

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5082356号
(P5082356)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日(2012.9.14)

(51) Int. Cl.	F I		
C O 7 D 209/88	(2006.01)	C O 7 D 209/88	C S P
H O 1 L 51/50	(2006.01)	H O 5 B 33/14	A
C O 9 K 11/06	(2006.01)	H O 5 B 33/22	D
C O 7 D 401/14	(2006.01)	C O 9 K 11/06	6 9 0
C O 7 D 409/14	(2006.01)	C O 9 K 11/06	6 4 5
請求項の数 5 (全 132 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2006-250332 (P2006-250332)	(73) 特許権者	000222118 東洋インキS Cホールディングス株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成18年9月15日(2006.9.15)	(72) 発明者	八木 弾生 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
(65) 公開番号	特開2008-44923 (P2008-44923A)	(72) 発明者	田中 洋明 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
(43) 公開日	平成20年2月28日(2008.2.28)	(72) 発明者	尾立 嘉岳 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
審査請求日	平成21年6月30日(2009.6.30)	(72) 発明者	鳥羽 泰正 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2005-294504 (P2005-294504)		
(32) 優先日	平成17年10月7日(2005.10.7)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-199927 (P2006-199927)		
(32) 優先日	平成18年7月21日(2006.7.21)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 カルバゾール含有アミン化合物およびその用途

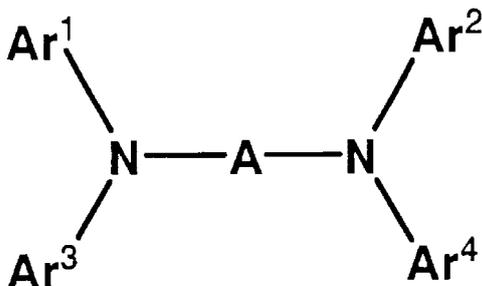
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式[1]で表されるカルバゾール含有アミン化合物。

一般式[1]

【化1】

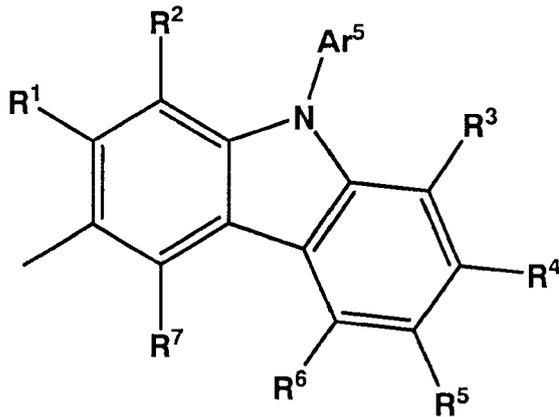


(式中、Ar¹は、下記一般式[2]で表されるカルバゾリル基を表し、Ar²~Ar⁴は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数6~18の一価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数2~18の一価の複素環基(但し、下記一般式[2]の場合を除く。)を表し、

A は、下記一般式 [3] で表されるビフェニレン基を表す。)

一般式 [2]

【化 2】



10

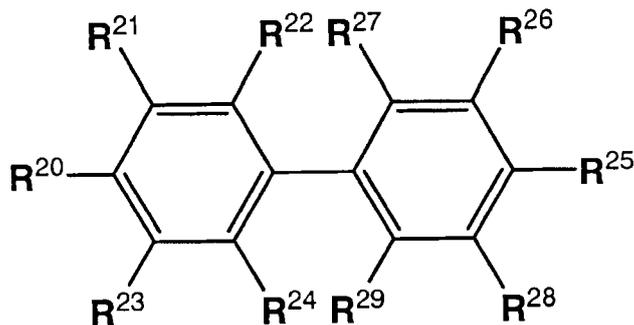
(式中、 Ar^5 は 下記一般式 [5] で表される基を表し、

$R^1 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい 1 価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい 1 価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい 1 価の脂肪族複素環基、置換基を有してもよい 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリ - ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ - ルチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ - ルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリ - ルスルホニル基を表す。)

20

一般式 [3]

【化 3】



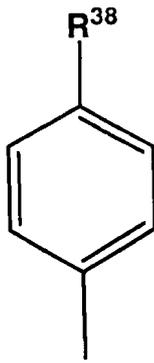
30

(式中、 $R^{20} \sim R^{24}$ のうちのひとつと、 $R^{25} \sim R^{29}$ のうちのひとつは、結合手を表し、残りは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい 1 価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい 1 価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい 1 価の脂肪族複素環基、置換基を有してもよい 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリ - ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ - ルチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ - ルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリ - ルスルホニル基を表し、隣接した基が互いに環を形成しても良い。)

40

一般式 [5]

【化5】



10

(式中、 R^{38} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数6～12の一価の芳香族炭化水素基、あるいは、炭素数2～5の一価の複素環基を表す。ここで、炭素数6～12の一価の芳香族炭化水素基、および、炭素数2～5の一価の複素環基は、ハロゲン原子、1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリールスルホニル基で置換されてもよい。)

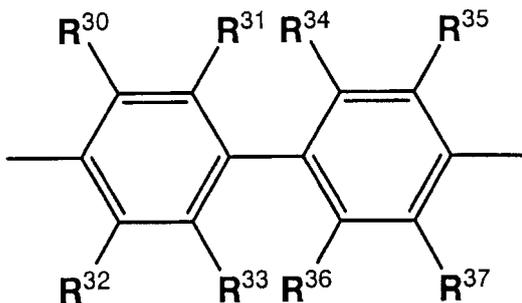
20

【請求項2】

Aが、下記一般式[4]で表されることを特徴とする請求項1記載のカルbazol含有アミン化合物。

一般式[4]

【化4】



30

(式中、 $R^{30} \sim R^{37}$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい1価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の脂肪族複素環基、置換基を有してもよい1価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリールスルホニル基を表し、

40

R^{30} と R^{31} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{34} と R^{35} 、または、 R^{36} と R^{37} が、置換基同士で結合して環を形成しても良い。)

【請求項3】

請求項1または2記載のカルbazol含有アミン化合物を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項4】

一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機層を形成してなる有機エレクトロ

50

ルミネッセンス素子において、前記有機層の少なくとも一層が、請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】

正孔注入層および/または正孔輸送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、前記正孔注入層および/または正孔輸送層が、請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規なカルバゾ-ル含有アミン化合物に関し、さらに詳しくは、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下有機EL素子と略記）に用いた場合、分子の結晶性が低く、かつ、ガラス転移温度（Tg）が高いため、優れた性能（低電圧駆動、長寿命、高安定性）を有するカルバゾ-ル含有アミン化合物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、カルバゾ-ル誘導体は各種機能材料、電子材料への応用が検討されてきた。カルバゾ-ル骨格が、正孔輸送性の性質を有すること、耐熱性の高い構造であることを利用して、例えば、電子写真感光体の電荷輸送材料や有機EL素子用材料等への応用が検討されている。代表的なものとしては、ポリビニルカルバゾ-ル（PVK）や、N,N'-ジカルバゾイル-4,4'-ピフェニル（CBP）は有機EL素子用材料として広く検討されている（非特許文献1,2参照）。通常高温環境下で有機EL素子を駆動させたり、保管したりすると、発光色の変化、発光効率の低下、駆動電圧の上昇、発光寿命の短時間化等の悪影響が生じる。これを防ぐためには材料のガラス転移温度（Tg）を高くする必要がある。PVKやCBPのようなカルバゾ-ル類はTgが比較的高く、耐熱性を有しているものの、対称性の高い構造故、真空蒸着や、スピニングなどで薄膜を形成した際に、膜の安定性が低く、容易に結晶化してしまい、素子の寿命が極端に短いという問題点を有していた。

20

【0003】

このような状況の中、N-エチルカルバゾ-ルの3位をアミノ基で置換したジアミン化合物が開示されている（非特許文献3,4,特許文献1参照）。これらのジアミン化合物は、正孔注入材料、正孔輸送材料として適正なIpを有していることと、カルバゾ-ル環の非対称性によって非結晶性となっているため、高い膜安定性を有しているが、一方でTgがそれほど高くなく、耐熱性に劣りEL素子として十分な寿命特性が得られなかった。

30

【0004】

【非特許文献1】Applied Physics Letters, 2001年発行, 78巻, 278頁

【非特許文献2】Journal of the American Chemical Society 2001年発行, 123巻, 4304頁

【非特許文献3】European Polymer Journal 2005年発行, 41巻, 1821頁

40

【非特許文献4】Environmental and Chemical Physics 2002年発行, 24巻, 30頁

【特許文献1】特表2004-536134号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、高いTgを有しながらも、分子が結晶化しにくく、有機EL素子用材料として用いた場合に、低電圧駆動、長寿命である。また昇華法等による精製の際、有機材料に対するダメ-ジが少なく、精製も容易である。また、蒸着法により、有機エレクトロルミネッセンス素子を作成する際も、有機化合物に対するダメ-ジも少なく、容

50

易に素子作成が可能である。などの優れた特性を有するカルバゾ - ル含有アミン化合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

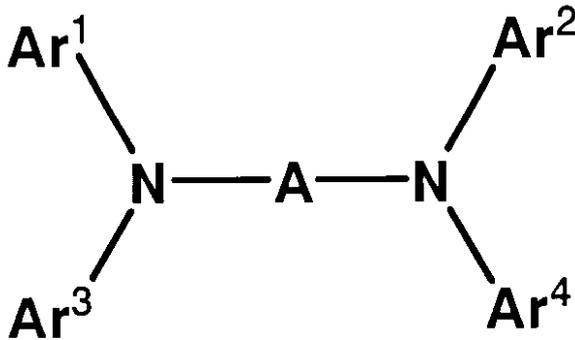
本発明者らは、前記諸問題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

すなわち本発明は、下記一般式 [1] で表されるカルバゾ - ル含有アミン化合物に関する。

【 0 0 0 7 】

一般式 [1]

【化 1】



【 0 0 0 8 】

(式中、A r ¹ は、下記一般式 [2] で表されるカルバゾリル基を表し、A r ² ~ A r ⁴ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 1 8 の一価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 1 8 の一価の複素環基 (但し、下記一般式 [2] の場合を除く。) を表し、

A は、下記一般式 [3] で表されるピフェニレン基を表す。)

【 0 0 0 9 】

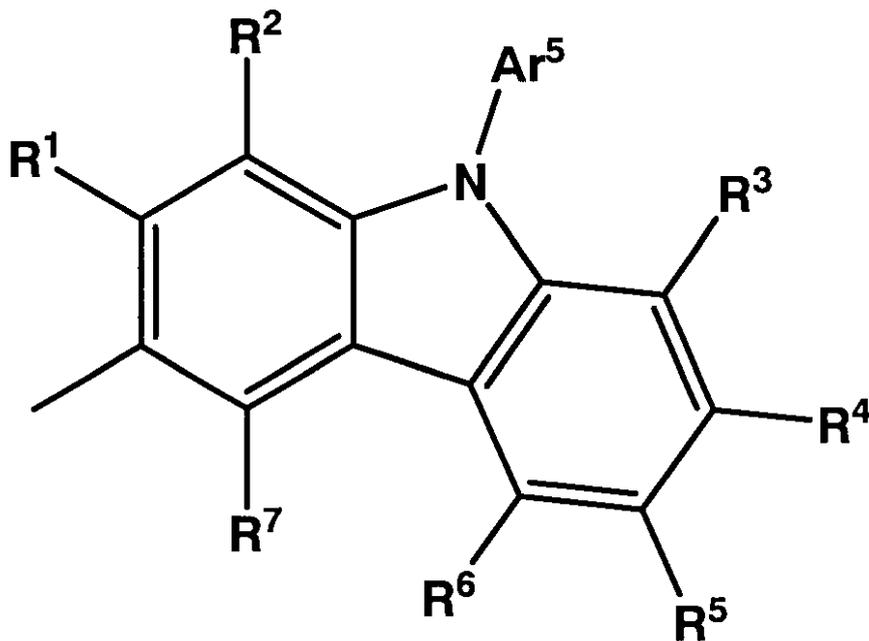
一般式 [2]

10

20

30

【化2】



10

20

【0010】

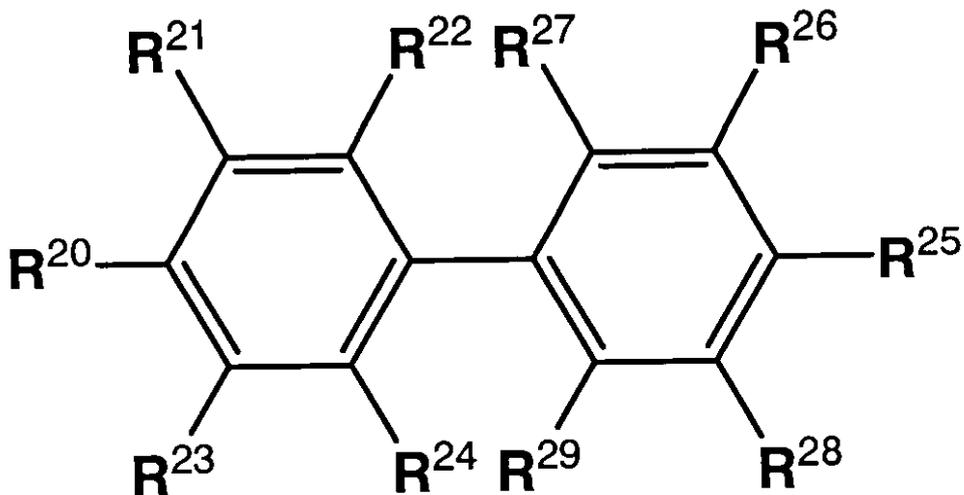
(式中、Ar⁵は下記一般式[5]で表される基を表し、

R¹~R⁷は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい1価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の脂肪族複素環基、置換基を有してもよい1価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリールスルホニル基を表す。)

【0012】

一般式[3]

【化3】



40

【0013】

(式中、R²⁰~R²⁴のうちの一つと、R²⁵~R²⁹のうちの一つは、結合手を表し、残りは

50

、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい1価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の脂肪族複素環基、置換基を有してもよい1価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリールスルホニル基を表し、隣接した基が互いに環を形成しても良い。))

一般式 [5]

【化 5】



10

20

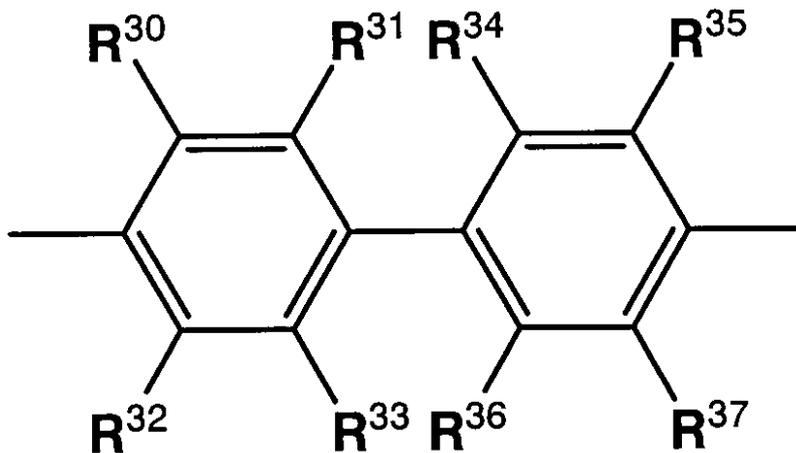
(式中、 R^{38} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~3のアルキル基、炭素数6~12の一価の芳香族炭化水素基、あるいは、炭素数2~5の一価の複素環基を表す。ここで、炭素数6~12の一価の芳香族炭化水素基、および、炭素数2~5の一価の複素環基は、ハロゲン原子、1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリールスルホニル基で置換されてもよい。)

また、本発明は、Aが、下記一般式 [4] で表されることを特徴とする上記カルバゾール含有アミン化合物に関する。

【0014】

一般式 [4]

【化 4】



40

50

【 0 0 1 5 】

(式中、 $R^{30} \sim R^{37}$ は、水素原子、ハロゲン原子、または一価の有機残基を表し、 R^{30} と R^{31} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{34} と R^{35} 、または、 R^{36} と R^{37} が、置換基同士で結合して環を形成しても良い。)

【 0 0 1 9 】

また、本発明は、上記カルバゾ - ル含有アミン化合物を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【 0 0 2 0 】

また、本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機層の少なくとも一層が、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

10

【 0 0 2 1 】

また、本発明は、正孔注入層および/または正孔輸送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、前記正孔注入層および/または正孔輸送層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 2 】

本発明のカルバゾ - ル含有アミン化合物を有機 E L 素子用材料として用いた有機 E L 素子は、薄膜の安定性が非常に高く、低い駆動電圧で発光し、かつ、長寿命であるため、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として好適に使用することができ、複写機やプリンタ - 等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が可能である。

20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 3 】

以下、詳細にわたって本発明を説明する。まず、一般式 [1] で表されるカルバゾ - ル含有アミン化合物について説明する。

【 0 0 2 4 】

一般式 [1] で表されるカルバゾ - ル含有アミン化合物において、Aは、

【 0 0 3 1 】

一般式 [3] で表されるピフェニレン基であり、特に好ましくは一般式 [4] で表されるピフェニレン基である。

30

【 0 0 3 2 】

一般式 [1] においては、 $Ar^2 \sim Ar^4$ は、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 18 の一価の複素環基 (但し、一般式 [2] の場合を除く。) を表す。

【 0 0 3 3 】

ここで、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基、3 - メチルフェニル基、3 - メトキシフェニル基、3 - フルオロフェニル基、3 - トリクロロメチルフェニル基、3 - トリフルオロメチルフェニル基、3 - ニトロフェニル基などが挙げられる。これらの中でフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基が好ましい。

40

【 0 0 3 4 】

また、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 18 の一価の複素環基としては、例えば、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルホリニル基、ピペラジニル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基

50

などが挙げられる。これらの中で、ピリジニル基、キノリニル基、カルバゾリル基、フランニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基が好ましい。ただし、一般式 [2] で示されるカルバゾリル基は除かれる。

【 0 0 3 5 】

一般式 [2] において、 $A r^5$ は、一般式 [5] で表される基を、 $R^1 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい1価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の脂肪族複素環基、置換基を有してもよい1価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリ - ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ - ルチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ - ルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリ - ルスルホニル基を表す。

10

【 0 0 3 7 】

$R^1 \sim R^7$ におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

ここで、1価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 18 の1価の脂肪族炭化水素基を指し、そのようなものとしては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基があげられる。

【 0 0 4 0 】

したがって、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、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基といった炭素数 1 ~ 18 のアルキル基があげられる。

20

【 0 0 4 1 】

また、アルケニル基としては、ビニル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基、イソプロペニル基、1 - ブテニル基、2 - ブテニル基、3 - ブテニル基、1 - オクテニル基、1 - デセニル基、1 - オクタデセニル基といった炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基があげられる。

【 0 0 4 2 】

また、アルキニル基としては、エチニル基、1 - プロピニル基、2 - プロピニル基、1 - ブチニル基、2 - ブチニル基、3 - ブチニル基、1 - オクチニル基、1 - デシニル基、1 - オクタデシニル基といった炭素数 2 ~ 18 のアルキニル基があげられる。

30

【 0 0 4 3 】

また、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基といった炭素数 3 ~ 18 のシクロアルキル基があげられる。

【 0 0 4 4 】

さらに、1価の芳香族炭化水素基としては、炭素数 6 ~ 18 の1価の単環、縮合環、環集合炭化水素基があげられる。ここで、炭素数 6 ~ 18 の1価の単環芳香族炭化水素基としては、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2, 4 - キシリル基、*p*-クメニル基、メシチル基等の炭素数 6 ~ 18 の1価の単環芳香族炭化水素基があげられる。

40

【 0 0 4 5 】

また、1価の縮合環炭化水素基としては、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アンスリル基、2 - アンスリル基、5 - アンスリル基、1 - フェナンスリル基、9 - フェナンスリル基、1 - アセナフチル基、2 - アズレニル基、1 - ピレニル基、2 - トリフェニル基等の炭素数 10 ~ 18 の1価の縮合環炭化水素基があげられる。

【 0 0 4 6 】

また、1価の環集合炭化水素基としては、*o*-ビフェニリル基、*m*-ビフェニリル基、*p*-ビフェニリル基等の炭素数 12 ~ 18 の1価の環集合炭化水素基があげられる。

50

【 0 0 4 7 】

また、1価の脂肪族複素環基としては、2 - ピラゾリノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、2 - モルホリニル基といった炭素数3 ~ 18の1価の脂肪族複素環基があげられる。

【 0 0 4 8 】

また、1価の芳香族複素環基としては、トリアゾリル基、3 - オキサジアゾリル基、2 - フリル基、3 - フリル基、2 - チエニル基、3 - チエニル基、1 - ピロ - リル基、2 - ピロ - リル基、3 - ピロ - リル基、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、4 - ピリジル基、2 - ピラジル基、2 - オキサゾリル基、3 - イソオキサゾリル基、2 - チアゾリル基、3 - イソチアゾリル基、2 - イミダゾリル基、3 - ピラゾリル基、2 - キノリル基、3 - キノリル基、4 - キノリル基、5 - キノリル基、6 - キノリル基、7 - キノリル基、8 - キノリル基、1 - イソキノリル基、2 - キノキサリニル基、2 - ベンゾフリル基、2 - ベンゾチエニル基、N - インドリル基、N - カルバゾリル基、N - アクリジニル基といった炭素数2 ~ 18の1価の芳香族複素環基があげられる。

10

【 0 0 4 9 】

また、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、ブトキシ基、tert - ブトキシ基、オクチルオキシ基、tert - オクチルオキシ基といった炭素数1 ~ 8のアルコキシ基があげられる。

【 0 0 5 0 】

また、アリ - ルオキシ基としては、フェノキシ基、4 - tert - ブチルフェノキシ基、1 - ナフチルオキシ基、2 - ナフチルオキシ基、9 - アンスリルオキシ基といった炭素数6 ~ 14のアリ - ルオキシ基があげられる。

20

【 0 0 5 1 】

また、アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert - ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基といった炭素数1 ~ 8のアルキルチオ基があげられる。

【 0 0 5 2 】

また、アリ - ルチオ基としては、フェニルチオ基、2 - メチルフェニルチオ基、4 - tert - ブチルフェニルチオ基といった炭素数6 ~ 14のアリ - ルチオ基があげられる。

【 0 0 5 3 】

また、置換アミノ基としては、N - メチルアミノ基、N - エチルアミノ基、N, N - ジエチルアミノ基、N, N - ジイソプロピルアミノ基、N, N - ジブチルアミノ基、N - ベンジルアミノ基、N, N - ジベンジルアミノ基、N - フェニルアミノ基、N - フェニル - N - メチルアミノ基、N, N - ジフェニルアミノ基、N, N - ビス(m - トリル)アミノ基、N, N - ビス(p - トリル)アミノ基、N, N - ビス(p - ビフェニル)アミノ基、ビス[4 - (4 - メチル)ピフェニル]アミノ基、N - - ナフチル - N - フェニルアミノ基、N - - ナフチル - N - フェニルアミノ基等の炭素数2 ~ 16の置換アミノ基があげられる。

30

【 0 0 5 4 】

また、アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基、トルオイル基、アニソイル基、シンナモイル基等の炭素数2 ~ 14のアシル基があげられる。

40

【 0 0 5 5 】

また、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基等の炭素数2 ~ 14のアルコキシカルボニル基があげられる。

【 0 0 5 6 】

また、アリ - ルオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等の炭素数2 ~ 14のアリ - ルオキシカルボニル基があげられる。

【 0 0 5 7 】

また、アルキルスルホニル基としては、メシル基、エチルスルホニル基、プロピルスル

50

ホニル基等の炭素数 2 ~ 14 のアルキルスルホニル基があげられる。

【0058】

また、アリ - ルスルホニル基としては、ベンゼンスルホニル基、p - トルエンスルホニル基等の炭素数 2 ~ 14 のアリ - ルスルホニル基があげられる。

【0059】

これら $R^1 \sim R^7$ における、1 価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基は、さらに他の置換基によって置換されていても良い。また、これら置換基同士が結合し、環を形成していても良い。そのような置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アリ - ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ - ルチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ - ルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリ - ルスルホニル基等があげられる。これらの置換基の例としては、前述のものが挙げられる。

【0060】

次に一般式 [3] で表されるピフェニレン基について説明する。 $R^{20} \sim R^{24}$ のうちのひとつと、 $R^{25} \sim R^{29}$ のうちのひとつは、結合手を表し、残りは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい 1 価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい 1 価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい 1 価の脂肪族複素環基、置換基を有してもよい 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリ - ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ - ルチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ - ルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリ - ルスルホニル基を表す。

【0061】

$R^{25} \sim R^{29}$ におけるハロゲン原子、置換基を有してもよい 1 価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい 1 価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい 1 価の脂肪族複素環基、置換基を有してもよい 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリ - ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ - ルチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ - ルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリ - ルスルホニル基は、前述の $R^1 \sim R^7$ におけるハロゲン原子、置換基を有してもよい 1 価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい 1 価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい 1 価の脂肪族複素環基、置換基を有してもよい 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリ - ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ - ルチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ - ルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリ - ルスルホニル基で説明したものと同義である。

【0062】

また、隣接した基が互いに環を形成しても良い。

【0063】

一般式 [3] においては、 $R^{20} \sim R^{24}$ のうちのひとつと、 $R^{25} \sim R^{29}$ のうちのひとつが、結合手であり、ピフェニレン基を形成する。

【0064】

結合手の位置については、特に制限はなく一般式 [3] のピフェニレン結合となる場合には、2, 2' - ピフェニレン、3, 3' - ピフェニレン、4, 4' - ピフェニレン、2, 3' - ピフェニレン、2, 4' - ピフェニレン、3, 4' - ピフェニレン等であってよい。

【0065】

これらの結合のうち好ましいものとしては、 R^{20} と R^{25} が結合手である 4, 4' - ピフェニレンが挙げられる。これは、分子の対称性が高いほど、高い耐熱性、高い T g が期待できるからであり、また、化合物を合成する際にも容易であるためである。

【0066】

$R^{16} \sim R^{19}$ 、結合手でない $R^{21} \sim R^{24}$ および、結合手でない $R^{26} \sim R^{28}$ のうち、より好ましい例としては、水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、フェニル基、トリル基等が挙げられる。これらの置換基とした場合には、分子量も比較的小さく、蒸着等で化合物 (材

料)を昇華する場合に、容易であり、また、安定性の面からも好ましい。

【0067】

次に、一般式[4]について説明する。 $R^{30} \sim R^{37}$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい1価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の脂肪族複素環基、置換基を有してもよい1価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリ-ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ-ルチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ-ルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリ-ルスルホニル基を表す。

【0068】

$R^{30} \sim R^{37}$ におけるハロゲン原子、置換基を有してもよい1価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の脂肪族複素環基、置換基を有してもよい1価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリ-ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ-ルチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ-ルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリ-ルスルホニル基は、前述の $R^1 \sim R^7$ におけるハロゲン原子、置換基を有してもよい1価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の脂肪族複素環基、置換基を有してもよい1価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリ-ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ-ルチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ-ルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリ-ルスルホニル基で説明したものと同義である。

【0069】

また、 R^{30} と R^{31} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{34} と R^{35} 、または、 R^{36} と R^{37} が、置換基同士で結合して環を形成しても良い。

【0070】

次に、一般式[5]について説明する。 R^{38} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~3のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6~12の一価の芳香族炭化水素基、もしくは、置換基を有してもよい炭素数2~5の一価の複素環基を表す。

【0071】

炭素数1~3のアルキル基、炭素数6~12の一価の芳香族炭化水素基、炭素数2~5の一価の複素環基としては、 $R^1 \sim R^7$ の置換基を有してもよい1価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の脂肪族複素環基、置換基を有してもよい1価の芳香族複素環基の項で説明したもののうち、該当する炭素数のものが上げられる。また有してもよい置換基としては、前述のハロゲン原子、置換基を有してもよい1価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい1価の脂肪族複素環基、置換基を有してもよい1価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリ-ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ-ルチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ-ルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリ-ルスルホニル基である。

【0072】

R^{38} のうち特に好ましい例としては、水素原子、フェニル基、ピフェニル基、トリル基、キシリル基や、メチル基、エチル基、フッ素原子等があげられる。

【0073】

ここで、一般式[2]の3-カルバゾリル基は、 $R^1 \sim R^7$ が水素原子である場合であることが、より好ましい。このような構造をとった場合には、分子量も比較的小さく、蒸着等で化合物(材料)を昇華して薄膜を形成する際に、容易であり、また、安定性の面からも優れているからである。

【0075】

以下に一般式[2]の3-カルバゾリル基をもつことの優位性を説明する。

【0076】

一般的に、カルバゾ-ル化合物は、結合を有さないジフェニルアミノ化合物と比較して

10

20

30

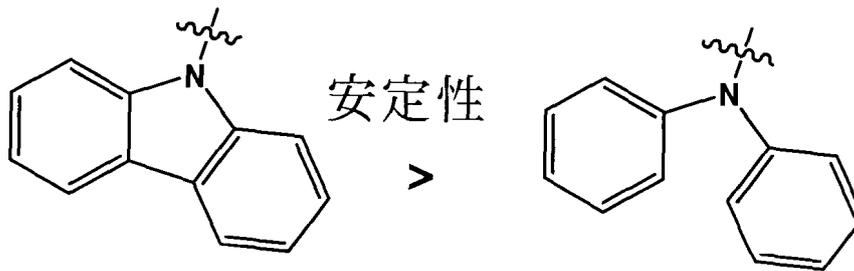
40

50

その構造が強固であり、熱安定性が高い傾向にある（化6参照）。

【0077】

【化6】



10

【0078】

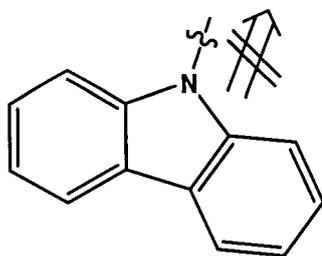
カルバゾール化合物においては、窒素上のもうひとつの結合位置にはアルキル基を配したN-アルキル化合物が良く知られているが、本発明の化合物は、この位置に結合している置換基(=Ar⁵)が、芳香族基、または、複素芳香族基であることを特徴のひとつとしている。芳香族基や複素芳香族基は、さらに、安定性を高める効果が大きく、その中でも、安定性を高める効果が期待できるのが、Ar⁵が一般式[5]、すなわち、窒素原子上にR³⁸を置換基として持つフェニル基である場合である。

【0079】

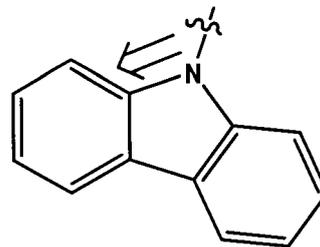
ところで、3位で結合したカルバゾール基の効果について触れておく。通常、アミノ基は電子ドナーとして働くが、カルバゾールの窒素原子は、窒素原子上に結合した置換基に対してはドナー性をほとんど有さない。これはカルバゾール環が平面性を有していて、かつ、非常に高い置換基となってしまうためであり、窒素原子上の置換基と平面構造をとりにくい事に起因していると考えられる。逆に、3位で結合したカルバゾール環は環の平面性があるため、そのベンゼン環部分に対しては電子ドナーとなりうる（化7参照）。

【0080】

【化7】



窒素原子上の置換基とカルバゾール環が平面を形成しないので、電子ドナーとはならない



カルバゾール環のベンゼン環に対しては平面構造をとることができるので電子ドナーとなる

30

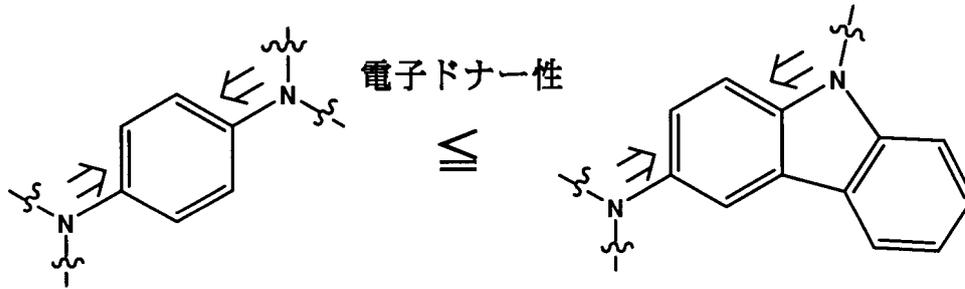
40

【0081】

このため、本発明のカルバゾール含有アミン化合物においては、カルバゾール環に結合したアミノ基とカルバゾール環の窒素原子の両方がカルバゾール環のベンゼン環に対して電子ドナーとなっており、フェニレンジアミン構造と同等かそれ以上の電子ドナー効果を発揮しうると考えられる（化8参照）。

【0082】

【化 8】



10

【0083】

このような理由から、本発明のカルバゾ - ル含有アミン化合物は、イオン化ポテンシャルの小さな化合物（有機分子の基底状態がより高いレベルにある化合物）となりやすく、有機EL素子を作成する際には、正孔注入輸送性の高い化合物とすることが可能である。

【0084】

さらに、3位で結合したカルバゾ - ル環は、窒素原子上で結合したカルバゾ - ル環に比較して、分子の対称性が低いので、分子の結晶性が低くなり、アモルファス性が高くなるため、薄膜形成した際の安定性向上にも大きく寄与することが可能である。

【0085】

特に、本発明のカルバゾ - ル含有アミン化合物は、非対称であるのでアモルファス性が高くなり、その結果として結晶化が起こりにくい。この性状は、有機EL素子用の材料として用いる場合、薄膜の安定性が向上し、ダ - クスポットが起き難くなり、有機EL素子寿命が長くなる。

20

【0086】

また、本発明のカルバゾ - ル含有アミン化合物は、カルバゾリル基が分子中に1個のみ導入されているので、ジカルバゾ - ル化合物に比較して、分子量が小さくなり、それにより昇華法等による精製の際、比較的低い温度で昇華精製出来るので、有機材料に対するダメージが少なく、精製も容易である。即ち、化合物の分子量としては、1500以下が好ましく、1300以下がより好ましく、1200以下がさらに好ましく、1100以下が特に好ましい。この理由として、分子量が大きくと、蒸着によって素子を作成する場合の蒸着性が悪くなる懸念があるためである。

30

【0087】

また、蒸着法により、有機エレクトロルミネッセンス素子を作成する際も、分子量が大きいと、蒸着によって素子を作成する場合の蒸着性が悪くなる懸念があるが、本発明のカルバゾ - ル含有アミン化合物は、蒸着時の有機化合物に対するダメージも少なく、容易に素子作成が可能である。塗布法により、有機EL素子を作成する際も、モノカルバゾリル化合物は、汎用性有機溶媒に対する溶解性が高いため、広範囲な溶媒での使用が可能となる。

【0088】

また、本発明のカルバゾ - ル含有アミン化合物は、ガラス転移点や融点が高くなり電界発光時における有機層中、有機層間もしくは、有機層と金属電極間で発生するジュール熱に対する耐性（耐熱性）が向上するので、有機EL素子材料として使用した場合、高い発光効率を示し、長時間発光させる際にも有利である。

40

【0089】

本発明の化合物の代表例を、以下の表1示すが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

【0090】

表1

【表 1】

化合物	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	A
(1)					
(2)					
(3)					
(4)					
(5)					
(6)					
(7)					
(8)					
(9)					
(10)					

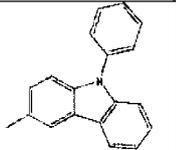
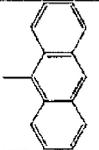
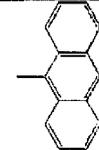
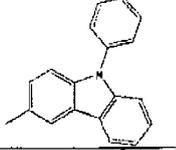
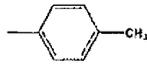
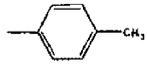
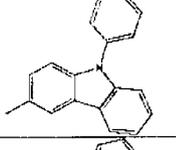
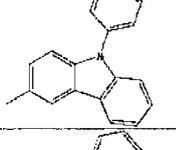
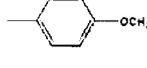
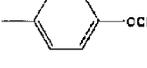
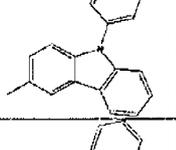
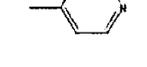
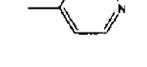
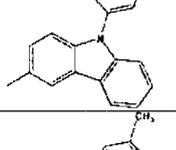
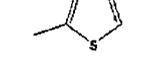
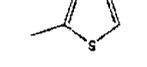
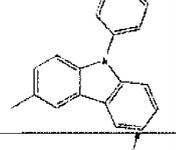
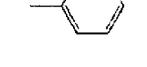
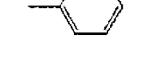
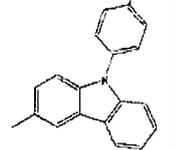
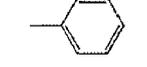
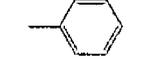
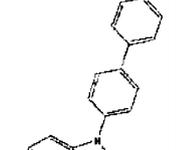
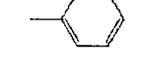
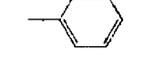
10

20

30

40

【表 1】

(11)					
(12)					
(13)					
(14)					
(15)					
(16)					
(17)					
(18)					
(19)					

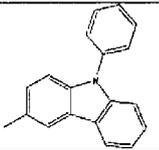
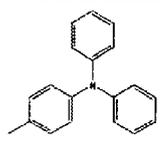
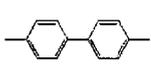
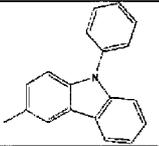
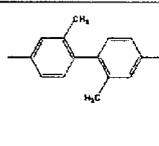
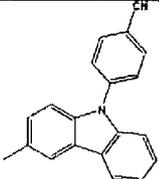
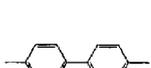
10

20

30

40

【表 1】

(23)					
(24)					
(29)					

10

【0093】

本発明のカルバゾ - ル含有アミン化合物は、種々の用途に用いることができる。増感効果、発熱効果、発色効果、退色効果、蓄光効果、相変化効果、光電変換効果、光磁気効果、光触媒効果、光変調効果、光記録効果、ラジカル発生効果等の機能を発現する材料として、あるいは逆にこれらの効果を受けて発光機能を有する材料としても用いることができる。より具体的には、発光材料、光電変換材料、光記録材料、画像形成材料、フォトクロミック材料、有機EL材料、光導電材料、二色性材料、ラジカル発生材料、酸発生材料、塩基発生材料、蓄光材料、非線形光学材料、第2高調波発生材料、第3高調波発生材料、感光材料、光吸収材料、近赤外吸収材料、フォトケミカルホ - ルバ - ニング材料、光センシング材料、光マ - キング材料、光化学治療用増感材料、光相変化記録材料、光焼結記録材料、光磁気記録材料、光線力学療法用色素等が挙げられる。

20

【0094】

これら挙げた種々の用途のうち、特に好ましくは、有機EL材料（有機EL用材料、有機EL素子用材料）として用いられる。

【0095】

有機EL素子用材料として用いる等の場合には、特に、高純度の材料が要求されるが、このような場合に、本発明のカルバゾ - ル含有アミン化合物は、昇華精製法や再結晶法、再沈殿法、ゾ - ンメルティング法、カラム精製法、吸着法など、あるいはこれら方法を組み合わせる行うことができる。これら精製法の中でも再結晶法によるのが好ましい。昇華性を有する化合物においては、昇華精製法によるのが好ましい。昇華精製においては、目的化合物が昇華する温度より低温で昇華ポ - トを維持し、昇華する不純物を予め除去する方法を採用するのが好ましい。また昇華物を採集する部分に温度勾配を施し、昇華物が不純物と目的物に分散するようにするのが望ましい。以上のような昇華精製は不純物を分離するような精製であり、本発明に適用しうるものである。また、昇華精製を行うことにより、材料の蒸着性の難易度を予測するのに役立つ。

30

【0096】

ここで、本発明のカルバゾ - ル含有アミン化合物を用いて作成することができる有機EL素子について詳細に説明する。

【0097】

有機EL素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機層を形成した素子から構成されるが、ここで、一層型有機EL素子とは、陽極と陰極との間に発光層のみからなる素子を指す。一方、多層型有機EL素子とは、発光層の他に、発光層への正孔や電子の注入を容易にしたり、発光層内での正孔と電子との再結合を円滑に行わせたりすることを目的として、正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子注入層などを積層させたものを指す。したがって、多層型有機EL素子の代表的な素子構成としては、(1)陽極/正孔注入層/

40

50

発光層／陰極、(2)陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極、(3)陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極、(4)陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極、(5)陽極／正孔注入層／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、(6)陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、(7)陽極／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、(8)陽極／発光層／電子注入層／陰極等の多層構成で積層した素子構成が考えられる。

【0098】

また、上述した各有機層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、いくつかの層が繰り返し積層されていても良い。そのような例として、近年、光取り出し効率の向上を目的に、上述の多層型有機EL素子の一部の層を多層化する「マルチ・フォトン・エミッション」と呼ばれる素子構成が提案されている。これは例えば、ガラス基板／陽極／正孔輸送層／電子輸送性発光層／電子注入層／電荷発生層／発光ユニット／陰極から構成される有機EL素子に於いて、電荷発生層と発光ユニットの部分を複数層積層するといった方法があげられる。

10

【0099】

本発明のカルバゾ-ル含有アミン化合物(有機エレクトロルミネッセンス素子用材料)は、上述したいかなる層に用いても構わないが、特に正孔注入層、正孔輸送層、発光層に好適に使用することができる。また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、単一の化合物での使用はもちろんのこと、2種類以上の化合物を組み合わせ、すなわち混合、共蒸着、積層するなどして使用することが可能である。さらに、上述した正孔注入層、正孔輸送層、発光層において、他の材料と共に用いても構わない。

20

【0100】

正孔注入層には、発光層に対して優れた正孔注入効果を示し、かつ陽極界面との密着性と薄膜形成性に優れた正孔注入層を形成できる正孔注入材料が用いられる。また、このような材料を多層積層させ、正孔注入効果の高い材料と正孔輸送効果の高い材料とを多層積層させた場合、それぞれに用いる材料を正孔注入材料、正孔輸送材料と呼ぶことがある。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、正孔注入材料、正孔輸送材料いずれにも好適に使用することができる。これら正孔注入材料や正孔輸送材料は、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい必要がある。このような正孔注入層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に、少なくとも 10^{-6} cm²/V・秒であるものが好ましい。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料と混合して使用することができる、他の正孔注入材料および正孔輸送材料としては、上記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

30

【0101】

このような正孔注入材料や正孔輸送材料としては、具体的には、例えばトリアゾ-ル誘導体(米国特許3,112,197号明細書等参照)、オキサジアゾ-ル誘導体(米国特許3,189,447号明細書等参照)、イミダゾ-ル誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリ-ルアルカン誘導体(米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51

40

50

- 10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリ-ルアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,961号明細書、同第4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書等参照)、オキサゾ-ル誘導体(米国特許第3,257,203号明細書等に開示のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマ-(特にチオフェンオリゴマ-)等を挙げる事ができる。

【0102】

正孔注入材料や正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報)、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)を用いることもできる。例えば、米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ピフェニル等や、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスタ-バ-スト型に連結された4,4',4''-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン等を挙げる事ができる。また、正孔注入材料として銅フタロシアニンや水素フタロシアニン等のフタロシアニン誘導体もあげられる。さらに、その他、芳香族ジメチリデン系化合物、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入材料や正孔輸送材料の材料として使用することができる。

【0103】

芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、例えば、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-(4-メチルフェニル)-1,1'-フェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-(4-メチルフェニル)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-(メチルフェニル)-N,N'-(4-N-ブチルフェニル)-フェナンthren-9,10-ジアミン、N,N'-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ピフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-フェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン、N,N'-ビス(4'-ジフェニル

アミノ - 4 - フェニル) - N, N' - ジ (1 - ナフチル) ベンジジン、N, N' - ビス (4' - フェニル (1 - ナフチル) アミノ - 4 - フェニル) - N, N' - ジフェニルベンジジン、N, N' - ビス (4' - フェニル (1 - ナフチル) アミノ - 4 - フェニル) - N, N' - ジ (1 - ナフチル) ベンジジン等があげられ、これらは正孔注入材料、正孔輸送材料いずれにも使用することができる。

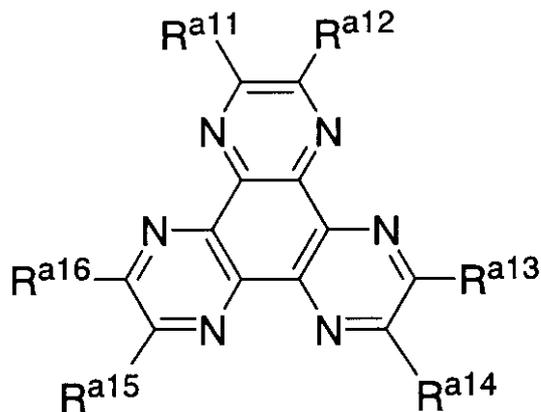
【 0 1 0 4 】

本発明の化合物 (有機 E L 素子用材料) とともに用いる正孔注入材料、正孔輸送材料はさらに以下一般式 [6] ~ [1 1] のようなものを用いることができる。

【 0 1 0 5 】

一般式 [6]

【 化 9 】



【 0 1 0 6 】

(式中、 $R^{a11} \sim R^{a14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルコキシル基、もしくはシアノ基を表すが、全てが同時に水素原子となることはない。)

【 0 1 0 7 】

ここで、アルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert - ブトキシ基、オクチルオキシ基、tert - オクチルオキシ基、2 - ボルニルオキシ基、2 - イソボルニルオキシ基、1 - アダマンチルオキシ基等の炭素数 1 ~ 18 のアルコキシル基があげられる。特に $R^{a11} \sim R^{a14}$ の好ましい組み合わせとしては、 $R^{a11} \sim R^{a14}$ が全てメトキシ基、エトキシ基、もしくはシアノ基の場合であることが好ましい。

【 0 1 0 8 】

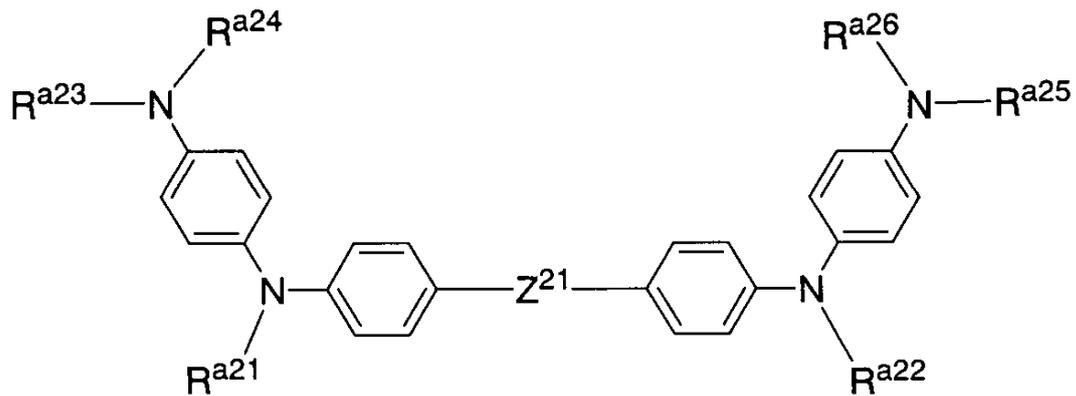
一般式 [7]

10

20

30

【化10】



10

【0109】

(式中、 Z^{21} は連結基であり、単結合、2価の脂肪族炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基、酸素原子、硫黄原子のいずれかを表す。 $R^{a21} \sim R^{a26}$ は、それぞれ独立に、1価の芳香族炭化水素基を表す。)

【0110】

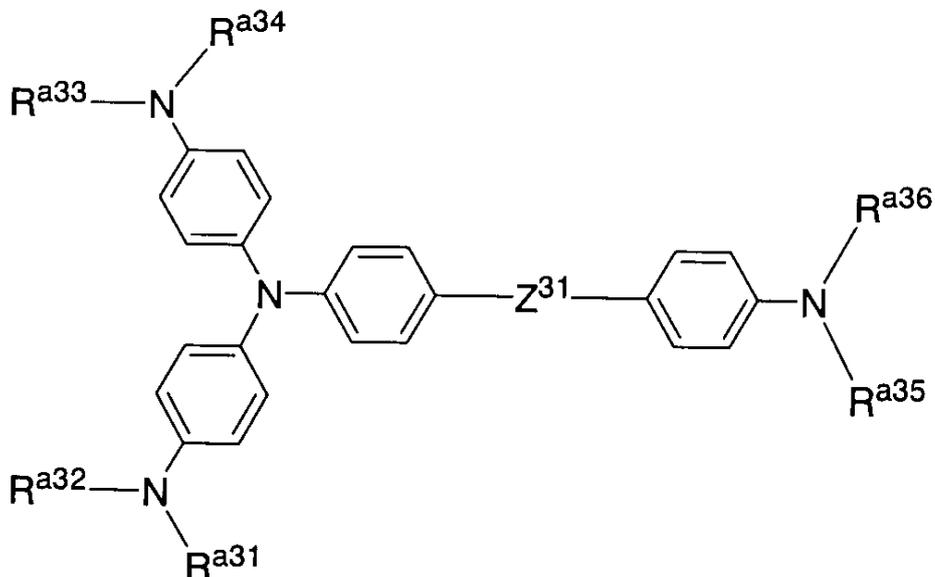
Z^{21} の連結基としては、単結合、ビニレン基、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、1,4-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、9,10-フェナントリレン基、9,10-アンスリレン基が好ましく、単結合、ビニレン基、*p*-フェニレン基、1,4-ナフチレン基がさらに好ましい。また、 $R^{a21} \sim R^{a26}$ としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、*o*-ピフェニリル基、*m*-ピフェニリル基、および *p*-ピフェニリル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基が好ましい。

20

【0111】

一般式[8]

【化11】



30

40

【0112】

(式中、 Z^{31} は連結基であり、単結合、2価の脂肪族炭化水素基、2価の芳香族炭化水素

50

基、酸素原子、硫黄原子のいずれかを表す。 $R^{a31} \sim R^{a36}$ は、それぞれ独立に、1価の芳香族炭化水素基を表す。)

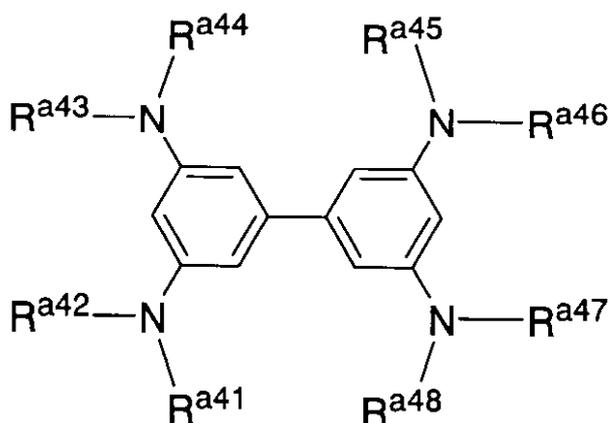
【0113】

Z^{31} の連結基としては、単結合、ビニレン基、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、1,4-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、9,10-フェナントリレン基、9,10-アンスリレン基が好ましく、単結合、ビニレン基、p-フェニレン基、1,4-ナフチレン基がさらに好ましい。また、 $R^{a31} \sim R^{a36}$ としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、o-ピフェニリル基、m-ピフェニリル基、およびp-ピフェニリル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0114】

一般式[9]

【化12】



10

20

30

【0115】

(式中、 $R^{a41} \sim R^{a48}$ は、それぞれ独立に、1価の芳香族炭化水素基を表す。)

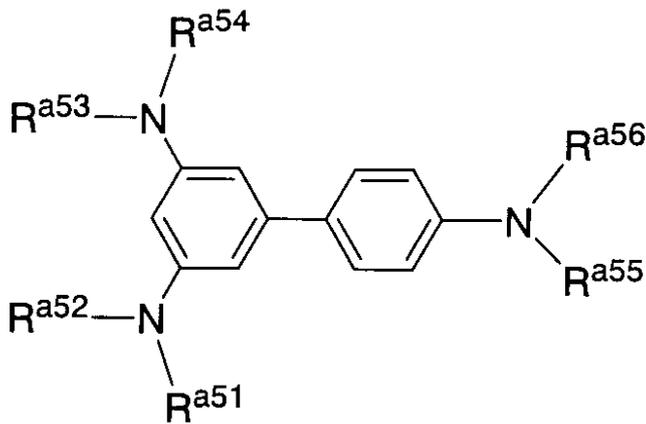
【0116】

$R^{a41} \sim R^{a48}$ としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、o-ピフェニリル基、m-ピフェニリル基、およびp-ピフェニリル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0117】

一般式[10]

【化13】



10

【0118】

(式中、 $R^{a51} \sim R^{a56}$ は、それぞれ独立に、1価の芳香族炭化水素基を表す。)

【0119】

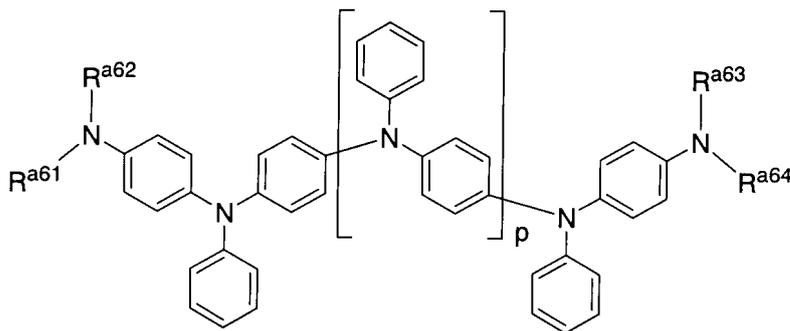
$R^{a51} \sim R^{a56}$ としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、o-ピフェニリル基、m-ピフェニリル基、およびp-ピフェニリル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基が好ましい。

20

【0120】

一般式[11]

【化14】



30

【0121】

(式中、 $R^{a61} \sim R^{a64}$ は、それぞれ独立に、1価の芳香族炭化水素基を表し、 p は1~4の整数を表す。)

40

【0122】

$R^{a61} \sim R^{a64}$ としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、o-ピフェニリル基、m-ピフェニリル基、およびp-ピフェニリル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基が好ましい。

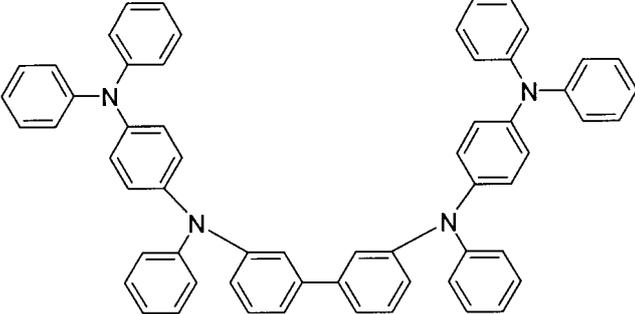
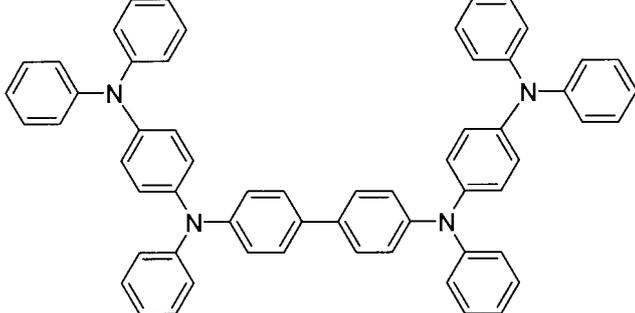
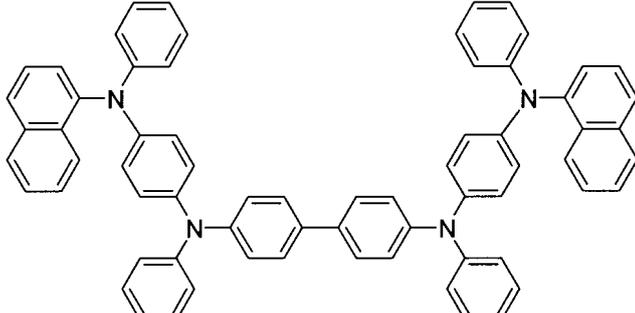
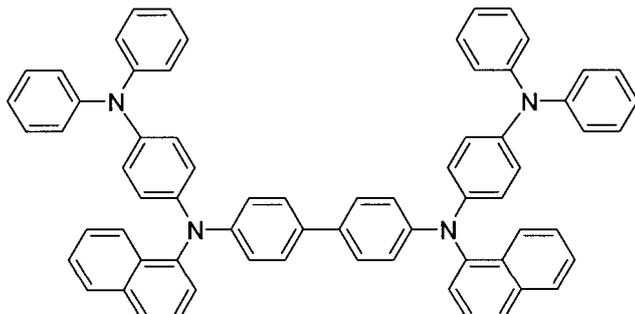
【0123】

以上述べた一般式[6]~[11]で示した化合物は特に正孔注入材料として、好適に用いられる。以下の表2に特に好ましい例を示す。

【0124】

50

表 2
【表 2】

化合物	化学構造
HIM1	
HIM2	
HIM3	
HIM4	

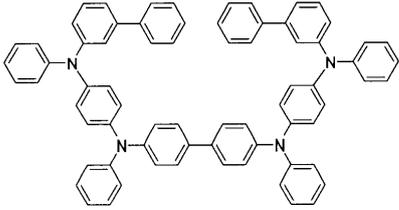
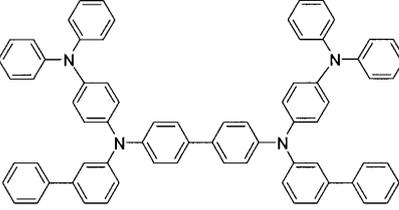
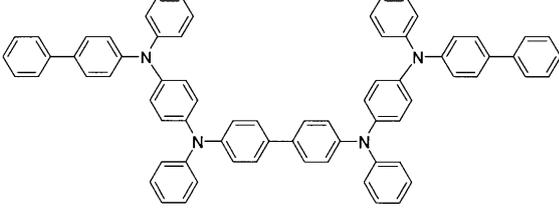
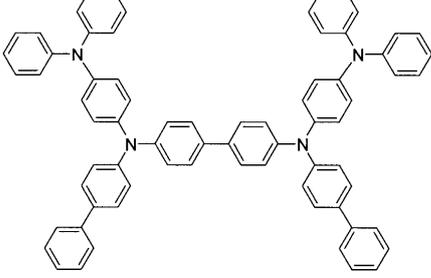
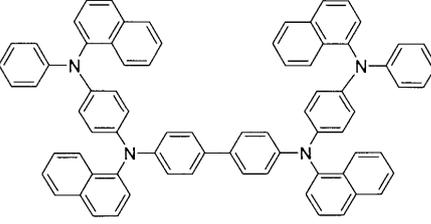
10

20

30

40

【表 2】

HIM5	
HIM6	
HIM7	
HIM8	
HIM9	

10

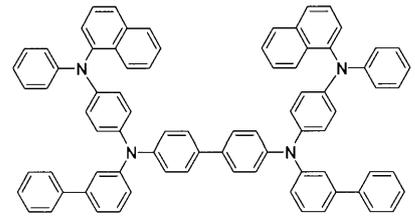
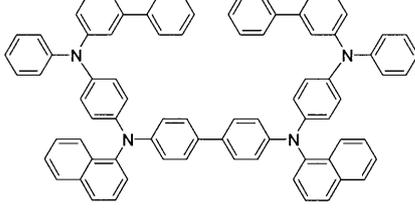
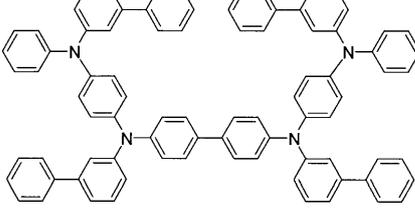
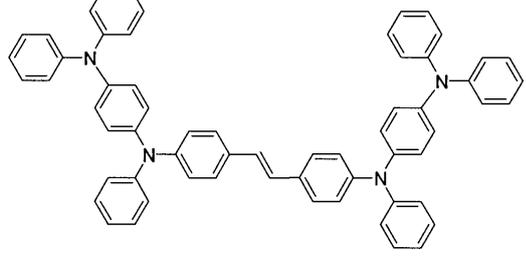
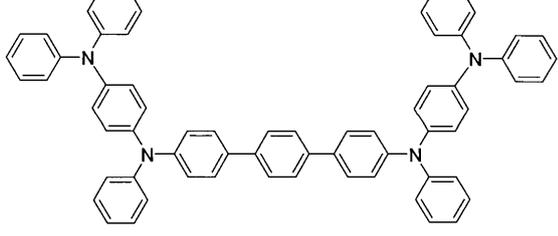
20

30

40

【 0 1 2 6 】

【表 2】

HIM10	
HIM11	
HIM12	
HIM13	
HIM14	

10

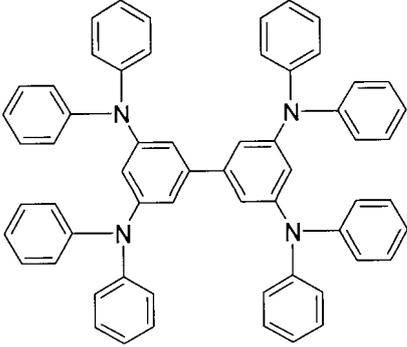
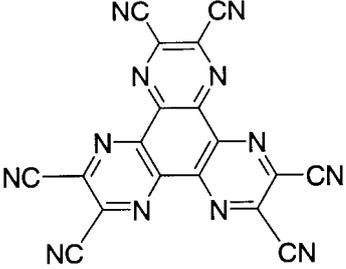
20

30

40

【 0 1 2 7 】

【表 2】

HIM15		10
HIM16		20

【 0 1 2 8 】

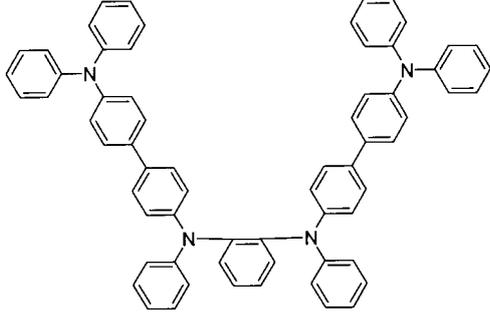
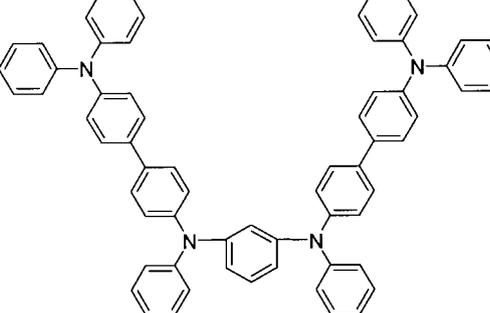
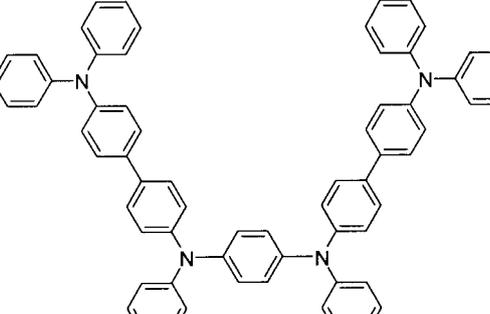
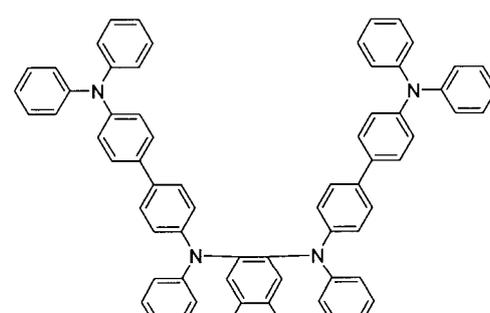
また、本発明の化合物（有機EL素子用材料）と共に用いることが出来る正孔輸送材料としては、下記表3に示す公知の化合物もあげられる。

【 0 1 2 9 】

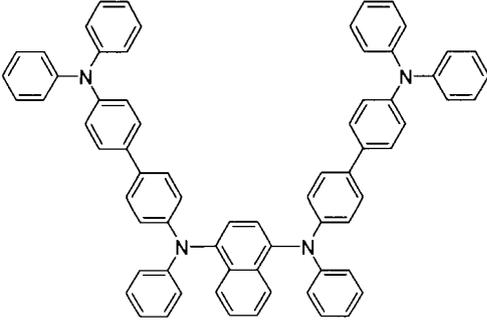
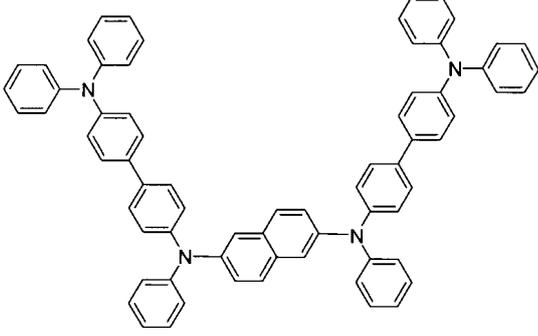
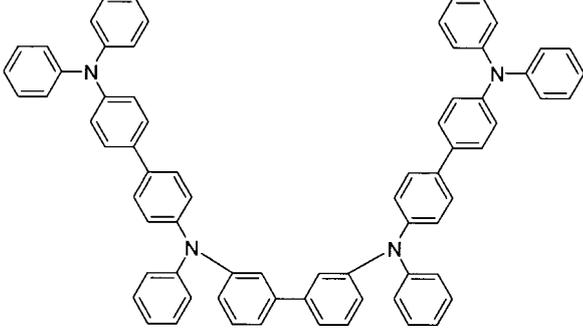
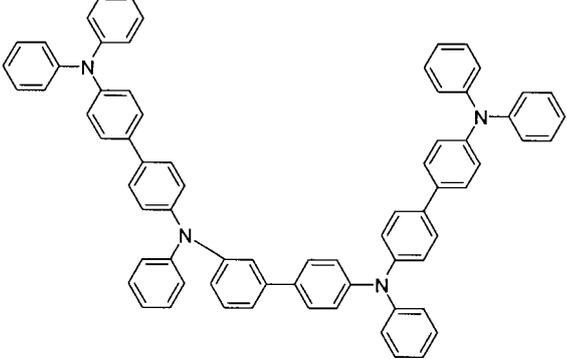
表 3

30

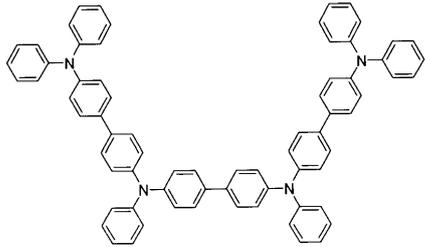
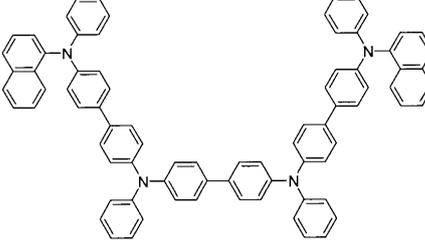
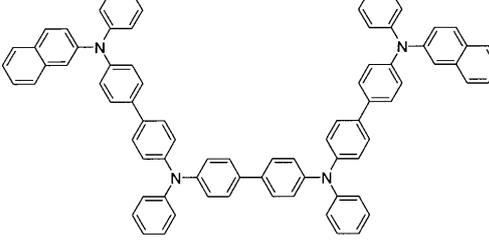
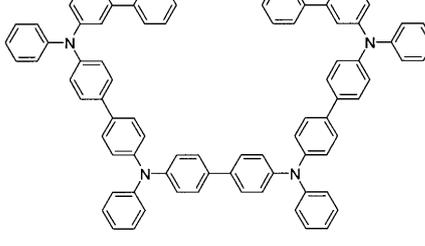
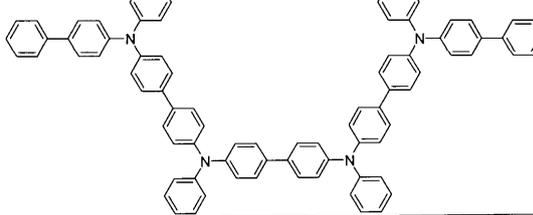
【表 3】

化合物	化学構造	
HTM1		10
HTM2		20
HTM3		30
HTM4		40

【表 3】

HTM5		10
HTM6		20
HTM7		30
HTM8		40

【表 3】

HTM9	
HTM10	
HTM11	
HTM12	
HTM13	

10

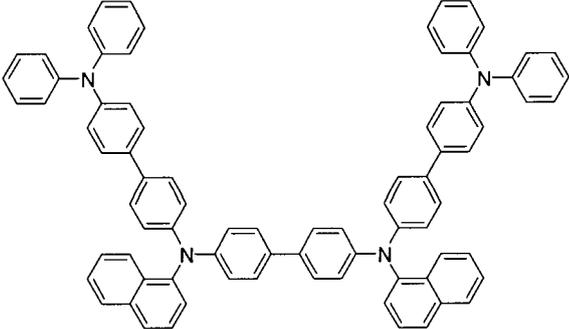
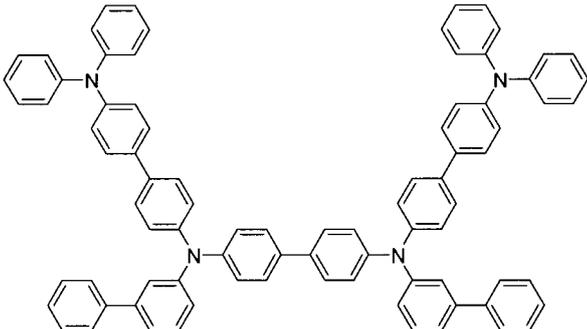
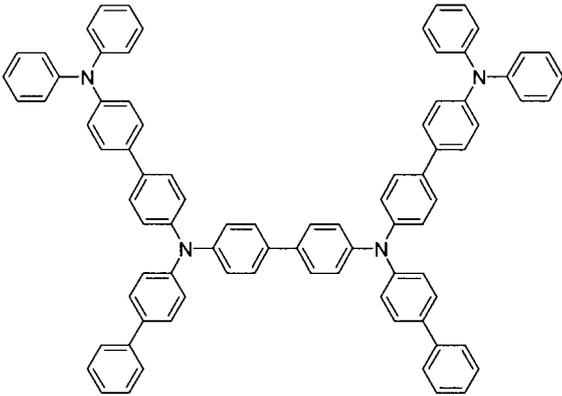
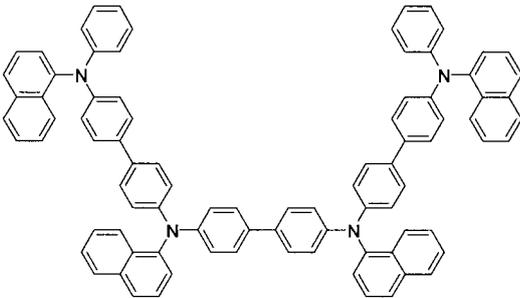
20

30

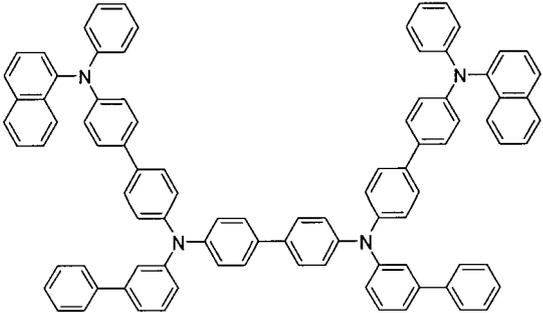
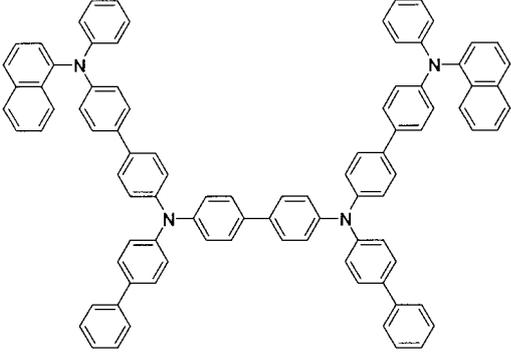
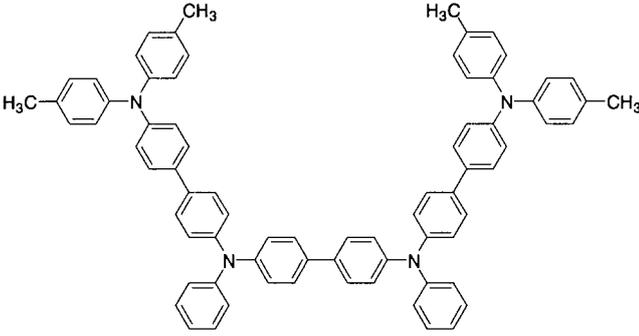
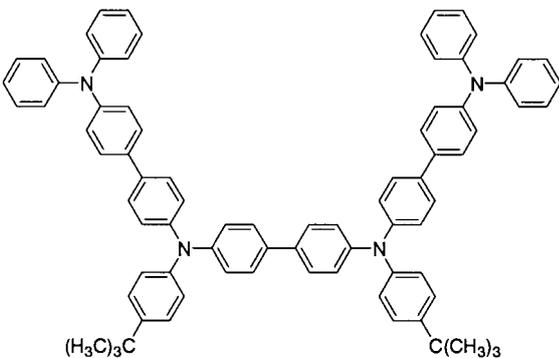
40

【 0 1 3 2 】

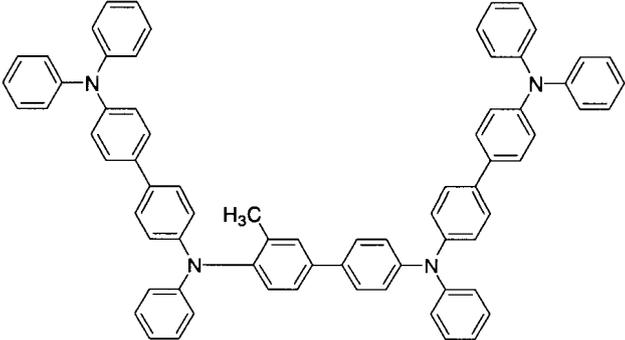
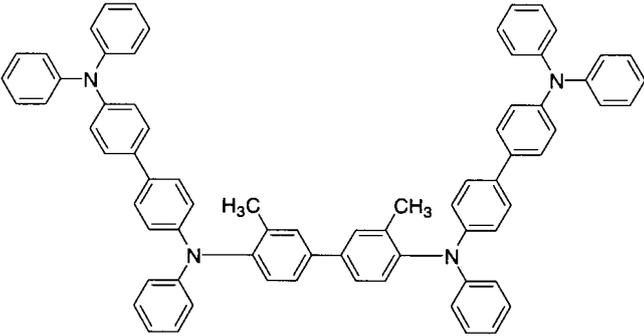
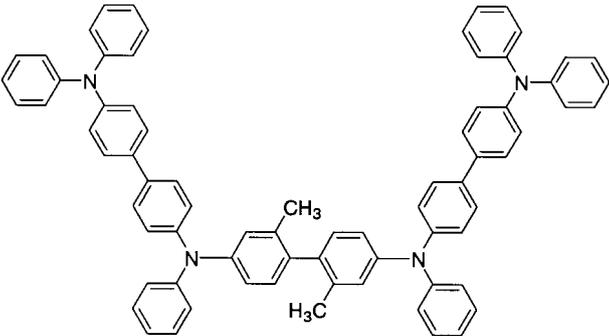
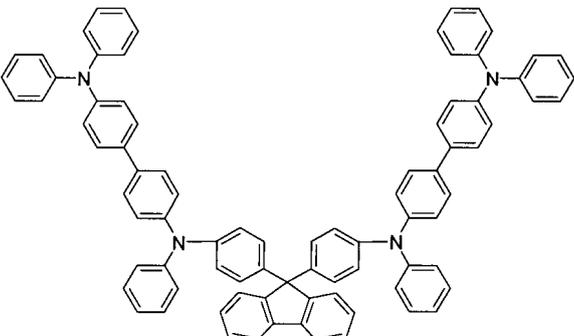
【表 3】

HTM14		10
HTM15		20
HTM16		30
HTM17		40

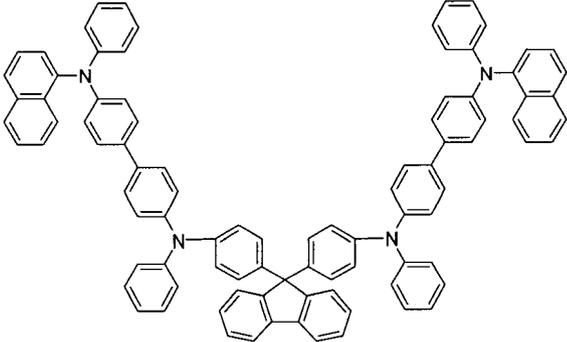
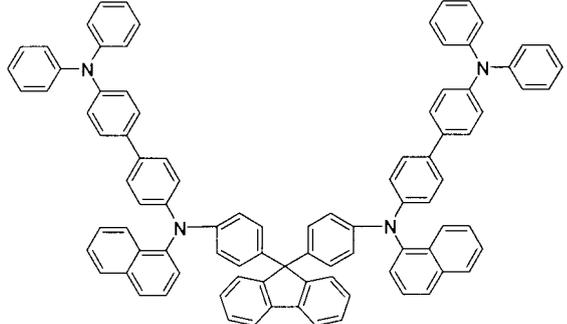
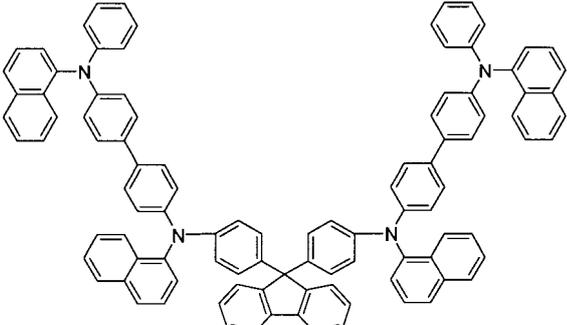
【表 3】

HTM18		10
HTM19		20
HTM20		30
HTM21		40

【表 3】

HTM22		10
HTM23		20
HTM24		30
HTM25		40

【表 3】

HTM26		10
HTM27		20
HTM28		30

【0136】

この正孔注入層を形成するには、上述の化合物を、例えば真空蒸着法、スピスコット法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化するが、正孔注入層の膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm ~ 5 μmである。

40

【0137】

一方、電子注入層には、発光層に対して優れた電子注入効果を示し、かつ陰極界面との密着性と薄膜形成性に優れた電子注入層を形成できる電子注入材料が用いられる。そのような電子注入材料の例としては、金属錯体化合物、含窒素五員環誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキsid誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、シロル誘導体、トリアリルホスフィンオキsid誘導体、カルシウムアセチルアセトナト、酢酸ナトリウムなどがあげられる。また、セシウム等の金属をバソフェナントロリンにドープした無機/有機複合材料(高分子学会予稿集、第50巻、4号、660頁、2001年発行)や、第50回応用物理学関連連合講演会講演予稿集、No. 3、14

50

02頁、2003年発行記載のBCP、TPP、T5MPyTZ等も電子注入材料の例としてあげられるが、素子作成に必要な薄膜を形成し、陰極からの電子を注入できて、電子を輸送できる材料であれば、特にこれらに限定されるものではない。

【0138】

上記電子注入材料の中でも特に効果的な電子注入材料としては、金属錯体化合物、含窒素五員環誘導体、シロ-ル誘導体、トリアリ-ルホスフィンオキシド誘導体があげられる。本発明に使用可能な好ましい金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、トリス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)アルミニウム、トリス(4-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)アルミニウム、トリス(5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)(1-ナフトラ-ト)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)(2-ナフトラ-ト)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)(フェノラ-ト)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)(4-シアノ-1-ナフトラ-ト)アルミニウム、ビス(4-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(1-ナフトラ-ト)アルミニウム、ビス(5-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(2-ナフトラ-ト)アルミニウム、ビス(5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(フェノラ-ト)アルミニウム、ビス(5-シアノ-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(4-シアノ-1-ナフトラ-ト)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)クロロアルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)(o-クレゾラ-ト)アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物、トリス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)ガリウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)ガリウム、トリス(4-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)ガリウム、トリス(5-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)ガリウム、トリス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(1-ナフトラ-ト)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(2-ナフトラ-ト)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(フェノラ-ト)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(4-シアノ-1-ナフトラ-ト)ガリウム、ビス(2、4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(1-ナフトラ-ト)ガリウム、ビス(2、5-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(2-ナフトラ-ト)ガリウム、ビス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(フェノラ-ト)ガリウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(4-シアノ-1-ナフトラ-ト)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(o-クレゾラ-ト)ガリウム等のガリウム錯体化合物の他、8-ヒドロキシキノリナ-トリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)マンガン、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナ-ト)ベリリウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)亜鉛、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナ-ト)亜鉛等の金属錯体化合物があげられる。

【0139】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい含窒素五員環誘導体としては、オキサゾ-ル誘導体、チアゾ-ル誘導体、オキサジアゾ-ル誘導体、チアジアゾ-ル誘導体、トリアゾ-ル誘導体があげられ、具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾ-ル、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾ-ル、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾ-ル、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)1,3,4-オキサジアゾ-ル、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾ-ル、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)

10

20

30

40

50

- 5 - (4 " - ビフェニル) - 1 , 3 , 4 - チアジアゾ - ル、 2 , 5 - ビス (1 - ナフチル) - 1 , 3 , 4 - チアジアゾ - ル、 1 , 4 - ビス [2 - (5 - フェニルチアジアゾリル) 。) ベンゼン、 2 - (4 ' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4 " - ビフェニル) - 1 , 3 , 4 - トリアゾ - ル、 2 , 5 - ビス (1 - ナフチル) - 1 , 3 , 4 - トリアゾ - ル、 1 , 4 - ビス [2 - (5 - フェニルトリアゾリル) 。] ベンゼン等があげられる。

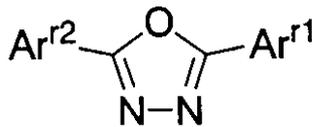
【 0 1 4 0 】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、特に好ましいオキサジアゾール誘導体としては下記一般式 [1 2] で表されるオキサジアゾール誘導体を示すことができる。

【 0 1 4 1 】

一般式 [1 2]

【 化 1 5 】



【 0 1 4 2 】

(式中、Ar^{r1}およびAr^{r2}は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い、1価の芳香族炭化水素基もしくは1価の含窒素芳香族複素環基を表す。)

【 0 1 4 3 】

1価の含窒素芳香族複素環基としては、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、4 - ピリジル基、3 - ピリダジル基、4 - ピリダジル基、2 - ピリミジル基、4 - ピリミジル基、5 - ピリミジル基、2 - ピラジル基、1 - イミダゾリル基等の1価の含窒素単環芳香族複素環基、2 - キノリル基、3 - キノリル基、4 - キノリル基、5 - キノリル基、6 - キノリル基、7 - キノリル基、8 - キノリル基、2 - キナゾリル基、4 - キナゾリル基、5 - キナゾリル基、2 - キノキサリル基、5 - キノキサリル基、6 - キノキサリル基、1 - インドリル基、9 - カリバゾリル基等の1価の含窒素縮合環芳香族複素環基、2 , 2 ' - ビピリジル - 3 - イル基、2 , 2 ' - ビピリジル - 4 - イル基、3 , 3 ' - ビピリジル - 2 - イル基、3 , 3 ' - ビピリジル - 4 - イル基、4 , 4 ' - ビピリジル - 2 - イル基、4 , 4 ' - ビピリジル - 3 - イル基等の1価の含窒素環集合芳香族複素環基があげられ、さらに、これら1価の含窒素芳香族複素環基上の水素原子は、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の芳香族炭化水素基で置換されていても良い。

【 0 1 4 4 】

Ar^{r1}およびAr^{r2}として、好ましい1価の芳香族炭化水素基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の含窒素芳香族複素環基で置換されていても良い、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、o - ビフェニリル基、m - ビフェニリル基、およびp - ビフェニリル基があげられ、また好ましい1価の含窒素芳香族複素環基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の芳香族炭化水素基で置換されていても良い、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、4 - ピリジル基、2 , 2 ' - ビピリジル - 3 - イル基、および2 , 2 ' - ビピリジル - 4 - イル基があげられる。

【 0 1 4 5 】

以下、表 4 に本発明に使用可能なオキサジアゾール誘導体の具体例を示す。

【 0 1 4 6 】

表 4

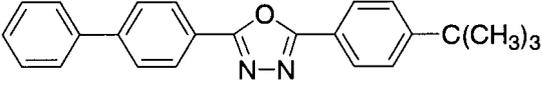
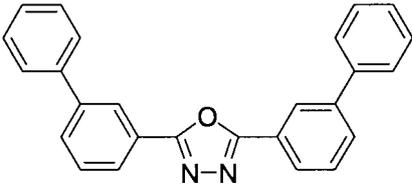
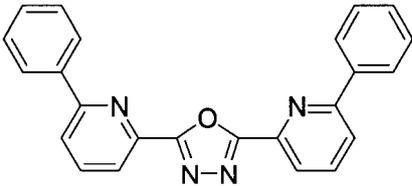
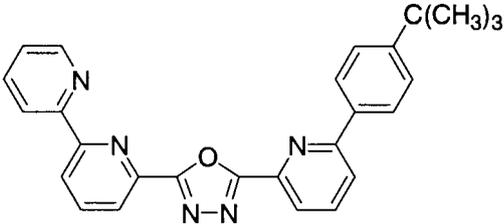
10

20

30

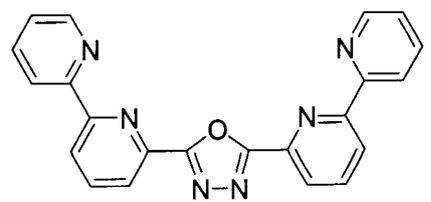
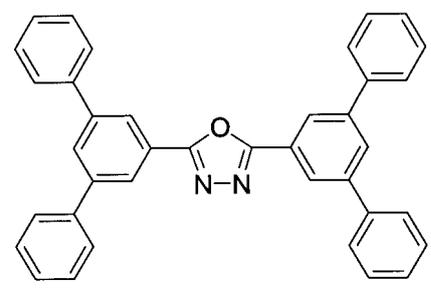
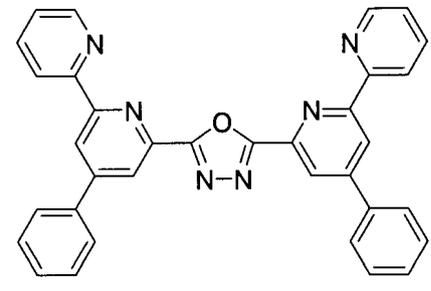
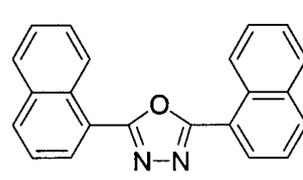
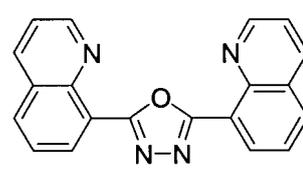
40

【表4】

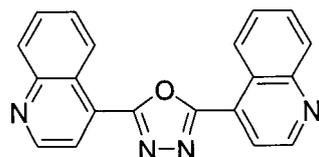
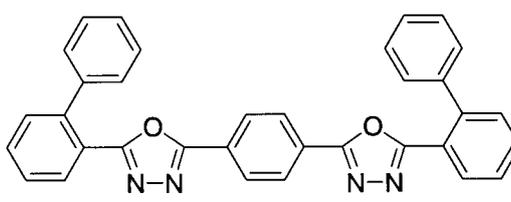
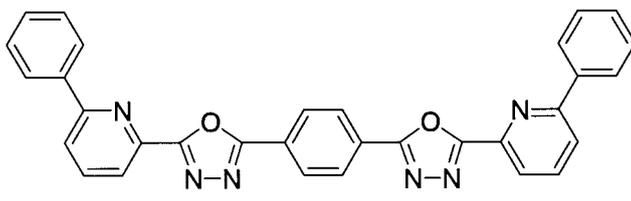
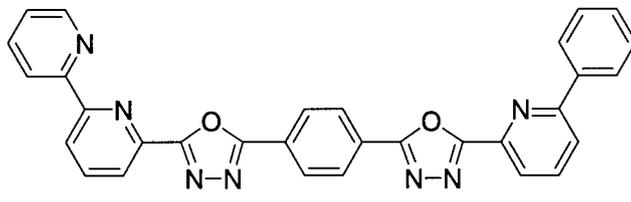
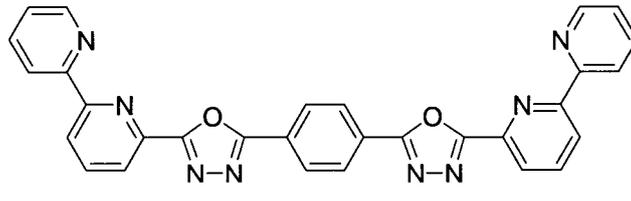
化合物	化学構造	
EX1		10
EX2		20
EX3		30
EX4		40

【0147】

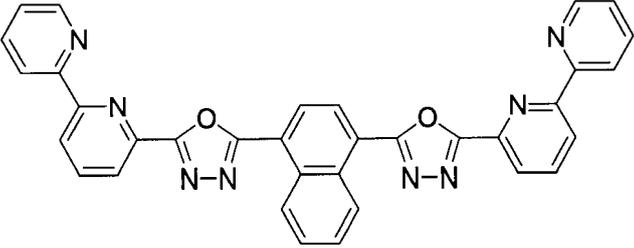
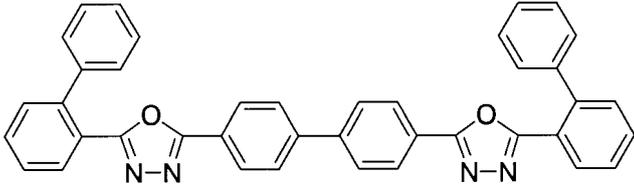
【表 4】

EX5		10
EX6		20
EX7		30
EX8		40
EX9		50

【表 4】

EX10		10
EX11		20
EX12		30
EX13		40
EX14		50

【表 4】

EX15		10
EX16		20

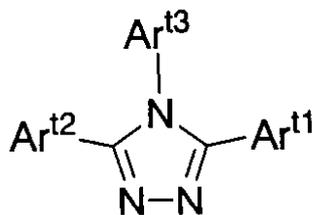
【0150】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、特に好ましいトリアゾール誘導体としては、下記一般式 [1 3] で表されるトリアゾール誘導体があげられる。

【0151】

一般式 [1 3]

【化 1 6】



【0152】

(式中、 $Ar^{t1} \sim Ar^{t3}$ は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い、1 価の芳香族炭化水素基もしくは 1 価の含窒素芳香族複素環基を表す。)

【0153】

ここで、 Ar^{t1} および Ar^{t2} として、好ましい 1 価の芳香族炭化水素基としては、1 価の脂肪族炭化水素基もしくは 1 価の含窒素芳香族複素環基で置換されていても良い、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、o - ビフェニル基、m - ビフェニル基、および p - ビフェニル基があげられ、また好ましい 1 価の含窒素芳香族複素環基としては、1 価の脂肪族炭化水素基もしくは 1 価の芳香族炭化水素基で置換されていても良い、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、4 - ピリジル基、2, 2' - ビピリジル - 3 - イル基、および 2, 2' - ビピリジル - 4 - イル基があげられる。また、 Ar^{t3} として、好ましい 1 価

10

20

30

40

50

の芳香族炭化水素基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の含窒素芳香族複素環基で置換されていても良い、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、o-ビフェニリル基、m-ビフェニリル基、およびp-ビフェニリル基があげられ、また好ましい1価の含窒素芳香族複素環基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の芳香族炭化水素基で置換されていても良い、2-ピリジル基、3-ピリジル基、および4-ピリジル基があげられる。

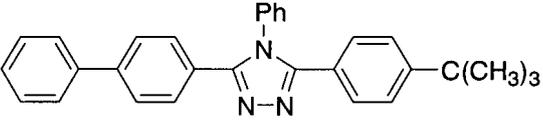
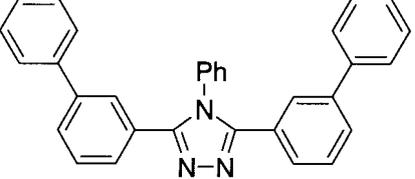
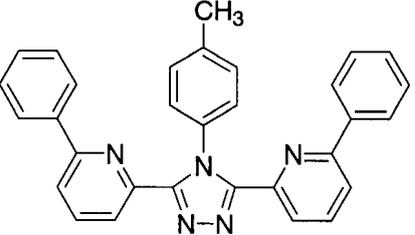
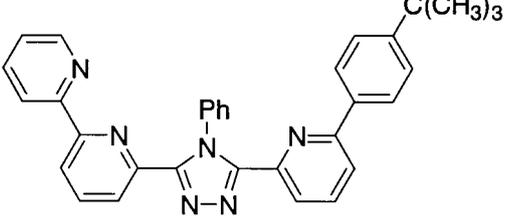
【0154】

以下、表5に本発明に使用可能なトリアゾール誘導体の具体例を示す。

【0155】

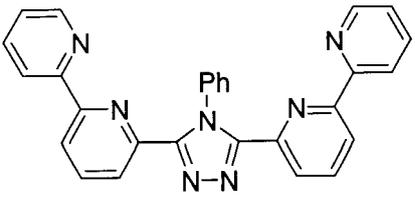
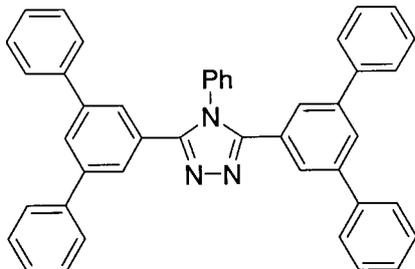
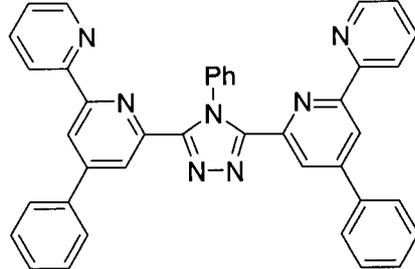
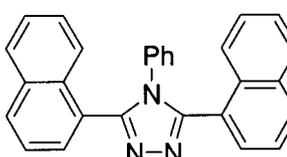
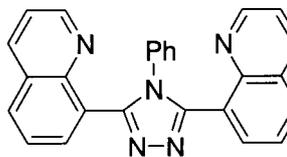
表5

【表 5】

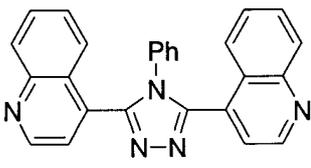
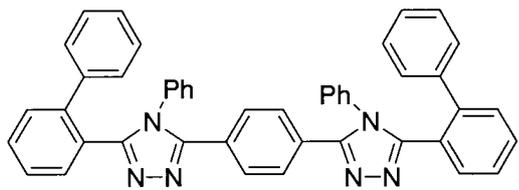
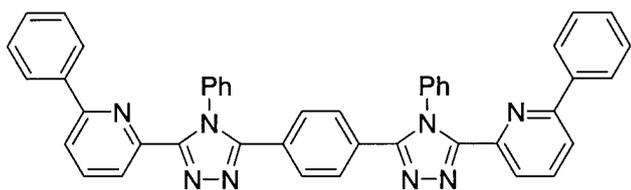
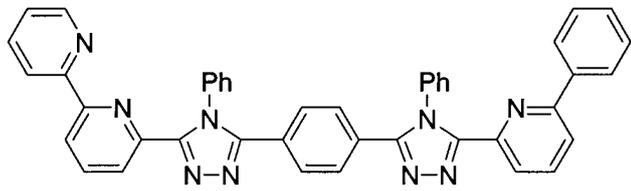
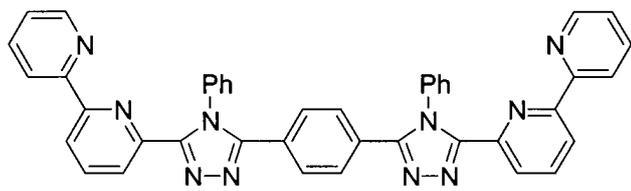
化合物	化学構造	
ET1		10
ET2		20
ET3		30
ET4		40

【 0 1 5 6 】

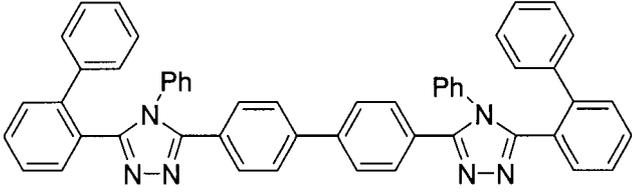
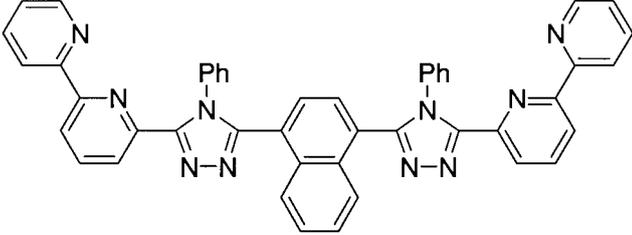
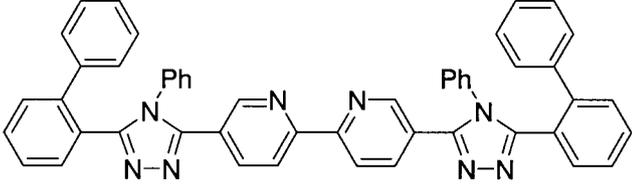
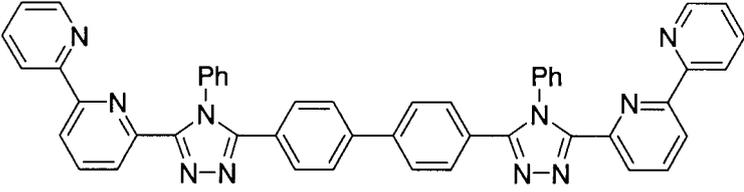
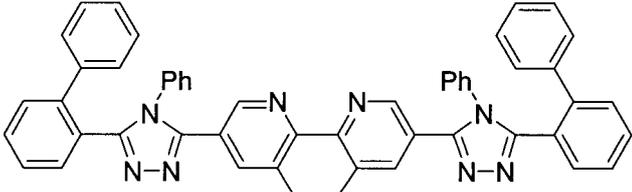
【表 5】

ET5		10
ET6		20
ET7		30
ET8		40
ET9		50

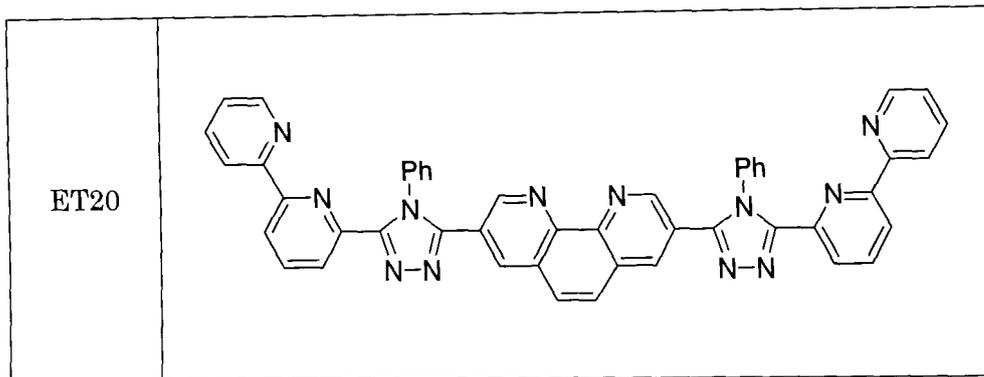
【表 5】

ET10		10
ET11		20
ET12		30
ET13		40
ET14		50

【表 5】

ET15		10
ET16		20
ET17		30
ET18		40
ET19		50

【表 5】



10

【0160】

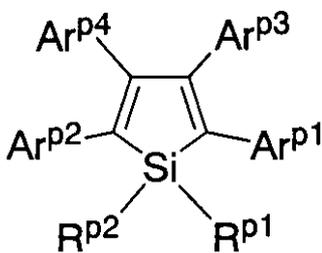
また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、特に好ましいシロール誘導体としては、下記一般式 [14] で表されるシロール誘導体があげられる。

一般式 [14]

【0161】

【化 17】

20



30

【0162】

(式中、 R^{p1} および R^{p2} は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い、1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基もしくは1価の含窒素芳香族複素環基を表す。 $Ar^{p1} \sim Ar^{p4}$ は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い、1価の芳香族炭化水素基もしくは1価の含窒素芳香族複素環基を表す。 R^{p1} 、 R^{p2} 、 $Ar^{p1} \sim Ar^{p4}$ の隣接した基同士は互いに連結して環を形成しても良い。)

【0163】

ここで、 R^{p1} および R^{p2} として、好ましい1価の脂肪族炭化水素基としては、1価の芳香族炭化水素基もしくは1価の含窒素芳香族複素環基で置換されていても良い、メチル基、エチル基、プロピル基、およびブチル基があげられ、好ましい1価の芳香族炭化水素基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の含窒素芳香族複素環基で置換されていても良い、フェニル基、*m*-ピフェニル基、および*p*-ピフェニル基があげられ、好ましい1価の含窒素芳香族複素環基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の芳香族炭化水素基で置換されていても良い、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基があげられる。また、 $Ar^{p1} \sim Ar^{p4}$ として、好ましい1価の芳香族炭化水素基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の含窒素芳香族複素環基で置換されていても良い、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、*o*-ピフェニル基、*m*-ピフェニル基、および*p*-ピフェニル基があげられ、また好ましい1価の含窒素芳香族複素環基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の芳香族炭化水素基で置換されていても良い、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2,2'-ビピリジル-3-イ

40

50

ル基、および 2, 2' - ビピリジル - 4 - イル基があげられる。

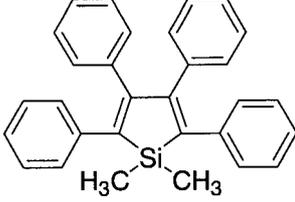
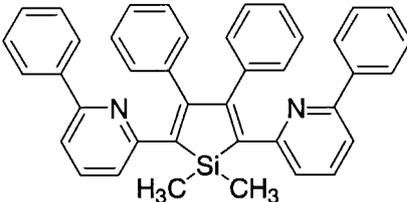
【 0 1 6 4 】

以下、表 6 に本発明に使用可能なシロール誘導体の具体例を示す。

【 0 1 6 5 】

表 6

【表 6】

化合物	化学構造
ES1	
ES2	
ES3	
ES4	

10

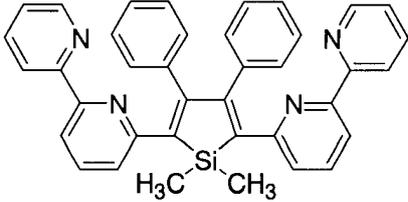
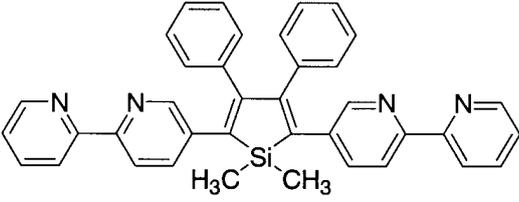
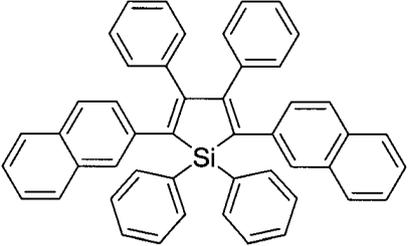
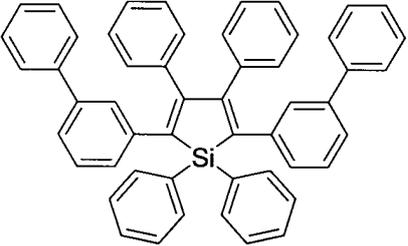
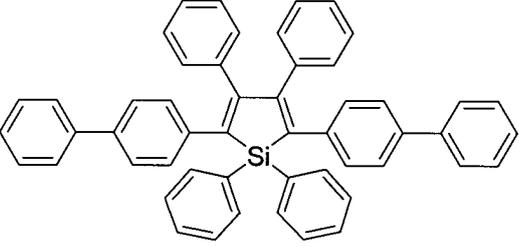
20

30

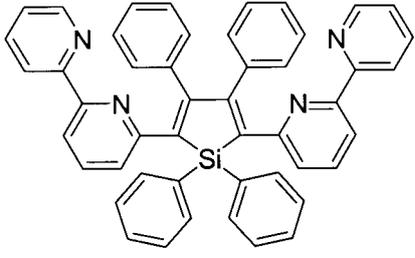
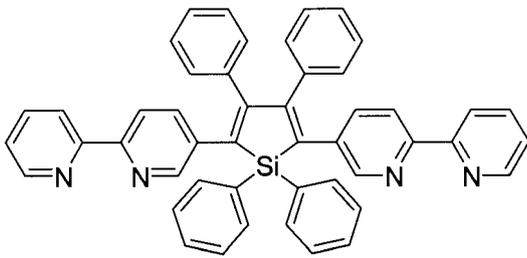
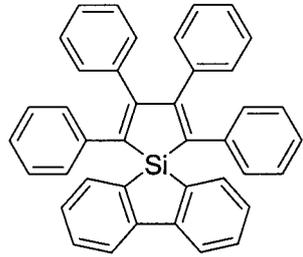
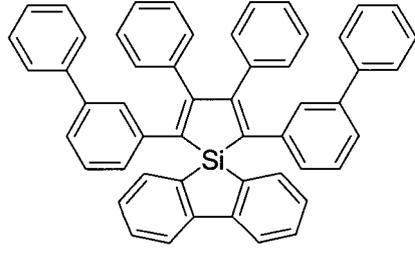
40

【 0 1 6 6 】

【表 6】

ES5		10
ES6		20
ES7		30
ES8		40
ES9		50

【表 6】

ES10	
ES11	
ES12	
ES13	
ES14	

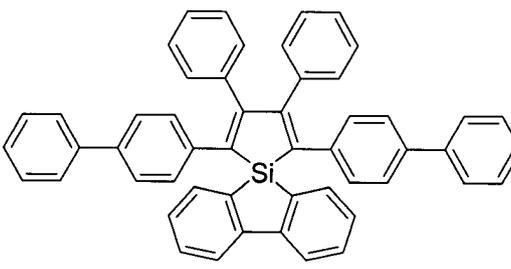
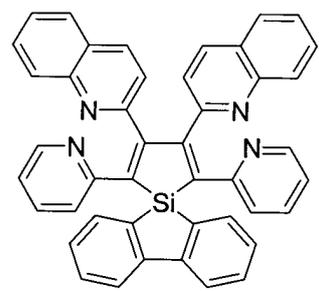
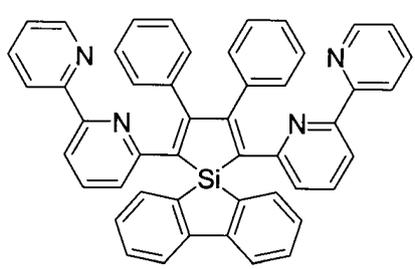
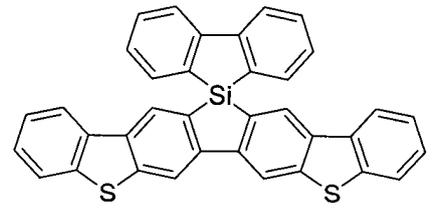
10

20

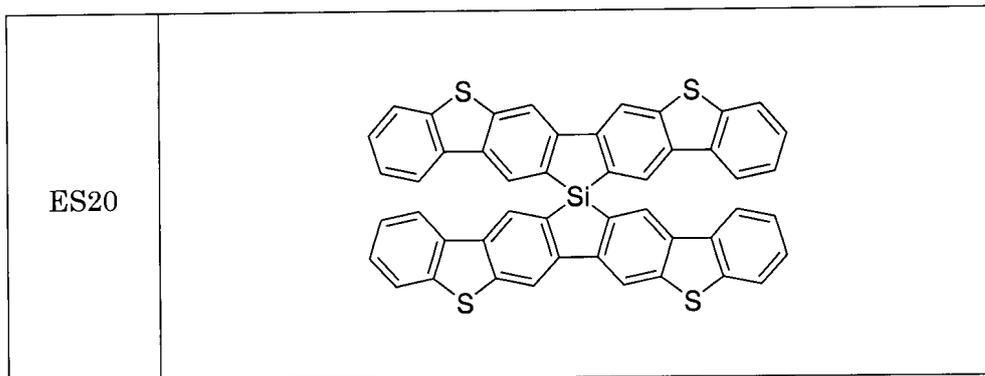
30

40

【表 6】

ES15		10
ES16		20
ES17		30
ES18		40
ES19		50

【表 6】



10

【0170】

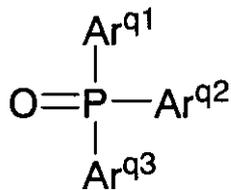
また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましいトリアリールホスフィンオキシド誘導体としては、特開2002-63989号公報、特開2004-95221号公報、特開2004-203828号公報、特開2004-204140号公報記載のトリアリールホスフィンオキシド誘導体や下記一般式[15]で表されるトリアリールホスフィンオキシド誘導体を示すことができる。

20

【0171】

一般式[15]

【化18】



30

【0172】

(式中、 $\text{Ar}^{\text{q1}} \sim \text{Ar}^{\text{q3}}$ は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い1価の芳香族炭化水素基を表す。)

【0173】

ここで $\text{Ar}^{\text{q1}} \sim \text{Ar}^{\text{q3}}$ として、好ましい1価の芳香族炭化水素基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の含窒素芳香族複素環基で置換されていても良い、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、o-ピフェニル基、m-ピフェニル基、およびp-ピフェニル基があげられる。

【0174】

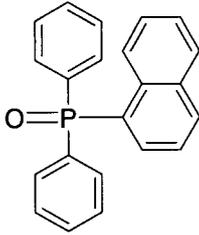
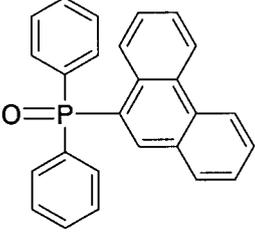
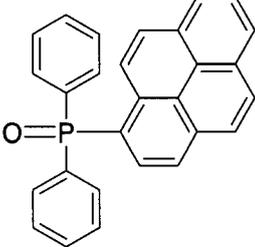
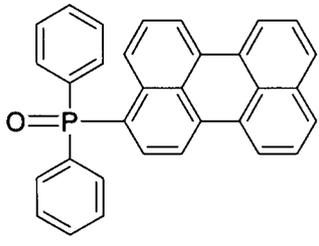
以下、表7に本発明に使用可能なトリアリールホスフィンオキシド誘導体の具体例を示す。

40

【0175】

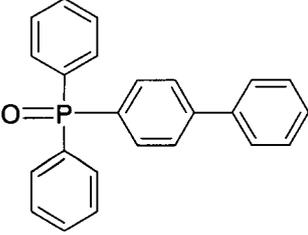
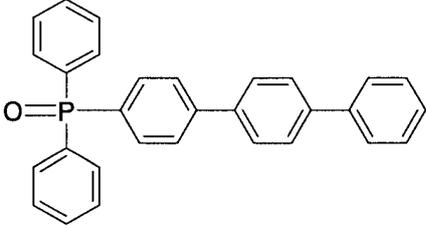
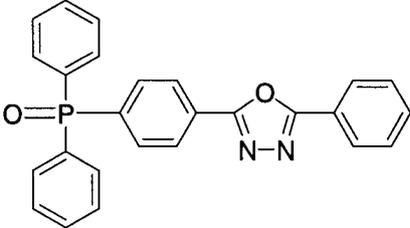
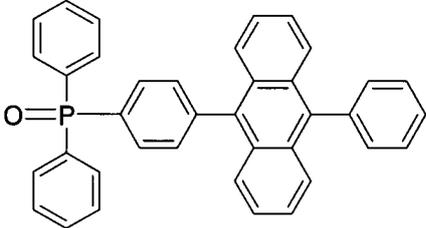
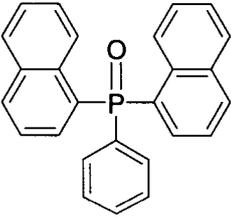
表7

【表 7】

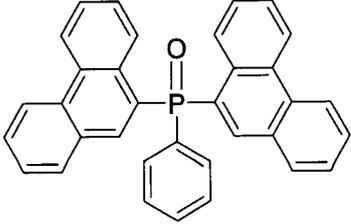
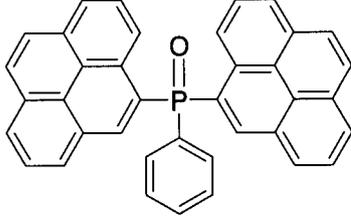
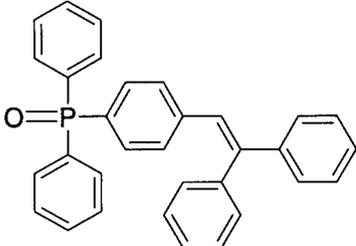
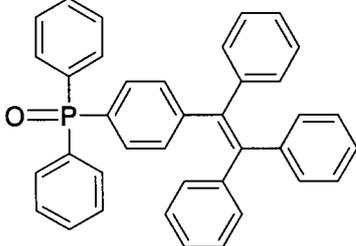
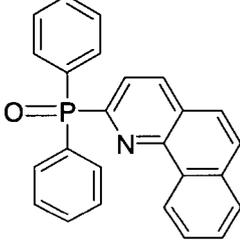
化合物	化学構造	
EP1		10
EP2		20
EP3		30
EP4		40

【 0 1 7 6 】

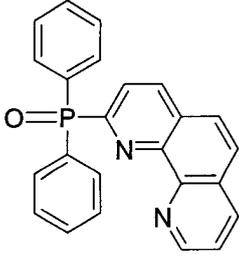
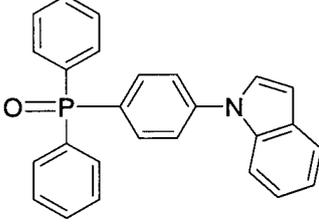
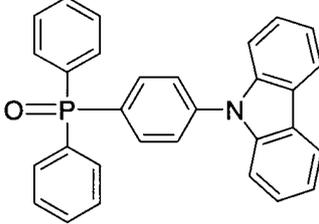
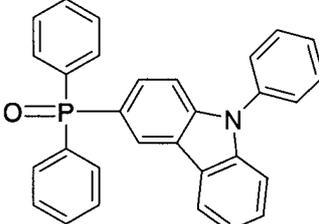
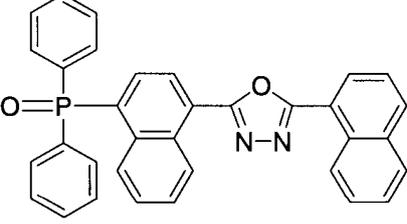
【表 7】

EP5		10
EP6		20
EP7		30
EP8		40
EP9		50

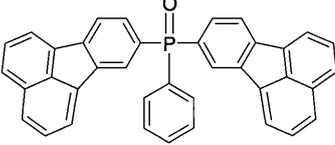
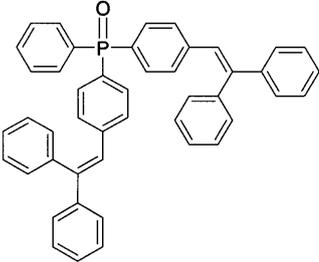
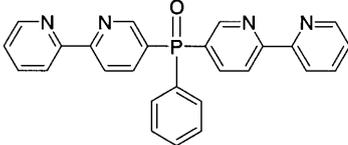
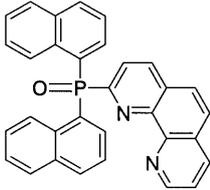
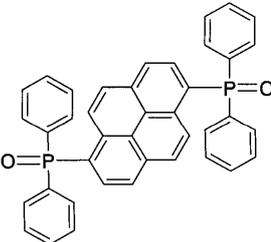
【表 7】

EP10		10
EP11		20
EP12		30
EP13		40
EP14		50

【表 7】

EP15		10
EP16		20
EP17		30
EP18		40
EP19		50

【表 7】

EP20	
EP21	
EP22	
EP23	
EP24	

10

20

30

40

【0180】

さらに、正孔阻止層には、発光層を経由した正孔が電子注入層に達するのを防ぎ、薄膜形成性に優れた層を形成できる正孔阻止材料が用いられる。そのような正孔阻止材料の例としては、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)(4-フェニルフェノラ-ト)アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物や、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(4-フェニルフェノラ-ト)ガリウム等のガリウム錯体化合物、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)等の含窒素縮合芳香族化合物があげられる。

【0181】

本発明の有機EL素子の発光層としては、以下の機能を併せ持つものが好適である。

50

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

輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能

発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさには、違いがあってもよく、また正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

【0182】

有機EL素子の発光材料は主に有機化合物であり、具体的には所望の色調により、次のような化合物が用いられる。

10

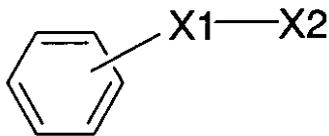
【0183】

たとえば、紫外域から紫色の発光を得る場合には、下記一般式[16]で表される化合物が好適に用いられる。

【0184】

一般式[16]

【化19】



20

【0185】

（式中、X1は下記一般式[17]で表される基を示し、X2は、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基のいずれかを示す。）

【0186】

一般式[17]

【化20】



30

【0187】

（式中、mは2～5の整数を示す）

【0188】

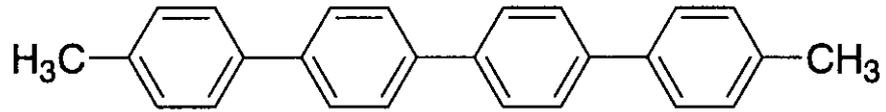
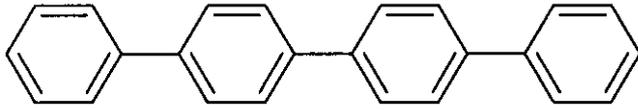
この一般式[16]のX1、X2で表されるフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、フェニレン基は、単数または複数の炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、水酸基、スルホニル基、カルボニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基またはジフェニルアミノ基等の置換基で置換されていてもよい。また、これら置換基が複数ある場合には、それらが互いに結合し、環を形成していてもよい。さらに、X1で表されるフェニレン基は、パラ位で結合したものが、結合性が良く、かつ平滑な蒸着膜が形成し易いことから好ましい。上記一般式[16]で表される化合物の具体例を示せば、下記のとおりである（ただし、Phはフェニル基を表す）。

40

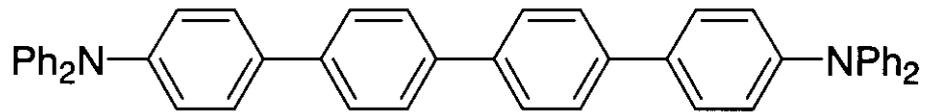
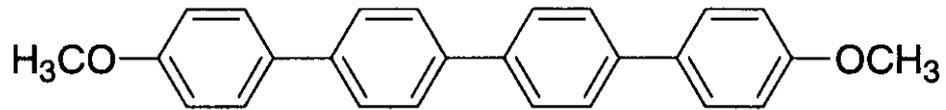
50

【 0 1 8 9 】

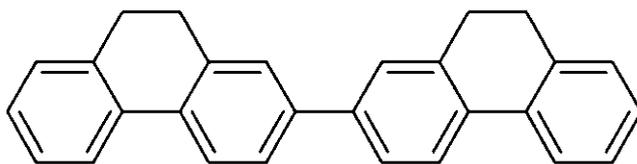
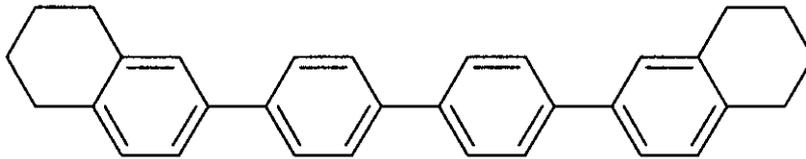
【 化 2 1 】



10



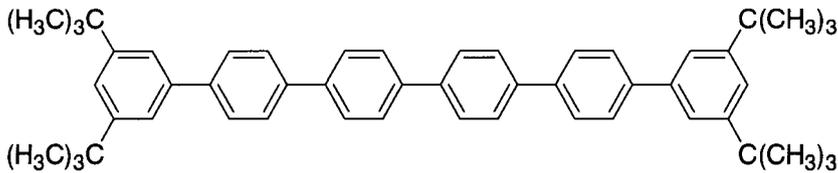
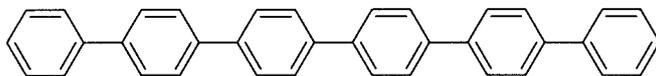
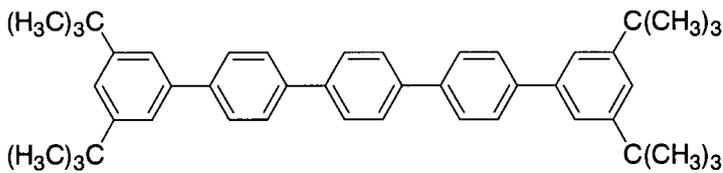
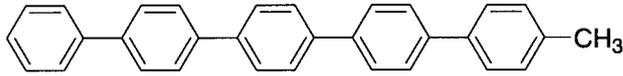
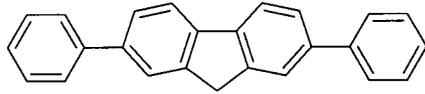
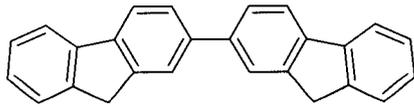
20



30

【 0 1 9 0 】

【化 2 2】



10

20

【 0 1 9 1】

これら化合物の中では、特に p - クォ - タ - フェニル誘導体、p - クインクフェニル誘導体が好ましい。

【 0 1 9 2】

また、可視域、特に青色から緑色の発光を得るためには、例えばベンゾチアゾ - ル系、ベンゾイミダゾ - ル系、ベンゾオキサゾ - ル系等の蛍光増白剤、金属キレ - ト化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物を用いることができる。これら化合物の具体例としては、例えば特開昭 5 9 - 1 9 4 3 9 3 号公報に開示されている化合物を挙げることができる。さらに他の有用な化合物は、ケミストリ - ・オブ・シンセティック・ダイズ (1 9 7 1) 6 2 8 ~ 6 3 7 頁および 6 4 0 頁に列挙されている。

【 0 1 9 3】

前記金属キレ - ト化オキシノイド化合物としては、例えば、特開昭 6 3 - 2 9 5 6 9 5 号公報に開示されている化合物を用いることができる。その代表例としては、トリス (8 - キノリノ - ル) アルミニウム等の 8 - ヒドロキシキノリン系金属錯体や、ジリチウムエピトリジオン等が好適な化合物として挙げることができる。

【 0 1 9 4】

また、前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば、欧州特許第 0 3 1 9 8 8 1 号明細書や欧州特許第 0 3 7 3 5 8 2 号明細書に開示されているものを用いることができる。そして、特開平 2 - 2 5 2 7 9 3 号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も、発光層の材料として用いることができる。このほか、欧州特許第 0 3 8 7 7 1 5 号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることができる。

30

40

50

【 0 1 9 5 】

さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物およびスチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば12-フタロペリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713(1988年))、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、ナフタルイミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチリルアミン誘導体(Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際特許公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物、9,9',10,10'-テトラフェニル-2,2'-ビアントラセン、PPV(ポリパラフェニレンビニレン)誘導体、ポリフルオレン誘導体やそれら共重合体等、例えば、下記一般式[18]~一般式[20]の構造をもつものや、

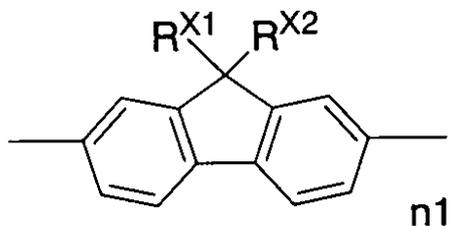
10

【 0 1 9 6 】

一般式[18]

【化23】

20



30

【 0 1 9 7 】

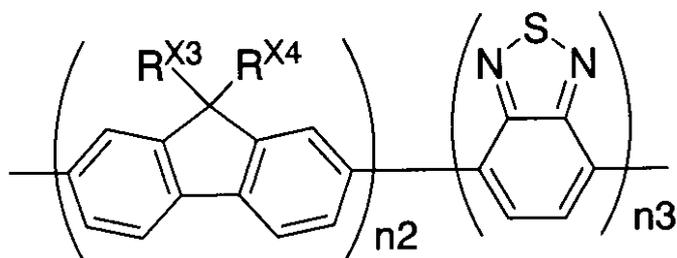
(式中、 R^{X1} および R^{X2} は、それぞれ独立に、1価の脂肪族炭化水素基を、 $n1$ は、3~100の整数を表す。)

【 0 1 9 8 】

一般式[19]

【化24】

40



【 0 1 9 9 】

(式中、 R^{X3} および R^{X4} は、それぞれ独立に、1価の脂肪族炭化水素基を、 $n2$ および n

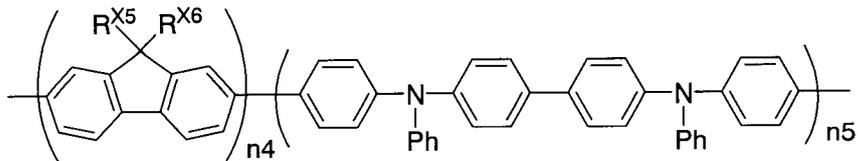
50

3 は、それぞれ独立に、3 ~ 100 の整数を表す。)

【0200】

一般式 [20]

【化25】



10

【0201】

(式中、 R^{X5} および R^{X6} は、それぞれ独立に、1 価の脂肪族炭化水素基を、 $n4$ および $n5$ は、それぞれ独立に、3 ~ 100 の整数を表す。Ph はフェニル基を表す。)

9, 10 - ビス (N - (4 - (2 - フェニルビニル - 1 - イル) フェニル) - N - フェニルアミノ) アントラセン等も発光層の材料として用いることができる。さらには、特開平 8 - 12600 号公報に開示されているような下記一般式 [21] で示されるフェニルアントラセン誘導体も発光材料として用いることができる。

【0202】

一般式 [21]

20

A1 - L - A2

【0203】

(式中、A1 及び A2 は、それぞれ独立に、モノフェニルアントリル基またはジフェニルアントリル基を示し、これらは同一でも異なってもよい。L は、単結合または 2 価の連結基を表す。)

【0204】

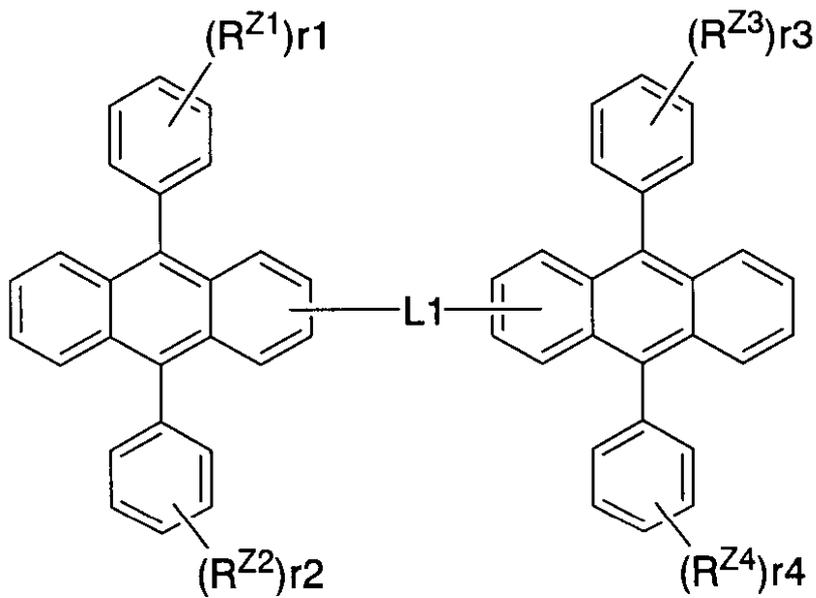
ここで、L で示される 2 価の連結基としては、置換基を有しても良い 2 価の単環もしくは縮合環芳香族炭化水素基が好ましい。特に、以下の一般式 [22] ないし一般式 [23] で表されるフェニルアントラセン誘導体は好適である。

【0205】

一般式 [22]

30

【化26】



【0206】

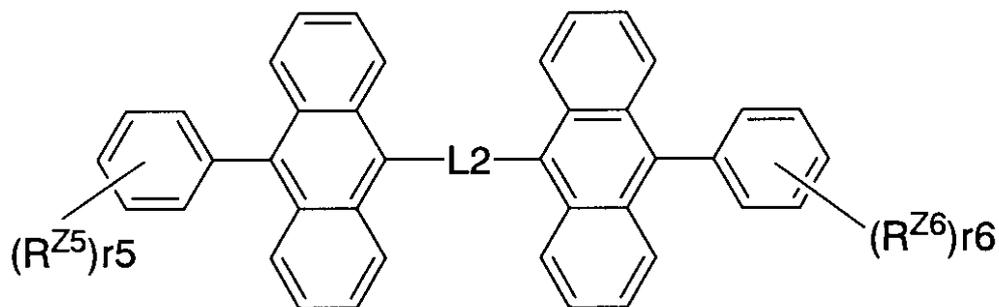
(式中、 $R^{Z1} \sim R^{Z4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアリールアミノ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r1 \sim r4$ は、それぞれ独立に、0又は1～5の整数を表す。 $r1 \sim r4$ が、それぞれ独立に、2以上の整数であるとき、 R^{Z1} 同士、 R^{Z2} 同士、 R^{Z3} 同士、 R^{Z4} 同士は各々同一でも異なるものであってもよく、 R^{Z1} 同士、 R^{Z2} 同士、 R^{Z3} 同士、 R^{Z4} 同士は結合して環を形成してもよい。 $L1$ は単結合又は置換基を有しても良い2価の単環もしくは縮合環芳香族炭化水素基を表し、置換基を有しても良い2価の単環もしくは縮合環芳香族炭化水素基は、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR-$ (ここでRはアルキル基又はアリール基を表す)が介在するものであってもよい。)

30

【0207】

一般式[23]

【化27】



【0208】

(式中、 R^{Z5} 及び R^{Z6} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアリールアミノ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r5$ 及び $r6$ は、それぞれ独立に、0又は1～5の整数を表す。 $r5$ 及び $r6$ が、それぞれ独立に、2以上の整数であるとき、 R^{Z5} 同士及び R^{Z6} 同士は各々同一でも異なるものであってもよく、 R^{Z5} 同士及び R^{Z6} 同士は結合して環を形成してもよい。 $L2$ は単結合又は置換基を有しても良い2価の単環もしくは縮合環芳香族炭化水素基を表し、置換基を有しても良い2価の単環もしくは縮合環芳香族炭化水素基は、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR-$ (ここで R はアルキル基又はアリール基を表す)が介在するものであってもよい。)

10

【0209】

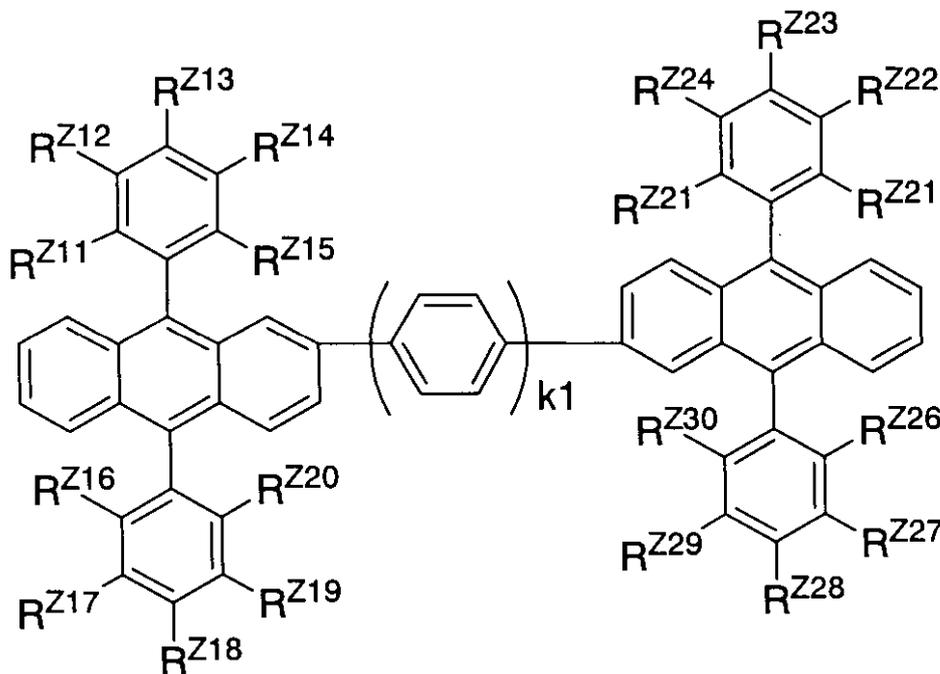
前記一般式[23]の内、下記一般式[24]ないし一般式[25]で表されるフェニルアントラセン誘導体がさらに好適である。

【0210】

一般式[24]

【化28】

20



30

【0211】

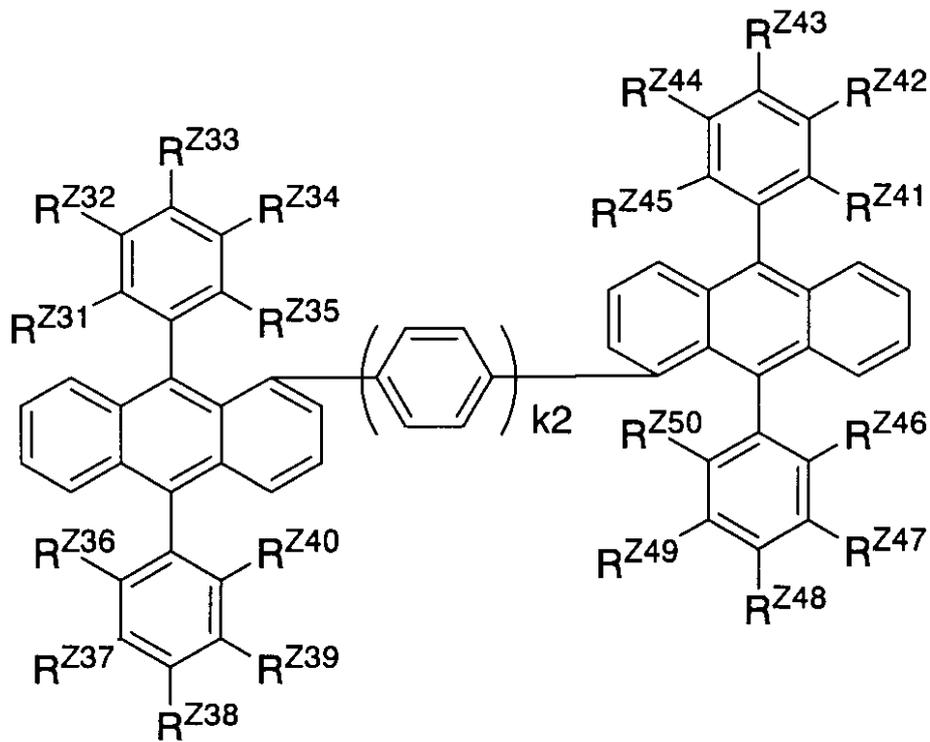
(式中、 $R^{Z11} \sim R^{Z30}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアリールアミノ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。また、 $R^{Z11} \sim R^{Z30}$ は、隣り合う基同士が連結し、環を形成していてもよい。 $k1$ は、0～3の整数を表す。)

【0212】

一般式[25]

40

【化 2 9】



10

20

【0 2 1 3】

(式中、 $R^{Z31} \sim R^{Z50}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基、アルコキシル基、アリールオキシ基、ジアリールアミノ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。また、 $R^{Z31} \sim R^{Z50}$ は、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。 k_2 は、0～3の整数を表す。)

30

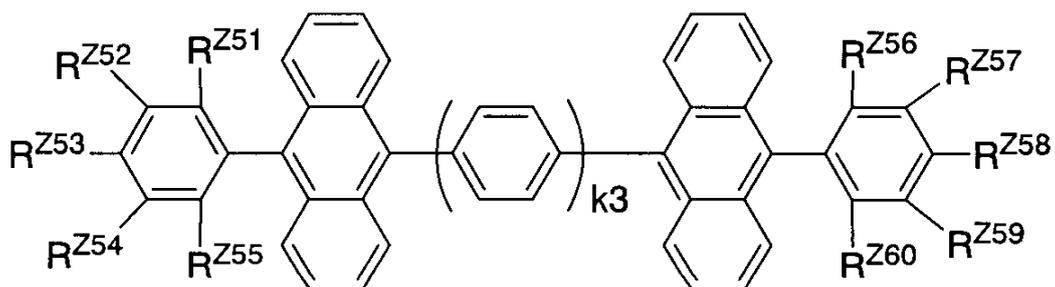
【0 2 1 4】

また、前記一般式 [2 5] の内、下記一般式 [2 6] で表されるフェニルアントラセン誘導体はさらに好適である。

【0 2 1 5】

一般式 [2 6]

【化 3 0】



40

50

【0216】

(式中、 $R^{Z51} \sim R^{Z60}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基、アルコキシル基、アリールオキシ基、ジアリールアミノ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。また、 $R^{Z51} \sim R^{Z60}$ は、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。 $k3$ は、0～3の整数を表す。)

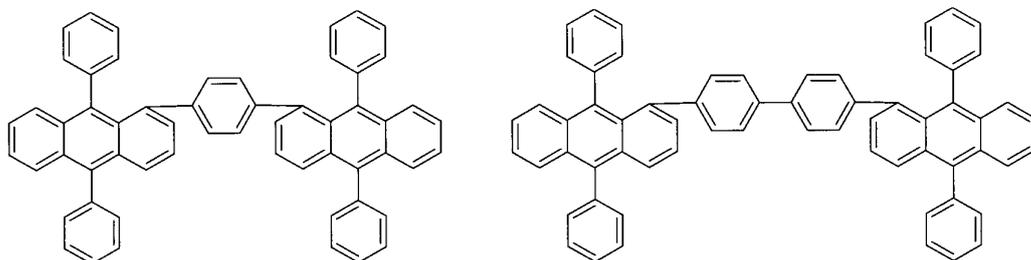
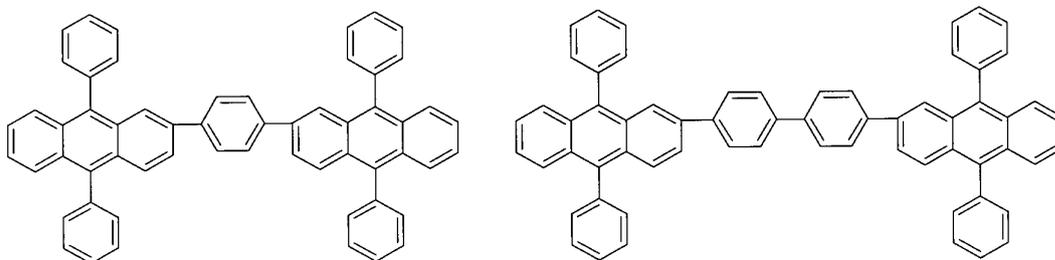
【0217】

上記一般式[26]～一般式[27]の具体例としては、下記化合物があげられる。

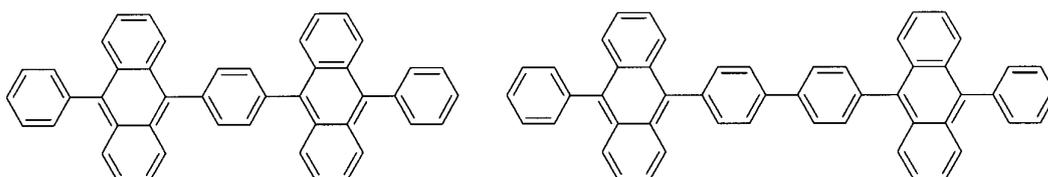
【0218】

【化31】

10



20



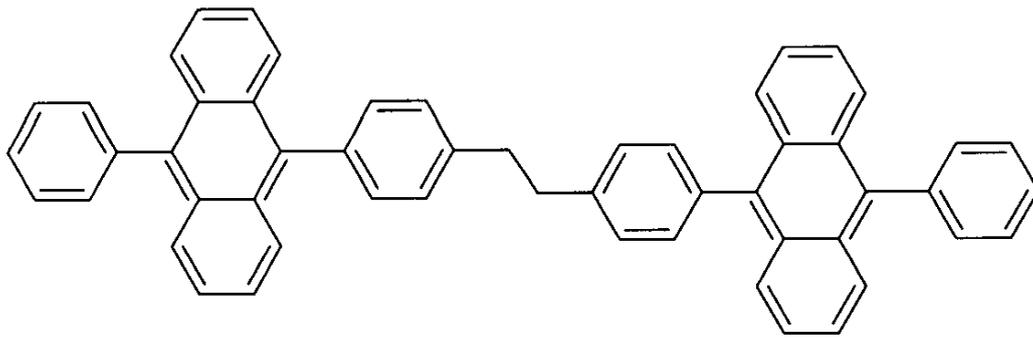
30

【0219】

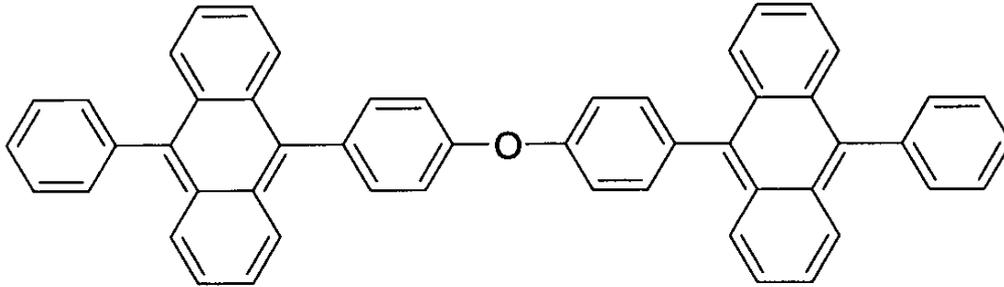
さらには、以下の化合物も具体例として挙げられる。

【0220】

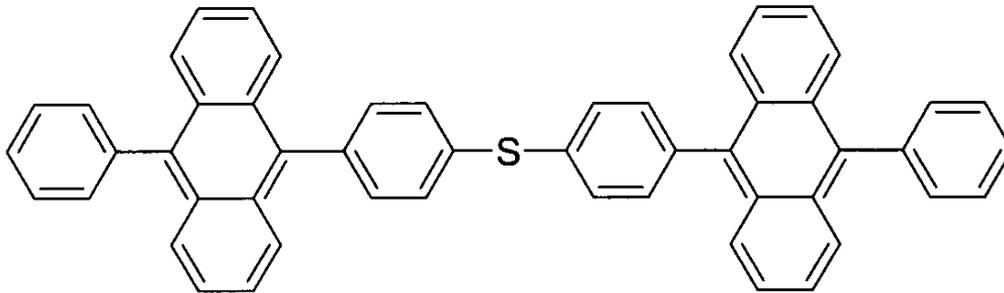
【化 3 2】



10



20



30

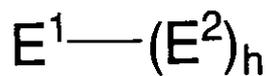
【 0 2 2 1】

また、下記一般式 [2 7] で示されるアミン化合物も発光材料として有用である。

【 0 2 2 2】

一般式 [2 7]

【化 3 3】



40

【 0 2 2 3】

(式中、hは、価数であり1～6の整数を表す。E¹は、n個の芳香族炭化水素基、E²は、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。)

【 0 2 2 4】

ここで、E¹で示されるN個の芳香族炭化水素基の母体構造としては、ナフタレン、ア

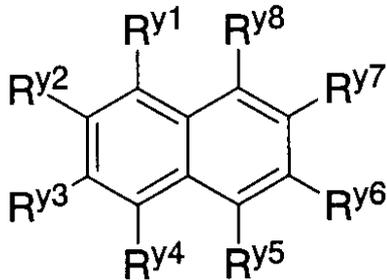
50

ントラセン、9 - フェニルアントラセン、9 , 10 - ジフェニルアントラセン、ナフタセン、ピレン、ペリレン、ピフェニル、ピナフチル、ピアンスリルが好ましく、E¹で示されるアミノ基としては、ジアリ - ルアミノ基が好ましい。また、nは、1 ~ 4が好ましく、特に2であることが最も好ましい。一般式 [27] の内、特に以下の一般式 [28] ~ 一般式 [30] で表されるアミン化合物は好適である。

【 0 2 2 5 】

一般式 [2 8]

【 化 3 4 】



10

20

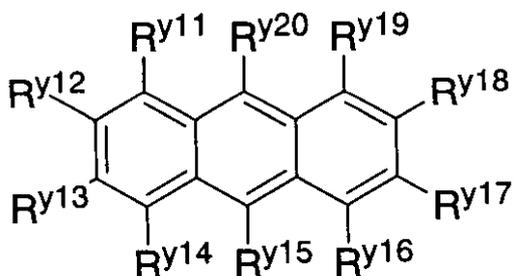
【 0 2 2 6 】

(式中、R^{y1} ~ R^{y8}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アリ - ルオキシ基、1 価の脂肪族複素環基、1 価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリ - ルアミノ基、アルキルアリ - ルアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、R^{y1} ~ R^{y8}の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリ - ルアミノ基、アルキルアリ - ルアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。R^{y1} ~ R^{y8}は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。)

【 0 2 2 7 】

一般式 [2 9]

【 化 3 5 】



40

【 0 2 2 8 】

(式中、R^{y11} ~ R^{y20}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アリ - ルオキシ基、1 価の脂肪族複素環基、1 価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリ - ルアミノ基、アルキルアリ - ルアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、R^{y11} ~ R^{y20}の内、少なくとも一つは、ジアルキ

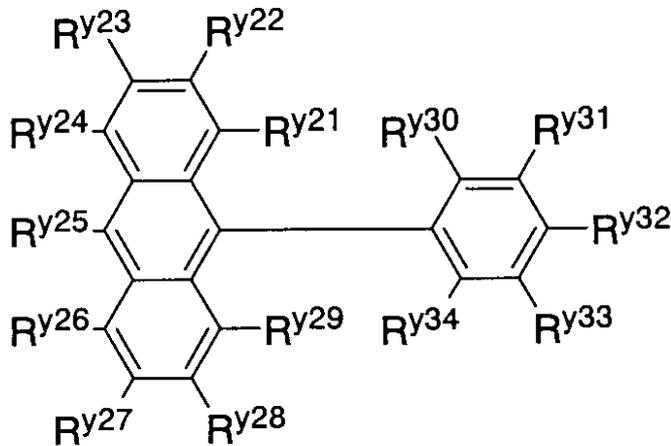
50

ルアミノ基、ジアリ - ルアミノ基、アルキルアリ - ルアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。 $R^{y11} \sim R^{y20}$ は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。)

【0229】

一般式 [3 0]

【化36】



10

20

【0230】

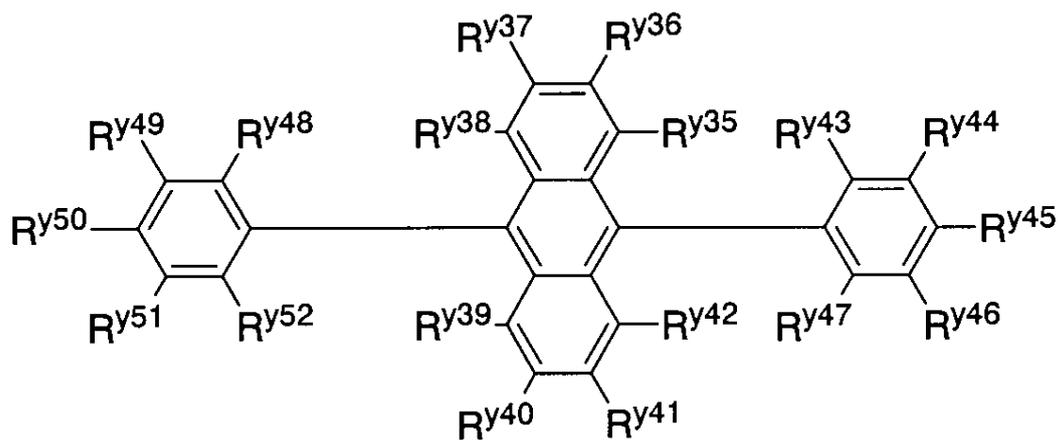
(式中、 $R^{y21} \sim R^{y34}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリ - ルオキシ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリ - ルアミノ基、アルキルアリ - ルアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、 $R^{y21} \sim R^{y34}$ の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリ - ルアミノ基、アルキルアリ - ルアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。 $R^{y21} \sim R^{y34}$ は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。)

30

【0231】

一般式 [3 1]

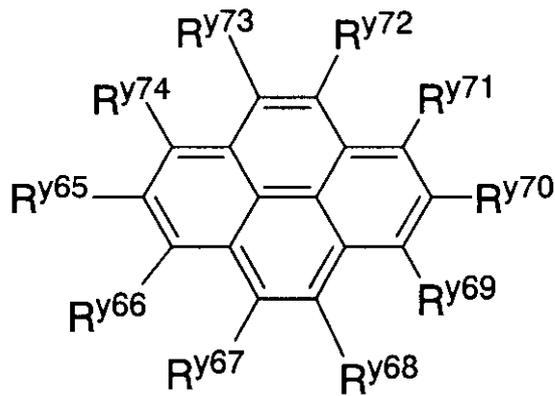
【化37】



40

50

【化39】



10

【0236】

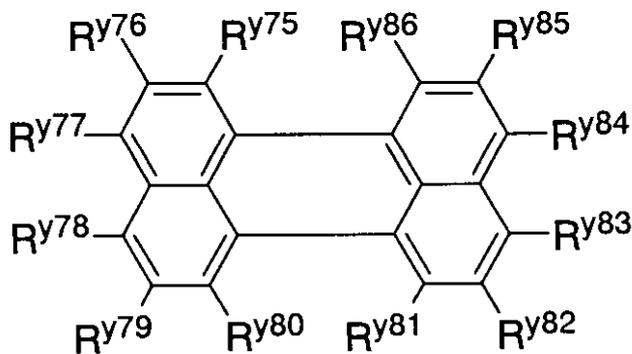
(式中、 $R^{y65} \sim R^{y74}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、 $R^{y65} \sim R^{y74}$ の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。 $R^{y65} \sim R^{y74}$ は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。)

20

【0237】

一般式[34]

【化40】



30

【0238】

(式中、 $R^{y75} \sim R^{y86}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、 $R^{y75} \sim R^{y86}$ の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表

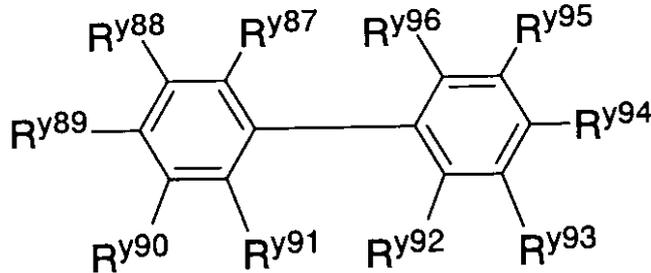
50

す。R^{y75} ~ R^{y86}は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。))

【0239】

一般式 [3 5]

【化41】



10

【0240】

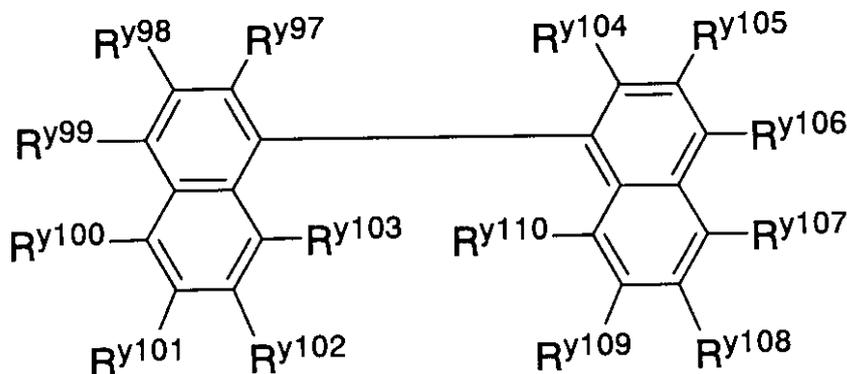
(式中、R^{y87} ~ R^{y96}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アリ - ルオキシ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリ - ルアミノ基、アルキルアリ - ルアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、R^{y87} ~ R^{y96}の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリ - ルアミノ基、アルキルアリ - ルアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。R^{y87} ~ R^{y96}は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。)

20

【0241】

一般式 [3 6]

【化42】



30

40

【0242】

(式中、R^{y97} ~ R^{y110}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アリ - ルオキシ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリ - ルアミノ基、アルキルアリ - ルアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、R^{y97} ~ R^{y110}の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリ - ルアミノ基、アルキルアリ - ルアミノ基から選ばれるアミノ基

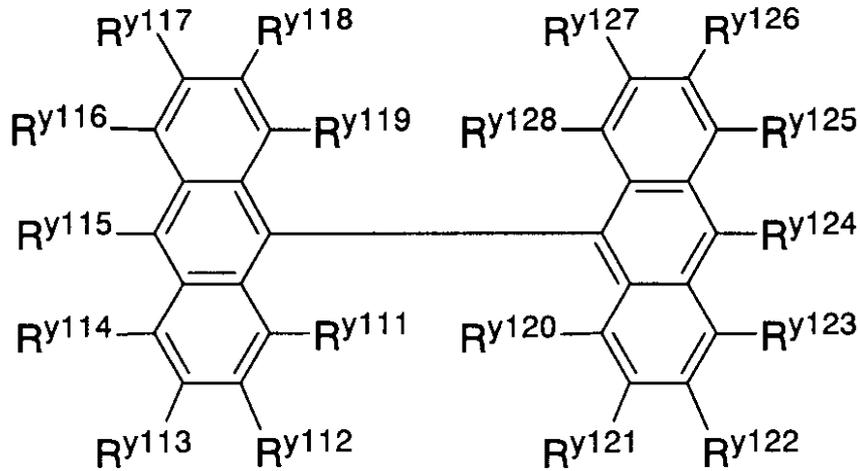
50

を表す。R^{y97} ~ R^{y110}は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。))

【 0 2 4 3 】

一般式 [3 7]

【 化 4 3 】



10

20

【 0 2 4 4 】

(式中、R^{y111} ~ R^{y128}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリ - ルオキシ基、1 価の脂肪族複素環基、1 価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリ - ルアミノ基、アルキルアリ - ルアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、R^{y111} ~ R^{y128}の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリ - ルアミノ基、アルキルアリ - ルアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。R^{y111} ~ R^{y128}は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。))

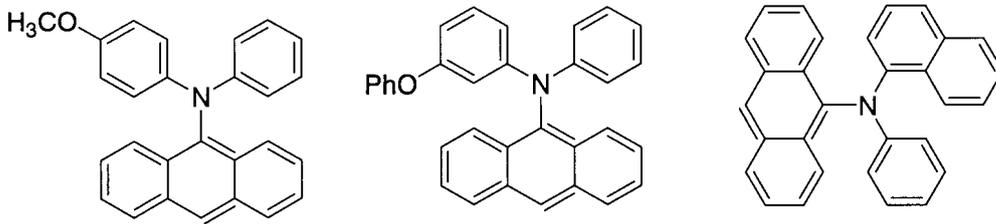
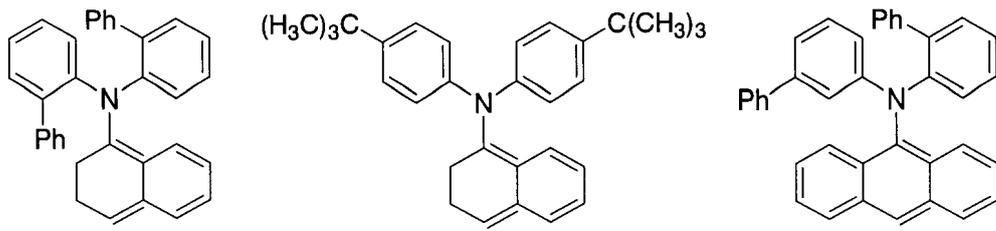
30

【 0 2 4 5 】

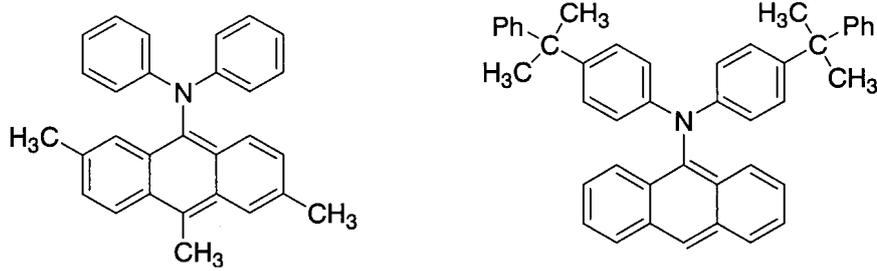
上述した一般式 [3 4] および一般式 [3 7] のアミン化合物は、黄色 ~ 赤色発光を得る場合、好適に用いることができる。以上述べた一般式 [3 4] ~ 一般式 [3 7] で表されるアミン化合物の具体例として下記構造の化合物をあげることができる(ただし、Ph はフェニル基を表す)。

【 0 2 4 6 】

【化 4 4】



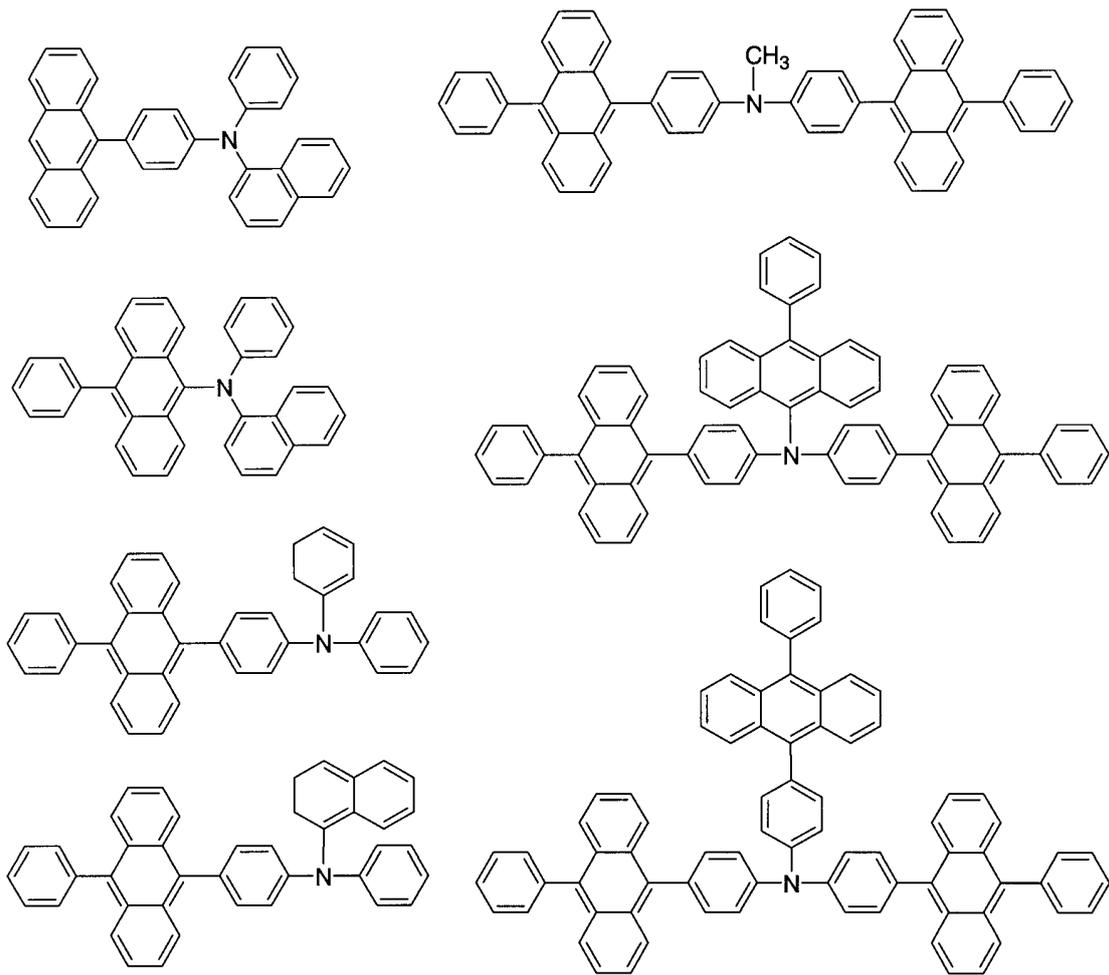
10



20

【 0 2 4 7 】

【化 4 5】



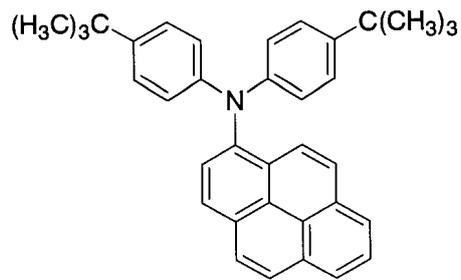
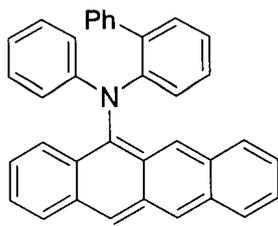
10

20

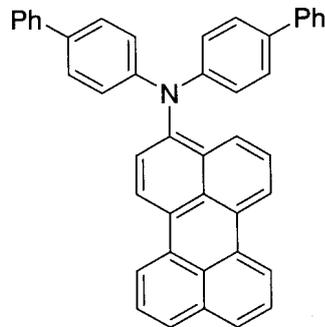
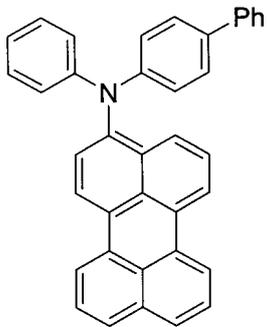
30

【 0 2 4 8 】

【化 4 6】



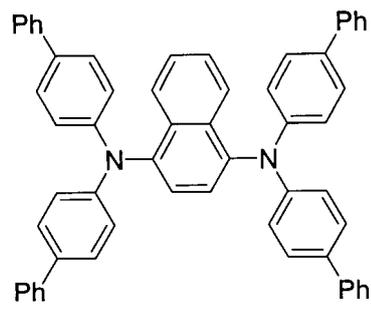
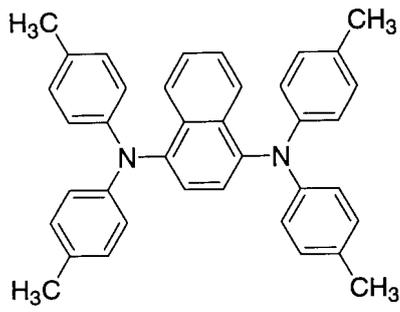
10



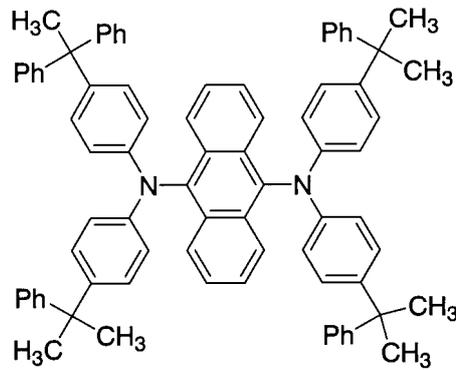
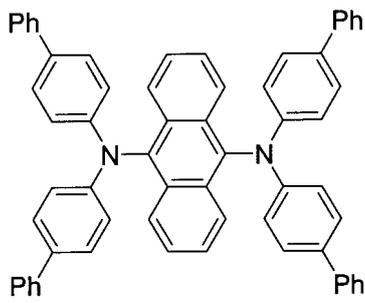
20

【 0 2 4 9】

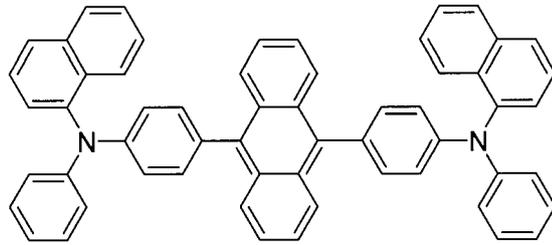
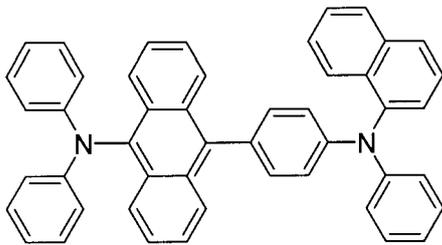
【化 4 7】



10



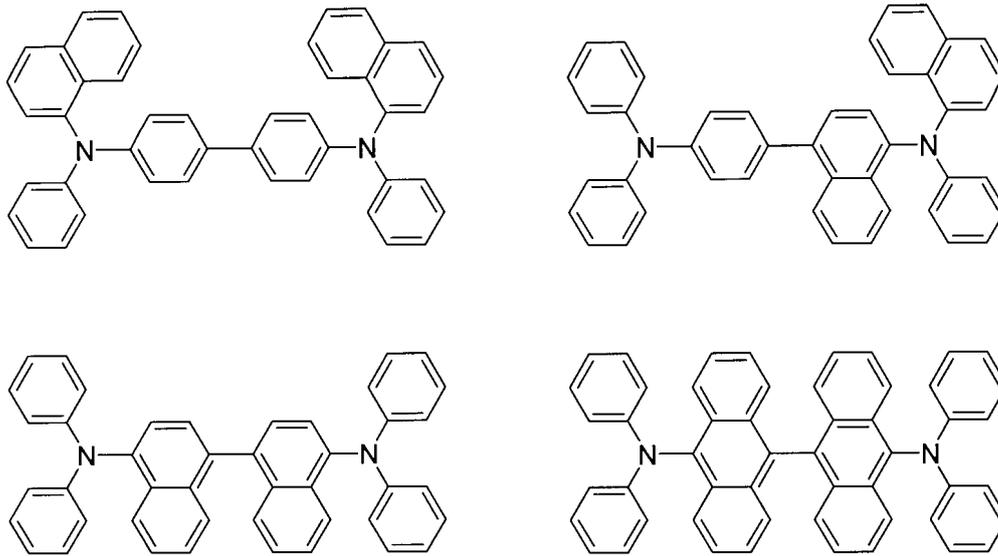
20



30

【 0 2 5 0 】

【化48】



10

20

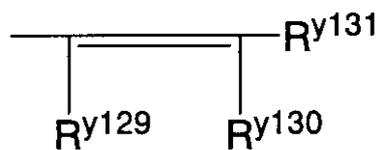
【0251】

また、上記一般式[34]～一般式[37]において、アミノ基の代わりに、下記一般式[38]ないし一般式[39]で表されるスチリル基を少なくとも一つ含有する化合物（例えば、欧州特許第0388768号明細書、特開平3-231970号公報などに開示のものを含む）も発光材料として好適に用いることができる。

【0252】

一般式[38]

【化49】



30

【0253】

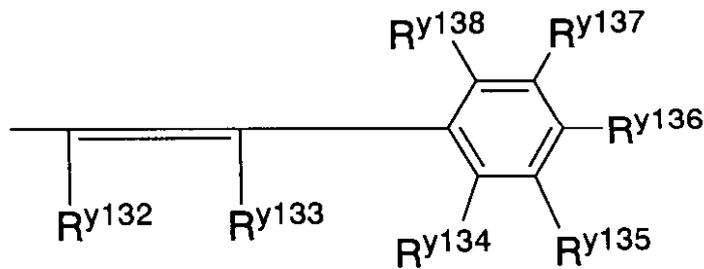
（式中、 $R^{y129} \sim R^{y131}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基を表す。 $R^{y129} \sim R^{y131}$ は、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。）

40

【0254】

一般式[38]

【化50】



10

【0255】

(式中、 $R^{y132} \sim R^{y138}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基を表す。 $R^{y134} \sim R^{y138}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、 $R^{y134} \sim R^{y138}$ の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基である。 $R^{y132} \sim R^{y138}$ は、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。)

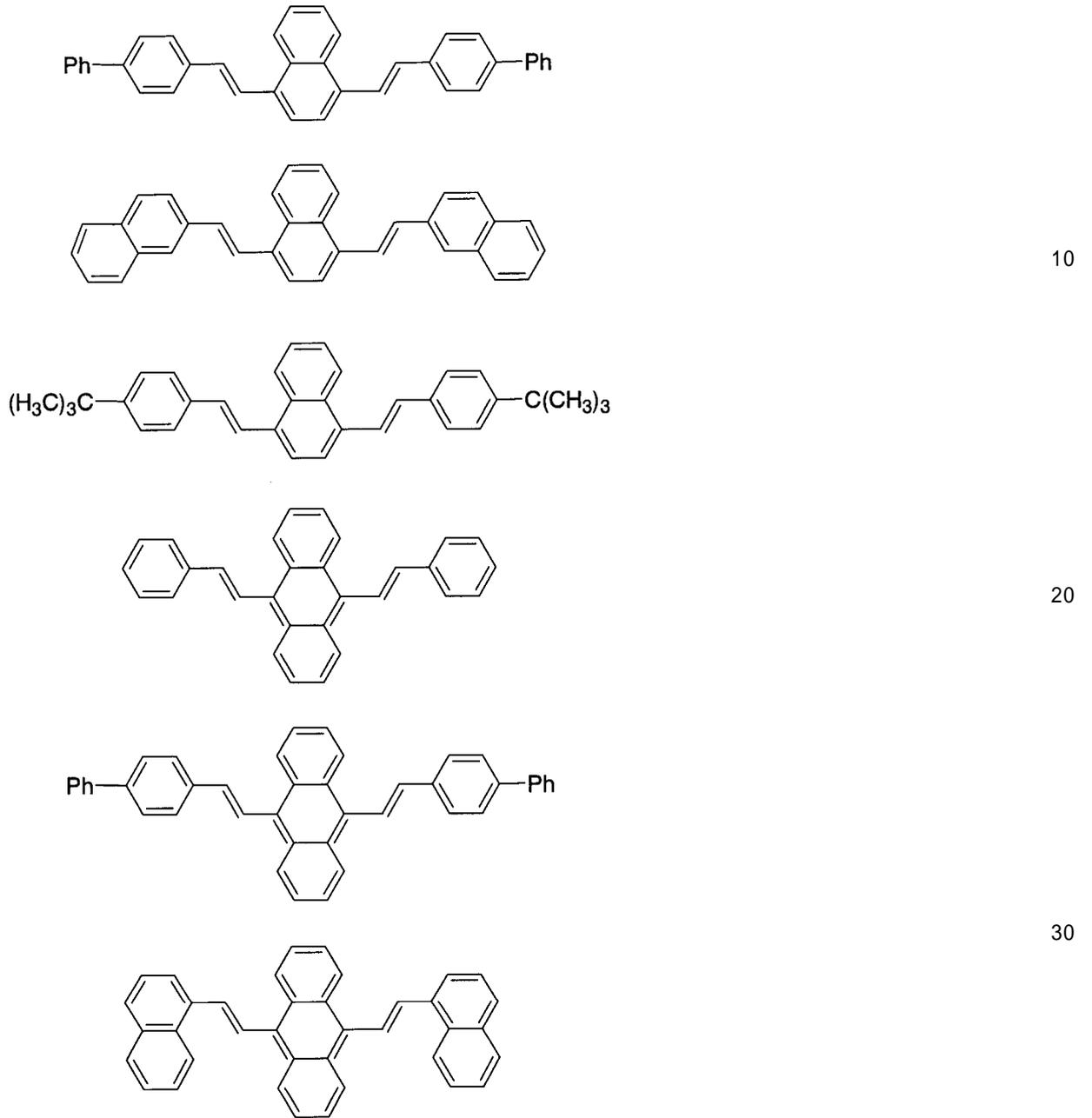
20

【0256】

以上述べた一般式[37]ないし一般式[38]で表されるスチリル基を少なくとも一つ含有する化合物の具体例として下記構造の化合物をあげることができる(ただし、Phはフェニル基を表す)。

【0257】

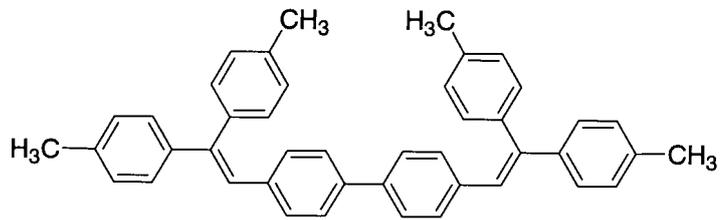
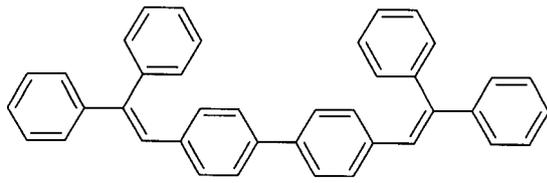
【化 5 1】



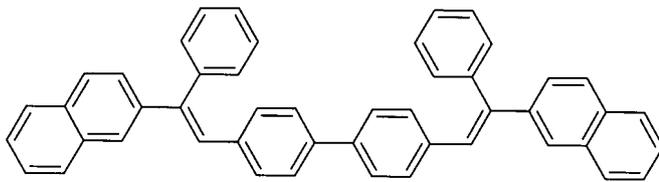
【 0 2 5 8 】

40

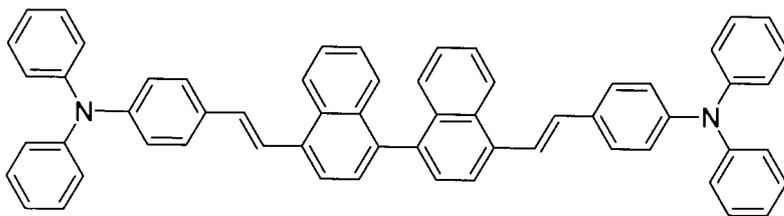
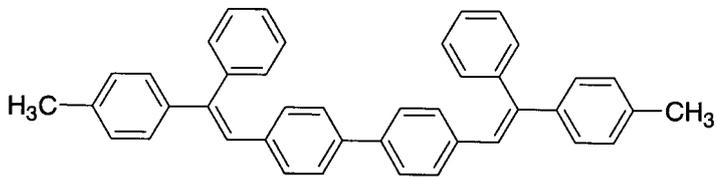
【化52】



10



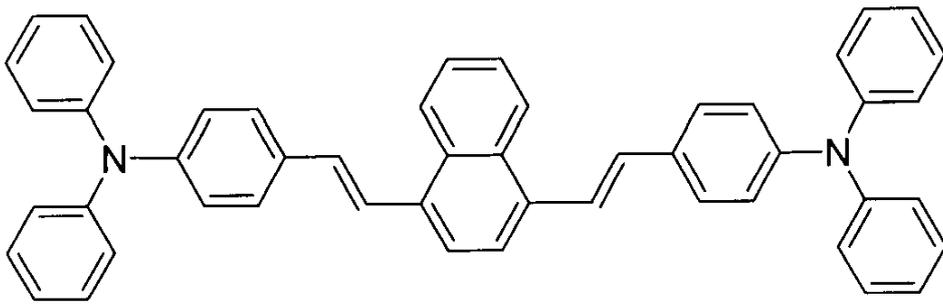
20



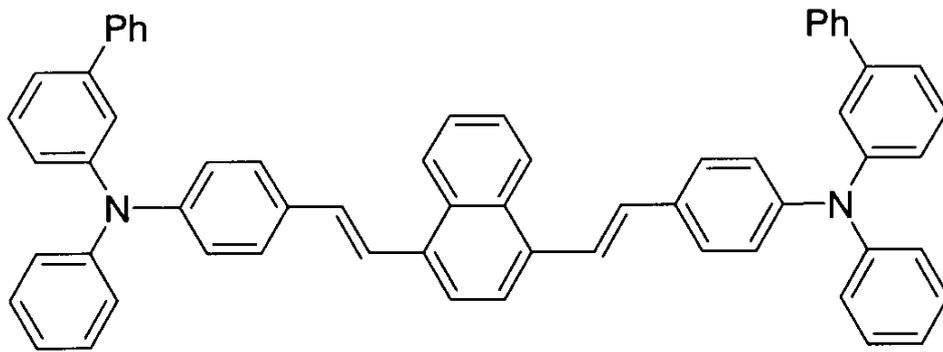
30

【0259】

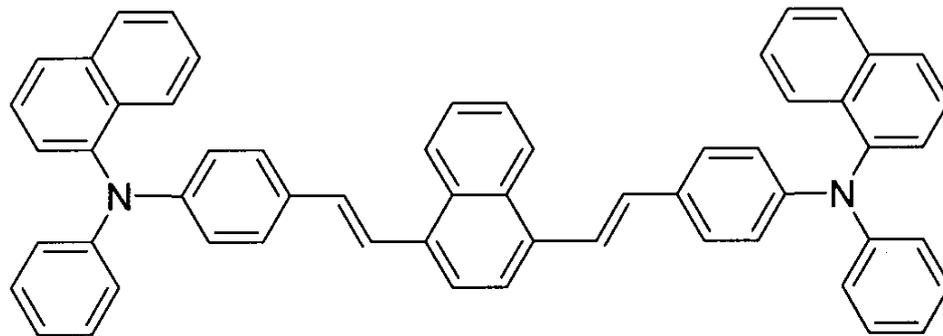
【化 5 3】



10



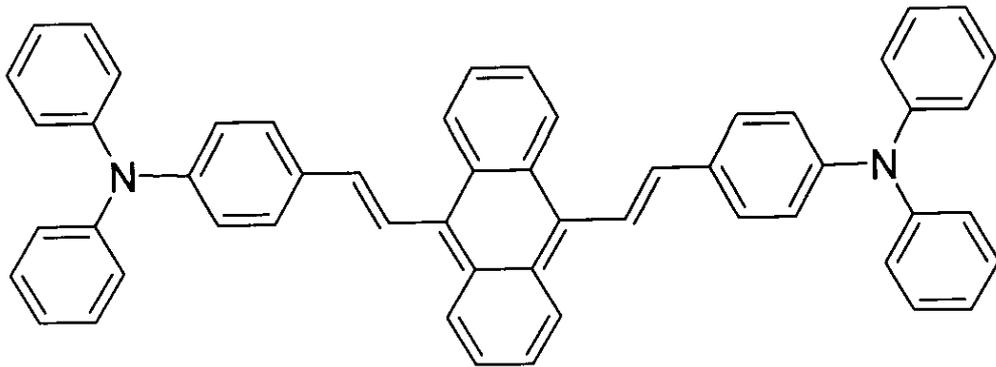
20



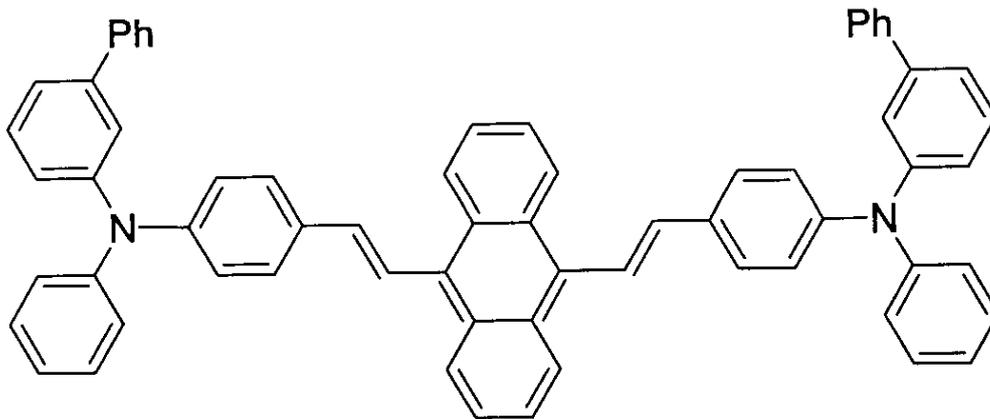
30

【 0 2 6 0 】

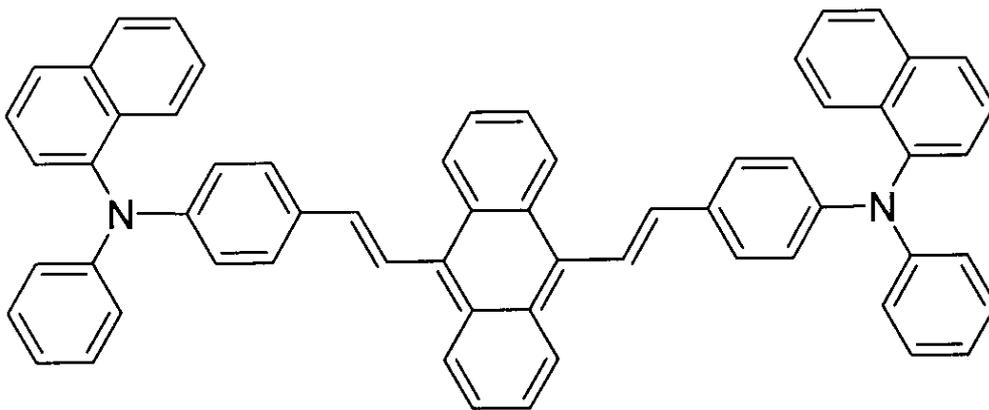
【化 5 4】



10



20

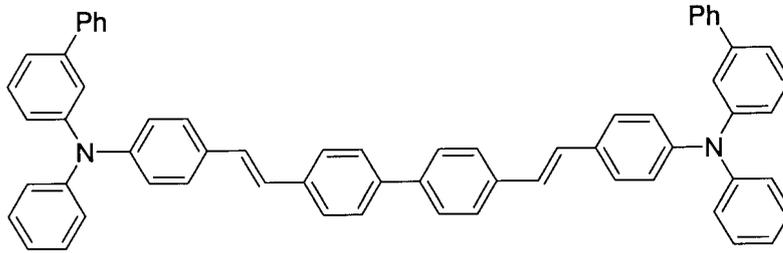
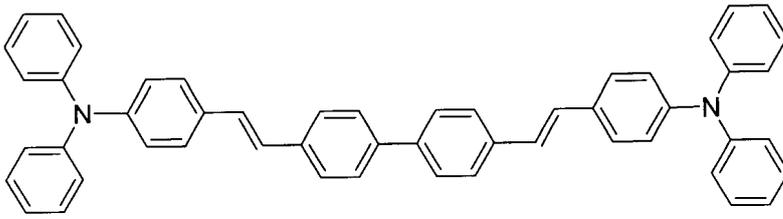


30

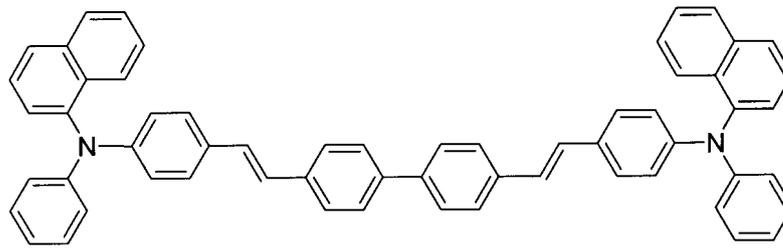
【 0 2 6 1】

40

【化 5 5】



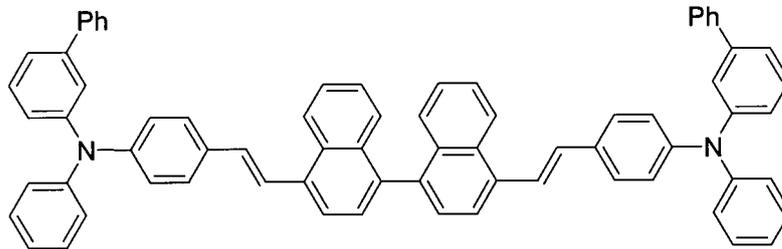
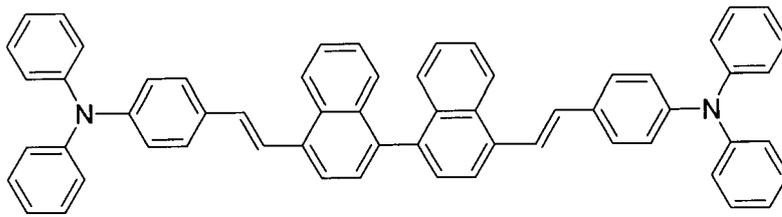
10



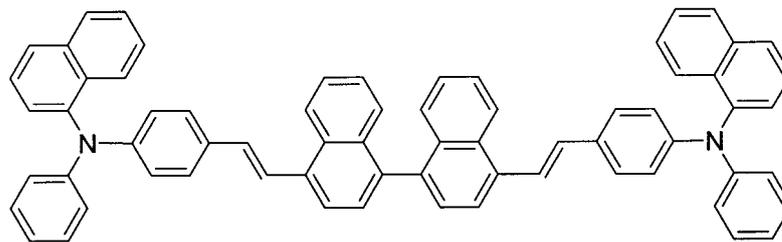
20

【 0 2 6 2 】

【化56】



10



20

【0263】

また、特開平5-258862号公報等に記載されている一般式 $(R_s - Q)_2 - Al - O - L3$ (式中、L3はフェニル部分を含んでなる炭素原子6~24個の炭化水素であり、O-L3はフェノラト配位子であり、Qは置換8-キノリノラト配位子を示し、R_sはアルミニウム原子に置換8-キノリノラト配位子が2個を上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラト環置換基を示す)で表される化合物も挙げられる。具体的には、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)等が挙げられる。

30

【0264】

このほか、特開平6-9953号公報等によるド-ピングを用いた高効率の青色と緑色の混合発光を得る方法が挙げられる。この場合、ホストとしては、上記の発光材料、ド-パントとしては青色から緑色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいは上記のホストとして用いられているものと同様な蛍光色素を挙げることができる。具体的には、ホストとしてジスチリルアリレン骨格の発光材料、特に好ましくは4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ピフェニル、ド-パントとしてはジフェニルアミノビニルアリレン、特に好ましくは例えばN,N-ジフェニルアミノビニルベンゼンを挙げることができる。

40

【0265】

白色の発光を得る発光層としては特に制限はないが、下記のものを用いることができる。

有機EL積層構造体の各層のエネルギー準位を規定し、トンネル注入を利用して発光させるもの(欧州特許第0390551号公報)。

50

同じくトンネル注入を利用する素子で実施例として白色発光素子が記載されているもの（特開平3-230584号公報）。

二層構造の発光層が記載されているもの（特開平2-220390号公報および特開平2-216790号公報）。

発光層を複数に分割してそれぞれ発光波長の異なる材料で構成されたもの（特開平4-51491号公報）。

青色発光体（蛍光ピーク380～480nm）と緑色発光体（480～580nm）とを積層させ、さらに赤色蛍光体を含有させた構成のもの（特開平6-207170号公報）。

青色発光層が青色蛍光色素を含有し、緑色発光層が赤色蛍光色素を含有した領域を有し、さらに緑色蛍光体を含有する構成のもの（特開平7-142169号公報）。

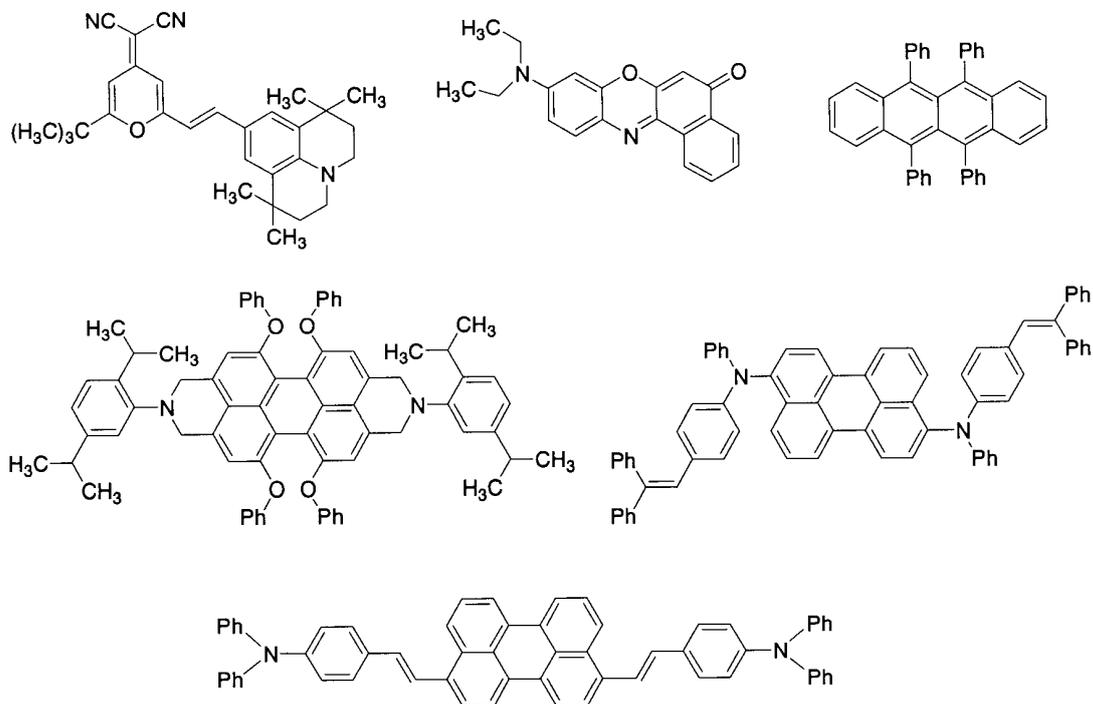
これらの中では、上記の構成のものが特に好ましい。

【0266】

さらに、発光材料として、例えば、下記に示す公知の化合物が好適に用いられる（ただし、Phはフェニル基を表す）。

【0267】

【化57】



【0268】

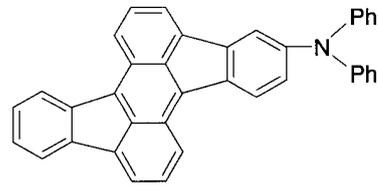
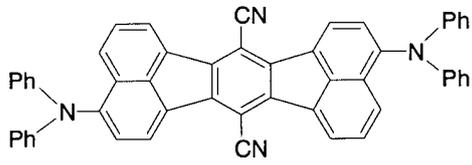
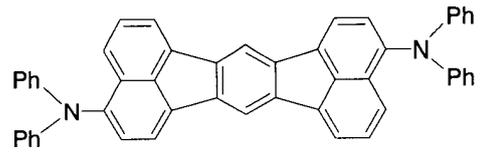
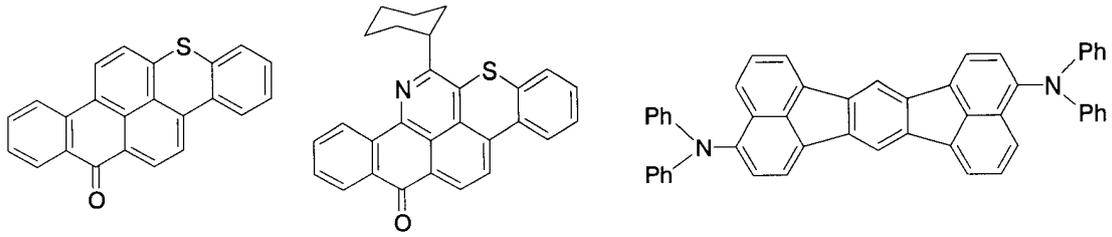
10

20

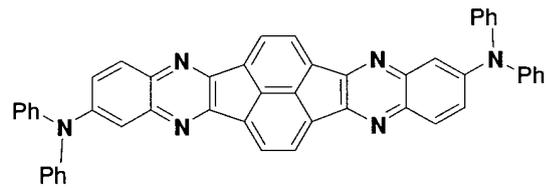
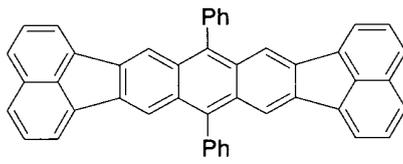
30

40

【化 5 8】



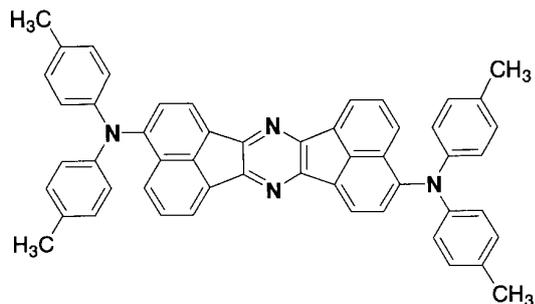
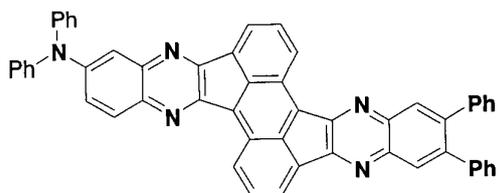
10



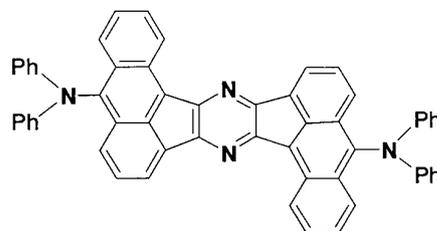
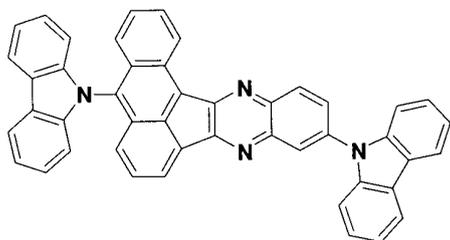
20

【 0 2 6 9 】

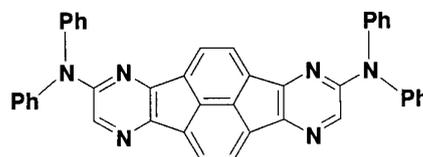
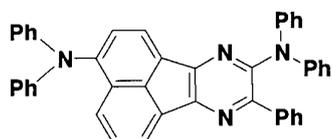
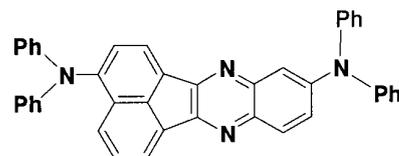
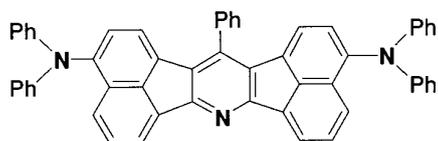
【化59】



10



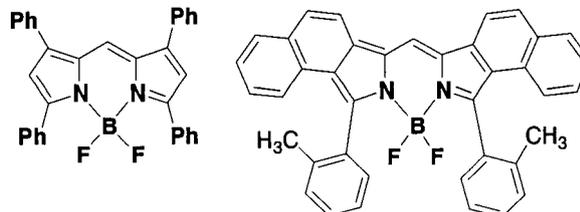
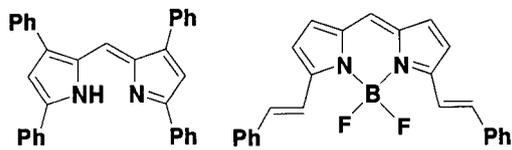
20



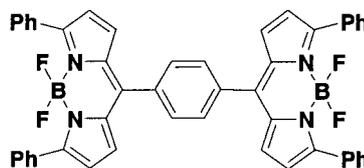
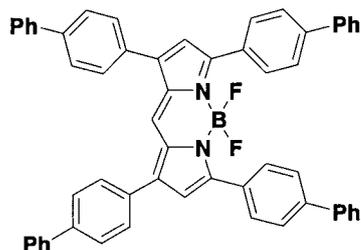
30

【0270】

【化60】



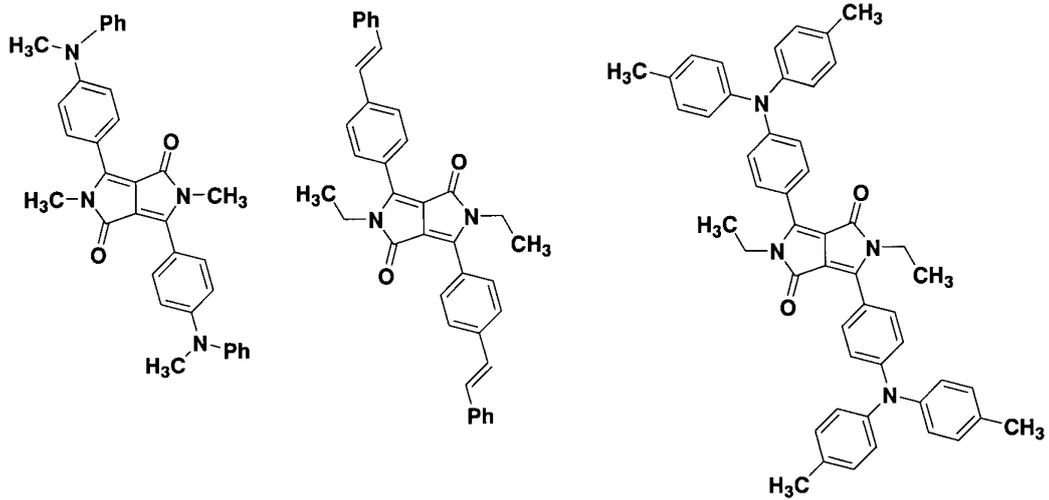
40



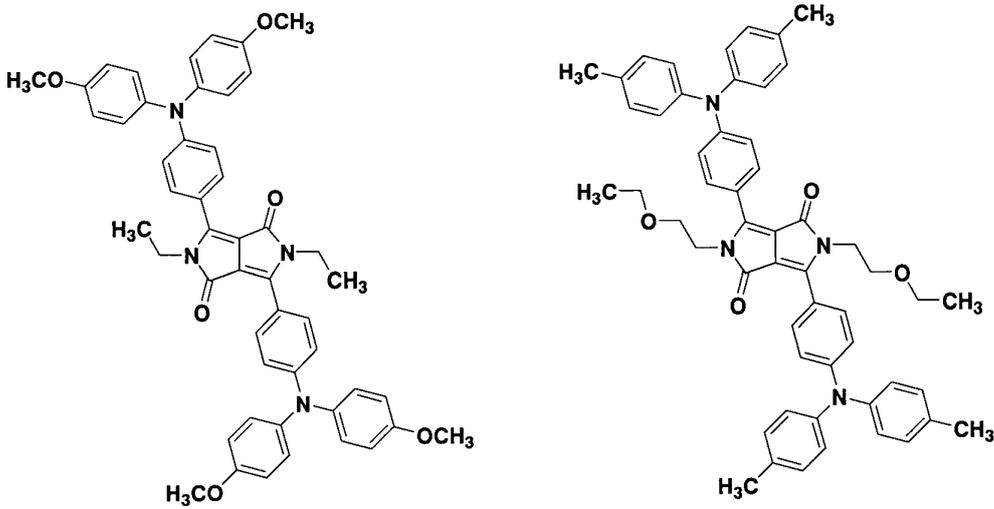
【0271】

50

【化 6 1】



10

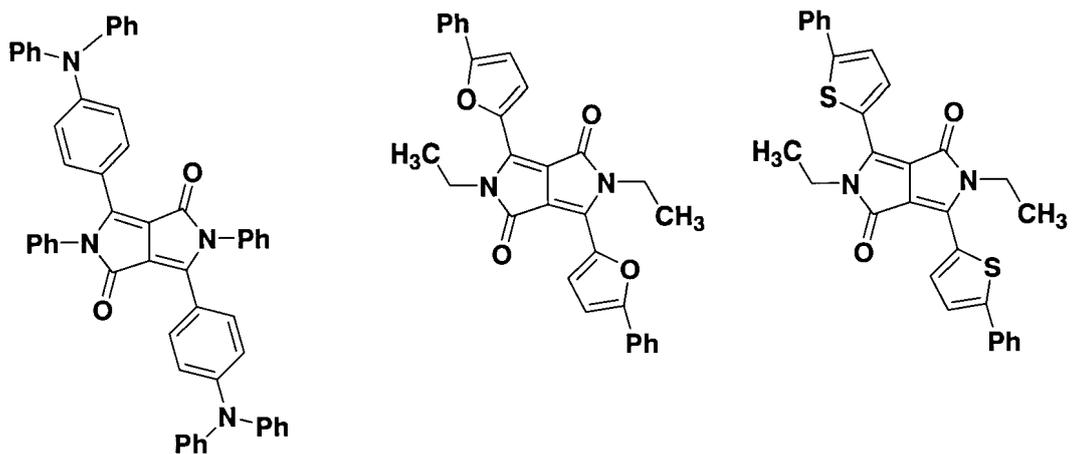


20

30

【 0 2 7 2】

【化 6 2】

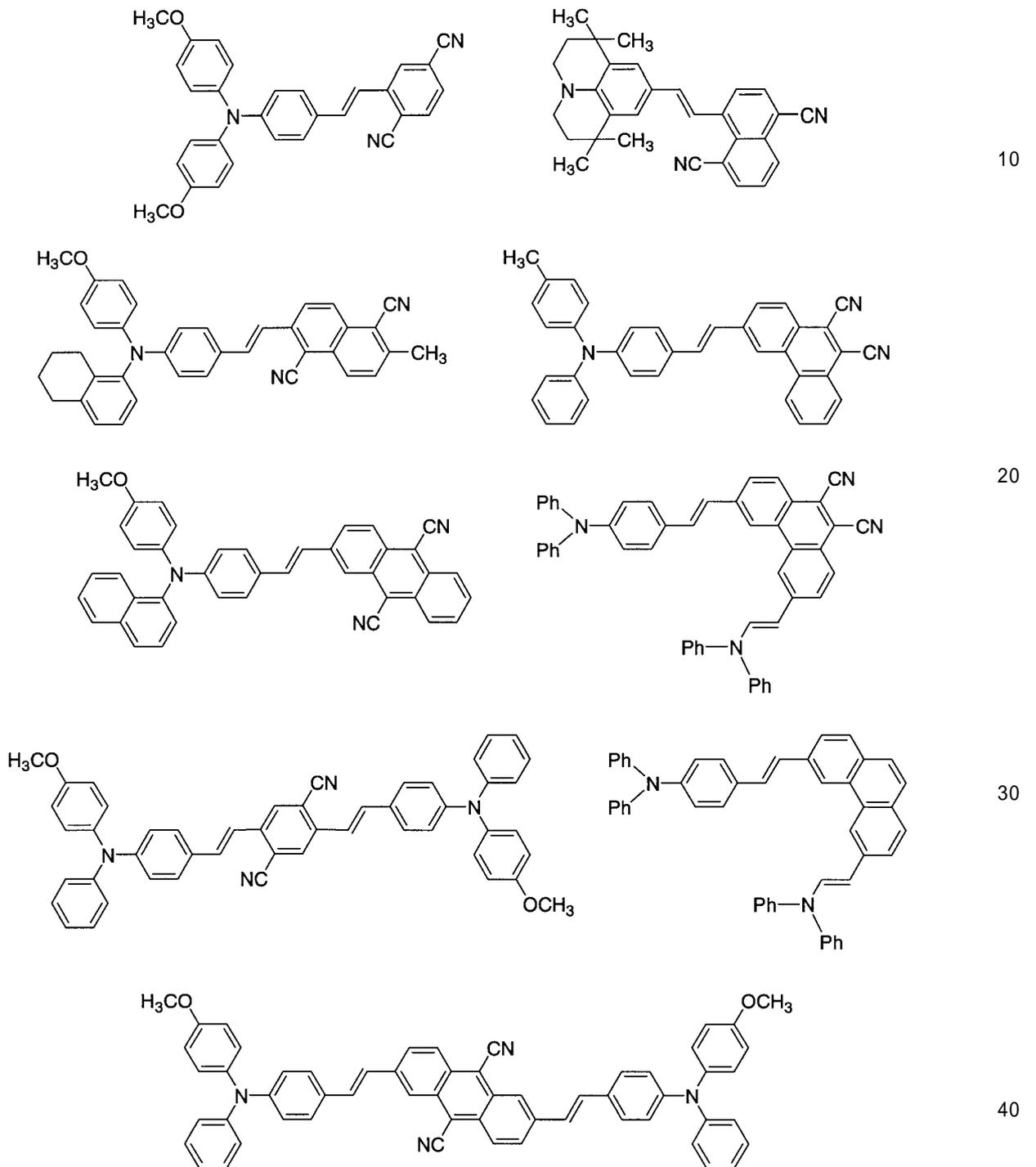


40

50

【 0 2 7 3 】

【 化 6 3 】



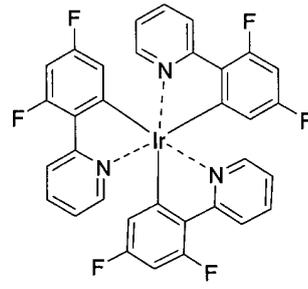
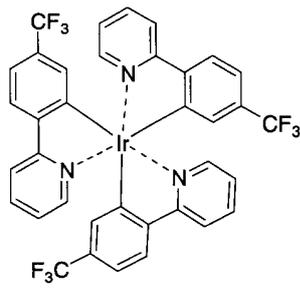
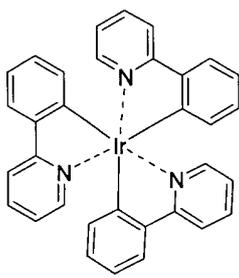
【 0 2 7 4 】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子では、リン光発光材料を用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に使用できるリン光発光材料またはド・ピング材料としては、例えば有機金属錯体があげられ、ここで金属原子は通常、遷移金属であり、好ましくは周期では第5周期または第6周期、族では6族から11族、さ

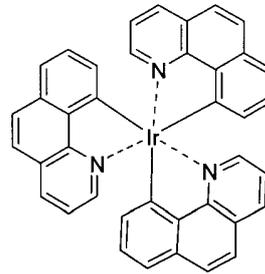
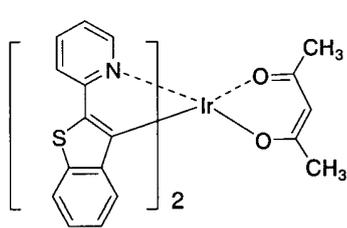
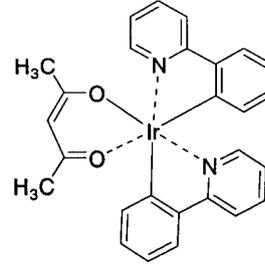
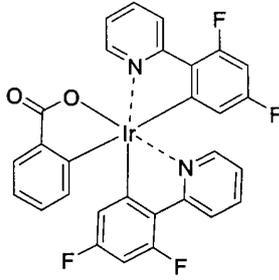
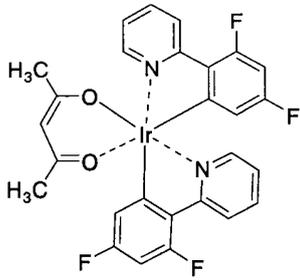
らに好ましくは8族から10族の元素が対象となる。具体的にはイリジウムや白金などである。また、配位子としては2-フェニルピリジンや2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジンなどがあり、これらの配位子上の炭素原子が金属と直接結合しているのが特徴である。別の例としてはポルフィリンまたはテトラアザポルフィリン環錯体などがあり、中心金属としては白金などがあげられる。例えば、下記に示す公知の化合物がリン光発光材料として好適に用いられる(ただし、Phはフェニル基を表す)。

【0275】

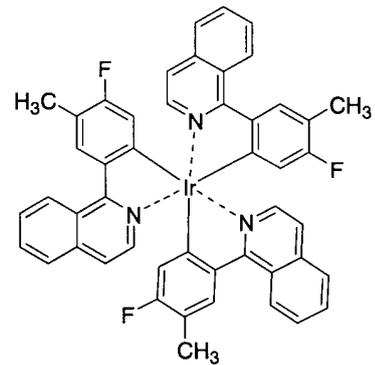
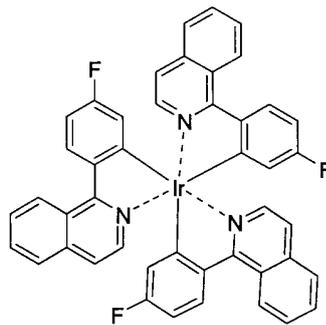
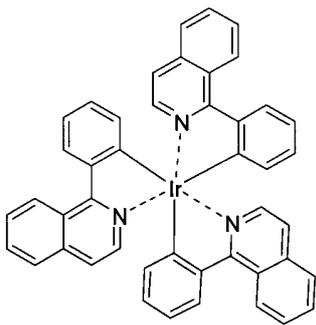
【化64】



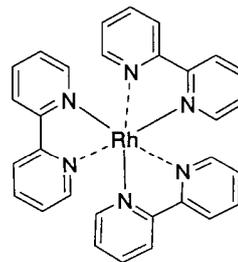
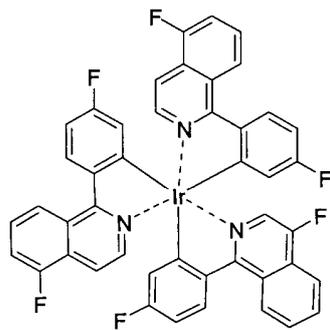
10



20



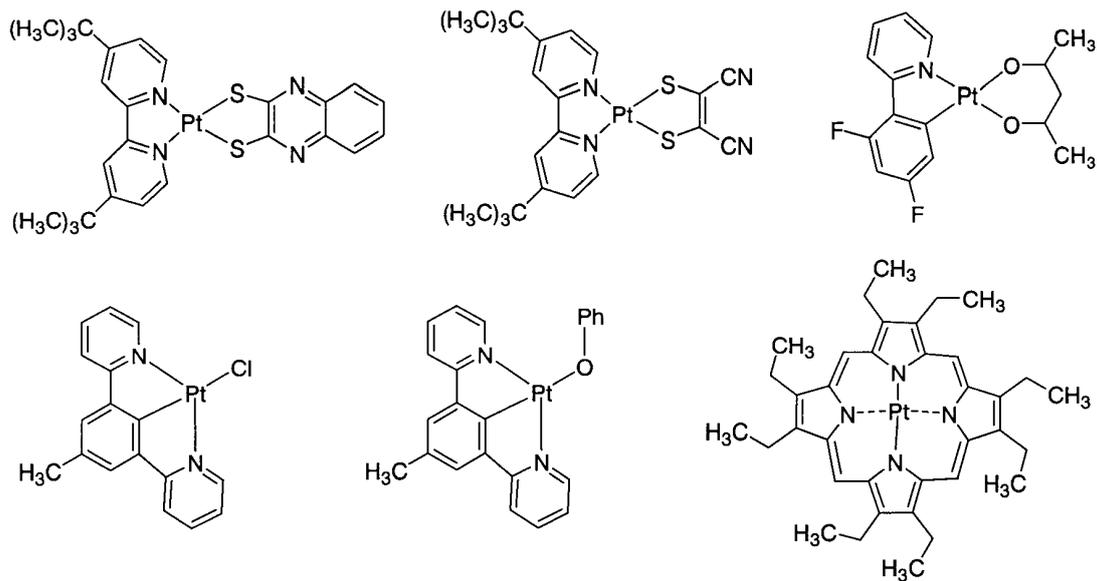
30



40

【0276】

【化 6 5】



10

20

【 0 2 7 7 】

さらに、本発明の有機 E L 素子の陽極に使用される材料は、仕事関数の大きい (4 e V 以上) 金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au 等の金属、CuI、ITO、 SnO_2 、ZnO 等の導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることができる。この陽極は、上記発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が 10 % より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 Ω / 以下としてあるものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常 10 nm ~ 1 μm 、好ましくは 10 ~ 200 nm の範囲で選択される。

30

【 0 2 7 8 】

また、本発明の有機 E L 素子の陰極に使用される材料は、仕事関数の小さい (4 e V 以下) 金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム - カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム / 酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は 10 % より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω / 以下が好ましく、さらに、膜厚は通常 10 nm ~ 1 μm 、好ましくは 50 ~ 200 nm である。

40

【 0 2 7 9 】

本発明の有機 E L 素子を作製する方法については、上記の材料および方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機 E L 素子を作製することもできる。

【 0 2 8 0 】

この有機 E L 素子は、透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機 E L 素子を支持する基板であり、その透光性については、400 ~ 700 nm の可視領域の光の透過率

50

が50%以上、好ましくは90%以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

【0281】

これら基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカ-ボネ-ト樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレ-ト樹脂、ポリエ-テルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの板が挙げられる。

10

【0282】

本発明の有機EL素子の各層の形成方法としては、真空蒸着、電子線ビ-ム照射、スパッタリング、プラズマ、イオンプレ-ティング等の乾式成膜法、もしくはスピニング、ディッピング、フロ-コ-ティング、インクジェット法等の湿式成膜法、発光体をドナ-フィルム上に蒸着する方法、また、特表2002-534782やS.T.Lee, et al., Proceedings of SID'02, p.784(2002)に記載されているレーザー熱転写法(Laser Induced Thermal Imaging、LIT I法ともいわれる)のいずれかの方法を適用することができる。有機層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピニング法等により薄膜化することによっても、有機層を形成することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、膜厚が厚すぎると一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となり効率が悪くなり、逆に膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生し、電界を印加しても十分な発光輝度が得にくくなる。したがって、各層の膜厚は、1nmから1μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がより好ましい。

20

【0283】

また、有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、樹脂等により素子全体を被覆や封止を施したりしても良い。特に素子全体を被覆や封止する際には、光によって硬化する光硬化性樹脂が好適に使用される。

30

【0284】

本発明の有機EL素子に印加する電流は通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子破壊しない範囲内であれば特に制限はないが、素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率良く発光させることが望ましい。

【0285】

本発明の有機EL素子の駆動方法は、パッシブマトリクス法のみならず、アクティブマトリクス法での駆動も可能である。また、本発明の有機EL素子から光を取り出す方法としては、陽極側から光を取り出すボトム・エミッションという方法のみならず、陰極側から光を取り出すトップ・エミッションという方法にも適用可能である。これらの方法や技術は、城戸淳二著、「有機ELのすべて」、日本実業出版社(2003年発行)に記載されている。

40

【0286】

さらに、本発明の有機EL素子は、マイクロキャビティ構造を採用しても構わない。これは、有機EL素子は、発光層が陽極と陰極との間に挟持された構造であり、発光した光は陽極と陰極との間で多重干渉を生じるが、陽極及び陰極の反射率、透過率などの光学的な特性と、これらに挟持された有機層の膜厚とを適当に選ぶことにより、多重干渉効果を積極的に利用し、素子より取り出される発光波長を制御するという技術である。これによ

50

り、発光色度を改善することも可能となる。この多重干渉効果のメカニズムについては、J. Yamada等によるAM-LCD Digest of Technical Papers, OD-2, p. 77~80 (2002)に記載されている。

【0287】

以上述べたように、本発明のカルバゾール含有アミン化合物を用いた有機EL素子は、低い駆動電圧で長時間の発光を得ることが可能である。故に、本有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや各種の平面発光体として、さらには、複写機やプリンタ等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が考えられる。

【実施例】

10

【0288】

以下、本発明を実施例で説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。また、説明中、%は重量%を表す。

【0289】

実施例1

化合物(1)の製造方法

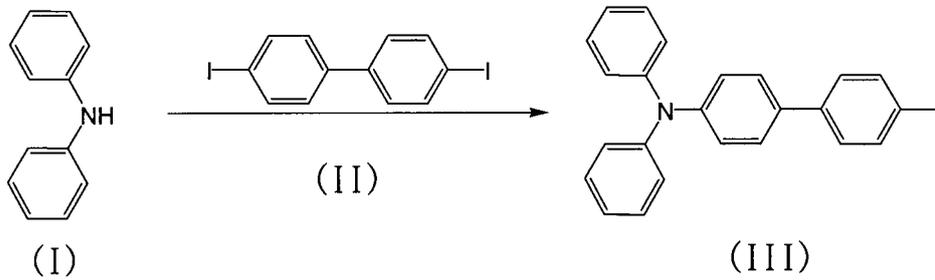
合成スキームは式1~3のとおりである。

【0290】

式1

【化66】

20

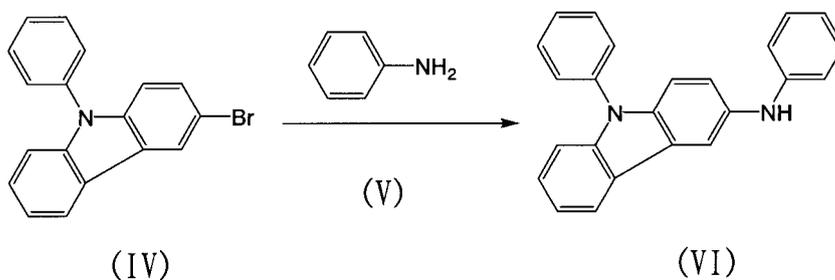


30

【0291】

式2

【化67】

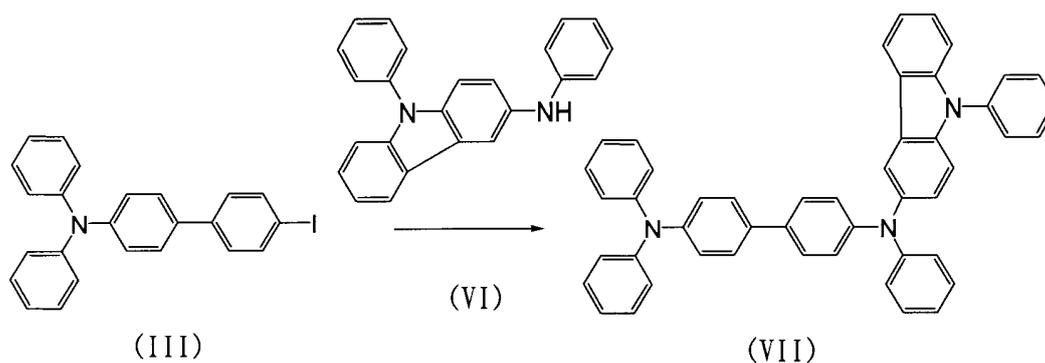


40

【0292】

式3

【化68】



10

【0293】

以下、式1～3を参照しながら説明する。

【0294】

中間体(III)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、ニトロベンゼン10g中に、N,N-ジフェニルアミン10g、4,4'-ジヨ-ドビフェニル30g、および無水炭酸カリウム9.4g、銅粉0.8gを200℃にて10時間加熱撹拌した。反応終了後、100gのトルエンで抽出を行ない、トルエン層を濃縮した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィにより精製を行ない白色の蛍光を有する粉末8gを得た。FD-MSによる分子量分析により、化合物(III)であることを確認した。

20

【0295】

中間体(VI)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、1,3-ジメチル-2-イニダゾリジノン10g中に、3-ブロモ-9-フェニルカルバゾール(IV)6.4g、アニリン2.3g、および無水炭酸カリウム2.0g、銅粉0.2gを200℃にて10時間加熱撹拌した。反応終了後、100gのトルエンで抽出を行ない、トルエン層を濃縮した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィにより精製を行ない白色の個体5gを得た。FD-MSによる分子量分析により、化合物(VI)であることを確認した。

30

【0296】

化合物(1)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(III)7.4g、中間体(VI)5.5g、酢酸パラジウム0.35g、トリ-tert-ブチルホスフィン1.34g、ナトリウム-tert-ブトキシド2.0gを200mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン50mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール500ml中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として(VII)(=化合物(1))が9.2g(収率85%)で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パ-キンエルマ社製、2400II CHNO/O型)、¹H-NMR、¹³C-NMR(日本電子製、GSSX-270W)分析により、化合物(1)であることを確認した。

40

以下に、生成物の元素分析結果を、図1に¹H-NMRスペクトルを示す。

【0297】

元素分析結果

$C_{48}H_{35}N_3$ として

計算値(%) : C : 88.18 H : 5.40 N : 6.43

実測値(%) : C : 88.21 H : 5.38 N : 6.41

なお、化合物(1)の合成に使用した3-ブロモ-9-フェニルカルバゾール(IV)は、工業化学雑誌、1967年発行、70巻、63頁を参考にして、カルバゾールの3位を

50

臭素化し、ついで銅触媒を用いたウルマン法によりヨ - ドベンゼンを反応させて合成したものを用いた。

【0298】

実施例2

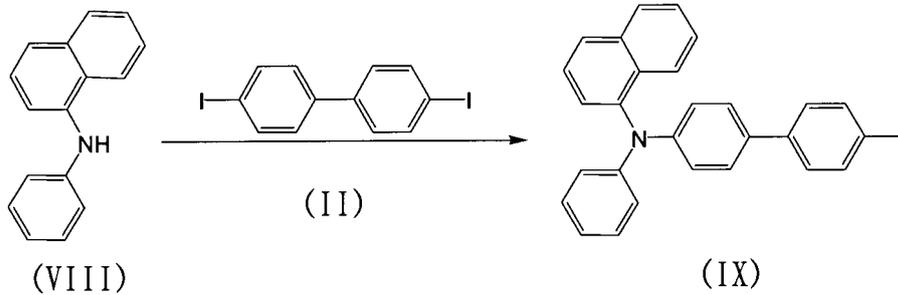
化合物(2)の製造方法

合成スキームは式4~5のとおりである。

【0299】

式4

【化69】

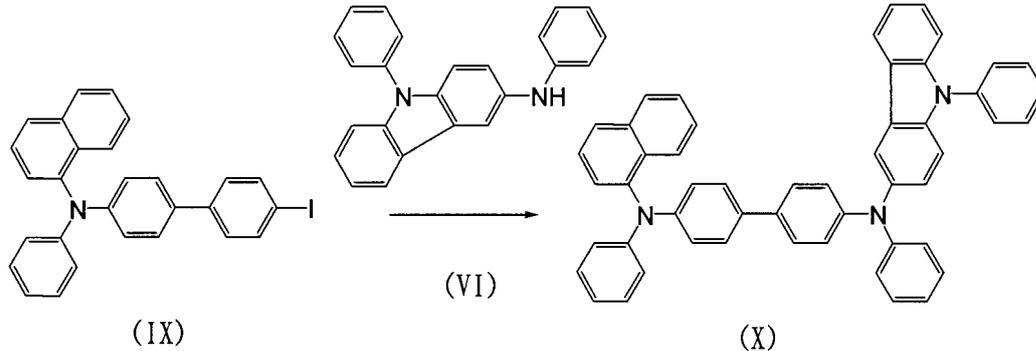


10

【0300】

式5

【化70】



20

30

【0301】

以下、式4~5を参照しながら説明する。

【0302】

中間体(IX)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、ニトロベンゼン10g中に、N-フェニル-1-ナフチルアミン13g、4,4'-ジヨ-ドビフェニル30g、および無水炭酸カリウム9.4g、銅粉0.8gを200℃にて10時間加熱撹拌した。反応終了後、100gのトルエンで抽出を行ない、トルエン層を濃縮した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィにより精製を行ない淡黄色の蛍光を有する粉末9gを得た。FD-MSによる分子量分析により、化合物(IX)であることを確認した。

40

【0303】

化合物(2)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(IX)7.9g、式2で得られた中間体(VI)5.5g、酢酸パラジウム0.35g、トリ-tert-ブチルホスフィン1.34g、ナト

50

リウム - tert - ブトキサイド 2.0 g を 200 ml の 4 つ口フラスコにいれ、脱水キシレン 50 ml を加えて、1.5 時間加熱還流した。反応液をメタノール 500 ml 中に注入し、析出した固体を濾取し、熱真空乾燥させた。粗生成物として (X) (= 化合物 (2)) が 8.1 g (収率 72%) で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析 (パキンエルマ - 社製、2400 II CHNO/O 型)、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR (日本電子製、GSX-270W) 分析により、化合物 (2) であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を、図 2 に ^1H -NMR スペクトルを示す。

【0304】

元素分析結果

$\text{C}_{52}\text{H}_{37}\text{N}_3$ として

計算値 (%) : C : 88.73 H : 5.30 N : 5.97

実測値 (%) : C : 88.56 H : 5.38 N : 6.03

【0305】

実施例 3

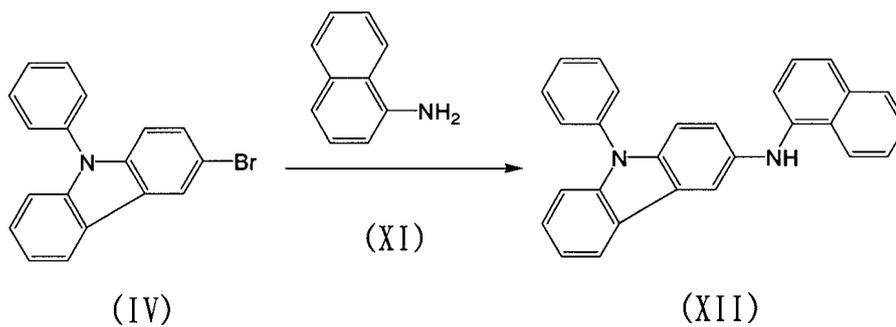
化合物 (3) の製造方法

合成スキームは式 6 ~ 7 のとおりである。

【0306】

式 6

【化 7 1】

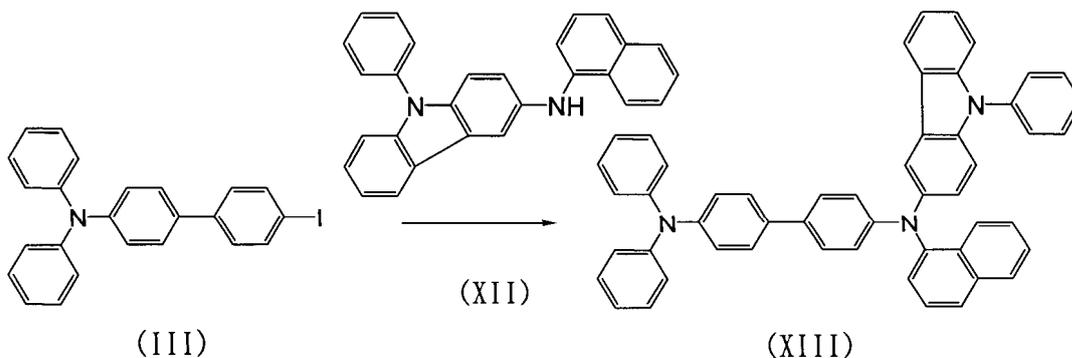


30

【0307】

式 7

【化 7 2】



40

【0308】

以下、式 6 ~ 7 を参照しながら説明する。

【0309】

中間体 (XII) の合成方法

窒素気流下、4 つ口フラスコ中、1,3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン 10 g 中に

50

、3-ブロモ-9-フェニルカルバゾール(IV) 6.4 g、1-ナフチルアミン 3.5 g、および無水炭酸カリウム 2.0 g、銅粉 0.2 g を 200 ml にて 10 時間加熱撹拌した。反応終了後、100 g のトルエンで抽出を行ない、トルエン層を濃縮した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィにより精製を行ない白色の固体 6 g を得た。FD-MS による分子量分析により、化合物(XII)であることを確認した。

【0310】

化合物(3)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、式1より得られた中間体(iii) 7.4 g、中間体(XII) 6.0 g、酢酸パラジウム 0.35 g、トリ-tert-ブチルホスフィン 1.34 g、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.0 g を 200 ml の4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン 50 ml を加えて、1.5 時間加熱還流した。反応液をメタノール 500 ml 中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として(XIII)(=化合物(3))が 7.3 g (収率 65%) で得られた。得られた粗成生物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パ-キンエルマ-社製、2400II CHNO/O型)、¹H-NMR、¹³C-NMR(日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(3)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

【0311】

元素分析結果

$C_{53}H_{38}N_3$ として

計算値(%): C: 88.80 H: 5.34 N: 5.86

実測値(%): C: 88.61 H: 5.38 N: 6.01

【0312】

実施例 4

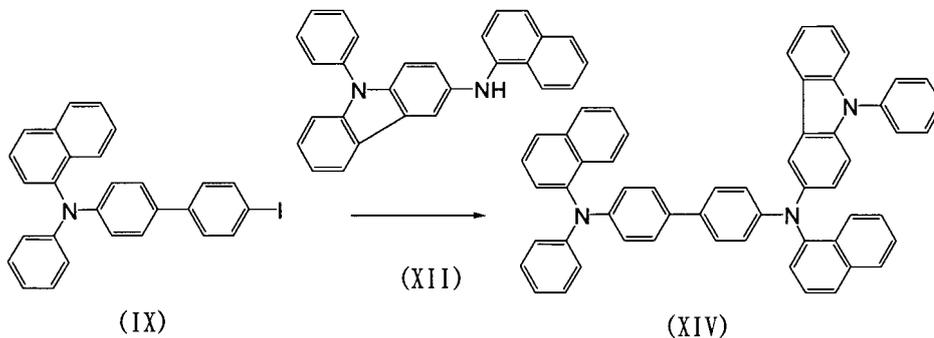
化合物(4)の製造方法

合成スキ-ムは式8のとおりである。

【0313】

式 8

【化73】



【0314】

以下、式8を参照しながら説明する。

【0315】

化合物(4)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、式4より得られた中間体(IX) 7.9 g、中間体(XII) 6.0 g、酢酸パラジウム 0.35 g、トリ-tert-ブチルホスフィン 1.34 g、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.0 g を 200 ml の4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン 50 ml を加えて、1.5 時間加熱還流した。反応液をメタノール 500 ml 中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として(XIV)(=化合物(4))が 8.5 g (収率 71%) で得られた。得られた粗成生物を、シリカゲルカラ

ムクロマトグラフィ - により精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析 (パ - キンエルマ - 社製、2400II CHNO/O型)、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR (日本電子製、GSX-270W) 分析により、化合物(4)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

【0316】

元素分析結果

$\text{C}_{56}\text{H}_{39}\text{N}_3$ として

計算値(%) : C : 89.21 H : 5.21 N : 5.57

実測値(%) : C : 89.25 H : 5.36 N : 5.39

【0317】

実施例5

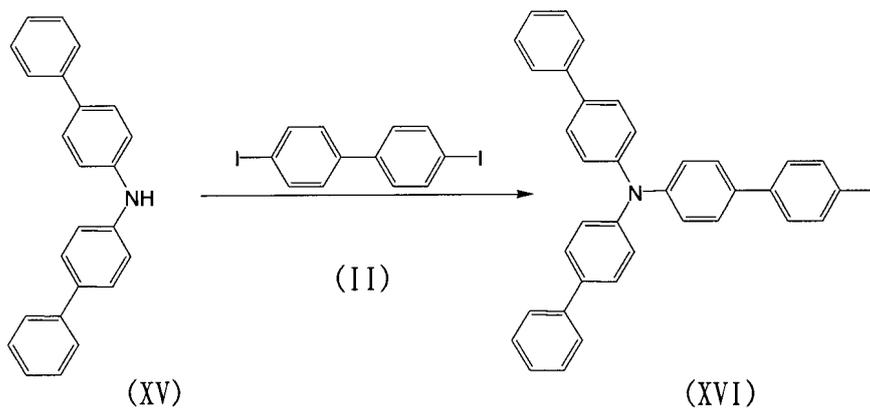
化合物(5)の製造方法

合成スキ - ムは式9 ~ 11のとおりである。

【0318】

式9

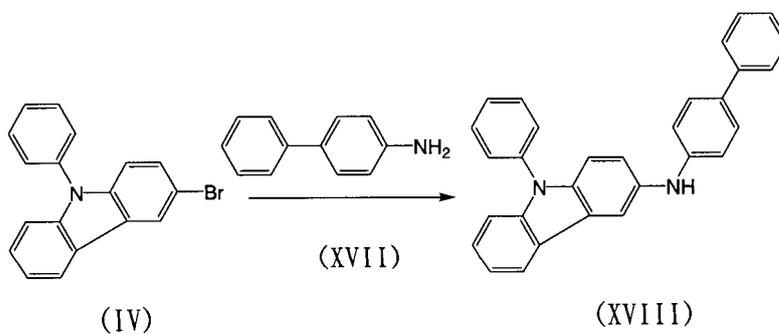
【化74】



【0319】

式10

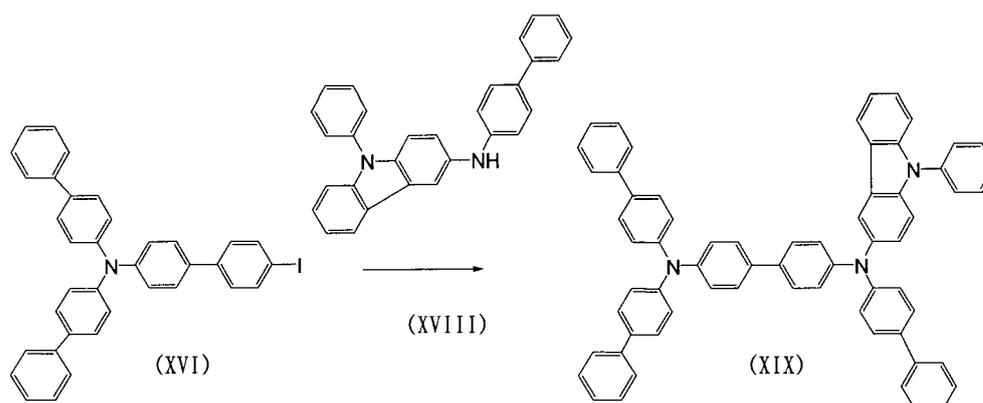
【化75】



【0320】

式11

【化76】



10

【0321】

以下、式9～11を参照しながら説明する。

【0322】

中間体(XVI)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、ニトロベンゼン10g中に、N、N-ビス(p-ピフェニル)アミン13g、4、4'-ジヨ-ドピフェニル30g、および無水炭酸カリウム9.4g、銅粉0.8gを200℃にて10時間加熱撹拌した。反応終了後、100gのトルエンで抽出を行ない、トルエン層を濃縮した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィにより精製を行ない淡黄色の蛍光を有する粉末9gを得た。FD-MSによる分子量分析により、化合物(XVI)であることを確認した。

20

【0323】

中間体(XVIII)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン10g中に、3-ブロモ-9-フェニルカルバゾール(IV)6.4g、4-アミノピフェニル4.2g、および無水炭酸カリウム2.0g、銅粉0.2gを200℃にて10時間加熱撹拌した。反応終了後、100gのトルエンで抽出を行ない、トルエン層を濃縮した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィにより精製を行ない白色の個体4.6gを得た。FD-MSによる分子量分析により、化合物(XVIII)であることを確認した。

30

【0324】

化合物(5)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(XVI)9.6g、中間体(XVIII)6.6g、酢酸パラジウム0.35g、トリ-tert-ブチルホスフィン1.34g、ナトリウム-tert-ブトキシド2.0gを200mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン50mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール500ml中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として(XIX)(=化合物(5))が8.7g(収率62%)で得られた。得られた粗成生物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パ-キンエルマ-社製、2400II CHNO/O型)、¹H-NMR、¹³C-NMR(日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(5)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

40

【0325】

元素分析結果

$C_{67}H_{51}N_3$ として

計算値(%) : C : 89.60 H : 5.72 N : 4.68

実測値(%) : C : 89.50 H : 5.48 N : 5.02

50

【0326】

実施例6

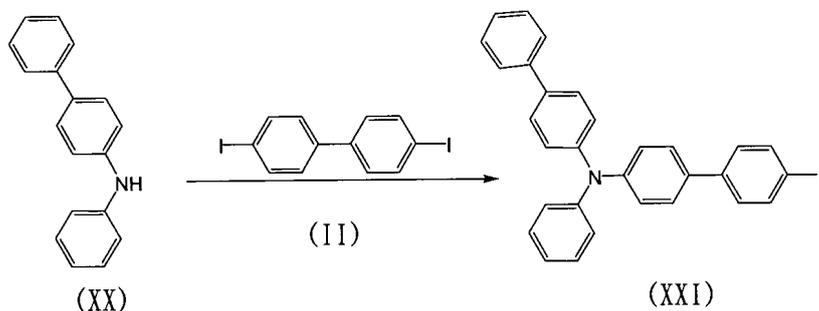
化合物(6)の製造方法

合成スキームは式12~13のとおりである。

【0327】

式12

【化77】

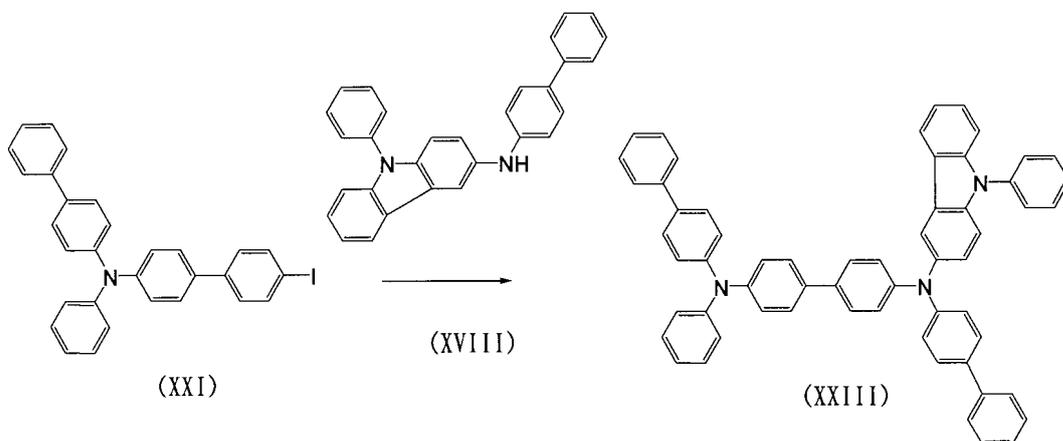


10

【0328】

式13

【化78】



20

30

【0329】

以下、式12~13を参照しながら説明する。

40

【0330】

中間体(XXI)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、ニトロベンゼン10g中に、N-フェニル-N-p-ピフェニルアミン15g、4,4'-ジヨ-ドピフェニル30g、および無水炭酸カリウム9.4g、銅粉0.8gを200℃にて10時間加熱撹拌した。反応終了後、100gのトルエンで抽出を行ない、トルエン層を濃縮した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィにより精製を行ない淡黄色の蛍光を有する粉末10gを得た。FD-MSによる分子量分析により、化合物(XXI)であることを確認した。

【0331】

化合物(6)の合成方法

50

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(XXI) 8.3 g、中間体(XVIII) 6.5 g、酢酸パラジウム 0.35 g、トリ-tert-ブチルホスフィン 1.34 g、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.0 gを200 mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン 50 mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール 500 ml中に注入し、析出した固体をろ取し、熱真空乾燥させた。粗生成物として(XXIII) (=化合物(6))が8.9 g (収率67%)で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パ-キンエルマ-社製、2400 II CHNO/O型)、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ (日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(6)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

10

【0332】

元素分析結果

 $\text{C}_{60}\text{H}_{43}\text{N}_3$ として

計算値(%): C: 89.41 H: 5.38 N: 5.21

実測値(%): C: 89.25 H: 5.35 N: 6.40

【0333】

実施例7

化合物(7)の製造方法

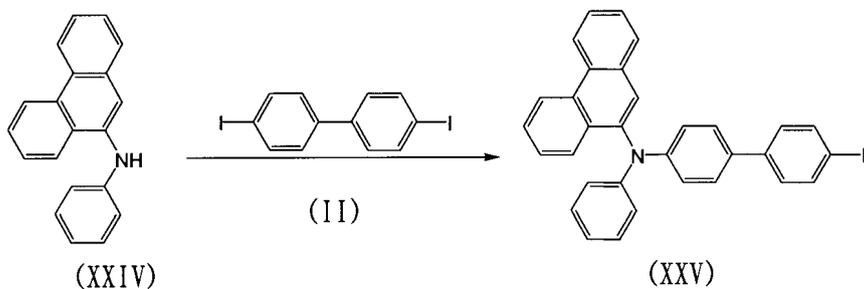
合成スキ-ムは式14~15のとおりである。

【0334】

20

式14

【化79】

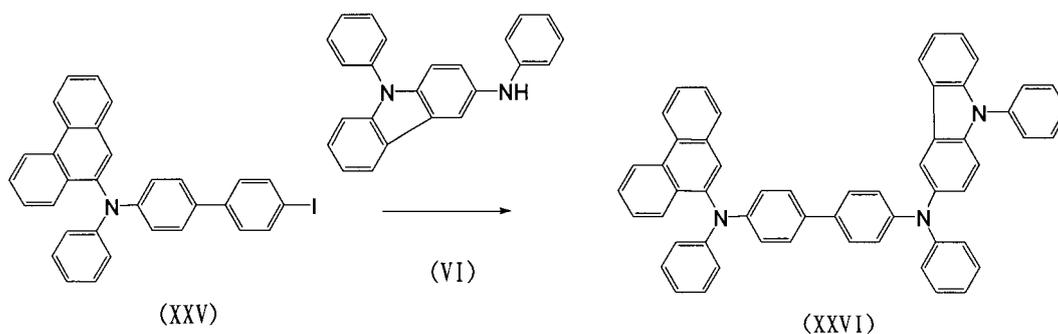


30

【0335】

式15

【化80】



40

【0336】

以下、式14~15を参照しながら説明する。

50

【0337】

中間体(XXV)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、ニトロベンゼン10g中に、N-フェニル-N-9-フェナントリルアミン20g、4,4'-ジヨ-ドビフェニル30g、および無水炭酸カリウム9.4g、銅粉0.8gを200℃にて10時間加熱撹拌した。反応終了後、100gのトルエンで抽出を行ない、トルエン層を濃縮した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィにより精製を行ない淡黄色の蛍光を有する粉末12gを得た。FD-MSによる分子量分析により、化合物(XXV)であることを確認した。

【0338】

化合物(7)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(XXV)8.7g、中間体(VI)6.6g、酢酸パラジウム0.35g、トリ-tert-ブチルホスフィン1.34g、ナトリウム-tert-ブトキシド2.0gを200mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン50mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール500ml中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として(XXVI)(=化合物(7))が8.5g(収率63%)で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パ-キンエルマ-社製、2400II CHNO/O型)、¹H-NMR、¹³C-NMR(日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(7)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を、図3に¹H-NMRスペクトルを示す。

【0339】

元素分析結果

$C_{56}H_{39}N_3$ として

計算値(%) : C : 89.21 H : 5.21 N : 5.57

実測値(%) : C : 89.31 H : 5.38 N : 5.31

【0340】

実施例8

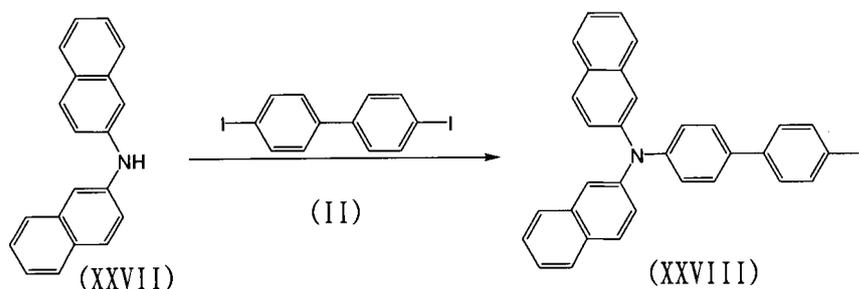
化合物(8)の製造方法

合成スキ-ムは式16~17のとおりである。

【0341】

式16

【化80】



【0342】

式17

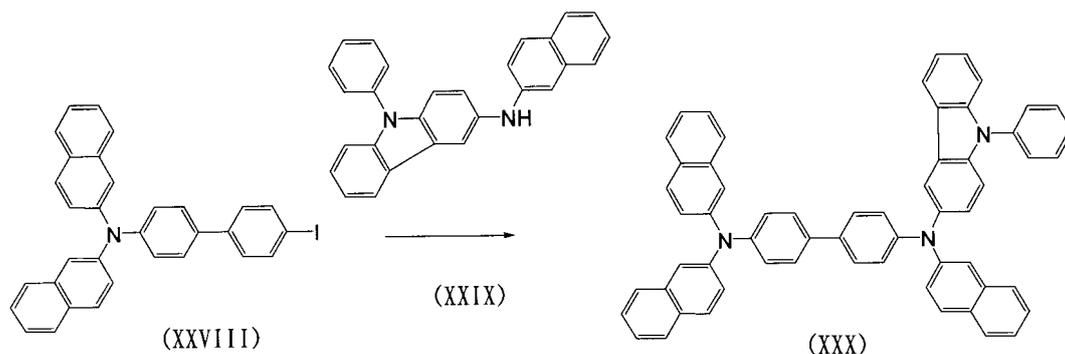
10

20

30

40

【化 8 1】



10

【 0 3 4 3 】

以下、式 16 ~ 17 を参照しながら説明する。

【 0 3 4 4 】

中間体(XXVIII)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、ニトロベンゼン 10 g 中に、N - (1 - ナフチル) - N - (2 - ナフチル) アミン 18 g、4、4' - ジヨ - ドビフェニル 30 g、および無水炭酸カリウム 9.4 g、銅粉 0.8 g を 200 ml にて 10 時間加熱撹拌した。反応終了後、100 g のトルエンで抽出を行ない、トルエン層を濃縮した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィ - により精製を行ない淡黄色の蛍光を有する粉末 10 g を得た。FD - MS による分子量分析により、化合物(XXVIII)であることを確認した。

20

【 0 3 4 5 】

化合物 (8) の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(XXVIII) 8.7 g、中間体(XXIX) 6.2 g、酢酸パラジウム 0.35 g、トリ - tert - ブチルホスフィン 1.34 g、ナトリウム - tert - ブトキシド 2.0 g を 200 ml の 4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン 50 ml を加えて、1.5 時間加熱還流した。反応液をメタノール 500 ml 中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として (XXX) (= 化合物 (8)) が 7.8 g (収率 60%) で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィ - により精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析 (パ - キンエルマ - 社製、2400II CHNO/O 型)、¹H - NMR、¹³C - NMR (日本電子製、GSX - 270W) 分析により、化合物 (8) であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

30

【 0 3 4 6 】

元素分析結果

$C_{60}H_{41}N_3$ として

計算値 (%) : C : 89.63 H : 5.14 N : 5.23

実測値 (%) : C : 89.50 H : 5.23 N : 5.27

40

【 0 3 4 7 】

実施例 9

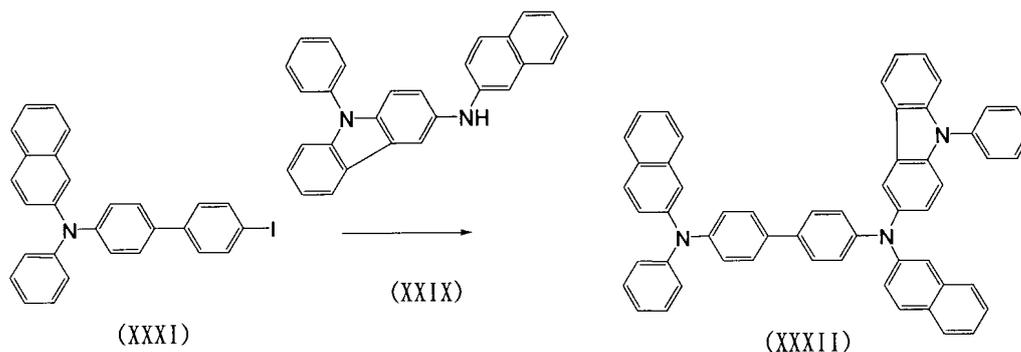
化合物 (9) の製造方法

合成スキ - ムは式 18 に従う。

【 0 3 4 8 】

式 18

【化 8 2】



10

【0349】

化合物(9)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(XXXI)7.9g、中間体(XXIX)6.1g、酢酸パラジウム0.35g、トリ-tert-ブチルホスフィン1.34g、ナトリウム-tert-ブトキシド2.0gを200mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン50mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール500ml中に注入し、析出した固体をろ取し、熱真空乾燥させた。粗生成物として(XXXII)(=化合物(9))が

7.8g(収率65%)で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パ-キンエルマ-社製、2400II CHNO/O型)、¹H-NMR、¹³C-NMR(日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(9)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

20

【0350】

元素分析結果

C₅₆H₃₉N₃ として

計算値(%): C: 89.21 H: 5.21 N: 5.57

実測値(%): C: 89.02 H: 5.38 N: 5.60

30

【0351】

実施例10

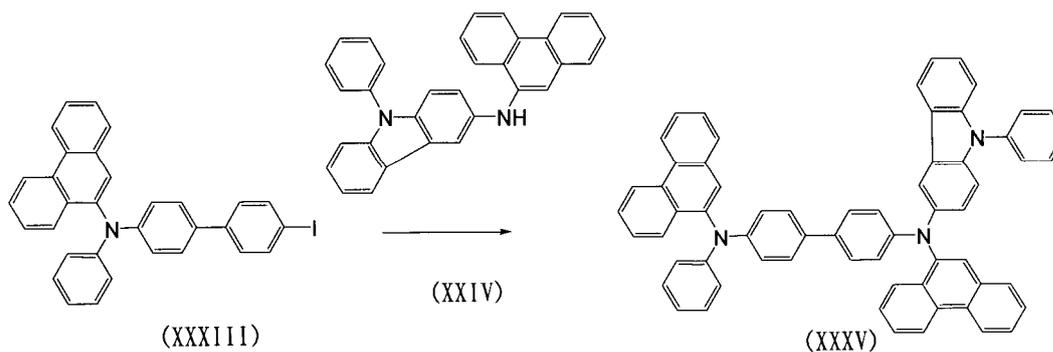
化合物(10)の製造方法

合成スキ-ムは式19に従う。

【0352】

式19

【化 8 3】



40

【0353】

50

化合物(10)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(XXXIII) 8.7 g、中間体(XXIV) 7.0 g、酢酸パラジウム 0.35 g、トリ-tert-ブチルホスフィン 1.34 g、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.0 gを200 mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン 50 mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール 500 ml中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として(XXXV) (=化合物(10))が8.2 g (収率60%)で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パキンエルマ社製、2400II CHNO/O型)、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ (日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(10)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

10

【0354】

元素分析結果

$$\text{C}_{64}\text{H}_{43}\text{N}_3 \quad \text{として}$$

計算値(%) : C : 90.01 H : 5.07 N : 4.92

実測値(%) : C : 90.20 H : 5.13 N : 4.67

【0355】

実施例11

化合物(11)の製造方法

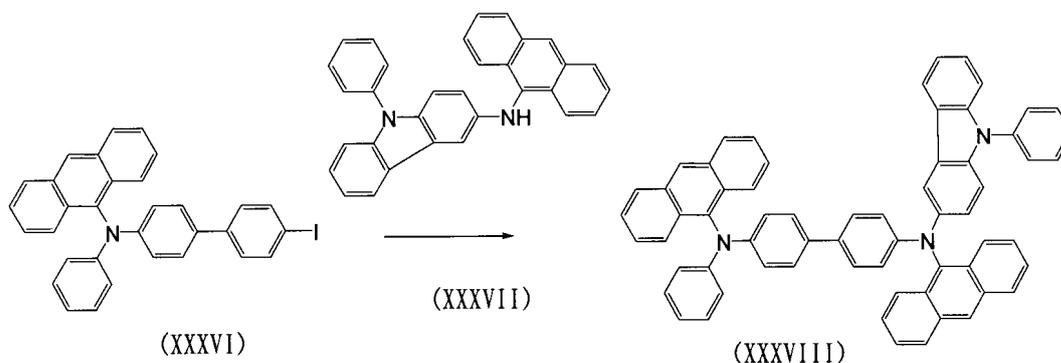
合成スキームは式20に従う。

20

【0356】

式20

【化84】



30

【0357】

化合物(11)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(XXXVI) 8.7 g、中間体(XXXVII) 7.0 g、酢酸パラジウム 0.35 g、トリ-tert-ブチルホスフィン 1.34 g、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.0 gを200 mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン 50 mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール 500 ml中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として(XXXVIII) (=化合物(11))が8.3 g (収率62%)で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パキンエルマ社製、2400II CHNO/O型)、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ (日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(11)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

40

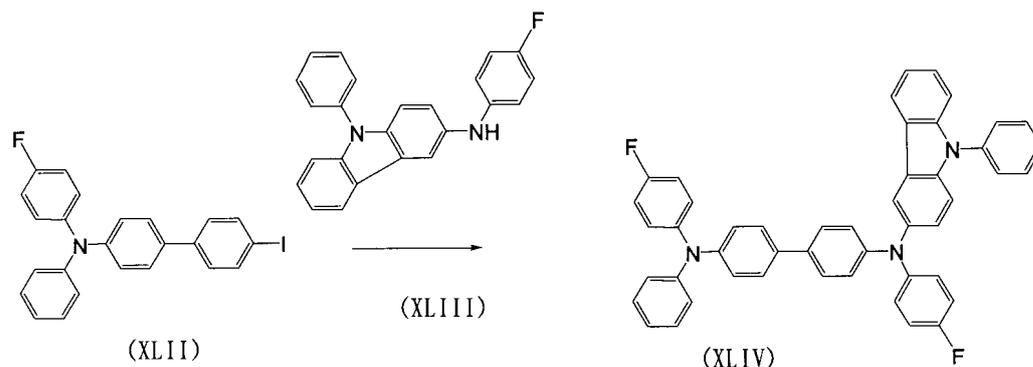
【0358】

元素分析結果

$$\text{C}_{64}\text{H}_{43}\text{N}_3 \quad \text{として}$$

50

【化 8 6】



10

【 0 3 6 5】

化合物 (1 3) の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(XLII) 7.4 g、中間体(XLIII) 5.6 g、酢酸パラジウム 0.35 g、トリ-tert-ブチルホスフィン 1.34 g、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.0 gを200 mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン 50 mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール 500 ml中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として(XLIV) (=化合物(13))が7.0 g (収率64%)で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パ-キンエルマ-社製、2400 II CHNO/O型)、¹H-NMR、¹³C-NMR(日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(13)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

20

【 0 3 6 6】

元素分析結果

$$C_{48}H_{33}F_2N_3 \text{ として}$$

計算値(%) : C : 83.58 H : 4.82 F : 5.51 N : 6.09

実測値(%) : C : 83.63 H : 4.75 F : 5.46 N : 6.16

30

【 0 3 6 7】

実施例 1 4

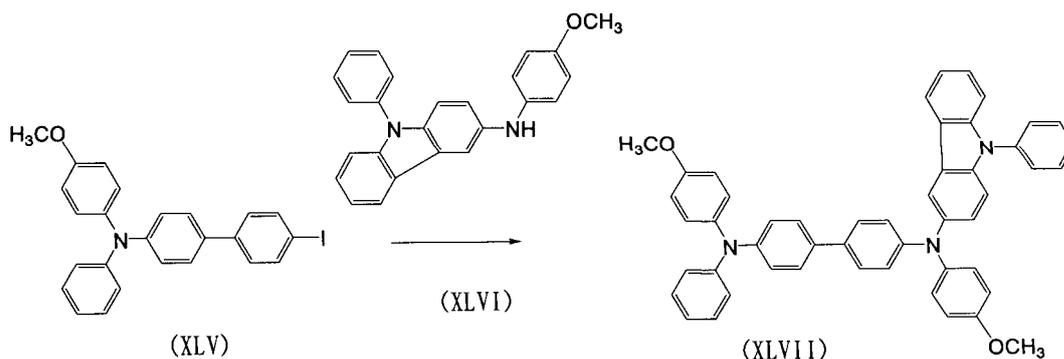
化合物 (1 4) の製造方法

合成スキ-ムは式 2 3 に従う。

【 0 3 6 8】

式 2 3

【化 8 7】



40

【 0 3 6 9】

50

化合物(14)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(XLV) 7.6 g、中間体(XLVI) 5.8 g、酢酸パラジウム0.35 g、トリ-tert-ブチルホスフィン1.34 g、ナトリウム-tert-ブトキシド2.0 gを200 mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン50 mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール500 ml中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として(XLVII) (=化合物(14))が6.9 g (収率61%)で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パ-キンエルマ-社製、2400II CHNO/O型)、¹H-NMR、¹³C-NMR(日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(14)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

10

【0370】

元素分析結果



計算値(%) : C : 84.12 H : 5.51 N : 5.89 O : 4.48

実測値(%) : C : 84.18 H : 5.42 N : 5.68 O : 4.72

【0371】

実施例15

化合物(15)の製造方法

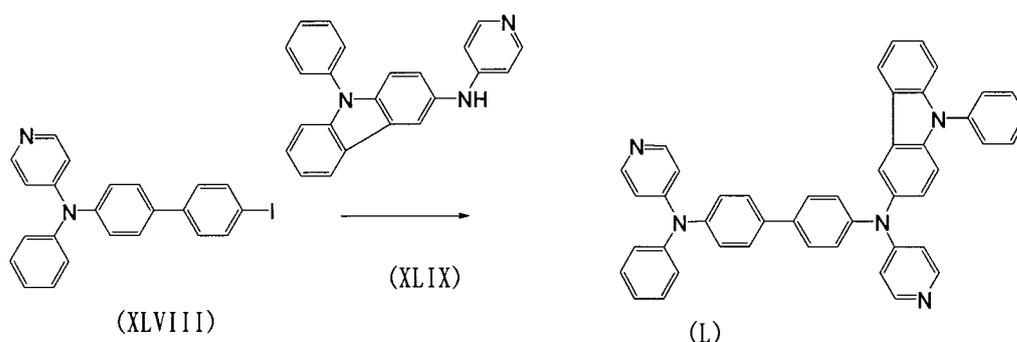
合成スキ-ムは式23に従う。

20

【0372】

式23

【化88】



30

【0373】

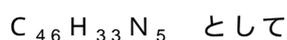
化合物(15)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(XLVIII) 7.2 g、中間体(XLIX) 5.4 g、酢酸パラジウム0.35 g、トリ-tert-ブチルホスフィン1.34 g、ナトリウム-tert-ブトキシド2.0 gを200 mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン50 mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール500 ml中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として(L) (=化合物(15))が6.5 g (収率62%)で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パ-キンエルマ-社製、2400II CHNO/O型)、¹H-NMR、¹³C-NMR(日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(15)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

40

【0374】

元素分析結果



計算値(%) : C : 84.25 H : 5.07 N : 10.68

50

実測値 (%) : C : 84.21 H : 5.18 N : 10.61

【0375】

実施例 16

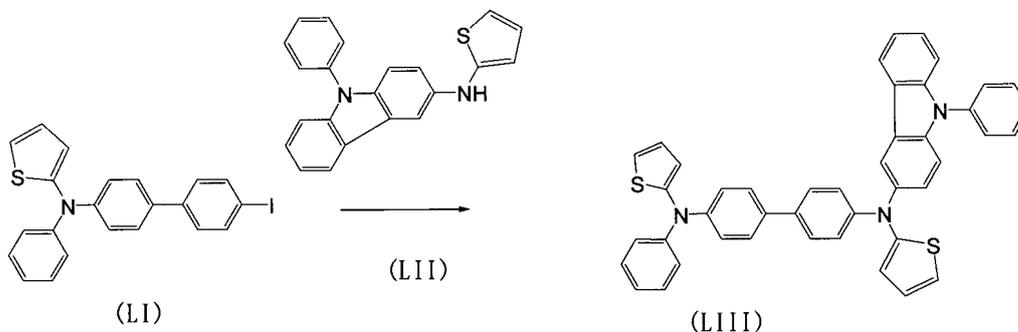
化合物(16)の製造方法

合成スキームは式24に従う。

【0376】

式24

【化89】



10

【0377】

化合物(16)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(LI)7.2g、中間体(LII)5.4g、酢酸パラジウム0.35g、トリ-tert-ブチルホスフィン1.34g、ナトリウム-tert-ブトキシド2.0gを200mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン50mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール500ml中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として(LIII)(=化合物(16))が6.8g(収率63%)で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パ-キンエルマ-社製、2400II CHNO/O型)、¹H-NMR、¹³C-NMR(日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(16)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

20

【0378】

元素分析結果

$C_{44}H_{31}N_3S_2$ として

計算値(%): C: 79.37 H: 4.69 N: 6.31 S: 9.63

実測値(%): C: 79.40 H: 4.65 N: 6.25 S: 9.70

【0379】

実施例 17

化合物(17)の製造方法

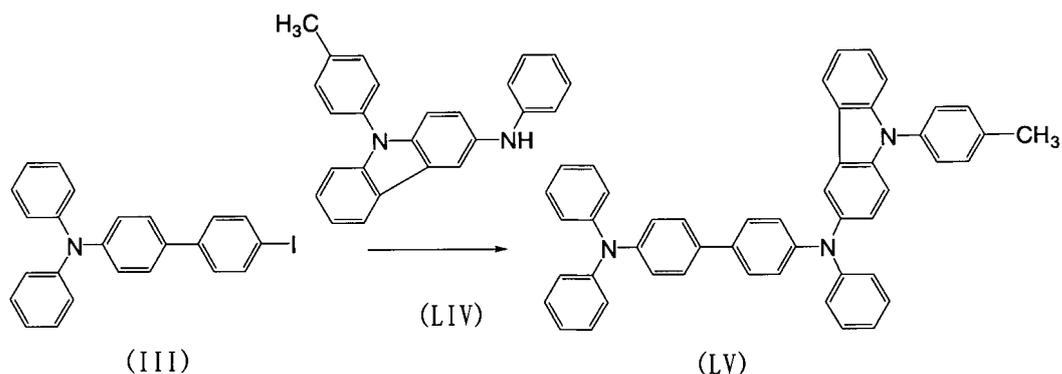
合成スキームは式25に従う。

【0380】

式25

40

【化90】



10

【0381】

化合物(17)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(iii) 7.1 g、中間体(LIV) 5.5 g、酢酸パラジウム 0.35 g、トリ-tert-ブチルホスフィン 1.34 g、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.0 g を 200 ml の 4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン 50 ml を加えて、1.5 時間加熱還流した。反応液をメタノール 500 ml 中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として (LV) (= 化合物(17)) が 8.7 g (収率 82%) で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析 (パ-キンエルマ-社製、2400 II CHNO/O 型)、¹H-NMR、¹³C-NMR (日本電子製、GSX-270W) 分析により、化合物(17)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

20

【0382】

元素分析結果

C₄₉H₃₇N₃ として

計算値(%) : C : 88.12 H : 5.58 N : 6.29

実測値(%) : C : 88.09 H : 5.38 N : 6.53

30

【0383】

実施例18

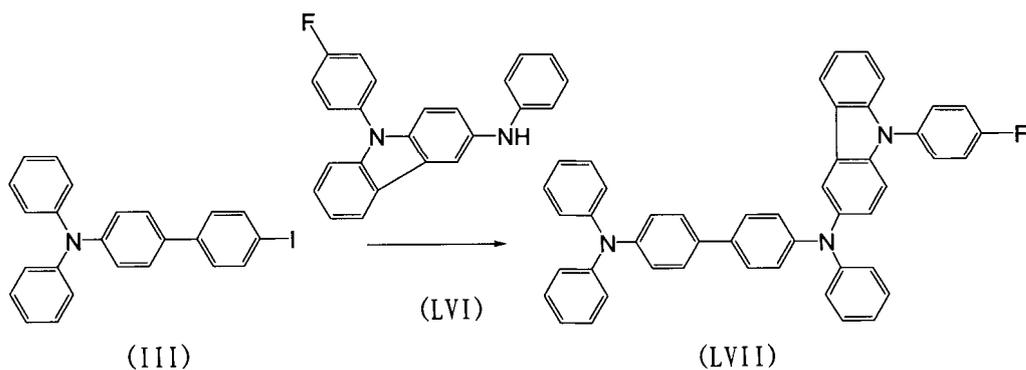
化合物(18)の製造方法

合成スキ-ムは式26に従う。

【0384】

式26

【化91】



40

【0385】

50

化合物(18)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(iii) 7.1 g、中間体(LVI) 5.6 g、酢酸パラジウム 0.35 g、トリ-tert-ブチルホスフィン 1.34 g、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.0 gを200 mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン 50 mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール 500 ml中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として(LV)(=化合物(18))が8.7 g(収率81%)で得られた。得られた粗成生物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パ-キンエルマ-社製、2400II CHNO/O型)、¹H-NMR、¹³C-NMR(日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(18)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

10

【0386】

元素分析結果

$$C_{48}H_{34}FN_3 \text{ として}$$

計算値(%) : C : 85.82 H : 5.10 F : 2.83 N : 6.25

実測値(%) : C : 85.75 H : 5.12 F : 2.80 N : 6.35

【0387】

実施例19

化合物(19)の製造方法

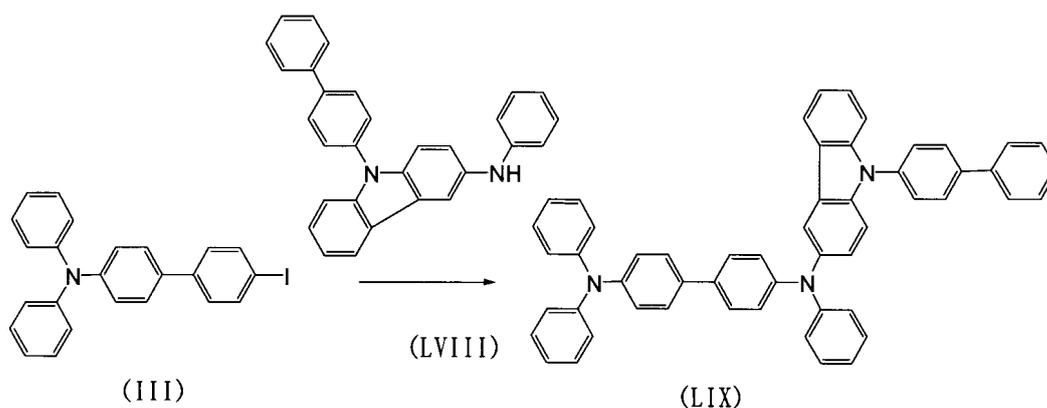
合成スキ-ムは式27に従う。

20

【0388】

式27

【化92】



30

【0389】

化合物(19)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(iii) 7.1 g、中間体(LVIII) 6.5 g、酢酸パラジウム 0.35 g、トリ-tert-ブチルホスフィン 1.34 g、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.0 gを200 mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン 50 mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール 500 ml中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として(LIX)(=化合物(19))が8.8 g(収率76%)で得られた。得られた粗成生物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パ-キンエルマ-社製、2400II CHNO/O型)、¹H-NMR、¹³C-NMR(日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(19)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

40

【0390】

元素分析結果

50

$C_{54}H_{39}N_3$ として

計算値(%) : C : 88.86 H : 5.39 N : 5.76

実測値(%) : C : 88.72 H : 5.28 N : 6.00

【0403】

実施例 23

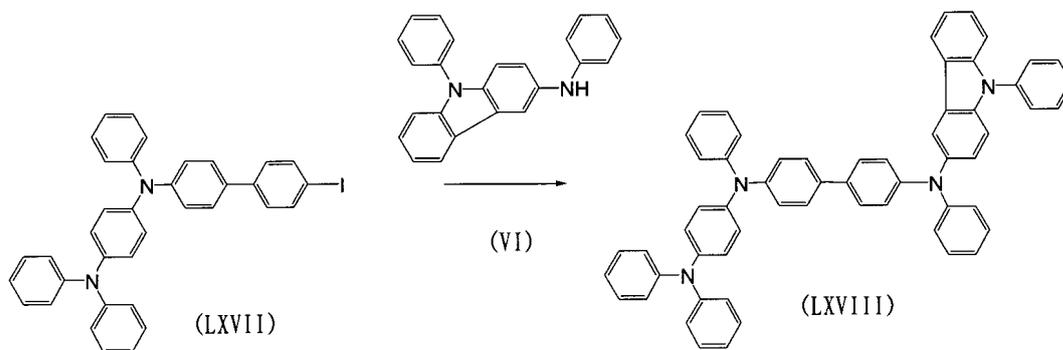
化合物(23)の製造方法

合成スキームは式31に従う。

【0404】

式31

【化96】



10

20

【0405】

化合物(23)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(LXVII) 10.0 g、中間体(VI) 5.3 g、酢酸パラジウム 0.35 g、トリ-tert-ブチルホスフィン 1.34 g、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.0 gを200 mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン 50 mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール 500 ml中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として(LXVIII) (=化合物(23))が5.6 g(収率43%)で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パキンエルマ社製、2400II CHNO/O型)、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR(日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(23)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

30

【0406】

元素分析結果

$C_{80}H_{44}N_4$ として

計算値(%) : C : 87.77 H : 5.40 N : 6.82

実測値(%) : C : 87.70 H : 5.59 N : 6.71

【0407】

実施例 24

化合物(24)の製造方法

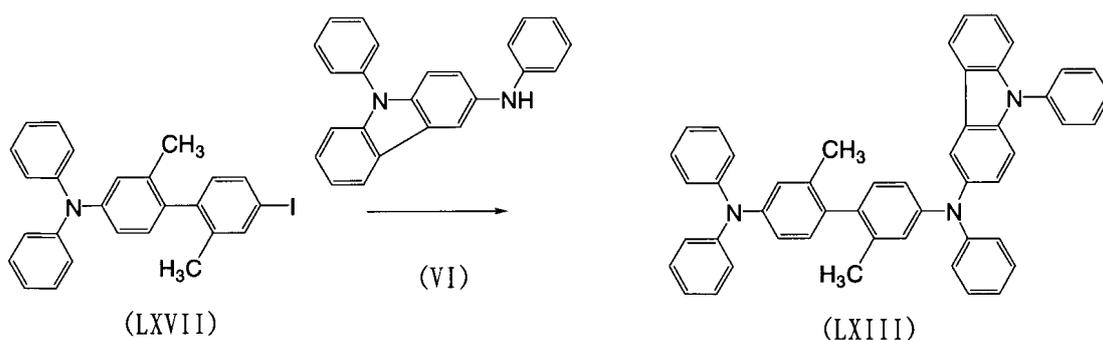
合成スキームは式32に従う。

【0408】

式32

40

【化97】



10

【0409】

化合物(24)の合成方法

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(LXVII)7.8g、中間体(VI)5.4g、酢酸パラジウム0.35g、トリ-tert-ブチルホスフィン1.34g、ナトリウム-tert-ブトキシド2.0gを200mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン50mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール500ml中に注入し、析出した固体をろ取り、熱真空乾燥させた。粗生成物として(LXVIII)(=化合物(24))が4.6g(収率42%)で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パ-キンエルマ-社製、2400II CHNO/O型)、¹H-NMR、¹³C-NMR(日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(24)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

20

【0410】

元素分析結果

C₅₀H₃₉N₃ として

計算値(%): C:88.07 H:5.77 N:6.16

実測値(%): C:88.20 H:5.58 N:6.22

30

【0411】

参考実施例25

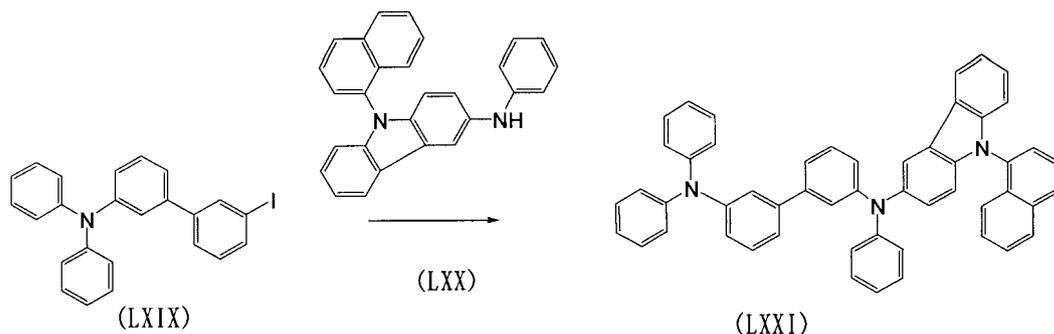
化合物(25)の製造方法

合成スキ-ムは式33に従う。

【0412】

式33

【化98】



40

【0413】

化合物(25)の合成方法

50

窒素気流下、4つ口フラスコ中、中間体(LXIX) 7.2 g、中間体(LXX) 6.2 g、酢酸パラジウム 0.35 g、トリ-tert-ブチルホスフィン 1.34 g、ナトリウム-tert-ブトキサイド 2.0 gを200 mlの4つ口フラスコにいれ、脱水キシレン 50 mlを加えて、1.5時間加熱還流した。反応液をメタノール 500 ml中に注入し、析出した固体をろ取し、熱真空乾燥させた。粗生成物として(LXXI) (=化合物(25))が3.5 g (収率31%)で得られた。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらに昇華精製を行った。この化合物の、元素分析(パ-キンエルマ-社製、2400 II CHNO/O型)、¹H-NMR、¹³C-NMR(日本電子製、GSX-270W)分析により、化合物(25)であることを確認した。以下に、生成物の元素分析結果を示す。

10

【0414】

元素分析結果

C₅₂H₃₇N₃ として

計算値(%): C:88.36 H:5.30 N:5.97

実測値(%): C:88.55 H:5.28 N:6.17

【0415】

実施例 29

参考実施例 25と同様の合成方法により、化合物(29)を合成した。表8に、生成物の元素分析結果を示す。

【0416】

20

表 8

【表 8】

実施例	化合物	計算値 (%)	実測値 (%)
29	(29)	C:86.70, H:5.05, N:8.25	C:86.76, H:5.12, N:8.12

【0417】

以下に示す実施例においては、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。蒸着(真空蒸着)は 10^{-6} Torrの真空中で、基板加熱、冷却等の温度制御なしの条件下で行った。また、素子の発光特性評価においては、電極面積 2 mm × 2 mmの有機EL素子の特性を測定した。

30

【0418】

実施例 31

洗浄したITO電極め付きガラス板上に、化合物(1)を真空蒸着して膜厚 60 nmの正孔注入層を得た。次いで、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ピフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジンを真空蒸着して20 nmの正孔輸送層を得た。さらに、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚 60 nmの電子注入型発光層を作成し、その上に、まずフッ化リチウムを1 nm、次いでアルミニウムを200 nm蒸着して電極を形成して、有機EL素子を得た。

40

【0419】

実施例 32 ~ 49、53、54、59

正孔注入層を化合物(1)のかわりに、表1の化合物(2) ~ (19)、(23)、(24)、(29)を用いた以外は、実施例 31と同様の有機EL素子を作成した。実施例 31 ~ 49、53、54、59の素子を室温および100 °Cの環境で、10 mA/cm²の電流密度で一定時間連続して発光させ輝度を測定した。結果を表9に示す。

【0420】

表 9

50

【表 9】

実施例	化合物	初期電圧 (V)	初期輝度 (cd/m ²)	室温1000 時間後の輝度 (cd/m ²)	100℃、100 時間後の輝度 (cd/m ²)
31	(1)	5.1	430	410	387
32	(2)	5.5	410	390	360
33	(3)	5.6	360	355	345
34	(4)	5.0	500	450	425
35	(5)	4.5	450	420	400
36	(6)	5.0	410	388	366
37	(7)	5.2	400	385	363
38	(8)	4.9	360	356	345
39	(9)	5.1	410	405	370
40	(10)	5.3	380	375	360
41	(11)	5.0	390	380	365
42	(12)	4.8	400	388	360
43	(13)	5.5	480	450	435
44	(14)	5.1	430	420	410
45	(15)	5.0	460	450	420
46	(16)	4.8	430	420	410
47	(17)	5.0	380	365	338
48	(18)	5.2	350	340	325
49	(19)	4.6	290	264	250
53	(23)	5.2	400	390	370
54	(24)	5.1	360	385	360
59	(29)	4.6	460	450	420

10

20

30

【0421】

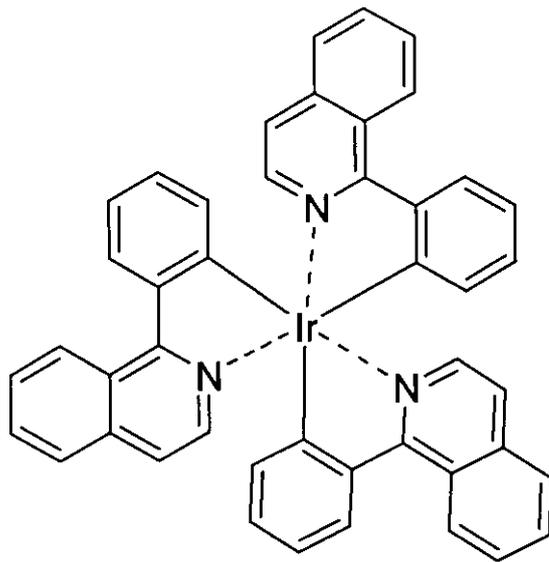
実施例61

I T O電極め付きガラス板上に、銅フタロシアニンを蒸着して膜厚25nmの正孔注入層を形成した。次に、表1の化合物19と化合物(A)とを100:8の組成比で共蒸着して膜厚45nmの発光層を形成した。さらに(B)を蒸着して膜厚20nmの電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウム(Li₂O)を1nm、さらにアルミニウム(Al)を100nm蒸着によって陰極を形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの外量子効率6.5%を示した。また、発光輝度150(c d / m²)で定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。

40

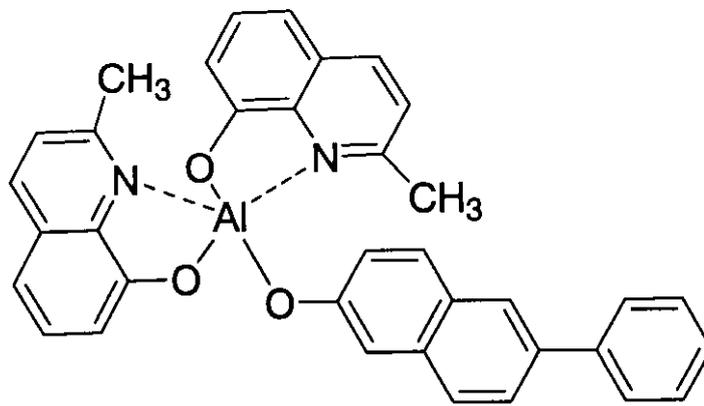
【0422】

【化 9 9】



10

(A)



20

(B)

30

【 0 4 2 3】

実施例 6 2 ~ 6 7

発光層を化合物 1 9 のかわりに、表 1 0 の化合物を用いた以外は、実施例 6 1 と同様の有機 EL 素子を作成した。実施例 6 2 ~ 6 7 の素子を室温および 1 0 0 °C の環境で、1 0 m A / c m² の電流密度で一定時間連続して発光させ輝度を測定した。結果を表 1 0 に示す。

【 0 4 2 4】

表 1 0

【表 10】

実施例	化合物	初期電圧 (V)	初期輝度 (cd/m ²)	室温1000 時間後の輝度 (cd/m ²)	100℃、100 時間後の輝度 (cd/m ²)
62	(19)	5.0	430	421	408
63	(2)	4.9	390	360	358
64	(3)	5.2	400	390	360
65	(9)	5.0	440	385	360
66	(10)	4.8	420	400	390
67	(12)	4.3	460	380	375

10

【0425】

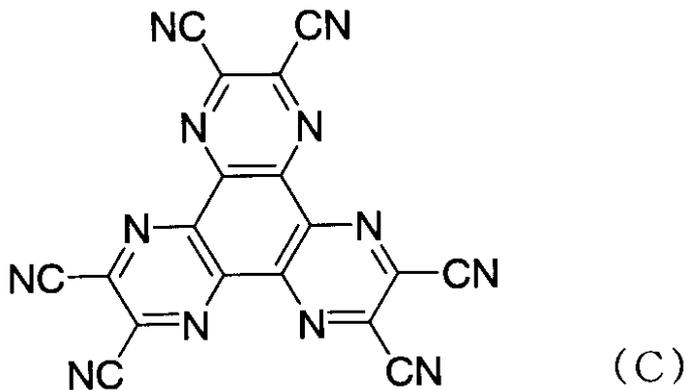
実施例69

ITO電極め付きガラス板上に、化合物(C)を蒸着して膜厚60nmの正孔注入層を形成した後、表1の化合物(13)を蒸着して膜厚20nmの正孔輸送層を形成した。次に、Alq3を蒸着して膜厚60nmの電子注入性発光層を形成し、その上に、フッ化リチウムを1nm、さらにアルミニウムを200nm真空蒸着によって電極を形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この素子の直流電圧5Vでの発光効率は1.6 (1m/W)であった。また、発光輝度500 (cd/m²)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。

20

【0426】

【化100】



30

【0427】

実施例70~72

正孔輸送層の化合物(13)のかわりに、表11の化合物を用いた以外は、実施例69と同様の有機EL素子を作成した。実施例64~67の素子を室温および100の環境で、10mA/cm²の電流密度で一定時間連続して発光させ輝度を測定した。結果を表11に示す。

40

【0428】

表11

【表 1 1】

実施例	化合物	初期電圧 (V)	初期輝度 (cd/m^2)	室温 1000 時間後の輝度 (cd/m^2)	100℃、100 時間後の輝度 (cd/m^2)
69	(13)	5.1	430	420	400
70	(14)	4.8	410	380	355
71	(17)	4.9	460	430	400
72	(18)	5.0	440	420	400

10

【0429】

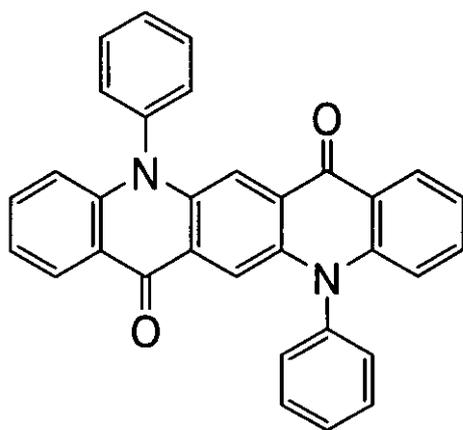
実施例 73

I T O 電極め付きガラス板上に、N, N' - ビス(4' - ジフェニルアミノ - 4 - ビフェニリル) - N, N' - ジフェニルベンジジンを真空蒸着して膜厚 40 nm の正孔注入層を得た。次いで、化合物(1)と化合物(D)を98 : 3の比率で共蒸着して、膜厚 40 nm の発光層を作成し、次いで Alq3 を真空蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を作成した。その上に、フッ化リチウムを 0.7 nm、次いでアルミニウムを 200 nm 真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧 5 V での発光輝度 350 (cd/m^2)、最大発光輝度 76600 (cd/m^2) の発光が得られた。また、発光輝度 500 (cd/m^2) で定電流駆動したときの半減寿命は 4000 時間であった。

20

【0430】

【化 100】



(D)

30

【0431】

実施例 74

発光層の化合物(1)のかわりに、表 1 2 の化合物を用いた以外は、実施例 73 と同様の有機 E L 素子を作成した。実施例 73、74 の素子を室温および 100 の環境で、10 mA / cm^2 の電流密度で一定時間連続して発光させ輝度を測定した。結果を表 1 2 に示す。

【0432】

表 1 2

40

【表 1 2】

実施例	化合物	初期電圧 (V)	初期輝度 (cd/m ²)	室温1000 時間後の輝度 (cd/m ²)	100℃、100 時間後の輝度 (cd/m ²)
73	(1)	5.5	450	420	410
74	(24)	5.2	390	360	340

【0433】

実施例76

ITO電極め付きガラス板上に、PEDOT/PSS(ポリ(3,4-エチレンジオキシ)-2,5-チオフェン/ポリスチレンスルホン酸)をスピコート法で60nmの膜厚に製膜した。さらに、表1の化合物(3)と化合物(A)とを100:8の組成比でトルエン溶媒に溶解させスピコート法にて塗布し、膜厚50nmの発光層を作成した。この塗布基板に真空蒸着法にさらに(B)を蒸着して膜厚20nmの電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウム(Li₂O)を1nm、さらにアルミニウム(Al)を100nm蒸着によって陰極を形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの外部量子効率5.3%を示した。また、発光輝度100(cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。

【0434】

実施例77~81、84

化合物(3)のかわりに表1中の化合物(6)、化合物(8)、化合物(9)、化合物(10)、化合物(18)、化合物(24)を用いた以外は、実施例76と同様に素子を作成した。これらの素子を発光輝度100(cd/m²)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命はすべて5000時間以上であった。

【0435】

実施例87

ITO電極付きガラス板上に、表2中のHIM9を蒸着して膜厚50nmの正孔注入層を形成した後、化合物(1)を20nm蒸着して正孔輸送層を形成した。さらにAlq3を蒸着して膜厚20nmの発光層を形成した。さらに、表4中の化合物EX3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウムを1nm、さらにアルミニウムを100nm蒸着によって陰極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5.0Vでの発光輝度は720(cd/m²)を示した。また、素子作成直後ならびに150のオープン中にて1時間保存後の素子について、発光輝度500(cd/m²)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は、5000時間以上であった。

【0436】

実施例88~102

化合物EX3の代わりに電子注入層として、表4中の化合物EX1、化合物EX2、化合物EX4~化合物EX16を用いて、実施例87と同じ条件で素子を作成した。素子作成直後ならびに150のオープン中にて1時間保存後の素子について、素子の特性を測定した。その結果、いずれの素子も、電流密度10(mA/cm²)で駆動した際の素子特性は、電圧は4.0(V)以下、輝度は500(cd/m²)以上であり、発光輝度500(cd/m²)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。

【0437】

実施例103~110

化合物(1)のかわりに、表1中の化合物(8)、化合物(9)、化合物(10)、化合物(11)、化合物(13)、化合物(14)、化合物(15)、化合物(16)を用いた以外は、実施例87と同じ条件で素子を作成した。素子作成直後ならびに150のオープン中にて1時間保存後の素子について、素子の特性を測定した。その結果、いずれの

10

20

30

40

50

素子も、電流密度 $10 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ で駆動した際の素子特性は、電圧は 4.0 (V) 以下、輝度は $500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 以上であり、発光輝度 $500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は 5000 時間以上であった。

【0438】

実施例 115

ITO電極付きガラス板上に、表2中の化合物HIM10を蒸着して膜厚 55 nm の正孔注入層を形成した後、化合物(9)を 20 nm 蒸着して正孔輸送層を形成した。さらにAlq3を蒸着して膜厚 20 nm の発光層を形成した。さらに表4中の化合物ET3を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウムを 1 nm 、さらにアルミニウムを 100 nm 蒸着によって陰極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、この素子は、直流電圧 5 V での発光輝度は $680 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ を示した。また、素子作成直後ならびに 150 のオープン中にて1時間保存後の素子について、発光輝度 $500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は、いずれの素子も 5000 時間以上であった。

10

【0439】

実施例 116 ~ 実施例 128

化合物ET3の代わりに、電子注入層として化合物ET2、化合物ET4、化合物ET6、化合物ET9、化合物ET10、化合物ET12 ~ 化合物ET14、化合物ET16 ~ 化合物ET20を用いて、実施例115と同じ条件で素子を作成した。素子作成直後ならびに 150 のオープン中にて1時間保存後の素子について、素子の特性を測定した。その結果、いずれの素子も、電流密度 $10 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ で駆動した際の素子特性は、電圧は 4.0 (V) 以下、輝度は $500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 以上であり、発光輝度 $500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は 5000 時間以上であった。

20

【0441】

実施例 130

ITO電極付きガラス板上に、化合物(11)を1,2-ジクロロエタンに溶解させ、スピコーティング法により膜厚 50 nm の正孔注入層を形成した。次に、Alq3を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入性発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を $10:1$ で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して素子を得た。この素子の直流電圧 8.0 V での発光効率 3.0 (lm/W) であった。また、発光輝度 $500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は 5000 時間以上であった。

30

【0442】

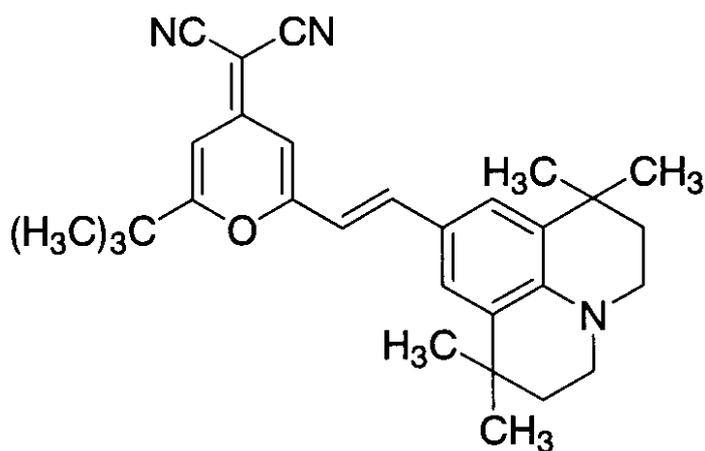
実施例 131

ITO電極付きガラス板上に、化合物(12)を蒸着して膜厚 35 nm の正孔注入層を形成した。次に、以下に示す化合物(F)とAlq3を $1:50$ の組成比で共蒸着して膜厚 40 nm の発光層を形成した。さらに、Alq3を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を形成した。その上に、フッ化リチウム(LiF)を 1 nm 、さらにアルミニウム(Al)を 200 nm 真空蒸着によって電極を形成して素子を得た。この素子は、直流電圧 5.0 V での発光効率は 0.70 (lm/W) を示した。また、発光輝度 $500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ で定電流駆動したときの半減寿命は 5000 時間以上であった。

40

【0443】

【化 1 0 1】



化合物 (F)

10

【 0 4 4 4】

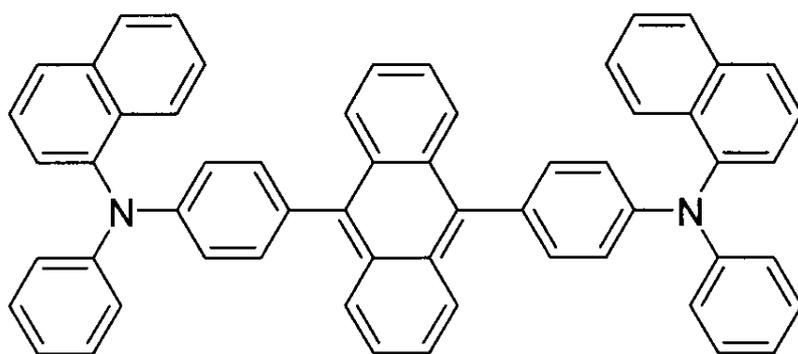
実施例 1 3 2

I T O 電極付きガラス板上に、化合物 (1 3) と化合物 (1 4) とを 1 : 1 の組成比で共蒸着して膜厚 6 0 n m の正孔注入層を形成した。次に、以下に示す化合物 (G) を蒸着して膜厚 2 0 n m の発光層を形成した。さらに、A l q 3 を蒸着して膜厚 2 0 n m の電子注入層を形成した。その上に、フッ化リチウム (L i F) を 1 n m 、さらにアルミニウム (A l) を 2 0 0 n m 真空蒸着によって電極を形成して素子を得た。この素子は、直流電圧 5 . 0 V での発光効率は 3 . 0 (l m / W) を示した。また、発光輝度 5 0 0 (c d / m ²) で定電流駆動したときの半減寿命は 5 0 0 0 時間以上であった。

20

【 0 4 4 5】

【化 1 0 2】



化合物 (G)

30

40

【 0 4 4 6】

実施例 1 3 3

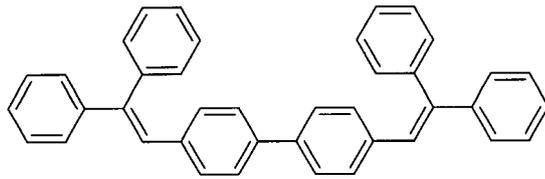
I T O 電極付きガラス板上に、化合物 (7) を蒸着して膜厚 6 0 n m の正孔注入層を形成した。次に、以下に示す化合物 (H) と以下に示す化合物 (I) とを 2 0 : 1 の組成比で共蒸着して膜厚 2 0 n m の発光層を形成した。さらに、A l q 3 を蒸着して膜厚 2 0 n m の電子注入層を形成した。その上に、フッ化リチウム (L i F) を 1 n m 、さらにアルミニウム (A l) を 2 0 0 n m 真空蒸着によって電極を形成して素子を得た。この素子は、直流電圧 5 . 0 V での発光効率は 6 . 0 (l m / W) を示した。また、発光輝度 5 0 0

50

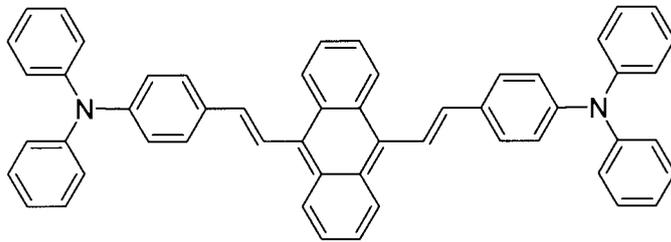
(cd/m^2) で定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。

【0447】

【化103】



化合物 (H)



化合物 (I)

10

【0448】

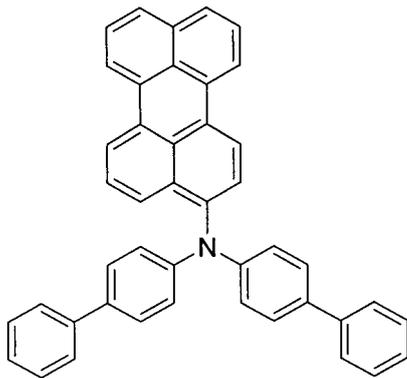
実施例 134

ITO電極付きガラス板上に、化合物(13)を蒸着して膜厚45nmの正孔注入層を形成した。次に以下に示す化合物(J)と以下に示す化合物(K)とを20:1の組成比で共蒸着して膜厚40nmの発光層を形成した。さらに、Alq3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を形成した。その上に、フッ化リチウム(LiF)を1nm、さらにアルミニウム(Al)を200nm真空蒸着によって電極を形成して素子を得た。この素子は、直流電圧4.0Vでの発光効率は3.5(lm/W)を示した。また、発光輝度500(cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。

【0449】

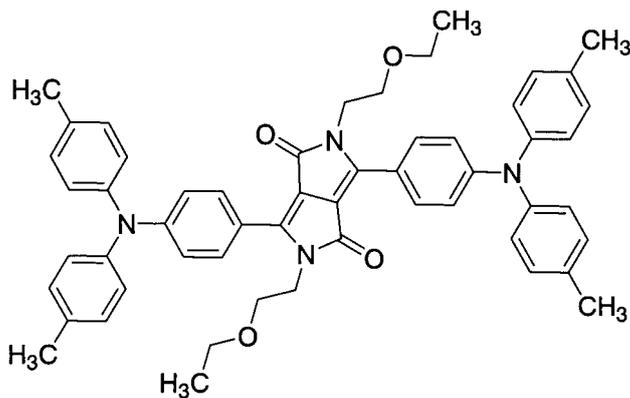
20

【化104】



化合物 (J)

10



化合物 (K)

20

【0450】

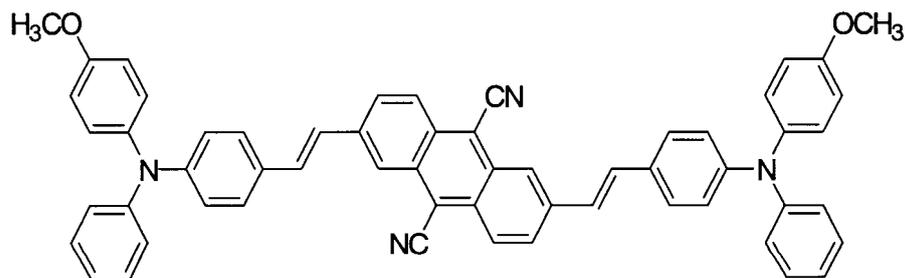
実施例135

I T O 電極付きガラス板上に、本発明の化合物(6)を蒸着して膜厚70nmの正孔注入層を形成した。次に、以下に示す化合物(L)とAlq3とを1:1の組成比で共蒸着して膜厚45nmの電子輸送性発光層を形成した。さらに、その上に、マグネシウムと銀を1:3で混合した合金で膜厚200nmの電極を形成して素子を得た。この素子の直流電圧7.0での発光効率は2.0(lm/W)であった。また、発光輝度500(cd/m²)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。

30

【0451】

【化105】



化合物 (L)

40

【0452】

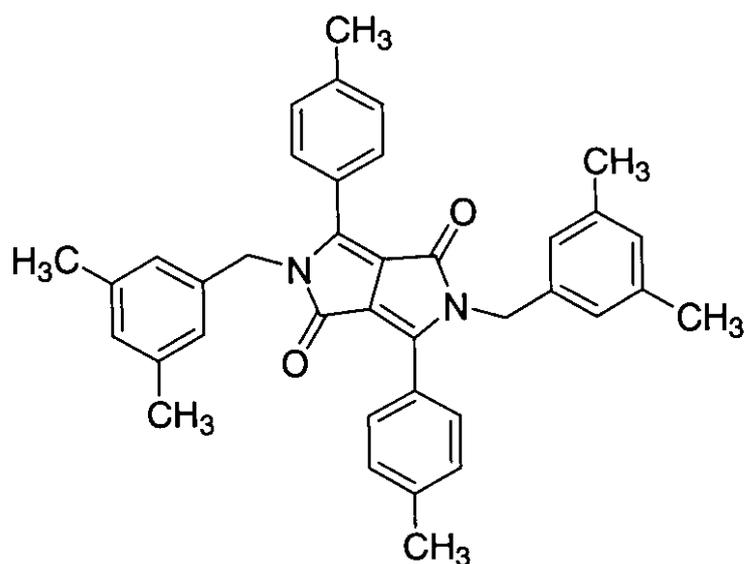
実施例136

50

I T O 電極付きガラス板上に、化合物 (1 2) を蒸着して膜厚 5 0 n m の正孔注入層を形成した。次に、化合物 (J) と以下に示す化合物 (M) とを 1 0 0 : 1 の組成比で共蒸着して膜厚 2 5 n m の発光層を形成した。さらに、B C P を蒸着して膜厚 2 5 n m の電子注入層を形成した。その上に、リチウム (L i) を 0 . 5 n m 、さらに銀を 1 5 0 n m 蒸着して素子を得た。この素子は、直流電圧 8 . 0 V での発光効率 $1 . 5 (l m / W)$ を示した。また、発光輝度 5 0 0 $(c d / m ^ 2)$ で定電流駆動したときの半減寿命は 5 0 0 0 時間以上であった。

【 0 4 5 3 】

【 化 1 0 6 】



化合物 (M)

【 0 4 5 4 】

実施例 1 3 7

I T O 電極付きガラス板上に、本発明の化合物 (1 5) を蒸着して膜厚 4 0 n m の正孔注入層を形成した。次に、以下に示す化合物 (N) を 1 0 n m 蒸着して正孔輸送層を形成した。さらに以下に示す化合物 (O) と以下に示す化合物 (P) とを 1 : 9 の組成比で共蒸着して膜厚 2 5 n m の発光層を形成した。さらに B C P を蒸着して 1 5 n m の正孔阻止層を形成した。さらに A l q 3 を蒸着して膜厚 2 5 n m の電子注入層を形成した。その上に、フッ化リチウム (L i F) を 1 n m 、さらにアルミニウム (A l) を 1 0 0 n m 蒸着によって陰極を形成して素子を得た。この素子は、直流電圧 8 V での外部量子効率は 8 . 0 % を示した。また、発光輝度 2 0 0 $(c d / m ^ 2)$ で定電流駆動したときの半減寿命は 5 0 0 0 時間以上であった。

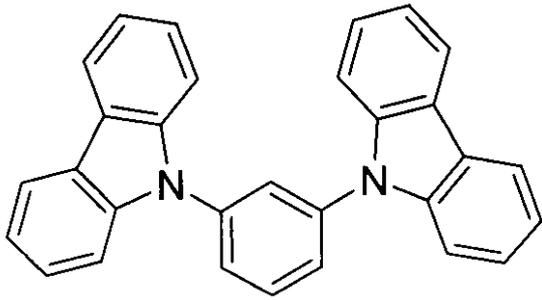
【 0 4 5 5 】

10

20

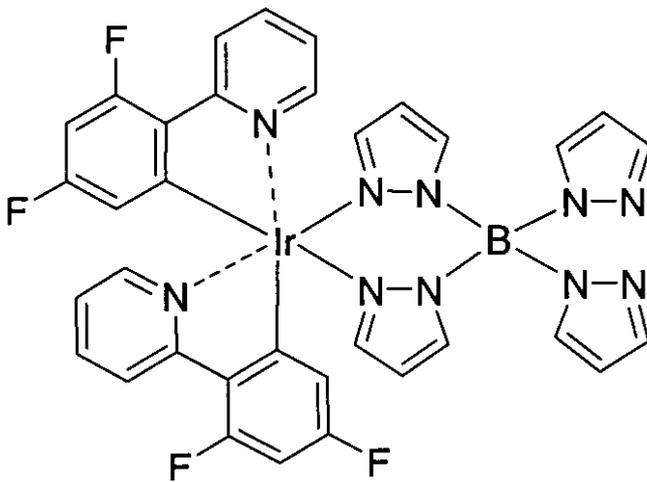
30

【化107】



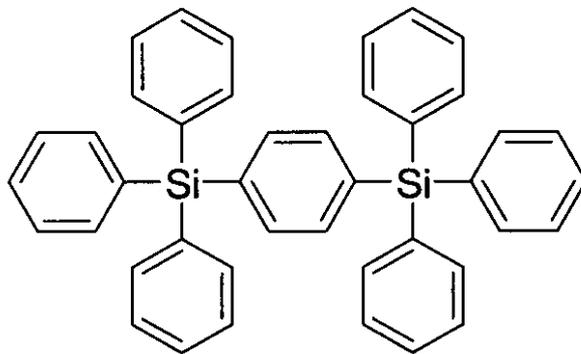
化合物 (N)

10



化合物 (O)

20



化合物 (P)

30

【0456】

実施例138

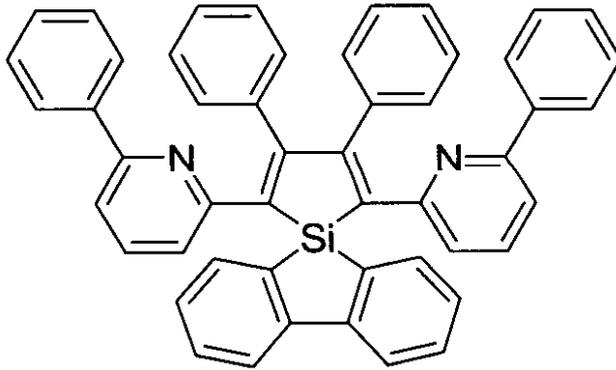
ITO電極付きガラス板上に、本発明の化合物(10)を60nm蒸着して正孔注入層を形成した。さらにAlq3を蒸着して膜厚20nmの発光層を形成した。以下に示す化合物(Q)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウム(Li₂O)を1nm、さらにアルミニウム(Al)を100nm蒸着によって陰極を形成して素子を得た。この素子は、この素子は、直流電圧4.0Vでの発光効率は3.3(1m/W)を示した。また、発光輝度500(cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。

40

50

【 0 4 5 7 】

【 化 1 0 8 】



化合物 (Q)

10

【 0 4 5 8 】

実施例 1 3 9 ~ 1 4 5

電子注入層として化合物 (Q) のかわりに ES 1 1、EP 2 ~ 5、EP 1 0、EP 2 2 を用いた以外は実施例 1 3 2 と同じ条件で実験を行った。素子作成直後ならびに 1 5 0 のオープン中にて 1 時間保存後の素子について、実施例 1 3 8 と同様に素子の特性を測定した。その結果、いずれの素子も、電流密度 1 0 (mA/cm²) で駆動した際の素子特性は、電圧は 4 . 0 (V) 以下、輝度は 5 0 0 (cd/m²) 以上であり、発光輝度 5 0 0 (cd/m²) で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は 5 0 0 0 時間以上であった。

20

【 0 4 5 9 】

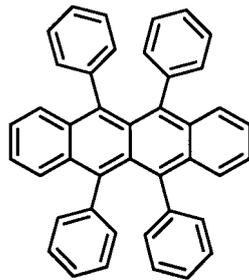
実施例 1 4 6

ITO 電極付きガラス板上に、本発明の化合物 (2) を蒸着して膜厚 3 5 nm の正孔注入層を形成した。さらに、HTM 9 を蒸着して膜厚 2 0 nm の正孔輸送層を形成した。次に以下に示す化合物 (R) と以下に示す化合物 (S) とを 5 0 : 1 の組成比で共蒸着して膜厚 3 5 nm の発光層を形成した。さらに、以下に示す化合物 (T) を蒸着して膜厚 3 0 nm の電子注入層を形成した。その上に、フッ化リチウム (LiF) を 1 nm、さらにアルミニウム (Al) を 2 0 0 nm 真空蒸着によって電極を形成して素子を得た。この素子は、直流電圧 3 . 5 V での発光効率 5 . 0 (lm/W) を示した。また、発光輝度 5 0 0 (cd/m²) で定電流駆動したときの半減寿命は 5 0 0 0 時間以上であった。

30

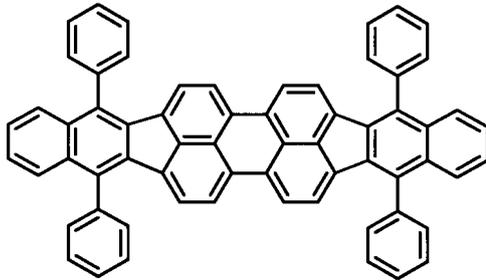
【 0 4 6 0 】

【化 1 0 9】



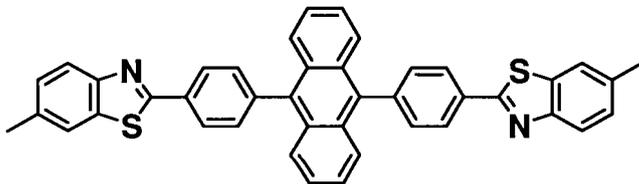
化合物 (R)

10



化合物 (S)

20



化合物 (T)

【 0 4 6 1】

実施例 1 4 7 ~ 1 5 1

化合物 (2) のかわりに化合物 (4)、化合物 (8)、化合物 (1 2)、化合物 (1 5)、化合物 (1 9) を用いた以外は、実施例 1 4 6 と同じ条件で素子を作成した。その結果、いずれの素子も、電流密度 $10 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ で駆動した際の素子特性は、電圧は 4.0 (V) 以下、輝度は $500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 以上であり、発光輝度 $500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は 5000 時間以上であった。

30

【 0 4 6 2】

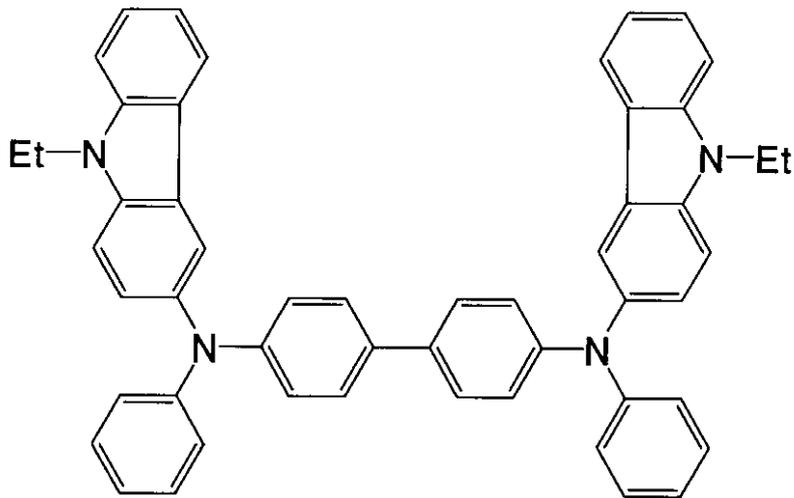
比較例 1

正孔注入層を化合物 (1) のかわりに以下の化合物 (U) を用いた以外は、実施例 3 1 と同様の有機 EL 素子を作成した。

40

【 0 4 6 3】

【化 1 1 0】



10

化合物 (U)

【 0 4 6 4】

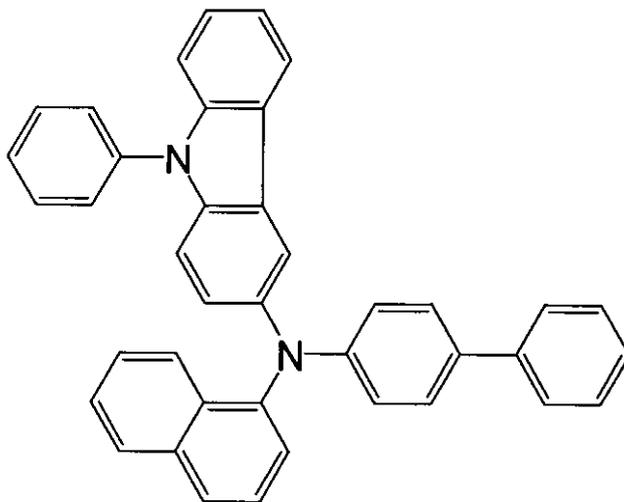
20

比較例 2

正孔注入層を化合物 (1) のかわりに以下の化合物 (V) を用いた以外は、実施例 3 1 と同様の有機 E L 素子を作成した。

【 0 4 6 5】

【化 1 0 2】



30

化合物 (V)

40

【 0 4 6 6】

比較例 1 , 2 の素子を室温および 1 0 0 ° の環境で、1 0 m A / c m ² の電流密度で一定時間連続して発光させ輝度を測定した。結果を表 1 3 に示す。

【 0 4 6 7】

表 1 3

【表 1 3】

	初期電圧 (V)	初期輝度 (cd/m ²)	室温1000 時間後の輝度 (cd/m ²)	100℃、100時 間後の輝度 (cd/m ²)
比較例 1	6.7	350	210	絶縁破壊
比較例 2	7.0	150	35	絶縁破壊

10

【0468】

表8および表13より明らかなように、本発明の化合物はいずれも、比較例に示した化合物(U)、(V)を用いて作成した素子よりも初期電圧が低く、長寿命で高い輝度が得られていることが明らかとなった。

【0469】

以上のように、本発明で示されたカルバゾール含有アミン化合物を用いることにより、高い性能のEL素子が作成できる。また、窒素原子上の置環基がアルキル基である比較化合物に対して格段に高い性能が発揮されることは明らかであり、有機EL素子の低駆動電圧化、長寿命化が達成できる。

20

【図面の簡単な説明】

【0470】

【図1】図1は、化合物(1)の¹H-NMRスペクトルである。(THF d₈中)

【0471】

【図2】図2は、化合物(2)の¹H-NMRスペクトルである。(THF d₈中)

【0472】

【図3】図3は、化合物(7)の¹H-NMRスペクトルである。(THF d₈中)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 401/04 (2006.01) C 0 7 D 401/14
C 0 7 D 409/14
C 0 7 D 401/04

(72)発明者 須田 康政
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 玉野 美智子
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

審査官 伊藤 幸司

(56)参考文献 特開平10-310574(JP,A)
国際公開第2006/059745(WO,A1)
国際公開第2006/043647(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C 0 7 D
C 0 9 K
H 0 1 L
CAPLUS/REGISTRY(STN)