

子であって、

前記有機化合物層は請求項 1 に記載のアミノインドロ [3 , 2 , 1 - j k] カルバゾール化合物を有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 3】

前記有機化合物層は、正孔注入層、正孔輸送層または電子阻止層であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機発光素子。

【請求項 4】

複数の画素を有し、前記画素は請求項 2 または 3 のいずれか一項に記載の有機発光素子と前記有機発光素子に接続されたスイッチング素子とを有することを特徴とする表示装置。

10

【請求項 5】

画像を表示するための表示部と画像情報を入力するための入力部とを有し、前記表示部は複数の画素を有し、前記画素は請求項 2 または 3 のいずれか一項に記載の有機発光素子と前記有機発光素子に接続されたスイッチング素子とを有することを特徴とする画像入力装置。

【請求項 6】

請求項 2 または 3 のいずれか一項に記載の有機発光素子と前記有機発光素子に接続されたインバータ回路とを有することを特徴とする照明装置。

【請求項 7】

露光光源を有する、電子写真方式の画像形成装置であって、

20

前記露光光源は、請求項 2 または 3 に記載の有機発光素子を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 8】

電子写真方式の画像形成装置の露光光源であって、

請求項 2 または 3 に記載の有機発光素子を有することを特徴とする露光光源。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はアミノインドロ [3 , 2 , 1 - j k] カルバゾール化合物及びそれを有する有機発光素子に関する。

30

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は陽極と陰極と、それら両電極の間に配置される有機化合物層とを有する素子である。有機発光素子は、前記各電極から注入させる正孔及び電子が有機化合物層内で再結合することで励起子が生成し、励起子が基底状態に戻る際に光が放出される。有機発光素子の最近の進歩は著しく、駆動電圧が低く、多様な発光波長、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能である。

【0003】

特許文献 1 には、有機発光素子の正孔輸送層などに用いられる芳香族アミン化合物として下記に示す SH - 01 が開示されている。

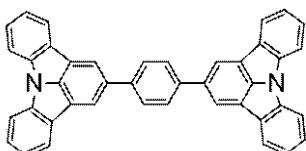
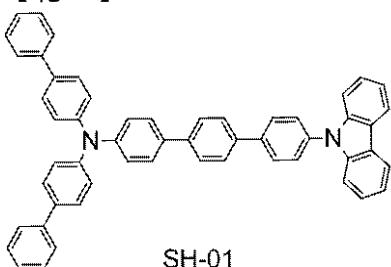
40

【0004】

また特許文献 2 には、有機発光素子用化合物として、下記に示す FH - 01 が記載されている。

【0005】

【化1】



【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0006】

【特許文献1】特開2009-298779号公報

【特許文献2】特開2010-087496号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1乃至2には、有機発光素子に用いられる化合物が記載されている。

【0008】

しかし、これらの化合物は熱安定性が十分でない。また、これら化合物を有機発光素子の正孔注入層、正孔輸送層、または電子阻止層に使用した場合、有機発光素子の駆動電圧が高くなる。

20

【0009】

そこで、本発明では、熱安定性が高く、新規なアミノインドロ[3,2,1-jk]カルバゾール化合物およびそれを有する駆動電圧が低く、駆動耐久性が高い有機発光素子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】

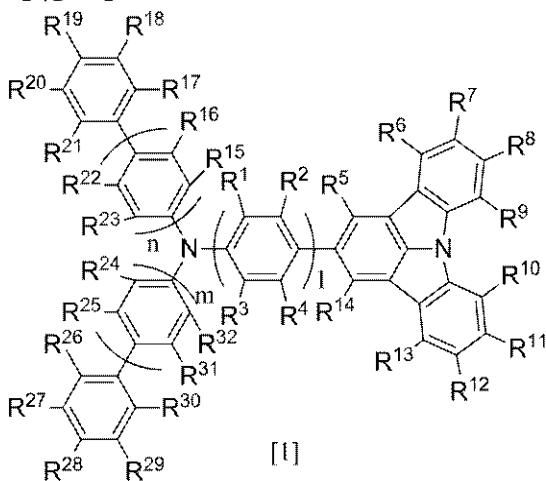
【0010】

よって、本発明は、下記一般式[1]で示されるアミノインドロ[3,2,1-jk]カルバゾール化合物を提供する。

【0011】

30

【化2】



【0012】

〔一般式[1]における1は2または3の整数を表し、nおよびmは、それぞれ独立に0乃至2の整数を表す。R¹乃至R³²は、水素原子、炭素数1以上8以下のアルキル基または、フッ素原子を表す。前記アルキル基は、フッ素原子を有してよい。〕

【発明の効果】

【0013】

40

50

本発明によれば、熱安定性が高く、新規なアミノインドロ [3 , 2 , 1 - j k] カルバゾール化合物およびそれを有する駆動電圧が低く、駆動耐久性が高い有機発光素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】有機発光素子とこの有機発光素子に接続するスイッチング素子とを示す断面模式図である。

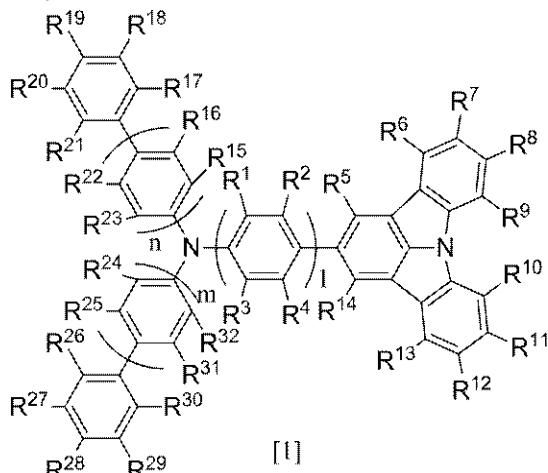
【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明は下記一般式 [1] で示されるアミノインドロ [3 , 2 , 1 - j k] カルバゾール化合物である。 10

【0016】

【化3】



【0017】

[一般式 [1] における 1 は 1 乃至 3 の整数を表し、n および m は、それぞれ独立に 0 乃至 2 の整数を表す。R¹ 乃至 R³ は炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基または、フッ素原子を表す。前記アルキル基は、フッ素原子を有してよい。] 20

【0018】

一般式 [1] において、R¹ 乃至 R³ は炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基またはフッ素原子を表す。

【0019】

このアルキル基はフッ素原子を有してもよい。すなわち、フッ化メチルやテトラフルオロメタンでもよい。

【0020】

(本発明に係るアミノインドロ [3 , 2 , 1 - j k] カルバゾール化合物の性質について)

本発明に係る化合物は、芳香族アミノ基、芳香族基、インドロ [3 , 2 , 1 - j k] カルバゾリル基の 3 つの部分から成り立っている。 40

【0021】

芳香族アミノ基、芳香族基を有することによって、正孔注入層、正孔輸送層、または電子阻止層に適した HOMO 準位を有することができる。

【0022】

本発明に係るアミノインドロ [3 , 2 , 1 - j k] カルバゾール化合物は、正孔注入層、正孔輸送層、または電子阻止層などに使用されるカルバゾリル基と比べて熱安定性が高いインドロ [3 , 2 , 1 - j k] カルバゾリル基を有するため、熱安定性が高い。

【0023】

本発明に係るアミノインドロ [3 , 2 , 1 - j k] カルバゾール化合物は、アルキル基

10

20

30

40

50

を設けることにより、有機溶媒への溶解性が向上する。

【0024】

そのため、アルキル基を設けたアミノインドロ[3,2,1-*jk*]カルバゾール化合物は、塗布法により容易に成膜できる。

【0025】

本発明に係るアミノインドロ[3,2,1-*jk*]カルバゾール化合物にアルキル基を設ける位置は、R¹⁻⁸乃至R²⁻⁰およびR²⁻⁷乃至R²⁻⁹の少なくともいずれかひとつであることが特に好ましい。

【0026】

また、本発明に係るアミノインドロ[3,2,1-*jk*]カルバゾール化合物は、フッ素原子を有する置換基を設けることにより、化合物の昇華性が向上する。 10

【0027】

そのため、フッ素を有する置換基を設けたアミノインドロ[3,2,1-*jk*]カルバゾール化合物は、蒸着により容易に成膜できる。

【0028】

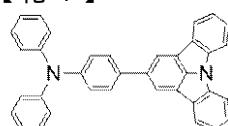
以上のような設計により、本発明のアミノインドロ[3,2,1-*jk*]カルバゾール化合物は、熱安定性が高く、塗布および蒸着成膜どちらにも使用可能であり、有機発光素子に用いた場合は、低い駆動電圧が期待できる。

【0029】

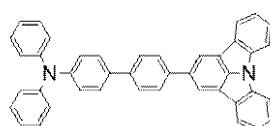
(本発明に係るアミノインドロ[3,2,1-*jk*]カルバゾール化合物の例示) 20
以下に本発明に係るアミノインドロ[3,2,1-*jk*]カルバゾール化合物の具体的な構造式を例示する。ただし本発明の化合物は、以下の構造式だけに限らない。

【0030】

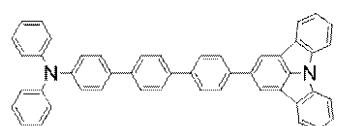
【化4】



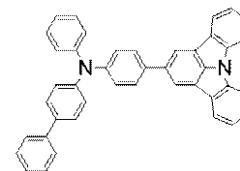
A-001



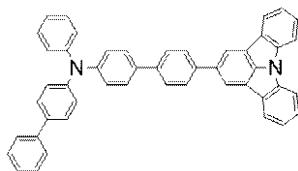
A-002



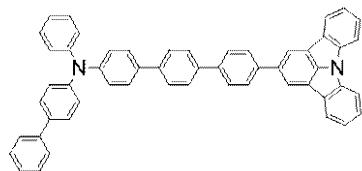
A-003



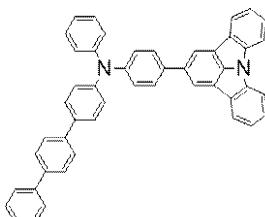
A-011



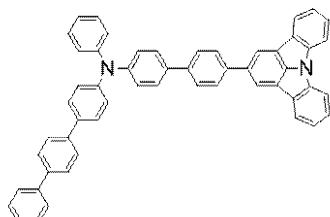
A-012



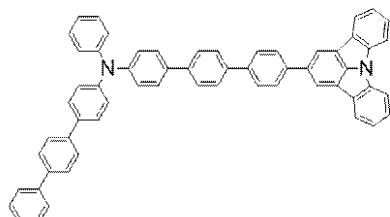
A-013



A-021



A-022



A-023

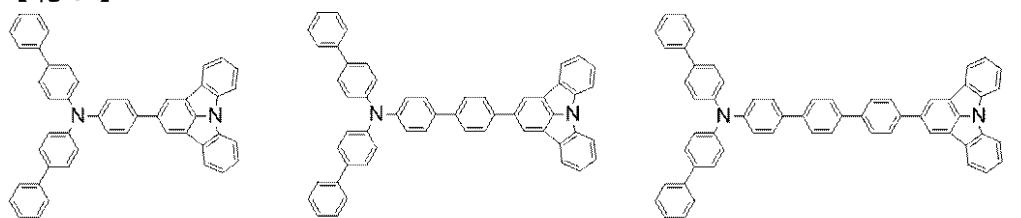
【0031】

20

30

40

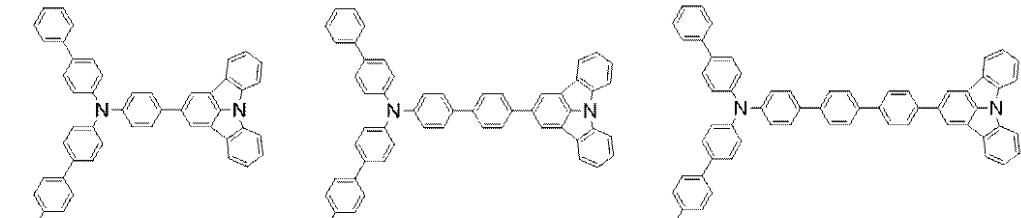
【化 5】



A-111

A-112

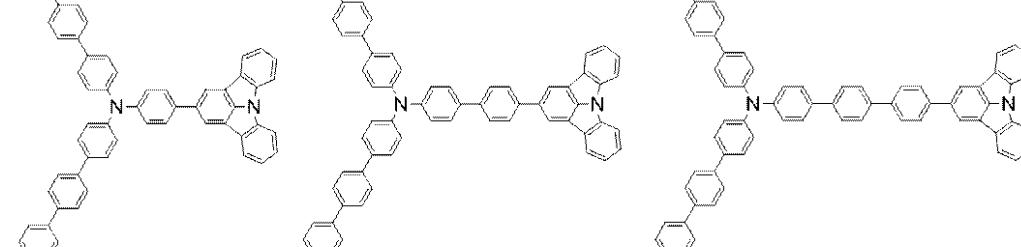
A-113



A-121

A-122

A-123



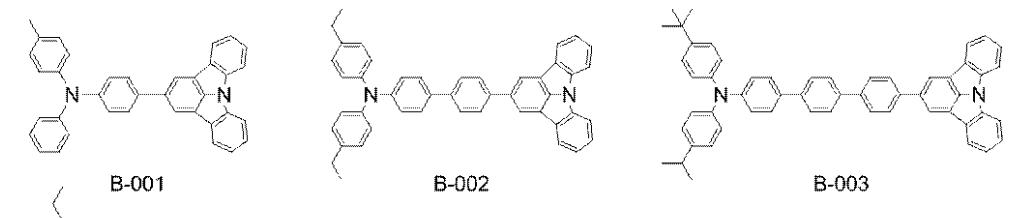
A-221

A-222

A-223

【0 0 3 2】

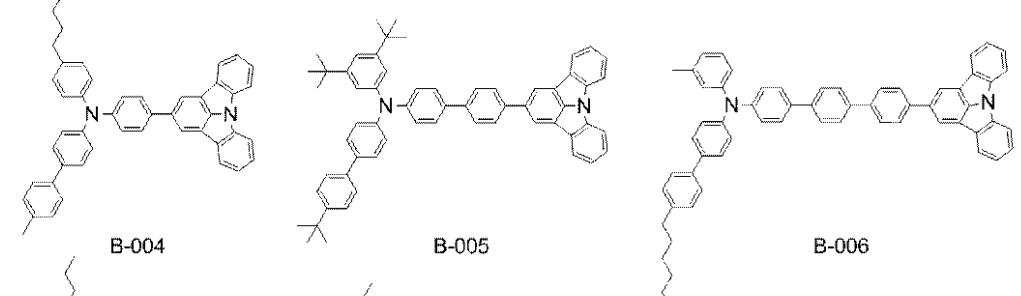
【化 6】



B-001

B-002

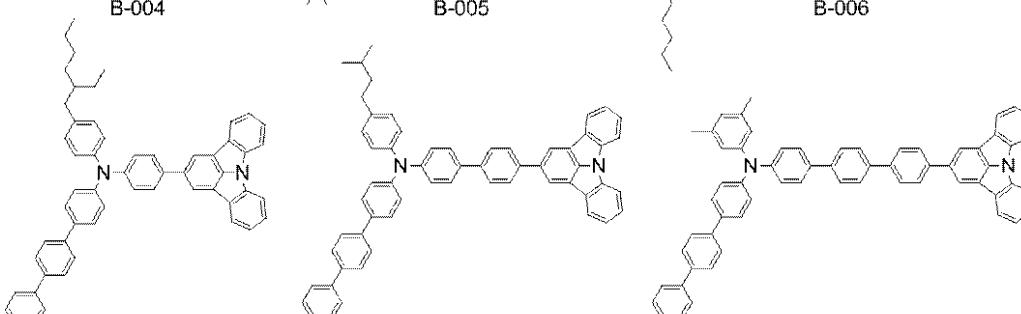
B-003



B-004

B-005

B-006



B-007

B-008

B-009

【0 0 3 3】

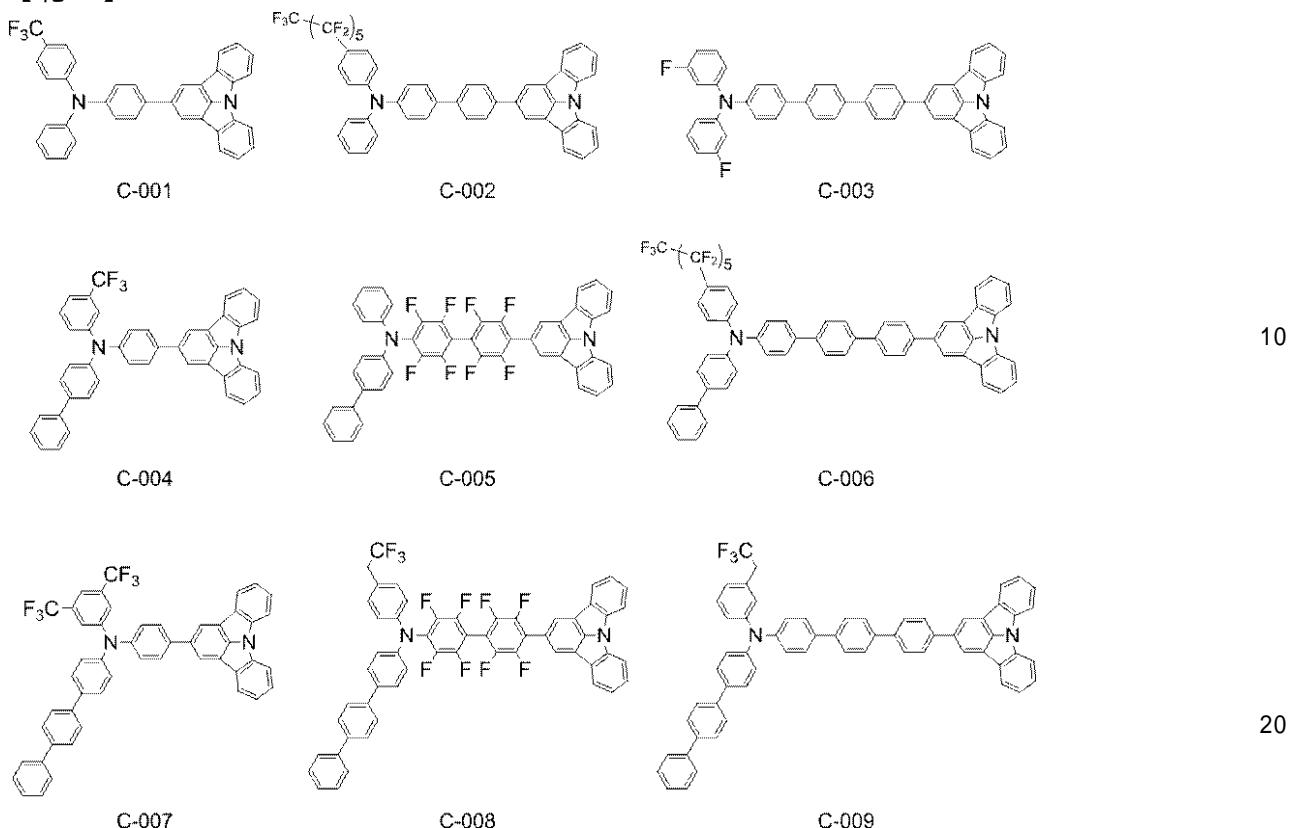
10

20

30

40

【化7】



【0034】

例示化合物のうちA群に示す化合物は、アルキル基およびフッ素原子を含まない。

【0035】

従って、これらA群の化合物は化学的安定性が高く、それらを正孔注入、正孔輸送、正孔阻止材料に用いた有機発光素子では長寿命化が期待できる。

【0036】

例示化合物のうちB群に示す化合物は、アルキル基を含むため、化合物の溶解性が向上し、塗布成膜が容易となる。

【0037】

またHOMO準位を浅くし、有機発光素子に用いた場合には、さらなる低電圧化を期待できる。

【0038】

例示化合物のうちC群に示す化合物は、フッ素原子を含むので、化合物の分子間相互作用が低下する。すると、化合物の昇華性が向上するので、蒸着による成膜が更に容易となる。

【0039】

(本発明に係るアミノインドロ[3,2,1-jk]カルバゾール化合物の合成方法例)

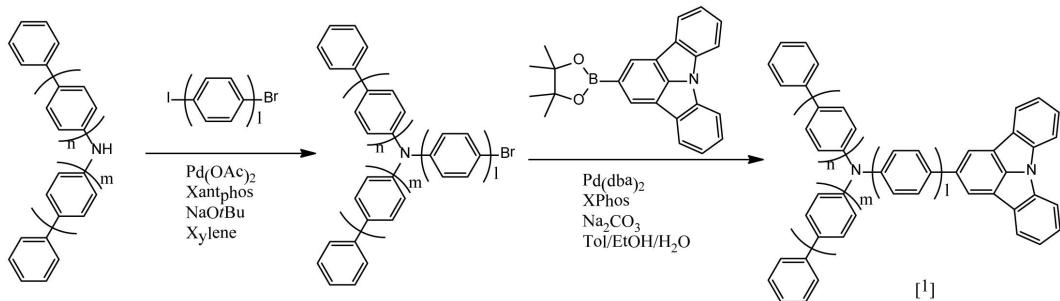
次に、本実施の形態に係る式[1]で示されるアミノインドロ[3,2,1-jk]カルバゾール化合物の合成方法例について説明する。

【0040】

本発明に係るアミノインドロ[3,2,1-jk]カルバゾール化合物は、下記式のように、まず芳香族アミンと、プロモヨードアリールをPd触媒によってカップリングした。次いでアミノインドロ[3,2,1-jk]カルバゾールのビスピナコールボロン酸エステル化合物とPd触媒によってカップリングすることで合成することができる。ただし、本合成法はあくまで一例であり、どのような反応ルートで合成してもよい。

【0041】

【化8】



【0042】

10

上記反応のうち n , m , l またはアルキル基、フッ素原子を適宜選択することで、所望の本発明のアミノインドロ [3 , 2 , 1 - j k] カルバゾール化合物を合成することができる。

【0043】

(本実施形態に係る有機発光素子について)

本実施形態に係る有機発光素子は、互いに対向しあう一対の電極である陽極と陰極とそれらの間に配置される有機化合物層とを少なくとも有する発光素子である。そして本発明に係る有機発光素子は、前記有機化合物層が一般式 [1] で示されるアミノインドロ [3 , 2 , 1 - j k] カルバゾール化合物を有する。

【0044】

20

本実施形態に係る有機発光素子が有する有機化合物層は単層であっても複数層であってもよい。複数層とは、正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層、発光層、ホールプロッキング層、電子輸送層、電子注入層、励起子拡散阻止層等から適宜選択される層である。

【0045】

もちろん、上記群の中から複数を選択し、かつそれらを組み合わせて用いることができる。例えば、一対の電極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層を有する有機発光素子が挙げられる。

【0046】

また、発光層を複数有し、それぞれの素子が異なる発光色を有していてもよい。

【0047】

30

複数の発光層を有する発光素子は、一対の電極の間に複数の発光層を有してもよい。例えば、陽極と陰極との間に赤色緑色青色をそれぞれ発する発光層を積層する構成が挙げられる。

【0048】

本実施形態に係る有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機化合物層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける、電子輸送層もしくはホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる二層から構成されるなど多様な層構成をとることができる。

【0049】

その場合の素子形態は、基板とは逆側から光を取り出すいわゆるトップエミッション方式でも、基板側から光を取り出すいわゆるボトムエミッション方式でも良く、両面取り出しの構成でも使用することができる。

【0050】

40

本発明に係るアミノインドロ [3 , 2 , 1 - j k] カルバゾール化合物は、有機発光素子の有機化合物層として何れの層にでも使用することができるが、正孔注入層、正孔輸送層、または電子阻止層に用いることが好ましい。

【0051】

ここで、正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層とは陽極と発光層との間に配置される有機化合物層である。

【0052】

50

正孔輸送層は、電極から注入された正孔を発光層へと導く層である。正孔輸送層に用いられる材料は、HOMO準位が適切な位置に存在する材料が好ましい。

【0053】

そして、本発明に係るアミノインドロ[3,2,1-jk]カルバゾール化合物はこの条件を満たす適切な化合物である。

【0054】

すなわち、本発明に係るアミノインドロ[3,2,1-jk]カルバゾール化合物は、正孔輸送層に用いられることが好ましい。

【0055】

ここで、本発明の化合物以外にも、必要に応じて従来公知の低分子系及び高分子系の化合物を使用することができる。より具体的には正孔注入性化合物あるいは輸送性化合物あるいはホスト材料あるいは発光性化合物あるいは電子注入性化合物あるいは電子輸送性化合物等と一緒に使用することができる。以下にこれらの化合物例を挙げる。

10

【0056】

正孔注入輸送性材料としては、陽極からの正孔の注入が容易で、注入された正孔を発光層へと輸送することができるよう、正孔移動度が高い材料が好ましい。正孔注入輸送性能を有する低分子及び高分子系材料としては、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、ポリ(ビニルカルバゾール)、ポリ(チオフェン)、その他導電性高分子が挙げられる。

【0057】

主に発光機能に関わる発光材料としては、前述の燐光発光ゲスト材料、もしくはその誘導体以外に、縮環化合物(例えばフルオレン誘導体、ナフタレン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、アントラセン誘導体、ルブレン等)、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、スチルベン誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、有機ベリリウム錯体、及びポリ(フェニレンビニレン)誘導体、ポリ(フルオレン)誘導体、ポリ(フェニレン)誘導体等の高分子誘導体が挙げられる。

20

【0058】

電子注入輸送性材料としては、陰極からの電子の注入が容易で注入された電子を発光層へ輸送することができるものから任意に選ぶことができ、正孔注入輸送性材料の正孔移動度とのバランス等を考慮して選択される。電子注入輸送性能を有する材料としては、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、有機アルミニウム錯体等が挙げられる。

30

【0059】

陽極材料としては仕事関数がなるべく大きなものがよい。

【0060】

例えば金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム、タンクステン等の金属単体あるいはこれらを組み合わせた合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。またポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性ポリマーも使用できる。

40

【0061】

これらの電極物質は一種類を単独で使用してもよいし、二種類以上を併用して使用してもよい。また、陽極は一層で構成されていてもよく、複数の層で構成されていてもよい。

【0062】

一方、陰極材料としては仕事関数の小さなものがよい。例えばリチウム等のアルカリ金属、カルシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、チタニウム、マンガン、銀、鉛、クロム等の金属単体が挙げられる。あるいはこれら金属単体を組み合わせた合金も使用することができる。例えばマグネシウム-銀、アルミニウム-リチウム、アルミニウム-マ

50

ゲネシウム等が使用できる。酸化錫インジウム(ITO)等の金属酸化物の利用も可能である。

【0063】

これらの電極物質は一種類を単独で使用してもよいし、二種類以上を併用して使用してもよい。また陰極は一層構成でもよく、多層構成でもよい。

【0064】

本実施形態に係る有機発光素子において、本発明に係る有機化合物を有する層及びその他の有機化合物からなる層は、以下に示す方法により形成される。

【0065】

一般には真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング、プラズマあるいは、適当な溶媒に溶解させて公知の塗布法(例えば、スピンドルティング、ディッピング、キャスト法、LB法、インクジェット法等)により薄膜を形成する。

【0066】

ここで真空蒸着法や溶液塗布法等によって層を形成すると、結晶化等が起こりにくく経時安定性に優れる。また塗布法で成膜する場合は、適当なバインダー樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

【0067】

上記バインダー樹脂としては、ポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0068】

また、これらバインダー樹脂は、ホモポリマー又は共重合体として一種単独で使用してもよいし、二種以上を混合して使用してもよい。さらに必要に応じて、公知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を併用してもよい。

【0069】

(本実施形態に係る有機発光素子の用途)

本実施形態に係る有機発光素子は、表示装置や照明装置に用いることができる。他にも電子写真方式の画像形成装置の露光光源や液晶表示装置のバックライトなどに用いることができる。

【0070】

表示装置は本実施形態に係る有機発光素子を表示部に有する。この表示部は複数の画素を有する。この画素は本実施形態に係る有機発光素子と発光輝度を制御するためのスイッチング素子の一例としてTFT素子を有する。スイッチング素子は、この有機発光素子の陽極または陰極と薄膜トランジスタのドレイン電極またはソース電極とが接続されている。

【0071】

表示装置はPC、ヘッドマウントディスプレイ、携帯電話等の画像表示装置として用いることができる。表示される画像は、二次元画像、三次元画像を問わない。

【0072】

表示装置は、エリアCCD、リニアCCD、メモリーカード等からの画像情報を入力する画像入力部を有し、入力された画像を表示部に出力する画像出力装置でもよい。

【0073】

画像出力装置は、画像入力部をCCDセンサ等の撮像素子とし、撮像光学系を有するデジタルカメラであってよい。

【0074】

表示装置は、出力されている画像に触れることで入力できる入力機能を有していてよい。例えば、タッチパネル機能等が挙げられる。

【0075】

また表示装置はマルチファンクションプリンタの表示部に用いられてもよい。

10

20

30

40

50

【0076】

本実施形態に係る有機発光素子は照明装置に用いられてもよい。この照明装置は、本実施形態に係る有機発光素子と有機発光素子に接続されたインバータ回路とを有する。

【0077】

本実施形態に係る照明装置の照明光の色は、白色でも、昼白色でも、その他の色でもよい。

【0078】

次に、本実施形態に係る有機発光素子を有する表示装置について図1を用いて説明する。

【0079】

図1は、本実施形態に係る有機発光素子と、有機発光素子に接続するスイッチング素子の一例であるTFT素子とを示した断面模式図である。本図では有機発光素子とTFT素子との組が2組図示されている。構造の詳細を以下に説明する。

【0080】

図1の表示装置は、ガラス等の基板1とその上部にTFT素子又は有機化合物層を保護するための防湿膜2が設けられている。また符号3は金属のゲート電極である。符号4はゲート絶縁膜であり、符号5は半導体層である。

【0081】

薄膜トランジスタ8は、半導体層5とドレイン電極6とソース電極7とを有している。薄膜トランジスタ8の上部には絶縁膜9が設けられ、コンタクトホール10を介して有機発光素子の陽極11とソース電極7とが接続されている。

【0082】

表示装置はこの構成に限られず、陽極または陰極のうちいずれか一方と薄膜トランジスタソース電極またはドレイン電極のいずれか一方とが接続されればよい。

【0083】

有機化合物層12は本図では簡略化して1つの層として図示しているが、実際には多層の有機化合物層からなってもよい。陰極13の上には有機発光素子の劣化を抑制するための第一の保護層14や第二の保護層15が設けられている。

【0084】

本実施形態に係る表示装置においてスイッチング素子に特に制限はなく、トランジスタやMIM素子を用いてよい。トランジスタは単結晶シリコンを用いた薄膜トランジスタ、アモルファスシリコン型のトランジスタ素子等を用いてもよい。薄膜トランジスタはTFT素子とも呼ばれる。

【0085】

有機発光素子はスイッチング素子により発光輝度が制御される。有機発光素子を複数面内に設けることでそれぞれの発光輝度により画像を表示することができる。

【0086】

また、Si基板上にアクティブマトリクスドライバーを作製し、その上に有機発光素子を設けて制御することも可能である。

【0087】

これは精細度によって選択され、たとえば1インチでQVGA程度の精細度の場合はSi基板上有機発光素子を設ける方が好ましい。

【0088】

本実施形態に係る有機発光素子を用いた表示装置を駆動することにより、良好な画質で、安定な長時間表示が可能になる。

【実施例】

【0089】

<実施例1>

(例示化合物A-112の合成)

(1) 中間体PCz-PBの合成

10

20

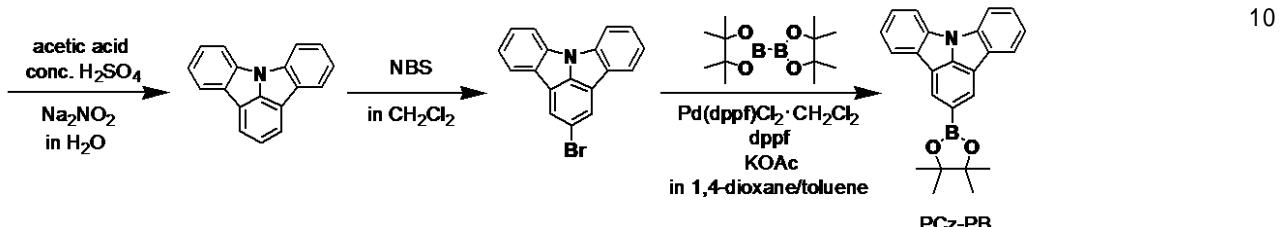
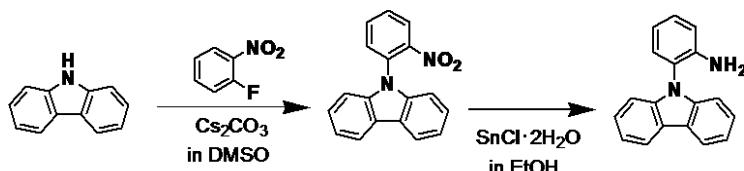
30

40

50

【0090】

【化9】



【0091】

以下に示す試薬、溶媒を反応容器に投入した。

9H-カルバゾール : 120 g (0.718 mol)

2-フルオロニトロベンゼン : 106 g (0.754 mol)

炭酸セシウム : 152 g (1.077 mol)

脱水ジメチルスルホキシド : 1.8 L

20

この反応溶液を、窒素下、室温で3日間攪拌した。反応終了後、反応溶液を3Lの氷水に注ぎ入れ、析出してきた黄色の固体を、室温で30分攪拌した後ろ取した。ろ取した固体を3Lのクロロ正孔ムに溶解させ、水洗し、硫酸マグネシウムにて脱水した後、濃縮して黄色固体の9-(2-ニトロフェニル)-9H-カルバゾールを229 g 得た。

【0092】

続いて以下に示す試薬、溶媒を反応容器に投入した。

9-(2-ニトロフェニル)-9H-カルバゾール : 229 g (0.794 mol)

SnCl₂·2H₂O : 567 g (2.51 mol)

エタノール : 5 L

30

この反応溶液を、窒素下、内温70で8時間加熱攪拌した。反応終了後、反応溶液を放冷し、濃縮し、残渣に5Lの1規定の水酸化ナトリウム水溶液を加えた。懸濁液を室温で1時間攪拌し、ろ過した。ろ取した固体を8Lのトルエンに溶解させ、7Lの1規定の水酸化ナトリウム水溶液を加えた。分液後、水層を抽出し、有機層を水洗した。硫酸マグネシウムにて脱水した後、一度濃縮した後、イソプロピルエーテルで加熱懸濁洗浄し、薄黄色固体の2-(9H-カルバゾール-9-イル)アニリンを124 g 得た(収率61%)。

【0093】

続いて以下に示す試薬、溶媒を反応容器に投入した。

2-(9H-カルバゾール-9-イル)アニリン : 124 g (0.480 mol)

40

酢酸 : 1.2 L

濃硫酸 : 124 mL

この反応溶液を、氷水浴に浸して内温10に冷却した。670 mLの蒸留水に溶解した33.8 gの亜硝酸ナトリウムを15分かけて滴下した。滴下後10分攪拌した後、外温130で20分加熱攪拌した。反応終了後、反応液を放冷し、反応液に1Lの蒸留水を加えて、析出した固体をろ取した。この黄褐色固体を2Lのメタノールで懸濁洗浄し、茶色の固体を得た。この固体をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル)にて精製した後、クロロ正孔ムとエタノールの混合溶媒で再結晶することにより、橙白色固体のアミノインドロ[3,2,1-jk]カルバゾールを83.3 g 得た(収率72%)。

【0094】

50

続いて以下に示す試薬、溶媒を遮光しながら反応容器に投入した。

アミノインドロ [3 , 2 , 1 - j k] カルバゾール : 83.3 g (0 . 345 mol)

N - プロモスクシンイミド : 67.6 g

脱水塩化メチレン : 3 . 3 L

この反応溶液を、遮光したまま室温で 1 時間攪拌した。250 g のシリカゲルを加えて室温で 13 時間攪拌した。反応終了後、シリカゲルをろ取した。ろ取したシリカゲルを 1 L のクロロホルムで 3 回に分けて洗浄した後、クロロホルムを集めて水洗し、無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。濃縮して得られた固体をトルエンで再結晶し、酢酸で加熱洗浄して、白色固体の 2 - プロモアミノインドロ [3 , 2 , 1 - j k] カルバゾールを 62.2 g 得た (収率 57 %)。

10

【 0095 】

また ¹ H - NMR 分析により得られた化合物の同定を行った。

[¹ H - NMR (300 MHz, CDCl₃)]

8 . 12 (s , 2 H) , 8 . 06 - 8 . 03 (d , 2 H) , 7 . 87 - 7 . 84 (d , 2 H) , 7 . 59 - 7 . 53 (t , 2 H) , 7 . 38 - 7 . 32 (t , 2 H) .

【 0096 】

続いて以下に示す試薬、溶媒を遮光しながら反応容器に投入した。

2 - プロモアミノインドロ [3 , 2 , 1 - j k] カルバゾール : 55.0 g (0 . 172 mol)

ビス (ピナコラート) ジボロン : 52.4 g (0 . 206 mol)

20

[1 , 1 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] パラジウム (II) ジクロリドジクロロメタン付加物 : 2 . 11 g (2 . 58 mmol)

1 , 1 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン : 1 . 43 g (2 . 58 mmol)

酢酸カリウム : 42.2 g (0 . 430 mol)

脱水 1 , 4 - ジオキサン : 55.0 ml

脱水トルエン : 55.0 ml

この反応溶液を、脱気した後、アルゴン下で外温 120 で 17 時間加熱攪拌した。反応終了後、放冷し、反応液を濃縮した。濃縮して得られた固体をトルエンで加熱懸濁洗浄し、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル) にて精製し、白色固体を得た。この固体をヘキサンとイソプロピルエーテルで洗浄し、白色固体の PCz - PB を 48 g 得た (収率 76 %)。

30

【 0097 】

また ¹ H - NMR 分析により得られた化合物の同定を行った。

[¹ H - NMR (300 MHz, CDCl₃)]

8 . 57 (s , 2 H) , 8 . 15 - 8 . 13 (d , 2 H) , 7 . 93 - 7 . 90 (d , 2 H) , 7 . 59 - 7 . 53 (t , 2 H) , 7 . 39 - 7 . 34 (t , 2 H) , 1 . 45 (s , 12 H) .

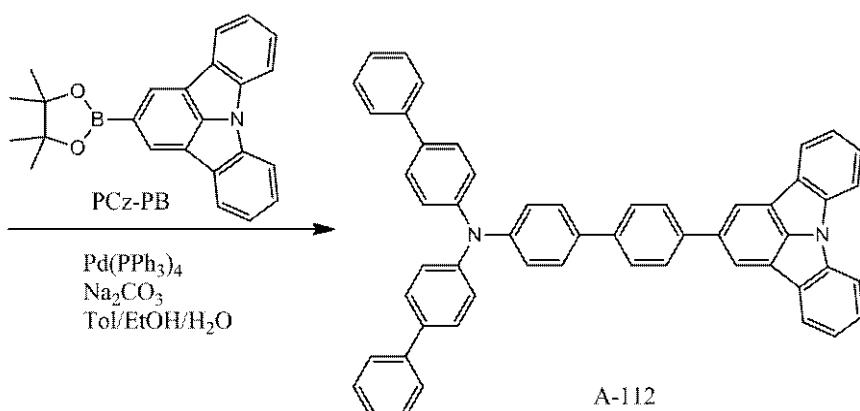
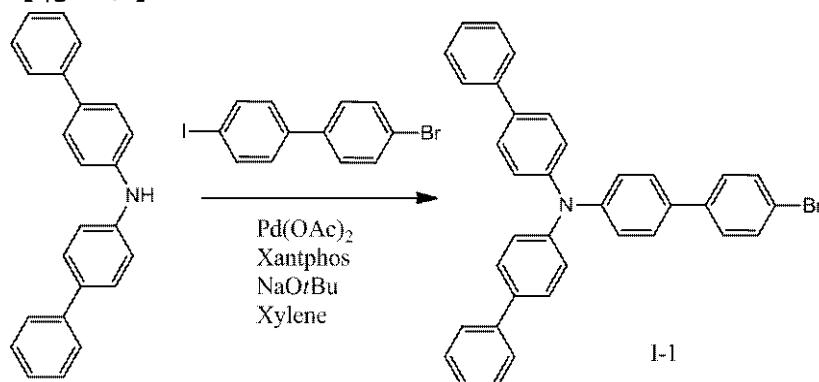
【 0098 】

(2) 例示化合物 A - 112 の合成

【 0099 】

40

【化10】



【0100】

以下に示す試薬、溶媒を反応容器に投入した。

ビス([1 , 1 ' - ピフェニル] - 4 - イル) アミン : 0 . 9 8 5 g (3 . 0 6 m m o l)

4 - ブロモ - 4 ' - ヨード - 1 , 1 ' - ピフェニル : 1 . 0 g (2 . 7 9 m m o l)

酢酸パラジウム : 1 6 m g (0 . 0 7 m m o l)

キサントホス : 8 1 m g (0 . 1 4 m m o l)

ナトリウムターシャリーブトキシド : 4 0 2 m g (4 . 1 8 m m o l)

キシレン : 1 0 m L

この反応溶液を、窒素下、外温120°で2時間加熱攪拌した。反応終了後、放冷し、反応溶液に30mLのメタノールを加えた。これをメタノールで洗浄、吸引ろ過し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、トルエン/ヘプタン=1/2)にて精製し、白色粉末I-1を1.052g得た(収率68%)。

【0101】

続いて以下に示す試薬、溶媒を反応容器に投入した。

PCz-PB : 4 5 5 m g (1 . 2 4 m m o l)

I-1 : 6 9 0 m g (1 . 2 4 m m o l)

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) : 2 8 m g (0 . 0 2 4 m m o l)

炭酸ナトリウム : 2 6 3 m g (2 . 4 8 m m o l)

トルエン : 4 0 m L

エタノール : 2 0 m L

水 : 2 0 m L

この反応溶液を、外温100°で5時間加熱攪拌した。反応終了後、放冷し、反応溶液にメタノールを加え、洗浄、吸引ろ過した。これにトルエンを加えて加熱溶解後、シリカゲルで熱時ろ過し、再結晶し、白色粉末を得た。次いで得られた粉末を130°で真空乾燥後、10⁻⁴Pa、380°の条件下で昇華精製を行い、高純度の例示化合物A-112を得た。

10

20

30

40

50

2を135mg得た(収率15%)。

【0102】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

【MALDI-TOF-MS】

実測値: m/z = 712.405 計算値: C₅₄H₃₆N₂ = 712.29

【¹H-NMR (400MHz、CDCl₃)】

8.31 (s, 2H), 8.20 - 8.18 (d, 2H), 7.95 - 7.93 (d, 2H), 7.86 - 7.84 (d, 2H), 7.77 - 7.75 (d, 2H), 7.65 - 7.54 (m, 12H), 7.46 - 7.26 (m, 14H).

次に例示化合物A-112について、超高感度示差走査熱量計DSC 204 F1 10 Phoenix^(R)にてガラス転移温度(以下T_g)の測定を行ったところT_g = 145であった。

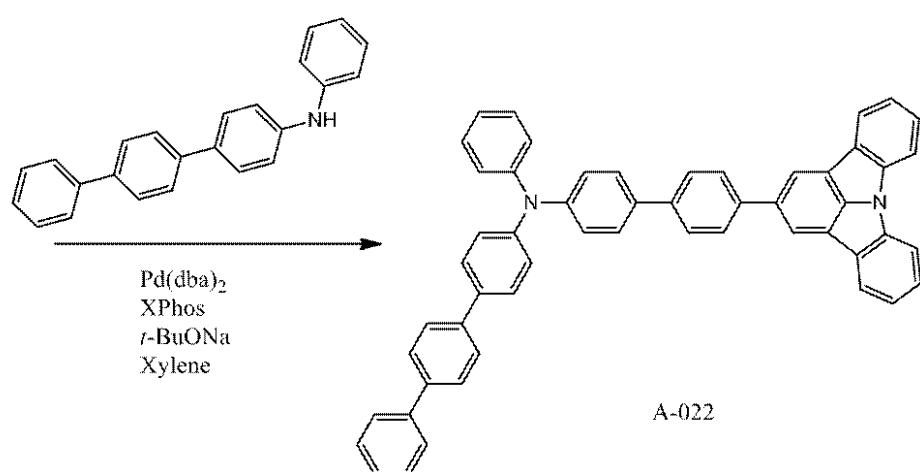
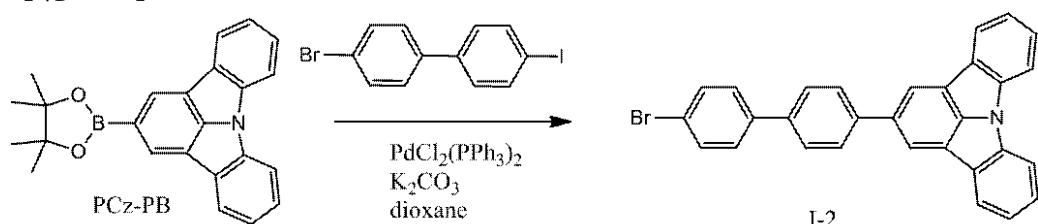
【0103】

<実施例2>

(例示化合物A-022の合成)

【0104】

【化11】



【0105】

以下に示す試薬、溶媒を反応容器に投入した。

PCz-PB: 3.67g (10mmol)

4-ブロモ-4'-ヨード-1,1'-ビフェニル: 3.59g (10mmol)

ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム: 280mg (0.4mmol)

炭酸カリウム: 2.07g (15mmol)

ジオキサン: 80mL

水: 5mL

この反応溶液を、窒素下、外温100で9時間加熱攪拌した。反応終了後、放冷し、反応溶液に200mLのクロロベンゼンを加え、加熱溶解後、シリカゲルで熱時ろ過し、再結晶し、濃縮した。これにトルエン100mLを足して再結晶し、これを130で真空乾燥し、I-2を2.3g得た(収率48.6%)。

【0106】

続いて以下に示す試薬、溶媒を反応器に投入した。

N - フェニル - [1 , 1 ' : 4 ' 、 1 ' ' - ターフェニル] - 4 - アミン : 1 . 0 5 g (3 . 3 0 m m o l)

I - 2 : 1 . 5 4 g (3 . 2 6 m m o l)

ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) : 9 4 m g (0 . 1 6 3 m m o l)

X P h o s : 1 5 5 m g (0 . 3 2 5 m m o l)

ナトリウムターシャリーブトキシド : 6 2 6 m g (6 . 5 1 m m o l)

キシレン : 1 0 0 m l

この反応溶液を、窒素下、外温 120 で 3 時間加熱攪拌した。反応終了後、これにトルエンを加えて加熱溶解後、シリカゲルで熱時ろ過し、再結晶し、白色粉末を得た。次いで得られた粉末を 130 で真空乾燥後、 $3 . 3 \times 10^{-3}$ Pa、380 の条件下で昇華精製を行い、高純度の例示化合物 A - 022 を 230 m g 得た。 10

【 0107 】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[M A L D I - T O F - M S]

実測値 : m / z = 712 . 484 計算値 : C₅H₃N₂ = 712 . 29

[¹ H - N M R (4 0 0 M H z 、 C D C l₃)]

8 . 3 1 (s , 2 H) , 8 . 2 1 - 8 . 1 9 (d , 2 H) , 7 . 9 6 - 7 . 9 4 (d , 2 H) , 7 . 8 6 - 7 . 8 4 (d , 2 H) , 7 . 7 6 - 7 . 7 4 (d , 2 H) , 7 . 6 8 - 7 . 5 6 (m , 1 2 H) , 7 . 4 9 - 7 . 3 1 (m , 8 H) , 7 . 2 5 - 7 . 2 2 (m , 5 H) , 7 . 1 1 - 7 . 0 7 (t , 1 H) .

次に例示化合物 A - 022 について、超高感度示差走査熱量計 D S C 204 F 1 Phoenix^(R) にてガラス転移温度 (以下 T_g) の測定を行ったところ T_g = 143 であった。

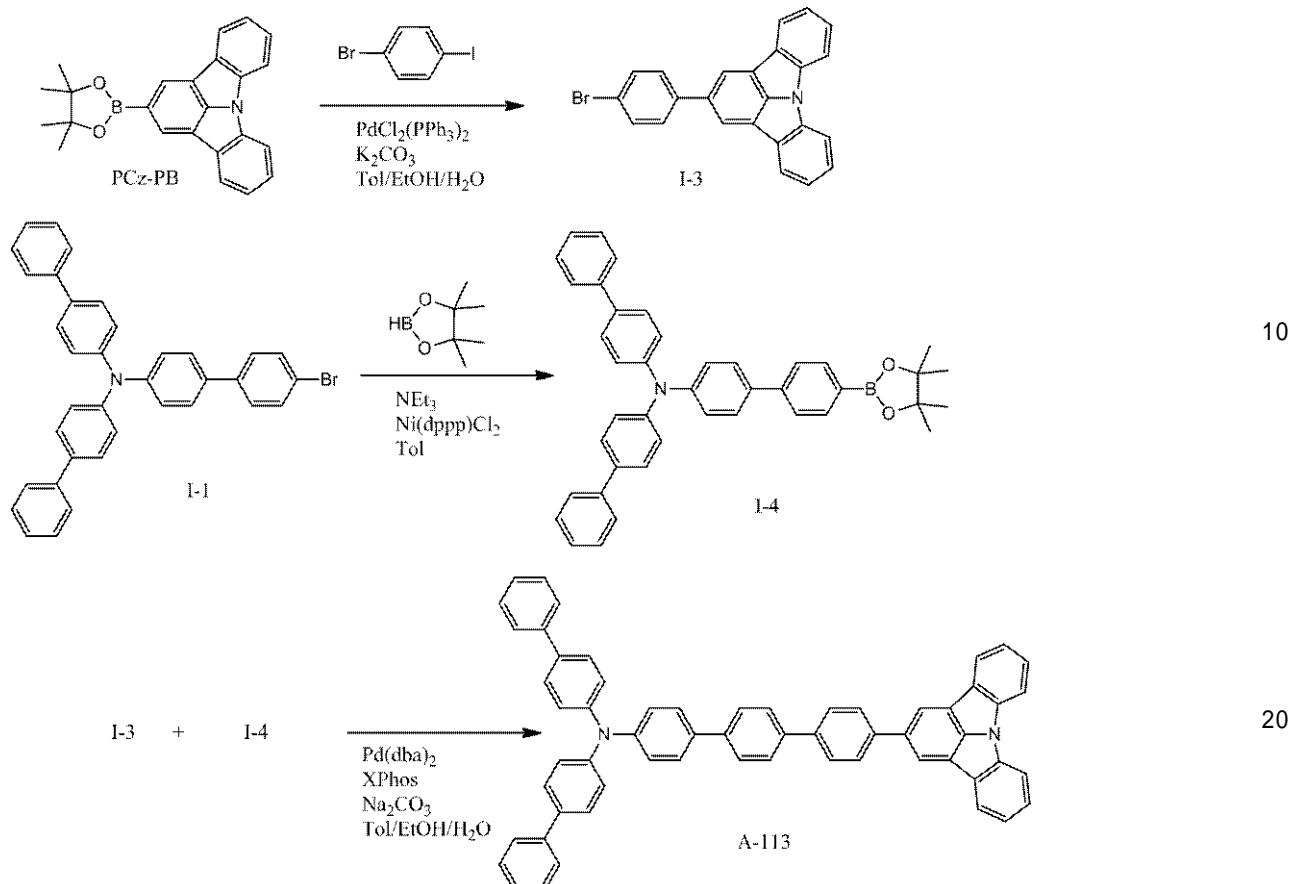
【 0108 】

< 実施例 3 >

(例示化合物 A - 113 の合成)

【 0109 】

【化12】



【0110】

(1) 中間体 I - 3 の合成

以下に示す試薬、溶媒を反応容器に投入した。

PCz - PB : 5 g (13.6 mmol)

4 - ブロモ - 4' - ヨード - 1 , 1' - ビフェニル : 3.85 g (12.5 mmol)

ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム : 478 mg (0.68 mmol)

炭酸カリウム : 5.64 g (40.8 mmol)

トルエン : 100 mL

エタノール : 50 mL

水 : 50 mL

この反応溶液を、窒素下、外温100 で3時間加熱攪拌した。反応終了後、放冷し、反応溶液にトルエンを加え、抽出し、濃縮した。これをカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、クロロホルム/ヘプタン = 1/2)にて精製し、濃縮した。さらに130 で真空乾燥し、I - 3 を2 g 得た(収率40.4%)。

【0111】

(2) 中間体 I - 4 の合成

以下に示す試薬、溶媒を反応容器に投入した。

I - 1 : 1.4 g (2.53 mmol)

トルエン : 50 mL

この反応溶液を、窒素バーリングした後、さらに以下に示す試薬を反応器に投入した。

トリエチルアミン : 2.65 mL (20.2 mmol)

[1 , 3 - ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)ジクロリド : 274 mg (0.50 mmol)

4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン : 1.84 mL (12.68 mmol)

この反応溶液を、窒素下、外温100 で6時間加熱攪拌した。反応終了後、放冷し、

40

50

反応溶液にトルエンを加え、抽出し、濃縮した。これをカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、トルエン / ヘプタン = 1 / 2）にて精製し、濃縮した。これにメタノールを加え、洗浄、ろ過した。さらに 130 で真空乾燥し、I - 4 を 1.22 g 得た（収率 80.4 %）。

【0112】

（3）例示化合物 A - 113 の合成

以下に示す試薬、溶媒を反応容器に投入した。

I - 3 : 792 mg (2 mmol)

I - 4 : 1.2 g (2 mmol)

ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）: 23 mg (0.04 mmol)

10

XPhos: 38 mg (0.08 mmol)

炭酸ナトリウム: 636 mg (6 mmol)

トルエン: 50 ml

エタノール: 20 ml

水: 20 ml

この反応溶液を、窒素下、外温 90 で 3 時間加熱攪拌した。反応終了後、これに水、エタノールを加えて吸引ろ過した。これをカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、クロロベンゼン / メチルシクロヘキサン = 1 / 2）にて精製し、濃縮した。さらにエタノールで洗浄、吸引ろ過した。次いで得られた粉末を 110 で真空乾燥後、 4.1×10^{-4} Pa、395 の条件下で昇華精製を行い、高純度の例示化合物 A - 113 を 418 mg 得た（収率 26.4 %）。

20

【0113】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS]

実測値: m/z = 788.734 計算値: C₆₀H₄₀N₂ = 788.32

[¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)]

8.32 (s, 2H), 8.21 - 8.19 (d, 2H), 7.96 - 7.94 (d, 2H), 7.89 - 7.87 (d, 2H), 7.82 - 7.78 (m, 4H), 7.74 - 7.71 (d, 2H), 7.62 - 7.54 (m, 13H), 7.46 - 7.26 (m, 13H).

30

次に例示化合物 A - 113 について、超高感度示差走査熱量計 DSC 204 F1 Phoenix^(R)にてガラス転移温度（以下 T_g）の測定を行ったところ T_g = 157 であった。

【0114】

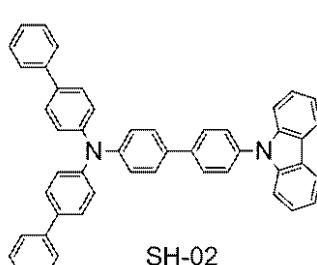
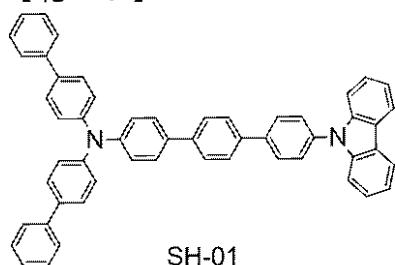
<比較例 1>

（ガラス転移温度 T_g の比較）

下記に示す比較化合物 SH - 01 乃至比較化合物 SH - 02 について、DSC にてガラス転移温度（以下 T_g）の測定を行ったところそれぞれ T_g = 141 、 T_g = 125 であった。本実施例との比較を表 1 に示す。

【0115】

【化13】



【0116】

40

【表1】

	ガラス転移温度Tg/°C
実施例化合物A-112	145
比較例化合物SH-02	125
実施例化合物A-113	157
比較例化合物SH-01	141

【0117】

比較化合物SH-01乃至SH-02のカルバゾリル基をインドロ[3,2,1-jk]カルバゾリル基に変えることによって16~20Tgが高くなる。よって本実施例化合物の方が、熱安定性が良くなることが分かる。

【0118】

<実施例4>

本実施例では、基板上に順次陽極/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/電子注入層/陰極が設けられた構成のボトムエミッション型の有機発光素子を以下に示す方法で作製した。

【0119】

ガラス基板上に、陽極としてITO(酸化錫インジウム)をスパッタ法にて膜厚120nmで製膜した。次にITOを成膜したガラス基板をアセトン、イソプロピルアルコール(IPA)で順次超音波洗浄し、次いでIPAで煮沸洗浄後乾燥した。さらにUV/Oゾン洗浄した。このように処理を施したガラス基板を透明導電性支持基盤として使用した。このITO基板上に、以下に示す有機化合物層及び電極層を、真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着によって連続的に製膜した。

正孔輸送層(25nm) A-112

発光層(20nm) ホスト材料:H-1、ゲスト材料:D-1(1wt%)

正孔阻止層(10nm) HBM-1

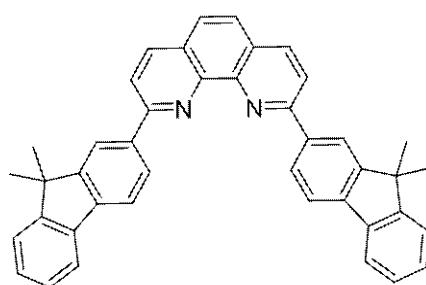
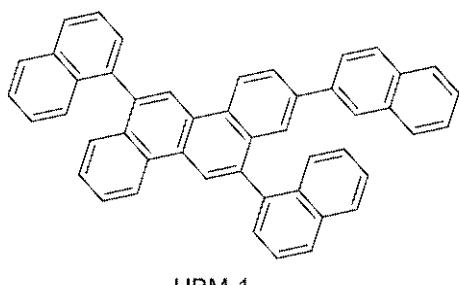
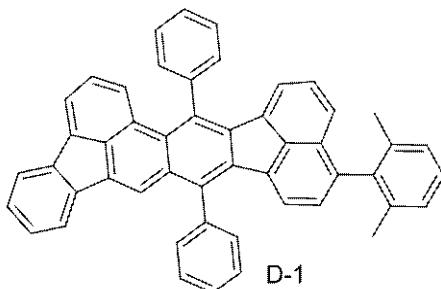
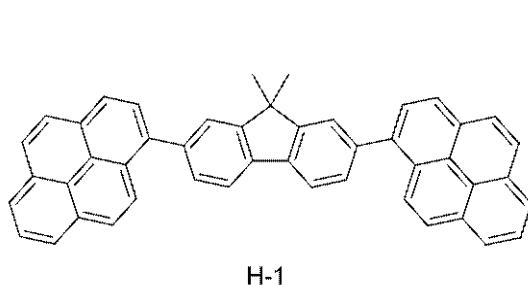
電子輸送層(20nm) ETM-1

電子注入層(0.5nm) フッ化リチウム

金属電極層(100nm) アルミニウム

【0120】

【化14】



10

20

30

40

50

【0121】

次に、有機発光素子が水分の吸着によって素子劣化が起こらないように、乾燥空気雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせアクリル樹脂系接着材で封止した。以上のようにして有機発光素子を得た。

【0122】

得られた有機発光素子について、ITO電極を正極、アルミニウム電極を負極にして、印加電圧をかけたところ、青色発光が観測された。有機発光素子の特性は、電流電圧特性をケースレー社製・電流計2700で測定し、発光輝度は、トプコン社製BM7-fastで測定した。

【0123】

実施例4に用いたH-1, D-1, HBM-1, ETM-1はそれぞれ、US2005/0236977号公報、特開2010-270103号公報、WO2010/107037パンフレット、WO2009/139501パンフレットを参考にして合成した。

【0124】

<実施例5>

実施例4において、正孔輸送層にA-112の代わりにA-022を使用した。得られた有機発光素子について、ITO電極を正極、A1電極を負極にして、印加電圧をかけたところ、青色発光が観測された。

【0125】

<実施例6>

実施例4において、正孔輸送層にA-112の代わりにA-113を使用した。得られた有機発光素子について、ITO電極を正極、A1電極を負極にして、印加電圧をかけたところ、青色発光が観測された。

【0126】

<比較例2>

実施例4において、正孔輸送層にA-112の代わりにSH-01を使用した。得られた有機発光素子について、ITO電極を正極、A1電極を負極にして、印加電圧をかけたところ、青色発光が観測された。

【0127】

実施例4乃至6および比較例2に関して、6000cd/m²時の相対電圧（比較例2を1とする）および25mA/m²で定電流駆動させた時の輝度4%減少までの相対時間（比較例2を1とする）を表2に示す。

【0128】

【表2】

	化合物名	6000cd/m ² 時の相対電圧/V	25mA/m ² 定電流駆動時、輝度4%減少までの相対時間
実施例4	A-112	0.968	1
実施例5	A-022	0.966	1.31
実施例6	A-113	0.957	1.58
比較例2	SH-01	1	1

【0129】

本実施例化合物の方が比較例化合物と比べて駆動電圧の低電圧化および駆動耐久時間の向上を実現できた。

【0130】

以上のように本発明に係るアミノインドロ[3,2,1-alkyl]カルバゾール化合物は、熱安定性が良好な化合物であり、有機発光素子に用いた場合、駆動電圧が低く、駆動耐久性が良い発光素子を得ることができる。

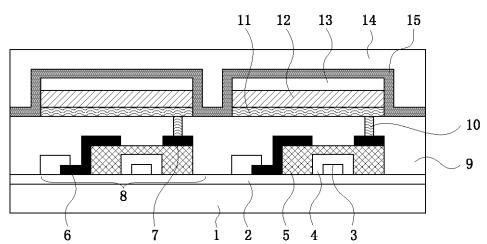
10

20

30

40

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 0 9 F 9/30 3 6 5

(72)発明者 村椿 方規

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 川村 大輔

(56)参考文献 国際公開第2011/088877 (WO, A1)

特表2013-518068 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8

H 0 1 L 5 1 / 5 0 - 5 1 / 5 6

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