

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6781630号
(P6781630)

(45) 発行日 令和2年11月4日 (2020.11.4)

(24) 登録日 令和2年10月20日 (2020.10.20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 471/14 (2006.01)

C O 7 D 471/14 1 O 2

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 7 D 471/14 C S P

H O 1 L 51/50 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 5 O

H O 5 B 33/14 B

H O 5 B 33/22 B

請求項の数 12 (全 70 頁)

(21) 出願番号 特願2016-513643 (P2016-513643)
 (86) (22) 出願日 平成27年4月15日 (2015.4.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/002077
 (87) 国際公開番号 W02015/159541
 (87) 国際公開日 平成27年10月22日 (2015.10.22)
 審査請求日 平成30年2月5日 (2018.2.5)
 審判番号 不服2019-11229 (P2019-11229/J1)
 審判請求日 令和1年8月27日 (2019.8.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-86315 (P2014-86315)
 (32) 優先日 平成26年4月18日 (2014.4.18)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 516003621
 株式会社 K y u l u x
 福岡県福岡市西区九大新町4番地1
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 安達 千波矢
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
 国立大学法人九州大学内
 (72) 発明者 安田 琢磨
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
 国立大学法人九州大学内
 (72) 発明者 志津 功将
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
 国立大学法人九州大学内

最終頁に続く

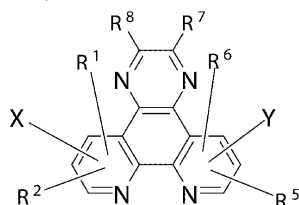
(54) 【発明の名称】 テトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物、発光材料および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 (1 a) で表されるテトラアザトリフェニレン化合物。

【化1】



(1 a)

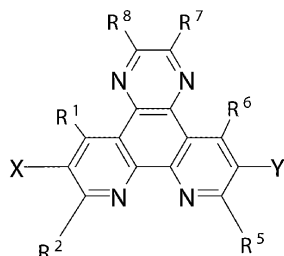
(式中、X、Yは相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換のカルbazolリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、R¹ ~ R²、R⁵ ~ R⁸は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していて

もよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、隣り合う基同士で、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項 2】

下記一般式 (1 a - 1) で表される請求項 1 記載のテトラアザトリフェニレン化合物。

【化 2】



10

(1 a - 1)

(式中、X、Y は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換のカルbazリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、R¹ ~ R²、R⁵ ~ R⁸ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、隣り合う基同士で、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

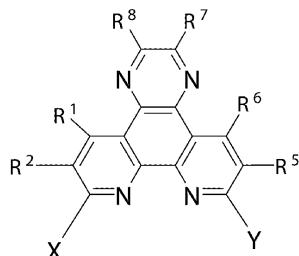
20

30

【請求項 3】

下記一般式 (1 a - 2) で表される請求項 1 記載のテトラアザトリフェニレン化合物。

【化 3】



40

(1 a - 2)

(式中、X、Y は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換のカルbazリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、R¹ ~ R²、R⁵ ~ R⁸ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭

50

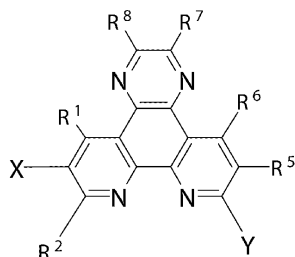
素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、隣り合う基同士で、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項 4】

下記一般式 (1 a - 3) で表される請求項 1 記載のテトラアザトリフェニレン化合物。

10

【化 4】



(1 a - 3)

(式中、X、Y は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換のカルbazリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、R¹ ~ R²、R⁵ ~ R⁸ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、隣り合う基同士で、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

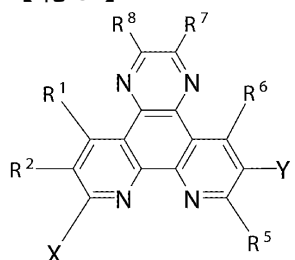
20

30

【請求項 5】

下記一般式 (1 a - 4) で表される請求項 1 記載のテトラアザトリフェニレン化合物。

【化 5】



(1 a - 4)

(式中、X、Y は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換のカルbazリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、R¹ ~ R²、R⁵ ~ R⁸ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有し

40

50

ていてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、隣り合う基同士で、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

10

【請求項 6】

前記請求項 1 に記載のテトラアザトリフェニレン化合物からなる発光材料。

【請求項 7】

遅延蛍光を放射する請求項 6 記載の発光材料。

【請求項 8】

一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記請求項 1 に記載のテトラアザトリフェニレン化合物が、少なくとも 1 つの有機層の構成材料として用いられている有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

前記した有機層が発光層である請求項 8 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【請求項 10】

前記した発光層が遅延蛍光を放射する請求項 9 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】

前記した有機層が電子輸送層である請求項 8 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 12】

前記した有機層が正孔阻止層である請求項 8 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種の表示装置に好適な自己発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子に適した化合物と該素子に関するものであり、詳しくはテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物と、該化合物からなる発光材料と、該化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子は自己発光性素子であるので、液晶素子に比べて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であるため、活発な研究がなされてきた。

40

【0003】

近年、素子の発光効率を上げる試みとして、燐光発光体を用いて燐光を発生させる、すなわち三重項励起状態からの発光を利用する素子が開発されている。励起状態の理論によれば、燐光発光を用いた場合には、従来の蛍光発光の約 4 倍の発光効率が可能になるという、顕著な発光効率の向上が期待される。

1993 年にプリンストン大学の M. A. Baldo らは、イリジウム錯体を用いた燐光発光素子によって 8 % の外部量子効率を実現させた。

また、熱活性化遅延蛍光 (TADF) による発光を利用する素子も開発されている。2011 年に九州大学の安達らは、熱活性化遅延蛍光材料を用いた素子によって 5.3 % の

50

外部量子効率を実現させた（例えば、非特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 4 】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以後、有機 E L 素子と略称する。）においては、正負の両電極より発光物質にキャリアを注入し、励起状態の発光物質を生成し、発光させる。通常、キャリア注入型の有機 E L 素子の場合、生成した励起子のうち、励起一重項状態に励起されるのは 25% であり、残り 75% は励起三重項状態に励起されると言われている。従って、励起三重項状態からの発光である燐光を利用するほうが、エネルギーの利用効率が高いことが考えられる。しかしながら、燐光は、励起三重項状態の寿命が長いため、励起状態の飽和や励起三重項状態の励起子との相互作用によるエネルギーの失活が起こるため、一般に量子収率が高くない場合が多い。

10

そこで、遅延蛍光を示す材料を利用する有機 E L 素子が考えられる。ある種の蛍光物質は、系間交差などにより励起三重項状態へとエネルギーが遷移した後、三重項 - 三重項消滅あるいは熱エネルギーの吸収により、励起一重項状態に逆系間交差され蛍光を放射する。有機 E L 素子においては、後者の熱活性化型の遅延蛍光を示す材料が特に有用であると考えられる。ここで、有機 E L 素子に遅延蛍光材料を利用した場合、励起一重項状態の励起子は通常通り蛍光を放射する。一方、励起三重項状態の励起子は、デバイスが発する熱を吸収して励起一重項へ系間交差され蛍光を放射する。この場合、励起一重項からの発光であるため蛍光と同波長での発光でありながら、励起三重項状態から励起一重項状態への逆系間交差により、生じる光の寿命、すなわち発光寿命は通常の蛍光や燐光よりも長くなるため、これらよりも遅延した蛍光として観察される。これを遅延蛍光として定義できる。

20

このような熱活性化型の励起子移動機構を用いること、すなわち、キャリア注入後に熱エネルギーの吸収を経ることにより、通常は 25% しか生成しなかった励起一重項状態の化合物の比率を 25% 以上に引き上げることが可能となる。100 未満の低い温度でも強い蛍光および遅延蛍光を発する化合物を用いれば、デバイスの熱で十分に励起三重項状態から励起一重項状態への系間交差が生じ、遅延蛍光を放射することから、発光効率が飛躍的に向上する（例えば、特許文献 1 および特許文献 2 参照）。

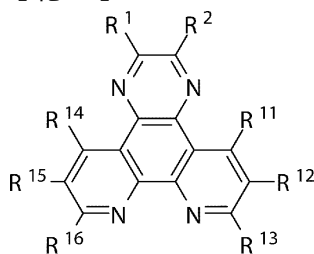
【 0 0 0 5 】

電子輸送材として下記の一般式（X）で表されるテトラアザトリフェニレン構造を有する化合物が提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。

【 0 0 0 6 】

30

【化 1】



（ X ）

【 0 0 0 7 】

40

しかしながら、これらの化合物自体を発光させる発光材料としての開示はなされておらず、遅延蛍光をもたらすことについては開示も示唆もなされていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特開 2004 - 241374 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 024830 号公報

【特許文献 3】特開 2005 - 281136 号公報

【非特許文献】

【 0 0 0 9 】

50

- 【非特許文献 1】Appl. Phys. Lett., 98, 083302 (2011)
 【非特許文献 2】Synth. Commun., 11, 513 (1981)
 【非特許文献 3】Appl. Phys. Lett., 101, 093306 (2012)
 【非特許文献 4】Chem. Commun., 48, 11392 (2012)
 【非特許文献 5】NATURE 492, 235 (2012)
 【非特許文献 6】有機 EL 討論会第 1 回例会予稿集、19 (2005)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、高効率の有機 EL 素子用の材料として、蛍光および遅延蛍光を放射する化合物を提供し、さらにこの化合物を用いて、有機フォトルミネッセンス素子（以後、有機 PL 素子と略称する。）や高効率、高輝度の有機 EL 素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

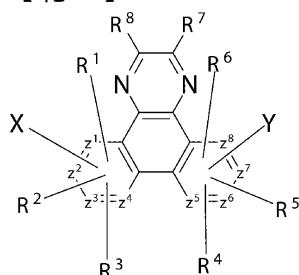
そこで本発明者らは上記の目的を達成するために、テトラアザトリフェニレン環構造にカルバゾール環、フェノキサジン環、アクリダン環などの複素環構造、および/または、ジフェニルアミノ基などのジアリールアミノ基構造を有する化合物に着目し、理論計算より得られる励起三重項エネルギーと励起一重項エネルギーの差（ E_{ST} ）および振動子強度（ f ）を指標に化合物を設計して化学合成し、実際に発光（PL）スペクトルを測定することによって遅延蛍光を放射する新規なテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物を見出した。そして、該化合物を用いた種々の有機 EL 素子を試作し、素子の特性評価を鋭意行った結果、本発明を完成するに至った。

【0012】

1) すなわち本発明は、下記一般式（1）で表される、テトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物である。

【0013】

【化 2】



(1)

【0014】

（式中、Xは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、Yは水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、 $R^1 \sim R^8$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状も

しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。Z¹ ~ Z⁸ は炭素原子もしくは窒素原子であり、Z¹ ~ Z⁴ の少なくとも 1 つが窒素原子であって、かつ Z⁵ ~ Z⁸ の少なくとも 1 つが窒素原子であるものとし、この場合の窒素原子は R¹ ~ R⁶ の水素原子もしくは置換基を有さないものとする。)

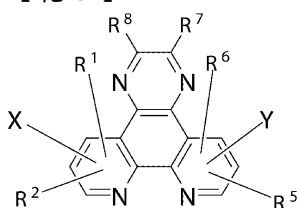
10

【0015】

2) また本発明は、下記一般式 (1a) で表される、上記 1) 記載のテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物である。

【0016】

【化 3】



20

(1a)

【0017】

(式中、X は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、Y は水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、R¹ ~ R²、R⁵ ~ R⁸ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

30

40

【0018】

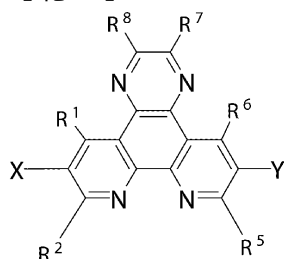
3) また本発明は、下記一般式 (1a-1) で表される、上記 1) 記載のテトラアザト

50

リフェニレン環構造を有する化合物である。

【 0 0 1 9 】

【 化 4 】



(1 a - 1)

【 0 0 2 0 】

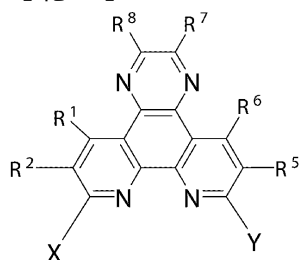
(式中、Xは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、Yは水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、R¹ ~ R²、R⁵ ~ R⁸は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

【 0 0 2 1 】

4) また本発明は、下記一般式(1 a - 2)で表される、上記1)記載のテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物である。

【 0 0 2 2 】

【 化 5 】



(1 a - 2)

【 0 0 2 3 】

(式中、Xは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素

10

20

30

40

50

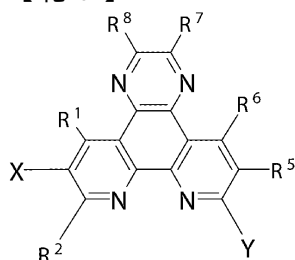
環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、Yは水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、 $R^1 \sim R^2$ 、 $R^5 \sim R^8$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

【0024】

5) また本発明は、下記一般式(1a-3)で表される、上記1)記載のテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物である。

【0025】

【化6】



(1a-3)

【0026】

(式中、Xは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、Yは水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、 $R^1 \sim R^2$ 、 $R^5 \sim R^8$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし

6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

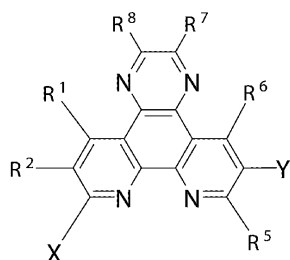
【0027】

10

6) また本発明は、下記一般式(1a-4)で表される、上記1)記載のテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物である。

【0028】

【化7】



20

(1a-4)

【0029】

(式中、Xは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、Yは水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基を表し、R¹~R²、R⁵~R⁸は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基であって、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。)

30

40

【0030】

7) また本発明は、前記一般式(1)において、X、Yが相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換のカルバゾリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、または芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で

50

置換されたジ置換アミノ基から選ばれる基である、上記 1) 記載のテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物である。

【 0 0 3 1 】

8) また本発明は、上記 1) 記載のテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物からなる発光材料である。

【 0 0 3 2 】

9) また本発明は、熱活性化遅延蛍光を放射することを特徴とする、上記 8) 記載の発光材料である。

【 0 0 3 3 】

1 0) また本発明は、一对の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記 1) 記載のテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物が、少なくとも 1 つの有機層の構成材料として用いられていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【 0 0 3 4 】

1 1) また本発明は、前記した有機層が発光層である上記 1 0) 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【 0 0 3 5 】

1 2) また本発明は、遅延蛍光を放射することを特徴とする、上記 1 1) 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【 0 0 3 6 】

1 3) また本発明は、前記した有機層が電子輸送層である上記 1 0) 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【 0 0 3 7 】

1 4) また本発明は、前記した有機層が正孔阻止層である上記 1 0) 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【 0 0 3 8 】

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

【 0 0 3 9 】

一般式 (1) 中の X で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n - ヘキシル基などの炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、

10

20

30

40

50

アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、カルボリニル基、アクリジニル基、フェナジニル基などの芳香族複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基などの芳香族複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、芳香族複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0040】

一般式(1)中のXで表される「芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、上記の一般式(1)中のXで表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」に関して示したものと同様の基をあげることができる。また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、上記の一般式(1)中のXで表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」の「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

【0041】

一般式(1)中のXとしては、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」、「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」または「芳香族炭化水素基、もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基」であることが好ましく、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「芳香族炭化水素基で置換されたジ置換アミノ基」であることがより好ましく、特にカルバゾリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、ジフェニルアミノ基であることが好ましい。ここで、アクリジニル基、フェナジニル基としては、9,9-ジメチル-9,10-ジヒドロアクリジニル基、10-フェニルフェナジニル基が好ましい。

また、これらの基が有する置換基としては、カルバゾリル基、芳香族炭化水素基で置換されたジ置換アミノ基が好ましく、カルバゾリル基、ジフェニルアミノ基がより好ましい。

【0042】

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

10

20

30

40

50

ペンチル基、シクロヘキシル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2 - プテニル基などをあげることができる。また、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0043】

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

【0044】

一般式(1)中のYで表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」としては、具体的に、メチルオキシ基、エチルオキシ基、n - プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n - ブチルオキシ基、tert - ブチルオキシ基、n - ペンチルオキシ基、n - ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1 - アダマンチルオキシ基、2 - アダマンチルオキシ基などをあげることができる。また、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0045】

一般式(1)中のYで表される「置換基を有する炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリアルオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリアルアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエ

ニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、カルボリニル基、アクリジニル基、フェナジニル基などの芳香族複素環基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0046】

一般式(1)中のYで表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、上記の一般式(1)中のXで表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」に関して示したものと同様の基をあげることができる。また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、上記の一般式(1)中のXで表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」の「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

【0047】

一般式(1)中のYで表される「置換もしくは無置換のアリールオキシ基」における「アリールオキシ基」としては、具体的に、フェニルオキシ基、ピフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラセニルオキシ基、フェナントレニルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などをあげることができる。

【0048】

一般式(1)中のYで表される「置換アリールオキシ基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラキル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、カルボリニル基、アクリジニル基、フェナジニル基などの芳香族複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基などの芳香族複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮

10

20

30

40

50

合多環芳香族基、アラルキル基、芳香族複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基はさらに前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

【0049】

一般式(1)中のYで表される「芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、上記の一般式(1)中のXで表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」に関して示したものと同様の基をあげることができる。また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、上記の一般式(1)中のXで表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」の「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

【0050】

一般式(1)中のYとしては、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」であることが好ましく、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」であることがより好ましく、特にフェノキサジニル基、フェノチアジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、または芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基を置換基として有するカルバゾリル基であることが好ましい。ここで、アクリジニル基、フェナジニル基としては、9,9-ジメチル-9,10-ジヒドロアクリジニル基、10-フェニルフェナジニル基が好ましい。

また、これらの基が有する置換基としては、カルバゾリル基、芳香族炭化水素基で置換されたジ置換アミノ基が好ましく、カルバゾリル基、ジフェニルアミノ基がより好ましい。

【0051】

一般式(1)中のR¹~R⁸で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、具体的に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基などをあげることができる。また、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0052】

一般式(1)中のR¹~R⁸で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有する炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、ア

ントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、カルボリニル基、アクリジニル基、フェナジニル基などの芳香族複素環基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

10

【0053】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^8$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」としては、具体的に、メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基などをあげることができる。また、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

20

【0054】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^8$ で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、カルボリニル基、アクリジニル基、フェナジニル基などの芳香族複素環基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

30

40

【0055】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^8$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、フリル基、ピロリル

50

基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、およびカルボリニル基などをあげることができる。また、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0056】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^8$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、カルボリニル基、アクリジニル基、フェナジニル基などの芳香族複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基などの芳香族複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、芳香族複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基はさらに前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

【0057】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^8$ で表される「置換もしくは無置換のアリールオキシ基」における「アリールオキシ基」としては、具体的に、フェニルオキシ基、ビフェニリルオキシ基、ターフェニリルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラセニルオキシ基、フェナントレニルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などをあげることができる。また、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

【0058】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^8$ で表される「置換アリールオキシ基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素原子数1ない

10

20

30

40

50

し6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、カルボリニル基、アクリジニル基、フェナジニル基などの芳香族複素環基；スチリル基、ナフチルピニル基などのアリールピニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基などの芳香族複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、芳香族複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基はさらに前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

【0059】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^8$ で表される「芳香族炭化水素基、芳香族複素環基もしくは縮合多環芳香族基から選ばれる基によって置換されたジ置換アミノ基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、上記の一般式(1)中のXで表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」に関して示したものと同様の基をあげることができる。また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、上記の一般式(1)中のXで表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」の「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

【0060】

本発明の一般式(1)において、 $Z^1 \sim Z^8$ は炭素原子もしくは窒素原子を表す。

ここで、 $Z^1 \sim Z^4$ のいずれか1～3個が窒素原子であるものとし、また、 $Z^5 \sim Z^8$ のいずれか1～4個が窒素原子であるものとする。

この場合、 $Z^1 \sim Z^4$ のいずれか1つが窒素原子である場合、 R^3 の水素原子もしくは置換基が存在しないことを表し、 $Z^1 \sim Z^4$ のいずれか2つが窒素原子である場合、 R^2 、 R^3 の水素原子もしくは置換基が存在しないことを表し、 $Z^1 \sim Z^4$ のいずれか3つが窒素原子である場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 の水素原子もしくは置換基が存在しないことを表す。

同様に、 $Z^5 \sim Z^8$ のいずれか1つが窒素原子である場合、 R^4 の水素原子もしくは置換基が存在しないことを表し、 $Z^5 \sim Z^8$ のいずれか2つが窒素原子である場合、 R^4 、 R^5 の水素原子もしくは置換基が存在しないことを表し、 $Z^5 \sim Z^8$ のいずれか3つが窒素原子である場合、 R^4 、 R^5 、 R^6 の水素原子もしくは置換基が存在しないことを表し、 $Z^5 \sim Z^8$ のいずれか4つが窒素原子である場合、 R^4 、 R^5 、 R^6 およびYの水素原子もしくは置換基が存在しないことを表す。

本発明の一般式(1)において、 $Z^1 \sim Z^4$ のいずれか1つが窒素原子であって、 $Z^5 \sim Z^8$ のいずれか1つが窒素原子であるものが好ましく、 Z^4 および Z^5 が窒素原子であるものがより好ましい。

【0061】

本発明の一般式(1)で表される、テトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物は、理論計算より得られる励起三重項エネルギーと励起一重項エネルギーの差(E_{ST})が小さく、かつ、振動子強度(f)が比較的大きいため、発光効率が高く、かつ、遅延蛍光を放射することができ、また、薄膜状態が安定である。

【0062】

本発明の一般式(1)で表される、テトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物は、有機EL素子の発光層の構成材料として使用することができる。遅延蛍光を放射する本発明の化合物を用いることにより、発光効率が飛躍的に向上するという作用を有する。

10

【0063】

本発明の一般式(1)で表される、テトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物は、有機EL素子の電子輸送層の構成材料として使用することができる。従来の材料に比べて電子の注入・移動速度の高い材料を用いることにより、電子輸送層から発光層への電子輸送効率が向上して、発光効率が向上するとともに、駆動電圧が低下して、有機EL素子の耐久性が向上するという作用を有する。

【0064】

本発明の一般式(1)で表される、テトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物は、有機EL素子の正孔阻止層の構成材料としても使用することができる。優れた正孔の阻止能力とともに従来の材料に比べて電子輸送性に優れ、かつ薄膜状態の安定性の高い材料を用いることにより、高い発光効率を有しながら、駆動電圧が低下し、電流耐性が改善されて、有機EL素子の最大発光輝度が向上するという作用を有する。

20

【発明の効果】

【0065】

本発明のテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物は、有機EL素子の発光層の発光材料(ドーパント化合物)あるいは電子輸送層または正孔阻止層の構成材料として有用であり、遅延蛍光を放射することができ、薄膜状態が安定で、耐熱性に優れている。該化合物を用いて有機EL素子を作製することにより、高効率、高輝度、低駆動電圧の有機EL素子を得ることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0066】

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

【図2】本発明実施例2の化合物(化合物35)の 1H -NMRチャート図である。

【図3】本発明実施例3の化合物(化合物4)の 1H -NMRチャート図である。

【図4】本発明実施例4の化合物(化合物3)の 1H -NMRチャート図である。

【図5】実施例12、比較例1のEL素子構成を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0067】

40

本発明のテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物は、例えば、以下のように合成できる。まず、1,10-フェナントロリンに臭素、N-プロモコハク酸イミドなどによるプロモ化を行うことによってプロモ基を導入した後、臭化カリウムと硫酸-硝酸混合液を反応させることによって、プロモ基を有する1,10-フェナントロリン-5,6-ジオンを合成し、さらに、エチレンジアミンを反応させることによって、プロモ基を有するテトラアザトリフェニレン誘導体を合成することができる。このプロモ基を有するテトラアザトリフェニレン誘導体と含窒素複素環などのアミン類とのブッフバルド・ハートウィッグ反応などの縮合反応、もしくは、相当するハロゲン化アリールから合成されるホウ酸エステル化体とのSuzukiカップリングなどのクロスカップリング反応(例えば、非特許文献2参照)を行うことによって、本発明のテトラアザトリフェニレン環構造を有

50

する化合物を合成することができる。

【 0 0 6 8 】

また、1, 10 - フェナントロリン - 5, 6 - ジオンとエチレンジアミンを反応させることによって、テトラアザトリフェニレンをまず合成した後に、N - プロモコハク酸イミドなどによるプロモ化を行うことによって、プロモ基を有するテトラアザトリフェニレン誘導体を合成し、上記同様、Suzukiカップリングなどのクロスカップリング反応もしくはブッフバルド・ハートウィッグ反応などの縮合反応を行うことによって、本発明のテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物を合成することができる。

なお、プロモ化の試薬、条件を変更することによって、置換位置の異なるプロモ置換体を得ることができる。

10

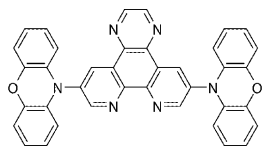
同様に、出発物質である1, 10 - フェナントロリンに代えて、1, 10 - フェナントロリンの同族体である、フェナントロリン環上の窒素の位置が異なる異性体を用いることによって、テトラアザトリフェニレン環上の窒素の位置が異なる本発明のテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物を合成することができる。

【 0 0 6 9 】

一般式(1)で表されるテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示すが、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

【 0 0 7 0 】

【化8】

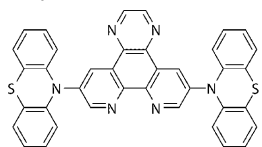


(化合物 1)

20

【 0 0 7 1 】

【化9】

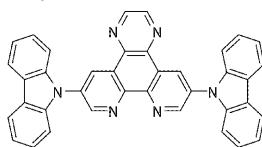


(化合物 2)

30

【 0 0 7 2 】

【化10】

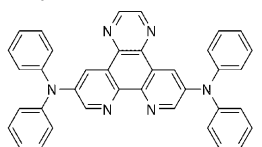


(化合物 3)

40

【 0 0 7 3 】

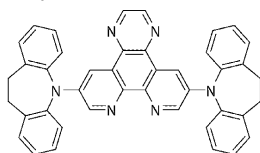
【化11】



(化合物 4)

【 0 0 7 4 】

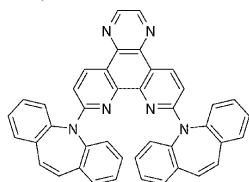
【化 1 2】



(化合物 5)

【0075】

【化 1 3】

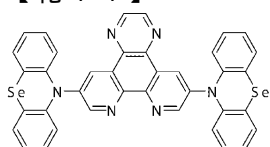


10

(化合物 6)

【0076】

【化 1 4】

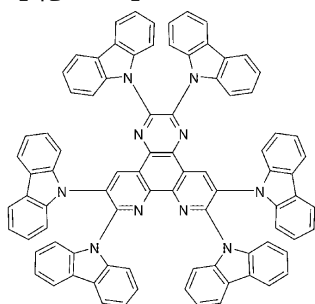


20

(化合物 7)

【0077】

【化 1 5】

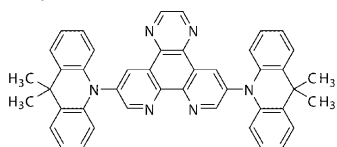


30

(化合物 8)

【0078】

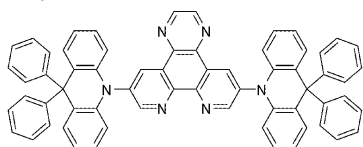
【化 1 6】



(化合物 9)

【0079】

【化 1 7】

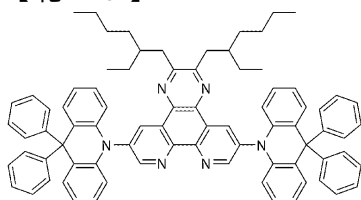


40

(化合物 10)

【0080】

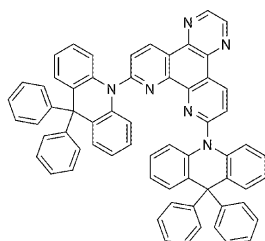
【化 1 8】



(化合物 1 1)

【 0 0 8 1】

【化 1 9】

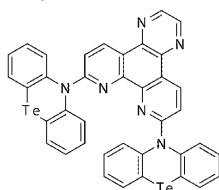


10

(化合物 1 2)

【 0 0 8 2】

【化 2 0】

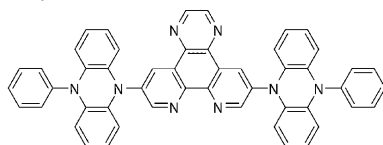


20

(化合物 1 3)

【 0 0 8 3】

【化 2 1】

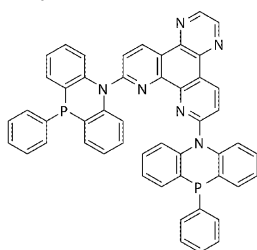


30

(化合物 1 4)

【 0 0 8 4】

【化 2 2】

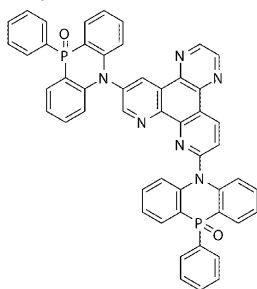


40

(化合物 1 5)

【 0 0 8 5】

【化 2 3】

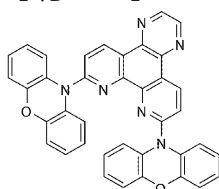


(化合物 1 6)

10

【 0 0 8 6】

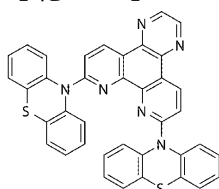
【化 2 4】



(化合物 1 7)

【 0 0 8 7】

【化 2 5】

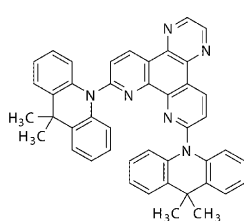


(化合物 1 8)

20

【 0 0 8 8】

【化 2 6】

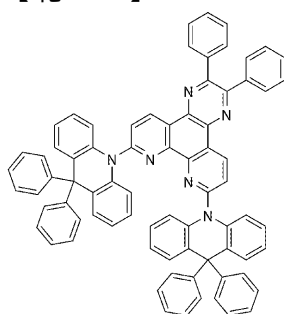


(化合物 1 9)

30

【 0 0 8 9】

【化 2 7】

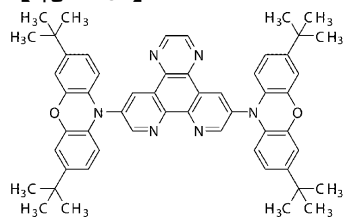


(化合物 2 0)

40

【 0 0 9 0】

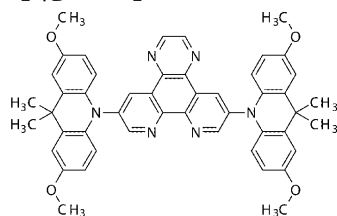
【化 2 8】



(化合物 2 1)

【0 0 9 1】

【化 2 9】

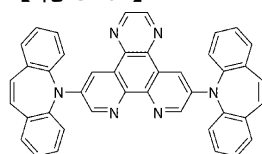


10

(化合物 2 2)

【0 0 9 2】

【化 3 0】

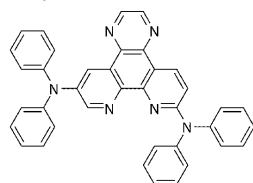


20

(化合物 2 3)

【0 0 9 3】

【化 3 1】

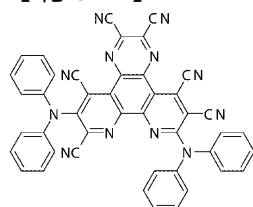


30

(化合物 2 4)

【0 0 9 4】

【化 3 2】

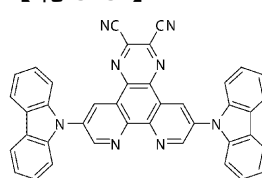


40

(化合物 2 5)

【0 0 9 5】

【化 3 3】

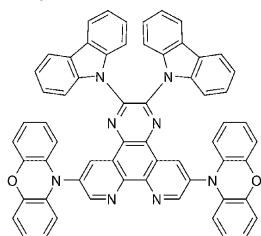


(化合物 2 6)

【0 0 9 6】

50

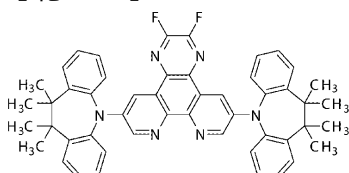
【化 3 4】



(化合物 2 7)

【0 0 9 7】

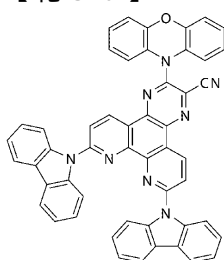
【化 3 5】



(化合物 2 8)

【0 0 9 8】

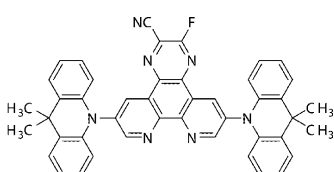
【化 3 6】



(化合物 2 9)

【0 0 9 9】

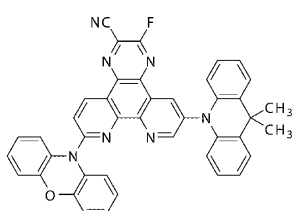
【化 3 7】



(化合物 3 0)

【0 1 0 0】

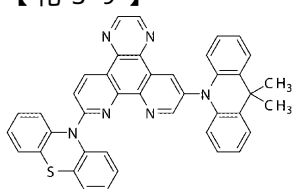
【化 3 8】



(化合物 3 1)

【0 1 0 1】

【化 3 9】



10

20

30

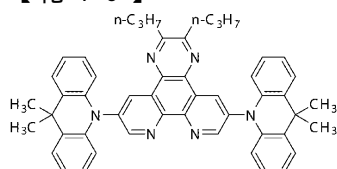
40

50

(化合物 3 2)

【 0 1 0 2 】

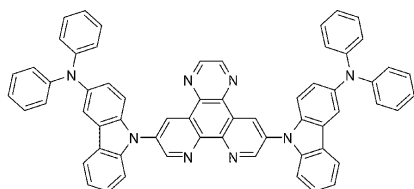
【化 4 0 】



(化合物 3 3)

【 0 1 0 3 】

【化 4 1 】

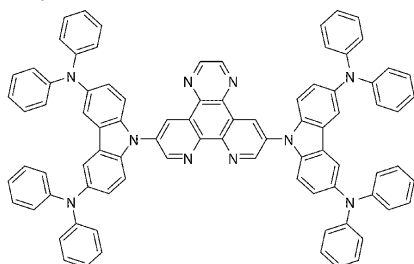


10

(化合物 3 4)

【 0 1 0 4 】

【化 4 2 】

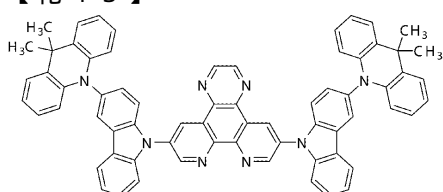


20

(化合物 3 5)

【 0 1 0 5 】

【化 4 3 】

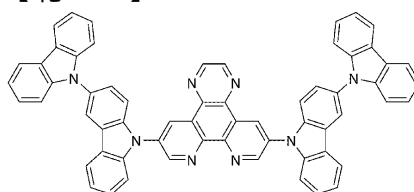


30

(化合物 3 6)

【 0 1 0 6 】

【化 4 4 】

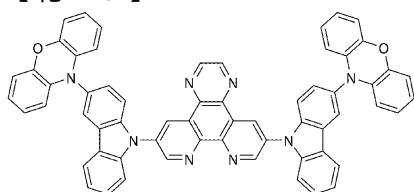


40

(化合物 3 7)

【 0 1 0 7 】

【化 4 5 】

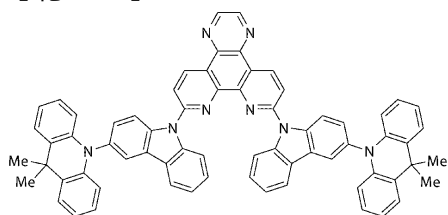


50

(化合物 38)

【0108】

【化46】

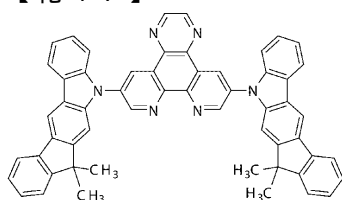


(化合物 39)

10

【0109】

【化47】

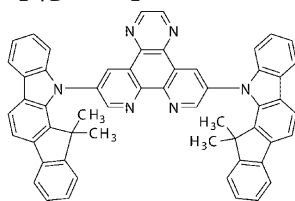


(化合物 40)

20

【0110】

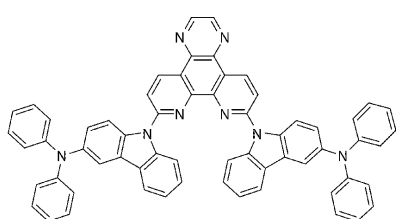
【化48】



(化合物 41)

【0111】

【化49】

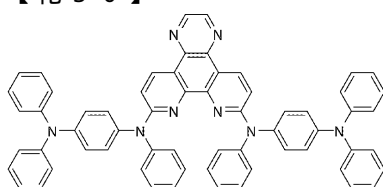


30

(化合物 42)

【0112】

【化50】

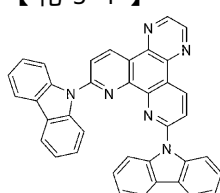


40

(化合物 43)

【0113】

【化51】

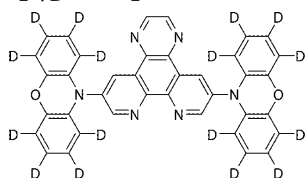


50

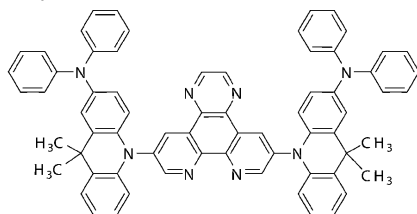
(化合物 4 4)

【 0 1 1 4 】

【化 5 2】



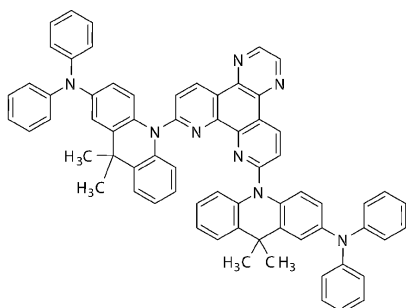
【化 5 7】



(化合物 5 0)

【 0 1 2 0】

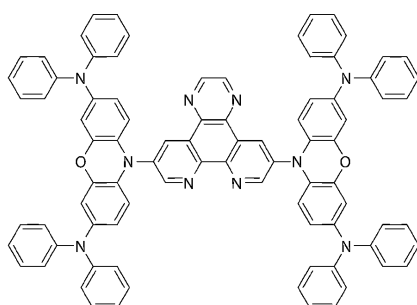
【化 5 8】



(化合物 5 1)

【 0 1 2 1】

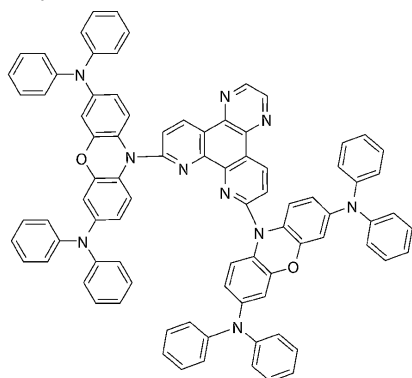
【化 5 9】



(化合物 5 2)

【 0 1 2 2】

【化 6 0】



(化合物 5 3)

【 0 1 2 3】

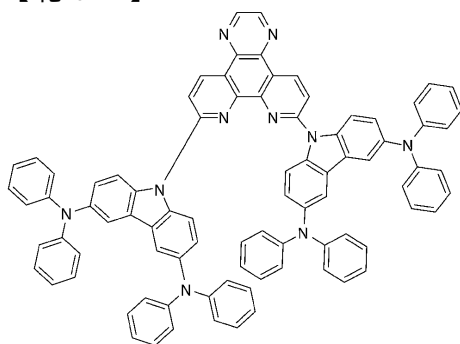
10

20

30

40

【化 6 1】

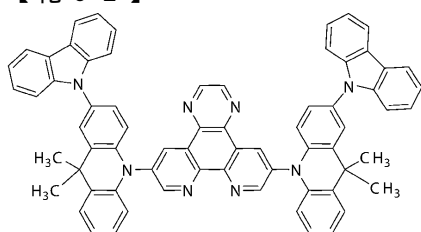


10

(化合物 5 4)

【 0 1 2 4】

【化 6 2】

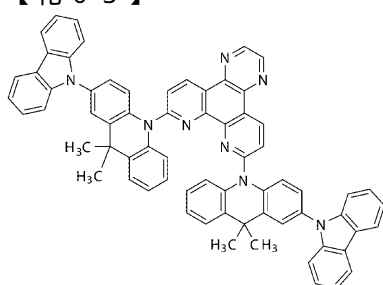


(化合物 5 5)

20

【 0 1 2 5】

【化 6 3】

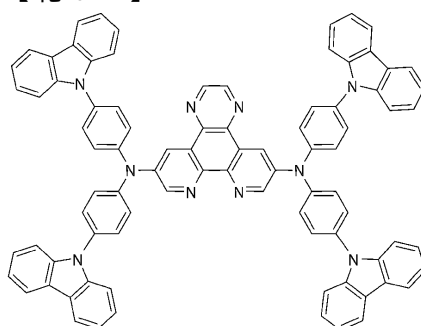


30

(化合物 5 6)

【 0 1 2 6】

【化 6 4】

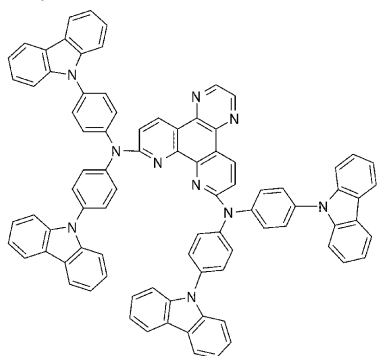


40

(化合物 5 7)

【 0 1 2 7】

【化 6 5】

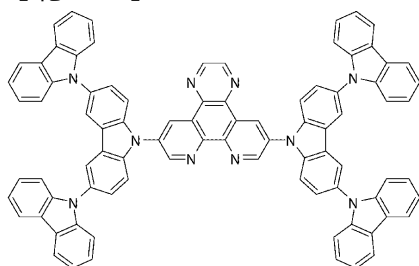


(化合物 5 8)

10

【 0 1 2 8】

【化 6 6】

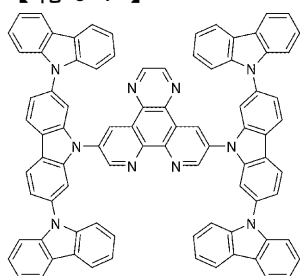


(化合物 5 9)

20

【 0 1 2 9】

【化 6 7】

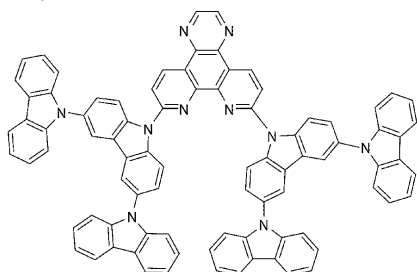


(化合物 6 0)

30

【 0 1 3 0】

【化 6 8】

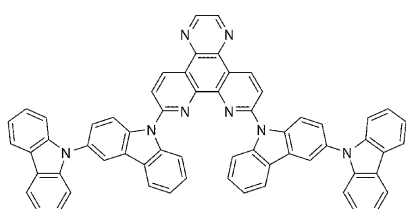


(化合物 6 1)

40

【 0 1 3 1】

【化 6 9】

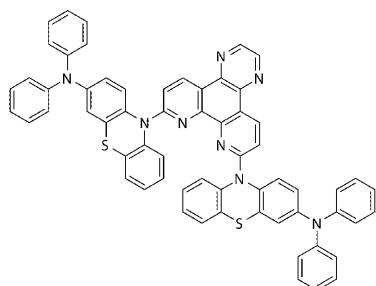


(化合物 6 2)

50

【 0 1 3 2 】

【化 7 0】

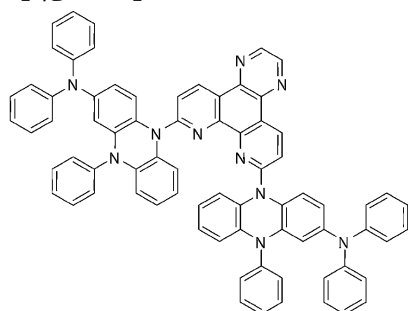


10

(化合物 6 3)

【 0 1 3 3 】

【化 7 1】

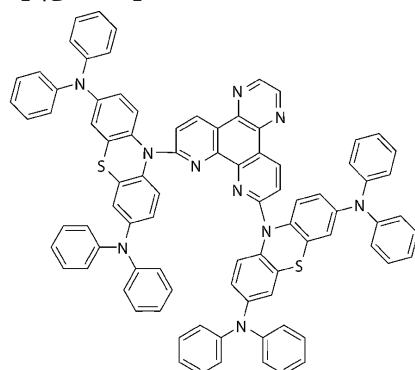


20

(化合物 6 4)

【 0 1 3 4 】

【化 7 2】

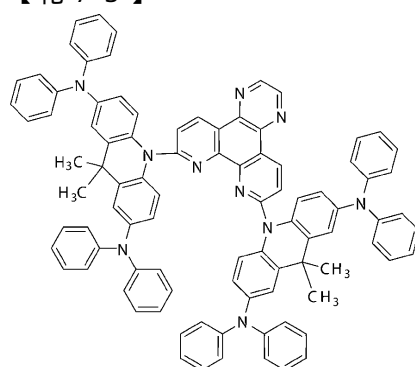


30

(化合物 6 5)

【 0 1 3 5 】

【化 7 3】

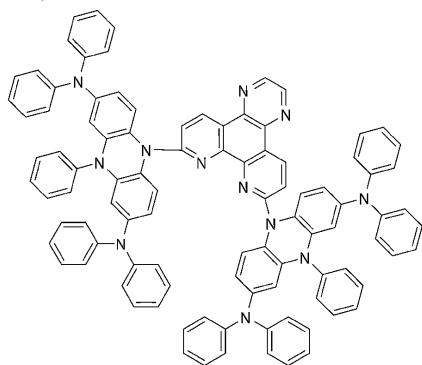


40

(化合物 6 6)

【 0 1 3 6 】

【化 7 4】

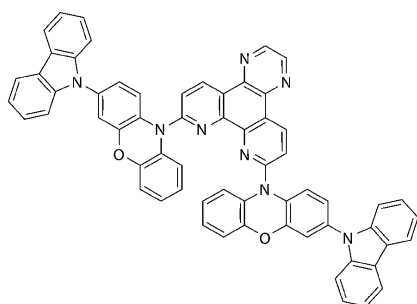


10

(化合物 6 7)

【 0 1 3 7】

【化 7 5】

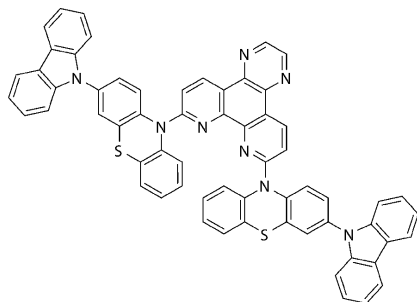


20

(化合物 6 8)

【 0 1 3 8】

【化 7 6】

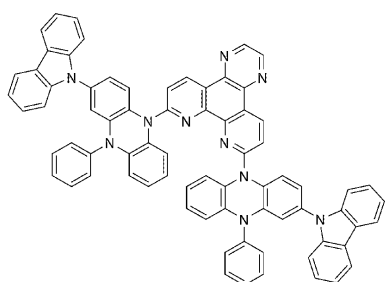


30

(化合物 6 9)

【 0 1 3 9】

【化 7 7】

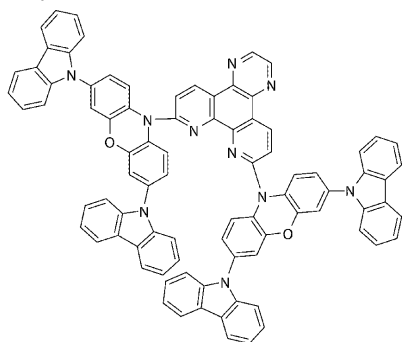


40

(化合物 7 0)

【 0 1 4 0】

【化 7 8】

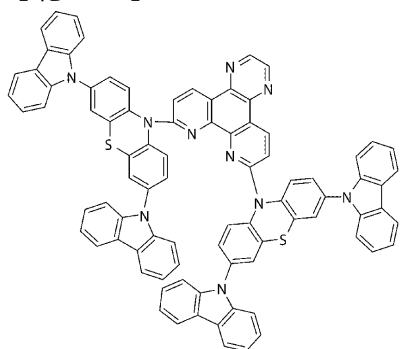


10

(化合物 7 1)

【 0 1 4 1】

【化 7 9】

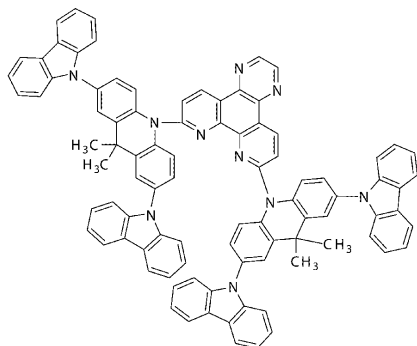


20

(化合物 7 2)

【 0 1 4 2】

【化 8 0】

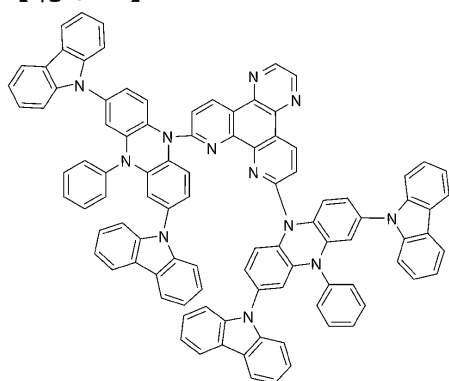


30

(化合物 7 3)

【 0 1 4 3】

【化 8 1】

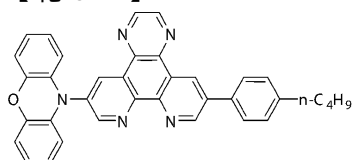


40

(化合物 7 4)

【 0 1 4 4】

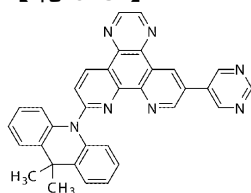
【化 8 2】



(化合物 7 5)

【 0 1 4 5】

【化 8 3】

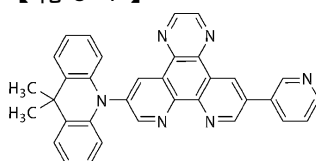


10

(化合物 7 6)

【 0 1 4 6】

【化 8 4】

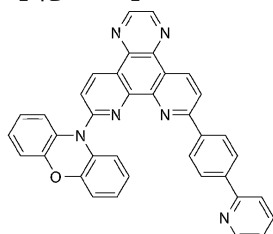


20

(化合物 7 7)

【 0 1 4 7】

【化 8 5】

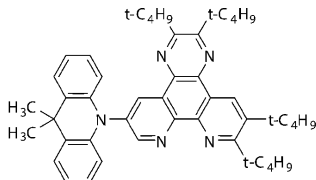


(化合物 7 8)

30

【 0 1 4 8】

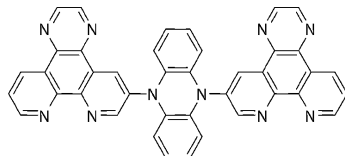
【化 8 6】



(化合物 7 9)

【 0 1 4 9】

【化 8 7】

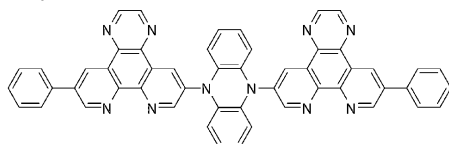


40

(化合物 8 0)

【 0 1 5 0】

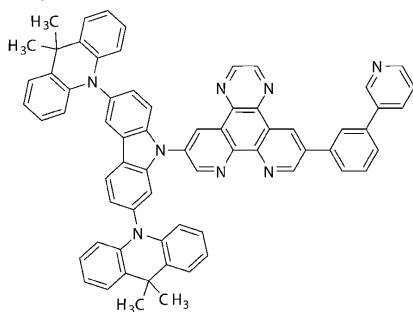
【化 8 8】



(化合物 8 1)

【 0 1 5 1】

【化 8 9】

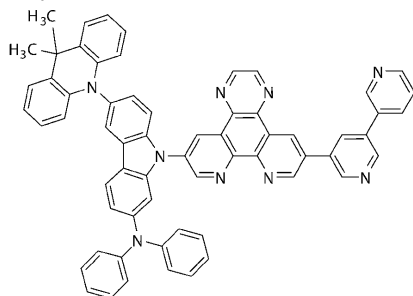


10

(化合物 8 2)

【 0 1 5 2】

【化 9 0】

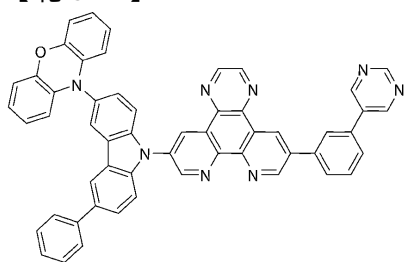


20

(化合物 8 3)

【 0 1 5 3】

【化 9 1】

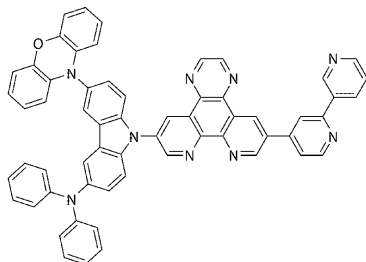


30

(化合物 8 4)

【 0 1 5 4】

【化 9 2】

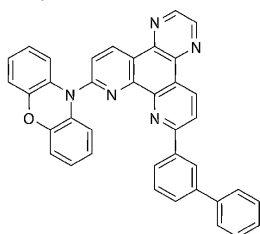


40

(化合物 8 5)

【 0 1 5 5】

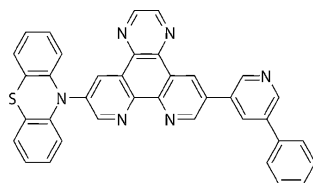
【化 9 3】



(化合物 8 6)

【 0 1 5 6】

【化 9 4】

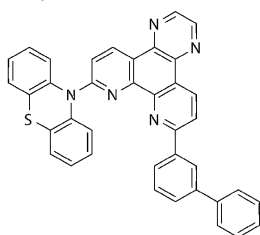


10

(化合物 8 7)

【 0 1 5 7】

【化 9 5】

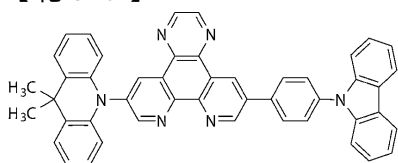


20

(化合物 8 8)

【 0 1 5 8】

【化 9 6】

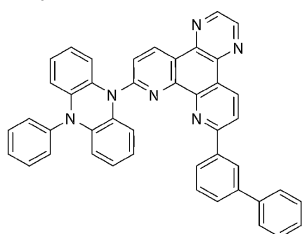


30

(化合物 8 9)

【 0 1 5 9】

【化 9 7】

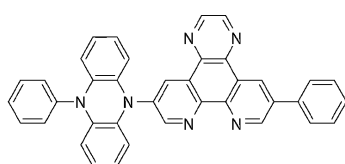


40

(化合物 9 0)

【 0 1 6 0】

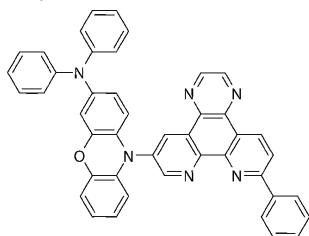
【化 9 8】



(化合物 9 1)

【 0 1 6 1】

【化 9 9】

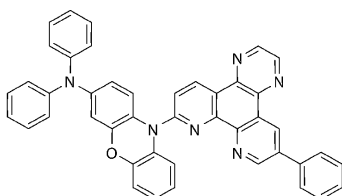


(化合物 9 2)

【 0 1 6 2】

【化 1 0 0】

10

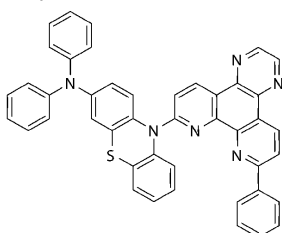


(化合物 9 3)

【 0 1 6 3】

【化 1 0 1】

20

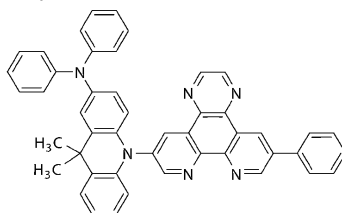


(化合物 9 4)

【 0 1 6 4】

【化 1 0 2】

30

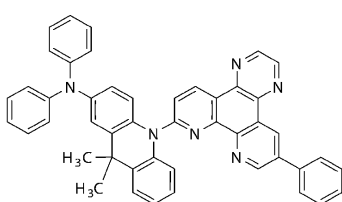


(化合物 9 5)

【 0 1 6 5】

【化 1 0 3】

40

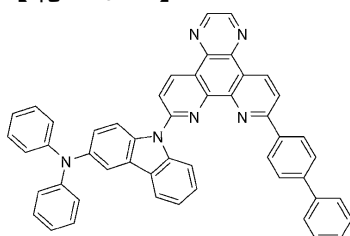


(化合物 9 6)

【 0 1 6 6】

【化 1 0 4】

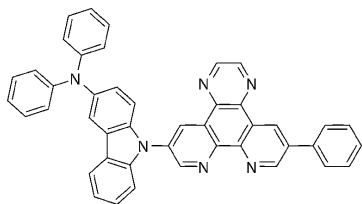
50



(化合物 97)

【0167】

【化105】

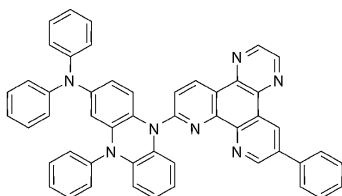


(化合物 98)

10

【0168】

【化106】

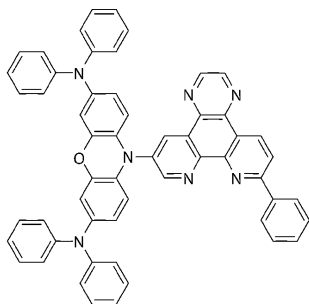


(化合物 99)

20

【0169】

【化107】

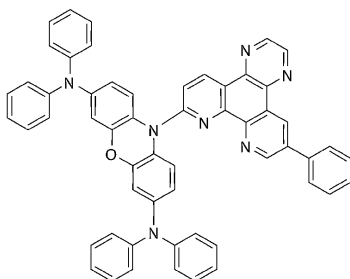


(化合物 100)

30

【0170】

【化108】

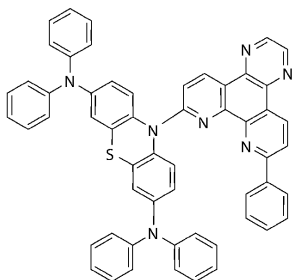


(化合物 101)

40

【0171】

【化109】

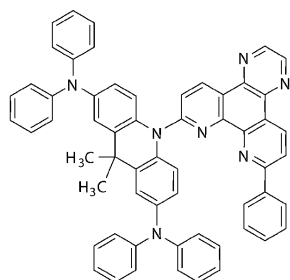


50

(化合物 1 0 2)

【 0 1 7 2 】

【化 1 1 0 】

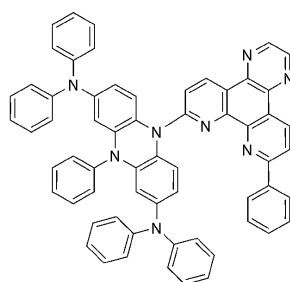


10

(化合物 1 0 3)

【 0 1 7 3 】

【化 1 1 1 】

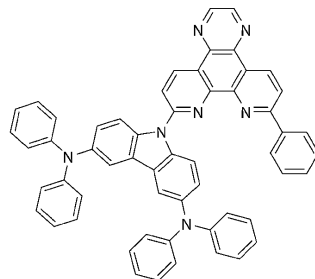


20

(化合物 1 0 4)

【 0 1 7 4 】

【化 1 1 2 】

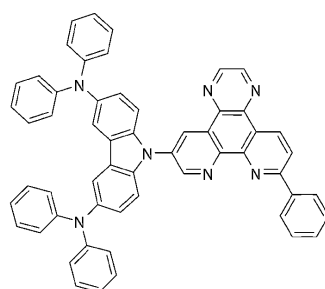


30

(化合物 1 0 5)

【 0 1 7 5 】

【化 1 1 3 】

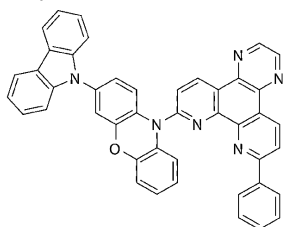


40

(化合物 1 0 6)

【 0 1 7 6 】

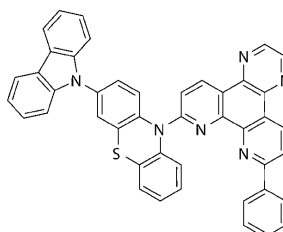
【化 1 1 4】



(化合物 1 0 7)

【 0 1 7 7】

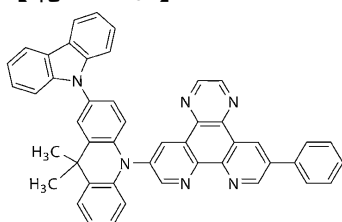
【化 1 1 5】



(化合物 1 0 8)

【 0 1 7 8】

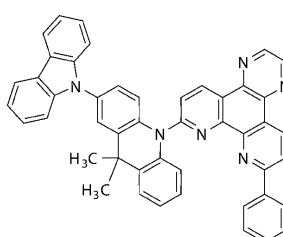
【化 1 1 6】



(化合物 1 0 9)

【 0 1 7 9】

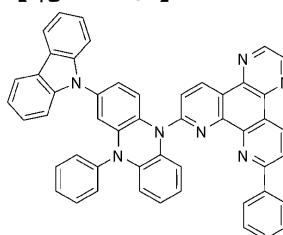
【化 1 1 7】



(化合物 1 1 0)

【 0 1 8 0】

【化 1 1 8】



(化合物 1 1 1)

【 0 1 8 1】

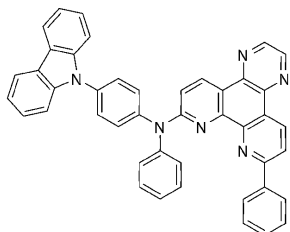
10

20

30

40

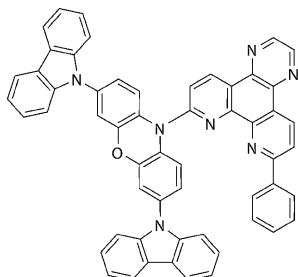
【化 1 1 9】



(化合物 1 1 2)

【 0 1 8 2】

【化 1 2 0】

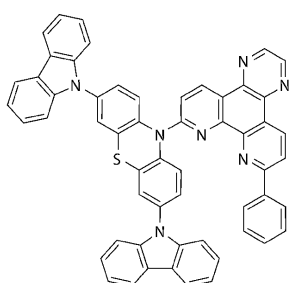


10

(化合物 1 1 3)

【 0 1 8 3】

【化 1 2 1】

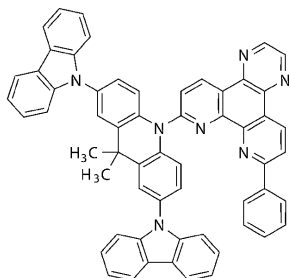


20

(化合物 1 1 4)

【 0 1 8 4】

【化 1 2 2】



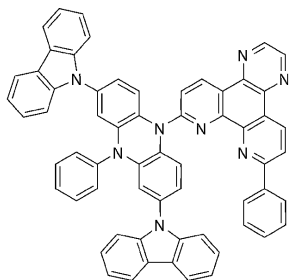
30

(化合物 1 1 5)

【 0 1 8 5】

40

【化 1 2 3】

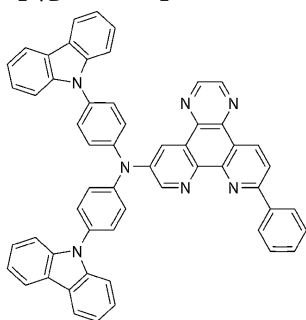


(化合物 1 1 6)

10

【 0 1 8 6】

【化 1 2 4】

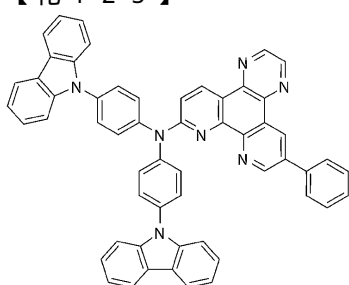


20

(化合物 1 1 7)

【 0 1 8 7】

【化 1 2 5】

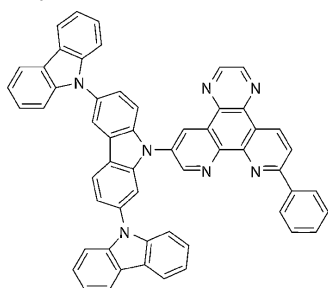


30

(化合物 1 1 8)

【 0 1 8 8】

【化 1 2 6】

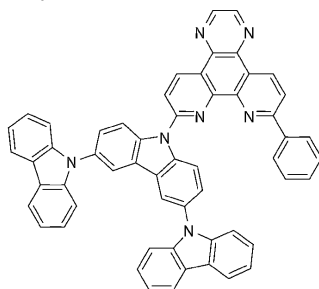


40

(化合物 1 1 9)

【 0 1 8 9】

【化 1 2 7】



(化合物 1 2 0)

10

【0 1 9 0】

これらの化合物の精製はカラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法、昇華精製法などによって行った。化合物の同定は、NMR分析によって行った。物性値として、仕事関数の測定を行った。仕事関数は発光層の材料としてのエネルギー準位の指標、あるいは、正孔阻止能力の指標となるものである。

【0 1 9 1】

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

【0 1 9 2】

20

本発明の有機EL素子の構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、陰極からなるもの、また、陽極と正孔輸送層の間に正孔注入層を有するもの、電子輸送層と陰極の間に電子注入層を有するもの、発光層と正孔輸送層の間に電子阻止層を有するものがあげられる。これらの多層構造においては有機層を何層か省略することが可能であり、例えば基板上に順次に、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極を有する構成とすることもできる。

【0 1 9 3】

前記発光層、前記正孔輸送層、前記電子輸送層においては、それぞれが2層以上積層された構造であってもよい。

【0 1 9 4】

30

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

【0 1 9 5】

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

40

50

ピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

【0196】

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

【0197】

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

【0198】

本発明の有機EL素子の発光層として、本発明の一般式(1)で表されるテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物、PIC-TRZ（例えば、非特許文献1参照）、CC2TA（例えば、非特許文献3参照）、PXZ-TRZ（例えば、非特許文献4参照）、4CzIPNなどのCDCB誘導体（例えば、非特許文献5参照）などの遅延蛍光を放射する材料、トリス(8 - ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq₃)をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体などの各種金属錯体、アントラセン誘導体、ピスチリルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体などを用いることができる。また、発光層をホスト材料とドーパント材料とで構成してもよく、この場合、ホスト材料として、本発明の一般式(1)で表されるテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物、mCP、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ポリジアルキルフルオレン誘導体などを用いることができる。またドーパント材料としては、本発明の一般式(1)で表されるテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物、PIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPNなどのCDCB誘導体などの遅延蛍光を放射する材料、キナクリドン、クマリン、ルブレン、アントラセン、ペリレンおよびそれらの誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、アミノスチリル誘導体などを用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。

【0199】

また、発光材料として燐光性の発光材料を使用することも可能である。燐光性の発光体としては、イリジウムや白金などの金属錯体の燐光発光体を使用することができる。Ir(ppy)₃などの緑色の燐光発光体、FIrpic、FIr6などの青色の燐光発光体、Btp₂Ir(acac)、Ir(piq)₃などの赤色の燐光発光体などが用いられ、このときのホスト材料としては、正孔注入・輸送性のホスト材料として、4, 4' - ジ(N - カルバゾール)ピフェニル(CBP)やTCTA、mCPなどのカルバゾール誘導体などを用いることができる。電子輸送性のホスト材料として、p - ビス(トリフェニルシリル)ベンゼン(UGH2)や2, 2', 2'' - (1, 3, 5 - フェニレン) - トリス(1 - フェニル - 1H - ベンズイミダゾール)(TPBI)などを用いることができる。

。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。

【0200】

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

【0201】

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

【0202】

また、本発明の化合物を用いて作製した発光層に、仕事関数の異なる化合物をホスト材料として用いて作製した発光層を隣接させて積層した構造の素子を作製することができる（例えば、非特許文献6参照）。

【0203】

本発明の有機EL素子の正孔阻止層として、本発明の一般式(1)で表されるテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物、バソクプロイン(BCP)などのフェナントロリン誘導体や、アルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-キノリナート)-4-フェニルフェノレート(BALq)などのキノリノール誘導体の金属錯体、2,8-ビス(ジフェニルホスホリル)ジベンゾ[*b*, *d*]チオフェン(以後、PPTと略称する)などのジベンゾチオフェン誘導体その他、各種の希土類錯体、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体など、正孔阻止作用を有する化合物を用いることができる。これらの材料は電子輸送層の材料を兼ねてもよい。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

【0204】

本発明の有機EL素子の電子輸送層として、本発明の一般式(1)で表されるテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物、BALq₃、BALqをはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体その他、各種金属錯体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、カルボジイミド誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体、TPBIなどのベンズイミダゾール誘導体などを用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

【0205】

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

【0206】

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

【0207】

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

10

20

30

40

50

【 0 2 0 8 】

以下に、本発明の有機EL素子に用いることのできる好ましい材料を具体的に例示する。ただし、本発明において用いることのできる材料は以下の例示化合物によって限定的に解釈されることはない。また、特定の機能を有する材料として例示した化合物であっても、その他の機能を有する材料として転用することも可能である。なお、以下の例示化合物の構造式における R 、 $R_2 \sim R_7$ は、各々独立に水素原子または置換基を表す。 n は3～5の整数を表す。

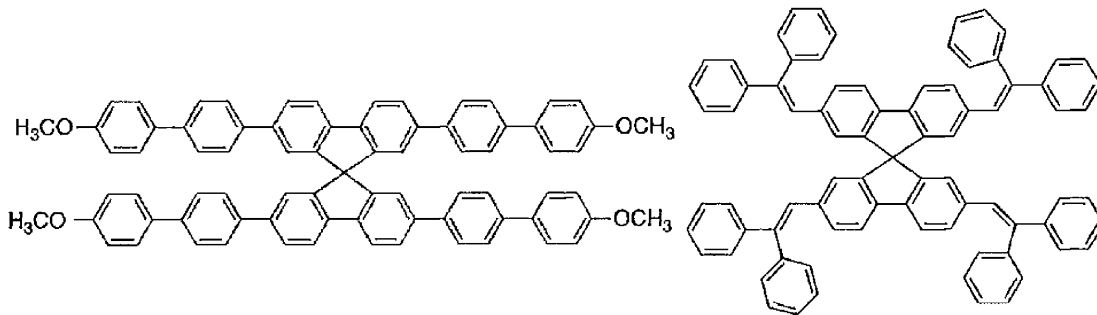
【 0 2 0 9 】

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

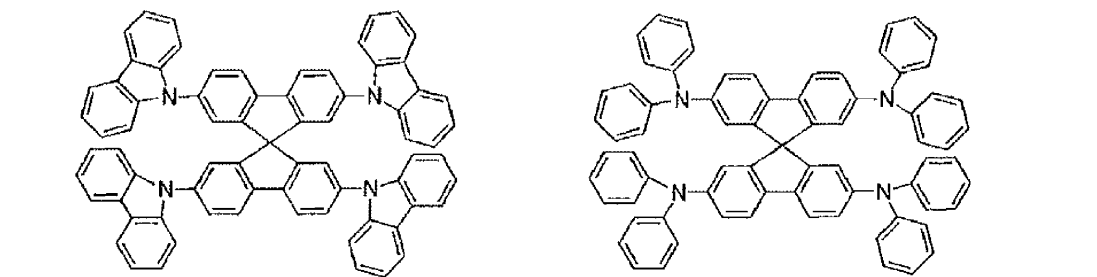
【 0 2 1 0 】

10

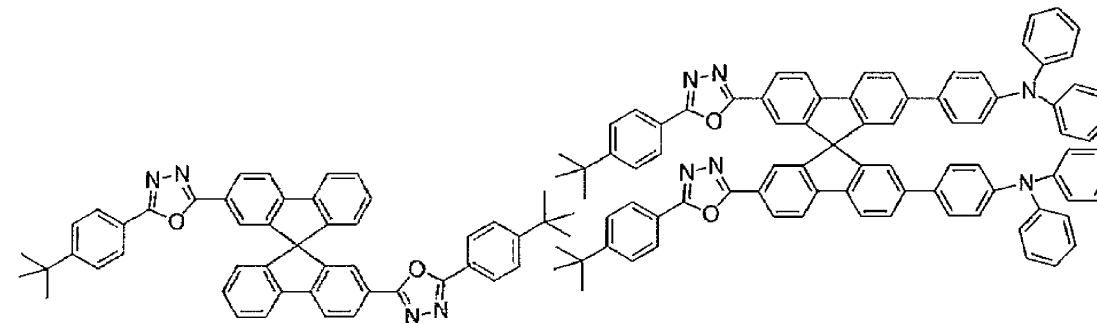
【 化 1 2 8 】



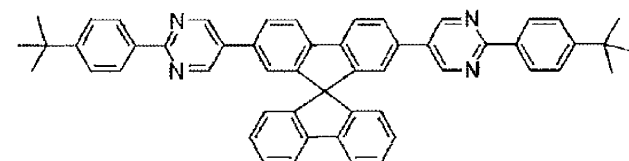
20



30

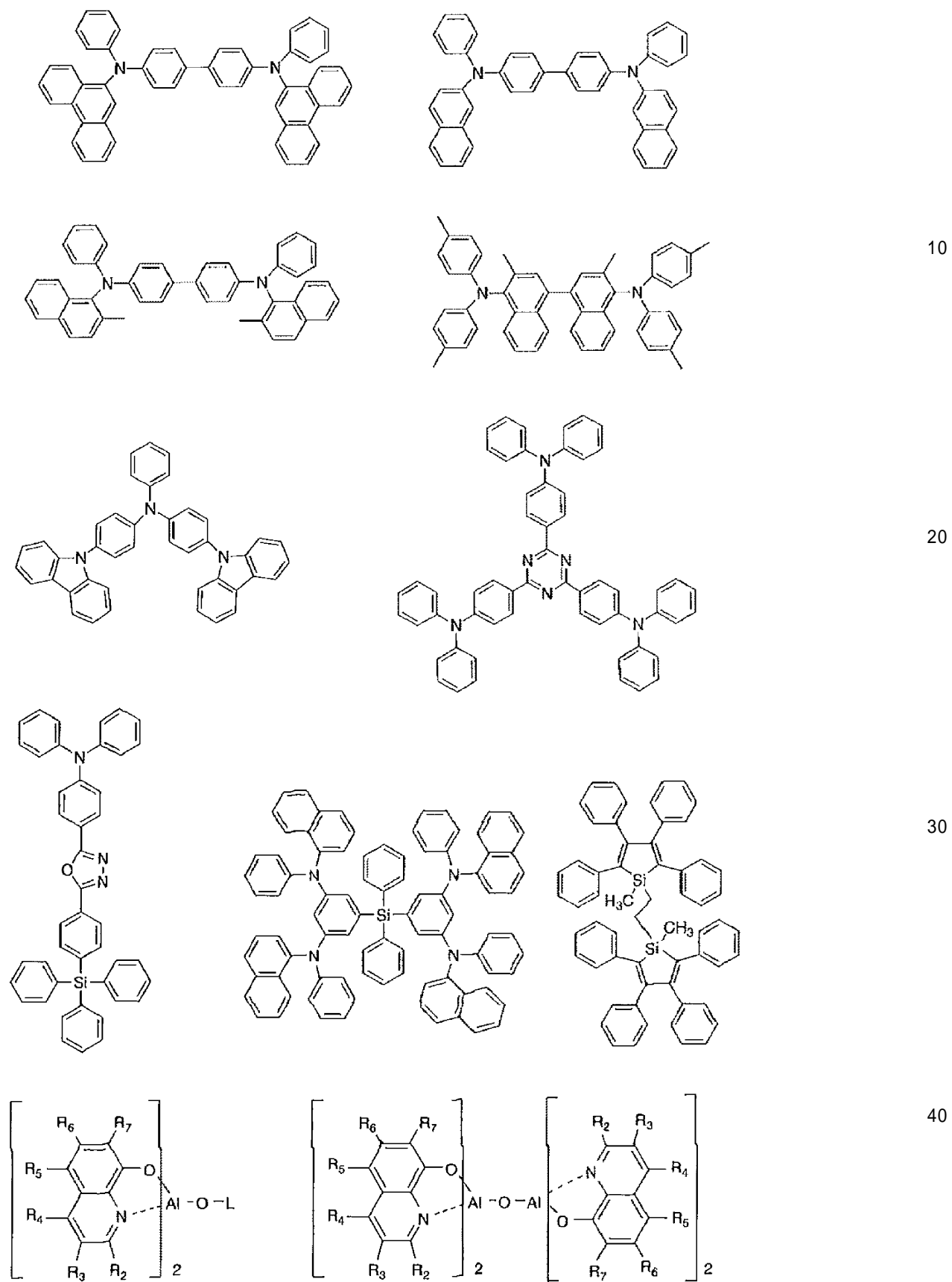


40



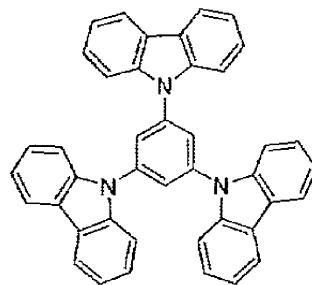
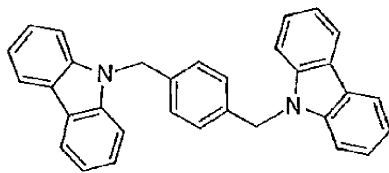
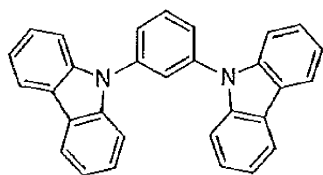
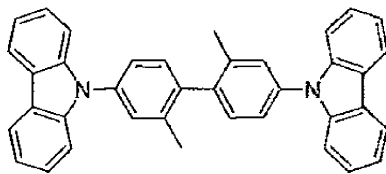
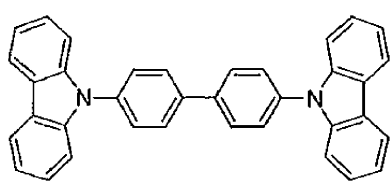
【 0 2 1 1 】

【化 1 2 9】

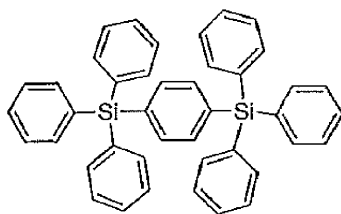


【 0 2 1 2】

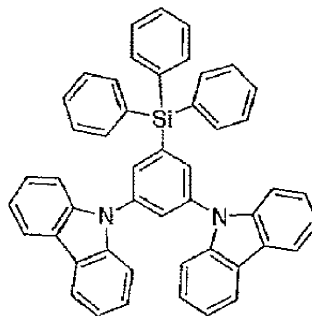
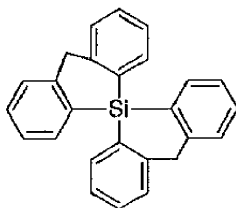
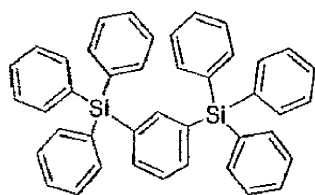
【化 1 3 0】



10



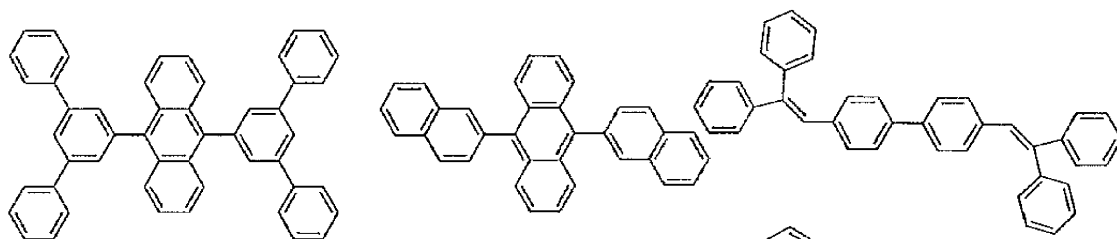
20



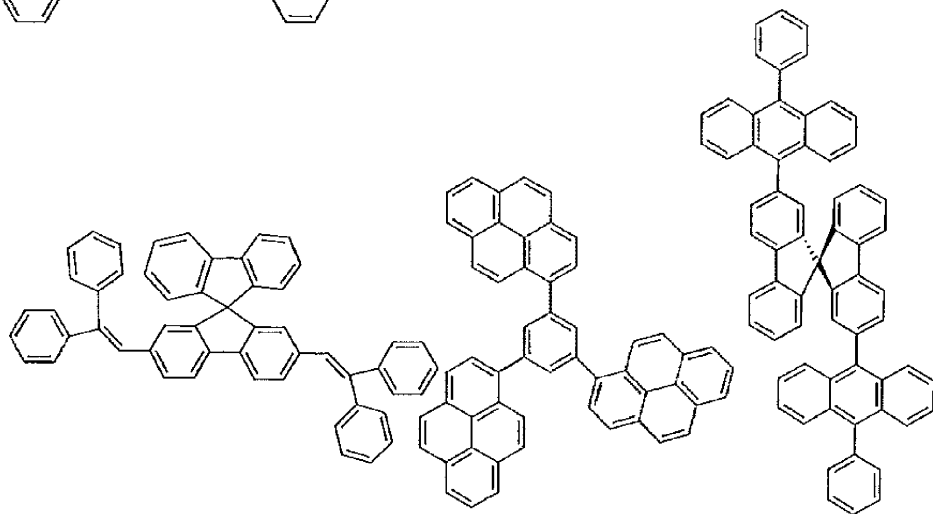
30

【 0 2 1 3】

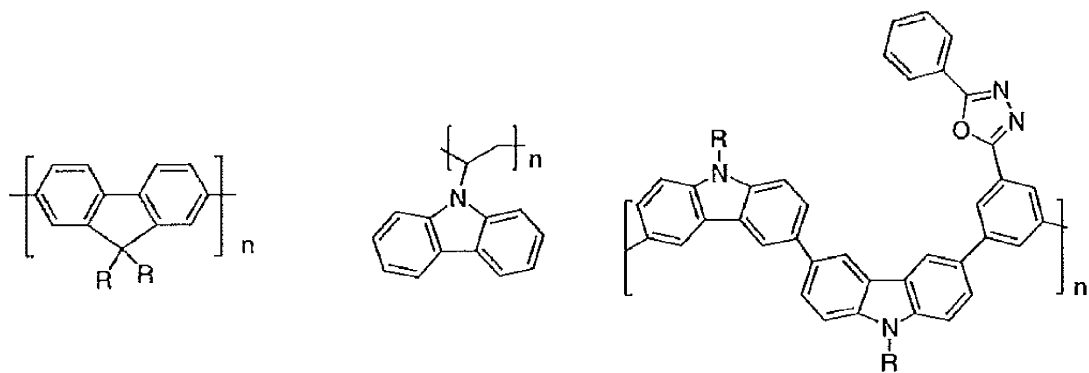
【化 1 3 1】



10



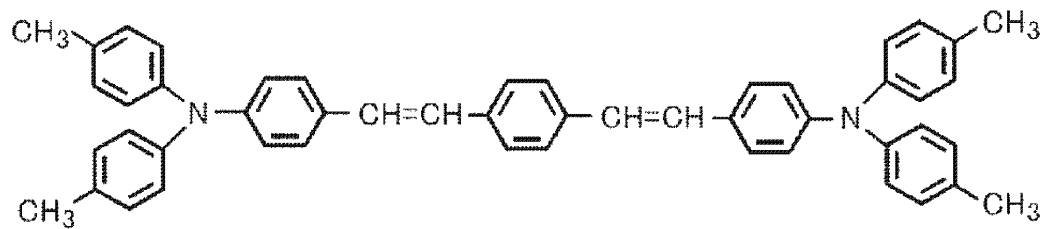
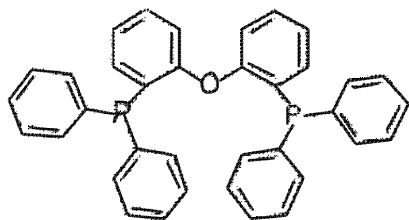
20



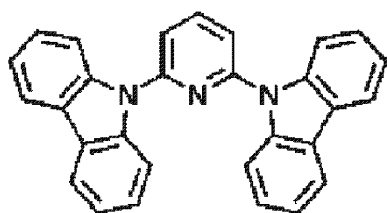
30

【 0 2 1 4 】

【化 1 3 2】



10



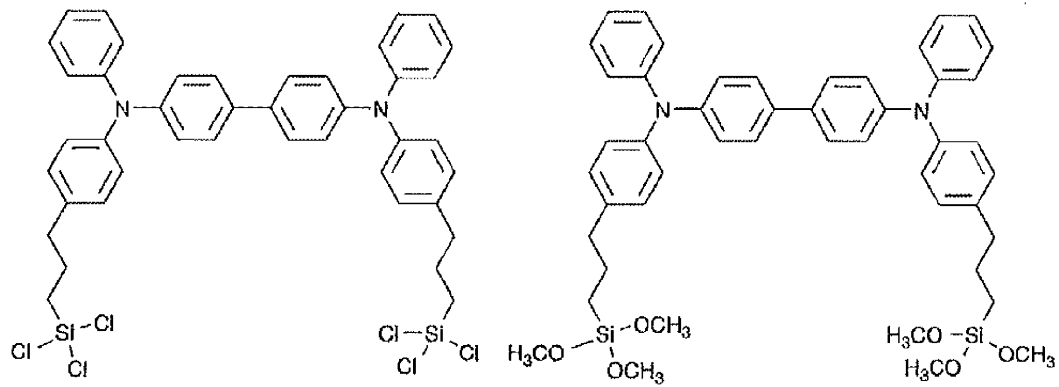
20

【 0 2 1 5】

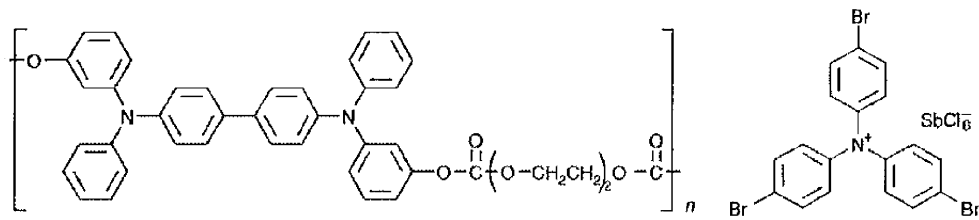
次に、正孔注入層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

【 0 2 1 6】

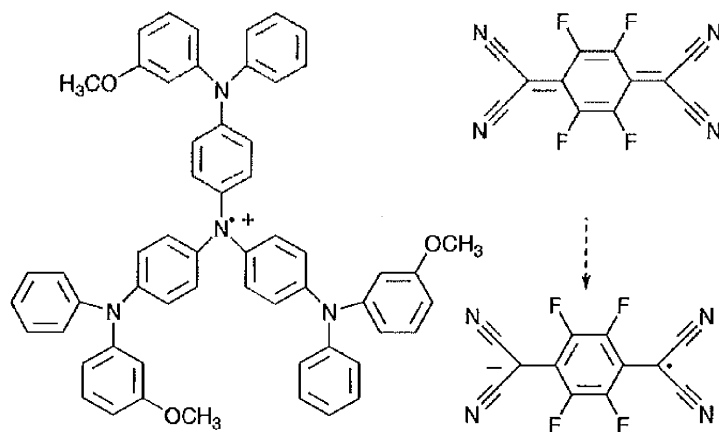
【化 1 3 3】



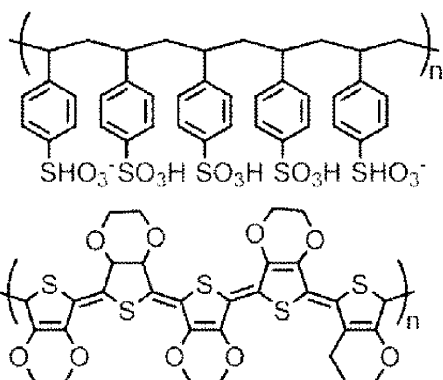
10



20



30



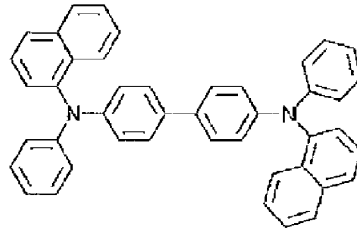
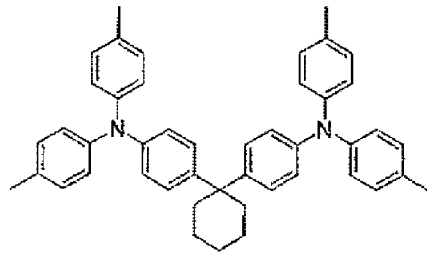
40

【 0 2 1 7 】

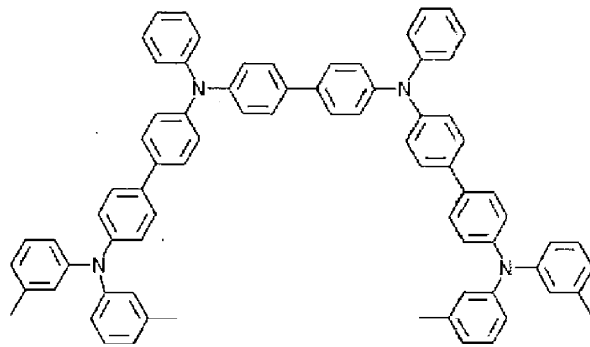
次に、正孔輸送層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

【 0 2 1 8 】

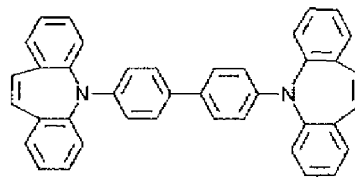
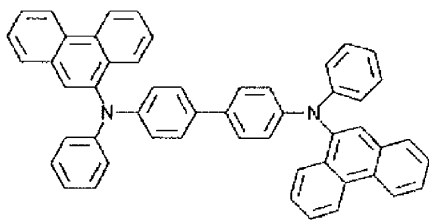
【化 1 3 4】



10



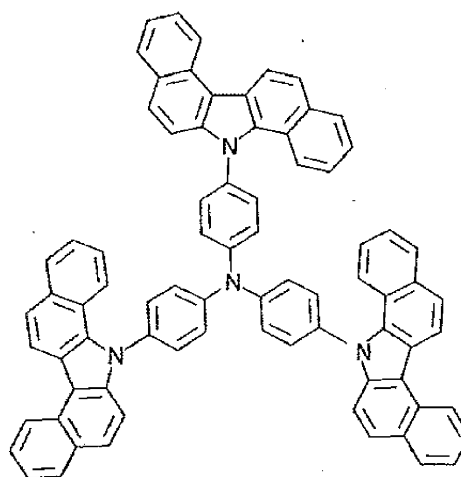
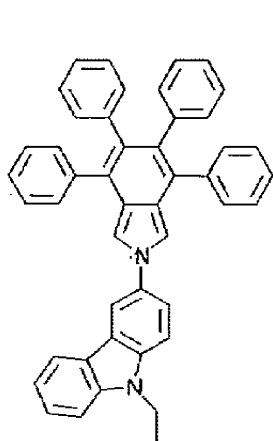
20



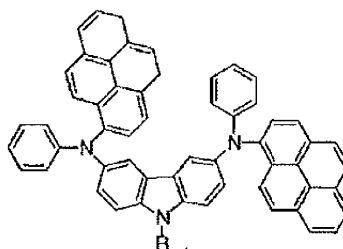
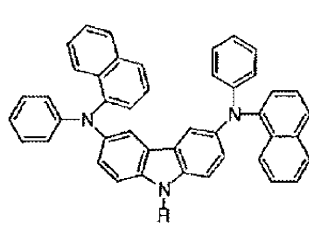
30

【 0 2 1 9】

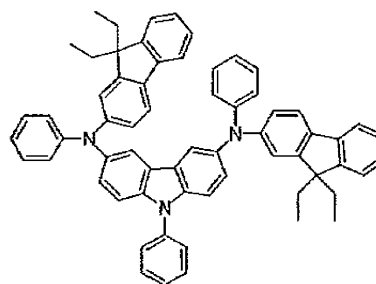
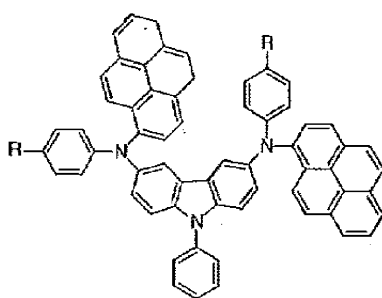
【化 1 3 5】



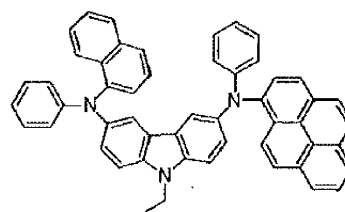
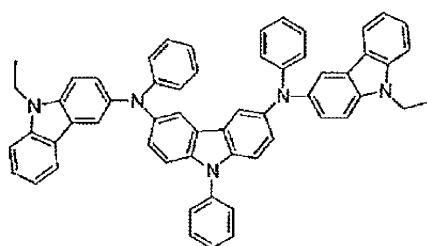
10



20



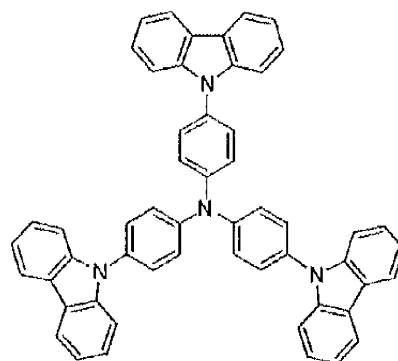
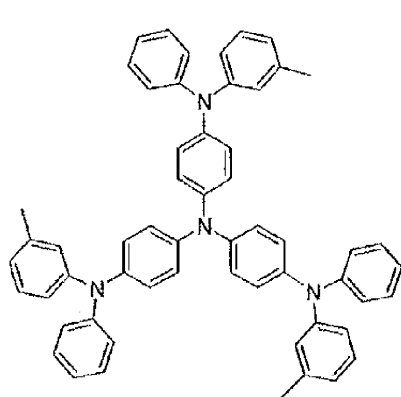
30



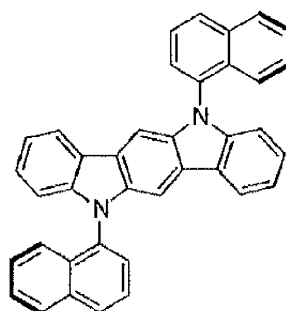
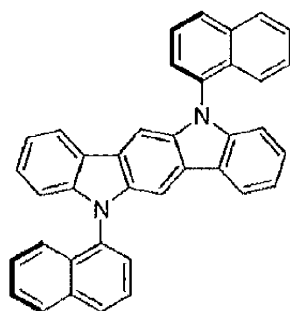
40

【 0 2 2 0 】

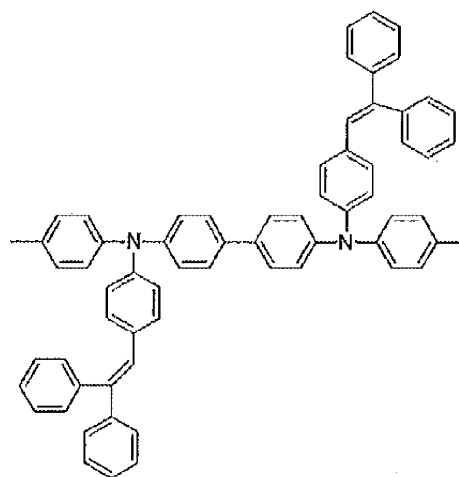
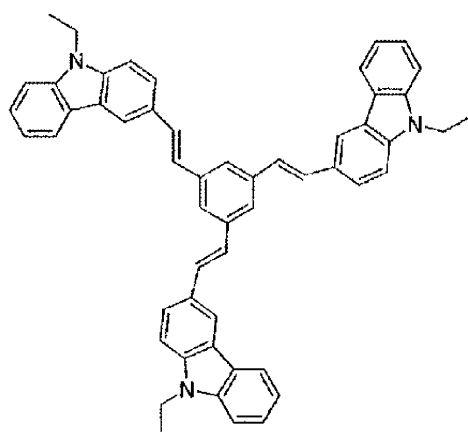
【化 1 3 6】



10



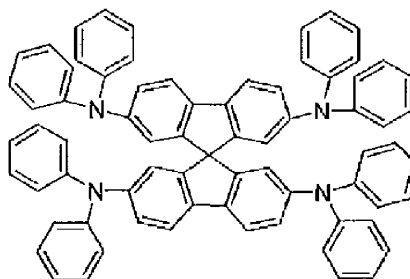
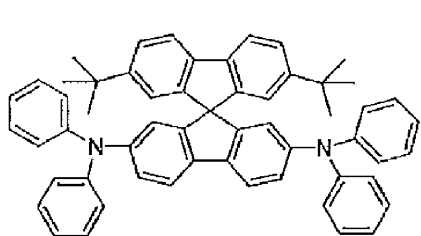
20



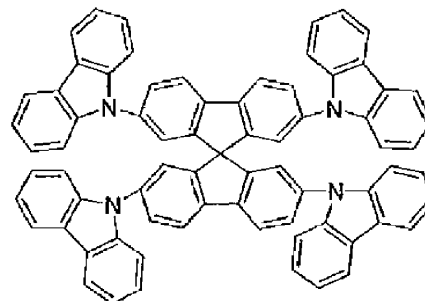
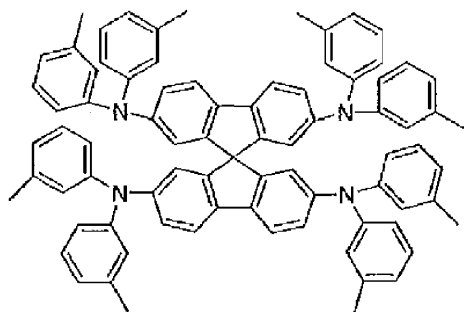
30

【 0 2 2 1 】

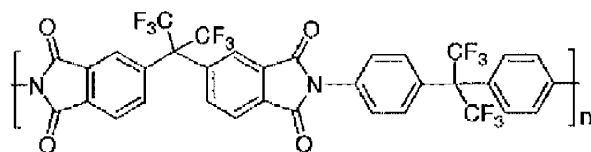
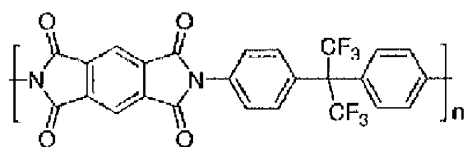
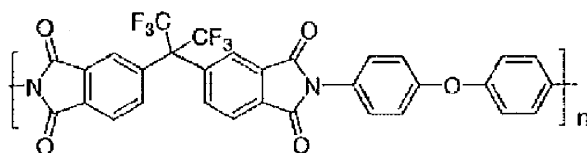
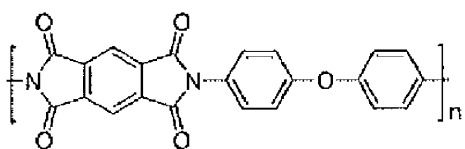
【化 1 3 7】



10



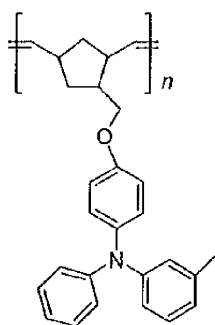
20



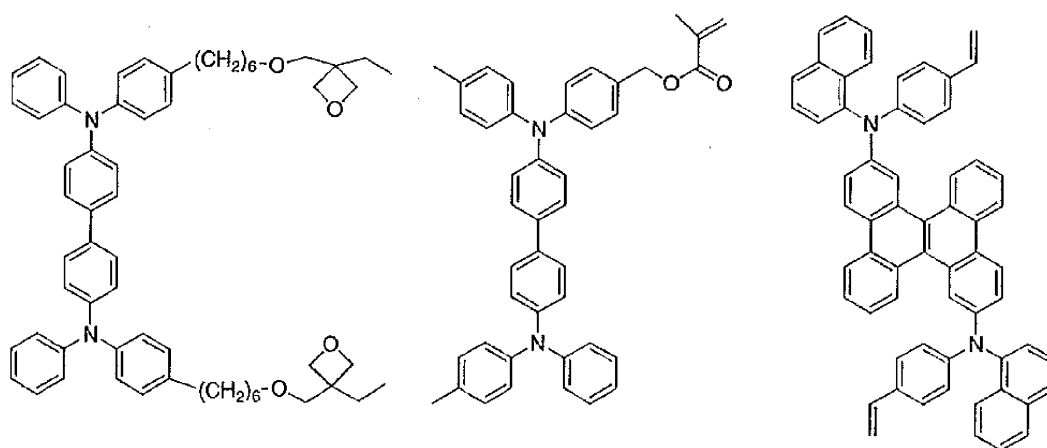
30

【 0 2 2 2 】

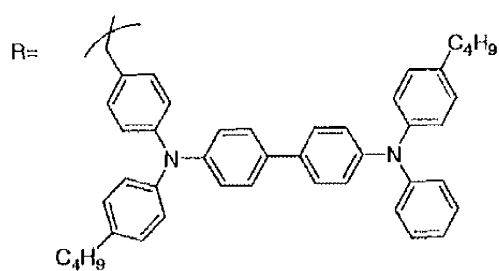
【化 1 3 8】



10



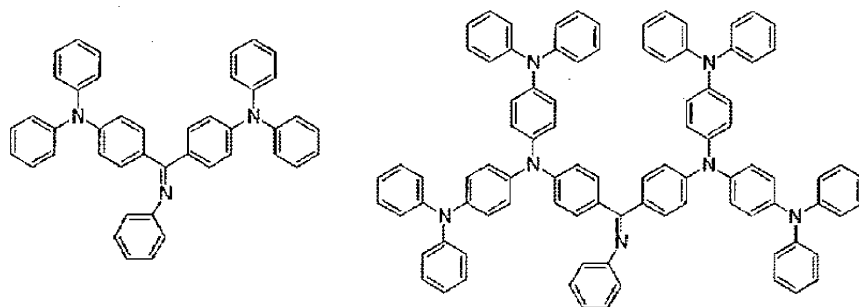
20



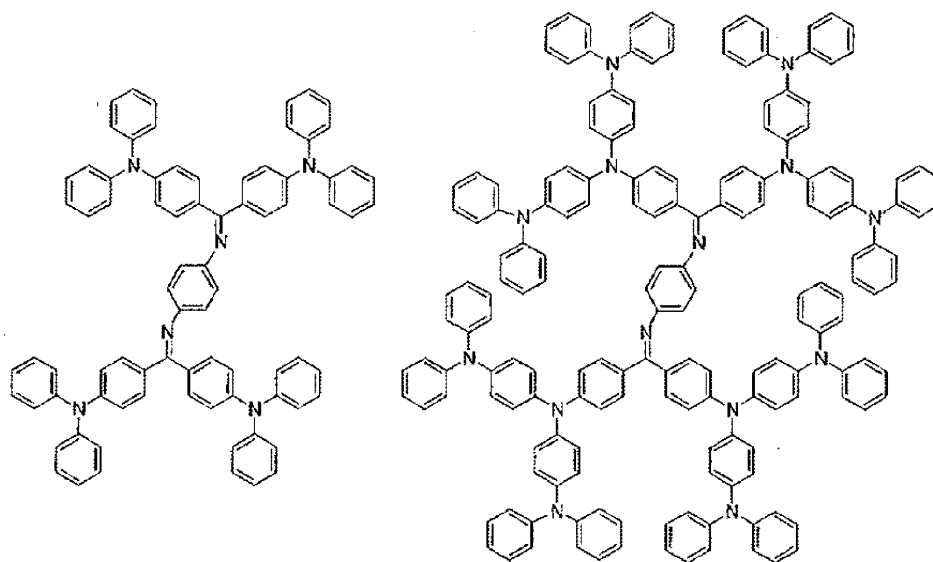
30

【 0 2 2 3】

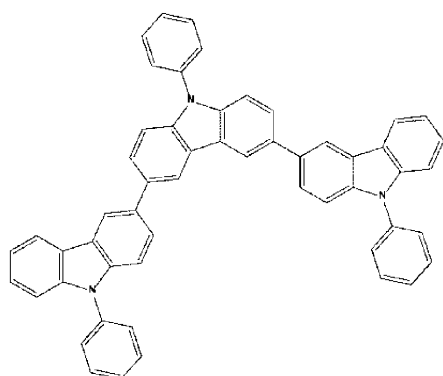
【化 1 3 9】



10



20



30

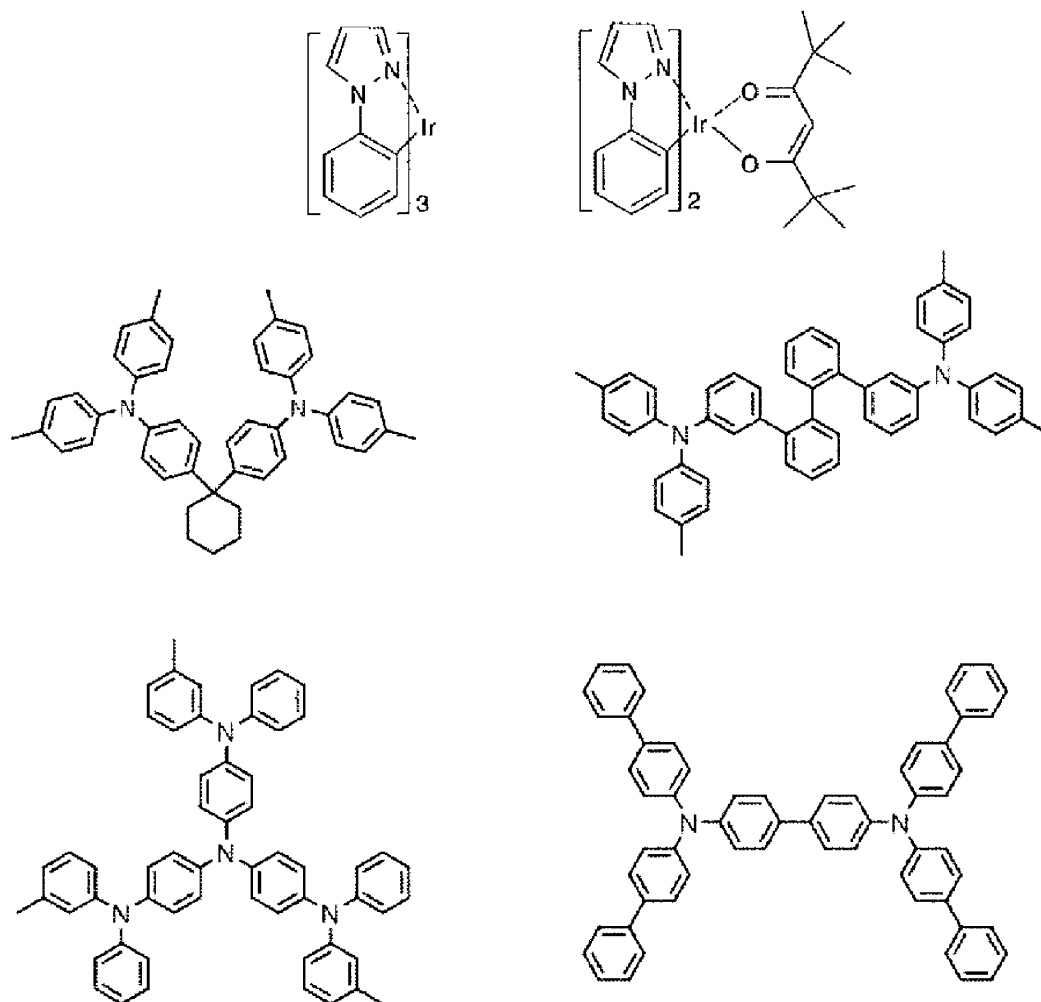
【 0 2 2 4 】

次に、電子阻止層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

【 0 2 2 5 】

40

【化 1 4 0】



10

20

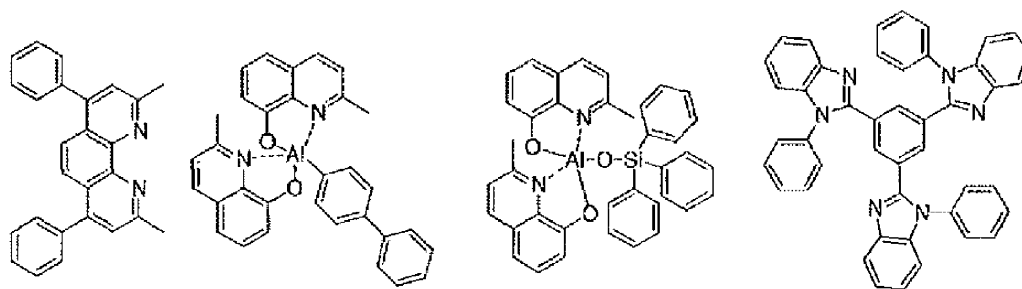
【 0 2 2 6】

次に、正孔阻止層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

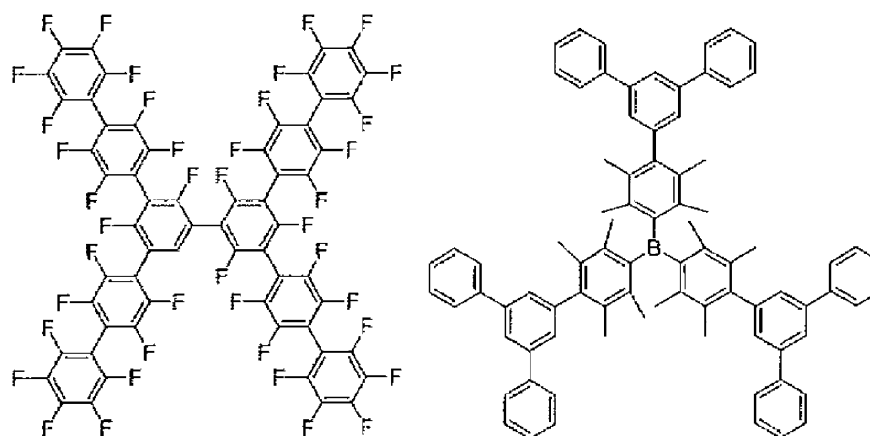
【 0 2 2 7】

30

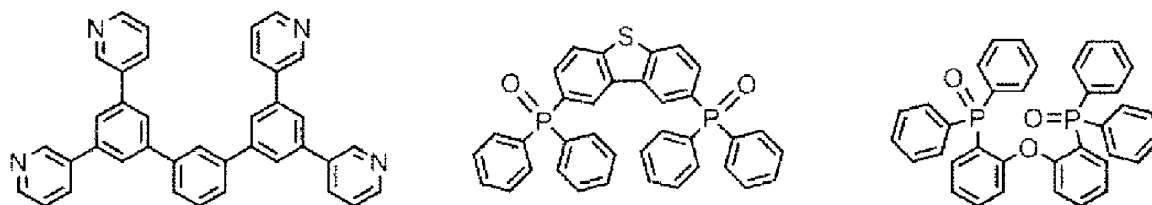
【化 1 4 1】



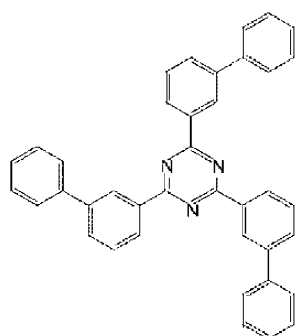
10



20



30



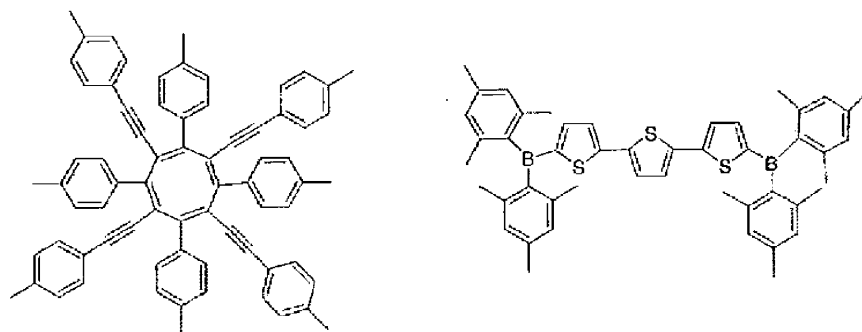
【 0 2 2 8 】

40

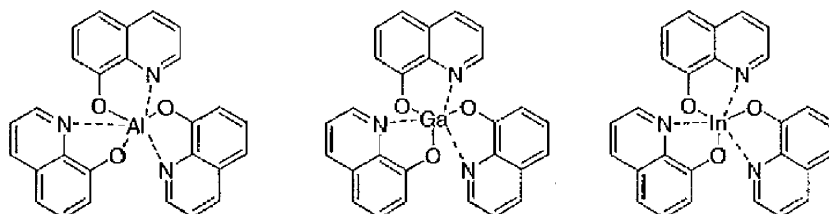
次に、電子輸送層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

【 0 2 2 9 】

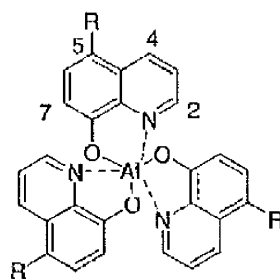
【化 1 4 2】



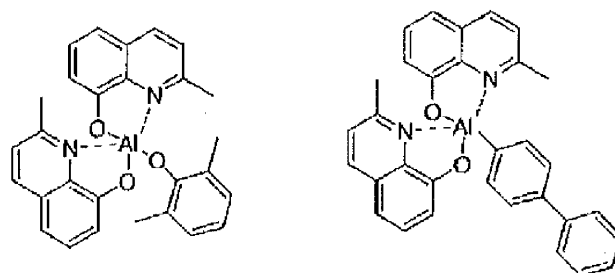
10



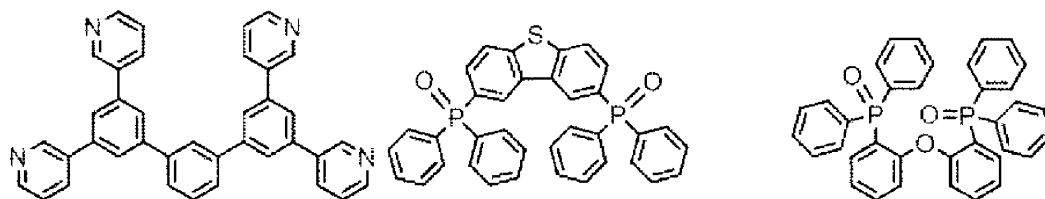
20



30

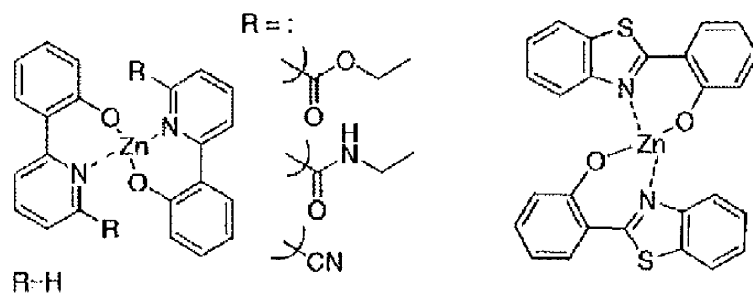


40

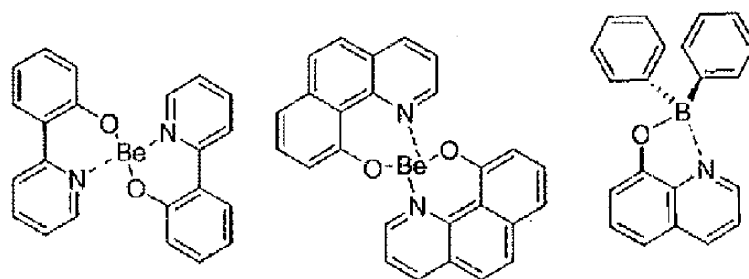


【 0 2 3 0 】

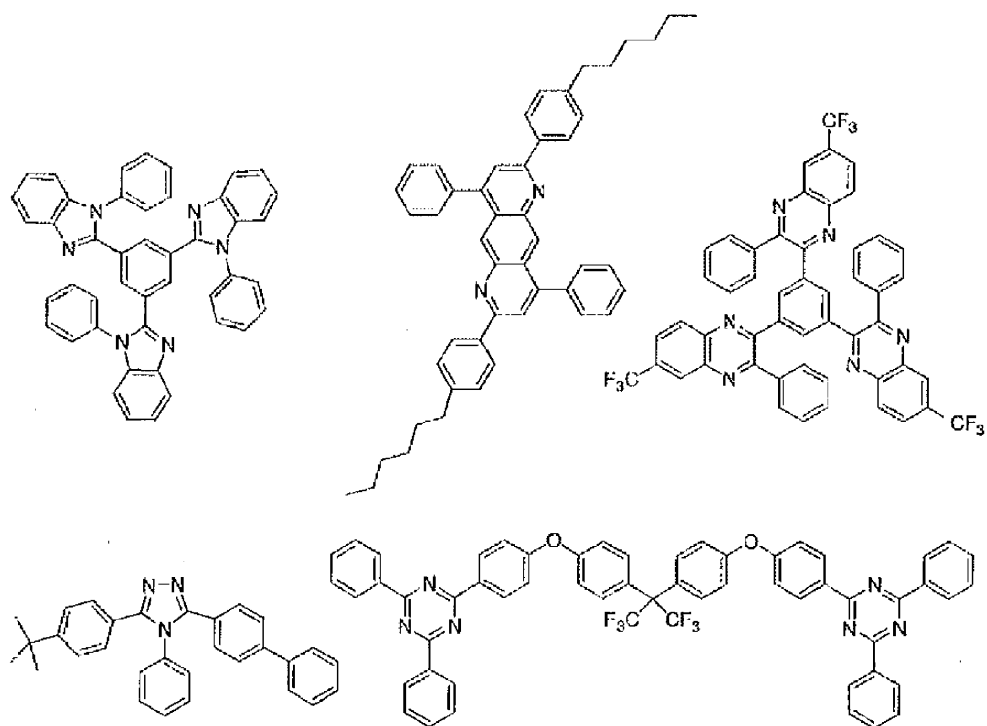
【化 1 4 3】



10



20

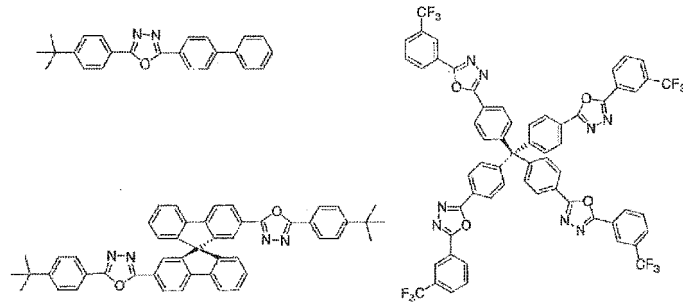


30

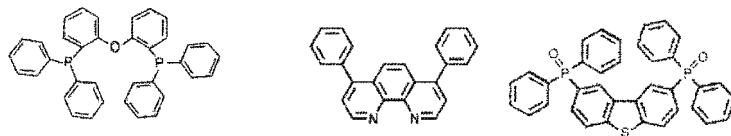
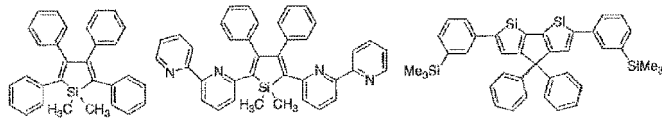
【 0 2 3 1】

40

【化 1 4 4】



10



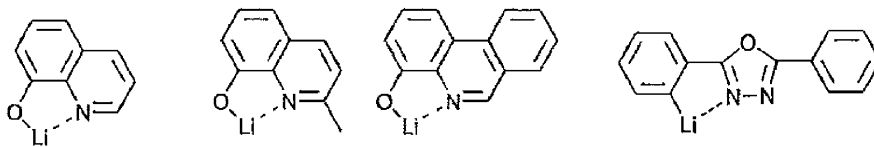
20

【 0 2 3 2】

次に、電子注入層の材料としても用いることができる好ましい化合物例をあげる。

【 0 2 3 3】

【化 1 4 5】



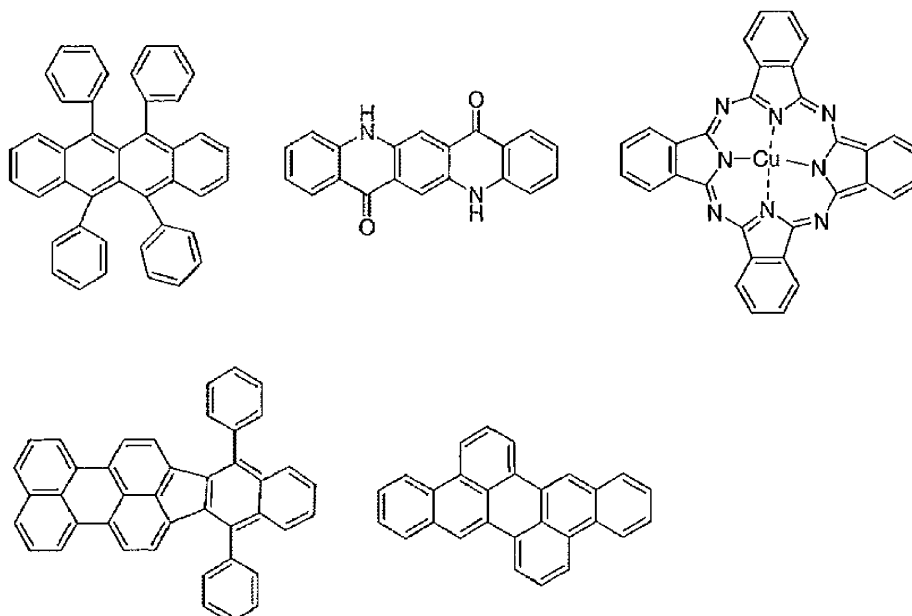
【 0 2 3 4】

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

30

【 0 2 3 5】

【化 1 4 6】



40

【 0 2 3 6】

50

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

【実施例 1】

【0237】

< 6, 11 - ビス (フェノキサジン - 10 - イル) - 1, 4, 8, 9 - テトラアザトリフェニレン (化合物 1) の合成 >

窒素置換した反応容器に、1, 10 - フェナントリン・一水和物 (22 g)、二塩化二硫黄 (49 g)、ピリジン (30 mL)、1 - クロロブタン (300 mL) を加え、攪拌しながら臭素 (57 g) を滴下した。続いて、攪拌しながら加熱し、6 時間加熱還流した。室温まで冷却した後、18 M の水酸化ナトリウム水溶液 (300 mL)、クロロホルム (400 mL) を加え、1 時間室温で攪拌した後、セライトを助剤としてろ過を行った。抽出操作を行って、クロロホルム層を採取し、飽和食塩水を用いた洗浄を行った後、溶媒を留去した。残渣をカラムクロマトグラフィーによる精製を行うことによって、3, 8 - ジブロモ - 1, 10 - フェナントリン (収率 50%) を得た。

10

【0238】

得られた 3, 8 - ジブロモ - 1, 10 - フェナントリン (10 g)、臭化カリウム (5 g) を窒素置換した反応容器に加え、硫酸 - 硝酸混合液を 30 分間で滴下した。続いて、攪拌しながら加熱し、1 時間加熱還流した。室温まで冷却した後、反応液を氷水中に注下し、水酸化ナトリウム水溶液を、溶液の pH が 5 になるまで注意深く加えた。クロロホルムを用いて抽出操作を行い、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られる残渣をエタノールで洗浄し、3, 8 - ジブロモ - 1, 10 - フェナントリン - 5, 6 - ジオン (収率 98%) を得た。

20

【0239】

得られた 3, 8 - ジブロモ - 1, 10 - フェナントリン - 5, 6 - ジオン (5 g)、THF (50 mL) を窒素置換した反応容器に加え、続いて、エチレンジアミン (10 mL) を加えた。室温で 1 時間攪拌した後、反応液の溶媒を留去し、得られる残渣をメタノールで洗浄した。クロロホルム (100 mL)、シリカゲル (10 g) を加えて加熱し、攪拌しながら 18 時間加熱還流した。室温まで冷却し、不溶物をろ過によって除去した後、溶媒を留去し、得られる粗製物をメタノールで洗浄することによって、6, 11 - ジブロモ - 1, 4, 8, 9 - テトラアザトリフェニレン (収率 35%) を得た。

30

【0240】

得られた 6, 11 - ジブロモ - 1, 4, 8, 9 - テトラアザトリフェニレン (1.0 g)、フェノキサジン (1.5 g)、ナトリウム - tert - ブトキシド (0.6 g)、トリ - tert - ブチルホスフィン (0.1 g)、トルエン (80 mL) を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら反応液を脱気した後、トリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム・クロロホルム包接体 (0.07 g) を加えて加熱し、攪拌しながら 10 時間加熱還流した。放冷した後、メタノールを加え、析出する粗製物をろ過によって採取し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行うことによって、6, 11 - ビス (フェノキサジン - 10 - イル) - 1, 4, 8, 9 - テトラアザトリフェニレン (化合物 1) の黄色粉末 (収率 30%) を得た。

40

【0241】

得られた黄色粉末について NMR を使用して構造を同定した。¹H - NMR 測定結果を図 1 に示した。

【0242】

¹H - NMR (DMSO - d₆) で以下の 22 個の水素のシグナルを検出した。(ppm) = 9.63 (2H)、9.32 (2H)、9.03 (2H)、6.66 - 6.57 (12H)、6.07 (4H)。

【実施例 2】

【0243】

< 6, 11 - ビス { 3 - (ジフェニルアミノ) カルバゾール - 9 - イル } - 1, 4, 8

50

、 9 - テトラアザトリフェニレン (化合物 3 5) の合成 >

実施例 1 で合成した 6 , 1 1 - ジブロモ - 1 , 4 , 8 , 9 - テトラアザトリフェニレン (1 . 0 g) 、 3 - (ジフェニルアミノ) カルバゾール (2 . 0 g) 、 ナトリウム - t e r t - ブトキシド (0 . 6 g) 、 トリ - t e r t - ブチルホスフィン (0 . 1 g) 、 キシレン (6 0 m L) を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら反応液を脱気した後、トリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム・クロロホルム包接体 (0 . 0 7 g) を加えて加熱し、攪拌しながら 5 時間加熱還流した。放冷した後、メタノールを加え、析出する粗製物をろ過によって採取し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行うことによって、6 , 1 1 - ビス { 3 - (ジフェニルアミノ) カルバゾール - 9 - イル } - 1 , 4 , 8 , 9 - テトラアザトリフェニレン (化合物 3 5) の黄白色粉末 (収率 1 0 %) を得た。

10

【 0 2 4 4 】

得られた黄白色粉末について N M R を使用して構造を同定した。 ^1H - N M R 測定結果を図 2 に示した。

【 0 2 4 5 】

^1H - N M R (D M S O - d_6) で以下の 4 0 個の水素のシグナルを検出した。 (p p m) = 9 . 7 9 (2 H) 、 9 . 6 3 (2 H) 、 9 . 0 5 (2 H) 、 8 . 0 7 (2 H) 、 8 . 0 0 (2 H) 、 7 . 6 2 (2 H) 、 7 . 5 7 (2 H) 、 7 . 4 9 (2 H) 、 7 . 3 9 - 7 . 1 3 (2 0 H) 、 7 . 0 0 (4 H) 。

【 実施例 3 】

20

【 0 2 4 6 】

< 6 , 1 1 - ビス (ジフェニルアミノ) - 1 , 4 , 8 , 9 - テトラアザトリフェニレン (化合物 4) の合成 >

実施例 1 で合成した 6 , 1 1 - ジブロモ - 1 , 4 , 8 , 9 - テトラアザトリフェニレン (1 . 0 g) 、 ジフェニルアミン (1 . 2 g) 、 ナトリウム - t e r t - ブトキシド (0 . 6 g) 、 トリ - t e r t - ブチルホスフィン (0 . 1 g) 、 キシレン (6 0 m L) を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら反応液を脱気した後、トリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム・クロロホルム包接体 (0 . 0 7 g) を加えて加熱し、攪拌しながら 5 時間加熱還流した。放冷した後、メタノールを加え、析出する粗製物をろ過によって採取し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行うことによって、6 , 1 1 - ビス (ジフェニルアミノ) - 1 , 4 , 8 , 9 - テトラアザトリフェニレン (化合物 4) の白色粉末 (収率 4 0 %) を得た。

30

【 0 2 4 7 】

得られた白色粉末について N M R を使用して構造を同定した。 ^1H - N M R 測定結果を図 3 に示した。

【 0 2 4 8 】

^1H - N M R (D M S O - d_6) で以下の 2 6 個の水素のシグナルを検出した。 (p p m) = 8 . 9 7 (2 H) 、 8 . 9 4 (2 H) 、 8 . 7 9 (2 H) 、 7 . 3 4 (8 H) 、 7 . 2 3 (8 H) 、 7 . 1 4 (4 H) 。

【 実施例 4 】

40

【 0 2 4 9 】

< 6 , 1 1 - ビス (カルバゾール - 9 - イル) - 1 , 4 , 8 , 9 - テトラアザトリフェニレン (化合物 3) の合成 >

実施例 1 で合成した 6 , 1 1 - ジブロモ - 1 , 4 , 8 , 9 - テトラアザトリフェニレン (1 . 0 g) 、 カルバゾール (1 . 2 g) 、 ナトリウム - t e r t - ブトキシド (0 . 6 g) 、 トリ - t e r t - ブチルホスフィン (0 . 1 g) 、 キシレン (6 0 m L) を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら反応液を脱気した後、トリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム・クロロホルム包接体 (0 . 0 7 g) を加えて加熱し、攪拌しながら 5 時間加熱還流した。放冷した後、メタノールを加え、析出する粗製物をろ過によって採取し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行うことによって、6 , 1 1 - ビ

50

ス（カルバゾール - 9 - イル） - 1 , 4 , 8 , 9 - テトラアザトリフェニレン（化合物 3）の黄白色粉末（収率 36 %）を得た。

【0250】

得られた黄白色粉末について NMR を使用して構造を同定した。 ^1H - NMR 測定結果を図 4 に示した。

【0251】

^1H - NMR（DMSO - d_6 ）で以下の 22 個の水素のシグナルを検出した。（ppm）= 9.81（2H）、9.63（2H）、9.05（2H）、8.23（4H）、7.65（4H）、7.52（4H）、7.41（4H）。

【実施例 5】

【0252】

本発明実施例 1 および 3 の化合物（化合物 1、4）を用いて、ITO 基板の上に膜厚 100 nm の蒸着膜を作製して、大気中光電子分光装置（理研計器製、AC - 3 型）で仕事関数を測定した。

	仕事関数
本発明実施例 1 の化合物	5.70 eV
本発明実施例 3 の化合物	5.60 eV

【0253】

このように本発明実施例 1 および 3 の化合物（化合物 1、4）は NPD、TPD などの一般的な正孔輸送材料がもつ仕事関数 5.4 eV より深い値を有しており、大きな正孔阻止能力を有している。

【実施例 6】

【0254】

本発明実施例 1 の化合物（化合物 1）について、 10^{-5} mol/L のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液について、窒素を通気しながら 300 K で紫外光を照射したところ、ピーク波長が 587 nm の蛍光を観測した。

また、このトルエン溶液について、窒素の通気前後における小型蛍光寿命測定装置（浜松ホトニクス（株）製、Quantaurus - tau 型）を用いた時間分解スペクトルを測定したところ、発光寿命が 0.02 μs の蛍光、そして発光寿命が 1.08 μs の遅延蛍光を観測した。

また、このトルエン溶液について、窒素の通気前後におけるフォトルミネッセンス（以後、PL と略称する。）量子効率を絶対 PL 量子収率測定装置（浜松ホトニクス（株）製、Quantaurus - QY 型）を用いて、300 K で測定したところ、窒素通気前で 2.9 %、窒素通気後で 9.1 % であった。

【実施例 7】

【0255】

実施例 6 において、本発明実施例 1 の化合物（化合物 1）に代えて本発明実施例 2 の化合物（化合物 35）の 10^{-5} mol/L のトルエン溶液を調製し、同様の操作で特性評価を行った。その結果、ピーク波長が 584 nm の蛍光を観測し、発光寿命が 4.82 ns の蛍光と、発光寿命が 0.02 μs および 1.29 μs の遅延蛍光を観測した。

また、PL 量子効率は、窒素通気前で 5.3 %、窒素通気後で 10.6 % であった。

【実施例 8】

【0256】

実施例 6 において、本発明実施例 1 の化合物（化合物 1）に代えて本発明実施例 3 の化合物（化合物 4）の 10^{-5} mol/L のトルエン溶液を調製し、同様の操作で特性評価を行った。その結果、ピーク波長が 532 nm の蛍光を観測した。

また、PL 量子効率は、窒素通気前で 13.3 %、窒素通気後で 19.2 % であった。

【実施例 9】

【0257】

実施例 6 において、本発明実施例 1 の化合物（化合物 1）に代えて本発明実施例 4 の化

10

20

30

40

50

合物（化合物３）の 1.0×10^{-5} mol/Lのトルエン溶液を調製し、同様の操作で特性評価を行った。その結果、ピーク波長が584 nmの蛍光を観測し、発光寿命が7 nsの蛍光と、発光寿命が0.2 μ sの遅延蛍光を観測した。

また、PL量子効率、窒素通気前で14.8%、窒素通気後で17.4%であった。

【実施例１０】

【０２５８】

ガラス基板上にmCPと本発明実施例１の化合物（化合物１）を、蒸着速度比がmCP：本発明実施例１の化合物（化合物１）＝94：6となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚100 nmの薄膜を作製し、有機PL素子とした。絶対PL量子収率測定装置（浜松ホトニクス（株）製、Quantaurus-QY型）により窒素気流下、300 Kで測定したところ、PL量子効率は39.1%であった。続いて、作成した有機PL素子にN₂レーザーにより337 nmの光を照射した際の時間分解スペクトルの評価を、ストリークカメラ（浜松ホトニクス（株）製、C4334型）によって行った。115 μ s以下の発光寿命の成分を蛍光、発光寿命が115 μ sより長い成分を遅延蛍光と判断した。その結果、素子発光のうち、蛍光成分が40%、遅延蛍光成分が60%であった。

【実施例１１】

【０２５９】

実施例６において、mCPと本発明実施例１の化合物（化合物１）からmCPと本発明実施例３の化合物（化合物４）に代え、同様の条件で有機PL素子を作製した。作製した有機PL素子について、同様の操作で特性評価を行った。その結果、PL量子効率は52.6%であった。また、素子発光のうち、蛍光成分が19%、遅延蛍光成分が81%であった。

【実施例１２】

【０２６０】

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

【０２６１】

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

続いて、透明陽極２を覆うように正孔輸送層３として、NPDを蒸着速度2.0 /secで膜厚35 nmとなるように形成した。この正孔輸送層３の上に、発光層４としてmCPと本発明実施例１の化合物（化合物１）を、蒸着速度比がmCP：本発明実施例１の化合物（化合物１）＝95：5となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚15 nmとなるように形成した。この発光層４の上に、正孔阻止層５として前記PPTを蒸着速度2.0 /secで膜厚10 nmとなるように形成した。この正孔阻止層５の上に、電子輸送層６として前記TPBIを蒸着速度2.0 /secで膜厚55 nmとなるように形成した。この電子輸送層６の上に、電子注入層７としてフッ化リチウムを蒸着速度0.1 /secで膜厚0.8 nmとなるように形成した。最後に、アルミニウムを膜厚70 nmとなるように蒸着して陰極８を形成した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。

【０２６２】

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

【０２６３】

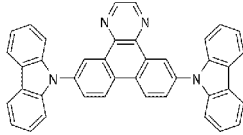
【比較例１】

比較のために、実施例１２における発光層４の材料を、mCPと本発明実施例１の化合物（化合物１）からmCPと特開2010-505241号公報記載の下記構造式の化合物（比較化合物A）に代え、同様の条件で有機EL素子を作製した。作製した有機EL素

子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機 E L 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

【 0 2 6 4 】

【 化 1 4 7 】



(比較化合物 A)

【 0 2 6 5 】

【 表 1 】

10

	化合物	電圧[V] (@10mA/cm ²)	輝度[cd/m ²] (@10mA/cm ²)	発光効率[cd/A] (@10mA/cm ²)	電力効率[lm/W] (@10mA/cm ²)
実施例12	化合物1	7.8	2396	22.1	8.9
比較例1	比較化合物A	8.4	82	0.9	0.4

【 0 2 6 6 】

表 1 に示すように、電流密度 1 0 m A / c m ² の電流を流したときの輝度は、比較化合物 A を用いた比較例 1 の有機 E L 素子の 8 2 c d / m ² に対して、実施例 1 2 の有機 E L 素子では 2 3 9 6 c d / m ² と大きく向上した。また、発光効率についても比較化合物 A を用いた比較例 1 の有機 E L 素子の 0 . 9 c d / A に対して、実施例 1 2 の有機 E L 素子では 2 2 . 1 c d / A と大きく向上した。さらに電力効率についても比較化合物 A を用いた比較例 1 の有機 E L 素子の 0 . 4 l m / W に対して、実施例 1 2 の有機 E L 素子では 8 . 9 l m / W と大きく向上した。

20

【 0 2 6 7 】

以上のように、本発明の化合物を用いた有機 E L 素子は、比較化合物 A を用いた有機 E L 素子と比較して、発光効率の大幅な向上を達成できることが分かった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 2 6 8 】

本発明のテトラアザトリフェニレン環構造を有する化合物は、遅延蛍光を放射することができ、薄膜安定性も良好なため、発光層の材料、特に発光層のドーパント材料として優れている。また、該化合物を用いて有機 E L 素子を作製することにより、従来の有機 E L 素子の輝度と発光効率を格段に改良することができる。

30

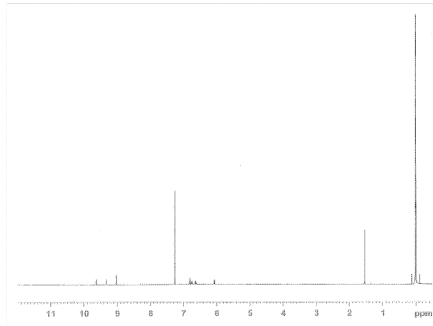
【 符号の説明 】

【 0 2 6 9 】

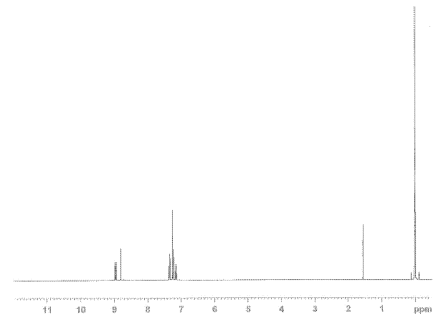
- 1 ガラス基板
- 2 透明陽極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 正孔阻止層
- 6 電子輸送層
- 7 電子注入層
- 8 陰極

40

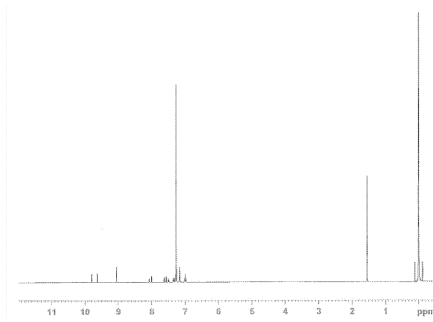
【図 1】



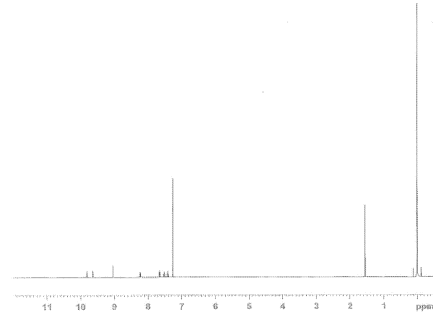
【図 3】



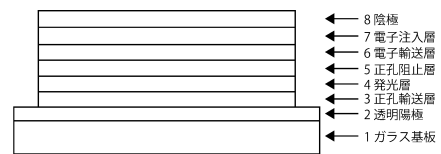
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

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

合議体

審判長 佐々木 秀次

審判官 瀬良 聡機

審判官 関 美祝

(56)参考文献 特開2007-189001(JP,A)
特開2005-330219(JP,A)
国際公開第2011/046166(WO,A1)
米国特許第7282586(US,B1)
特開2014-9224(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D471/14, C09K11/06, H01L51/50
CAPLUS STN, REGISTRY STN