

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-113557

(P2020-113557A)

(43) 公開日 令和2年7月27日(2020.7.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 650	4C065
C07D 471/04 (2006.01)	C07D 471/04 103S	
	C07D 471/04 CSP	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2017-62155 (P2017-62155)
 (22) 出願日 平成29年3月28日 (2017. 3. 28)

(出願人による申告) 平成25年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、センター・オブ・イノベーション事業「共進化社会システム創成拠点」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000005315
 保土谷化学工業株式会社
 東京都中央区八重洲二丁目4番1号
 (71) 出願人 504145342
 国立大学法人九州大学
 福岡県福岡市西区元岡744
 (74) 代理人 100087745
 弁理士 清水 善廣
 (74) 代理人 100098545
 弁理士 阿部 伸一
 (74) 代理人 100106611
 弁理士 辻田 幸史
 (74) 代理人 100150968
 弁理士 小松 悠有子

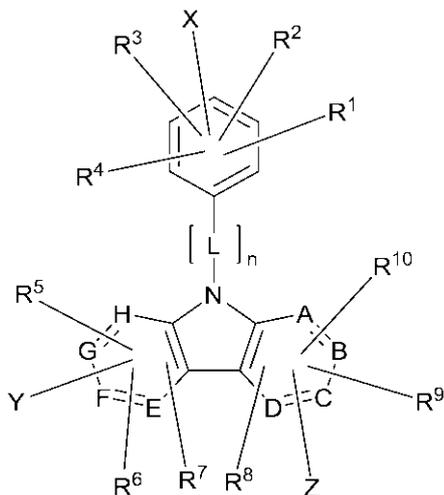
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アザカルバゾール構造を有する化合物および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い励起三重項レベルを有し、かつ薄膜安定性の高い発光層のホスト化合物を提供し、高効率、高輝度の有機EL素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式で表されるアザカルバゾール構造を有する化合物を発光層の構成材料として用いる。

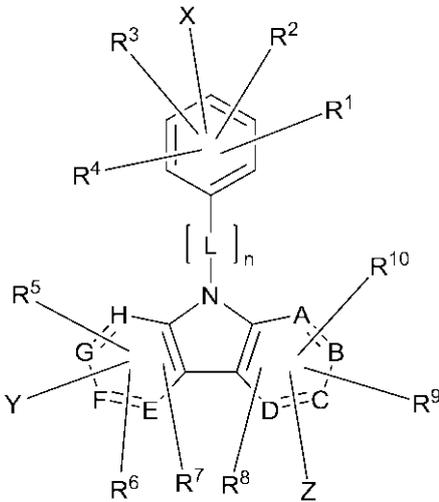


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機層が発光層であって、下記一般式(1)で表されるアザカルバゾール構造を有する化合物を、該発光層の構成材料として用いていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1】



10

20

(1)

(式中、A、B、C、D、E、F、G、Hは、少なくとも1つが窒素原子であって、炭素原子または窒素原子を表し、X、Y、Zは相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表す。Lが単結合であるならば、添え字nは0である。R¹ ~ R¹⁰は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

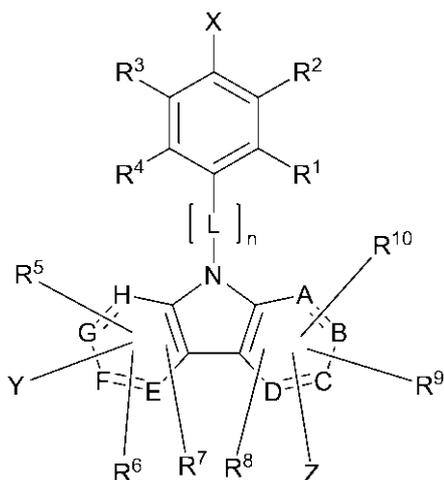
30

40

【請求項 2】

下記一般式(1-1)で表される、アザカルバゾール骨格を有する化合物。

【化 2】



10

(1 - 1)

(式中、A、B、C、D、E、F、G、Hは、少なくとも1つが窒素原子であって、炭素原子または窒素原子を表し、X、Y、Zは相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表す。Lが単結合であるならば、添え字nは0である。R¹ ~ R¹⁰は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

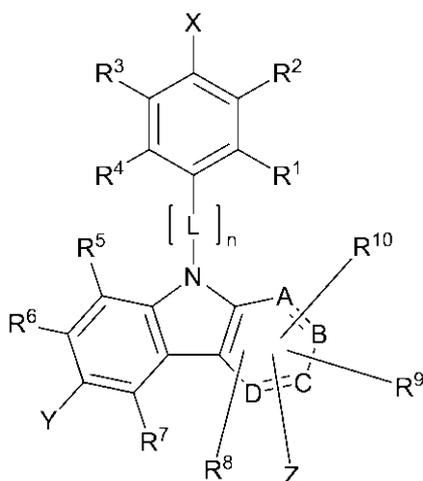
20

30

【請求項 3】

下記一般式(1-2)で表される、アザカルバゾール骨格を有する化合物。

【化 3】



40

50

(1 - 2)

(式中、A、B、C、Dは、少なくとも1つが窒素原子であって、炭素原子または窒素原子を表し、X、Y、Zは相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表す。Lが単結合であるならば、添え字nは0である。R¹ ~ R¹⁰は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

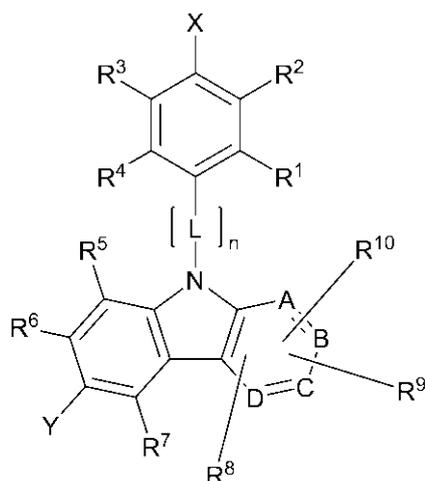
10

20

【請求項4】

下記一般式(1 - 3)で表される、アザカルバゾール骨格を有する化合物。

【化4】



30

(1 - 3)

(式中、A、B、C、Dは、少なくとも1つが窒素原子であって、炭素原子または窒素原子を表し、X、Yは相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表す。Lが単結合であるならば、添え字nは0である。R¹ ~ R¹⁰は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素

40

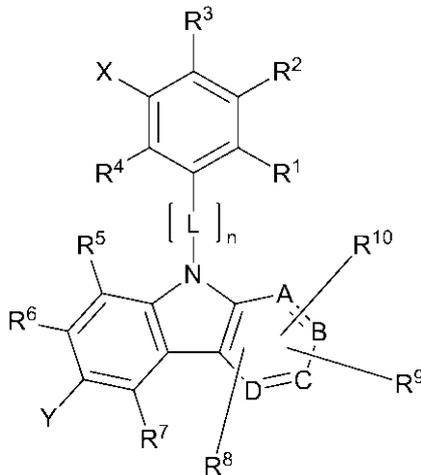
50

環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。）

【請求項 5】

下記一般式 (1 - 4) で表される、アザカルバゾール骨格を有する化合物。

【化 5】



10

20

(1 - 4)

(式中、A、B、C、Dは、少なくとも1つが窒素原子であって、炭素原子または窒素原子を表し、X、Yは相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表す。Lが単結合であるならば、添え字nは0である。R¹ ~ R¹⁰は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

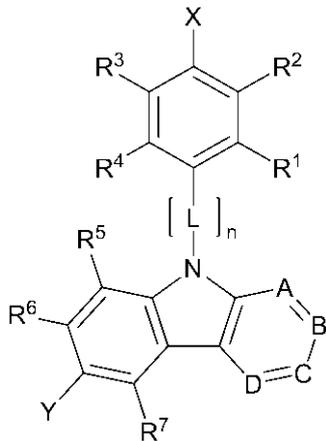
30

40

【請求項 6】

下記一般式 (1 - 5) で表される、アザカルバゾール骨格を有する化合物。

【化6】



10

(1 - 5)

(式中、A、B、C、Dは、少なくとも1つが窒素原子であって、炭素原子または窒素原子を表し、X、Yは相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表す。Lが単結合であるならば、添え字nは0である。R¹ ~ R⁷は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

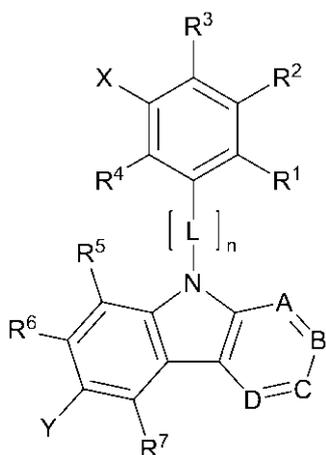
20

30

【請求項7】

下記一般式(1-6)で表される、アザカルバゾール骨格を有する化合物。

【化7】



40

(1 - 6)

(式中、A、B、C、Dは、少なくとも1つが窒素原子であって、炭素原子または窒素原

50

子を表し、X、Yは相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表す。Lが単結合であるならば、添え字nは0である。R¹ ~ R⁷は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリアルオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種の表示装置に好適な自己発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子に適した化合物と該素子に関するものであり、詳しくはアザカルバゾール構造を有する化合物と、該化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略称する）に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は自己発光性素子であるので、液晶素子に比べて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であるため、活発な研究がなされてきた。

【0003】

近年、素子の発光効率を上げる試みとして、燐光発光体を用いて燐光を発生させる、すなわち三重項励起状態からの発光を利用する素子が開発されている。励起状態の理論によれば、燐光発光を用いた場合には、従来の蛍光発光の約4倍の発光効率が可能になるという、顕著な発光効率の向上が期待される。

1993年にプリンストン大学のM. A. Baldoらは、イリジウム錯体を用いた燐光発光素子によって8%の外部量子効率を実現させた。

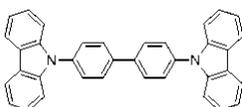
また、熱活性化遅延蛍光(TADF)による発光を利用する素子も開発されている。2011年に九州大学の安達らは、熱活性化遅延蛍光材料を用いた素子によって5.3%の外部量子効率を実現させた(例えば、非特許文献1参照)。

【0004】

発光体は濃度消光を起こすため、一般的にホスト化合物と称される、電荷輸送性の化合物にドーブさせることによって担持される。担持される発光体はゲスト化合物と称される。このホスト化合物としては、下記式で表される4,4'-ジ(N-カルバゾリル)ピフェニル(以後、CBPと略称する)が一般に用いられてきた(例えば、非特許文献2参照)。

【0005】

【化1】



【0006】

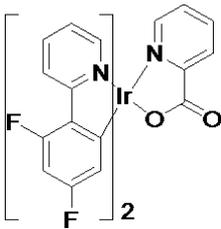
燐光、およびTADF発光素子の研究が進むとともに、発光体とホスト化合物の間のエネルギー移動過程の解明が進み、発光効率を高めるためにはホスト化合物の励起三重項レベルが発光体の励起三重項レベルよりも高くないことが明らかとなった。

【0007】

下記式で表される青色燐光発光材であるF Ir p i cを前記CBPにドープして発光層のホスト化合物とした場合、燐光発光素子の外部量子効率は6%程度に留まっている。これはF Ir p i cの励起三重項レベルが2.67 eVであるのに対し、CBPの励起三重項レベルが2.57 eVと低いことから、F Ir p i cによる三重項励起子の閉じ込めが不十分であるからと考えられた。このことは、F Ir p i cをCBPにドープした薄膜のフォトルミネッセンス強度が温度依存性を示すことによって実証されている（非特許文献3参照）。

【0008】

【化2】

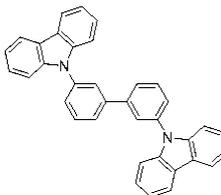


【0009】

CBPよりも励起三重項レベルの高いホスト化合物としては、下記で示される3,3'-ジ(9H-カルバゾール-9-イル)-1,1'-ビフェニル(以後、mCBPと略称する)が知られているが、電子輸送性が乏しい。そのため、素子駆動電圧が高まり、満足できる素子特性が得られていなかった。

【0010】

【化3】



【0011】

電子輸送性を高めた材料としてアザカルバゾール骨格を用いた材料も報告されている(例えば特許文献1および特許文献2参照)。しかしながら、さらに発光効率の向上や安定な薄膜を形成する材料が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】WO2013-105569号公報

【特許文献2】特許第5934337号公報

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 98, 083302 (2011)

【非特許文献2】“Development and Evaluation Technology of Materials for Organic EL illumination”, 2010, SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD., pages: 102 - 106

【非特許文献3】Org. Electron., 12, 2047 (2011)

【非特許文献4】第4版実験化学講座7 p384-398、日本化学会編、丸善(19

10

20

30

40

50

92)

【非特許文献5】有機EL討論会第1回例会予稿集、19(2005)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、高効率の有機EL素子用の材料として、高い励起三重項レベルを有し、燐光およびTADF発光体の三重項励起子を完全に閉じ込めることができ、かつ薄膜安定性の高い、すなわちガラス転移点(T_g)の高い、発光層のホスト化合物を提供し、さらにこの化合物を用いて、高効率、高輝度の有機EL素子を提供することにある。

【0015】

本発明が提供しようとする有機化合物が具備すべき物理的な特性としては、(1)励起三重項レベルが高いこと、(2)パイポーラ輸送性を有すること、(3)薄膜状態が安定であることをあげることができる。また、本発明が提供しようとする有機エレクトロルミネッセンス素子が具備すべき物理的な特性としては、(1)発光効率が高いこと、(2)発光輝度が高いこと、(3)実用駆動電圧が低いことをあげることができる。

【課題を解決するための手段】

【0016】

そこで本発明者らは上記の目的を達成するために、アザカルバゾール構造が高い励起三重項レベルと電子輸送能力を有していることに着目して、励起三重項レベルを指標に化合物を設計して化学合成し、実際に励起三重項レベルを測定することによって、燐光およびTADF発光素子に適した特性を有する新規なアザカルバゾール構造を有する化合物を見出した。そして、該化合物を用いて種々の有機エレクトロルミネッセンス素子を試作し、素子の特性評価を行った結果、本発明を完成するに至った。

【0017】

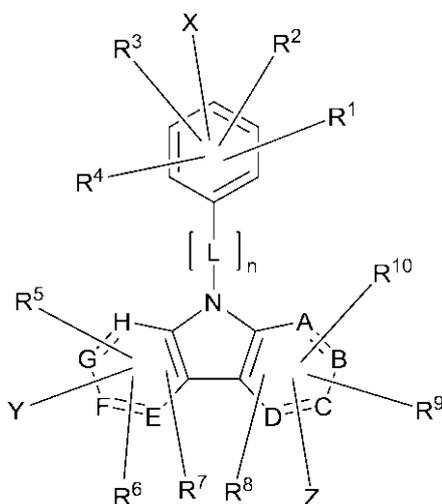
すなわち本発明によれば、以下の有機EL素子が提供される。

【0018】

1) 一对の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機EL素子において、該有機層が発光層であって、下記一般式(1)で表されるアザカルバゾール構造を有する化合物を、該発光層の構成材料として用いていることを特徴とする有機EL素子。

【0019】

【化4】



(1)

【0020】

(式中、A、B、C、D、E、F、G、Hは、少なくとも1つが窒素原子であって、炭素原子または窒素原子を表し、X、Y、Zは相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換

10

20

30

40

50

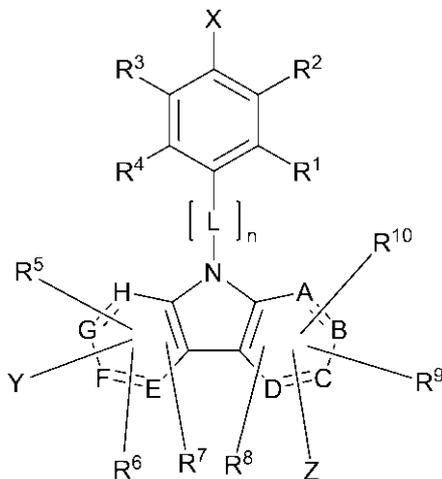
の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表す。Lが単結合であるならば、添え字nは0である。R¹ ~ R¹⁰は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。) 10

【0021】

2) また、本発明は下記一般式(1-1)で表される、アザカルバゾール骨格を有する化合物である。 20

【0022】

【化5】



(1-1)

【0023】

(式中、A、B、C、D、E、F、G、Hは、少なくとも1つが窒素原子であって、炭素原子または窒素原子を表し、X、Y、Zは相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表す。Lが単結合であるならば、添え字nは0である。R¹ ~ R¹⁰は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは 40 50

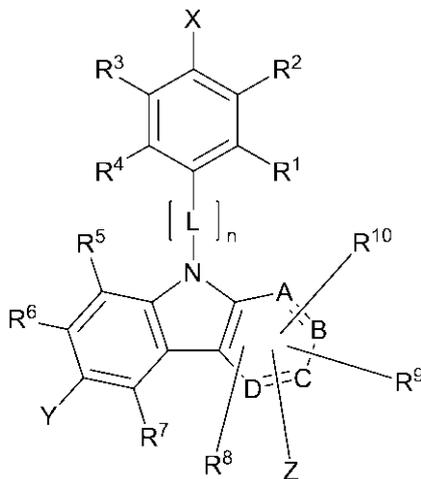
は無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

【0024】

3) また、本発明は下記一般式(1-2)で表される、アザカルバゾール骨格を有する化合物である。

【0025】

【化6】



(1-2)

【0026】

(式中、A、B、C、Dは、少なくとも1つが窒素原子であって、炭素原子または窒素原子を表し、X、Y、Zは相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表す。Lが単結合であるならば、添え字nは0である。R¹~R¹⁰は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

【0027】

4) また、本発明は下記一般式(1-3)で表される、アザカルバゾール骨格を有する化合物である。

【0028】

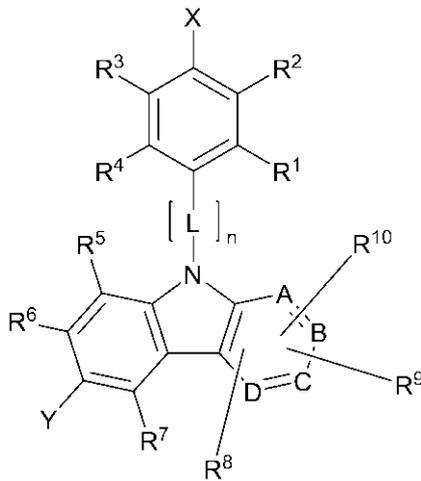
10

20

30

40

【化 7】



10

(1 - 3)

【 0 0 2 9 】

(式中、A、B、C、Dは、少なくとも1つが窒素原子であって、炭素原子または窒素原子を表し、X、Yは相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表す。Lが単結合であるならば、添え字nは0である。R¹ ~ R¹⁰は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

20

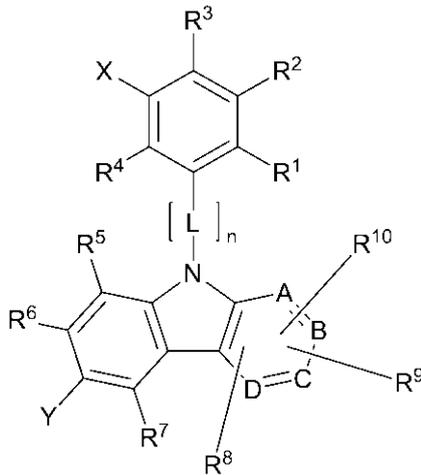
30

【 0 0 3 0 】

5) また、本発明は下記一般式(1-4)で表される、アザカルバゾール骨格を有する化合物である。

【 0 0 3 1 】

【化 8】



10

(1 - 4)

【 0 0 3 2 】

(式中、A、B、C、Dは、少なくとも1つが窒素原子であって、炭素原子または窒素原子を表し、X、Yは相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表す。Lが単結合であるならば、添え字nは0である。R¹ ~ R¹⁰は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

20

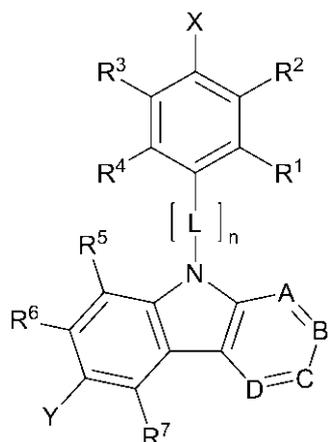
30

【 0 0 3 3 】

6) また、本発明は下記一般式(1-5)で表される、アザカルバゾール骨格を有する化合物である。

【 0 0 3 4 】

【化 9】



10

(1 - 5)

【 0 0 3 5 】

(式中、A、B、C、Dは、少なくとも1つが窒素原子であって、炭素原子または窒素原子を表し、X、Yは相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表す。Lが単結合であるならば、添え字nは0である。R¹~R⁷は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

20

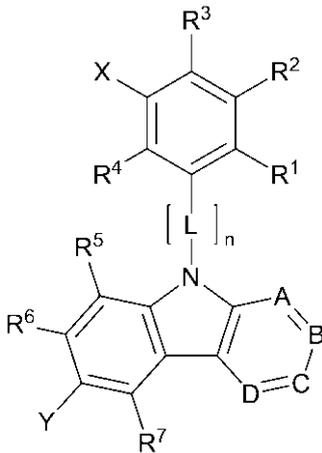
30

【 0 0 3 6 】

7) また、本発明は下記一般式(1-6)で表される、アザカルバゾール骨格を有する化合物である。

【 0 0 3 7 】

【化10】



10

(1 - 6)

【0038】

(式中、A、B、C、Dは、少なくとも1つが窒素原子であって、炭素原子または窒素原子を表し、X、Yは相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表す。Lは単結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表す。Lが単結合であるならば、添え字nは0である。R¹~R⁷は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

20

30

【0039】

一般式(1)中のX、Y、Zで表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」、または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」、または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、およびカルボリニル基などをあげることができる。

40

【0040】

一般式(1)中のX、Y、Zで表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」、または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロ

50

ゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、ネオヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、ネオヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、ネオオクチル基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリーロアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリーロビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0041】

一般式(1)中のLで表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」、または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」、または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、およびカルボリニル基などをあげることができる。

【0042】

一般式(1)中Lで表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」、または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、ネオヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、ネオヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、ネオオクチル基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリーロアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基

、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0043】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^{10}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」、または「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、具体的に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基などをあげることができ、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

10

【0044】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^{10}$ で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」、または「置換基を有する炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基のような基をあげることができ、これらの置換基はさらに、前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

20

30

【0045】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^{10}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」としては、具体的に、メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘブチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基などをあげることができ、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

40

【0046】

50

一般式(1)中の $R^1 \sim R^{10}$ で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」における「置換基」としては、上記一般式(1)中の $R^1 \sim R^{10}$ で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」、または「置換基を有する炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

【0047】

一般式(1)中の X, Y, Z としては、ジフェニルアミノ基、ジメチルアクリジニル基が好ましく、カルバゾリル基、ジフェニルアクリジニル基がより好ましく、3,9'-ピカルバゾリル基が特に好ましい。

10

【0048】

一般式(1)中の L としては、フェニル基が好ましく、単結合がより好ましい。

【0049】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^{10}$ としては、水素原子、重水素原子が好ましく、合成上の観点から、水素原子がより好ましい。

【0050】

本発明に好ましく用いられる一般式(1)で表される、アザカルバゾール構造を有する化合物は、従来の材料より励起三重項レベルが高く、優れた三重項励起子を閉じ込める能力を有し、かつ薄膜状態が安定である。

20

【0051】

本発明に好ましく用いられる一般式(1)で表される、アザカルバゾール構造を有する化合物は、有機EL素子の発光層の構成材料として使用することができる。従来の材料に比べてバイポーラ輸送性に優れている一般式(1)で表される化合物を用いることにより、発光効率が向上し、実用駆動電圧が低下するという作用を有する。

【発明の効果】

【0052】

本発明に好ましく用いられる一般式(1)で表される、アザカルバゾール構造を有する化合物は、有機EL素子の発光層のホスト化合物として有用であり、該化合物を用いて有機EL素子を作製することにより、本発明の高効率な有機EL素子を得ることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】本発明実施例1の化合物(化合物1)の 1H -NMRチャート図である。

【図2】本発明実施例2の化合物(化合物2)の 1H -NMRチャート図である。

【図3】本発明実施例3の化合物(化合物4)の 1H -NMRチャート図である。

【図4】本発明実施例4の化合物(化合物5)の 1H -NMRチャート図である。

【図5】実施例11~13及び比較例1のEL素子構成を示した図である

【発明を実施するための形態】

【0054】

本発明のアザカルバゾール構造を有する化合物は、例えば、以下のように合成できる。

まず、1-(ピリジン-4-イル)-1H-ベンゾ[d][1,2,3]トリアゾールからグレーベ-ウルマン反応によって-カルボリン(5H-ピリド[4,3-b]インドール)を合成することができる。この-カルボリンに対し、1,4-ジプロモベンゼンを反応させることによって、5-(4-プロモフェニル)-5H-ピリド[4,3-b]インドールを合成することができる。このプロモ基を有するカルボリン誘導体に対し、バックバルド・ハートウィッグ反応もしくはウルマン反応などの縮合反応を行うことによって、本発明のアザカルバゾール構造を有する化合物を合成することができる。

40

【0055】

また、-カルボリンとヨードベンゼンを反応させることによって、5-フェニル-5

50

H - ピリド [4 , 3 - b] インドールを合成した後に、N - プロモコハク酸イミドなどによるプロモ化を行うことによって、8 - プロモ - 5 - フェニル - 5 H - ピリド [4 , 3 - b] インドールを合成することができる。このプロモ基を有するカルボリン誘導体に対し、バックバルド・ハートウィッグ反応もしくはウルマン反応などの縮合反応を行うことによって、本発明のカルボリン構造を有する化合物を合成することができる。

【 0 0 5 6 】

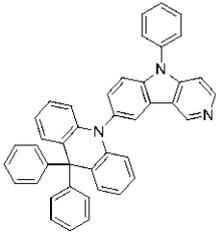
尚、置換位置の異なるジプロモベンゼン、プロモ化の試薬、条件を変更することによって、置換位置の異なるプロモ置換体を得ることができる。

【 0 0 5 7 】

一般式 (1) で表されるカルボリン構造を有する化合物の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示すが、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

【 0 0 5 8 】

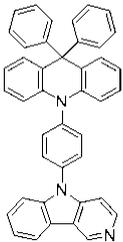
【 化 1 1 】



(化合物 1)

【 0 0 5 9 】

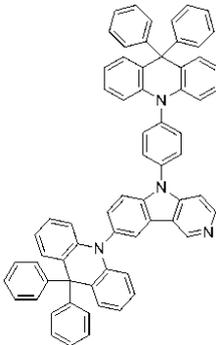
【 化 1 2 】



(化合物 2)

【 0 0 6 0 】

【 化 1 3 】



(化合物 3)

【 0 0 6 1 】

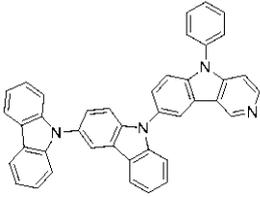
10

20

30

40

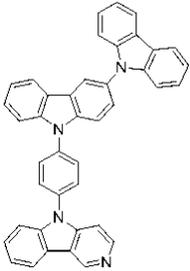
【化 1 4】



(化合物 4)

【0062】

【化 1 5】

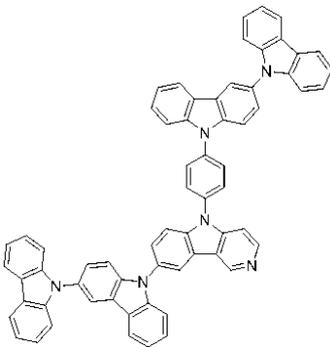


10

(化合物 5)

【0063】

【化 1 6】



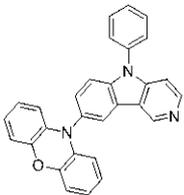
20

(化合物 6)

30

【0064】

【化 1 7】

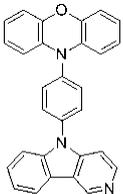


(化合物 7)

40

【0065】

【化 1 8】

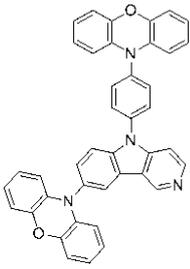


(化合物 8)

【0066】

50

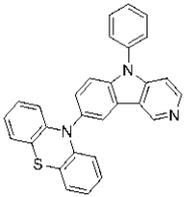
【化 1 9】



(化合物 9)

【0067】

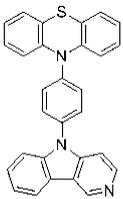
【化 2 0】



(化合物 10)

【0068】

【化 2 1】

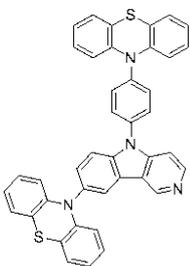


20

(化合物 11)

【0069】

【化 2 2】

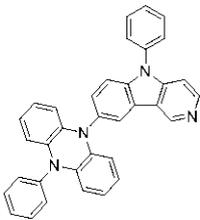


30

(化合物 12)

【0070】

【化 2 3】

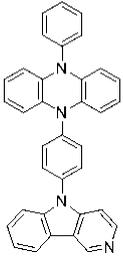


40

(化合物 13)

【0071】

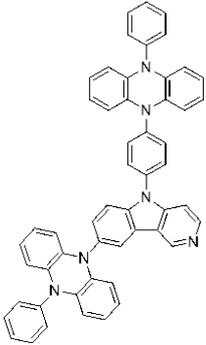
【化 2 4】



(化合物 1 4)

【0 0 7 2】

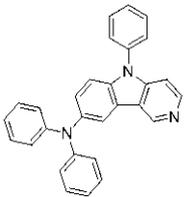
【化 2 5】



(化合物 1 5)

【0 0 7 3】

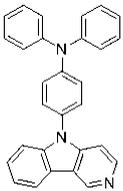
【化 2 6】



(化合物 1 6)

【0 0 7 4】

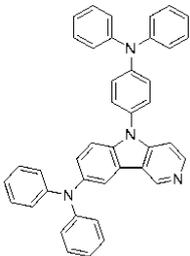
【化 2 7】



(化合物 1 7)

【0 0 7 5】

【化 2 8】



(化合物 1 8)

【0 0 7 6】

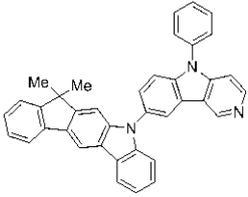
10

20

30

40

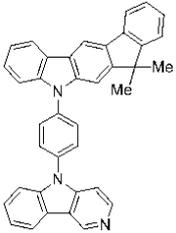
【化 2 9】



(化合物 1 9)

【0 0 7 7】

【化 3 0】

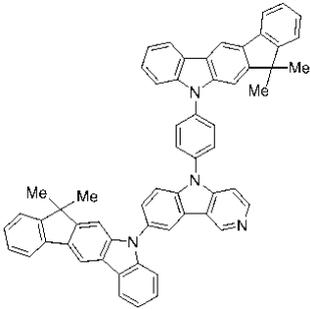


10

(化合物 2 0)

【0 0 7 8】

【化 3 1】

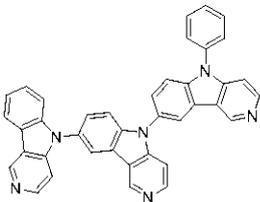


20

(化合物 2 1)

【0 0 7 9】

【化 3 2】

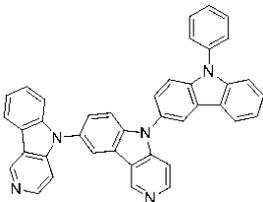


30

(化合物 2 2)

【0 0 8 0】

【化 3 3】

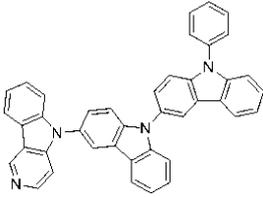


40

(化合物 2 3)

【0 0 8 1】

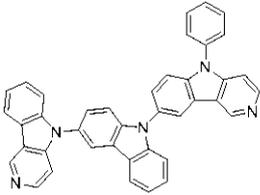
【化 3 4】



(化合物 2 4)

【 0 0 8 2】

【化 3 5】

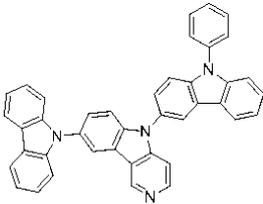


10

(化合物 2 5)

【 0 0 8 3】

【化 3 6】

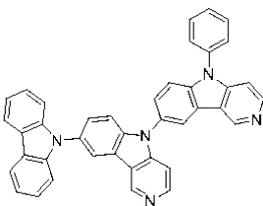


20

(化合物 2 6)

【 0 0 8 4】

【化 3 7】

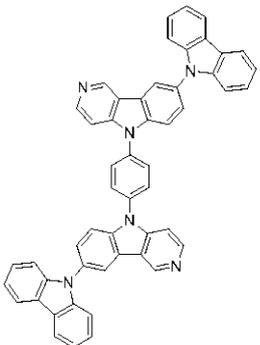


30

(化合物 2 7)

【 0 0 8 5】

【化 3 8】

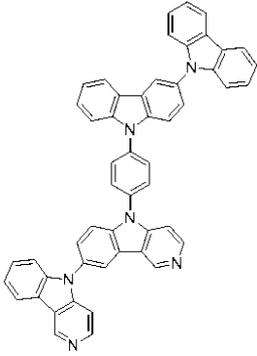


40

(化合物 2 8)

【 0 0 8 6】

【化 3 9】

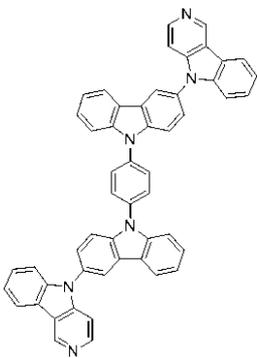


10

(化合物 2 9)

【 0 0 8 7】

【化 4 0】

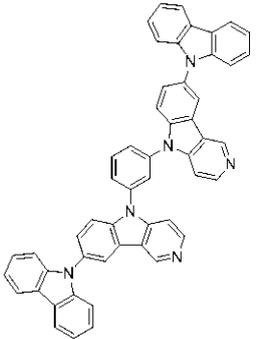


20

(化合物 3 0)

【 0 0 8 8】

【化 4 1】

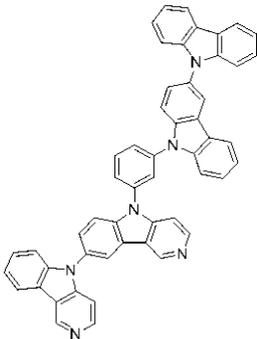


30

(化合物 3 1)

【 0 0 8 9】

【化 4 2】



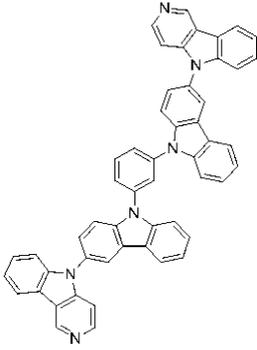
40

(化合物 3 2)

【 0 0 9 0】

50

【化 4 3】

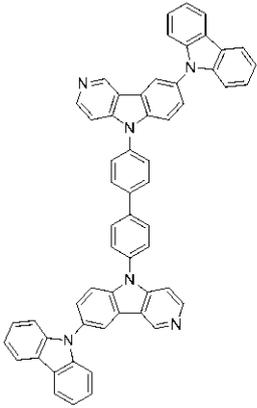


(化合物 3 3)

10

【 0 0 9 1】

【化 4 4】

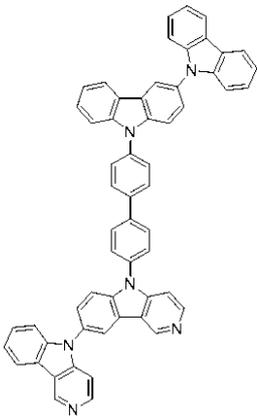


(化合物 3 4)

20

【 0 0 9 2】

【化 4 5】



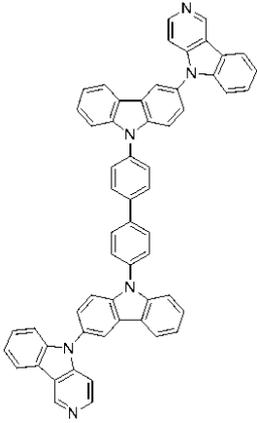
(化合物 3 5)

30

【 0 0 9 3】

40

【化 4 6】

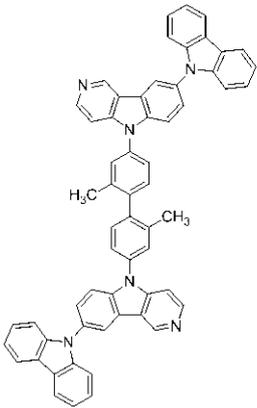


10

(化合物 3 6)

【 0 0 9 4】

【化 4 7】

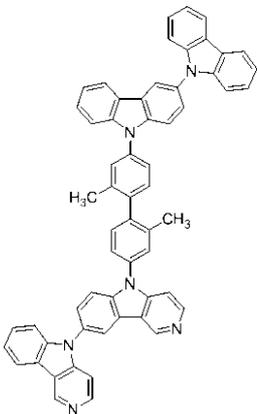


20

(化合物 3 7)

【 0 0 9 5】

【化 4 8】



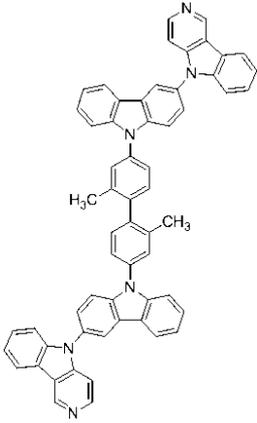
30

(化合物 3 8)

【 0 0 9 6】

40

【化 4 9】

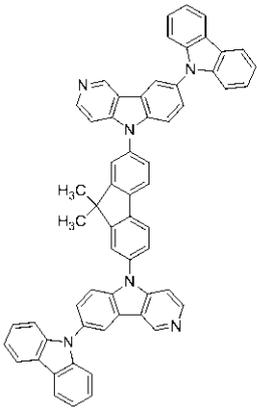


10

(化合物 3 9)

【 0 0 9 7】

【化 5 0】

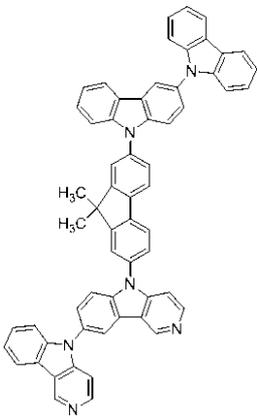


20

(化合物 4 0)

【 0 0 9 8】

【化 5 1】



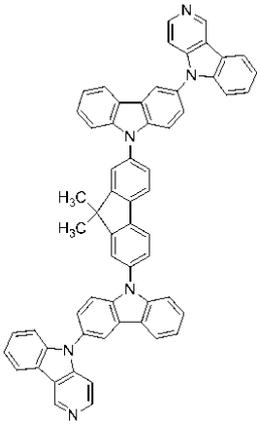
30

(化合物 4 1)

【 0 0 9 9】

40

【化 5 2】

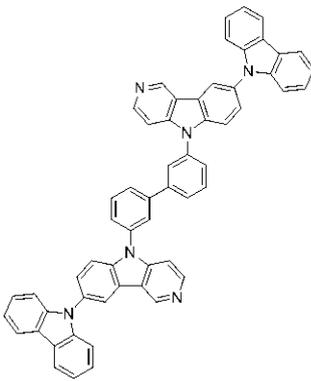


10

(化合物 4 2)

【 0 1 0 0】

【化 5 3】

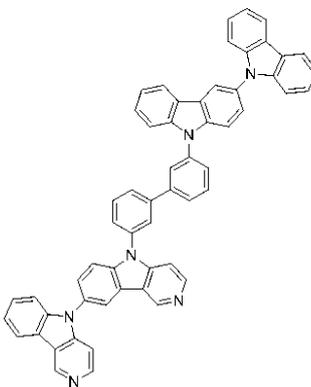


20

(化合物 4 3)

【 0 1 0 1】

【化 5 4】



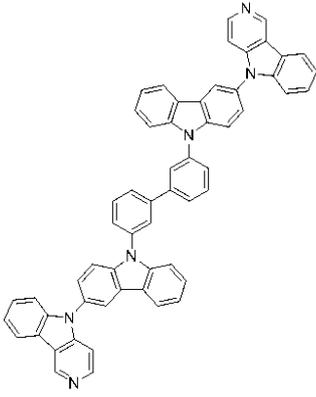
30

(化合物 4 4)

【 0 1 0 2】

40

【化 5 5】

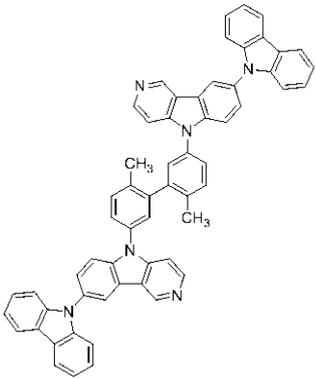


10

(化合物 4 5)

【 0 1 0 3】

【化 5 6】

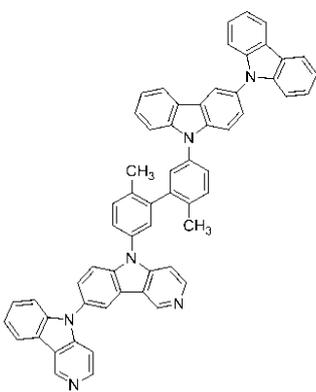


20

(化合物 4 6)

【 0 1 0 4】

【化 5 7】



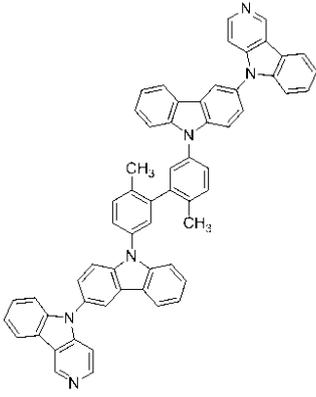
30

(化合物 4 7)

【 0 1 0 5】

40

【化 5 8】

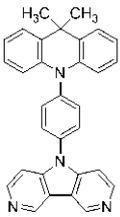


10

(化合物 4 8)

【 0 1 0 6】

【化 5 9】

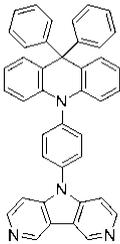


20

(化合物 4 9)

【 0 1 0 7】

【化 6 0】

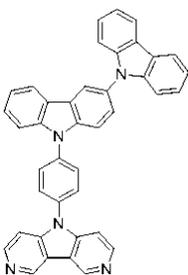


30

(化合物 5 0)

【 0 1 0 8】

【化 6 1】

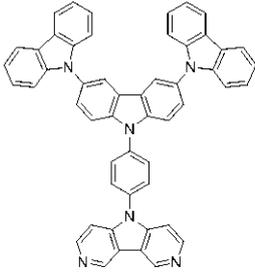


40

(化合物 5 1)

【 0 1 0 9】

【化 6 2】

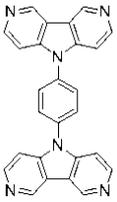


(化合物 5 2)

10

【 0 1 1 0】

【化 6 3】

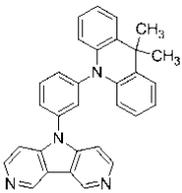


(化合物 5 3)

20

【 0 1 1 1】

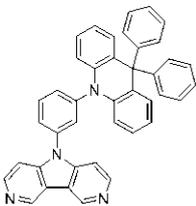
【化 6 4】



(化合物 5 4)

【 0 1 1 2】

【化 6 5】

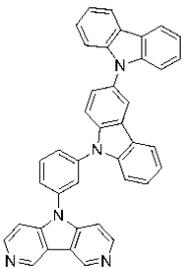


(化合物 5 5)

30

【 0 1 1 3】

【化 6 6】

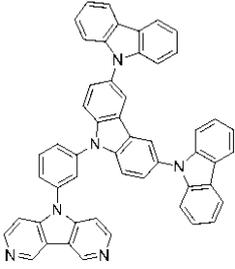


(化合物 5 6)

40

【 0 1 1 4】

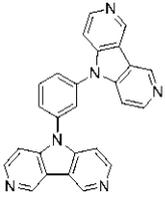
【化 6 7】



(化合物 5 7)

【 0 1 1 5】

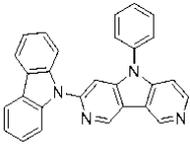
【化 6 8】



(化合物 5 8)

【 0 1 1 6】

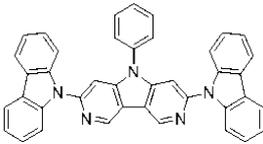
【化 6 9】



(化合物 5 9)

【 0 1 1 7】

【化 7 0】

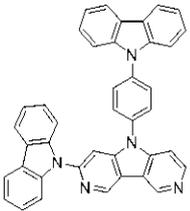


30

(化合物 6 0)

【 0 1 1 8】

【化 7 1】

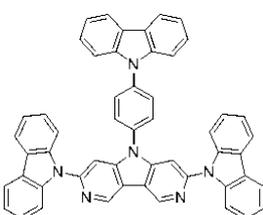


40

(化合物 6 1)

【 0 1 1 9】

【化 7 2】

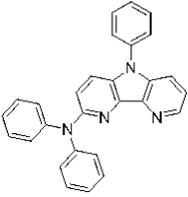


(化合物 6 2)

50

【 0 1 2 0 】

【 化 7 3 】

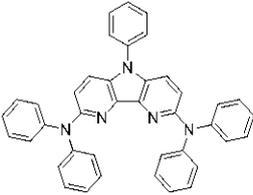


(化 合 物 6 3)

10

【 0 1 2 1 】

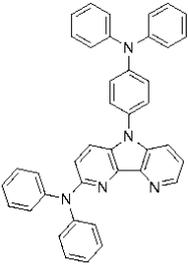
【 化 7 4 】



(化 合 物 6 4)

【 0 1 2 2 】

【 化 7 5 】

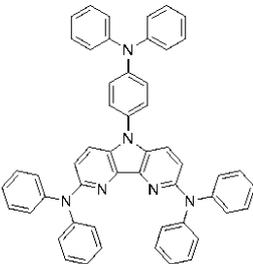


(化 合 物 6 5)

20

【 0 1 2 3 】

【 化 7 6 】

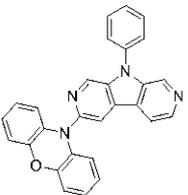


(化 合 物 6 6)

30

【 0 1 2 4 】

【 化 7 7 】

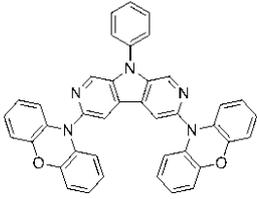


(化 合 物 6 7)

40

【 0 1 2 5 】

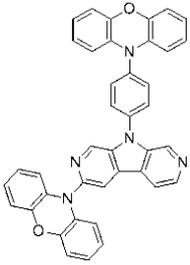
【化 7 8】



(化合物 6 8)

【 0 1 2 6】

【化 7 9】

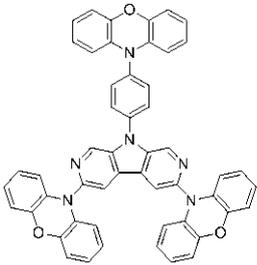


10

(化合物 6 9)

【 0 1 2 7】

【化 8 0】

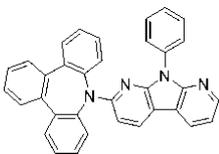


20

(化合物 7 0)

【 0 1 2 8】

【化 8 1】

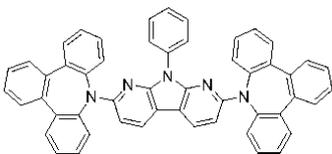


30

(化合物 7 1)

【 0 1 2 9】

【化 8 2】

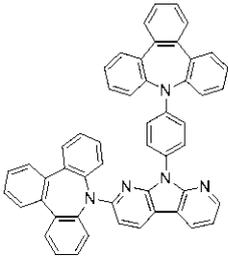


40

(化合物 7 2)

【 0 1 3 0】

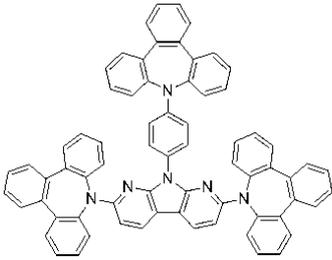
【化 8 3】



(化合物 7 3)

【 0 1 3 1】

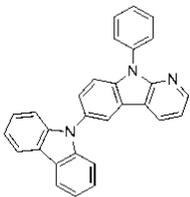
【化 8 4】



(化合物 7 4)

【 0 1 3 2】

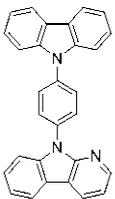
【化 8 5】



(化合物 7 5)

【 0 1 3 3】

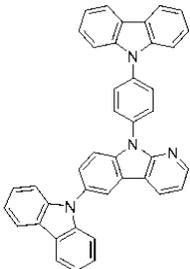
【化 8 6】



(化合物 7 6)

【 0 1 3 4】

【化 8 7】



(化合物 7 7)

【 0 1 3 5】

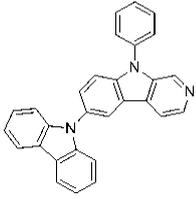
10

20

30

40

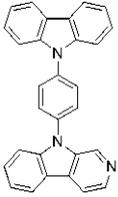
【化 8 8】



(化合物 7 8)

【 0 1 3 6】

【化 8 9】

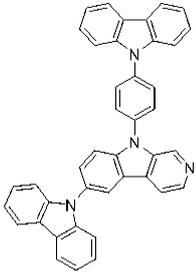


10

(化合物 7 9)

【 0 1 3 7】

【化 9 0】

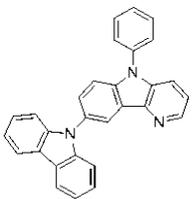


20

(化合物 8 0)

【 0 1 3 8】

【化 9 1】

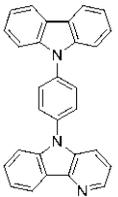


30

(化合物 8 1)

【 0 1 3 9】

【化 9 2】

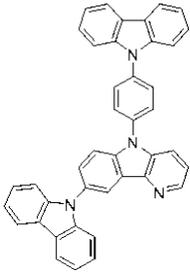


40

(化合物 8 2)

【 0 1 4 0】

【化93】

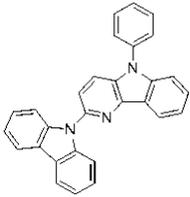


(化合物83)

10

【0141】

【化94】

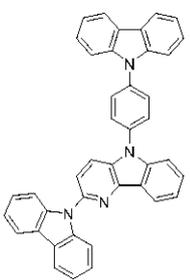


(化合物84)

20

【0142】

【化95】

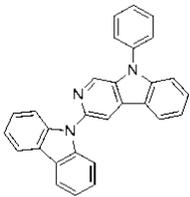


(化合物85)

30

【0143】

【化96】

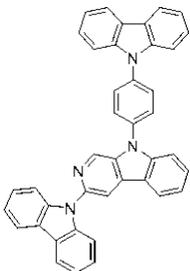


(化合物86)

40

【0144】

【化97】

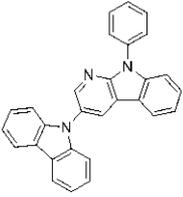


(化合物87)

50

【 0 1 4 5 】

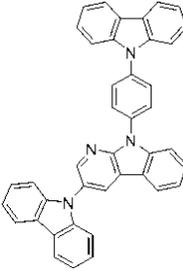
【 化 9 8 】



(化 合 物 8 8)

【 0 1 4 6 】

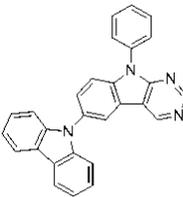
【 化 9 9 】



(化 合 物 8 9)

【 0 1 4 7 】

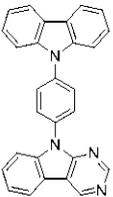
【 化 1 0 0 】



(化 合 物 9 0)

【 0 1 4 8 】

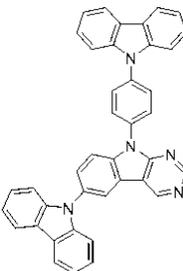
【 化 1 0 1 】



(化 合 物 9 1)

【 0 1 4 9 】

【 化 1 0 2 】



(化 合 物 9 2)

【 0 1 5 0 】

10

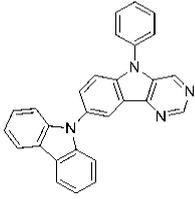
20

30

40

50

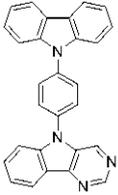
【化 1 0 3】



(化合物 9 3)

【 0 1 5 1】

【化 1 0 4】

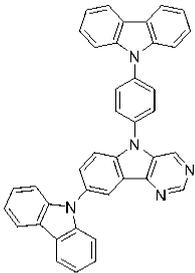


10

(化合物 9 4)

【 0 1 5 2】

【化 1 0 5】

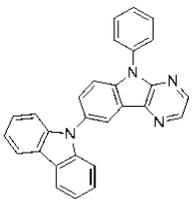


20

(化合物 9 5)

【 0 1 5 3】

【化 1 0 6】

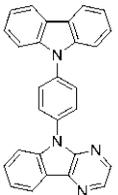


30

(化合物 9 3)

【 0 1 5 4】

【化 1 0 7】

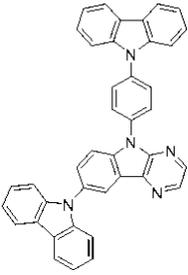


40

(化合物 9 7)

【 0 1 5 5】

【化 1 0 8】

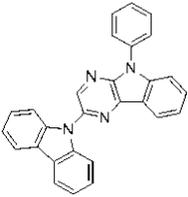


(化合物 9 8)

10

【 0 1 5 6】

【化 1 0 9】

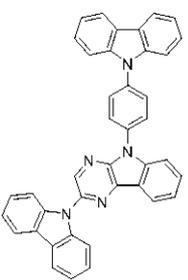


(化合物 9 9)

20

【 0 1 5 7】

【化 1 1 0】

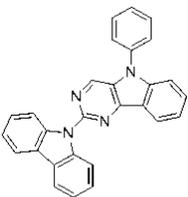


(化合物 1 0 0)

30

【 0 1 5 8】

【化 1 1 1】

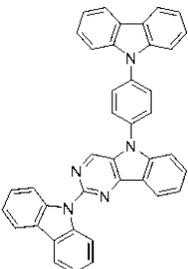


(化合物 1 0 1)

40

【 0 1 5 9】

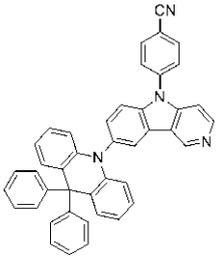
【化 1 1 2】



(化合物 1 0 2)

50

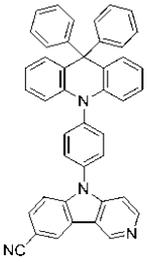
【 0 1 6 0 】
【 化 1 1 3 】



(化合物 1 0 3)

10

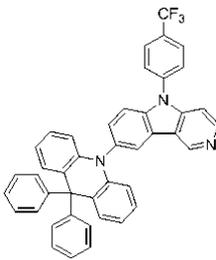
【 0 1 6 1 】
【 化 1 1 4 】



(化合物 1 0 4)

20

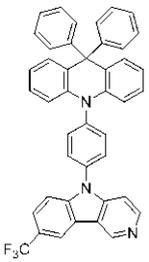
【 0 1 6 2 】
【 化 1 1 5 】



(化合物 1 0 5)

30

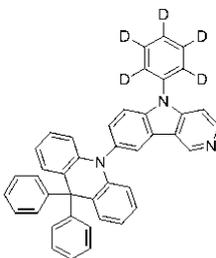
【 0 1 6 3 】
【 化 1 1 6 】



(化合物 1 0 6)

40

【 0 1 6 4 】
【 化 1 1 7 】

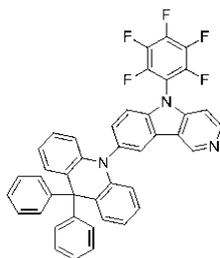


(化合物 1 0 7)

50

【 0 1 6 5 】

【 化 1 1 8 】

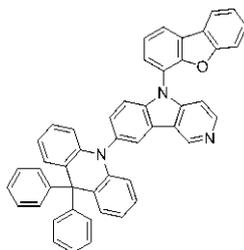


(化 合 物 1 0 8)

10

【 0 1 6 6 】

【 化 1 1 9 】

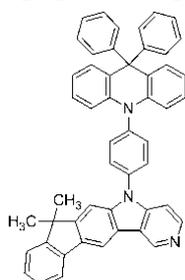


(化 合 物 1 0 9)

20

【 0 1 6 7 】

【 化 1 2 0 】

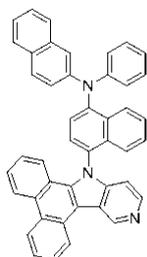


(化 合 物 1 1 0)

30

【 0 1 6 8 】

【 化 1 2 1 】



(化 合 物 1 1 1)

40

【 0 1 6 9 】

これらの化合物の精製はカラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法、昇華精製法などによって行った。化合物の同定は、NMR分析によって行った。物性値として、ガラス転移点(Tg)と仕事関数の測定を行った。ガラス転移点(Tg)は薄膜状態の安定性の指標となるものであり、仕事関数は発光ホスト材料としてのエネルギー準位の指標となるものである。

【 0 1 7 0 】

ガラス転移点(Tg)は、粉体を用いて高感度示差走査熱量計(セイコー・インスツルメント製、DSC6200)によって測定した。

50

【0171】

仕事関数は、ITO基板の上に100nmの薄膜を作製して、大気中光電子分光装置（理研計器製、AC-3型）を用いて測定した。

【0172】

本発明の化合物の励起三重項レベルは、測定した燐光スペクトルより算出できる。燐光スペクトルは市販の分光光度計を用いて測定できる。一般的な燐光スペクトルの測定方法としては溶媒に溶解し、低温下励起光を照射して測定する方法（例えば、非特許文献4参照）、あるいは、シリコン基板上に蒸着して薄膜とし、低温下励起光を照射して燐光スペクトルを測定する方法などがある。励起三重項レベルは、燐光スペクトルの短波長側の第1ピークの波長あるいは短波長側の立ち上がり位置の波長を読み取り、下記の式に従って光のエネルギー値に換算することによって算出できる。励起三重項レベルは燐光発光体の三重項励起子の閉じ込めの指標となる。

10

【0173】

【数1】

$$E(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda}$$

【0174】

ここで、Eは光エネルギーの値を、hはプランク定数（ 6.63×10^{-34} J s）を、cは光速（ 3.00×10^8 m/s）を、 λ は燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりの波長（nm）を表す。そして、1 eVは 1.60×10^{-19} Jとなる。

20

【0175】

本発明の有機EL素子の構造としては、基板上に順次、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、陰極からなるもの、また、電子輸送層と陰極の間にさらに電子注入層を有するものが挙げられる。これらの多層構造においては有機層を何層か省略することが可能であり、例えば基板上に順次、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極とすることや、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極とすることもできる。

【0176】

前記発光層、前記正孔輸送層、前記電子輸送層においては、それぞれが2層以上積層された構造であってもよい。

30

【0177】

本発明の有機EL素子の陽極としては、ITOや金のような仕事関数の大きな電極材料が用いられる。

【0178】

本発明の有機EL素子の正孔注入層として、銅フタロシアニンに代表されるポルフィリン化合物の他、ナフタレンジアミン誘導体、スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体、分子中にトリフェニルアミン構造を3個以上、単結合またはヘテロ原子を含まない2価基で連結した構造を有するアリールアミン化合物などのトリフェニルアミン3量体および4量体、ヘキサシアノアザトリフェニレンのようなアクセプター性の複素環化合物や塗布型の高分子材料を用いることができる。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

40

【0179】

本発明の有機EL素子の正孔輸送層として、m-カルバゾリルフェニル基を含有する化合物の他、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン（以後、TPDと略称する）やN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(-ナフチル)-ベンジジン（以後、NPДと略称する）、N,N,N',N'-テトラビフェニルベンジジンなどのベンジジン誘導体、1,1-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン（以後、TAPCと略称する）、種々のトリフェニルアミン3量体および4量体やカルバゾール誘導体などを用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料

50

とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。また、正孔の注入・輸送層として、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(以後、PEDOTと略称する)/ポリ(スチレンスルフォネート)(以後、PSSと略称する)などの塗布型の高分子材料を用いることができる。これらの材料は蒸着法その他、スピコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

【0180】

また、正孔注入層あるいは正孔輸送層において、該層に通常使用される材料に対し、さらにトリスプロモフェニルアミンヘキサクロルアンチモンをドーピングしたものや、TPDの構造をその部分構造に有する高分子化合物などを用いることができる。

10

【0181】

本発明の有機EL素子の電子阻止層として、4,4',4''-トリ(N-カルバゾール)トリフェニルアミン(以後、TTAと略称する)、9,9-ビス[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]フルオレン、1,3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼン(以後、mCPと略称する)、2,2-ビス(4-カルバゾール-9-イルフェニル)アダマンタン(以後、Ad-Czと略称する)などのカルバゾール誘導体、9-[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]-9-[4-(トリフェニルシリル)フェニル]-9H-フルオレンに代表されるトリフェニルシリル基とトリアリールアミン構造を有する化合物などの電子阻止作用を有する化合物を用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は蒸着法その他、スピコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

20

【0182】

本発明の有機EL素子の発光層として、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(以後、Alq₃と略称する)をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体などの各種金属錯体、アントラセン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体などを用いることができる。また、発光層をホスト材料とドーパント材料とで構成してもよく、この場合、ホスト材料として本発明の一般式(1)で表されるトリフェニルシリルピリジル基とカルバゾール環構造を有する化合物、mCP、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ポリジアルキルフルオレン誘導体などを用いることができる。またドーパント材料としては、キナクリドン、クマリン、ルブレン、アントラセン、ペリレンおよびそれらの誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、アミノスチリル誘導体などを用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。

30

【0183】

また、発光材料として燐光性の発光材料を使用することも可能である。燐光性の発光体としては、イリジウムや白金などの金属錯体の燐光発光体を使用することができる。Ir(ppy)₃などの緑色の燐光発光体、F Irpic、F Ir6などの青色の燐光発光体、Btp₂Ir(acac)、Ir(piq)₃などの赤色の燐光発光体などが用いられ、このときのホスト材料としては本発明の一般式(1)で表されるトリフェニルシリルピリジル基とカルバゾール環構造を有する化合物の他、正孔注入・輸送性のホスト材料として、CBPやTTA、mCPなどのカルバゾール誘導体などを用いることができる。電子輸送性のホスト材料として、p-ビス(トリフェニルシリル)ベンゼン(以後、UGH2と略称する)や2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)-トリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール)(以後、TPBIと略称する)などを用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層

40

50

と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。

【0184】

燐光性の発光材料のホスト材料へのドーブは濃度消光を避けるため、発光層全体に対して1~30重量パーセントの範囲で、共蒸着によってドーブすることが好ましい。

【0185】

これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

【0186】

また、本発明の化合物を用いて作製した発光層に、仕事関数の異なる化合物をホスト材料として用いて作製した発光層を隣接させて積層した構造の素子を作製することができる (例えば、非特許文献5参照)。

10

【0187】

本発明の有機EL素子の正孔阻止層として、バソクプロイン(以後、BCPと略称する)などのフェナントロリン誘導体や、アルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-キノリナート)-4-フェニルフェノレート(以後、BA1qと略称する)などのキノリノール誘導体の金属錯体その他、各種の希土類錯体、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体など、正孔阻止作用を有する化合物を用いることができる。これらの材料は電子輸送層の材料を兼ねてもよい。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。

20

【0188】

本発明の有機EL素子の電子輸送層として、Alq₃、BA1qをはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体その他、各種金属錯体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、カルボジイミド誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体、TPBIなどのベンズイミダゾール誘導体などを用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。

30

【0189】

本発明の有機EL素子の電子注入層として、フッ化リチウム、フッ化セシウムなどのアルカリ金属塩、フッ化マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、酸化アルミニウムなどの金属酸化物などを用いることができるが、電子輸送層と陰極の好ましい選択においては、これを省略することができる。

【0190】

さらに、電子注入層あるいは電子輸送層において、該層に通常使用される材料に対し、さらにセシウムなどの金属をNドーピングしたものをを用いることができる。

40

【0191】

本発明の有機EL素子の陰極として、アルミニウムのような仕事関数の低い電極材料や、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金、アルミニウムマグネシウム合金のような、より仕事関数の低い合金が電極材料として用いられる。

【0192】

以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0193】

<9,9-ジフェニル-10-(5-フェニル-5H-ピリド[4,3-b]インドー

50

ル - 8 - イル) - 9 , 10 - ジヒドロアクリジン (化合物 1) の合成 >

窒素置換した反応容器中、5H - ピリド [4 , 3 - b] インドール (100 g)、ヨロドベンゼン (79 . 5 ml)、銅粉 (18 . 9 g)、炭酸カリウム (164 g)、ジメチルスルホキシド (4 . 2 ml) をトルエン (200 ml) に懸濁させた。トルエンを除去しながら 170 まで加熱し、そのまま 3 時間攪拌した。120 まで放冷後、トルエン (1 L) を注加し、90 で 30 分攪拌した。80 まで放冷後、濾過した。濾液に NH シリカゲルを加えて 30 分攪拌してから濾過した。溶媒を留去し、5 - フェニル - 5 H - ピリド [4 , 3 - b] インドール (収率 77 %) の薄褐色油を得た。

窒素置換した反応容器中、5 - フェニル - 5 H - ピリド [4 , 3 - b] インドール (111 g) をクロロホルム (770 ml) に溶解させた。反応液に臭素 (218 g) を滴下し、60 で 1 時間攪拌した。反応容器を水浴させながら、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液 (600 ml) を注加した。その後、炭酸カリウム水溶液で中和してからクロロホルムで抽出した。有機層に NH シリカゲルを加えて 30 分攪拌してから濾過し、濾液の溶媒を留去した。得られた濃縮物にトルエン (1 L) を加えて溶解後、シリカゲルを加え目的物を吸着させた。濾過後、シリカゲルに溶離液 (1 L、クロロホルム / メタノール = 9 / 1) を加えて攪拌し、濾過した。溶媒を留去し、8 - プロモ - 5 - フェニル - 5 H - ピリド [4 , 3 - b] インドール (収率 81 %) の白色固体を得た。

窒素置換した反応容器中、9 , 9 - ジフェニル - 9 , 10 - ジヒドロアクリジン (1 . 24 g)、8 - プロモ - 5 - フェニル - 5 H - ピリド [4 , 3 - b] インドール (1 . 00 g)、トリ - t - ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート (0 . 13 g)、ナトリウム t - ブトキシド (0 . 34 g) をトルエン (100 ml) に懸濁させた。反応系中を 3 回アルゴン置換した後、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) クロロホルム付加体 (0 . 10 g) を加え、22 時間加熱還流した。室温まで放冷後、飽和食塩水を加え反応を停止させた。セライト濾過を行った後、酢酸エチルで抽出し、溶媒を留去した。得られた濃縮物をカラムクロマトグラフィーで精製し、9 , 9 - ジフェニル - 10 - (5 - フェニル - 5 H - ピリド [4 , 3 - b] インドール - 8 - イル) - 9 , 10 - ジヒドロアクリジン (収率 37 %) の白色粉末を得た。

【 0194 】

得られた白色固体について NMR を使用して構造を同定した。1H - NMR 測定結果を図 1 に示した。

1H - NMR (CDCl₃) で以下の 29 水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 6 . 48 (2 H)、6 . 87 - 6 . 90 (2 H)、6 . 93 (2 H)、7 . 01 - 7 . 06 (6 H)、7 . 17 (1 H)、7 . 25 - 7 . 32 (7 H)、7 . 54 - 7 . 57 (2 H)、7 . 60 (2 H)、7 . 65 - 7 . 7 . 68 (2 H)、7 . 87 (1 H)、8 . 55 (1 H)、9 . 26 (1 H)

【 実施例 2 】

【 0195 】

< 10 - (4 - (5 H - ピリド [4 , 3 - b] インドール - 5 - イル) フェニル - 9 , 9 - ジフェニル - 9 , 10 - ジヒドロアクリジン (化合物 2) の合成 >

窒素置換した反応容器中、1 , 4 - ジプロモベンゼン (28 . 07 g)、銅粉、(0 . 96 g)、炭酸カリウム (8 . 24 g)、ジメチルスルホキシド (0 . 7 ml) を ODB (40 ml) に懸濁させた。170 で 1 時間攪拌した後、5 H - ピリド [4 , 3 - b] インドール (5 . 00 g) を加え、そのままの温度で 8 時間攪拌した。50 まで放冷後、クロロホルム (100 ml) を加えて 30 分攪拌した。セライト濾過を行った後、溶媒を留去した。得られた濃縮物をカラムクロマトグラフィーで精製し、5 - (4 - プロモフェニル) - 5 H - ピリド [4 , 3 - b] インドール (収率 67 %) の淡黄色粉末を得た。

窒素置換した反応容器中、9 , 9 - ジフェニル - 9 , 10 - ジヒドロアクリジン (3 . 00 g)、5 - (4 - プロモフェニル) - 5 H - ピリド [4 , 3 - b] インドール (3 . 50 g)、N - フェニル - 2 - (ジ - t - ブチルホスフィノ) インドール (0 . 36 g)、ナトリウム t - ブトキシド (0 . 91 g) をトルエン (100 ml) に懸濁させた。反

応系中を3回アルゴン置換した後、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)クロロホルム付加体(0.28g)を加え、9時間加熱還流した。室温まで放冷後、飽和食塩水を加え反応を停止させた。セライト濾過を行った後、酢酸エチルで抽出し、溶媒を留去した。得られた濃縮物をカラムクロマトグラフィーで精製し、10-(4-(5H-ピリド[4,3-b]インドール-5-イル)フェニル)-9,9-ジフェニル-9,10-ジヒドロアクリジン(収率36%)の淡黄色粉末を得た。

【0196】

得られた淡黄色固体についてNMRを使用して構造を同定した。1H-NMR測定結果を図2に示した。

1H-NMR(CDC1₃)で以下の29水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 6.58(2H)、6.95(4H)、7.02(4H)、7.13-7.17(2H)、7.27-7.30(6H)、7.33(2H)、7.40-7.43(2H)、7.51-7.54(2H)、7.72(2H)、8.24(1H)、8.57(1H)、9.41(1H)

【実施例3】**【0197】**

<9-(5-フェニル-5H-ピリド[4,3-b]インドール-8-イル)-9H-3,9'-ピカルバゾール(化合物4)の合成>

窒素置換した反応容器中、9H-3,9'-ピカルバゾール(1.14g)、8-プロモ-5-フェニル-5H-ピリド[4,3-b]インドール(1.00g)、リン酸カリウム(1.33g)を1,4-ジオキサン(30ml)に懸濁させ、trance-1,2-ジアミノシクロヘキサン(0.11g)、次いでヨウ化銅(0.18g)を加え、21時間加熱還流した。室温まで放冷後、飽和食塩水を加え反応を停止させた。セライト濾過を行った後、トルエンで抽出し、溶媒を留去した。得られた濃縮物をカラムクロマトグラフィーで精製し、9-(5-フェニル-5H-ピリド[4,3-b]インドール-8-イル)-9H-3,9'-ピカルバゾール(収率63%)の白色粉末を得た。

【0198】

得られた白色粉末についてNMRを使用して構造を同定した。1H-NMR測定結果を図3に示した。

1H-NMR(DMSO-d₆)で以下の26水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 7.29-7.36(3H)、7.38(2H)、7.44-7.48(4H)、7.52(1H)、7.61-7.67(3H)、7.73-7.83(5H)、7.85(1H)、8.29(2H)、8.39(1H)、8.56(1H)、8.58(1H)、8.83(1H)、9.61(1H)

【実施例4】**【0199】**

<9-(4-(5H-ピリド[4,3-b]インドール-5-イル)フェニル)-9H-3,9'-ピカルバゾール(化合物5)の合成>

窒素置換した反応容器中、9H-3,9'-ピカルバゾール(1.00g)、5-(4-プロモフェニル)-5H-ピリド[4,3-b]インドール(1.13g)、リン酸カリウム(1.34g)を1,4-ジオキサン(30ml)に懸濁させ、trance-1,2-ジアミノシクロヘキサン(0.11g)、次いでヨウ化銅(0.20g)を加え、32時間加熱還流した。室温まで放冷後、飽和食塩水を加え反応を停止させた。セライト濾過を行った後、トルエンで抽出し、溶媒を留去した。得られた濃縮物をカラムクロマトグラフィーで精製し、9-(4-(5H-ピリド[4,3-b]インドール-5-イル)フェニル)-9H-3,9'-ピカルバゾール(収率79%)の白色粉末を得た。

【0200】

得られた白色粉末についてNMRを使用して構造を同定した。1H-NMR測定結果を図4に示した。

1H-NMR(DMSO-d₆)で以下の26水素のシグナルを検出した。

10
20
30
40
50

(ppm) = 7.31 (2H)、7.36 - 7.41 (3H)、7.44 - 7.47 (3H)、7.69 (3H)、7.67 - 7.70 (3H)、7.86 (1H)、8.02 (2H)、8.07 (2H)、8.30 (2H)、8.40 (1H)、8.43 (1H)、8.57 (1H)、8.60 (1H)、9.54 (1H)

【実施例 5】

【0201】

本発明の化合物について、高感度示差走査熱量計（セイコー・インスツルメント製、DSC200）によってガラス転移点を求めた。

ガラス転移点

本発明実施例 1 の化合物	N / A
本発明実施例 2 の化合物	141
本発明実施例 3 の化合物	152
本発明実施例 4 の化合物	150

10

【実施例 6】

【0202】

本発明の化合物を用いて、ITO 基板の上に膜厚 100 nm の蒸着膜を作製し、大気中光電子分光装置（理研計器製、AC-3 型）で仕事関数を測定した。

仕事関数

本発明実施例 1 の化合物	5.92 eV
本発明実施例 2 の化合物	5.85 eV
本発明実施例 3 の化合物	5.80 eV
本発明実施例 4 の化合物	5.98 eV
mCBP	6.20 eV

20

【0203】

このように本発明の化合物は、発光ホストとして一般的に用いられる mCBP と同程度の、発光層の材料として好適なエネルギー準位を有している。

【実施例 7】

【0204】

本発明実施例 1 の化合物（化合物 1）について、 10^{-5} mol/L のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液について、窒素を通気しながら 300 K で紫外光を照射したところ、ピーク波長が 392 nm の蛍光を観測した。

30

【実施例 8】

【0205】

実施例 7 において、本発明実施例 1 の化合物（化合物 1）に代えて本発明実施例 2 の化合物（化合物 2）の 10^{-5} mol/L のトルエン溶液を調製し、同様の操作で特性評価を行った。その結果、ピーク波長が 373 nm の蛍光を観測した。

【実施例 9】

【0206】

実施例 7 において、本発明実施例 1 の化合物（化合物 1）に代えて本発明実施例 3 の化合物（化合物 4）の 10^{-5} mol/L のトルエン溶液を調製し、同様の操作で特性評価を行った。その結果、ピーク波長が 371 nm の蛍光を観測した。

40

【実施例 10】

【0207】

実施例 7 において、本発明実施例 1 の化合物（化合物 1）に代えて本発明実施例 4 の化合物（化合物 5）の 10^{-5} mol/L のトルエン溶液を調製し、同様の操作で特性評価を行った。その結果、ピーク波長が 369 nm の蛍光を観測した。

【実施例 11】

【0208】

有機 EL 素子は、図 5 に示すように、ガラス基板 1 上に透明陽極 2 として ITO 電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層 3、正孔輸送層 4、正孔輸送層 5、発光層 6

50

、正孔阻止層 7、電子輸送層 8、電子注入層 9、陰極（アルミニウム電極）10の順に蒸着して作製した。

具体的には、膜厚 100 nm の ITO を成膜したガラス基板 1 を有機溶媒で洗浄した後に、UV オゾン処理にて表面を洗浄した。その後、この ITO 電極付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け 0.001 Pa 以下まで減圧した。

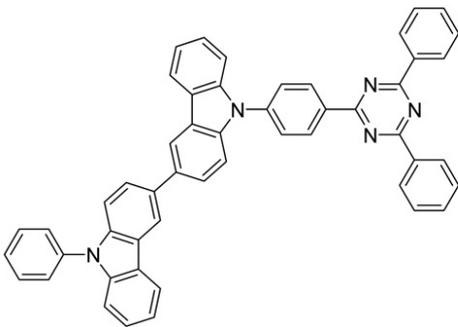
続いて、透明陽極 2 を覆うように正孔注入層 3 として、NPD を蒸着速度 2.0 / sec で膜厚 30 nm となるように形成した。この正孔注入層 3 の上に、正孔輸送層 4 として、TCTA を蒸着速度 2.0 / sec で膜厚 20 nm となるように形成した。この正孔輸送層 4 の上に、正孔輸送層 5 として、本発明実施例 2 の化合物（化合物 2）を蒸着速度 2.0 / sec で膜厚 15 nm となるように形成した。この正孔輸送層 5 の上に、発光層 6 として、本発明実施例 2 の化合物（化合物 2）と下記に示す発光材料 2 - [4 - [3 - (N - フェニル - 9H - カルバゾール - 3 - イル) - 9H - カルバゾール - 9 - イル]フェニル] - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン（化合物 112）を、蒸着速度比が本発明実施例 2 の化合物（化合物 2）：発光材料（化合物 112）= 85 : 15 となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚 20 nm となるように形成した。この発光層 6 の上に、正孔阻止層 7 として DPEPO と TPBi を、DPEPO : TPBi = 1 : 1 となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚 10 nm となるように形成した。この正孔阻止層 7 の上に、電子輸送層 8 として、TPBi を蒸着速度 2.0 / sec で膜厚 30 nm となるように形成した。この電子輸送層 8 の上に、電子注入層 9 としてフッ化リチウムを蒸着速度 0.1 / sec で膜厚 0.7 nm となるように形成した。最後に、アルミニウムを膜厚 100 nm となるように蒸着して陰極 10 を形成した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行った。

10

20

【0209】

【化122】



30

（化合物 112）

【実施例 12】

【0210】

有機 EL 素子は、図 5 に示すように、ガラス基板 1 上に透明陽極 2 として ITO 電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層 3、正孔輸送層 4、正孔輸送層 5、発光層 6、正孔阻止層 7、電子輸送層 8、電子注入層 9、陰極（アルミニウム電極）10 の順に蒸着して作製した。

40

具体的には、膜厚 100 nm の ITO を成膜したガラス基板 1 を有機溶媒で洗浄した後に、UV オゾン処理にて表面を洗浄した。その後、この ITO 電極付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け 0.001 Pa 以下まで減圧した。

続いて、透明陽極 2 を覆うように正孔注入層 3 として、NPD を蒸着速度 2.0 / sec で膜厚 30 nm となるように形成した。この正孔注入層 3 の上に、正孔輸送層 4 として、TCTA を蒸着速度 2.0 / sec で膜厚 20 nm となるように形成した。この正孔輸送層 4 の上に、正孔輸送層 5 として、本発明実施例 3 の化合物（化合物 4）を蒸着速度 2.0 / sec で膜厚 15 nm となるように形成した。この正孔輸送層 5 の上に、発光層 6 として、本発明実施例 3 の化合物（化合物 4）と発光材料（化合物 112）を、蒸着速度比が本発明実施例 3 の化合物（化合物 4）：発光材料（化合物 112）= 85 : 1

50

5となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚20nmとなるように形成した。この発光層6の上に、正孔阻止層7としてDPEPOとTPBiを、DPEPO:TPBi=1:1となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚10nmとなるように形成した。この正孔阻止層7の上に、電子輸送層8として、TPBiを蒸着速度2.0 / secで膜厚30nmとなるように形成した。この電子輸送層8の上に、電子注入層9としてフッ化リチウムを蒸着速度0.1 / secで膜厚0.7nmとなるように形成した。最後に、アルミニウムを膜厚100nmとなるように蒸着して陰極10を形成した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。

【実施例13】

【0211】

有機EL素子は、図5に示すように、ガラス基板1上に透明陽極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層3、正孔輸送層4、正孔輸送層5、発光層6、正孔阻止層7、電子輸送層8、電子注入層9、陰極(アルミニウム電極)10の順に蒸着して作製した。

具体的には、膜厚100nmのITOを成膜したガラス基板1を有機溶媒で洗浄した後に、UVオゾン処理にて表面を洗浄した。その後、このITO電極付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け0.001Pa以下まで減圧した。

続いて、透明陽極2を覆うように正孔注入層3として、NPDを蒸着速度2.0 / secで膜厚30nmとなるように形成した。この正孔注入層3の上に、正孔輸送層4として、TCCTAを蒸着速度2.0 / secで膜厚20nmとなるように形成した。この正孔輸送層4の上に、正孔輸送層5として、本発明実施例4の化合物(化合物5)を蒸着速度2.0 / secで膜厚15nmとなるように形成した。この正孔輸送層5の上に、発光層6として、本発明実施例4の化合物(化合物5)と発光材料(化合物112)を、蒸着速度比が本発明実施例4の化合物(化合物5):発光材料(化合物112)=85:15となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚20nmとなるように形成した。この発光層6の上に、正孔阻止層7としてDPEPOとTPBiを、DPEPO:TPBi=1:1となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚10nmとなるように形成した。この正孔阻止層7の上に、電子輸送層8として、TPBiを蒸着速度2.0 / secで膜厚30nmとなるように形成した。この電子輸送層8の上に、電子注入層9としてフッ化リチウムを蒸着速度0.1 / secで膜厚0.7nmとなるように形成した。最後に、アルミニウムを膜厚100nmとなるように蒸着して陰極10を形成した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。

【0212】

本発明の実施例2の化合物(化合物2)、実施例3の化合物(化合物4)、実施例4の化合物(化合物5)を使用して作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

【0213】

[比較例1]

比較のために、実施例11~13における正孔輸送層5、及び発光層6の材料を、実施例3の化合物(化合物4)からmCBPに代え、実施例11~13と同様の条件で有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

【0214】

10

20

30

40

【表 1】

	化合物	電圧[V] (@10mA/cm ²)	輝度[cd/m ²] (@10mA/cm ²)	発光効率[cd/A] (@10mA/cm ²)	電力効率[lm/W] (@10mA/cm ²)
実施例11	化合物2	7.8	1107	11.8	4.64
実施例12	化合物4	6.8	1550	14.7	6.79
実施例13	化合物5	7.0	1237	13.6	6.12
比較例1	mCBP	7.8	1116	11.3	4.56

10

【0215】

表 1 に示すように、電流密度 10 mA/cm^2 の電流を流したときの電圧は、mCBP を用いた比較例 1 の 7.8 V に対して、実施例 11 では 7.8 V 、実施例 12 では 6.8 V 、実施例 13 では 7.0 V とほぼ同等、もしくは低下した値を示した。輝度についても、mCBP を用いた比較例 1 の 1116 cd/m^2 に対して、実施例 11 では 1107 cd/m^2 、実施例 12 では 1550 cd/m^2 、実施例 13 では 1237 cd/m^2 とほぼ同等、もしくは大きく向上した値を示した。また、発光効率についても mCBP を用いた比較例 1 の 11.3 cd/A に対して、実施例 11 では 11.8 cd/m^2 、実施例 12 では 14.7 cd/m^2 、実施例 13 では 13.6 cd/m^2 とほぼ同等、もしくは大きく向上した値を示した。さらに電力効率についても mCBP を用いた比較例 1 の 4.56 lm/W に対して、実施例 11 では 4.64 lm/W 、実施例 12 では 6.79 lm/W 、実施例 13 では 6.12 lm/W とほぼ同等、もしくは大きく向上した値を示した。

20

【0216】

以上のように、本発明の化合物を用いた有機 EL 素子は、mCBP を用いた素子と比較して、駆動電圧の大幅な低下や発光効率の大幅な向上を達成できることが分かった。

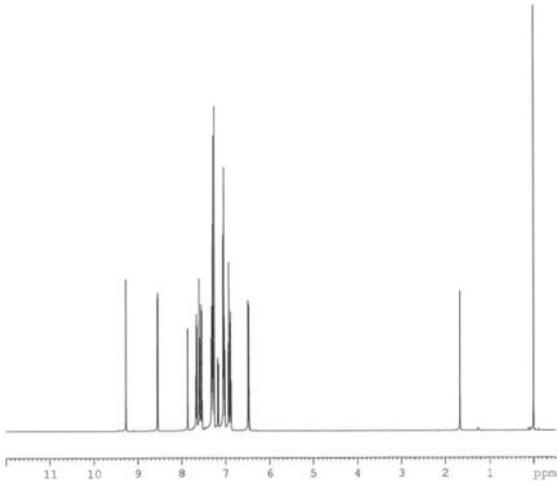
【産業上の利用可能性】

【0217】

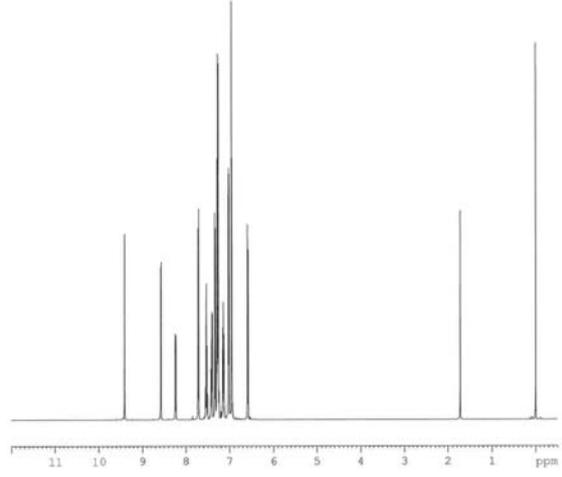
本発明のアザカルバゾールを有する化合物は、薄膜安定性が良好で、発光層の材料、特に発光層のホスト材料として優れている。また、該化合物を用いて有機 EL 素子を作製することにより、従来の有機 EL 素子の輝度と発光効率を格段に改良することができる。

30

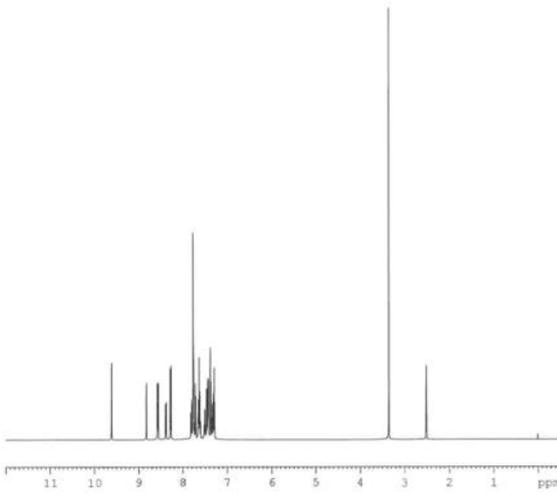
【 図 1 】



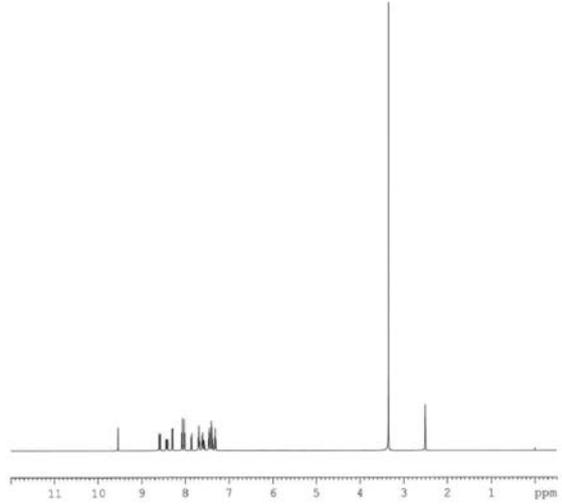
【 図 2 】



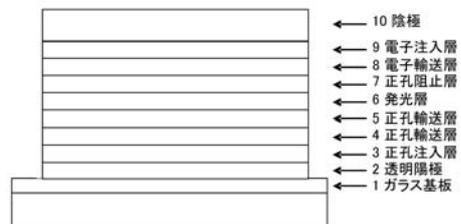
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 安達 千波矢

福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 上原 卓也

東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC02 CC04 CC12 CC14 CC24 DD59 DD68

4C065 AA05 AA18 BB04 CC09 DD02 EE02 HH01 JJ01 KK09 LL01

LL08 PP09 PP12

【要約の続き】

【選択図】なし