>4</sup> は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐若しくは環状のアルコキシ基を表す。

【 0 0 3 3 】

R<sup>4</sup> で示されるハロゲン原子、炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐若しくは環状のアルコキシ基としては、前記 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> で例示した置換基が挙げられる。

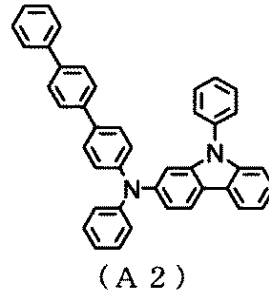
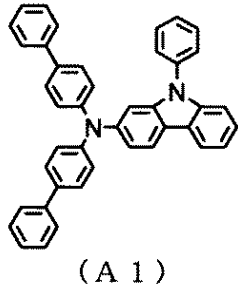
【 0 0 3 4 】

以下に好ましい化合物を例示するが、これらの化合物に限定されるものではない。

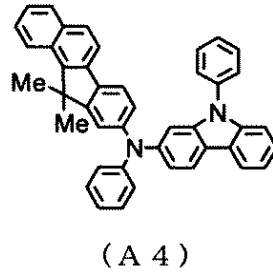
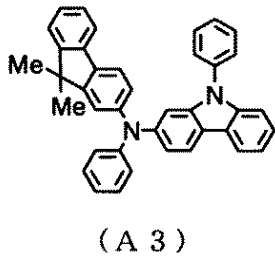
30

【 0 0 3 5 】

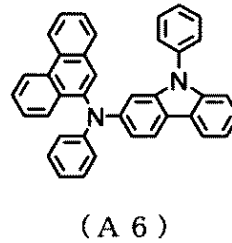
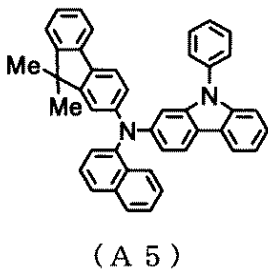
【化 2】



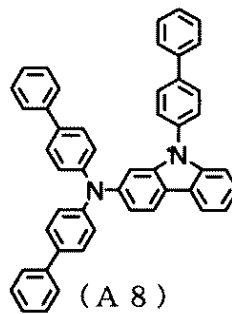
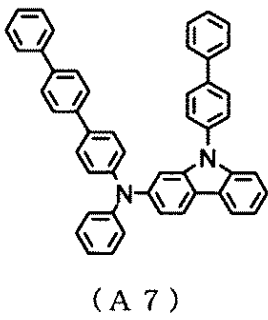
10



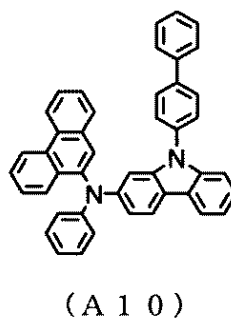
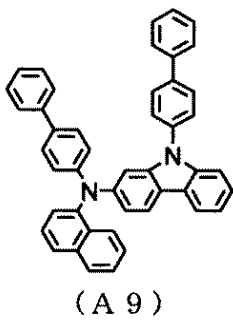
20



30

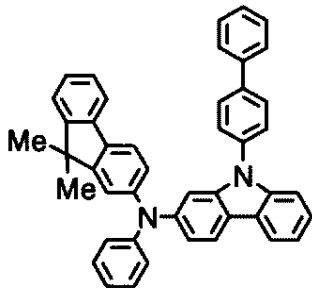


40

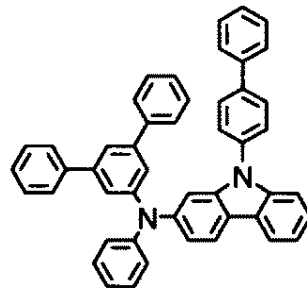




【化 3】

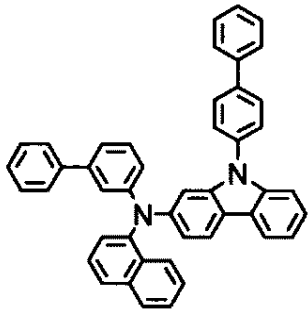


(A 1 1)

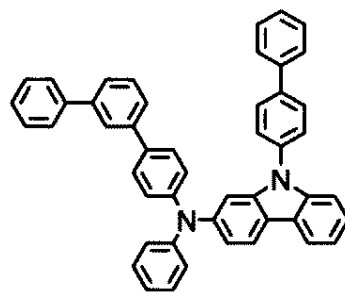


(A 1 2)

10

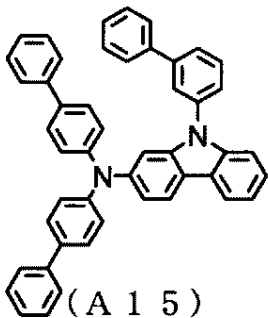


(A 1 3)

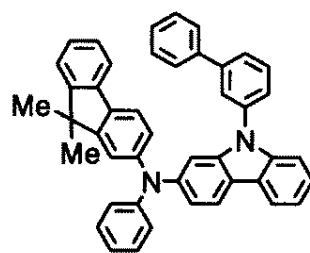


(A 1 4)

20

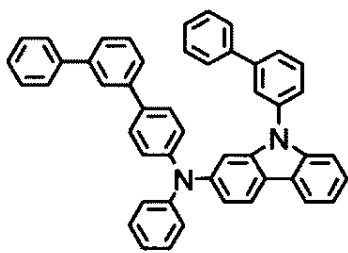


(A 1 5)

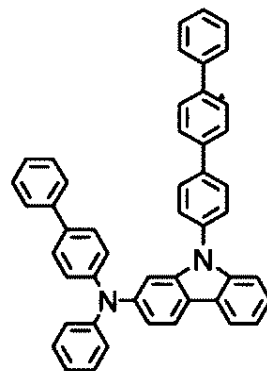


(A 1 6)

30



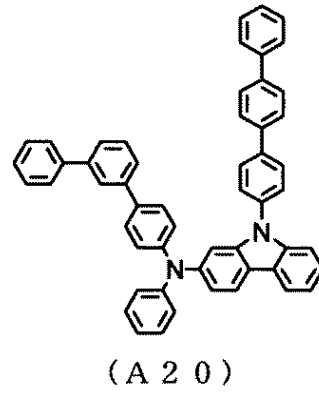
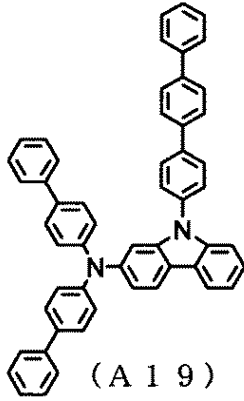
(A 1 7)



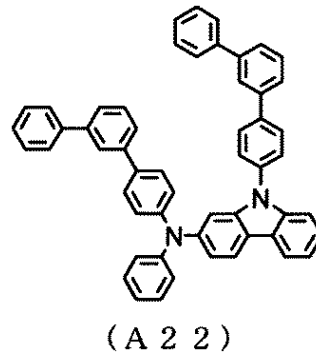
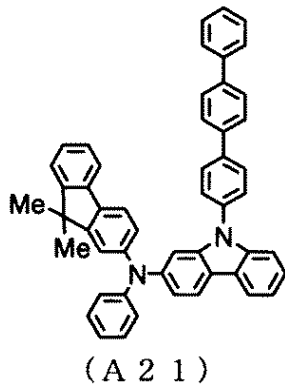
(A 1 8)

40

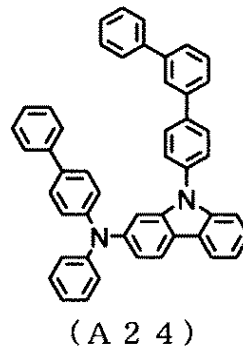
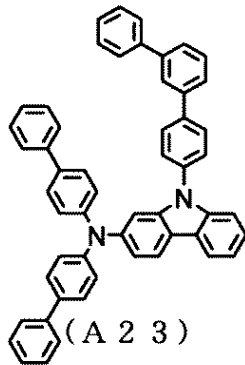
【化 4】



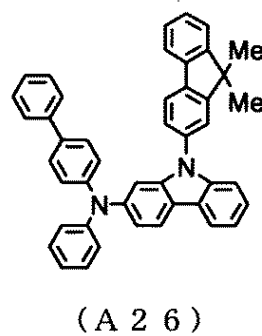
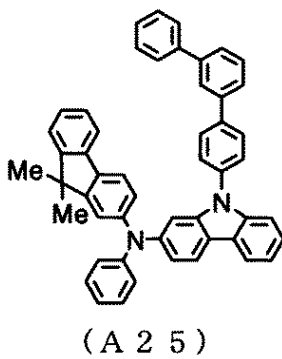
10



20

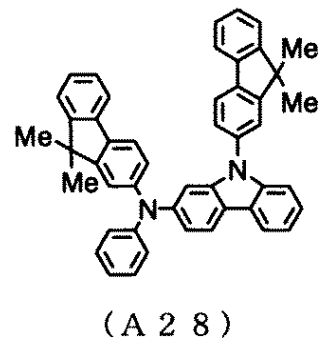
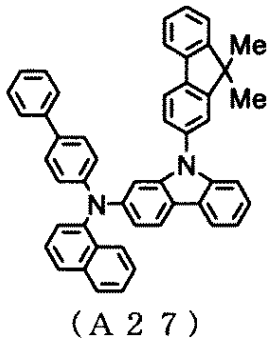


30

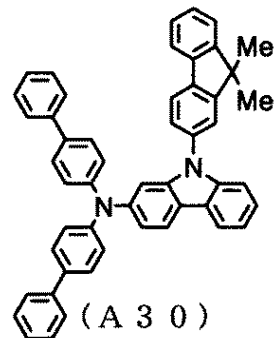
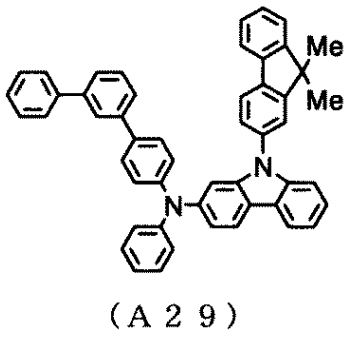


40

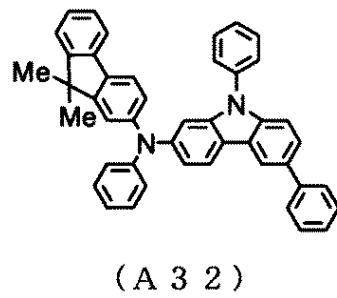
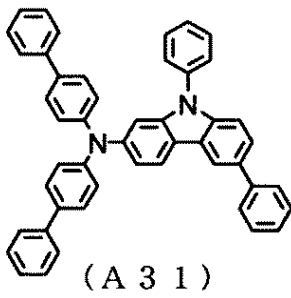
【化5】



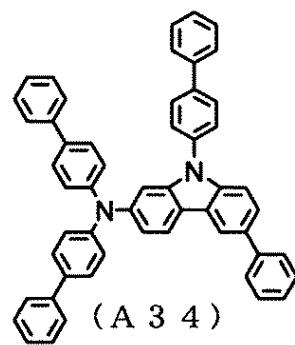
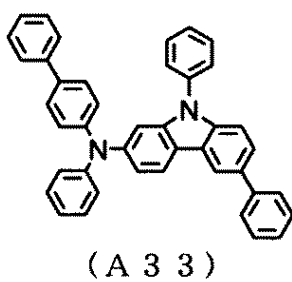
10



20



30

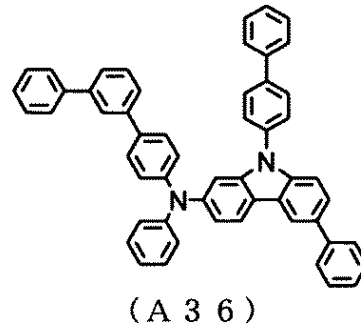
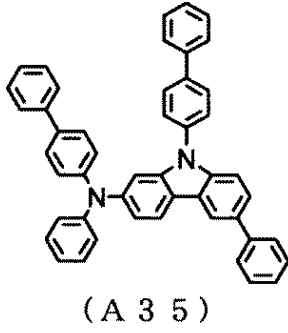


40

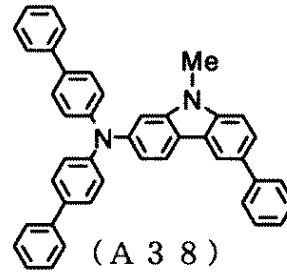
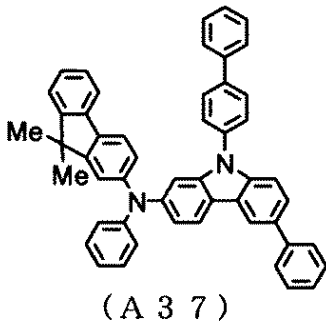
【0039】

50

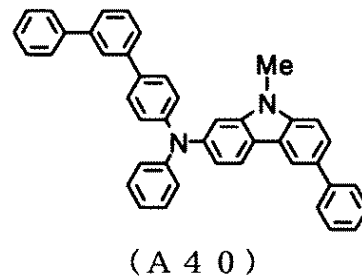
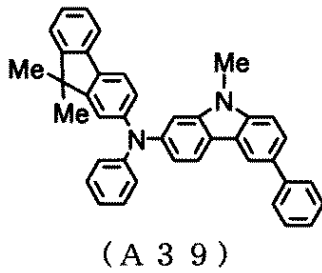
【化 6】



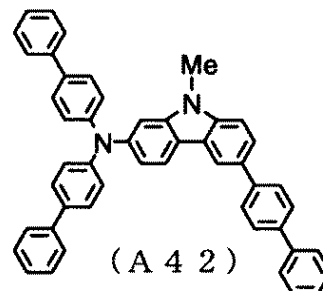
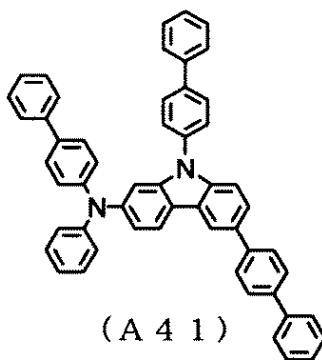
10



20



30



40

Tetrahedron Letters, 1998年, 第39巻, 2367頁) によって合成することができる。具体的には、2位がハロゲン化されたカルバゾール化合物と2級アミン化合物又は1級アミン化合物とを塩基の存在下、銅触媒又はパラジウム触媒を用いて反応させ、合成することができる。

【0040】

本発明の前記一般式(1)で表される2-アミノカルバゾール化合物は、有機EL素子の発光層、正孔輸送層又は正孔注入層として使用することができる。

【0041】

特に、前記一般式(1)で表される2-アミノカルバゾール化合物は、正孔輸送能に優れることから、正孔輸送層及び/又は正孔注入層として使用した際に、有機EL素子の低駆動電圧化、高発光効率化及び耐久性の向上を実現することができる。また、前記一般式(1)で表される2-アミノカルバゾール化合物は、従来材料と比較して三重項準位が高いため、蛍光発光材料だけでなく、燐光発光材料を発光層に用いた素子においても高い発光効率を得ることができる。

10

【0042】

前記一般式(1)で表される2-アミノカルバゾール化合物を有機EL素子の正孔注入層及び/又は正孔輸送層として使用する際の発光層には、従来から使用されている公知の蛍光若しくは燐光発光材料を使用することができる。発光層は1種類の発光材料のみで形成されていても、ホスト材料中に1種類以上の発光材料がドーブされていてもよい。

【0043】

前記一般式(1)で表される2-アミノカルバゾール化合物を有機EL素子の正孔輸送層として使用する場合には、発光層に用いる燐光発光材料としては、高い発光効率を得られることから、発光波長が480nmより長波長な材料であることが好ましい。

20

【0044】

2-アミノカルバゾール化合物からなる正孔注入層及び/又は正孔輸送層を形成する際には、必要に応じて2種類以上の材料を含有若しくは積層させてもよく、例えば、酸化モリブデン等の酸化物、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、ヘキサシアノヘキサザトリフェニレン等の公知の電子受容性材料を含有若しくは積層させてもよい。

【0045】

前記一般式(1)で表される2-アミノカルバゾール化合物を有機EL素子の発光層として使用する場合には、2-アミノカルバゾール化合物を単独で使用、公知の発光ホスト材料にドーブして使用、又は公知の発光ドーパントをドーブして使用することができる。

30

【0046】

前記一般式(1)で表される2-アミノカルバゾール化合物を含有する正孔注入層、正孔輸送層又は発光層を形成する方法としては、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法等の公知の方法を適用することができる。

【発明の効果】

【0047】

本発明による一般式(1)で表される2-アミノカルバゾール化合物は、従来材料以上の高い正孔輸送能力と高いガラス転移温度を有するため、有機EL素子の低駆動電圧化、高発光効率化、耐久性の向上を実現することができる。

40

【実施例】

【0048】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0049】

<sup>1</sup>H-NMR及び<sup>13</sup>C-NMR測定は、バリアン社製 Gemini 200を用いて行った。

【0050】

50

F D M S 測定は、日立製作所製 M - 8 0 B を用いて行った。

【 0 0 5 1 】

ガラス転移温度の測定は、マックサイエンス製 D S C - 3 1 0 0 を用い、1 0 / 分の昇温条件下にて行った。

【 0 0 5 2 】

イオン化ポテンシャルは、北斗電工製の H A - 5 0 1 及び H B - 1 0 4 を使用したサイクリックボルタンメトリーで評価した。

【 0 0 5 3 】

有機 E L 素子の発光特性は、作製した素子に直流電流を印加し、T O P C O N 社製の L U M I N A N C E M E T E R ( B M - 9 ) の輝度計を用いて評価した。

10

【 0 0 5 4 】

合成例 1 ( 2 - ( 4 - クロロフェニル ) ニトロベンゼンの合成 [ 下記 ( 2 ) 式参照 ] )

窒素気流下、5 0 0 m l の三口フラスコに、o - ブロモニトロベンゼン 2 5 . 0 g ( 1 2 3 . 0 m m o l )、p - クロロフェニルボロン酸 2 1 . 1 g ( 1 3 5 . 3 m m o l )、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0 . 7 1 g ( 0 . 6 1 m m o l )、テトラヒドロフラン 1 0 0 m l、2 0 w t % の炭酸カリウム水溶液 1 6 2 g ( 3 0 7 . 5 m m o l ) を加え、8 時間加熱還流した。室温まで冷却した後、水層と有機層を分液し、有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液と飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下に濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(トルエン)で精製し、2 - ( 4 - クロロフェニル ) ニトロベンゼンを 2 7 . 2 g 単離した(収率 9 4 % )。

20

【 0 0 5 5 】

化合物の同定は、<sup>1</sup>H - N M R 測定、<sup>13</sup>C - N M R 測定により行った。

【 0 0 5 6 】

<sup>1</sup>H - N M R ( C D C l <sub>3</sub> ) ; 7 . 8 7 ( d , 1 H ) , 7 . 3 6 - 7 . 6 6 ( m , 5 H ) , 7 . 2 1 - 7 . 2 7 ( m , 2 H )

<sup>13</sup>C - N M R ( C D C l <sub>3</sub> ) ; 1 4 8 . 9 8 , 1 3 5 . 8 5 , 1 3 5 . 1 2 , 1 3 4 . 3 7 , 1 3 2 . 4 5 , 1 3 1 . 7 9 , 1 2 9 . 2 3 , 1 2 8 . 8 4 , 1 2 8 . 5 3 , 1 2 4 . 2 1

30

合成例 2 ( 2 - クロロカルバゾールの合成 [ 下記 ( 2 ) 式参照 ] )

窒素気流下、2 0 0 m l のナス型フラスコに、合成例 1 で得た 2 - ( 4 - クロロフェニル ) ニトロベンゼン 1 0 . 0 g ( 4 2 . 7 m m o l ) を仕込み、亜リン酸トリエチルを 5 0 m l 加えた後、1 5 0 で 2 4 時間攪拌した。減圧下に亜リン酸トリエチルを留去し、残渣に o - キシレンを加えて再結晶することにより、2 - クロロカルバゾールの白色粉末を 5 . 1 g ( 2 5 . 6 m m o l ) 単離した(収率 6 0 % )。

【 0 0 5 7 】

化合物の同定は、<sup>1</sup>H - N M R 測定、<sup>13</sup>C - N M R 測定により行った。

【 0 0 5 8 】

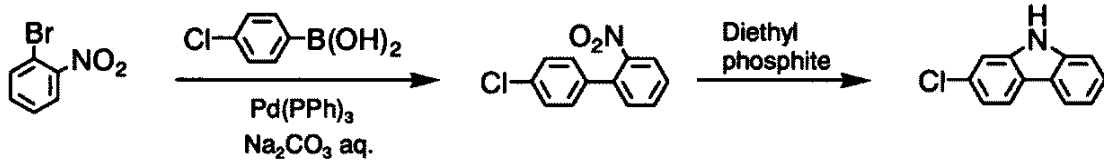
<sup>1</sup>H - N M R ( A c e t o n e - d <sub>6</sub> ) ; 1 0 . 4 6 ( b r - s , 1 H ) , 8 . 1 0 ( d , 2 H ) , 7 . 3 7 - 7 . 5 5 ( m , 3 H ) , 7 . 1 5 - 7 . 2 4 ( m , 2 H )

<sup>13</sup>C - N M R ( A c e t o n e - d <sub>6</sub> ) ; 1 4 1 . 3 5 , 1 4 1 . 1 5 , 1 3 1 . 3 3 , 1 2 6 . 7 0 , 1 2 3 . 1 7 , 1 2 2 . 6 4 , 1 2 1 . 9 2 , 1 2 0 . 8 4 , 1 2 0 . 0 9 , 1 1 9 . 7 8 , 1 1 1 . 8 1 , 1 1 1 . 4 3

40

【 0 0 5 9 】

## 【化7】



## (2)

## 合成例3 (2-クロロ-N-フェニルカルバゾールの合成)

窒素気流下、50 mlの三口フラスコに、合成例2で得た2-クロロカルバゾール 4.0 g (19.8 mmol)、プロモベンゼン 15.4 g (99.4 mmol)、炭酸カリウム 3.8 g (27.7 mmol)、o-キシレン 10 mlを加え、スラリー状の反応液に酢酸パラジウム 44 mg (0.19 mmol)、トリ(tert-ブチル)ホスフィン 0.14 g (0.69 mmol)を添加して130 で24時間攪拌した。室温まで冷却後、水 10 mlを加え、有機層を分離した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエンとヘキサンの混合溶媒)で精製し、無色オイル状の2-クロロ-N-フェニルカルバゾールを4.5 g (16.2 mmol)単離した(収率81%)。

## 【0060】

化合物の同定は、<sup>1</sup>H-NMR測定、<sup>13</sup>C-NMR測定により行った。

## 【0061】

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>); 8.08(d, 1H), 8.01(d, 1H), 7.16-7.64(m, 10H)

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>); 141.40, 141.20, 137.04, 131.66, 130.01, 127.85, 127.06, 126.19, 122.72, 121.88, 121.11, 120.36, 120.23, 109.94, 109.87

## 合成例4 (2-クロロ-N-(4-ビフェニル)カルバゾールの合成)

窒素気流下、50 mlの三口フラスコに、合成例2で得た2-クロロカルバゾール 4.0 g (19.8 mmol)、4-ブロモビフェニル 5.5 g (23.7 mmol)、炭酸カリウム 3.83 g (27.7 mmol)、o-キシレン 20 mlを加え、スラリー状の反応液に酢酸パラジウム 44 mg (0.19 mmol)、トリ(tert-ブチル)ホスフィン 0.14 g (0.69 mmol)を添加して130 で24時間攪拌した。室温まで冷却後、析出した沈殿を濾取し、得られた固体を水及びメタノールで洗浄した。減圧乾燥した後、n-ブタノールで再結晶し、2-クロロ-N-(4-ビフェニル)カルバゾールの白色粉末を4.9 g (13.8 mmol)単離した(収率69%)。

## 【0062】

化合物の同定は、<sup>1</sup>H-NMR測定、<sup>13</sup>C-NMR測定により行った。

## 【0063】

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>); 8.07(d, 1H), 8.00(d, 1H), 7.77(d, 2H), 7.65(d, 2H), 7.54(d, 2H), 7.21-7.41(m, 8H)

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>); 141.38, 141.18, 140.72, 140.08, 136.17, 131.75, 128.99, 128.66, 127.74, 127.27, 127.16, 126.23, 122.82, 121.99, 121.19, 120.47, 120.29, 110.05, 109.98

## 合成例5 (2-クロロ-6-フェニル-N-フェニルカルバゾールの合成)

窒素気流下、200 mlの三口フラスコに、合成例3で得た2-クロロ-N-フェニルカルバゾール 8.0 g (28.8 mmol)を仕込み、ジクロロメタン 160 ml、

10

20

30

40

50

N-ブロモスクシンイミド 4.1 g (23.0 mmol) を添加した。室温で2時間攪拌し、水 100 ml を加え、有機層を分離した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した。得られたオイル状の生成物は、原料である2-クロロ-N-フェニルカルバゾールと2-クロロ-6-ブromo-N-フェニルカルバゾールの混合物であった(2-クロロ-6-ブromo-N-フェニルカルバゾールの純度は75%)。窒素気流下、上記混合物10 g を100 ml の三口フラスコに仕込み、フェニルボロン酸 3.4 g (27.8 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.32 g (0.28 mmol)、テトラヒドロフラン 50 ml、20 wt % の炭酸カリウム水溶液 37 g (70.0 mmol) を加え、5時間加熱還流した。室温まで冷却した後、水層と有機層を分液し、有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液と飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下に濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエンとヘキサンの混合溶媒)で精製し、2-クロロ-6-フェニル-N-フェニルカルバゾールの白色結晶を6.5 g (18.4 mmol) 単離した(収率63%)。

10

## 【0064】

化合物の同定は、 $^1\text{H}$ -NMR測定、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定により行った。

## 【0065】

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ); 8.28 (s, 1H), 8.06 (d, 1H), 7.23 - 7.71 (m, 14H)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ); 141.82, 141.71, 140.65, 137.01, 133.97, 131.88, 130.07, 128.79, 127.93, 127.30, 126.99, 126.68, 125.75, 123.26, 122.01, 121.17, 120.55, 118.73, 110.20, 110.03

20

合成例6 (N-フェニル-N-(2-(N-(4-ピフェニル))カルバゾリル)アミンの合成)

窒素気流下、100 ml の三口フラスコに、合成例4で得られた2-クロロ-N-(4-ピフェニル)カルバゾール 9.5 g (26.8 mmol)、アニリン 3.7 g (40.2 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 3.6 g (37.5 mmol)、o-キシレン 60 ml を加え、スラリー状の反応液に酢酸パラジウム 60 mg (0.26 mmol)、トリ(tert-ブチル)ホスフィン 189 mg (0.93 mmol) を添加して130 で10時間攪拌した。室温まで冷却後、純水を35 ml 添加し攪拌した。水層と有機層を分液し、さらに有機層を純水と飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下に濃縮し茶色の固体を得た。o-キシレンで再結晶し、N-フェニル-N-(2-(N-(4-ピフェニル))カルバゾリル)アミンの白色粉末を8.0 g (19.4 mmol) 単離した(収率72%)。

30

## 【0066】

化合物の同定は、 $^1\text{H}$ -NMR測定、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定により行った。

## 【0067】

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ); 7.95 - 8.04 (m, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.18 - 7.66 (m, 12H), 6.99 - 7.12 (m, 4H), 5.77 (br, 1H)

40

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ); 143.62, 142.19, 141.73, 141.02, 140.21, 136.79, 129.37, 128.95, 128.49, 127.63, 127.23, 127.14, 124.79, 123.77, 121.11, 120.71, 120.12, 119.45, 118.00, 117.27, 112.38, 109.63, 99.03

実施例1 (化合物(A1)の合成と薄膜安定性の評価)

窒素気流下、50 ml の三口フラスコに、合成例3で得た2-クロロ-N-フェニルカルバゾール 1.0 g (3.6 mmol)、N,N-ビス(4-ピフェニル)アミン 1.1 g (3.6 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 484 mg (5.0

50



mmol)、o-キシレン 10 ml を加え、スラリー状の反応液に酢酸パラジウム 8 mg (0.03 mmol)、トリ(tert-ブチル)ホスフィン 25 mg (0.12 mmol) を添加して 130 で 24 時間攪拌した。室温まで冷却後、析出した沈殿を濾取し、得られた固体を水及びエタノールで洗浄した。減圧乾燥した後、o-キシレンで再結晶し、化合物(A1)の白色粉末を 1.7 g (3.0 mmol) 単離した(収率 85%)。

## 【0068】

化合物の同定は、FDMS測定、<sup>1</sup>H-NMR測定、<sup>13</sup>C-NMR測定により行った。

## 【0069】

FDMS ; 562

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ; 8.05 (d, 1H), 8.02 (d, 1H), 7.07 - 7.57 (m, 28H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ; 147.30, 145.93, 141.84, 141.38, 140.62, 137.45, 134.96, 129.88, 128.77, 127.72, 127.41, 126.86, 126.81, 126.62, 125.43, 123.64, 123.31, 121.15, 120.23, 119.87, 118.90, 109.72, 106.88

真空蒸着法によってガラス板上に形成した薄膜は、室温下1ヶ月間放置しても白濁(凝集及び結晶化)は見られなかった。また、ガラス転移温度は96 であり、ガラス板上の薄膜を90 に加熱しても白濁化しなかった。

## 【0070】

実施例2 (化合物(A8)の合成と薄膜安定性の評価)

窒素気流下、50 ml の三口フラスコに、合成例4で得た2-クロロ-N-(4-ピフェニル)カルバゾール 1.2 g (3.6 mmol)、N,N-ビス(4-ピフェニル)アミン 1.1 g (3.6 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 484 mg (5.0 mmol)、o-キシレン 10 ml を加え、スラリー状の反応液に酢酸パラジウム 8 mg (0.03 mmol)、トリ(tert-ブチル)ホスフィン 25 mg (0.12 mmol) を添加して 130 で 24 時間攪拌した。室温まで冷却後、水 10 ml を加え、有機層を分離した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエンとヘキサンの混合溶媒)で精製し、化合物(A8)のガラス状固体を 1.6 g (2.5 mmol) 単離した(収率 72%)。

## 【0071】

化合物の同定は、FDMS測定、<sup>1</sup>H-NMR測定、<sup>13</sup>C-NMR測定により行った。

## 【0072】

FDMS ; 638

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ; 8.08 (d, 1H), 8.04 (d, 1H), 7.71 (d, 2H), 7.10 - 7.62 (m, 30H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ; 147.30, 145.94, 141.81, 141.33, 140.58, 140.18, 140.10, 136.57, 134.94, 128.86, 128.73, 128.51, 127.71, 127.56, 127.08, 127.01, 126.77, 126.61, 125.45, 123.62, 123.37, 121.15, 120.29, 119.94, 119.87, 118.99, 109.80, 106.99

実施例1と同様の方法でガラス板上に薄膜を形成したところ、室温下1ヶ月間放置しても白濁(凝集及び結晶化)は見られなかった。また、ガラス転移温度は119 であり、ガラス板上の薄膜を90 に加熱しても白濁化しなかった。

## 【0073】

10

20

30

40

50

## 実施例3 (化合物(A11)の合成と薄膜安定性の評価)

窒素気流下、50 mlの三口フラスコに、合成例6で得たN-フェニル-N-(2-(N-(4-ピフェニリル)カルバゾリル)アミン) 1.7 g (4.1 mmol)、2-プロモ-9,9-ジメチルフルオレン 1.1 g (4.1 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 556 mg (5.7 mmol)、o-キシレン 15 mlを加え、スラリー状の反応液に酢酸パラジウム 9 mg (0.04 mmol)、トリ(tert-ブチル)ホスフィン 29 mg (0.14 mmol)を添加して130 で3時間攪拌した。室温まで冷却後、水 10 mlを加え、有機層を分離した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエンとヘキサンの混合溶媒)で精製し、化合物(A11)のガラス状固体を2.1 g (3.5 mmol)単離した(収率85%)。

10

## 【0074】

化合物の同定は、FDMS測定、<sup>1</sup>H-NMR測定、<sup>13</sup>C-NMR測定により行った。

## 【0075】

FDMS; 602

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>); 7.99-8.08(m, 2H), 7.49-7.68(m, 8H), 7.14-7.45(m, 15H), 6.99-7.08(m, 3H), 1.39(s, 6H)

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>); 154.82, 153.38, 148.21, 147.63, 146.55, 141.75, 141.26, 140.14, 140.10, 139.04, 136.59, 133.60, 129.13, 128.84, 128.44, 127.54, 127.06, 126.97, 126.30, 125.25, 124.02, 123.44, 122.54, 122.43, 120.95, 120.51, 120.22, 119.72, 119.32, 118.31, 117.73, 109.72, 105.91, 46.86, 27.17

20

真空蒸着法によってガラス板上に形成した薄膜は、室温下1ヶ月間放置しても白濁(凝集及び結晶化)は見られなかった。また、ガラス転移温度は108 であり、ガラス板上の薄膜を90 に加熱しても白濁化しなかった。

## 【0076】

30

## 実施例4 (化合物(A33)の合成と薄膜安定性の評価)

窒素気流下、50 mlの三口フラスコに、合成例5で得た2-クロロ-6-フェニル-N-フェニルカルバゾール 3.0 g (8.4 mmol)、N-フェニル-N-ピフェニルアミン 2.0 g (8.4 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 1.1 g (11.8 mmol)、o-キシレン 30 mlを加え、スラリー状の反応液に酢酸パラジウム 19 mg (0.08 mmol)、トリ(tert-ブチル)ホスフィン 60 mg (0.29 mmol)を添加して130 で10時間攪拌した。室温まで冷却後、水 15 mlを加え、有機層を分離した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエンとヘキサンの混合溶媒)で精製し、化合物(A33)のガラス状固体を3.7 g (6.7 mmol)単離した(収率79%)。

40

## 【0077】

化合物の同定は、FDMS測定、<sup>1</sup>H-NMR測定、<sup>13</sup>C-NMR測定により行った。

## 【0078】

FDMS; 562

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>); 8.26(s, 1H), 8.05(d, 1H), 7.70(d, 2H), 6.96-7.62(m, 26H)

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>); 147.90, 147.41, 146.31, 142.24, 141.93, 140.80, 140.62, 137.39, 134.71, 1

50

3 3 . 6 6 , 1 2 9 . 8 7 , 1 2 9 . 1 5 , 1 2 8 . 7 5 , 1 2 8 . 7 1 , 1 2 7 . 6 3 , 1 2 7 . 4 1 , 1 2 7 . 2 7 , 1 2 6 . 7 3 , 1 2 6 . 5 7 , 1 2 4 . 8 3 , 1 2 3 . 9 5 , 1 2 3 . 8 6 , 1 2 3 . 4 0 , 1 2 2 . 6 3 , 1 2 1 . 0 6 , 1 1 9 . 6 7 , 1 1 8 . 7 5 , 1 1 8 . 2 6 , 1 0 9 . 8 9 , 1 0 6 . 6 3

真空蒸着法によってガラス板上に形成した薄膜は、室温下1ヶ月間放置しても白濁（凝集及び結晶化）は見られなかった。また、ガラス転移温度は95 であり、ガラス板上の薄膜を90 に加熱しても白濁化しなかった。

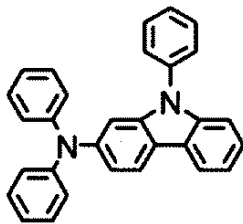
【0079】

比較例1（比較化合物（a）の薄膜安定性の評価）

実施例1と同様の方法で、以下に示す比較化合物（a）の薄膜をガラス板上に形成したところ、室温下で1ヶ月後には白濁が見られた。また、ガラス転移温度は90 以下であり、90 に加熱すると白濁化した。

【0080】

【化8】



比較化合物（a）

実施例5（化合物（A1）のイオン化ポテンシャルの評価）

過塩素酸テトラブチルアンモニウムの濃度が0.1 mol/lである無水ジクロロメタン溶液に、化合物（A1）を0.001 mol/lの濃度で溶解させ、サイクリックボルタンメトリーでイオン化ポテンシャルを測定した。作用電極にはグラッシーカーボン、対極に白金線、参照電極にAgNO<sub>3</sub>のアセトニトリル溶液に浸した銀線を用いた。標準物質としてフェロセンを用い、フェロセンの酸化還元電位を基準とした際の化合物（A1）のイオン化ポテンシャルは0.35 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>であった。この値は、従来から正孔輸送材料として知られているNPDのイオン化ポテンシャル（0.31 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>）と同等であった。

【0081】

実施例6（化合物（A8）のイオン化ポテンシャルの評価）

実施例5と同様の方法で化合物（A8）のイオン化ポテンシャルを評価したところ、0.34 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>であり、従来から正孔輸送材料として知られているNPDのイオン化ポテンシャル（0.31 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>）と同等であった。

【0082】

実施例7（化合物（A11）のイオン化ポテンシャルの評価）

実施例5と同様の方法で化合物（A11）のイオン化ポテンシャルを評価したところ、0.28 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>であり、従来から正孔輸送材料として知られているNPDのイオン化ポテンシャル（0.31 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>）と同等であった。

【0083】

実施例8（化合物（A33）のイオン化ポテンシャルの評価）

実施例5と同様の方法で化合物（A33）のイオン化ポテンシャルを評価したところ、0.35 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>であり、従来から正孔輸送材料として知られているNPDのイオン化ポテンシャル（0.31 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>）と同等であった。

【0084】

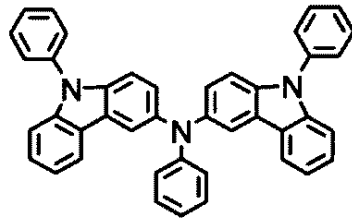
比較例2（比較化合物（b）のイオン化ポテンシャルの評価）

実施例5と同様の方法で以下に示す比較化合物（b）のイオン化ポテンシャルを評価し

たところ、 $0.13\text{ V vs. Fc/Fc}^+$  であり、従来から正孔輸送材料として知られている NPD のイオン化ポテンシャル ( $0.31\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ ) と比較すると低い値であった。

【0085】

【化9】



比較化合物 (b)

10

実施例 9 (化合物 (A1) の素子評価)

厚さ  $200\text{ nm}$  の ITO 透明電極 (陽極) を積層したガラス基板を、アセトン及び純水による超音波洗浄、イソプロピルアルコールによる沸騰洗浄を行なった。さらに、紫外線オゾン洗浄を行ない、真空蒸着装置へ設置後、 $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$  になるまで真空ポンプにて排気した。まず、ITO 透明電極上に銅フタロシアニンを蒸着速度  $0.1\text{ nm/秒}$  で蒸着し、 $25\text{ nm}$  の正孔注入層とした。引続き、化合物 (A1) を蒸着速度  $0.3\text{ nm/秒}$  で  $40\text{ nm}$  蒸着した後、トリス (8-キノリノラート) アルミニウム (以下、 $\text{Alq}_3$  と略す) を蒸着速度  $0.3\text{ nm/秒}$  で  $60\text{ nm}$  蒸着して発光層とした。引続き、電子注入層として沸化リチウムを蒸着速度  $0.01\text{ nm/秒}$  で  $0.5\text{ nm}$  蒸着し、さらにアルミニウムを蒸着速度  $0.25\text{ nm/秒}$  で  $100\text{ nm}$  蒸着して陰極を形成した。窒素雰囲気下、封止用のガラス板を UV 硬化樹脂で接着し、評価用の有機 EL 素子とした。このように作製した素子に  $20\text{ mA/cm}^2$  の電流を印加し、駆動電圧及び外部量子効率を測定した。結果を表 1 に示す。

20

【0086】

実施例 10 (化合物 (A8) の素子評価)

化合物 (A1) を化合物 (A8) に変更した以外は実施例 9 と同様な有機 EL 素子を作製した。 $20\text{ mA/cm}^2$  の電流を印加した際の駆動電圧及び外部量子効率を表 1 に示す。

30

【0087】

実施例 11 (化合物 (A11) の素子評価)

化合物 (A1) を化合物 (A11) に変更した以外は実施例 9 と同様な有機 EL 素子を作製した。 $20\text{ mA/cm}^2$  の電流を印加した際の駆動電圧及び外部量子効率を表 1 に示す。

【0088】

実施例 12 (化合物 (A33) の素子評価)

化合物 (A1) を化合物 (A33) に変更した以外は実施例 9 と同様な有機 EL 素子を作製した。 $20\text{ mA/cm}^2$  の電流を印加した際の駆動電圧及び外部量子効率を表 1 に示す。

40

【0089】

比較例 3

化合物 (A1) を NPD に変更した以外は実施例 9 と同様な有機 EL 素子を作製した。 $20\text{ mA/cm}^2$  の電流を印加した際の駆動電圧及び外部量子効率を表 1 に示す。

【0090】

比較例 4

化合物 (A1) を比較化合物 (b) に変更した以外は実施例 9 と同様な有機 EL 素子を作製した。 $20\text{ mA/cm}^2$  の電流を印加した際の駆動電圧及び外部量子効率を表 1 に示す。

50

す。

【0091】

【表1】

	化合物(正孔輸送層)	駆動電圧 (V)	外部量子効率 (%)
実施例9	(A1)	5.5	1.00
実施例10	(A8)	5.4	1.03
実施例11	(A11)	5.3	0.99
実施例12	(A33)	5.4	1.02
比較例3	NPD	5.8	0.92
比較例4	比較化合物(b)	6.0	0.81

実施例13 (化合物(A1)の素子評価)

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を積層したガラス基板を、アセトン及び純水による超音波洗浄、イソプロピルアルコールによる沸騰洗浄を行なった。さらに、紫外線オゾン洗浄を行ない、真空蒸着装置へ設置後、 $1 \times 10^{-4}$  Paになるまで真空ポンプにて排気した。まず、ITO透明電極上にNPDを蒸着速度0.3nm/秒で蒸着し、20nmの正孔注入層とした。引続き、化合物(A1)を蒸着速度0.3nm/秒で30nm蒸着した後、燐光ドーパント材料であるトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ )とホスト材料である4,4'-ビス(N-カルバゾリル)ピフェニル(CBP)を重量比が1:11.5になるように蒸着速度0.25nm/秒で共蒸着し、20nmの発光層とした。次に、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)を蒸着速度0.3nm/秒で蒸着し、10nmのエキシトブロック層とした後、さらに、Alq<sub>3</sub>を0.3nm/秒で蒸着し、30nmの電子輸送層とした。引続き、電子注入層として沸化リチウムを蒸着速度0.01nm/秒で0.5nm蒸着し、さらに、アルミニウムを蒸着速度0.25nm/秒で100nm蒸着して陰極を形成した。窒素雰囲気下、封止用のガラス板をUV硬化樹脂で接着し、評価用の有機EL素子とした。このように作製した素子に20mA/cm<sup>2</sup>の電流を印加し、駆動電圧及び外部量子効率を測定した。結果を表2に示す。

【0092】

実施例14 (化合物(A8)の素子評価)

化合物(A1)を化合物(A8)に変更した以外は実施例13と同様な有機EL素子を作製した。20mA/cm<sup>2</sup>の電流を印加した際の駆動電圧及び外部量子効率を表2に示す。

【0093】

実施例15 (化合物(A11)の素子評価)

化合物(A1)を化合物(A11)に変更した以外は実施例13と同様な有機EL素子を作製した。20mA/cm<sup>2</sup>の電流を印加した際の駆動電圧及び外部量子効率を表2に示す。

【0094】

実施例16 (化合物(A33)の素子評価)

化合物(A1)を化合物(A33)に変更した以外は実施例13と同様な有機EL素子を作製した。20mA/cm<sup>2</sup>の電流を印加した際の駆動電圧及び外部量子効率を表2に示す。

【0095】

比較例5

化合物(A1)をNPDに変更した以外は実施例13と同様な有機EL素子を作製した

10

20

30

40

50

。20 mA / cm<sup>2</sup> の電流を印加した際の駆動電圧及び外部量子効率を表2に示す。

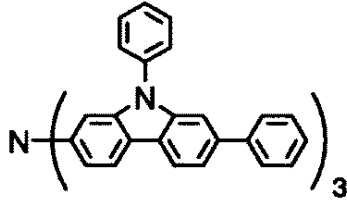
【0096】

比較例6

化合物(A1)を以下に示す比較化合物(c)に変更した以外は実施例13と同様な有機EL素子を作製した。20 mA / cm<sup>2</sup> の電流を印加した際の駆動電圧及び外部量子効率を表2に示す。

【0097】

【化10】



比較化合物(c)

【0098】

【表2】

	化合物(正孔輸送層)	駆動電圧 (V)	外部量子効率 (%)
実施例13	(A1)	8.2	11.9
実施例14	(A8)	8.3	11.8
実施例15	(A11)	8.3	10.9
実施例16	(A33)	8.5	11.5
比較例5	NPD	8.8	8.70
比較例6	比較化合物(c)	8.2	8.65

10

20

30

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2008-195841(JP,A)  
特開2011-088835(JP,A)  
特開2011-088836(JP,A)  
特開2003-316035(JP,A)  
特開平05-100464(JP,A)  
特開2006-028176(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D

C09K

H01L

CAPLUS/REGISTRY(STN)