

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/143589

発行日 平成29年12月28日(2017.12.28)

(43) 国際公開日 平成28年9月15日(2016.9.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 640	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	4C063
C07D 403/14 (2006.01)	C07D 403/14	4C065
C07D 401/14 (2006.01)	C07D 401/14	
C07D 417/14 (2006.01)	C07D 417/14	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 56 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2017-504991 (P2017-504991)	(71) 出願人	000005315
(21) 国際出願番号	PCT/JP2016/056155		保土谷化学工業株式会社
(22) 国際出願日	平成28年3月1日(2016.3.1)		東京都中央区八重洲二丁目4番1号
(31) 優先権主張番号	特願2015-46011 (P2015-46011)	(71) 出願人	504145342
(32) 優先日	平成27年3月9日(2015.3.9)		国立大学法人九州大学
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
		(74) 代理人	100087745
			弁理士 清水 善廣
		(74) 代理人	100098545
			弁理士 阿部 伸一
		(74) 代理人	100106611
			弁理士 辻田 幸史
		(74) 代理人	100150968
			弁理士 小松 悠有子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光材料および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

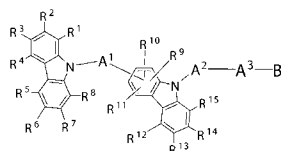
【課題】

高効率の有機エレクトロルミネッセンス素子用の材料として、高い励起三重項準位を有する化合物からなる発光材料、特に、発光層のホスト材料を提供し、さらにこの材料を用いて、高効率、高輝度の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供すること。

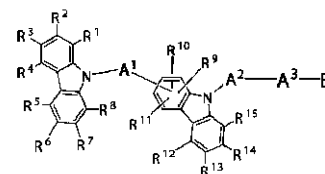
【解決手段】

下記一般式(1)で表されるカルバゾール環構造を有する化合物からなる発光材料であり、一对の電極とその間に挟まれた少なくとも発光層を含む一層、または複数層からなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光材料が、該発光層の構成材料として用いられていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【化1】



(1)



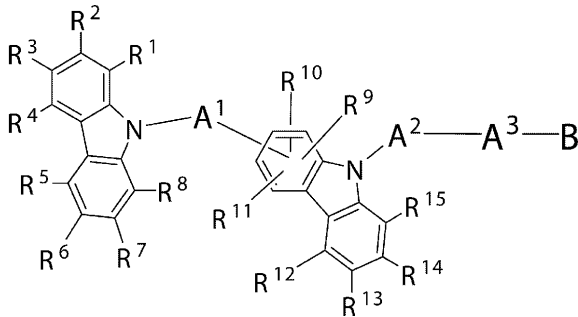
(1)

【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環構造を有する化合物からなる発光材料。

【化 1】



10

(1)

（式中、A¹、A²は同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の2価基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表し、A³は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の2価基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基、または単結合を表し、Bは置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、R¹～R¹⁵は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。）

20

【請求項 2】

前記一般式（１）において、A¹がフェニレン基である、請求項 1 記載の発光材料。

30

【請求項 3】

前記一般式（１）において、A²がフェニレン基である、請求項 1 または請求項 2 に記載の発光材料。

【請求項 4】

前記一般式（１）において、A³がフェニレン基である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項 5】

前記一般式（１）において、A³が単結合である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項 6】

前記一般式（１）において、A³がビフェニレン基である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の発光材料。

40

【請求項 7】

一対の電極とその間に挟まれた少なくとも発光層を含む一層、または複数層からなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の発光材料が、該発光層の構成材料として用いられていることを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

請求項 1～6 のいずれか一項に記載の発光材料が、該発光層のホスト材料として用いられていることを特徴とする、請求項 7 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

50

【請求項 9】

遅延蛍光を放射することを特徴とする、請求項 7 または請求項 8 記載の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、各種の表示装置に好適な自己発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子に適した発光材料と該素子に関するものであり、詳しくはカルバゾール環構造を有する化合物からなる発光材料と、該発光材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子と呼ぶことがある。）に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

1987 年にイーストマン・コダック社の C. W. Tang らは各種の役割を各材料に分担した積層構造素子を開発することにより有機材料を用いた有機 EL 素子を実用的なものにした。彼らは電子を輸送することのできる蛍光体と正孔を輸送することのできる有機物とを積層し、両方の電荷を蛍光体の層の中に注入して発光させることにより、10 V 以下の電圧で 1000 cd/m^2 以上の高輝度が得られるようになった（例えば、特許文献 1 および特許文献 2 参照）。

20

【0004】

現在まで、有機 EL 素子の実用化のために多くの改良がなされ、積層構造の各種の役割をさらに細分化して、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極を設けた電界発光素子によって高効率と耐久性が達成されるようになってきた（例えば、非特許文献 1 参照）。

【0005】

また、発光効率のさらなる向上を目的として三重項励起子の利用が試みられ、燐光発光性化合物の利用が検討されている（例えば、非特許文献 2 参照）。

そして、熱活性化遅延蛍光（TADF）による発光を利用する素子も開発されている。2011 年に九州大学の安達らは、熱活性化遅延蛍光材料を用いた素子によって 5.3 % の外部量子効率を実現させた（例えば、非特許文献 3 参照）。

30

【0006】

発光層は、一般的にホスト材料と称される電荷輸送性の化合物に、蛍光性化合物や燐光発光性化合物または遅延蛍光を放射する材料をドープして作製することもできる。前記非特許文献に記載されているように、有機 EL 素子における有機材料の選択は、その素子の効率や耐久性など諸特性に大きな影響を与える（例えば、非特許文献 2 参照）。

【0007】

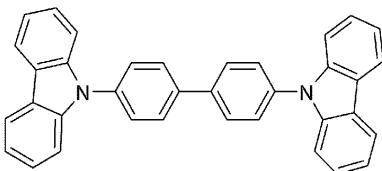
燐光発光性化合物、遅延蛍光を放射する材料は濃度消光を起こすため、一般的にホスト化合物と称される、電荷輸送性の化合物にドープさせることによって担持される。担持される燐光発光性化合物、または遅延蛍光を放射する材料はゲスト化合物と称される。

40

このホスト化合物としては、下記式で表される 4, 4'-ジ（N-カルバゾリル）ビフェニル（CBP）が一般に用いられてきた（例えば、非特許文献 4 参照）。

【0008】

【化 1】



50

(C B P)

【0009】

しかし、C B Pはガラス転移点 (T g) が62℃と低く、結晶性が強いため、薄膜状態における安定性に乏しいことが指摘されていた。そのため高輝度発光など、耐熱性が必要とされる場面において、満足できる素子特性が得られていなかった。

【0010】

燐光発光素子の研究が進むとともに、燐光発光体とホスト化合物の間のエネルギー移動過程の解明が進み、発光効率を高めるためにはホスト化合物の励起三重項準位が燐光発光体の励起三重項準位よりも高くなくてはならないことが明らかとなった。

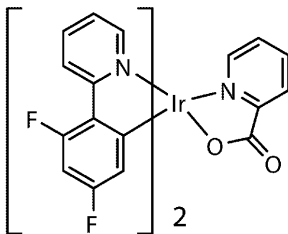
【0011】

下記式で表される青色燐光発光材であるF I r p i cを前記C B Pにドーピングして発光層のホスト化合物とした場合、燐光発光素子の外部量子効率は6%程度に留まっている。これはF I r p i cの励起三重項準位が2.67 eVであるのに対し、C B Pの励起三重項準位が2.57 eVと低いことから、F I r p i cによる三重項励起子の閉じ込めが不十分であるからと考えられた。このことは、F I r p i cをC B Pにドーピングした薄膜のフォトルミネッセンス強度が温度依存性を示すことによって実証されている（例えば、非特許文献5参照）。

また、遅延蛍光を放射する材料を用いた場合でも、ホスト化合物の励起三重項準位が発光材料の励起三重項準位より高いことが必要であることが知られている（例えば、非特許文献6参照）。

【0012】

【化2】



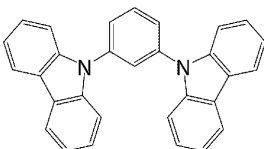
(F I r p i c)

【0013】

C B Pよりも励起三重項準位の高いホスト化合物としては、下記で示される1,3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼン(m C P)が知られているが、m C Pもガラス転移点(T g)が55℃と低く、結晶性が強いため、薄膜状態における安定性に乏しい。そのため高輝度発光など、耐熱性が必要とされる場面において、満足できる素子特性が得られていなかった（例えば、非特許文献5参照）。

【0014】

【化3】



(m C P)

【0015】

また、より高い励起三重項準位を有するホスト化合物を検討する中から、電子輸送性もしくはバイポーラー輸送性のホスト化合物にイリジウム錯体をドーピングした場合、高い発光効率を得られることが分かってきている（例えば、非特許文献7参照）。

【0016】

有機E L素子においては、両電極から注入された電荷が発光層で再結合して発光が得られるが、高効率、低駆動電圧、長寿命となる有機E L素子とするためには、ホスト材料をバイポーラー輸送性とすることで、発光層に電子や正孔が効率良く注入・輸送され、両者

10

20

30

40

50

が効率良く再結合できる、キャリアバランスに優れた素子となる。

【0017】

このように、実用的な場面での燐光発光素子、または遅延蛍光を放射する素子の発光効率を高めるため、励起三重項準位が高く、薄膜安定性の高い、発光層のホスト化合物が必要とされてきている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】特開平8-48656号公報

【特許文献2】特許第3194657号公報

10

【非特許文献】

【0019】

【非特許文献1】応用物理学会第9回講習会予稿集55～61ページ(2001)

【非特許文献2】応用物理学会第9回講習会予稿集23～31ページ(2001)

【非特許文献3】Appl. Phys. Lett., 98, 083302(2011)

【非特許文献4】Appl. Phys. Lett., 75, 4(1999)

【非特許文献5】有機EL照明用材料の開発と評価技術 p102-106 サイエンス & テクノロジー株式会社、(2010)

【非特許文献6】Sci. Rep., 3, 2127(2013)

【非特許文献7】有機ELディスプレイ p90、株式会社オーム社(2005)

20

【非特許文献8】NATURE 492, 235(2012)

【非特許文献9】有機EL討論会第1回例会稿集、19(2005)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

本発明の目的は、高効率の有機EL素子用の材料として、高い励起三重項準位を有する化合物からなる発光材料、特に、発光層のホスト材料を提供し、さらにこの材料を用いて、高効率、高輝度の有機EL素子を提供することにある。本発明が提供しようとする材料が具備すべき物理的な特性としては、(1)励起三重項準位が高い化合物からなること、(2)バイポーラ輸送性を有する化合物からなること、(3)薄膜状態が安定であること、(4)耐熱性に優れていること、をあげることができる。また、本発明が提供しようとする有機EL素子が具備すべき物理的な特性としては、(1)発光効率が高いこと、(2)発光開始電圧が低いこと、(3)実用駆動電圧が低いこと、(4)長寿命であること、をあげることができる。

30

【課題を解決するための手段】

【0021】

そこで、本発明者らは上記の目的を達成するために、正孔輸送性が高いカルバゾール環構造および電子輸送性の高いトリアジン環などの複素環構造を有する化合物に着目し、理論計算より得られる励起三重項準位を指標に化合物を設計して化学合成し、実際に励起三重項準位を測定することによって、遅延蛍光を放射する発光素子に適した特性を有するカルバゾール環構造を有する化合物からなる発光材料(ホスト材料)を見出した。そして、該材料を用いて種々の有機EL素子を試作し、素子の特性評価を鋭意行った結果、本発明を完成するに至った。

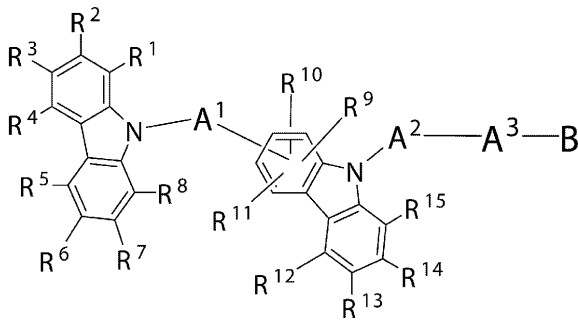
40

【0022】

1)すなわち本発明は、下記一般式(1)で表されるカルバゾール環構造を有する化合物からなる発光材料である。

【0023】

【化 4】



(1)

10

【0024】

(式中、 A^1 、 A^2 は同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の2価基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表し、 A^3 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の2価基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基、または単結合を表し、 B は置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、 $R^1 \sim R^{15}$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

20

【0025】

2) また本発明は、前記一般式(1)において、 A^1 がフェニレン基である、上記1)記載の発光材料である。

【0026】

3) また本発明は、前記一般式(1)において、 A^2 がフェニレン基である、上記1)または2)に記載の発光材料である。

30

【0027】

4) また本発明は、前記一般式(1)において、 A^3 がフェニレン基である、上記1)～3)のいずれかに記載の発光材料である。

【0028】

5) また本発明は、前記一般式(1)において、 A^3 が単結合である、上記1)～3)のいずれかに記載の発光材料である。

【0029】

6) また本発明は、前記一般式(1)において、 A^3 がビフェニレン基である、上記1)～3)のいずれか一項に記載の発光材料である。

40

【0030】

7) また本発明は、一对の電極とその間に挟まれた少なくとも発光層を含む一層、または複数層からなる有機EL素子において、上記1)～6)のいずれかに記載の発光材料が、該発光層の構成材料として用いられていることを特徴とする、有機EL素子である。

【0031】

8) また本発明は、上記1)～6)のいずれかに記載の発光材料が、該発光層のホスト材料として用いられていることを特徴とする、上記7)記載の有機EL素子である。

【0032】

9) また本発明は、遅延蛍光を放射することを特徴とする、上記7)または8)記載の

50

有機EL素子である。

【0033】

一般式(1)中の A^1 、 A^2 、 A^3 で表される、「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の2価基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基」における「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族」の「芳香族炭化水素」または「縮合多環芳香族」としては、具体的に、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、テトラキスフェニル、スチレン、ナフタレン、アントラセン、アセナフタレン、フルオレン、フェナントレン、インダン、ピレン、ペリレン、フルオランテン、トリフェニレンなどをあげることができる。

一般式(1)中の A^1 、 A^2 、 A^3 で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素の2価基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基」は、上記「芳香族炭化水素」または「縮合多環芳香族」から水素原子を2個取り除いてできる2価基を表す。

【0034】

一般式(1)中の A^1 、 A^2 、 A^3 で表される、「置換芳香族炭化水素の2価基」または「置換縮合多環芳香族の2価基」における「置換芳香族炭化水素」または「置換縮合多環芳香族」の「置換基」として、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに前記例示した置換基が置換していてもよい。

また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0035】

一般式(1)中のBで表される、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」における「芳香族複素環基」としては、具体的に、ピリジル基、ビピリジル基、ターピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、フリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、ナフチリジニル基、インドリル基、イソインドリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾオキサジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、ピリドピロリル基、ピリドイミダゾリル基、ピリドトリアゾリル基、プテリジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フェナントロリニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、フェノセレナジニル基、フェノテルラジニル基、フェノホスフィナジニル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、キサンテニル基のような基をあげることができる。

【0036】

一般式(1)中のBで表される、「置換芳香族複素環基」における「置換基」としては、前記一般式(1)中の A^1 、 A^2 、 A^3 で表される、「置換芳香族炭化水素の2価基」または「置換縮合多環芳香族の2価基」における「置換芳香族炭化水素」または「置換縮合多環芳香族」の「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

【0037】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^{15}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「炭素原子数2ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、具体的に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-メチルヘプチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、1-オクテニル基、1-ノネニル基、1-デセニル基、1-ウンデセニル基、1-ドデセニル基、1-トリデセニル基、1-テトラデセニル基、1-ペンタデセニル基、1-ヘキサデセニル基、1-ヘプタデセニル基、1-オクタデセニル基、1-ノナデセニル基、1-イコセニル基、2-ヘプテニル基、2-メチル-2-ヘキセニル基、2-オクテニル基、2-エチルヘキセニル基、3-メチル-2-ヘプテニル基、2-ノネニル基、2-デセニル基、2-ヘキサデセニル基、2-オクタデセニル基、などをあげることができ、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

【0038】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^{15}$ で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有する炭素原子数2ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基をあげることができ、これらの置換基はさらに、前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0039】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^{15}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1な

いし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」としては、具体的に、メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、2-メチルヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、*tert*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3-メチルヘプチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基などをあげることができ、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

10

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては、前記一般式(1)中の $R^1 \sim R^{15}$ で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有する炭素原子数2ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

20

【0040】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^{15}$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、およびカルボリニル基などをあげることができる。

30

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては、前記一般式(1)中の A^1 、 A^2 、 A^3 で表される、「置換芳香族炭化水素の2価基」または「置換縮合多環芳香族の2価基」における「置換芳香族炭化水素」または「置換縮合多環芳香族」の「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

【0041】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^{15}$ で表される「置換もしくは無置換のアリールオキシ基」における「アリールオキシ基」としては、具体的に、フェニルオキシ基、ビフェニリルオキシ基、ターフェニリルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラセニルオキシ基、フェナントレニルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などをあげることができ、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

40

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、前記一般式(1)中の A^1 、 A^2 、 A^3 で表される、「置換芳香族炭化水素の2価基」または「置換縮合多環芳香族の2価基」における「置換芳香族炭化水素」または「置換縮合多環芳香族」の「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

【0042】

50

一般式(1)中の $R^1 \sim R^{15}$ で表される「芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、前記一般式(1)中の $R^1 \sim R^{15}$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」に関して示したものと同様のものをあげることができる。

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、前記一般式(1)中の A^1 、 A^2 、 A^3 で表される、「置換芳香族炭化水素の2価基」または「置換縮合多環芳香族の2価基」における「置換芳香族炭化水素」または「置換縮合多環芳香族」の「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

一般式(1)中の $R^1 \sim R^{15}$ で表される「芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基」は、これらの基($R^1 \sim R^{15}$)同士が、これらの基($R^1 \sim R^{15}$)が有する「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」を介しつつ、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

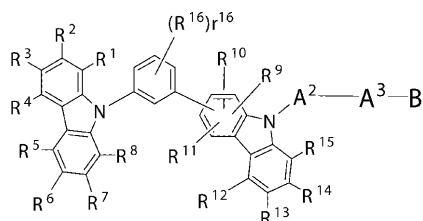
【0043】

一般式(1)中の A^1 としては、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、フルオレン、またはフェナントレンから水素原子を2個取り除いてできる2価基が好ましく、ベンゼン、またはナフタレンから水素原子を2個取り除いてできる2価基がより好ましく、ベンゼンから水素原子を2個取り除いてできる2価基が特に好ましい。

一般式(1)中の A^1 がベンゼンから水素原子を2個取り除いてできる2価基(フェニレン基)である場合、2つのカルバゾール環の連結基(A^1)であるフェニレン基の好ましい結合の態様としては、下記一般式(1a)に示すようにベンゼン環の1, 3-位(m-フェニレン基)による連結が好ましい。

【0044】

【化5】



(1a)

【0045】

(式中、 R^{16} は置換基を表し、 r^{16} は0~4の整数を表し、 A^2 、 A^3 、 B 、 $R^1 \sim R^{15}$ は、前記一般式(1)に記載した通りの意味である。)

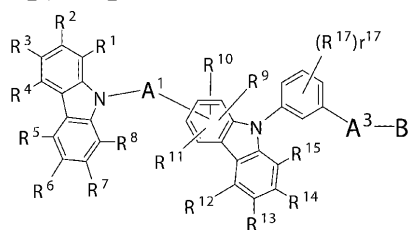
【0046】

一般式(1)中の A^2 としては、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、フルオレン、またはフェナントレンから水素原子を2個取り除いてできる2価基が好ましく、ベンゼン、またはナフタレンから水素原子を2個取り除いてできる2価基がより好ましく、ベンゼンから水素原子を2個取り除いてできる2価基が特に好ましい。

一般式(1)中の A^2 がベンゼンから水素原子を2個取り除いてできる2価基(フェニレン基)である場合、連結基(A^2)であるフェニレン基の好ましい結合の態様としては、下記一般式(1b-1)に示すようにベンゼン環の1, 3-位(m-フェニレン基)、もしくは下記一般式(1b-2)に示すようにベンゼン環の1, 4-位(p-フェニレン基)による連結が好ましく、1, 3-位(m-フェニレン基)による連結がより好ましい。

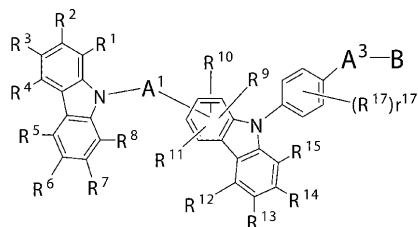
【0047】

【化 6】



(1b-1)

10



(1b-2)

【0048】

(式中、 R^{1-7} は置換基を表し、 r^{1-7} は0～4の整数を表し、 A^1 、 A^3 、 B 、 R^{1-5} は、前記一般式(1)に記載した通りの意味である。)

【0049】

一般式(1)中の A^3 としては、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、フルオレン、またはフェナントレンから水素原子を2個取り除いてできる2価基、もしくは単結合が好ましく、ベンゼン、ビフェニル、またはナフタレンから水素原子を2個取り除いてできる2価基、もしくは単結合がより好ましく、ベンゼン、またはビフェニルから水素原子を2個取り除いてできる2価基、もしくは単結合が特に好ましい。

20

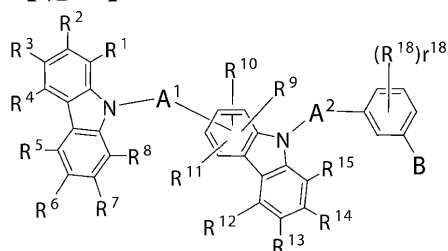
一般式(1)中の A^3 がベンゼンから水素原子を2個取り除いてできる2価基(フェニレン基)である場合、連結基(A^3)であるフェニレン基の好ましい結合の態様としては、下記一般式(1c-1)に示すようにベンゼン環の1, 3-位(m-フェニレン基)、もしくは下記一般式(1c-2)に示すようにベンゼン環の1, 4-位(p-フェニレン基)による連結が好ましい。

また、一般式(1)中の A^3 がビフェニルから水素原子を2個取り除いてできる2価基(ビフェニレン基)である場合、3, 3'-ビフェニレン基であることが好ましい。

30

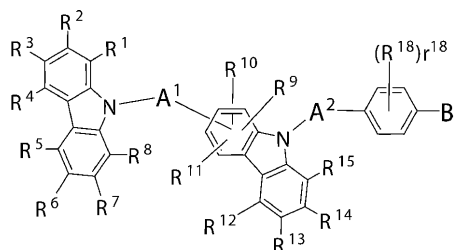
【0050】

【化 7】



(1c-1)

40



(1c-2)

【0051】

50

(式中、 $R^{1\sim 8}$ は置換基を表し、 $r^{1\sim 8}$ は0～4の整数を表し、 A^1 、 A^2 、 B 、 $R^{1\sim 5}$ は、前記一般式(1)に記載した通りの意味である。)

【0052】

一般式(1a)、(1b-1)、(1b-2)、(1c-1)、(1c-2)中の $R^{1\sim 6}$ 、 $R^{1\sim 7}$ 、 $R^{1\sim 8}$ で表される、「置換基」としては、前記一般式(1)中の A^1 、 A^2 、 A^3 で表される、「置換芳香族炭化水素の2価基」または「置換縮合多環芳香族の2価基」における「置換芳香族炭化水素」または「置換縮合多環芳香族」の「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、同一のベンゼン環に複数個存在する場合($r^{1\sim 6}$ 、 $r^{1\sim 7}$ 、 $r^{1\sim 8}$ が2～4の整数である場合)、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

10

また、これらの基は、さらに、前記一般式(1)中の A^1 、 A^2 、 A^3 で表される、「置換芳香族炭化水素の2価基」または「置換縮合多環芳香族の2価基」における「置換芳香族炭化水素」または「置換縮合多環芳香族」の「置換基」に関して示したものによって置換されていてもよく、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0053】

一般式(1)中の B で表される「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」としては、ピリジル基、ビピリジル基、ターピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、ナフチリジニル基、インドリル基、イソインドリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾオキサジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、ピリドピロリル基、ピリドイミダゾリル基、ピリドトリアゾリル基、プテリジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フェナントロリニル基、カルボリニル基、キサンテニル基などの含窒素複素環基のような、電子受容性が高い芳香族複素環基、もしくはこれらの基をその部分構造に含む基が好ましく、ピリジル基、ビピリジル基、ターピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、ナフチリジニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、ピリドピロリル基、ピリドイミダゾリル基、ピリドトリアゾリル基、フェナントロリニル基、カルボリニル基がより好ましく、特にピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、などの単環の(縮合環を形成していない)含窒素複素環基が好ましい励起三重項準位となるために好ましい。

20

30

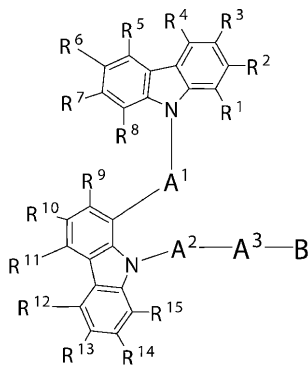
【0054】

本発明の一般式(1)で表される、カルバゾール環構造を有する化合物において、2つのカルバゾール環の結合位置としては、一方は9位(窒素原子)であるが、もう一方は1～4位のいずれでもよいが、下記一般式(1d-1)に示すように1位、もしくは下記一般式(1d-2)に示すように2位が好ましい。

40

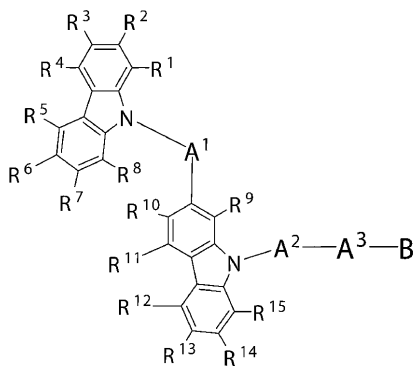
【0055】

【化 8】



10

(1d-1)



20

(1d-2)

【0056】

(式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 B 、 $R^1 \sim R^{15}$ は、前記一般式(1)に記載した通りの意味である。)

【0057】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^{15}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」における「炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基などの「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」が好ましい。

30

【0058】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^{15}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数2ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基などの「炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」が好ましい。

【0059】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^{15}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」における「炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」としては、メチルオキシ基、エチルオキシ基、 n -プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、 n -ブチルオキシ基、 $tert$ -ブチルオキシ基、 n -ペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基などの「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」が好ましい。

40

【0060】

本発明の、一般式(1)で表されるカルバゾール環構造を有する化合物からなる発光材料は、燐光を放射する発光層、あるいは遅延蛍光を放射する発光層の発光材料(ホスト材料)として好適な励起三重項準位を有し、発光層の発光材料(ホスト材料)、特に遅延蛍

50

【 0 0 6 1 】

【発明の効果】

【 0 0 6 2 】

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 3 】

【図 2】 本発明実施例 2 の化合物（化合物 3）の $^1\text{H-NMR}$ チャート図である。

【図 4】本発明実施例 4 の化合物（化合物 4）の $^1\text{H-NMR}$ チャート図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 6 4 】

20

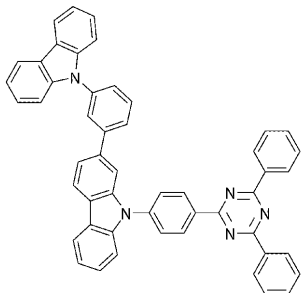
30

【 0 0 6 5 】

40

【 0 0 6 6 】

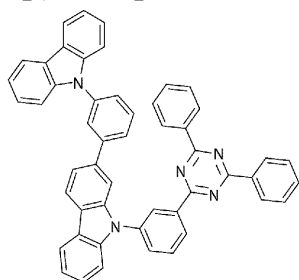
【化 9】



(化合物 1)

【0067】

【化10】

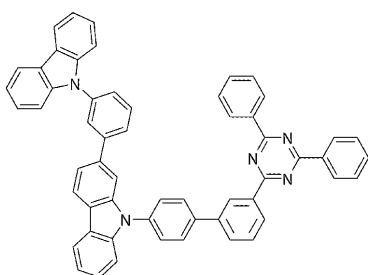


10

(化合物 2)

【0068】

【化11】

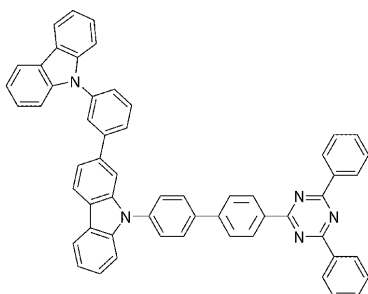


20

(化合物 3)

【0069】

【化12】

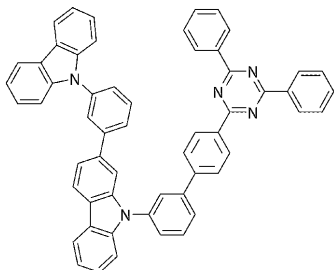


30

(化合物 4)

【0070】

【化13】

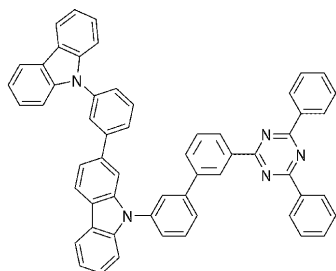


40

(化合物 5)

【0071】

【化 1 4】

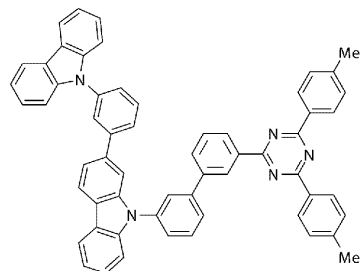


(化合物 6)

10

【0 0 7 2】

【化 1 5】

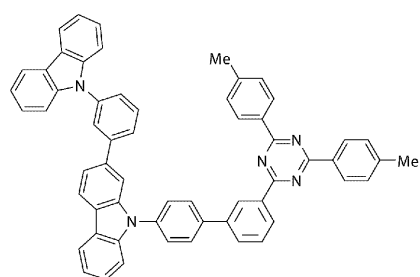


(化合物 7)

20

【0 0 7 3】

【化 1 6】

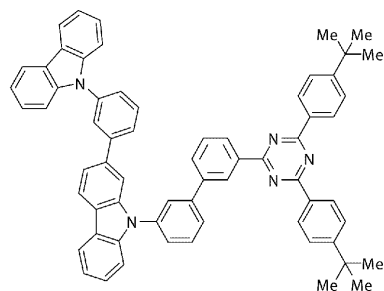


(化合物 8)

30

【0 0 7 4】

【化 1 7】

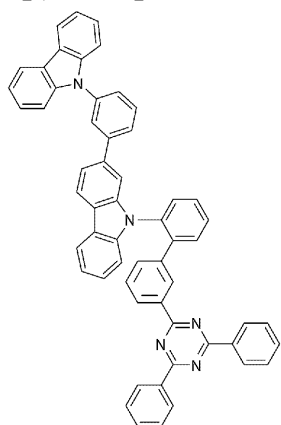


(化合物 9)

40

【0 0 7 5】

【化 1 8】

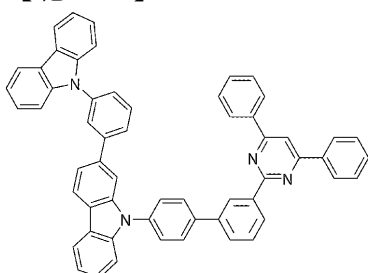


10

(化合物 1 0)

【 0 0 7 6】

【化 1 9】

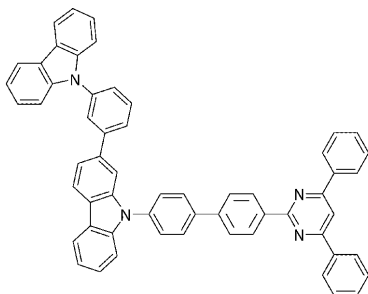


20

(化合物 1 1)

【 0 0 7 7】

【化 2 0】

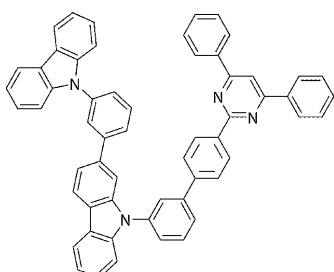


30

(化合物 1 2)

【 0 0 7 8】

【化 2 1】

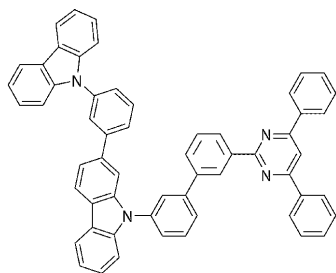


40

(化合物 1 3)

【 0 0 7 9】

【化 2 2】

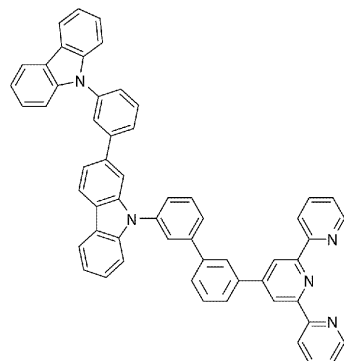


(化合物 1 4)

10

【0 0 8 0】

【化 2 3】

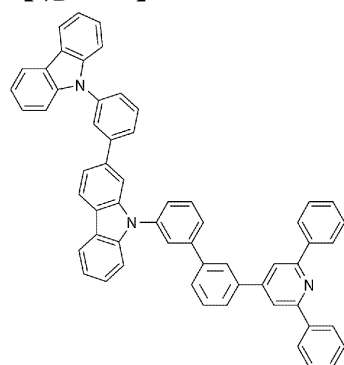


20

(化合物 1 5)

【0 0 8 1】

【化 2 4】

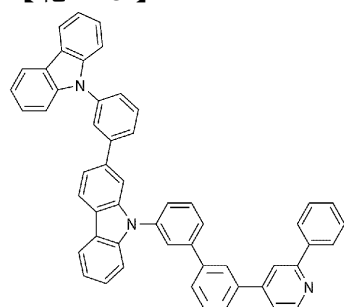


30

(化合物 1 6)

【0 0 8 2】

【化 2 5】

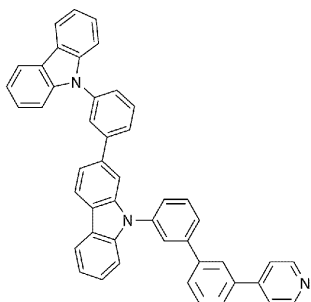


40

(化合物 1 7)

【0 0 8 3】

【化 2 6】

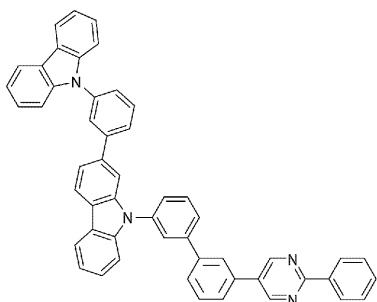


(化合物 1 8)

10

【0 0 8 4】

【化 2 7】

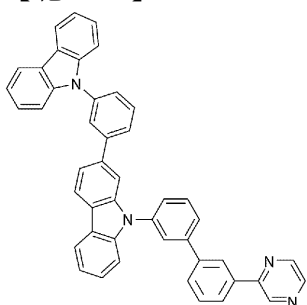


(化合物 1 9)

20

【0 0 8 5】

【化 2 8】

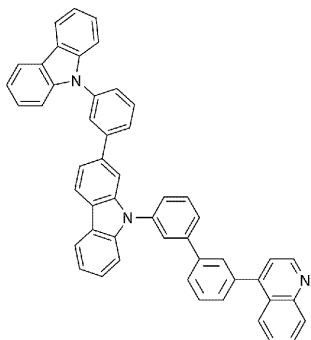


(化合物 2 0)

30

【0 0 8 6】

【化 2 9】

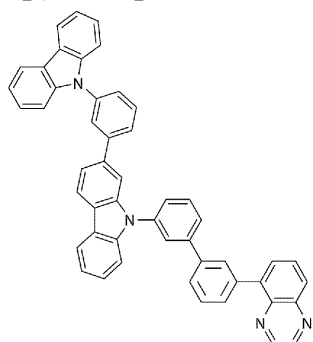


(化合物 2 1)

40

【0 0 8 7】

【化 3 0】

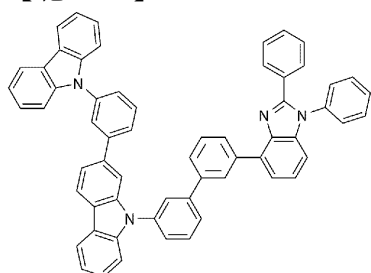


10

(化合物 2 2)

【0 0 8 8】

【化 3 1】

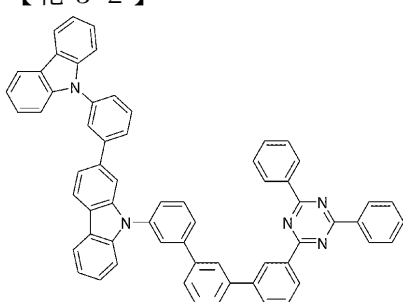


20

(化合物 2 3)

【0 0 8 9】

【化 3 2】

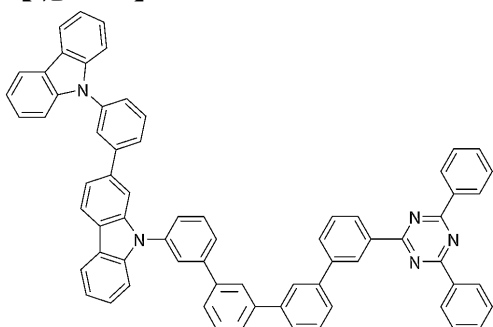


30

(化合物 2 4)

【0 0 9 0】

【化 3 3】

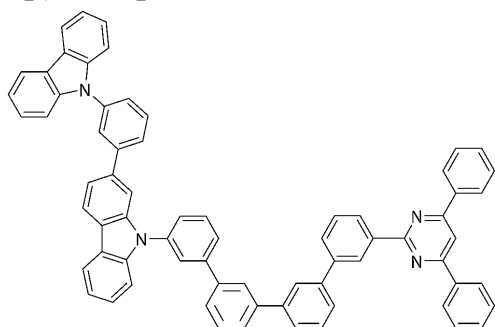


40

(化合物 2 5)

【0 0 9 1】

【化 3 4】

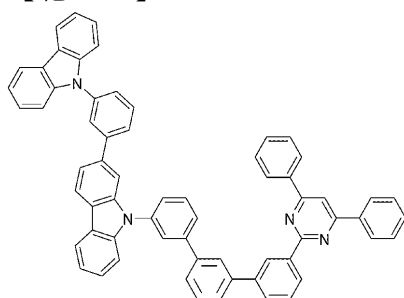


10

(化合物 2 6)

【0 0 9 2】

【化 3 5】

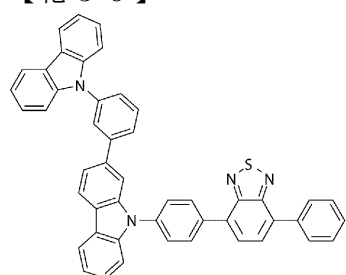


20

(化合物 2 7)

【0 0 9 3】

【化 3 6】

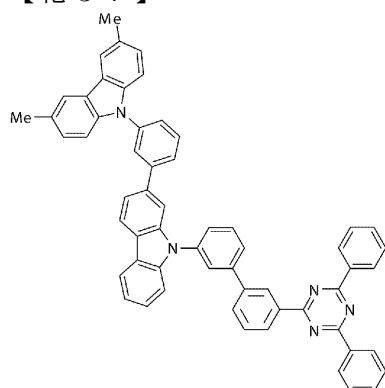


30

(化合物 2 8)

【0 0 9 4】

【化 3 7】

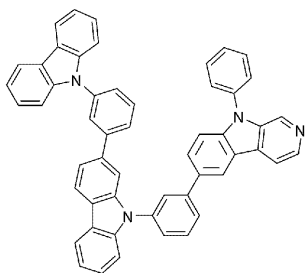


40

(化合物 2 9)

【0 0 9 5】

【化 3 8】

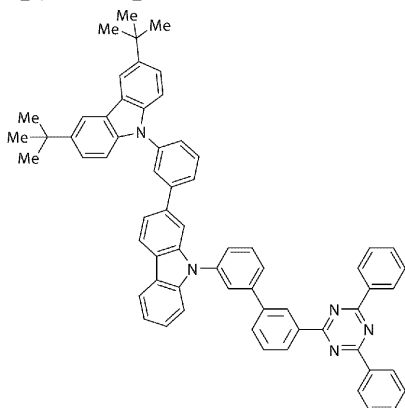


(化合物 3 0)

10

【0 0 9 6】

【化 3 9】

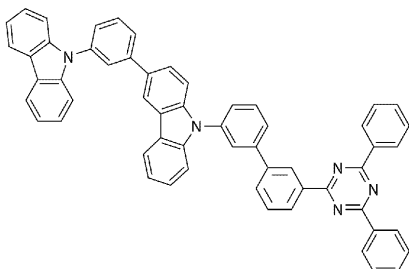


(化合物 3 1)

20

【0 0 9 7】

【化 4 0】

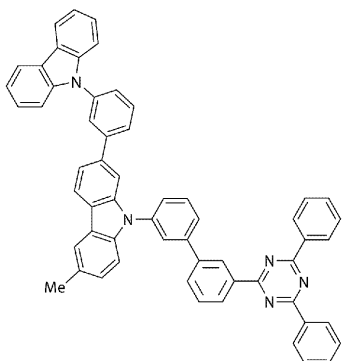


(化合物 3 2)

30

【0 0 9 8】

【化 4 1】

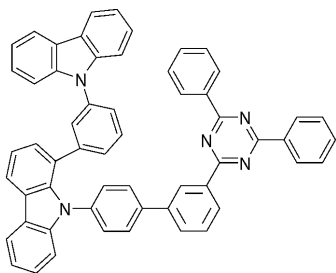


(化合物 3 3)

40

【0 0 9 9】

【化 4 2】

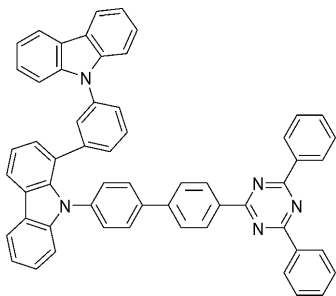


(化合物 3 4)

10

【0 1 0 0】

【化 4 3】

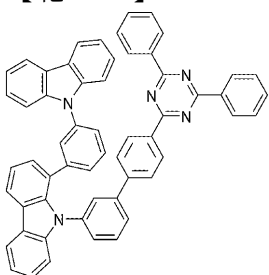


(化合物 3 5)

20

【0 1 0 1】

【化 4 4】

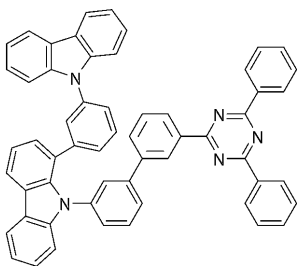


(化合物 3 6)

30

【0 1 0 2】

【化 4 5】

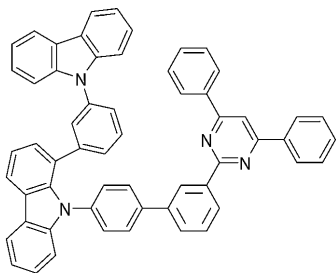


(化合物 3 7)

40

【0 1 0 3】

【化 4 6】

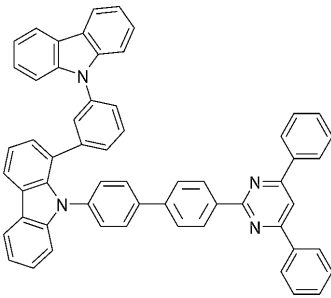


(化合物 3 8)

50

【 0 1 0 4 】

【 化 4 7 】

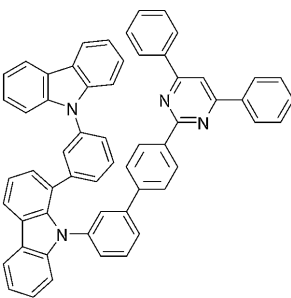


10

(化 合 物 3 9)

【 0 1 0 5 】

【 化 4 8 】

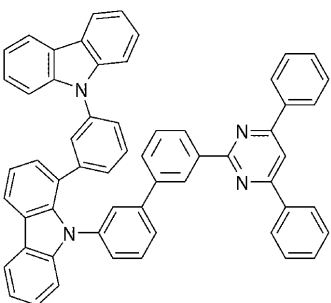


20

(化 合 物 4 0)

【 0 1 0 6 】

【 化 4 9 】



30

(化 合 物 4 1)

【 0 1 0 7 】

これらの化合物の精製はカラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法、昇華精製法などによって行った。化合物の同定は、NMR分析によって行った。

物性値として、仕事関数の測定を行った。仕事関数は発光層の材料としてのエネルギー準位の指標、あるいは、正孔阻止能力の指標となるものである。

【 0 1 0 8 】

40

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

【 0 1 0 9 】

本発明の有機EL素子の構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極からなるもの、また、陽極と正孔輸送層の間に正孔注入層を有するもの、発光層と正孔輸送層の間に電子阻止層を有するもの、発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を有するもの、さらに、発光層の陽極側および／または陰極側に励起子ブロッキング層を有するものがあげられる。これらの多層構造においては有機層を何層か省略することが可能であり、例えば電子輸送層と電子注入層を兼ねた構成とすること、すなわち基板上に順次に、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極を有する構成とす

50

ることもできる。

また、同一の機能を有する有機層を2層以上積層した構成とすることが可能であり、正孔輸送層を2層積層した構成、発光層を2層積層した構成、電子輸送層を2層積層した構成、などもできる。

【0110】

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

10

【0111】

本発明の有機EL素子の正孔輸送層としては、*m*-カルバゾリルフェニル基を含有する化合物の他、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(*m*-トリル)-ベンジジン(TPD)やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α -ナフチル)-ベンジジン(NPD)、N, N', N'-テトラビフェニルベンジジンなどのベンジジン誘導体、1, 1-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、種々のトリフェニルアミン3量体および4量体などを用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。また、正孔の注入・輸送層として、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)/ポリ(スチレンスルフォネート)(PSS)などの塗布型の高分子材料を用いることができる。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

20

【0112】

また、正孔注入層あるいは正孔輸送層において、該層に通常使用される材料に対し、さらにトリスプロモフェニルアミンヘキサクロルアンチモン、ラジアレン誘導体(例えば、国際公開第2014/009310号参照)などをPドーピングしたものや、TPDなどのベンジジン誘導体の構造をその部分構造に有する高分子化合物などを用いることができる。

30

【0113】

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

40

【0114】

本発明の有機EL素子の発光層としては、一般式(1)で表されるカルバゾール環構造を有する化合物からなる発光材料が好ましく用いられる。この他、Alq₃をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体などの各種の金属錯体、ピリミジン環構造を有する化合

50

物、アントラセン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体などを用いることができる。また、発光層をホスト材料とドーパント材料とで構成してもよく、この場合、ホスト材料として、一般式(1)で表されるカルバゾール環構造を有する化合物からなる発光材料が好ましく用いられ、この他、mCP、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ポリジアルキルフルオレン誘導体、インドール環を縮合環の部分構造として有する複素環化合物などを用いることができる。またドーパント材料としては、ピレン誘導体、アントラセン誘導体、キナクリドン、クマリン、ルブレン、ペリレンおよびそれらの誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、アミノスチリル誘導体、スピロビスフルオレン誘導体などを用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。

10

【0115】

また、本発明の有機EL素子の発光層としては、発光材料として燐光性の発光体をドーパント材料として使用することが好ましい。燐光性の発光体としては、イリジウムや白金などの金属錯体の燐光発光体を使用することができる。Ir(ppy)₃などの緑色の燐光発光体、FIrpic、FIr6などの青色の燐光発光体、Btp₂Ir(acac)などの赤色の燐光発光体などが用いられ、このときのホスト材料としては、一般式(1)で表されるカルバゾール環構造を有する化合物からなる発光材料が好ましく用いられ、この他、インドール環を縮合環の部分構造として有する複素環化合物、正孔注入・輸送性のホスト材料として4,4'-ジ(N-カルバゾリル)ビフェニル(CBP)やTCCTA、mCPなどのカルバゾール誘導体などを用いることができる。電子輸送性のホスト材料として、p-ビス(トリフェニルシリル)ベンゼン(UGH2)や2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)ートリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール)(TPBI)などを用いることができ、高性能の有機EL素子を作製することができる。

20

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

【0116】

また、本発明の有機EL素子の発光層としては、発光材料として遅延蛍光を放射する材料をドーパント材料として使用することがより好ましい。遅延蛍光を放射する材料としては、PIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPNなどのCDCB誘導体など(例えば、非特許文献3、8参照)などが用いられ、このときのホスト材料としては、一般式(1)で表されるカルバゾール環構造を有する化合物からなる発光材料が好ましく用いられ、この他、前記したCBPやTCCTA、mCPなどのカルバゾール誘導体、インドール環を縮合環の部分構造として有する複素環化合物などの、燐光性の発光体を用いた場合に好ましいとされるドーパント材料を用いることができる。

30

この場合、前記遅延蛍光を放射する材料と前記した発光材料、特に蛍光性の発光材料(ドーパント材料)とを混合して用いる態様も好ましく、一般式(1)で表されるカルバゾール環構造を有する化合物からなる発光材料と前記した発光材料(ホスト材料)とを混合して用いる態様も好ましい。

40

【0117】

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

【0118】

また、一般式(1)で表されるカルバゾール環構造を有する化合物からなる発光材料を用いて作製した発光層に、仕事関数の異なる化合物をホスト材料として用いて作製した発光層を隣接させて積層した構造の素子を作製することができる(例えば、非特許文献9参照)。

【0119】

本発明の有機EL素子の正孔阻止層としては、一般式(1)で表されるカルバゾール環

50

構造を有する化合物の他、バソクプロイン（BCP）などのフェナントロリン誘導体や、アルミニウム（III）ビス（2-メチル-8-キノリナート）-4-フェニルフェノレート（BALq）などのキノリノール誘導体の金属錯体の他、各種の希土類錯体、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体など、正孔阻止作用を有する化合物を用いることができる。これらの材料は電子輸送層の材料を兼ねてもよい。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

【0120】

10

本発明の有機EL素子の電子輸送層としては、BALq₃、BALqをはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体の他、各種金属錯体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピリジン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、アントラセン誘導体、カルボジイミド誘導体、キノキサリン誘導体、ピリドインドール誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体などを用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

【0121】

20

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

【0122】

さらに、電子注入層あるいは電子輸送層において、該層に通常使用される材料に対し、さらにセシウムなどの金属、トリアリールホスフィンオキシド誘導体（例えば、国際公開第2014/195482号参照）などをNドーピングしたものをを用いることができる。

【0123】

30

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

【0124】

以下に、本発明の有機EL素子に用いることのできる好ましい材料を具体的に例示する。ただし、本発明において用いることのできる材料は以下の例示化合物によって限定的に解釈されることはない。また、特定の機能を有する材料として例示した化合物であっても、その他の機能を有する材料として転用することも可能である。なお、以下の例示化合物の構造式におけるR、R₂～R₇は、各々独立に水素原子または置換基を表す。nは3～5の整数を表す。

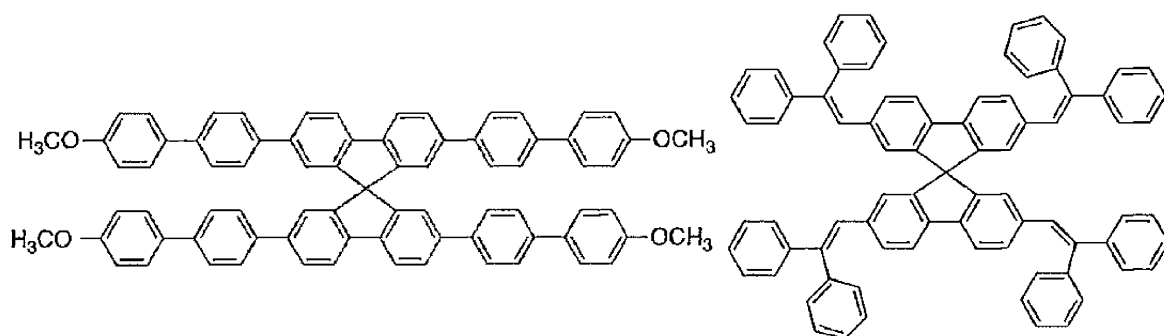
40

【0125】

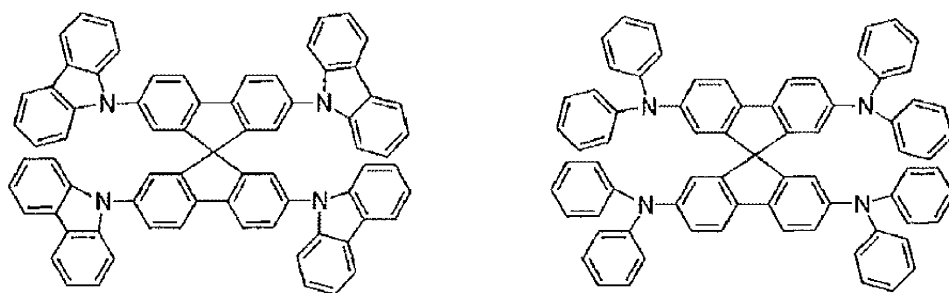
まず、発光層のホスト材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

【0126】

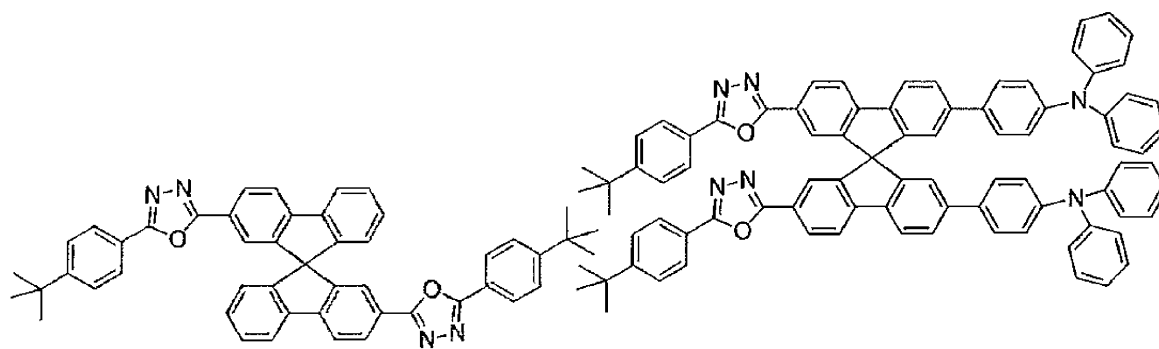
【化 5 0】



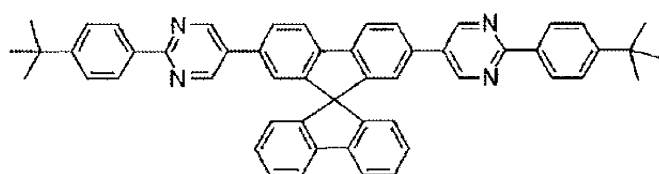
10



20

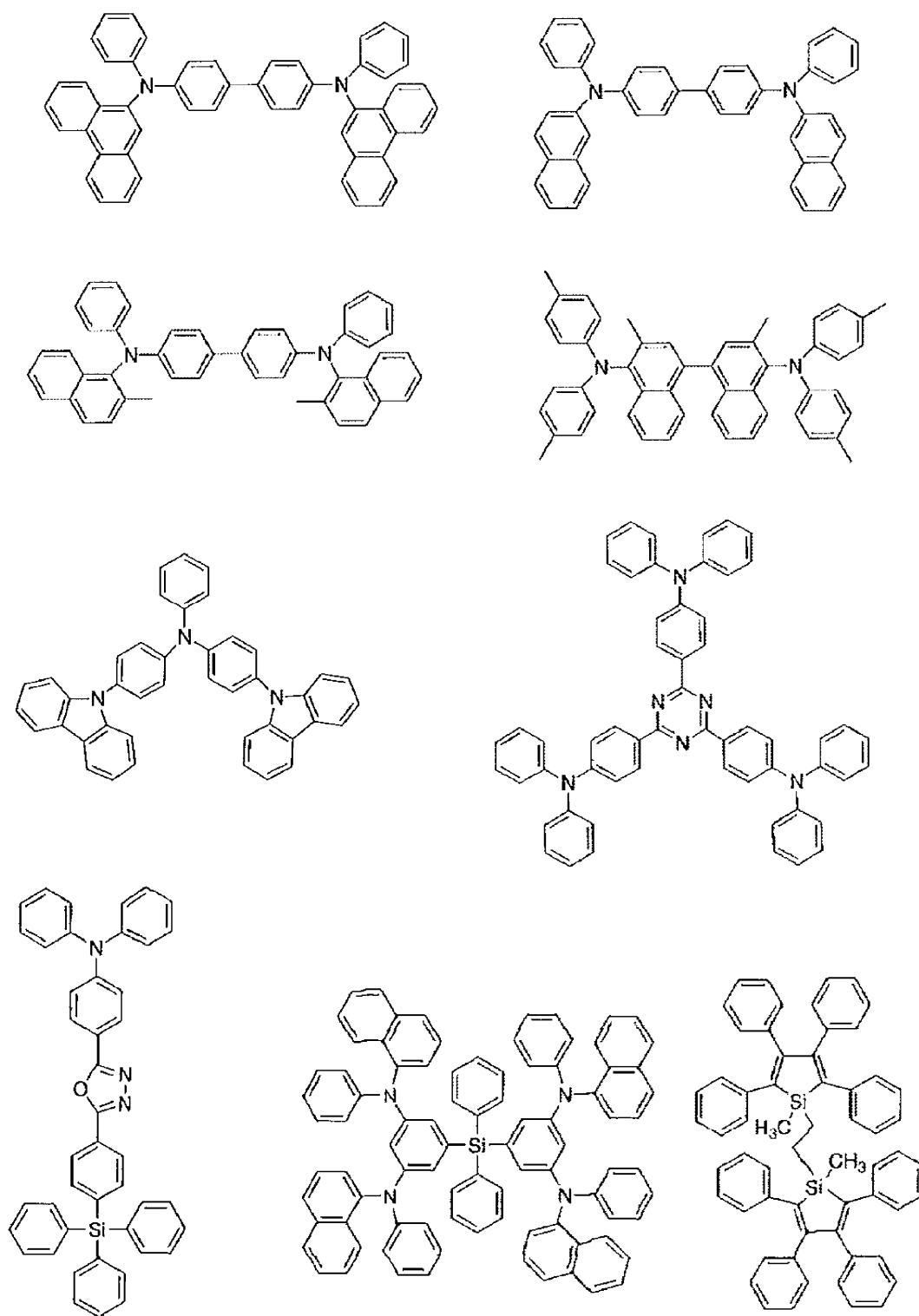


30



【 0 1 2 7】

【化 5 1】

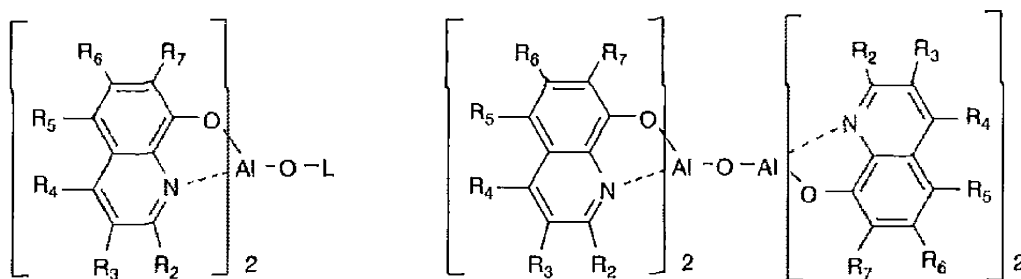


10

20

30

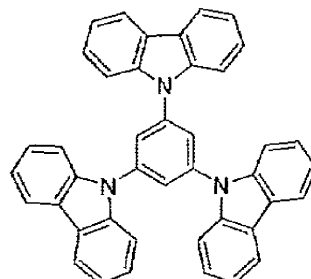
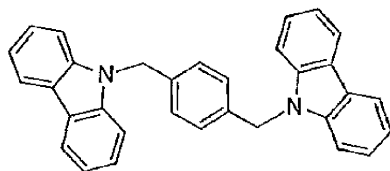
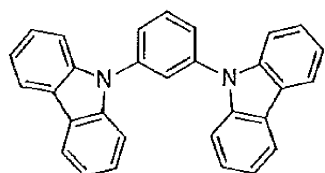
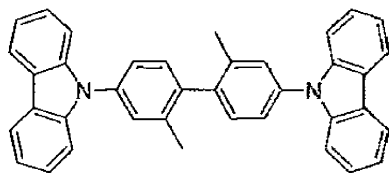
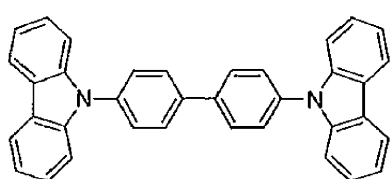
40



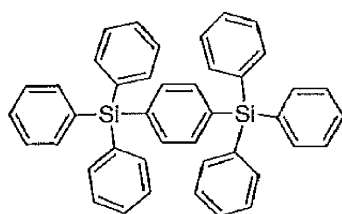
【 0 1 2 8】

50

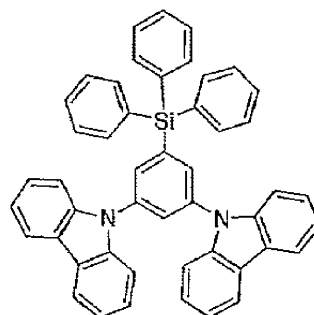
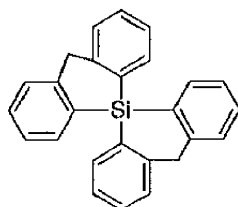
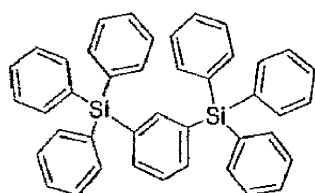
【化 5 2】



10



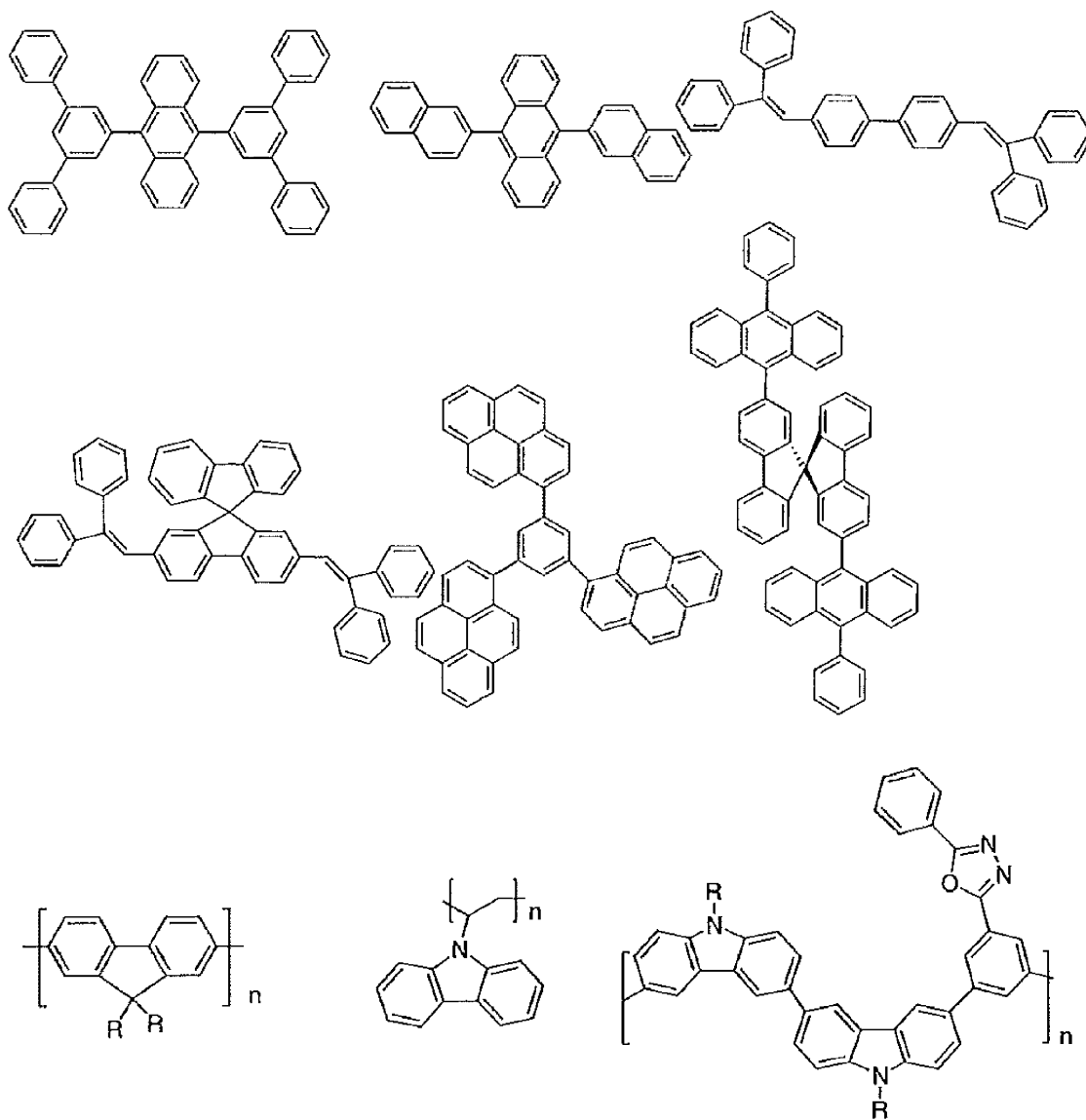
20



30

【 0 1 2 9】

【化 5 3】



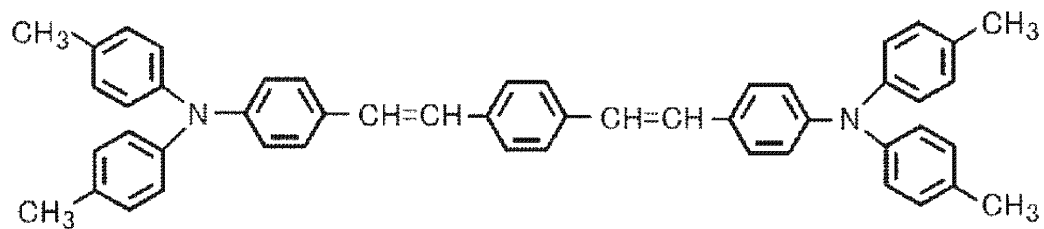
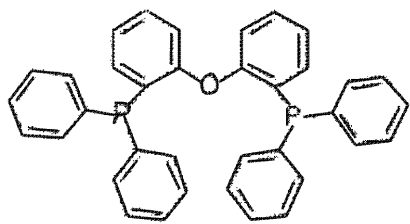
10

20

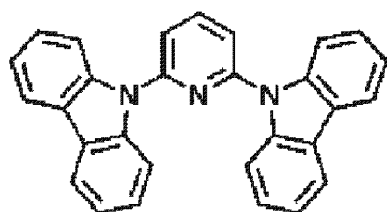
30

【 0 1 3 0 】

【化 5 4】



10



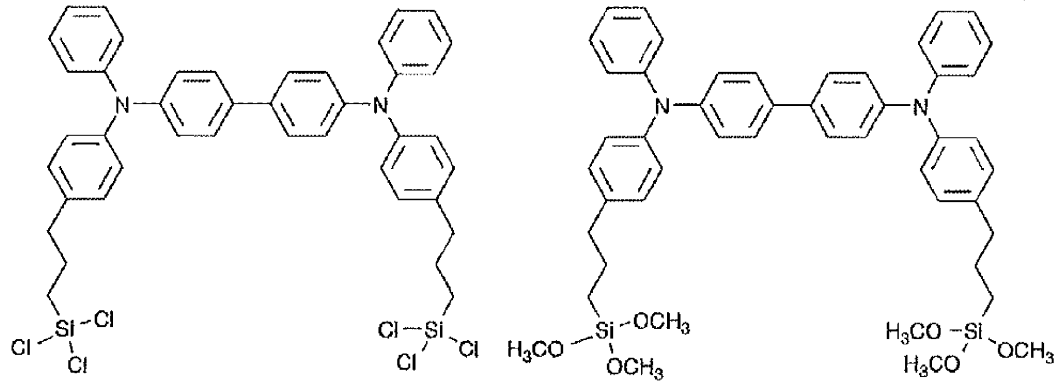
20

【 0 1 3 1】

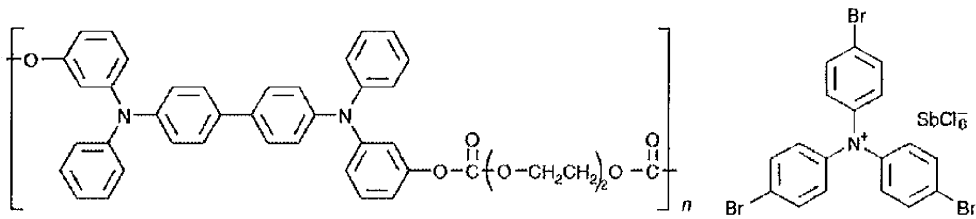
次に、正孔注入層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

【 0 1 3 2】

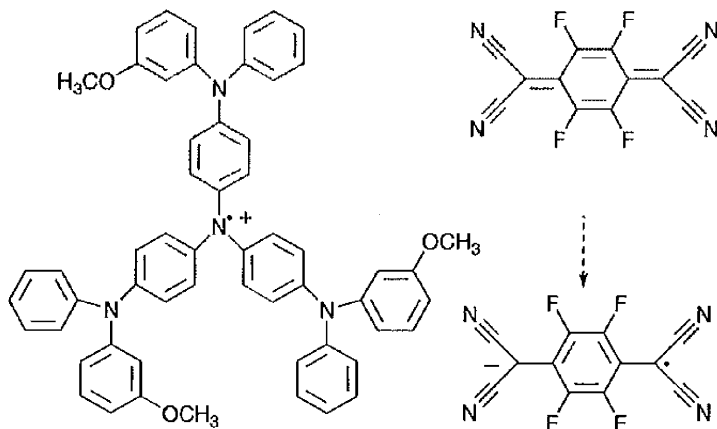
【化 5 5】



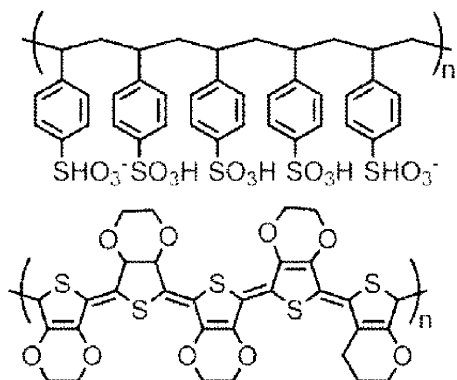
10



20



30



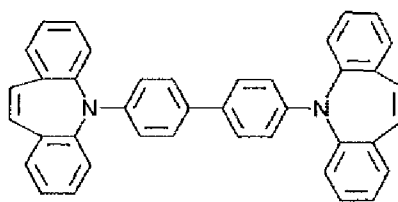
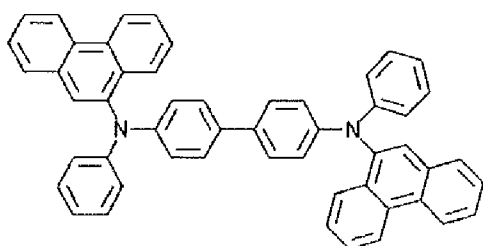
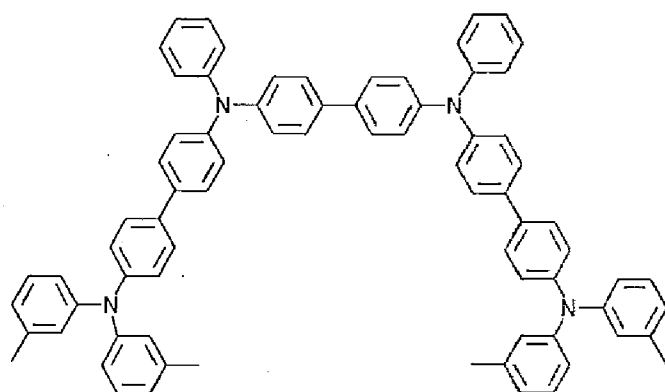
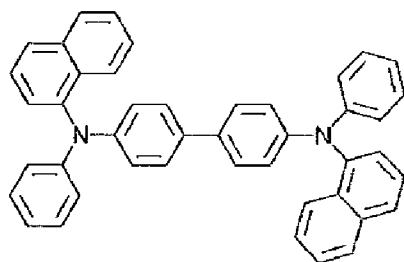
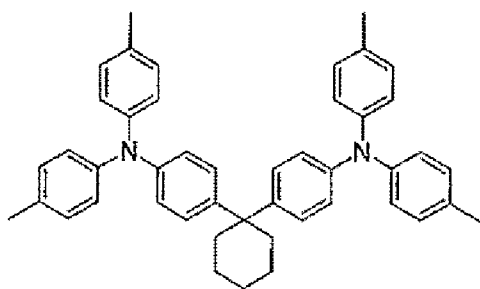
40

【0133】

次に、正孔輸送層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

【0134】

【化 5 6】



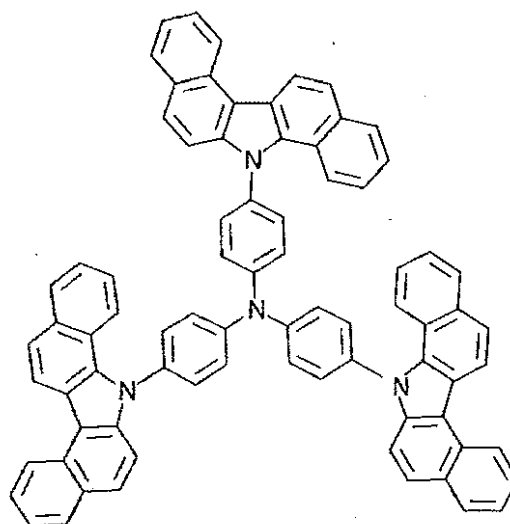
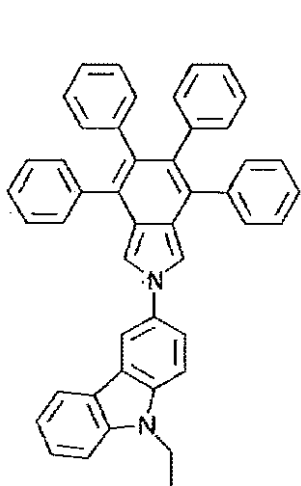
【 0 1 3 5】

10

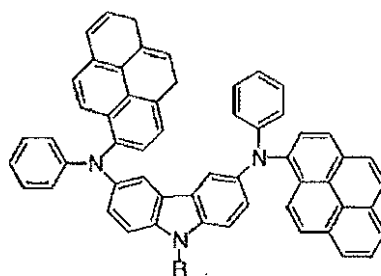
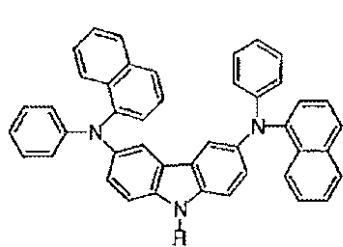
20

30

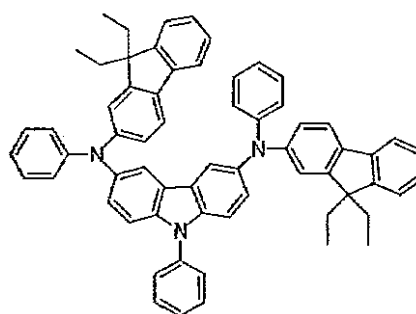
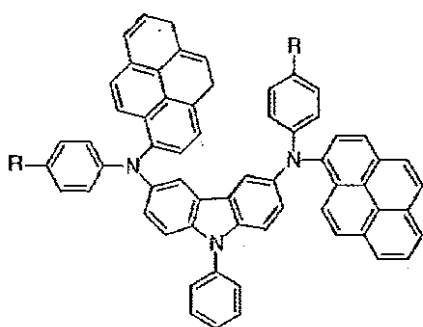
【化 5 7】



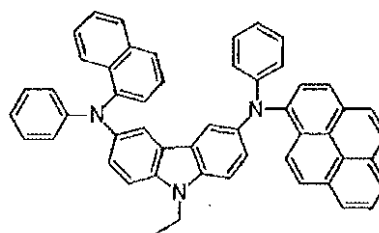
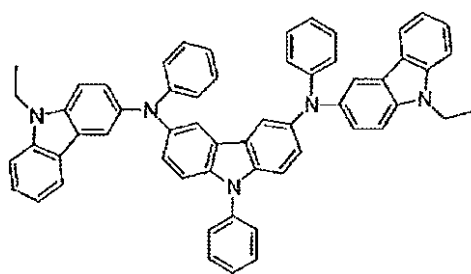
10



20



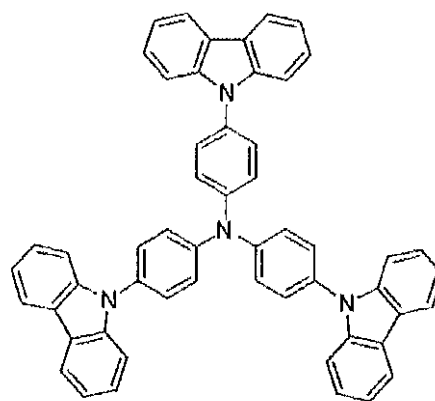
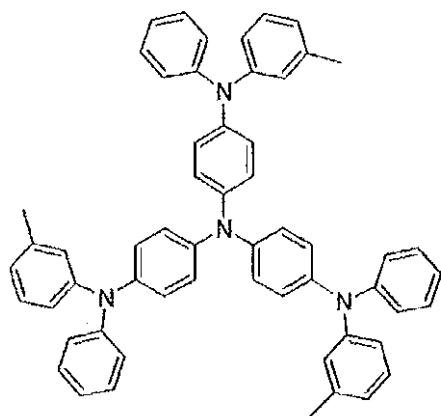
30



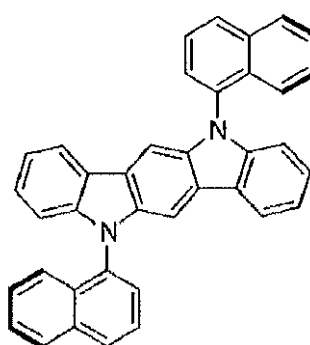
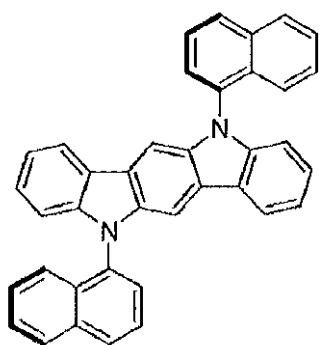
40

【 0 1 3 6 】

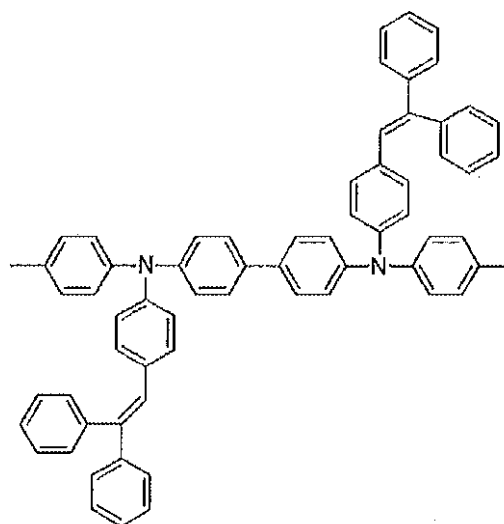
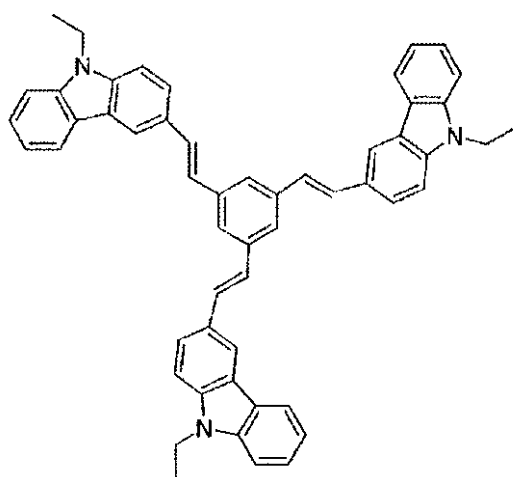
【化 5 8】



10



20

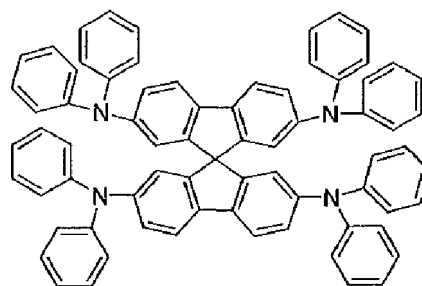
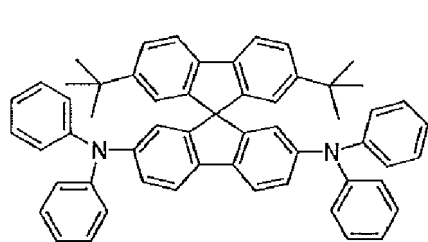


30

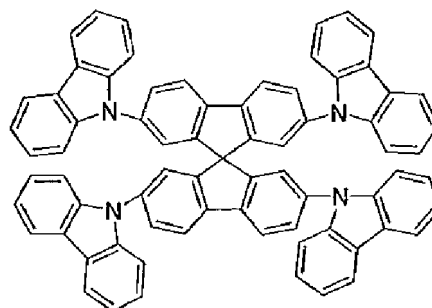
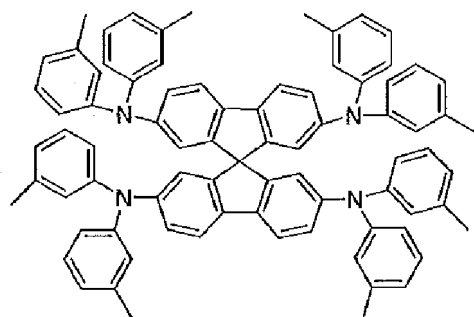
【 0 1 3 7】

40

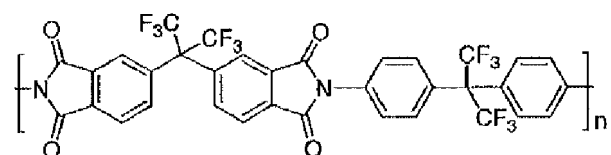
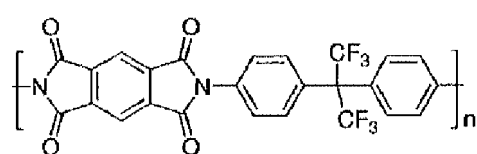
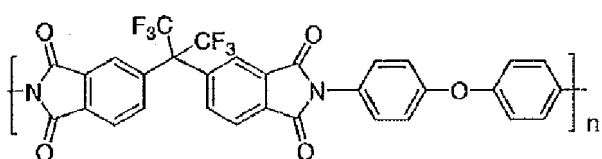
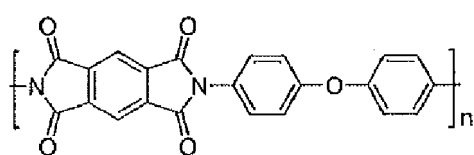
【化 5 9】



10



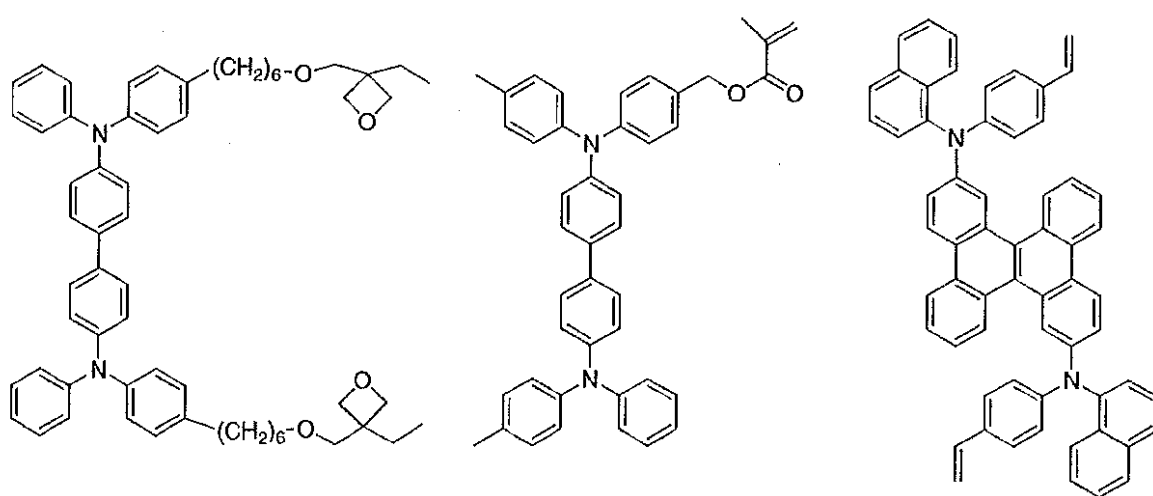
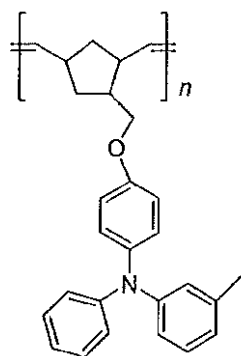
20



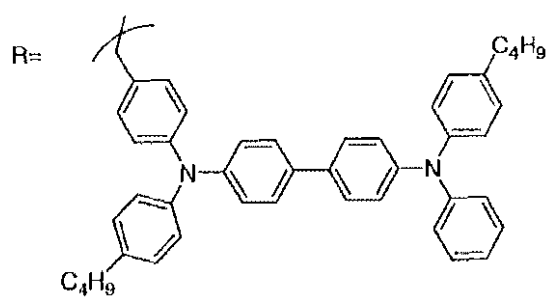
30

【 0 1 3 8 】

10



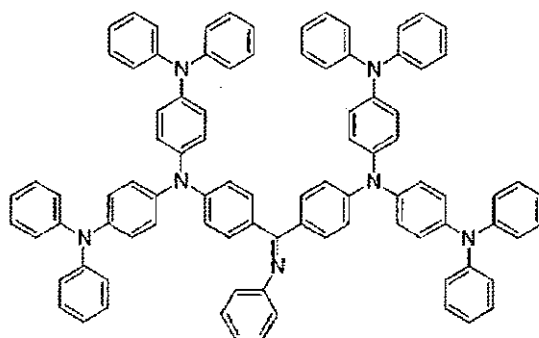
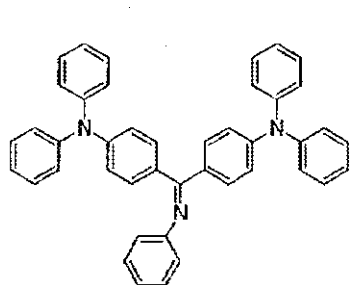
30



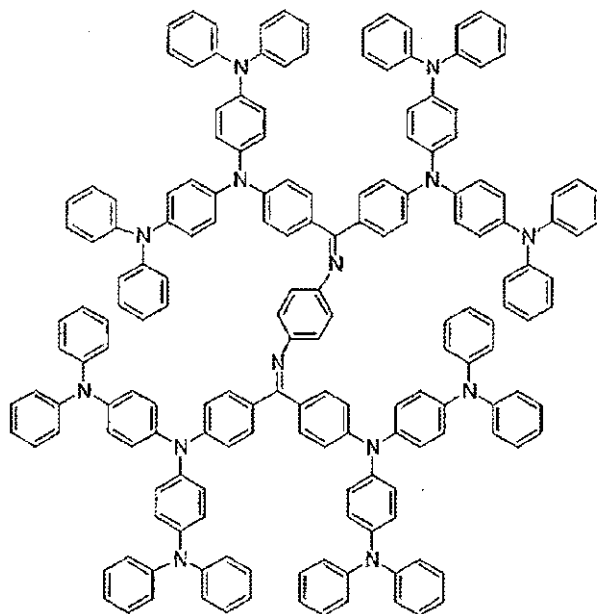
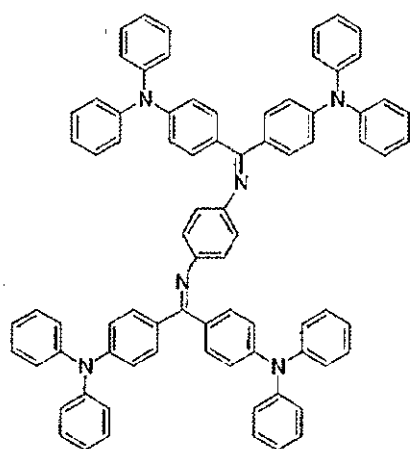
40

【 0 1 3 9 】

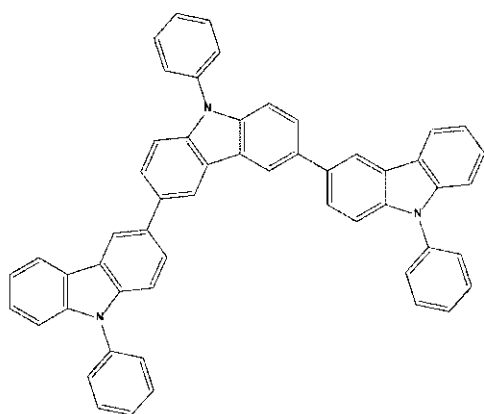
【化 6 1】



10



20



30

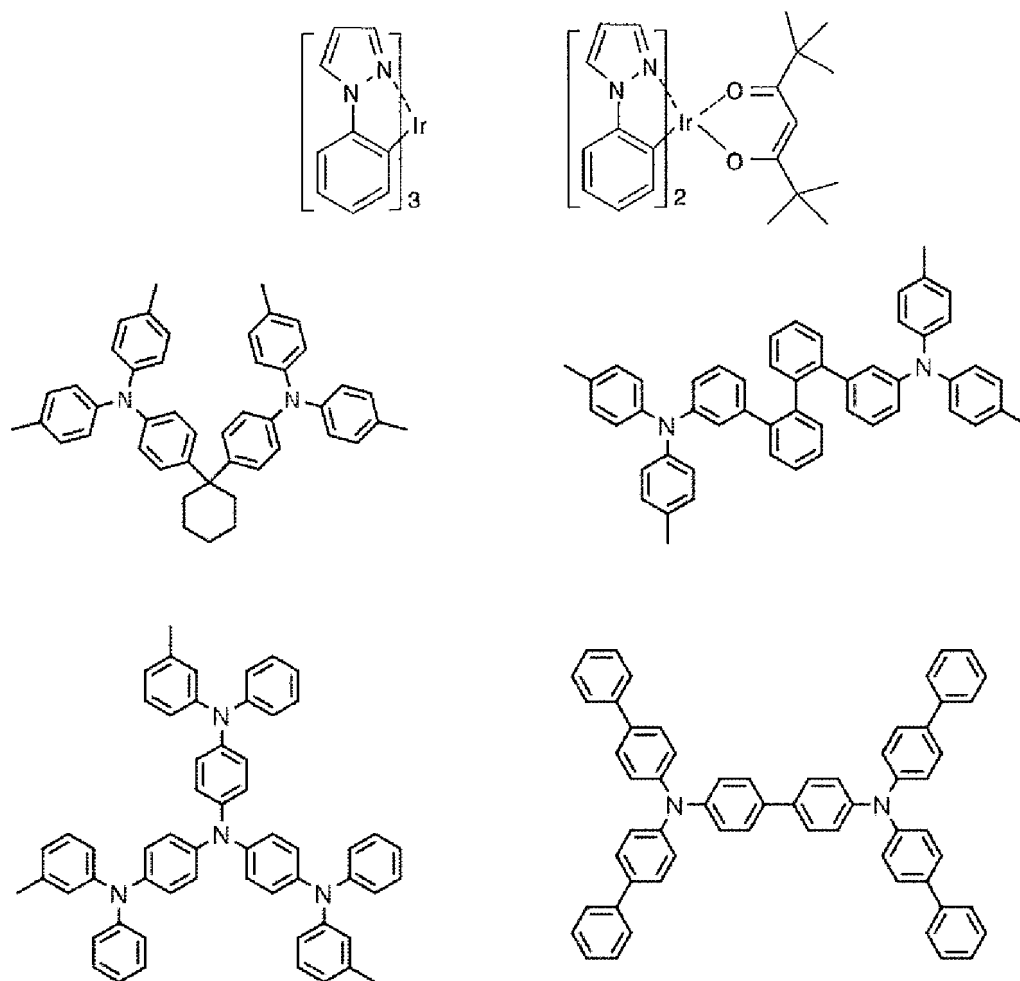
【0140】

次に、電子阻止層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

【0141】

40

【化 6 2】



10

20

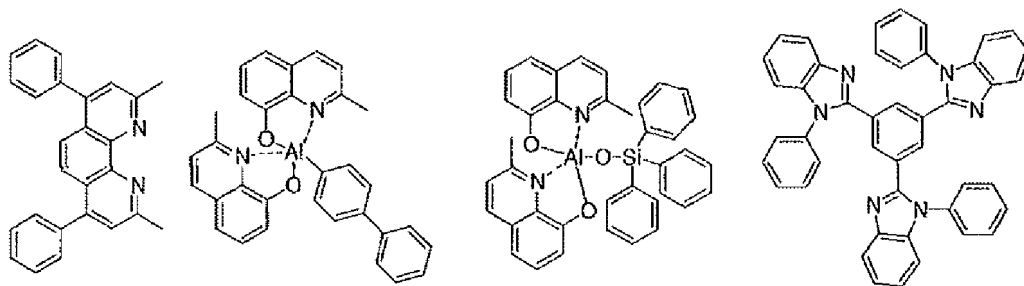
【0142】

次に、正孔阻止層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

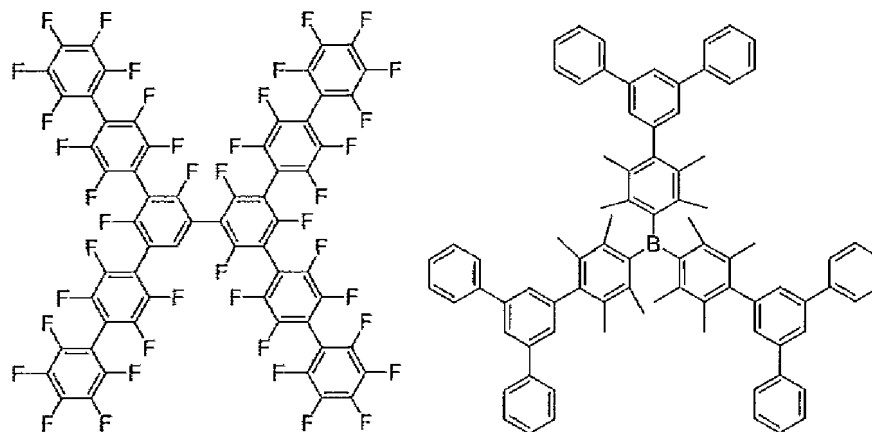
【0143】

30

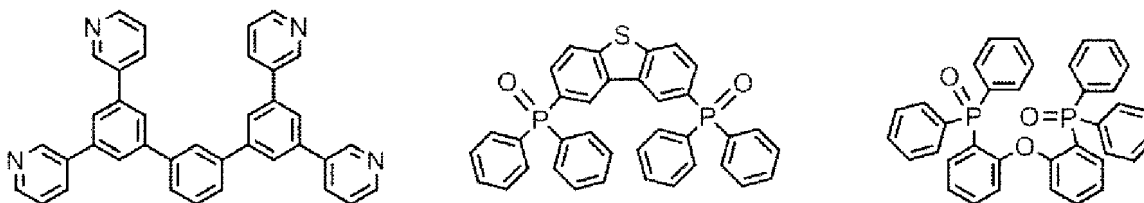
【化 6 3】



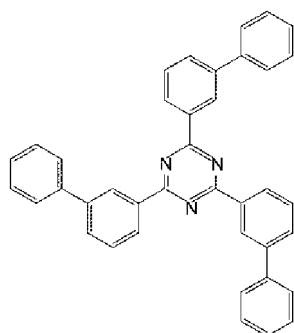
10



20



30



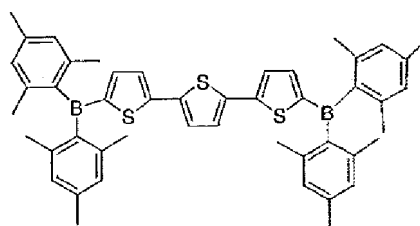
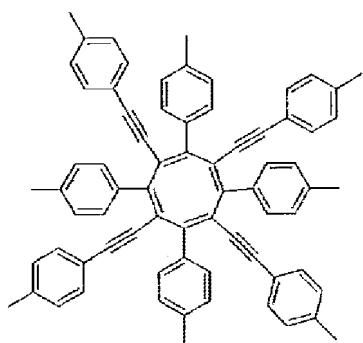
【 0 1 4 4】

40

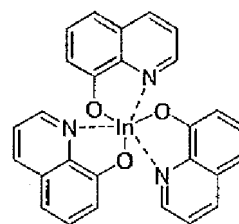
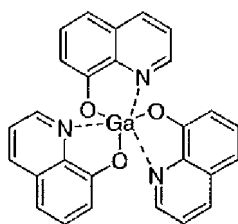
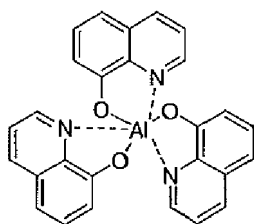
次に、電子輸送層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

【 0 1 4 5】

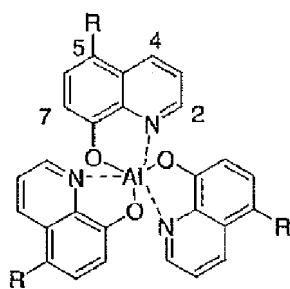
【化 6 4】



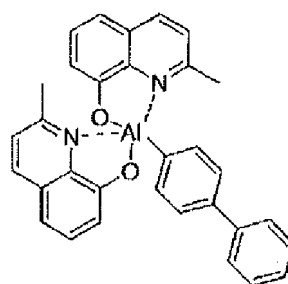
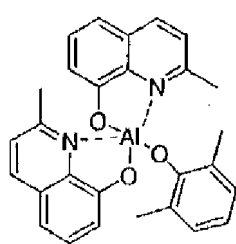
10



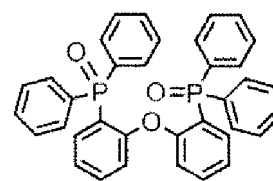
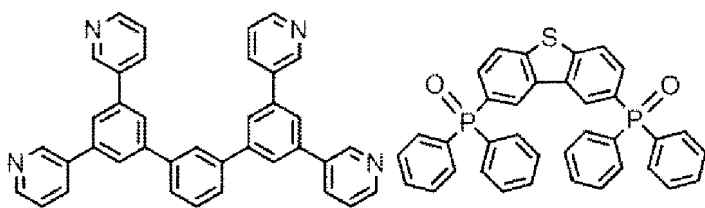
20



30

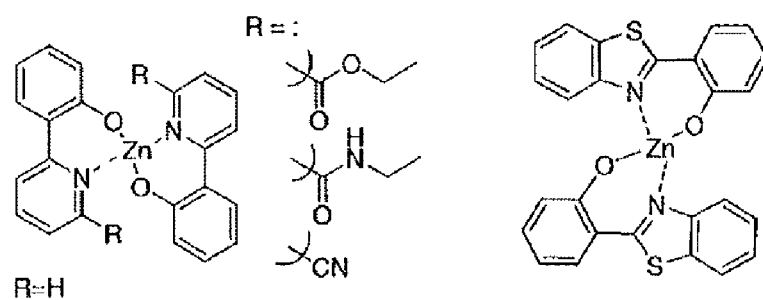


40

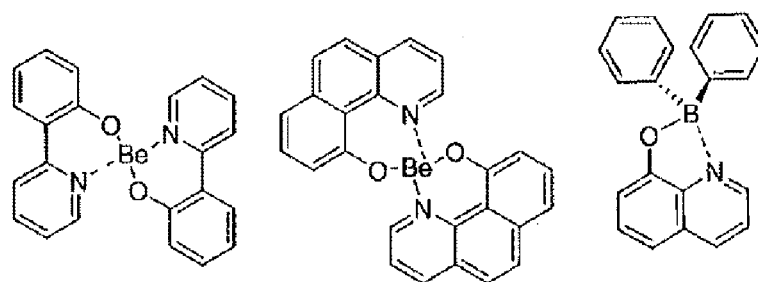


【 0 1 4 6】

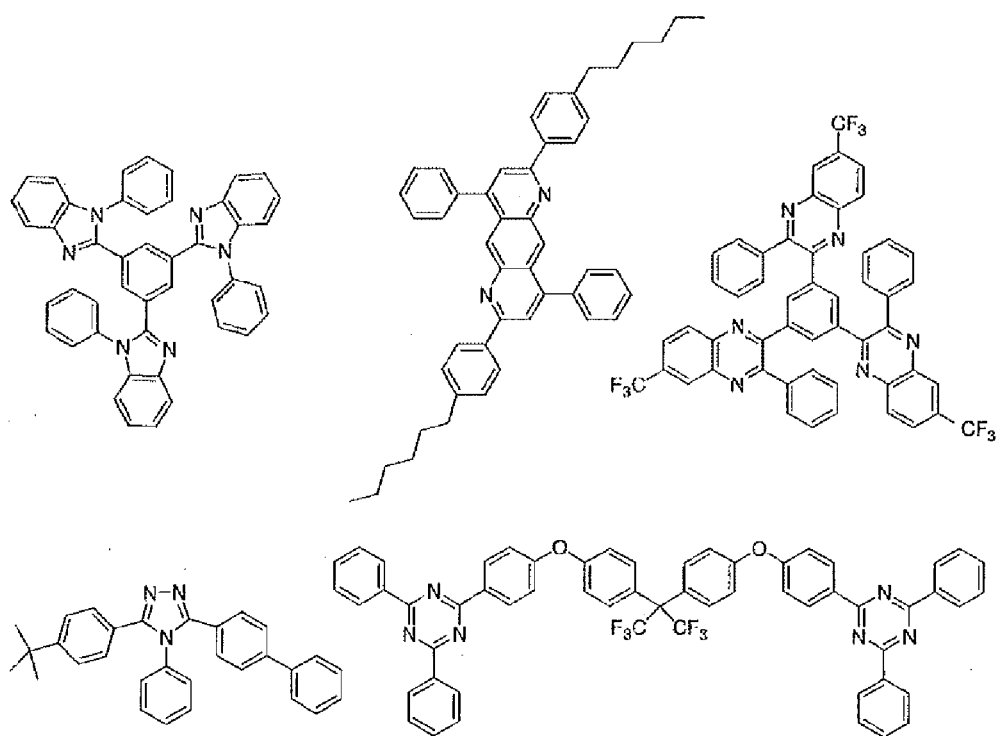
【化 6 5】



10



20

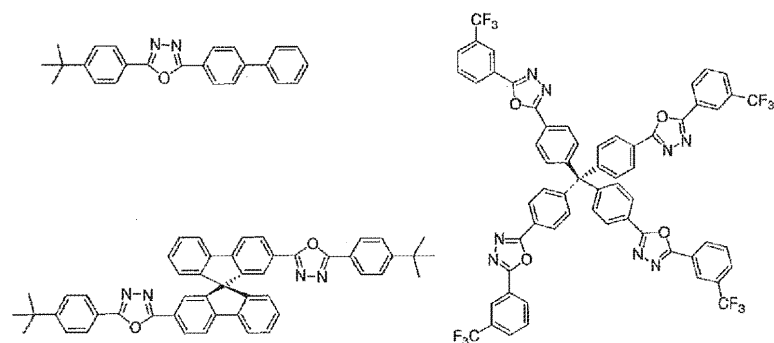


30

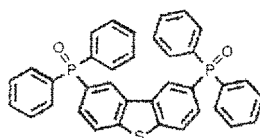
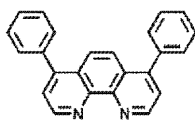
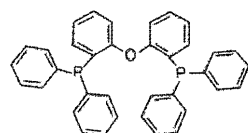
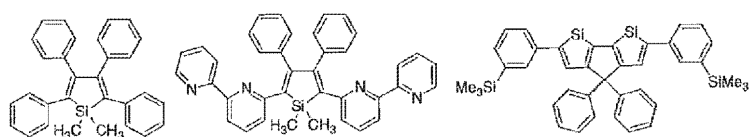
【 0 1 4 7】

40

【化 6 6】



10



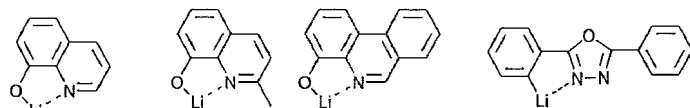
20

【0148】

次に、電子注入層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

【0149】

【化 6 7】



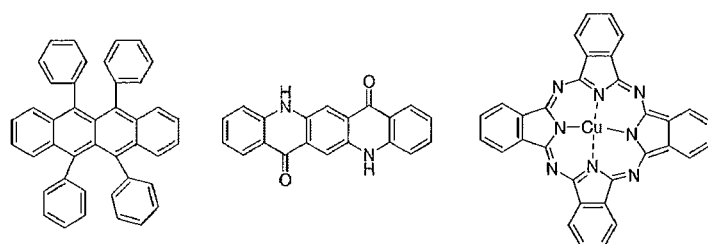
【0150】

30

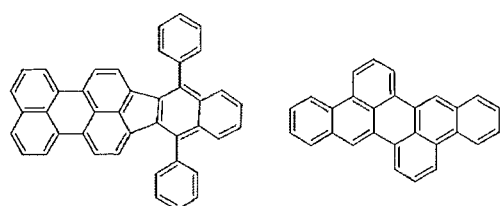
さらに添加可能な材料として好ましい化合物例をあげる。例えば、安定化材料として添加することなどが考えられる。

【0151】

【化 6 8】



40



【0152】

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

50

【実施例 1】

【0153】

＜〔3′-〔2-〔3-（9H-カルバゾール-9-イル）フェニル〕-9H-カルバゾール-9-イル〕ビフェニル-3-イル〕-3, 5-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン（化合物 6）の合成＞

窒素置換した反応容器に、2-ヒドロキシカルバゾール（5.0 g）、ピリジン（100 mL）を加えて冷却し、攪拌しながら 0℃でトリフルオロメタンスルホン酸無水物（12.0 g）を滴下した。室温まで昇温し、3時間攪拌した後、水、クロロホルムを加え、抽出操作を行うことによって、有機層を採取した。溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行うことによって、2-トリフルオロメタンスルホニルオキシカルバゾールの白色固体（収率：83%）を得た。

10

【0154】

得られた 2-トリフルオロメタンスルホニルオキシカルバゾール（5.8 g）、3-（9H-カルバゾール-9-イル）フェニルボロン酸（5.0 g）、炭酸カリウム（3.6 g）、トルエン（100 mL）、エタノール（25 mL）、水（25 mL）を窒素置換した反応容器に加えた後、窒素気流下、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（2.0 g）を加え、攪拌しながら 3時間加熱還流した。室温まで放冷し、水、酢酸エチルを加え、抽出操作を行うことによって、有機層を採取した。溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行うことによって、2-〔3-（9H-カルバゾール-9-イル）フェニル〕-9H-カルバゾールの白色固体（収率：82%）を得た。

20

【0155】

一方、窒素置換した反応容器に、3′-ブロモビフェニル-3-カルボン酸（5.0 g）、塩化チオニル（20 mL）を加え、1時間加熱還流した。塩化チオニルを留去した後、放冷し、ジクロロメタン（100 mL）、ベンゾニトリル（3.8 mL）、塩化アンチモン（V）（5.4 g）を加えた後、攪拌しながら 3時間加熱還流した。室温まで放冷し、生成する橙色固体をろ過によって採取した。ジクロロメタンを用いた洗浄を行った後、アンモニア水（180 mL）に少しずつ加え、0℃まで冷却しながら 1時間攪拌した。ろ過によって採取し、3′-（ブロモビフェニル-3-イル）-3, 5-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジンの白色固体（収率：55%）を得た。

【0156】

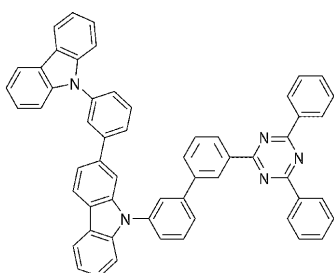
30

得られた 2-〔3-（9H-カルバゾール-9-イル）フェニル〕-9H-カルバゾール（0.88 g）および 3′-（ブロモビフェニル-3-イル）-3, 5-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン（1.0 g）を窒素置換した反応容器に加え、さらに、トリ-tert-ブチルホスフィン（0.09 g）、tert-ブトキシナトリウム（0.23 g）、キシレン（60 mL）、続いて、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム・クロロホルム包接体（0.07 g）を加えて加熱し、攪拌しながら 3時間加熱還流した。室温まで冷却し、飽和食塩水（100 mL）、酢酸エチル（50 mL）を加え、抽出操作を行うことによって、有機層を採取した。溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行うことによって、〔3′-〔2-〔3-（9H-カルバゾール-9-イル）フェニル〕-9H-カルバゾール-9-イル〕ビフェニル-3-イル〕-3, 5-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン（化合物 6）の白色固体（収率：40%）を得た。

40

【0157】

【化 6 9】



50

(化合物 6)

【0158】

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

【0159】

¹H-NMR (CDCl₃) で以下の37個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 7.21 (2H)、7.31 (3H)、7.38–7.68 (15H)、7.74 (3H)、7.82 (2H)、7.87 (1H)、7.97 (1H)、8.07 (2H)、8.18 (1H)、8.22 (1H)、8.63–8.80 (5H)、9.00 (1H)。

10

【実施例2】

【0160】

<〔4'-[2-{3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル}-9H-カルバゾール-9-イル]ビフェニル-3-イル]-3,5-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(化合物3)の合成>

【0161】

窒素置換した反応容器に、4'-ブロモビフェニル-3-カルボン酸(5.0g)、塩化チオニル(20mL)を加え、1時間加熱還流した。塩化チオニルを留去した後、放冷し、ジクロロメタン(100mL)、ベンゾニトリル(3.8mL)、塩化アンチモン(V)(5.4g)を加えた後、攪拌しながら3時間加熱還流した。室温まで放冷し、生成する橙色固体をろ過によって採取した。ジクロロメタンを用いた洗浄を行った後、アンモニア水(180mL)に少しずつ加え、0℃まで冷却しながら1時間攪拌した。ろ過によって採取し、(4'-ブロモビフェニル-3-イル)-3,5-ジフェニル-1,3,5-トリアジンの白色固体(収率:53%)を得た。

20

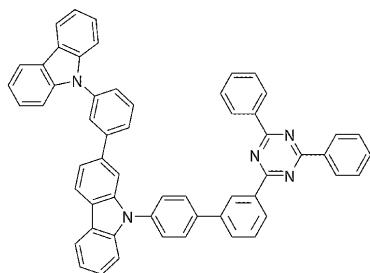
【0162】

得られた(4'-ブロモビフェニル-3-イル)-3,5-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(1.0g)、実施例1で合成した2-{3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル}-9H-カルバゾール(0.88g)を窒素置換した反応容器に加え、さらに、トリ-tert-ブチルホスフィン(0.09g)、tert-ブトキシナトリウム(0.23g)、キシレン(60mL)、続いて、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム・クロロホルム包接体(0.07g)を加えて加熱し、攪拌しながら3時間加熱還流した。室温まで冷却し、飽和食塩水(100mL)、酢酸エチル(50mL)を加え、抽出操作を行うことによって、有機層を採取した。溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行うことによって、〔4'-[2-{3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル}-9H-カルバゾール-9-イル]ビフェニル-3-イル]-3,5-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(化合物3)の白色固体(収率:35%)を得た。

30

【0163】

【化70】



40

(化合物 3)

【0164】

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

50

【0165】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の 37 個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 7.18–7.85 (24H)、7.85–7.95 (2H)、7.94 (1H)、8.13 (2H)、8.19 (1H)、8.24 (1H)、8.74–8.85 (5H)、9.08 (1H)。

【実施例 3】

【0166】

<〔3′-〔2-〔3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル〕-9H-カルバゾール-9-イル〕ビフェニル-4-イル〕-3,5-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(化合物 5)の合成>

10

【0167】

窒素置換した反応容器に、4-ヨード安息香酸(5.0g)、塩化チオニル(50mL)を加え、1時間加熱還流した。塩化チオニルを留去した後、放冷し、ジクロロメタン(100mL)、ベンズニトリル(4.2mL)、塩化アンチモン(V)(6.0g)を加えた後、攪拌しながら3時間加熱還流した。室温まで放冷し、生成する橙色固体をろ過によって採取した。ジクロロメタンを用いた洗浄を行った後、アンモニア水(180mL)に少しずつ加え、0℃まで冷却しながら1時間攪拌した。ろ過によって採取し、4-ヨードフェニル-3,5-ジフェニル-1,3,5-トリアジンの白色固体(収率:84%)を得た。

【0168】

20

得られた4-ヨードフェニル-3,5-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(5.0g)、3-ブロモフェニルボロン酸(2.5g)、炭酸カリウム(1.9g)、トルエン(100mL)、エタノール(20mL)、水(20mL)を窒素置換した反応容器に加え、さらに窒素気流下、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(1.3g)を加えて加熱し、攪拌しながら3時間加熱還流した。室温まで冷却し、水、トルエンを加え、抽出操作を行うことによって、有機層を採取した。溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行うことによって、(3′-ブロモビフェニル-4-イル)-3,5-ジフェニル-1,3,5-トリアジンの白色固体(収率:44%)を得た。

【0169】

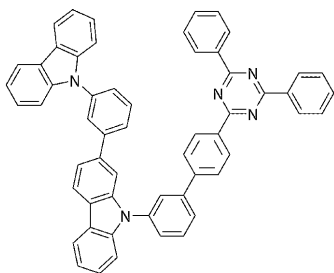
30

得られた(3′-ブロモビフェニル-4-イル)-3,5-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(1.0g)、実施例1で合成した2-〔3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル〕-9H-カルバゾール(0.88g)を窒素置換した反応容器に加え、さらに、トリ-tert-ブチルホスフィン(0.09g)、tert-ブトキシナトリウム(0.23g)、キシレン(60mL)、続いて、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム・クロロホルム包接体(0.07g)を加えて加熱し、攪拌しながら3時間加熱還流した。室温まで冷却し、飽和食塩水(100mL)、酢酸エチル(50mL)を加え、抽出操作を行うことによって、有機層を採取した。溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行うことによって、〔3′-〔2-〔3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル〕-9H-カルバゾール-9-イル〕ビフェニル-4-イル〕-3,5-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(化合物5)の白色固体(収率:35%)を得た。

40

【0170】

【化71】



50

(化合物 5)

【0171】

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

【0172】

¹H-NMR (CDCl₃) で以下の37個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 7.21–8.00 (27H)、8.13 (2H)、8.19 (1H)、8.24 (1H)、8.51–8.95 (6H)。

【実施例 4】

【0173】

<〔4'-〔2-〔3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル〕-9H-カルバゾール-9-イル〕ビフェニル-4-イル〕-3,5-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(化合物4)の合成>

【0174】

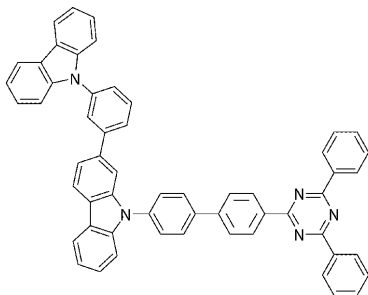
窒素置換した反応容器に、4'-ブロモビフェニル-4-カルボン酸(5.0g)、塩化チオニル(20mL)、N,N-ジメチルホルムアミドを加え、1時間加熱還流した。塩化チオニルを留去した後、放冷し、ジクロロメタン(100mL)、ベンズニトリル(3.8mL)、塩化アンチモン(V)(5.4g)を加えた後、攪拌しながら3時間加熱還流した。室温まで放冷し、生成する橙色固体をろ過によって採取した。ジクロロメタンを用いた洗浄を行った後、アンモニア水(180mL)に少しずつ加え、0℃まで冷却しながら1時間攪拌した。ろ過によって採取し、(4'-ブロモビフェニル-4-イル)-3,5-ジフェニル-1,3,5-トリアジンの白色固体(収率:53%)を得た。

【0175】

得られた(4'-ブロモビフェニル-4-イル)-3,5-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(1.0g)、実施例1で合成した2-〔3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル〕-9H-カルバゾール(0.88g)を窒素置換した反応容器に加え、さらに、トリ-tert-ブチルホスフィン(0.09g)、tert-ブトキシナトリウム(0.23g)、キシレン(60mL)、続いて、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム・クロロホルム包接体(0.07g)を加えて加熱し、攪拌しながら3時間加熱還流した。室温まで冷却し、飽和食塩水(100mL)、酢酸エチル(50mL)を加え、抽出操作を行うことによって、有機層を採取した。溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行うことによって、〔4'-〔2-〔3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル〕-9H-カルバゾール-9-イル〕ビフェニル-4-イル〕-3,5-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(化合物4)の白色固体(収率:42%)を得た。

【0176】

【化72】



(化合物 4)

【0177】

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

【0178】

10

20

30

40

50

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の 37 個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 7.21–8.00 (27H)、8.13 (2H)、8.19 (1H)、8.24 (1H)、8.51–8.95 (6H)。

【実施例 5】

【0179】

実施例 1 の化合物 (化合物 6) を用いて、ITO 基板の上に膜厚 100 nm の蒸着膜を作製して、大気中光電子分光装置 (理研計器製、AC-3 型) で仕事関数を測定した。

仕事関数

実施例 1 の化合物 6.10 eV

CBP 6.00 eV

10

【0180】

このように、一般式 (1) で表されるカルバゾール環構造を有する化合物は、発光ホストとして一般的に用いられる CBP と同程度の、発光層の材料として好適なエネルギー準位を有している。

また、NPD、TPD などの一般的な正孔輸送材料がもつ仕事関数 5.4 eV より深い値を有しており、大きな正孔阻止能力を有している。

【実施例 6】

【0181】

また、上記実施例 1 の化合物 (化合物 6) の薄膜 (100 nm) を用いた紫外-可視吸収スペクトルにおいて、その吸収端は 355 nm であることから、バンドギャップ 3.49 eV が算出される。従って、上記仕事関数の値 (6.10 eV) より、実施例 1 の化合物 (化合物 6) の電子親和力 2.61 eV が算出される。

20

【0182】

このように、一般式 (1) で表されるカルバゾール環構造を有する化合物は、TPBi などの一般的な電子輸送材料がもつ電子親和力 2.7 eV より浅い値を有しており、電子注入性にも優れていることが分かる。

【実施例 7】

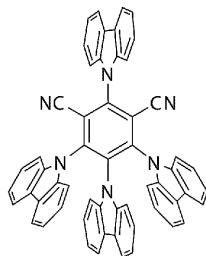
【0183】

ガラス基板上に実施例 1 の化合物 (化合物 6) と下記構造式の 2, 4, 5, 6-9H-テトラカルバゾリル-9-イルージシアノベンゼン (4CzIPN) を、蒸着速度比が、実施例 1 の化合物 (化合物 6) : 4CzIPN = 94 : 6 となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚 100 nm の薄膜を作製し、有機フォトルミネッセンス (PL) 素子とした。絶対 PL 量子収率測定装置 (浜松ホトニクス (株) 製、Quantaurus-QY 型) により窒素気流下、300 K で測定したところ、PL 量子効率 は 57 % であった。

30

【0184】

【化 73】



40

(4CzIPN)

【実施例 8】

【0185】

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

【0186】

50

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

続いて、透明陽極 2 を覆うように正孔輸送層 3 として、NPD を膜厚 35 nm となるように形成した。この正孔輸送層 3 の上に、発光層 4 として実施例 1 の化合物（化合物 6）と前記構造式の 4 Cz IPN を、蒸着速度比が、実施例 1 の化合物（化合物 6）：4 Cz IPN = 95 : 5 となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚 15 nm となるように形成した。この発光層 4 の上に、電子輸送層 5 として TPBI を膜厚 65 nm となるように形成した。この電子輸送層 5 の上に、電子注入層 6 としてフッ化リチウムを膜厚 0.8 nm となるように形成した。最後に、アルミニウムを膜厚 70 nm となるように蒸着して陰極 7 を形成した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行った。

10

【0187】

実施例 1 の化合物（化合物 6）を使用して作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

【0188】

[比較例 1]

比較のために、実施例 8 において、発光層 4 の材料を実施例 1 の化合物（化合物 6）に代えて、CBP を用い、蒸着速度比が CBP : 4 Cz IPN = 95 : 5 となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚 15 nm となるように形成した以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

20

【0189】

【表 1】

	化合物	電圧[V] (@10mA/cm ²)	輝度[cd/m ²] (@10mA/cm ²)	電力効率[lm/W] (@10mA/cm ²)
実施例 8	化合物 6	6.6	1168	11.1
比較例 1	CBP	7.8	799	6.6

30

【0190】

表 1 に示すように、電流密度 10 mA/cm² の電流を流したときの駆動電圧は、CBP を用いた比較例 1 の有機 EL 素子の 7.8 V に対して、実施例 1 の化合物（化合物 6）を用いた実施例 8 の有機 EL 素子では 6.6 V と低電圧化した。また、電流密度 10 mA/cm² の電流を流したときの輝度は、CBP を用いた比較例 1 の有機 EL 素子の 799 cd/m² に対して、実施例 1 の化合物（化合物 6）を用いた実施例 8 の有機 EL 素子では 1168 cd/m² と大きく向上した。また、電力効率についても CBP を用いた比較例 1 の有機 EL 素子の 6.6 lm/W に対して、実施例 1 の化合物（化合物 6）を用いた実施例 8 の有機 EL 素子では 11.1 lm/W と大きく向上した。

40

【0191】

このように本発明の有機 EL 素子は、一般的な発光材料（ホスト材料）として用いられている CBP を用いた素子と比較して、駆動電圧、発光輝度および電力効率に優れていることが分かった。

【0192】

以上のように、一般式（1）で表されるカルバゾール環構造を有する化合物は好適なエネルギー準位を有しており、また、電子注入性にも優れていて、大きな正孔阻止能力を有しているため、好適な三重項エネルギーを閉じ込める能力を有している。

【産業上の利用可能性】

【0193】

50

一般式（１）で表されるカルバゾール環構造を有する化合物は、好適なエネルギー準位を有しており、好適な三重項エネルギーを閉じ込める能力を有しているため、発光層のホスト化合物および正孔阻止性の化合物として優れている。また、該化合物を用いて有機ＥＬ素子を作製することにより、従来の有機ＥＬ素子の輝度と電力（発光）効率を改良することができる。

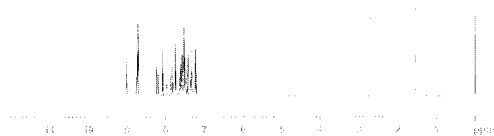
【符号の説明】

【０１９４】

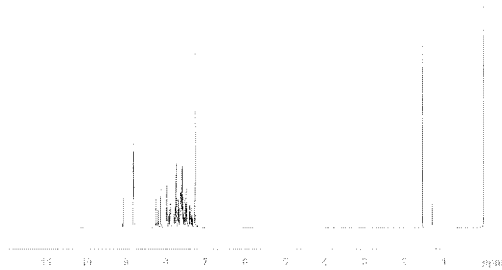
- １ ガラス基板
- ２ 透明陽極
- ３ 正孔輸送層
- ４ 発光層
- ５ 電子輸送層
- ６ 電子注入層
- ７ 陰極

10

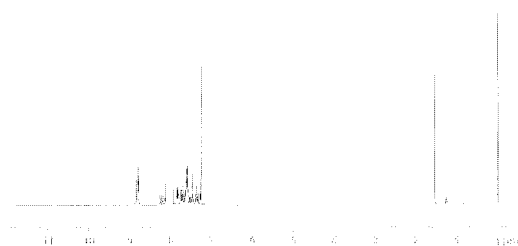
【図１】



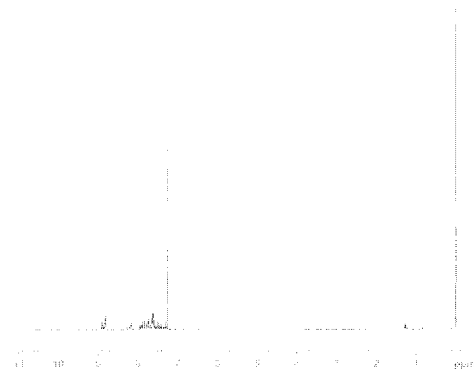
【図２】



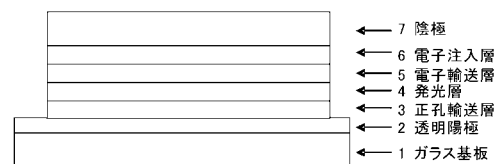
【図３】



【図４】



【図５】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K11/06, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2015/016498 A1 (LG CHEM, LTD.), 05 February 2015 (05.02.2015), [71] to [72], [101] to [118]; [239], table 1 & KR 10-2015-0014368 A & TW 201518292 A	1-5, 7-9 6
X A	JP 2012-216801 A (Toray Industries, Inc.), 08 November 2012 (08.11.2012), claims; paragraph [0063], compounds [38], [39], [42]; paragraph [0090]; paragraph [0151], table 1, example 5; paragraph [0139], table 2, example 22 (Family: none)	1-5 6-9

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 May 2016 (16.05.16)Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056155

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2013/165192 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.), 07 November 2013 (07.11.2013), [9] to [10], [27] to [29]; [49], C-54; [55], C-92; [58], C-105, C-106; [193], example 5: Preparation of compound C-54 & US 2015/0126736 A1 & KR 10-2014-0096182 A & CN 104271702 A & TW 201350477 A	1-5, 7-9 6
P, X P, A	US 2015/0171342 A1 (Samsung Electronics Co., Ltd.), 18 June 2015 (18.06.2015), page 30, compound no.46 to page 39, compound no.90; page 49, compound no.141 to page 57, compound no.170; page 78, compound no.263, 266; page 79, compound no.267, 269; page 82, compound no.279 to 282; page 84, compound no.289; page 85, compound no.291, 293, 294; page 87, compound no.300; page 89, compound no.308, 309; page 92, compound no.322, 324; page 93, compound no.325, 327; page 94, compound no.330 to 332; page 95, compound no.335, 336; page 97, compound no.341; page 98, compound no.347 & EP 2878599 A1 & KR 10-2015-0061975 A	1-5, 7-9 6
P, X P, A	WO 2015/142036 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.), 24 September 2015 (24.09.2015), [51], C-12; [54], C-27 & KR 10-2015-0108330 A	1-5, 7-9 6
P, X P, A	JP 2015-229677 A (Universal Display Corp.), 21 December 2015 (21.12.2015), claim 9, compound 6; claim 10 & US 2015/0349273 A1 claim 10; compound 6 & KR 10-2015-0139459 A & CN 105294658 A	1-5, 7-9 6
A	JP 2009-21336 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 29 January 2009 (29.01.2009), paragraph [0137], HB-49; paragraph [0139], HB-57; paragraph [0140], HB-65; paragraph [0288], table 6, organic EL elements 3 to 10; paragraph [0289], organic EL elements 3 to 10 (Family: none)	1-9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 6 1 5 5	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K11/06(2006, 01)i, H01L51/50(2006, 01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K11/06, H01L51/50			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X A	WO 2015/016498 A1 (LG CHEM, LTD.) 2015. 02. 05 [71]~[72], [101]~[118], [239] [Table 1] & KR 10-2015-0014368 A & TW 201518292 A	1-5, 7-9 6	
X A	JP 2012-216801 A (東レ株式会社) 2012. 11. 08 【特許請求の範囲】、【0063】化合物[38], [39], [42], 【0090】、【0151】【表 1】実施例 5, 【0139】【表 2】実施例 22 (ファミリーなし)	1-5 6-9	
X A	WO 2013/165192 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 2013. 11. 07, [9]~[10], [27]~[29], [49]C-54, [55]C-92, [58]C-105,	1-5, 7-9 6	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 16. 05. 2016		国際調査報告の発送日 24. 05. 2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 磯貝 香苗 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 9607

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 6 1 5 5
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	C-106, [193]Example 5:Preparation of compound C-54 & US 2015/0126736 A1 & KR 10-2014-0096182 A & CN 104271702 A & TW 201350477 A	
P, X P, A	US 2015/0171342 A1 (Samsung Electronics Co., Ltd.,) 2015.06.18 第30頁化合物NO.46～第39頁化合物NO.90, 第49頁化合物NO.141～第57 頁化合物NO.170, 第78頁化合物NO.263, 266, 第79頁化合物NO.267, 269 第 82頁化合物NO.279～282 第84頁化合物NO.289, 第85頁化合物 NO.291, 293, 294, 第87頁化合物NO.300, 第89頁化合物NO.308, 309, 第92 頁化合物NO.322, 324, 第93頁化合物NO.325, 327, 第94頁化合物NO.330～ 332, 第95頁化合物NO.335, 336, 第97頁化合物NO.341, 第98頁化合物 NO.347 & EP 2878599 A1 & KR 10-2015-0061975 A	1-5, 7-9 6
P, X P, A	WO 2015/142036 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 2015.09.24, [51]C-12, [54]C-27 & KR 10-2015-0108330 A	1-5, 7-9 6
P, X P, A	JP 2015-229677 A (ユニバーサル ディスプレイ コーポレーション) 2015.12.21, 【請求項9】化合物6, 【請求項10】 & US 2015/0349273 A1 Claim10, compound 6 & KR 10-2015-0139459 A & CN 105294658 A	1-5, 7-9 6
A	JP 2009-21336 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009.01.29 【0137】HB-49, 【0139】HB-57, 【0140】HB-65, 【0288】【表6】有機EL素 子3-10, 【0289】有機EL素子3-10 (ファミリーなし)	1-9

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C O 7 D 471/04 (2006.01) C O 7 D 471/04 1 0 4 Z

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

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

(72)発明者 安達 千波矢
福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 高橋 岳洋
東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内

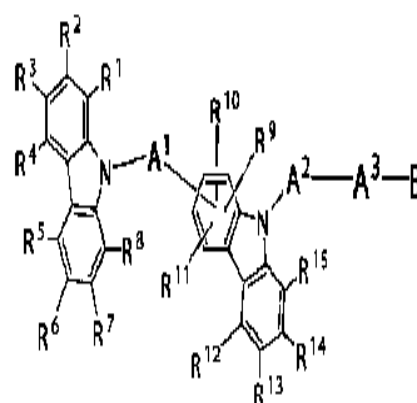
Fターム(参考) 3K107 AA01 CC02 CC04 CC12 CC21 CC24 DD53 DD59 DD66 DD68
4C063 AA01 AA03 AA05 BB06 CC12 CC14 CC26 CC29 CC34 CC43
CC67 DD08 EE10
4C065 AA05 AA18 BB04 CC09 DD02 EE02 HH01 JJ01 KK09 LL01
PP03 PP18

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	发光材料和有机电致发光元件		
公开(公告)号	JPWO2016143589A1	公开(公告)日	2017-12-28
申请号	JP2017504991	申请日	2016-03-01
[标]申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社 国立大学法人九州大学		
申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社 国立大学法人九州大学		
[标]发明人	安達千波矢 高橋岳洋		
发明人	安達 千波矢 高橋 岳洋		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D403/14 C07D401/14 C07D417/14 C07D471/04		
CPC分类号	C07D403/14 C09K11/02 C09K11/06 H01L51/50 C09K2211/1018 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5016		
FI分类号	C09K11/06.640 H05B33/14.B C07D403/14 C07D401/14 C07D417/14 C07D471/04.104.Z		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD68 4C063/AA01 4C063/AA03 4C063/AA05 4C063/BB06 4C063/CC12 4C063/CC14 4C063/CC26 4C063/CC29 4C063/CC34 4C063/CC43 4C063/CC67 4C063/DD08 4C063/EE10 4C065/AA05 4C065/AA18 4C065/BB04 4C065/CC09 4C065/DD02 4C065/EE02 4C065/HH01 4C065/JJ01 4C065/KK09 4C065/LL01 4C065/PP03 4C065/PP18		
代理人(译)	阿部真一		
优先权	2015046011 2015-03-09 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

[问题] 作为用于高效有机电致发光器件的材料，提供了包括具有高激发三重态能级的化合物的发光材料，特别是提供了用于发光层的主体材料，并且通过使用该材料，实现了高效率和高亮度。提供一种有机电致发光器件。[解决方案] 发光材料，其包含由以下通式(1)表示的具有咔唑环结构的化合物；至少包括夹在一对电极之间的发光层的层；或包括多层的有机电致发光元件，有机电致发光元件的特征在于，发光材料用作发光层的构成材料。[化学1]



(1)