

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第5520423号
(P5520423)

(45) 発行日 平成26年6月11日 (2014. 6. 11)

(24) 登録日 平成26年4月11日 (2014. 4. 11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 401/04 (2006. 01)

C O 7 D 401/04 C S P

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 4 5

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 B

H O 5 B 33/22 D

請求項の数 6 (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願2014-502944 (P2014-502944)
 (86) (22) 出願日 平成25年8月27日 (2013. 8. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/005042
 審査請求日 平成26年1月22日 (2014. 1. 22)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-192845 (P2012-192845)
 (32) 優先日 平成24年9月3日 (2012. 9. 3)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000005315
 保土谷化学工業株式会社
 東京都中央区八重洲二丁目4番1号
 (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
 (72) 発明者 横山 紀昌
 東京都中央区八重洲二丁目4番1号
 (72) 発明者 神田 大三
 東京都中央区八重洲二丁目4番1号
 最終頁に続く

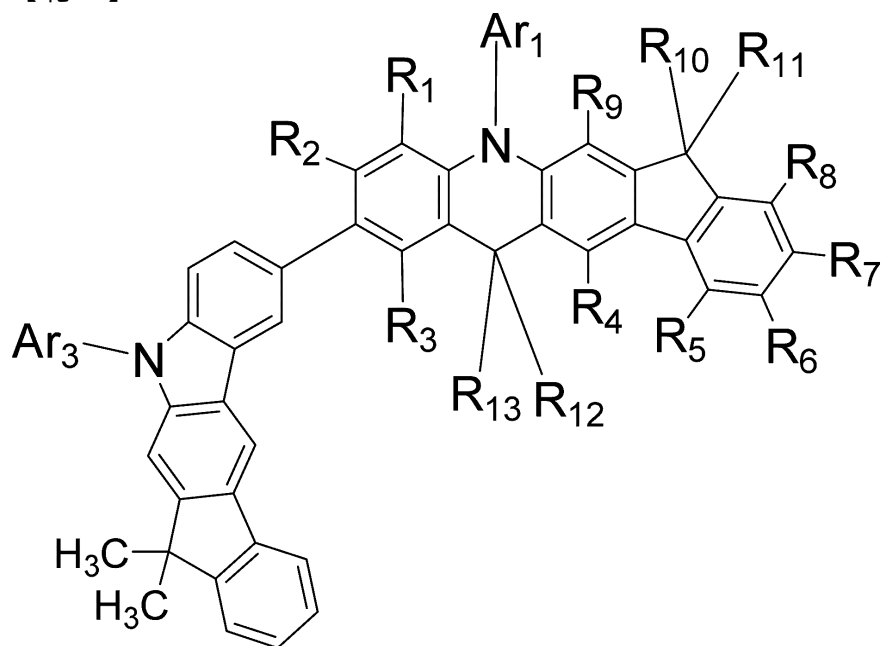
(54) 【発明の名称】 インデノアクリダン環構造を有する化合物および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1 - 4 b) で表されるインデノアクリダン環構造を有する化合物。

【化 7】



10

(1 - 4 b)

(式中、 Ar_1 、 Ar_3 は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $R_1 \sim R_9$ 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6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、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。 $R_{10} \sim R_{13}$ は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、 R_{10} と R_{11} 、 R_{12} と R_{13} は単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

20

30

40

【請求項 2】

一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記請求項 1 に記載のインデノアクリダン環構造を有する化合物が、少なくとも1つの有機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 3】

前記した有機層が正孔輸送層である請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】

前記した有機層が電子阻止層である請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子

50

。

【請求項 5】

前記した有機層が正孔注入層である請求項 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子

。

【請求項 6】

前記した有機層が発光層である請求項 2 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発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子に適した化合物と該素子に関するものであり、詳しくはインデノアクリダン環構造を有する化合物と、該化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである

10

。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子は自己発光性素子であるため、液晶素子にくら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エレクトロルミネッセンス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、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(以後、Alq₃と略称する)と正孔を輸送することのできる芳香族アミン化合物とを積層し、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、10V以下の電圧で1000cd/m²以上の高輝度を得た(例えば、特許文献1および特許文献2参照)。

20

【0004】

現在まで、有機エレクトロルミネッセンス素子の実用化のために多くの改良がなされ、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ている(例えば、非特許文献1参照)。

30

【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、燐光発光体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)。

【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、蛍光体や燐光発光体をドーブして作製することもできる。上記の講習会予稿集に記載されているように、有機エレクトロルミネッセンス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。

40

【0007】

有機エレクトロルミネッセンス素子においては、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、正孔、電子の両電荷を如何に効率よく発光層に受け渡すかが重要であり、正孔注入性を高め、陰極から注入された電子をブロックする電子阻止性を高めることによって、正孔と電子が再結合する確率を向上させ、さらには発光層内で生成した励起子を閉じ込めることによって、高発光効率を得ることができる。そのため、正孔輸送材料の果たす役割は重要であり、正孔注入性が高く、正孔の移動度が大きく、電子阻止性が高く、さらには電子に対する耐久性が高い正孔輸送材料が求められている。

【0008】

50

また、素子の寿命に関しては材料の耐熱性やアモルファス性も重要である。耐熱性が低い材料では、素子駆動時に生じる熱により、低い温度でも熱分解が起こり、材料が劣化する。アモルファス性が低い材料では、短い時間でも薄膜の結晶化が起こり、素子が劣化してしまう。そのため使用する材料には耐熱性が高く、アモルファス性が良好な性質が求められる。

【 0 0 0 9 】

これまで有機エレクトロルミネッセンス素子に用いられてきた正孔輸送材料としては、 N, N' -ジフェニル- N, N' -ジ(α -ナフチル)ベンジジン(以後、NPDと略称する)や種々の芳香族アミン誘導体が知られていた(例えば、特許文献1および特許文献2参照)。NPDは良好な正孔輸送能力を持っているが、耐熱性の指標となるガラス転移点(T_g)が96と低く、高温条件下では結晶化による素子特性の低下が起こってしまう(例えば、非特許文献4参照)。また、前記特許文献1や特許文献2に記載の芳香族アミン誘導体の中には、正孔の移動度が $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上と優れた移動度を有する化合物が知られているが、電子阻止性が不十分であるため、電子の一部が発光層を通り抜けてしまい、発光効率の向上が期待できないなど、さらなる高効率化のため、より電子阻止性が高く、薄膜がより安定で耐熱性の高い材料が求められていた。

10

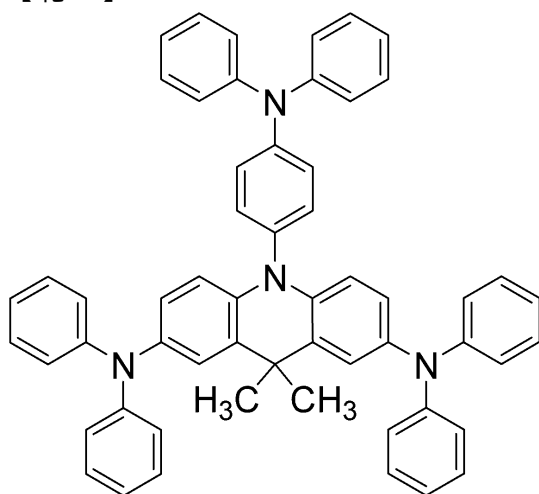
【 0 0 1 0 】

耐熱性や正孔注入性、電子阻止性などの特性を改良した化合物として、下記の式で表される置換アクリダン構造を有するアリールアミン化合物(例えば、化合物A~C)が提案されている。(例えば、特許文献3~5参照)。

20

【 0 0 1 1 】

【化1】

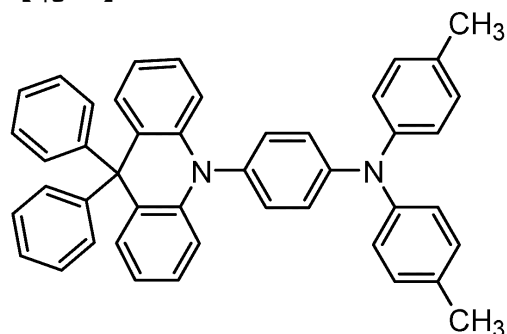


30

(化合物A)

【 0 0 1 2 】

【化2】

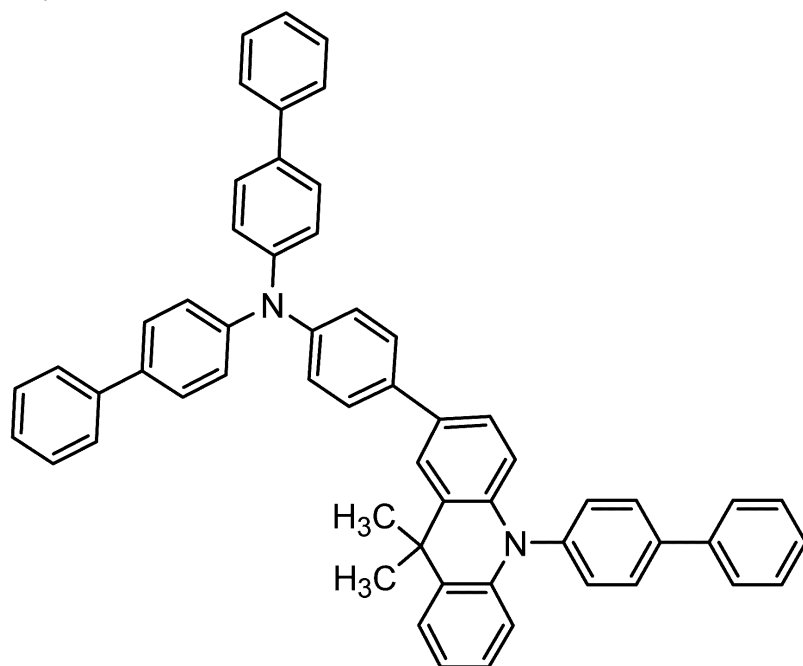


40

(化合物B)

【 0 0 1 3 】

【化 3】



(化合物C)

【0014】

しかしながら、これらの化合物を正孔注入層または正孔輸送層に用いた素子では、耐熱性や発光効率などの改良はされているものの、未だ十分とはいえず、また、低駆動電圧化や電流効率も十分とはいえず、アモルファス性にも問題があった。そのため、アモルファス性を高めつつ、さらなる低駆動電圧化や、さらなる高発光効率化が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特開平8-048656号公報

【特許文献2】特許第3194657号公報

【特許文献3】WO2006/033563号公報

【特許文献4】WO2007/110228号公報

【特許文献5】WO2010/147319号公報

【非特許文献】

【0016】

【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】有機EL討論会第三回例会予稿集13～14ページ(2006)

【非特許文献5】J. Org. Chem., 60, 7508(1995)

【非特許文献6】Synth. Commun., 11, 513(1981)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の目的は、高効率、高耐久性の有機エレクトロルミネッセンス素子用の材料として、正孔の注入・輸送性能に優れ、電子阻止能力を有し、薄膜状態での安定性が高く、耐熱性に優れた特性を有する有機化合物を提供し、さらにこの化合物を用いて、高発光効率、高耐久性の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0018】

本発明が提供しようとする有機化合物が具備すべき物理的な特性としては、(1)正孔の注入特性がよいこと、(2)正孔の移動度が大きいこと、(3)電子阻止能力に優れる

こと、(4)薄膜状態が安定であること、(5)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エレクトロルミネッセンス素子が具備すべき物理的な特性としては、(1)発光効率および電力効率が高いこと、(2)発光開始電圧が低いこと、(3)実用駆動電圧が低いこと、をあげることができる。

【課題を解決するための手段】

【0019】

そこで本発明者らは上記の目的を達成するために、芳香族三級アミン構造が高い正孔注入・輸送能力を有していることと、インデノアクリダン環構造が電子阻止性を有していること、さらにはこの部分構造が有する耐熱性と薄膜安定性への効果に期待して、インデノアクリダン環構造を有する化合物を設計して化学合成し、該化合物を用いて種々の有機

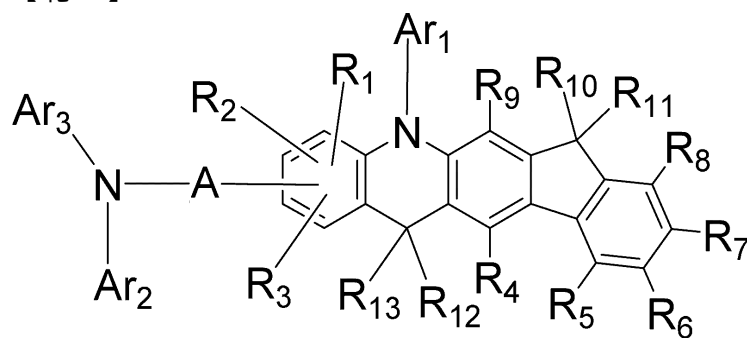
10

【0020】

1)すなわち本発明は、下記一般式(1)で表される、インデノアクリダン環構造を有する化合物である。

【0021】

【化4】



20

(1)

【0022】

(式中、Aは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基または単結合を表し、Ar₁、Ar₂、Ar₃は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Ar₂とAr₃は単結合、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。R₁～R₉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6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、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。R₁₀～R₁₃は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もし

30

40

50

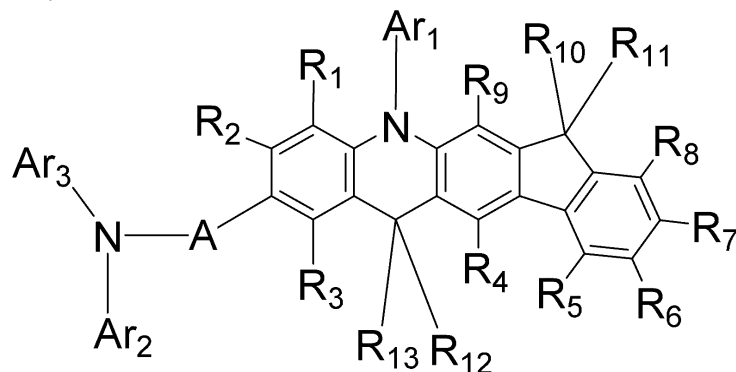
くは無置換のアリールオキシ基であって、 R_{10} と R_{11} 、 R_{12} と R_{13} は単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。ここで、Aが置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基である場合、Aと Ar_2 は単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

【0023】

2) また本発明は、下記一般式(1-1)で表される、上記1)記載のインデノアクリダン環構造を有する化合物である。

【0024】

【化5】



(1-1)

【0025】

(式中、Aは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基または単結合を表し、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 Ar_2 と Ar_3 は単結合、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。 $R_1 \sim R_9$ 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6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、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。 $R_{10} \sim R_{13}$ は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、 R_{10} と R_{11} 、 R_{12} と R_{13} は単結合、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。ここで、Aが置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基である場合、Aと Ar_2 は単結合、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。)

【0026】

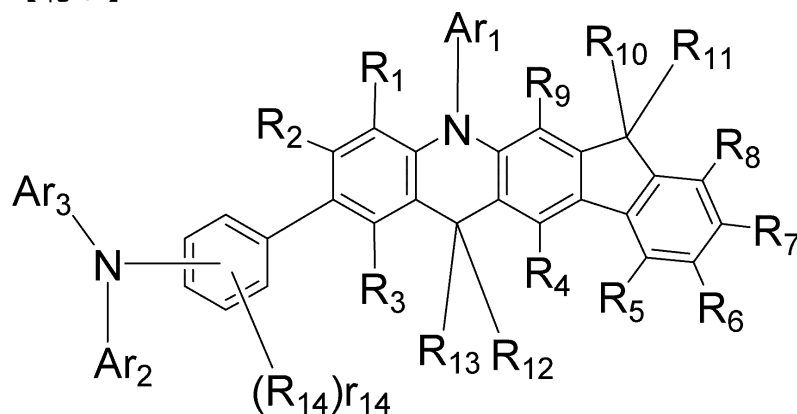
3) また本発明は、前記一般式(1)または(1-1)において、Aが置換もしくは無置換の芳香族炭化水素または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基である、上記1)または2)に記載のインデノアクリダン環構造を有する化合物である。

【0027】

4) また本発明は、下記一般式(1-2)で表される、上記3)記載のインデノアクリダン環構造を有する化合物である。

【0028】

【化6】



(1-2)

【0029】

(式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 Ar_2 と Ar_3 は単結合、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。 $R_1 \sim R_9$ 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6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、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。 $R_{10} \sim R_{13}$ は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、 R_{10} と R_{11} 、 R_{12} と R_{13} は単結合、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。 R_{14} は重水素原子、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6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル

オキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基または連結基であって、これらの置換基が同一のベンゼン環に複数個結合している場合 (r_{14} が 2 以上のとき) は互いに環を形成していてもよい。 r_{14} は 0 または 1 ~ 4 の整数を表し、 r_{14} が 0 である場合は R_{14} で置換されていないことを表す。ここで、 R_{14} が連結基である場合、 r_{14} は 1 であって、 R_{14} が結合しているベンゼン環と Ar_2 は単結合、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ることを表す。)

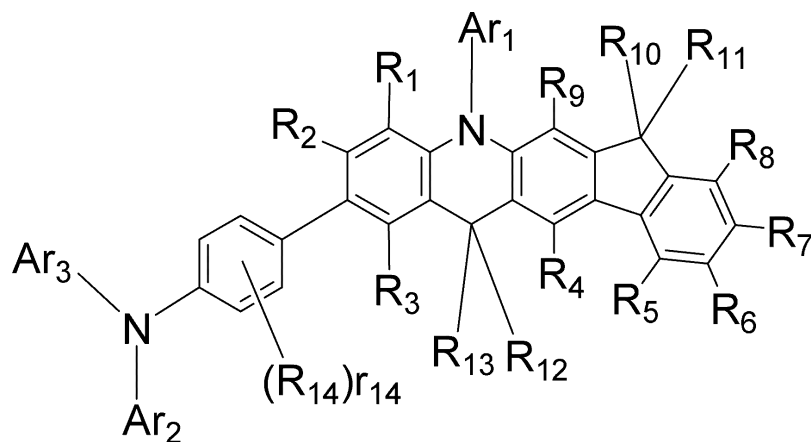
【0030】

10

5) また本発明は、下記一般式 (1 - 3) で表される、上記 3) 記載のインデノアクリダン環構造を有する化合物である。

【0031】

【化 7】



20

(1 - 3)

【0032】

(式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 Ar_2 と Ar_3 は単結合、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。 $R_1 \sim R_9$ 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 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、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。 $R_{10} \sim R_{13}$ は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、 R_{10} と R_{11} 、 R_{12} と R_{13} は単結合、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

30

40

50

互いに結合して環を形成してもよい。 R_{1-4} は重水素原子、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6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基または連結基であって、これらの置換基が同一のベンゼン環に複数個結合している場合(r_{1-4} が2以上のとき)は互いに環を形成していてもよい。 r_{1-4} は0または1~4の整数を表し、 r_{1-4} が0である場合は R_{1-4} で置換されていないことを表す。ここで、 R_{1-4} が連結基である場合、 r_{1-4} は1であって、 R_{1-4} が結合しているベンゼン環と Ar_2 は単結合、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ることを表す。)

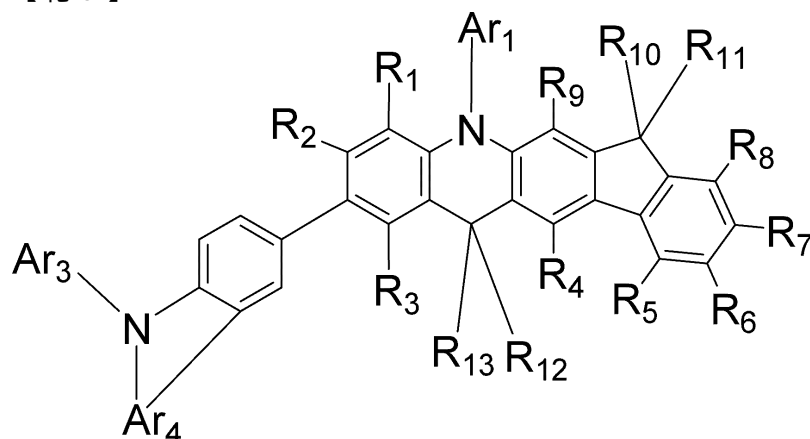
10

【0033】

6) また本発明は、下記一般式(1-4)で表される、上記4)記載のインデノアクリダン環構造を有する化合物である。

【0034】

【化8】



20

30

(1-4)

【0035】

(式中、 Ar_1 、 Ar_3 は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 Ar_4 は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から誘導される2価基を表し、 Ar_3 と Ar_4 は単結合、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。 $R_1 \sim R_9$ 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6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、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。 $R_{10} \sim R_{13}$ は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素

40

50

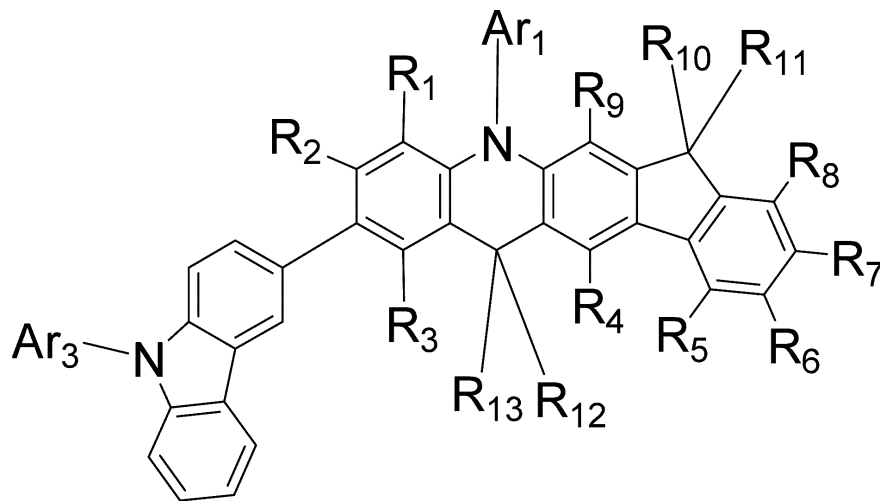
原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、 R_{10} と R_{11} 、 R_{12} と R_{13} は単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

【0036】

7) また本発明は、下記一般式 (1-4a) で表される、上記 4) 記載のインデノアクリダン環構造を有する化合物である。

【0037】

【化 9】



(1-4a)

【0038】

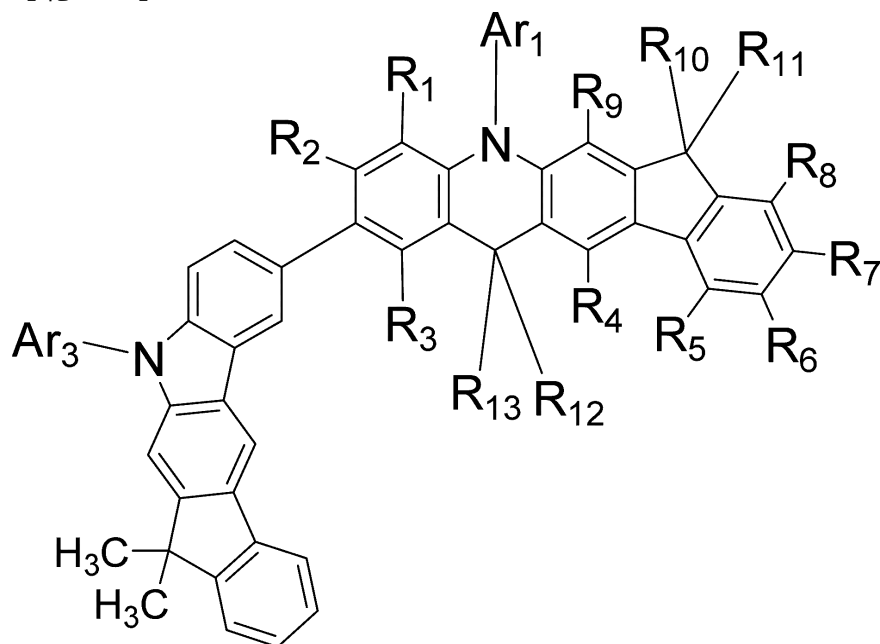
(式中、 Ar_1 、 Ar_3 は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $R_1 \sim R_9$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、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。 $R_{10} \sim R_{13}$ は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、 R_{10} と R_{11} 、 R_{12} と R_{13} は単結合、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。)

【0039】

8) また本発明は、下記一般式(1-4b)で表される、上記4)記載のインデノアクリダン環構造を有する化合物である。

【0040】

【化10】



(1-4b)

【0041】

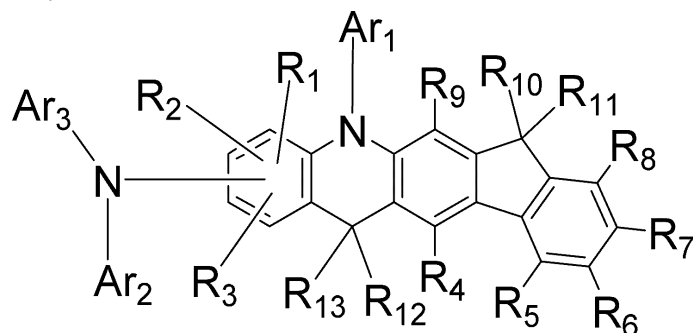
(式中、 Ar_1 、 Ar_3 は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $R_1 \sim R_9$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、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。 $R_{10} \sim R_{13}$ は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、 R_{10} と R_{11} 、 R_{12} と R_{13} は単結合、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。)

【0042】

9) また本発明は、下記一般式(1-5)で表される、上記1)記載のインデノアクリダン環構造を有する化合物である。

【0043】

【化 1 1】



(1 - 5)

10

【 0 0 4 4 】

(式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 Ar_2 と Ar_3 は単結合、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。 $R_1 \sim R_9$ 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 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、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。 $R_{10} \sim R_{13}$ は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、 R_{10} と R_{11} 、 R_{12} と R_{13} は単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

20

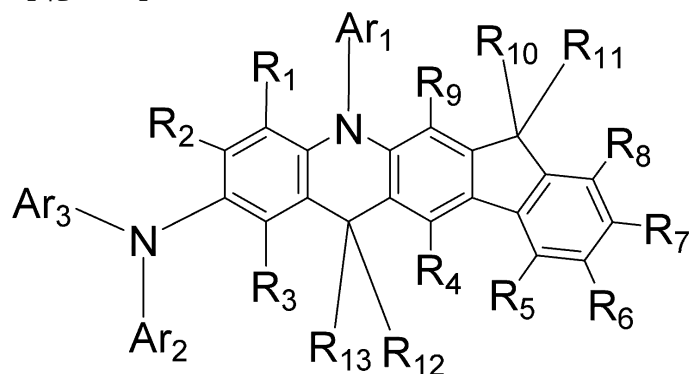
30

【 0 0 4 5 】

10) また本発明は、下記一般式 (1 - 6) で表される記載のインデノアクリダン環構造を有する化合物である。

【 0 0 4 6 】

【化 1 2】



40

50

(1 - 6)

【 0 0 4 7 】

(式中、 $A r_1$ 、 $A r_2$ 、 $A r_3$ は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $A r_2$ と $A r_3$ は単結合、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。 $R_1 \sim R_9$ 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 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、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。 $R_{10} \sim R_{13}$ は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、 R_{10} と R_{11} 、 R_{12} と R_{13} は単結合、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。)

【 0 0 4 8 】

1 1) また本発明は、一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記 1) に記載のインデノアクリダン環構造を有する化合物が、少なくとも 1 つの有機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。

【 0 0 4 9 】

1 2) また、本発明は、前記有機層が正孔輸送層である、上記 1 1) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【 0 0 5 0 】

1 3) また、本発明は、前記有機層が電子阻止層である、上記 1 1) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【 0 0 5 1 】

1 4) また、本発明は、前記有機層が正孔注入層である、上記 1 1) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【 0 0 5 2 】

1 5) また、本発明は、前記有機層が発光層である、上記 1 1) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【 0 0 5 3 】

一般式 (1) 中の A で表される、「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の 2 価基」における「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族」の「芳香族炭化水素」、「芳香族複素環」または「縮合多環芳香族」としては、具体的に、ベンゼン、ピフェニル、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、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、フラン、ピ

ロール、チオフェン、キノリン、イソキノリン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドリン、カルバゾール、カルボリン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、キノキサリン、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ナフチリジン、フェナントロリン、アクリジニンなどをあげることができる。

そして、一般式(1)中のA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」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環の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」、「芳香族複素環」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。

ここで、「置換もしくは無置換の芳香族複素環の2価基」における「芳香族複素環」としては、チオフェン、ベンゾチオフェン、ベンゾチアゾール、ジベンゾチオフェンなどの含硫黄芳香族複素環または、フラン、ベンゾフラン、ベンゾオキサゾール、ジベンゾフランなどの含酸素芳香族複素環が好ましい。

一般式(1)中のAとしては、「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」が好ましく、特にベンゼンから誘導される2価基が好ましい。

【0054】

一般式(1)中のAで表される、「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基」における「置換芳香族炭化水素」、「置換芳香族複素環」または「置換縮合多環芳香族」の「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基などの炭素原子数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；アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、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、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。

【0055】

一般式(1)中のAr₁、Ar₂、Ar₃で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、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、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、およびカルボリニル基などをあげることができる。また、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。

ここで、一般式(1)中の Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 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、チエニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、ジベンゾチエニル基などの含硫黄芳香族複素環基または、フリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾオキサゾリル基、ジベンゾフラニル基などの含酸素芳香族複素環が好ましい。

一般式(1)中の Ar_2 としては、フェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基が好ましく、フェニル基、フルオレニル基が特に好ましい。

【0056】

一般式(1)中の Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素原子数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；アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、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、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もしくはこれらの置換基と Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 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。

【0057】

一般式(1-4)中の Ar_4 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から誘導される2価基は、前記 Ar_2 から誘導される2価基であって、具体的には、上記の一般式(1)中の Ar_2 に関して示したものと同様の基から誘導される2価基をあげることができ、これらの基が有していてよい置換基も、上記の Ar_2 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、好ましい態様も、上記の Ar_2 に関して示したものと同様のものをあげることができ、 Ar_3 と単結合、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。

【0058】

一般式(1)中の $R_1 \sim R_9$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「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6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、具体的に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*

10

20

30

40

50

tert - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n - ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2 - ブテニル基、などをあげることができる。また、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。

【0059】

一般式(1)中の $R_1 \sim R_9$ で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有する炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、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、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、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0060】

一般式(1)中の $R_1 \sim R_9$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」としては、具体的に、メチルオキシ基、エチルオキシ基、n - プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n - ブチルオキシ基、tert - ブチルオキシ基、n - ペンチルオキシ基、n - ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘブチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1 - アダマンチルオキシ基、2 - アダマンチルオキシ基などをあげることができる。また、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。

【0061】

一般式(1)中の $R_1 \sim R_9$ で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」における「置換基」としては、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；アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、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、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、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基

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

【0062】

一般式(1)中の $R_1 \sim R_9$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、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、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、およびカルボリニル基などをあげることができる。また、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

一般式(1)中の $R_1 \sim R_9$ 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、チエニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、ジベンゾチエニル基などの含硫黄芳香族複素環基が好ましい。

20

【0063】

一般式(1)中の $R_1 \sim R_9$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、トリフルオロメチル基、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；アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、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、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；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基などの芳香族複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、芳香族複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ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。

30

40

【0064】

50

一般式(1)中の $R_1 \sim R_9$ 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、ピフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、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る。また、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。

【0065】

一般式(1)中の $R_1 \sim R_9$ で表される「置換アリールオキシ基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、トリフルオロメチル基、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；アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、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、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；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基などの芳香族複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、芳香族複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ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。

【0066】

一般式(1)中の $R_{10} \sim R_{13}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「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6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、具体的に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、などをあげることができる。また、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。

【0067】

一般式(1)中の $R_{10} \sim R_{13}$ で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし6の

10

20

30

40

50

直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基」または「置換基を有する炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；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アルオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリアルアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、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、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、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

10

【0068】

一般式(1)中の $R_{10} \sim R_{13}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基」としては、具体的に、メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、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る。また、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。

20

【0069】

一般式(1)中の $R_{10} \sim R_{13}$ で表される「置換基を有する炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有する炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基」における「置換基」としては、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；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アルオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリアルアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、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、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、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

30

40

【0070】

一般式(1)中の $R_{10} \sim R_{13}$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基

50

」、置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、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、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、およびカルボリニル基などをあげることができる。また、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

一般式(1)中の $R_{10} \sim R_{13}$ 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、チエニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、ジベンゾチエニル基などの含硫黄芳香族複素環基が好ましい。

【0071】

一般式(1)中の $R_{10} \sim R_{13}$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、トリフルオロメチル基、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；アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリーロアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、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、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、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリーロビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基などの芳香族複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、芳香族複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ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。

20

30

40

【0072】

一般式(1)中の $R_{10} \sim R_{13}$ で表される「置換もしくは無置換のアリーロキシ基」における「アリーロキシ基」としては、具体的に、フェニルオキシ基、ピ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、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、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る。また、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

50

てもよい。

【0073】

一般式(1)中の $R_{10} \sim R_{13}$ で表される「置換アリールオキシ基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、トリフルオロメチル基、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；アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラ
10
ルキル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、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、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；ジメチルアミノ基、ジエチルア
20
ミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基などの芳香族複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラ
ルキル基、芳香族複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ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。

【0074】

一般式(1)中の $R_{10} \sim R_{13}$ としては、「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」が好ましく、メチル基、フェニル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0075】

一般式(1-2)、(1-3)中の R_{14} で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「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6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」は、具体的
40
には、上記の一般式(1)中の $R_1 \sim R_9$ に関して示したものと同様ものをあげることができ、これらの基が有してよい置換基も、上記の $R_1 \sim R_9$ に関して示したものと同様ものをあげることができる。また、好ましい態様も、上記の $R_1 \sim R_9$ に関して示したものと同様ものをあげることができ、 R_{14} が複数個存在する場合(r_{14} が2以上のとき)は、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。

【0076】

一般式(1-2)、(1-3)中の R_{14} で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数1
50

ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基」は、具体的には、上記の一般式 (1) 中の $R_1 \sim R_9$ に関して示したものと同様ものをあげることができ、これらの基が有してよい置換基も、上記の $R_1 \sim R_9$ に関して示したものと同様ものをあげることができる。また、好ましい態様も、上記の $R_1 \sim R_9$ に関して示したものと同様ものをあげることができ、 R_{14} が複数個存在する場合 (r_{14} が 2 以上のとき) は、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。

【0077】

一般式 (1-2)、(1-3) 中の R_{14} 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」は、具体的には、上記の一般式 (1) 中の $R_1 \sim R_9$ に関して示したものと同様ものをあげることができ、これらの基が有してよい置換基も、上記の $R_1 \sim R_9$ に関して示したものと同様ものをあげることができる。また、好ましい態様も、上記の $R_1 \sim R_9$ に関して示したものと同様ものをあげることができ、 R_{14} が複数個存在する場合 (r_{14} が 2 以上のとき) は、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。

【0078】

一般式 (1-2)、(1-3) 中の R_{14} 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」は、具体的には、上記の一般式 (1) 中の $R_1 \sim R_9$ に関して示したものと同様ものをあげることができ、これらの基が有してよい置換基も、上記の $R_1 \sim R_9$ に関して示したものと同様ものをあげることができる。また、好ましい態様も、上記の $R_1 \sim R_9$ に関して示したものと同様ものをあげることができ、 R_{14} が複数個存在する場合 (r_{14} が 2 以上のとき) は、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。

【0079】

本発明の一般式 (1) で表される、インデノアクリダン環構造を有する化合物は新規な化合物であり、従来の正孔輸送材料より、優れた電子の阻止能力を有し、優れたアモルファス性を有し、かつ薄膜状態が安定である。

【0080】

本発明の一般式 (1) で表されるインデノアクリダン環構造を有する化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子 (以後、有機 EL 素子と略称する。) の正孔注入層および / または正孔輸送層の構成材料として使用することができる。従来の材料に比べて正孔の注入性が高く、移動度が大きく、電子阻止性が高く、しかも電子に対する安定性が高い材料を用いることによって、発光層内で生成した励起子を閉じ込めることができ、さらに正孔と電子が再結合する確率を向上させ、高発光効率を得ることができると共に、駆動電圧が低下して、有機 EL 素子の耐久性が向上するという作用を有する。

【0081】

本発明の一般式 (1) で表されるインデノアクリダン環構造を有する化合物は、有機 EL 素子の電子阻止層の構成材料としても使用することができる。優れた電子の阻止能力と共に従来の材料に比べて正孔輸送性に優れ、かつ薄膜状態の安定性の高い材料を用いることにより、高い発光効率を有しながら、駆動電圧が低下し、電流耐性が改善されて、有機 EL 素子の最大発光輝度が向上するという作用を有する。

【0082】

本発明の一般式 (1) で表されるインデノアクリダン環構造を有する化合物は、有機 EL 素子の発光層の構成材料としても使用することができる。従来の材料に比べて正孔輸送性に優れ、かつバンドギャップの広い本発明の材料を発光層のホスト材料として用い、ドーパントと呼ばれている蛍光発光体や燐光発光体を担持させて、発光層として用いることにより、駆動電圧が低下し、発光効率が改善された有機 EL 素子を実現できるという作用

10

20

30

40

50

を有する。

【0083】

本発明の有機EL素子は、従来の正孔輸送材料より正孔の移動度が大きく、優れた電子の阻止能力を有し、優れたアモルファス性を有し、かつ薄膜状態が安定な、インデノアクリダン環構造を有する化合物を用いているため、高効率、高耐久性を実現することが可能となった。

【発明の効果】

【0084】

本発明のインデノアクリダン環構造を有する化合物は、有機EL素子の正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層あるいは発光層の構成材料として有用であり、優れた電子の阻止能力を有し、かつアモルファス性が良好であり、薄膜状態が安定で、耐熱性に優れている。本発明の有機EL素子は発光効率および電力効率が高く、このことにより素子の実用駆動電圧を低くさせることができる。発光開始電圧を低くさせ、耐久性を改良することができる。

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図1】本発明実施例1の化合物（化合物2）の¹H-NMRチャート図である。

【図2】本発明実施例2の化合物（化合物3）の¹H-NMRチャート図である。

【図3】本発明実施例3の化合物（化合物18）の¹H-NMRチャート図である。

【図4】本発明実施例4の化合物（化合物19）の¹H-NMRチャート図である。

【図5】実施例7～10、比較例1のEL素子構成を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0086】

本発明のインデノアクリダン環構造を有する化合物は新規な化合物であり、これらの化合物は例えば、以下のように合成できる。例えば、2-アミノ安息香酸メチルと9,9-ジメチル-2-ヨードフルオレンとの反応によって、2-(9,9ジメチルフルオレン-2-イル)アミノ安息香酸メチルを合成し、メチルマグネシウムクロライドと反応させることによって、2-{2-(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノ}フェニル}プロパン-2-オールを合成し、環化反応を行うことによって、7,7,13,13-テトラメチル-7,13-ジヒドロ-5H-インデノ[1,2-b]アクリジン合成することができる。続いて、この7,7,13,13-テトラメチル-7,13-ジヒドロ-5H-インデノ[1,2-b]アクリジンとアリールハライドとのブッフバルド・ハートウィッグ反応などによる縮合反応を行うことによって、5位がアリール基で置換されたインデノアクリダン誘導体を合成することができる。続いて、N-プロモコハク酸イミドなどによるプロモ化を行うことによって、2位がプロモ化されたインデノアクリダン誘導体を合成することができる。ここで、プロモ化の試薬、条件を変更することによって、置換位置の異なるプロモ置換体を得ることができる。

さらに、種々のボロン酸またはボロン酸エステル（例えば、非特許文献5参照）とのSuzukiカップリングなどのクロスカップリング反応（例えば、非特許文献6参照）を行うことによって、本発明のインデノアクリダン環構造を有する化合物を合成することができる。

【0087】

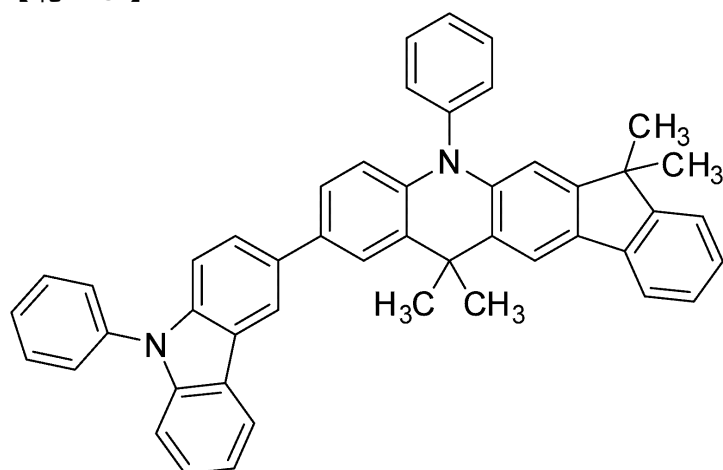
また、本発明のアクリダン環構造を有する化合物は以下のようにも合成できる。前記した5位がアリール基で置換されたインデノアクリダン誘導体のプロモ置換体と種々のジアリールアミンとをブッフバルド・ハートウィッグ反応などのクロスカップリング反応を行うことによって、本発明のインデノアクリダン環構造を有する化合物を合成することができる。

【0088】

一般式(1)で表されるインデノアクリダン環構造を有する化合物の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示すが、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

【 0 0 8 9 】

【 化 1 3 】

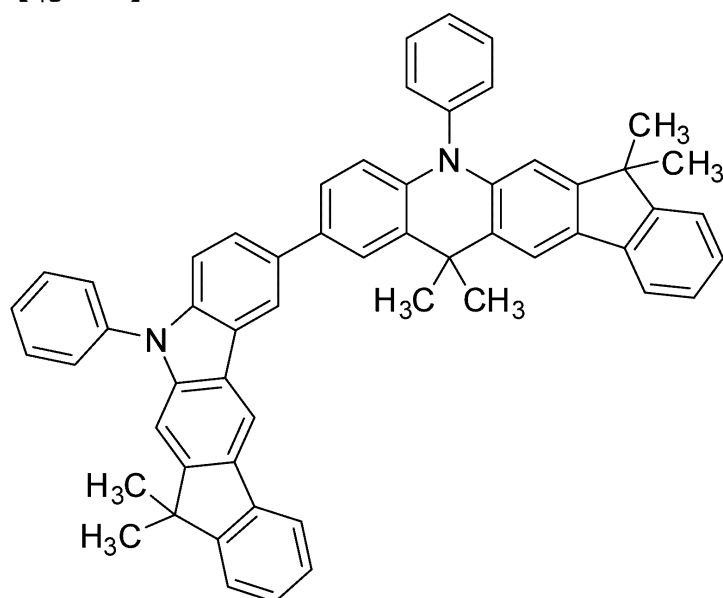


10

(化合物 2)

【 0 0 9 0 】

【 化 1 4 】



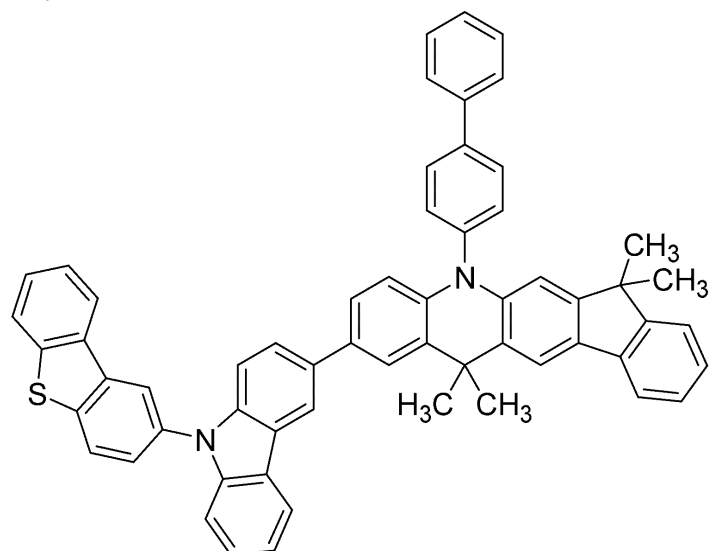
20

30

(化合物 3)

【 0 0 9 1 】

【化 1 5】

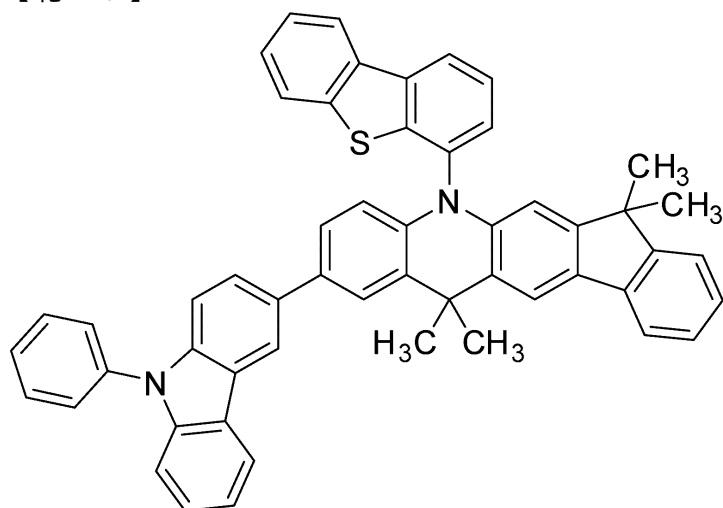


10

(化合物 4)

【0092】

【化 1 6】



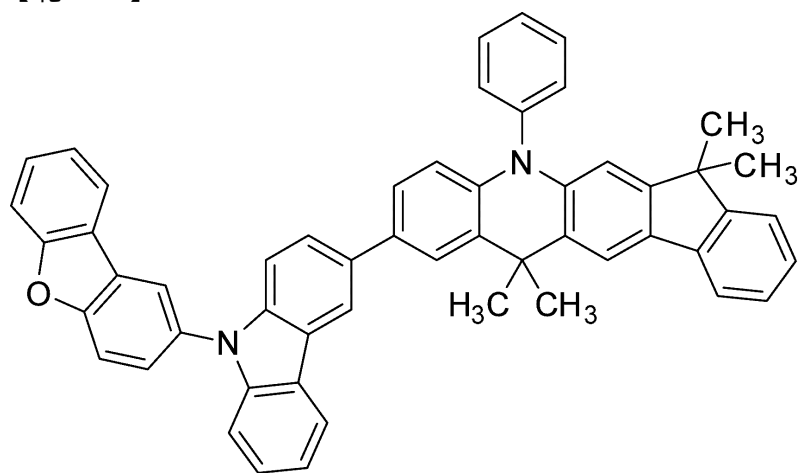
20

30

(化合物 5)

【0093】

【化 1 7】

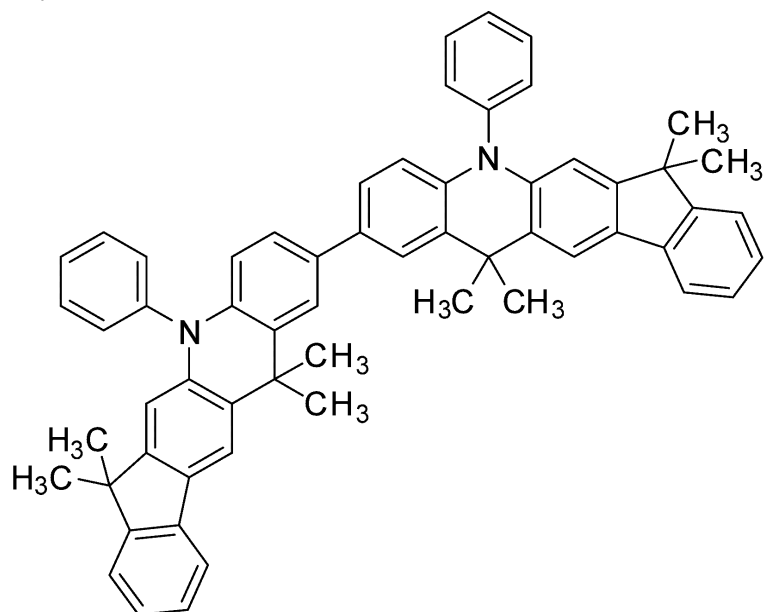


40

(化合物 6)

【0094】

【化 1 8】



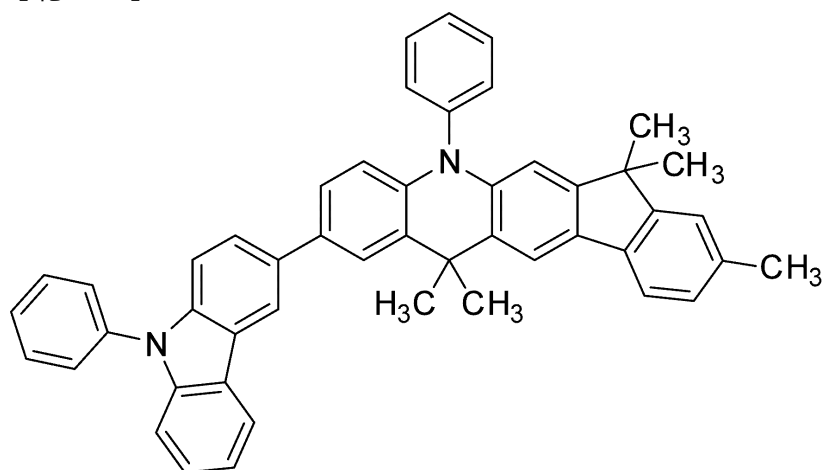
10

(化合物 7)

【 0 0 9 5】

【化 1 9】

20

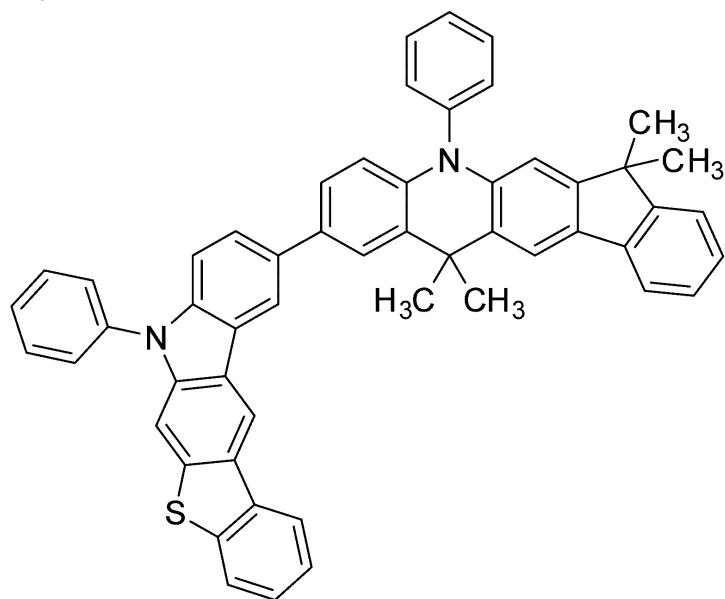


30

(化合物 8)

【 0 0 9 6】

【化 2 0】



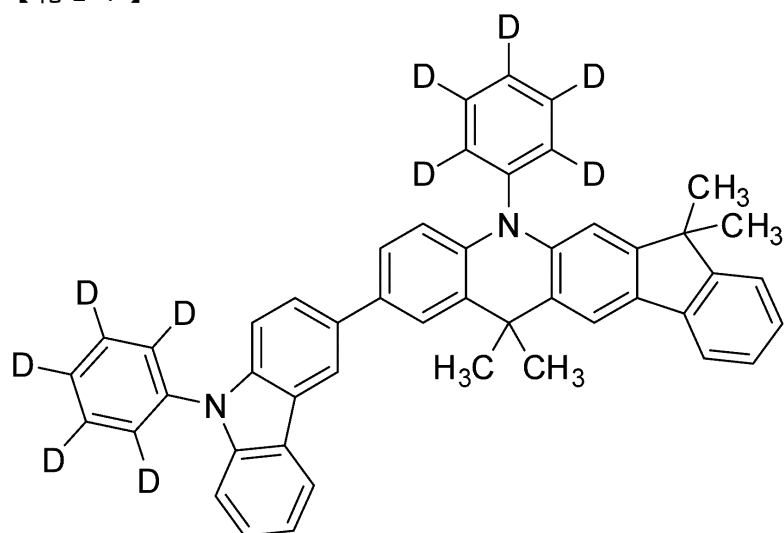
10

(化合物 9)

【 0 0 9 7】

【化 2 1】

20

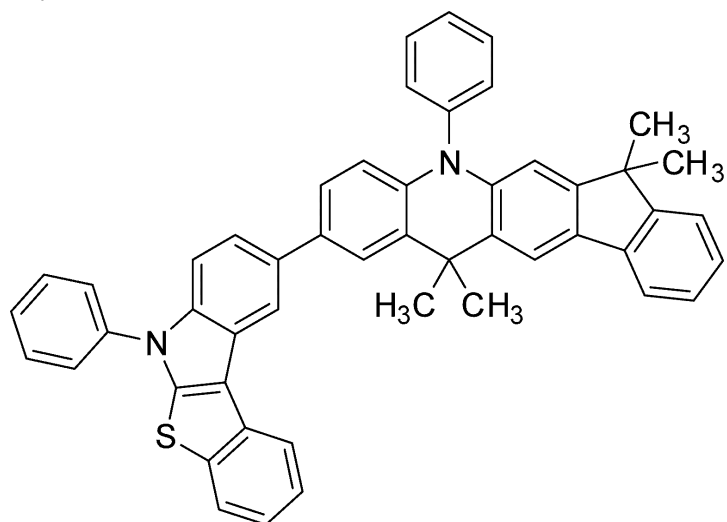


30

(化合物 1 0)

【 0 0 9 8】

【化 2 2】

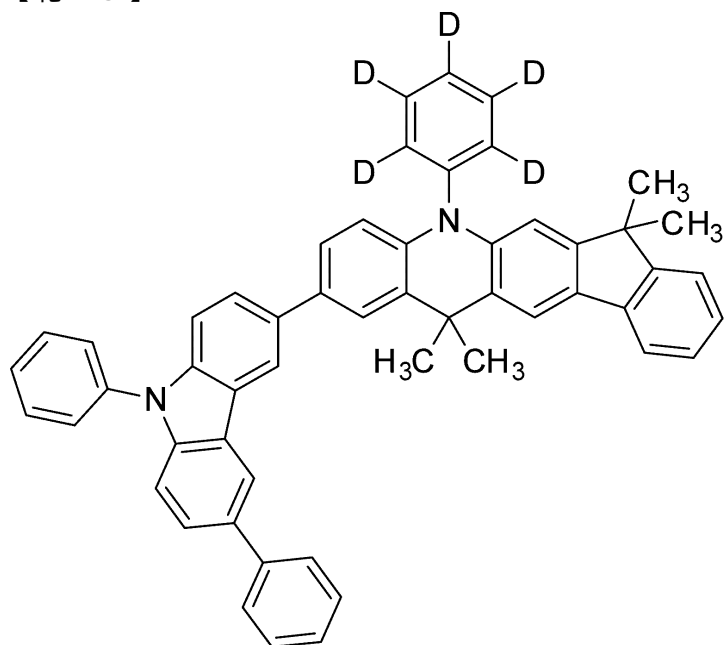


10

(化合物 1 1)

【0 0 9 9】

【化 2 3】



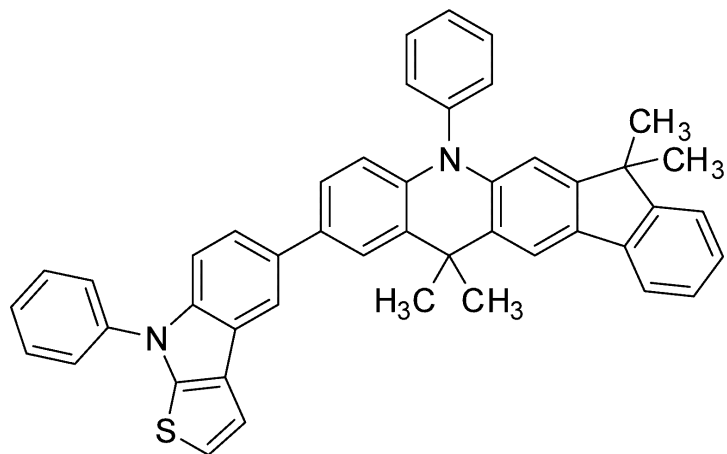
20

30

(化合物 1 2)

【0 1 0 0】

【化 2 4】



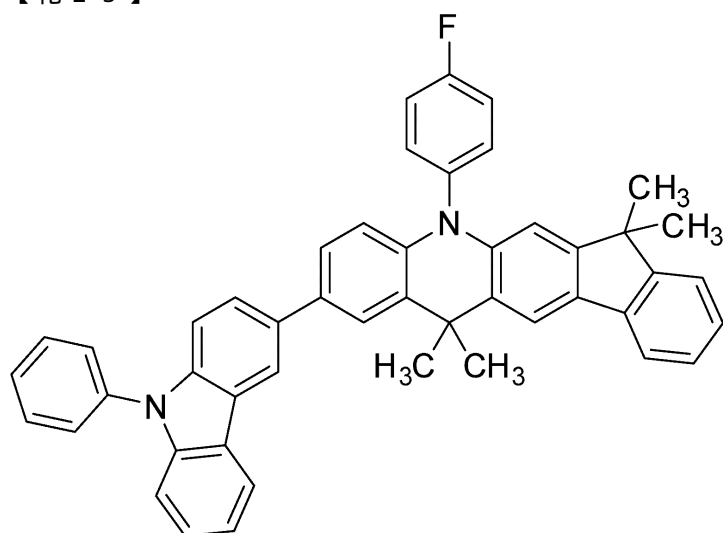
40

50

(化合物 1 3)

【 0 1 0 1 】

【 化 2 5 】

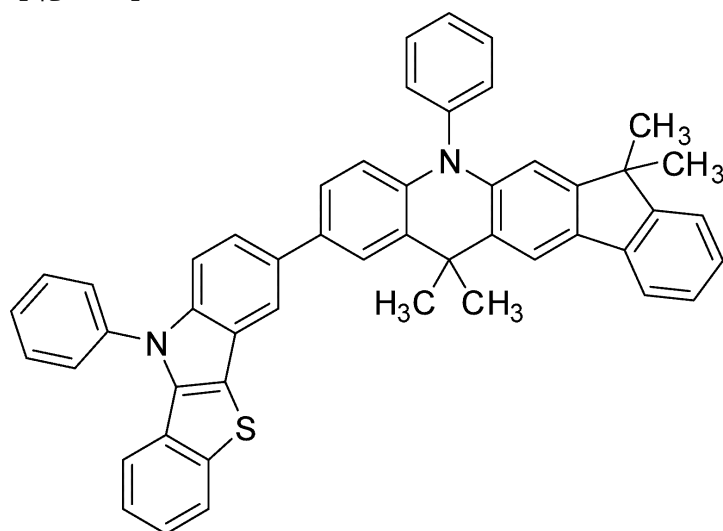


10

(化合物 1 4)

【 0 1 0 2 】

【 化 2 6 】



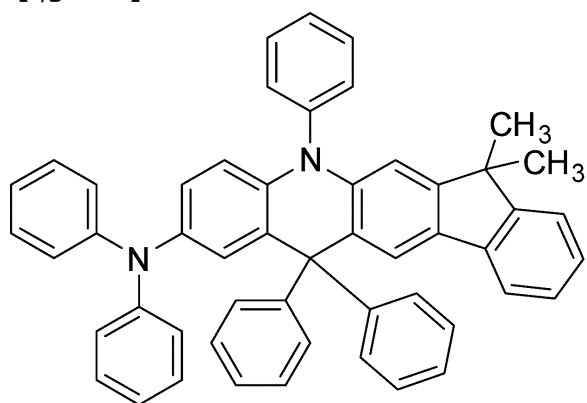
20

30

(化合物 1 5)

【 0 1 0 3 】

【 化 2 7 】



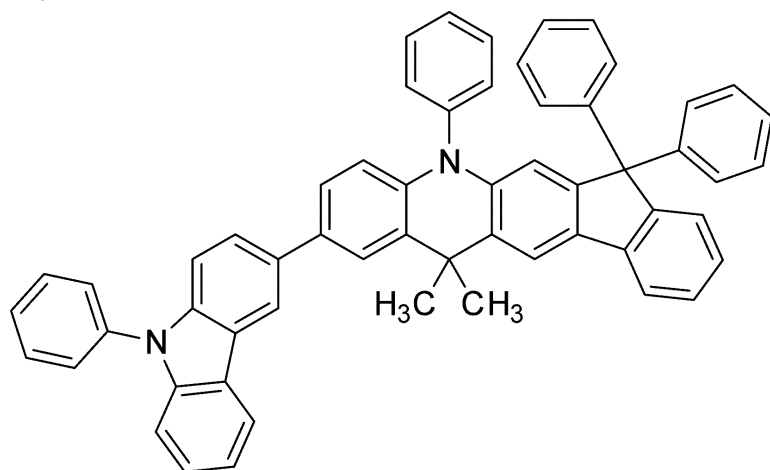
40

(化合物 1 6)

【 0 1 0 4 】

50

【化 2 8】

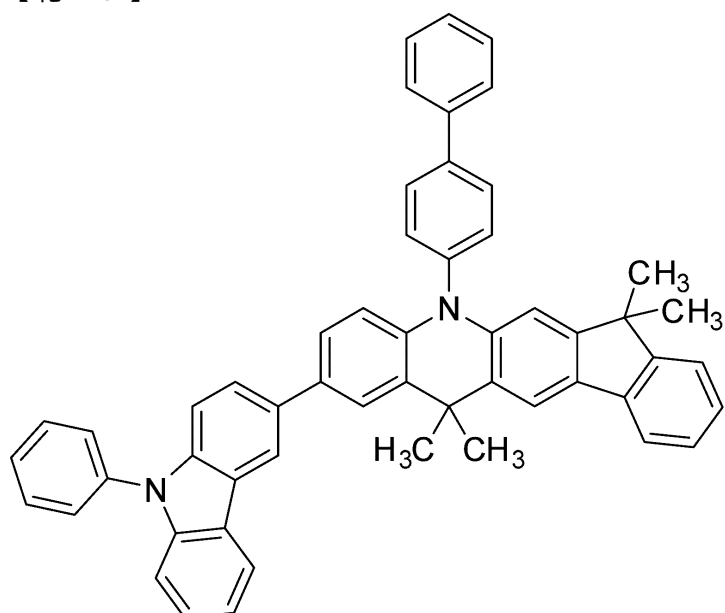


10

(化合物 1 7)

【 0 1 0 5】

【化 2 9】



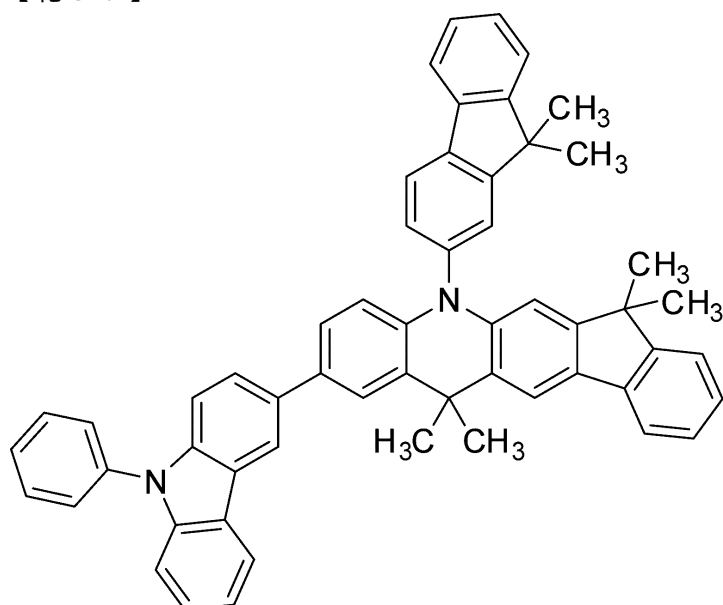
20

30

(化合物 1 8)

【 0 1 0 6】

【化 3 0】



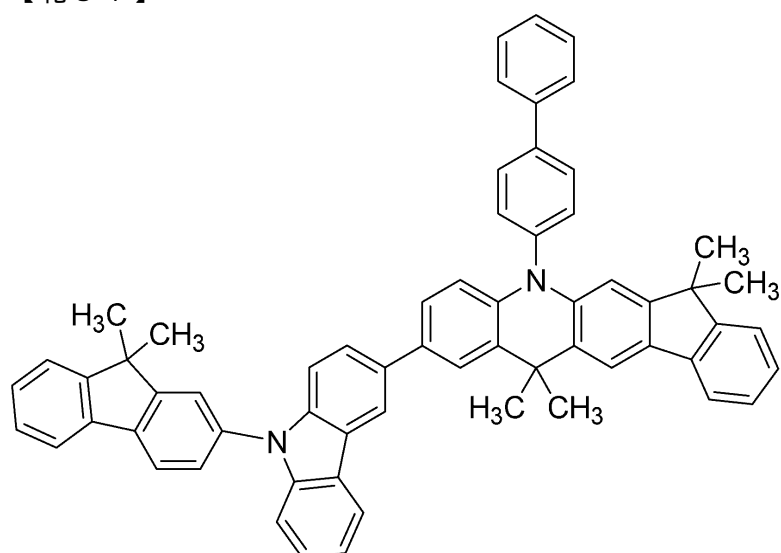
10

(化合物 1 9)

【 0 1 0 7】

【化 3 1】

20

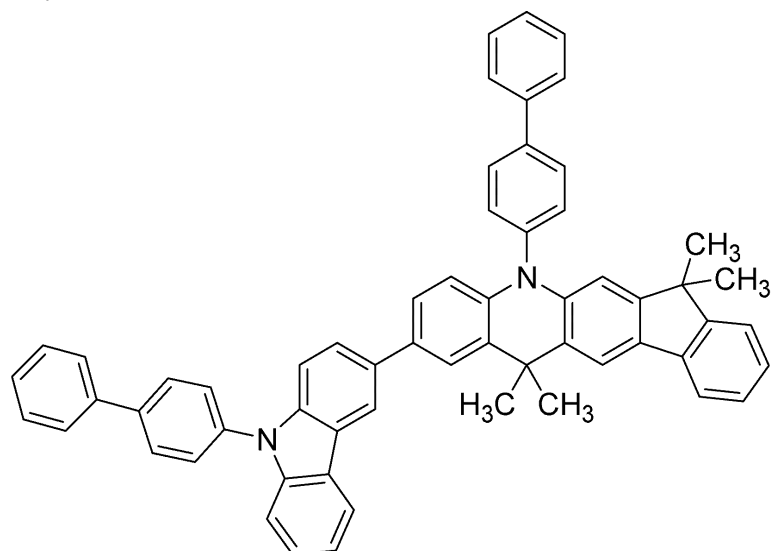


30

(化合物 2 0)

【 0 1 0 8】

【化 3 2】

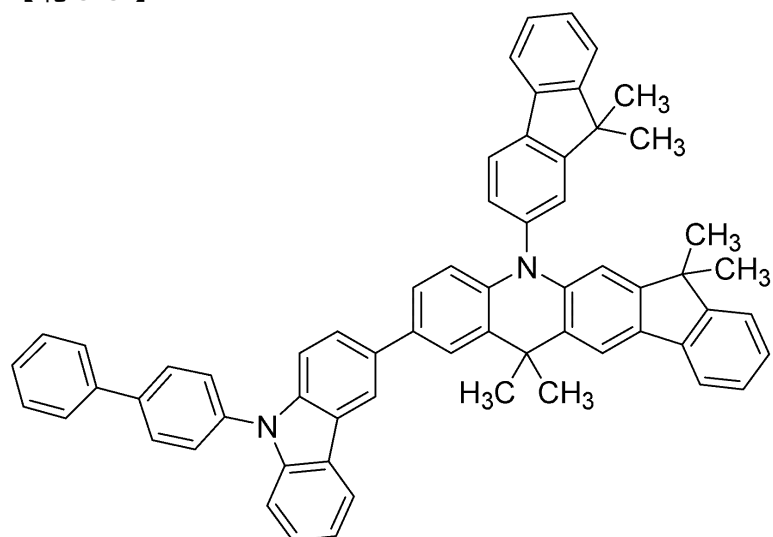


10

(化合物 2 1)

【 0 1 0 9】

【化 3 3】



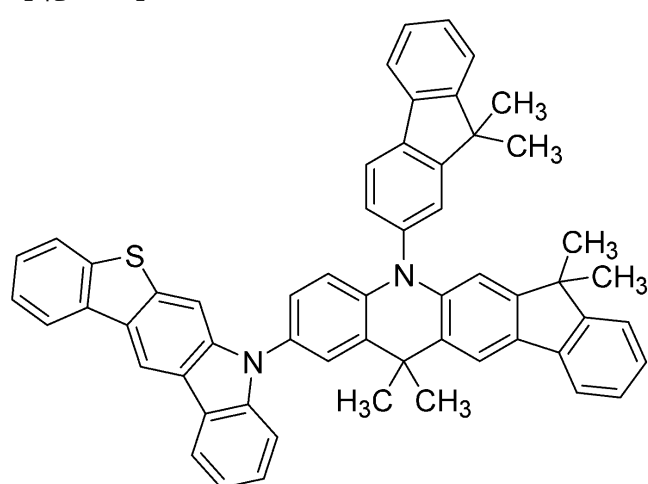
20

30

(化合物 2 2)

【 0 1 1 0】

【化 3 4】



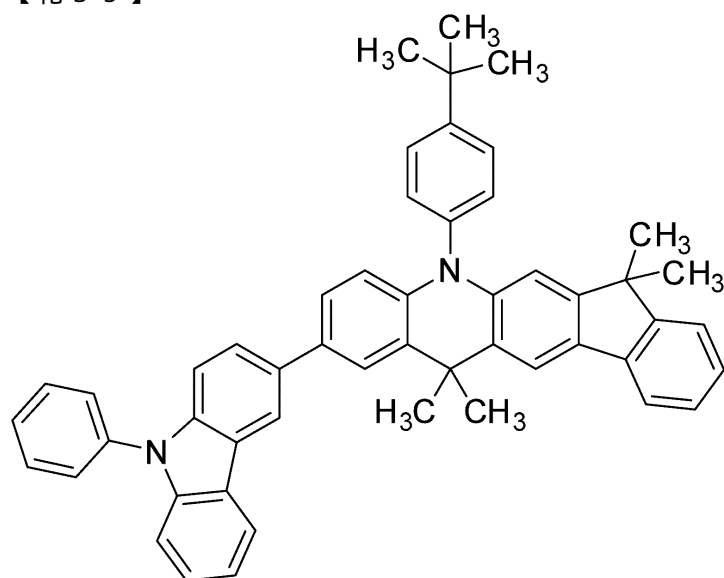
40

(化合物 2 3)

50

【 0 1 1 1 】

【 化 3 5 】

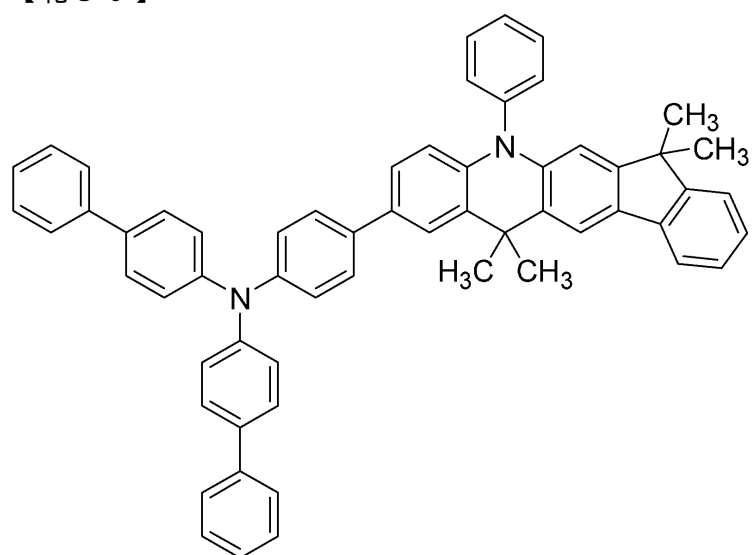


10

(化合物 2 4)

【 0 1 1 2 】

【 化 3 6 】



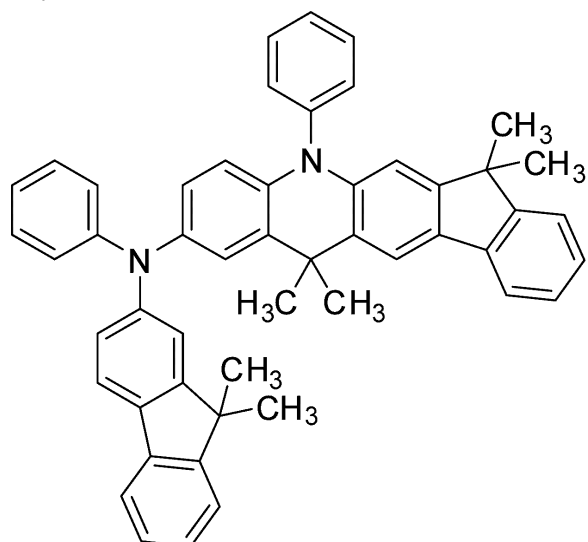
20

30

(化合物 2 5)

【 0 1 1 3 】

【化 3 7】

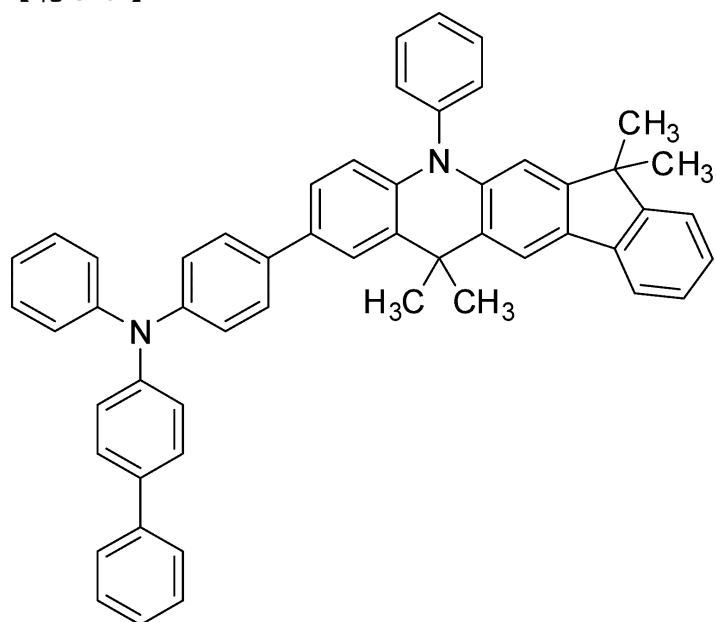


10

(化合物 2 6)

【 0 1 1 4】

【化 3 8】



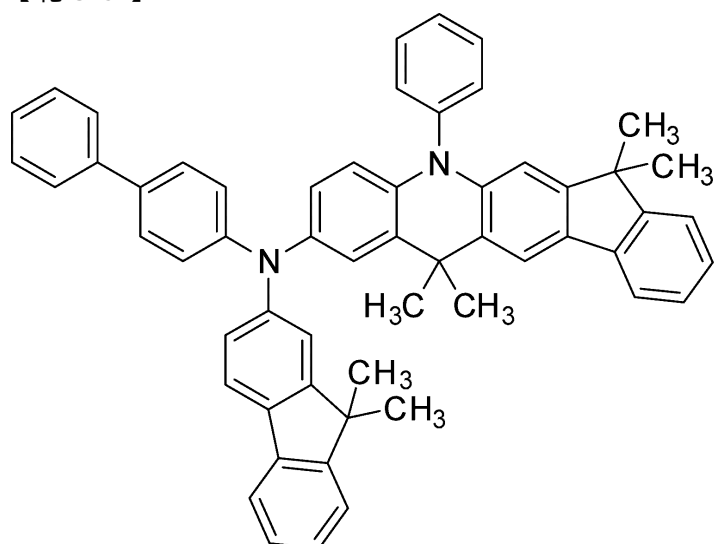
20

30

(化合物 2 7)

【 0 1 1 5】

【化 3 9】

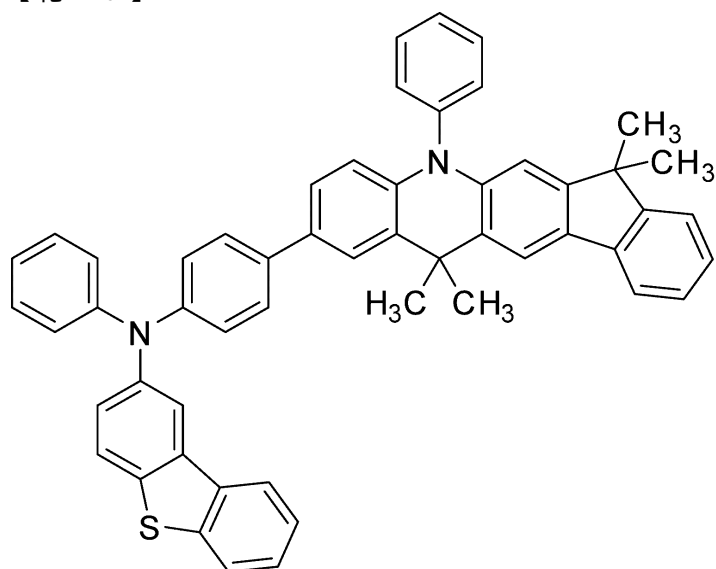


10

(化合物 2 8)

【 0 1 1 6】

【化 4 0】



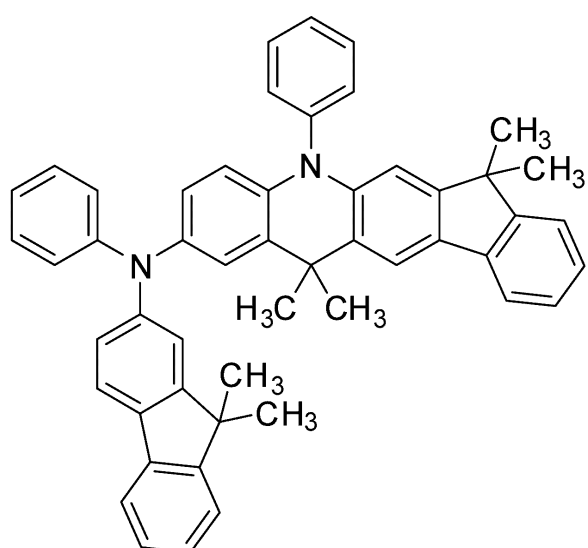
20

30

(化合物 2 9)

【 0 1 1 7】

【化 4 1】



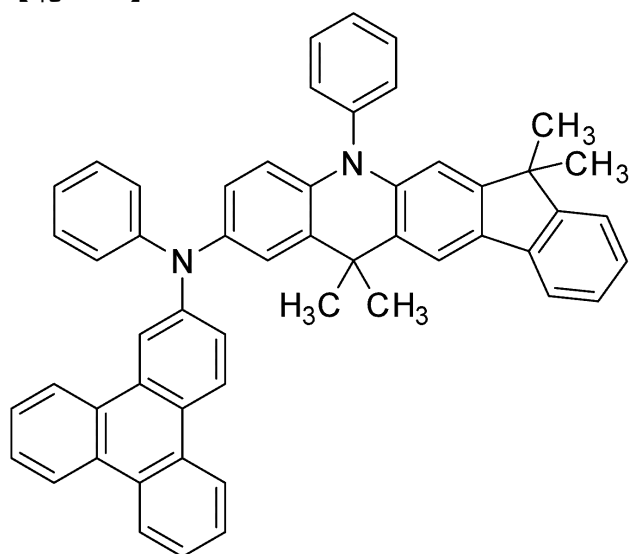
40

50

(化合物 30)

【0118】

【化42】

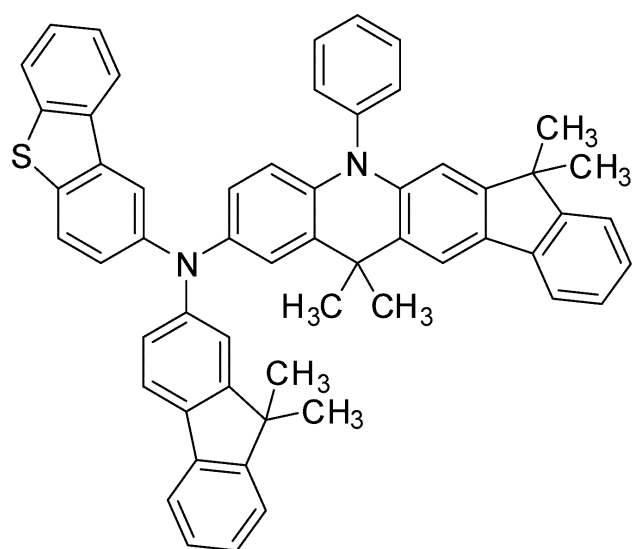


10

(化合物 31)

【0119】

【化43】

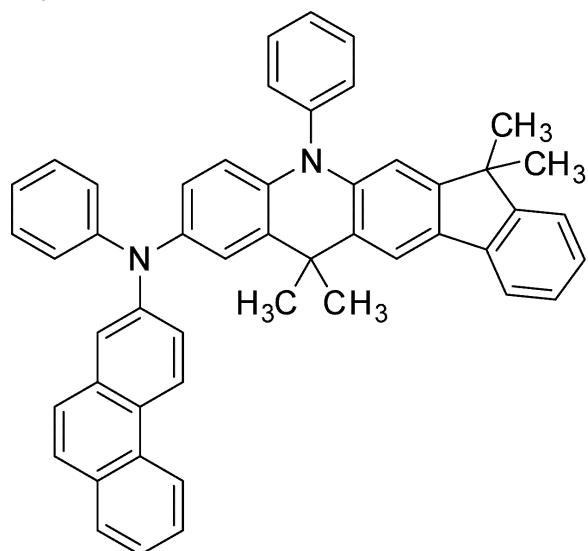


30

(化合物 32)

【0120】

【化 4 4】

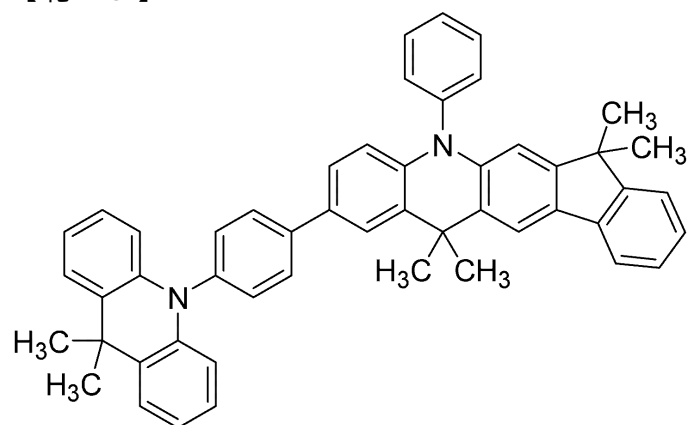


10

(化合物 3 3)

【 0 1 2 1】

【化 4 5】

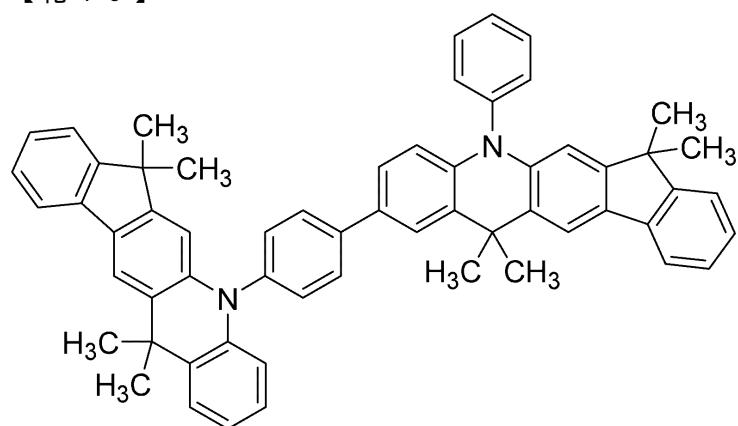


20

(化合物 3 4)

【 0 1 2 2】

【化 4 6】

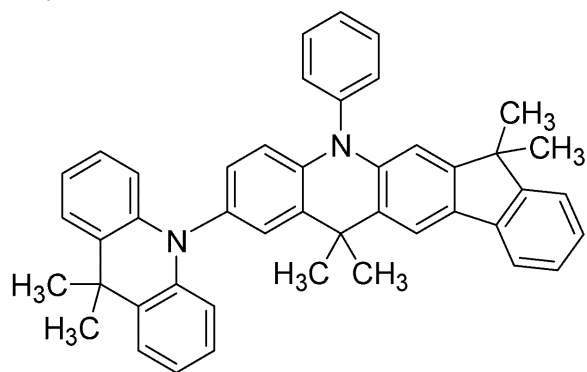


40

(化合物 3 5)

【 0 1 2 3】

【化 4 7】

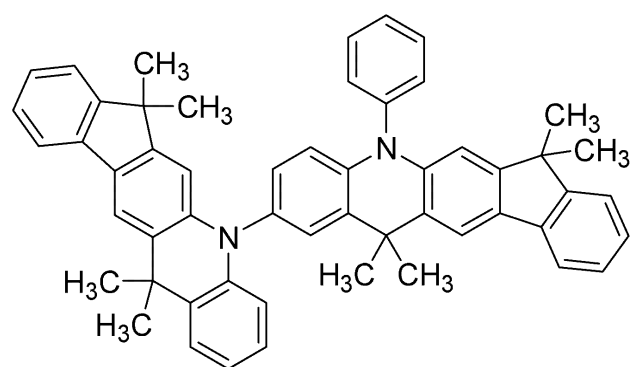


10

(化合物 3 6)

【 0 1 2 4】

【化 4 8】

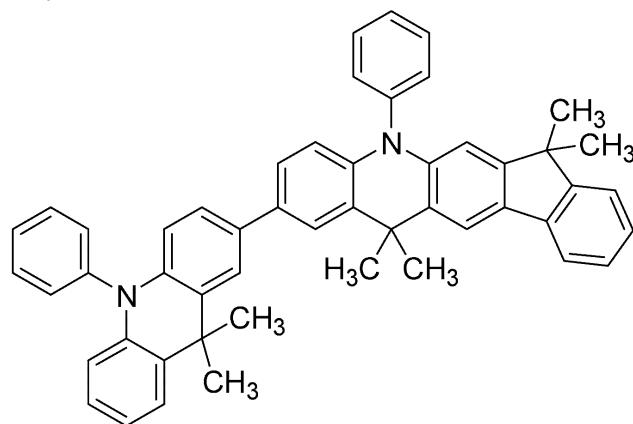


20

(化合物 3 7)

【 0 1 2 5】

【化 4 9】



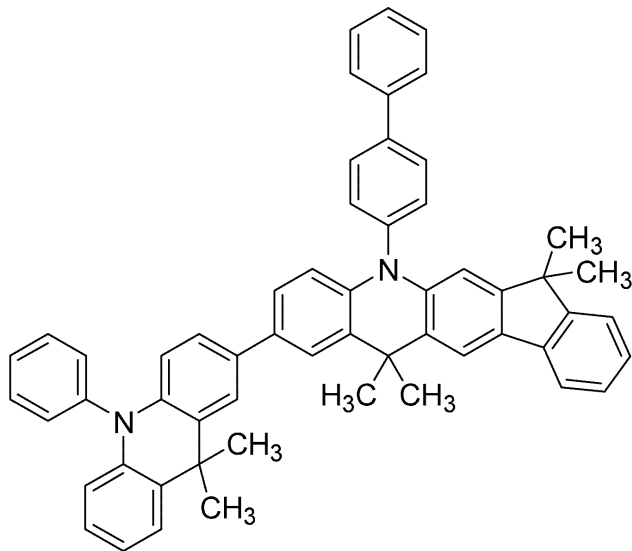
30

(化合物 3 8)

【 0 1 2 6】

40

【化 5 0】

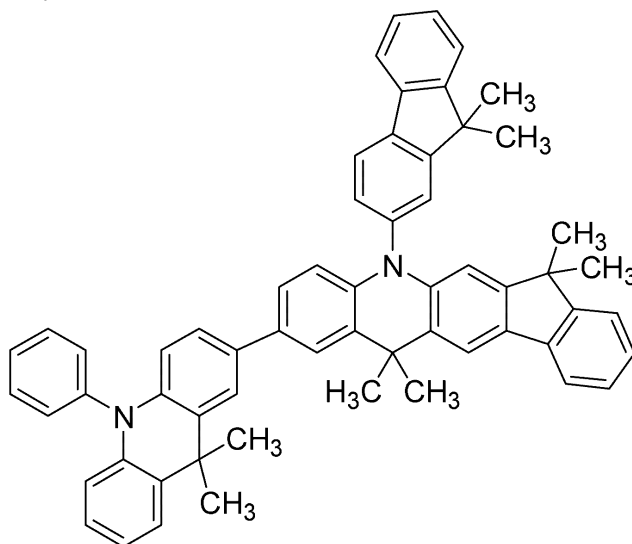


10

(化合物 39)

【 0 1 2 7】

【化 5 1】



20

30

(化合物 40)

【 0 1 2 8】

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などによって行った。化合物の同定は、NMR 分析によって行った。物性値として、ガラス転移点 (T_g) と仕事関数の測定を行った。ガラス転移点 (T_g) は薄膜状態の安定性の指標となるものであり、仕事関数は正孔輸送性の指標となるものである。

40

【 0 1 2 9】

ガラス転移点 (T_g) は、粉体を用いて高感度示差走査熱量計 (ブルカー・エイエックスエス製、DSC 3100 SA) によって求めた。

【 0 1 3 0】

仕事関数は、ITO 基板の上に 100 nm の薄膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置 (住友重機械工業製、PYS-202 型) を用いて測定した。

【 0 1 3 1】

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、電子阻止層、発光層、電子輸送層、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、電子輸送層と陰極の間に電子注入層を有するものがあげられる。これらの

50

多層構造においては有機層を何層か省略することが可能であり、例えば基板上に順次に、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ることもできる。

【0132】

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、本発明の一般式(1)で表されるインデノアクリダン環構造を有する化合物のほか、銅フタロシアニンに代表されるポルフィリン化合物、スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体、種々のトリフェニルアミン4量体などの材料、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

【0133】

本発明の有機EL素子の正孔輸送層として、本発明の一般式(1)で表されるインデノアクリダン環構造を有する化合物のほか、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)ベンジジン(以後、TPDと略称する)やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α-ナフチル)ベンジジン(以後、NPDと略称する)、N, N, N', N'-テトラビフェニルベンジジンなどのベンジジン誘導体、1, 1'-ビス[4-(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(以後、TAPCと略称する)、種々のトリフェニルアミン3量体および4量体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)(以後、PEDOTと略称する)/ポリ(スチレンスルフォネート)(以後、PSSと略称する)などの塗布型の高分子材料を用いることができる。これらの材料は蒸着法その他、スピ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

【0134】

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などをPドーピングしたものや、TPDの構造をその部分構造に有する高分子化合物などを用いることができる。

30

【0135】

本発明の有機EL素子の電子阻止層として、本発明の一般式(1)で表されるインデノアクリダン環構造を有する化合物のほか、4, 4', 4''-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン(以後、TCCTAと略称する)、9, 9'-ビス[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]フルオレン、1, 3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼン(以後、mCPと略称する)、2, 2'-ビス(4-カルバゾール-9-イルフェニル)アダマンタン(以後、Ad-Czと略称する)などのカルバゾール誘導体、9-[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]-9-[4-(トリフェニルシリル)フェニル]-9H-フルオレンに代表されるトリフェニルシリル基とトリアリールアミン構造を有する化合物などの電子阻止作用を有する化合物を用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は蒸着法その他、スピ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

【0136】

本発明の有機EL素子の発光層として、Alq₃をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体その他、各種の金属錯体、アントラセン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体などを用いることができる。また、発光層をホスト材料とドーパント材料とで構成してもよく、ホスト材料として、本発明の一般式(1)で表されるインデノアクリダン環構造を有する化合物のほ

50

か、前記発光材料に加え、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ポリジアルキルフルオレン誘導体などを用いることができる。またドーパント材料としては、キナクリドン、クマリン、ルブレン、ペリレンおよびそれらの誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、アミノスチリル誘導体などを用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。

【0137】

また、発光材料として燐光発光材料を使用することも可能である。燐光発光体としては、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)ピフェニル(以後、CBPと略称する)やTCCTA、mCPなどのカルバゾール誘導体などに加え、本発明の一般式(1)で表されるインデノアクリダン環構造を有する化合物を用いることができる。電子輸送性のホスト材料として、p-ビス(トリフェニルシリル)ベンゼン(以後、UGH2と略称する)や2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)-トリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール)(以後、TPBIと略称する)などを用いることができ、高性能の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製することができる。

【0138】

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

【0139】

また、発光材料としてPIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPNなどのCDCB誘導体などの遅延蛍光を放射する材料を使用することも可能である(例えば、非特許文献3参照)。

【0140】

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。

【0141】

本発明の有機EL素子の正孔阻止層として、バソクプロイン(以後、BCPと略称する)などのフェナントロリン誘導体や、アルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-キノリナート)-4-フェニルフェノレート(以後、BA1qと略称する)などのキノリノール誘導体の金属錯体の他、各種の希土類錯体、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。

【0142】

本発明の有機EL素子の電子輸送層として、Alq₃、BA1qをはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体のほか、各種金属錯体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、カルボジイミド誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体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。

【0143】

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

【0144】

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

【0145】

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

【0146】

[実施例1]

<7, 7, 13, 13-テトラメチル-5-フェニル-2-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-7, 13-ジヒドロ-5H-インデノ[1, 2-b]アクリジン(化合物2)の合成>

窒素置換した反応容器に、2-アミノ安息香酸メチル35.4g、2-ヨード-9, 9-ジメチル-9H-フルオレン50.0g、tert-ブトキシナトリウム22.51g、キシレン500mlを加え、1時間窒素ガスを通気した。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)2.9g、トリ-tert-ブチルホスフィンのトルエン溶液(50%, w/v)3.8gを加えて加熱し、115℃で5時間撹拌した。室温まで冷却し、水、トルエンを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン)によって精製し、2-{(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ}安息香酸メチルの黄色粉体25.8g(収率48%)を得た。

【0147】

得られた、2-{(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ}安息香酸メチル31.0g、THF310mlを窒素置換した反応容器に加え、メチルマグネシウムクロライドのTHF溶液(3mol/L)108mlを滴下した。室温で1時間撹拌した後、20%塩化アンモニウム水溶液300mlを加え、トルエンによる抽出を行うことによって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって、2-[2-{(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ}フェニル]プロパン-2-オールの薄黄色オイル31.0g(収率100%)を得た。

【0148】

得られた、2-[2-{(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ}フェニル]プロパン-2-オール31.0g、りん酸62mlを窒素置換した反応容器に加え、室温で2時間撹拌した。トルエン300ml、水300mlを加え、撹拌した後、析出物をろ過によって採取し、7, 7, 13, 13-テトラメチル-7, 13-ジヒドロ-5H-インデノ[1, 2-b]アクリジンの薄黄色粉体26.2g(収率89%)を得た。

【0149】

得られた、7, 7, 13, 13-テトラメチル-7, 13-ジヒドロ-5H-インデノ[1, 2-b]アクリジン26.2g、ヨードベンゼン17.2g、tert-ブトキシナトリウム11.6g、キシレン260mlを窒素置換した反応容器に加え、1時間窒素ガスを通気した。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)1.5g、トリ-tert-ブチルホスフィンの50%(w/v)トルエン溶液2.0gを加えて加熱し、115℃で2時間撹拌した。室温まで冷却し、水300mlを加えた後、トルエンによる抽出を行うことによって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ(担体:

シリカゲル、溶離液：トルエン／*n*-ヘキサン）によって精製し、7, 7, 13, 13-テトラメチル-5-フェニル-7, 13-ジヒドロ-5H-インデノ[1, 2-b]アクリジンの白色粉体 29.6 g（収率 92%）を得た。

【0150】

得られた、7, 7, 13, 13-テトラメチル-5-フェニル-7, 13-ジヒドロ-5H-インデノ[1, 2-b]アクリジン 24.4 g、N, N-ジメチルホルミアミド 490 ml、N-コハク酸イミド 24.2 g を窒素置換した反応容器に加え、冷却しながら 15 で 2 時間撹拌した。水へ注加した後、析出物をろ過によって採取した。析出物にメタノールを加え、撹拌した後、ろ過によって 2-ブromo-7, 7, 13, 13-テトラメチル-5-フェニル-7, 13-ジヒドロ-5H-インデノ[1, 2-b]アクリジンの白色

10

【0151】

得られた、2-ブromo-7, 7, 13, 13-テトラメチル-5-フェニル-7, 13-ジヒドロ-5H-インデノ[1, 2-b]アクリジン 12.0 g、9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イルボロン酸 7.5 g、2 M 炭酸カリウム水溶液 37 ml、トルエン 96 ml、エタノール 24 ml を窒素置換した反応容器に加え、1 時間窒素ガスを通気した。テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム 0.9 g を加えて加熱し、72 で 2 時間撹拌した。室温まで冷却して、トルエンによる抽出を行うことによって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ（担体：シリカゲル、溶離液：トルエン／*n*-ヘキサン）によって精製し、7, 7, 13, 13-テトラメチル-5-フェニル-2-（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）-7, 13-ジヒドロ-5H-インデノ[1, 2-b]アクリジン（化合物 2）の白色粉体 10.2 g（収率 64%）を得た。

20

【0152】

得られた白色粉体について 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。

【0153】

¹H-NMR (CDCl₃) で以下の 38 個の水素のシグナルを検出した。δ (ppm) = 8.31 (1H)、8.22 (1H)、7.80 - 7.90 (2H)、7.56 - 7.80 (9H)、7.40 - 7.57 (6H)、7.18 - 7.40 (5H)、6.42 (1H)、6.38 (1H)、1.91 (6H)、1.35 (6H)。

30

【0154】

[実施例 2]

< 2-（3, 3-ジメチル-1-フェニル-1, 3-ジヒドロインデノ[2, 1-b]カルバゾール-10-イル）-7, 7, 13, 13-テトラメチル-5-フェニル-7, 13-ジヒドロ-5H-インデノ[1, 2-b]アクリジン（化合物 3）の合成 >

実施例 1 で合成した 2-ブromo-7, 7, 13, 13-テトラメチル-5-フェニル-7, 13-ジヒドロ-5H-インデノ[1, 2-b]アクリジン 8.4 g、3, 3-ジメチル-1-フェニル-10-（4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル）-1, 3-ジヒドロインデノ[2, 1-b]カルバゾール 8.9 g、2 M 炭酸カリウム水溶液 26 ml、トルエン 67 ml、エタノール 17 ml を窒素置換した反応容器に加え、1 時間窒素ガスを通気した。テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム 0.6 g を加えて加熱し、72 で 5 時間撹拌した。室温まで冷却して、トルエンによる抽出を行うことによって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ（担体：シリカゲル、溶離液：メチレンクロライド／*n*-ヘキサン）によって精製し、2-（3, 3-ジメチル-1-フェニル-1, 3-ジヒドロインデノ[2, 1-b]カルバゾール-10-イル）-7, 7, 13, 13-テトラメチル-5-フェニル-7, 13-ジヒドロ-5H-インデノ[1, 2-b]アクリジンの白色粉体 8.6 g（収率 65%）を得た。

40

。

50

【0155】

得られた白色粉体について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。

【0156】

¹H-NMR(CDC1₃)で以下の46個の水素のシグナルを検出した。δ(ppm) = 8.52(1H)、8.39(1H)、7.82-7.96(3H)、7.28-7.80(20H)、7.23(1H)、6.30-6.50(2H)、1.91(6H)、1.55(6H)、1.32(6H)。

【0157】

[実施例3]

<5-(ピフェニル-4-イル)-7,7,13,13-テトラメチル-2-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-7,13-ジヒドロ-5H-インデノ[1,2-b]アクリジン(化合物18)の合成>

実施例1と同様に合成した2-プロモ-7,7,13,13-テトラメチル-5-(ピフェニル-4-イル)-7,13-ジヒドロ-5H-インデノ[1,2-b]アクリジン15.5g、9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イルボロン酸8.4g、2M炭酸カリウム水溶液42ml、トルエン124ml、エタノール31mlを加え、1時間窒素ガスを通気した。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム1.0gを窒素置換した反応容器に加えて加熱し、72℃で4時間撹拌した。室温まで冷却して、トルエンによる抽出を行うことによって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ(担体:シリカゲル、溶離液:メチレンクロライド/n-ヘキサン)によって精製し、5-(ピフェニル-4-イル)-7,7,13,13-テトラメチル-2-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-7,13-ジヒドロ-5H-インデノ[1,2-b]アクリジンの白色粉体5.6g(収率28%)を得た。

【0158】

得られた白色粉体について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(CDC1₃)で以下の42個の水素のシグナルを検出した。δ(ppm) = 8.32(1H)、8.22(1H)、7.97(2H)、7.78-7.90(4H)、7.74(1H)、7.42-7.70(14H)、7.28-7.41(4H)、7.23(1H)、6.52(1H)、6.48(1H)、1.91(6H)、1.35(6H)。

【0160】

[実施例4]

<5-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-7,7,13,13-テトラメチル-2-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-7,13-ジヒドロ-5H-インデノ[1,2-b]アクリジン(化合物19)の合成>

実施例1と同様に合成した2-プロモ-7,7,13,13-テトラメチル-5-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-7,13-ジヒドロ-5H-インデノ[1,2-b]アクリジン12.0g、9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イルボロン酸6.1g、2M炭酸カリウム水溶液30ml、トルエン96ml、エタノール24mlを窒素置換した反応容器に加え、1時間窒素ガスを通気した。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.7gを加えて加熱し、72℃で4時間撹拌した。室温まで冷却して、トルエンによる抽出を行うことによって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン)によって精製し、5-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-7,7,13,13-テトラメチル-2-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-7,13-ジヒドロ-

5 H - インドノ [1 , 2 - b] アクリジンの白色粉体 1 2 . 0 g (収率 7 9 %) を得た。

【 0 1 6 1 】

得られた白色粉体について N M R を使用して構造を同定した。 ^1H - N M R 測定結果を図 1 に示した。

【 0 1 6 2 】

^1H - N M R (CDCl_3) で以下の 4 6 個の水素のシグナルを検出した。 δ (p p m) = 8 . 3 2 (1 H) 、 8 . 2 2 (1 H) 、 8 . 0 7 (1 H) 、 7 . 8 4 - 7 . 9 1 (3 H) 、 7 . 6 0 - 7 . 7 7 (6 H) 、 7 . 2 8 - 7 . 6 0 (1 3 H) 、 7 . 2 2 (1 H) 、 6 . 5 5 (1 H) 、 6 . 4 1 (1 H) 、 1 . 9 1 (6 H) 、 1 . 5 8 (6 H) 、 1 . 3 0 (6 H) 。

10

【 0 1 6 3 】

[実施例 5]

本発明の化合物について、高感度示差走査熱量計 (ブルカー・エイエックスエス製、 D S C 3 1 0 0 S A) によってガラス転移点を求めた。

ガラス転移点

本発明実施例 1 の化合物	1 4 0
本発明実施例 2 の化合物	1 8 7
本発明実施例 3 の化合物	1 5 5
本発明実施例 4 の化合物	1 6 4

【 0 1 6 4 】

20

本発明の化合物は 1 0 0 以上のガラス転移点を有しており、本発明の化合物において薄膜状態が安定であることを示すものである。

【 0 1 6 5 】

[実施例 6]

本発明の化合物を用いて、 I T O 基板の上に膜厚 1 0 0 n m の蒸着膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置 (住友重機械工業製、 P Y S - 2 0 2 型) で仕事関数を測定した。

仕事関数

本発明実施例 1 の化合物	5 . 4 8 e V
本発明実施例 2 の化合物	5 . 5 0 e V
本発明実施例 3 の化合物	5 . 4 5 e V
本発明実施例 4 の化合物	5 . 4 1 e V

30

【 0 1 6 6 】

このように本発明の化合物は N P D 、 T P D などの一般的な正孔輸送材料がもつ仕事関数 5 . 5 4 e V と比較して、好適なエネルギー準位を示しており、良好な正孔輸送能力を有していることが分かる。

【 0 1 6 7 】

[実施例 7]

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

40

【 0 1 6 8 】

具体的には、膜厚 1 5 0 n m の I T O を成膜したガラス基板 1 を有機溶媒で洗浄した後に、酸素プラズマ処理にて表面を洗浄した。その後、この I T O 電極付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け 0 . 0 0 1 P a 以下まで減圧した。続いて、透明陽極 2 を覆うように正孔注入層 3 として、下記構造式の化合物 4 1 を膜厚 2 0 n m となるように形成した。この正孔注入層 3 の上に、正孔輸送層 4 として本発明実施例 1 の化合物 (化合物 2) を膜厚 4 0 n m となるように形成した。この正孔輸送層 4 の上に、発光層 5 として下記構造式の化合物 4 2 と下記構造式の化合物 4 3 を、蒸着速度比が化合物 4 2 : 化合物 4 3 = 5 : 9 5 となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚 3 0 n m となるように形成した。この発光層

50

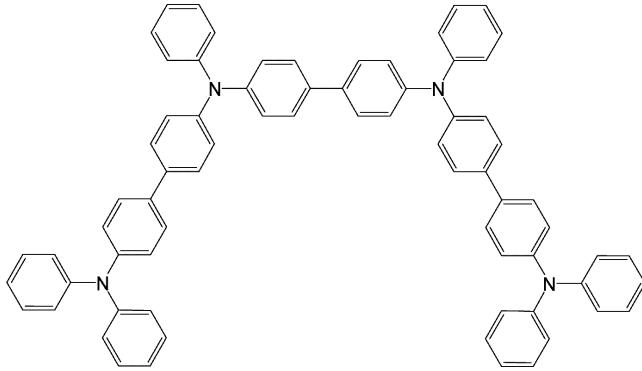
5の上に、電子輸送層6としてAlq₃を膜厚30nmとなるように形成した。この電子輸送層6の上に、電子注入層7としてフッ化リチウムを膜厚0.5nmとなるように形成した。最後に、アルミニウムを膜厚150nmとなるように蒸着して陰極8を形成した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。

【0169】

本発明の実施例1の化合物(化合物2)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。

【0170】

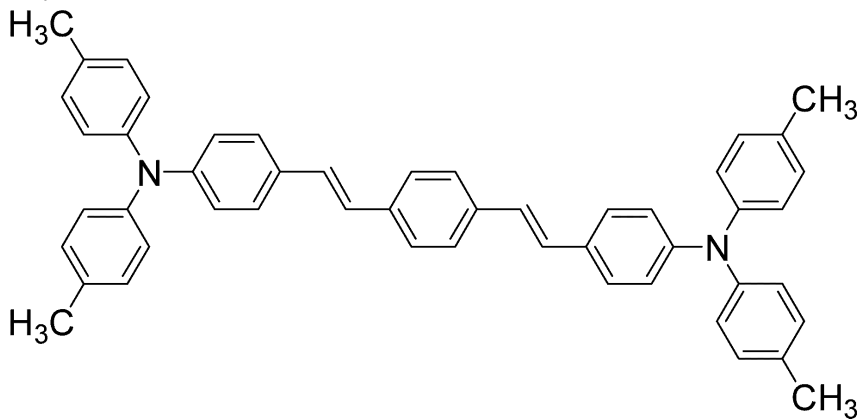
【化52】



(化合物41)

【0171】

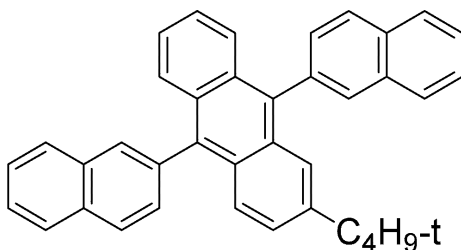
【化53】



(化合物42)

【0172】

【化54】



(化合物43)

【0173】

[実施例8]

実施例7において、正孔輸送層4の材料として本発明実施例1の化合物(化合物2)に代えて本発明実施例2の化合物(化合物3)を膜厚40nm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

10

20

30

40

50

結果を表 1 にまとめて示した。

【 0 1 7 4 】

[実施例 9]

実施例 7 において、正孔輸送層 4 の材料として本発明実施例 1 の化合物 (化合物 2) に代えて本発明実施例 3 の化合物 (化合物 1 8) を膜厚 4 0 n m となるように形成した以外は、同様の条件で有機 E L 素子を作製した。作製した有機 E L 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 E L 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。

【 0 1 7 5 】

[実施例 1 0]

実施例 7 において、正孔輸送層 4 の材料として本発明実施例 1 の化合物 (化合物 2) に代えて本発明実施例 4 の化合物 (化合物 1 9) を膜厚 4 0 n m となるように形成した以外は、同様の条件で有機 E L 素子を作製した。作製した有機 E L 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 E L 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。

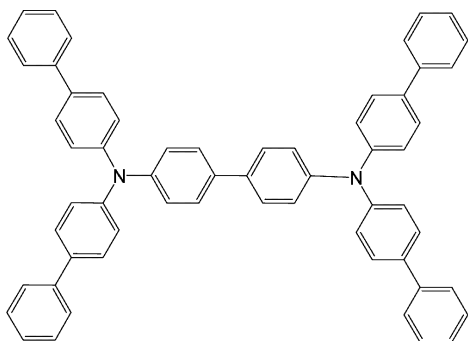
【 0 1 7 6 】

[比較例 1]

比較のために、実施例 7 において、正孔輸送層 4 の材料として本発明実施例 1 の化合物 (化合物 2) に代えて下記構造式の化合物 4 4 を膜厚 4 0 n m となるように形成した以外は、同様の条件で有機 E L 素子を作製した。作製した有機 E L 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 E L 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。

【 0 1 7 7 】

【 化 5 5 】



(化合物 4 4)

【 0 1 7 8 】

【 表 1 】

	化合物	電圧[V] (@10mA/cm ²)	輝度[cd/m ²] (@10mA/cm ²)	発光効率[cd/A] (@10mA/cm ²)	電力効率[lm/W] (@10mA/cm ²)
実施例 7	化合物 2	5.03	983	9.84	6.15
実施例 8	化合物 3	5.07	1031	10.31	6.39
実施例 9	化合物 1 8	4.97	962	9.62	6.09
実施例 1 0	化合物 1 9	4.89	1002	10.03	6.45
比較例 1	化合物 4 4	5.17	902	9.03	5.49

【 0 1 7 9 】

表 1 に示す様に、電流密度 1 0 m A / c m ² の電流を流したときの駆動電圧は、化合物 4 4 を用いた有機 E L 素子の 5 . 1 7 V に対して、本発明の実施例 1 ~ 4 の化合物 2 , 3 , 1 8 , 1 9 を用いた有機 E L 素子では、4 . 8 9 ~ 5 . 0 7 V といずれも低電圧化した。また、電力効率においても、化合物 4 4 を用いた有機 E L 素子の 5 . 4 9 l m / W に対して、本発明の実施例 1 ~ 4 の化合物 2 , 3 , 1 8 , 1 9 を用いた有機 E L 素子では、6

. 0 9 ~ 6 . 4 5 1 m / W といずれも大きく向上した。

【 0 1 8 0 】

以上の結果から明らかなように、本発明のインデノアクリダン環構造を有する化合物を用いた有機 E L 素子は、既知の前記化合物 4 4 を用いた有機 E L 素子と比較しても、電力効率の向上や、実用駆動電圧の低下を達成できることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 8 1 】

本発明のインデノアクリダン環構造を有する化合物は、正孔輸送能力が高く、電子阻止能力に優れており、アモルファス性に優れ、薄膜状態が安定であるため、有機 E L 素子用の化合物として優れている。該化合物を用いて有機 E L 素子を作製することにより、高い

10

【符号の説明】

【 0 1 8 2 】

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

20

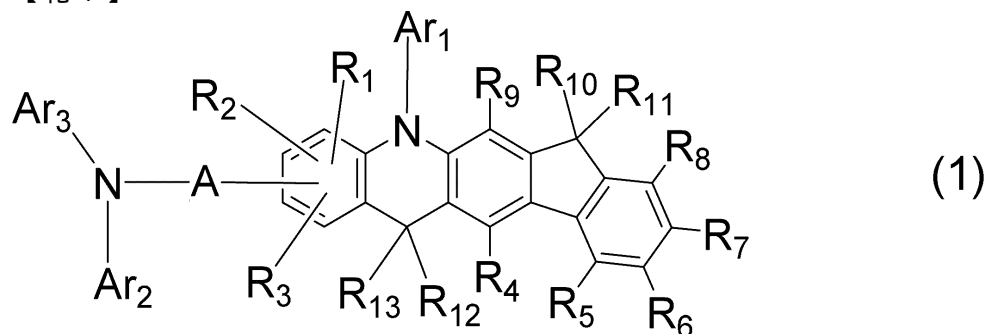
【要約】

高効率、高耐久性の有機エレクトロルミネッセンス素子用の材料として、正孔の注入・輸送性能に優れ、電子阻止能力を有し、薄膜状態での安定性が高く、耐熱性に優れた特性を有する有機化合物を提供し、さらにこの化合物を用いて、高発光効率、高耐久性の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供すること。

一般式(1)で表される、インデノアクリダン環構造を有する化合物であり、一对の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該化合物が、少なくとも1つの有機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。

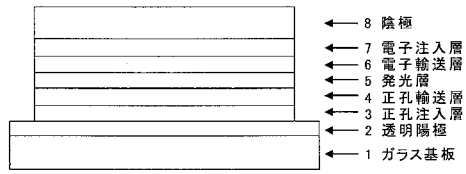
30

【化1】

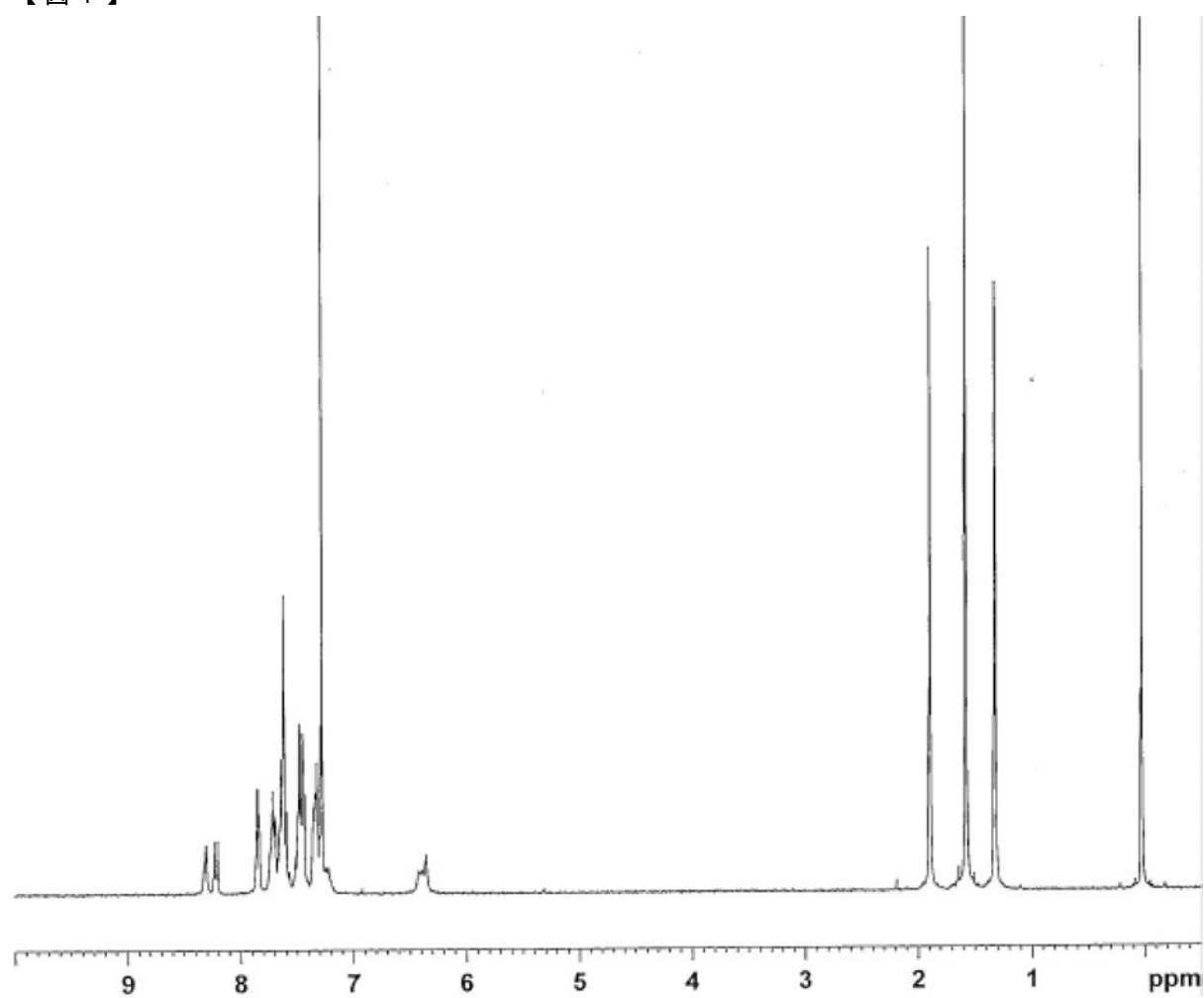


40

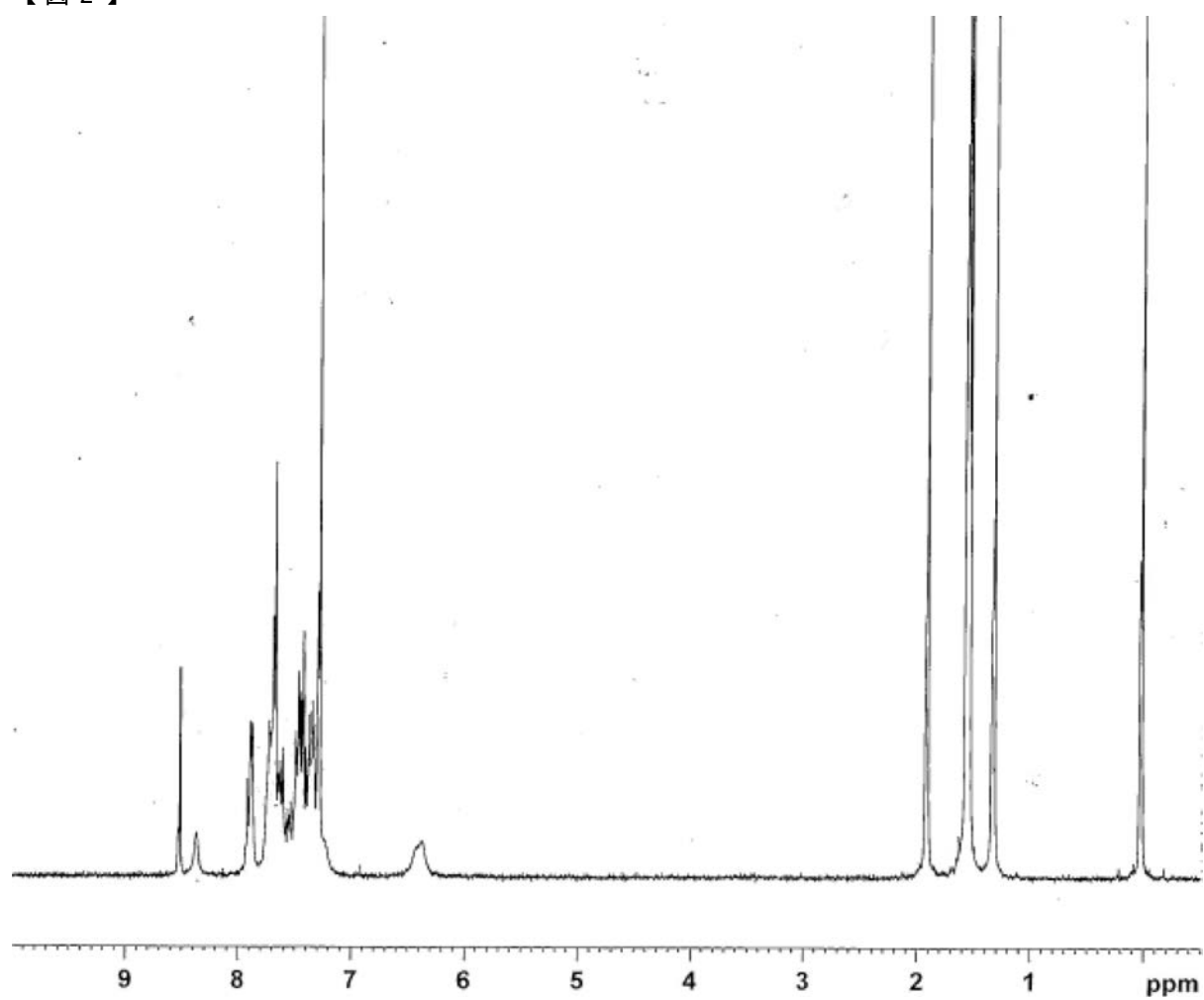
【図 5】



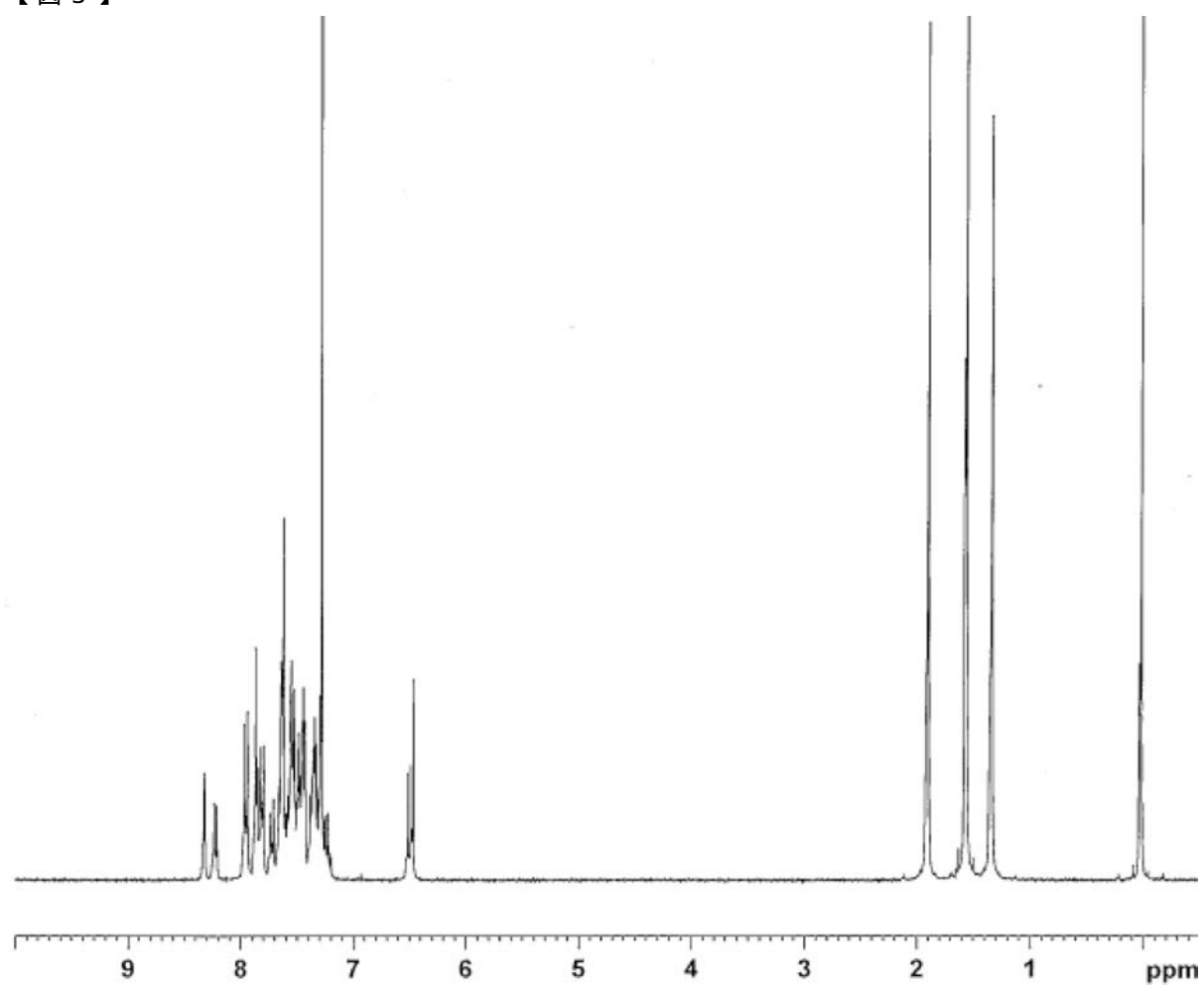
【図 1】



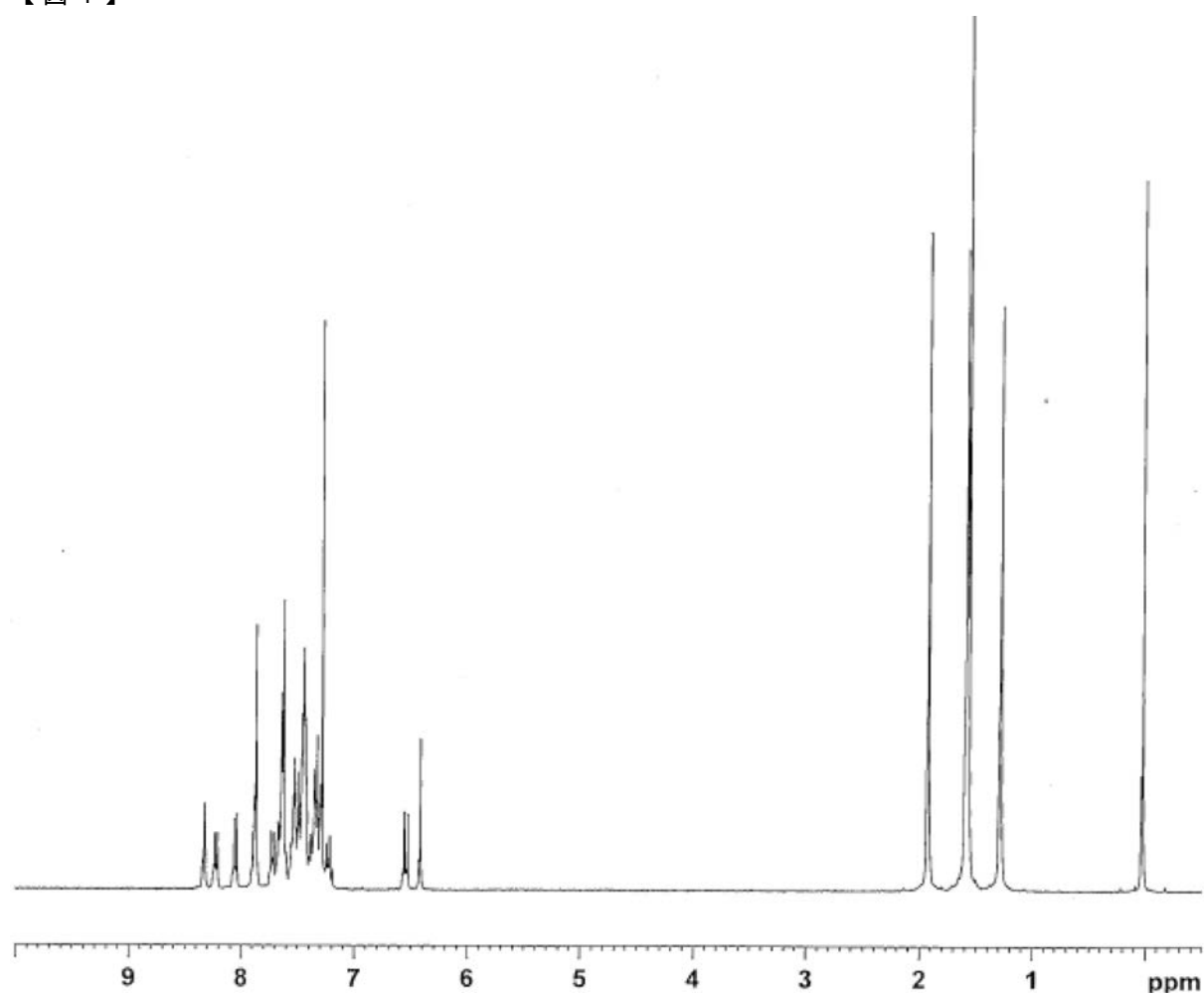
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 林 秀一

東京都中央区八重洲二丁目4番1号

審査官 谷尾 忍

(56)参考文献 韓国公開特許第10-2012-0084238(KR,A)

韓国公開特許第10-2013-0064601(KR,A)

韓国公開特許第10-2013-0029132(KR,A)

国際公開第2014/024880(WO,A1)

国際公開第2014/017045(WO,A1)

国際公開第2013/109045(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 401/04

C09K 11/06

H01L 51/50

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	具有茚并吡啶环结构和有机电致发光元素的化合物		
公开(公告)号	JP5520423B1	公开(公告)日	2014-06-11
申请号	JP2014502944	申请日	2013-08-27
[标]申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社		
[标]发明人	横山紀昌 神田大三 林秀一		
发明人	横山 紀昌 神田 大三 林 秀一		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D401/04		
CPC分类号	H01L51/0054 H01L51/5056 C07D401/10 H01L51/006 C07D401/04 H01L51/0073 C07D409/14 C07D221/18 C07D409/12 H01L51/0074 C07D405/14 H01L51/50 H01L51/0072 C07D495/04 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/0061 H01L51/0071 H01L51/5221 H01L51/5012 H01L51/5072 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L51/5096 H01L51/5206 H01L2251/301 H01L2251/308		
FI分类号	C07D401/04.CSP H05B33/14.B C09K11/06.645 H05B33/22.D		
代理人(译)	阿部真一		
优先权	2012192845 2012-09-03 JP		
其他公开文献	JPWO2014034092A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

作为用于高效和高度耐用的有机电致发光器件的材料，它具有出色的空穴注入/传输性能，电子阻挡能力，薄膜状态的高稳定性和出色的耐热性。提供一种有机化合物，并且进一步提供通过使用该化合物具有高发光效率和高耐久性的有机电致发光器件。在具有至少一个夹在一对电极之间的有机层的有机电致发光器件中，由通式(1)表示的具有茚并吡啶环结构的化合物为至少1个它是一种有机电致发光器件，其特征在于用作两个有机层的构成材料。[化学1]

【化7】

