

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6249150号
(P6249150)

(45) 発行日 平成29年12月20日 (2017.12.20)

(24) 登録日 平成29年12月1日 (2017.12.1)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 4 O

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

C O 7 D 403/14 (2006.01)

C O 7 D 403/14 C S P

請求項の数 16 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2013-10153 (P2013-10153)
 (22) 出願日 平成25年1月23日 (2013.1.23)
 (65) 公開番号 特開2014-141571 (P2014-141571A)
 (43) 公開日 平成26年8月7日 (2014.8.7)
 審査請求日 平成28年1月18日 (2016.1.18)

(73) 特許権者 516003621
 株式会社 K y u l u x
 福岡県福岡市西区九大新町4番地1
 (73) 特許権者 000207089
 大電株式会社
 福岡県久留米市南二丁目15番1号
 (73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 平田 修造
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光材料およびそれを用いた有機発光素子

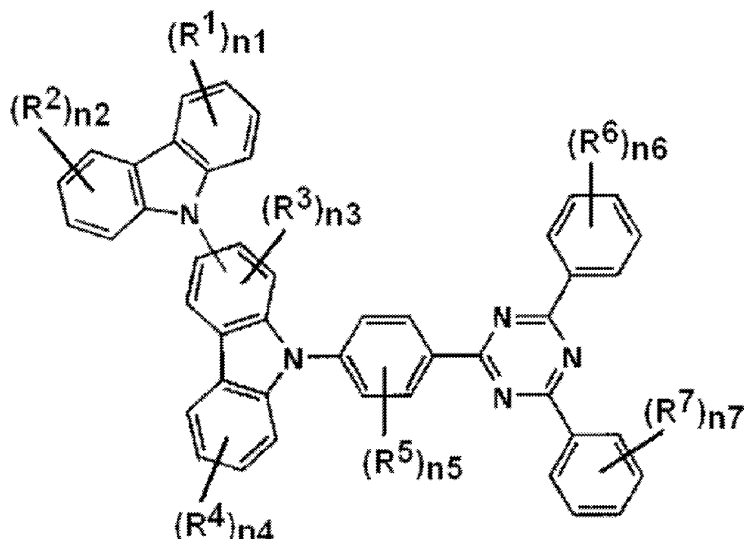
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される化合物からなる発光材料。

【化1】

一般式(1)



10

20

[一般式 (1) において、 R^1 および R^2 は各々独立に置換もしくは無置換のカルbazリル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のシクロアルキル基を表し、 R^3 および R^4 は各々独立に置換もしくは無置換のアルキル基を表し、 R^5 、 R^6 および R^7 は各々独立に置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のアルキル基を表し、
 n_1 、 n_2 、 n_4 および n_5 は各々独立に 0 ~ 4 のいずれかの整数を表し、
 n_3 は 0 ~ 3 のいずれかの整数を表し、
 n_6 および n_7 は各々独立に 0 ~ 5 のいずれかの整数を表す。
 $n_1 \sim n_7$ が 2 以上の整数であるとき、各 $n_1 \sim n_7$ に対応する複数の $R^1 \sim R^7$ はそれぞれ互いに同一であっても異なってもよい。]

10

【請求項 2】

遅延蛍光を放射することを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

【請求項 3】

一般式 (1) における n_4 が 0 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の発光材料。

【請求項 4】

一般式 (1) における n_1 が 1 ~ 4 のいずれかの整数であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

【請求項 5】

20

一般式 (1) におけるカルbazリル基の 3 位に R^1 が結合していることを特徴とする請求項 4 に記載の発光材料。

【請求項 6】

一般式 (1) における n_2 が 1 ~ 4 のいずれかの整数であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の発光材料。

【請求項 7】

一般式 (1) におけるカルbazリル基の 6 位に R^2 が結合していることを特徴とする請求項 6 に記載の発光材料。

【請求項 8】

一般式 (1) における R^1 および R^2 が各々独立に置換もしくは無置換の 9 - カルbazリル基、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のピリジル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 5 ~ 7 のシクロアルキル基であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

30

【請求項 9】

一般式 (1) における R^1 および R^2 が各々独立に 9 - カルbazリル基、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、ピフェニル基、ピリジル基、ピロリル基、tert - ブチル基、またはシクロヘキシル基であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

【請求項 10】

一般式 (1) における n_1 と n_2 がいずれも 0 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

40

【請求項 11】

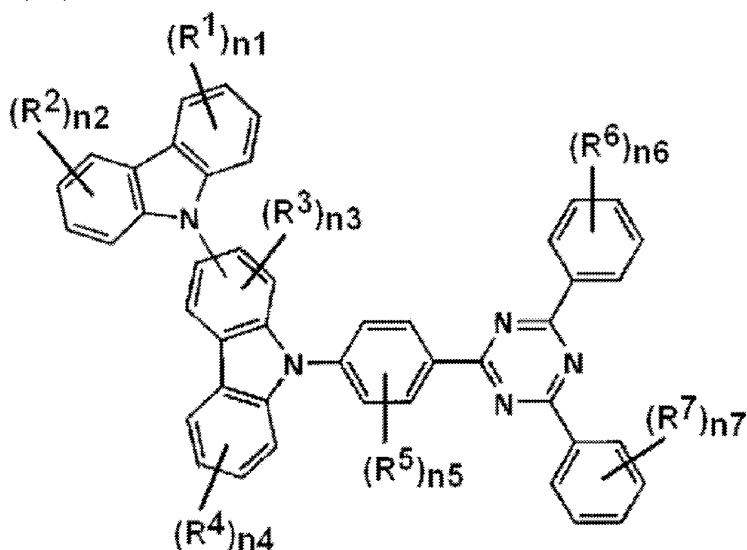
一般式 (1) における n_5 、 n_6 および n_7 がいずれも 0 であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

【請求項 12】

下記一般式 (1) で表される構造を有する遅延蛍光体。

【化 2】

一般式 (1)



[一般式 (1) において、 R^1 および R^2 は各々独立に置換もしくは無置換のカルバゾリル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のシクロアルキル基を表し、
 R^3 および R^4 は各々独立に置換もしくは無置換のアルキル基を表し、
 R^5 、 R^6 および R^7 は各々独立に置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のアルキル基を表し、

$n1$ 、 $n2$ 、 $n4$ および $n5$ は各々独立に 0 ~ 4 のいずれかの整数を表し、

$n3$ は 0 ~ 3 のいずれかの整数を表し、

$n6$ および $n7$ は各々独立に 0 ~ 5 のいずれかの整数を表す。

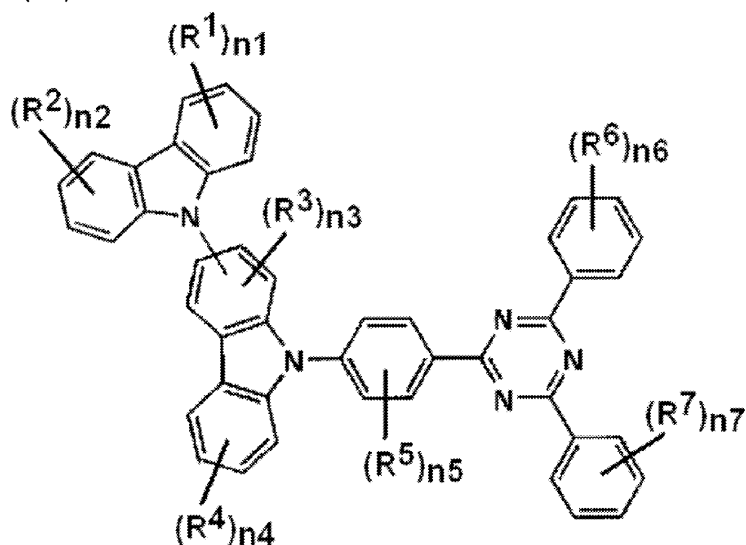
$n1 \sim n7$ が 2 以上の整数であるとき、各 $n1 \sim n7$ に対応する複数の $R^1 \sim R^7$ はそれぞれ互いに同一であっても異なってもよい。]

【請求項 13】

下記一般式 (1) で表される化合物。

【化 3】

一般式 (1)



[一般式 (1) において、 R^1 および R^2 は各々独立に置換もしくは無置換のカルバゾリル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のシクロアルキル基を表し、
 R^3 および R^4 は各々独立に置換もしくは無置換のアルキル基を表し、

R^5 、 R^6 および R^7 は各々独立に置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のアルキル基を表し、

n_1 、 n_2 、 n_4 および n_5 は各々独立に0～4のいずれかの整数を表し、

n_3 は0～3のいずれかの整数を表し、

n_6 および n_7 は各々独立に0～5のいずれかの整数を表す。

$n_1 \sim n_7$ が2以上の整数であるとき、各 $n_1 \sim n_7$ に対応する複数の $R^1 \sim R^7$ はそれぞれ互いに同一であっても異なってもよい。]

【請求項14】

請求項1～11のいずれか1項に記載の発光材料を含む発光層を基板上に有することを特徴とする有機発光素子。

10

【請求項15】

遅延蛍光を放射することを特徴とする請求項14に記載の有機発光素子。

【請求項16】

有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする請求項14または15に記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、発光効率が高い発光材料と、それを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）等の有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

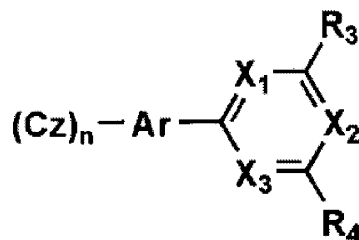
有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子の発光効率を高める研究が盛んに行われている。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する電子輸送材料、正孔輸送材料、発光材料などを新たに開発して組み合わせることにより、発光効率を高める工夫が種々なされてきている。その中には、カルバゾール構造や2, 4, 6 - トリフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン構造を含む化合物を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関する研究も見受けられ、これまでに幾つかの提案がなされてきている。

30

【0003】

例えば、特許文献1には、下記の一般式で表される構造を有する化合物を有機エレクトロルミネッセンス素子の電子輸送層の電子輸送材料として用いることが記載されている。下記の一般式において、 n は1または2であり、 Ar はアリーレン基またはヘテロアリーレン基であり、 R_3 および R_4 は水素原子またはアリール基であり、 $X_1 \sim X_3$ は $=CR$ - または $=N$ - であり、 R は水素原子または置換基であり、 Cz はカルバゾリル基であると規定されている。

【化1】



40

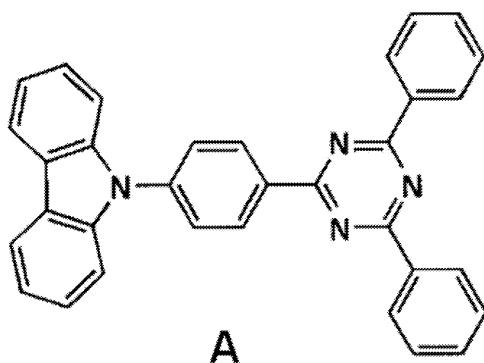
【0004】

上記一般式で表される化合物として、特許文献1には以下の構造を有する化合物Aが例示されており、該化合物を電子輸送層に用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の実施例も記載されている。しかしながら、化合物Aのカルバゾリル基に置換基を導入した化合物については検討がなされていない。また、化合物Aの発光材料としての有用性について

50

も特許文献 1 では検討されていない。

【化 2】



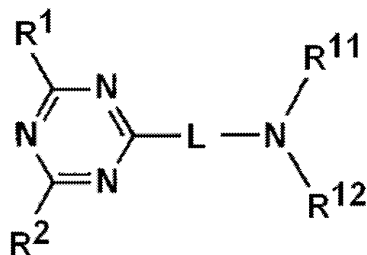
10

【 0 0 0 5 】

特許文献 2 には、下記の一般式で表される構造を有する化合物が青色蛍光を発光することと、該化合物が発光素子材料として有用であることが記載されている。下記の一般式において、 R^{11} および R^{12} は水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基であり、 R^1 および R^2 は水素原子またはアミノ基を含まない置換基であり、 L は連結基であると規定されている。特許文献 2 には、上記の化合物 A を発光材料として用いた有機発光素子が青色蛍光を発光することが記載されている。しかしながら、特許文献 2 においても、化合物 A のカルバゾリル基に置換基を導入した化合物については検討がなされていない。

20

【化 3】

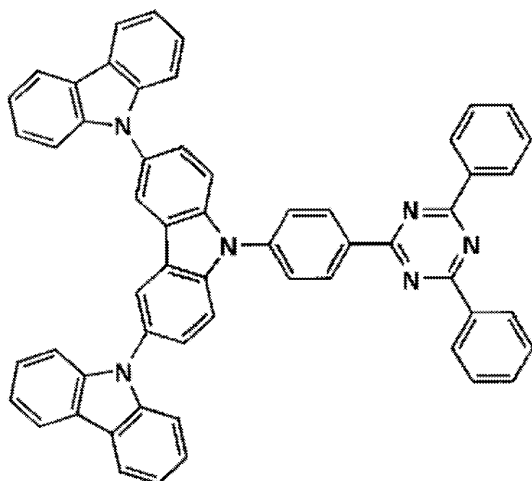


30

【 0 0 0 6 】

特許文献 3 には、カルバゾール構造が 3 つ連結した部分構造を有する化合物について記載されており、そのような部分構造を有する化合物を有機発光素子の発光層のホスト材料として用いた例が具体的に記載されている。また、カルバゾール構造が 3 つ連結した部分構造を有する化合物の例として、多数の例示構造の中に下記の構造を有する化合物が例示されている。しかしながら、該化合物を用いた実施例はなく、該化合物の発光材料としての有用性についても言及はない。

【化 4】



10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2009-21336号公報

【特許文献2】特開2002-193952号公報

【特許文献3】WO2012/077902号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

このようにカルバゾール構造と2,4,6-トリフェニル-1,3,5-トリアジン構造を含む化合物については、これまで幾つかの検討がなされており、有機発光素子への応用に関する提案もわずかながら為されている。しかしながら、上記特許文献1～3がそうであるように、カルバゾール構造と2,4,6-トリフェニル-1,3,5-トリアジン構造を含む化合物に言及している文献は、それ以外の多数の化合物を含む広範囲な一般式で表される化合物群全体の有用性を論じているものであり、特にカルバゾール構造と2,4,6-トリフェニル-1,3,5-トリアジン構造の両方を含む化合物群に着目してその詳細について検討をしたものではない。したがって、これまでの研究では、カルバゾール構造と2,4,6-トリフェニル-1,3,5-トリアジン構造を含む化合物群の化学構造とその化合物の発光材料としての有用性の関係について十分に解明されるに至っておらず、化学構造に基づいて発光材料としての有用性を予測することは困難な状況にある。特に、上記特許文献1および2では、化合物の発光材料としての有用性についてすら検証されていないため、これらの文献に基づいて発光材料としての有用性に関する示唆を得ることは困難である。また、上記特許文献3には化合物Aの発光材料としての有用性が具体的に記載されているが、化合物Aは遅延蛍光を放射するものではなく、発光効率という点では十分に満足は行くものではない。

30

本発明者らはこのような課題を考慮して、カルバゾール構造と2,4,6-トリフェニル-1,3,5-トリアジン構造を含む化合物について、その有機発光素子の発光材料としての有用性を詳細に評価することを目的として検討を進めた。また、発光材料として特に有用な化合物の一般式を導きだし、発光効率が高い有機発光素子の構成を一般化することも目的として鋭意検討を進めた。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的を達成するために鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、カルバゾール構造と2,4,6-トリフェニル-1,3,5-トリアジン構造を含む化合物であって、特定の構造条件を満たす化合物が、発光材料として特に有用であることを明らかにした。なか

50

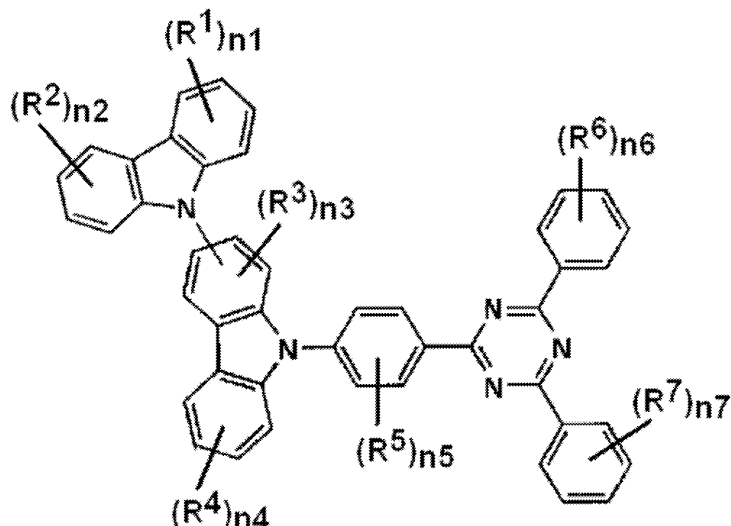
でも、カルバゾール構造と2,4,6-トリフェニル-1,3,5-トリアジン構造を含む化合物の中に、遅延蛍光材料として有用な化合物があることを見出し、発光効率が高い有機発光素子を安価に提供しうることを明らかにした。本発明者らは、これらの知見に基づいて、上記の課題を解決する手段として、以下の本発明を提供するに至った。

【0010】

[1] 下記一般式(1)で表される化合物からなる発光材料。

【化5】

一般式(1)



[一般式(1)において、 R^1 および R^2 は各々独立に置換もしくは無置換のカルバゾリル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のシクロアルキル基を表し、 R^3 および R^4 は各々独立に置換もしくは無置換のアルキル基を表し、 R^5 、 R^6 および R^7 は各々独立に置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のカルバゾリル基を表し、 n_1 、 n_2 、 n_4 および n_5 は各々独立に0~4のいずれかの整数を表し、 n_3 は0~3のいずれかの整数を表し、 n_6 および n_7 は各々独立に0~5のいずれかの整数を表す。 $n_1 \sim n_7$ が2以上の整数であるとき、各 $n_1 \sim n_7$ に対応する複数の $R^1 \sim R^7$ はそれぞれ互いに同一であっても異なってもよい。]

[2] 遅延蛍光を放射することを特徴とする[1]に記載の発光材料。

[3] 一般式(1)における n_4 が0であることを特徴とする[1]または[2]に記載の発光材料。

[4] 一般式(1)における n_1 が1~4のいずれかの整数であることを特徴とする[1]~[3]のいずれか1項に記載の発光材料。

[5] 一般式(1)におけるカルバゾリル基の3位に R^1 が結合していることを特徴とする[4]に記載の発光材料。

[6] 一般式(1)における n_2 が1~4のいずれかの整数であることを特徴とする[4]または[5]に記載の発光材料。

[7] 一般式(1)におけるカルバゾリル基の6位に R^2 が結合していることを特徴とする[6]に記載の発光材料。

[8] 一般式(1)における R^1 および R^2 が各々独立に置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のピリジル基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数5~7のシクロアルキル基であることを特徴とする[1]~[7]のいずれか1項に記載の発光材料。

[9] 一般式(1)における R^1 および R^2 が各々独立に9-カルバゾリル基、フェニル

10

20

30

40

50

基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、ビフェニル基、ピリジル基、ピロリル基、tert - ブチル基、またはシクロヘキシル基であることを特徴とする [1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の発光材料。

[1 0] 一般式 (1) における n_1 と n_2 がいずれも 0 であることを特徴とする [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の発光材料。

[1 1] 一般式 (1) における n_5 、 n_6 および n_7 がいずれも 0 であることを特徴とする [1] ~ [1 0] のいずれか 1 項に記載の発光材料。

[1 2] 上記一般式 (1) で表される構造を有する遅延蛍光体。

[1 3] 上記一般式 (1) で表される化合物。

[1 4] [1] ~ [1 1] のいずれか 1 項に記載の発光材料を含む発光層を基板上に有することを特徴とする有機発光素子。 10

[1 5] 遅延蛍光を放射することを特徴とする [1 4] に記載の有機発光素子。

[1 6] 有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする [1 4] または [1 5] に記載の有機発光素子。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明の有機発光素子は、発光効率が高いという特徴を有する。また、本発明の化合物や発光材料は、そのような有機発光素子を製造するために効果的に用いられる。特に、本発明の遅延蛍光体は、有機発光素子の発光層として利用したときに有機発光素子に遅延蛍光を放射させ、発光効率を飛躍的に高めることができるという特徴を有する。 20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成例を示す概略断面図である。

【図 2】化合物 1 を用いた有機フォトルミネッセンス素子と有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図 3】化合物 1 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の時間分解スペクトルである。

【図 4】化合物 1 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度特性を示すグラフである。

【図 5】化合物 1 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。 30

【図 6】化合物 2 を用いた有機フォトルミネッセンス素子と有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図 7】化合物 2 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の時間分解スペクトルである。

【図 8】化合物 2 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度特性を示すグラフである。

【図 9】化合物 2 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【図 1 0】化合物 3 を用いた有機フォトルミネッセンス素子と有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルである。 40

【図 1 1】化合物 3 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の時間分解スペクトルである。

【図 1 2】化合物 3 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度特性を示すグラフである。

【図 1 3】化合物 3 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【図 1 4】化合物 4 を用いた有機フォトルミネッセンス素子と有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図 1 5】化合物 4 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の時間分解スペクトルで 50

ある。

【図 1 6】化合物 4 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度特性を示すグラフである。

【図 1 7】化合物 4 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【図 1 8】化合物 A のトルエン溶液の発光スペクトルである。

【図 1 9】化合物 A のトルエン溶液の時間分解スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

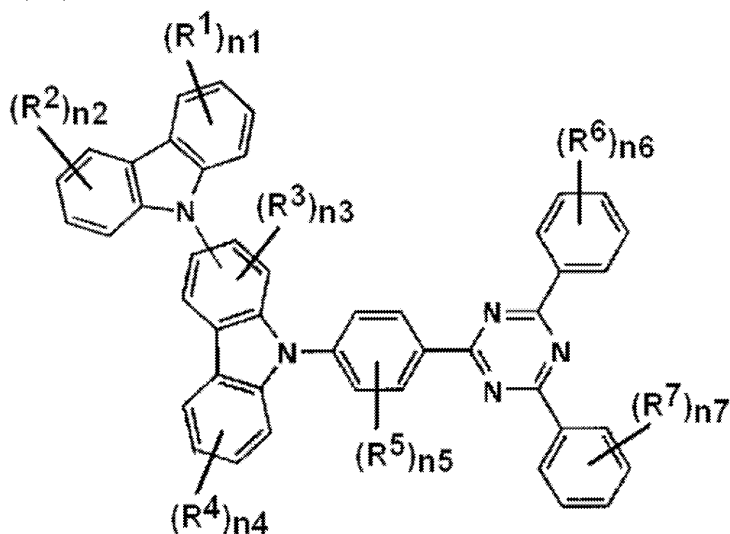
【 0 0 1 4 】

[一般式 (1) で表される化合物]

本発明の発光材料は、下記一般式 (1) で表される化合物からなることを特徴とする。また、本発明の有機発光素子は、下記一般式 (1) で表される化合物を発光層の発光材料として含むことを特徴とする。そこで、一般式 (1) で表される化合物について、まず説明する。

【化 6】

一般式 (1)



【 0 0 1 5 】

一般式 (1) において、 R^1 および R^2 は各々独立に置換もしくは無置換のカルbazolリル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のシクロアルキル基を表す。

ここでいうカルbazolリル基の結合位置はいずれであってもよいが、好ましいのは 9 - カルbazolリル基、3 - カルbazolリル基であり、より好ましいのは 9 - カルbazolリル基である。

アリール基は、単環であっても融合環であってもよく、炭素数は 6 ~ 14 が好ましく、6 ~ 10 がより好ましい。好ましい具体例としてフェニル基を挙げることができる。

ヘテロアリール基も、単環でも融合環でもよく、炭素数は 2 ~ 12 が好ましく、3 ~ 10 がより好ましく、3 ~ 6 がさらに好ましい。具体例としてピリジル基、ピロリル基を挙げることができ、なかでも 1 - ピリジル基、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、1 - ピロリル基、2 - ピロリル基、3 - ピロリル基を好ましく挙げることができる。

アルキル基は、直鎖状、分枝状のいずれであってもよく、炭素数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましい。具体例としてメチル基、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-ブチル基を挙げることができる、なかでもtert-ブチル基を好ましく挙げるができる。

シクロアルキル基は、単環でも融合環でもよく、炭素数が5～12が好ましく、5～7がより好ましい。具体例としてシクロヘプチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基を挙げることができる、なかでもシクロヘキシル基を好ましく挙げるができる。

【0016】

R¹およびR²がとりうるカルバゾリル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、それぞれ置換基を有していてもよい。置換基を有するときの置換位置や置換数は特に制限されない。各基の置換数は、0～6個が好ましく、0～4個がより好ましく、例えば0～2個とすることも好ましい。複数の置換基を有するとき、それらは互いに同一であっても異なってもよいが、同一であることがより好ましい。置換基として、例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12のアルキルチオ基、炭素数1～12のアルキル置換アミノ基、炭素数2～12のアシル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数3～13のヘテロアリール基、炭素数12～20のジアリールアミノ基、炭素数12～20の置換もしくは無置換のカルバゾリル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、炭素数1～10のアルキルスルホニル基、炭素数1～10のハロアルキル基、アミド基、炭素数2～10のアルキルアミド基、炭素数3～12のトリアルキルシリル基、炭素数4～12のトリアルキルシリルアルキル基、炭素数5～14のトリアルキルシリルアルケニル基、炭素数5～14のトリアルキルシリルアルキニル基およびニトロ基等が挙げられる。これらの具体例のうち、さらに置換基により置換可能なものは置換されていてもよい。一般式(1)のR¹およびR²がとりうるカルバゾリル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、無置換であるものも好ましい。また、アルキル置換アリール基も好ましく、例えばトリル基、ジアルキルフェニル基、トリアルキルフェニル基を挙げることができる、より具体的には、1-トリル基、2-トリル基、3-トリル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基を挙げることができる。

【0017】

一般式(1)におけるR¹およびR²は、各々独立に置換もしくは無置換の9-カルバゾリル基、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のピリジル基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基であることが好ましい。また、R¹およびR²は各々独立に9-カルバゾリル基、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、ピフェニル基、ピリジル基、ピロリル基、tert-ブチル基、またはシクロヘキシル基であることがより好ましい。

【0018】

一般式(1)におけるn₁およびn₂は、各々独立に0～4のいずれかの整数を表し、0～3のいずれかの整数を表すことが好ましく、0～2のいずれかの整数を表すことがより好ましい。n₁が2以上であるとき、複数のR¹は同一であっても異なってもよく、また、n₂が2以上であるとき、複数のR²は同一であっても異なってもよい。n₁とn₂は、同一であってもよいし、異なってもよい。同一であるときは、例えばいずれも0である場合、いずれも1である場合、いずれも2である場合を好ましく例示することができる。また、異なる場合は、n₁が1であってn₂が0である場合を例示することができる。

一般式(1)においてR¹かR²の少なくとも一方が存在するとき、その結合位置は、カルバゾ-ル環の1～8位のいずれであってもよい。好ましいのは2～7位であり、より好ましいのは3、4、6、7位であり、さらに好ましいのは3、6位である。例えば、n₁が1～4のいずれかの整数であって、カルバゾ-ル環の3位にR¹が結合している場合や

、 n_2 が1～4のいずれかの整数であって、カルバゾール環の6位に R^2 が結合している場合や、 n_1 と n_2 がいずれも1～4のいずれかの整数であって、カルバゾール環の3位に R^1 が結合し6位に R^2 が結合している場合を好ましく挙げることができる。一般式(1)において R^1 と R^2 がともに存在する場合、 R^1 と R^2 は同一であっても異なってもよい。

【0019】

一般式(1)において、 R^3 および R^4 は各々独立に置換もしくは無置換のアルキル基を表す。アルキル基の説明と好ましい範囲については、 R^1 および R^2 がとりうるアルキル基の説明を参照することができる。例えば、 R^3 および R^4 として無置換のアルキル基を採用したり、メチル基を好ましく採用したりすることができる。

10

n_3 は0～3のいずれかの整数を表し、 n_4 は0～4のいずれかの整数を表す。 n_3 および n_4 は各々独立に0～2であることが好ましく、0または1であることがより好ましく、いずれも0であることも好ましい。特に n_4 は0である場合を好ましく選択することができる。 n_3 が2以上であるとき、複数の R^3 は同一であっても異なってもよく、また、 n_4 が2以上であるとき、複数の R^4 は同一であっても異なってもよい。 n_3 と n_4 は、同一であってもよいし、異なってもよい。同一であるときは、例えばいずれも0である場合、いずれも1である場合を好ましく例示することができる。

R^3 が存在する場合の置換位置は、カルバゾール環の1～4位のうちカルバゾリル基で置換されていない位置であればいずれであってもよい。カルバゾリル基はカルバゾール環の3位に置換していることが好ましい。 R^4 が存在する場合の置換位置は、カルバゾール環の5～8位のうち、5、6、7位であるのが好ましく、6または7位であるのがより好ましく、6位であるのがさらに好ましい。

20

【0020】

一般式(1)において、 R^5 、 R^6 および R^7 は各々独立に置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のカルバゾリル基を表す。アリール基、アルキル基、カルバゾリル基、置換基の説明と好ましい範囲については、 R^1 および R^2 の対応する説明を参照することができる。

n_5 は0～4のいずれかの整数を表し、 n_6 および n_7 は各々独立に0～5のいずれかの整数を表す。 n_5 は0～2であることが好ましく、0または1であることがより好ましく、0であることも好ましい。 n_6 および n_7 は0～2であることが好ましく、0または1であることがより好ましい。 n_5 が2以上であるとき、複数の R^5 は同一であっても異なってもよく、また、 n_6 が2以上であるとき、複数の R^6 は同一であっても異なってもよく、さらに、 n_7 が2以上であるとき、複数の R^7 は同一であっても異なってもよい。 n_6 と n_7 は、同一であってもよいし、異なってもよい。同一であるときは、例えばいずれも0である場合、いずれも1である場合を好ましく例示することができる。また、異なる場合は、 n_6 が1であって n_7 が0である場合を例示することができる。

30

R^5 が存在する場合の置換位置は、ベンゼン環のいずれの位置であってもよい。また、 R^6 や R^7 が存在する場合の置換位置は、2～6位のいずれであってもよい。

【0021】

一般式(1)の R^6 および R^7 の好ましい具体例として、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基を挙げることができ、より具体的には、フェニル基、1-トリル基、2-トリル基、3-トリル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基を挙げることができる。一般式(1)の R^6 および R^7 が置換もしくは無置換のカルバゾリル基である場合も好ましい。このとき、置換もしくは無置換のカルバゾリル基は、トリアジン環に結合しているフェニル基の4位に結合していることが好ましい。また、ここでいう置換カルバゾリル基の例として、カルバゾリル基で置換されたカルバゾリル基を挙げることができる。例えば、以下の一般式(2)で表される構造を好ましく例示することができる。

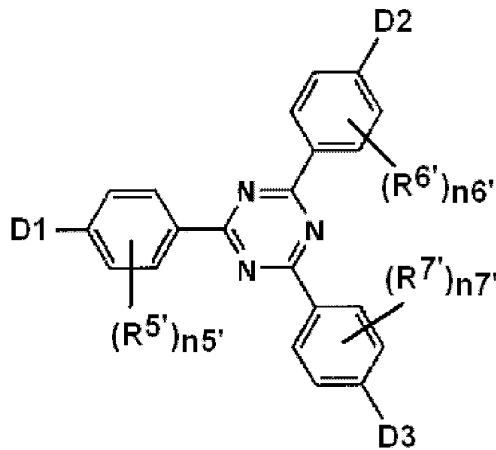
40

【0022】

50

【化 7】

一般式 (2)



10

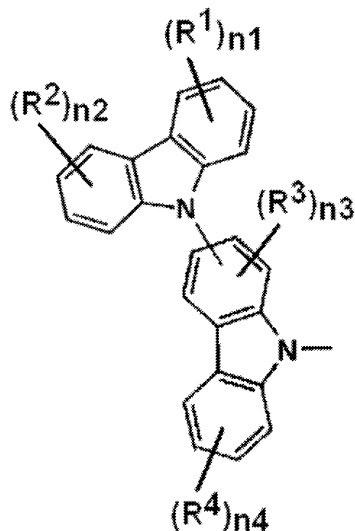
【 0 0 2 3 】

上式において、D 1 ~ D 3 は各々独立に以下の一般式 (3) で表される構造を有する。ただし、D 3 は水素原子、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基であってもよい。R^{5'}、R^{6'}およびR^{7'}は各々独立に置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基を表す。n^{5'}、n^{6'}およびn^{7'}は各々独立に0 ~ 4のいずれかの整数を表す。

20

【化 8】

一般式 (3)



30

【 0 0 2 4 】

一般式 (3) におけるR¹ ~ R⁴およびn¹ ~ n⁴の定義と好ましい範囲については、一般式 (1) における対応する説明を参照することができる。

40

【 0 0 2 5 】

一般式 (2) におけるD 1 とD 2 は同一であっても異なってもよい。また、D 3 も一般式 (2) で表される構造を有する場合、D 1 ~ D 3 はすべてが同一であっても、いずれか2つが同一であっても、すべてが異なってもよい。D 1 ~ D 3 はすべてが同一である化合物は合成が容易であるという利点を有する。

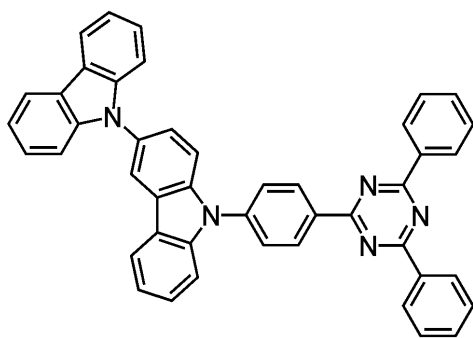
【 0 0 2 6 】

以下において、一般式 (1) で表される化合物の具体例を例示するが、本発明において用いることができる一般式 (1) で表される化合物はこれらの具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。

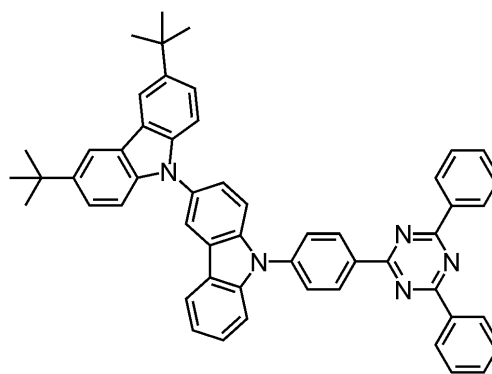
【 0 0 2 7 】

50

【化 9】

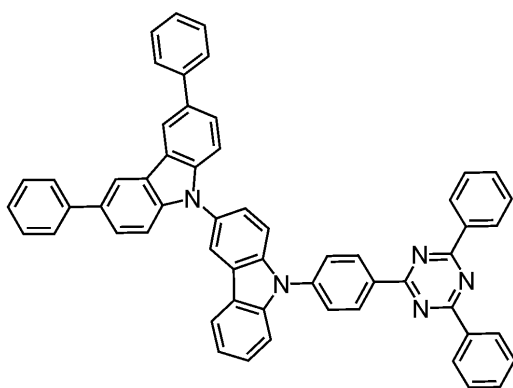


化合物 1

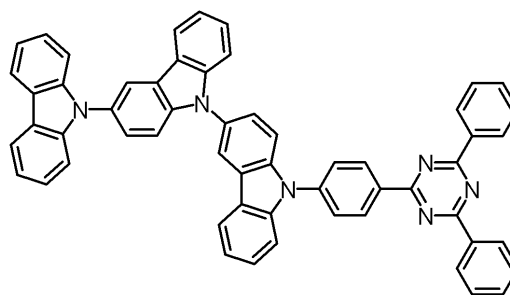


化合物 2

10



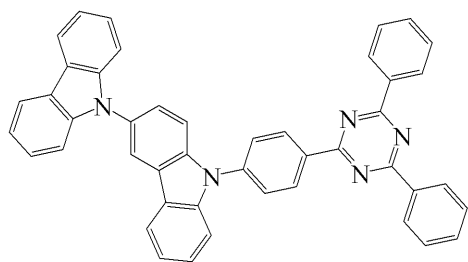
化合物 3



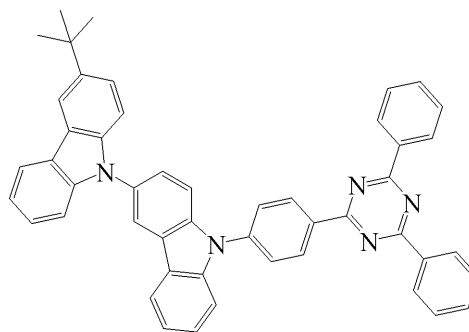
化合物 4

20

【化 1 0】

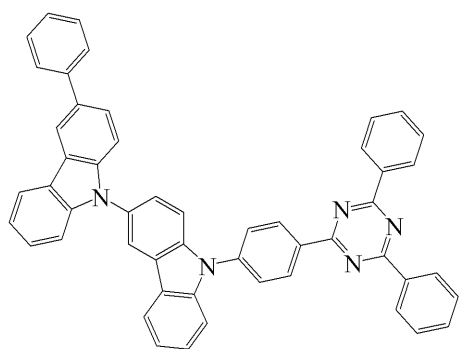


化合物 5

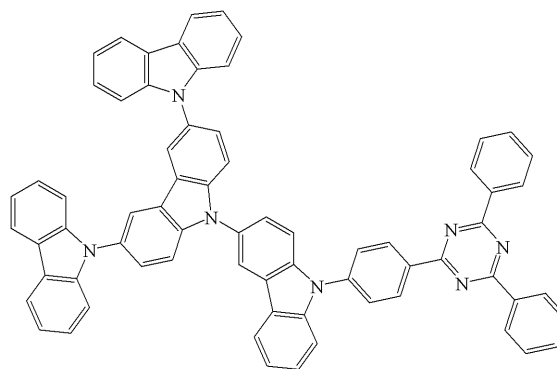


化合物 6

10



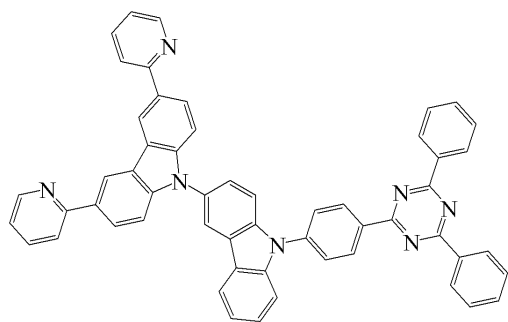
化合物 7



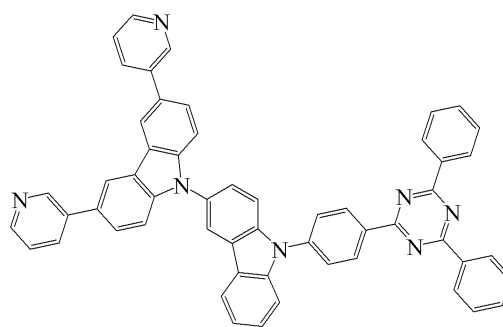
化合物 8

20

【化 1 1】

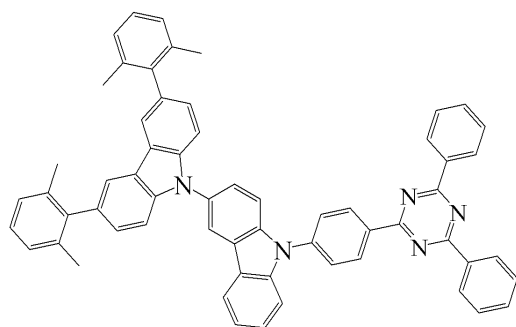


化合物 9

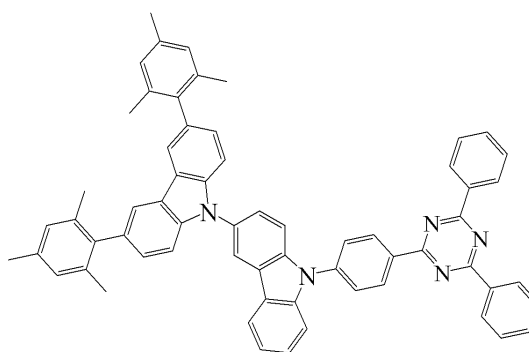


化合物 1 0

30



化合物 1 1



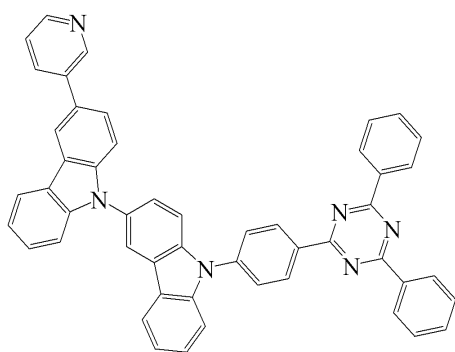
化合物 1 2

40

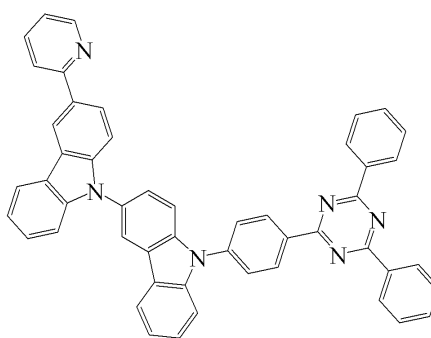
50

【 0 0 2 8 】

【 化 1 2 】

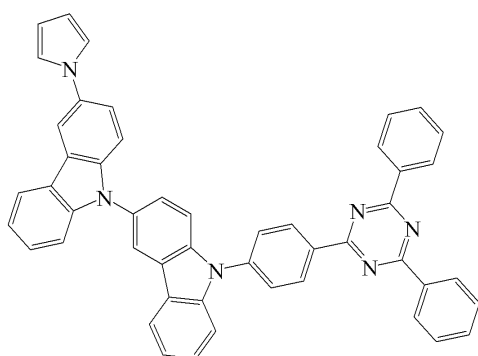


化合物 1 3

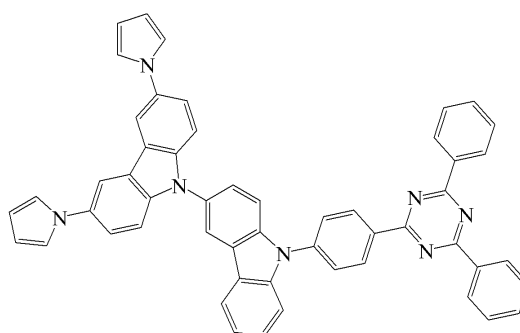


化合物 1 4

10



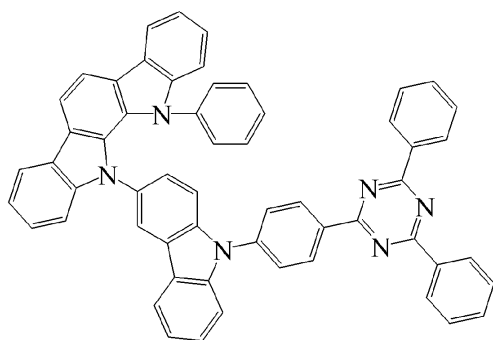
化合物 1 5



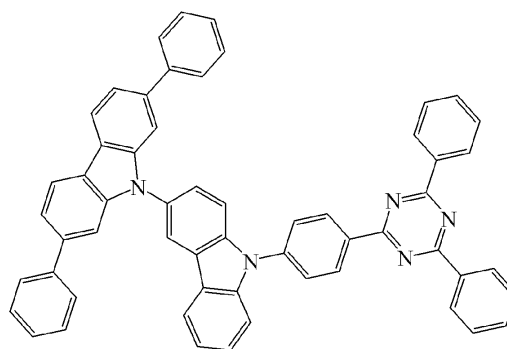
化合物 1 6

20

【化 1 3】

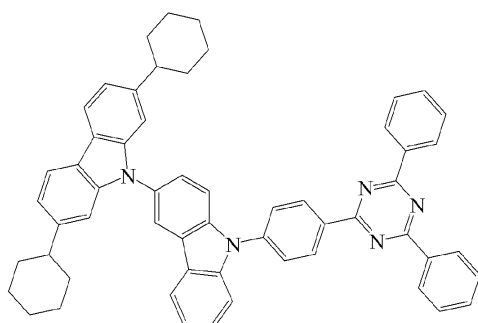


化合物 1 7

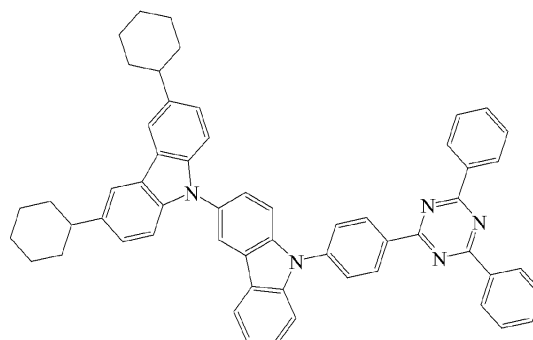


化合物 1 8

10



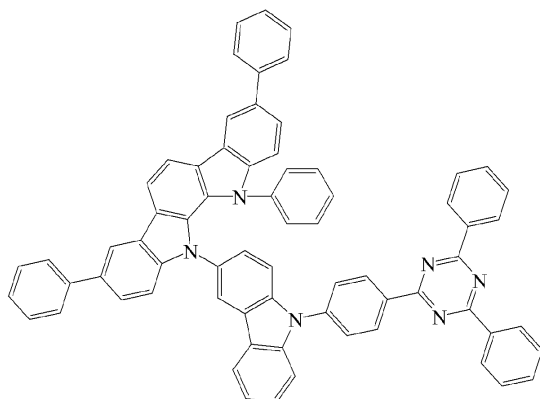
化合物 1 9



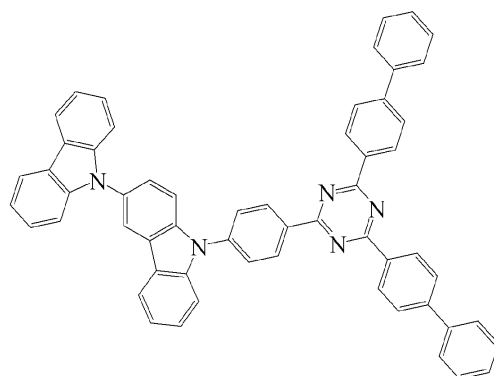
化合物 2 0

20

【化 1 4】

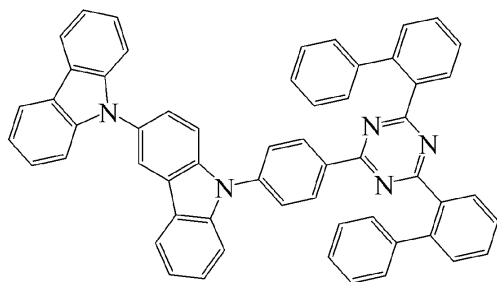


化合物 2 1

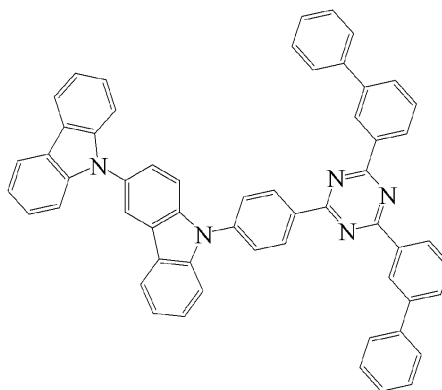


化合物 2 2

10



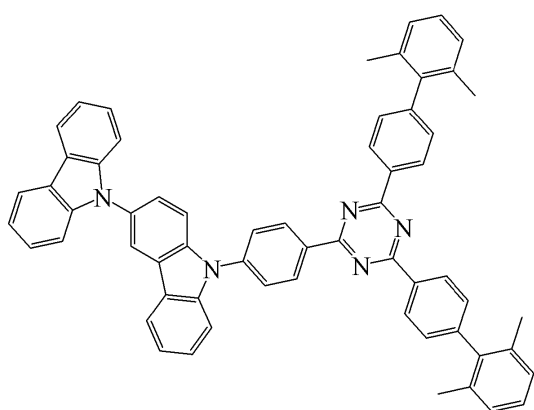
化合物 2 3



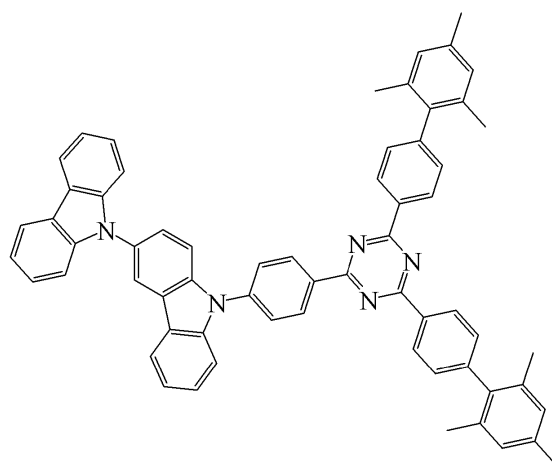
化合物 2 4

20

【化 1 5】



化合物 2 5



化合物 2 6

30

40

【0029】

一般式(1)で表される化合物の分子量は、例えば一般式(1)で表される化合物を含む有機層を蒸着法により製膜して利用することを意図する場合には、1500以下であることが好ましく、1200以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、800以下であることがさらに好ましい。分子量の下限値は、639

50

以上である。

【 0 0 3 0 】

本発明を応用して、分子内に一般式 (1) で表される構造を複数個含む化合物を、有機発光素子の発光層に用いることも考えられる。

例えば、一般式 (1) で表される構造を有する重合性モノマーを重合させた重合体を、有機発光素子の発光層に用いることが考えられる。具体的には、一般式 (1) の $R^1 \sim R^7$ のいずれか、好ましくは R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 のいずれかに重合性官能基を有するモノマーを用意して、これを単独で重合させるか、他のモノマーとともに共重合させることにより、繰り返し単位を有する重合体を得て、その重合体を有機発光素子の発光層に用いることが考えられる。あるいは、一般式 (1) で表される構造を有する化合物どうしをカップリングさせることにより、二量体や三量体を得て、それらを有機発光素子の発光層に用いることも考えられる。

10

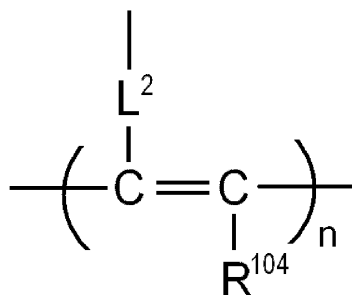
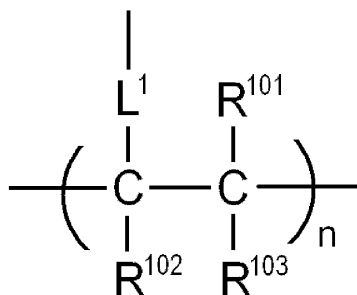
【 0 0 3 1 】

一般式 (1) で表される構造を含む重合体を構成する繰り返し単位の構造例として、一般式 (1) の $R^1 \sim R^7$ のいずれか、好ましくは R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 のいずれかが下記一般式 (17) または (18) で表される構造であるものを挙げることができる。

【 化 1 6 】

一般式 (17)

一般式 (18)



20

【 0 0 3 2 】

一般式 (17) および (18) において、 L^1 および L^2 は連結基を表す。連結基の炭素数は、好ましくは 0 ~ 20 であり、より好ましくは 1 ~ 15 であり、さらに好ましくは 2 ~ 10 である。連結基は $-X^{11}-L^{11}-$ で表される構造を有するものであることが好ましい。ここで、 X^{11} は酸素原子または硫黄原子を表し、酸素原子であることが好ましい。 L^{11} は連結基を表し、置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のアリーレン基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 の置換もしくは無置換のアルキレン基、または置換もしくは無置換のフェニレン基であることがより好ましい。

30

一般式 (17) および (18) において、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} および R^{104} は、各々独立に置換基を表す。好ましくは、炭素数 1 ~ 6 の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 の置換もしくは無置換のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 の無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 の無置換のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子であり、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 3 の無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 の無置換のアルコキシ基である。

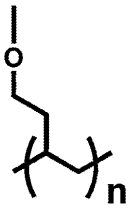
40

【 0 0 3 3 】

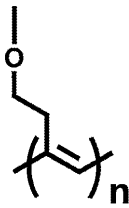
繰り返し単位の具体的な構造例として、一般式 (1) の $R^1 \sim R^7$ のいずれか、好ましくは R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 のいずれかが下記式 (21) ~ (24) であるものを挙げることができる。 $R^1 \sim R^7$ のうちの 2 つ以上が、下記式 (21) ~ (24) であってもよいが、好ましいのは $R^1 \sim R^7$ のうちの 1 つが下記式 (21) ~ (24) のいずれかである場合である。

【化 17】

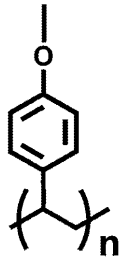
式(21)



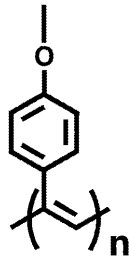
式(22)



式(23)



式(24)



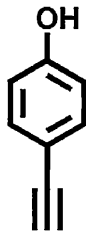
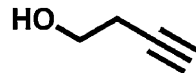
10

【0034】

これらの式(21)～(24)を含む繰り返し単位を有する重合体は、一般式(1)の $R^1 \sim R^7$ の少なくとも1つ、好ましくは R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 の少なくとも1つをヒドロキシ基にしておき、それをリンカーとして下記化合物を反応させて重合性基を導入し、その重合性基を重合させることにより合成することができる。

20

【化 18】



30

【0035】

分子内に一般式(1)で表される構造を含む重合体は、一般式(1)で表される構造を有する繰り返し単位のみからなる重合体であってもよいし、それ以外の構造を有する繰り返し単位を含む重合体であってもよい。また、重合体の中に含まれる一般式(1)で表される構造を有する繰り返し単位は、単一種であってもよいし、2種以上であってもよい。一般式(1)で表される構造を有さない繰り返し単位としては、通常の共重合に用いられるモノマーから誘導されるものを挙げることができる。例えば、エチレン、スチレンなどのエチレン性不飽和結合を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を挙げることができる。

40

【0036】

[一般式(1)で表される化合物の合成法]

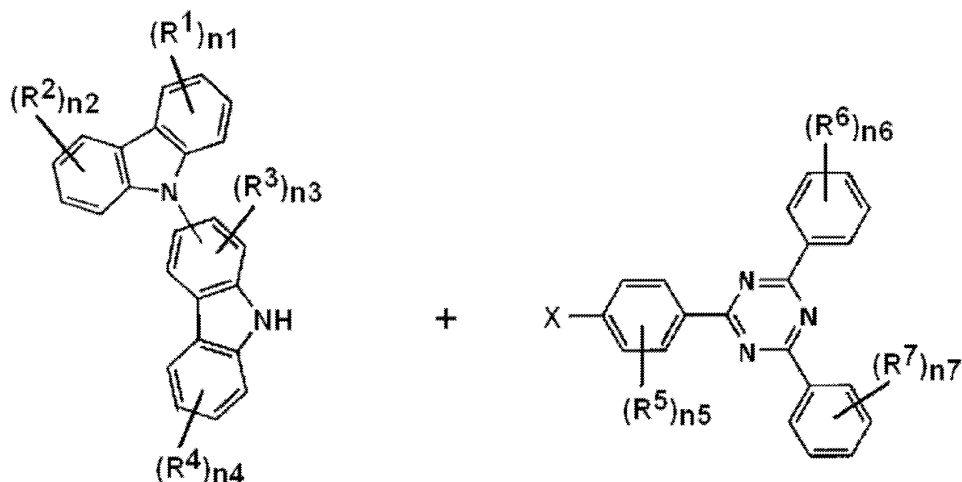
一般式(1)で表される化合物は新規化合物である。一般式(1)で表される化合物の合成法は特に制限されない。一般式(1)で表される化合物の合成は、既知の合成法や条件を適宜組み合わせることにより行うことができる。例えば、以下の反応により一般式(

50

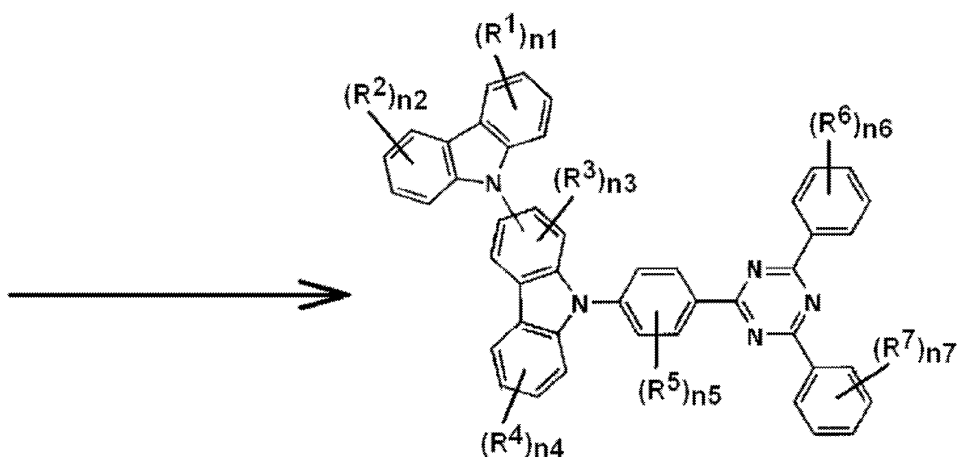
1) で表される化合物を合成することが可能である。

【 0 0 3 7 】

【 化 1 9 】



10



20

30

【 0 0 3 8 】

上式における $R^1 \sim R^7$ および $n1 \sim n7$ は、一般式 (1) における定義と同じである。
 X はハロゲン原子を表し、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、より好ましくは臭素原子である。上記の反応は、通常のアミンとハロゲン化物のカップリング反応に採用されている条件を適宜最適化して行うことができる。また、反応原料であるアミンとハロゲン化物も既知の合成法を活用することにより合成することができる。例えば、カルバゾリルカルバゾールの合成法については、Appl. Phys. Lett. 101, 093306 (2012)などを参照して合成することが可能である。上記の反応の詳細については、後述の合成例を参考にすることができる。また、一般式 (1) で表される化合物は、その他の公知の合成反応を組み合わせることによっても合成することができる。

40

【 0 0 3 9 】

[有機発光素子]

本発明の一般式 (1) で表される化合物は、有機発光素子の発光材料として有用である。このため、本発明の一般式 (1) で表される化合物は、有機発光素子の発光層に発光材料として効果的に用いることができる。一般式 (1) で表される化合物の中には、遅延蛍光を放射する遅延蛍光材料 (遅延蛍光体) が含まれている。すなわち本発明は、一般式 (1) で表される構造を有する遅延蛍光体の発明と、一般式 (1) で表される化合物を遅延蛍光体として使用する発明と、一般式 (1) で表される化合物を用いて遅延蛍光を発光させる方法の発明も提供する。そのような化合物を発光材料として用いた有機発光素子は、遅延蛍光を放射し、発光効率が高いという特徴を有する。その原理を、有機エレクトロル

50

ミネッセンス素子を例にとって説明すると以下のようになる。

【 0 0 4 0 】

有機エレクトロルミネッセンス素子においては、正負の両電極より発光材料にキャリアを注入し、励起状態の発光材料を生成し、発光させる。通常、キャリア注入型の有機エレクトロルミネッセンス素子の場合、生成した励起子のうち、励起一重項状態に励起されるのは25%であり、残り75%は励起三重項状態に励起される。従って、励起三重項状態からの発光であるリン光を利用するほうが、エネルギーの利用効率が高い。しかしながら、励起三重項状態は寿命が長いため、励起状態の飽和や励起三重項状態の励起子との相互作用によるエネルギーの失活が起こり、一般にリン光の量子収率が高くないことが多い。一方、遅延蛍光材料は、項間交差等により励起三重項状態へとエネルギーが遷移した後、三重項 - 三重項消滅あるいは熱エネルギーの吸収により、励起一重項状態に逆項間交差され蛍光を放射する。有機エレクトロルミネッセンス素子においては、なかでも熱エネルギーの吸収による熱活性化型の遅延蛍光材料が特に有用であると考えられる。有機エレクトロルミネッセンス素子に遅延蛍光材料を利用した場合、励起一重項状態の励起子は通常通り蛍光を放射する。一方、励起三重項状態の励起子は、デバイスが発する熱を吸収して励起一重項へ項間交差され蛍光を放射する。このとき、励起一重項からの発光であるため蛍光と同波長での発光でありながら、励起三重項状態から励起一重項状態への逆項間交差により、生じる光の寿命（発光寿命）は通常の蛍光やりん光よりも長くなるため、これらよりも遅延した蛍光として観察される。これを遅延蛍光として定義できる。このような熱活性化型の励起子移動機構を用いれば、キャリア注入後に熱エネルギーの吸収を経ることにより、通常は25%しか生成しなかった励起一重項状態の化合物の比率を25%以上に引き上げることが可能となる。100 未満の低い温度でも強い蛍光および遅延蛍光を発する化合物を用いれば、デバイスの熱で十分に励起三重項状態から励起一重項状態への項間交差が生じて遅延蛍光を放射するため、発光効率を飛躍的に向上させることができる。

【 0 0 4 1 】

本発明の一般式(1)で表される化合物を発光層の発光材料として用いることにより、有機フォトルミネッセンス素子(有機PL素子)や有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)などの優れた有機発光素子を提供することができる。有機フォトルミネッセンス素子は、基板上に少なくとも発光層を形成した構造を有する。また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極、陰極、および陽極と陰極の間に有機層を形成した構造を有する。有機層は、少なくとも発光層を含むものであり、発光層のみからなるものであってもよいし、発光層の他に1層以上の有機層を有するものであってもよい。そのような他の有機層として、正孔輸送層、正孔注入層、電子阻止層、正孔阻止層、電子注入層、電子輸送層、励起子阻止層などを挙げることができる。正孔輸送層は正孔注入機能を有した正孔注入輸送層でもよく、電子輸送層は電子注入機能を有した電子注入輸送層でもよい。具体的な有機エレクトロルミネッセンス素子の構造例を図1に示す。図1において、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を表わす。

以下において、有機エレクトロルミネッセンス素子の各部材および各層について説明する。なお、基板と発光層の説明は有機フォトルミネッセンス素子の基板と発光層にも該当する。

【 0 0 4 2 】

(基板)

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機エレクトロルミネッセンス素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英、シリコンなどからなるものを用いることができる。

【 0 0 4 3 】

(陽極)

有機エレクトロルミネッセンス素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 e V

以上) 金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド (ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 In_2O_3 - ZnO (IDIXO) 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は ($100\text{ }\mu\text{m}$ 以上程度)、上記電極材料の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な材料を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10~1000nm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0044】

(陰極)

一方、陰極としては、仕事関数の小さい (4 eV 以下) 金属 (電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが用いられる。このような電極材料の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性および酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm~5 μm 、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

また、陽極の説明で挙げた導電性透明材料を陰極に用いることで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

【0045】

(発光層)

発光層は、陽極および陰極のそれぞれから注入された正孔および電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層であり、発光材料を単独で発光層に使用しても良いが、好ましくは発光材料とホスト材料を含む。発光材料としては、一般式 (1) で表される本発明の化合物群から選ばれる1種または2種以上を用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子および有機フォトルミネッセンス素子が高い発光効率を発現するためには、発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、発光材料中に閉じ込めることが重要である。従って、発光層中に発光材料に加えてホスト材料を用いることが好ましい。ホスト材料としては、励起一重項エネルギー、励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が本発明の発光材料よりも高い値を有する有機化合物を用いることができる。その結果、本発明の発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、本発明の発光材料の分子中に閉じ込めることが可能となり、その発光効率を十分に引き出すことが可能となる。本発明の有機発光素子または有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光は発光層に含まれる本発明の発光材料から生じる。この発光は蛍光発光および遅延蛍光発光の両方を含む。但し、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発

光があってもかまわない。

ホスト材料を用いる場合、発光材料である本発明の化合物が発光層中に含有される量は 0.1 重量%以上であることが好ましく、1 重量%以上であることがより好ましく、また、50 重量%以下であることが好ましく、20 重量%以下であることがより好ましく、10 重量%以下であることがさらに好ましい。

発光層におけるホスト材料としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する有機化合物であることが好ましい。

【0046】

(注入層)

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層または正孔輸送層の間、および陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

【0047】

(阻止層)

阻止層は、発光層中に存在する電荷(電子もしくは正孔)および/または励起子の発光層外への拡散を阻止することができる層である。電子阻止層は、発光層および正孔輸送層の間に配置されることができ、電子が正孔輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。同様に、正孔阻止層は発光層および電子輸送層の間に配置されることができ、正孔が電子輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。阻止層はまた、励起子が発光層の外側に拡散することを阻止するために用いることができる。すなわち電子阻止層、正孔阻止層はそれぞれ励起子阻止層としての機能も兼ね備えることができる。本明細書でいう電子阻止層または励起子阻止層は、一つの層で電子阻止層および励起子阻止層の機能を有する層を含む意味で使用される。

【0048】

(正孔阻止層)

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有する。正孔阻止層は電子を輸送しつつ、正孔が電子輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。正孔阻止層の材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

【0049】

(電子阻止層)

電子阻止層とは、広い意味では正孔を輸送する機能を有する。電子阻止層は正孔を輸送しつつ、電子が正孔輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

【0050】

(励起子阻止層)

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。すなわち、励起子阻止層を陽極側に有する場合、正孔輸送層と発光層の間に、発光層に隣接して該層を挿入することができ、陰極側に挿入する場合、発光層と陰極との間に、発光層に隣接して該層を挿入することができる。また、陽極と、発光層の陽極側に隣接する励起子阻止層との間には、正孔注入層や電子阻止層などを有することができ、陰極と、発光層の陰極側に隣接する励起子阻止層との間には、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層などを有することができる。阻止層を配置する場合、阻止層として用いる材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーの少なくともいずれか一方は、発光材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーよりも高いことが好ましい。

【 0 0 5 1 】

(正孔輸送層)

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物およびスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

10

【 0 0 5 2 】

(電子輸送層)

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる場合もある）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。使用できる電子輸送層としては例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタンおよびアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

20

【 0 0 5 3 】

有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する際には、一般式（1）で表される化合物を発光層に用いるだけでなく、発光層以外の層にも用いてもよい。その際、発光層に用いる一般式（1）で表される化合物と、発光層以外の層に用いる一般式（1）で表される化合物は、同一であっても異なってもよい。例えば、上記の注入層、阻止層、正孔阻止層、電子阻止層、励起子阻止層、正孔輸送層、電子輸送層などにも一般式（1）で表される化合物を用いてもよい。これらの層の製膜方法は特に限定されず、ドライプロセス、ウェットプロセスのどちらで作製してもよい。

30

【 0 0 5 4 】

以下に、有機エレクトロルミネッセンス素子に用いることが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ができる材料は、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、R'、R₁～R₁₀は、各々独立に水素原子または置換基を表す。Xは環骨格を形成する炭素原子または複素原子を表し、nは3～5の整数を表し、Yは置換基を表し、mは0以上の整数を表す。

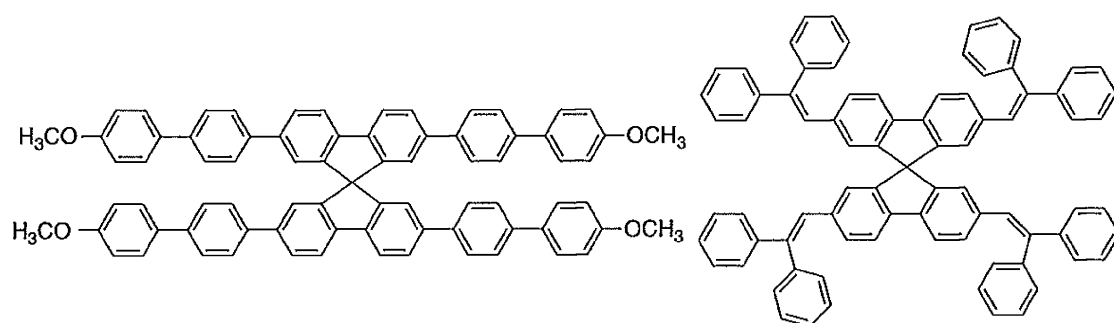
40

【 0 0 5 5 】

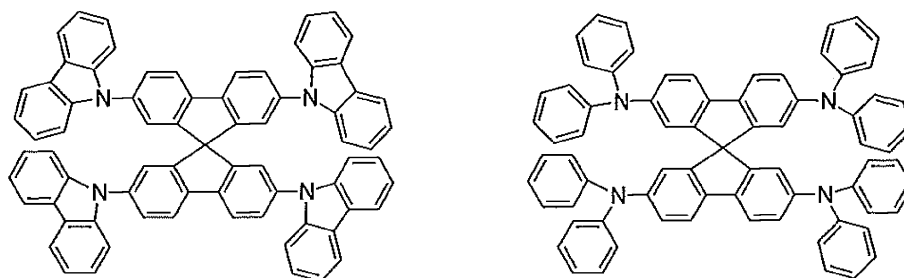
まず、発光層のホスト材料としても用いることができる好ましい化合物を挙げる。

【 0 0 5 6 】

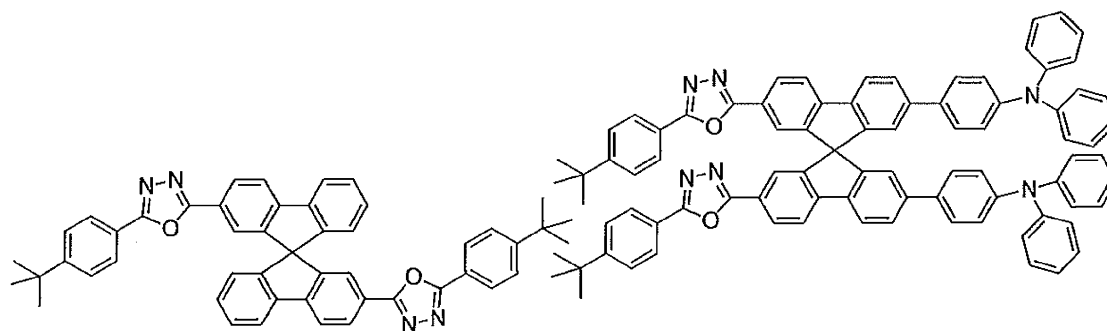
【化 2 0】



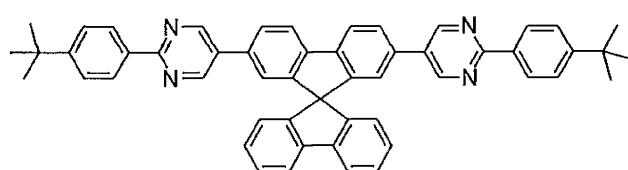
10



20

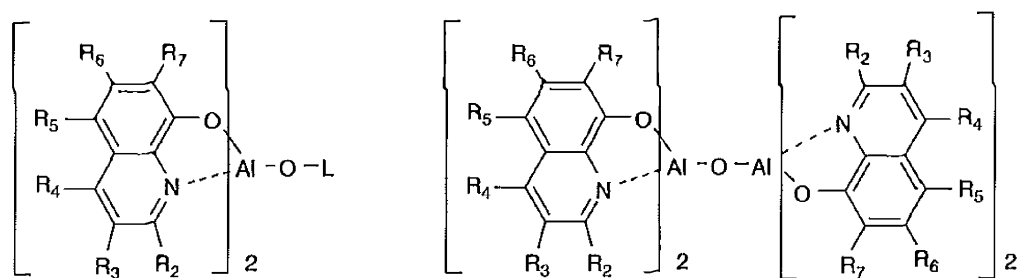
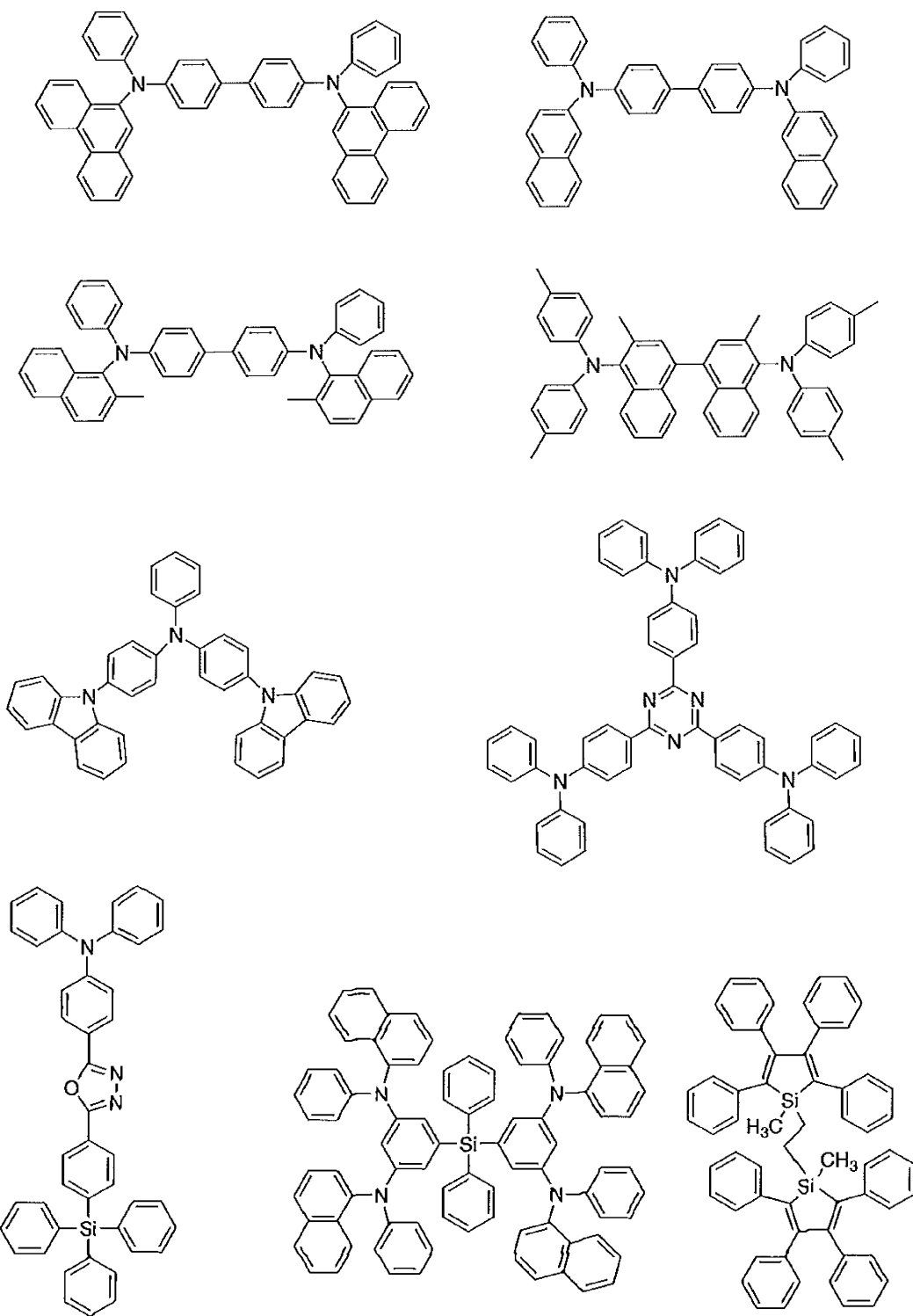


30



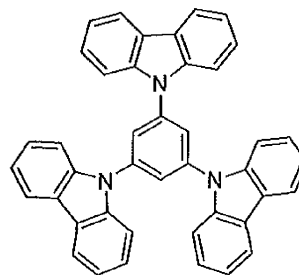
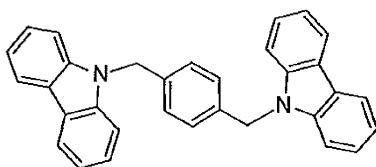
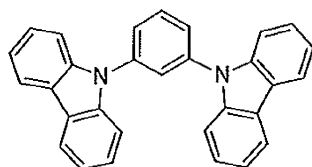
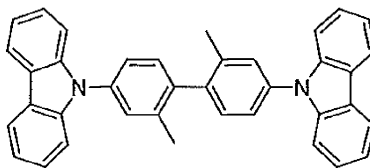
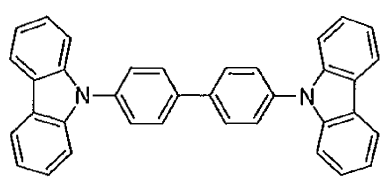
【 0 0 5 7】

【化 2 1】

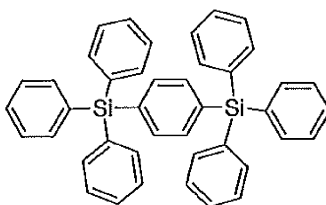


【 0 0 5 8 】

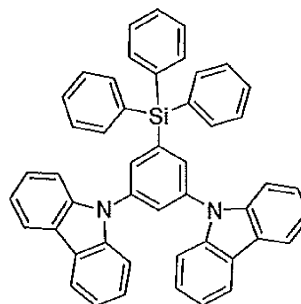
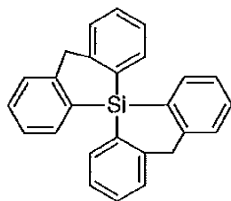
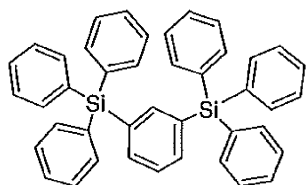
【化 2 2】



10



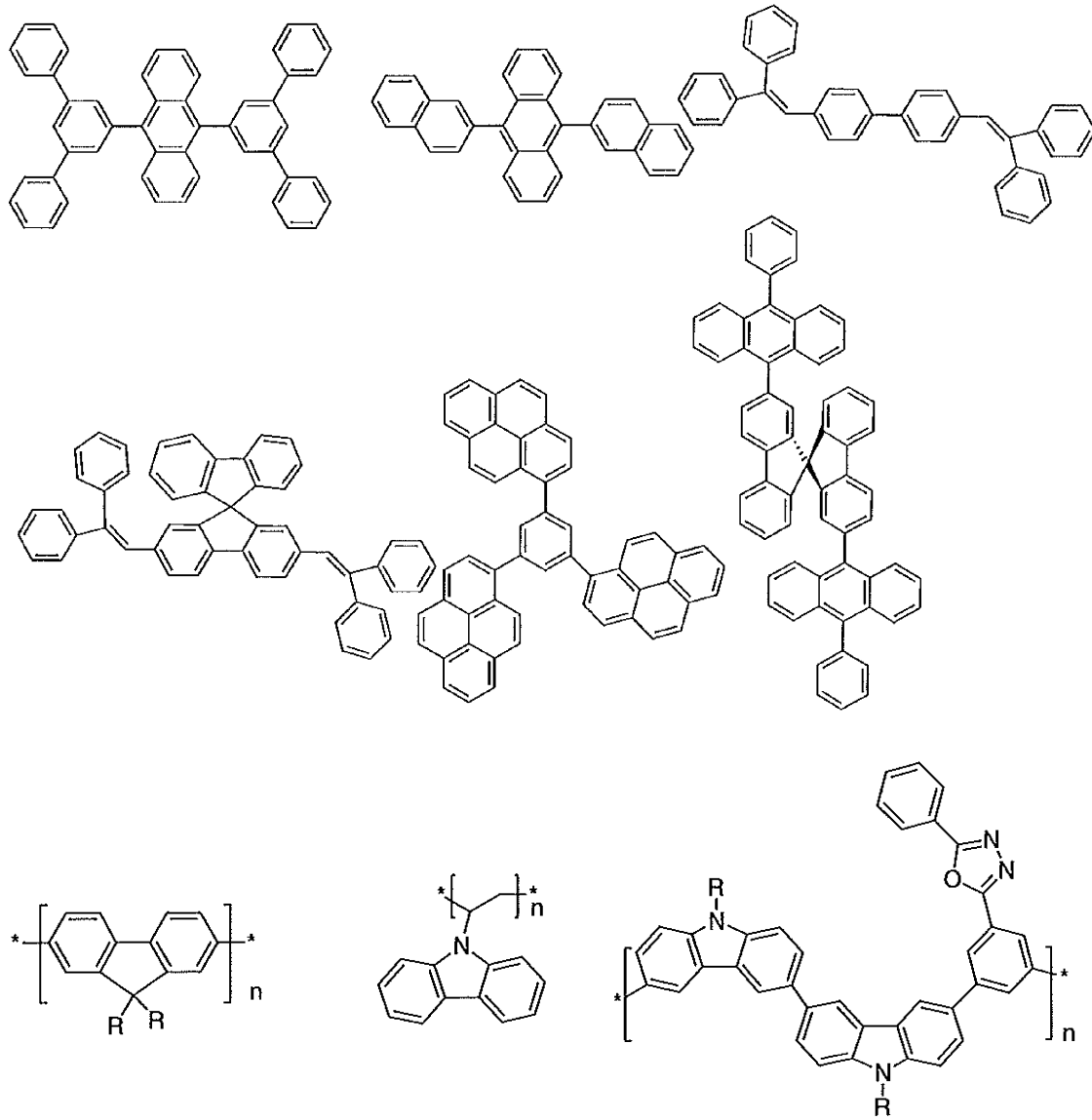
20



30

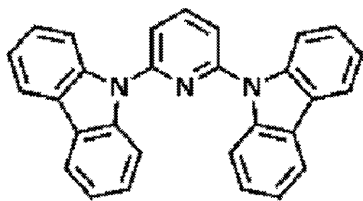
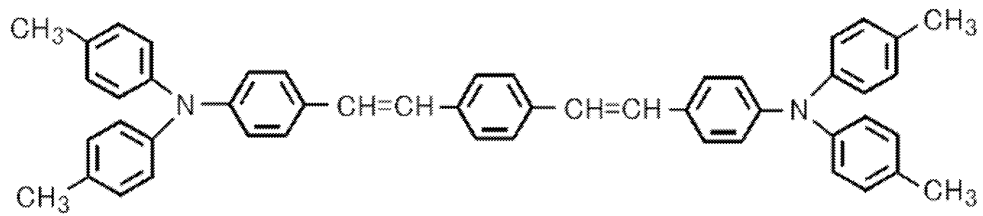
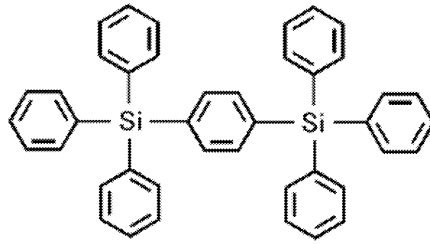
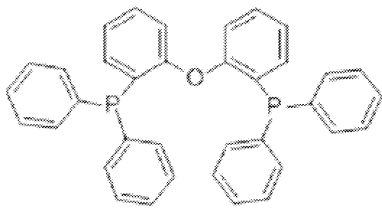
【 0 0 5 9】

【化 2 3】



【 0 0 6 0 】

【化 2 4】



10

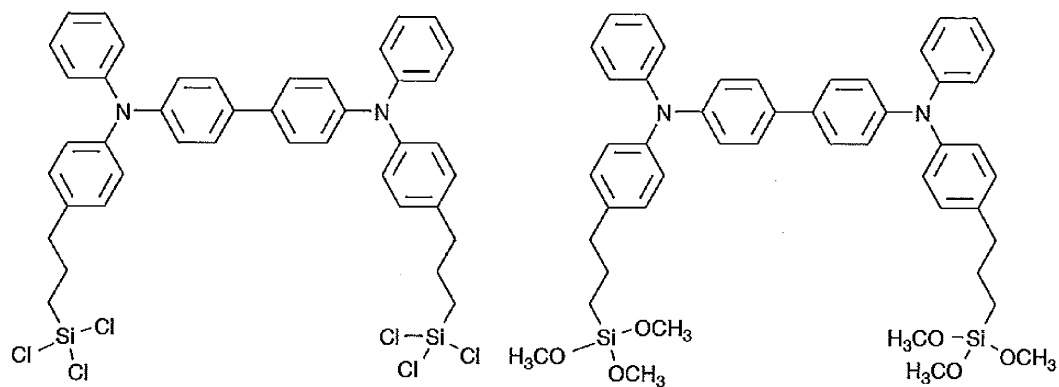
20

【 0 0 6 1】

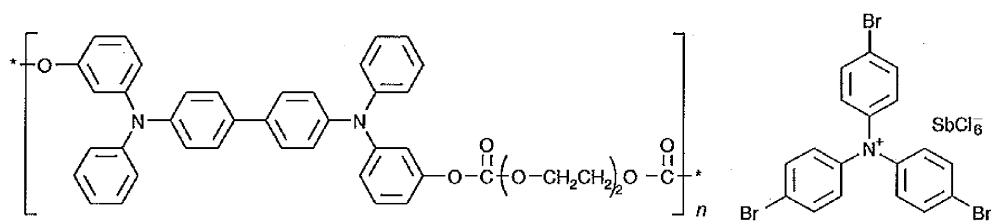
次に、正孔注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 0 6 2】

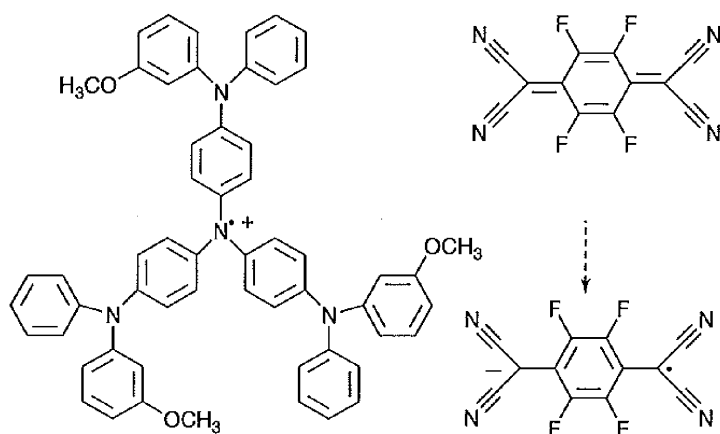
【化 2 5】



10



20



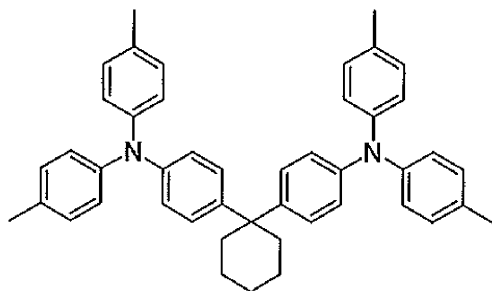
30

【 0 0 6 3 】

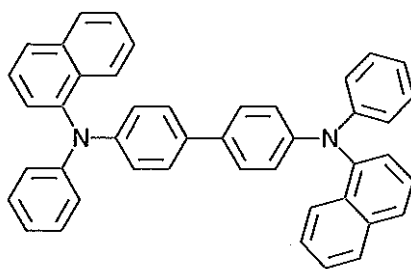
次に、正孔輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 0 6 4 】

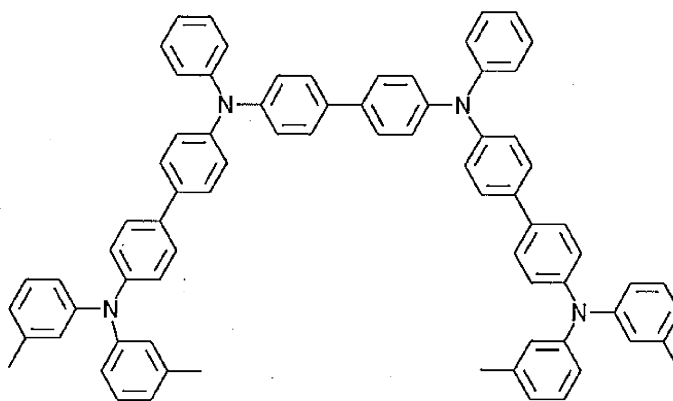
【化 2 6】



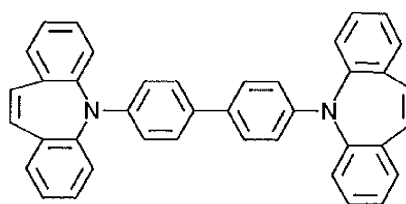
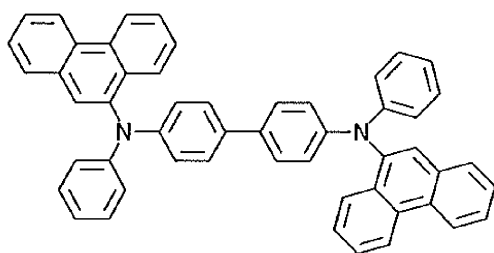
10



20

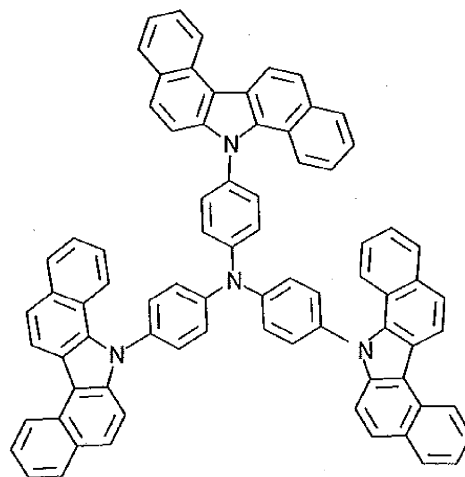
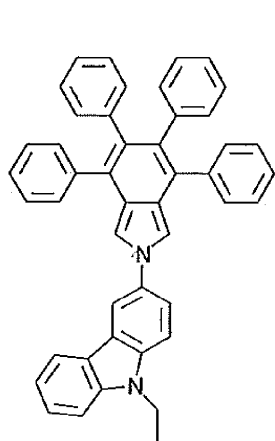


30

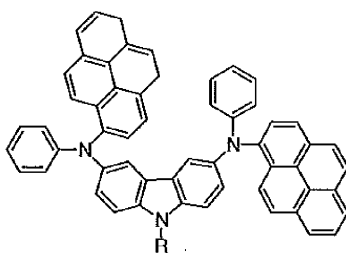
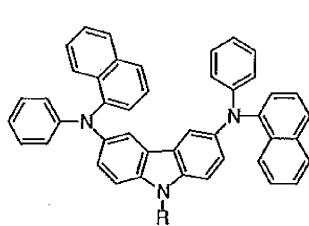


【 0 0 6 5】

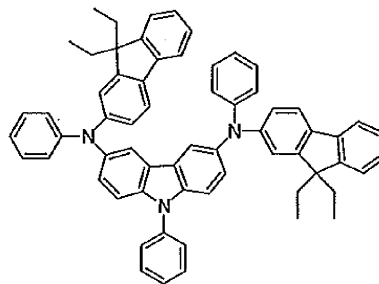
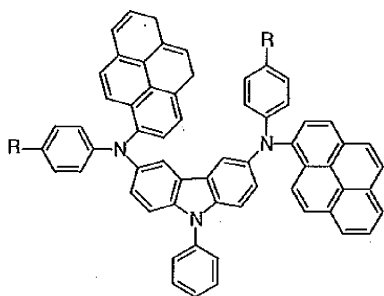
【化 2 7】



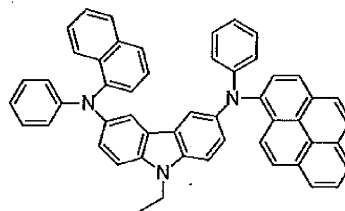
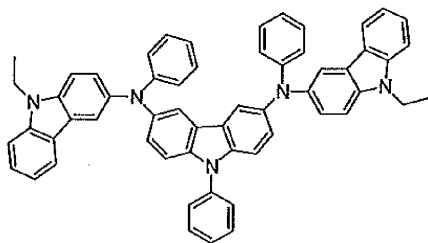
10



20



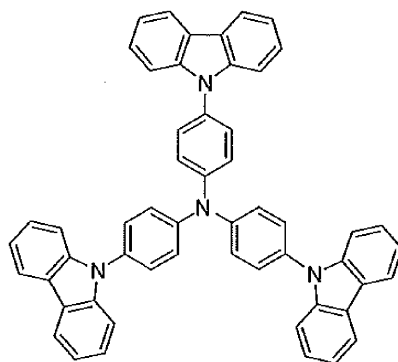
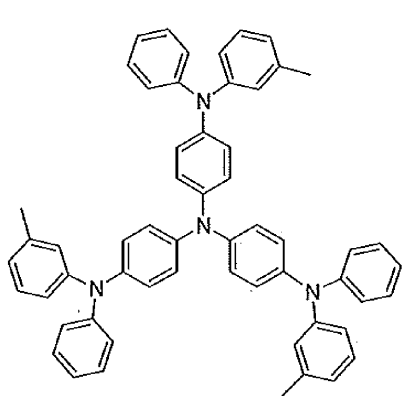
30



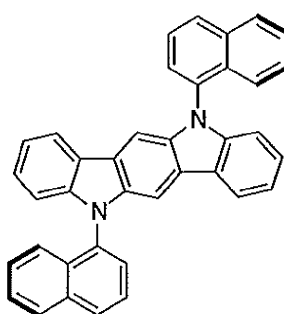
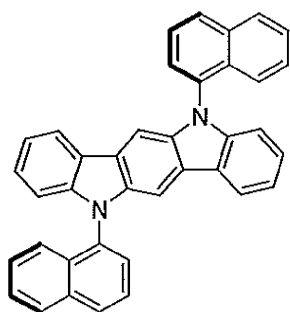
40

【 0 0 6 6 】

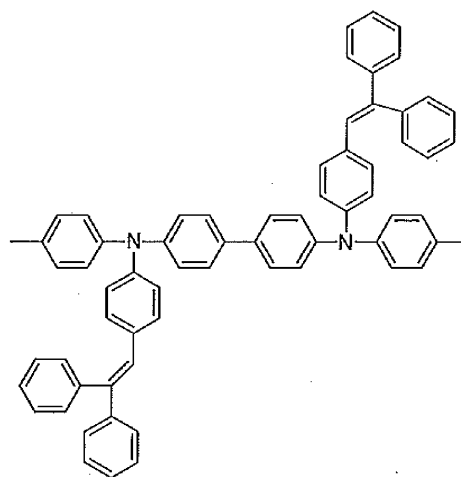
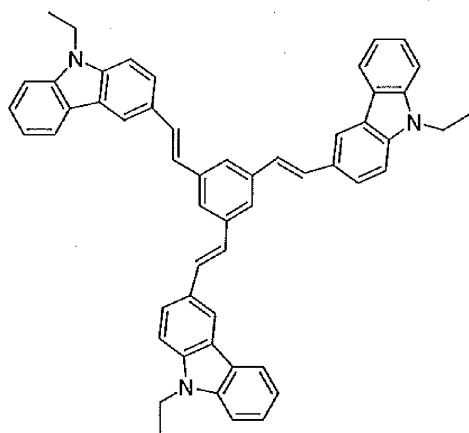
【化 2 8】



10



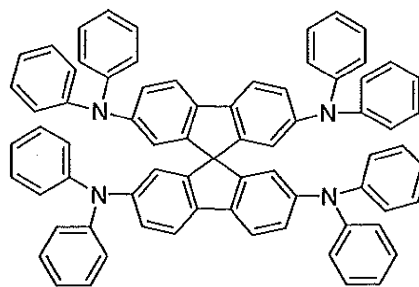
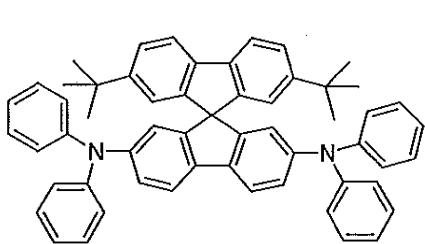
20



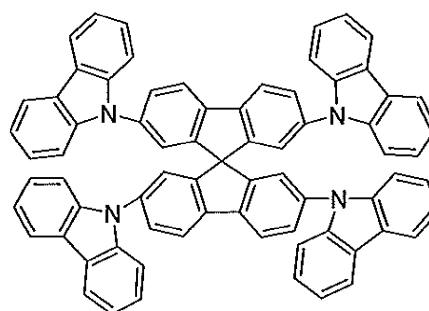
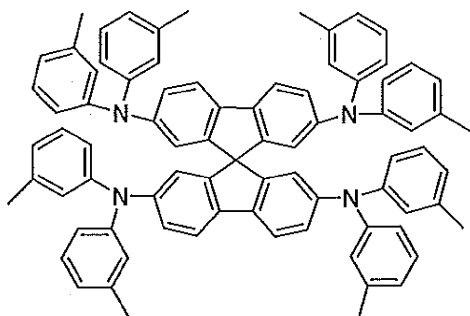
30

【 0 0 6 7 】

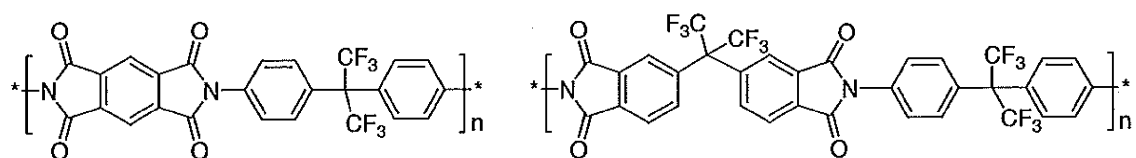
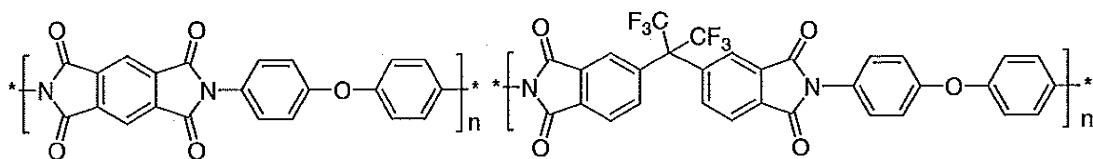
【化 2 9】



10



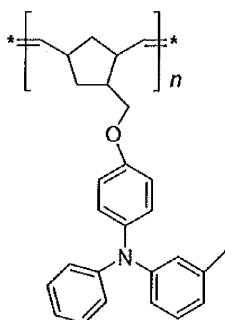
20



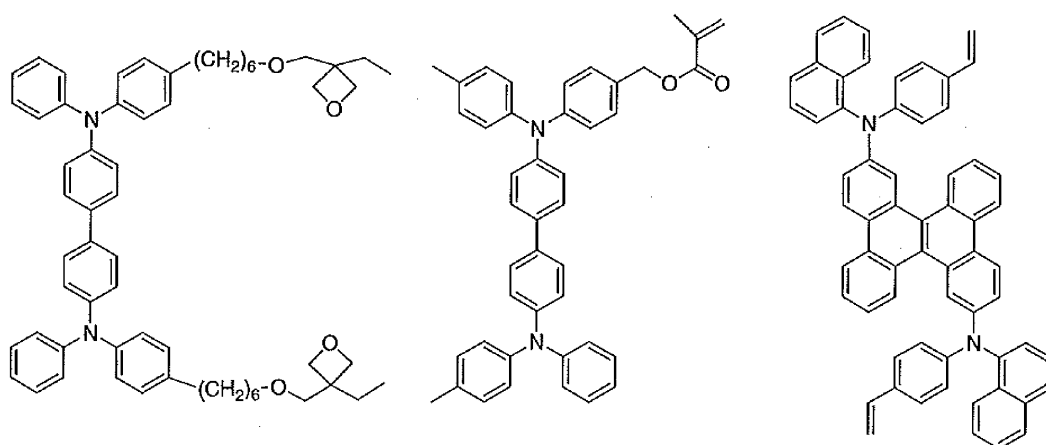
30

【 0 0 6 8 】

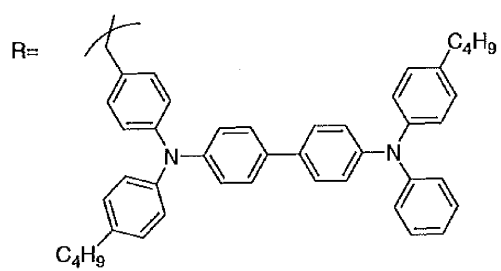
【化 3 0】



10



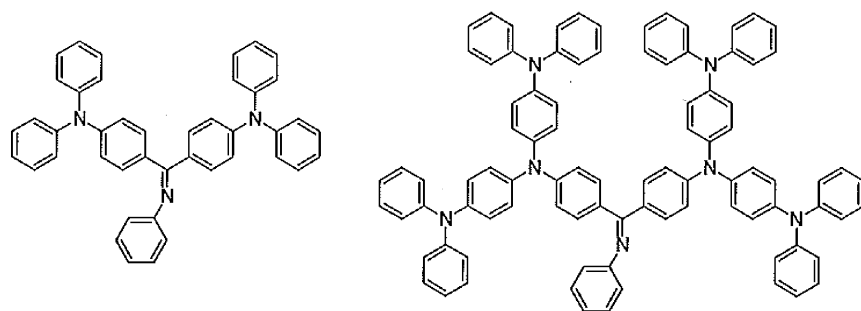
20



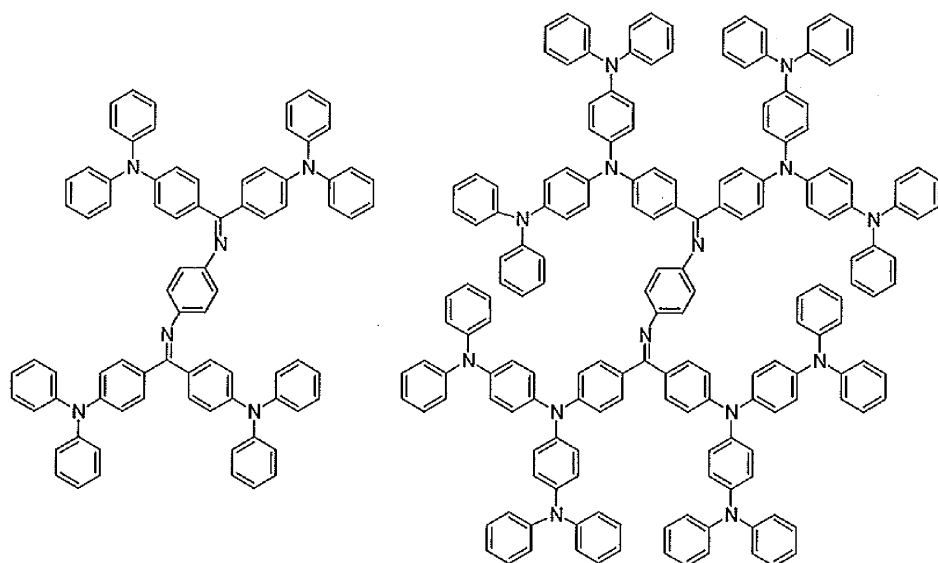
30

【 0 0 6 9】

【化 3 1】



10



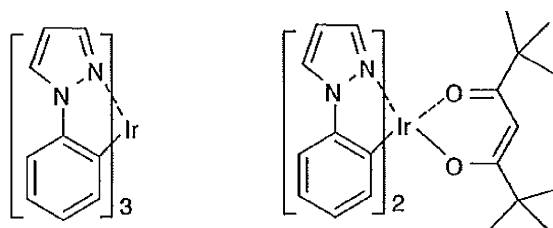
20

【 0 0 7 0】

次に、電子阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 0 7 1】

【化 3 2】



30

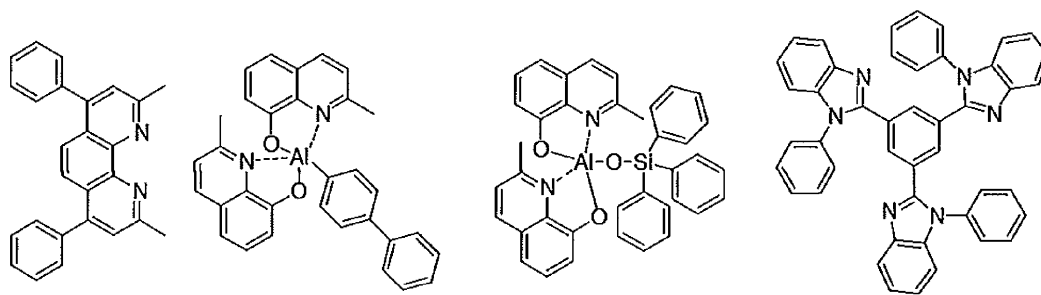
【 0 0 7 2】

次に、正孔阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

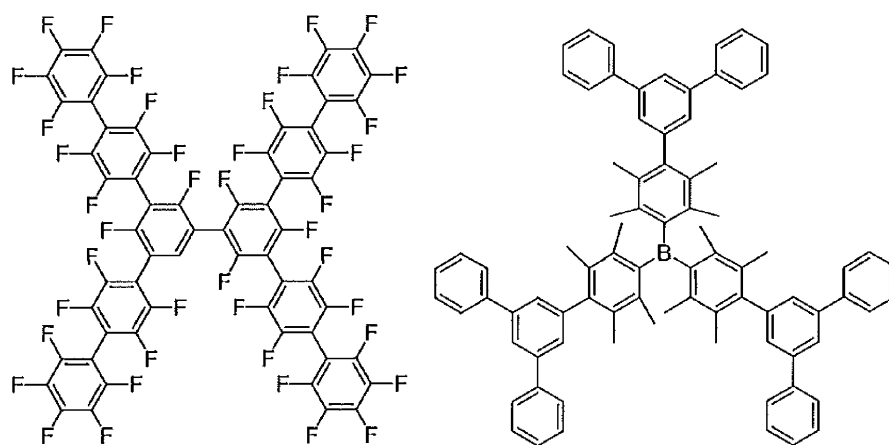
【 0 0 7 3】

40

【化 3 3】



10



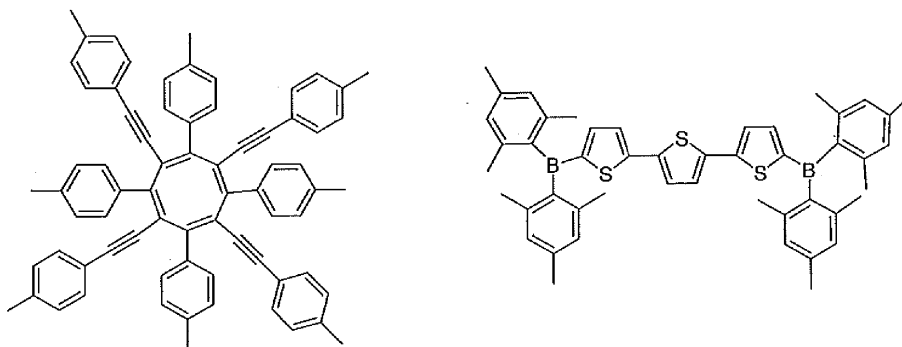
20

【 0 0 7 4 】

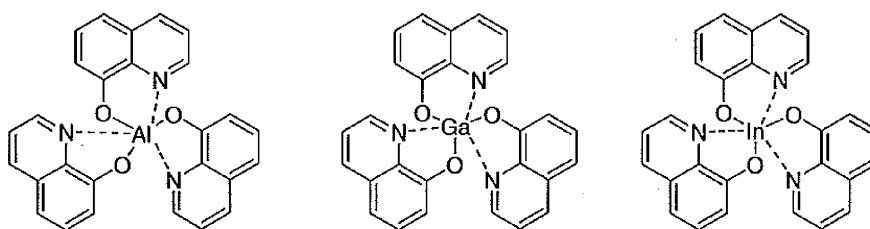
次に、電子輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 0 7 5 】

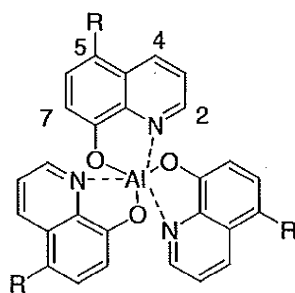
【化 3 4】



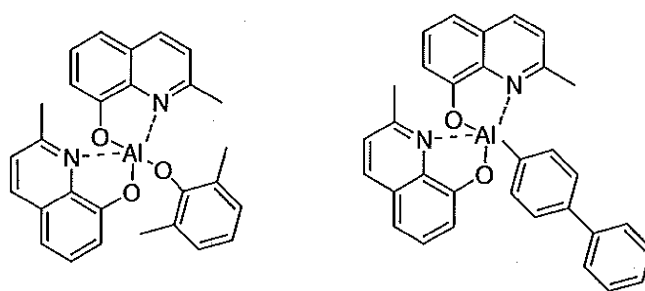
10



20



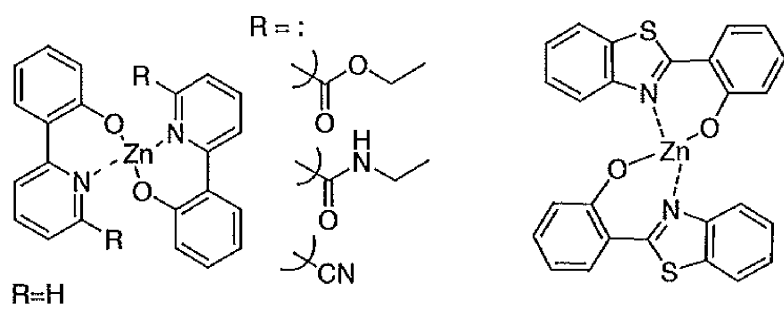
30



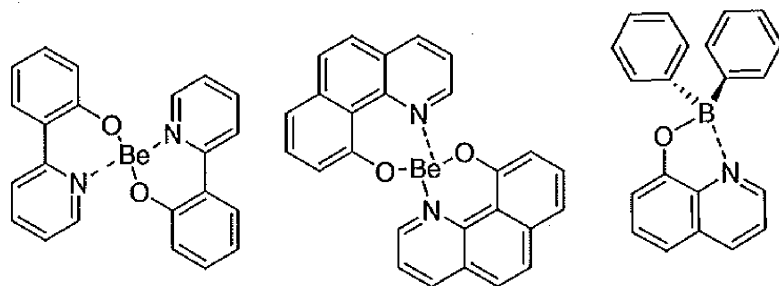
40

【 0 0 7 6 】

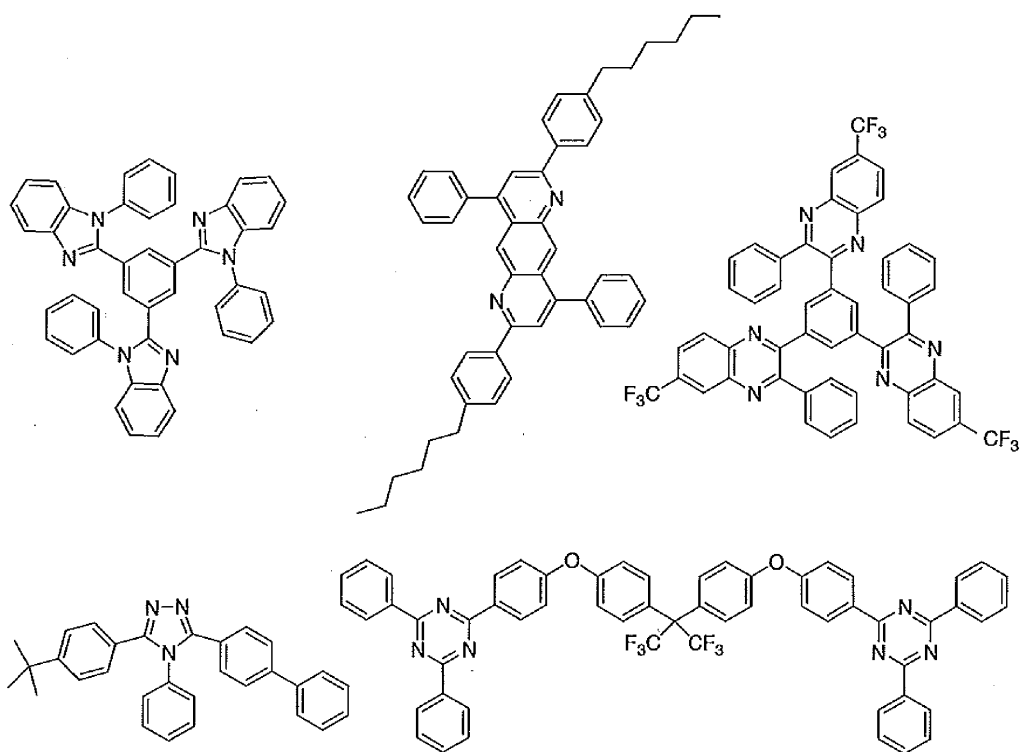
【化 3 5】



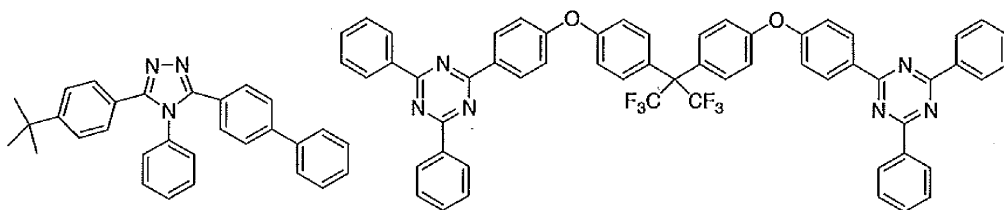
10



20



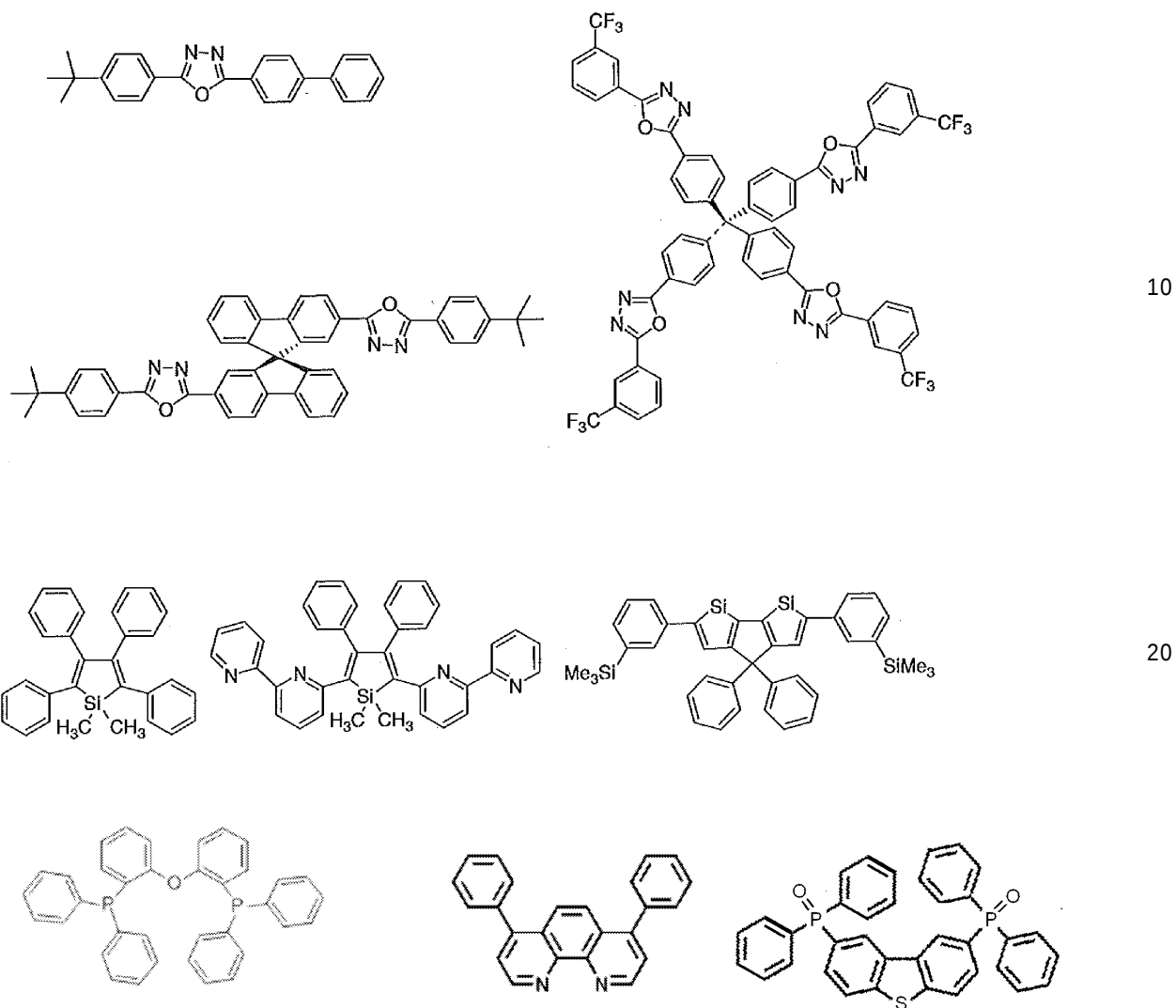
30



40

【 0 0 7 7 】

【化 3 6】



10

20

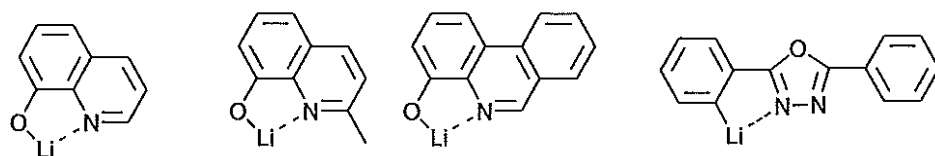
30

【0078】

次に、電子注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0079】

【化 3 7】



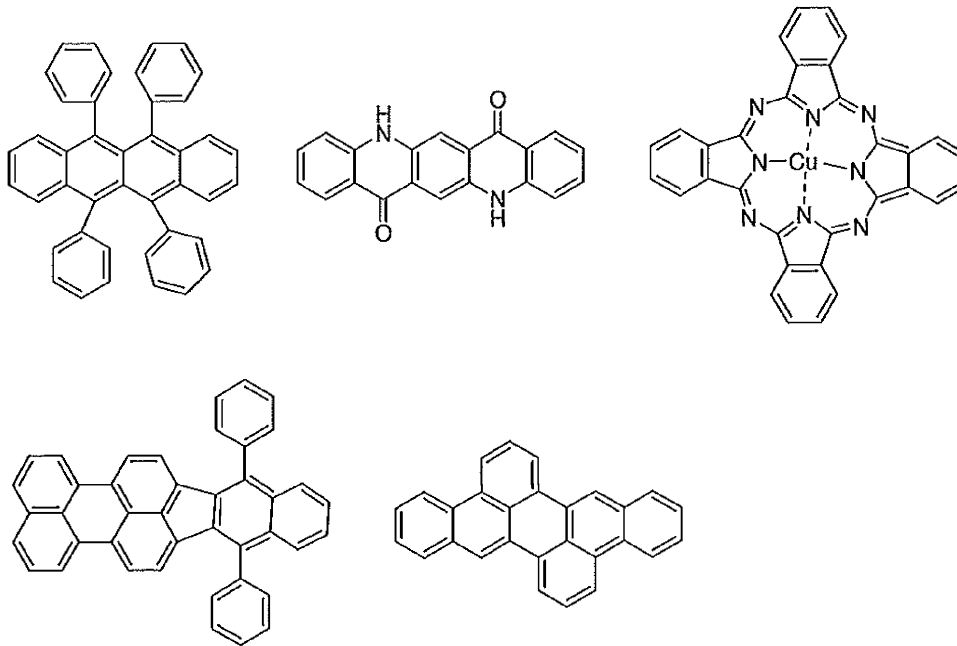
【0080】

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

【0081】

40

【化 3 8】



10

【 0 0 8 2 】

20

上述の方法により作製された有機エレクトロルミネッセンス素子は、得られた素子の陽極と陰極の間に電界を印加することにより発光する。このとき、励起一重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長の光が、蛍光発光および遅延蛍光発光として確認される。また、励起三重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長が、りん光として確認される。通常の蛍光は、遅延蛍光発光よりも蛍光寿命が短いため、発光寿命は蛍光と遅延蛍光で区別できる。

一方、りん光については、本発明の化合物のような通常の有機化合物では、励起三重項エネルギーは不安定で熱等に変換され、寿命が短く直ちに失活するため、室温では殆ど観測できない。通常の有機化合物の励起三重項エネルギーを測定するためには、極低温の条件での発光を観測することにより測定可能である。

30

【 0 0 8 3 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極が X - Y マトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明によれば、発光層に一般式 (1) で表される化合物を含有させることにより、発光効率が大きく改善された有機発光素子が得られる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子は、さらに様々な用途へ応用することが可能である。例えば、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いて、有機エレクトロルミネッセンス表示装置を製造することが可能であり、詳細については、時任静士、安達千波矢、村田英幸共著「有機 E L ディスプレイ」(オーム社)を参照することができる。また、特に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、需要が大きい有機エ

40

【実施例】

【 0 0 8 4 】

以下に合成例および実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

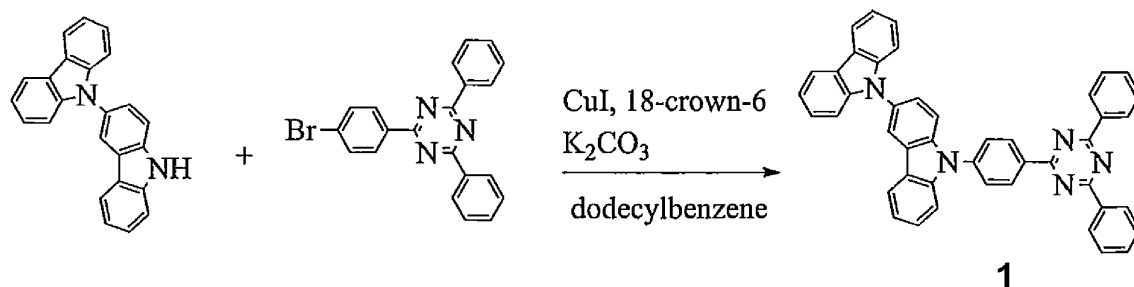
【 0 0 8 5 】

(合成例 1)

本合成例において、以下のスキームにしたがって化合物 1 を合成した。

50

【化 3 9】



10

【0086】

3 - カルバゾリルカルバゾール (0.25 g, 0.75 mmol)、2 - ブロモ - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン (0.29 g, 0.75 mmol)、ヨウ化銅 (0.021 g, 0.11 mmol)、18 - クラウン - 6 - エーテル (0.030 g, 0.11 mmol)、炭酸カリウム (0.62 g, 4.5 mmol) をドデシルベンゼン (2.0 mL) に入れ、窒素ガスの環境下で 220 で 2 日間加熱した。反応終了後、ジクロロメタンで抽出し、炭酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルのカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン / ジクロロメタン = 80 / 20) にて精製することにより化合物 1 を得た (収量 0.25 g (4.0 mmol)、収率 53%)。

20

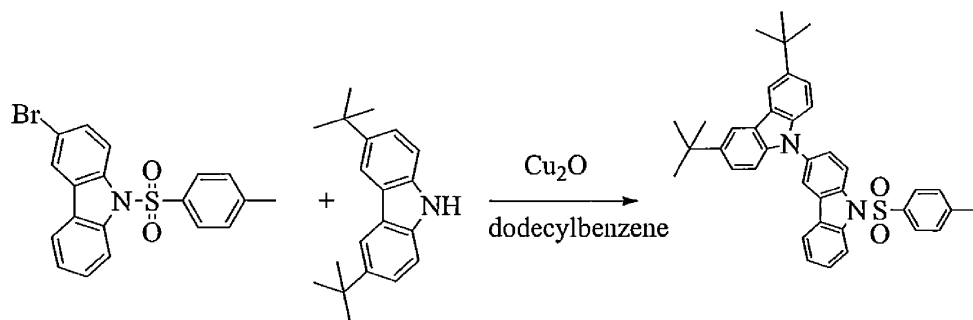
^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ (ppm) 9.08(d, $J=9.0\text{Hz}$, 2H), 8.84(d, $J=6.5\text{Hz}$, 4H), 8.32(d, $J=2.0\text{Hz}$, 1H), 8.20(d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 8.15(d, $J=7.5$, 1H), 7.91(d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.75(d, $J=9.0\text{Hz}$, 1H), 7.67-7.59(m, 8H), 7.55-7.51(m, 1H), 7.45-7.41(m, 4H), 7.38-7.35(m, 1H), 7.33-7.29(m, 2H)

【0087】

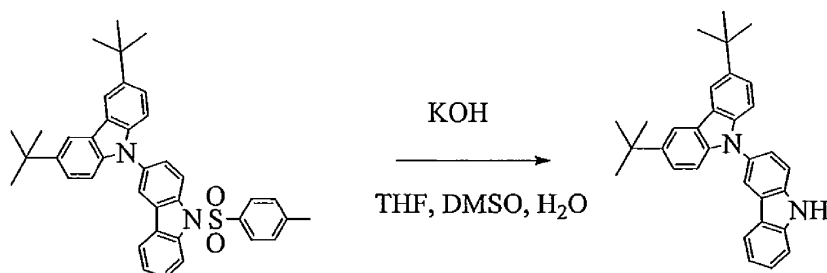
(合成例 2)

本合成例において、以下のスキームにしたがって化合物 2 を合成した。

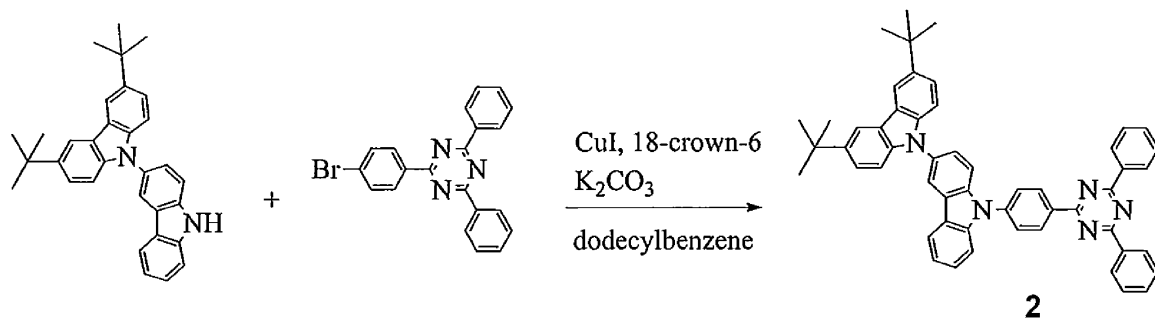
【化 4 0】



Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3

【 0 0 8 8 】

[Scheme 1] 3, 6 - tert - ブチル - 9 - (9 - トシル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) - 9 H - カルバゾールの合成

3 - プロモ - 9 - トシル - 9 H - カルバゾール (4 . 4 7 g 、 1 1 . 5 m m o l) 、 3 , 6 - ジ - tert - ブチル - 9 H - カルバゾール (3 . 0 4 g 、 1 0 . 9 m m o l) 、 酸化銅 (I) (3 . 9 6 g 、 2 7 . 6 m m o l) をドデシルベンゼン (2 . 0 m L) に入れ、窒素ガスの環境下、220℃で20時間加熱した。反応終了後、酸化銅 (I) をろ過して除去した後、シリカゲルのカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : ヘキサン / ジクロロメタン = 7 0 / 3 0) にて精製した (収量 2 . 2 1 g (1 1 . 5 m m o l) 、 収率 3 2 . 2 %) 。

40

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 8.38 (d , $J=8.5\text{Hz}$, 1H) , 8.16 (d , $J=1.5\text{Hz}$, 1H) , 8.07 (d , $J=2.0\text{Hz}$, 1H) , 7.87 (d , $J=7.5\text{Hz}$, 1H) , 7.80 (d , $J=8.5\text{Hz}$, 2H) , 7.66 (dd , $J=2.5\text{Hz}$, $J=2.0\text{Hz}$, 1H) , 7.57-7.53 (m , 1H) , 7.46 (dd , $J=2.0\text{Hz}$, $J=1.5\text{Hz}$, 2H) , 7.40-7.37 (m , 1H) , 7.32 (d , $J=9.0\text{Hz}$, 2H) , 7.20 (d , $J=8.0\text{Hz}$, 2H) , 2.33 (s , 3H) , 1.47 (s , 18H)

【 0 0 8 9 】

[Scheme 2] 3, 6 - ジ - tert - ブチル - 9 - (9 H - カルバゾール - 3 - イル) - 9 H - カルバゾールの合成

3, 6 - ジ - tert - ブチル - 9 - (9 - トシル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) - 9

50

H - カルバゾール (2 . 0 8 g , 3 . 4 7 m m o l) 、水酸化カリウム (2 . 2 2 g , 3 9 . 5 m m o l) をテトラヒドロフラン (4 . 6 m L) とジメチルスルホキシド (2 . 3 m L) と水 (0 . 7 m L) の混合溶媒中で 7 0 で 5 時間攪拌した。反応終了後、硫酸で中和し、トルエンで抽出後、硫酸ナトリウムで乾燥した。エバポレーターで溶媒を除去した後、再結晶 (イソプロパノール / メタノール = 5 0 / 5 0) にて精製した (収量 1 . 1 7 g (2 . 5 1 m m o l 、収率 7 2 . 5 %)) 。

^1H NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) 11.54(s, 1H), 8.34(d, J=2.0Hz, 1H), 8.30(d, J=1.5Hz, 2H), 8.20(d, J=8.0Hz, 1H), 7.72(d, J=8.5Hz, 1H), 7.56(d, J=8.5Hz, 1H), 7.53(dd, J=2.0Hz, J=2.0Hz, 1H), 7.48-7.44(m, 3H), 7.25(d, J=8.5Hz, 2H), 7.19-7.16(m, 1H), 1.43(s, 18H)

10

【 0 0 9 0 】

[Scheme 3] 9 . - (4 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) フェニル) - 9 . H - (3 . 6 . - tert - ブチルカルバゾリル) カルバゾールの合成

3 - (3 , 6 - ジtert - ブチル - カルバゾリル) カルバゾール (0 . 3 4 g 、 0 . 7 7 m m o l) 、 4 - ブロモフェニル - ジフェニル triaジン (0 . 3 8 g 、 0 . 9 7 m m o l) にヨウ化銅 (0 . 0 1 g 、 0 . 0 5 m m o l) 、 1 8 - クラウン - 5 - エーテル (0 . 0 2 7 g 、 0 . 1 0 m m o l) 、炭酸カリウム (0 . 1 3 8 g 、 1 . 0 0 m m o l) 、ドデシルベンゼン (0 . 9 m l) を加え、 2 2 0 で一晩反応させた。反応終了後、ジクロロメタンを加えセライトでろ過した。濃縮後、ジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで濃縮した。シリカゲルのカラムクロマトグラフィー (シクロヘキサン / ジクロロメタン = 7 0 / 3 0) にて精製することにより化合物 2 を得た (収量 0 . 3 g 、粗収率 5 1 . 9 %) 。

20

MALDI - TOF - MS $m/z=751$ ($[M]^+$)

^1H NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) 9.08(d, J=8.5Hz, 2H), 8.82(d, J=7.5Hz, 4H), 8.57(d, J=2.0Hz, 1H), 8.41(d, J=7.5Hz, 1H), 8.33(d, J=2.0Hz, 2H), 8.08(d, J=8.5Hz, 2H), 7.82(d, 9.0Hz, 1H), 7.76-7.65(m, 8H), 7.58-7.55(m, 1H), 7.50(dd, J=1.5Hz, J=1.5Hz, 2H), 7.39-7.36(m, 1H), 7.33(d, 9.0Hz, 2H), 1.43(s, 18H)

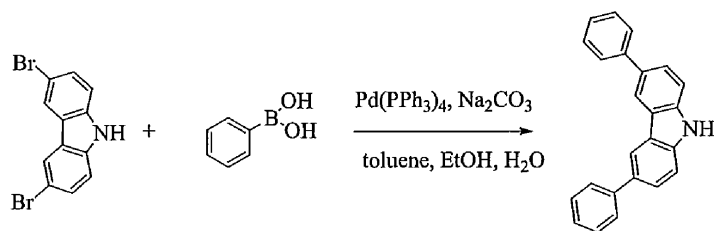
【 0 0 9 1 】

(合成例 3)

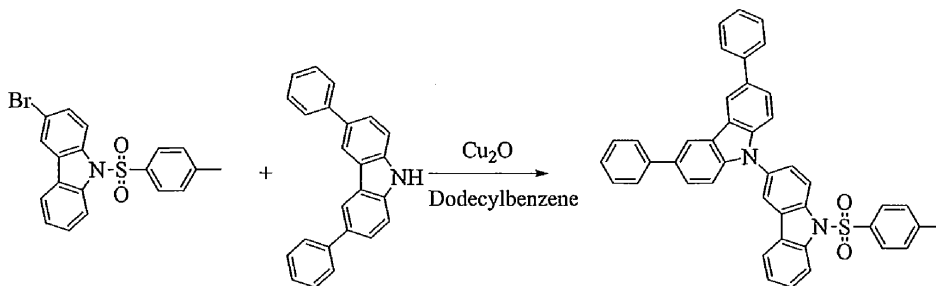
30

本合成例において、以下のスキームにしたがって化合物 3 を合成した。

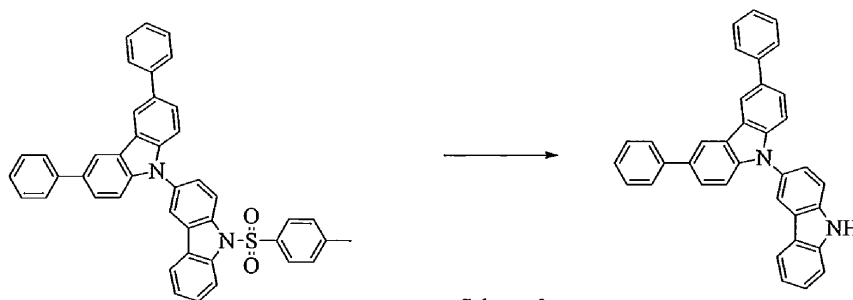
【化 4 1】



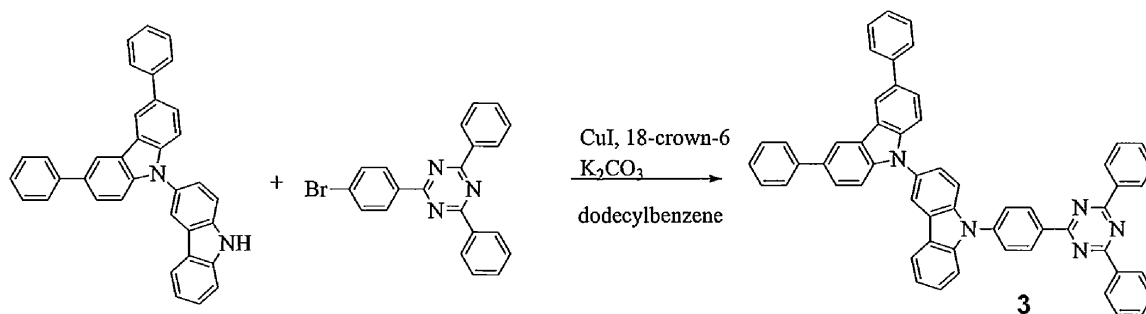
Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4

【0092】

[Scheme 1] 3,6-ジフェニル-カルバゾールの合成

3,6-ジブロモカルバゾール(13 g、40 mmol)、フェニルボロン酸(11.7 g、96 mmol)、炭酸ナトリウム(21.9 g、207 mmol)にトルエン(200 ml)、エタノール(100 ml)、水(53 ml)を加え、脱気後かくはんした。さらにPd(PPh₃)₄(4.61 g、3.99 mmol)を加え、脱気後80℃で12時間反応させた。反応終了後、ジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで濃縮した。シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにて精製した(溶離液: シクロヘキサン/ジクロロメタン=50/50)。ヘキサンで再結晶した(収量4.32 g、収率33.8%)。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.34(d, J=1.5Hz, 2H), 8.11(s, 1H), 7.72(dd, J=1.0Hz, J=1.0Hz, 4H), 7.69(dd, J=1.5Hz, J=2.0Hz, 2H), 7.51-7.46(m, 6H), 7.36-7.33(m, 2H)

【0093】

10

20

30

40

50

[Scheme 2] 3, 6-ジフェニル-9-トシル-9H-カルバゾールの合成

3-ブromo-9-トシル-9H-カルバゾール(4.20g, 13.2mmol)、3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾール(4.87g, 12.5mmol)、酸化銅(I)(4.54g, 31.8mmol)をドデシルベンゼン(12.3mL)に入れ、窒素ガスの環境下で220℃で20時間加熱した。反応終了後、酸化銅(I)をろ過して除去した後、シリカゲルのカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/ジクロロメタン=50/50)にて精製した(収量3.24g(5.07mmol)、収率38.5%)。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.58(d, J=8.5Hz, 1H), 8.43(d, J=1.5Hz, 2H), 8.41(d, J=8.5Hz, 1H), 8.14(d, J=2.0Hz, 1H), 7.92(d, J=7.5Hz, 1H), 7.84(d, J=8.5Hz, 2H), 7.75-7.72(m, 6H), 7.68(dd, J=1.5Hz, J=2.0Hz, 2H), 7.59-7.56(m, 1H), 7.52-7.45(m, 5H), 7.42-7.39(m, 1H), 7.37-7.35(m, 2H), 2.34(s, 3H)

【0094】

[Scheme 3] 9-(9H-カルバゾール-3-イル)-3, 6-ジフェニル-9H-カルバゾールの合成

3, 6-ジフェニル-9-トシル-9H-カルバゾール(3.22g, 5.03mmol)、水酸化カリウム(3.22g, 57.3mmol)をテトラヒドロフラン(6.7mL)とジメチルスルホキシド(3.3mL)と水(1.0mL)の混合溶媒中で70℃で5時間攪拌した。反応終了後、硫酸で中和し、トルエンで抽出後、硫酸ナトリウムで乾燥した。エバポレーターで溶媒を除去した後、再結晶(クロロホルム/ヘキサン=50/50)にて精製した(収量1.20g(2.48mmol)、収率49.2%)。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.44(d, J=2.0Hz, 2H), 8.29(s, 1H), 8.27(s, 1H), 8.08(d, J=8.0Hz, 1H), 7.75(d, J=7.0Hz, 4H), 7.68(dd, J=1.5Hz, J=1.5Hz, 2H), 7.60(dd, J=1.5Hz, J=2.0Hz, 1H), 7.50-7.47(m, 8H), 7.37-7.34(m, 2H), 7.30-7.27(m, 1H)

【0095】

[Scheme 4] 9'-(4-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)フェニル)-9'H-(3'6'-ジフェニルカルバゾリル)カルバゾール

3-(3, 6-ジフェニル-カルバゾリル)カルバゾール(0.35g, 0.72mmol)、4-ブromoフェニル-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン(0.31g, 0.80mmol)にヨウ化銅(0.010g, 0.04mmol)、18-クラウン-5-エーテル(0.038g, 0.14mmol)、炭酸カリウム(0.10g, 0.72g)、ドデシルベンゼン(0.72mL)を加え、220℃で一晩反応させた。反応終了後、ジクロロメタンを加えセライトでろ過した。濃縮後、ジクロロメタンで抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで濃縮した。シリカゲルのカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/ジクロロメタン=70/30)にて精製することにより化合物3を得た(収量0.10g、収率17.5%)。

¹H NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) 9.09(d, J=8.5Hz, 2H), 8.82(d, J=7.0Hz, 4H), 8.78(d, J=1.5Hz, 2H), 8.68(d, J=2.0Hz, 1H), 8.43(d, J=8.0Hz, 1H), 8.09(d, J=8.5Hz, 2H), 7.85(d, J=7.5Hz, 5H), 7.81(dd, J=1.5Hz, J=1.5Hz, 2H), 7.76-7.67(m, 9H), 7.53-7.49(m, 6H), 7.42-7.35(m, 3H)

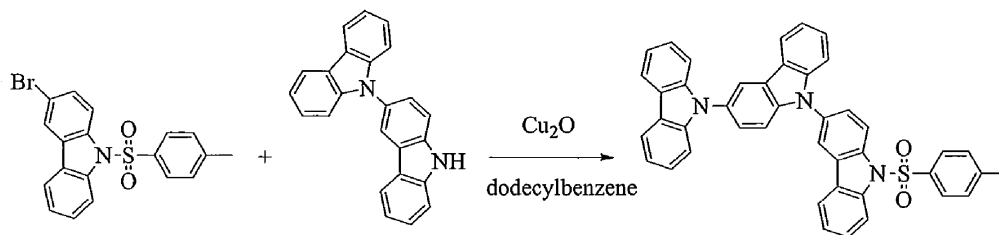
MALDI-TOF-MS:m/z=791([M]⁺)

【0096】

(合成例4)

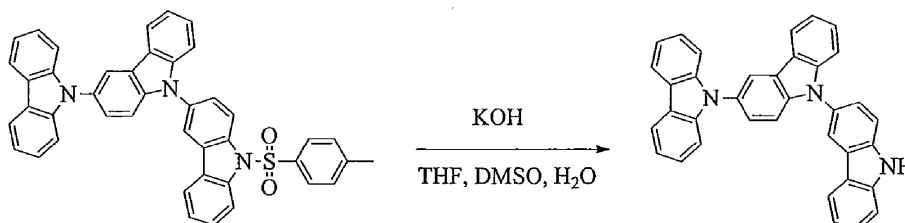
本合成例において、以下のスキームにしたがって化合物4を合成した。

【化 4 2】

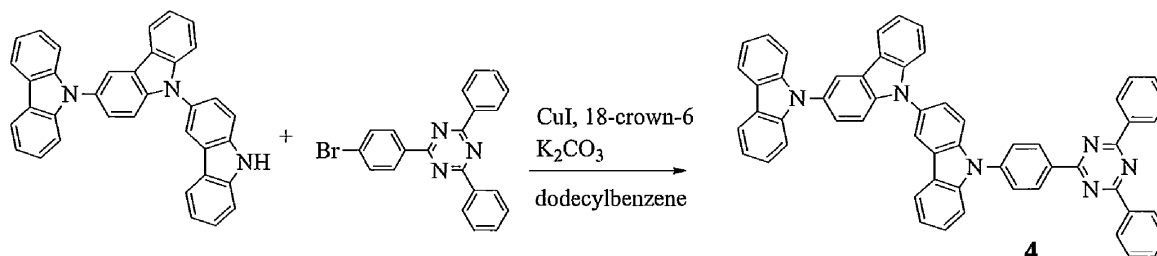


Scheme 1

10



Scheme 2



Scheme 3

20

【 0 0 9 7 】

[Scheme 1] 9-(9-(9-(4-toluenesulfonyl)-9H-carbazol-3-yl)-9H-carbazol-3-yl)-9H-carbazoleの合成

3-ブロモ-9-トシル-9H-カルバゾール(1.70g, 4.36mmol)、3-カルバゾリルカルバゾール(1.52g, 4.59mmol)、酸化銅(I)(2.2g, 15.5mmol)をドデシルベンゼン(4.3mL)中で、220℃にて20時間不活性雰囲気下で反応させた。反応終了後、ろ過により酸化銅(I)を除去した後、シリカゲルのカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/ジクロロメタン=50/50)にて精製した(収量1.14g(1.75mmol)、収率38.1%)。

30

¹H NMR(500 MHz, CDCl₃): 8.60(d, J=9.0Hz, 1H), 8.41(d, J=8.5Hz, 1H), 8.31(d, J=1.0Hz, 1H), 8.20-8.17(m, 3H), 8.14(d, J=8.0Hz, 1H), 7.94(d, J=7.5Hz, 1H), 7.84(d, J=8.5Hz, 2H), 7.75(dd, J=2.0Hz, J=2.0Hz, 1H), 7.58-7.54(m, 3H), 7.48-7.40(m, 7H), 7.35-7.29(m, 3H), 7.22(d, J=8.0Hz, 2H), 2.34(s, 3H)

【 0 0 9 8 】

[Scheme 2] 9-(9-(9H-カルバゾリル-3-イル)-9H-カルバゾリル-3-イル)-9H-カルバゾールの合成

40

9-(9-(9-トシル-9H-カルバゾリル-3-イル)-9H-カルバゾリル-3-イル)-9H-カルバゾール(1.05g, 2.16mmol)、水酸化カリウム(1.38g, 24.6mmol)をテトラヒドロフラン(2.9mL)とジメチルスルホキシド(1.4mL)と水(0.4mL)の混合溶媒中で70℃で5時間攪拌した。反応終了後、硫酸で中和し、トルエンで抽出後、硫酸ナトリウムで乾燥した。エバポレーターで溶媒を除去した後、再結晶(クロロホルム/ヘキサン=20/80)にて精製した(収量0.62g(1.3mmol)、収率59%)。

¹H NMR(500 MHz, DMSO): 11.62(s, 1H), 8.56(d, J=2.0Hz, 1H), 8.50(d, J=2.0Hz, 1H), 8.37(d, J=7.5Hz, 1H), 8.29(d, J=8.0Hz, 2H), 8.25(d, J=8.0Hz, 1H), 7.80(d, J=8.5Hz, 1

50

H), 7.66(dd, J=2.0Hz, J=2.0Hz, 1H), 7.61-7.7.59(m, 3H), 7.50-7.43(m, 4H), 7.41-7.38(m, 3H), 7.32-7.29(m, 3H), 7.22-7.19 (m, 1H)

【 0 0 9 9 】

[Scheme 3] 9' - (4 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) フェニル) - 9' H - 3 , 9' : 3' , 9' ' - ターシャルカルバゾールの合成

3 - (3 - (3 - カルバゾリル) カルバゾリル) カルバゾール (0 . 2 6 g 、 0 . 5 m m o l) 、 3 , 6 - ジブプロモ - 9 - トシルカルバゾール (0 . 2 3 g 、 0 . 6 m m o l) 、 ヨウ化銅 (0 . 0 0 5 g 、 0 . 0 2 m m o l) 、 1 8 - クラウン - 6 - エーテル (0 . 0 2 5 g 、 0 . 0 9 m m o l) 、 炭酸カリウム (0 . 0 9 g 、 0 . 6 5 m m o l) にドデシルベンゼン (0 . 6 m l) を加え、 2 2 0 で一晩反応させた。反応終了後、ジクロロメタンを加えセライトでろ過した。濃縮後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで濃縮した。シリカゲルのカラムクロマトグラフィーで精製 (溶離液 : ヘキサン / ジクロロメタン = 7 0 / 3 0) することにより化合物 4 を得た (収量 0 . 1 1 g 、 収率 2 3 . 1 %) 。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 9.10(d, J=8.5Hz, 2H), 8.84(d, J=7.0Hz, 4H), 8.41(d, J=2.0 Hz, 1H), 8.33(d, J=1.5Hz, 1H), 8.20-8.15(m, 4H), 7.92(d, J=8.5Hz, 2H), 7.80(d, J=8.5Hz, 1H), 7.69-7.55(m, 12H), 7.48(s, 2H), 7.43(s, 4H), 7.35-7.29 (m, 3H)

MALDI-TOF-MS : m/z=803([M-1]⁺)

【 0 1 0 0 】

(実施例 1)

本実施例において、化合物 1 ~ 4 の各トルエン溶液 (濃度 1 0 ⁻⁵ m o l / L) を調製して、窒素をバブリングしながら 3 0 0 K で光照射したところ、発光が認められた。吸収波長、発光波長、量子収率は表 1 に示すとおりであった。また、各トルエン溶液には遅延蛍光が認められた。

【 0 1 0 1 】

【表 1】

化合物	吸収波長 (nm)	発光波長 (nm)	量子収率 (%)
化合物 1	360	450	71. 6
化合物 2	370	461	56. 9
化合物 3	357	451	68. 1
化合物 4	360	442	82. 5

【 0 1 0 2 】

(実施例 2)

本実施例において、有機フォトルミネッセンス素子を作製して、特性を評価した。

シリコン基板上に真空蒸着法にて、真空度 5 . 0 × 1 0 ⁻⁴ P a の条件にて化合物 1 と D P E P O とを異なる蒸着源から蒸着し、化合物 1 の濃度が 6 重量 % である薄膜を 0 . 3 n m / 秒にて 1 0 0 n m の厚さで形成して有機フォトルミネッセンス素子とした。

化合物 1 のかわりに、化合物 2 ~ 4 の各化合物を用いて同様にして有機フォトルミネッセンス素子を作製した。

【 0 1 0 3 】

作製した各有機フォトルミネッセンス素子に N₂ レーザーにより 3 3 7 n m の光を照射した際の薄膜からの発光スペクトルを 3 0 0 K で特性評価した。

化合物 1 を用いた有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルを図 2 に示し、化合物 2 を用いた有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルを図 6 に示し、化合物 3 を

用いた有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルを図10に示し、化合物4を用いた有機フォトルミネッセンス素子の発光スペクトルを図14に示す。

【0104】

(実施例3)

本実施例において、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製して、特性を評価した。

膜厚100nmのインジウム・スズ酸化物(ITO)からなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Paで積層した。まず、ITO上に α -NPDを35nmの厚さに形成し、その上にCBPを10nmの厚さに形成した。さらにその上に化合物1とDPEPOとを異なる蒸着源から蒸着し、化合物1の濃度が6重量%である薄膜を15nmの厚さに形成した。その上にTPBiを40nmの厚さに形成し、さらにフッ化リチウム(LiF)を0.8nm真空蒸着し、次いでアルミニウム(Al)を80nmの厚さに蒸着することにより陰極を形成し、有機エレクトロルミネッセンス素子とした。

10

化合物1のかわりに化合物2~4の各化合物を用いて同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【0105】

作製した各有機エレクトロルミネッセンス素子を、半導体パラメータ・アナライザ(アジレント・テクノロジー社製:E5273A)、光パワーメータ測定装置(ニューポート社製:1930C)、光学分光器(オーシャン옵ティクス社製:USB2000)およびストリークカメラ(浜松ホトニクス(株)製C4334型)を用いて測定した。

20

化合物1を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを図2に示し、常圧下と真空中の時間分解スペクトルを図3に示し、電圧-電流密度特性を図4に示し、電流密度-外部量子効率特性を図5に示す。化合物2を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを図6に示し、常圧下と真空中の時間分解スペクトルを図7に示し、電圧-電流密度特性を図8に示し、電流密度-外部量子効率特性を図9に示す。化合物3を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを図10に示し、常圧下と真空中の時間分解スペクトルを図11に示し、電圧-電流密度特性を図12に示し、電流密度-外部量子効率特性を図13に示す。化合物4を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを図14に示し、常圧下と真空中の時間分解スペクトルを図15に示し、電圧-電流密度特性を図16に示し、電流密度-外部量子効率特性を図17に示す。

30

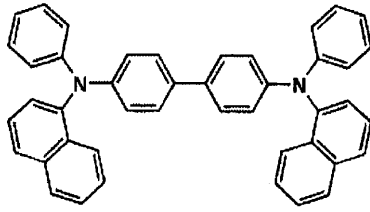
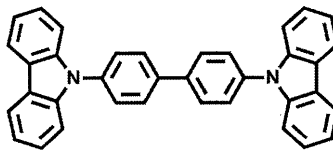
【0106】

(比較例1)

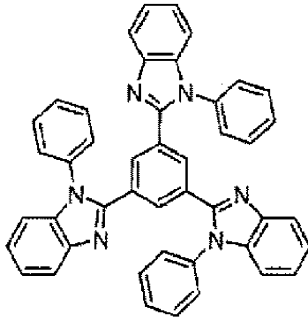
本比較例において、特開2009-21336号公報および特開2002-193952号公報に記載される下記化合物Aのトルエン溶液(濃度 10^{-5} mol/L)を調製して、窒素をバブリングしながら300Kで光照射したところ、図18に示す発光スペクトルが得られた。また、この溶液の時間分解スペクトルは図19に示す通りであり、遅延蛍光成分は認められなかった。

【0107】

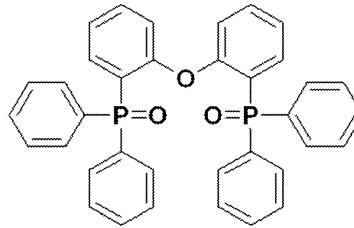
【化 4 3】

 α -NPD

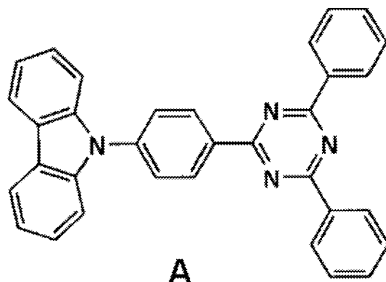
CBP



TPBi



DPEPO



A

【産業上の利用可能性】

【0108】

本発明の有機発光素子は、高い発光効率を実現しうるものである。また、一般式(1)で表される化合物は、そのような有機発光素子用の発光材料として有用である。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

【符号の説明】

【0109】

- 1 基板
- 2 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 陰極

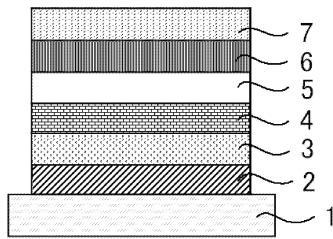
10

20

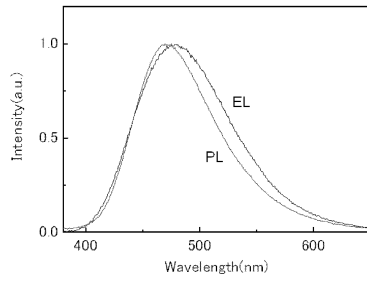
30

40

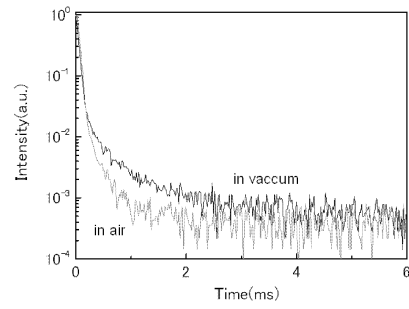
【図 1】



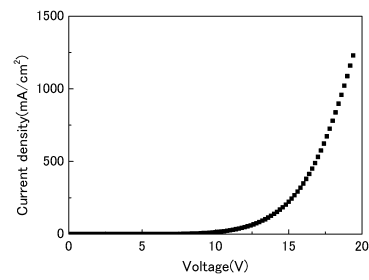
【図 2】



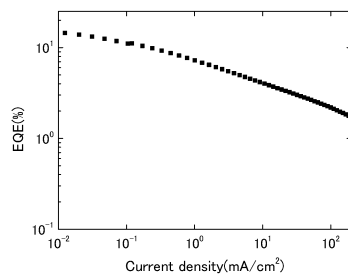
【図 3】



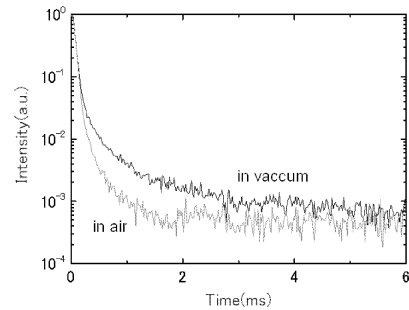
【図 4】



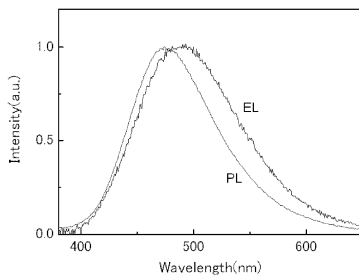
【図 5】



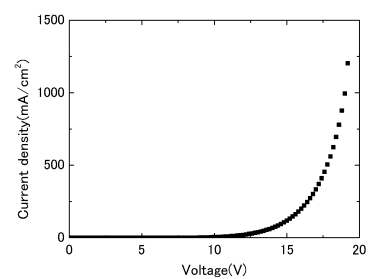
【図 7】



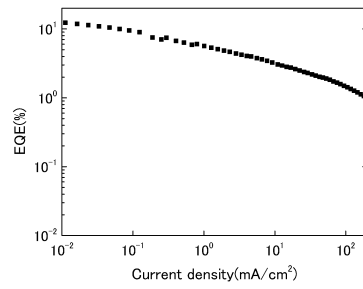
【図 6】



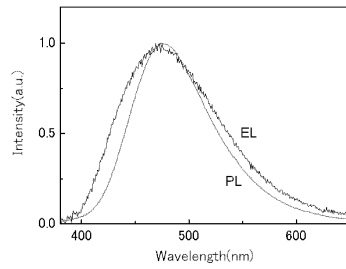
【図 8】



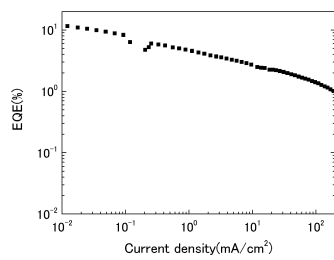
【 図 9 】



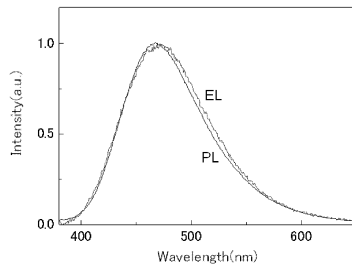
【 図 10 】



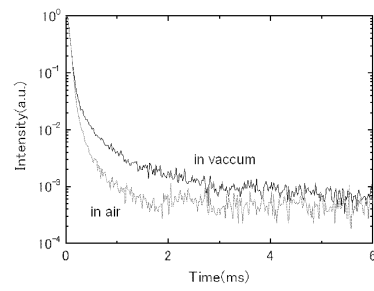
【 図 13 】



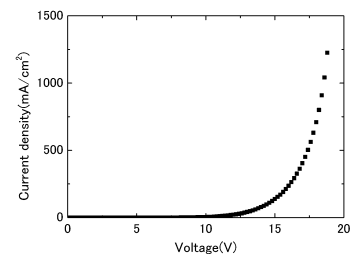
【 図 14 】



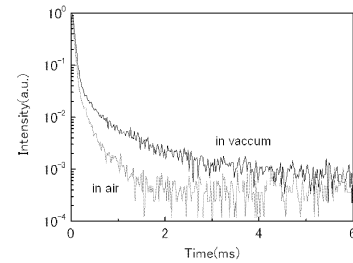
【 図 11 】



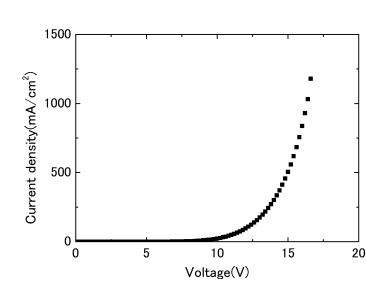
【 図 12 】



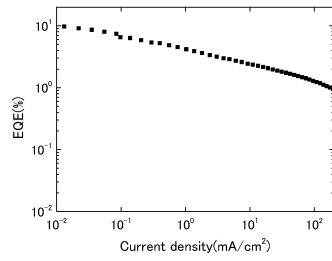
【 図 15 】



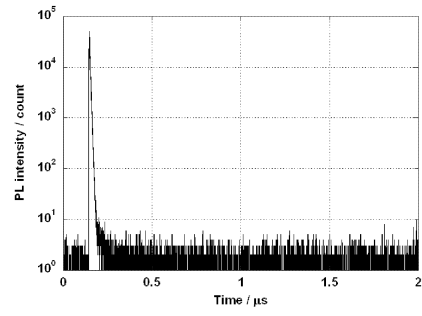
【 図 16 】



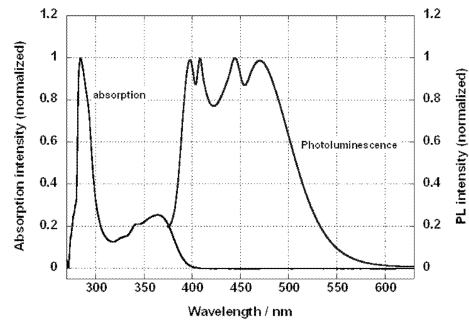
【図 17】



【図 19】



【図 18】



フロントページの続き

- (72)発明者 坂井 由美
福岡県久留米市南二丁目15番1号 大電株式会社内
- (72)発明者 益居 健介
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 志津 功將
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 田中 啓之
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 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

審査官 磯貝 香苗

- (56)参考文献 国際公開第2011/049325(WO, A1)
米国特許出願公開第2013/0292659(US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|----------------------|--------|
| C09K | 11/06 |
| C07D | 403/14 |
| H01L | 51/50 |
| CAplus/REGISTRY(STN) | |

专利名称(译)	发光材料和使用其的有机发光装置		
公开(公告)号	JP6249150B2	公开(公告)日	2017-12-20
申请号	JP2013010153	申请日	2013-01-23
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学 大电株式会社 富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学 大电株式会社 富士胶片株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社KYULUX 大电株式会社 富士胶片株式会社		
[标]发明人	平田修造 坂井由美 益居健介 志津功将 田中啓之 安達千波矢		
发明人	平田 修造 坂井 由美 益居 健介 志津 功将 田中 啓之 安達 千波矢		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D403/14		
FI分类号	C09K11/06.640 H05B33/14.B C07D403/14.CSP		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC04 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD69 4C063/AA03 4C063/AA05 4C063/BB06 4C063/CC43 4C063/DD08 4C063/EE10		
其他公开文献	JP2014141571A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(经修改) 提供一种具有高发光效率的有机发光装置。一种有机发光器件, 其具有由特定式表示的化合物, 所述化合物包括在发光层中的咔唑结构和2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪结构。9- - (4- (4,6-二苯基-1,3, 5-三嗪-2-基) 苯基) -9-H- (3-6-叔丁基咔唑基) 咔唑, 9- - (4- (4,6-二苯基-1,3,5-三嗪) -2-基) 苯基) -9-H- (3-6-二苯基咔唑基) 咔唑。【选择图】无

(51) Int. Cl.	F I
C O 9 K 11/06 (2006. 01)	C O 9 K 11/06 6 4 O
H O 1 L 51/50 (2006. 01)	H O 5 B 33/14 B
C O 7 D 403/14 (2006. 01)	C O 7 D 403/14 C S P

請求項の数 16 (全 54 頁)		
(21) 出願番号	特願2013-10153 (P2013-10153)	(73) 特許権者 516003621
(22) 出願日	平成25年1月23日 (2013. 1. 23)	株式会社 K y u l u x
(65) 公開番号	特開2014-141571 (P2014-141571A)	福岡県福岡市西区九大新町 4 番地 1
(43) 公開日	平成26年8月7日 (2014. 8. 7)	(73) 特許権者 000207089
審査請求日	平成28年1月18日 (2016. 1. 18)	大電株式会社
		福岡県久留米市南二丁目 1 5 番 1 号
		(73) 特許権者 306037311
		富士フイルム株式会社
		東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号
		(74) 代理人 110000109
		特許業務法人特許事務所サイクス
		(72) 発明者 平田 修造
		福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 〇番 1 号
		国立大学法人九州大学内
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光材料およびそれを用いた有機発光素子