

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6522190号
(P6522190)

(45) 発行日 令和1年5月29日 (2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日 (2019.5.10)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 209/86

(2006.01)

C O 7 D 209/86

C O 7 B 61/00

(2006.01)

C O 7 B 61/00

3 0 0

請求項の数 3 (全 206 頁)

(21) 出願番号	特願2018-59613 (P2018-59613)	(73) 特許権者	000153878
(22) 出願日	平成30年3月27日 (2018.3.27)		株式会社半導体エネルギー研究所
(62) 分割の表示	特願2016-161010 (P2016-161010)		神奈川県厚木市長谷398番地
	の分割	(72) 発明者	野村 洸子
原出願日	平成20年12月3日 (2008.12.3)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(65) 公開番号	特開2018-115198 (P2018-115198A)		半導体エネルギー研究所内
(43) 公開日	平成30年7月26日 (2018.7.26)	(72) 発明者	尾坂 晴恵
審査請求日	平成30年4月23日 (2018.4.23)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2007-312509 (P2007-312509)		半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成19年12月3日 (2007.12.3)	(72) 発明者	牛窪 孝洋
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-129917 (P2008-129917)		半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成20年5月16日 (2008.5.16)	(72) 発明者	川上 祥子
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
			半導体エネルギー研究所内
			最終頁に続く

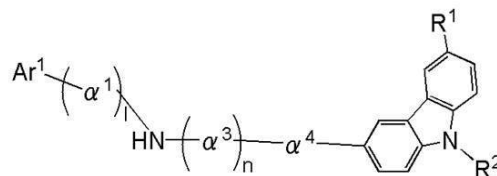
(54) 【発明の名称】 有機化合物の合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

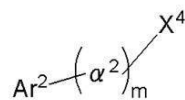
下記化合物Dと、下記化合物C4とを、塩基存在下にて金属触媒を用いてカップリングさせることにより、化合物Eを得る有機化合物の合成方法。

【化1】

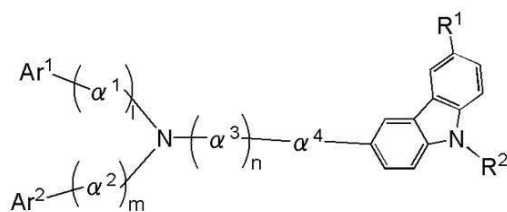


化合物D

【化 2】

化合物C₄

【化 3】



化合物E

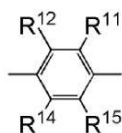
(式中、 α^1 、 α^2 、 α^3 、 α^4 は、それぞれ独立に、環を形成する炭素数が13以下のアリーレン基を表し、 Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ独立に、環を形成する炭素数が13以下のアリール基を表し、 R^1 は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のビフェニル基のいずれかを表し、 R^2 は、炭素数1～6のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のビフェニル基のいずれかを表す。 X^4 は、ハロゲンを表す。また、 l 、 m 、 n は、それぞれ独立に、0または1である。)

【請求項 2】

請求項 1 において、

$\alpha^1 \sim \alpha^4$ は、それぞれ独立に、式(2-1)～式(2-12)で表されるいずれかである有機化合物の合成方法。

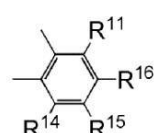
【化 4】



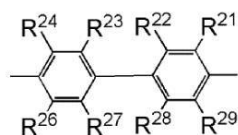
(2-1)



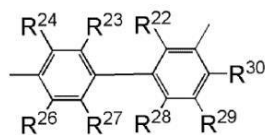
(2-2)



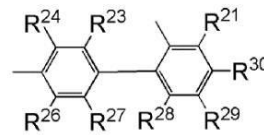
(2-3)



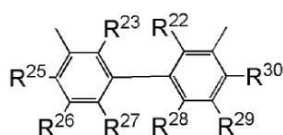
(2-4)



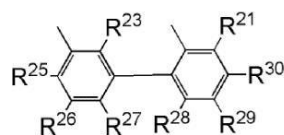
(2-5)



(2-6)



(2-7)



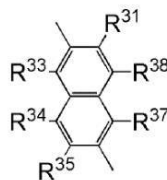
(2-8)



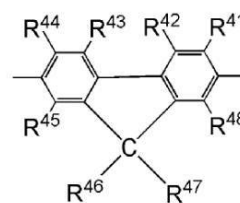
(2-9)



(2-10)



(2-11)



(2-12)

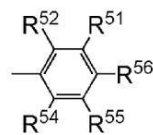
(式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{30}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{45}$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。 R^{46} 、 R^{47} は、それぞれ、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基のいずれかを表す。また、 R^{46} と R^{47} は、互いに結合し、環を形成しても良い。 R^{48} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。)

【請求項 3】

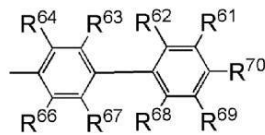
請求項 1 または請求項 2 において、

Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、式(3-1)～式(3-6)で表されるいずれかである有機化合物の合成方法。

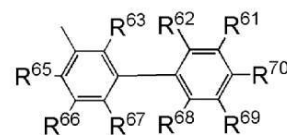
【化 5】



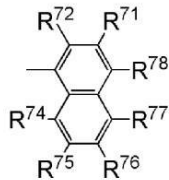
(3-1)



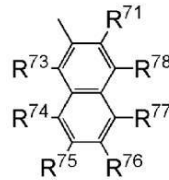
(3-2)



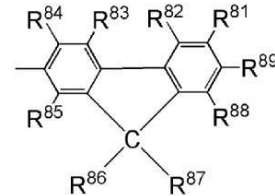
(3-3)



(3-4)



(3-5)



(3-6)

(式中、 $R^{51} \sim R^{56}$ 、 $R^{61} \sim R^{70}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 、 $R^{81} \sim R^{85}$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。 R^{86} 、 R^{87} は、それぞれ、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基のいずれかを表す。また、 R^{86} と R^{87} は、互いに結合し、環を形成しても良い。 R^{88} 、 R^{89} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルバゾール誘導体、カルバゾール誘導体を用いた発光素子、発光装置、および電子機器に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エレクトロルミネッセンス (Electroluminescence) を利用した発光素子の研究開発が盛んに行われている。これら発光素子の基本的な構成は、一対の電極間に発光性の物質を含む層を挟んだものである。この素子に電圧を印加することにより、発光性の物質からの発光を得ることができる。

【0003】

このような発光素子は自発光型であるため、液晶ディスプレイに比べ画素の視認性が高く、バックライトが不要である等の利点があり、フラットパネルディスプレイ素子として好適であると考えられている。また、このような発光素子は、薄型軽量に作製できることも大きな利点である。さらに非常に応答速度が速いことも特徴の一つである。

【0004】

そして、これらの発光素子は膜状に形成することが可能であるため、大面積の素子を形成することにより、面状の発光を容易に得ることができる。このことは、白熱電球やLEDに代表される点光源、あるいは蛍光灯に代表される線光源では得難い特色であるため、照明等に応用できる面光源としての利用価値も高い。

【0005】

そのエレクトロルミネッセンスを利用した発光素子は、発光性の物質が有機化合物であ

るか、無機化合物であるかによって大別できるが、発光性の物質に有機化合物を用いる場合、発光素子に電圧を印加することにより、一対の電極から電子および正孔がそれぞれ発光性の有機化合物を含む層に注入され、電流が流れる。そして、それらキャリア（電子および正孔）が再結合することにより、発光性の有機化合物が励起状態を形成し、その励起状態が基底状態に戻る際に発光する。

【0006】

このようなメカニズムから、このような発光素子は電流励起型の発光素子と呼ばれる。なお、有機化合物が形成する励起状態の種類としては、一重項励起状態と三重項励起状態が可能であり、一重項励起状態からの発光が蛍光、三重項励起状態からの発光が燐光と呼ばれている。

10

【0007】

このような発光素子に関しては、その素子特性を向上させる上で、物質に依存した問題が多く、これらを克服するために素子構造の改良や物質開発等が行われている。（例えば、非特許文献1）

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Meng-Huan Ho, Yao-Shan Wu and Chin H. Chen, 2005 SID International Symposium Digest of Technical Papers, Vol. XXXV I. p802-805

20

【0009】

非特許文献1に記載の発光素子では、発光層と接する層として、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPB)が用いられている。しかしながら、NPBは一重項励起エネルギーが低く、励起状態の発光材料からエネルギー移動してしまう可能性がある。特に、短波長である青色を発光する発光材料の場合には、励起状態のエネルギー準位が高いため、NPBへエネルギーが移動してしまう可能性がより高い。NPBへエネルギーが移動してしまうと、発光素子の発光効率が低下してしまうという問題があった。

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

そこで、本発明では、新規のカルバゾール誘導体を提供することにより、発光効率の高い発光素子を提供することを目的とする。さらに、消費電力が少なく、駆動電圧の低い発光装置および電子機器を提供することを目的とする。

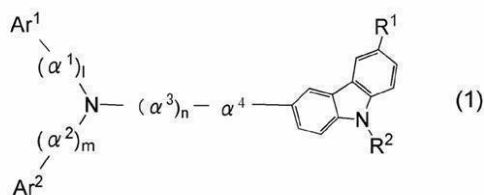
【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の一は、下記一般式(1)で表されるカルバゾール誘導体である。

【化1】

40



（式中、 α^1 、 α^2 、 α^3 、 α^4 は、環を形成する炭素数が13以下のアリーレン基を表し、 Ar^1 、 Ar^2 は、環を形成する炭素数が13以下のアリール基を表し、 R^1 は、水

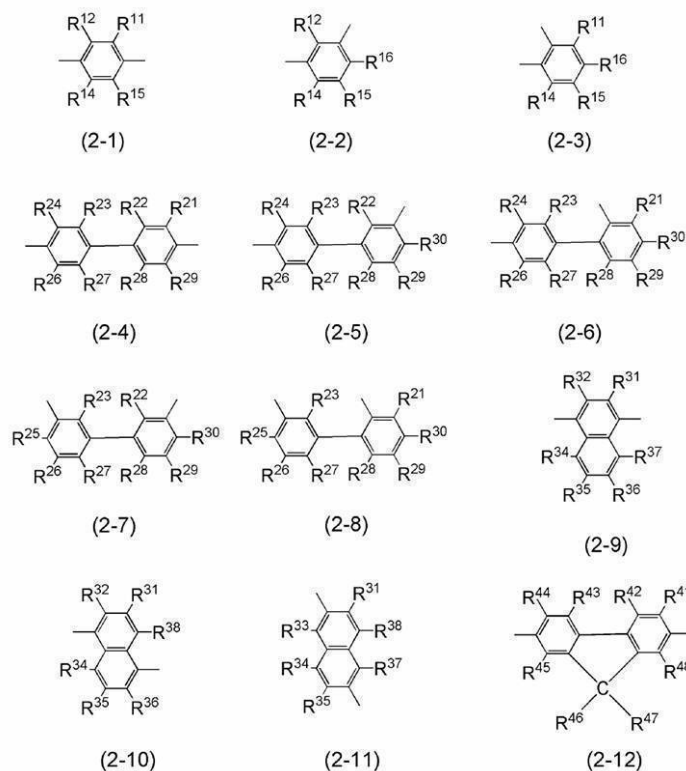
50

素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のビフェニル基のいずれかを表し、 R^2 は、炭素数 1～6 のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のビフェニル基のいずれかを表す。また、 l 、 m 、 n は、それぞれ独立に 0 または 1 である。)

【0012】

また、上記構成において、一般式 (1) 中の $\alpha^1 \sim \alpha^4$ は、下記一般式 (2-1) ～一般式 (2-12) で表されるいずれかであることを特徴とする。

【化 2】



(式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{30}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{45}$ は、それぞれ、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。 R^{46} 、 R^{47} は、それぞれ、炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基のいずれかを表す。また、 R^{46} と R^{47} は、互いに結合し、環を形成しても良い。 R^{48} は、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。)

【0013】

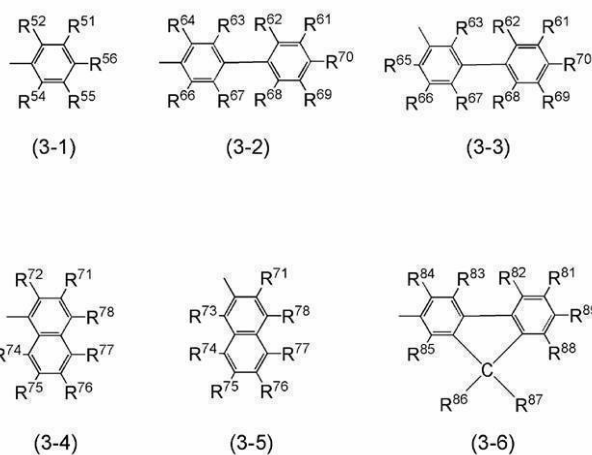
また、上記構成において、一般式 (1) 中の Ar^1 および Ar^2 は、一般式 (3-1) ～一般式 (3-6) で表されるいずれかであることを特徴とする。

10

20

30

【化 3】

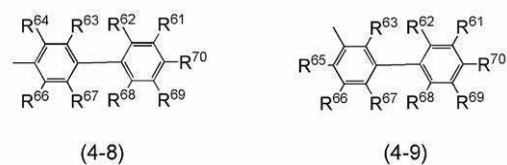
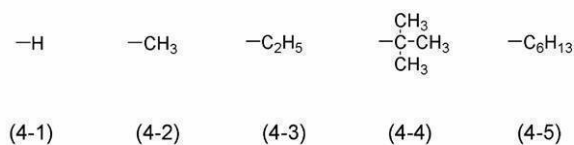


(式中、 $R^{51} \sim R^{56}$ 、 $R^{61} \sim R^{70}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 、 $R^{81} \sim R^{85}$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。 R^{86} 、 R^{87} は、それぞれ、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基のいずれかを表す。また、 R^{86} と R^{87} は、互いに結合し、環を形成しても良い。 R^{88} 、 R^{89} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。)

【0014】

さらに、上記構成において、前記一般式(1)中の R^1 は、一般式(4-1)～一般式(4-9)で表されるいずれか一であり、 R^2 は、一般式(4-2)～一般式(4-9)で表されるいずれか一であることを特徴とする。

【化 4】



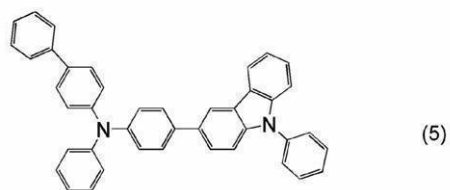
(式中、 $R^{51} \sim R^{70}$ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。)

【0015】

また、本発明の一は、下記構造式(5)～(8)で表されるいずれか一であることを特徴とする。

【0016】

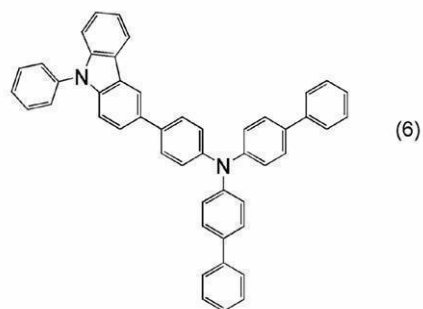
【化5】



10

【0017】

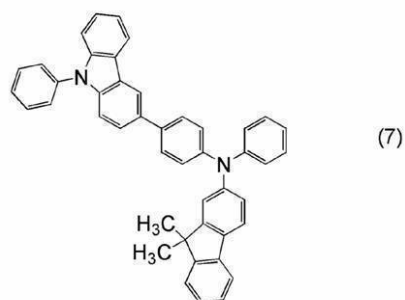
【化6】



20

【0018】

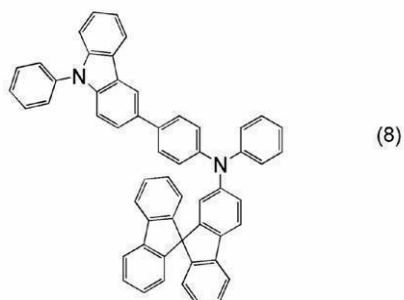
【化7】



30

【0019】

【化8】



40

【0020】

また、本発明の別の構成は、一対の電極間にEL層を有する発光素子であって、EL層は、発光層と正孔輸送層とを少なくとも有し、発光層、正孔輸送層の少なくとも一に上記記載のカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする。

【0021】

50

さらに、本発明の別の構成は、陽極と陰極との間にEL層を有する発光素子であって、EL層は、発光層、正孔輸送層、および正孔注入層とを少なくとも有し、正孔注入層は、前記陽極と接して形成され、発光層、正孔輸送層、正孔注入層の少なくとも一に上記記載のカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする。

【0022】

また、上記構成において、正孔注入層が上記記載のカルバゾール誘導体と、前記カルバゾール誘導体に対して電子受容性を示す無機化合物とを含む構成としてもよい。なお、無機化合物としては、遷移金属の酸化物を用いることができる。さらに、無機化合物としては、チタン酸化物、バナジウム酸化物、モリブデン酸化物、タングステン酸化物、レニウム酸化物、ルテニウム酸化物、クロム酸化物、ジルコニウム酸化物、ハフニウム酸化物、タンタル酸化物、銀酸化物のいずれか一種もしくは複数種を用いることができる。

10

【0023】

さらに、本発明の別の構成は、上記に記載の発光素子を用いて形成されたことを特徴とする発光装置である。また、発光装置を用いて形成されたことを特徴とする電子機器である。

【0024】

また、本発明は、上述した発光素子を有する発光装置および発光装置を有する電子機器も範疇に含めるものである。本明細書中における発光装置とは、画像表示デバイス、発光デバイス、もしくは光源（照明装置含む）を指す。また、発光装置にコネクタ、例えばFPC（Flexible printed circuit）もしくはTAB（Tape Automated Bonding）テープもしくはTCP（Tape Carrier Package）が取り付けられたモジュール、TABテープやTCPの先にプリント配線板が設けられたモジュール、または発光素子にCOG（Chip On Glass）方式によりIC（集積回路）が直接実装されたモジュールも全て発光装置に含むものとする。

20

【発明の効果】

【0025】

本発明のカルバゾール誘導体は、高い正孔輸送性を示すことから、主に発光素子のEL層を構成する正孔輸送層に用いることができる。また、本発明のカルバゾール誘導体を正孔輸送層に用いて発光素子を形成することにより、発光効率の高い発光素子を形成することができる。

30

【0026】

さらにこの発光素子を用いることにより、消費電力が少なく、駆動電圧の低い発光装置、および電子機器を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】実施の形態2における発光素子の積層構造を示す図。

【図2】実施の形態2における発光素子の発光の態様を示す図。

【図3】実施の形態3における発光素子の積層構造を示す図。

【図4】実施の形態4におけるアクティブマトリクス型の発光装置を示す図。

40

【図5】実施の形態4におけるパッシブマトリクス型の発光装置を示す図。

【図6】実施の形態5における電子機器を示す図。

【図7】本発明の発光装置をバックライトとして用いた液晶表示装置を示す図。

【図8】本発明の発光装置を用いた電気スタンドを示す図。

【図9】本発明の発光装置を用いた室内照明装置を示す図。

【図10】PCBA1BP（略称）の ^1H NMRチャートを示す図。

【図11】PCBA1BP（略称）の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図。

【図12】PCBBi1BP（略称）の ^1H NMRチャートを示す図。

【図13】PCBBi1BP（略称）の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図。

【図14】PCBAF（略称）の ^1H NMRチャートを示す図。

50

- 【図 1 5】 P C B A F (略称) の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図。
- 【図 1 6】 P C B A S F (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。
- 【図 1 7】 P C B A S F (略称) の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図。
- 【図 1 8】 実施例 5 における発光素子の素子構造を示す図。
- 【図 1 9】 発光素子 1 および発光素子 2 の電流密度－輝度特性を示す図。
- 【図 2 0】 発光素子 1 および発光素子 2 の電圧－輝度特性を示す図。
- 【図 2 1】 発光素子 1 および発光素子 2 の輝度－電流効率特性を示す図。
- 【図 2 2】 発光素子 1 および発光素子 2 の電圧－電流特性を示す図。
- 【図 2 3】 発光素子 1 および発光素子 2 の発光スペクトルを示す図。
- 【図 2 4】 発光素子 1 および発光素子 2 の定電流駆動による連続点灯試験結果を示す図。 10
- 【図 2 5】 発光素子 1 および発光素子 3 の電流密度－輝度特性を示す図。
- 【図 2 6】 発光素子 1 および発光素子 3 の電圧－輝度特性を示す図。
- 【図 2 7】 発光素子 1 および発光素子 3 の輝度－電流効率特性を示す図。
- 【図 2 8】 発光素子 1 および発光素子 3 の電圧－電流特性を示す図。
- 【図 2 9】 発光素子 1 および発光素子 3 の発光スペクトルを示す図。
- 【図 3 0】 発光素子 1 および発光素子 4 の電流密度－輝度特性を示す図。
- 【図 3 1】 発光素子 1 および発光素子 4 の電圧－輝度特性を示す図。
- 【図 3 2】 発光素子 1 および発光素子 4 の輝度－電流効率特性を示す図。
- 【図 3 3】 発光素子 1 および発光素子 4 の電圧－電流特性を示す図。
- 【図 3 4】 発光素子 1 および発光素子 4 の発光スペクトルを示す図。 20
- 【図 3 5】 発光素子 1 および発光素子 4 の定電流駆動による連続点灯試験結果を示す図。
- 【図 3 6】 発光素子 1 および発光素子 5 の電流密度－輝度特性を示す図。
- 【図 3 7】 発光素子 1 および発光素子 5 の電圧－輝度特性を示す図。
- 【図 3 8】 発光素子 1 および発光素子 5 の輝度－電流効率特性を示す図。
- 【図 3 9】 発光素子 1 および発光素子 5 の電圧－電流特性を示す図。
- 【図 4 0】 発光素子 1 および発光素子 5 の発光スペクトルを示す図。
- 【図 4 1】 P C B A 1 B P (略称) の C V 特性を示すグラフ。
- 【図 4 2】 P C B B i 1 B P (略称) の C V 特性を示すグラフ。
- 【図 4 3】 P C B A F (略称) の C V 特性を示すグラフ。
- 【図 4 4】 P C B A S F (略称) の C V 特性を示すグラフ。 30
- 【図 4 5】 P C T A 1 B P (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。
- 【図 4 6】 P C T B i 1 B P (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。
- 【図 4 7】 P C B A N B (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。
- 【図 4 8】 P C B N B B (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。
- 【図 4 9】 P C B B i N B (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。
- 【図 5 0】 P C B A N T (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。
- 【図 5 1】 B C B A 1 B P (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。
- 【図 5 2】 B C B A N B (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。
- 【図 5 3】 B C B B i N B (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。
- 【図 5 4】 N B C B A 1 B P (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。 40
- 【図 5 5】 N C B A 1 B P (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。
- 【図 5 6】 発光素子 1 および発光素子 6～8 の電圧－輝度特性を示す図。
- 【図 5 7】 発光素子 1 および発光素子 6～8 の輝度－電流効率特性を示す図。
- 【図 5 8】 発光素子 1 および発光素子 6～8 の電圧－電流特性を示す図。
- 【図 5 9】 発光素子 1 および発光素子 6～8 の発光スペクトルを示す図。
- 【図 6 0】 発光素子 6～発光素子 8 の定電流駆動による連続点灯試験結果を示す図。
- 【図 6 1】 P C B B i 1 B P I I I (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。
- 【図 6 2】 P C B A 1 B P I V (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。
- 【図 6 3】 P C B N B B β (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。
- 【図 6 4】 P C B B i F L P (略称) の ^1H NMRチャートを示す図。 50

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、本発明の実施の態様について図面を用いて詳細に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることが可能である。従って、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

【0029】

(実施の形態1)

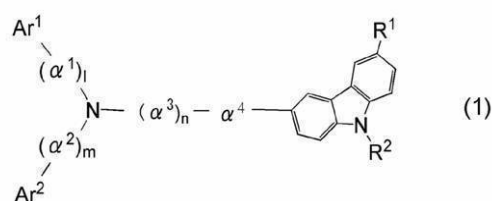
本実施の形態1では、本発明のカルバゾール誘導体について説明する。

【0030】

本発明のカルバゾール誘導体は、一般式(1)で表されるカルバゾール誘導体である。

【0031】

【化9】



【0032】

(式中、 α^1 、 α^2 、 α^3 、 α^4 は、環を形成する炭素数が13以下のアリーレン基を表し、 Ar^1 、 Ar^2 は、環を形成する炭素数が13以下のアリール基を表し、 R^1 は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のビフェニル基のいずれかを表し、 R^2 は、炭素数1～6のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のビフェニル基のいずれかを表す。また、 l 、 m 、 n は、それぞれ独立に0または1である。)

【0033】

一般式(1)において、 $\alpha_1 \sim \alpha_4$ は、それぞれ環を形成する炭素数が13以下のアリーレン基を表す。具体的には、構造式(2-1)～構造式(2-12)に示す置換基が挙げられる。

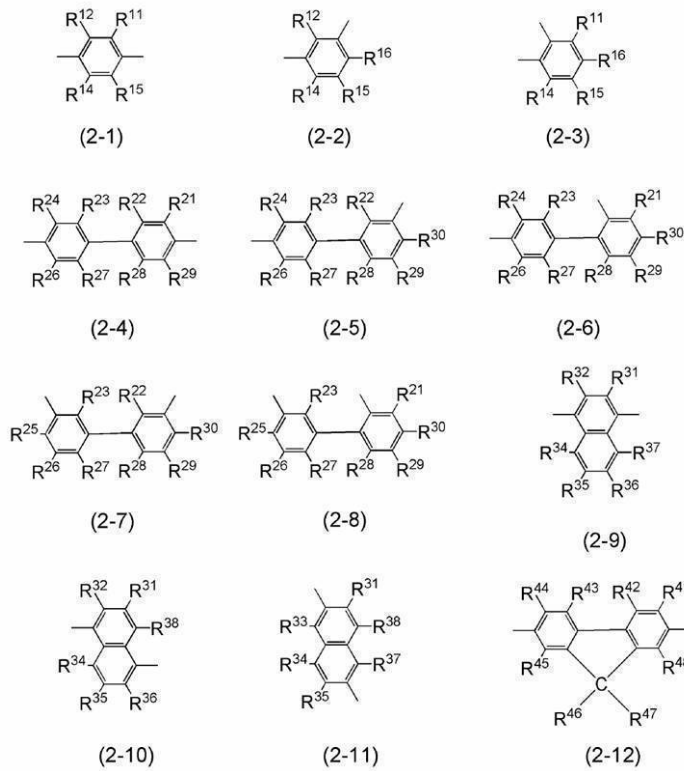
【0034】

10

20

30

【化 1 0】



10

20

(式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{30}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{45}$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。 R^{46} 、 R^{47} は、それぞれ、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基のいずれかを表す。また、 R^{46} と R^{47} は、互いに結合し、環を形成しても良い。 R^{48} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。)

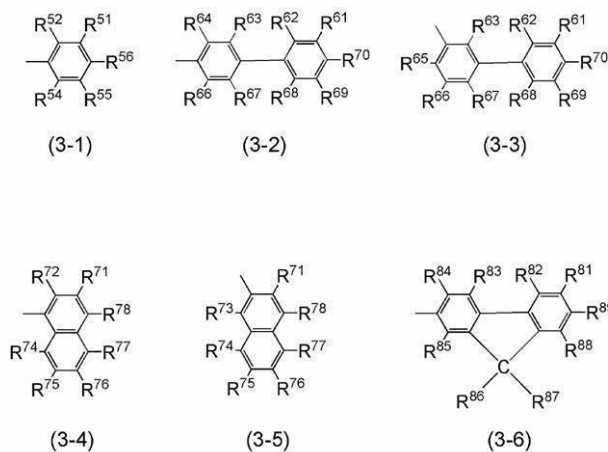
【0035】

30

一般式(1)において、 Ar_1 、 Ar_2 は、それぞれ環を形成する炭素数が13以下のアリール基を表す。具体的には、構造式(3-1)～構造式(3-6)に示す置換基が挙げられる。

【0036】

【化 1 1】



40

50

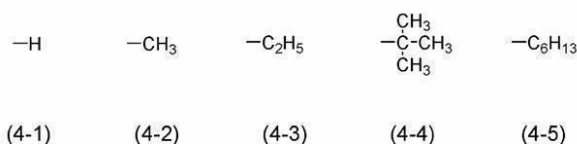
(式中、 $R^{51} \sim R^{56}$ 、 $R^{61} \sim R^{70}$ 、 $R^{71} \sim R^{78}$ 、 $R^{81} \sim R^{85}$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。 R^{86} 、 R^{87} は、それぞれ、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基のいずれかを表す。また、 R^{86} と R^{87} は、互いに結合し、環を形成しても良い。 R^{88} 、 R^{89} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。)

【0037】

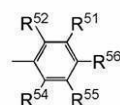
一般式(1)において、 R^1 は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、置換または無置換のフェニル基、置換または無置換のビフェニル基のいずれかを表し、 R^2 は、炭素数1～6のアルキル基、置換または無置換のフェニル基、置換または無置換のビフェニル基のいずれかを表す。具体的には、 R^1 は、構造式(4-1)～構造式(4-9)に示す置換基、 R^2 は、構造式(4-2)～構造式(4-9)に示す置換基が挙げられる。

【0038】

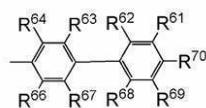
【化12】



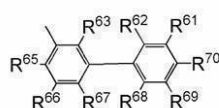
(4-6)



(4-7)



(4-8)



(4-9)

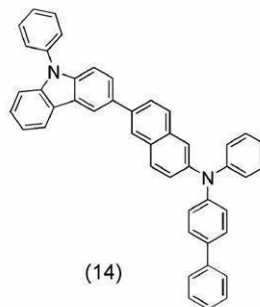
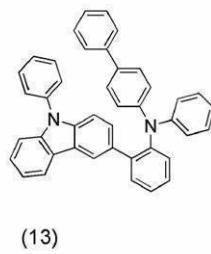
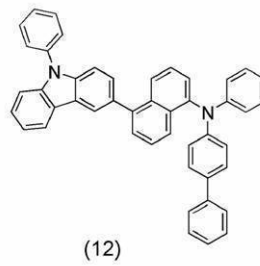
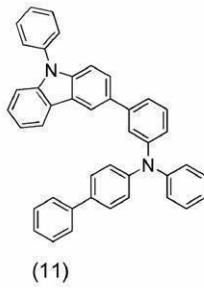
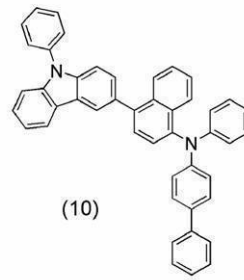
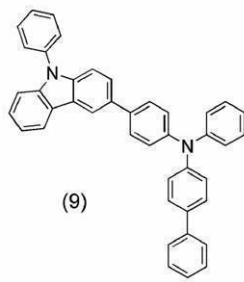
(式中、 $R^{51} \sim R^{70}$ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。)

【0039】

一般式(1)に示される本発明のカルバゾール誘導体の具体例としては、構造式(9)～構造式(421)に示されるカルバゾール誘導体を挙げることができる。但し、本発明はこれらに限定されない。

【0040】

【化 1 3】



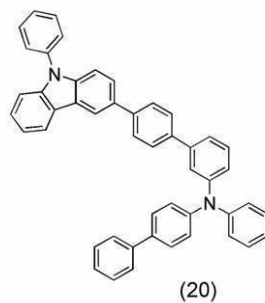
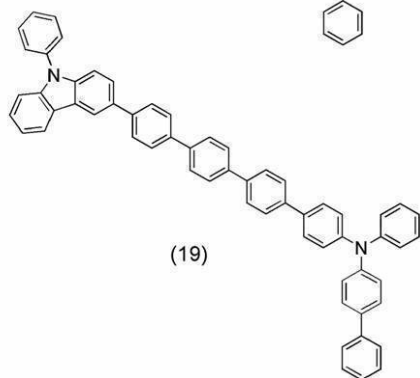
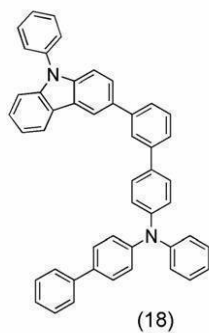
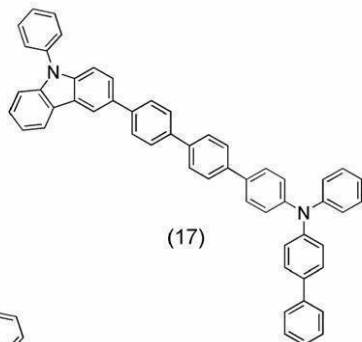
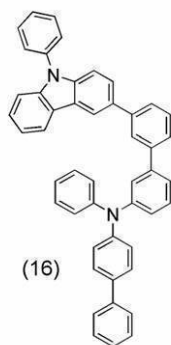
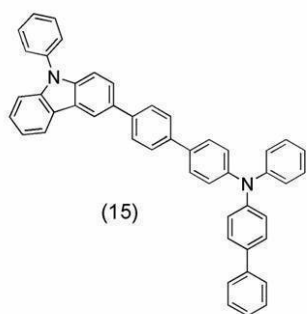
【 0 0 4 1 】

10

20

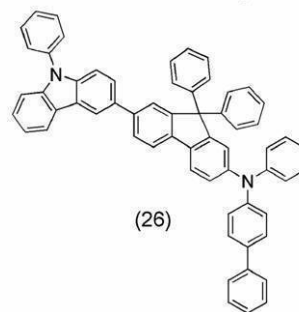
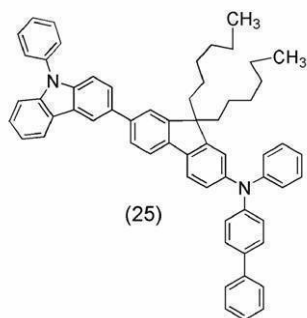
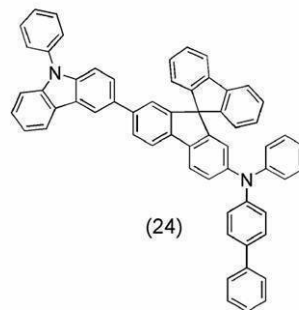
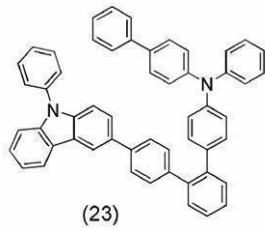
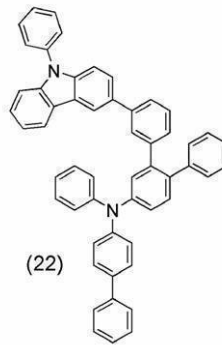
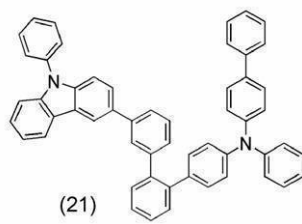
30

【化 1 4】



【 0 0 4 2 】

【化 1 5】



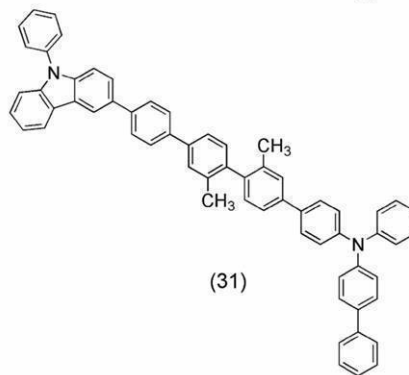
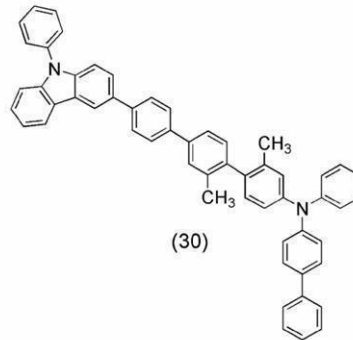
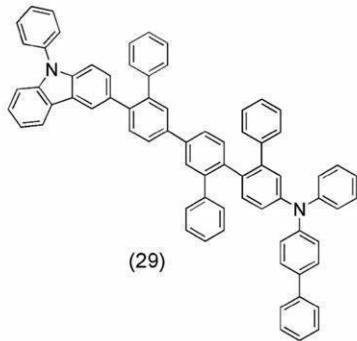
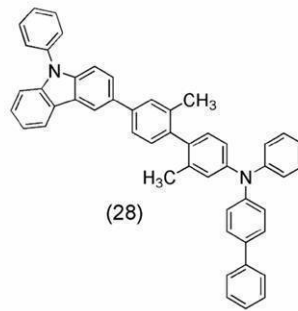
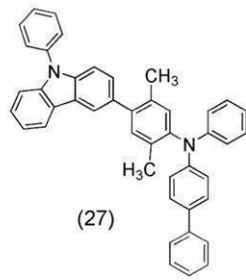
【 0 0 4 3 】

10

20

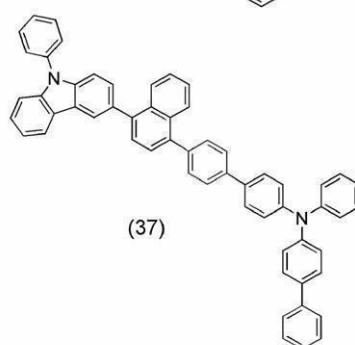
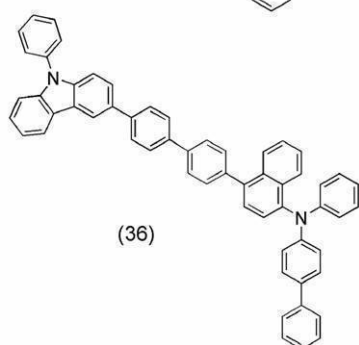
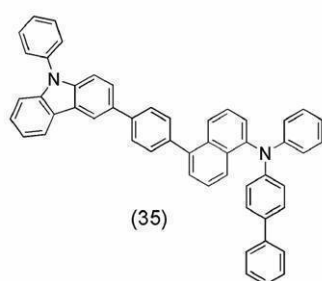
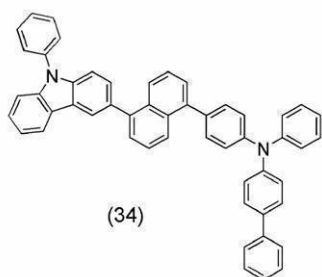
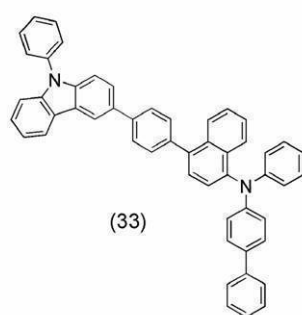
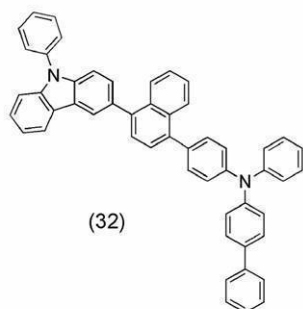
30

【化 1 6】



【 0 0 4 4 】

【化 1 7】



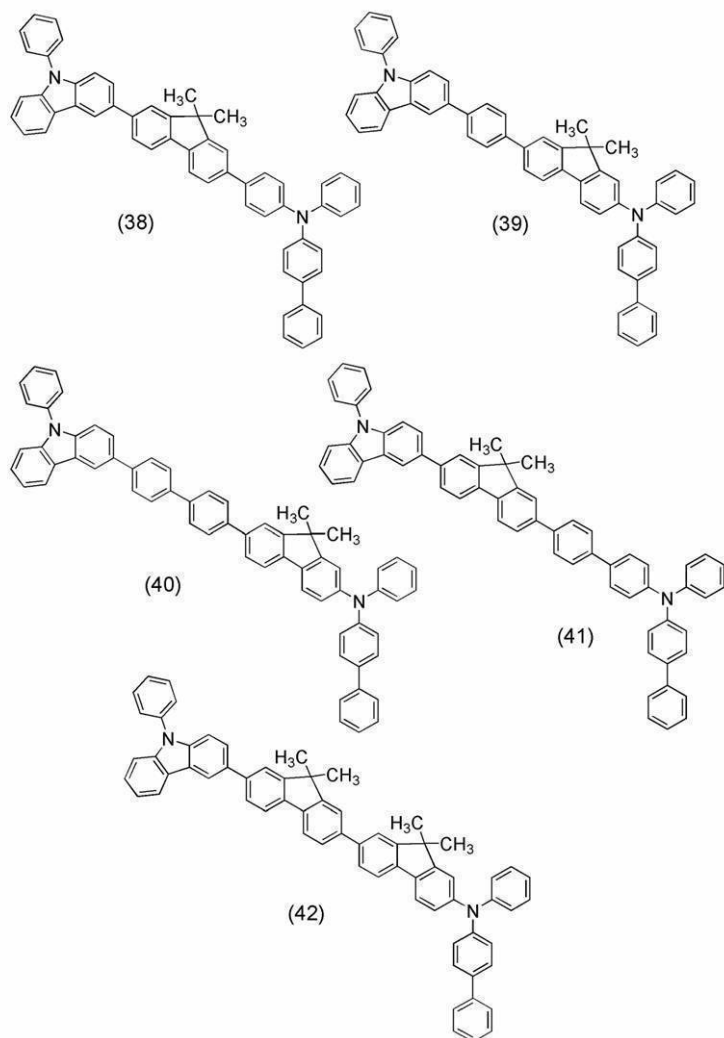
【 0 0 4 5 】

10

20

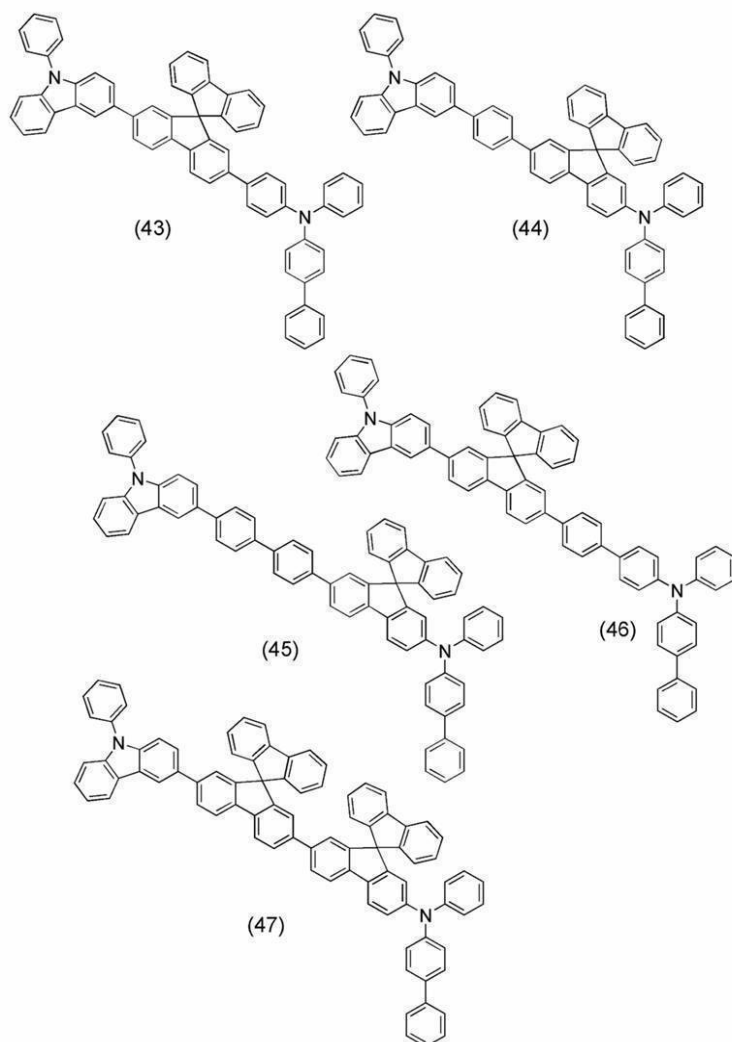
30

【化 1 8】



【 0 0 4 6 】

【化 1 9】



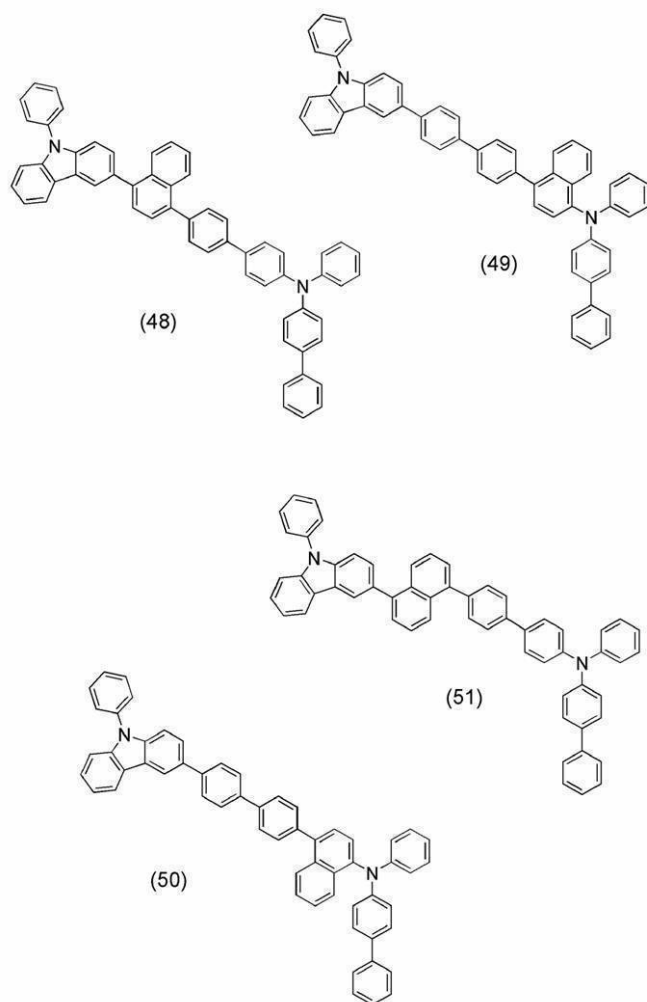
10

20

30

【 0 0 4 7 】

【化 2 0】



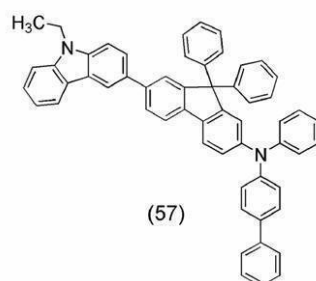
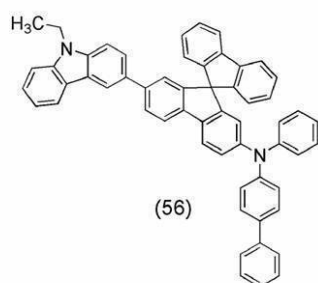
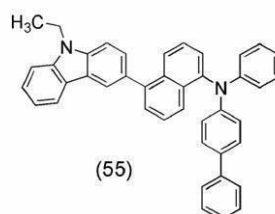
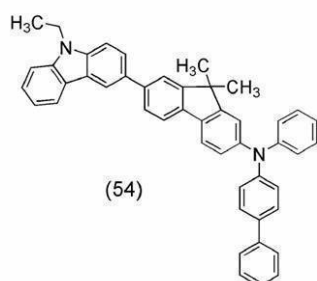
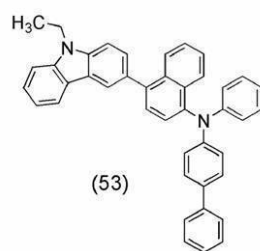
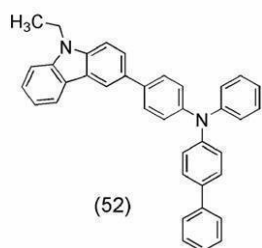
10

20

【 0 0 4 8】

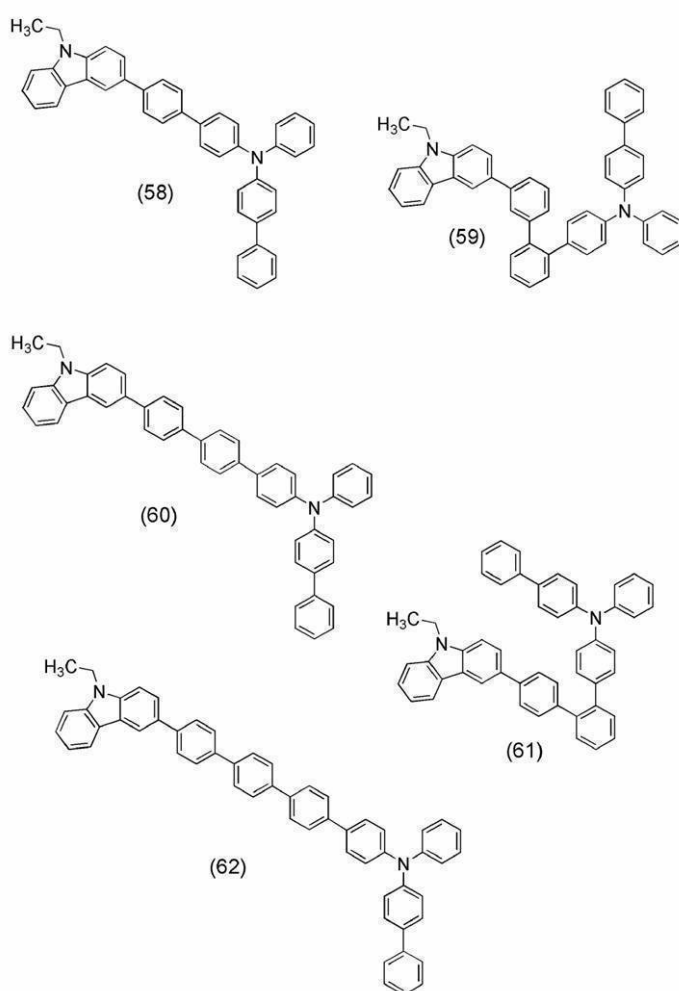
30

【化 2 1】



【 0 0 4 9 】

【化 2 2】



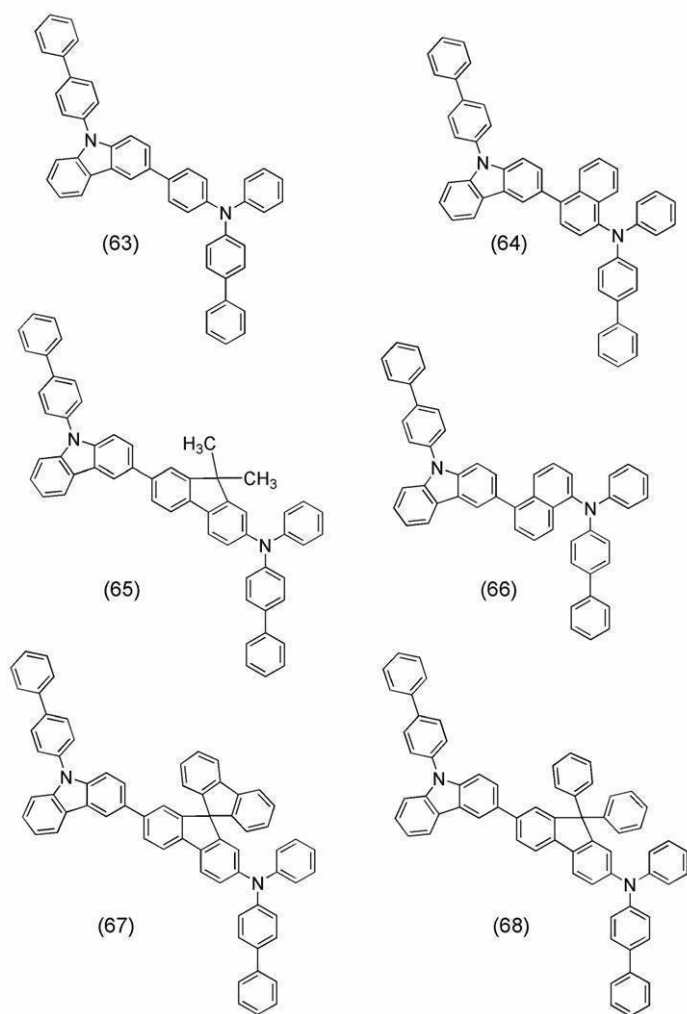
10

20

【 0 0 5 0】

30

【化 2 3】



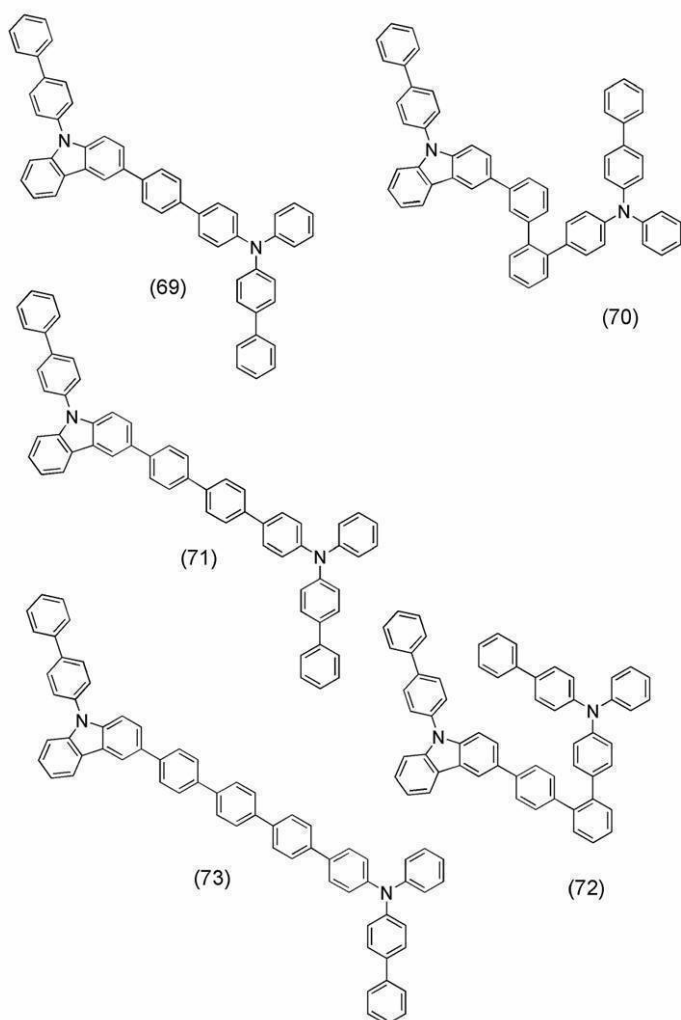
10

20

30

【 0 0 5 1 】

【化 2 4】



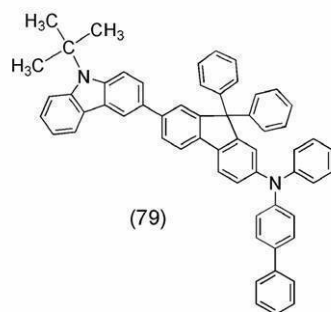
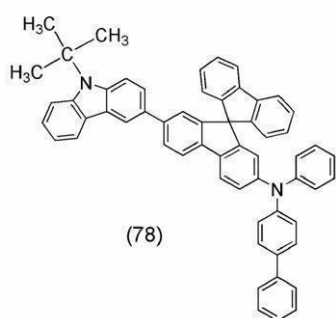
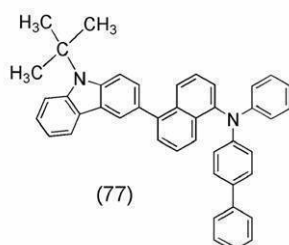
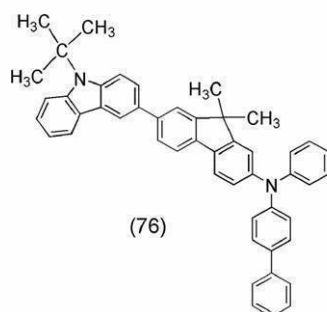
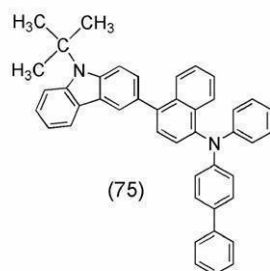
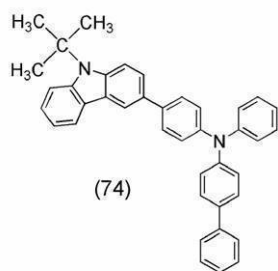
10

20

30

【 0 0 5 2 】

【化 2 5】



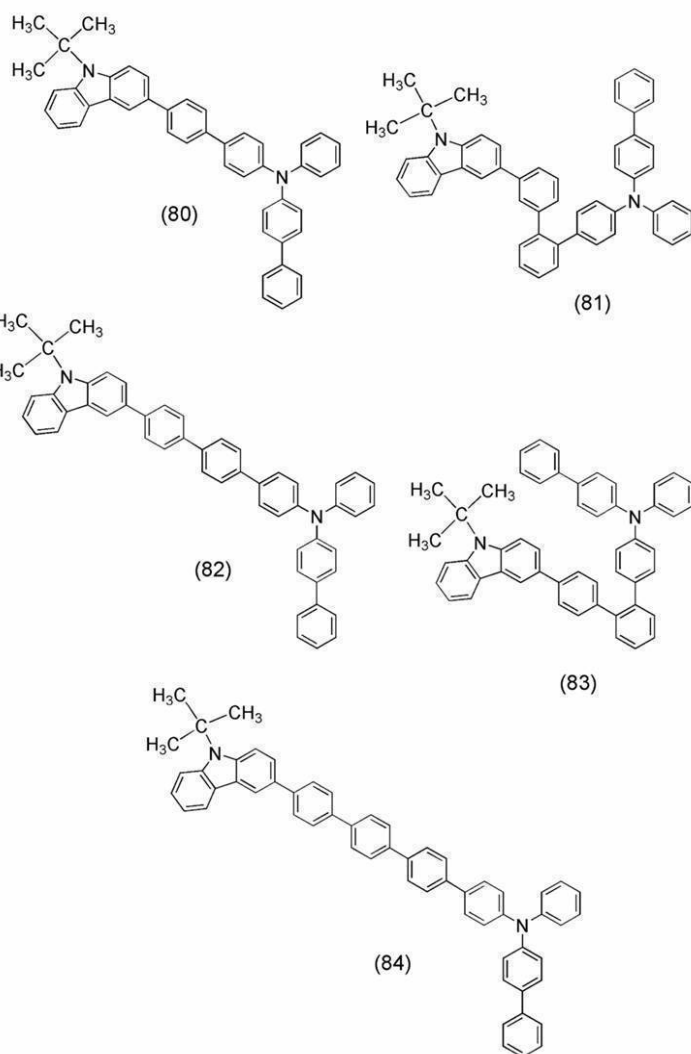
【 0 0 5 3 】

10

20

30

【化 2 6】



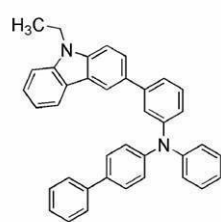
10

20

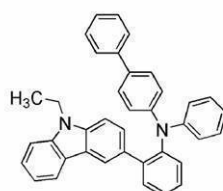
30

【 0 0 5 4】

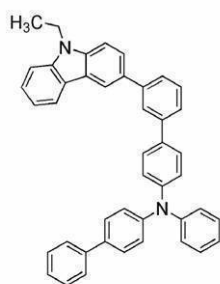
【化 2 7】



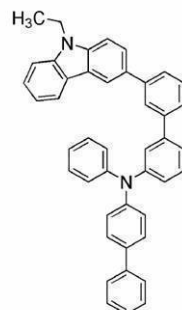
(85)



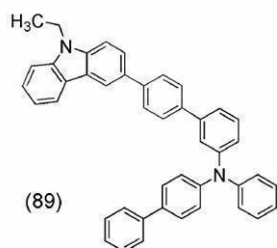
(86)



(87)



(88)



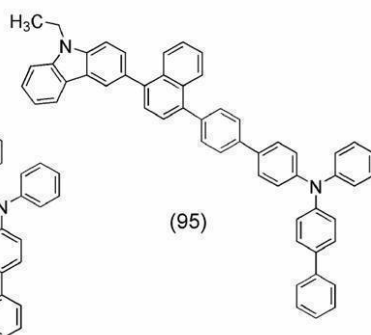
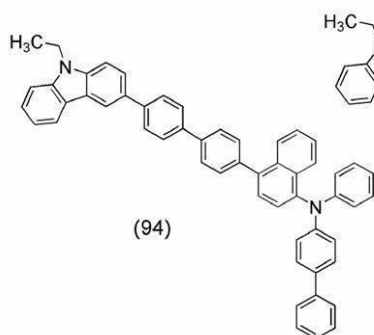
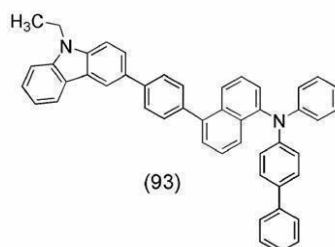
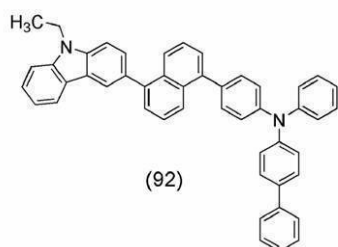
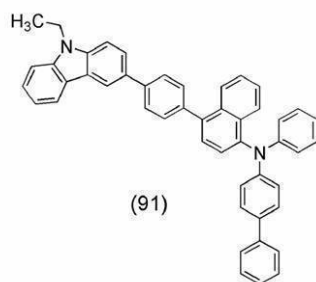
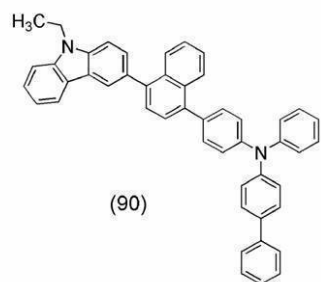
(89)

【 0 0 5 5】

10

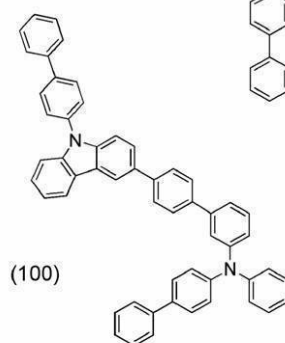
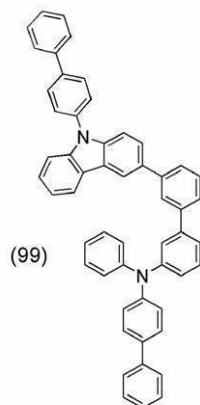
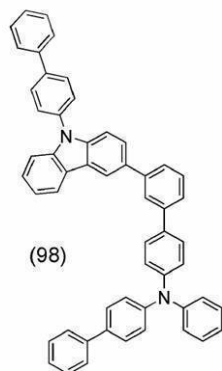
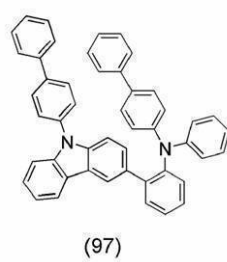
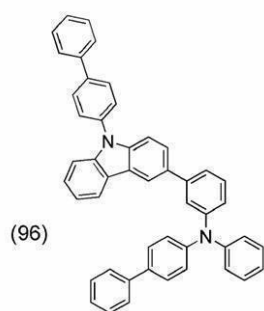
20

【化 2 8】



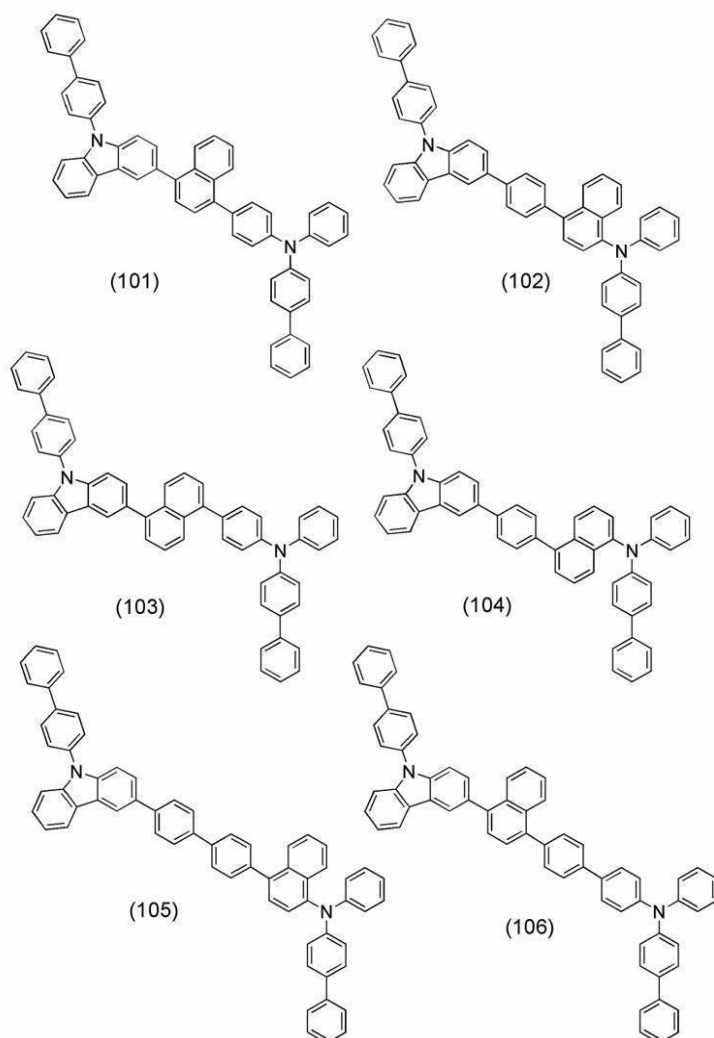
【 0 0 5 6 】

【化 2 9】



【 0 0 5 7 】

【化 3 0】



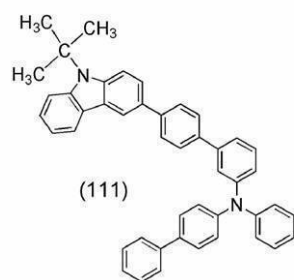
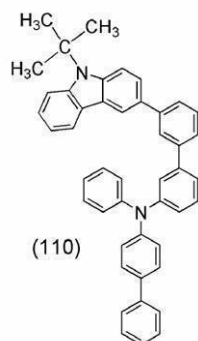
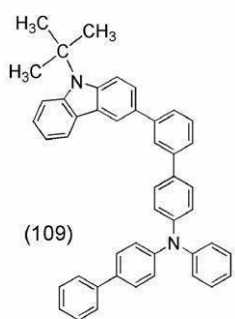
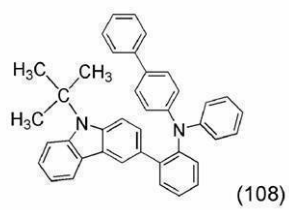
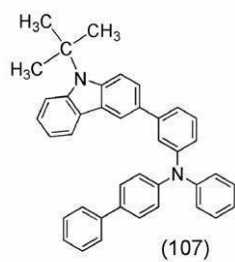
10

20

30

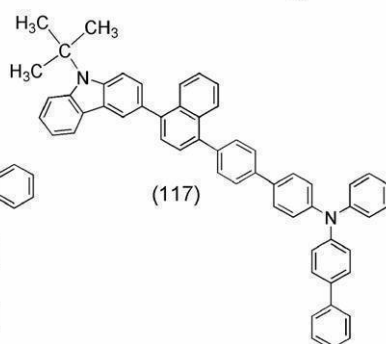
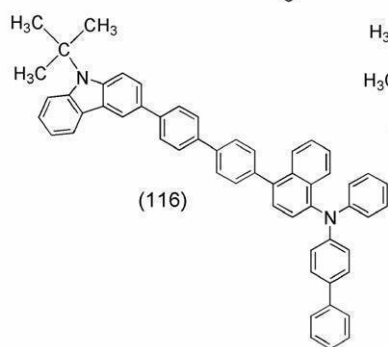
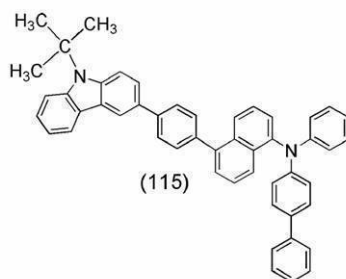
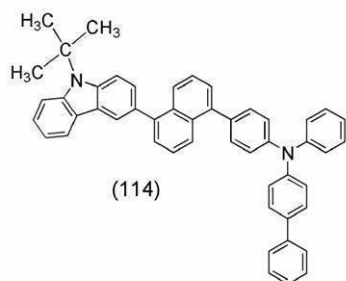
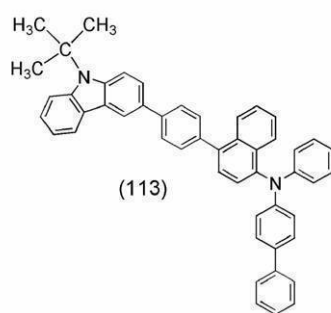
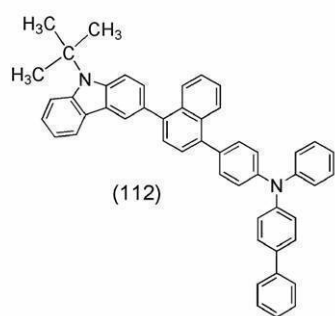
【 0 0 5 8 】

【化 3 1】



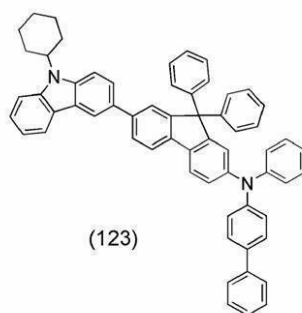
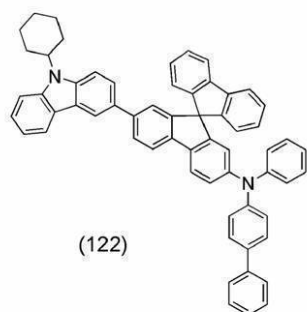
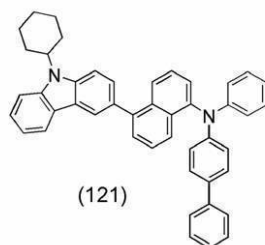
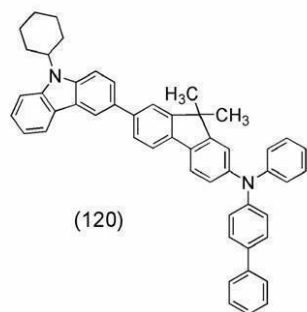
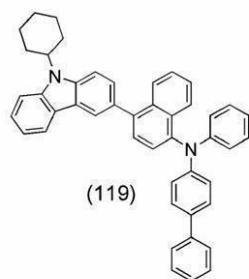
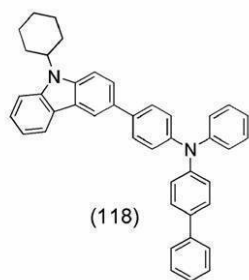
【 0 0 5 9】

【化 3 2】



【 0 0 6 0 】

【化 3 3】



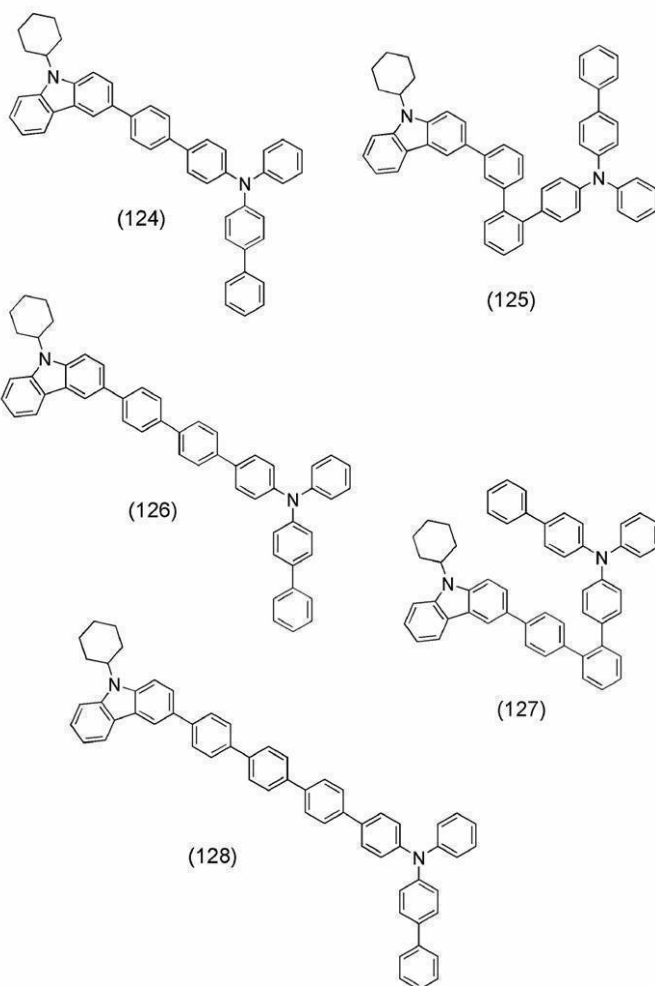
【 0 0 6 1 】

10

20

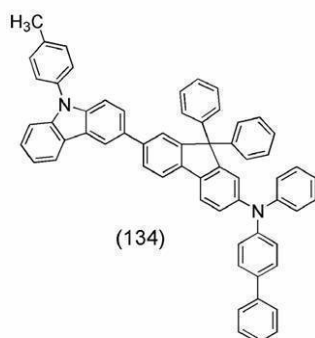
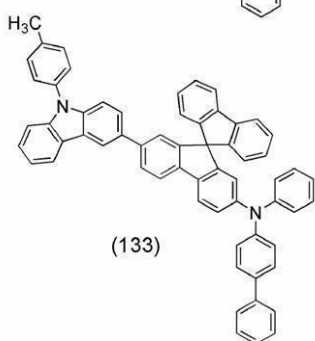
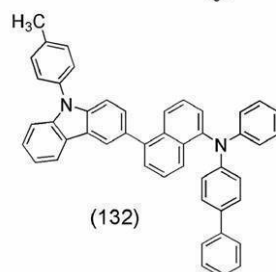
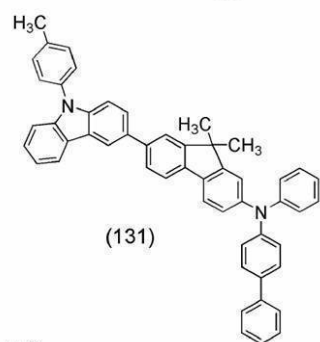
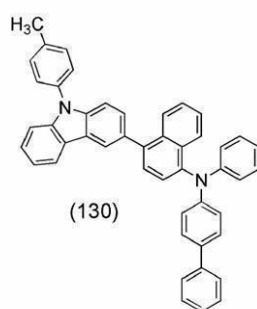
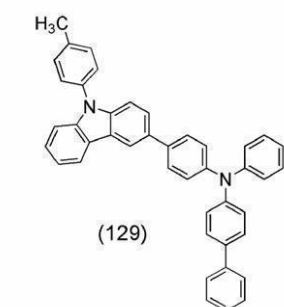
30

【化 3 4】



【 0 0 6 2 】

【化 3 5】



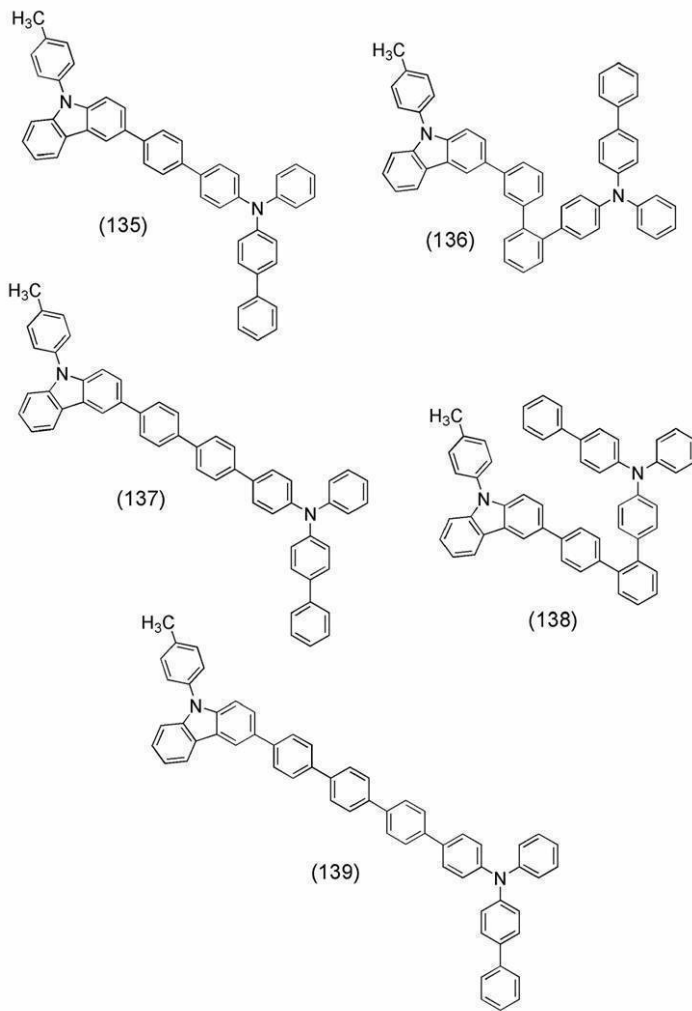
【 0 0 6 3 】

10

20

30

【化 3 6】



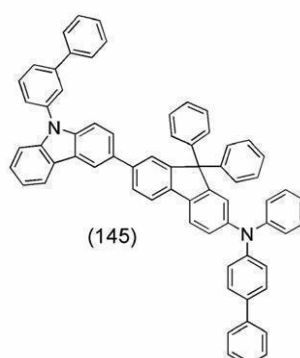
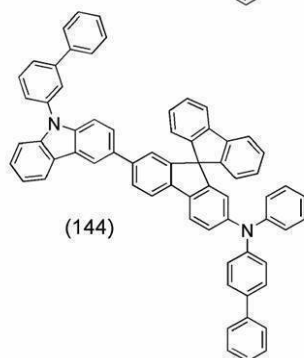
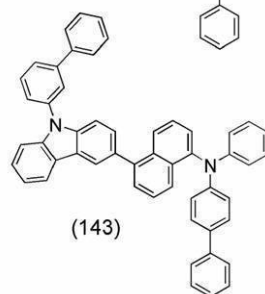
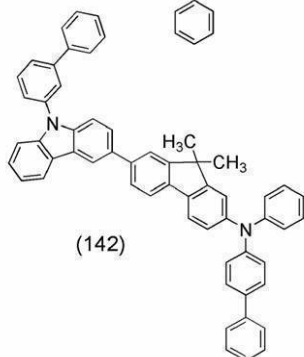
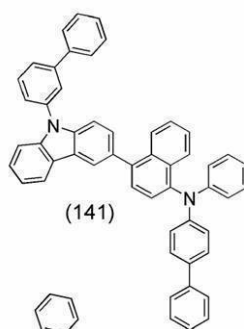
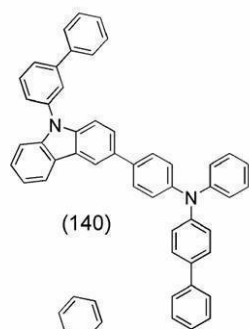
10

20

30

【 0 0 6 4】

【化 3 7】



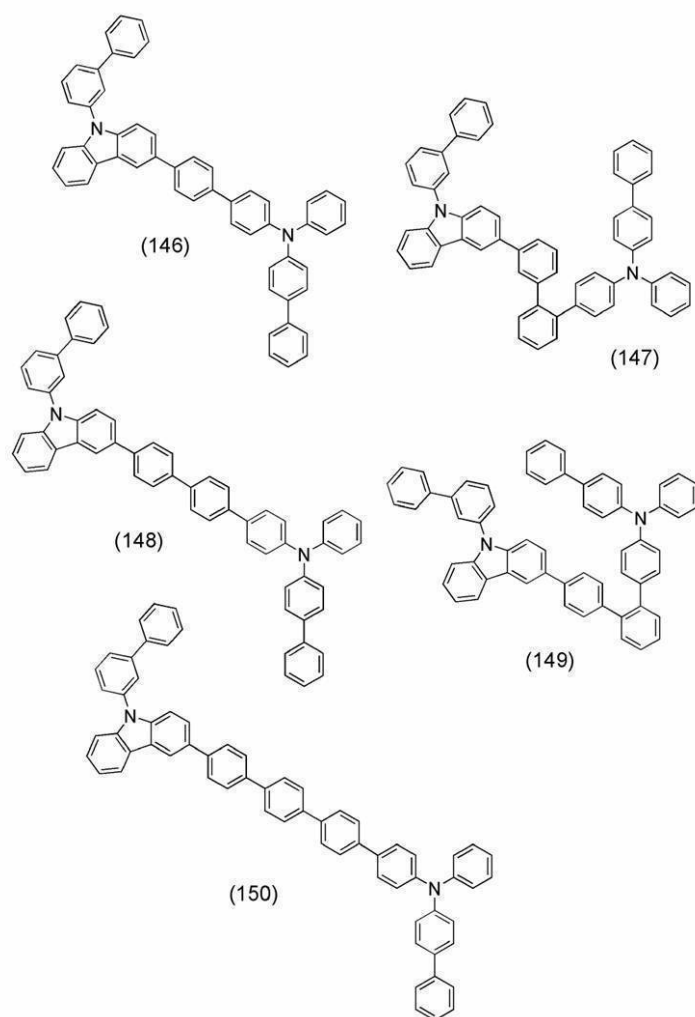
【 0 0 6 5 】

10

20

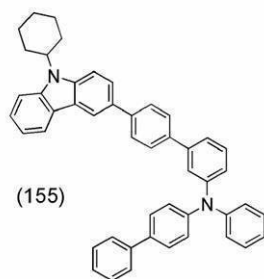
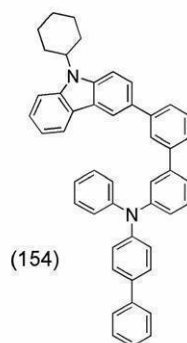
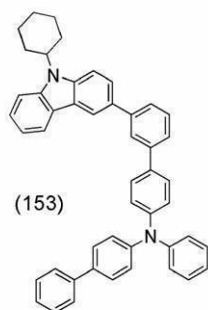
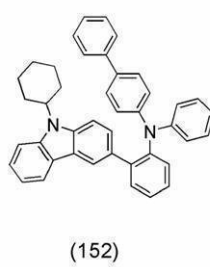
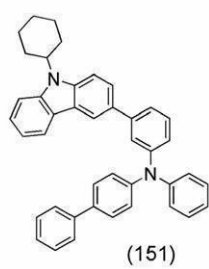
30

【化 3 8】



【 0 0 6 6 】

【化 3 9】



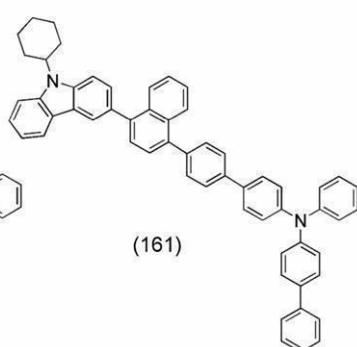
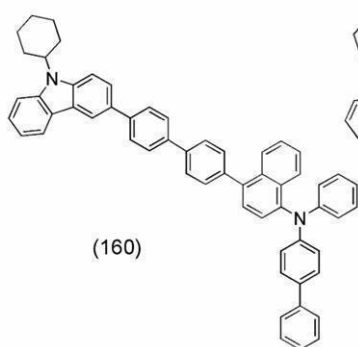
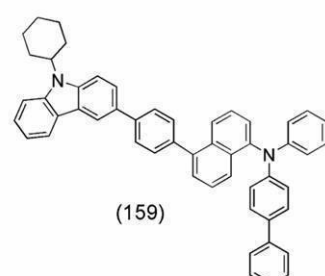
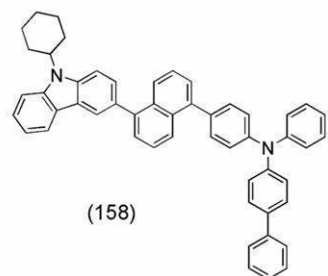
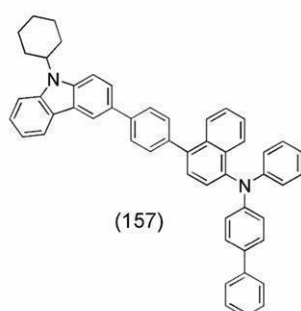
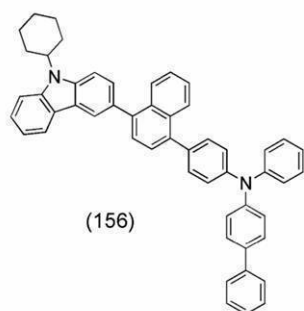
【 0 0 6 7 】

10

20

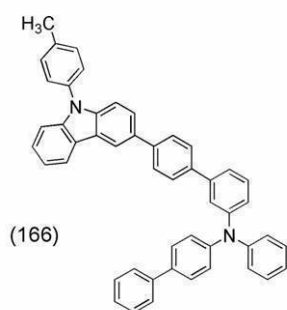
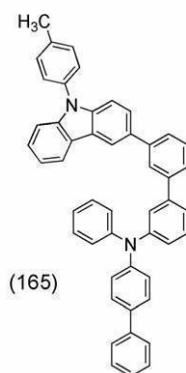
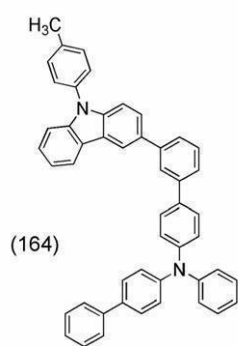
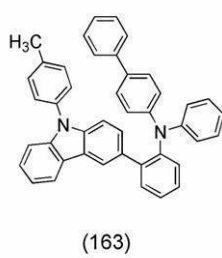
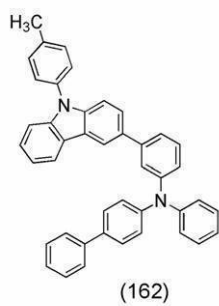
30

【化 4 0】



【 0 0 6 8 】

【化 4 1】



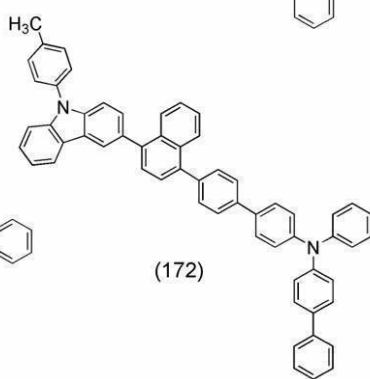
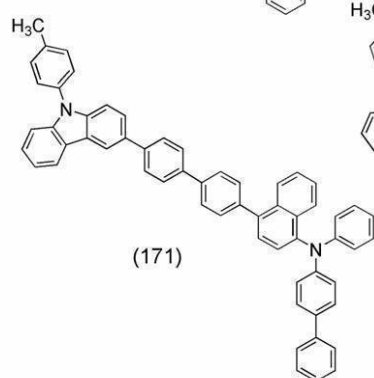
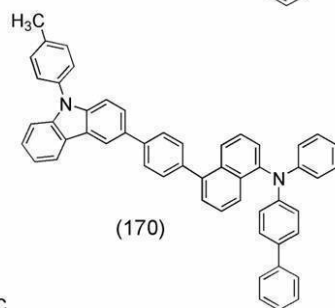
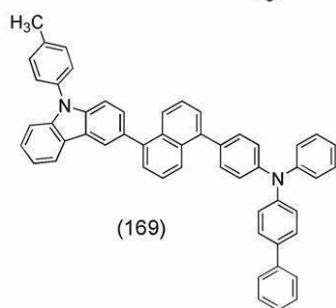
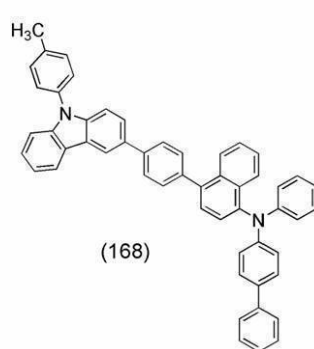
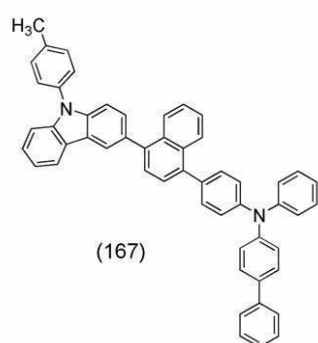
【 0 0 6 9】

10

20

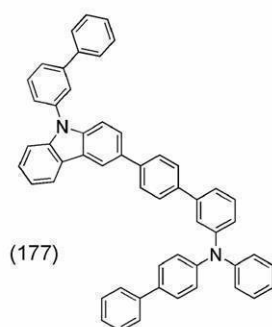
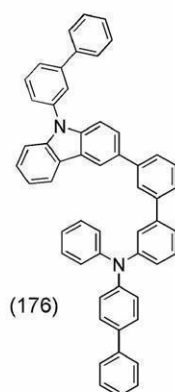
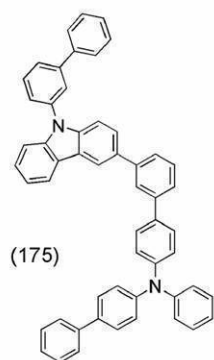
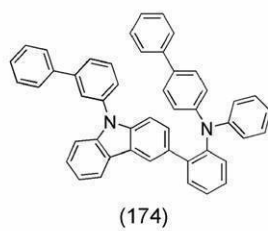
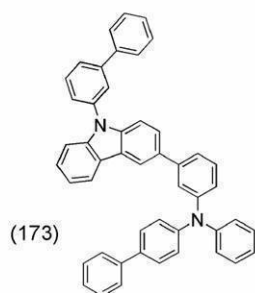
30

【化 4 2】



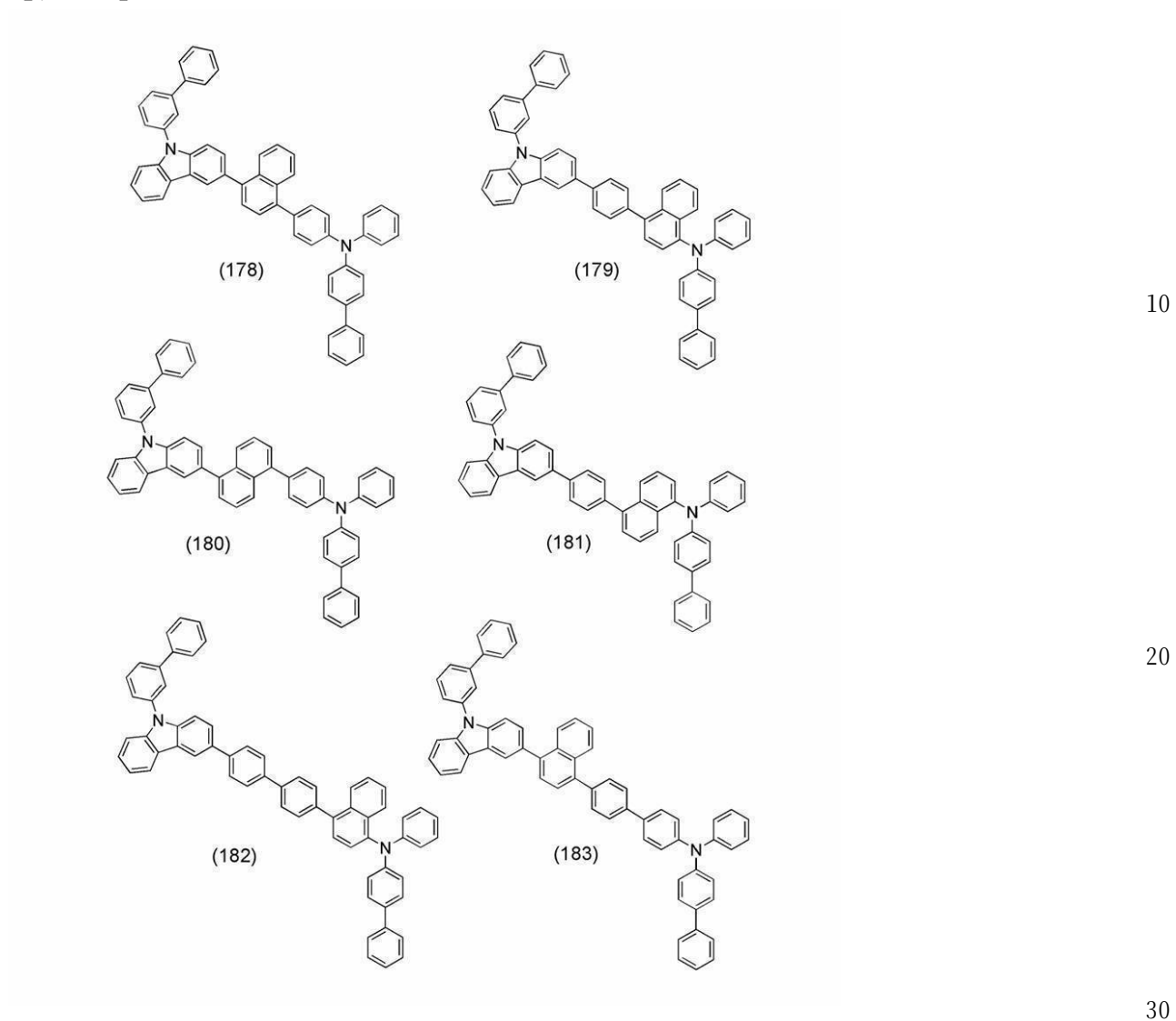
【 0 0 7 0 】

【化 4 3】



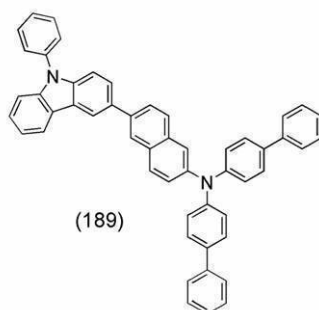
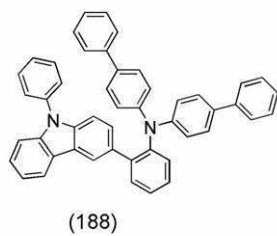
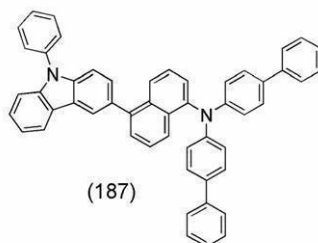
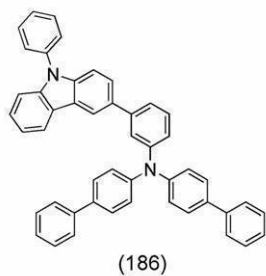
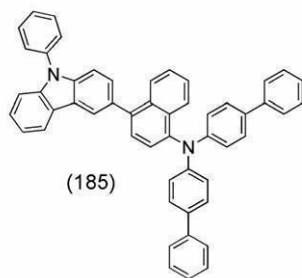
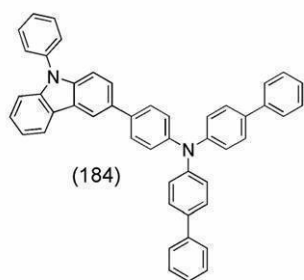
【 0 0 7 1 】

【化 4 4】



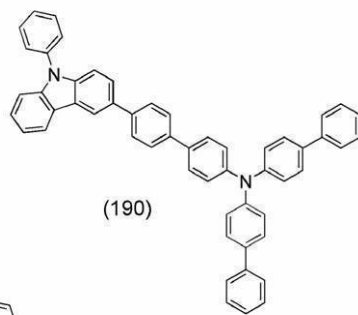
【 0 0 7 2】

【化 4 5】

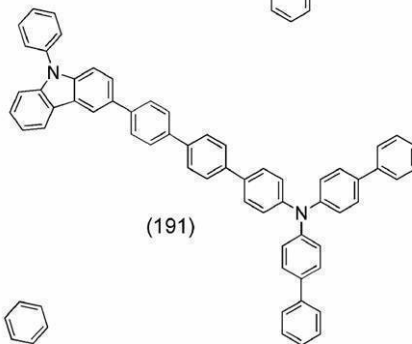


【 0 0 7 3 】

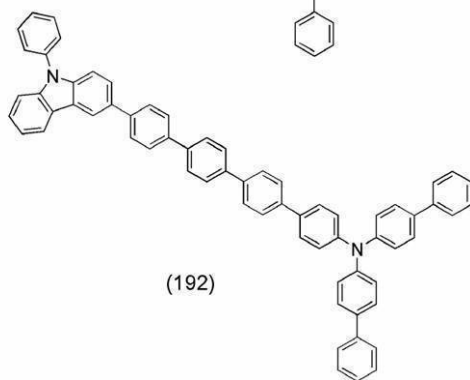
【化 4 6】



(190)



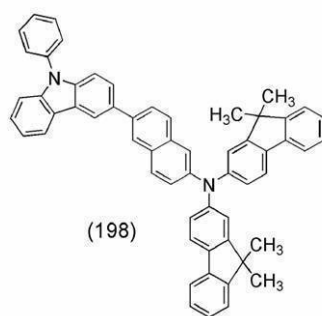
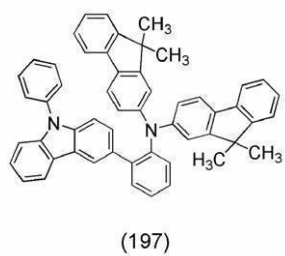
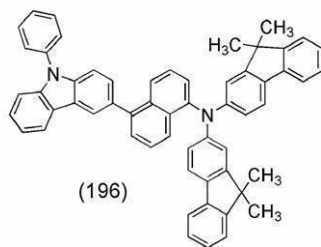
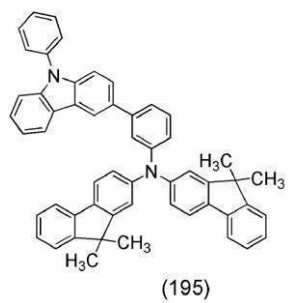
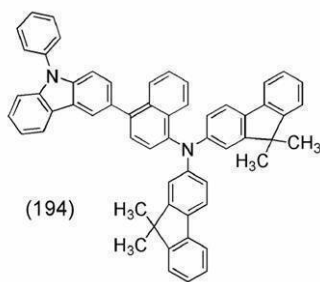
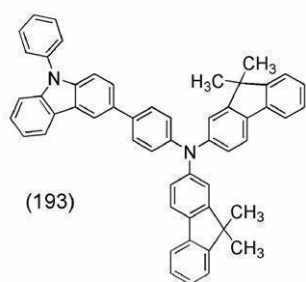
(191)



(192)

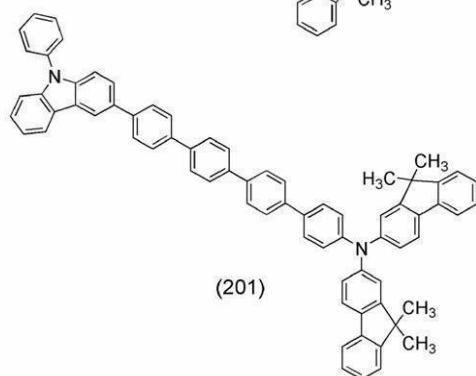
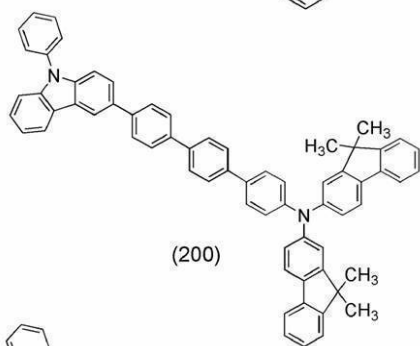
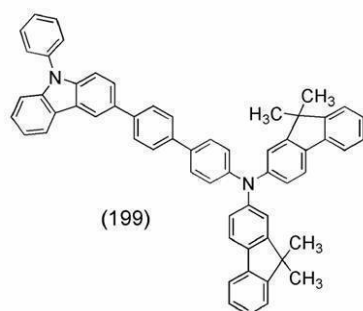
【 0 0 7 4】

【化 4 7】



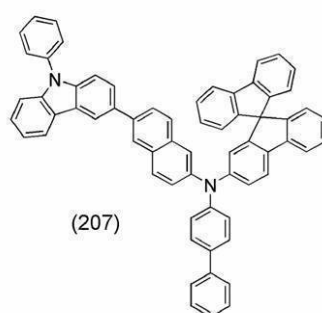
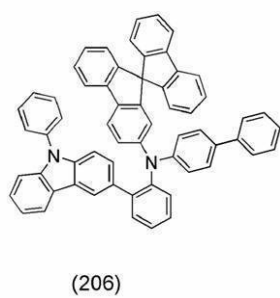
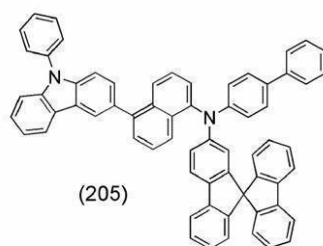
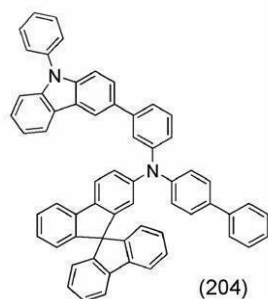
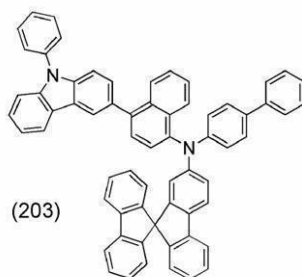
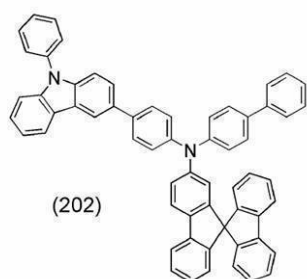
【 0 0 7 5 】

【化 4 8】



【 0 0 7 6】

【化 4 9】



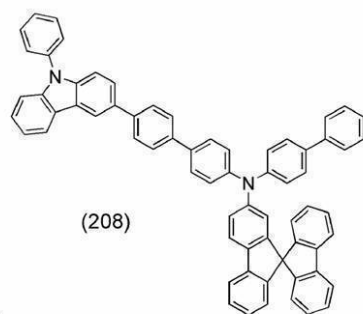
【 0 0 7 7 】

10

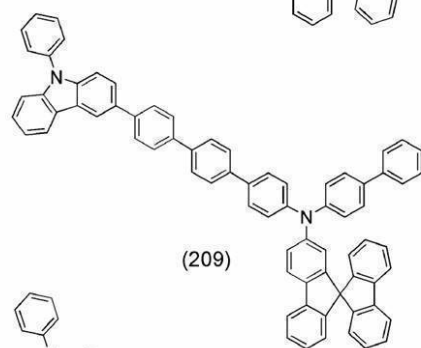
20

30

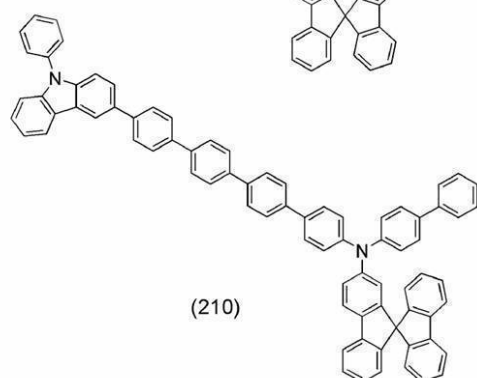
【化 5 0】



(208)



(209)



(210)

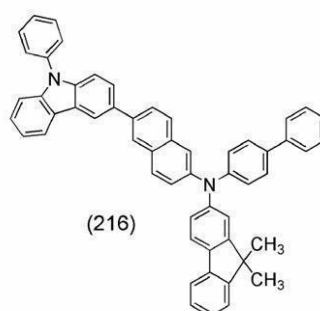
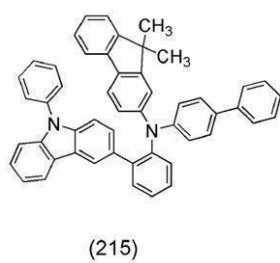
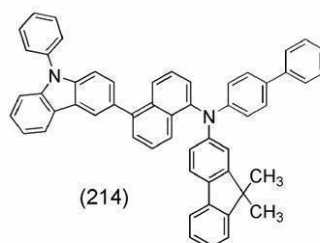
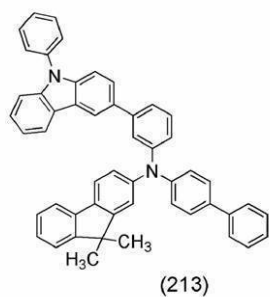
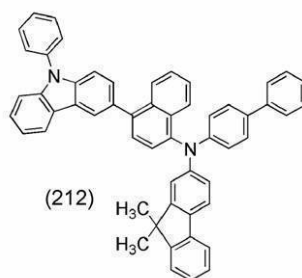
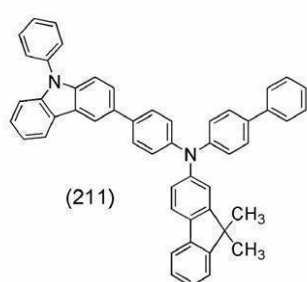
【 0 0 7 8】

10

20

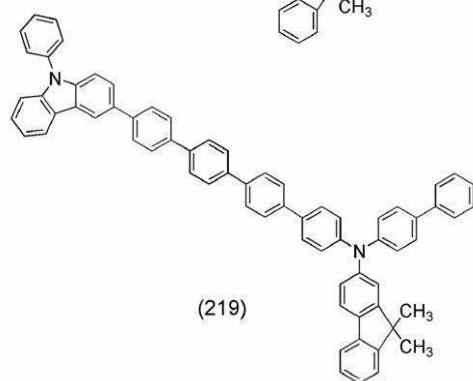
30

【化 5 1】

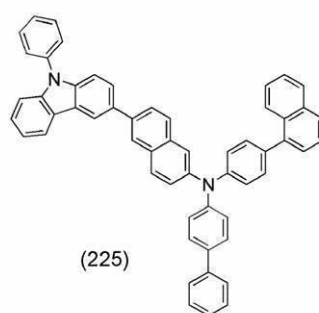
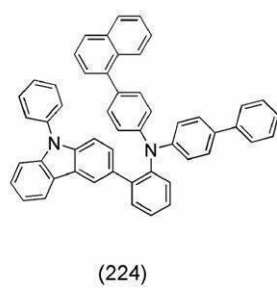
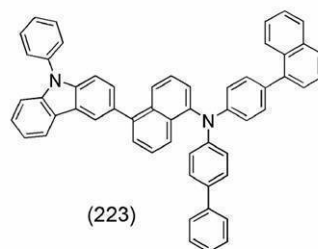
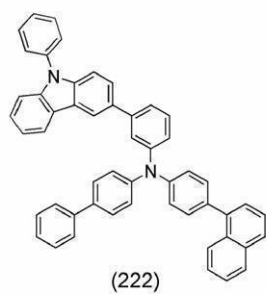
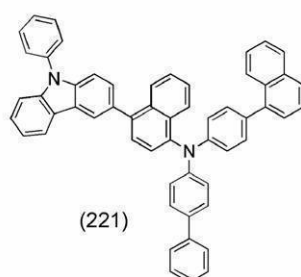
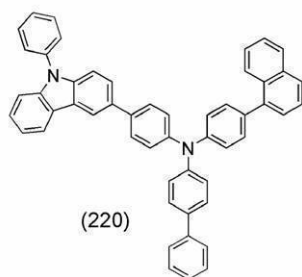


【 0 0 7 9 】

10

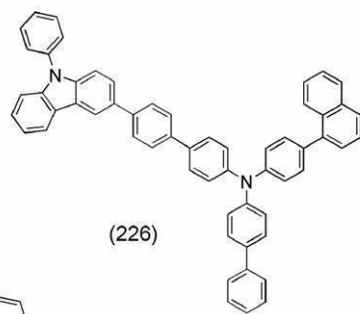


【化 5 3】



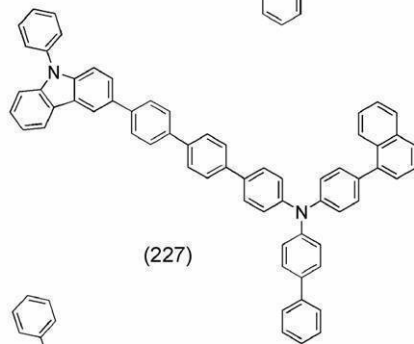
【 0 0 8 1 】

【化 5 4】



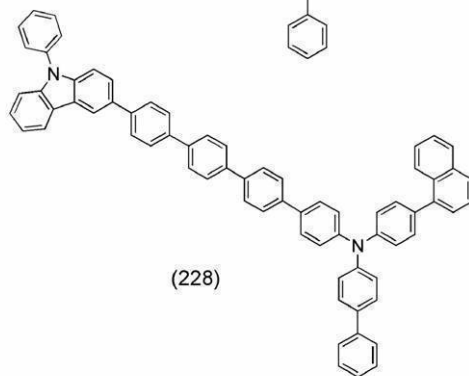
(226)

10



(227)

20

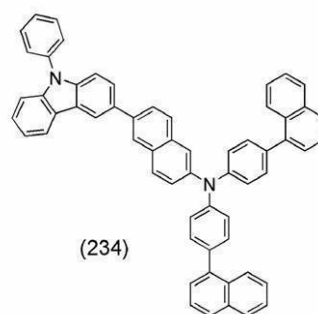
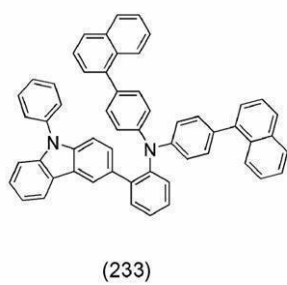
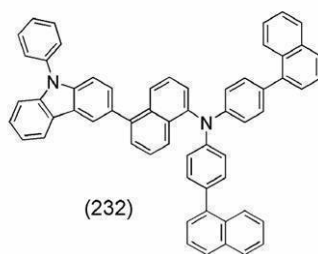
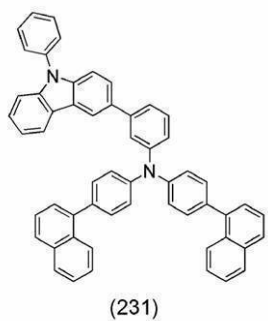
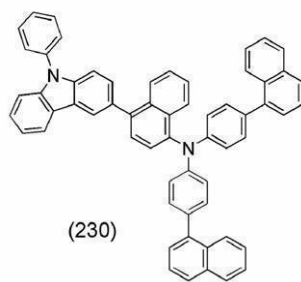
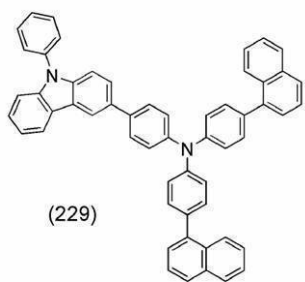


(228)

【 0 0 8 2 】

30

【化 5 5】



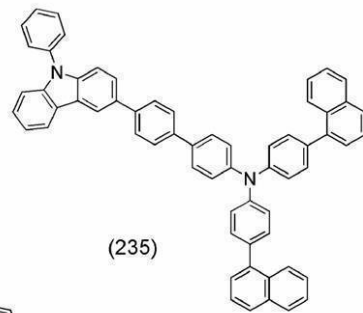
【 0 0 8 3 】

10

20

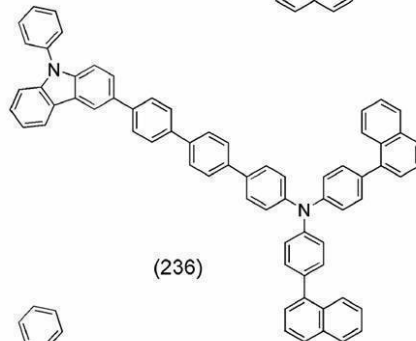
30

【化 5 6】



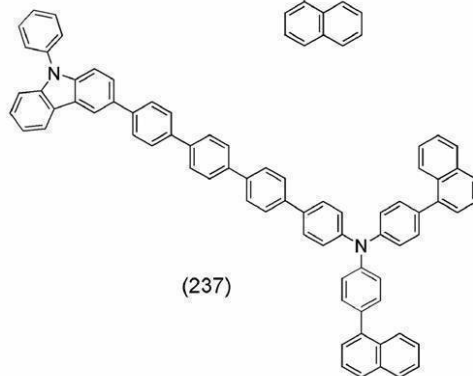
(235)

10



(236)

20

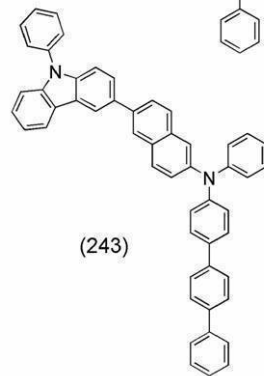
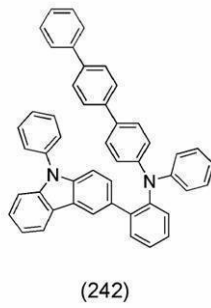
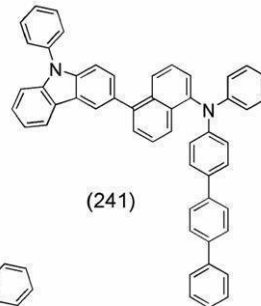
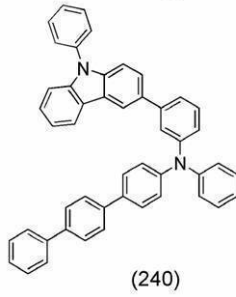
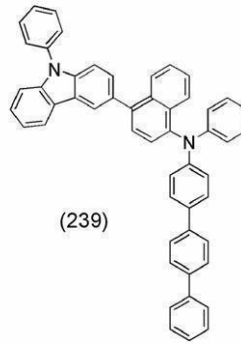
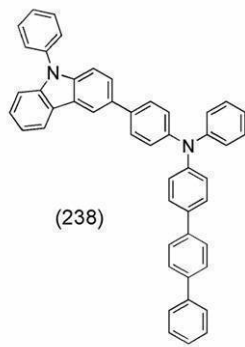


(237)

【 0 0 8 4 】

30

【化 5 7】



【 0 0 8 5】

10

20

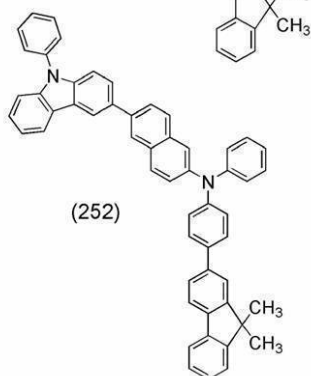
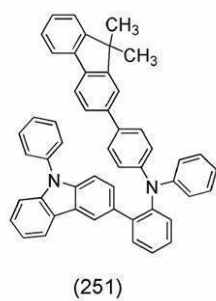
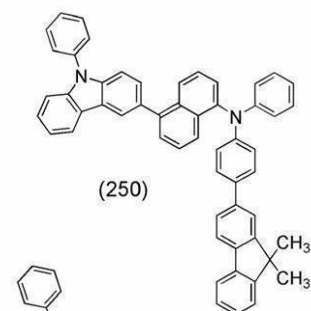
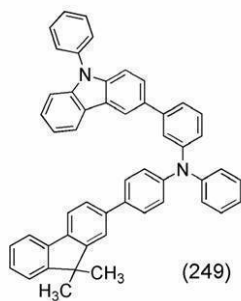
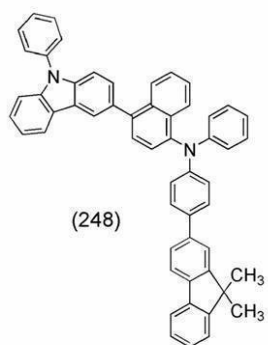
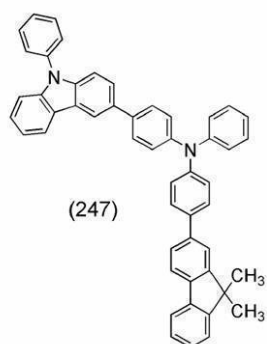
30

10



30

【化 5 9】



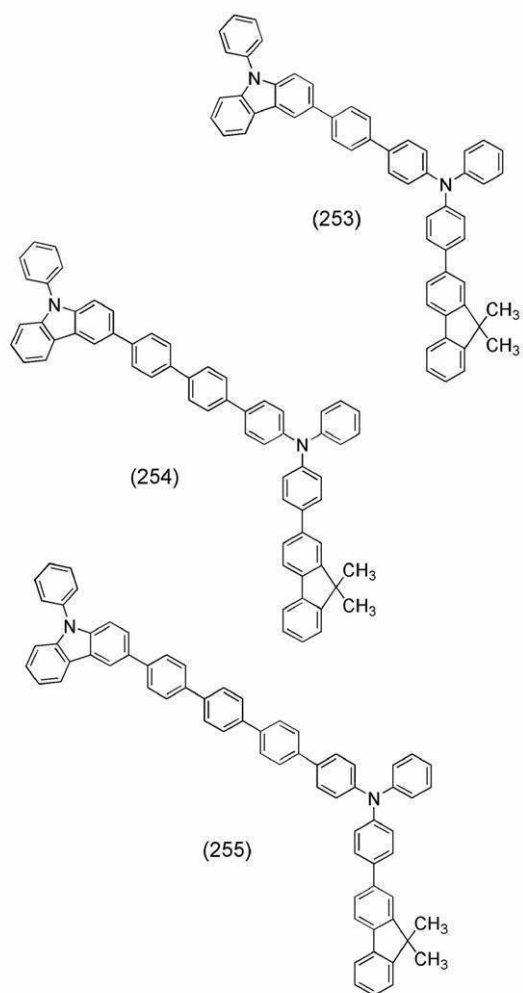
【 0 0 8 7 】

10

20

30

【化 6 0】



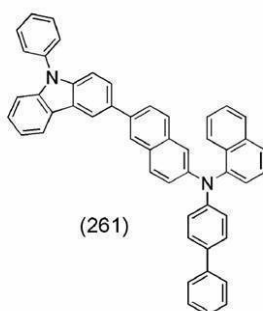
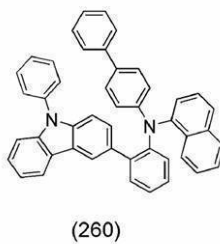
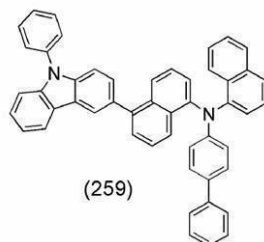
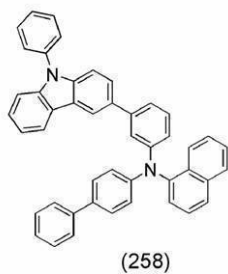
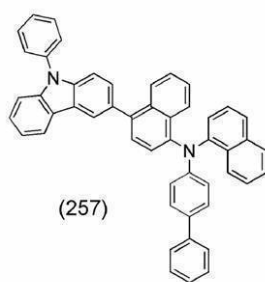
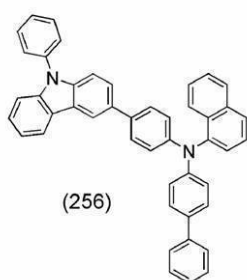
10

20

【 0 0 8 8 】

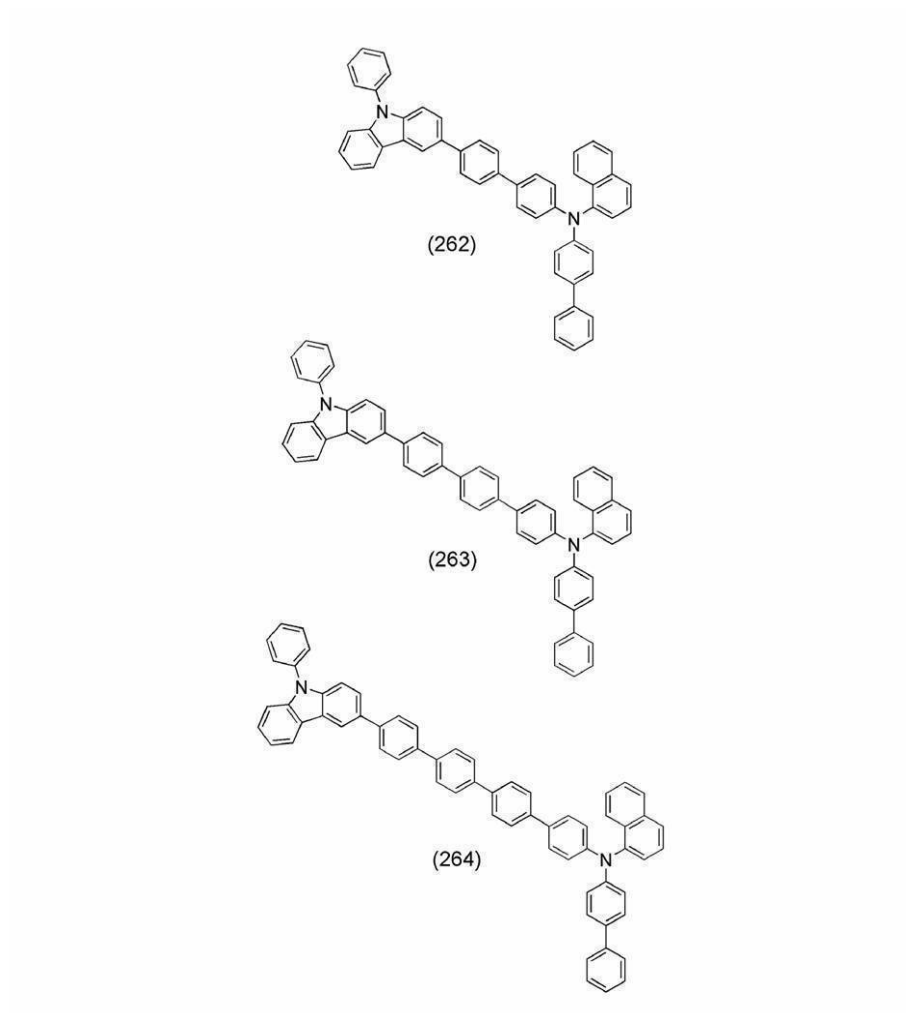
30

【化 6 1】



【 0 0 8 9 】

【化 6 2】



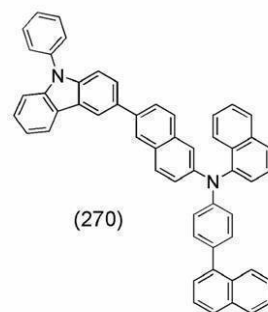
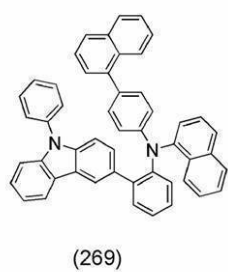
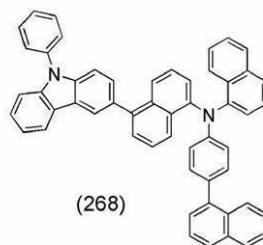
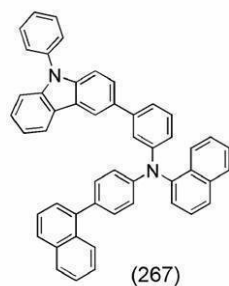
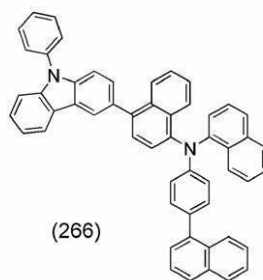
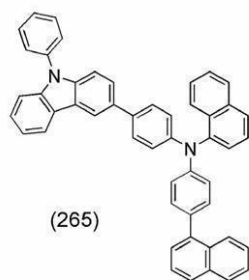
【 0 0 9 0 】

10

20

30

【化 6 3】



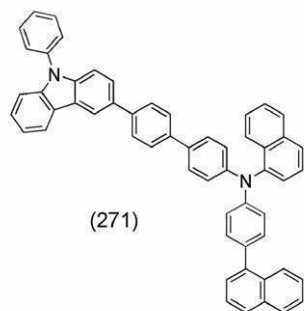
【 0 0 9 1 】

10

20

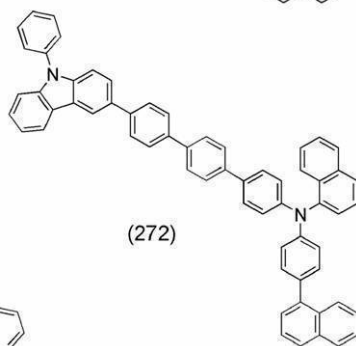
30

【化 6 4】



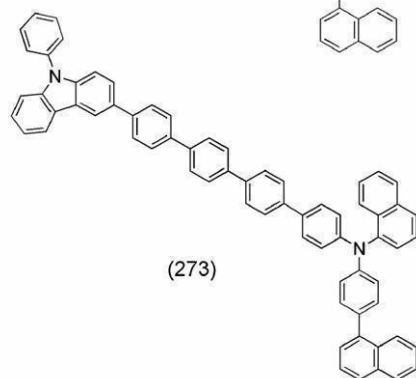
(271)

10



(272)

20

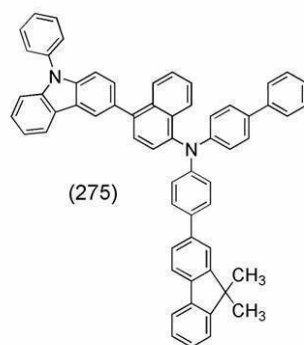
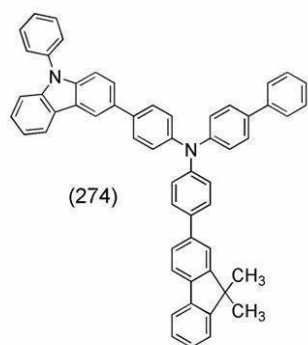


(273)

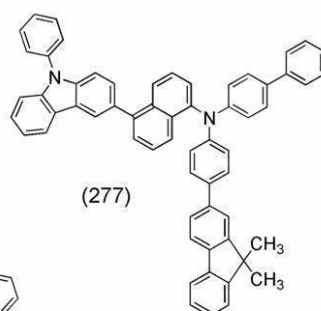
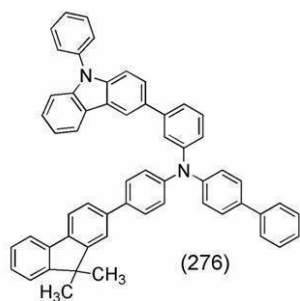
【 0 0 9 2】

30

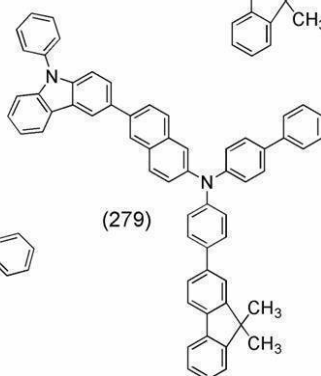
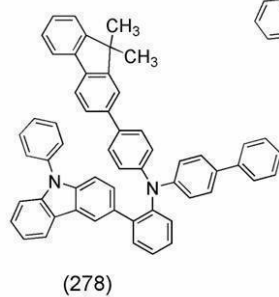
【化 6 5】



10



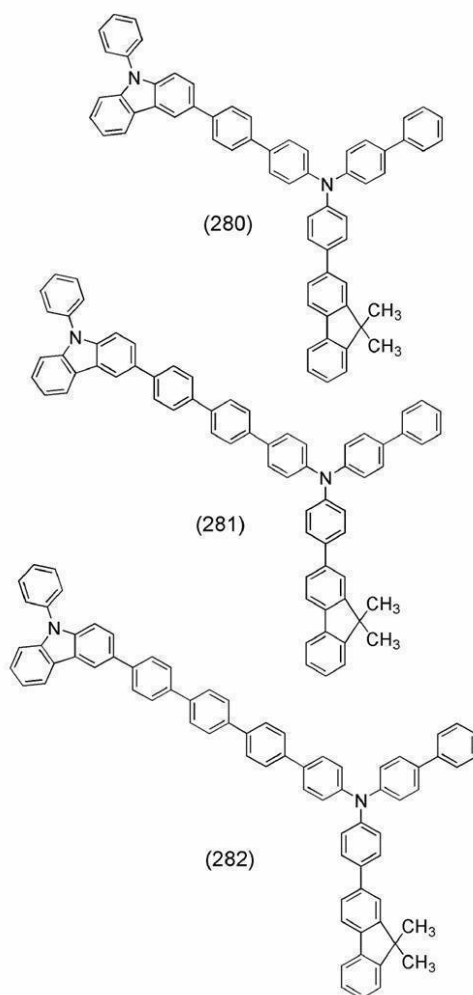
20



30

【 0 0 9 3 】

【化 6 6】



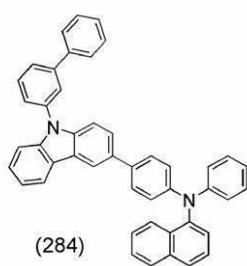
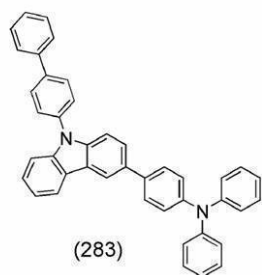
10

20

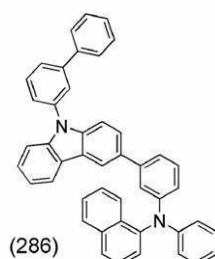
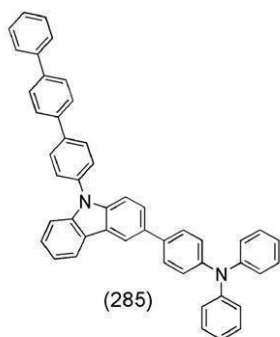
【 0 0 9 4】

30

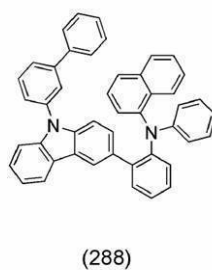
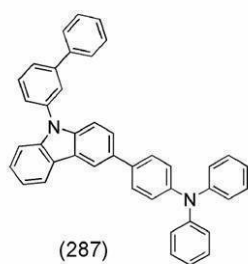
【化 6 7】



10



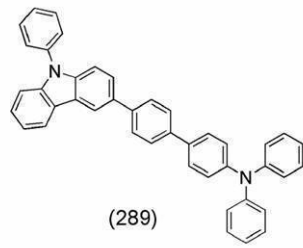
20



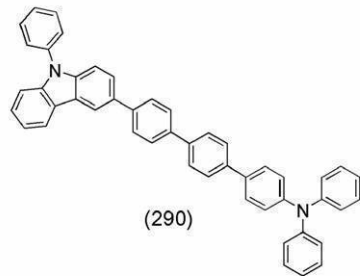
【 0 0 9 5 】

30

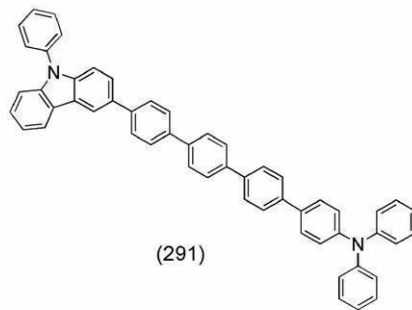
【化 6 8】



10



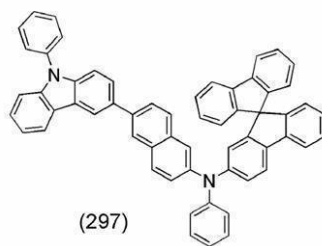
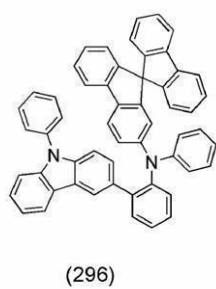
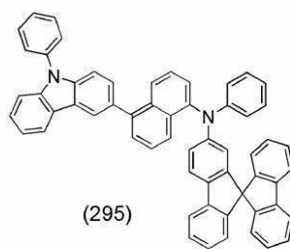
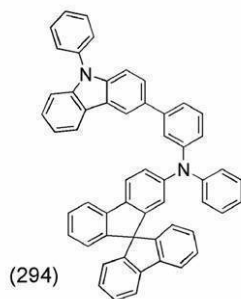
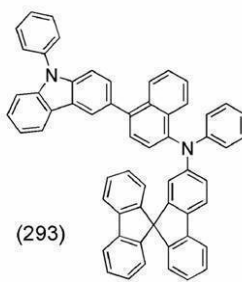
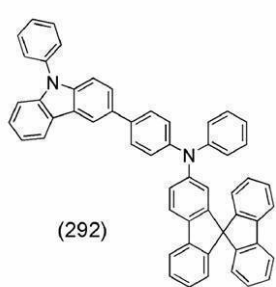
20



【 0 0 9 6】

30

【化 6 9】



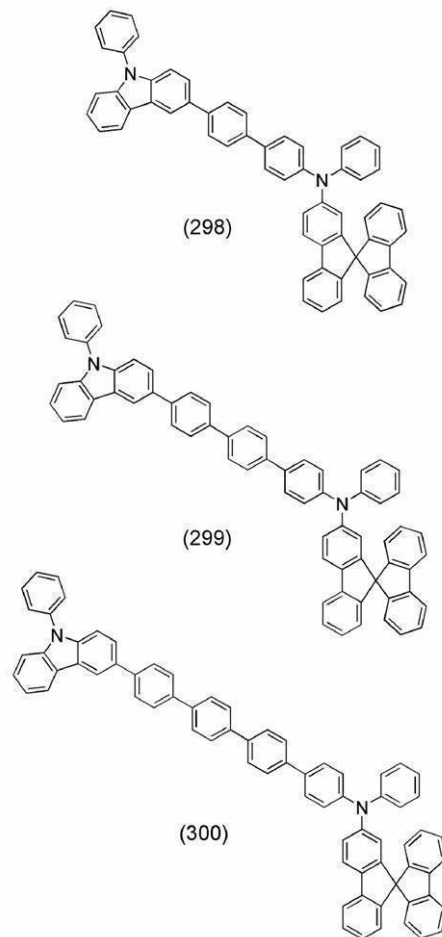
【 0 0 9 7 】

10

20

30

【化 7 0】

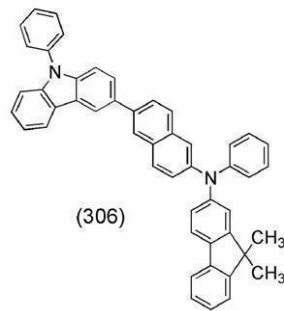
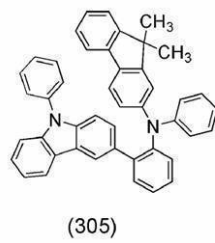
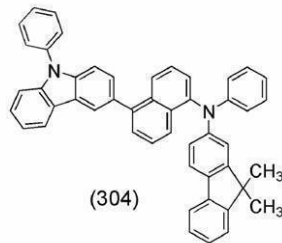
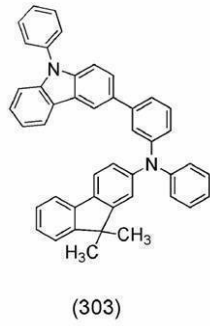
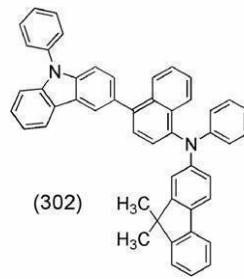
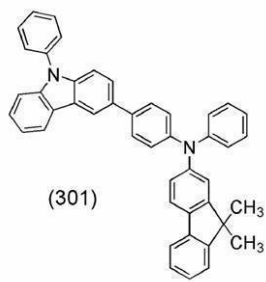


10

20

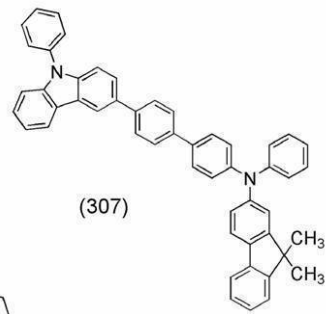
【 0 0 9 8】

【化 7 1】

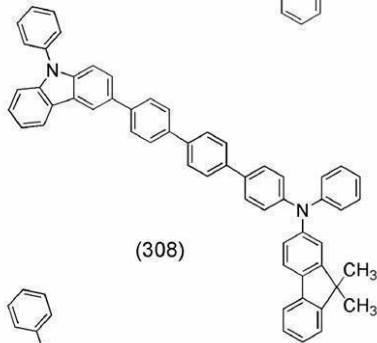


【 0 0 9 9 】

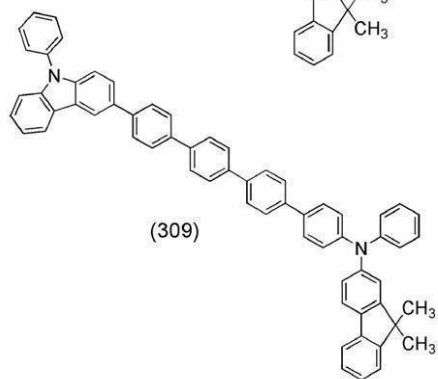
【化 7 2】



(307)



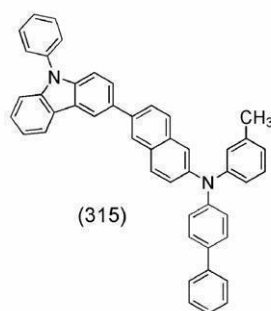
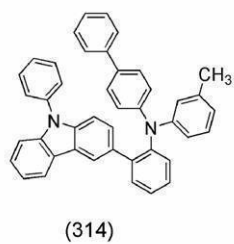
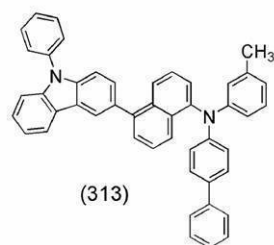
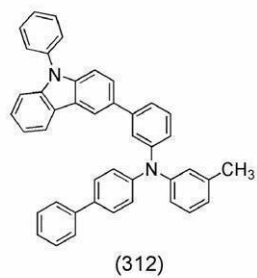
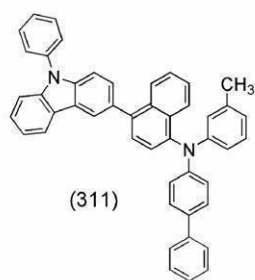
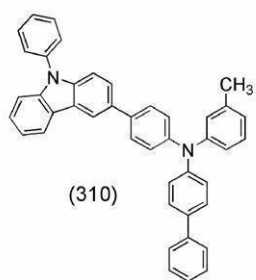
(308)



(309)

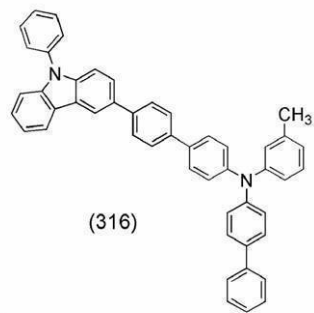
【 0 1 0 0】

【化 7 3】

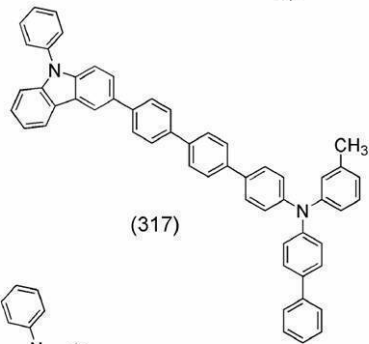


【 0 1 0 1 】

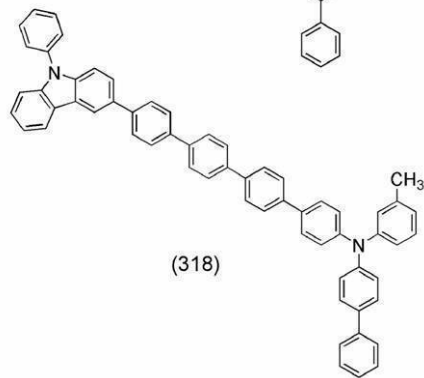
【化 7 4】



10



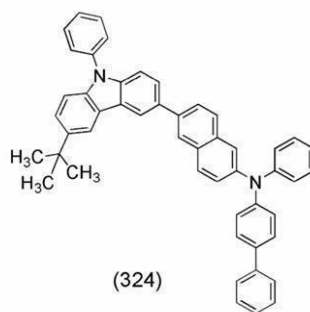
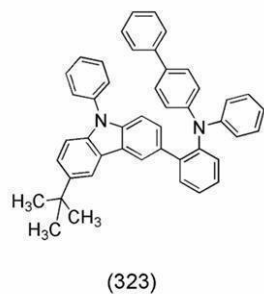
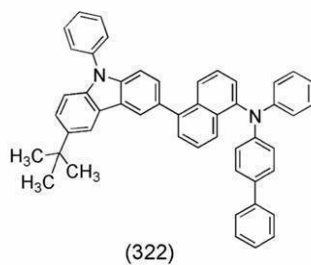
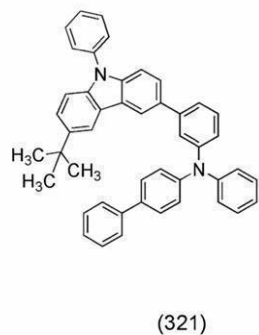
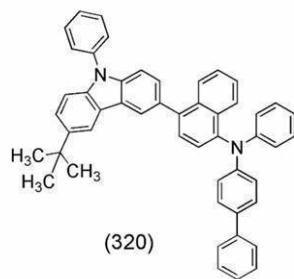
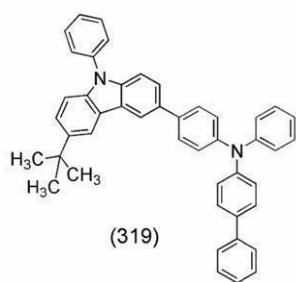
20



【 0 1 0 2 】

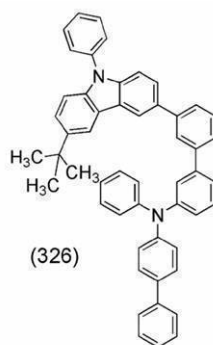
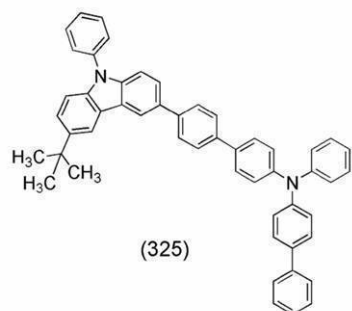
30

【化 7 5】

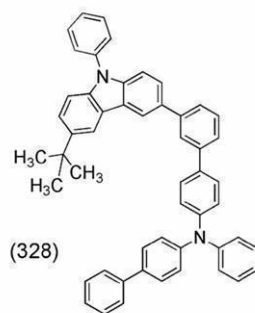
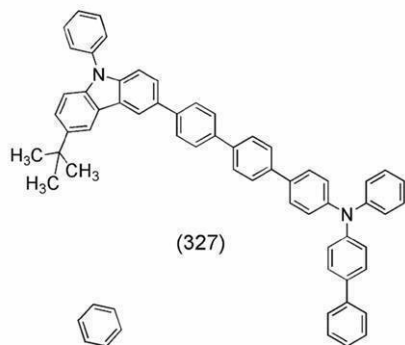


【 0 1 0 3】

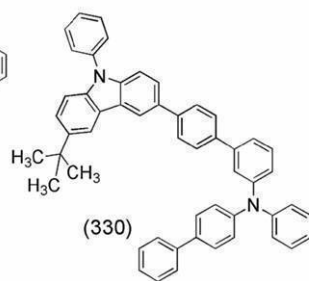
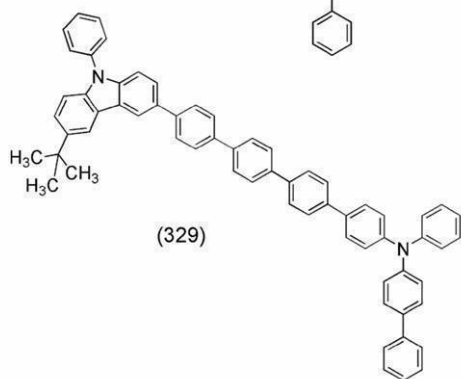
【化 7 6】



10



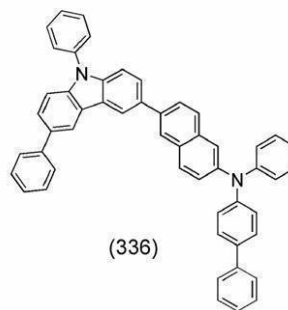
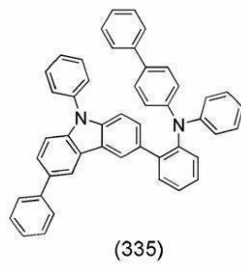
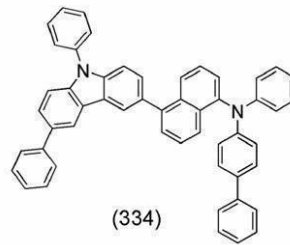
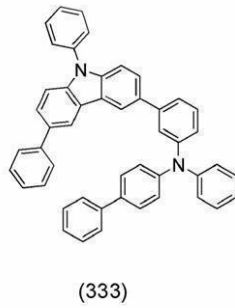
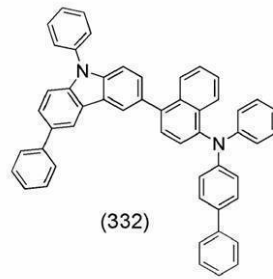
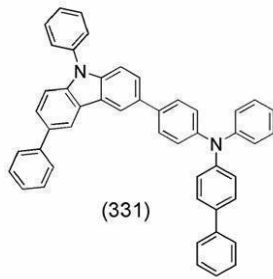
20



30

【 0 1 0 4】

【化 7 7】



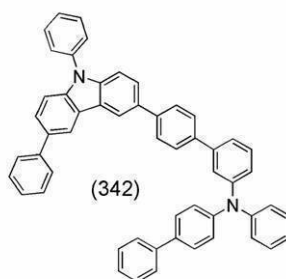
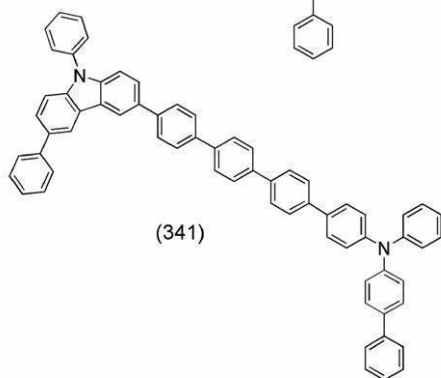
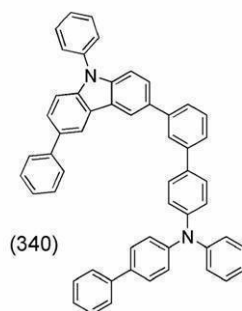
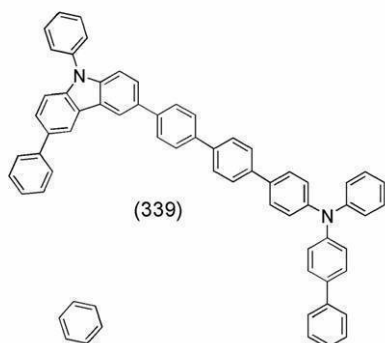
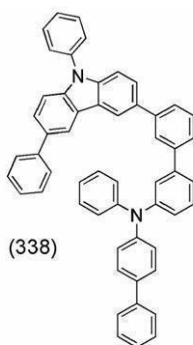
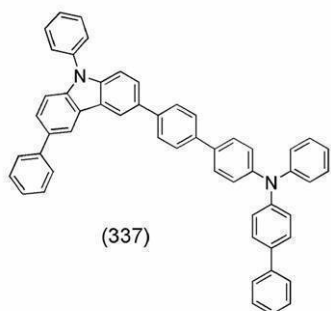
【 0 1 0 5】

10

20

30

【化 7 8】



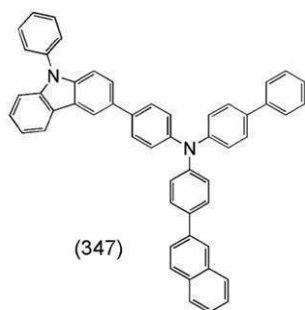
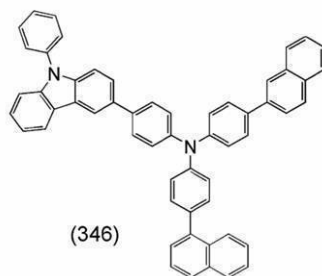
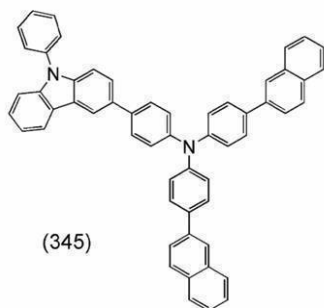
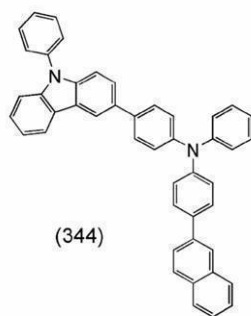
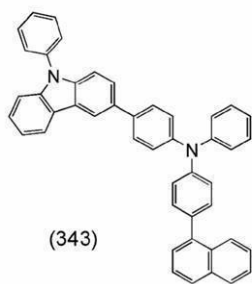
【 0 1 0 6 】

10

20

30

【化 7 9】



【 0 1 0 7 】

10

20

30

Chemical structures (348) and (349) are shown. Both structures feature a central biphenyl core substituted with a phenyl group and a 2-phenyl-1H-inden-5-yl group. Structure (348) has a biphenyl-4-yl group at the 2-position, while structure (349) has a biphenyl-3-yl group at the 2-position.

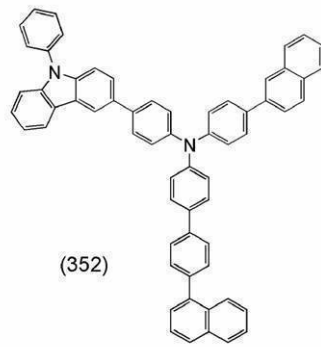
Chemical structures (350) and (351) are shown. Both structures feature a central biphenyl core substituted with a phenyl group and a 2-phenyl-1H-inden-5-yl group. Structure (350) has a biphenyl-4-yl group at the 2-position, while structure (351) has a biphenyl-3-yl group at the 2-position.

【 0 1 0 8 】

10

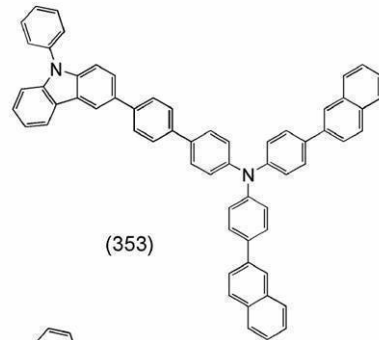
20

【化 8 1】



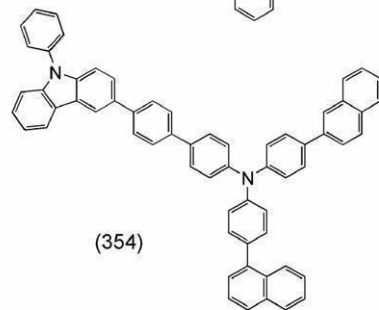
(352)

10



(353)

20

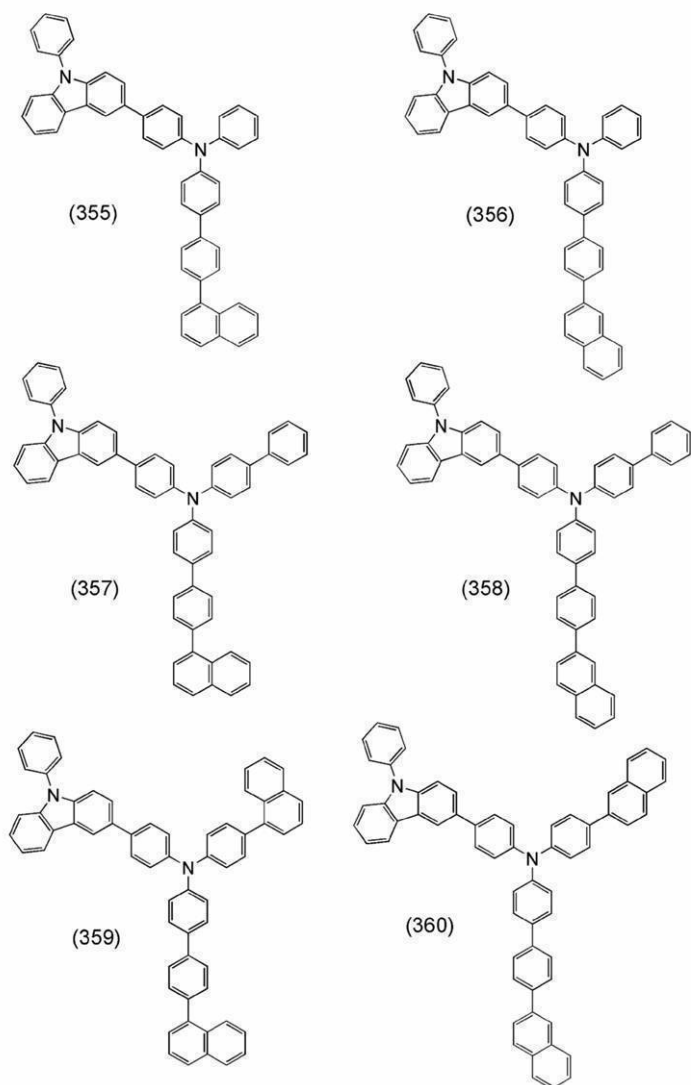


(354)

【 0 1 0 9】

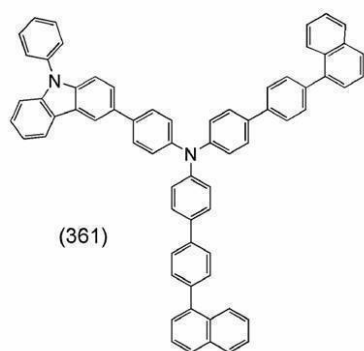
30

【化 8 2】

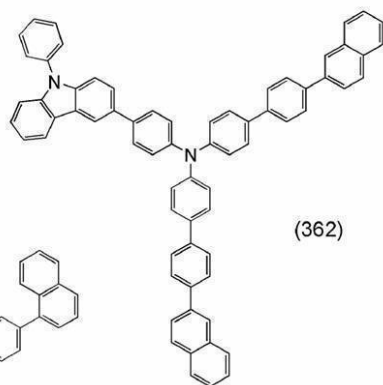


【 0 1 1 0】

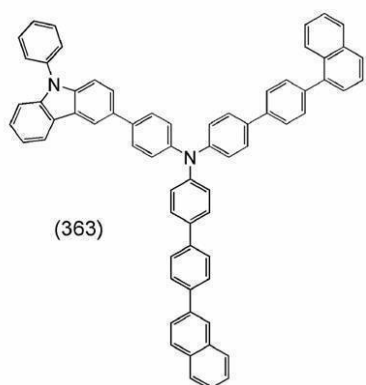
【化 8 3】



(361)



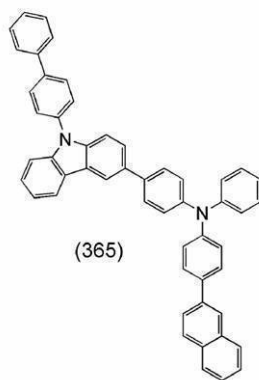
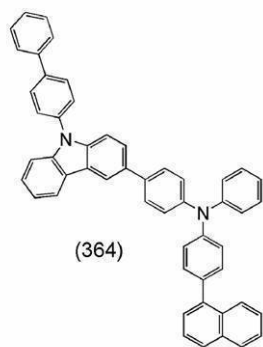
(362)



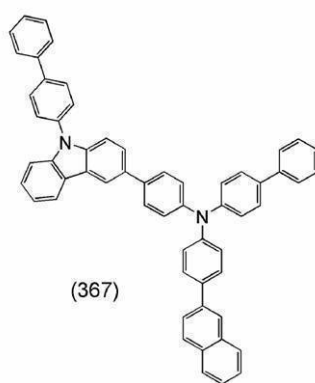
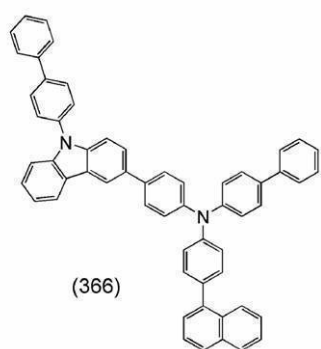
(363)

【 0 1 1 1 】

【化 8 4】



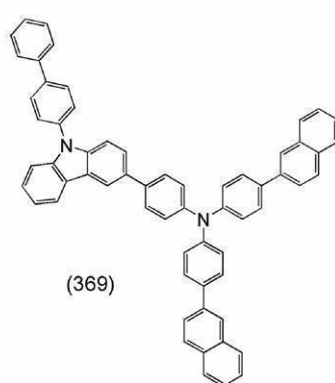
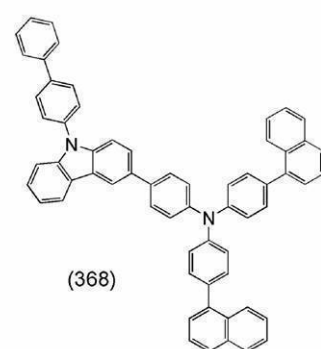
10



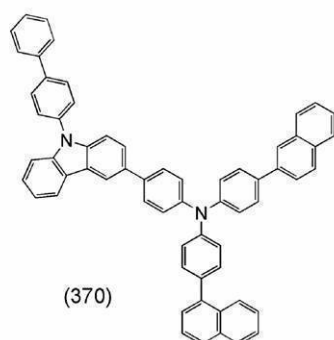
20

【 0 1 1 2】

【化 8 5】



30

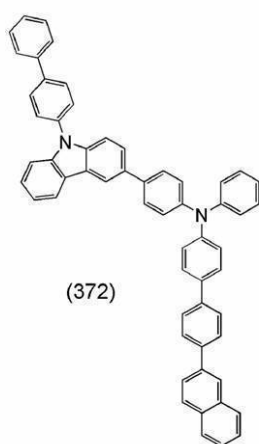
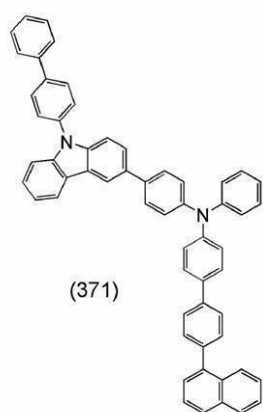


40

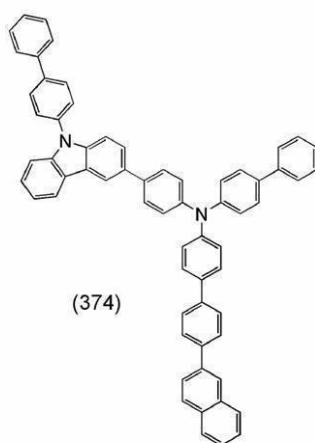
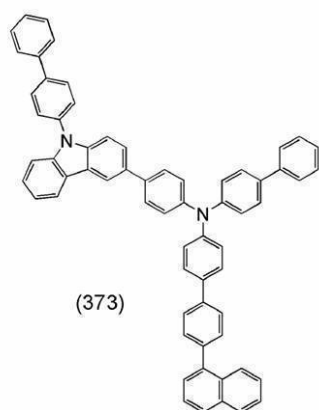
50

【 0 1 1 3 】

【化 8 6】



10

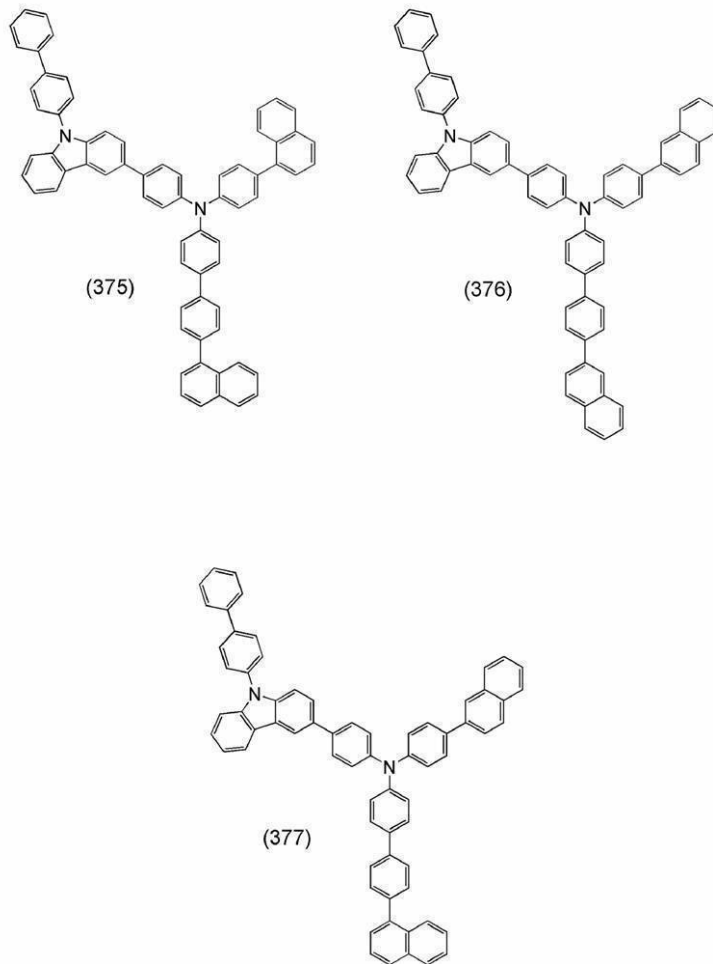


20

【 0 1 1 4 】

30

【化 8 7】

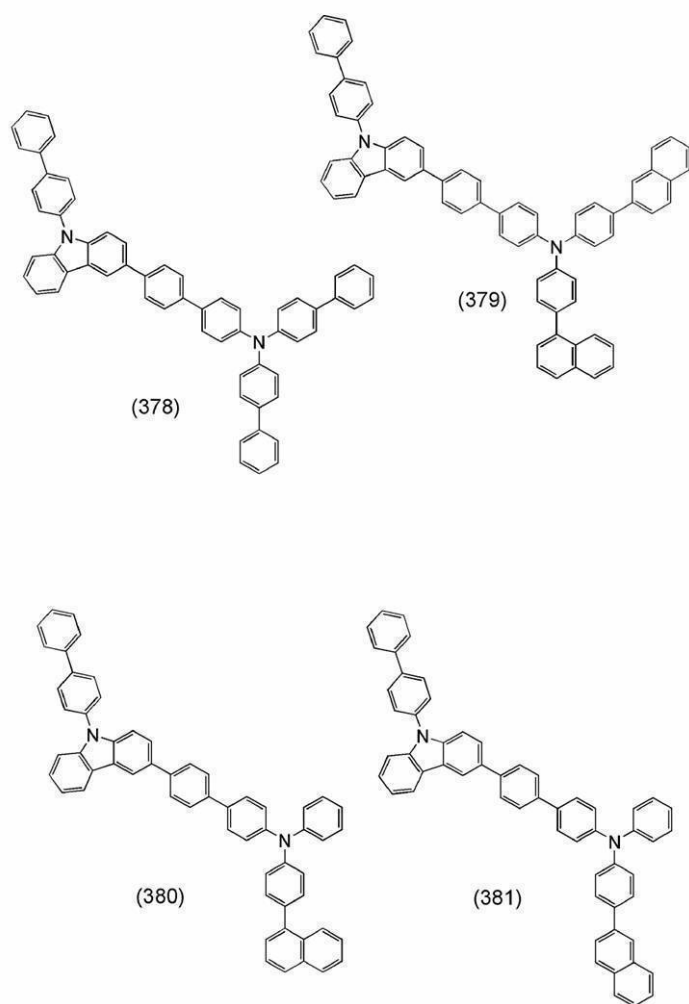


10

20

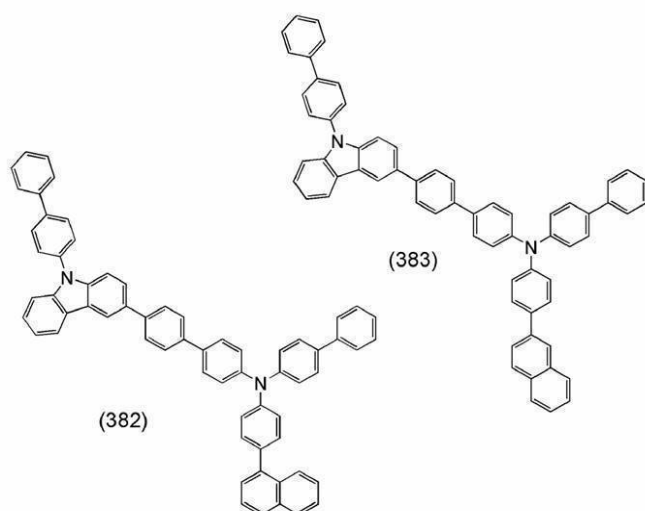
【 0 1 1 5】

【化 8 8】

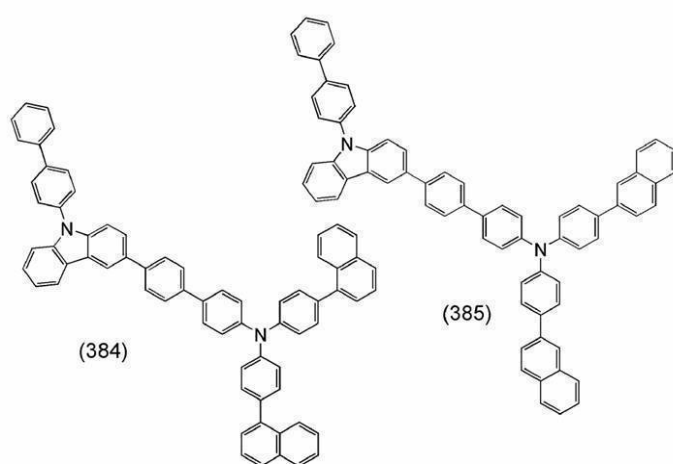


【 0 1 1 6】

【化 8 9】



10

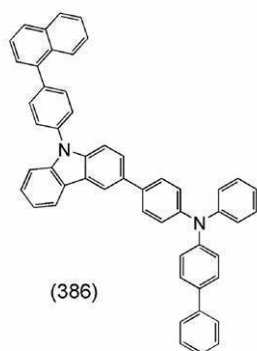


20

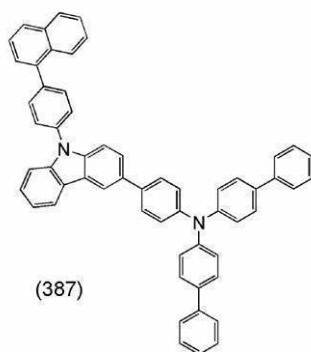
【 0 1 1 7】

30

【化 9 0】



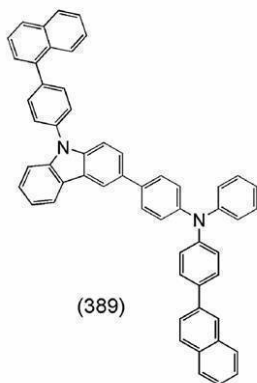
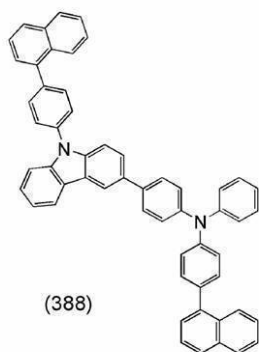
10



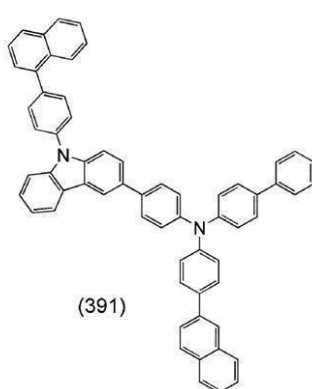
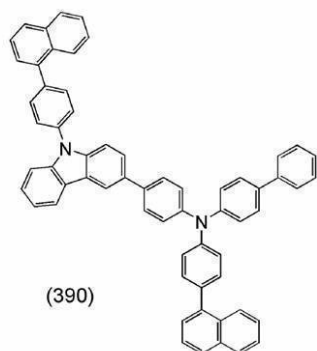
20

【 0 1 1 8】

【化 9 1】



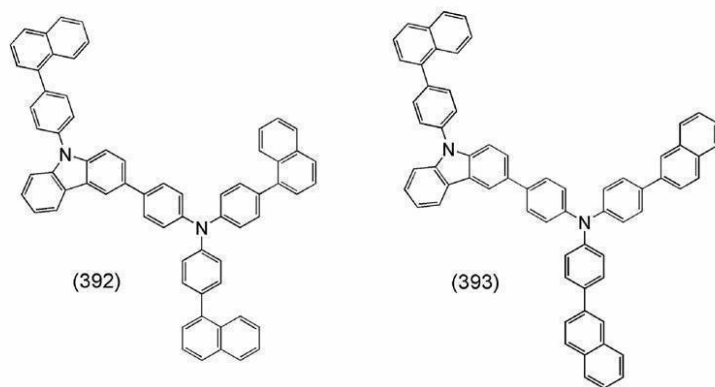
30



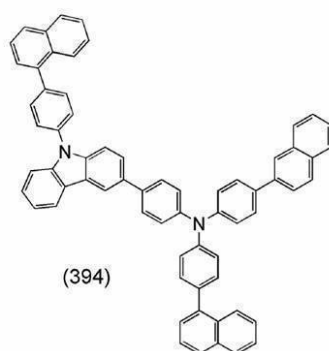
40

【 0 1 1 9】

【化 9 2】



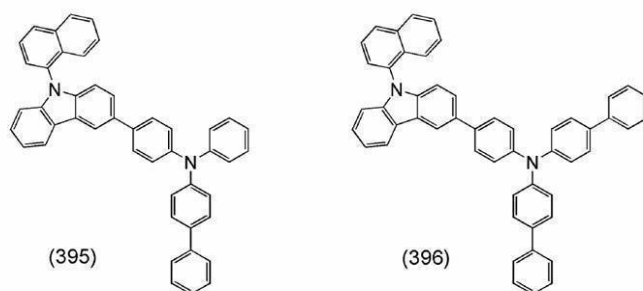
10



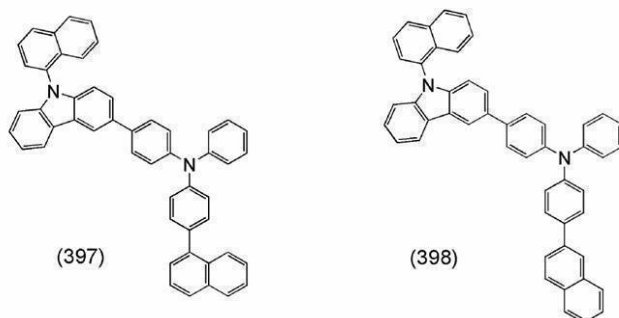
20

【 0 1 2 0】

【化 9 3】



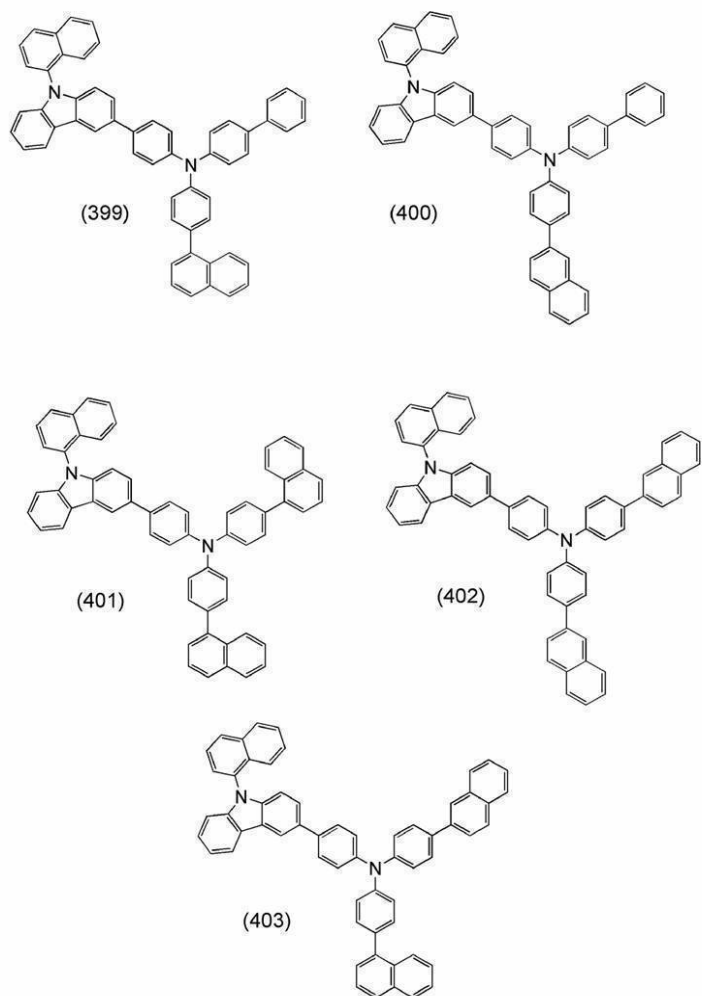
30



40

【 0 1 2 1】

【化 9 4】



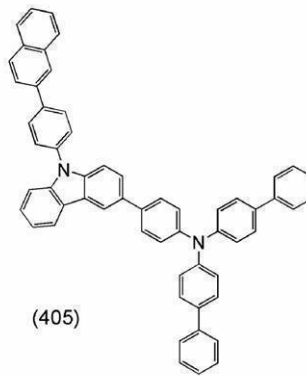
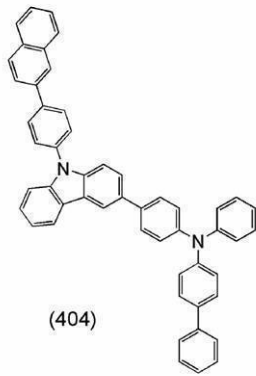
10

20

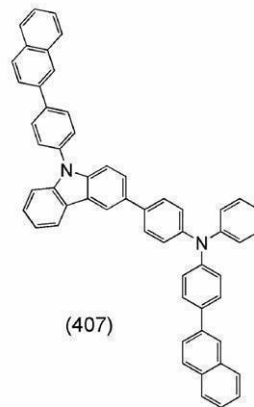
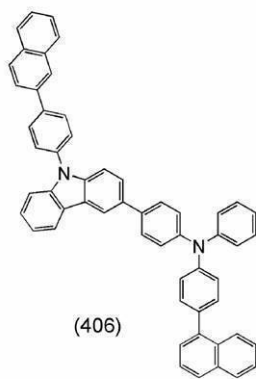
【 0 1 2 2 】

30

【化 9 5】



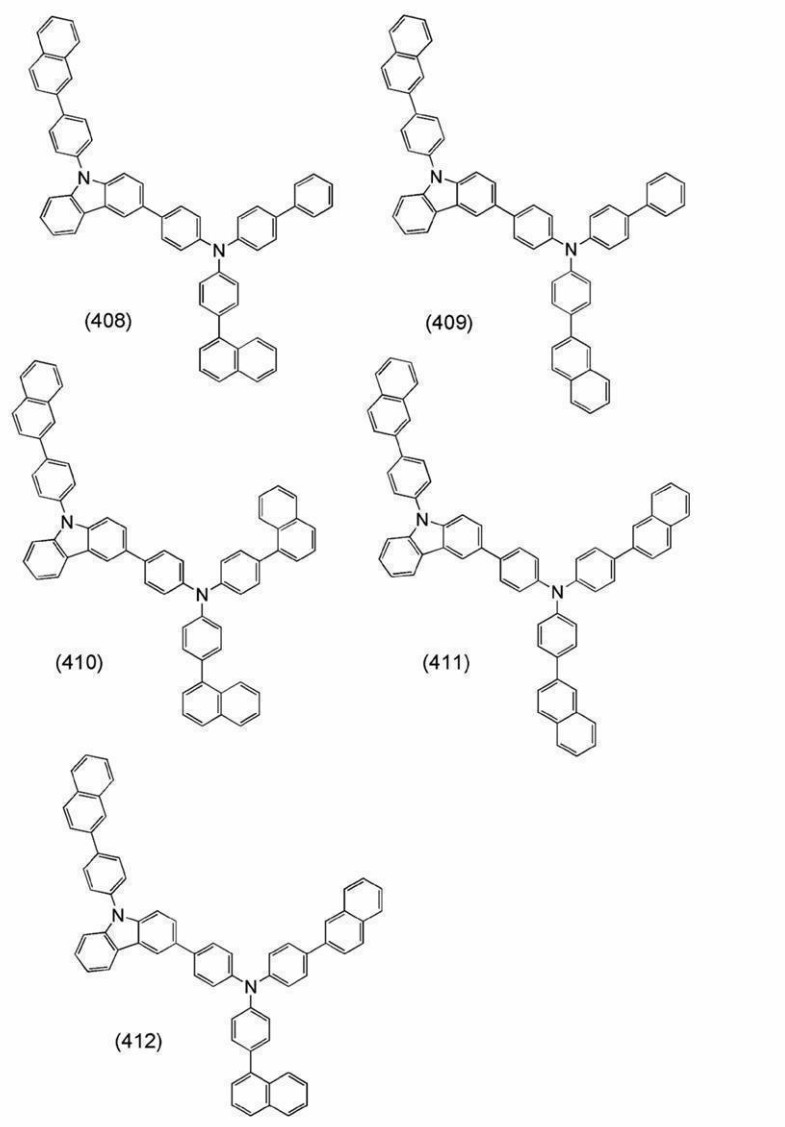
10



20

【 0 1 2 3 】

【化 9 6】



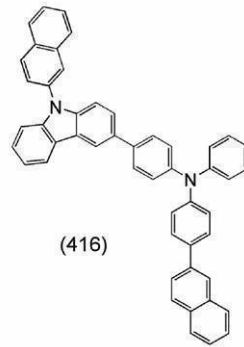
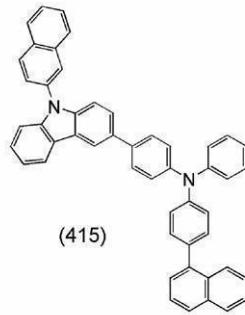
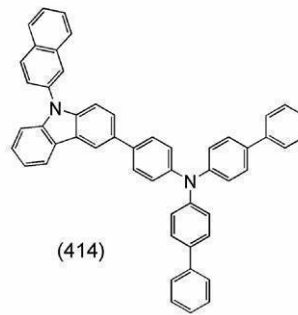
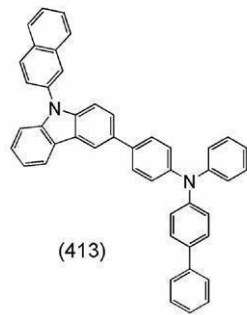
10

20

30

【 0 1 2 4】

【化 9 7】

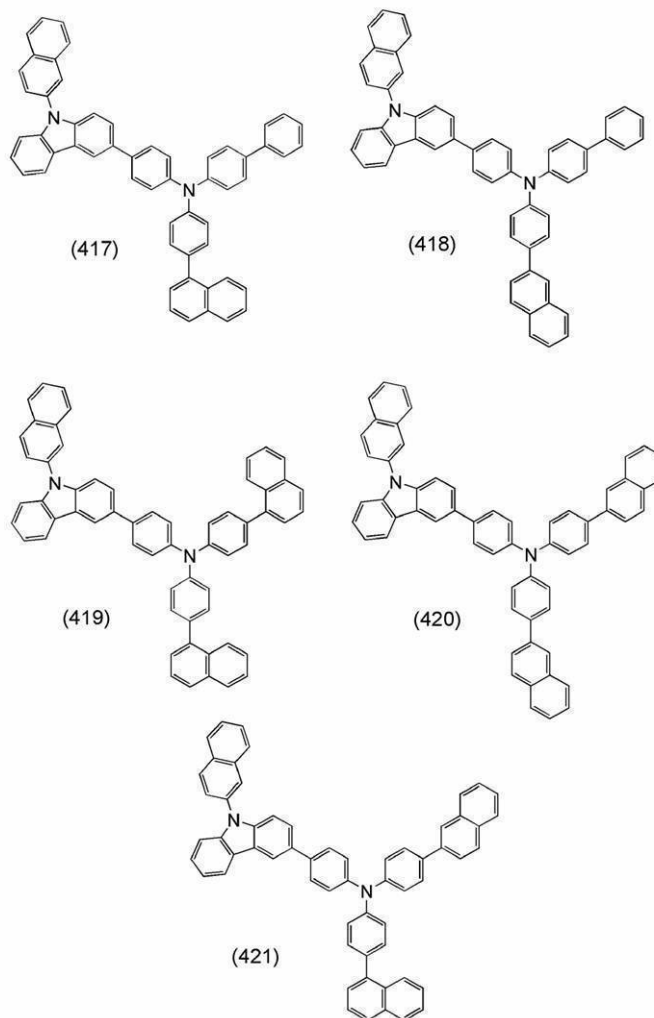


10

20

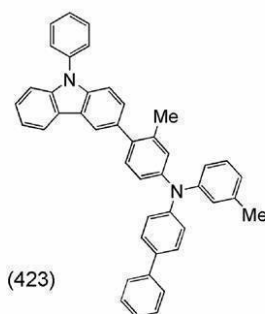
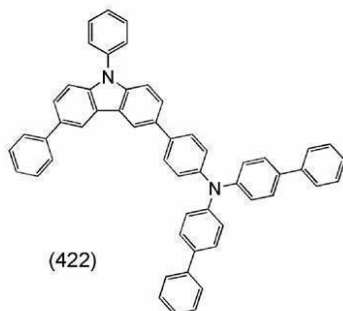
【 0 1 2 5】

【化 9 8】

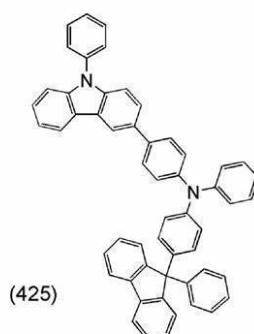
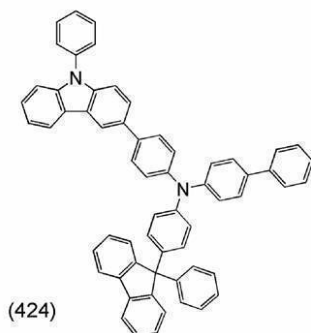


【 0 1 2 6 】

【化 9 9】



10



20

【0127】

また、一般式（1）で表される本発明のカルバゾール誘導体は、以下に示す合成スキーム（A-1）～合成スキーム（A-7）、合成スキーム（B-1）、合成スキーム（C-1）～合成スキーム（C-2）で表される合成方法によって合成することができる。

【0128】

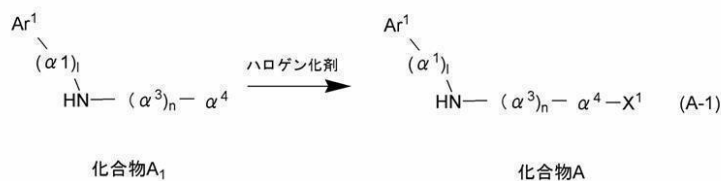
〔ハロゲン化2級アリールアミン（化合物A）の合成法〕

一般式（化合物A）で表されるハロゲン化2級アリールアミンは、下記合成スキーム（A-1）のようにして合成することができる。すなわち、まず2級アリールアミン（化合物A₁）をハロゲン化剤によりハロゲン化することで、ハロゲン化2級アリールアミン（化合物A）を得ることができる。なお、ハロゲン化剤としては、N-ブロモスクシンイミド（NBS）やN-ヨードスクシンイミド（NIS）、臭素、ヨウ素、ヨウ化カリウム等を用いることができる。また、X¹はそれぞれハロゲン基を表し、好ましくはブロモ基またはヨード基である。

30

【0129】

【化100】



40

【0130】

〔ハロゲン化カルバゾール誘導体（化合物B₂）の合成法〕

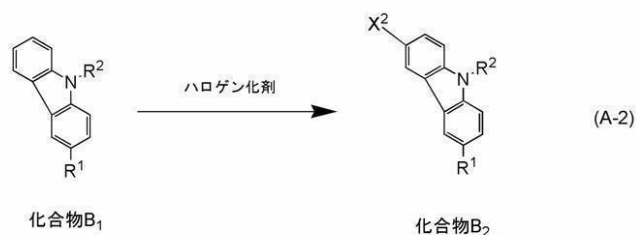
一般式（化合物B₂）で表されるハロゲン化カルバゾール誘導体は、下記合成スキーム（A-2）のようにして合成することができる。すなわち、まずカルバゾール誘導体（化合物B₁）をハロゲン化剤によりハロゲン化することで、ハロゲン化カルバゾール誘導体（化合物B₂）を得ることができる。なお、ハロゲン化剤としては、N-ブロモスクシン

50

イミド（NBS）やN-ヨードスクシンイミド（NIS）、臭素、ヨウ素、ヨウ化カリウム等を用いることができる。また、 X^2 はそれぞれハロゲン基を表し、好ましくはプロモ基またはヨード基である。

【0131】

【化101】



10

【0132】

[9H-カルバゾール-3-ボロン酸又は、9H-カルバゾールの3位が有機ホウ素で置換された化合物（化合物B）の合成]

一般式（化合物B）で表される9H-カルバゾールの3位がボロン酸または有機ホウ素で置換された化合物は、下記合成スキーム（A-3）のようにして合成することができる。すなわち、ハロゲン化カルバゾール誘導体（化合物B₂）にアルキルリチウム試薬とホウ素試薬を用いてボロン酸化、または有機ホウ素化することにより、9H-カルバゾールの3位がボロン酸または有機ホウ素で置換された化合物（化合物B）を得ることができる。

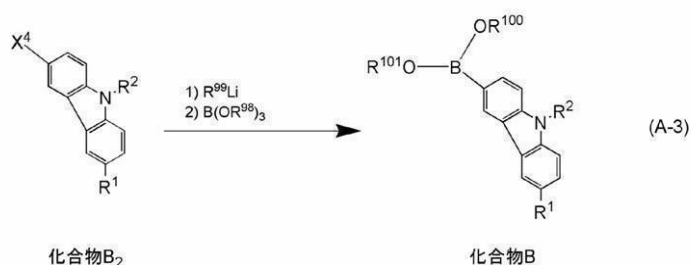
20

【0133】

なお、スキーム（A-3）における R^{99} は炭素数1～6のアルキル基を表す。 R^{98} は炭素数1～6のアルキル基を表す。また、 R^{100} 、 R^{101} は、それぞれ水素または炭素数1～6のアルキル基を表す。 R^{102} と R^{103} は互いに結合して環を形成していても良い。また、アルキルリチウム試薬としてはn-ブチルリチウム、メチルリチウム等を用いることができる。ホウ素試薬としてはホウ酸トリメチル、ホウ酸イソプロピルなどを用いることができる。

【0134】

【化102】



30

40

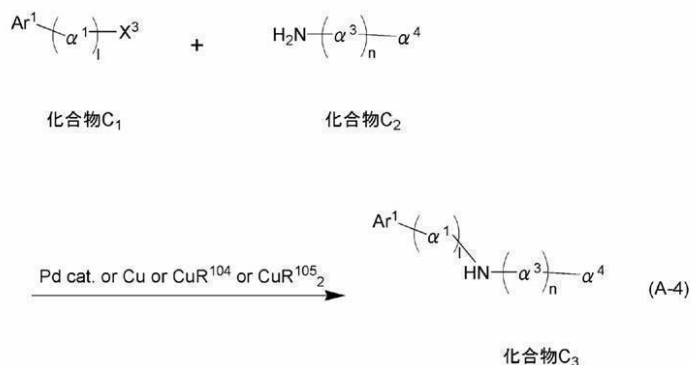
【0135】

[2級アリールアミン（化合物C₃）の合成法]

一般式（化合物C₃）で表される2級アリールアミンは、下記合成スキーム（A-4）のようにして合成することができる。すなわち、ハロゲン化アリール（化合物C₁）と1級アリールアミン（化合物C₂）とを、塩基存在下にて金属触媒を用いてカップリングさせることにより、2級アリールアミン（化合物C₃）を得ることができる。

【0136】

【化 1 0 3】



10

【0 1 3 7】

合成スキーム（A-4）において、ハートウィック・ブッフバルト反応を行う場合、用いることができるパラジウム触媒としては、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）、酢酸パラジウム（II）等が挙げられるが、用いることができる触媒はこれらに限られるものではない。合成スキーム（A-4）において用いることができるパラジウム触媒の配位子としては、トリ（tert-ブチル）ホスフィンや、トリ（n-ヘキシル）ホスフィンや、トリシクロヘキシルホスフィン等が挙げられる。用いることができる配位子はこれらに限られるものではない。

20

【0 1 3 8】

合成スキーム（A-4）において用いることができる塩基としては、ナトリウム tert-ブトキシド等の有機塩基や、炭酸カリウム等の無機塩基等が挙げられるが、用いることができる塩基はこれらに限られるものではない。また、合成スキーム（A-4）において用いることができる溶媒としては、トルエン、キシレン、ベンゼン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。ただし、用いることができる溶媒はこれらに限られるものではない。

【0 1 3 9】

また、合成スキーム（A-4）において、ウルマン反応を行う場合について説明する。合成スキーム（A-4）において、R¹⁰⁴とR¹⁰⁵は、それぞれ、ハロゲンやアセチル基等を表し、ハロゲンとしては塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また、R¹⁰⁴がヨウ素であるヨウ化銅（I）、又はR¹⁰⁵がアセチル基である酢酸銅（II）が好ましい。反応に用いられる銅化合物はこれらに限られるものではない。また、銅化合物の他に銅を用いることができる。合成スキーム（A-4）において、用いることができる塩基としては、炭酸カリウム等の無機塩基が挙げられる。用いることができる塩基はこれらに限られるものではない。

30

【0 1 4 0】

合成スキーム（A-4）において、用いることができる溶媒としては、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2（1H）ピリミジノン（DMPU）、トルエン、キシレン、ベンゼン等が挙げられる。用いることができる溶媒はこれらに限られるものではない。ウルマン反応では、反応温度が100℃以上の方がより短時間かつ高収率で目的物が得られるため、沸点の高いDMPU、キシレンを用いることが好ましい。また、反応温度は150℃以上のより高い温度が更に好ましいため、より好ましくはDMPUを用いる。

40

【0 1 4 1】

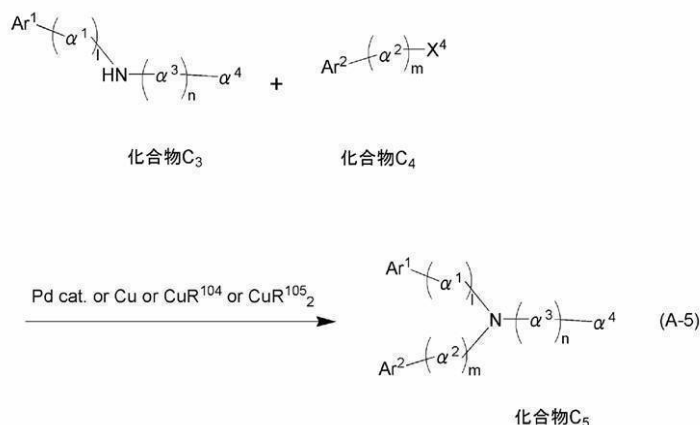
〔3級アリアルアミン（化合物C₅）の合成法〕

一般式（化合物C₅）で表される3級アリアルアミンは、下記合成スキーム（A-5）のようにして合成することができる。すなわち、2級アリアルアミン（化合物C₃）とハロゲン化アリアル（化合物C₄）とを、塩基存在下にて金属触媒を用いてカップリングさせることにより、3級アリアルアミン（化合物C₅）を得ることができる。

50

【0142】

【化104】



10

【0143】

合成スキーム（A-5）において、ハートウィック・ブッフバルト反応を行う場合、用いることができるパラジウム触媒としては、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）、酢酸パラジウム（II）等が挙げられるが、用いることができる触媒はこれらに限られるものではない。合成スキーム（A-5）において用いることができるパラジウム触媒の配位子としては、トリ（tert-ブチル）ホスフィンや、トリ（n-ヘキシル）ホスフィンや、トリシクロヘキシルホスフィン等が挙げられる。用いることができる配位子はこれらに限られるものではない。

20

【0144】

合成スキーム（A-5）において用いることができる塩基としては、ナトリウム tert-ブトキシド等の有機塩基や、炭酸カリウム等の無機塩基等が挙げられるが、用いることができる塩基はこれらに限られるものではない。また、合成スキーム（A-5）において用いることができる溶媒としては、トルエン、キシレン、ベンゼン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。ただし、用いることができる溶媒はこれらに限られるものではない。

30

【0145】

また、合成スキーム（A-5）において、ウルマン反応を行う場合について説明する。合成スキーム（A-5）において、R¹⁰⁴とR¹⁰⁵は、それぞれ、ハロゲンやアセチル基等を表し、ハロゲンとしては塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また、R¹⁰⁴がヨウ素であるヨウ化銅（I）、又はR¹⁰⁵がアセチル基である酢酸銅（II）が好ましい。反応に用いられる銅化合物はこれらに限られるものではない。また、銅化合物の他に銅を用いることができる。合成スキーム（A-5）において、用いることができる塩基としては、炭酸カリウム等の無機塩基が挙げられる。用いることができる塩基はこれらに限られるものではない。

40

【0146】

合成スキーム（A-5）において、用いることができる溶媒としては、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2（1H）ピリジノン（DMPU）、トルエン、キシレン、ベンゼン等が挙げられる。用いることができる溶媒はこれらに限られるものではない。ウルマン反応では、反応温度が100℃以上の方がより短時間かつ高収率で目的物が得られるため、沸点の高いDMPU、キシレンを用いることが好ましい。また、反応温度は150℃以上のより高い温度が更に好ましいため、より好ましくはDMPUを用いる。

【0147】

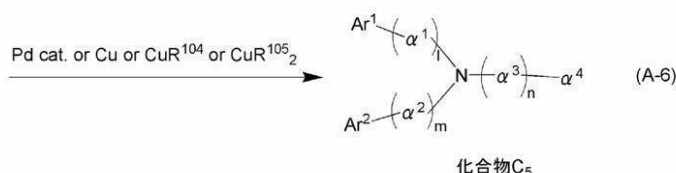
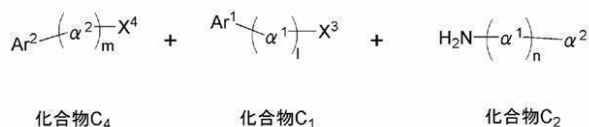
〔3級アリアルアミン（化合物C₅）の合成法〕

50

一般式（化合物 C₅）で表される 3 級アリールアミンは、下記合成スキーム（A-6）のようにして合成することができる。すなわち、1 級アリールアミン（化合物 C₂）とハロゲン化アリール（化合物 C₁，C₄）とを、塩基存在下にて金属触媒を用いてカップリングさせることにより、3 級アリールアミン（化合物 C₅）を得ることができる。ただし Ar¹ と Ar² が同一であり、かつ β¹、β² が同一であり、かつ l、m が同一であるほうが収率よく化合物 C₅ を得ることができる。

【0148】

【化105】



【0149】

合成スキーム（A-6）において、ハートウィック・ブッフバルト反応を行う場合、用いることができるパラジウム触媒としては、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）、酢酸パラジウム（II）等が挙げられるが、用いることができる触媒はこれらに限られるものではない。合成スキーム（A-6）において用いることができるパラジウム触媒の配位子としては、トリ（tert-ブチル）ホスフィンや、トリ（n-ヘキシル）ホスフィンや、トリシクロヘキシルホスフィン等が挙げられる。用いることができる配位子はこれらに限られるものではない。

【0150】

合成スキーム（A-6）において用いることができる塩基としては、ナトリウム tert-ブトキシド等の有機塩基や、炭酸カリウム等の無機塩基等が挙げられるが、用いることができる塩基はこれらに限られるものではない。また、合成スキーム（A-6）において用いることができる溶媒としては、トルエン、キシレン、ベンゼン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。ただし、用いることができる溶媒はこれらに限られるものではない。

【0151】

また、合成スキーム（A-6）において、ウルマン反応を行う場合について説明する。合成スキーム（A-6）において、R¹⁰⁴とR¹⁰⁵は、それぞれ、ハロゲンやアセチル基等を表し、ハロゲンとしては塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また、R¹⁰⁴がヨウ素であるヨウ化銅（I）、又はR¹⁰⁵がアセチル基である酢酸銅（II）が好ましい。反応に用いられる銅化合物はこれらに限られるものではない。また、銅化合物の他に銅を用いることができる。合成スキーム（A-6）において、用いることができる塩基としては、炭酸カリウム等の無機塩基が挙げられる。用いることができる塩基はこれらに限られるものではない。

【0152】

合成スキーム（A-6）において、用いることができる溶媒としては、1，3-ジメチル-3，4，5，6-テトラヒドロ-2（1H）ピリミジノン（DMPU）、トルエン、キシレン、ベンゼン等が挙げられる。用いることができる溶媒はこれらに限られるものではない。ウルマン反応では、反応温度が100℃以上の方がより短時間かつ高収率で目的物が得られるため、沸点の高いDMPU、キシレンを用いることが好ましい。また、反応

10

20

30

40

50

温度は150℃以上のより高い温度が更に好ましいため、より好ましくはDMPUを用いる。

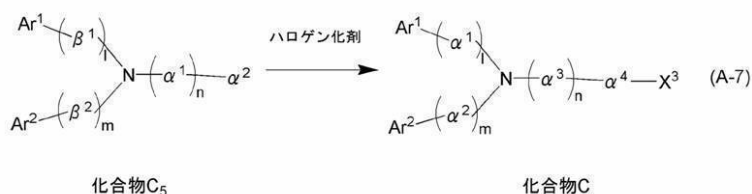
【0153】

[ハロゲン化3級アリールアミン誘導体(化合物C)の合成法]

一般式(化合物C)で表されるハロゲン化3級アミンは、下記合成スキーム(A-7)のようにして合成することができる。すなわち、まず3級アリールアミン(化合物C₅)をハロゲン化剤によりハロゲン化することで、ハロゲン化3級アリールアミン(化合物C)を得ることができる。なお、ハロゲン化剤としては、N-ブロモスクシンイミド(NBS)やN-ヨードスクシンイミド(NIS)、臭素、ヨウ素、ヨウ化カリウム等を用いることができる。また、X³はそれぞれハロゲン基を表し、好ましくはブロモ基またはヨード基である。

【0154】

【化106】



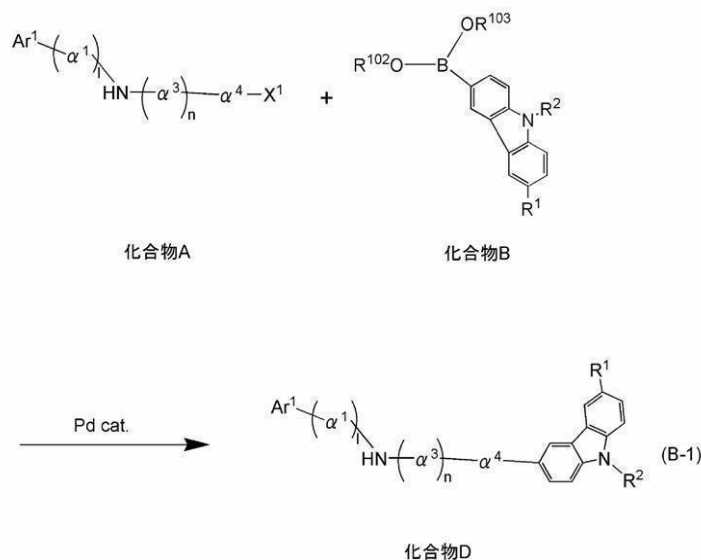
【0155】

[2級アリールアミン(化合物D)の合成法]

一般式(化合物D)で表されるカルバゾールを有する2級アリールアミンは、下記合成スキーム(B-1)のようにして合成することができる。すなわち、ハロゲン化2級アリールアミン(化合物A)と9H-カルバゾールの3位がボロン酸または有機ホウ素で置換された化合物(化合物B)とを、塩基存在下にて金属触媒を用いてカップリングさせることができる。これにより、カルバゾールを有する2級アリールアミン(化合物D)を得ることができる。

【0156】

【化107】



【0157】

上記スキームにおいて、鈴木・宮浦反応を用いる場合について説明する。金属触媒とし

て用いることができるパラジウム触媒としては、酢酸パラジウム（I I）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（I I）ジクロライド等が挙げられる。また上記パラジウム触媒の配位子としては、トリ（オルトトリル）ホスフィンや、トリフェニルホスフィンや、トリシクロヘキシルホスフィン等が挙げられる。また用いることができる上記塩基としては、ナトリウム *tert*-ブトキシド等の有機塩基や、炭酸カリウム等の無機塩基等が挙げられる。また用いることができる溶媒としては、トルエンと水の混合溶媒、トルエンとエタノール等のアルコールと水の混合溶媒、キシレンと水の混合溶媒、キシレンとエタノール等のアルコールと水の混合溶媒、ベンゼンと水の混合溶媒、ベンゼンとエタノール等のアルコールと水の混合溶媒、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類と水の混合溶媒等が挙げられる。

10

【0158】

ただし、上記用いることができる触媒およびその配位子、塩基、溶媒はこれらに限られるものではない。

【0159】

また上記スキームにおいて、基質として、アリールボロン酸以外にも、有機アルミニウムや、有機ジルコニウム、有機亜鉛、有機スズ化合物等を用いるクロスカップリングでも良い。しかし、これらに限定されるものではない。

【0160】

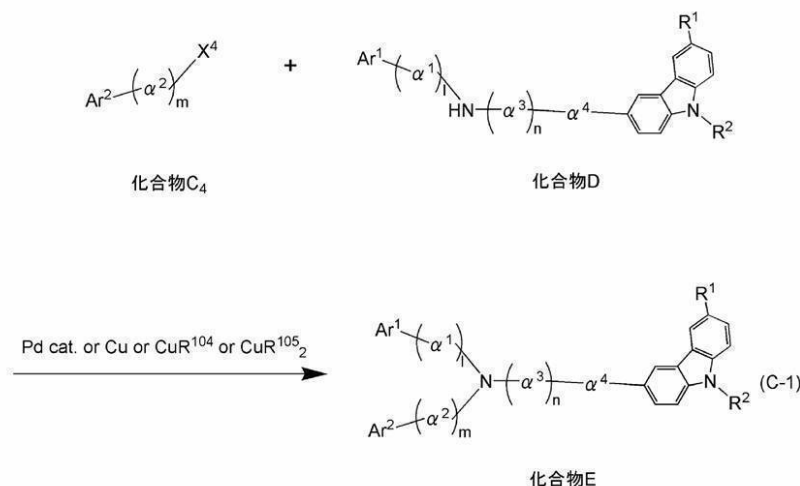
〔カルバゾールを有する3級アリールアミン（化合物E）の合成〕

20

一般式（化合物E）で表されるカルバゾールを有する3級アリールアミンは、下記合成スキーム（C-1）のようにして合成することができる。すなわち、カルバゾールを有する2級アリールアミン（化合物D）とハロゲン化アリール（化合物C4）とを、塩基存在下にて金属触媒を用いてカップリングさせることにより、最終生成物である、カルバゾールを有する3級アリールアミン（化合物E）を得ることができる。

【0161】

【化108】



30

40

【0162】

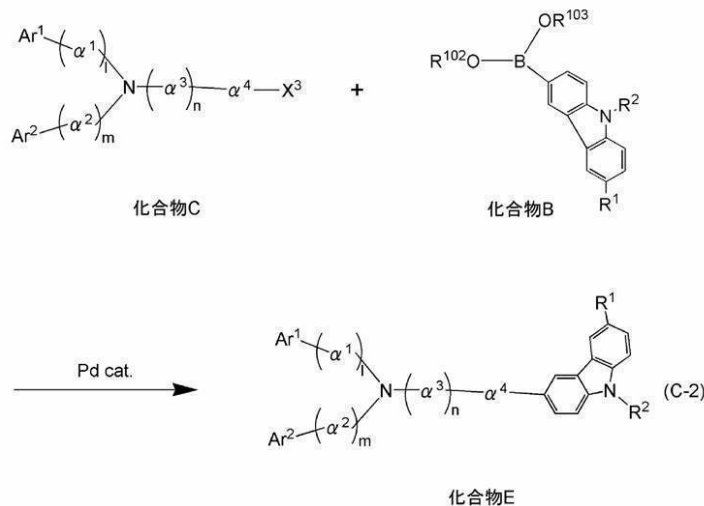
〔他の合成方法でのカルバゾールを有する3級アリールアミン（化合物E）の合成〕

一般式（化合物E）で表されるカルバゾールを有する3級アリールアミンは、下記合成スキーム（反応式C-2）のようにして合成することができる。すなわち、まずハロゲン化3級アリールアミン（化合物C）と9H-カルバゾールの3位がボロン酸または有機ホウ素で置換された化合物（化合物B）とを、塩基存在下にて金属触媒を用いてカップリングさせることにより、最終生成物である、カルバゾールを有する3級アリールアミン（化合物E）を得ることができる。

50

【0163】

【化109】



10

【0164】

(実施の形態2)

本実施の形態2では、実施の形態1で説明した本発明のカルバゾール誘導体を正孔輸送層に用いて形成した発光素子について説明する。

20

【0165】

本実施の形態1における発光素子は、陽極として機能する第1の電極、陰極として機能する第2の電極、および第1の電極と第2の電極との間に設けられたEL層とから構成されている。なお、本実施の形態2における発光素子は、第1の電極の方が第2の電極よりも電位が高くなるように、それぞれに電圧を印加したときに、発光が得られるものとする。

【0166】

また、本実施の形態2における発光素子のEL層は、第1の電極側から第1の層（正孔注入層）、第2の層（正孔輸送層）、第3の層（発光層）、第4の層（電子輸送層）、第5の層（電子注入層）を含む構成とする。

30

【0167】

本実施の形態1における発光素子の構造を図1を用いて説明する。基板101は、発光素子の支持体として用いられる。基板101としては、例えばガラス、石英、プラスチックなどを用いることができる。

【0168】

なお、上記基板101は、本発明の発光素子を利用する製品である発光装置あるいは電子機器中に残存させてもよいが、最終製品中に残存せず発光素子の作製工程における支持体としての機能のみを有していてもよい。

【0169】

40

基板101上に形成される第1の電極102には、仕事関数の大きい（具体的には4.0 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。具体的には、例えば、酸化インジウム－酸化スズ（ITO: Indium Tin Oxide）、珪素若しくは酸化珪素を含有した酸化インジウム－酸化スズ、酸化インジウム－酸化亜鉛（IZO: Indium Zinc Oxide）、酸化タングステン及び酸化亜鉛を含有した酸化インジウム等が挙げられる。その他、金（Au）、白金（Pt）、ニッケル（Ni）、タングステン（W）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、銅（Cu）、パラジウム（Pd）、チタン（Ti）、または金属材料の窒化物（例えば、窒化チタン）等が挙げられる。但し、本発明においては、第1の電極102と接して形成されるEL層103のうちの第1の層111は、第

50

1の電極102の仕事関数に関係なく正孔（ホール）注入が容易である複合材料を用いて形成される為、電極材料として可能な材料（例えば、金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物、その他、元素周期表の第1族または第2族に属する元素も含む）であれば、あらゆる公知の材料を用いることができる。

【0170】

これらの材料は、通常スパッタリング法により成膜される。例えば、酸化インジウム－酸化亜鉛（IZO）は、酸化インジウムに対し1～20wt%の酸化亜鉛を加えたターゲットや、酸化タングステン及び酸化亜鉛を含有した酸化インジウムは、酸化インジウムに対し酸化タングステンを0.5～5wt%、酸化亜鉛を0.1～1wt%含有したターゲットを用いることにより、スパッタリング法で形成することができる。その他、真空蒸着法、塗布法、インクジェット法、スピコート法などにより作製してもよい。

10

【0171】

また、第1の電極102上に形成されるEL層103のうち、第1の電極102に接して形成される第1の層111に用いる材料として、後述する複合材料を含む層を用いた場合には、第1の電極102に用いる物質は、仕事関数の大小に関わらず、様々な金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることができる。例えば、アルミニウム（Al）、銀（Ag）、アルミニウムを含む合金（AlSi）等も用いることができる。

【0172】

また、仕事関数の小さい材料である、元素周期表の第1族または第2族に属する元素、すなわちリチウム（Li）やセシウム（Cs）等のアルカリ金属、およびマグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金（MgAg、AlLi）、ユーロピウム（Eu）、イッテルビウム（Yb）等の希土類金属およびこれらを含む合金等を用いることもできる。

20

【0173】

なお、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびこれらを含む合金を用いて第1の電極102を形成する場合には、真空蒸着法やスパッタリング法を用いることができる。さらに、銀ペーストなどを用いる場合には、塗布法やインクジェット法などを用いることができる。

【0174】

第1の電極102上に形成されるEL層103には、公知の物質を用いることができ、低分子系化合物および高分子系化合物のいずれを用いることもできる。なお、EL層103を形成する物質には、有機化合物のみから成るものだけでなく、無機化合物を一部に含む構成も含めるものとする。

30

【0175】

EL層103は、正孔注入性の高い物質を含んでなる正孔注入層、正孔輸送性の高い物質を含んでなる正孔輸送層、発光性物質からなる発光層、電子輸送性の高い物質を含んでなる電子輸送層、電子注入性の高い物質を含んでなる電子注入層などを適宜組み合わせることで積層することにより形成される。

【0176】

なお、図1（A）に示すEL層103は、第1の電極102側から第1の層（正孔注入層）111、第2の層（正孔輸送層）112、第3の層（発光層）113、第4の層（電子輸送層）114、および第5の層（電子注入層）115の順に積層されている。

40

【0177】

正孔注入層である第1の層111は、正孔注入性の高い物質を含む正孔注入層である。正孔注入性の高い物質としては、モリブデン酸化物、チタン酸化物、バナジウム酸化物、レニウム酸化物、ルテニウム酸化物、クロム酸化物、ジルコニウム酸化物、ハフニウム酸化物、タンタル酸化物、銀酸化物、タングステン酸化物、マンガン酸化物等を用いることができる。この他、低分子の有機化合物としては、フタロシアニン（略称：H₂Pc）、銅（II）フタロシアニン（略称：CuPc）、バナジルフタロシアニン（略称：VOP

50

c) 等のフタロシアン系化合物が挙げられる。

【0178】

また、低分子の有機化合物である4, 4', 4''-トリス(N, N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン(略称: TDATA)、4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(略称: MTDATA)、4, 4'-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(略称: DPAB)、4, 4'-ビス(N-{4-[N'-(3-メチルフェニル)-N'-フェニルアミノ]フェニル}-N-フェニルアミノ)ビフェニル(略称: DNTPD)、1, 3, 5-トリス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]ベンゼン(略称: DPA3B)、3-[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称: PCzPCA1)、3, 6-ビス[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称: PCzPCA2)、3-[N-(1-ナフチル)-N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)アミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称: PCzPCN1)等の芳香族アミン化合物等も挙げられる。なお、実施の形態1で示した本発明のカルバゾール誘導体も同様に用いることができる。

10

【0179】

さらに、高分子化合物(オリゴマー、 dendromer、ポリマー等)を用いることもできる。例えば、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(略称: PVK)、ポリ(4-ビニルトリフェニルアミン)(略称: PVTPA)、ポリ[N-(4-{N'-[4-(4-ジフェニルアミノ)フェニル]フェニル}-N'-フェニルアミノ}フェニル)メタクリルアミド](略称: PTPDMA)ポリ[N, N'-ビス(4-ブチルフェニル)-N, N'-ビス(フェニル)ベンジジン](略称: Poly-TPD)などの高分子化合物が挙げられる。また、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)、ポリアニリン/ポリ(スチレンスルホン酸)(PANI/PSS)等の酸を添加した高分子化合物を用いることもできる。

20

【0180】

また、第1の層111として、正孔輸送性の高い物質にアクセプター性物質を含有させた複合材料を用いることができる。なお、正孔輸送性の高い物質にアクセプター性物質を含有させたものを用いることにより、電極の仕事関数に依らず電極を形成する材料を選ぶことができる。つまり、第1の電極102として仕事関数の大きい材料だけでなく、仕事関数の小さい材料を用いることができる。これらの複合材料は、正孔輸送性の高い物質とアクセプター物質とを共蒸着することにより形成することができる。なお、本明細書中において、複合とは、単に2つの材料を混合させるだけでなく、複数の材料を混合することによって材料間での電荷の授受が行われ得る状態になることを言う。

30

【0181】

複合材料に用いる有機化合物としては、芳香族アミン化合物、カルバゾール誘導体、芳香族炭化水素、高分子化合物(オリゴマー、 dendromer、ポリマー等)など、種々の化合物を用いることができる。なお、複合材料に用いる有機化合物としては、正孔輸送性の高い有機化合物であることが好ましい。具体的には、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の正孔移動度を有する物質であることが好ましい。但し、電子よりも正孔の輸送性の高い物質であれば、これら以外のものを用いてもよい。以下では、複合材料に用いることのできる有機化合物を具体的に列挙する。

40

【0182】

複合材料に用いることのできる有機化合物としては、例えば、MTDATA、TDATA、DPAB、DNTPD、DPA3B、PCzPCA1、PCzPCA2、PCzPCN1、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(略称: NPBまたは α -NPD)、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(略称: TPD)等の芳香族アミン化合物や、4, 4'-ジ(N-カルバゾリル)ビフェニル(略称: CBP)、1, 3

50

、5-トリス〔4-(N-カルバゾリル)フェニル〕ベンゼン(略称:TCPB)、9-〔4-(N-カルバゾリル)〕フェニル-10-フェニルアントラセン(略称:CzPA)、1,4-ビス〔4-(N-カルバゾリル)フェニル〕-2,3,5,6-テトラフェニルベンゼン等のカルバゾール誘導体を挙げることができる。なお、実施の形態1で示した本発明のカルバゾール誘導体も複合材料に用いることができる。

【0183】

また、2-tert-ブチル-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称:t-BuDNA)、2-tert-ブチル-9,10-ジ(1-ナフチル)アントラセン、9,10-ビス(3,5-ジフェニルフェニル)アントラセン(略称:DPPA)、2-tert-ブチル-9,10-ビス(4-フェニルフェニル)アントラセン(略称:t-BuDBA)、9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称:DNA)、9,10-ジフェニルアントラセン(略称:DPAnth)、2-tert-ブチルアントラセン(略称:t-BuAnth)、9,10-ビス(4-メチル-1-ナフチル)アントラセン(略称:DMNA)、9,10-ビス〔2-(1-ナフチル)フェニル〕-2-tert-ブチル-アントラセン、9,10-ビス〔2-(1-ナフチル)フェニル〕アントラセン、2,3,6,7-テトラメチル-9,10-ジ(1-ナフチル)アントラセン等の芳香族炭化水素化合物を挙げることができる。

【0184】

さらに、2,3,6,7-テトラメチル-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン、9,9'-ビアントリル、10,10'-ジフェニル-9,9'-ビアントリル、10,10'-ビス(2-フェニルフェニル)-9,9'-ビアントリル、10,10'-ビス〔(2,3,4,5,6-ペンタフェニル)フェニル〕-9,9'-ビアントリル、アントラセン、テトラセン、ルブレン、ペリレン、2,5,8,11-テトラ(tert-ブチル)ペリレン、ペンタセン、コロネン、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(略称:DPVBi)、9,10-ビス〔4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル〕アントラセン(略称:DPVPA)等の芳香族炭化水素化合物も挙げることができる。

【0185】

また、アクセプター性物質としては、7,7,8,8-テトラシアノ-2,3,5,6-テトラフルオロキノジメタン(略称:F₄-TCNQ)、クロラニル等の有機化合物や、遷移金属酸化物を挙げることができる。また、元素周期表における第4族乃至第8族に属する金属の酸化物を挙げることができる。具体的には、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガン、酸化レニウムは電子受容性が高いため好ましい。中でも特に、酸化モリブデンは大気中でも安定であり、吸湿性が低く、扱いやすいため好ましい。

【0186】

なお、上述したPVK、PVTPA、PTPDMA、Poly-TPD等の高分子化合物と、上述したアクセプター性物質を用いて複合材料を形成し、第1の層111に用いてもよい。なお、実施の形態1で示した本発明のカルバゾール誘導体も上述したアクセプター性物質と組み合わせて複合材料を形成し、第1の層111に用いることができる。

【0187】

正孔輸送層である第2の層112は、正孔輸送性の高い物質を含む層である。なお、本実施の形態2における第2の層112には、実施の形態1で説明した本発明のカルバゾール誘導体を用いることとする。

【0188】

また、第1の層111と第2の層112の両方に、実施の形態1で説明した本発明のカルバゾール誘導体を用いることもできる。この場合、素子の作製が簡便となり、材料利用効率を向上させることができる。また、第1の層111と第2の層112のエネルギーダイアグラムが同じか近い状態になる為、第1の層111と第2の層112との間におけるキャリアの移動を容易にすることができる。

【0189】

第3の層113は、発光性の高い物質を含む発光層である。第3の層113には、次に挙げる低分子の有機化合物を用いることができる。

【0190】

青色系の発光物質としては、N, N'-ビス[4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル]-N, N'-ジフェニルスチルベン-4, 4'-ジアミン(略称: YGA2S)、4-(9H-カルバゾール-9-イル)-4'-(10-フェニル-9-アントリル)トリフェニルアミン(略称: YGAPA)などが挙げられる。

【0191】

緑色系の発光物質としては、N-(9, 10-ジフェニル-2-アントリル)-N, 9-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-アミン(略称: 2PCAPA)、N-[9, 10-ビス(1, 1'-ビフェニル-2-イル)-2-アントリル]-N, 9-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-アミン(略称: 2PCABPhA)、N-(9, 10-ジフェニル-2-アントリル)-N, N', N'-トリフェニル-1, 4-フェニレンジアミン(略称: 2DPAPA)、N-[9, 10-ビス(1, 1'-ビフェニル-2-イル)-2-アントリル]-N, N', N'-トリフェニル-1, 4-フェニレンジアミン(略称: 2DPABPhA)、9, 10-ビス(1, 1'-ビフェニル-2-イル)-N-[4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル]-N-フェニルアントラセン-2-アミン(略称: 2YGABPhA)、N, N, 9-トリフェニルアントラセン-9-アミン(略称: DPhAPhA)などが挙げられる。

【0192】

黄色系の発光物質としては、ルブレン、5, 12-ビス(1, 1'-ビフェニル-4-イル)-6, 11-ジフェニルテトラセン(略称: BPT)などが挙げられる。さらに、赤色系の発光物質として、N, N, N', N'-テトラキス(4-メチルフェニル)テトラセン-5, 11-ジアミン(略称: p-mPhTD)、7, 13-ジフェニル-N, N, N', N'-テトラキス(4-メチルフェニル)アセナフト[1, 2-a]フルオランテン-3, 10-ジアミン(略称: p-mPhAFD)などが挙げられる。

【0193】

また、第3の層113は、上述した発光性の高い物質を他の物質に分散させる構成としてもよい。なお、分散させる場合には、分散させる物質の濃度が、質量比で全体の20%以下になるようにするのが好ましい。また、発光性の物質を分散させる物質としては、公知の物質を用いることができるが、発光性の物質よりも最低空軌道準位(LUMO準位)が深く(絶対値が大きく)、最高被占有軌道準位(HOMO準位)が浅い(絶対値が小さい)物質を用いることが好ましい。

【0194】

具体的には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)(略称: Alq)、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)(略称: Almq₃)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)ベリリウム(II)(略称: BeBq₂)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(4-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)(略称: BAlq)、ビス(8-キノリノラト)亜鉛(II)(略称: Znq)、ビス[2-(2-ベンゾオキサゾリル)フェノラト]亜鉛(II)(略称: ZnPB₂O)、ビス[2-(2-ベンゾチアゾリル)フェノラト]亜鉛(II)(略称: ZnBTZ)などの金属錯体を用いることができる。

【0195】

また、2-(ビフェニル-4-イル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(略称: PBD)、1, 3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(略称: OXD-7)、3-(ビフェニル-4-イル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール(略称: TAZ)、2, 2', 2''-(1, 3, 5-ベンゼントリイル)トリス(1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール)(略称: TPB

10

20

30

40

50

I)、バソフェナントロリン(略称: BPhen)、バソキュプロイン(略称: BCP)などの複素環化合物を用いることができる。

【0196】

その他、9-[4-(10-フェニル-9-アントリル)フェニル]-9H-カルバゾール(略称: CzPA)、3,6-ジフェニル-9-[4-(10-フェニル-9-アントリル)フェニル]-9H-カルバゾール(略称: DP CzPA)、9,10-ビス(3,5-ジフェニルフェニル)アントラセン(略称: DPPA)、9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称: DNA)、2-tert-ブチル-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称: t-BuDNA)、9,9'-ビアントリル(略称: BANT)、9,9'-(スチルベン-3,3'-ジイル)ジフェナントレン(略称: DPNS) 10、9,9'-(スチルベン-4,4'-ジイル)ジフェナントレン(略称: DPNS2)、3,3',3''-(ベンゼン-1,3,5-トリイル)トリピレン(略称: TPB3)などの縮合芳香族化合物を用いることもできる。

【0197】

また、発光性の物質を分散させるための物質は複数種用いることができる。例えば、結晶化を抑制するためにルブレン等の結晶化を抑制する物質をさらに添加してもよい。さらに、発光性の物質へのエネルギー移動をより効率良く行うためにNPB、あるいはAlq等を添加してもよい。このように、発光性の高い物質を他の物質に分散させた構成とすることで、第3の層113の結晶化を抑制することができる。さらに、発光性の高い物質の濃度が高いことによる濃度消光を抑制することができる。 20

【0198】

また、上述した物質のうち、特に電子輸送性の物質を用いて発光性の物質を分散させて第3の層113を形成することがより好ましい。具体的には、上述した金属錯体、複素環化合物、縮合芳香族化合物のうちのCzPA、DNA、t-BuDNA、さらには、のちに示す第4の層114に用いることのできる物質として挙げられる高分子化合物を用いることもできる。

【0199】

また、第3の層113には、次に挙げる高分子化合物を用いることもできる。

【0200】

青色系の発光物質としては、ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジイル) (略称: PFO)、ポリ[(9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジイル)-co-(2,5-ジメトキシベンゼン-1,4-ジイル)] (略称: PF-DMOP)、ポリ{(9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジイル)-co-[N,N'-ジ(p-ブチルフェニル)-1,4-ジアミノベンゼン]} (略称: TAB-PFH)などが挙げられる。 30

【0201】

緑色系の発光物質としては、ポリ(p-フェニレンビニレン) (略称: PPV)、ポリ[(9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ジイル)-alt-co-(ベンゾ[2,1,3]チアジアゾール-4,7-ジイル)] (略称: PFBT)、ポリ[(9,9-ジオクチル-2,7-ジビニレンフルオレニレン)-alt-co-(2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシロキシ)-1,4-フェニレン)]などが挙げられる。 40

【0202】

橙色～赤色系の発光物質としては、ポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン] (略称: MEH-PPV)、ポリ(3-ブチルチオフェン-2,5-ジイル) (略称: R4-PAT)、ポリ{[9,9-ジヘキシル-2,7-ビス(1-シアノビニレン)フルオレニレン]-alt-co-[2,5-ビス(N,N'-ジフェニルアミノ)-1,4-フェニレン]}、ポリ{[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシロキシ)-1,4-ビス(1-シアノビニレンフェニレン)]-alt-co-[2,5-ビス(N,N'-ジフェニルアミノ)-1,4-フェニレン]} (略称: CN-PPV-DPD)などが挙げられる。 50

【0203】

第4の層114は、電子輸送性の高い物質を含む電子輸送層である。第4の層114には、例えば、低分子の有機化合物として、Alq、Almq₃、BeBq₂、BALq、Znq、ZnPBO、ZnBTZなどの金属錯体等を用いることができる。また、金属錯体以外にも、PBD、OXD-7、TAZ、TPBI、BPhen、BCPなどの複素環化合物を用いることができる。ここに述べた物質は、主に $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する物質である。なお、正孔よりも電子の輸送性の高い物質であれば、上記以外の物質を電子輸送層として用いてもよい。また、電子輸送層は、単層のものだけでなく、上記物質からなる層が二層以上積層したものとしてもよい。

【0204】

10

第4の層114には、高分子化合物を用いることもできる。例えば、ポリ〔(9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ジイル)-co-(ピリジン-3,5-ジイル)〕(略称:PF-Py)、ポリ〔(9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジイル)-co-(2,2'-ビピリジン-6,6'-ジイル)〕(略称:PF-BPy)などを用いることができる。

【0205】

また、第5の層115は、電子注入性の高い物質を含む電子注入層である。第5の層115には、フッ化リチウム(LiF)、フッ化セシウム(CsF)、フッ化カルシウム(CaF₂)等のようなアルカリ金属、アルカリ土類金属、またはそれらの化合物を用いることができる。その他、電子輸送性を有する物質にアルカリ金属、アルカリ土類金属、またはそれらの化合物を含有させたもの、具体的にはAlq中にマグネシウム(Mg)を含有させたもの等を用いてもよい。なお、この場合には、第2の電極104からの電子注入をより効率良く行うことができる。

20

【0206】

第2の電極104には、仕事関数の小さい(具体的には3.8eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物、及びこれらの混合物などを用いることができる。このような陰極材料の具体例としては、元素周期表の第1族または第2族に属する元素、すなわちリチウム(Li)やセシウム(Cs)等のアルカリ金属、およびマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金(MgAg、AlLi)、ユーロピウム(Eu)、イッテルビウム(Yb)等の希土類金属およびこれらを含む合金等が挙げられる。

30

【0207】

なお、アルカリ金属、アルカリ土類金属、これらを含む合金を用いて第2の電極104を形成する場合には、真空蒸着法やスパッタリング法を用いることができる。また、銀ペーストなどを用いる場合には、塗布法やインクジェット法などを用いることができる。

【0208】

なお、第5の層115を設けることにより、仕事関数の大小に関わらず、Al、Ag、ITO、珪素若しくは酸化珪素を含有した酸化インジウム-酸化スズ等様々な導電性材料を用いて第2の電極104を形成することができる。これらの導電性材料は、スパッタリング法やインクジェット法、スピコート法などを用いて成膜することができる。

40

【0209】

また、第1の層(正孔注入層)111、第2の層(正孔輸送層)112、第3の層(発光層)113、第4の層(電子輸送層)114、及び第5の層(電子注入層)115が順次積層して形成されるEL層103の作製方法としては、乾式法、湿式法を問わず、種々の方法を用いることができる。例えば、真空蒸着法、インクジェット法またはスピコート法などを用いることができる。なお、各層ごとに異なる成膜方法を用いて形成してもよい。

【0210】

第2の電極104についても、スパッタリング法や真空蒸着法などの乾式法だけでなく、金属材料のペーストを用いてゾルゲル法等の湿式法により形成することができる。

50

【0211】

上述した本発明の発光素子は、第1の電極102と第2の電極104との間に生じた電位差により電流が流れ、EL層103において正孔と電子とが再結合することにより発光する。そして、この発光は、第1の電極102または第2の電極104のいずれか一方または両方を通して外部に取り出される。従って、第1の電極102または第2の電極104のいずれか一方、または両方が透光性を有する電極となる。

【0212】

なお、第1の電極102のみが透光性を有する電極である場合には、図2(A)に示すように、EL層103で生じた発光は第1の電極102を通して基板101側から取り出される。また、第2の電極104のみが透光性を有する電極である場合には、図2(B)に示すように、EL層103で生じた発光は第2の電極104を通して基板101と逆側から取り出される。さらに、第1の電極102および第2の電極104がいずれも透光性を有する電極である場合には、図2(C)に示すように、EL層103で生じた発光は第1の電極102および第2の電極104を通して、基板101側および基板101と逆側の両方から取り出される。

【0213】

なお、第1の電極102と第2の電極104との間に設けられる層の構成は、上記のものには限定されない。少なくとも正孔輸送層である第2の層112、および発光層である第3の層113を有する構成であれば、上記以外のものでもよい。

【0214】

また、図1(B)に示すように、基板101上に陰極として機能する第2の電極104、EL層103、陽極として機能する第1の電極102が順次積層された構造としてもよい。なお、この場合のEL層103は、第2の電極104上に第5の層115、第4の層114、第3の層113、第2の層112、第1の層111、第1の電極102が順次積層された構造となる。

【0215】

なお、本発明の発光素子を用いることで、パッシブマトリクス型の発光装置や、薄膜トランジスタ(TFT)によって発光素子の駆動が制御されたアクティブマトリクス型の発光装置を作製することができる。

【0216】

なお、アクティブマトリクス型の発光装置を作製する場合におけるTFTの構造は、特に限定されない。例えば、スタガ型や逆スタガ型のTFTを適宜用いることができる。また、TFT基板に形成される駆動用回路についても、N型およびP型のTFTからなるものでもよいし、N型のTFTまたはP型のTFTのいずれか一方のみからなるものであってもよい。さらに、TFTに用いられる半導体膜の結晶性についても特に限定されない。非晶質半導体膜を用いてもよいし、結晶性半導体膜を用いてもよい。

【0217】

本実施の形態2で示した発光素子では、第2の層(正孔輸送層)112は、本発明のカルバゾール誘導体を用いて形成されることから、素子効率の向上だけでなく、駆動電圧の上昇を最小限に抑えることができる。

【0218】

なお、本実施の形態2においては、実施の形態1に示した構成を適宜組み合わせて用いることができることとする。

【0219】

(実施の形態3)

本実施の形態3では、実施の形態2で示した発光素子のEL層を複数有する発光素子(以下、積層型発光素子という)について、図3を用いて説明する。この発光素子は、第1の電極301と第2の電極302との間に、複数のEL層(第1のEL層303、第2のEL層304)を有する積層型発光素子である。なお、本実施の形態3では、EL層が2層の場合について示すが、3層以上としても良い。

【0220】

本実施の形態3において、第1の電極301は、陽極として機能する電極であり、第2の電極302は陰極として機能する電極である。なお、第1の電極301および第2の電極302は、実施の形態2と同様な構成を用いることができる。また、複数のEL層（第1のEL層303、第2のEL層304）としては、実施の形態2で示したEL層と同様な構成を用いることができる。なお、第1のEL層303と第2のEL層304は、同じ構成であっても異なる構成であってもよく、その構成は実施の形態2と同様なものを適用することができる。

【0221】

また、複数のEL層（第1のEL層303、第2のEL層304）の間には、電荷発生層305が設けられている。電荷発生層305は、第1の電極301と第2の電極302に電圧を印加したときに、一方のEL層に電子を注入し、他方のEL層に正孔を注入する機能を有する。本実施の形態3の場合には、第1の電極301に第2の電極302よりも電位が高くなるように電圧を印加すると、電荷発生層305から第1のEL層303に電子が注入され、第2のEL層304に正孔が注入される。

10

【0222】

なお、電荷発生層305は、光の取り出し効率の点から、透光性を有することが好ましい。また、電荷発生層305は、第1の電極301や第2の電極302よりも低い導電率であっても機能する。

【0223】

電荷発生層305は、正孔輸送性の高い物質にアクセプター性物質が添加された構成であっても、電子輸送性の高い物質にドナー性物質が添加された構成であってもよい。また、これらの両方の構成が積層されていても良い。

20

【0224】

正孔輸送性の高い物質にアクセプター性物質が添加された構成とする場合において、正孔輸送性の高い物質としては、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称：NPBまたは α -NPD）やN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン（略称：TPD）、4,4',4''-トリス(N,N'-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン（略称：TDATA）、4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン（略称：MTDATA）、4,4'-ビス[N-(スピロ-9,9'-ビフルオレン-2-イル)-N-フェニルアミノ]-1,1'-ビフェニル（略称：BSPB）などの芳香族アミン化合物等を用いることができる。ここに述べた物質は、主に $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の正孔移動度を有する物質である。但し、電子よりも正孔の輸送性の高い物質であれば、上記以外の物質を用いても構わない。

30

【0225】

また、アクセプター性物質としては、7,7,8,8-テトラシアノー2,3,5,6-テトラフルオロキノジメタン（略称：F4-TCNQ）、クロラニル等を挙げることができる。また、遷移金属酸化物を挙げることができる。また元素周期表における第4族乃至第8族に属する金属の酸化物を挙げることができる。具体的には、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガン、酸化レニウムは電子受容性が高いため好ましい。中でも特に、酸化モリブデンは大気中でも安定であり、吸湿性が低く、扱いやすいため好ましい。

40

【0226】

一方、電子輸送性の高い物質にドナー性物質が添加された構成とする場合において、電子輸送性の高い物質としては、例えば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(I I I)（略称：Alq））、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(I I I)（略称：Almq₃）、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)ベリリウム(I I)（略称：BeBq₂）、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(4-フェニル

50

フェノラト) アルミニウム (I I I) (略称: B A l q) など、キノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体等を用いることができる。また、この他ビス [2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾラト] 亜鉛 (I I) (略称: Z n (B O X)₂)、ビス [2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト] 亜鉛 (I I) (略称: Z n (B T Z)₂) などのオキサゾール系、チアゾール系配位子を有する金属錯体なども用いることができる。さらに、金属錯体以外にも、2-(ビフェニル-4-イル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (略称: P B D) や、1, 3-ビス [5-(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル] ベンゼン (略称: O X D-7)、3-(ビフェニル-4-イル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール (略称: T A Z)、バソフェナントロリン (略称: B P h e n)、バソキュプロイン (略称: B C P) などを用いることができる。ここに述べた物質は、主に $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する物質である。なお、正孔よりも電子の輸送性の高い物質であれば、上記以外の物質を用いても構わない。

10

【0227】

また、ドナー性物質としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属または希土類金属または元素周期表における第13族に属する金属およびその酸化物、炭酸塩を用いることができる。具体的には、リチウム (L i)、セシウム (C s)、マグネシウム (M g)、カルシウム (C a)、イッテルビウム (Y b)、インジウム (I n)、酸化リチウム、炭酸セシウムなどを用いることが好ましい。また、テトラチアナフタセンのような有機化合物をドナー性物質として用いてもよい。

20

【0228】

なお、上述した材料を用いて電荷発生層305を形成することにより、EL層が積層された場合における駆動電圧の上昇を抑制することができる。

【0229】

本実施の形態3では、2つのEL層を有する発光素子について説明したが、同様に、3つ以上のEL層を積層した発光素子についても、同様に適用することが可能である。本実施の形態3に係る発光素子のように、一对の電極間に複数のEL層を電荷発生層で仕切って配置することで、電流密度を低く保ったまま、高輝度領域での長寿命素子を実現できる。また、照明を応用例とした場合は、電極材料の抵抗による電圧降下を小さくできるので、大面積での均一発光が可能となる。また、低電圧駆動が可能で消費電力が低い発光装置を実現することができる。

30

【0230】

また、それぞれのEL層の発光色を異なるものにすることで、発光素子全体として、所望の色の発光を得ることができる。例えば、2つのEL層を有する発光素子において、第1のEL層の発光色と第2のEL層の発光色を補色の関係になるようにすることで、発光素子全体として白色発光する発光素子を得ることも可能である。なお、補色とは、混合すると無彩色になる色同士の関係をいう。つまり、補色の関係にある色を発光する物質から得られた光を混合すると、白色発光を得ることができる。

【0231】

また、3つのEL層を有する発光素子の場合でも同様であり、例えば、第1のEL層の発光色が赤色であり、第2のEL層の発光色が緑色であり、第3のEL層の発光色が青色である場合、発光素子全体としては、白色発光を得ることができる。

40

【0232】

なお、本実施の形態3においては、実施の形態1や実施の形態2に示した構成を適宜組み合わせ用いることができることとする。

【0233】

(実施の形態4)

本実施の形態4では、画素部に本発明の発光素子を有する発光装置について図4を用いて説明する。なお、図4(A)は、発光装置を示す上面図、図4(B)は図4(A)をA

50

－ A ' および B－ B ' で切断した断面図である。

【 0 2 3 4 】

図 4 (A) において、点線で示された 4 0 1 は駆動回路部 (ソース側駆動回路) 、 4 0 2 は画素部、 4 0 3 は駆動回路部 (ゲート側駆動回路) である。また、 4 0 4 は封止基板、 4 0 5 はシール材であり、シール材 4 0 5 で囲まれた内側は、空間 4 0 7 になっている。

【 0 2 3 5 】

なお、引き回し配線 4 0 8 はソース側駆動回路 4 0 1 及びゲート側駆動回路 4 0 3 に入力される信号を伝送するための配線であり、外部入力端子となる F P C (フレキシブルプリントサーキット) 4 0 9 からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、ここでは F P C しか図示されていないが、この F P C にはプリント配線基板 (P W B) が取り付けられていても良い。また、本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、それに F P C もしくは P W B が取り付けられた状態をも含むものとする。

【 0 2 3 6 】

次に、断面構造について図 4 (B) を用いて説明する。素子基板 4 1 0 上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路 4 0 1 と、画素部 4 0 2 中の一つの画素が示されている。なお、ソース側駆動回路 4 0 1 は N チャンネル型 T F T 4 2 3 と P チャンネル型 T F T 4 2 4 とを組み合わせた C M O S 回路が形成される。また、駆動回路は、種々の C M O S 回路、 P M O S 回路もしくは N M O S 回路で形成しても良い。本実施の形態では、基板上に駆動回路を形成したドライバー体型を示すが、必ずしもその必要はなく、駆動回路を基板上ではなく外部に形成することもできる。

【 0 2 3 7 】

また、画素部 4 0 2 はスイッチング用 T F T 4 1 1 と、電流制御用 T F T 4 1 2 とそのドレインに電気的に接続された第 1 の電極 4 1 3 とを含む複数の画素により形成される。なお、第 1 の電極 4 1 3 の端部を覆って絶縁物 4 1 4 が形成される。

【 0 2 3 8 】

また、被覆性を良好なものとするため、絶縁物 4 1 4 の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにするのが好ましい。例えば、絶縁物 4 1 4 の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いることで、絶縁物 4 1 4 の上端部のみに曲率半径 ($0.2\ \mu\text{m}$ ~ $3\ \mu\text{m}$) を有する曲面を持たせることができる。また、絶縁物 4 1 4 として、光の照射によってエッチャントに不溶解性となるネガ型、或いは光の照射によってエッチャントに溶解性となるポジ型の感光性材料を用いることができる。

【 0 2 3 9 】

第 1 の電極 4 1 3 上には、 E L 層 4 1 6 、および第 2 の電極 4 1 7 がそれぞれ形成される。ここで、第 1 の電極 4 1 3 に用いる材料としては、さまざまな金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物を用いることができる。なお、具体的な材料としては、実施の形態 2 において第 1 の電極に用いることができるとして示した材料を用いることができるものとする。

【 0 2 4 0 】

また、 E L 層 4 1 6 は、蒸着マスクを用いた蒸着法、インクジェット法、スピンコート法等の種々の方法によって形成される。 E L 層 4 1 6 は、実施の形態 2 で示した構成を有している。また、 E L 層 4 1 6 を構成する他の材料としては、低分子化合物、または高分子化合物 (オリゴマー、 dendrimer を含む) であっても良い。また、 E L 層に用いる材料としては、有機化合物だけでなく、無機化合物を用いてもよい。

【 0 2 4 1 】

また、第 2 の電極 4 1 7 に用いる材料としては、さまざまな金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物を用いることができる。第 2 の電極 4 1 7 を陰極として用いる場合には、その中でも、仕事関数の小さい (仕事関数 $3.8\ \text{eV}$ 以下) 金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。例えば、元素周期

10

20

30

40

50

表の第1族または第2族に属する元素、すなわちリチウム（Li）やセシウム（Cs）等のアルカリ金属、およびマグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金（MgAg、AlLi）等が挙げられる。

【0242】

なお、EL層416で生じた光が第2の電極417を透過する構成とする場合には、第2の電極417として、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜（酸化インジウム－酸化スズ（ITO）、珪素若しくは酸化珪素を含有した酸化インジウム－酸化スズ、酸化インジウム－酸化亜鉛（IZO）、酸化タングステン及び酸化亜鉛を含有した酸化インジウム等）との積層を用いることも可能である。

10

【0243】

さらに、シール材405で封止基板404を素子基板410と貼り合わせることで、素子基板410、封止基板404、およびシール材405で囲まれた空間407に発光素子418が備えられた構造になっている。なお、空間407には、充填材が充填されており、不活性気体（窒素やアルゴン等）が充填される場合のほか、シール材405で充填される場合もある。

【0244】

なお、シール材405にはエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板404に用いる材料としてガラス基板や石英基板のほか、FRP（Fiberglass-Reinforced Plastics）、PVF（ポリビニルフロライド）、ポリエステルまたはアクリル等からなるプラスチック基板を用いることができる。

20

【0245】

以上のようにして、本発明の発光素子を有するアクティブマトリクス型の発光装置を得ることができる。

【0246】

また、本発明の発光素子は、上述したアクティブマトリクス型の発光装置のみならずパッシブマトリクス型の発光装置に用いることもできる。図5に本発明の発光素子を用いたパッシブマトリクス型の発光装置の斜視図および断面図を示す。なお、図5（A）は、発光装置を示す斜視図、図5（B）は図5（A）をX－Yで切断した断面図である。

30

【0247】

図5において、基板501上の第1の電極502と第2の電極503との間にはEL層504が設けられている。第1の電極502の端部は絶縁層505で覆われている。そして、絶縁層505上には隔壁層506が設けられている。隔壁層506の側壁は、基板面に近くなるに伴って、一方の側壁と他方の側壁との間隔が狭くなるような傾斜を有する。つまり、隔壁層506の短辺方向の断面は、台形状であり、底辺（絶縁層505の面方向と同様の方向を向き、絶縁層505と接する辺）の方が上辺（絶縁層505の面方向と同様の方向を向き、絶縁層505と接しない辺）よりも短い。このように、隔壁層506を設けることで、静電気等に起因した発光素子の不良を防ぐことができる。

【0248】

以上により、本発明の発光素子を有するパッシブマトリクス型の発光装置を得ることができる。

40

【0249】

なお、本実施の形態で示した発光装置（アクティブマトリクス型、パッシブマトリクス型）は、いずれも本発明の発光効率の高い発光素子を用いて形成されることから、消費電力が低減された発光装置を得ることができる。

【0250】

なお、本実施の形態4においては、実施の形態1～3に示した構成を適宜組み合わせて用いることができることとする。

【0251】

50

(実施の形態 5)

本実施の形態 5 では、実施の形態 4 に示す本発明の発光装置をその一部に含む電子機器について説明する。電子機器としては、ビデオカメラ、デジタルカメラ等のカメラ、ゴーグル型ディスプレイ、ナビゲーションシステム、音響再生装置（カーオーディオ、オーディオコンボ等）、コンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末（モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム機または電子書籍等）、記録媒体を備えた画像再生装置（具体的には、Digital Versatile Disc（DVD）等の記録媒体を再生し、その画像を表示しうる表示装置を備えた装置）などが挙げられる。これらの電子機器の具体例を図 6 に示す。

【0252】

10

図 6（A）は本発明に係るテレビ装置であり、筐体 611、支持台 612、表示部 613、スピーカー部 614、ビデオ入力端子 615 等を含む。このテレビ装置において、表示部 613 には、本発明の発光装置を適用することができる。本発明の発光装置は、高い発光効率が得られるという特徴を有していることから、本発明の発光装置を適用することで消費電力の低減されたテレビ装置を得ることができる。

【0253】

図 6（B）は本発明に係るコンピュータであり、本体 621、筐体 622、表示部 623、キーボード 624、外部接続ポート 625、ポインティングデバイス 626 等を含む。このコンピュータにおいて、表示部 623 には、本発明の発光装置を適用することができる。本発明の発光装置は、高い発光効率が得られるという特徴を有していることから、本発明の発光装置を適用することで消費電力の低減されたコンピュータを得ることができる。

20

【0254】

図 6（C）は本発明に係る携帯電話であり、本体 631、筐体 632、表示部 633、音声入力部 634、音声出力部 635、操作キー 636、外部接続ポート 637、アンテナ 638 等を含む。この携帯電話において、表示部 633 には、本発明の発光装置を適用することができる。本発明の発光装置は、高い発光効率が得られるという特徴を有していることから、本発明の発光装置を適用することで消費電力の低減された携帯電話を得ることができる。

【0255】

30

図 6（D）は本発明に係るカメラであり、本体 641、表示部 642、筐体 643、外部接続ポート 644、リモコン受信部 645、受像部 646、バッテリー 647、音声入力部 648、操作キー 649、接眼部 650 等を含む。このカメラにおいて、表示部 642 には、本発明の発光装置を適用することができる。本発明の発光装置は、高い発光効率が得られるという特徴を有していることから、本発明の発光装置を適用することで消費電力の低減されたカメラを得ることができる。

【0256】

以上の様に、本発明の発光装置の適用範囲は極めて広く、この発光装置をあらゆる分野の電子機器に適用することが可能である。本発明の発光装置を用いることにより、消費電力の低減された電子機器を得ることができる。

40

【0257】

また、本発明の発光装置は、照明装置として用いることもできる。図 7 は、本発明の発光装置をバックライトとして用いた液晶表示装置の一例である。図 7 に示した液晶表示装置は、筐体 701、液晶層 702、バックライト 703、筐体 704 を有し、液晶層 702 は、ドライバ IC 705 と接続されている。また、バックライト 703 は、本発明の発光装置が用いられおり、端子 706 により、電流が供給されている。

【0258】

このように本発明の発光装置を液晶表示装置のバックライトとして用いることにより、低消費電力のバックライトが得られる。また、本発明の発光装置は、面発光の照明装置であり大面積化も可能であるため、バックライトの大面積化も可能である。従って、低消費

50

電力であり、大面積化された液晶表示装置を得ることができる。

【0259】

図8は、本発明を適用した発光装置を、照明装置である電気スタンドとして用いた例である。図8に示す電気スタンドは、筐体801と、光源802を有し、光源802として、本発明の発光装置が用いられている。本発明の発光装置は発光効率の高い発光素子を有しているため、低消費電力の電気スタンドとして用いることが可能となる。

【0260】

図9は、本発明を適用した発光装置を、室内の照明装置901として用いた例である。本発明の発光装置は大面積化も可能であるため、大面積の照明装置として用いることができる。また、本発明の発光装置は、発光効率の高い発光素子を有しているため、低消費電力の照明装置として用いることが可能となる。このように、本発明を適用した発光装置を、室内の照明装置901として用いた部屋に、図6(A)で説明したような、本発明に係るテレビ装置902を設置して公共放送や映画を鑑賞することができる。

【0261】

なお、本実施の形態5においては、実施の形態1～4に示した構成を適宜組み合わせて用いることができることとする。

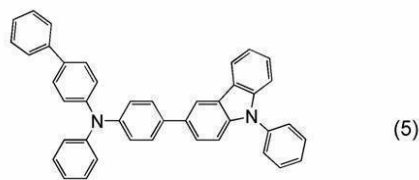
【実施例1】

【0262】

本実施例1では、構造式(5)で表される本発明のカルバゾール誘導体である4-フェニル-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称：PCBA1BP)の合成方法について具体的に説明する。

【0263】

【化110】



【0264】

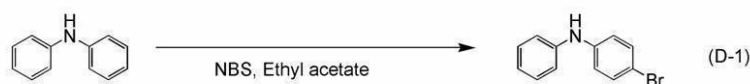
[ステップ1：4-ブロモジフェニルアミンの合成]

【0265】

ステップ1における4-ブロモジフェニルアミンの合成スキームを下記(D-1)に示す。

【0266】

【化111】



【0267】

ジフェニルアミンを51g(0.3mol)1L三角フラスコ中にて酢酸エチル700mLに溶かした後、ここにN-ブロモコハク酸イミド(略称；NBS)を54g(0.3mol)加えた。約300時間後、この混合液を水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この混合液を濾過して濾液を濃縮して回収した。濃い茶色で油状の目的物を得た。収量は70g、収率は94%であった。

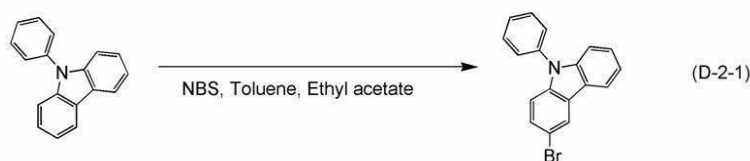
[ステップ2-1：3-ブロモ-9-フェニル-9H-カルバゾールの合成]

【0268】

ステップ2-1における3-ブロモ-9-フェニル-9H-カルバゾールの合成スキームを下記(D-2-1)に示す。

【0269】

【化112】



10

【0270】

1000 mL三角フラスコ中にて、9-フェニル-9H-カルバゾールを24 g (100 mmol)、N-ブロモコハク酸イミドを18 g (100 mmol)、トルエン450 mL、酢酸エチル200 mLを加えて、室温にて45時間攪拌した。この懸濁液を、水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液を濾過し、得られた濾液を濃縮、乾燥させた。キャラメル状の目的物である3-ブロモ-9-フェニル-9H-カルバゾールの収量は32 g、収率は99%であった。

[ステップ2-2：9-フェニル-9H-カルバゾール-3-ボロン酸の合成]

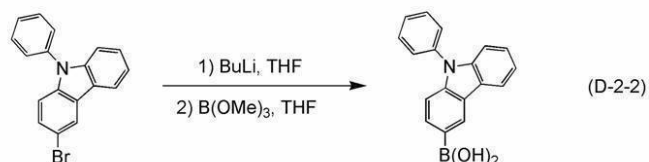
20

【0271】

ステップ2-2における9-フェニル-9H-カルバゾール-3-ボロン酸の合成スキームを下記(D-2-2)に示す。

【0272】

【化113】



30

【0273】

500 mL三口フラスコ中にて、3-ブロモ-9-フェニル-9H-カルバゾールを29 g (90 mmol)、テトラヒドロフラン(略称; THF)を200 mL、-78℃にて攪拌し溶液とした後、ここにn-ブチルリチウムを(1.57 mol/Lヘキサン溶液)110 mL (69 mmol)滴下し、同温度で2時間攪拌した。さらに、ここにホウ酸トリメチルを13 mL (140 mmol)を加え、室温にて24時間攪拌した。

【0274】

反応終了後、ここに1.0 mol/L塩酸200 mLを加え、室温で1時間攪拌した。これを水、水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液を濾過し、得られた濾液を濃縮し、クロロホルムとヘキサンを加えて超音波をかけた後、再結晶を行った。目的物である白色粉末の9-フェニル-9H-カルバゾール-3-ボロン酸の収量は21 g、収率は80%であった。

40

【0275】

[ステップ3：4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)ジフェニルアミン(略称：PCBA)の合成]

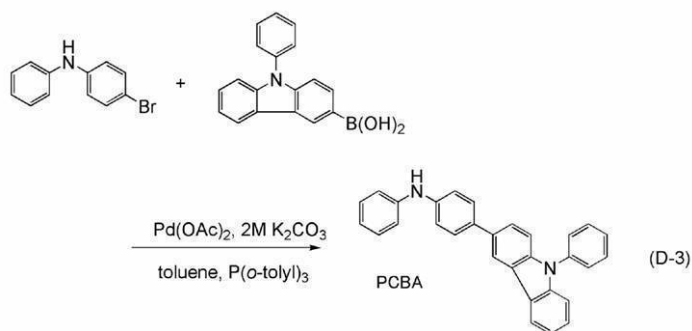
【0276】

ステップ3における4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)ジフェニルアミン(略称：PCBA)の合成スキームを下記(D-3)に示す。

50

【0277】

【化114】



10

【0278】

4-ブロモジフェニルアミン 6.5 g (26 mmol)、9-フェニル-9H-カルバゾール-3-ボロン酸 7.5 g (26 mmol)、トリ(オ-トリル)ホスフィン 400 mg (1.3 mmol) を 500 mL 三口フラスコへ入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物へトルエン 100 mL、エタノール 50 mL、炭酸カリウム水溶液 (0.2 mol/L) 14 mL を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、酢酸パラジウム (II) 67 mg (30 mmol) を加えた。

20

【0279】

この混合物を 100 °C 10 時間還流した。還流後、この混合物の水層をトルエンで抽出し、抽出溶液と有機層を合わせ、飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムにより水分を取り除いた後、この混合物を自然ろ過し、得られたろ液を濃縮したところ、淡褐色の油状物を得た。この油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒ヘキサン：トルエン = 4 : 6) により精製し、精製後に得られた白色固体をジクロロメタン／ヘキサンにて再結晶し、目的物である白色固体を得た。なお、収量は 4.9 g、収率は 45 % であった。

[ステップ 4 : 4-フェニル-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン (略称：PCBA1BP) の合成]

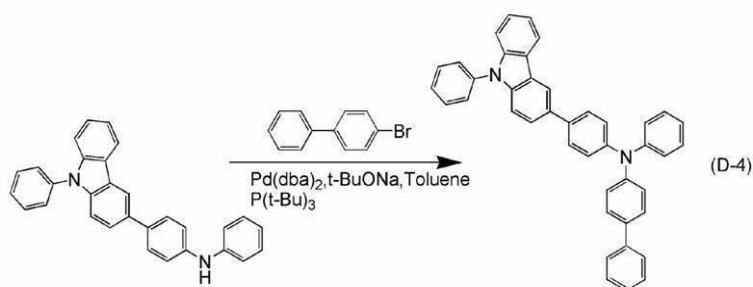
30

【0280】

ステップ 4 における 4-フェニル-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン (略称：PCBA1BP) の合成スキームを下記 (D-4) に示す。

【0281】

【化115】



40

【0282】

4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)ジフェニルアミン 2.0 g (4.9 mmol)、4-ブロモビフェニル 1.1 g (4.9 mmol)、ナトリウム tert-ブトキシド 2.0 g (20 mmol) を 100 mL 三口フラスコへ入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物へ、トルエン 50 mL、トリ(tert-ブチル)ホスフ

50

イン（10 wt %ヘキサン溶液）0.30 mLを加えた。

【0283】

この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）0.10 gを加えた。次に、この混合物を、80℃で5時間加熱攪拌し、反応させた。反応後、反応混合物にトルエンを加え、この懸濁液をセライト、アルミナ、フロリジルを通して吸引ろ過し、ろ液を得た。得られたろ液を飽和炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄した。有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥後、この混合物を吸引ろ過し、硫酸マグネシウムを除去してろ液を得た。

【0284】

得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィーはまずトルエン：ヘキサン＝1：9の混合溶媒を展開溶媒として用い、ついでトルエン：ヘキサン＝3：7の混合溶媒を展開溶媒として用いることにより行った。得られたフラクションを濃縮して得た固体をクロロホルムとヘキサンの混合溶媒により再結晶したところ、白色粉末状固体の収量は2.3 g、収率は84%であった。

【0285】

得られた白色固体1.2 gの昇華精製をトレインサブレーション法により行った。昇華精製は7.0 Paの減圧下、アルゴンの流量を3 mL/minとして280℃で20時間行った。収量は1.1 g、収率は89%であった。

【0286】

上記ステップ4で得られた化合物を核磁気共鳴法（ ^1H NMR）により測定した。以下に測定データを示す。また、 ^1H NMRチャートを図10（a）（b）に示す。測定結果から、上述の構造式（5）で表される本発明のカルバゾール誘導体である4-フェニル-4'-（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）トリフェニルアミン（略称：PCBA1BP）が得られたことがわかった。

【0287】

^1H NMR（DMSO- d_6 , 300 MHz）： δ （ppm）＝7.05－7.20（m, 7H），7.28－7.78（m, 21H），8.34（d, J ＝7.8 Hz, 1H），8.57（s, 1H）。

【0288】

また、PCBA1BP（略称）のトルエン溶液の吸収スペクトルを図11（a）に示す。また、PCBA1BP（略称）の薄膜の吸収スペクトルを図11（b）に示す。測定には紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製、V550型）を用いた。溶液のスペクトルは石英セル中で測定した。薄膜サンプルは石英基板にPCBA1BP（略称）を蒸着することで作製した。測定したサンプルのスペクトルから石英の吸収スペクトルを差し引いて得られた吸収スペクトルを図11（a）および図11（b）に示した。

【0289】

図11（a）および図11（b）において横軸は波長（nm）、縦軸は吸収強度（任意単位）を表す。トルエン溶液の場合では335 nm付近に吸収ピークが見られ、薄膜の場合では341 nm付近に吸収ピークが見られた。また、PCBA1BP（略称）のトルエン溶液（励起波長346 nm）の発光スペクトルを図11（a）に示す。また、PCBA1BP（略称）の薄膜（励起波長386 nm）の発光スペクトルを図11（b）に示す。図11（a）および図11（b）において横軸は波長（nm）、縦軸は発光強度（任意単位）を表す。最大発光波長はトルエン溶液の場合では391 nm（励起波長346 nm）、薄膜の場合で416 nm（励起波長386 nm）であった。

【0290】

また、PCBA1BP（略称）の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ（CV）測定によって調べた。測定には、電気化学アナライザー（ビー・エー・エス（株）製、型番：ALSモデル600Aまたは600C）を用いた。

【0291】

C V測定における溶液は、溶媒として脱水ジメチルホルムアミド (DMF) ((株) アルドリッチ製、99.8%、カタログ番号; 22705-6) を用い、支持電解質である過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム ($n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$) ((株) 東京化成製、カタログ番号; T0836) を 100mmol/L の濃度となるように溶解させ、さらに測定対象を 2mmol/L の濃度となるように溶解させて調製した。また、作用電極としては白金電極 (ビー・エー・エス (株) 製、PTE 白金電極) を、補助電極としては白金電極 (ビー・エー・エス (株) 製、VC-3 用 Pt カウンター電極 (5cm)) を、参照電極としては Ag/Ag^+ 電極 (ビー・エー・エス (株) 製、RE7 非水溶媒系参照電極) をそれぞれ用いた。なお、測定は室温 ($20\sim 25^\circ\text{C}$) で行った。また、C V測定時のスキャン速度は、 $0.1\text{V}/\text{sec}$ に統一した。

10

【0292】

(参照電極の真空準位に対するポテンシャルエネルギーの算出)

まず、本実施例で用いる参照電極 (Ag/Ag^+ 電極) の真空準位に対するポテンシャルエネルギー (eV) を算出した。つまり、 Ag/Ag^+ 電極のフェルミ準位を算出した。メタノール中におけるフェロセンの酸化還元電位は、標準水素電極に対して $+0.610\text{V}$ [vs. SHE] であることが知られている (参考文献; Christian R. Goldsmith et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 124, No. 1, 83-96, 2002)。一方、本実施例で用いる参照電極を用いて、メタノール中におけるフェロセンの酸化還元電位を求めたところ、 $+0.11\text{V}$ [vs. Ag/Ag^+] であった。したがって、本実施例4で用いる参照電極のポテンシャルエネルギーは、標準水素電極に対して 0.50eV 低くなっていることがわかった。

20

【0293】

ここで、標準水素電極の真空準位からのポテンシャルエネルギーは -4.44eV であることが知られている (参考文献; 大西敏博・小山珠美著、高分子EL材料 (共立出版)、p. 64-67)。以上のことから、本実施例で用いる参照電極の真空準位に対するポテンシャルエネルギーは、 $-4.44 - 0.50 = -4.94\text{eV}$ であると算出できた。

【0294】

酸化反応特性のC V測定結果を図41に示す。なお、酸化反応特性の測定は、参照電極に対する作用電極の電位を 0.07V から 1.00V まで走査した後、 1.00V から 0.07V まで走査して行った。

30

【0295】

まず、PCBA1BP (略称) のC V測定からのHOMO準位の算出について詳述する。図41に示すように、酸化ピーク電位 E_{pa} は、 0.536V であった。また、還元ピーク電位 E_{pc} は 0.446V であった。したがって、半波電位 (E_{pa} と E_{pc} の中間の電位) は 0.49V と算出できる。このことは、PCBA1BP (略称) は 0.49V [vs. Ag/Ag^+] の電気エネルギーにより酸化されることを示しており、このエネルギーはHOMO準位に相当する。ここで、上述した通り、本実施例1で用いる参照電極の真空準位に対するポテンシャルエネルギーは、 -4.94eV であるため、PCBA1BP (略称) のHOMO準位は、 $-4.94 - 0.49 = -5.43\text{eV}$ であることがわかった。また、100サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

40

【実施例2】

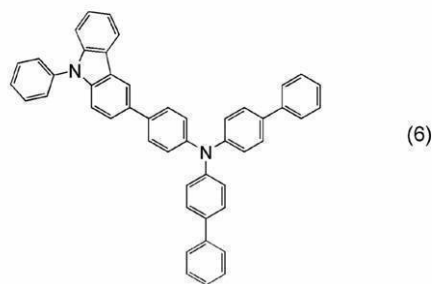
【0296】

本実施例2では、構造式(6)で表される本発明のカルバゾール誘導体である4,4'-ジフェニル-4,4'-二(9-フェニル-9-H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン (略称: PCBB1BP) の合成方法について具体的に説明する。

【0297】

50

【化 1 1 6】



10

【0 2 9 8】

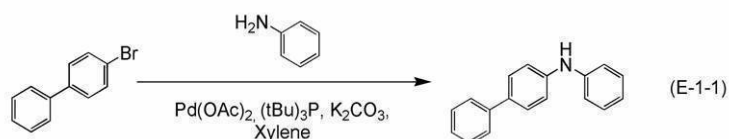
[ステップ 1-1 : 4-フェニルジフェニルアミンの合成]

【0 2 9 9】

ステップ 1-1 における 4-フェニルジフェニルアミンの合成スキームを下記 (E-1-1) に示す。

【0 3 0 0】

【化 1 1 7】



20

【0 3 0 1】

三口フラスコ中にて、4-ブロモビフェニル 20.0 g (85.8 mmol)、アニリン 16.0 g (172 mmol)、酢酸パラジウム (II) 0.19 g (0.86 mmol)、炭酸カリウム 23.7 g (172 mmol) の脱水キシレン懸濁液 (150 mL) にトリ-tert-ブチルホスフィン (10 wt% ヘキサン溶液) 5.2 g (2.5 mmol) を加え、その混合物を窒素雰囲気下 120℃ で 10 時間還流した。反応終了後、反応混合物を水で洗浄し、有機層と水層とに分け、水層をトルエンで抽出した。

30

【0 3 0 2】

得られた上記トルエン層と上記有機層とを合わせ、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えることにより、有機層中の水分を取り除いた。この混合物を吸引ろ過し、得られたろ液を濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: トルエン) により精製した。得られた溶液を濃縮して得られた 4-フェニルジフェニルアミンの白色固体の収量は 13.5 g、収率は 64% であった。

[ステップ 1-2 : 4, 4'-ジフェニルトリフェニルアミンの合成]

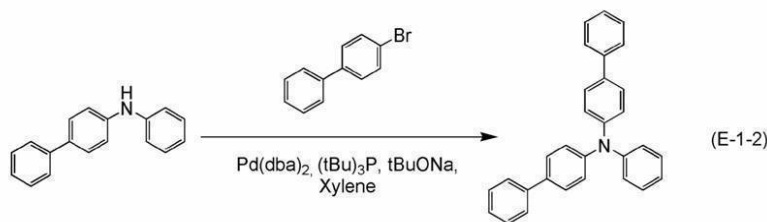
【0 3 0 3】

ステップ 1-2 における 4, 4'-ジフェニルトリフェニルアミンの合成スキームを下記 (E-1-2) に示す。

40

【0 3 0 4】

【化 1 1 8】



【0305】

4-フェニルージフェニルアミンを3.7 g (15 mmol)、4-ブロモビフェニルを3.5 g (15 mmol)、ナトリウム tert-ブトキシドを2.5 g (25 mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)を10 mg (0.02 mmol)、100 mL三口フラスコへ入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物へ、脱水キシレン40 mL、を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、トリ(tert-ブチル)ホスフィン(10 wt%ヘキサン溶液)0.2 mL (60 mmol)を加えた。

【0306】

次に、この混合物を、120℃で5時間加熱攪拌し、反応させた。反応後、反応混合物にトルエンを加え、この懸濁液をセライト、アルミナ、フロリジルを通して吸引ろ過し、ろ液を得た。得られたろ液を飽和炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄した。得られた有機層に硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この混合物をセライト、アルミナ、フロリジルを通して吸引ろ過し、得られたろ液を濃縮した。得られた残渣にアセトンとメタノールを加え、超音波を加えた後に再結晶したところ、白色粉末状固体を収量5.4 g、収率92%で得た。

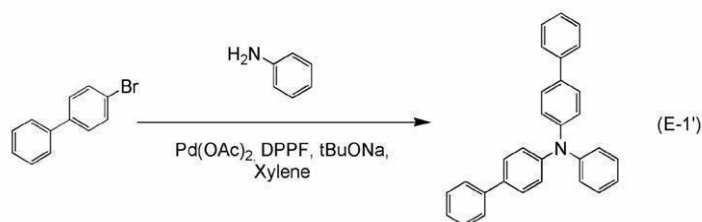
[ステップ1': 4, 4'-ジフェニルトリフェニルアミンの合成]

【0307】

上述したステップ1-1およびステップ1-2による合成法の他にステップ1'に示す合成法を用いて4, 4'-ジフェニルトリフェニルアミンを合成することもできる。なお、ステップ1'における4, 4'-ジフェニルトリフェニルアミンの合成スキームを下記(E-1')に示す。

【0308】

【化 1 1 9】



【0309】

アニリンを1.9 g (20 mmol)、4-ブロモビフェニルを9.3 g (40 mmol)、ナトリウム tert-ブトキシドを4.5 g (45 mmol)、酢酸パラジウムを0.4 g (2.0 mmol)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(略称; DPPF)を1.1 g (2.0 mmol) 200 mL三口フラスコへ入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物へ、脱水キシレン70 mL、を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、110℃で3時間加熱攪拌し、反応させた。反応後、反応混合物にトルエンを加え、この懸濁液をセライト、アルミナ、フロリジルを通して吸引ろ過し、ろ液を得た。得られたろ液を飽和炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄した

。得られた有機層に硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この混合物をセライト、アルミナ、フロリジルを通して吸引ろ過し、得られたろ液を濃縮した。得られた残渣にアセトンとヘキサンを加え、超音波を加えた後に再結晶したところ、白色粉末状固体を収量 5.4 g、収率 67 % で得た。

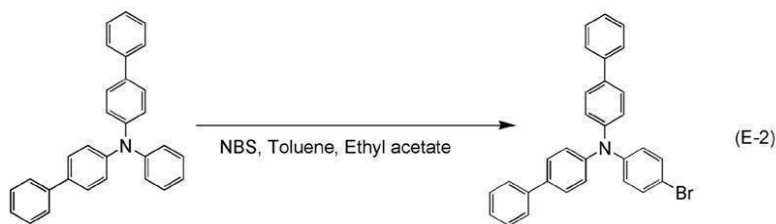
[ステップ 2: 4-ブロモ-4', 4''-ジフェニルトリフェニルアミンの合成]

【0310】

上述したステップ (1-1) およびステップ (1-2)、またはステップ 1' に示す合成法を用いて合成された 4, 4'-ジフェニルトリフェニルアミンを用いて 4-ブロモ-4', 4''-ジフェニルトリフェニルアミンを合成する。なお、ステップ 2 における 4-ブロモ-4', 4''-ジフェニルトリフェニルアミンの合成スキームを下記 (E-2) に示す。

【0311】

【化120】



【0312】

4, 4'-ジフェニルトリフェニルアミンを 4.0 g (10 mmol) 三角フラスコ中にてトルエン 50 mL、酢酸エチル 50 mL の混合溶媒に溶かした後、ここに N-ブロモコハク酸イミド (略称; NBS) を加えて 120 時間室温にて攪拌した。反応終了後、この混合液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この混合液を濾過し、得られた濾液を濃縮し、再結晶を行った。目的物の白色粉末の収量は 4.5 g、収率は 95 % であった。

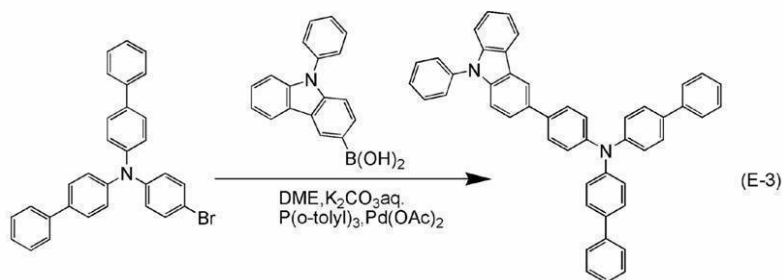
[ステップ 3: 4, 4'-ジフェニル-4''-(9-フェニル-9-H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン (略称: PCBBi1BP) の合成]

【0313】

ステップ 3 における 4, 4'-ジフェニル-4''-(9-フェニル-9-H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン (略称: PCBBi1BP) の合成スキームを下記 (E-3) に示す。

【0314】

【化121】



【0315】

4-ブロモ-4', 4''-ジフェニルトリフェニルアミン 1.5 g (3.1 mmol)、9-フェニル-9H-カルバゾール-3-ボロン酸 0.9 g (3.1 mmol)、酢酸パラジウム (II) 50 mg (0.023 mmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン 0.050 g (0.17 mmol) を 100 mL 三口フラスコへ入れ、フラスコ内を窒素

10

20

30

40

50

置換した。なお、9-フェニル-9H-カルバゾール-3-ボロン酸の合成法については、実施例1において説明した方法と同様であるので、そちらを参照することとし、ここでの説明は省略する。この混合物へ、エチレングリコールジメチルエーテル（DME）30 mL、2 mol/L炭酸カリウム水溶液15 mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、この混合物を90℃で5時間加熱攪拌し、反応させた。

【0316】

反応後、反応混合物に酢酸エチルを加え、この懸濁液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水により洗浄した。有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥後、この混合物を吸引ろ過して硫酸マグネシウムを除去し、ろ液を得た。得られたろ液を濃縮して得た固体にトルエンを加えて溶解し、セライト、アルミナ、フロリジールを通して吸引ろ過し、ろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィーはまず、トルエン：ヘキサン＝1：9の混合溶媒を展開溶媒として用い、ついでトルエン：ヘキサン＝3：7の混合溶媒を展開溶媒として用いることにより行った。

【0317】

得られたフラクションを濃縮して得た固体をジクロロメタンとヘキサンの混合溶媒で再結晶したところ、目的物の白色固体を収量1.3 g、収率66%で得た。得られた白色固体1.1 gの昇華精製をトレインサブレーション法により行った。昇華精製は7.0 Paの減圧下、アルゴンの流量を4 mL/minとして305℃で15時間行ったところ、収量は840 mg、収率は76%であった。

【0318】

上記ステップ4で得られた化合物を核磁気共鳴法（ ^1H NMR）により測定した。以下に測定データを示す。また、 ^1H NMRチャートを図12（a）（b）に示す。測定結果から、上述の構造式（6）で表される本発明のカルバゾール誘導体である4,4'-ジフェニル-4''-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン（略称：PCBBi1BP）が得られたことがわかった。

【0319】

^1H NMR（ CDCl_3 , 300 MHz）： δ （ppm）＝7.25－7.69（m, 32H），8.19（d, J ＝7.3 Hz, 1H），8.35（s, 1H）。

【0320】

また、PCBBi1BP（略称）のトルエン溶液の吸収スペクトルを図13（a）に示す。また、PCBBi1BP（略称）の薄膜の吸収スペクトルを図13（b）に示す。測定には紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製、V550型）を用いた。溶液のスペクトルは石英セル中で測定した。薄膜サンプルは石英基板にPCBBi1BP（略称）を蒸着することで作製した。測定したサンプルのスペクトルから石英の吸収スペクトルを差し引いて得られた吸収スペクトルを図13（a）および図13（b）に示した。図13（a）および図13（b）において横軸は波長（nm）、縦軸は吸収強度（任意単位）を表す。トルエン溶液の場合では347 nm付近に吸収ピークが見られ、薄膜の場合では350 nm付近に吸収ピークが見られた。また、PCBBi1BP（略称）のトルエン溶液（励起波長358 nm）の発光スペクトルを図13（a）に示す。また、PCBBi1BP（略称）の薄膜（励起波長366 nm）の発光スペクトルを図13（b）に示す。図13（a）および図13（b）において横軸は波長（nm）、縦軸は発光強度（任意単位）を表す。最大発光波長はトルエン溶液の場合では399 nm（励起波長358 nm）、薄膜の場合で417 nm（励起波長366 nm）であった。

【0321】

また、PCBBi1BP（略称）の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ（CV）測定によって調べた。測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。

【0322】

酸化反応特性のCV測定結果を図42に示す。図42に示すように、酸化ピーク電位E

10

20

30

40

50

E_{pa} は、 0.521 V 、還元ピーク電位 E_{pc} は $+0.431\text{ V}$ と読み取ることができる。したがって、半波電位 (E_{pc} と E_{pa} の中間の電位) は $+0.48\text{ V}$ と算出できる。実施例 1 と同様の計算により、PCBBi1BP (略称) の HOMO 準位は、 -5.42 [eV] であることがわかった。また、100 サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

【0323】

また、薄膜を大気中にて光電子分光法 (理研計器社製、AC-2) で測定した結果、PCBBi1BP (略称) HOMO 準位は -5.34 eV であった。薄膜の吸収スペクトルの $Tauc$ プロットから吸収端は 3.15 eV であった。従って、固体状態のエネルギーギャップは 3.15 eV と見積もられ、このことは PCBBi1BP (略称) の LUMO 準位が -2.19 eV であることを意味する。

10

【0324】

また、PCBBi1BP (略称) のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置 (DSC: Differential Scanning Calorimetry) (パーキンエルマー製、型番: Pyris 1 DSC) を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は 123°C であることが分かった。このように、PCBBi1BP (略称) は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有するものである。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

20

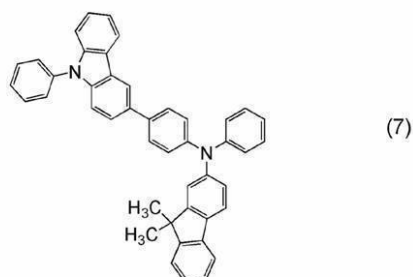
【実施例 3】

【0325】

本実施例 2 では、構造式 (7) で表される本発明のカルbazol誘導体である 9,9-ジメチル-N-フェニル-N-[4-(9-フェニル-9H-カルbazol-3-イル)フェニル]-フルオレン-2-アミン (略称: PCBAF) の合成方法について具体的に説明する。

【0326】

【化122】



30

【0327】

[ステップ 1: 2-ブromo-9,9-ジメチルフルオレンの合成]

【0328】

ステップ 1 における 2-ブromo-9,9-ジメチルフルオレンの合成スキームを下記 (F-1) に示す。

40

【0329】

【化123】



50

【0330】

2-ブロモフルオレン12.5g (51mmol)、ヨウ化カリウム8.5g (51mmol)、水酸化カリウム14.3g (0.50mol)、ジメチルスルホキシド250mLを500mL三角フラスコに30分間攪拌した。この混合物にヨウ化メチル10mLを少量ずつ加えた。この混合物を室温で48時間攪拌した。反応後、反応溶液に400mLのクロロホルムを加えて攪拌した。この溶液を1N塩酸、飽和炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄した。得られた有機層に硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。

【0331】

この混合物を吸引ろ過、濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィーはまず、ヘキサンを展開溶媒として用い、ついで酢酸エチル：ヘキサン＝1：5の混合溶媒を展開溶媒として用いた。対応するフラクションを濃縮し、乾燥させたところ、褐色油状物を収量12g、収率97%で得た。

【0332】

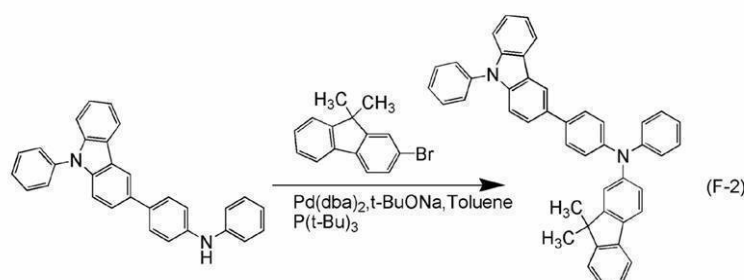
[ステップ2：9, 9-ジメチル-N-フェニル-N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]-フルオレン-2-アミン (略称：PCBAF) の合成]

【0333】

ステップ2における9, 9-ジメチル-N-フェニル-N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]-フルオレン-2-アミン (略称：PCBAF) の合成スキームを下記(F-2)に示す。

【0334】

【化124】



【0335】

4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)ジフェニルアミン (略称：PCBA) 2.0g (4.9mmol)、2-ブロモ-9, 9-ジメチルフルオレン1.3g (4.9mmol)、ナトリウム tert-ブトキシド2.0g (20mmol)を100mL三口フラスコへ入れ、フラスコ内を窒素置換した。なお、PCBA (略称) の合成法については、実施例2において説明した方法と同様であるので、そちらを参照することとし、ここでの説明は省略する。この混合物にトルエン50mL、トリ(tert-ブチル)ホスフィン(10wt%ヘキサン溶液)0.30mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)0.10gを加えた。次に、この混合物を、80℃で5時間加熱攪拌し、反応させた。反応後、反応混合物にトルエンを加え、この懸濁液をセライト、アルミナ、フロリジルを通して吸引ろ過し、ろ液を得た。

【0336】

得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィーはまずトルエン：ヘキサン＝1：9の混合溶媒を展開溶媒として用い、ついでトルエン：ヘキサン＝3：7の混合溶媒を展開溶媒として用いることにより行った。得られたフラクションを濃縮して得た固体をクロロホルムとヘキサン

の混合溶媒により再結晶したところ、目的の化合物の収量は1.3 g、収率は44%であった。

【0337】

得られた淡黄色固体1.3 gの昇華精製をトレインサブレーション法により行った。昇華精製は7.0 Paの減圧下、アルゴンの流量を3 mL/minとして270℃で20時間行った。なお、収量は1.0 g、収率は77%であった。

【0338】

上記ステップ2で得られた化合物を核磁気共鳴法により(^1H NMR)測定した。以下に測定データを示す。また、 ^1H NMRチャートを図14に示す。測定結果から、上述の構造式(7)で表される本発明のカルバゾール誘導体である9,9-ジメチル-N-フェニル-N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]-フルオレン-2-アミン(略称:PCBAF)が得られたことがわかった。

【0339】

^1H NMR(DMSO-d, 300 MHz): δ (ppm) = 1.39 (s, 6H) 6.98–7.82 (m, 26H), 8.35 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 8.57 (s, 1H)。

【0340】

また、PCBAF(略称)のトルエン溶液の吸収スペクトルを図15(a)に示す。また、PCBAF(略称)の薄膜の吸収スペクトルを図15(b)に示す。測定には紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製、V550型)を用いた。溶液のスペクトルは石英セル中で測定した。薄膜サンプルは石英基板にPCBAF(略称)を蒸着することで作製した。測定したサンプルのスペクトルから石英の吸収スペクトルを差し引いて得られた吸収スペクトルを図15(a)および図15(b)に示した。図15(a)および図15(b)において横軸は波長(nm)、縦軸は吸収強度(任意単位)を表す。トルエン溶液の場合では339 nm付近に吸収ピークが見られ、薄膜の場合では345 nm付近に吸収ピークが見られた。また、PCBAF(略称)のトルエン溶液(励起波長347 nm)の発光スペクトルを図15(a)に示す。また、PCBAF(略称)の薄膜(励起波長370 nm)の発光スペクトルを図15(b)に示す。図15(a)および図15(b)において横軸は波長(nm)、縦軸は発光強度(任意単位)を表す。最大発光波長はトルエン溶液の場合では394 nm(励起波長347 nm)、薄膜の場合で404 nm(励起波長370 nm)であった。

【0341】

また、PCBAF(略称)の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ(CV)測定によって調べた。測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。

【0342】

酸化反応特性のCV測定結果を図43に示す。図43に示すように、酸化ピーク電位 E_{pa} は、0.481 V、還元ピーク電位 E_{pc} は+0.393 Vと読み取ることができる。したがって、半波電位(E_{pc} と E_{pa} の中間の電位)は+0.44 Vと算出できる。実施例1と同様の計算により、PCBAF(略称)のHOMO準位は、 -5.38 [eV]であることがわかった。また、100サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

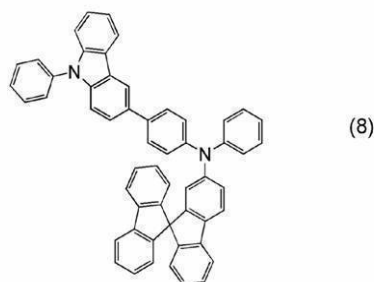
【実施例4】

【0343】

本実施例4では、構造式(8)で表される本発明のカルバゾール誘導体であるN-フェニル-N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]-スピロ-9,9'-ビフルオレン-2-アミン(略称:PCBASF)の合成方法について具体的に説明する。

【0344】

【化 1 2 5】



10

【0 3 4 5】

[ステップ 1-1 : 9-(ビフェニル-2-イル)-2-ブロモフルオレン-9-オール
の合成]

ステップ 1-1 における 9-(ビフェニル-2-イル)-2-ブロモフルオレン-9-
オールの合成スキームを下記 (G-1-1) に示す。

【0 3 4 6】

【化 1 2 6】



20

【0 3 4 7】

滴下ロート及びジムロートを接続した 100 mL 三口フラスコに、マグネシウム 1.26 g (0.052 mol) を入れ、系内を真空下にし、30 分加熱攪拌して、マグネシウムを活性化した。室温にさましてから系内を窒素気流下にし、ジエチルエーテル 5 mL、ジブロモエタン数滴を加え、滴下ロートよりジエチルエーテル 15 mL 中に溶かした 2-ブロモビフェニル 11.65 g (0.050 mol) をゆっくり滴下し、滴下終了後 3 時間還流してグリニヤール試薬とした。

30

【0 3 4 8】

滴下ロート及びジムロートを接続した 200 mL 三口フラスコに 2-ブロモ-9-フルオレノン 11.7 g (0.045 mol)、ジエチルエーテル 40 mL を入れた。この反応溶液に滴下ロートより合成したグリニヤール試薬をゆっくり滴下し、滴下終了後 2 時間還流し、さらに室温で一晩攪拌した。反応終了後、溶液を飽和塩化アンモニア水で 2 回洗浄し、水層と有機層とに分け、得られた水層を酢酸エチルで 2 回抽出し、この酢酸エチル溶液と得られた有機層とをあわせて飽和食塩水で洗浄した。硫酸マグネシウムにより水分を取り除いた後、吸引濾過、濃縮したところ、9-(ビフェニル-2-イル)-2-ブロモ-9-フルオレノールの固体を収量 18.76 g、収率 90% で得た。

[ステップ 1-2 : 2-ブロモスピロ-9, 9'-ビフルオレンの合成]

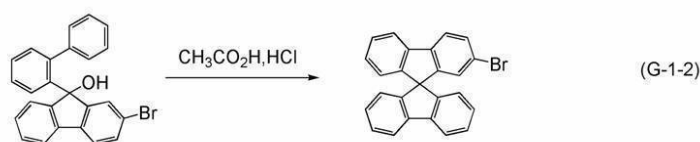
40

【0 3 4 9】

ステップ 1-2 における 2-ブロモスピロ-9, 9'-ビフルオレンの合成スキーム
を下記 (G-1-2) に示す。

【0 3 5 0】

【化 1 2 7】



【0 3 5 1】

200 mL 三口フラスコに、合成した 9-（ビフェニル-2-イル）-2-ブロモ-9-フルオレノール 18.76 g（0.045 mol）、氷酢酸 100 mL を入れ、濃塩酸数滴を加え 2 時間還流した。反応終了後、吸引濾過により回収し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および水で濾過洗浄した。得られた茶色固体をエタノールにより再結晶したところ、薄茶色粉末状固体を得た。収量は 10.24 g、収率は 57% であった。

【0 3 5 2】

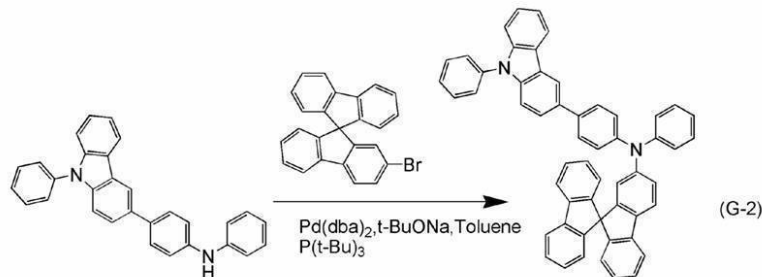
〔ステップ 2：N-フェニル-N-[4-（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）フェニル]-スピロ-9,9'-ビフルオレン-2-アミン（略称：PCBAS F）の合成〕

【0 3 5 3】

ステップ 2 における N-フェニル-N-[4-（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）フェニル]-スピロ-9,9'-ビフルオレン-2-アミン（略称：PCBAS F）の合成スキームを下記（G-2）に示す。

【0 3 5 4】

【化 1 2 8】



【0 3 5 5】

4-（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）ジフェニルアミン（略称：PCBA）2.0 g（4.9 mmol）、2-ブロモスピロ-9,9'-ビフルオレン 1.9 g（4.9 mmol）、ナトリウム tert-ブトキシド 2.0 g（20 mmol）を 100 mL 三口フラスコへ入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物へ、トルエン 50 mL、トリ（tert-ブチル）ホスフィン（10 wt% ヘキサン溶液）0.30 mL を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）0.10 g を加えた。

【0 3 5 6】

次に、この混合物を、80℃で 5 時間加熱攪拌し、反応させた。反応後、反応混合物にトルエンを加え、この懸濁液をセライト、アルミナ、フロリジルを通して吸引ろ過し、ろ液を得た。得られたろ液を飽和炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄した。有機層に硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた後、この混合物を吸引ろ過し、硫酸マグネシウムを除去してろ液を得た。得られたろ液を濃縮して得た固体をクロロホルムとヘキサンの混合溶媒により再結晶したところ、白色粉末状固体を収量 3.4 g、収率 94% を得た。得られた白色固体 2.3 g の昇華精製をトレインサブレーション法により行った

。昇華精製は7.0 Paの減圧下、アルゴンの流量を3 mL/minとして310℃で20時間行った。収量は1.7 g、収率は74%であった。

【0357】

上記ステップ2で得られた化合物を核磁気共鳴法 (^1H NMR) により測定した。以下に測定データを示す。また、 ^1H NMRチャートを図16に示す。測定結果から、上述の構造式(8)で表される本発明のカルバゾール誘導体であるN-フェニル-N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]ス피ロ-9,9'-ビフルオレン-2-アミン(略称:PCBASF)が得られたことがわかった。

【0358】

^1H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 6.61–6.70 (m, 2H), 6.83 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 6.88–7.79 (m, 30H), 8.16 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.26 (s, 1H)。

【0359】

また、PCBASF(略称)のトルエン溶液の吸収スペクトルを図17(a)に示す。また、PCBASF(略称)の薄膜の吸収スペクトルを図17(b)に示す。測定には紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製、V550型)を用いた。溶液のスペクトルは石英セル中で測定した。薄膜サンプルは石英基板にPCBASF(略称)を蒸着することで作製した。測定したサンプルのスペクトルから石英の吸収スペクトルを差し引いて得られた吸収スペクトルを図17(a)および図17(b)に示した。図17(a)および図17(b)において横軸は波長(nm)、縦軸は吸収強度(任意単位)を表す。トルエン溶液の場合では338 nm付近に吸収ピークが見られ、薄膜の場合では345 nm付近に吸収ピークが見られた。また、PCBASF(略称)のトルエン溶液(励起波長352 nm)の発光スペクトルを図17(a)に示す。また、PCBASF(略称)の薄膜(励起波長371 nm)の発光スペクトルを図17(b)に示す。図17(a)および図17(b)において横軸は波長(nm)、縦軸は発光強度(任意単位)を表す。最大発光波長はトルエン溶液の場合では396 nm(励起波長352 nm)、薄膜の場合で427 nm(励起波長371 nm)であった。

【0360】

また、PCBASF(略称)の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ(CV)測定によって調べた。測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。

【0361】

酸化反応特性のCV測定結果を図44に示す。図44に示すように、酸化ピーク電位 E_{pa} は、0.52 V、還元ピーク電位 E_{pc} は+0.428 Vと読み取ることができる。したがって、半波電位(E_{pc} と E_{pa} の中間の電位)は+0.47 Vと算出できる。実施例1と同様の計算により、PCBASF(略称)のHOMO準位は、 -5.41 [eV]であることがわかった。また、100サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

【実施例5】

【0362】

本実施例5では、実施例1～実施例4で合成した本発明のカルバゾール誘導体である4-フェニル-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称:PCBA1BP)を用いて形成した発光素子2、4,4'-ジフェニル-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称:PCBB1BP)を用いて形成した発光素子3、9,9-ジメチル-N-フェニル-N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]フルオレン-2-アミン(略称:PCBAF)を用いて形成した発光素子4、およびN-フェニル-N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]ス피ロ-9,9'-ビフルオレン-2-アミン(略称:PCBASF)を用いて形成した発光素子5の作製方

10

20

30

40

50

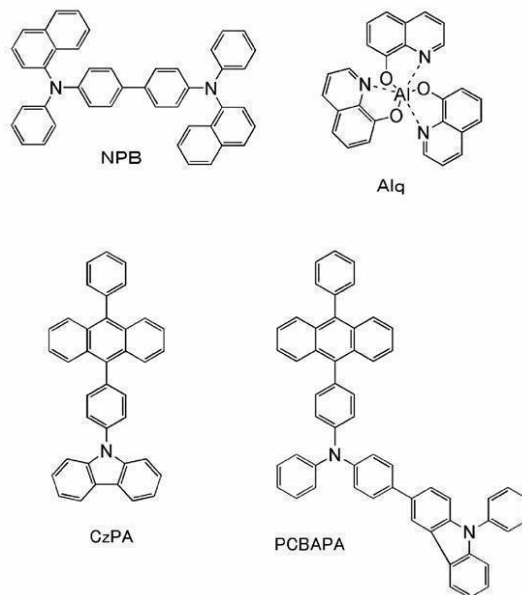
法および素子特性の測定結果を示す。

【0363】

なお、本実施例における発光素子の素子構造は、図18に示す構造であり、正孔輸送層1512に上述した本発明のカルバゾール誘導体を用いて形成したものである。また、比較発光素子である発光素子1は、正孔輸送層1512に4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(略称:NPB)を用いて形成し、比較条件をそろえるために発光素子2～発光素子5が形成されたそれぞれの基板と同一基板上に発光素子1を形成し、発光素子2～発光素子5との比較を行った。本実施例5で用いる有機化合物の構造式を以下に示す。

【0364】

【化129】



【0365】

まず、ガラス基板である基板1501上に、酸化珪素を含む酸化インジウム-酸化スズをスパッタリング法にて成膜し、第1の電極1502を形成した。なお、その膜厚は110nmとし、電極面積は2mm×2mmとした。

【0366】

次に、第1の電極1502上に複数の層が積層されたEL層1503を形成する。本実施例において、EL層1503は、正孔注入層である第1の層1511、正孔輸送層である第2の層1512、発光層である第3の層1513、電子輸送層である第4の層1514、電子注入層である第5の層1515が順次積層された構造を有する。

【0367】

第1の電極1502が形成された面が下方となるように、第1の電極1502が形成された基板を真空蒸着装置内に設けられた基板ホルダーに固定し、 10^{-4} Pa程度まで減圧した後、第1の電極1502上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(略称:NPB)と酸化モリブデン(VI)とを共蒸着することにより、正孔注入層である第1の層1511を形成した。その膜厚は50nmとし、NPBと酸化モリブデン(VI)の比率は、重量比で4:1=(NPB:酸化モリブデン)となるように蒸着レートを調節した。なお、共蒸着法とは、一つの処理室内で複数の蒸発源から同時に蒸着を行う蒸着法である。

【0368】

次に、抵抗加熱を用いた蒸着法により、第1の層1511上に正孔輸送性材料を10nmの膜厚となるように成膜し、正孔輸送層である第2の層1512を形成した。なお、発光素子1を形成する場合には、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルア

ミノ] ビフェニル (略称: NPB) を用い、発光素子 2 を形成する場合には、4-フェニル-4'- (9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル) トリフェニルアミン (略称: PCBA1BP) を用い、発光素子 3 を形成する場合には、4, 4'-ジフェニル-4''- (9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル) トリフェニルアミン (略称: PCBBi1BP) を用い、発光素子 4 を形成する場合には、9, 9-ジメチル-N-フェニル-N- [4- (9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル) フェニル] -フルオレン-2-アミン (略称: PCBAF) を用い、発光素子 5 を形成する場合には、N-フェニル-N- [4- (9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル) フェニル] -スピロ-9, 9'-ビフルオレン-2-アミン (略称: PCBASF) を用いてそれぞれ形成した。

10

【0369】

次に、抵抗加熱を用いた蒸着法により、第 2 の層 1512 上に、発光層である第 3 の層 1513 を形成した。9- [4- (10-フェニル-9-アントリル) フェニル] -9H-カルバゾール (略称: CzPA) と 4- (10-フェニル-9-アントリル) -4'- (9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル) トリフェニルアミン (略称: PCBAPA) とを共蒸着することにより第 3 の層 1513 を 30 nm の膜厚で形成した。ここで、CzPA と PCBAPA との重量比は、1 : 0.10 (= CzPA : PCBAPA) となるように蒸着レートを調節した。

【0370】

さらに、第 3 の層 1513 上に抵抗加熱による蒸着法を用いて、トリス (8-キノリノラト) アルミニウム (III) (略称: Alq) を 10 nm、その上にバソフェナントロリン (略称: BPhen) を 20 nm の膜厚となるように成膜し、電子輸送層である第 4 の層 1514 を形成した。

20

【0371】

第 4 の層 1514 上に、フッ化リチウム (LiF) を 1 nm の膜厚となるように成膜することにより、電子注入層である第 5 の層 1515 を形成した。

【0372】

最後に、抵抗加熱による蒸着法を用い、アルミニウムを 200 nm の膜厚となるように成膜することにより、第 2 の電極 1504 を形成し、発光素子 1 ~ 発光素子 5 を作製した。

30

【0373】

以上により得られた発光素子 1 ~ 発光素子 5 を、窒素雰囲気グローブボックス内において、発光素子が大気に曝されないように封止する作業を行った後、これらの発光素子の動作特性について測定を行った。なお、測定は室温 (25 °C に保たれた雰囲気) で行った。

【0374】

発光素子 1 および発光素子 2 の電流密度-輝度特性を図 19 に示す。また、電圧-輝度特性を図 20、輝度-電流効率特性を図 21、電圧-電流特性を図 22 にそれぞれ示す。

【0375】

発光素子 2 は、駆動電圧が 3.4 V のとき、輝度 1277 cd/m²、電流値は 0.79 mA であった。第 2 の層 1512 に NPB を用いた発光素子 1 と比較しても、第 2 の層 1512 に PCBA1BP (略称) を用いた発光素子 2 は、低駆動電圧を示していることがわかった。さらに電流効率が低いことがわかった。

40

【0376】

また、発光素子 2 では、図 23 に示す発光スペクトルより、青色発光材料である PCBAPA 由来の発光波長が観測され、ホール輸送材料由来の発光波長は観測されなかった。よって本発明の PCBA1BP (略称) を用いた発光素子 2 は、その構造において、良好なキャリアバランスを実現していることがわかった。

【0377】

また、発光素子 2 に関し、初期輝度を 1000 cd/m² として、定電流駆動による連

50

続点灯試験を行った結果を図 2 4 に示す（縦軸は、 1000 cd/m^2 を 100% とした時の相対輝度である）。図 2 4 の結果から、発光素子 3 は 160 時間後でも初期輝度の 92% の輝度を保っており、発光素子 1 と比較しても長寿命であることがわかった。よって、本発明の PCBA1BP（略称）を適用することにより、長寿命な発光素子が得られる。

【0378】

発光素子 1 および発光素子 3 の電流密度－輝度特性を図 2 5 に示す。また、電圧－輝度特性を図 2 6、輝度－電流効率特性を図 2 7、電圧－電流特性を図 2 8 にそれぞれ示す。

【0379】

発光素子 3 は、駆動電圧が 3.4 V のとき、輝度 1328 cd/m^2 、電流値は 0.78 mA であった。第 2 の層 1512 に NPB を用いた発光素子 1 と比較しても、第 2 の層 1512 に PCBBi1BP（略称）を用いた発光素子 3 は、低駆動電圧を示していることがわかった。さらに、電流効率が高いことがわかった。

10

【0380】

また、発光素子 3 では、図 2 9 に示す発光スペクトルより、青色発光材料である PCBA PA 由来の発光波長が観測され、ホール輸送材料由来の発光波長は観測されなかった。よって本発明の PCBBi1BP（略称）を用いた発光素子 3 は、その構造において、良好なキャリアバランスを実現していることがわかった。

【0381】

発光素子 1 および発光素子 4 の電流密度－輝度特性を図 3 0 に示す。また、電圧－輝度特性を図 3 1、輝度－電流効率特性を図 3 2、電圧－電流特性を図 3 3 にそれぞれ示す。

20

【0382】

発光素子 4 は、駆動電圧が 3.8 V のとき、輝度 1328 cd/m^2 、電流値は 1.08 mA であった。第 2 の層 1512 に NPB を用いた発光素子 1 と比較しても、第 2 の層 1512 に PCBAF（略称）を用いた発光素子 4 は、低駆動電圧を示していることがわかった。

【0383】

また、発光素子 4 では、図 3 4 に示す発光スペクトルより、青色発光材料である PCBA PA 由来の発光波長が観測され、ホール輸送材料由来の発光波長は観測されなかった。よって本発明の PCBAF（略称）を用いた発光素子 4 は、その構造において、良好なキャリアバランスを実現していることがわかった。

30

【0384】

また、発光素子 4 に関し、初期輝度を 1000 cd/m^2 として、定電流駆動による連続点灯試験を行った結果を図 3 5 に示す（縦軸は、 1000 cd/m^2 を 100% とした時の相対輝度である）。図 3 5 の結果から、発光素子 3 は 160 時間後でも初期輝度の 92% の輝度を保っており、発光素子 1 と比較しても長寿命であることがわかった。よって、本発明の PCBAF（略称）を適用することにより、長寿命な発光素子が得られる。

【0385】

発光素子 1 および発光素子 5 の電流密度－輝度特性を図 3 6 に示す。また、電圧－輝度特性を図 3 7、輝度－電流効率特性を図 3 8、電圧－電流特性を図 3 9 にそれぞれ示す。

40

【0386】

発光素子 5 は、駆動電圧が 3.8 V のとき、輝度 1398 cd/m^2 、電流値は 1.11 mA であった。第 2 の層 1512 に NPB を用いた発光素子 1 と比較しても、第 2 の層 1512 に PCBASF（略称）を用いた発光素子 5 は、低駆動電圧を示していることがわかった。さらに、電流効率が高いことがわかった。

【0387】

また、発光素子 5 では、図 4 0 に示す発光スペクトルより、青色発光材料である PCBA PA 由来の発光波長が観測され、ホール輸送材料由来の発光波長は観測されなかった。よって本発明の PCBASF（略称）を用いた発光素子 5 は、その構造において、良好なキャリアバランスを実現していることがわかった。

50

【0388】

以上より、本発明のカルバゾール誘導体を用いて形成した発光素子2～発光素子5は発光素子1と同等レベルの効率を示すことがわかった。よって、本発明を適用することにより、高効率な発光素子が得られることがわかった。

【0389】

また、本実施例に示した発光素子1の構造において、第1の層1511を形成する際に用いたNPB（略称）の代わりにPCBA1BP（略称）用い、酸化モリブデン（VI）と共蒸着して第1の層1511を形成した発光素子の効率、約1000cd/m²における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてNPBと酸化モリブデン（VI）の共蒸着膜を正孔注入層に用い、PCBBiNB（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた（駆動電圧が3.8Vのとき、輝度949cd/m²、電流値は0.65mAであり、1500時間駆動で初期輝度の64%の輝度を保っていた）。

10

【0390】

このように、PCBA1BP（略称）は、正孔注入材料としても良好な材料であることがわかった。また酸化モリブデンとの共蒸着膜を正孔注入層として用いても良好な特性が得られることがわかった。

【0391】

さらに、本実施例に示した発光素子2の構造において、第1の層1511を形成する際に用いたNPB（略称）の代わりにPCBA1BP（略称）用い、酸化モリブデン（VI）と共蒸着して第1の層1511を形成した発光素子の効率、約1000cd/m²における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてNPBと酸化モリブデン（VI）の共蒸着膜を正孔注入層に用い、PCBBiNB（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた（駆動電圧が3.6Vのとき、輝度843cd/m²、電流値は0.53mAであり、1500時間駆動で初期輝度の65%の輝度を保っていた）。

20

【0392】

このように、PCBA1BP（略称）は、正孔注入層である第1の層1511および正孔輸送層である第2の層1512の両方へ同時に用いることができる良好な材料であることがわかった。そのことにより、素子の作製が簡便となり、材料利用効率も向上させることができた。

30

【実施例6】

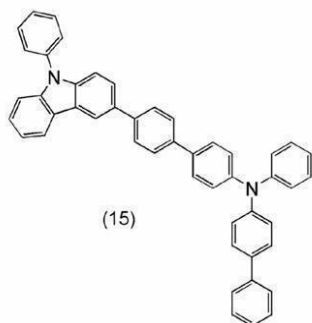
【0393】

本実施例6では、構造式(15)で表される本発明のカルバゾール誘導体である（ビフェニル-4-イル）（フェニル）[4'-（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）ビフェニル-4-イル]アミン（略称：PCTA1BP）の合成方法について具体的に説明する。

【0394】

【化130】

40



【0395】

[ステップ1：4-[N-(ビフェニル-4-イル)-N-フェニル]アミノフェニルボ

50

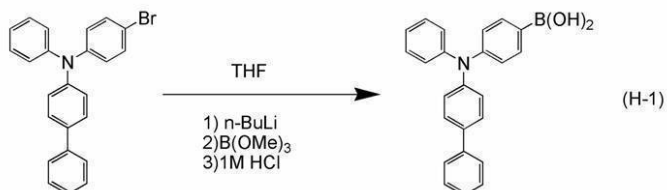
ロン酸の合成]

【0396】

ステップ1における4-[N-(ビフェニル-4-イル)-N-フェニル]アミノフェニルボロン酸の合成スキームを下記(H-1)に示す。

【0397】

【化131】



10

【0398】

4-ブロモ-4'-フェニルトリフェニルアミンを7.0 g (18 mmol)、300 mL三口フラスコに入れ、当該フラスコ内を窒素置換したのち、テトラヒドロフラン（略称：THF）80 mLを加えて-78℃で10分撹拌した。この溶液に1.63 mol/Lのn-ブチルリチウムヘキサン溶液13 mL (21 mmol)をシリンジにより滴下し、-78℃で1時間撹拌した。撹拌後、反応混合物にホウ酸トリメチル3.5 mL (31 mmol)を加え、-78℃で1時間、室温で24時間撹拌した。反応後、反応溶液に1 M希塩酸100 mLを加えて室温で1時間撹拌した。撹拌後、この溶液を酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。洗浄後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥後、吸引ろ過により硫酸マグネシウムを除去してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、クロロホルムとヘキサンの混合溶媒で再結晶したところ、目的物を収量3.6 g、収率56%で得た。

20

【0399】

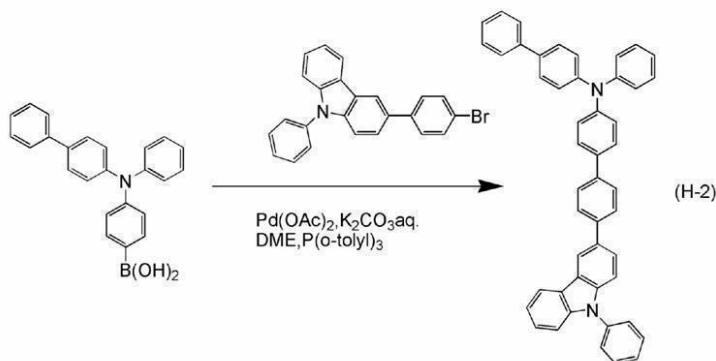
[ステップ2：(ビフェニル-4-イル)(フェニル)[4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)ビフェニル-4-イル]アミン（略称：PCTA1BP）の合成]

【0400】

ステップ2における(ビフェニル-4-イル)(フェニル)[4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)ビフェニル-4-イル]アミンの合成スキームを下記(H-2)に示す。

【0401】

【化132】



40

【0402】

4-[N-(ビフェニル-4-イル)-N-フェニル]アミノフェニルボロン酸を2.2 g (5.5 mmol)、3-(4-ブロモフェニル)-9-フェニル-9H-カルバゾールを2.0 g (5.5 mmol)、酢酸パラジウム(II)を10 mg (0.045 mmol)を加えて室温で1時間撹拌した。撹拌後、この溶液を酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。洗浄後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥後、吸引ろ過により硫酸マグネシウムを除去してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、クロロホルムとヘキサンの混合溶媒で再結晶したところ、目的物を収量3.6 g、収率56%で得た。

50

mol)、トリ(オートリル)ホスフィン 0.69 g (0.23 mmol)、 100 mL 三口フラスコに入れ、 2.0 mol/L 炭酸カリウム水溶液 10 mL 、ジエチレングリコールジメチルエーテル(略称:DME) 20 mL を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、フラスコ内を窒素置換した。この混合物を 90°C で5時間加熱攪拌した。攪拌後、反応混合物にトルエンを加え 90°C で加熱した。

【0403】

加熱後、この懸濁液の有機層と水層を分離した。分離後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水により洗浄した。有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。この混合物をセライト、アルミナ、フロリジルを通して吸引ろ過し、ろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、固体を得た。得られた固体を溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィーはまずトルエン:ヘキサン $=1:9$ の混合溶媒を展開溶媒として用い、ついでトルエン:ヘキサン $=2:3$ の混合溶媒を用いることにより行った。得られたフラクションを濃縮して得た固体をクロロホルムに溶解し、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)(展開溶媒:クロロホルム)による精製を行った。得られたフラクションを濃縮して得た固体をクロロホルムとヘキサンの混合溶媒を加えて再結晶したところ、目的の白色固体を収量 1.7 g 、収率 48% で得た。

10

【0404】

得られた白色固体 1.0 g の昇華精製をトレインサブリメーション法により行った。昇華精製は 7.0 Pa の減圧下、アルゴンの流量を 4 mL/min として 300°C で15時間行ったところ、収量 0.62 g 、収率 62% で得た。

20

【0405】

上記ステップ2で得られた化合物を核磁気共鳴法(^1H NMR)により測定した。以下に測定データを示す。また、 ^1H NMRチャートを図45に示す。測定結果から、上述の構造式15で表される本発明のカルバゾール誘導体であるPCTA1BP(略称)が得られたことがわかった。 ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = $7.02\text{--}7.79$ (m, 32 H)、 8.19 (d, $J = 7.3\text{ Hz}$, 1 H)、 8.39 (s, 1 H)。

【0406】

また、PCTA1BP(略称)の吸収スペクトル(測定範囲 $200\text{ nm}\sim 800\text{ nm}$)を測定した。長波長側の吸収ピークは、トルエン溶液の場合では 349 nm 付近に見られ、薄膜の場合では 357 nm 付近に見られた。

30

【0407】

また、PCTA1BP(略称)の発光スペクトル(測定範囲 $370\text{ nm}\sim 550\text{ nm}$)を測定した。最大発光波長はトルエン溶液の場合では 405 nm (励起波長 320 nm)、薄膜の場合では 420 nm (励起波長 284 nm)であった。上記吸収スペクトルおよび発光スペクトルの測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。

【0408】

また、薄膜を大気中にて光電子分光法(理研計器社製、AC-2)で測定した結果、PCTA1BP(略称)HOMO準位は -5.49 eV であった。薄膜の吸収スペクトルのTaucプロットから吸収端は 3.10 eV であった。従って、固体状態のエネルギーギャップは 3.10 eV と見積もられ、このことはPCTA1BP(略称)LUMO準位が -2.39 eV であることを意味する。

40

【0409】

また、PCTA1BP(略称)の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ(CV)測定によって調べた。測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。実施例1と同様の計算により、PCTA1BP(略称)のHOMO準位は、 -5.48 [eV] であることがわかった。また、 100 サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

50

【0410】

また、PCTA1BP（略称）のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置（DSC：Differential Scanning Calorimetry）（パーキンエルマー製、型番：Pyris 1 DSC）を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は118℃であることが分かった。このように、PCTA1BP（略称）は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有するものである。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

【0411】

なお、実施例5と同様に本実施例6で合成したPCTA1BP（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、 1000 cd/m^2 における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてPCBBiNB（略称）を用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた（駆動電圧が3.6Vのとき、輝度 1044 cd/m^2 、電流値は0.67mAであり、1100時間駆動で初期輝度の52%の輝度を保っていた）。

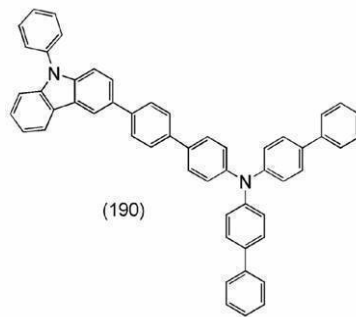
【実施例7】

【0412】

本実施例7では、構造式(190)で表される本発明のカルバゾール誘導体であるビス（ビフェニル-4-イル）[4'-（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）]ビフェニル-4-イルアミン（略称：PCTBi1BP）の合成方法について具体的に説明する。

【0413】

【化133】



【0414】

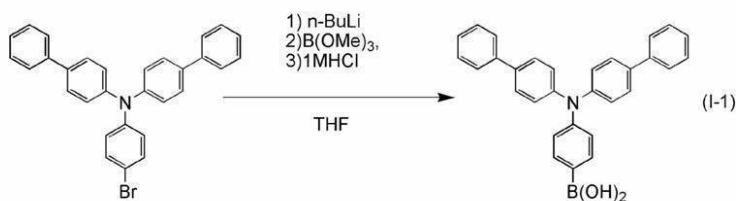
[ステップ1：4-〔ビス（ビフェニル-4-イル）アミノ〕フェニルボロン酸の合成]

【0415】

ステップ1における4-〔ビス（ビフェニル-4-イル）アミノ〕フェニルボロン酸の合成スキームを下記(I-1)に示す。

【0416】

【化134】



【0417】

4-ブromo-4', 4''-ジフェニルトリフェニルアミンを6.0g (13mmol)を300mL三口フラスコに入れ、当該フラスコ内を窒素置換したのち、テトラヒドロフラン（略称：THF）80mLを加えて-78℃で10分攪拌した。この溶液に1.63mol/Lのn-ブチルリチウムヘキサン溶液10mLをシリンジにより滴下し、-7

10

20

30

40

50

8℃で1時間攪拌した。攪拌後、反応混合物にホウ酸トリメチル2.8mL(25mmol)を加え、-78℃で1時間攪拌し、さらに室温で24時間攪拌した。攪拌後、反応混合物に約50mLの希塩酸を加えて、室温で30分攪拌した。攪拌後、この混合物に酢酸エチルを加えて抽出した。抽出後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥後、この混合物を吸引ろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、クロロホルムとヘキサンの混合溶媒で再結晶したところ、目的物の白色粉末状固体を収量4.8g、収率86%で得た。

【0418】

[ステップ2:ビス(ビフェニル-4-イル)[4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)ビフェニル-4-イル]アミン(略称:PCTBi1BP)の合成]

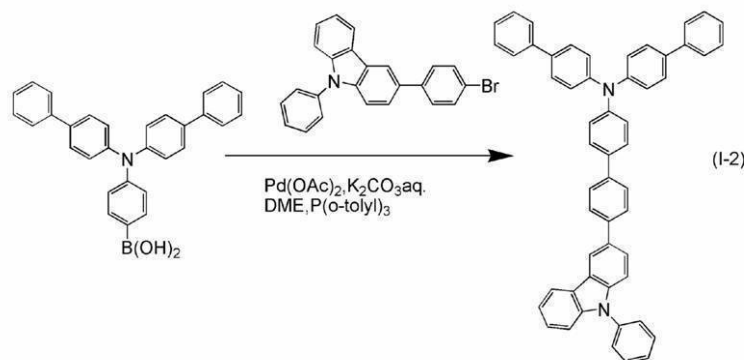
10

【0419】

ステップ2におけるビス(ビフェニル-4-イル)[4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)ビフェニル-4-イル]アミンの合成スキームを下記(I-2)に示す。

【0420】

【化135】



20

【0421】

4-[ビス(ビフェニル-4-イル)アミノ]フェニルボロン酸を2.0g(4.5mmol)、3-(4-ブロモフェニル)-9-フェニル-9H-カルバゾールを1.8g(4.5mmol)、酢酸パラジウム(II)を10mg(0.045mmol)、トリ(オートリル)ホスフィン(III)を0.69g(0.23mmol)を100mL三口フラスコに入れ、2.0mol/L炭酸カリウム水溶液10mL、エチレングリコールジメチルエーテル(略称:DME)20mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、フラスコ内を窒素置換した。この混合物を90℃で5時間加熱攪拌した。攪拌後、反応混合物にトルエンを加え90℃で加熱した。

30

【0422】

加熱後、この懸濁液の有機層と水層を分離した。分離後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水により洗浄した。有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。この混合物をセライト、アルミナ、フロリジルを通して吸引ろ過し、ろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、固体を得た。得られた固体をトルエンに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィーはトルエンを展開溶媒として用いることにより行った。得られたフラクションを濃縮して得た固体にトルエンとヘキサンの混合溶媒で再結晶したところ、目的の白色固体を収量2.4g、収率74%で得た。

40

【0423】

得られた白色固体の昇華精製をトレインサブレーション法により行った。昇華精製は7Paの減圧下、アルゴンの流量を3mL/minとして340℃で20時間行った。仕込量1.5g、収量0.70gで収率は46%であった。

【0424】

上記ステップ2で得られた化合物を核磁気共鳴法(¹H NMR)により測定した。以

50

下に測定データを示す。また、 ^1H NMRチャートを図46に示す。測定結果から、上述の構造式190で表される本発明のカルバゾール誘導体であるPCTBi1BP（略称）が得られたことがわかった。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 7.18–7.83 (m, 36H)、8.21 (d, $J = 7.3\text{ Hz}$, 1H)、8.40 (s, 1H)。

【0425】

また、PCTBi1BP（略称）の吸収スペクトル（測定範囲200nm～800nm）を測定した。長波長側の吸収ピークは、トルエン溶液の場合では350nm付近に見られ、薄膜の場合では357nm付近に見られた。

【0426】

また、PCTBi1BP（略称）の発光スペクトル（測定範囲370nm～550nm）を測定した。最大発光波長はトルエン溶液の場合では410nm（励起波長320nm）、薄膜の場合では447nm（励起波長340nm）であった。上記吸収スペクトルおよび発光スペクトルの測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。

【0427】

また、薄膜を大気中にて光電子分光法（理研計器社製、AC-2）で測定した結果、PCTBi1BP（略称）HOMO準位は -5.50 eV であった。薄膜の吸収スペクトルのTaucプロットから吸収端は 3.14 eV であった。従って、固体状態のエネルギーギャップは 3.14 eV と見積もられ、このことはPCTBi1BP（略称）LUMO準位が -2.36 eV であることを意味する。

【0428】

また、PCTBi1BP（略称）の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ（CV）測定によって調べた。測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。

【0429】

実施例1と同様の計算により、PCTBi1BP（略称）のHOMO準位は、 $= -5.46\text{ [eV]}$ であることがわかった。また、100サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

【0430】

また、PCTBi1BP（略称）のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置（DSC: Differential Scanning Calorimetry）（パーキンエルマー製、型番: Pyris 1 DSC）を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は 133°C であることが分かった。このように、PCTBi1BP（略称）は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有するものである。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

【0431】

なお、実施例5と同様に本実施例7で合成したPCTBi1BP（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、 1000 cd/m^2 における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてPCBBiNB（略称）を用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた（駆動電圧が 3.6 V のとき、輝度 873 cd/m^2 、電流値は 0.56 mA であり、110時間駆動で初期輝度の80%の輝度を保っていた）。

【実施例8】

【0432】

本実施例8では、構造式（343）で表される本発明のカルバゾール誘導体である4-（1-ナフチル）-4'-（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）-トリフェニルアミン（略称: PCBANB）の合成方法について具体的に説明する。

【0433】

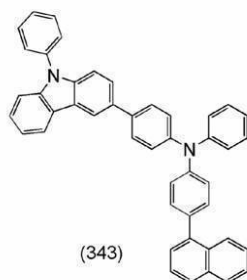
10

20

30

40

【化 1 3 6】



10

【0 4 3 4】

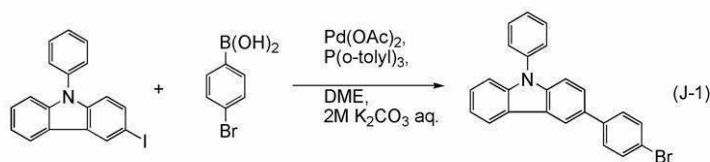
[ステップ 1：3-(4-ブロモフェニル)-9-フェニル-9H-カルバゾールの合成]

【0 4 3 5】

ステップ 1 における 3-(4-ブロモフェニル)-9-フェニル-9H-カルバゾールの合成スキームを下記 (J-1) に示す。

【0 4 3 6】

【化 1 3 7】



20

【0 4 3 7】

3-ヨード-9-フェニル-9H-カルバゾールを 3.7 g (9.9 mmol)、4-ブロモフェニルボロン酸を 2.0 g (9.9 mmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン 0.61 g (2.0 mmol)、200 mL の三口フラスコへ入れ、この混合物へ、50 mL のエチレングリコールジメチルエーテル (略称：DME) と、2 mol/L 炭酸カリウム水溶液 10 mL を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、フラスコ内の雰囲気窒素置換した。

30

【0 4 3 8】

この混合物へ、0.11 g (0.50 mmol) の酢酸パラジウム (II) を加えた。この混合物を、80℃で9.5時間攪拌した。攪拌後、この混合物を室温まで冷ました後、水で2回洗浄した。得られた水層をトルエンで2回抽出し、抽出液と有機層を合わせて、飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、この混合物を自然ろ過してから、ろ液を濃縮した。

【0 4 3 9】

得られた油状物を約 20 mL のトルエンに溶かし、この溶液をセライト、アルミナ、フロリジールを通して吸引ろ過した。得られたろ液を濃縮して得た固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 トルエン：ヘキサン = 1：4) により精製したところ、目的物の白色粉末状固体を 1.9 g、収率 49% で得た。

40

【0 4 4 0】

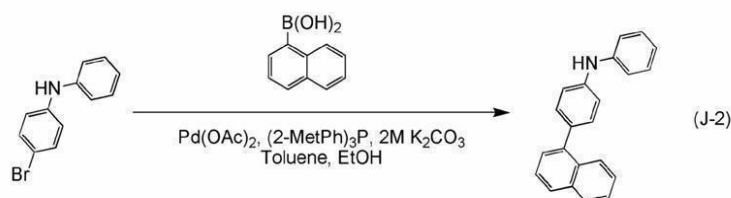
[ステップ 2：4-(1-ナフチル)ジフェニルアミンの合成]

【0 4 4 1】

ステップ 2 における 4-(1-ナフチル)ジフェニルアミンの合成スキームを下記 (J-2) に示す。

【0 4 4 2】

【化 1 3 8】



【0 4 4 3】

4-ブロモジフェニルアミンを12g (50mmol)、1-ナフタレンボロン酸を8.6g (50mmol)、酢酸パラジウム(II)を22mg (0.1mmol)、トリ(オートリル)ホスフィン(トリス(4-tert-ブチルフェニル)ホスフィン)を60mg (0.2mmol)、200mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン50mL、エタノール20mL、2mol/L炭酸カリウム水溶液35mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90℃で2時間加熱攪拌し、反応させた。

【0 4 4 4】

反応後、この反応混合物にトルエン100mLを加え、この懸濁液をフロリジール、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分をとり除いた。この懸濁液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 トルエン：ヘキサン：酢酸エチル=1：8：1)による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量3.0g、収率20%で得た。

【0 4 4 5】

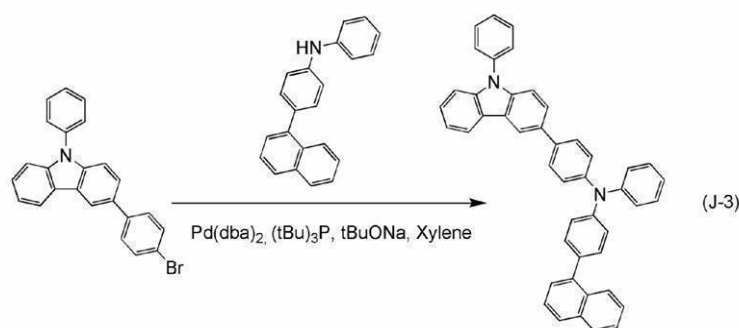
[ステップ3：4-(1-ナフチル)-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-トリフェニルアミン(略称；PCBANB)の合成]

【0 4 4 6】

ステップ3における4-(1-ナフチル)-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-トリフェニルアミンの合成スキームを下記(J-3)に示す。

【0 4 4 7】

【化 1 3 9】



【0 4 4 8】

3-(4-ブロモフェニル)-9-フェニル-9H-カルバゾールを1.2g (3.0mmol)、4-(1-ナフチル)ジフェニルアミンを0.9g (3.0mmol)、ナトリウムtert-ブトキシドを0.5g (5.0mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)を6.0mg (0.01mmol)、50mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、脱水キシレン15mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、トリ(tert-ブチル)ホスフィン(10wt%ヘキサン溶液)0.06mL (0.03mmol)を加えた。この混合物を、窒素雰囲気下、120℃で4.5時間加熱攪拌し、反応させた。

【0449】

反応後、この反応混合物にトルエン250mLを加え、この懸濁液をフロリジール、シリカゲル、アルミナ、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、アセトンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量1.5g、収率82%で得た。

【0450】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー（TLC）でのR_f値（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン＝1：10）は、目的物は0.34、3-（4-ブロモフェニル）-9-フェニル-9H-カルバゾールは0.46、4-（1-ナフチル）ジフェニルアミンは0.25だった。

10

【0451】

上記ステップ3で得られた化合物を核磁気共鳴法（¹H NMR）により測定した。以下に測定データを示す。また、¹H NMRチャートを図47に示す。測定結果から、上述の構造式（343）で表される本発明のカルバゾール誘導体であるPCBANB（略称）が得られたことがわかった。¹H NMR（CDCl₃, 300MHz）：δ（ppm）＝7.07（t, J＝6.6Hz, 1H）, 7.25-7.67（m, 26H）, 7.84（d, J＝7.8Hz, 1H）, 7.89-7.92（m, 1H）, 8.03-8.07（m, 1H）, 8.18（d, J＝7.8Hz, 1H）, 8.35（d, J＝0.9Hz, 1H）。

20

【0452】

また、PCBANB（略称）の吸収スペクトル（測定範囲200nm～800nm）を測定した。長波長側の吸収ピークは、トルエン溶液の場合では335nm付近に見られ、薄膜の場合では341nm付近に見られた。

【0453】

また、PCBANB（略称）の発光スペクトル（測定範囲370nm～550nm）を測定した。最大発光波長はトルエン溶液の場合では410nm（励起波長345nm）、薄膜の場合では433nm（励起波長341nm）であった。

【0454】

上記吸収スペクトルおよび発光スペクトルの測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。

30

【0455】

また、薄膜を大気中にて光電子分光法（理研計器社製、AC-2）で測定した結果、PCBANB（略称）のHOMO準位は-5.44eVであった。薄膜の吸収スペクトルのTaucプロットから吸収端は3.25eVであった。従って、固体状態のエネルギーギャップは3.25eVと見積もられ、このことはPCBANB（略称）LUMO準位が-2.19eVであることを意味する。

【0456】

また、PCBANB（略称）の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ（CV）測定によって調べた。測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。

40

【0457】

実施例1と同様の計算により、PCBANB（略称）のHOMO準位は、=-5.44[eV]であることがわかった。また、100サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

【0458】

また、PCBANB（略称）のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置（DSC: Differential Scanning Calorimetry）（パーキ

50

ンエルマー製、型番：Pyris 1 DSC)を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は115℃であることが分かった。このように、PCBANB(略称)は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有するものである。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

【0459】

また、実施例5と同様に、本実施例8で合成した本発明のカルバゾール誘導体であるPCBANB(略称)を正孔輸送層に用いて形成した発光素子6の素子特性の測定結果を図56、図57、図58、および図59に示す。発光素子1のNPBと比較しても、発光素子6の本発明のホール輸送材料は、低駆動電圧を示していることがわかった。なお、比較発光素子である発光素子1は、実施例5と同様に正孔輸送層1512に4,4'-ビス[10

【0460】

また、発光素子6では、図59に示す発光スペクトルより、青色発光材料であるPCBAPA由来の発光波長が観測され、ホール輸送材料由来の発光波長は観測されなかった。よって本発明のホール輸送材料は、発光素子6の構造において、良好なキャリアバランスを実現していることがわかった。

【0461】

また、発光素子6に関し、初期輝度を1000cd/m²として、定電流駆動による連続点灯試験を行った結果を図60に示す(縦軸は、1000cd/m²を100%とした時の相対輝度である)。図60の結果から、発光素子1と比較しても長寿命であることがわかった。よって、本発明を適用することにより、長寿命な発光素子が得られる。

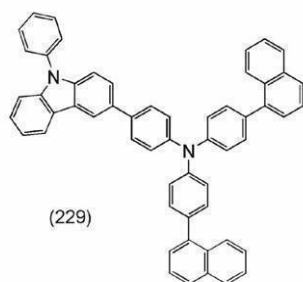
【実施例9】

【0462】

本実施例9では、構造式(229)で表される本発明のカルバゾール誘導体である4,4'-ジ(1-ナフチル)-4''-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称：PCBNBB)の合成方法について具体的に説明する。

【0463】

【化140】



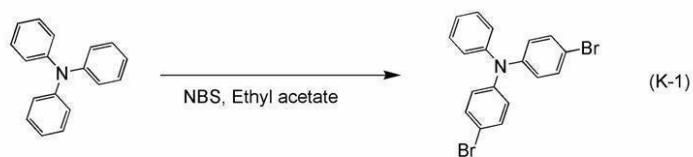
[ステップ1：4,4'-ジブロモトリフェニルアミンの合成]

【0464】

ステップ1における4,4'-ジブロモトリフェニルアミンの合成スキームを下記(K-1)に示す。

【0465】

【化 1 4 1】



トリフェニルアミンを12 g (50 mmol) を500 mL三角フラスコ中にて酢酸エチル250 mLの混合溶媒に溶かした後、ここにN-ブロモコハク酸イミド（略称；NBS）18 g (100 mmol) を加えて24時間室温にて攪拌した。反応終了後、この混合液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この混合液をろ過し、得られたろ液を濃縮乾固させ、目的物の白色固体を収量20 g、収率99%で得た。

【0466】

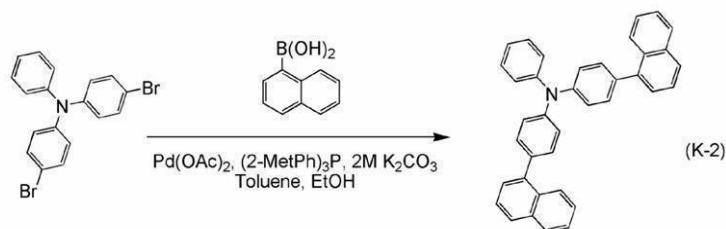
[ステップ2：4、4'-ジ（1-ナフチル）トリフェニルアミンの合成]

【0467】

ステップ2における4、4'-ジ（1-ナフチル）トリフェニルアミンの合成スキームを下記（K-2）に示す。

【0468】

【化 1 4 2】



【0469】

4、4'-ジブロモトリフェニルアミンを6.0 g (15 mmol)、1-ナフタレンボロン酸を5.2 g (30 mmol)、酢酸パラジウム(II)を2.0 mg (0.01 mmol)、トリ(オートリル)ホスフィン(2-MetPh)₃Pを6.0 mg (0.02 mmol)、100 mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン20 mL、エタノール5 mL、2 mol/L炭酸カリウム水溶液20 mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90℃で4.5時間加熱攪拌し、反応させた。

【0470】

反応後、この反応混合物にトルエン150 mLを加え、この懸濁液をフロリジール、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量6.4 g、収率86%で得た。

【0471】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー（TLC）でのR_f値（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン=1：10）は、目的物は0.53、4、4'-ジブロモトリフェニルアミンは0.69だった。

【0472】

[ステップ3：4-ブromo-4',4''-ジ（1-ナフチル）トリフェニルアミンの合成]

10

20

30

40

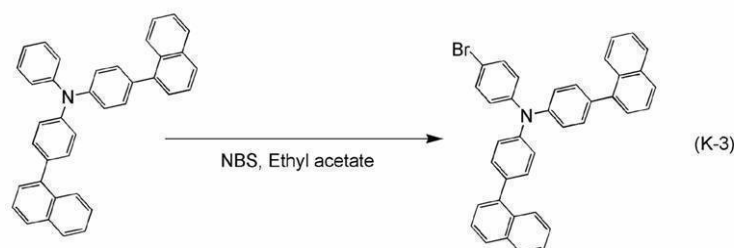
50

【0473】

ステップ3における4-ブromo-4'、4''-ジ(1-ナフチル)トリフェニルアミンの合成スキームを下記(K-3)に示す。

【0474】

【化143】



10

【0475】

4、4'-ジ(1-ナフチル)トリフェニルアミンを6.4 g (13 mmol)を300 mL三角フラスコ中にて酢酸エチル150 mLに溶かした後、ここにN-ブromosuccinimide (略称; NBS) 2.3 g (13 mmol)を加えて24時間室温にて攪拌した。反応終了後、この混合液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この混合液をろ過し、得られたろ液を濃縮した。ここにメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したのち、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 トルエン:ヘキサン=1:5)による精製を行った。目的物の白色粉末を収量1.6 g、収率22%で得た。

20

【0476】

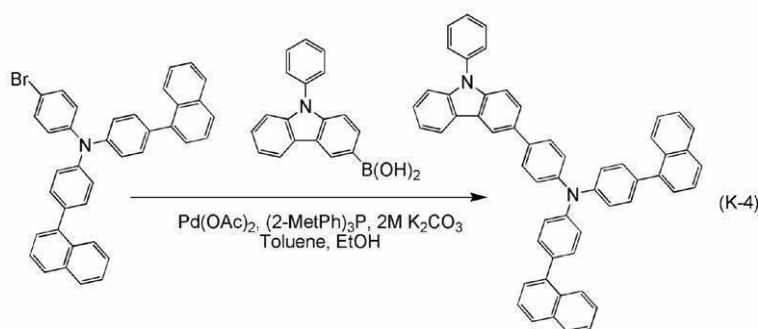
[ステップ4: 4、4'-ジ(1-ナフチル)-4''-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称; PCBNBB)の合成]

【0477】

ステップ4における4、4'-ジ(1-ナフチル)-4''-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミンの合成スキームを下記(K-4)に示す。

【0478】

【化144】



30

40

【0479】

4-ブromo-4'、4''-ジ(1-ナフチル)トリフェニルアミンを1.4 g (2.5 mmol)、9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル-ボロン酸を0.7 g (2.5 mmol)、酢酸パラジウム(II)を4.0 mg (0.02 mmol)、トリ(ortho-トリル)ホスフィン(2-MePh)3Pを6.0 mg (0.02 mmol)、50 mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン20 mL、エタノール5 mL、2 mol/L炭酸カリウム水溶液2.5 mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90℃で6.5時間加熱攪拌し、反応させた。

【0480】

反応後、この反応混合物にトルエン150 mLを加え、この懸濁液をフロリジール、セ

50

ライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 トルエン：ヘキサン＝１：４）による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量．０４ｇ、収率２２％で得た。

【０４８１】

上記ステップ４で得られた化合物を核磁気共鳴法（ ^1H NMR）により測定した。以下に測定データを示す。また、 ^1H NMRチャートを図４８に示す。測定結果から、上述の構造式（２２９）で表される本発明のカルバゾール誘導体であるPCBNBB（略称）が得られたことがわかった。 ^1H NMR（ CDCl_3 ，３００MHz）： δ （ppm）＝７．２８－７．７２（m，３０H），７．８５（d， J ＝７．８Hz，２H），７．９０－７．９３（m，２H），８．０６－８．０９（m，２H），８．１９（d， J ＝７．５Hz，１H），８．３８（d， J ＝１．５Hz，１H）。

【０４８２】

また、PCBNBB（略称）の吸収スペクトル（測定範囲２００nm～８００nm）を測定した。長波長側の吸収ピークは、トルエン溶液の場合では３４５nm付近に見られ、薄膜の場合では３５５nm付近に見られた。

【０４８３】

また、PCBNBB（略称）の発光スペクトル（測定範囲３７０nm～５５０nm）を測定した。最大発光波長はトルエン溶液の場合では４１３nm（励起波長３５５nm）、薄膜の場合では４２８nm（励起波長３７０nm）であった。

【０４８４】

上記吸収スペクトルおよび発光スペクトルの測定方法は、実施例１と同様なので、説明を省略することとする。

【０４８５】

また、薄膜を大気中にて光電子分光法（理研計器社製、AC－２）で測定した結果、PCBNBB（略称）HOMO準位は－５．４６eVであった。薄膜の吸収スペクトルのTaucプロットから吸収端は３．１５eVであった。従って、固体状態のエネルギーギャップは３．１５eVと見積もられ、このことはPCBNBB（略称）LUMO準位が－２．３１eVであることを意味する。

【０４８６】

また、PCBNBB（略称）の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ（CV）測定によって調べた。測定方法は、実施例１と同様なので、説明を省略することとする。実施例１と同様の計算により、PCBNBB（略称）のHOMO準位は、＝－５．４３[eV]であることがわかった。また、１００サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

【０４８７】

また、PCBNBB（略称）のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置（DSC：Differential Scanning Calorimetry）（パーキンエルマー製、型番：Pyris 1 DSC）を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は１３６℃であることが分かった。このように、PCBNBB（略称）は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有するものである。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

【０４８８】

また、実施例５と同様に、本実施例９で合成した本発明のカルバゾール誘導体であるPCBNBB（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子７の素子特性の測定結果を図５６～図５９に示す。発光素子１のNPBと比較しても、発光素子７の本発明のホール輸

10

20

30

40

50

送材料は、低駆動電圧を示していることがわかった。なお、比較発光素子である発光素子 1 は、実施例 5 と同様に正孔輸送層 1 5 1 2 に 4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称：NPB）を用いて形成した。

【0489】

また、発光素子 7 では、図 5 9 に示す発光スペクトルより、青色発光材料である PCBA PA 由来の発光波長が観測され、ホール輸送材料由来の発光波長は観測されなかった。よって本発明のホール輸送材料は、発光素子 7 の構造において、良好なキャリアバランスを実現していることがわかった。

【0490】

また、発光素子 7 に関し、初期輝度を 1000 cd/m^2 として、定電流駆動による連続点灯試験を行った結果を図 6 0 に示す（縦軸は、 1000 cd/m^2 を 100% とした時の相対輝度である）。図 6 0 の結果から、発光素子 1 と比較しても長寿命であることがわかった。よって、本発明を適用することにより、長寿命な発光素子が得られる。

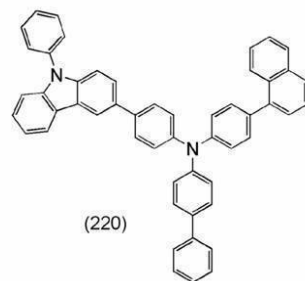
【実施例 10】

【0491】

本実施例 10 では、構造式 (220) で表される本発明のカルバゾール誘導体である 4-(1-ナフチル)-4'-フェニル-4''-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン（略称：PCBBiNB）の合成方法について具体的に説明する。

【0492】

【化 145】



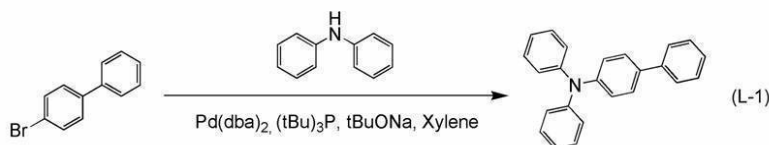
[ステップ 1：4-フェニルトリフェニルアミンの合成]

【0493】

ステップ 1 における 4-フェニルトリフェニルアミンの合成スキームを下記 (L-1) に示す。

【0494】

【化 146】



【0495】

4-ブロモビフェニルを 9.3 g (40 mmol)、ジフェニルアミンを 6.8 g (40 mmol)、ナトリウム tert-ブトキシドを 5.0 g (50 mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)を 10 mg、300 mL 三口フラスコへ入れ、フラスコ内の雰囲気窒素置換した。この混合物へ、キシレン 100 mL、トリ(tert-ブチル)ホスフィン(10 wt% ヘキサン溶液) 0.6 mL を加えた。

【0496】

この混合物を減圧下で攪拌しながら脱気し、窒素置換した後、130℃で3.5時間加熱攪拌した。攪拌後、反応混合物にトルエン250mLを加え、この懸濁液をセライト、アルミナ、フロリジルを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた。この混合物をセライト、アルミナ、フロリジルを通してろ過し、ろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけて再結晶を行った。目的の白色粉末を収量11g、収率89%で得た。

【0497】

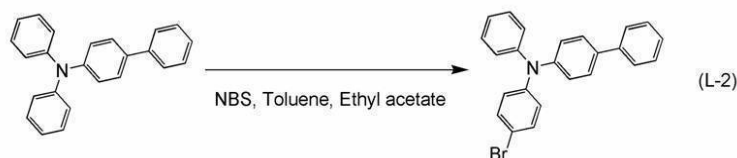
[ステップ2：4-ブロモ-4'-フェニルトリフェニルアミンの合成]

【0498】

ステップ2における4-ブロモ-4'-フェニルトリフェニルアミンの合成スキームを下記(L-2)に示す。

【0499】

【化147】



【0500】

4-フェニルトリフェニルアミンを6.4g(20mmol)、酢酸エチルを250mL、トルエンを150mL、500mL三角フラスコに加えて攪拌し、ここにN-ブロモコハク酸イミド(NBS)3.6g(20mmol)を加えて27.5時間攪拌した。得られた懸濁液を、水で洗浄したのち、硫酸マグネシウムで水分を取り除いた。この懸濁液を濃縮乾固させ、目的物の白色粉末を収量7.7g、収率96%で得た。

【0501】

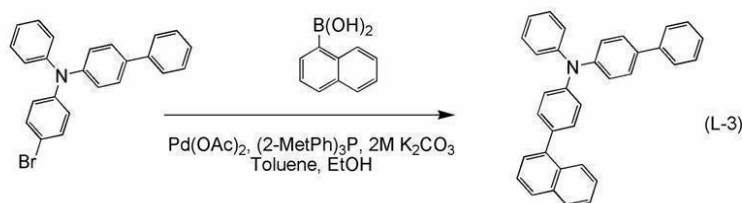
[ステップ3：4-(1-ナフチル)-4'-フェニルトリフェニルアミンの合成]

【0502】

ステップ3における4-(1-ナフチル)-4'-フェニルトリフェニルアミンの合成スキームを下記(L-3)に示す。

【0503】

【化148】



【0504】

4-ブロモ-4'-フェニルトリフェニルアミンを8.0g(20mmol)、1-ナフタレンボロン酸を3.4g(20mmol)、酢酸パラジウム(II)を44mg(0.2mmol)、トリ(オートリル)ホスフィン(トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン)を60mg(0.4mmol)、100mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン20mL、エタノール10mL、2mol/L炭酸カリウム水溶液15mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90℃で2.5時間加熱攪拌し、反応させた。

【0505】

反応後、この反応混合物にトルエン150mLを加え、この懸濁液をフロリジル、シ

10

20

30

40

50

リカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量 8.6 g、収率 97% で得た。

【0506】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー (TLC) での R_f 値 (展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン = 1：10) は、目的物は 0.43、4-ブロモ-4'-フェニルトリフェニルアミンは 0.50 だった。

【0507】

[ステップ 4：4-ブロモ-4'-(1-ナフチル)-4''-フェニルトリフェニルアミンの合成]

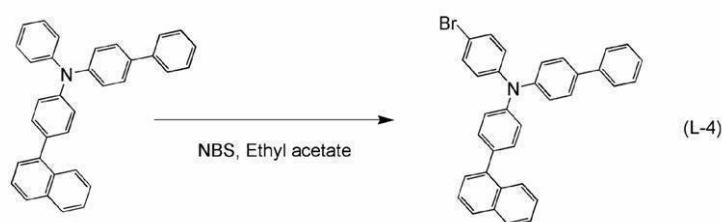
10

【0508】

ステップ 4 における 4-ブロモ-4'-(1-ナフチル)-4''-フェニルトリフェニルアミンの合成スキームを下記 (L-4) に示す。

【0509】

【化 149】



20

【0510】

4-(1-ナフチル)-4'-フェニルトリフェニルアミンを 8.6 g (19 mmol) を 300 mL 三角フラスコ中にて酢酸エチル 150 mL に溶かした後、ここに N-ブロモコハク酸イミド (略称；NBS) 3.4 g (19 mmol) を加えて 24 時間室温にて攪拌した。反応終了後、この混合液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この混合液をろ過し、得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 トルエン：ヘキサン = 1：4) による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量 8.1 g、収率 80% で得た。

30

【0511】

[ステップ 5：4-(1-ナフチル)-4'-フェニル-4''-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン (略称；PCBBiNB) の合成]

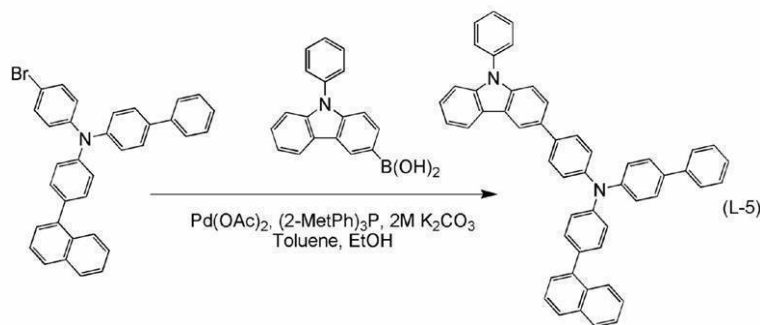
【0512】

ステップ 5 における 4-(1-ナフチル)-4'-フェニル-4''-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミンの合成スキームを下記 (L-5) に示す。

40

【0513】

【化 1 5 0】



10

【0 5 1 4】

4-ブロモ-4'-(1-ナフチル)-4',4'-フェニルトリフェニルアミンを1.6 g (3.0 mmol)、9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル-ボロン酸を0.9 g (3.0 mmol)、酢酸パラジウム (II) を12 mg (0.06 mmol)、トリ(オ-トリル)ホスフィン(III)を36 mg (0.12 mmol)、50 mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン15 mL、エタノール15 mL、2 mol/L炭酸カリウム水溶液3 mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90℃で2時間加熱攪拌し、反応させた。

【0 5 1 5】

反応後、この反応混合物にトルエン150 mLを加え、この懸濁液をフロリジール、シリカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 トルエン：ヘキサン=1：4)による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、アセトンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量0.9 g、収率44%で得た。

【0 5 1 6】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)でのR_f値(展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン=1：10)は、目的物は0.26、4-ブロモ-4'-(1-ナフチル)-4',4'-フェニルトリフェニルアミンは0.45だった。

【0 5 1 7】

上記ステップ5で得られた化合物を核磁気共鳴法(¹H NMR)により測定した。以下に測定データを示す。また、¹H NMRチャートを図49に示す。測定結果から、上述の構造式(220)で表される本発明のカルバゾール誘導体であるPCBBiNB(略称)が得られたことがわかった。¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz) : δ(ppm) = 7.27-7.69 (m, 31H), 7.84 (d, J=7.8 Hz, 1H), 7.89-7.92 (m, 1H), 8.04-8.08 (m, 1H), 8.18 (d, J=7.8 Hz, 1H), 8.36 (d, J=1.5 Hz, 1H)。

【0 5 1 8】

また、PCBBiNB(略称)の吸収スペクトル(測定範囲200 nm~800 nm)を測定した。長波長側の吸収ピークは、トルエン溶液の場合では342 nm付近に見られ、薄膜の場合では351 nm付近に見られた。

【0 5 1 9】

また、PCBBiNB(略称)の発光スペクトル(測定範囲370 nm~550 nm)を測定した。最大発光波長はトルエン溶液の場合では409 nm(励起波長355 nm)、薄膜の場合では433 nm(励起波長336 nm)であった。

【0 5 2 0】

上記吸収スペクトルおよび発光スペクトルの測定方法は、実施例1と同様なので、説明

50

を省略することとする。

【0521】

また、薄膜を大気中にて光電子分光法（理研計器社製、AC-2）で測定した結果、PCBBiNB（略称）HOMO準位は -5.35 eV であった。薄膜の吸収スペクトルのTaucプロットから吸収端は 3.18 eV であった。従って、固体状態のエネルギーギャップは 3.18 eV と見積もられ、このことはPCBBiNB（略称）LUMO準位が -2.17 eV であることを意味する。

【0522】

また、PCBBiNB（略称）の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ（CV）測定によって調べた。測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。

10

【0523】

実施例1と同様の計算により、PCBBiNB（略称）のHOMO準位は、 -5.42 [eV] であることがわかった。また、100サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

【0524】

また、PCBBiNB（略称）のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置（DSC: Differential Scanning Calorimetry）（パーキンエルマー製、型番: Pyris 1 DSC）を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は 143°C であることが分かった。このように、PCBBiNB（略称）は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有するものである。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

20

【0525】

また、実施例5と同様に、本実施例10で合成した本発明のカルバゾール誘導体であるPCBBiNB（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子8の素子特性について測定した結果を図56～図59に示す。発光素子1のNPBと比較しても、発光素子8の本発明のホール輸送材料は、低駆動電圧を示していることがわかった。なお、比較発光素子である発光素子1は、実施例5と同様に正孔輸送層1512に4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称: NPB）を用いて形成した。

30

【0526】

また、発光素子8では、図59に示す発光スペクトルより、青色発光材料であるPCBA PA由来の発光波長が観測され、ホール輸送材料由来の発光波長は観測されなかった。よって本発明のホール輸送材料は、発光素子8の構造において、良好なキャリアバランスを実現していることがわかった。

【0527】

また、発光素子8に関し、初期輝度を 1000 cd/m^2 として、定電流駆動による連続点灯試験を行った結果を図60に示す（縦軸は、 1000 cd/m^2 を100%とした時の相対輝度である）。図60の結果から、発光素子1と比較しても長寿命であることがわかった。よって、本発明を適用することにより、長寿命な発光素子が得られる。

40

【0528】

さらに、本実施例に示した発光素子8の構造において、第1の層1511を形成する際に用いたNPB（略称）の代わりにPCBBiNB（略称）用い、酸化モリブデン（VI）と共蒸着して第1の層1511を形成した発光素子の効率、約 1000 cd/m^2 における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてNPBと酸化モリブデン（VI）の共蒸着膜を正孔注入層に用い、PCBBiNB（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた（駆動電圧が 4.2 V のとき、輝度 1062 cd/m^2 、電流値は 0.75 mA であり、350時間駆動で初期輝度の81%の輝度を保っていた）。

【0529】

50

このように、PCBBiNB（略称）は、正孔注入層である第1の層1511および正孔輸送層である第2の層1512の両方へ同時に用いることができる良好な材料であることがわかった。そのことにより、素子の作製が簡便となり、材料利用効率も向上させることができた。

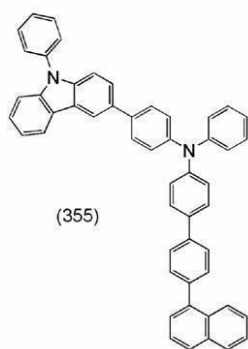
【実施例11】

【0530】

本実施例11では、構造式(355)で表される本発明のカルバゾール誘導体である[4'-(1-ナフチル)ビフェニル-4-イル](フェニル)[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]アミン（略称：PCBANT）の合成方法について具体的に説明する。

【0531】

【化151】



【0532】

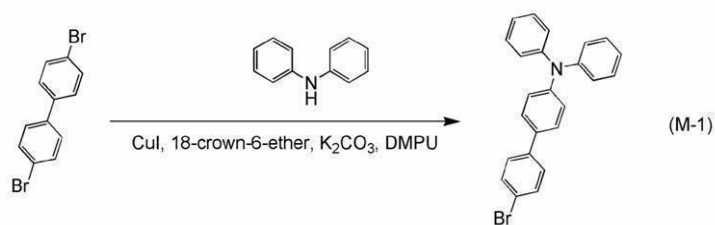
[ステップ1：4-(4-ブロモフェニル)-4'-フェニルトリフェニルアミンの合成]

【0533】

ステップ1における4-(4-ブロモフェニル)-4'-フェニルトリフェニルアミンの合成スキームを下記(M-1)に示す。

【0534】

【化152】



【0535】

4,4'-ジブロモビフェニルを22g(70mmol)、ジフェニルアミンを8.5g(50mmol)、よう化銅(I)を1.9g(10mmol)、18-クラウン-6-エーテルを2.6g(10mmol)、炭酸カリウムを6.9g(50mmol)、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン（略称：DMPU）を50mL、500mL三口フラスコへ入れ、窒素雰囲気下、180℃で37時間攪拌した。

【0536】

反応後、この反応混合物にトルエン500mLを加え、この懸濁液をフロリジール、シリカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライ

10

20

30

40

50

トを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 トルエン：ヘキサン＝１：４）による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、ヘキサンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量５．３ｇ、収率２７％で得た。

【０５３７】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）でのＲｆ値（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン＝１：１０）は、目的物は０．５、４，４’－ジブロモビフェニルは０．５９だった。

【０５３８】

〔ステップ２：〔４’－（１－ナフチル）ビフェニル－４－イル〕ジフェニルアミンの合成〕

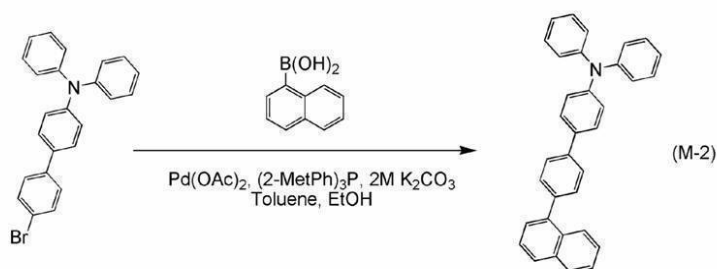
10

【０５３９】

ステップ２における〔４’－（１－ナフチル）ビフェニル－４－イル〕ジフェニルアミンの合成スキームを下記（Ｍ－２）に示す。

【０５４０】

【化１５３】



20

【０５４１】

４－（４－ブロモフェニル）－４’－フェニルトリフェニルアミンを４．０ｇ（１０ｍｍｏｌ）、１－ナフタレンボロン酸を１．７ｇ（１０ｍｍｏｌ）、酢酸パラジウム（ⅠⅠ）を１１ｍｇ（０．０５ｍｍｏｌ）、トリ（ｏ－トリル）ホスフィン（ⅠⅠ）を１５ｍｇ（０．０５ｍｍｏｌ）、１００ｍＬ三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン２０ｍＬ、エタノール５ｍＬ、２ｍｏｌ／Ｌ炭酸カリウム水溶液１０ｍＬを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、９０℃で７時間加熱攪拌し、反応させた。

30

【０５４２】

反応後、この反応混合物にトルエン１５０ｍＬを加え、この懸濁液をシリカゲル、アルミナ、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をシリカゲル、アルミナ、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量３．６ｇ、収率８０％で得た。

【０５４３】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）でのＲｆ値（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン＝１：１０）は、目的物は０．５８、４－ブロモフェニル－４’－フェニルトリフェニルアミンは０．６５だった。

40

【０５４４】

〔ステップ３：（４－ブロモフェニル）〔４’－（１－ナフチル）ビフェニル－４－イル〕フェニルアミンの合成〕

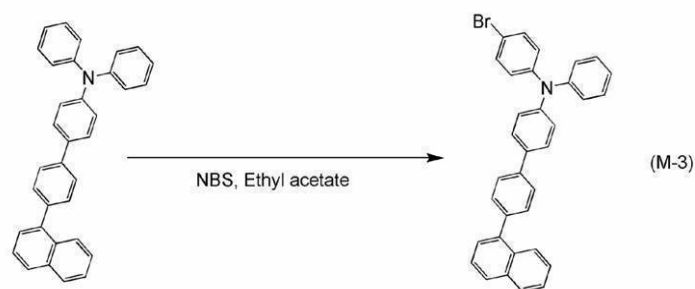
【０５４５】

ステップ３における（４－ブロモフェニル）〔４’－（１－ナフチル）ビフェニル－４－イル〕フェニルアミンの合成スキームを下記（Ｍ－３）に示す。

【０５４６】

50

【化 1 5 4】



10

【0 5 4 7】

〔4′-（1-ナフチル）ビフェニル-4-イル〕ジフェニルアミンを3.6g（8.0mmol）を200mL三角フラスコ中にて酢酸エチル100mLに溶かした後、ここにN-ブロモコハク酸イミド（略称；NBS）1.4g（8.0mmol）を加えて72時間室温にて攪拌した。反応終了後、この混合液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この混合液をろ過し、得られたろ液を濃縮した。ここにメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量3.9g、収率93%で得た。

【0 5 4 8】

〔ステップ4：〔4′-（1-ナフチル）ビフェニル-4-イル〕（フェニル）〔4-（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）フェニル〕アミン（略称；PCBANT）の合成〕

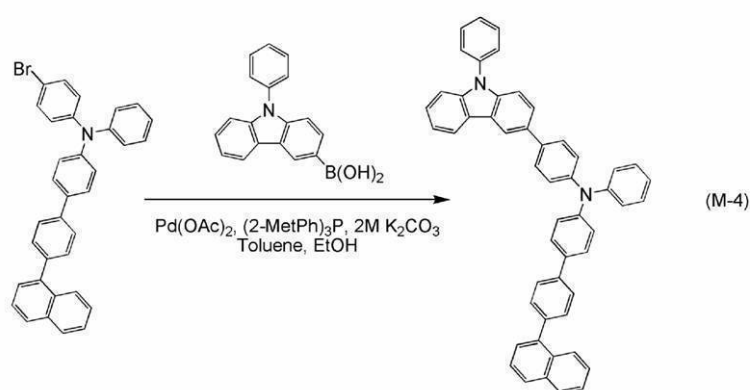
20

【0 5 4 9】

ステップ4における〔4′-（1-ナフチル）ビフェニル-4-イル〕（フェニル）〔4-（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）フェニル〕アミンの合成スキームを下記（M-4）に示す。

【0 5 5 0】

【化 1 5 5】



30

【0 5 5 1】

（4-ブロモフェニル）〔4′-（1-ナフチル）ビフェニル-4-イル〕フェニルアミンを1.6g（3mmol）、9-フェニル-9H-カルバゾール-3-ボロン酸を0.8g（3mmol）、酢酸パラジウム（II）を6.0mg（0.03mmol）、トリ（o-トリル）ホスフィン（トリス）を18mg（0.03mmol）、100mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン20mL、エタノール5mL、2mol/L炭酸カリウム水溶液3mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、80℃で6.5時間加熱攪拌し、反応させた。

【0 5 5 2】

反応後、この反応混合物にトルエン150mLを加え、この懸濁液をフロリジール、シ

40

50

リカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 トルエン：ヘキサン＝１：４）による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量 1.2 g、収率 60 % で得た。

【0553】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー（TLC）での R_f 値（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン＝１：１０）は、目的物は 0.28、（４－ブロモフェニル）[4'－（１－ナフチル）ビフェニル－４－イル]フェニルアミンは 0.42 だった。

10

【0554】

上記ステップ 4 で得られた化合物を核磁気共鳴法（¹H NMR）により測定した。以下に測定データを示す。また、¹H NMR チャートを図 50 に示す。測定結果から、上述の構造式（355）で表される本発明のカルバゾール誘導体である PCBANT（略称）が得られたことがわかった。¹H NMR（CDCl₃, 300 MHz）：δ（ppm）＝7.08（t, J＝7.5 Hz, 1H）, 7.20－7.73（m, 30H）, 7.87（d, J＝8.1 Hz, 1H）, 7.92（d, J＝7.2 Hz, 1H）, 8.00（d, J＝8.4 Hz, 1H）, 8.19（d, J＝7.8 Hz, 1H）, 8.35（d, J＝1.8 Hz, 1H）。

【0555】

20

上記化合物の分子量を、TOF-MS 検出器（Waters 製、Waters Micro mass LCT Premier）により測定した。アセトニトリルと、0.1 % 蟻酸水の混合液（混合比は 80 / 20 vol / vol）を溶媒として用いた。これにより、分子量 689.30（モードは ES+）をメインとするピークを検出し、目的物の PCBANT（略称）が得られたことを確認した。

【0556】

また、PCBANT（略称）の吸収スペクトル（測定範囲 200 nm～800 nm）を測定した。長波長側の吸収ピークは、トルエン溶液の場合では 342 nm 付近に見られ、薄膜の場合では 351 nm 付近に見られた。

【0557】

30

また、PCBANT（略称）の発光スペクトル（測定範囲 370 nm～550 nm）を測定した。最大発光波長はトルエン溶液の場合では 414 nm（励起波長 355 nm）、薄膜の場合では 342 nm（励起波長 365 nm）であった。

上記吸収スペクトルおよび発光スペクトルの測定方法は、実施例 1 と同様なので、説明を省略することとする。

【0558】

また、薄膜を大気中にて光電子分光法（理研計器社製、AC-2）で測定した結果、PCBANT（略称）HOMO 準位は -5.38 eV であった。薄膜の吸収スペクトルの Tauc プロットから吸収端は 3.11 eV であった。従って、固体状態のエネルギーギャップは 3.11 eV と見積もられ、このことは PCBANT（略称）LUMO 準位が -2.27 eV であることを意味する。

40

【0559】

また、PCBANT（略称）の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ（CV）測定によって調べた。測定方法は、実施例 1 と同様なので、説明を省略することとする。

【0560】

実施例 1 と同様の計算により、PCBANT（略称）の HOMO 準位は、＝ -5.43 [eV] であることがわかった。また、100 サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

50

【0561】

また、PCBANT（略称）のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置（DSC：Differential Scanning Calorimetry）（パーキンエルマー製、型番：Pyris 1 DSC）を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は131℃であることが分かった。このように、PCBANT（略称）は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有するものである。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

【0562】

なお、実施例5と同様に本実施例11で合成したPCBANT（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、および1000cd/m²における駆動電圧は、実施例10においてPCBBiNB（略称）を用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた（駆動電圧が4.0Vのとき、輝度1186cd/m²、電流値は0.73mAであり、180時間駆動で初期輝度の65%の輝度を保っていた）。

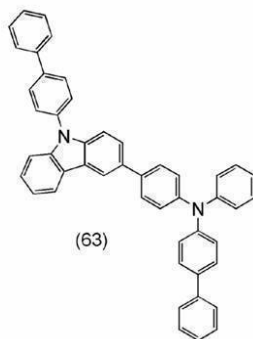
【実施例12】

【0563】

本実施例12では、構造式(63)で表される本発明のカルバゾール誘導体である4-[9-(ビフェニル-4-イル)-9H-カルバゾール-3-イル]-4'-フェニルトリフェニルアミン（略称：BCBA1BP）の合成方法について具体的に説明する。

【0564】

【化156】



【0565】

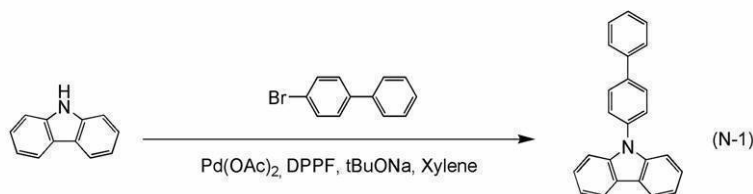
[ステップ1：9-(ビフェニル-4-イル)-9H-カルバゾールの合成]

【0566】

ステップ1における9-(ビフェニル-4-イル)-9H-カルバゾールの合成スキームを下記(N-1)に示す。

【0567】

【化157】



4-ブロモビフェニルを12g(50mmol)、カルバゾールを8.4g(50mmol)、酢酸パラジウム（略称：Pd(OAc)₂(II)）を230mg(1mmol)、1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン（略称：DPPF）を1.8g(3.0mmol)、ナトリウム tert-ブトキシドを13g(180mmol)を20

0 m L三口フラスコへ入れ、フラスコ内の雰囲気窒素置換した。この混合物へ、脱水キシレン80 m Lを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、窒素雰囲気下、120℃で7.5時間加熱攪拌し、反応させた。

【0568】

反応終了後、この懸濁液に温めたトルエン約600 m Lを加え、これをフロリジル、アルミナ、セライトを通した濾過を2回繰り返した。得られたろ液を濃縮し、ヘキサンを加えて再結晶を行ったところ、目的物の白色粉末を収量14 g、収率87%で得た。

【0569】

[ステップ2：9-(ビフェニル-4-イル)-3-ブロモ-9H-カルバゾールの合成法]

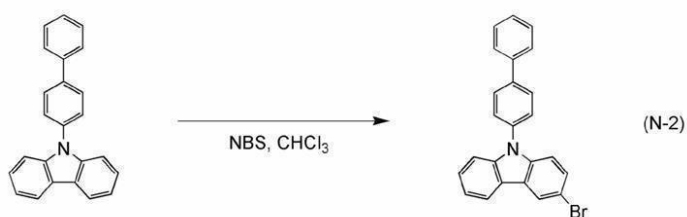
10

【0570】

ステップ2における9-(ビフェニル-4-イル)-3-ブロモ-9H-カルバゾールの合成スキームを下記(N-2)に示す。

【0571】

【化158】



20

9-(4-biphenyl)-9H-カルバゾールを3.1 g (10 mmol)、200 m L三角フラスコ中にてトクロホルム100 m Lに溶かした後、ここにN-ブロモコハク酸イミドを(略称; NBS) 1.8 g (10 mmol)を加えて24時間室温にて攪拌した。反応終了後、この混合液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この混合液をろ過し、得られたろ液を濃縮乾固させたところ、目的物の白色粉末を収量3.7 g、収率95%で得た。

30

【0572】

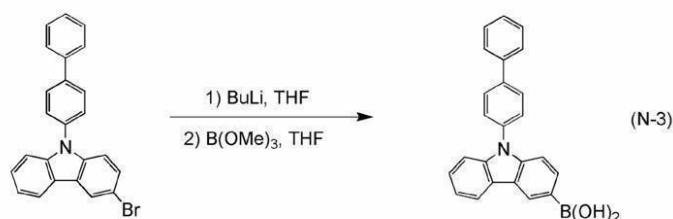
[ステップ3：[9-(4-biphenyl)-9H-カルバゾール-3-イル]ボロン酸の合成]

【0573】

ステップ3における[9-(4-biphenyl)-9H-カルバゾール-3-イル]ボロン酸の合成スキームを下記(N-3)に示す。

【0574】

【化159】



40

【0575】

9-(4-biphenyl)-3-ブロモ-9H-カルバゾールを8.0 g (20 mmol)、500 m L三口フラスコに入れ、フラスコ内の雰囲気窒素置換したのち、テトラヒドロフラン(略称: THF) 200 m Lを加えて-78℃にした。この混合液に1.6 m

50

0.1/Lのn-ブチルリチウムヘキサン溶液16mL(24mmol)を滴下し、2時間攪拌した。この混合物にホウ酸トリメチル4.0mL(40mmol)を加え、-78℃で2時間、室温で18時間攪拌した。反応後、この反応溶液に1M希塩酸50mLを加えて3時間攪拌した。これをトルエンで抽出し、得られた有機層を飽和食塩水で洗浄した。洗浄後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をろ過し、得られたろ液を濃縮し、ヘキサンを加え超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量6.6g、収率91%で得た。

【0576】

[ステップ4：4-[9-(ビフェニル-4-イル)-9H-カルバゾール-3-イル]-4'-フェニルトリフェニルアミン(略称：BCBA1BPの合成]

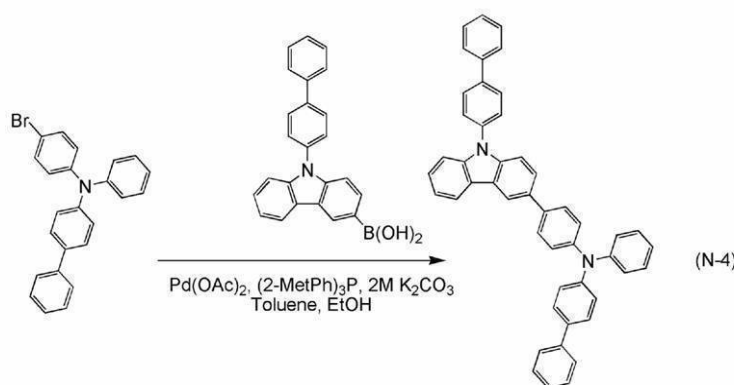
10

【0577】

ステップ4における4-[9-(ビフェニル-4-イル)-9H-カルバゾール-3-イル]-4'-フェニルトリフェニルアミンの合成スキームを下記(N-4)に示す。

【0578】

【化160】



20

【0579】

4-ブロモ-4'-フェニルトリフェニルアミンを1.2g(3.0mmol)、[9-(ビフェニル-4-イル)-9H-カルバゾール-3-イル]ボロン酸を1.1g(3.0mmol)、酢酸パラジウム(II)を6.0mg(0.03mmol)、トリ(オートリル)ホスフィンを18mg(0.06mmol)、50mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン20mL、エタノール5mL、2mol/L炭酸カリウム水溶液3mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90℃で6.5時間加熱攪拌し、反応させた。

30

【0580】

反応後、この反応混合物にトルエン150mLを加え、この懸濁液をフロリジール、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、アセトンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量1.5g、収率79%で得た。

40

【0581】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)でのRf値(展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン=1：10)は、目的物は0.45、4-ブロモ-4'-フェニルトリフェニルアミンは0.68だった。

【0582】

上記ステップ4で得られた化合物を核磁気共鳴法(¹H NMR)により測定した。以下に測定データを示す。また、¹H NMRチャートを図51に示す。測定結果から、上述の構造式63で表される本発明のカルバゾール誘導体であるBCBA1BP(略称)が得られたことがわかった。¹H NMR(CDCl₃, 300MHz): δ(ppm) =

50

7.06 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.20–7.72 (m, 29H), 7.83 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.19 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.35 (s, 1H)。

【0583】

上記化合物の分子量を、TOF-MS検出器(Waters製、Waters Micromass LCT Premier)により測定した。アセトニトリルと、0.1%蟻酸水の混合液(混合比は80/20 vol/vol)を溶媒として用いた。これにより、分子量638.27(モードはES+)をメインとするピークを検出し、目的物のBCBA1BP(略称)が得られたことを確認した。

【0584】

10

また、BCBA1BP(略称)の吸収スペクトル(測定範囲200nm~800nm)を測定した。長波長側の吸収ピークは、トルエン溶液の場合では336nm付近に見られ、薄膜の場合では342nm付近に見られた。

【0585】

また、BCBA1BP(略称)の発光スペクトル(測定範囲370nm~550nm)を測定した。最大発光波長はトルエン溶液の場合では394nm(励起波長350nm)、薄膜の場合では408nm(励起波長301nm)であった。

上記吸収スペクトルおよび発光スペクトルの測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。

【0586】

20

また、薄膜を大気中にて光電子分光法(理研計器社製、AC-2)で測定した結果、BCBA1BP(略称)HOMO準位は-5.48eVであった。薄膜の吸収スペクトルのTaucプロットから吸収端は3.19eVであった。従って、固体状態のエネルギーギャップは3.19eVと見積もられ、このことはBCBA1BP(略称)LUMO準位が-2.29eVであることを意味する。

【0587】

また、BCBA1BP(略称)の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ(CV)測定によって調べた。測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。

【0588】

30

実施例1と同様の計算により、BCBA1BP(略称)のHOMO準位は、=-5.43[eV]であることがわかった。また、100サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

【0589】

また、BCBA1BP(略称)のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置(DSC: Differential Scanning Calorimetry)(パーキンエルマー製、型番:Pyris1 DSC)を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は122℃であることが分かった。このように、BCBA1BP(略称)は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有するものである。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

40

【0590】

なお、実施例5と同様に本実施例12で合成したBCBA1BP(略称)を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、1000cd/m²における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてPCBBiNB(略称)を用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた(駆動電圧が4.0Vのとき、輝度1031cd/m²、電流値は0.72mAであり、180時間駆動で初期輝度の89%の輝度を保っていた)。

【実施例13】

【0591】

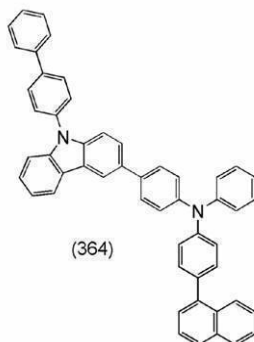
本実施例13では、構造式(364)で表される本発明のカルバゾール誘導体で4-

50

9-(ビフェニル-4-イル)-9H-カルバゾール-3-イル]-4'-(1-ナフチル)トリフェニルアミン(略称:BCBANB)の合成方法について具体的に説明する。

【 0 5 9 2 】

【化 1 6 1】



【 0 5 9 3 】

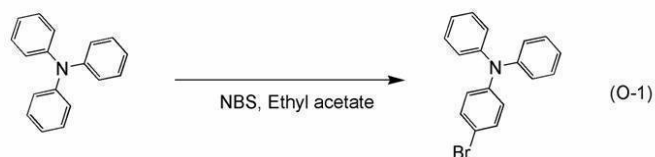
[ステップ1：4-ブロモトリフェニルアミンの合成]

【 0 5 9 4 】

ステップ1における4-ブロモトリフェニルアミンの合成スキームを下記（O-1）に示す。

【 0 5 9 5 】

【化 1 6 2】



【 0 5 9 6 】

トリフェニルアミン 54.0 g (220 mmol) の 1.5 L 酢酸エチル溶液に、N-ブロモコハク酸イミド (NBS) 35.6 g (200 mmol) を加えて 24 時間攪拌した。得られた懸濁液を、1 L まで濃縮した後、5% 酢酸ナトリウム水溶液 1 L で洗浄した。洗浄後のこの溶液をさらに 50 mL 程度にまで濃縮し、メタノールを加えて析出させた。得られた析出物を濾取、乾燥させ、目的物の白色粉末を 46.5 g、収率 73% で得た。

【 0 5 9 7 】

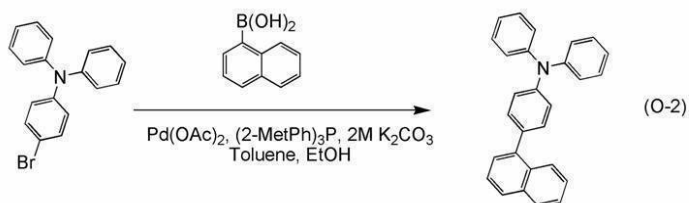
[ステップ2：4-（1-ナフチル）トリフェニルアミンの合成]

【 0 5 9 8 】

ステップ2における4-(1-ナフチル)トリフェニルアミンの合成スキームを下記(0-2)に示す。

【 0 5 9 9 】

【化 1 6 3】



【 0 6 0 0 】

4-ブロモトリフェニルアミンを9.7 g (30 mmol)、1-ナフタレンボロン酸を5.7 g (33 mmol)、酢酸パラジウム (II) を67 mg (0.3 mmol)、トリ (オートリル) ホスフィン (トリス) を91 g (0.3 mmol)、200 mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン50 mL、エタノール20 mL、2 mol/L炭酸カリウム水溶液20 mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、窒素雰囲気下、90℃で2時間加熱攪拌し、反応させた。

【0601】

反応後、この反応混合物にトルエン150 mLを加え、この懸濁液をフロリジール、シリカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を炭酸水素ナトリウム水、水の順で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた。乾燥後、この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮、乾固させた。目的物の淡黄色固体を収量11 g、収率99%で得た。

【0602】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー (TLC) でのR_f値 (展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン=1：10) は、目的物は0.48、4-ブロモトリフェニルアミンは0.55だった。

上記ステップ2で得られた化合物を核磁気共鳴法 (¹H NMR) により測定した。以下に測定データを示す。測定結果から、上述の構造式364で表される本発明の化合物が得られたことがわかった。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 7.07 (t, J=7.5 Hz, 1H), 7.22-7.61 (m, 21H), 7.83 (d, J=7.8 Hz, 1H), 7.88-7.91 (m, 1H), 8.02-8.05 (m, 1H)。

【0603】

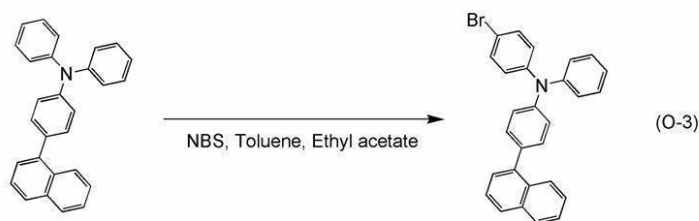
[ステップ3：4-ブロモ-4'-(1-ナフチル)トリフェニルアミンの合成]

【0604】

ステップ3における4-ブロモ-4'-(1-ナフチル)トリフェニルアミンの合成スキームを下記 (O-3) に示す。

【0605】

【化164】



【0606】

4-(1-ナフチル)トリフェニルアミンを11 g (30 mmol)、500 mLなすフラスコ中にて酢酸エチル300 mLに溶かした後、ここにN-ブロモコハク酸イミド (略称：NBS) 5.3 g (30 mmol)を加えて168時間室温にて攪拌した。反応終了後、この混合液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この混合液をろ過し、得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 トルエン：ヘキサン=1：4) による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量7.8 g、収率43%で得た。

【0607】

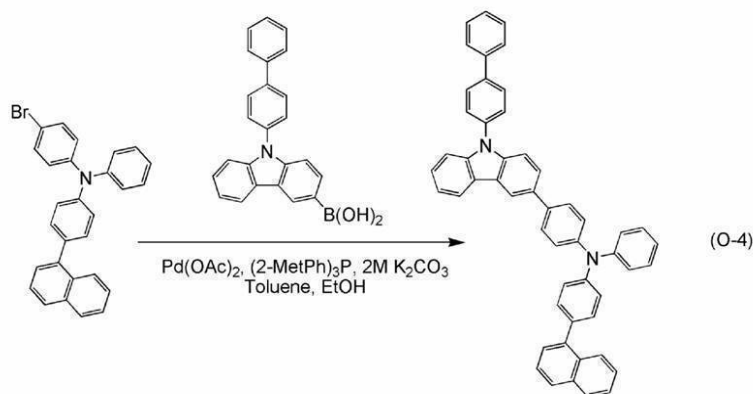
[ステップ4：4-[9-(ビフェニル-4-イル)-9H-カルバゾール-3-イル]-4'-(1-ナフチル)トリフェニルアミン (略称：BCBANB) の合成]

【0608】

ステップ4における4-[9-(ビフェニル-4-イル)-9H-カルバゾール-3-イル]-4'-(1-ナフチル)トリフェニルアミンの合成スキームを下記(O-4)に示す。

【0609】

【化165】



10

【0610】

4-ブロモ-4'-(1-ナフチル)トリフェニルアミンを1.35g(3.0mmol)、[9-(ビフェニル-4-イル)-9H-カルバゾール-3-イル]ボロン酸を1.1g(3.0mmol)、酢酸パラジウム(II)を6.0mg(0.02mmol)、トリ(ortho-トリル)ホスフィン(2-MetPh)3Pを9.0mg(0.06mmol)、100mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン20mL、エタノール5mL、2mol/L炭酸カリウム水溶液3mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90℃で3時間加熱攪拌し、反応させた。

20

【0611】

反応後、この反応混合物にトルエン150mLを加え、この懸濁液をフロリジール、シリカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 トルエン:ヘキサン=1:4)による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、アセトンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量1.0g、収率50%で得た。

30

【0612】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)でのRf値(展開溶媒 酢酸エチル:ヘキサン=1:10)は、目的物は0.45、4-ブロモ-4'-(1-ナフチル)トリフェニルアミンは0.66だった。

【0613】

上記ステップ4で得られた化合物を核磁気共鳴法(¹H NMR)により測定した。以下に測定データを示す。また、¹H NMRチャートを図52に示す。測定結果から、上述の構造式364で表される本発明のカルバゾール誘導体であるBCBANB(略称)が得られたことがわかった。¹H NMR(CDCl₃, 300MHz): δ(ppm) = 7.08 (t, J=6.9Hz, 1H), 7.28-7.71 (m, 28H), 7.82-7.86 (m, 3H), 7.89-7.92 (m, 1H), 8.04-8.07 (m, 1H), 8.20 (d, J=7.8Hz, 1H), 8.37 (d, J=1.2Hz, 1H)。

40

【0614】

上記化合物の分子量を、TOF-MS検出器(Waters製、Waters Micromass LCT Premier)により測定した。アセトニトリルと、0.1%蟻酸水の混合液(混合比は80/20 vol/vol)を溶媒として用いた。これによ

50

り、分子量 556.52 (モードは ES+) をメインとするピークを検出し、目的物の BCBANB (略称) が得られたことを確認した。

【0615】

また、BCBANB (略称) の吸収スペクトル (測定範囲 200 nm ~ 800 nm) を測定した。長波長側の吸収ピークは、トルエン溶液の場合では 335 nm 付近に見られ、薄膜の場合では 344 nm 付近に見られた。

【0616】

また、BCBANB (略称) の発光スペクトル (測定範囲 370 nm ~ 550 nm) を測定した。最大発光波長はトルエン溶液の場合では 410 nm (励起波長 345 nm)、薄膜の場合では 422 nm (励起波長 328 nm) であった。

10

【0617】

上記吸収スペクトルおよび発光スペクトルの測定方法は、実施例 1 と同様なので、説明を省略することとする。

【0618】

また、薄膜を大気中にて光電子分光法 (理研計器社製、AC-2) で測定した結果、BCBANB (略称) HOMO 準位は -5.42 eV であった。薄膜の吸収スペクトルの Tauc プロットから吸収端は 3.19 eV であった。従って、固体状態のエネルギーギャップは 3.19 eV と見積もられ、このことは BCBANB (略称) LUMO 準位が -2.23 eV であることを意味する。

【0619】

20

また、BCBANB (略称) の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ (CV) 測定によって調べた。測定方法は、実施例 1 と同様なので、説明を省略することとする。

【0620】

実施例 1 と同様の計算により、BCBANB (略称) の HOMO 準位は、 -5.45 [eV] であることがわかった。また、100 サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しの良好な特性を示すことがわかった。

【0621】

また、BCBANB (略称) のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置 (DSC: Differential Scanning Calorimetry) (パーキンエルマー製、型番: Pyris 1 DSC) を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は 130°C であることが分かった。このように、BCBANB (略称) は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有するものである。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

30

【0622】

なお、実施例 5 と同様に本実施例 13 で合成した BCBANB (略称) を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、および 1000 cd/m^2 における駆動電圧は、実施例 10 において PCBBiNB (略称) を用いて形成した発光素子 8 と同等の良好な値が得られた (駆動電圧が 4.0 V のとき、輝度 848 cd/m^2 、電流値は 0.52 mA であった)。

40

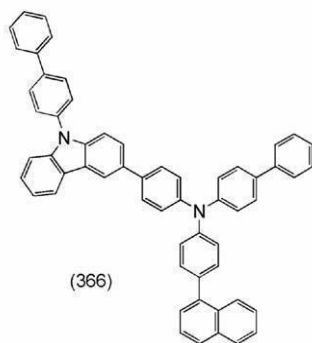
【実施例 14】

【0623】

本実施例 14 では、構造式 (366) で表される本発明のカルバゾール誘導体で 4-[9-(ビフェニル-4-イル)-9H-カルバゾール-3-イル]-4'-(1-ナフチル)-4'-フェニルトリフェニルアミン (略称: BCBBiNB) の合成方法について具体的に説明する。

【0624】

【化 1 6 6】



10

【0 6 2 5】

[ステップ1：4-[9-(ビフェニル-4-イル)-9H-カルバゾール-3-イル]-4'-(1-ナフチル)4''-フェニルトリフェニルアミン(略称：BCBBiNB)の合成]

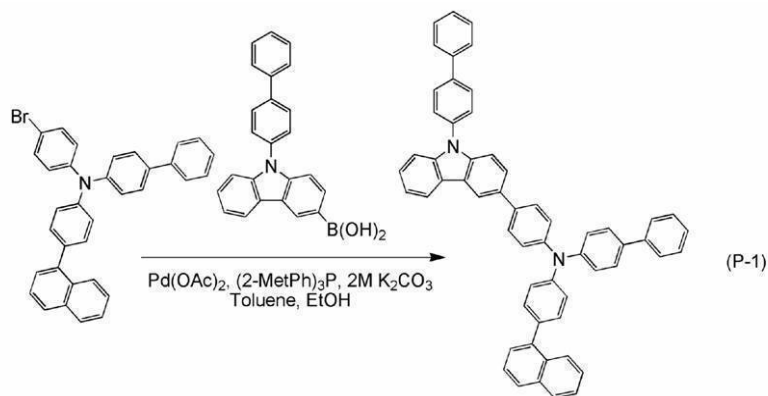
【0 6 2 6】

ステップ1における4-[9-(ビフェニル-4-イル)-9H-カルバゾール-3-イル]-4'-(1-ナフチル)4''-フェニルトリフェニルアミンの合成スキームを下記(P-1)に示す。

20

【0 6 2 7】

【化 1 6 7】



30

【0 6 2 8】

4-ブromo-4'-(1-ナフチル)-4''-フェニルトリフェニルアミンを1.6 g (3.0 mmol)、[9-(ビフェニル-4-イル)-9H-カルバゾール-3-イル] ボロン酸を1.1 g (3.0 mmol)、酢酸パラジウム(II)を6.0 mg (0.03 mmol)、トリ(オートリル)ホスフィンを18 mg (0.03 mmol)、100 mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン20 mL、エタノール5 mL、2 mol/L炭酸カリウム水溶液3 mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90℃で6.5時間加熱攪拌し、反応させた。

40

【0 6 2 9】

反応後、この反応混合物にトルエン150 mLを加え、この懸濁液をフロリジール、シリカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 トルエン：ヘキサン=1：4)による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、アセトンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量1.4 g、収率60%で得た。

【0 6 3 0】

50

シリカゲル薄層クロマトグラフィー (TLC) での Rf 値 (展開溶媒 酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 10) は、目的物は 0.26、4-ブromo-4'-(1-ナフチル)-4'-フェニルトリフェニルアミンは 0.46 だった。

【0631】

上記ステップ1で得られた化合物を核磁気共鳴法 (^1H NMR) により測定した。以下に測定データを示す。また、 ^1H NMRチャートを図53に示す。測定結果から、上述の構造式366で表される本発明のカルバゾール誘導体であるBCBBiNB (略称) が得られたことがわかった。 ^1H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 7.30–7.71 (m, 33H), 7.82–7.86 (m, 3H), 7.90–7.93 (m, 1H), 8.05–8.08 (m, 1H), 8.20 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.38 (d, J = 1.5 Hz, 1H)。

10

【0632】

上記化合物の分子量を、TOF-MS検出器 (Waters製、Waters Micromass LCT Premier) により測定した。アセトニトリルと、0.1% 蟻酸水の混合液 (混合比は80/20 vol/vol) を溶媒として用いた。これにより、分子量765.32 (モードはES+) をメインとするピークを検出し、目的物のBCBBiNB (略称) が得られたことを確認した。

【0633】

また、BCBBiNB (略称) の吸収スペクトル (測定範囲200nm~800nm) を測定した。長波長側の吸収ピークは、トルエン溶液の場合では342nm付近に見られ、薄膜の場合では351nm付近に見られた。

20

【0634】

また、BCBBiNB (略称) の発光スペクトル (測定範囲370nm~550nm) を測定した。最大発光波長はトルエン溶液の場合では409nm (励起波長355nm)、薄膜の場合では433nm (励起波長336nm) であった。

【0635】

上記吸収スペクトルおよび発光スペクトルの測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。

【0636】

また、薄膜を大気中にて光電子分光法 (理研計器社製、AC-2) で測定した結果、BCBBiNB (略称) HOMO準位は-5.35 eVであった。薄膜の吸収スペクトルのTaucプロットから吸収端は3.18 eVであった。従って、固体状態のエネルギーギャップは3.18 eVと見積もられ、このことはBCBBiNB (略称) LUMO準位が-2.17 eVであることを意味する。

30

【0637】

また、BCBBiNB (略称) の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ (CV) 測定によって調べた。測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。

【0638】

実施例1と同様の計算により、BCBBiNB (略称) のHOMO準位は、=-5.42 [eV] であることがわかった。また、100サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

40

【0639】

また、BCBBiNB (略称) のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置 (DSC: Differential Scanning Calorimetry) (パーキンエルマー製、型番: Pyris 1 DSC) を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は143℃であることが分かった。このように、BCBBiNB (略称) は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有するものである。また、結晶化を表すピーク

50

は存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

【0640】

なお、実施例5と同様に本実施例14で合成したBCBBiNB（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、 1000 cd/m^2 における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてPCBBiNB（略称）を用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた（駆動電圧が4.0Vのとき、輝度 996 cd/m^2 、電流値は0.59mAであり、180時間駆動で初期輝度の84%の輝度を保っていた）。

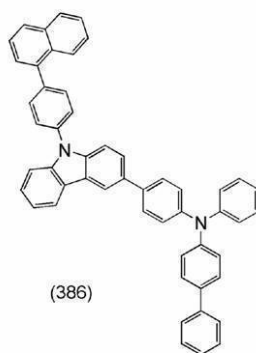
【実施例15】

【0641】

本実施例15では、構造式(386)で表される本発明のカルバゾール誘導体で4- { 9-[4-(1-ナフチル)フェニル]-9H-カルバゾール-3-イル}-4'-フェニルトリフェニルアミン（略称：NBCBA1BP）の合成方法について具体的に説明する。

【0642】

【化168】



【0643】

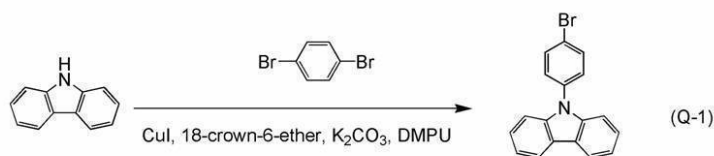
【ステップ1：9-(4-ブロモフェニル)-9H-カルバゾールの合成】

【0644】

ステップ1における9-(4-ブロモフェニル)-9H-カルバゾールの合成スキームを下記(Q-1)に示す。

【0645】

【化169】



【0646】

1,4-ジブロモベンゼンを56g(240mmol)、9H-カルバゾールを31g(180mmol)、よう化銅(I)を4.6g(24mmol)、18-クラウン-6-エーテルを2.1g(8.0mmol)、炭酸カリウムを66g(480mmol)、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン（略称：DMPU）を8mL、300mL三口フラスコへ入れ、窒素雰囲気下、180℃で6時間攪拌した。

【0647】

反応後、この懸濁液をろ過し、ろ液を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄し、硫酸マグネシウムにより水分を取り除いた。この懸濁液をろ過し、得

られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 ヘキサン：酢酸エチル＝9：1）による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、クロロホルムとヘキサンを加えて再結晶したところ、目的物の淡褐色プレート状結晶を収量21g、収率35%で得た。

【0648】

〔ステップ2：9-[4-(1-ナフチル)フェニル]-9H-カルバゾールの合成〕

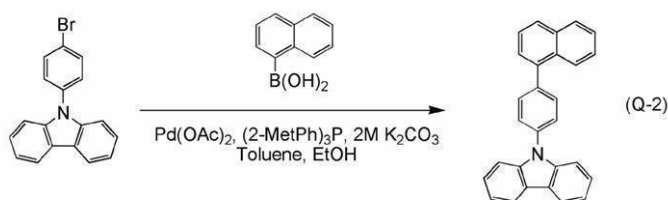
【0649】

ステップ2における9-[4-(1-ナフチル)フェニル]-9H-カルバゾールの合成スキームを下記（Q-2）に示す。

【0650】

10

【化170】



【0651】

20

9-(4-ブロモフェニル)-9H-カルバゾールを4.8g(15mmol)、1-ナフタレンボロン酸を2.6g(15mmol)、酢酸パラジウム(II)を2.0mg(0.01mmol)、トリ(オートリル)ホスフィンを6.0mg(0.02mmol)、100mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン20mL、エタノール10mL、2mol/L炭酸カリウム水溶液10mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90℃で9時間加熱攪拌し、反応させた。

【0652】

反応後、この反応混合物にトルエン150mLを加え、この懸濁液をフロリジール、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、アセトンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量5.0g、収率90%で得た。

30

【0653】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー（TLC）でのRf値（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン＝1：10）は、目的物は0.46、9-(4-ブロモフェニル)-9H-カルバゾールは0.54だった。

【0654】

〔ステップ3：3-ブロモ-9-[4-(1-ナフチル)フェニル]-9H-カルバゾールの合成〕

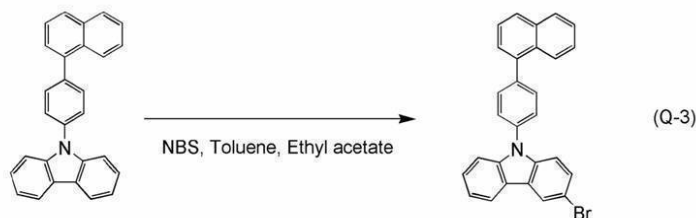
【0655】

40

ステップ3における3-ブロモ-9-[4-(1-ナフチル)フェニル]-9H-カルバゾールの合成スキームを下記（Q-3）に示す。

【0656】

【化 1 7 1】



【0 6 5 7】

10

9-[4-(1-ナフチル)フェニル]-9H-カルバゾールを5.0 g (14 mmol)、300 mL三角フラスコ中にてトルエン50 mL、酢酸エチル250 mLの混合溶媒に溶かした後、ここにN-ブロモコハク酸イミド(略称; NBS) 2.5 g (14 mmol)を加えて168時間室温にて攪拌した。反応終了後、この混合液フロリジール、セライトを通してろ過したのち、得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この混合液をろ過し、得られたろ液を濃縮した。ここにヘキサンを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量6.1 g、収率99%で得た。

【0 6 5 8】

[ステップ4: 9-[4-(1-ナフチル)フェニル]-9H-カルバゾール-3-ボロン酸の合成]

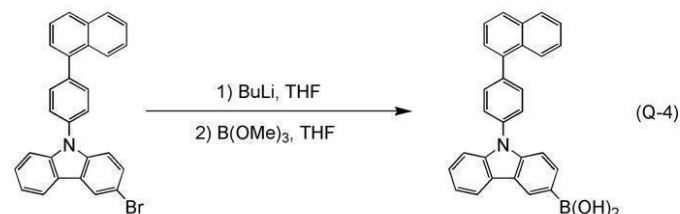
20

【0 6 5 9】

ステップ4における9-[4-(1-ナフチル)フェニル]-9H-カルバゾール-3-ボロン酸の合成スキームを下記(Q-4)に示す。

【0 6 6 0】

【化 1 7 2】



30

【0 6 6 1】

3-ブロモ-9-[4-(1-ナフチル)フェニル]-9H-カルバゾールを5.0 g (14 mmol)、500 mL三口フラスコに入れ、フラスコ内の雰囲気窒素置換したのち、テトラヒドロフラン(略称: THF) 200 mLを加えて-78℃にした。この混合液に1.6 mol/Lのn-ブチルリチウムヘキサン溶液11 mL (17 mmol)を滴下し、4時間攪拌した。この混合物にホウ酸トリメチル2.7 mL (27 mmol)を加え、-78℃で2時間、室温で16時間攪拌した。反応後、この反応溶液に1 M希塩酸50 mLを加えて4時間攪拌した。これをトルエンで抽出し、得られた有機層を飽和食塩水で洗浄した。洗浄後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をろ過し、得られたろ液を濃縮し、クロロホルムとヘキサンを加え超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量3.5 g、収率63%で得た。

40

【0 6 6 2】

[ステップ5: 4-{9-[4-(1-ナフチル)フェニル]-9H-カルバゾール-3-イル}-4'-フェニルトリフェニルアミン(略称: NBCBA1BP)の合成]

【0 6 6 3】

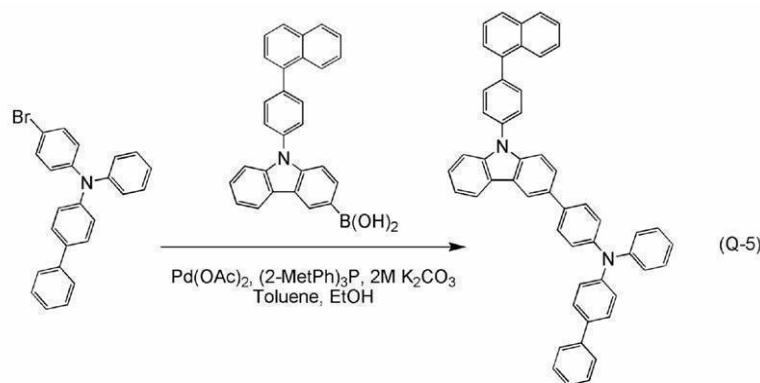
ステップ5における4-{9-[4-(1-ナフチル)フェニル]-9H-カルバゾール-3-イル}-4'-フェニルトリフェニルアミンの合成スキームを下記(Q-5)に

50

示す。

【0664】

【化173】



10

【0665】

4-ブロモ-4'-フェニルトリフェニルアミンを1.0 g (2.5 mmol)、9-[4-(1-ナフチル)フェニル]-9H-カルバゾール-3-ボロン酸を1.0 g (2.5 mmol)、酢酸パラジウム(II)を4.0 mg (0.02 mmol)、トリ(ortho-トリル)ホスフィンを6.0 mg (0.02 mmol)、50 mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン20 mL、エタノール5 mL、2 mol/L炭酸カリウム水溶液2.5 mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90℃で13時間加熱攪拌し、反応させた。

20

【0666】

反応後、この反応混合物にトルエン150 mLを加え、この懸濁液をフロリジール、シリカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、アセトンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量1.2 g、収率70%で得た。

【0667】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)でのR_f値(展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン=1:10)は、目的物は0.41、4-ブロモ-4'-フェニルトリフェニルアミンは0.62だった。

30

【0668】

上記ステップ5で得られた化合物を核磁気共鳴法(¹H NMR)により測定した。以下に測定データを示す。また、¹H NMRチャートを図54に示す。測定結果から、上述の構造式386で表される本発明のカルバゾール誘導体であるNBCBA1BP(略称)が得られたことがわかった。¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz): δ(ppm) = 7.06 (t, J = 6.6 Hz, 1H), 7.21–7.77 (m, 30H), 7.92–7.98 (m, 2H), 8.04–8.08 (m, 1H), 8.22 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.37 (d, J = 1.5 Hz, 1H)。

40

【0669】

また、NBCBA1BP(略称)の吸収スペクトル(測定範囲200 nm～800 nm)を測定した。長波長側の吸収ピークは、トルエン溶液の場合では333 nm付近に見られ、薄膜の場合では340 nm付近に見られた。

【0670】

また、NBCBA1BP(略称)の発光スペクトル(測定範囲370 nm～550 nm)を測定した。最大発光波長はトルエン溶液の場合では393 nm(励起波長350 nm)、薄膜の場合では488 nm(励起波長302 nm)であった。

50

【0671】

上記吸収スペクトルおよび発光スペクトルの測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。

【0672】

また、薄膜を大気中にて光電子分光法（理研計器社製、AC-2）で測定した結果、NBCBA1BP（略称）HOMO準位は -5.53 eV であった。薄膜の吸収スペクトルのTaucプロットから吸収端は 3.22 eV であった。従って、固体状態のエネルギーギャップは 3.22 eV と見積もられ、このことはNBCBA1BP（略称）LUMO準位が -2.31 eV であることを意味する。

【0673】

また、NBCBA1BP（略称）の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ（CV）測定によって調べた。測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。

【0674】

実施例1と同様の計算により、NBCBA1BP（略称）のHOMO準位は、 -5.43 [eV] であることがわかった。また、100サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

【0675】

また、NBCBA1BP（略称）のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置（DSC: Differential Scanning Calorimetry）（パーキンエルマー製、型番: Pyris 1 DSC）を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は 132°C であることが分かった。このように、NBCBA1BP（略称）は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有するものである。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

【0676】

なお、実施例5と同様に本実施例15で合成したNBCBA1BP（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、および 1000 cd/m^2 における駆動電圧は、実施例10においてPCBBiNB（略称）を用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた（駆動電圧が 3.6 V のとき、輝度 773 cd/m^2 、電流値は 0.47 mA であった）。

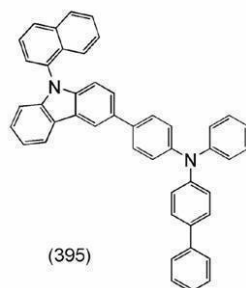
【実施例16】

【0677】

本実施例16では、構造式(395)で表される本発明のカルバゾール誘導体で4-[9-(1-ナフチル)-9H-カルバゾール-3-イル]-4'-フェニルトリフェニルアミン（略称: NCBA1BP）の合成方法について具体的に説明する。

【0678】

【化174】



【0679】

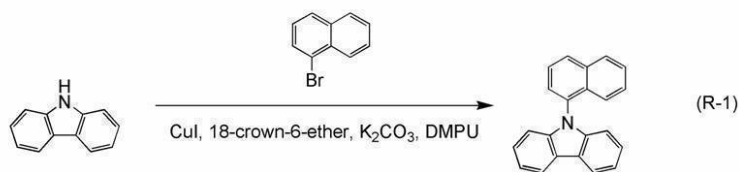
[ステップ1: 9-(1-ナフチル)-9H-カルバゾールの合成]

【0680】

ステップ1における9-(1-ナフチル)-9H-カルバゾールの合成スキームを下記(R-1)に示す。

【0681】

【化175】



10

【0682】

1-ブロモナフタレンを21g(100mmol)、カルバゾールを17g(100mmol)、よう化銅(I)を0.1g(5.0mmol)、18-クラウン-6-エーテルを0.7g(2.5mmol)、炭酸カリウムを33g(240mmol)、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン(略称:DMPU)を80mL、500mL三口フラスコへ入れ、窒素雰囲気下、170℃で6時間攪拌した。この反応混合物にさらに1-ブロモナフタレンを10g(50mmol)、よう化銅(I)を2.0g(10mmol)、18-クラウン-6-エーテルを2.6g(10mmol)を加え、さらに170℃で7.5時間攪拌した。この反応混合物にさらに1-ブロモナフタレンを10g(50mmol)加え、さらに180℃で6時間攪拌した。

20

【0683】

反応後、この反応混合物にトルエン約200mLと1mol/Lの塩酸約100mLを加え、セライトを通してろ過した。得られたろ液をフロリジール、セライトを通してろ過した。得られたろ液を有機層と水層とに分け、この有機層を1mol/Lの塩酸、水の順番で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、セライトを通して濾過した。得られたろ液を濃縮して得た油状物質に、ヘキサンを加えて超音波かけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量22g、収率75%で得た。

【0684】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)でのRf値(展開溶媒 酢酸エチル:ヘキサン=1:10)は、目的物は0.61、1-ブロモナフタレンは0.74、カルバゾールは0.24だった。

30

【0685】

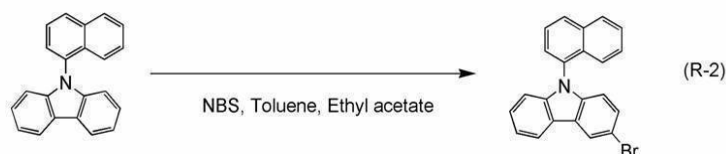
[ステップ2: 3-ブロモ-9-(1-ナフチル)-9H-カルバゾールの合成]

【0686】

ステップ2における3-ブロモ-9-(1-ナフチル)-9H-カルバゾールの合成スキームを下記(R-2)に示す。

【0687】

【化176】



40

【0688】

9-(1-ナフチル)-9H-カルバゾールを5.9g(20mmol)、500mL三角フラスコ中にてトルエン50mL、酢酸エチル50mLの混合溶媒に溶かした後、ここにN-ブロモコハク酸イミド(略称:NBS)3.6g(20mmol)を加えて170時間室温にて攪拌した。反応終了後、この混合液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加

50

えて水分を取り除いた。この混合液をろ過し、得られたろ液を濃縮乾固させ、目的物の白色粉末を収量 7.4 g、収率 99% で得た。

【0689】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー (TLC) での R_f 値 (展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン = 1：10) は、目的物は 0.43、9-(1-ナフチル) 9H-カルバゾールは 0.35 だった。

【0690】

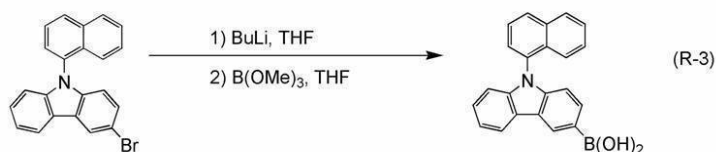
[ステップ 3：9-(1-ナフチル) 9H-カルバゾール-3-ボロン酸の合成]

【0691】

ステップ 3 における 9-(1-ナフチル) 9H-カルバゾール-3-ボロン酸の合成スキームを下記 (R-3) に示す。

【0692】

【化 177】



【0693】

9-(1-ナフチル) 9H-カルバゾールを 3.7 g (10 mmol)、500 mL三口フラスコに入れ、フラスコ内の雰囲気窒素置換したのち、テトラヒドロフラン (略称：THF) 200 mL を加えて -78℃ にした。この混合液に 1.6 mol/L の n-ブチルリチウムヘキサン溶液 7 mL (13 mmol) を滴下し、2 時間攪拌した。この混合物にホウ酸トリメチル 2 mL (20 mmol) を加え、-78℃ で 3 時間、室温で 16 時間攪拌した。反応後、この反応溶液に 1 M 希塩酸 50 mL を加えて 4 時間攪拌した。これを酢酸エチルで抽出し、得られた有機層を飽和食塩水で洗浄した。洗浄後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をろ過し、得られたろ液を濃縮し、クロロホルムとヘキサンを加え超音波をかけたのち、再結晶したところ、黄色粉末の目的物を収量 2.6 g、収率 78% で得た。

【0694】

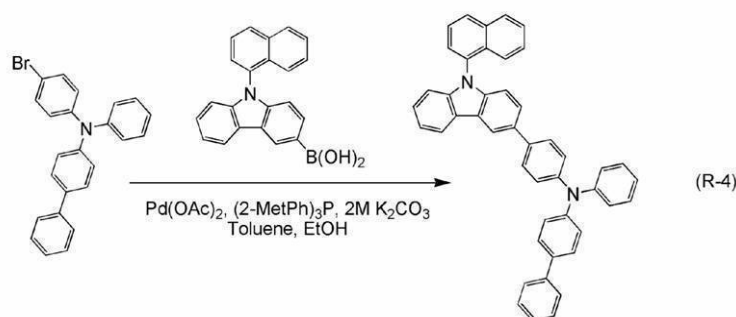
[ステップ 4：4-[9-(1-ナフチル)-9H-カルバゾール-3-イル]-4'-フェニルトリフェニルアミン (略称：NCBA1BP) の合成]

【0695】

ステップ 4 における 4-[9-(1-ナフチル)-9H-カルバゾール-3-イル]-4'-フェニルトリフェニルアミンの合成スキームを下記 (R-4) に示す。

【0696】

【化 178】



【0697】

4-ブロモ-4'-フェニルトリフェニルアミンを 1.2 g (3.0 mmol)、9

10

20

30

40

50

ー（１－ナフチル）９Ｈ－カルバゾール－３－ボロン酸を１．０ｇ（３．０ｍｍｏｌ）、酢酸パラジウム（Ⅱ）を６．０ｍｇ（０．０３ｍｍｏｌ）、トリ（ｎ－ブチル）ホスフィン０．０３ｍｇ（１．８ｍｍｏｌ）、５０ｍＬ三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン１５ｍＬ、エタノール５ｍＬ、２ｍｏｌ／Ｌ炭酸カリウム水溶液３ｍＬを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、９０℃で６．５時間加熱攪拌し、反応させた。

【０６９８】

反応後、この反応混合物にトルエン１５０ｍＬを加え、この懸濁液をフロリジール、シリカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 トルエン：ヘキサン＝１：３）による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量０．５ｇ、収率２５％で得た。

【０６９９】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）でのＲ_f値（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン＝１：１０）は、目的物は０．３４、４－ブロモ－４’－フェニルトリフェニルアミンは０．５４だった。

【０７００】

上記ステップ４で得られた化合物を核磁気共鳴法（¹H NMR）により測定した。以下に測定データを示す。また、¹H NMRチャートを図５５に示す。測定結果から、上述の構造式３９５で表される本発明のカルバゾール誘導体であるNCBA1BP（略称）が得られたことがわかった。¹H NMR（CDCl₃，３００MHz）：δ（ppm）＝７．００－７．０７（m，３H），７．１９－８．００（m，２．５H），８．０３－８．０７（m，２H），８．２２－８．２５（m，１H），８．４０（d，J＝１．５，１H）。

【０７０１】

また、NCBA1BP（略称）の吸収スペクトル（測定範囲２００nm～８００nm）を測定した。長波長側の吸収ピークは、トルエン溶液の場合では３３３nm付近に見られ、薄膜の場合では３４０nm付近に見られた。

【０７０２】

また、NCBA1BP（略称）の発光スペクトル（測定範囲３７０nm～５５０nm）を測定した。最大発光波長はトルエン溶液の場合では３９２nm（励起波長３４５nm）、薄膜の場合では４２６nm（励起波長３２８nm）であった。上記吸収スペクトルおよび発光スペクトルの測定方法は、実施例１と同様なので、説明を省略することとする。

【０７０３】

また、薄膜を大気中にて光電子分光法（理研計器社製、AC-2）で測定した結果、NCBA1BP（略称）HOMO準位は－５．４４eVであった。薄膜の吸収スペクトルのTaucプロットから吸収端は３．１９eVであった。従って、固体状態のエネルギーギャップは３．１９eVと見積もられ、このことはNCBA1BP（略称）LUMO準位が－２．２５eVであることを意味する。

【０７０４】

また、NCBA1BP（略称）の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ（CV）測定によって調べた。測定方法は、実施例１と同様なので、説明を省略することとする。実施例１と同様の計算により、NCBA1BP（略称）のHOMO準位は、＝－５．４３[eV]であることがわかった。また、１００サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の一連の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

【０７０５】

また、NCBA1BP（略称）のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置（D

10

20

30

40

50

SC: Differential Scanning Calorimetry) (パーキンエルマー製、型番: Pyris 1 DSC) を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は 128°C であることが分かった。このように、NCBA1BP (略称) は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有するものである。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

【0706】

なお、実施例 5 と同様に本実施例 16 で合成した NCBA1BP (略称) を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、および 1000 cd/m^2 における駆動電圧は、実施例 10 において PCBBiNB (略称) を用いて形成した発光素子 8 と同等の良好な値が得られた (駆動電圧が 4.0 V のとき、輝度 1198 cd/m^2 、電流値は 0.82 mA であった)。

10

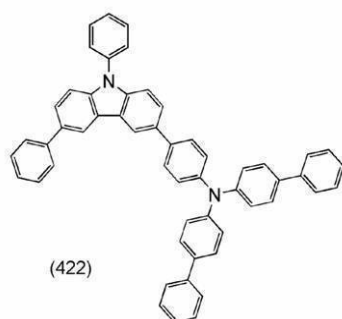
【実施例 17】

【0707】

本実施例 17 では、構造式 (422) で表される本発明のカルバゾール誘導体で、4,4'-ジフェニル-4''-(6,9-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-イル) トリフェニルアミン (略称: PCBBi1BP111) の合成方法について具体的に説明する。

【0708】

【化 179】



20

【0709】

[ステップ 1: 3-ブロモ-6,9-ジフェニル-9H-カルバゾールの合成]

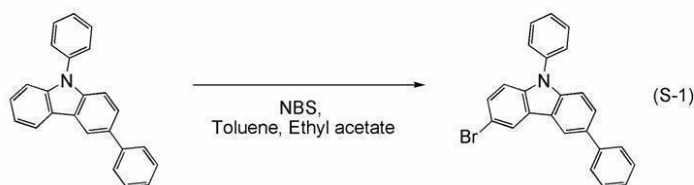
30

【0710】

ステップ 1 における 3-ブロモ-6,9-ジフェニル-9H-カルバゾールの合成スキームを下記 (S-1) に示す。

【0711】

【化 180】



40

【0712】

3,9-ジフェニル-9H-カルバゾール 4.8 g (15 mmol) を 300 mL エレンマイヤーフラスコに入れ、ここに酢酸エチル: トルエン = 4:1 の混合溶媒 250 mL を加えて 30 分攪拌した。この溶液に N-ブロモコハク酸イミド (略称: NBS) 2.7 g (15 mmol) を少量ずつ加え、室温で 48 時間攪拌した。

【0713】

攪拌後、この混合液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄した。洗浄後、得られた有機層を硫酸マグネシウムにより水分を取り除いた後、この混合物を吸引

50

ろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮して得た油状物質に少量のメタノールを加えて、超音波を照射したところ、固体が析出した。析出した固体を吸引ろ過により回収したところ、白色粉末状固体を収量 5.4 g、収率 90% で得た。

【0714】

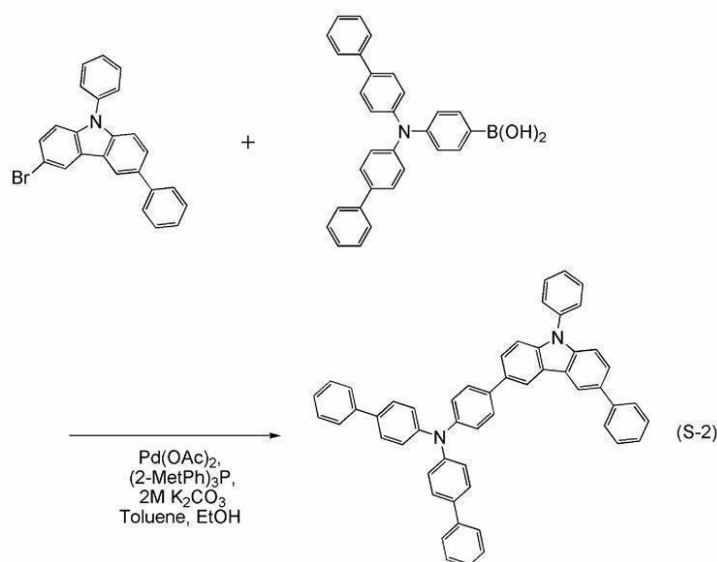
[ステップ 2: 4, 4'-ジフェニル-4''-(6, 9-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン (略称; PCBBi1BP111) の合成]

【0715】

ステップ 2 における 4, 4'-ジフェニル-4''-(6, 9-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミンの合成スキームを下記 (S-2) に示す。

【0716】

【化181】



【0717】

N, N-ビス(ビフェニル-4-イル)アミノフェニル-4-ボロン酸 1.7 g (3.8 mmol)、3-ブロモ-6, 9-ジフェニル-9H-カルバゾール 1.5 g (3.8 mmol)、酢酸パラジウム (II) 8.4 mg (0.038 mmol)、トリ(オルト-トリル)ホスフィン 0.080 g (0.26 mmol) を 100 mL 三口フラスコに入れた。この混合物へトルエン 10 mL、エタノール 2 mL、2 M 炭酸カリウム水溶液 10 mL を加えて、この混合物を減圧脱気した後、当該フラスコ内雰囲気窒素置換した。この混合物を 100 °C で 3 時間加熱撹拌した。

【0718】

撹拌後、この混合物にトルエンを加え、この混合物を 50 °C に加熱して撹拌した。この懸濁液を室温に戻した後、有機層と水層を分離した。得られた有機層を飽和炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄した。洗浄後、得られた有機層に硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この混合物を吸引ろ過してろ液を得た。得られたろ液を、セライト (和光純薬工業株式会社、カタログ番号: 531-16855)、フロリジール (和光純薬工業株式会社、カタログ番号: 540-00135)、アルミナを通して吸引ろ過し、ろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィーはまずトルエン:ヘキサン=1:4 の混合溶媒を展開溶媒として用い、次いでトルエン:ヘキサン=1:1 の混合溶媒を展開溶媒として用いることにより行った。得られたフラクションを濃縮して得た固体をクロロホルムとヘキサンの混合溶媒で再結晶したところ、白色粉末状固体を収量 2.3 g、収率 87% で得た。

【0719】

得られた白色固体 2.3 g の昇華精製をトレインサブレーション法により行った。昇

10

20

30

40

50

華精製は7.0 Paの減圧下、アルゴンの流量を4 mL/minとして320℃で18時間行った。収量1.8 gで収率は78%であった。

【0720】

上記ステップ2で得られた化合物を核磁気共鳴法 (^1H NMR) により測定した。以下に測定データを示す。また、 ^1H NMRチャートを図61に示す。測定結果から、上述の構造式(422)で表される本発明のカルbazool誘導体であるPCBBi1BPiIi (略称) が得られたことがわかった。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 7.22–7.77 (m, 36H), 8.38–8.42 (m, 2H)。

【0721】

上記化合物の分子量を、TOF-MS検出器(Waters製、Waters Micromass LCT Premier)により測定した。アセトニトリルと、0.1%蟻酸水の混合液(混合比は80/20 vol/vol)を溶媒として用いた。これにより、分子量714.30(モードはES+)をメインとするピークを検出し、目的物のPCBBi1BPiIi (略称) が得られたことを確認した。

【0722】

また、以下のとおり、PCBBi1BPiIi (略称) について種々の物性を測定した。

【0723】

PCBBi1BPiIi (略称) の吸収スペクトル(測定範囲200 nm~800 nm)を測定した。長波長側の吸収ピークは、トルエン溶液の場合では348 nm付近に見られ、薄膜の場合では352 nm付近に見られた。発光スペクトル(測定範囲390 nm~550 nm)を測定した。最大発光波長はトルエン溶液の場合では397 nm(励起波長358 nm)、薄膜の場合では439 nm(励起波長369 nm)であった。

【0724】

薄膜を大気中にて光電子分光法(理研計器社製、AC-2)で測定した結果、PCBBi1BPiIi (略称) のHOMO準位は-5.46 eVであった。薄膜の吸収スペクトルのTaucプロットから吸収端は3.21 eVであった。従って、固体状態のエネルギーギャップは3.21 eVと見積もられ、このことはLUMO準位が-2.25 eVであることを意味する。

【0725】

PCBBi1BPiIi (略称) の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ(CV)測定によって調べた。測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。実施例1と同様の計算により、PCBBi1BPiIi (略称) のHOMO準位は、 $= -4.1$ [eV] であることがわかった。また、100サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

【0726】

PCBBi1BPiIi (略称) のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置(DSC)を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は138℃であった。このように、PCBBi1BPiIi (略称) は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有することがわかった。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

【0727】

なお、実施例5と同様に本実施例17で合成したPCBBi1BPiIi (略称) を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、約1000 cd/m²における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてPCBBiNB(略称)を正孔輸送層に用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた(駆動電圧が4.2 Vのとき、輝度1070 cd/m²、電流値は0.75 mAであり、360時間駆動で初期輝度の74%の輝度を保っていた)。

10

20

30

40

50

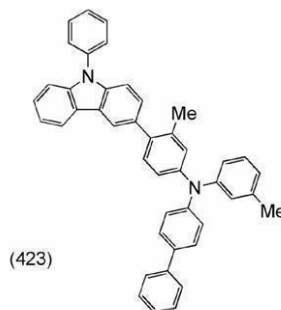
【実施例 18】

【0728】

本実施例 18 では、構造式 (423) で表される本発明のカルバゾール誘導体で 3, 3'-ジメチル-4''-フェニル-4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-トリフェニルアミン (略称: PCBA1BP1V) の合成方法について具体的に説明する。

【0729】

【化 182】



10

【0730】

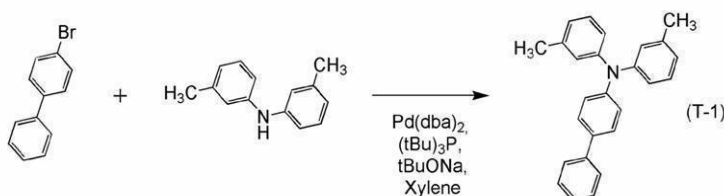
[ステップ 1: 3, 3'-ジメチル-4''-フェニル-トリフェニルアミンの合成]

【0731】

ステップ 1 における 3, 3'-ジメチル-4''-フェニル-トリフェニルアミンの合成スキームを下記 (T-1) に示す。

【0732】

【化 183】



30

【0733】

4-ブロモビフェニルを 5.8 g (25 mmol)、m, m'-ジトリルアミンを 4.9 g (25 mmol)、ナトリウム tert-ブトキドを 3.0 g (30 mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)を 140 mg (0.25 mmol)、100 mL 三口フラスコへ入れ、フラスコ内の雰囲気窒素置換した。この混合物へ、脱水キシレン 50 mL を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、トリ(tert-ブチル)ホスフィン(10 wt%ヘキサン溶液) 1.0 mL (0.5 mmol) を加えた。この混合物を、窒素雰囲気下、130 °C で 1.5 時間加熱攪拌し、反応させた。

40

【0734】

反応後、この反応混合液にトルエン 80 mL とヘキサン 420 mL を加え、この懸濁液をフロリジル、シリカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量 8.5 g、収率 97% で得た。

【0735】

上記ステップ 1 で得られた化合物を核磁気共鳴法 (^1H NMR) により測定した。

^1H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 2.28 (s, 6H)

50

, 6.85 (d, J = 6.9, 2H), 6.91–6.95 (m, 4H),
 , 7.09–7.18 (m, 4H), 7.29 (t, J = 7.5, 1H)
 , 7.38–7.48 (m, 4H), 7.56–7.59 (m, 2H)。

【0736】

[ステップ2：4-ブロモ-3, 3'-ジメチル-4''-フェニルトリフェニルアミンの合成]

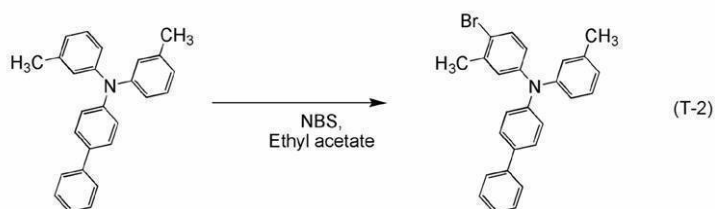
【0737】

ステップ2における4-ブロモ-3, 3'-ジメチル-4''-フェニルトリフェニルアミンの合成スキームを下記(T-2)に示す。

【0738】

10

【化184】



【0739】

20

3, 3'-ジメチル-4''-フェニルトリフェニルアミンを2.5 g (24 mmol)、200 mL三角フラスコ中にて酢酸エチル200 mLに溶かした後、ここにN-ブロモコハク酸イミド(略称; NBS) 4.3 g (24 mmol)を加えて48時間室温にて攪拌した。反応終了後、この混合液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この混合液をろ過し、得られたろ液を濃縮、乾固させた。目的物の白色キャラメル状固体を収量9.1 g、収率88%で得た。

【0740】

[ステップ3：3, 3'-ジメチル-4''-フェニル-4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称; PCBA1BP1V)の合成]

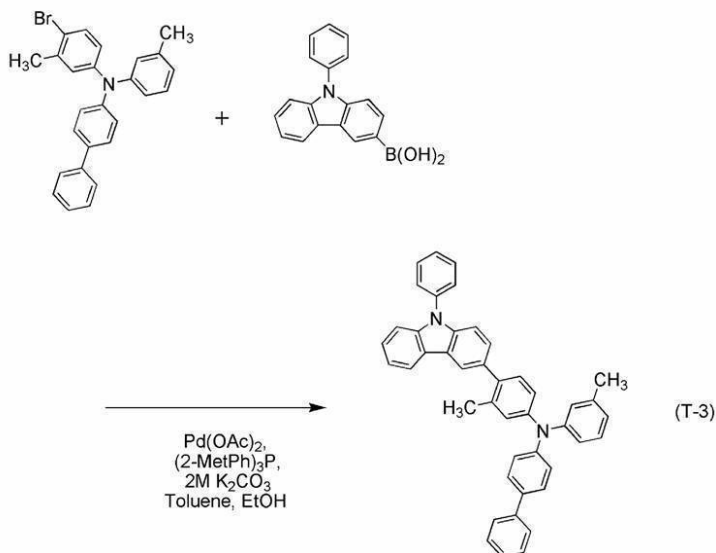
【0741】

30

ステップ3における3, 3'-ジメチル-4''-フェニル-4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミンの合成スキームを下記(T-3)に示す。

【0742】

【化 1 8 5】



10

【0 7 4 3】

4-ブromo-3, 3'-ジメチル-4''-フェニルトリフェニルアミンを1.7 g (4.0 mmol)、9-フェニル-9H-カルバゾール-3-ボロン酸を1.4 g (5.0 mmol)、酢酸パラジウム (II) を5.0 mg (0.02 mmol)、トリ(ortho-リル)ホスフィン(2-MetPh)₃Pを6.0 mg (0.02 mmol)、300 mLなすフラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン30 mL、エタノール5 mL、2 mol/L炭酸カリウム水溶液3.5 mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90℃で3時間加熱攪拌し、反応させた。

20

【0 7 4 4】

反応後、この反応混合液にトルエン150 mLを加え、この懸濁液をフロリジール、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 トルエン:ヘキサン=1:4)による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、ヘキサンとアセトンを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量1.0 g、収率42%で得た。

30

【0 7 4 5】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)でのR_f値(展開溶媒 酢酸エチル:ヘキサン=1:10)は、目的物は0.51、4-ブromo-3, 3'-ジメチル-4''-フェニルトリフェニルアミンは0.62だった。

【0 7 4 6】

上記ステップ3で得られた化合物を核磁気共鳴法(¹H NMR)により測定した。以下に測定データを示す。また、¹H NMRチャートを図62に示す。測定結果から、上述の構造式(423)で表される本発明のカルバゾール誘導体であるPCBA1BP1V(略称)が得られたことがわかった。¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz): δ(ppm) = 2.26 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 6.86 (d, J=7.8, 1H), 6.99-7.59 (m, 25H), 8.09-8.13 (m, 2H)。

40

【0 7 4 7】

上記化合物の分子量を、TOF-MS検出器(Waters製、Waters Micromass LCT Premier)により測定した。アセトニトリルと、0.1%蟻酸水の混合液(混合比は80/20 vol/vol)を溶媒として用いた。これにより、分子量591.28(モードはES+)をメインとするピークを検出し、目的物のP

50

C B A 1 B P I V（略称）が得られたことを確認した。

【0748】

また、以下のとおり、P C B A 1 B P I V（略称）について種々の物性を測定した。

【0749】

P C B A 1 B P I V（略称）の吸収スペクトル（測定範囲200nm～800nm）を測定した。長波長側の吸収ピークは、トルエン溶液の場合では325nm付近に見られ、薄膜の場合では329nm付近に見られた。発光スペクトル（測定範囲370nm～550nm）を測定した。最大発光波長はトルエン溶液の場合では393nm（励起波長330nm）、薄膜の場合では422nm（励起波長357nm）であった。

【0750】

薄膜を大気中にて光電子分光法（理研計器社製、AC-2）で測定した結果、P C B A 1 B P I V（略称）のHOMO準位は-5.57eVであった。薄膜の吸収スペクトルのTaucプロットから吸収端は3.36eVであった。従って、固体状態のエネルギーギャップは3.36eVと見積もられ、このことはP C B A 1 B P I V（略称）のLUMO準位が-2.21eVであることを意味する。

【0751】

ガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置（DSC）を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は105℃であった。このように、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有することがわかった。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

【0752】

なお、実施例5と同様に本実施例18で合成したP C B A 1 B P I V（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、約1000cd/m²における駆動電圧は、実施例10においてP C B B i N B（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた（駆動電圧が4.0Vのとき、輝度924cd/m²、電流値は0.61mAであった）。

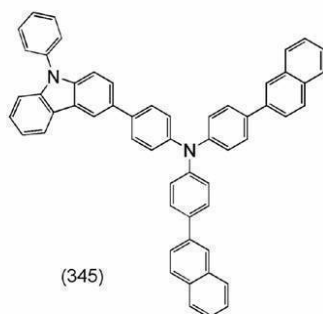
【実施例19】

【0753】

本実施例19では、構造式（345）で表される本発明のカルバゾール誘導体で4,4'-ジ（2-ナフチル）-トリフェニルアミン（略称：P C B N B B β）の合成方法について具体的に説明する。

【0754】

【化186】



【0755】

[ステップ1：4,4'-ジ（2-ナフチル）-トリフェニルアミンの合成]

【0756】

ステップ1における4,4'-ジ（2-ナフチル）-トリフェニルアミンの合成スキームを下記（U-1）に示す。

【0757】

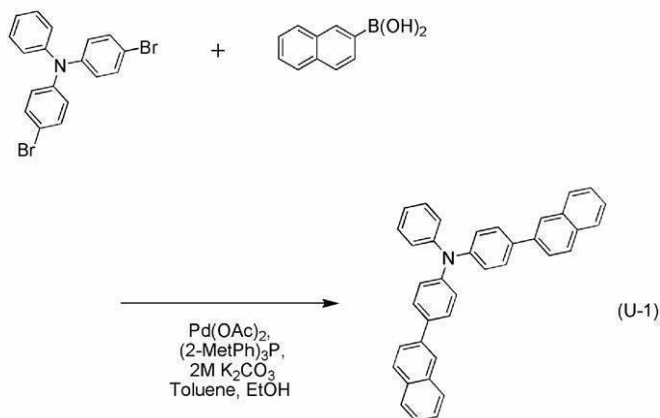
10

20

30

40

【化 1 8 7】



10

【0 7 5 8】

4, 4'-ジブロモトリフェニルアミンを6.0 g (15 mmol)、2-ナフタレンボロン酸を6.2 g (36 mmol)、酢酸パラジウム (II) を16 mg (0.1 mmol)、トリ(2-メチルフェニル)ホスフィン(2)を21 mg (0.1 mmol)、300 mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン50 mL、エタノール20 mL、2 mol/L炭酸カリウム水溶液20 mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90℃で4.5時間加熱攪拌し、反応させた。

20

【0 7 5 9】

反応後、この反応混合液にトルエン150 mLを加え、この懸濁液をフロリジール、シリカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、ヘキサンを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量5.6 g、収率75%で得た。

【0 7 6 0】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー (TLC) でのR_f値 (展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン=1：10) は、目的物は0.53、4, 4'-ジブロモトリフェニルアミンは0.78だった。

30

【0 7 6 1】

[ステップ2：4-ブロモ-4', 4''-ジ(2-ナフチル)トリフェニルアミンの合成]

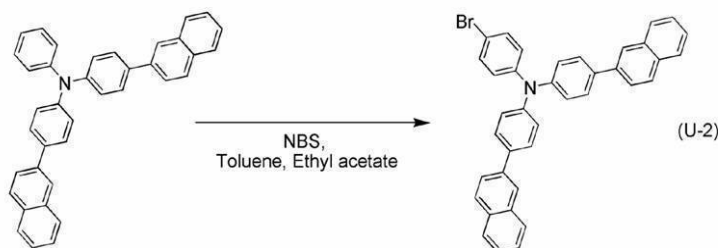
【0 7 6 2】

ステップ2における4-ブロモ-4', 4''-ジ(2-ナフチル)トリフェニルアミンの合成スキームを下記 (U-2) に示す。

【0 7 6 3】

【化 1 8 8】

40



【0 7 6 4】

4, 4'-ジ(2-ナフチル)トリフェニルアミンを4.0 g (8.0 mmol)、

50

500 mL 三角フラスコ中にてトルエン 200 mL、酢酸エチル 250 mL の混合溶媒に溶かした後、ここに N-ブromoこはく酸イミド（略称；NBS）1.4 g（8 mmol）を加えて 96 時間室温にて攪拌した。反応終了後、この混合液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、セライトを通してろ過した。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 トルエン：ヘキサン＝1：4）による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、アセトンとヘキサンを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量 3.4 g、収率 61% で得た。

【0765】

上記ステップ 2 で得られた化合物を核磁気共鳴法（ ^1H NMR）により測定した。以下に測定データを示す。 ^1H NMR（ CDCl_3 , 300 MHz）： δ （ppm）＝7.09（d, $J=8.4$, 2H）, 7.24（d, $J=7.8$, 4H）, 7.40（d, $J=8.4$, 2H）, 7.47–7.51（m, 4H）, 7.66（d, $J=8.1$, 4H）, 7.73–7.76（m, 2H）, 7.85–7.93（m, 6H）, 8.03（s, 2H）。

【0766】

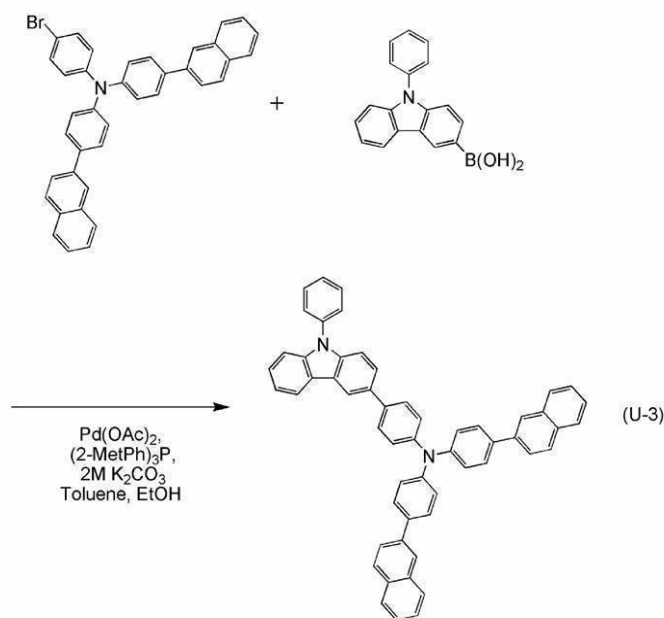
[ステップ 3：4, 4'-ジ（2-ナフチル）-4''（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）-トリフェニルアミン（略称；PCBNBB β ）の合成]

【0767】

ステップ 3 における 4, 4'-ジ（2-ナフチル）-4''（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）-トリフェニルアミンの合成スキームを下記（U-3）に示す。

【0768】

【化189】



【0769】

4-ブromo-4', 4''-ジ（2-ナフチル）-トリフェニルアミンを 1.0 g（1.7 mmol）、9-フェニル-9H-カルバゾール-3-ボロン酸を 0.6 g（2.0 mmol）、酢酸パラジウム（II）を 2.2 mg（10 μmol ）、トリ（o-トリル）ホスフィン（III）を 3.0 mg（10 μmol ）、50 mL 三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン 20 mL、エタノール 3 mL、2 mol/L 炭酸カリウム水溶液 2.0 mL を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90℃で 14 時間加熱攪拌し、反応させた。

【0770】

10

20

30

40

50

反応後、この反応混合液にトルエン150 mLを加え、この懸濁液をフロリジール、シリカゲル、アルミナ、セライトを通してろ過した。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 トルエン：ヘキサン＝1：4）による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、メタノールとクロロホルム、アセトン、ヘキサンを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の淡黄色粉末を収量1.5 g、収率95%で得た。

【0771】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー（TLC）でのR_f値（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン＝1：10）は、目的物は0.31、4-ブromo-4', 4''-ジ-2-ナフチルトリフェニルアミンは0.56だった。

10

【0772】

上記ステップ3で得られた化合物を核磁気共鳴法（¹H NMR）により測定した。以下に測定データを示す。また、¹H NMRチャートを図63に示す。測定結果から、上述の構造式345で表される本発明のカルバゾール誘導体であるPCBNBBβ（略称）が得られたことがわかった。¹H NMR（CDCl₃, 300 MHz）：δ（ppm）＝7.29－7.90（m, 34H）, 8.03（s, 2H）, 8.16（d, J＝7.2, 1H）, 8.34（d, J＝1.5, 1H）。

【0773】

上記化合物の分子量を、TOF-MS検出器（Waters製、Waters Micromass LCT Premier）により測定した。アセトニトリルと、0.1%蟻酸水の混合液（混合比は80/20 vol/vol）を溶媒として用いた。これにより、分子量739.32（モードはES+）をメインとするピークを検出し、目的物のPCBNBBβ（略称）が得られたことを確認した。

20

【0774】

また、以下のとおり、PCBNBBβ（略称）について種々の物性を測定した。

【0775】

PCBNBBβ（略称）の吸収スペクトル（測定範囲200 nm～800 nm）を測定した。長波長側の吸収ピークは、トルエン溶液の場合では357 nm付近に見られ、薄膜の場合では366 nm付近に見られた。PCBNBBβ（略称）の発光スペクトル（測定範囲390 nm～550 nm）を測定した。最大発光波長はトルエン溶液の場合では415 nm（励起波長360 nm）、薄膜の場合では449 nm（励起波長376 nm）であった。

30

【0776】

薄膜を大気中にて光電子分光法（理研計器社製、AC-2）で測定した結果、PCBNBBβ（略称）のHOMO準位は－5.36 eVであった。薄膜の吸収スペクトルのTaucプロットから吸収端は3.06 eVであった。従って、固体状態のエネルギーギャップは3.06 eVと見積もられ、このことはPCBNBBβ（略称）のLUMO準位が－2.30 eVであることを意味する。

【0777】

PCBNBBβ（略称）の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ（CV）測定によって調べた。測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。実施例1と同様の計算により、PCBNBBβ（略称）のHOMO準位は、＝－5.41 [eV]であることがわかった。また、100サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

40

【0778】

PCBNBBβ（略称）のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置（DSC）を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は129℃であった。このように、PCBNBBβ（略称）は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有することがわかった。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

50

【0779】

なお、実施例5と同様に本実施例19で合成したPCBNBB β （略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、約1000cd/m²における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてPCBBiNB（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた（駆動電圧が4.4Vのとき、輝度1104cd/m²、電流値は0.74mAであり、650時間駆動で初期輝度の75%の輝度を保っていた）。

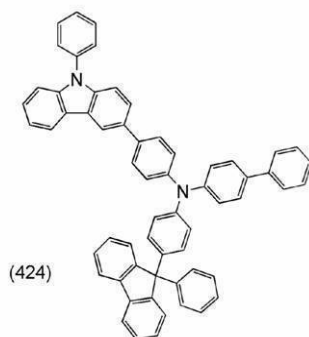
【実施例20】

【0780】

本実施例20では、構造式(424)で表される本発明のカルバゾール誘導体で4-フェニル-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-4''-(9-フェニルフルオレン-9-イル)-トリフェニルアミン（略称：PCBBiFLP）の合成方法について具体的に説明する。（なお、上記化合物は、一般式(1)で表されるカルバゾール誘導体の、R¹は水素、R²はフェニル基、lは0、mは1、nは0、 α^2 は1、4-フェニレン基、 α^4 は1、4-フェニレン基、Ar1はビフェニル-4-イル基、Ar2はフルオレン-9-イル基であり、前記フルオレン-9-イル基の9位がフェニル基で置換されたものである。）

【0781】

【化190】



【0782】

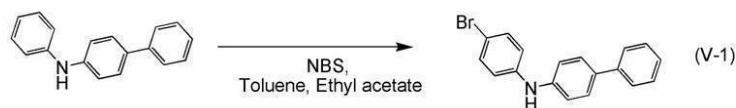
[ステップ1：4-ブロモ-4'-フェニル-ジフェニルアミンの合成]

【0783】

ステップ1における4-ブロモ-4'-フェニル-ジフェニルアミンの合成スキームを下記(V-1)に示す。

【0784】

【化191】



【0785】

4-フェニル-ジフェニルアミンを37g(150mmol)、1000mL三角フラスコ中にて酢酸エチル400mLに溶かした後、ここにN-ブロモコハク酸イミド（略称；NBS）27g(150mmol)を加えて24時間室温にて攪拌した。

【0786】

反応終了後、この混合液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この混合液をフロリジール、シリカゲル、アルミナ、セライトを通してろ過し、得られた

ろ液を濃縮した。ここにトルエンとヘキサンを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量 4.0 g 得た。またこの再結晶の際に得られた濾液のシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 トルエン：ヘキサン＝1：4）による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量 4.5 g 得た。併せて目的物の白色粉末を収量 8.5 g、収率 73% で得た。

【0787】

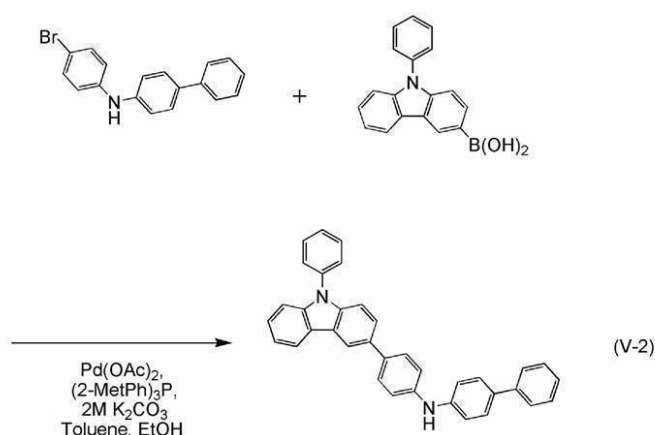
〔ステップ 2：4-フェニル-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-ジフェニルアミンの合成〕

【0788】

ステップ 2 における 4-フェニル-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-ジフェニルアミンの合成スキームを下記（V-2）に示す。

【0789】

【化 192】



【0790】

4-ブロモ-4'-フェニル-ジフェニルアミンを 16 g (50 mmol)、9-フェニル-9H-カルバゾール-3-ボロン酸を 16 g (55 mmol)、酢酸パラジウム (I) を 110 mg (0.4 mmol)、トリ(ortho-トリル)ホスフィン を 150 mg (0.4 mmol)、200 mL 三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン 70 mL、エタノール 5 mL、2 mol/L 炭酸カリウム水溶液 23 mL を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90℃で 7.5 時間加熱攪拌し、反応させた。

【0791】

反応後、この反応混合液にトルエン 150 mL を加え、この懸濁液をフロリジール、シリカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 トルエン：ヘキサン＝1：4）による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、クロロホルムとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の淡黄色粉末を収量 10 g、収率 41% で得た。

【0792】

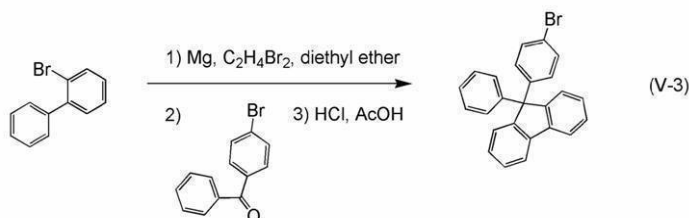
〔ステップ 3：9-(4-ブロモフェニル)-9-フェニルフルオレンの合成〕

【0793】

ステップ 3 における 9-(4-ブロモフェニル)-9-フェニルフルオレンの合成スキームを下記（V-3）に示す。

【0794】

【化 1 9 3】



【0 7 9 5】

10

マグネシウムを1.2 g (50 mmol) 100 mL三口フラスコに入れ、減圧下で30分加熱攪拌し、マグネシウムを活性化させた。これを室温に冷まして窒素雰囲気にした後、ジブロモエタン数滴を加えて発泡、発熱するのを確認した。ここにジエチルエーテル10 mL中に溶かした2-ブロモビフェニルを12 g (50 mmol) ゆっくり滴下した後、2.5時間加熱還流攪拌してグリニヤール試薬とした。

【0 7 9 6】

4-ブロモベンゾフェノンに10 g (40 mmol)、ジエチルエーテルを100 mL、を500 mL三口フラスコに入れた。ここに先に合成したグリニヤール試薬をゆっくり滴下した後、9時間加熱還流攪拌した。

【0 7 9 7】

20

反応後、この混合液をろ過してろ物を得た。得られたろ物を酢酸エチル150 mLに溶かし、1 N塩酸水を加えて2時間攪拌した。この液体の有機層の部分を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をろ過し、得られたろ液を濃縮しアメ状の物質を得た。

【0 7 9 8】

このアメ状物質と、氷酢酸50 mLと、塩酸1.0 mLとを500 mLなすフラスコに入れ、窒素雰囲気下、130℃で1.5時間加熱攪拌し、反応させた。反応後、この反応混合液をろ過してろ物を得た。得られたろ物を水、水酸化ナトリウム水、水、メタノールの順で洗浄し、目的物の白色粉末を収量11 g、収率69%で得た。

【0 7 9 9】

30

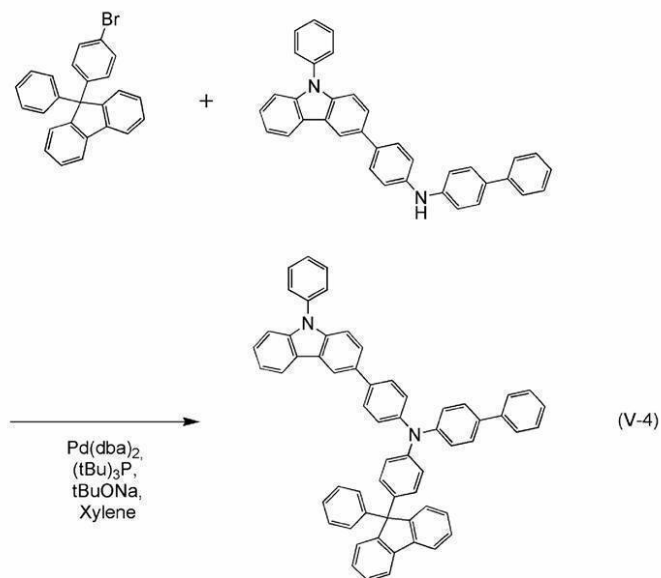
[ステップ4：4-フェニル-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-4''-(9-フェニルフルオレン-9-イル)-トリフェニルアミン(略称；PCBBiFLP)の合成]

【0 8 0 0】

ステップ4における4-フェニル-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-4''-(9-フェニルフルオレン-9-イル)-トリフェニルアミンの合成スキームを下記(V-4)に示す。

【0 8 0 1】

【化 1 9 4】



【0802】

9-(4-ブロモフェニル)-9-フェニルフルオレンを1.2 g (3.0 mmol)、4-フェニル-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-ジフェニルアミンを1.5 g (3.0 mmol)、ナトリウム tert-ブトキシドを0.4 g (4.0 mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)を17 mg (0.03 mmol)、100 mL三口フラスコへ入れ、フラスコ内の雰囲気窒素置換した。この混合物へ、脱水キシレン20 mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、トリ(tert-ブチル)ホスフィン(10 wt%ヘキサン溶液)0.2 mL(0.1 mmol)を加えた。この混合物を、窒素雰囲気下、130℃で5.5時間加熱攪拌し、反応させた。

20

【0803】

反応後、この反応混合液にトルエン150 mLを加え、この懸濁液をフロリジール、セライトを通してろ過した。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 トルエン：ヘキサン=1：4)による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、アセトンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量1.8 g、収率76%で得た。

30

【0804】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)でのRf値(展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン=1：10)は、目的物は0.35、9-(4-ブロモフェニル)-9-フェニルフルオレンは0.65、4-フェニル-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-ジフェニルアミンは0.19だった。

40

【0805】

上記ステップ4で得られた化合物を核磁気共鳴法(NMR)により測定した。以下に測定データを示す。また、¹H NMRチャートを図64に示す。測定結果から、上述の構造式(424)で表される本発明のカルバゾール誘導体であるPCBBiFLP(略称)が得られたことがわかった。¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz) : δ(ppm) = 7.02 (d, J = 8.7, 2H), 7.12 (d, J = 8.7, 2H), 7.17-7.64 (m, 36H), 7.77 (d, J = 6.9, 2H)。

40

【0806】

また、以下のとおり、PCBBiFLP(略称)について種々の物性を測定した。

【0807】

PCBBiFLP(略称)の吸収スペクトル(測定範囲200 nm~800 nm)を測

50

定した。長波長側の吸収ピークは、トルエン溶液の場合では337nm付近に見られ、薄膜の場合では339nm付近に見られた。PCBBiFLP（略称）の発光スペクトル（測定範囲390nm～550nm）を測定した。最大発光波長はトルエン溶液の場合では395nm（励起波長343nm）、薄膜の場合では425nm（励起波長361nm）であった。

【0808】

薄膜を大気中にて光電子分光法（理研計器社製、AC-2）で測定した結果、PCBBiFLP（略称）のHOMO準位は-5.53eVであった。薄膜の吸収スペクトルのTaucプロットから吸収端は3.28eVであった。従って、固体状態のエネルギーギャップは3.28eVと見積もられ、このことはPCBBiFLP（略称）のLUMO準位が-2.25eVであることを意味する。

10

【0809】

PCBBiFLP（略称）の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ（CV）測定によって調べた。測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。実施例1と同様の計算により、PCBBiFLP（略称）のHOMO準位は、=-5.42[eV]であることがわかった。また、100サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

【0810】

PCBBiFLP（略称）のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置（DSC）を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は156℃であった。このように、PCBBiFLP（略称）は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有することがわかった。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

20

【0811】

なお、実施例5と同様に本実施例20で合成したPCBBiFLP（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、約1000cd/m²における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてPCBBiNB（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた（駆動電圧が4.4Vのとき、輝度1104cd/m²、電流値は0.74mAであり、650時間駆動で初期輝度の75%の輝度を保っていた）。

30

【0812】

なお、実施例5と同様に本実施例20で合成したPCBBiFLP（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、約1000cd/m²における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてPCBBiNB（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた（駆動電圧が4.0Vのとき、輝度1171cd/m²、電流値は0.65mAであり、360時間駆動で初期輝度の74%の輝度を保っていた）。

【実施例21】

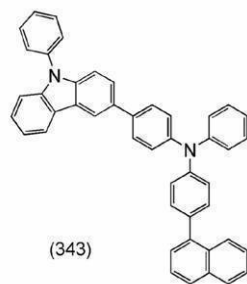
【0813】

本実施例21では、構造式（343）で表される本発明のカルバゾール誘導体である4-（1-ナフチル）-4'-（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）-トリフェニルアミン（略称：PCBANB）の実施例8とは異なる合成方法について具体的に説明する。

40

【0814】

【化 1 9 5】



10

【0 8 1 5】

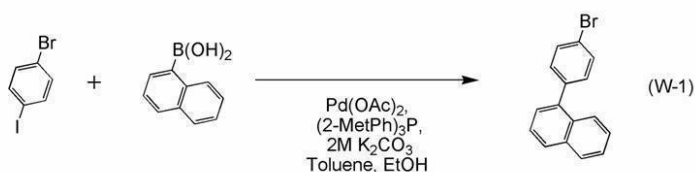
[ステップ 1：1-(4-ブロモフェニル)-ナフタレンの合成]

【0 8 1 6】

ステップ 1 における 1-(4-ブロモフェニル)-ナフタレンの合成スキームを下記 (W-1) に示す。

【0 8 1 7】

【化 1 9 6】



20

【0 8 1 8】

4-ブロモヨードベンゼンを 46 g (160 mmol)、1-ナフタレンボロン酸を 24 g (140 mmol)、酢酸パラジウム (II) を 45 mg (0.2 mmol)、トリス (o-トリル) ホスフィン を 60 mg (0.2 mmol)、500 mL 三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン 100 mL、エタノール 20 mL、2 mol/L 炭酸カリウム水溶液 11 mL を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素

30

【0 8 1 9】

反応後、この反応混合液にトルエン 500 mL を加え、この懸濁液をフロリジール、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 ヘキサン) による精製を行った。得られたフラクションを濃縮したところ、目的物の無色透明液体を収量 25 g、収率 62% で得た。

【0 8 2 0】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー (TLC) での R_f 値 (展開溶媒 ヘキサン) は、目的物は 0.38、4-ブロモヨードベンゼンは 0.57 だった。

40

【0 8 2 1】

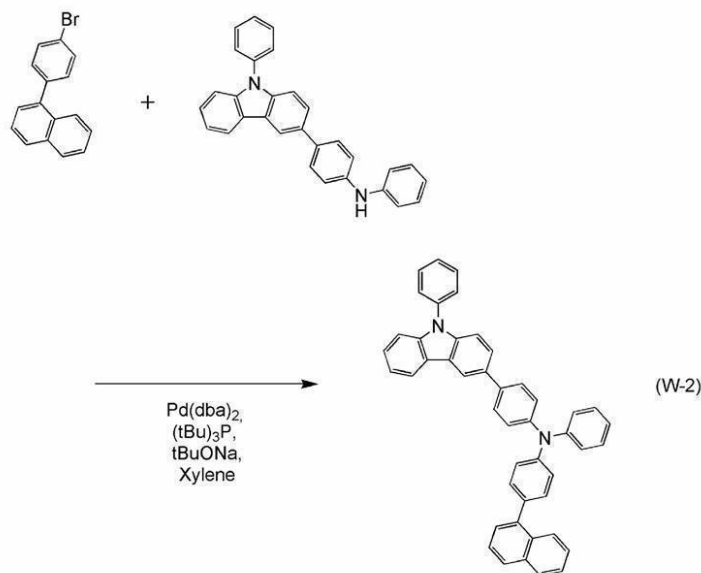
[ステップ 2：4-(1-ナフチル)-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-トリフェニルアミン (略称；PCBANB) の合成]

【0 8 2 2】

ステップ 2 における 4-(1-ナフチル)-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-トリフェニルアミンの合成スキームを下記 (W-2) に示す。

【0 8 2 3】

【化 1 9 7】



10

【0 8 2 4】

1-(4-ブロモフェニル)ナフタレンを2.8 g (10 mmol)、4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-N-ジフェニルアミンを4.1 g (10 mmol)、ナトリウム *tert*-ブトキシドを1.2 g (12 mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)を11 mg (0.02 mmol)、100 mL 三口フラスコへ入れ、フラスコ内の雰囲気窒素置換した。この混合物へ、脱水キシレン30 mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、トリ(*tert*-ブチル)ホスフィン(10 wt%ヘキサン溶液)0.1 mL (0.06 mmol)を加えた。この混合物を、窒素雰囲気下、110℃で6時間加熱攪拌し、反応させた。

20

【0 8 2 5】

反応後、この反応混合液にトルエン150 mLを加え、この懸濁液をフロリジール、シリカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 トルエン：ヘキサン=1：4)による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、アセトンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量5.2 g、収率85%で得た。

30

【0 8 2 6】

なお、特に記載がない限り、上記本発明の実施例の各合成法に記載の、フロリジールは和光純薬工業株式会社、カタログ番号：540-00135をいずれも用いており、セライトは和光純薬工業株式会社、カタログ番号：531-16855をいずれも用いている。

【符号の説明】

【0 8 2 7】

- 101 基板
- 102 第1の電極
- 103 EL層
- 104 第2の電極
- 111 第1の層(正孔注入層)
- 112 第2の層(正孔輸送層)
- 113 第3の層(発光層)
- 114 第4の層(電子輸送層)
- 115 第5の層(電子注入層)
- 301 第1の電極
- 302 第2の電極

40

50

3 0 3	第 1 の E L 層	
3 0 4	第 2 の E L 層	
3 0 5	電荷発生層	
4 0 1	駆動回路部（ソース側駆動回路）	
4 0 2	画素部	
4 0 4	封止基板	
4 0 5	シール材	
4 0 7	空間	
4 0 8	引き回し配線	
4 0 9	F P C（フレキシブルプリントサーキット）	10
4 1 0	素子基板	
4 1 1	スイッチング用 T F T	
4 1 2	電流制御用 T F T	
4 1 3	第 1 の電極	
4 1 4	絶縁物	
4 1 6	E L 層	
4 1 7	第 2 の電極	
4 1 8	発光素子	
4 2 3	N チャネル型 T F T	
4 2 4	P チャネル型 T F T	20
5 0 1	基板	
5 0 2	第 1 の電極	
5 0 3	第 2 の電極	
5 0 4	E L 層	
5 0 5	絶縁層	
5 0 6	隔壁層	
6 1 1	筐体	
6 1 2	支持台	
6 1 3	表示部	
6 1 4	スピーカー部	30
6 1 5	ビデオ入力端子	
6 2 1	本体	
6 2 2	筐体	
6 2 3	表示部	
6 2 4	キーボード	
6 2 5	外部接続ポート	
6 2 6	ポインティングデバイス	
6 3 1	本体	
6 3 2	筐体	
6 3 3	表示部	40
6 3 4	音声入力部	
6 3 5	音声出力部	
6 3 6	操作キー	
6 3 7	外部接続ポート	
6 3 8	アンテナ	
6 4 1	本体	
6 4 2	表示部	
6 4 3	筐体	
6 4 4	外部接続ポート	
6 4 5	リモコン受信部	50

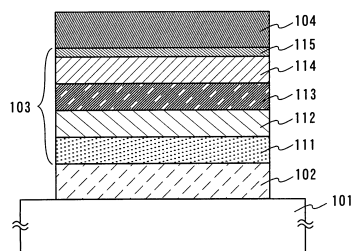
6 4 6	受像部
6 4 7	バッテリー
6 4 8	音声入力部
6 4 9	操作キー
6 5 0	接眼部
7 0 1	筐体
7 0 2	液晶層
7 0 3	バックライト
7 0 4	筐体
7 0 5	ドライバ I C
7 0 6	端子
8 0 1	筐体
8 0 2	光源
9 0 1	照明装置
9 0 2	テレビ装置
1 5 0 1	基板
1 5 0 2	第 1 の電極
1 5 0 3	E L 層
1 5 0 4	第 2 の電極
1 5 1 1	第 1 の層
1 5 1 2	第 2 の層
1 5 1 3	第 3 の層
1 5 1 4	第 4 の層
1 5 1 5	第 5 の層

10

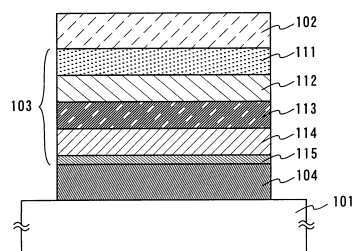
20

【図 1】

(A)

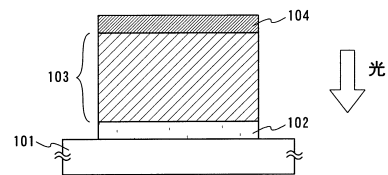


(B)

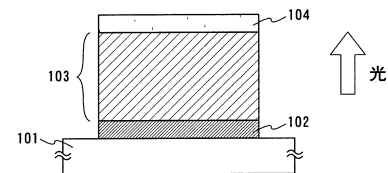


【図 2】

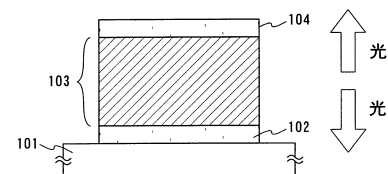
(A)



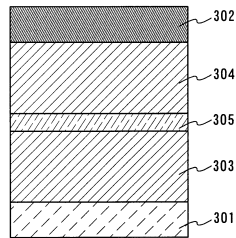
(B)



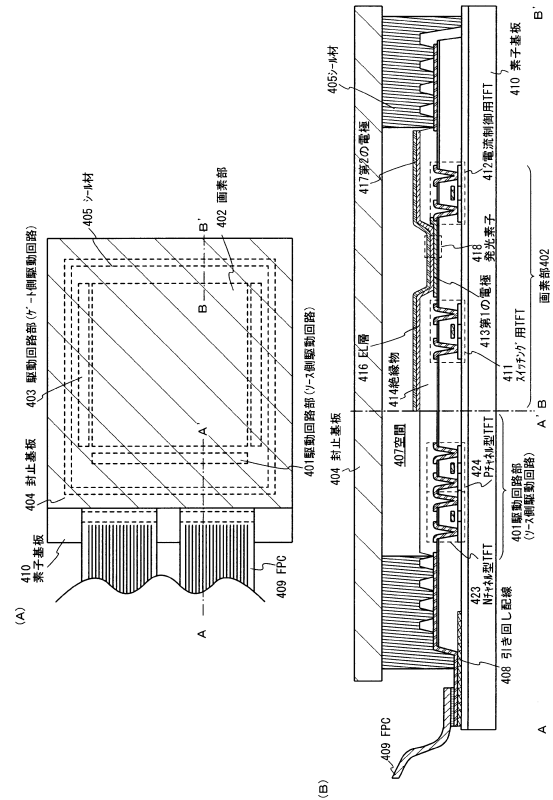
(C)



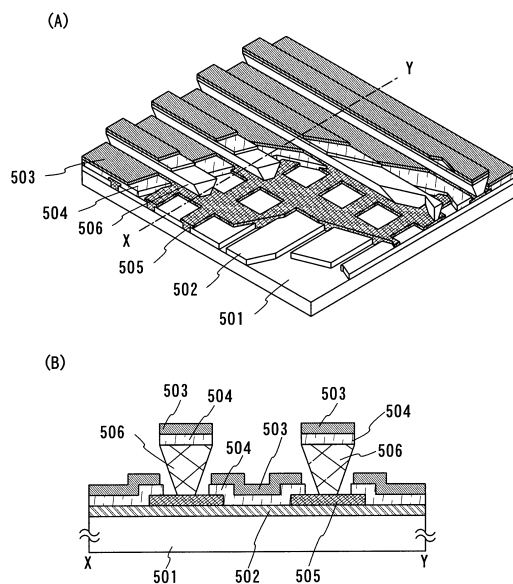
【図 3】



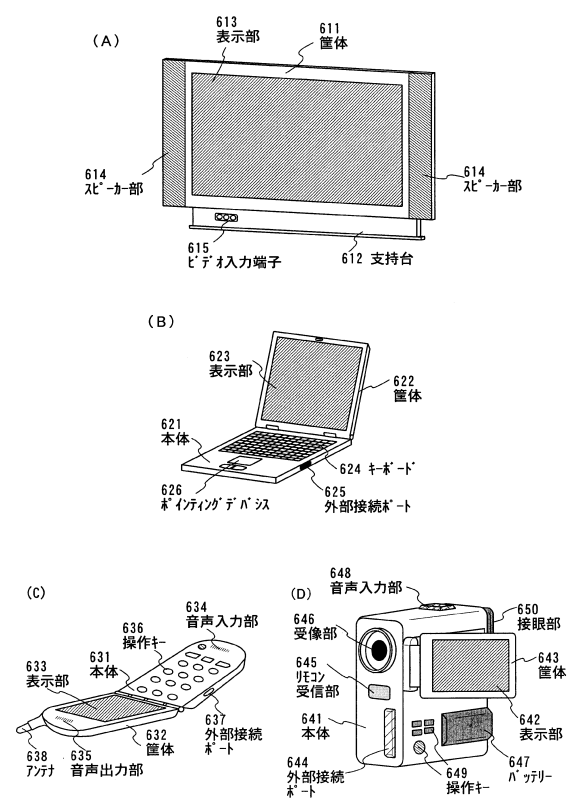
【図 4】



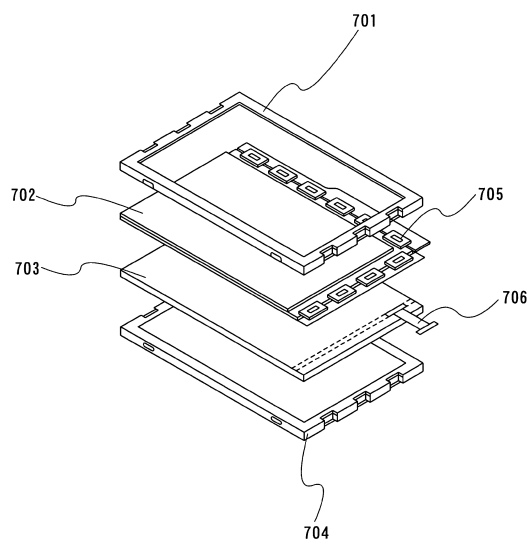
【図 5】



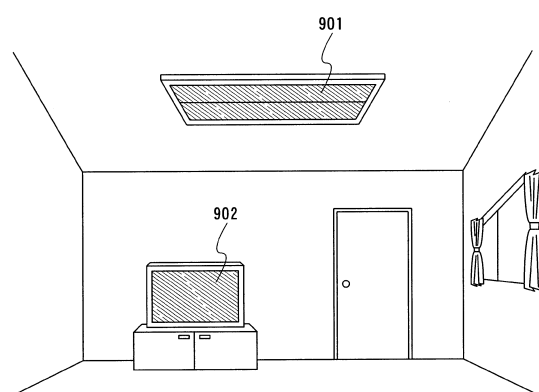
【図 6】



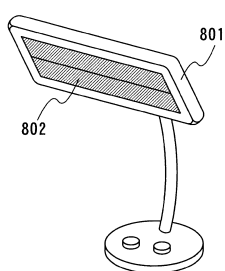
【図 7】



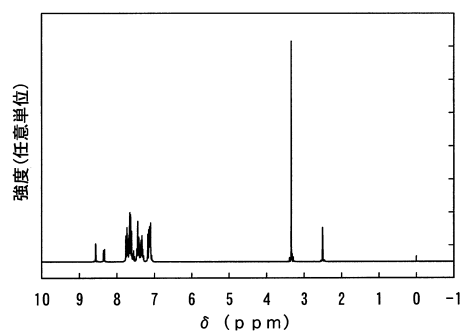
【図 9】



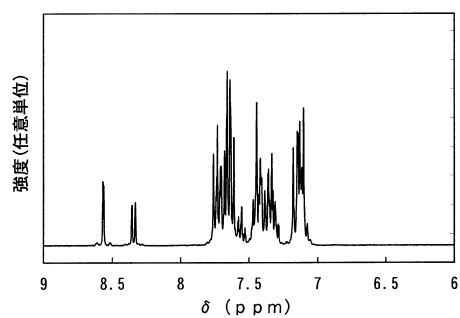
【図 8】



【図 10】

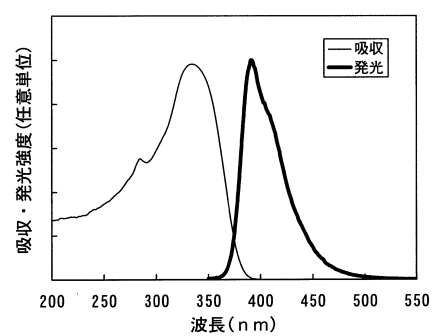


(a)

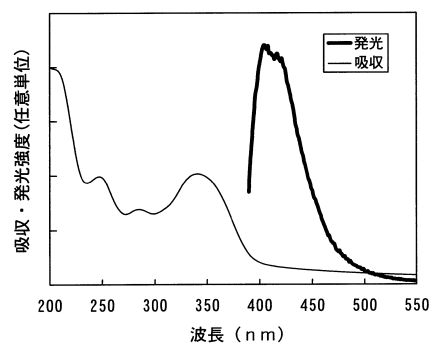


(b)

【図 11】

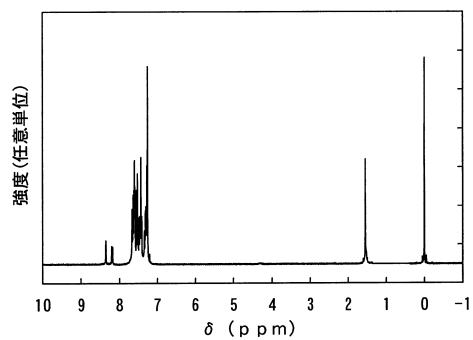


(a) 溶液

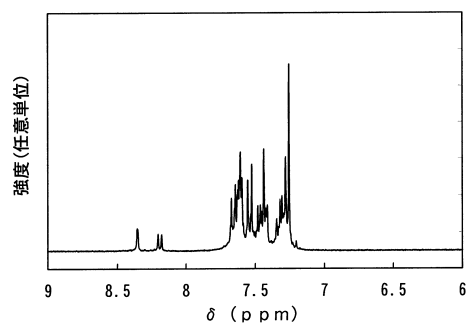


(b) 薄膜

【図 1 2】

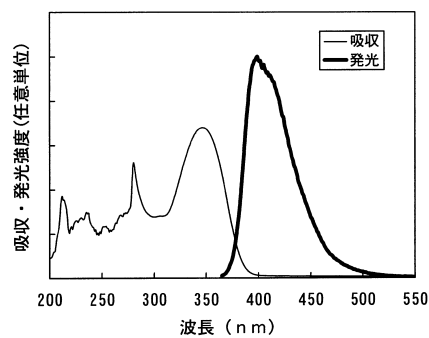


(a)

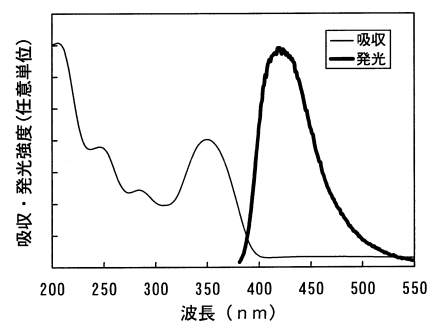


(b)

【図 1 3】

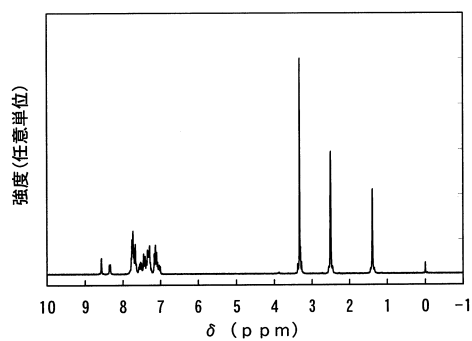


(a) 溶液

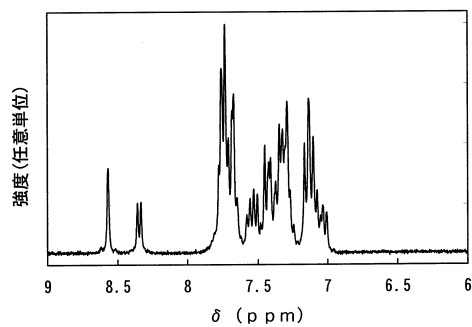


(b) 薄膜

【図 1 4】

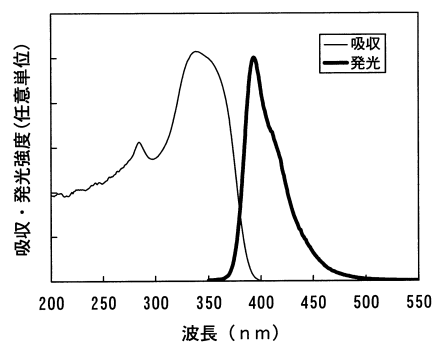


(a)

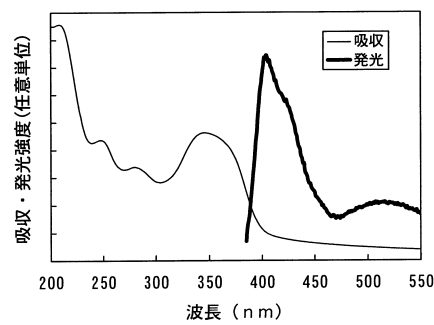


(b)

【図 1 5】

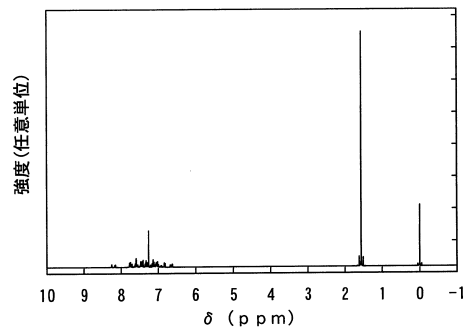


(a) 溶液

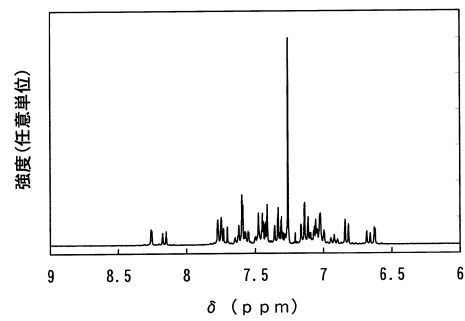


(b) 薄膜

【図 16】

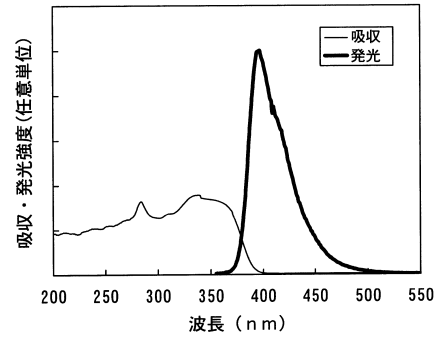


(a)

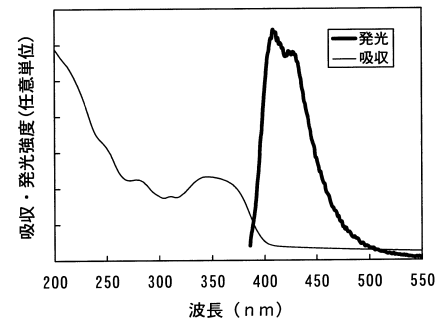


(b)

【図 17】

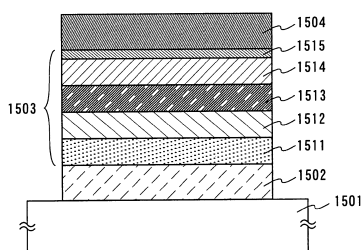


(a) 溶液

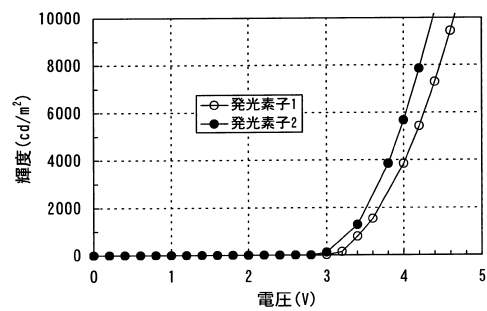


(b) 薄膜

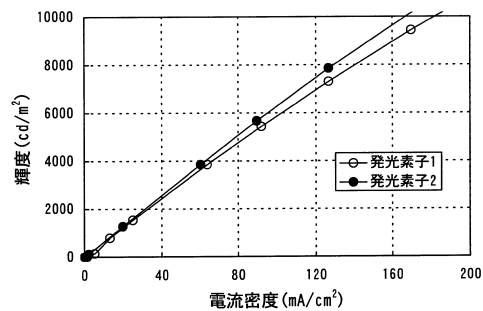
【図 18】



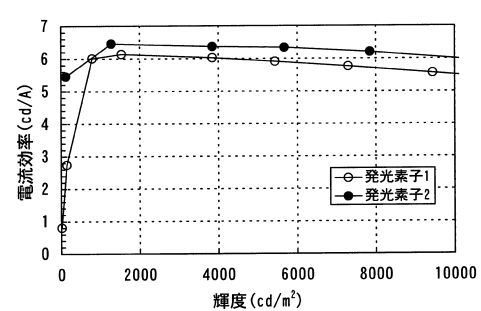
【図 20】



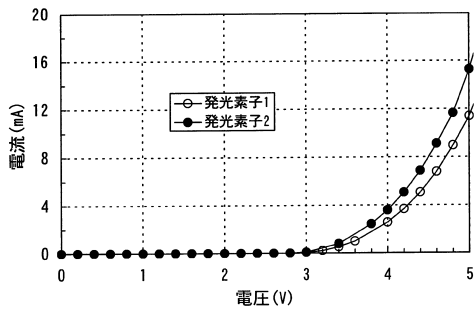
【図 19】



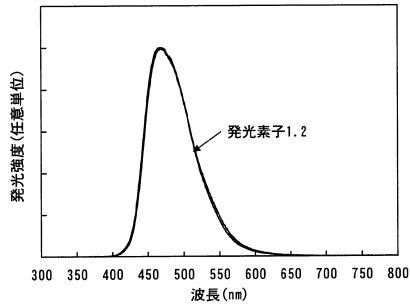
【図 21】



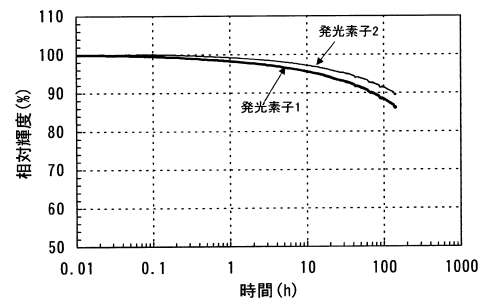
【図 2 2】



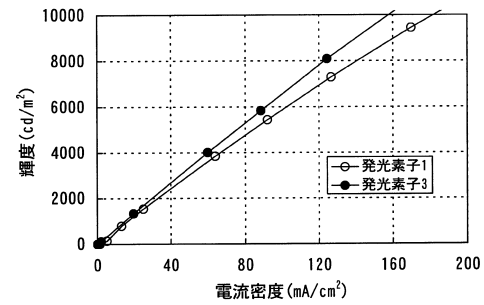
【図 2 3】



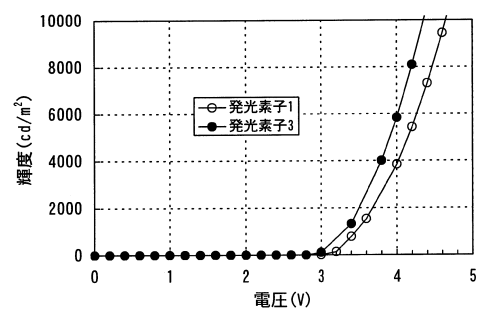
【図 2 4】



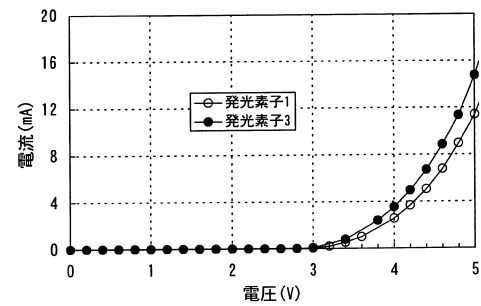
【図 2 5】



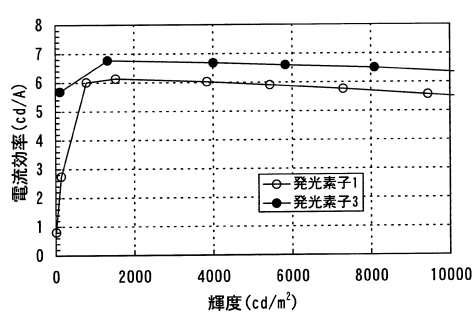
【図 2 6】



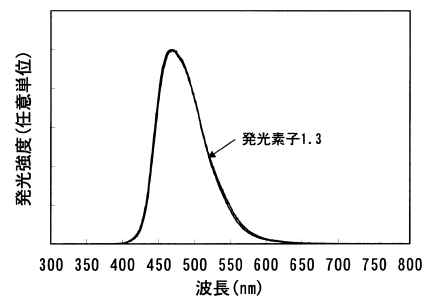
【図 2 8】



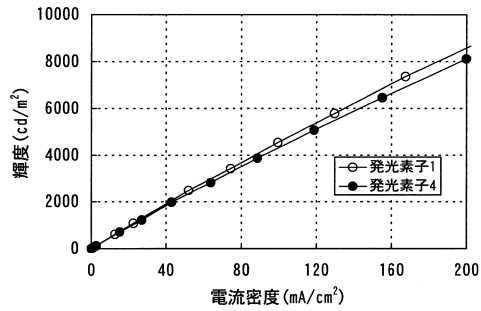
【図 2 7】



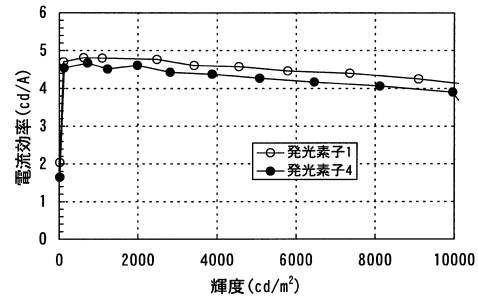
【図 2 9】



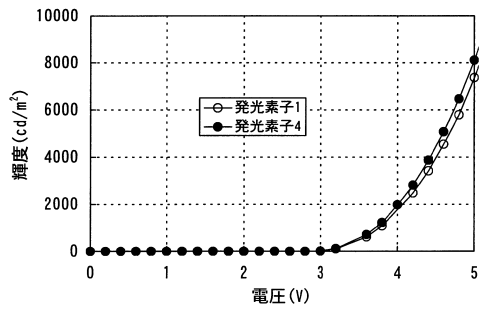
【図 3 0】



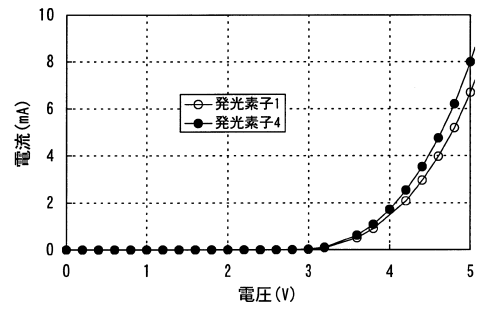
【図 3 2】



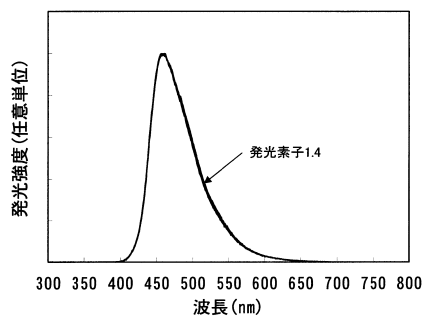
【図 3 1】



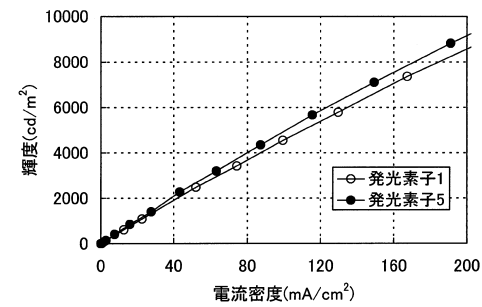
【図 3 3】



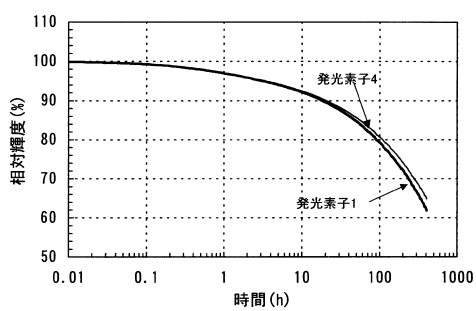
【図 3 4】



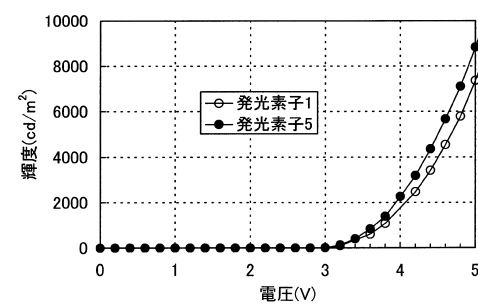
【図 3 6】



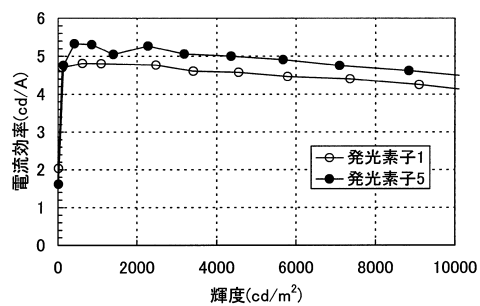
【図 3 5】



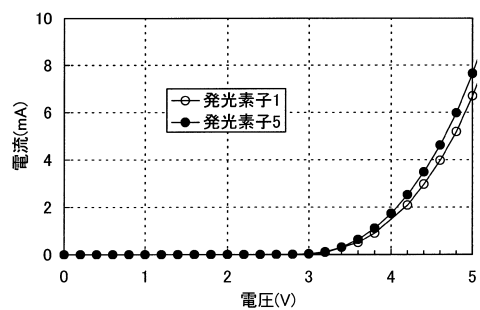
【図 3 7】



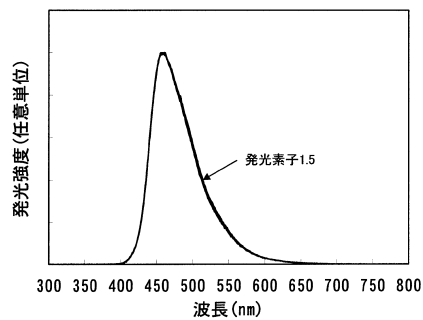
【図 3 8】



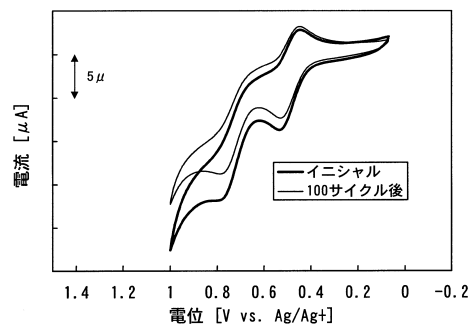
【図 3 9】



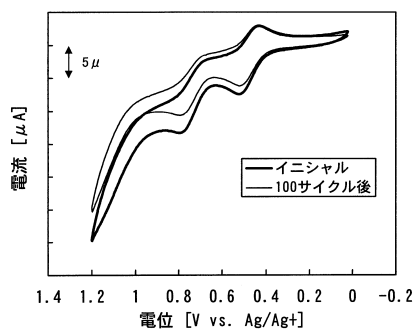
【図 4 0】



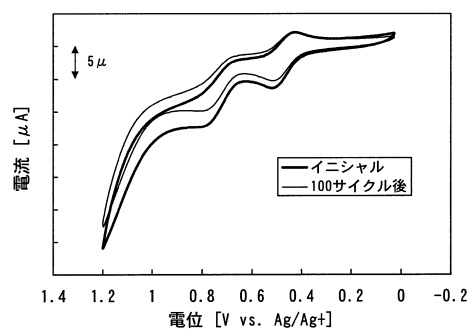
【図 4 1】



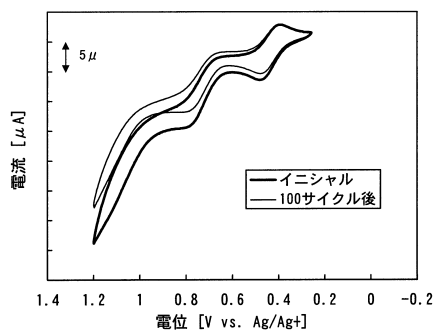
【図 4 2】



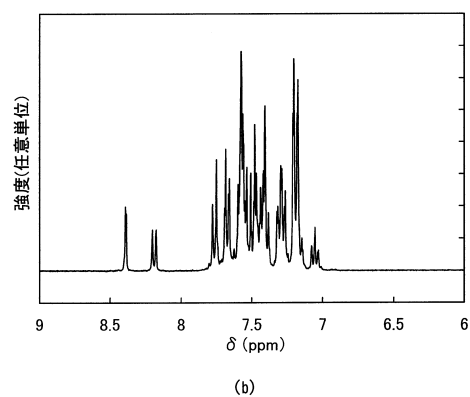
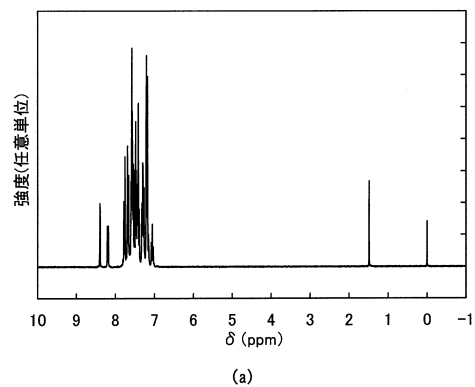
【図 4 4】



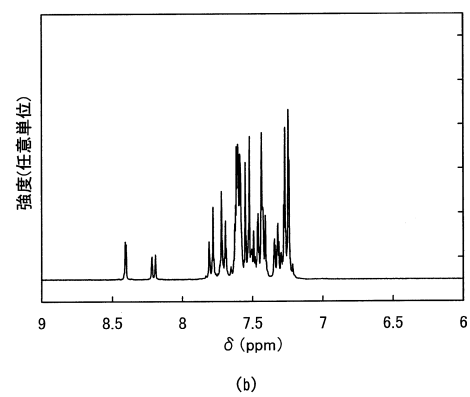
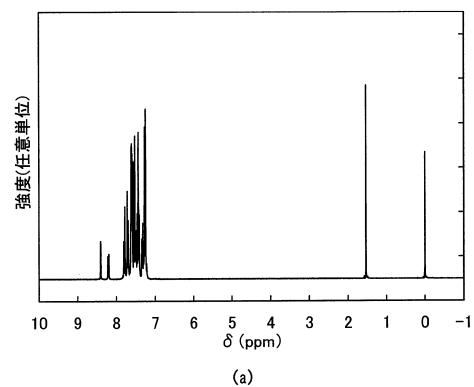
【図 4 3】



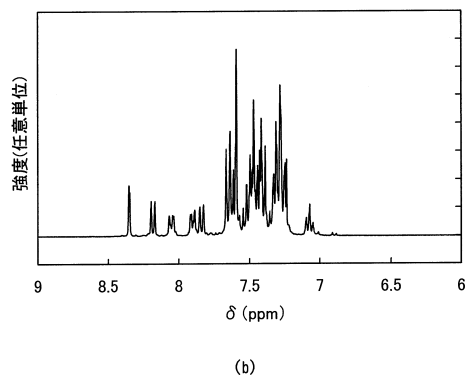
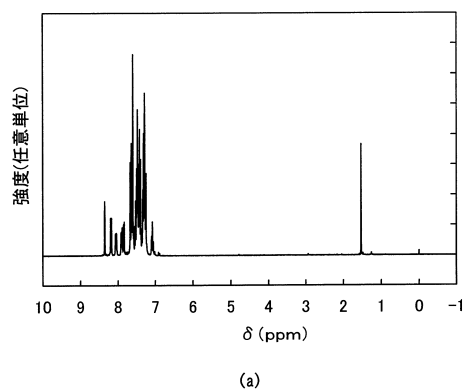
【図 4 5】



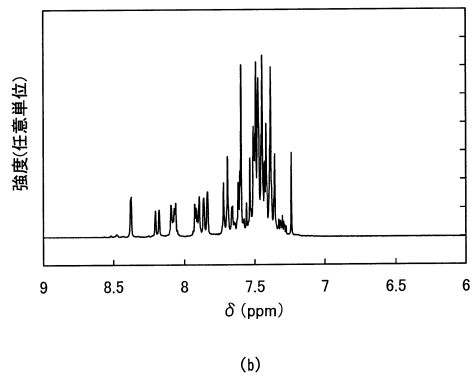
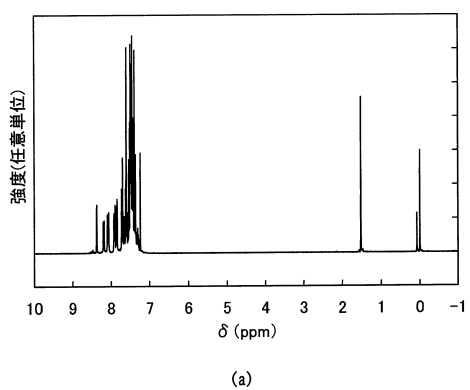
【図 4 6】



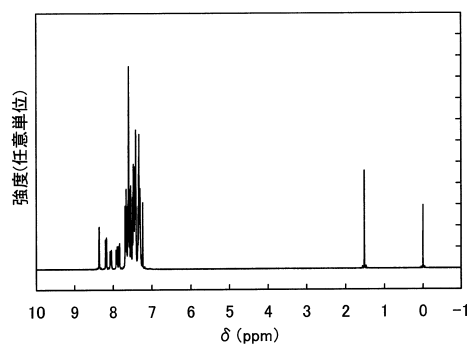
【図 4 7】



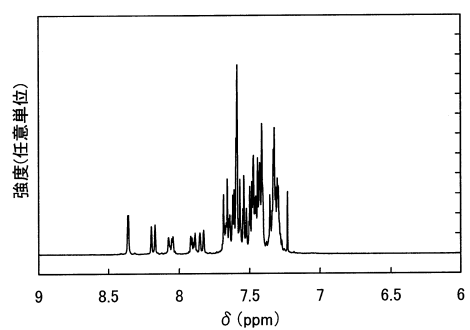
【図 4 8】



【図 49】

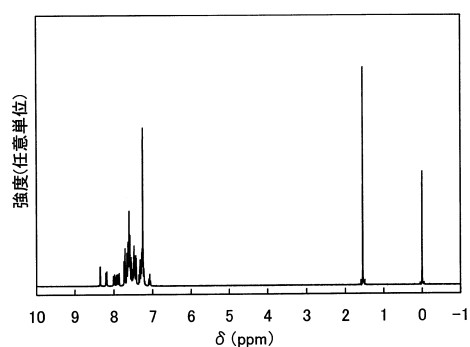


(a)

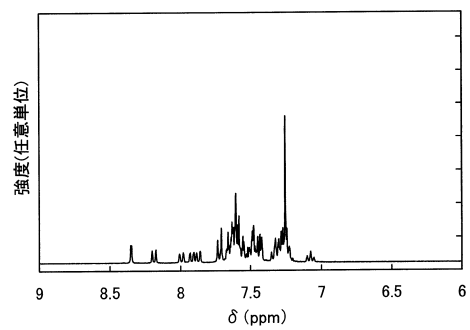


(b)

【図 50】

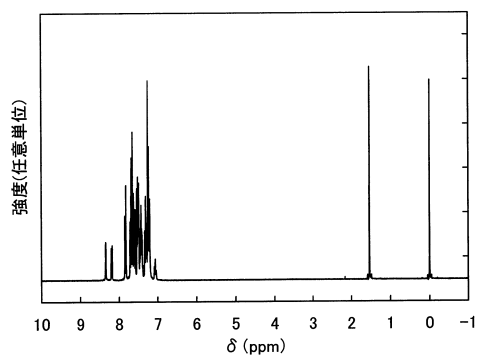


(a)

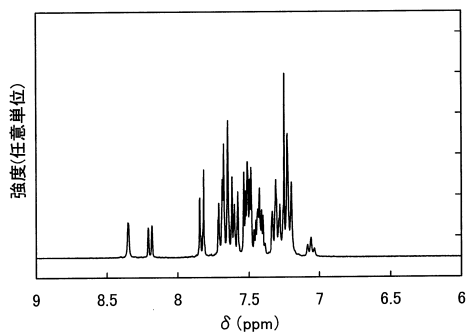


(b)

【図 51】

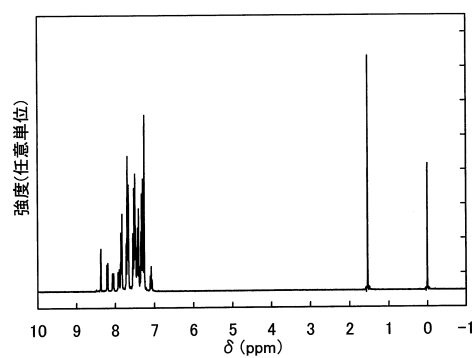


(a)

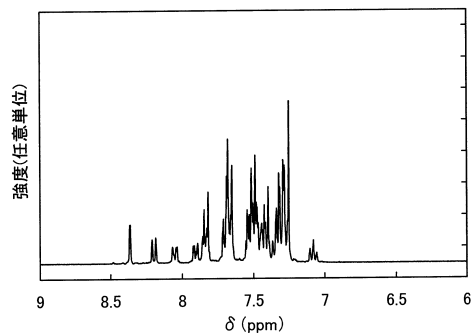


(b)

【図 52】

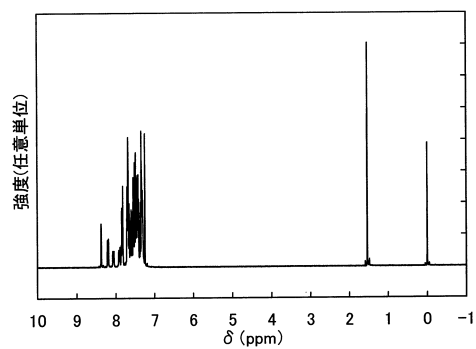


(a)

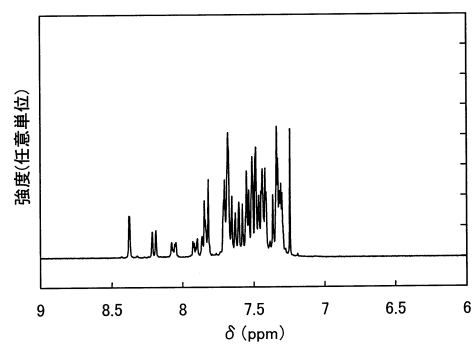


(b)

【図 5 3】

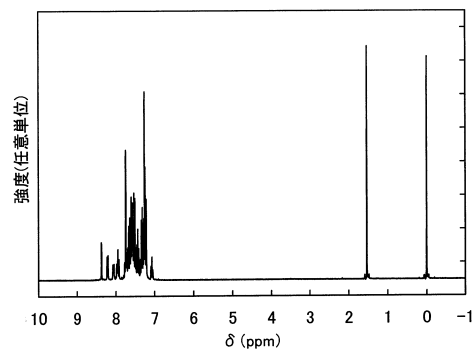


(a)

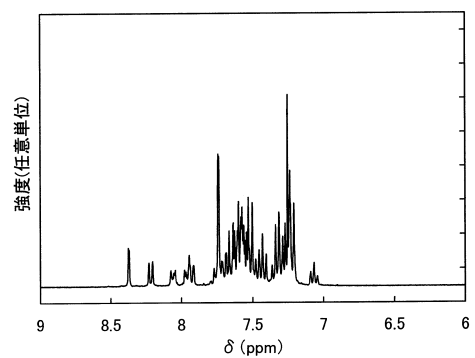


(b)

【図 5 4】

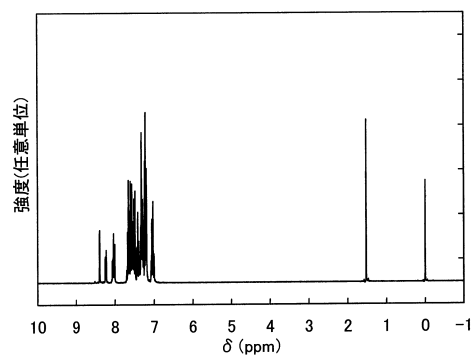


(a)

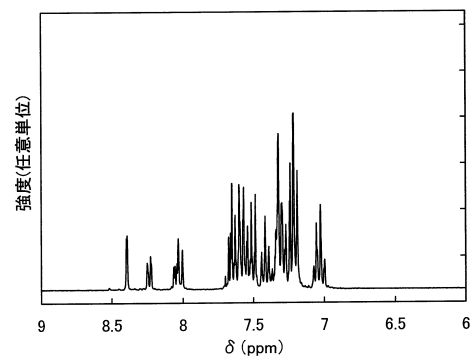


(b)

【図 5 5】

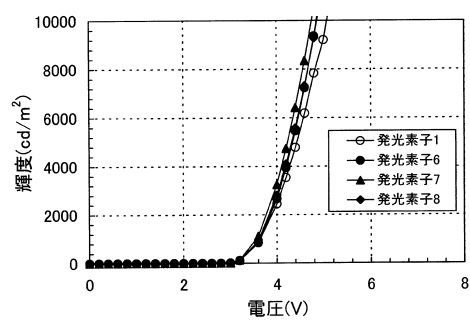


(a)

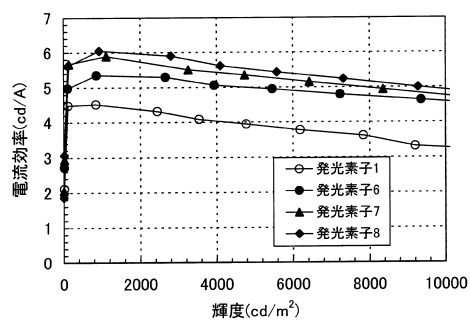


(b)

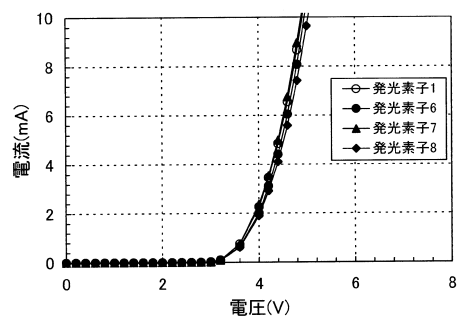
【図 5 6】



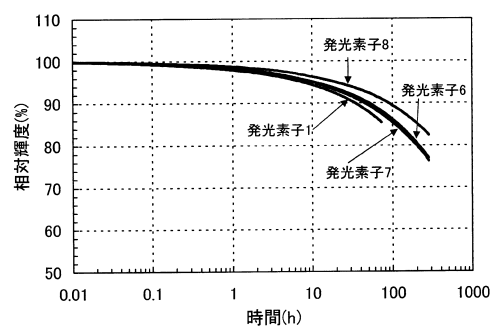
【図 5 7】



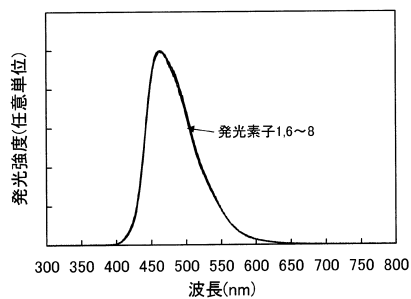
【図 58】



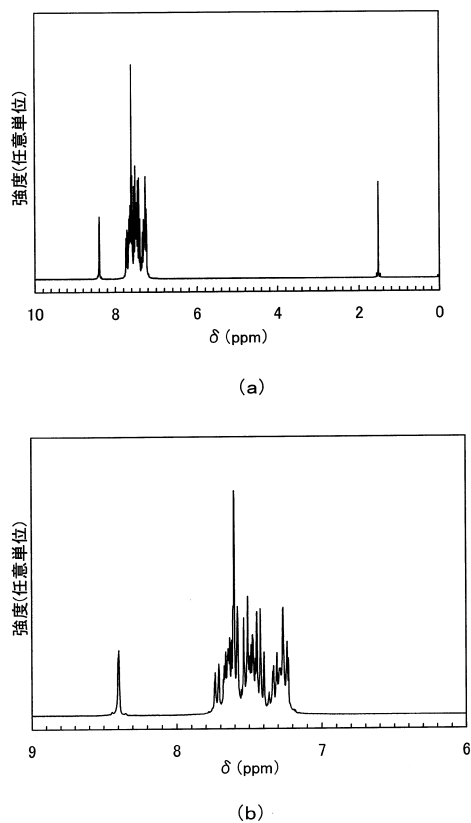
【図 60】



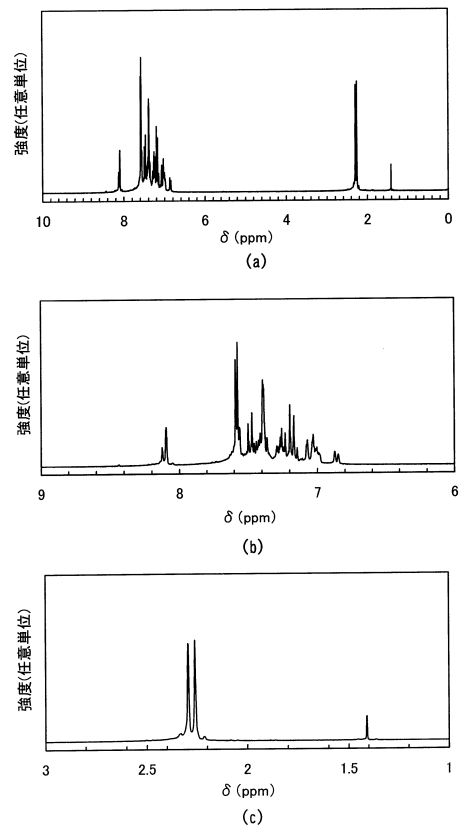
【図 59】



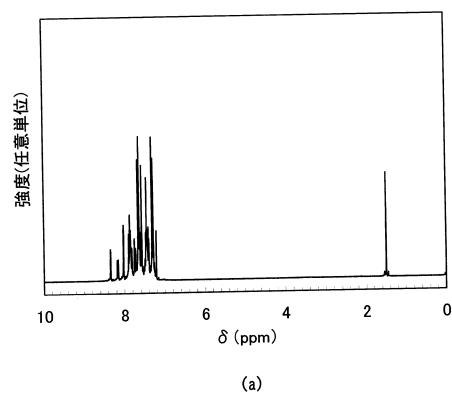
【図 61】



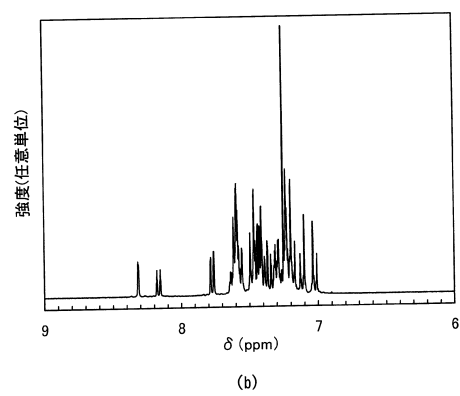
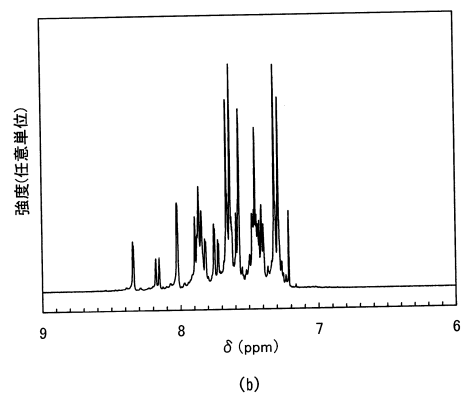
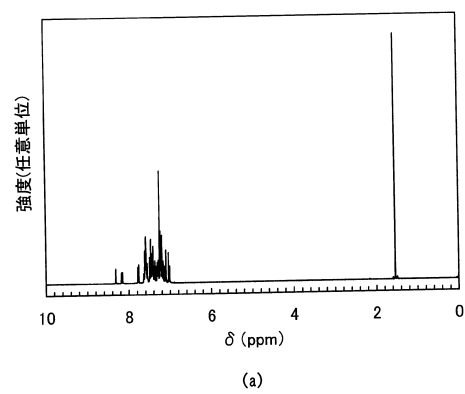
【図 62】



【図 6 3】



【図 6 4】



フロントページの続き

(72)発明者 瀬尾 哲史

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

(72)発明者 下垣 智子

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

審査官 伊藤 幸司

(56)参考文献 特開2007-045816 (JP, A)

特開2007-119457 (JP, A)

特開2007-284434 (JP, A)

国際公開第2007/069607 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D

CAplus/REGISTRY/CASREACT (STN)