

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-133748

(P2014-133748A)

(43) 公開日 平成26年7月24日(2014.7.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07D 209/86</b> (2006.01)	C07D 209/86	CSP 3K107
<b>C09K 11/06</b> (2006.01)	C09K 11/06	645 4C204
<b>H01L 51/50</b> (2006.01)	H05B 33/14	B
	H05B 33/22	D

審査請求 有 請求項の数 10 OL (全 210 頁)

(21) 出願番号	特願2014-62874 (P2014-62874)	(71) 出願人	000153878 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地
(22) 出願日	平成26年3月26日 (2014. 3. 26)	(72) 発明者	野村 洸子 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 半導体エネルギー研究所内
(62) 分割の表示	特願2013-97219 (P2013-97219) の分割	(72) 発明者	尾坂 晴恵 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 半導体エネルギー研究所内
原出願日	平成20年12月3日 (2008. 12. 3)	(72) 発明者	牛窪 孝洋 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 半導体エネルギー研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2007-312509 (P2007-312509)	(72) 発明者	川上 祥子 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社 半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成19年12月3日 (2007. 12. 3)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-129917 (P2008-129917)		
(32) 優先日	平成20年5月16日 (2008. 5. 16)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

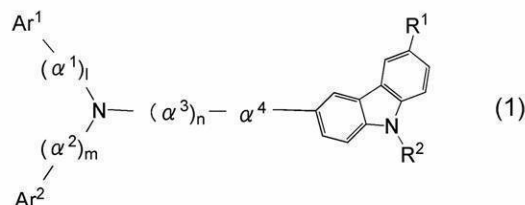
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子、発光装置、照明装置および電子機器

(57) 【要約】

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

【解決手段】下記一般式(1)で表されるカルバゾール誘導体を提供する。



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

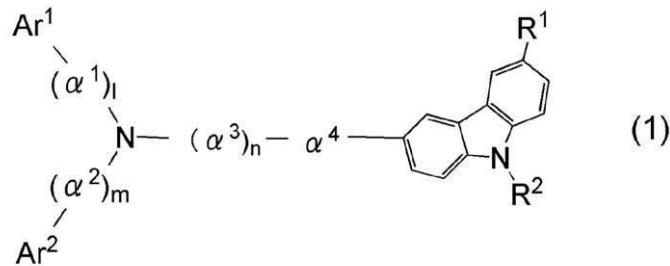
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式(1)で表される化合物。

## 【化 1】



10

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

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

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

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、エレクトロルミネッセンス(Electroluminescence)を利用した発光素子の研究開発が盛んに行われている。これら発光素子の基本的な構成は、一对の電極間に発光性の物質を含む層を挟んだものである。この素子に電圧を印加することにより、発光性の物質からの発光を得ることができる。

30

## 【0003】

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

## 【0004】

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

40

## 【0005】

そのエレクトロルミネッセンスを利用した発光素子は、発光性の物質が有機化合物であるか、無機化合物であるかによって大別できるが、発光性の物質に有機化合物を用いる場合、発光素子に電圧を印加することにより、一对の電極から電子および正孔がそれぞれ発光性の有機化合物を含む層に注入され、電流が流れる。そして、それらキャリア(電子および正孔)が再結合することにより、発光性の有機化合物が励起状態を形成し、その励起

50

状態が基底状態に戻る際に発光する。

【0006】

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

【0007】

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

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0008】

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

【0009】

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

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

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

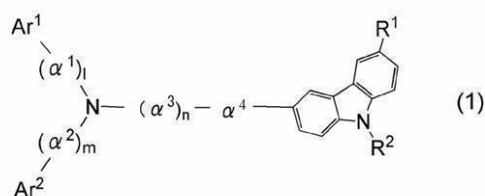
30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の一は、下記一般式(1)で表されるカルバゾール誘導体である。

【化1】



40

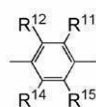
(式中、 $\alpha^1$ 、 $\alpha^2$ 、 $\alpha^3$ 、 $\alpha^4$ は、環を形成する炭素数が13以下のアリーレン基を表し、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、環を形成する炭素数が13以下のアリール基を表し、 $R^1$ は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のピフェニル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、炭素数1~6のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のピフェニル基のいずれかを表す。また、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ は、それぞれ独立に0または1である。)

50

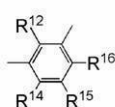
## 【 0 0 1 2 】

また、上記構成において、一般式(1)中の $1 \sim 4$ は、下記一般式(2-1)～一般式(2-12)で表されるいずれか一であることを特徴とする。

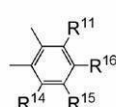
## 【化2】



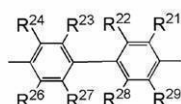
(2-1)



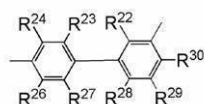
(2-2)



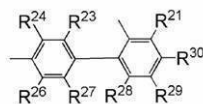
(2-3)



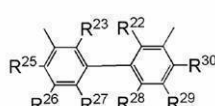
(2-4)



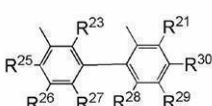
(2-5)



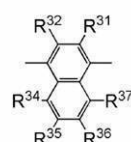
(2-6)



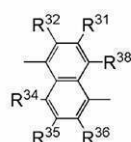
(2-7)



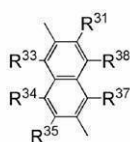
(2-8)



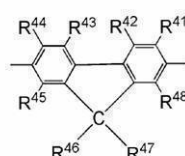
(2-9)



(2-10)



(2-11)



(2-12)

10

20

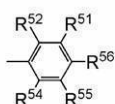
(式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 $R^{21} \sim R^{30}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$ 、 $R^{41} \sim R^{45}$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。 $R^{46}$ 、 $R^{47}$ は、それぞれ、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基のいずれかを表す。また、 $R^{46}$ と $R^{47}$ は、互いに結合し、環を形成しても良い。 $R^{48}$ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。)

30

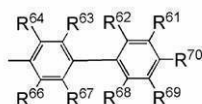
## 【 0 0 1 3 】

また、上記構成において、一般式(1)中の $Ar^1$ および $Ar^2$ は、一般式(3-1)～一般式(3-6)で表されるいずれか一であることを特徴とする。

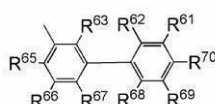
## 【化3】



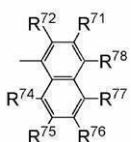
(3-1)



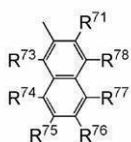
(3-2)



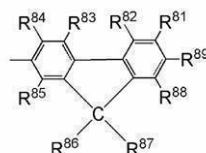
(3-3)



(3-4)



(3-5)



(3-6)

40

50

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

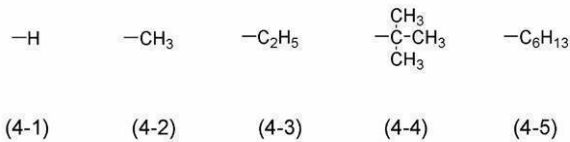
## 【0014】

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

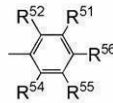
10

であることを特徴とする。

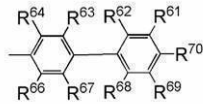
## 【化4】



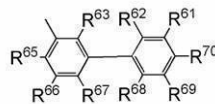
(4-6)



(4-7)



(4-8)



(4-9)

20

30

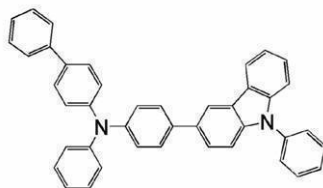
(式中、 $R^{51} \sim R^{70}$ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。)

## 【0015】

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

## 【0016】

## 【化5】

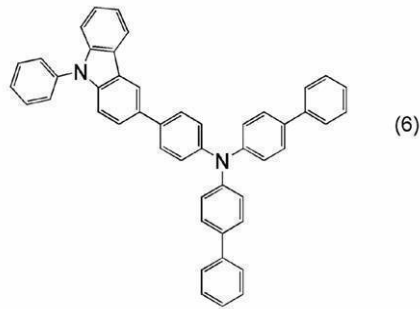


(5)

40

## 【0017】

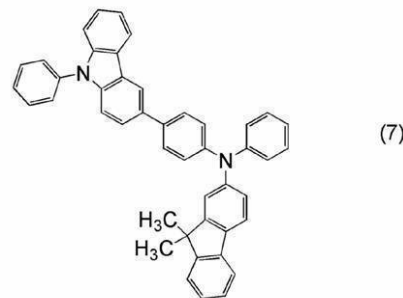
## 【化 6】



10

## 【 0 0 1 8 】

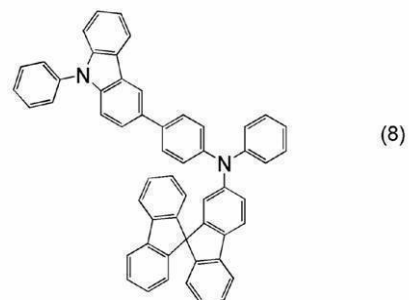
## 【化 7】



20

## 【 0 0 1 9 】

## 【化 8】



30

## 【 0 0 2 0 】

また、本発明の別の構成は、一对の電極間にEL層を有する発光素子であって、EL層は、発光層と正孔輸送層とを少なくとも有し、発光層、正孔輸送層の少なくとも一に上記記載のカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする。

## 【 0 0 2 1 】

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

40

## 【 0 0 2 2 】

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

## 【 0 0 2 3 】

50

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

【0024】

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

10

【発明の効果】

【0025】

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

【0026】

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

20

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】実施の形態2における発光素子の積層構造を示す図。

【図2】実施の形態2における発光素子の発光の態様を示す図。

【図3】実施の形態3における発光素子の積層構造を示す図。

【図4】実施の形態4におけるアクティブマトリクス型の発光装置を示す図。

【図5】実施の形態4におけるパッシブマトリクス型の発光装置を示す図。

【図6】実施の形態5における電子機器を示す図。

30

【図7】本発明の発光装置をバックライトとして用いた液晶表示装置を示す図。

【図8】本発明の発光装置を用いた電気スタンドを示す図。

【図9】本発明の発光装置を用いた室内照明装置を示す図。

【図10】PCBA1BP（略称）の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。

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

【図12】PCBBi1BP（略称）の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。

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

【図14】PCBAF（略称）の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。

【図15】PCBAF（略称）の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図。

【図16】PCBASF（略称）の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。

40

【図17】PCBASF（略称）の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図。

【図18】実施例5における発光素子の素子構造を示す図。

【図19】発光素子1および発光素子2の電流密度 - 輝度特性を示す図。

【図20】発光素子1および発光素子2の電圧 - 輝度特性を示す図。

【図21】発光素子1および発光素子2の輝度 - 電流効率特性を示す図。

【図22】発光素子1および発光素子2の電圧 - 電流特性を示す図。

【図23】発光素子1および発光素子2の発光スペクトルを示す図。

【図24】発光素子1および発光素子2の定電流駆動による連続点灯試験結果を示す図。

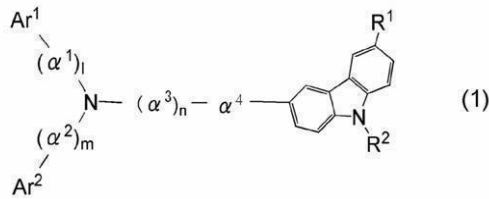
【図25】発光素子1および発光素子3の電流密度 - 輝度特性を示す図。

【図26】発光素子1および発光素子3の電圧 - 輝度特性を示す図。

50

- 【図27】発光素子1および発光素子3の輝度 - 電流効率特性を示す図。
- 【図28】発光素子1および発光素子3の電圧 - 電流特性を示す図。
- 【図29】発光素子1および発光素子3の発光スペクトルを示す図。
- 【図30】発光素子1および発光素子4の電流密度 - 輝度特性を示す図。
- 【図31】発光素子1および発光素子4の電圧 - 輝度特性を示す図。
- 【図32】発光素子1および発光素子4の輝度 - 電流効率特性を示す図。
- 【図33】発光素子1および発光素子4の電圧 - 電流特性を示す図。
- 【図34】発光素子1および発光素子4の発光スペクトルを示す図。
- 【図35】発光素子1および発光素子4の定電流駆動による連続点灯試験結果を示す図。
- 【図36】発光素子1および発光素子5の電流密度 - 輝度特性を示す図。 10
- 【図37】発光素子1および発光素子5の電圧 - 輝度特性を示す図。
- 【図38】発光素子1および発光素子5の輝度 - 電流効率特性を示す図。
- 【図39】発光素子1および発光素子5の電圧 - 電流特性を示す図。
- 【図40】発光素子1および発光素子5の発光スペクトルを示す図。
- 【図41】PCBA1BP (略称)のCV特性を示すグラフ。
- 【図42】PCBBi1BP (略称)のCV特性を示すグラフ。
- 【図43】PCBAF (略称)のCV特性を示すグラフ。
- 【図44】PCBAS (略称)のCV特性を示すグラフ。
- 【図45】PCTA1BP (略称)の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。
- 【図46】PCTBi1BP (略称)の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。 20
- 【図47】PCBANB (略称)の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。
- 【図48】PCBNBB (略称)の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。
- 【図49】PCBBiNB (略称)の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。
- 【図50】PCBANT (略称)の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。
- 【図51】BCBA1BP (略称)の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。
- 【図52】BCBANB (略称)の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。
- 【図53】BCBBiNB (略称)の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。
- 【図54】NBCBA1BP (略称)の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。
- 【図55】NCBA1BP (略称)の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。
- 【図56】発光素子1および発光素子6~8の電圧 - 輝度特性を示す図。 30
- 【図57】発光素子1および発光素子6~8の輝度 - 電流効率特性を示す図。
- 【図58】発光素子1および発光素子6~8の電圧 - 電流特性を示す図。
- 【図59】発光素子1および発光素子6~8の発光スペクトルを示す図。
- 【図60】発光素子6~発光素子8の定電流駆動による連続点灯試験結果を示す図。
- 【図61】PCBBi1BPIII (略称)の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。
- 【図62】PCBA1BPIV (略称)の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。
- 【図63】PCBNBB (略称)の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。
- 【図64】PCBBiFLP (略称)の<sup>1</sup>H NMRチャートを示す図。
- 【発明を実施するための形態】
- 【0028】 40
- 以下、本発明の実施の態様について図面を用いて詳細に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることが可能である。従って、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。
- 【0029】
- (実施の形態1)
- 本実施の形態1では、本発明のカルバゾール誘導体について説明する。
- 【0030】
- 本発明のカルバゾール誘導体は、一般式(1)で表されるカルバゾール誘導体である。
- 【0031】 50

## 【化 9】



## 【 0 0 3 2 】

10

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

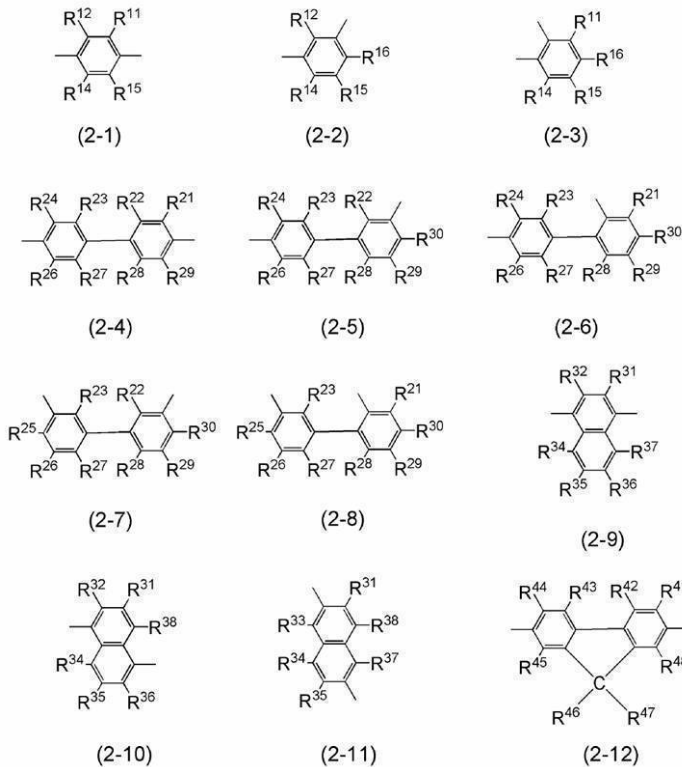
## 【 0 0 3 3 】

一般式(1)において、 $\alpha^1$ ~ $\alpha^4$ は、それぞれ環を形成する炭素数が13以下のアリーレン基を表す。具体的には、構造式(2-1)~構造式(2-12)に示す置換基が挙げられる。

20

## 【 0 0 3 4 】

## 【化 1 0】



30

40

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

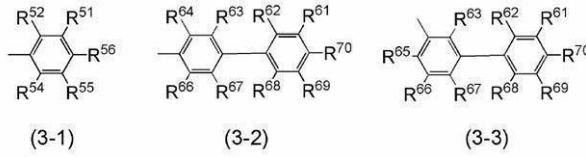
50

## 【 0 0 3 5 】

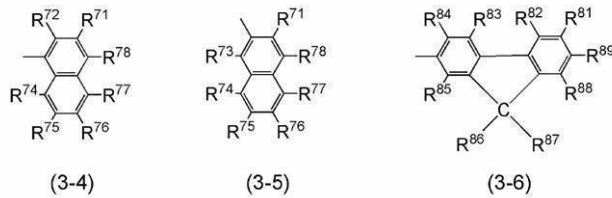
一般式(1)において、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ は、それぞれ環を形成する炭素数が13以下のアリール基を表す。具体的には、構造式(3-1)～構造式(3-6)に示す置換基が挙げられる。

## 【 0 0 3 6 】

## 【 化 1 1 】



10



20

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

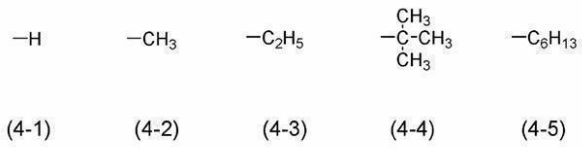
## 【 0 0 3 7 】

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

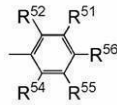
30

## 【 0 0 3 8 】

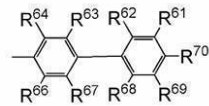
## 【化 1 2】



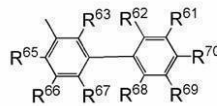
(4-6)



(4-7)



(4-8)



(4-9)

10

(式中、R<sup>51</sup> ~ R<sup>70</sup> は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基、ピフェニル基のいずれかを表す。)

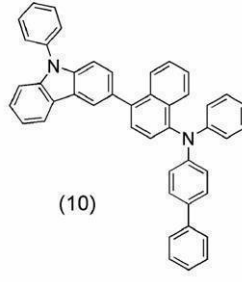
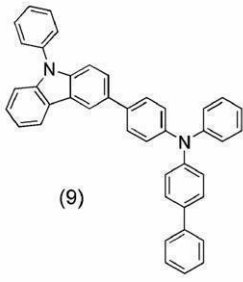
20

## 【0039】

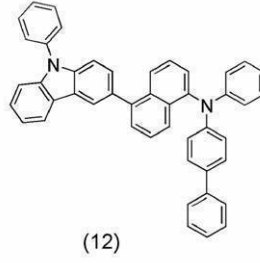
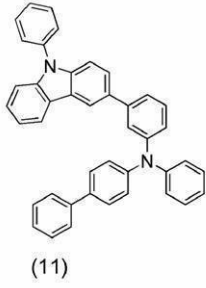
一般式(1)に示される本発明のカルバゾール誘導体の具体例としては、構造式(9) ~ 構造式(421)に示されるカルバゾール誘導体を挙げることができる。但し、本発明はこれらに限定されない。

## 【0040】

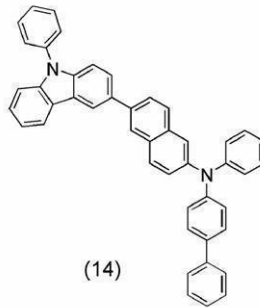
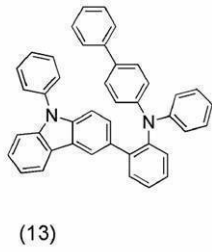
【化 1 3】



10



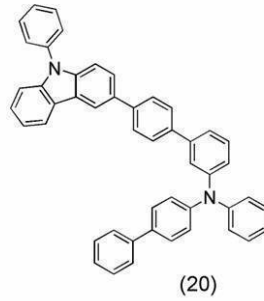
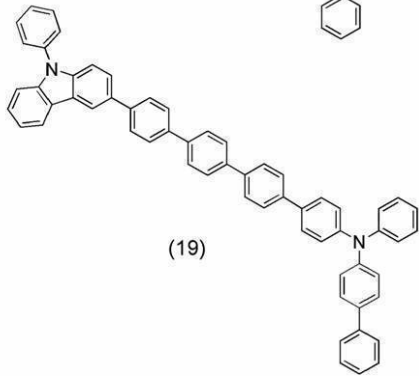
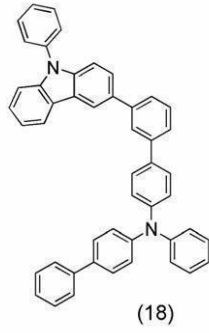
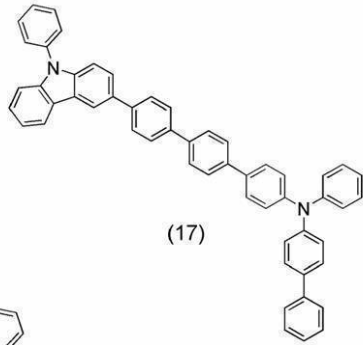
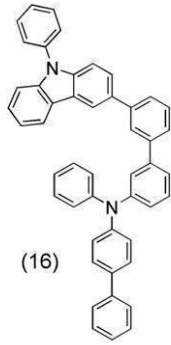
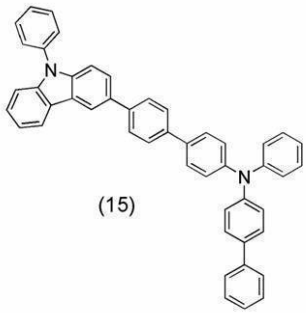
20



【 0 0 4 1 】

30

【化 1 4】



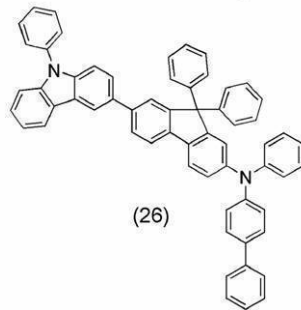
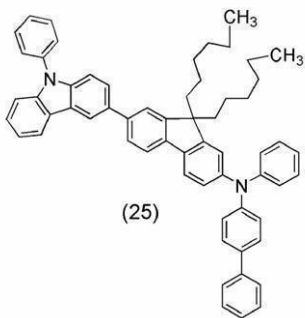
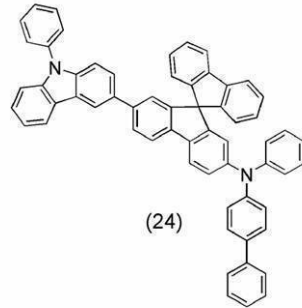
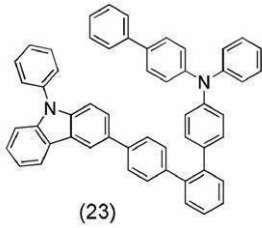
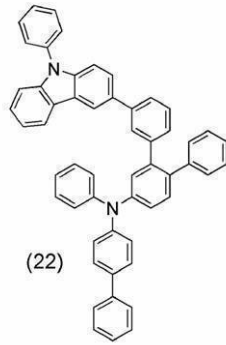
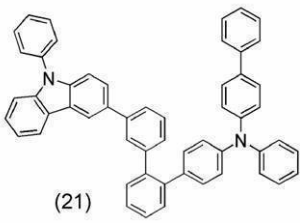
10

20

30

【 0 0 4 2 】

【化 1 5】



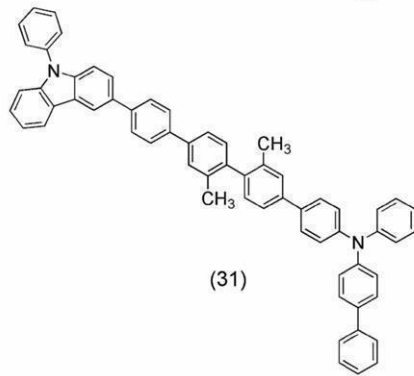
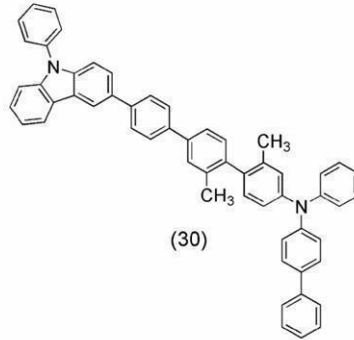
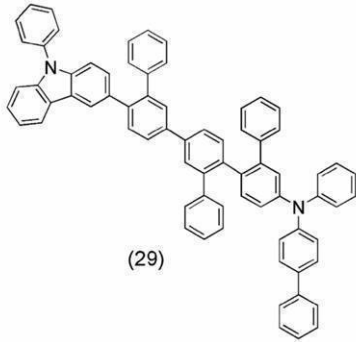
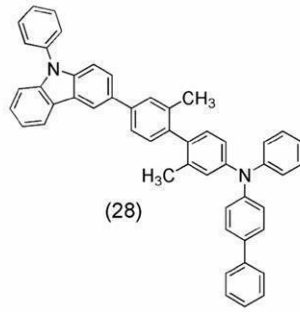
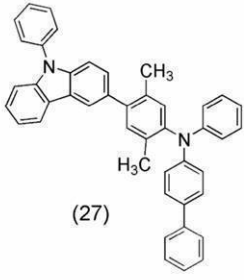
10

20

【 0 0 4 3 】

30

【化 1 6】



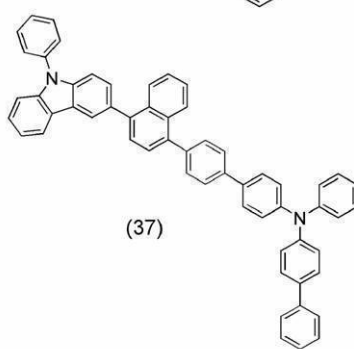
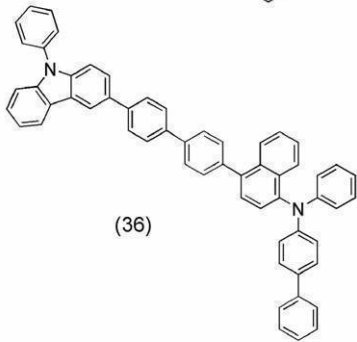
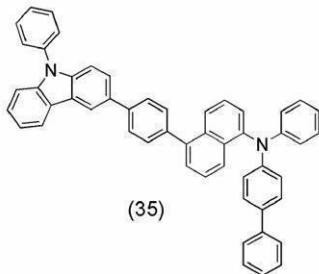
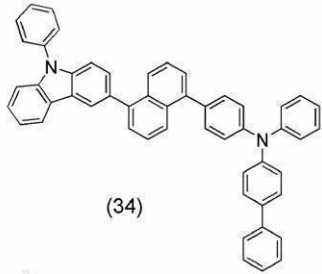
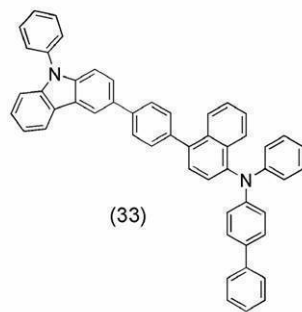
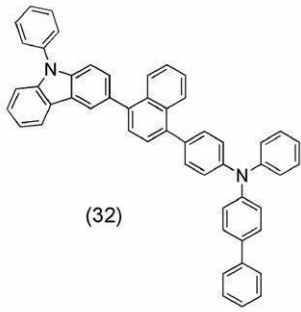
10

20

30

【 0 0 4 4 】

【化 1 7】



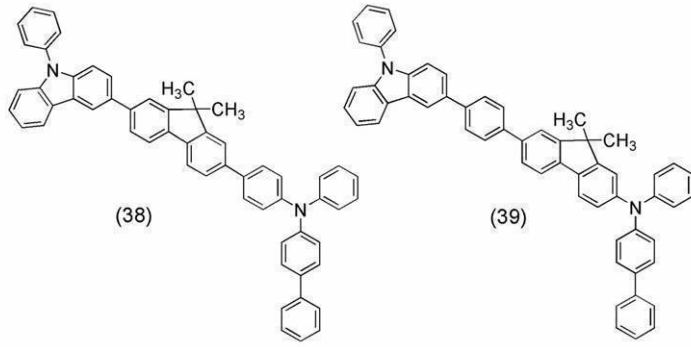
10

20

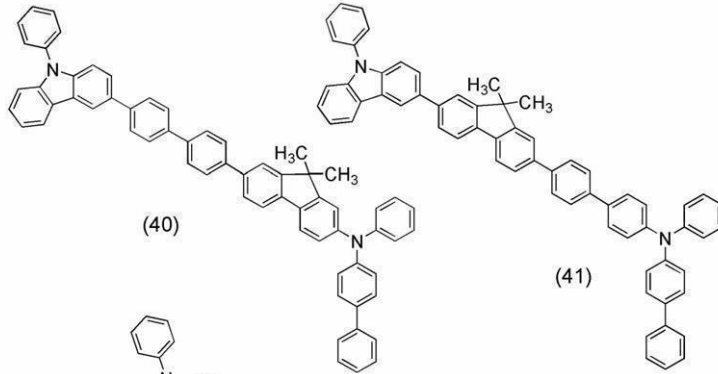
【 0 0 4 5 】

30

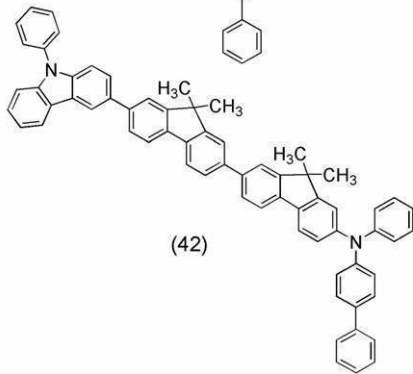
【化 1 8】



10



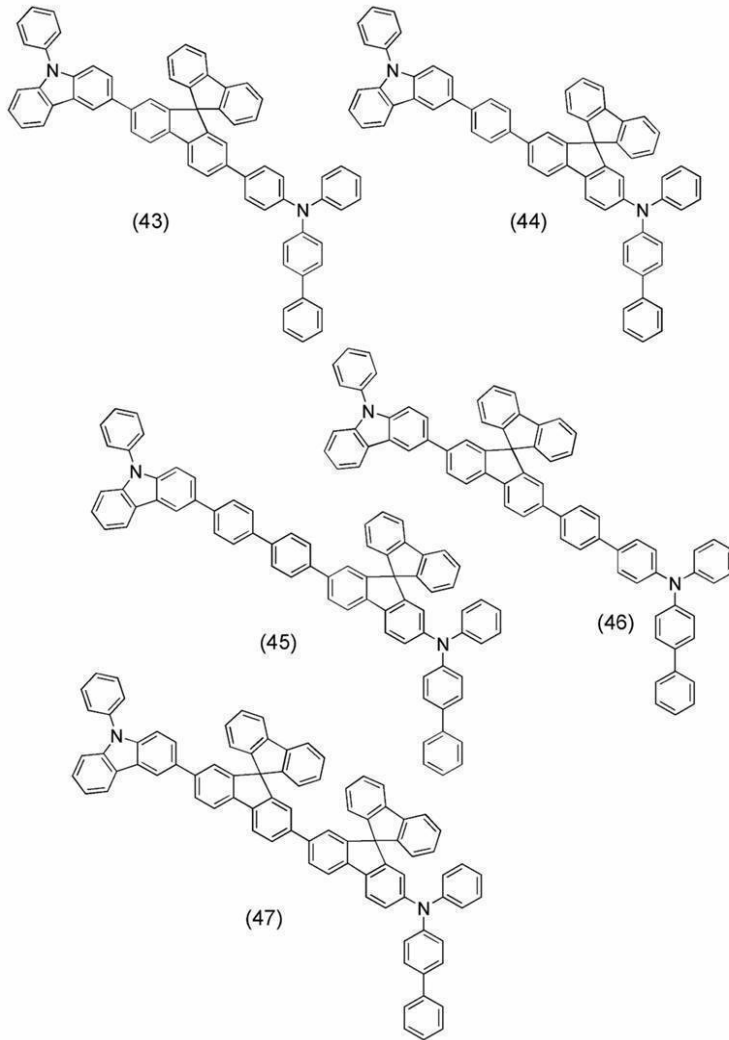
20



30

【 0 0 4 6 】

【化 1 9】



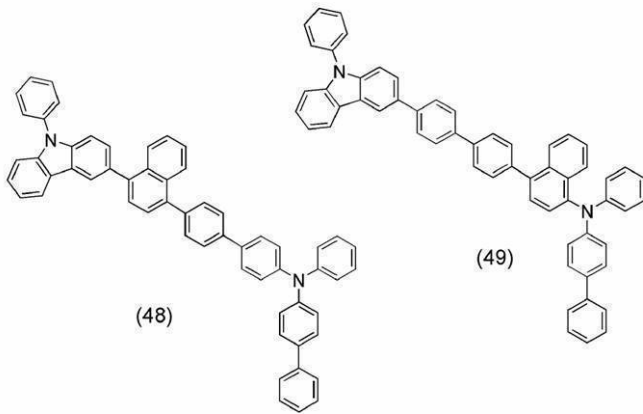
10

20

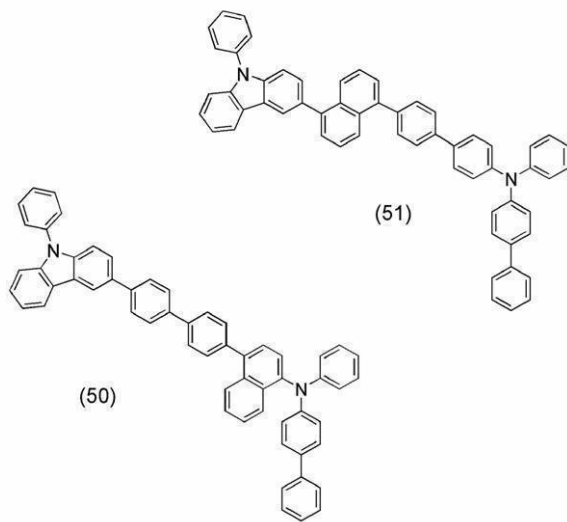
30

【 0 0 4 7 】

【化 2 0】



10

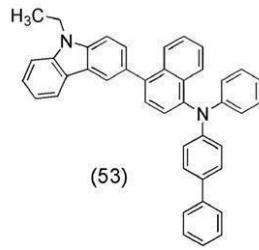
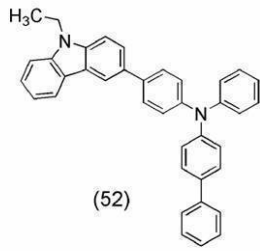


20

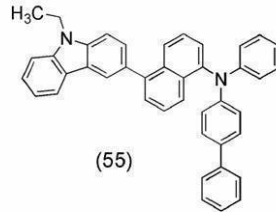
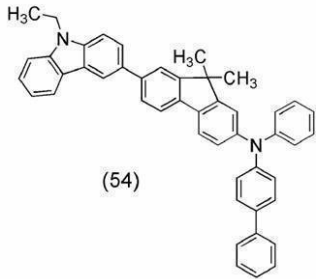
【 0 0 4 8】

30

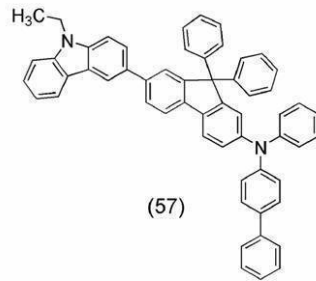
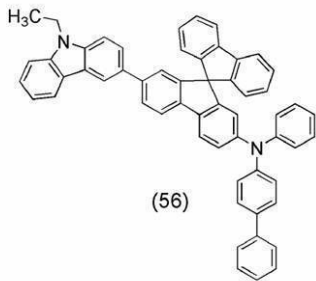
【化 2 1】



10



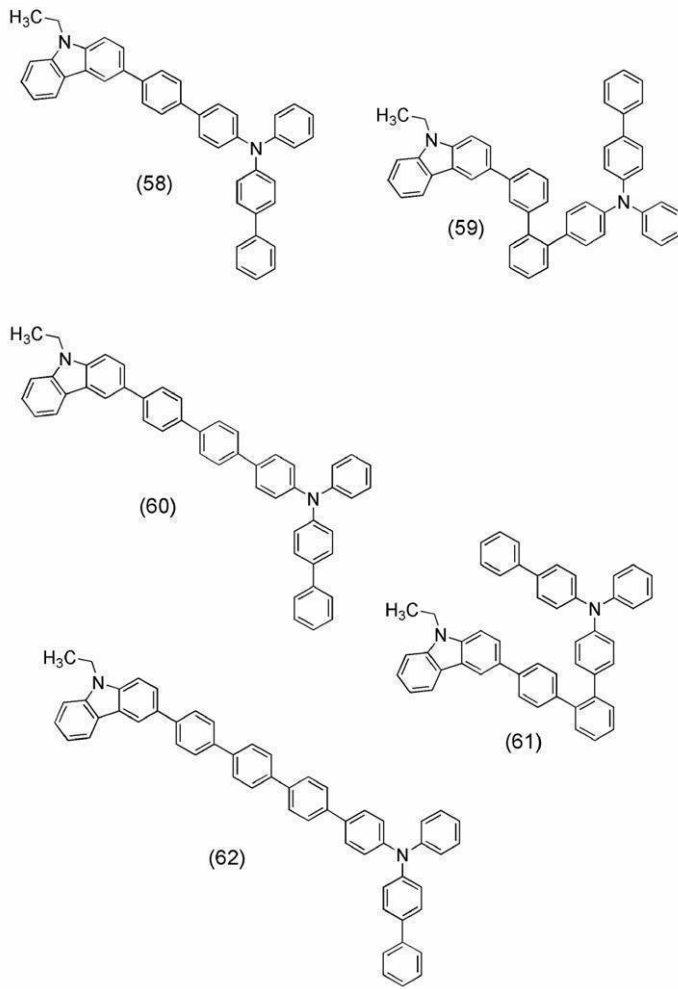
20



【 0 0 4 9 】

30

【化 2 2】



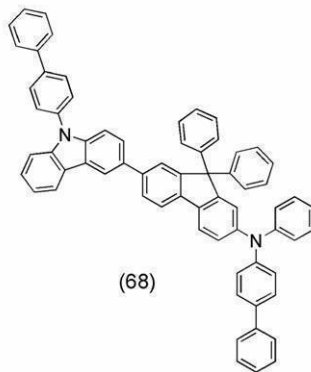
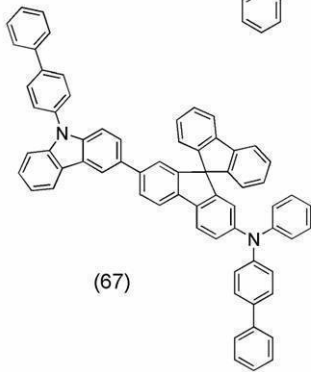
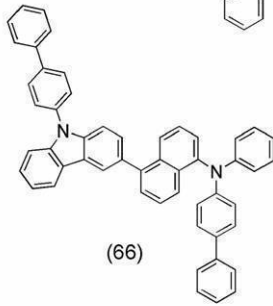
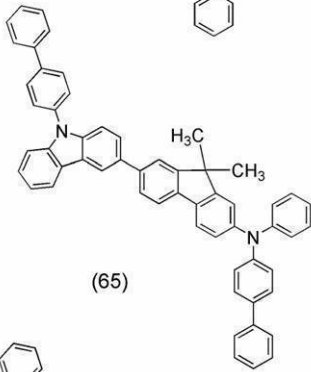
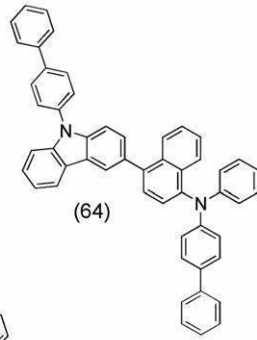
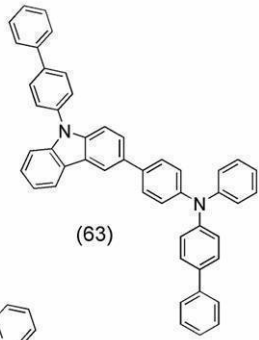
10

20

【 0 0 5 0 】

30

【化 2 3】



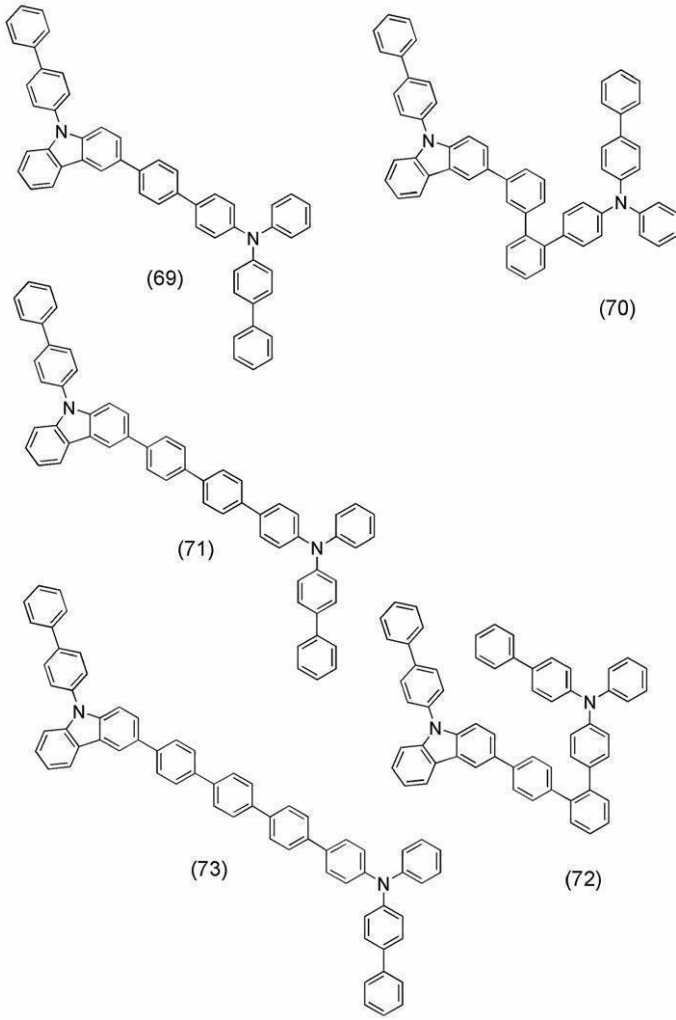
10

20

30

【 0 0 5 1 】

【化 2 4】



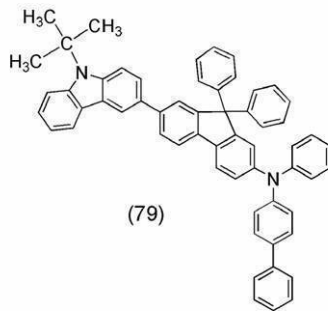
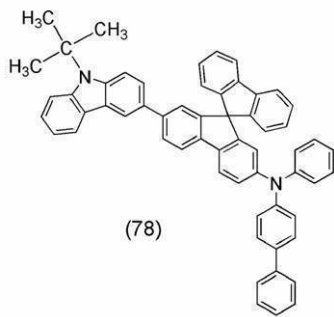
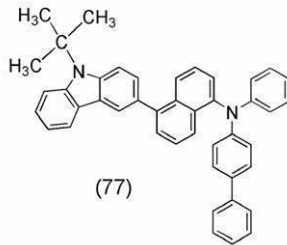
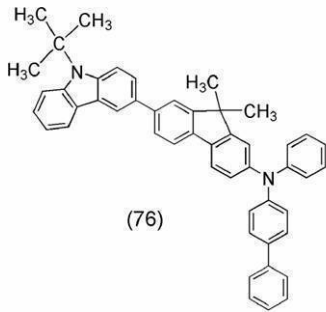
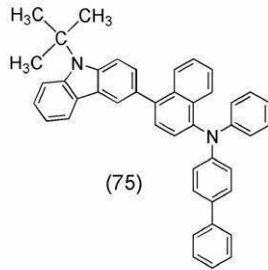
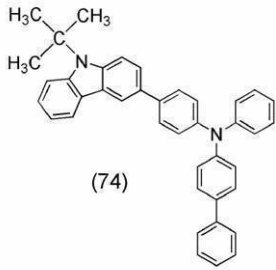
10

20

30

【 0 0 5 2 】

【化 2 5】



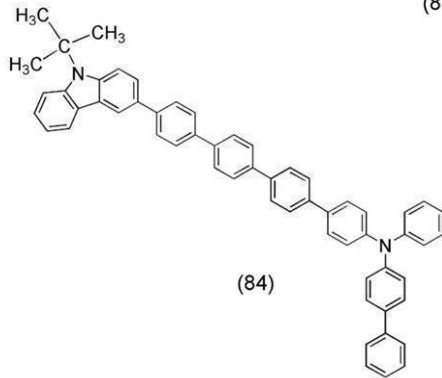
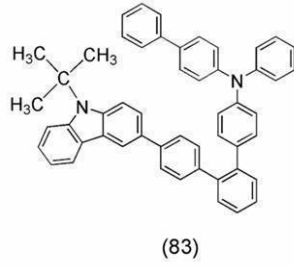
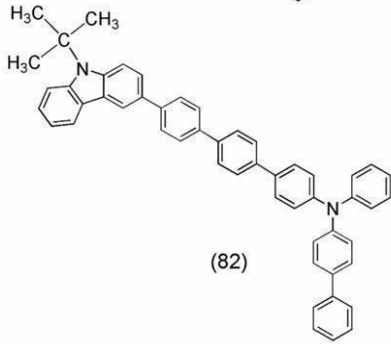
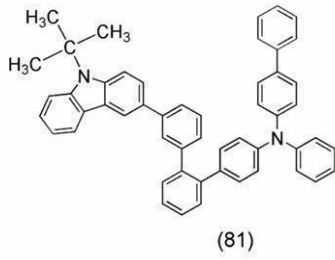
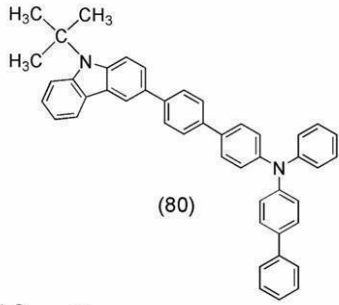
10

20

【 0 0 5 3 】

30

【化 2 6】



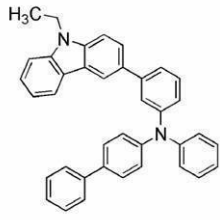
10

20

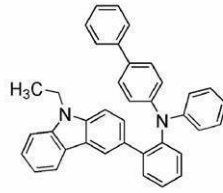
30

【 0 0 5 4 】

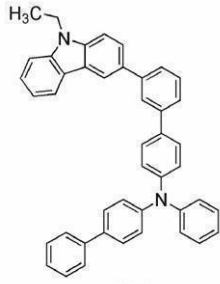
【化 2 7】



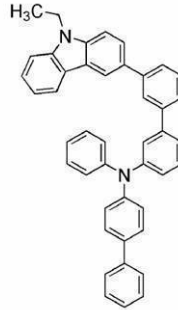
(85)



(86)

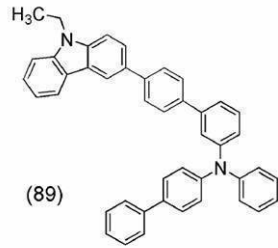


(87)



(88)

10

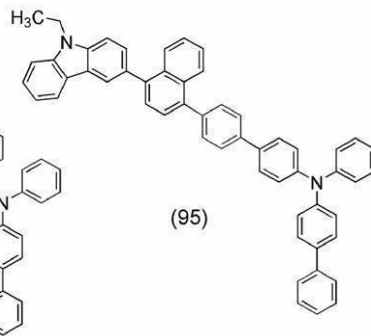
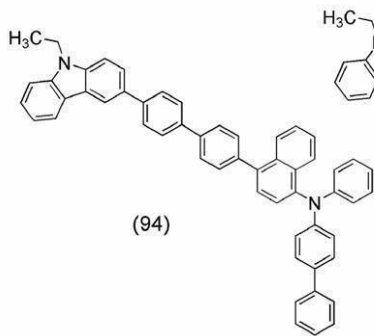
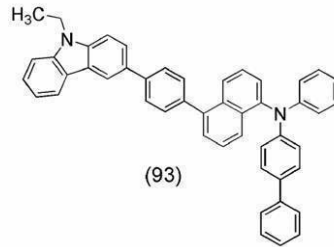
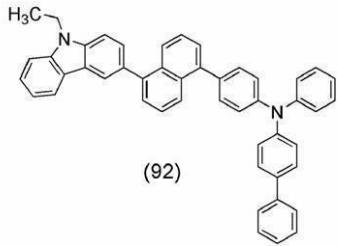
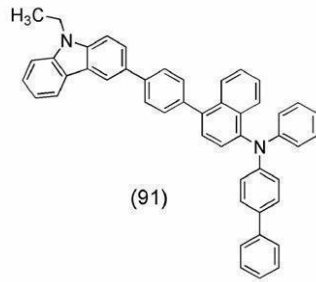
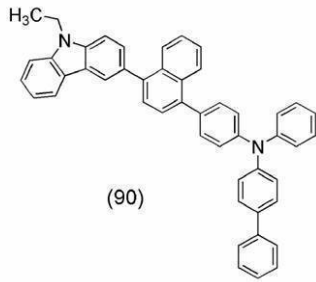


(89)

20

【 0 0 5 5 】

【化 2 8】



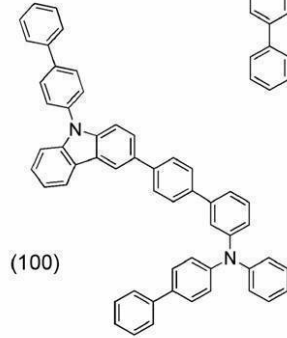
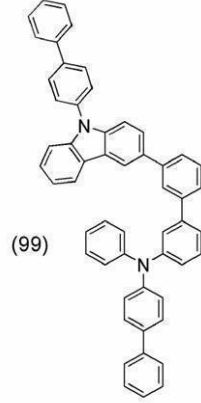
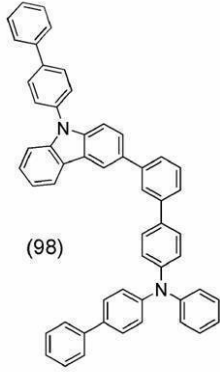
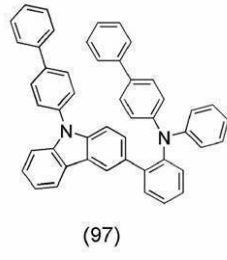
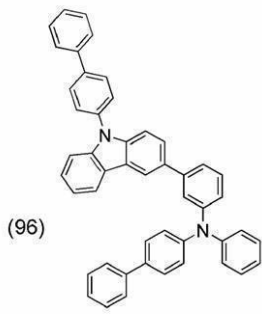
【 0 0 5 6 】

10

20

30

【化 2 9】



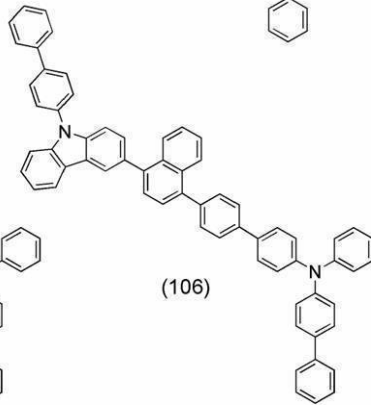
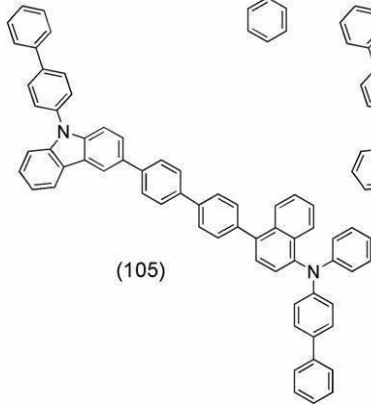
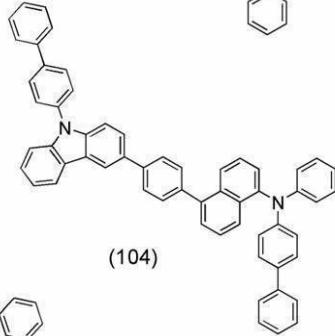
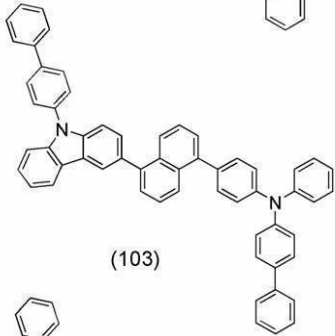
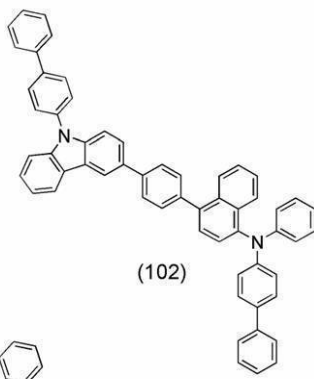
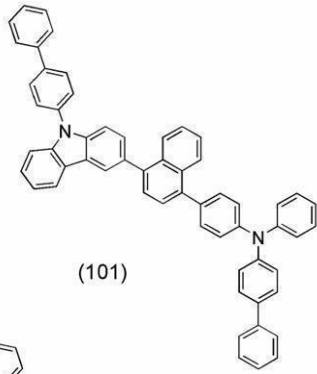
10

20

【 0 0 5 7 】

30

【化 3 0】



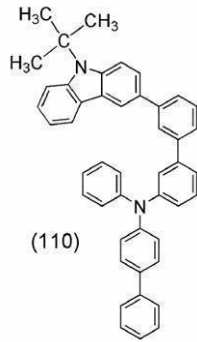
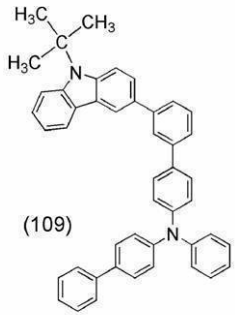
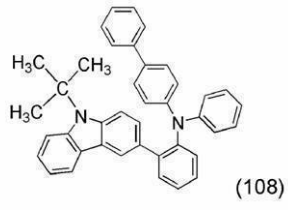
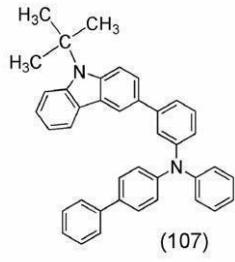
10

20

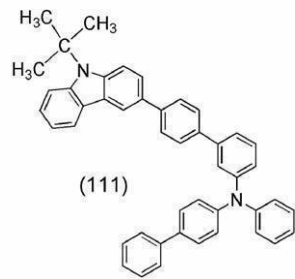
30

【 0 0 5 8 】

【化 3 1】



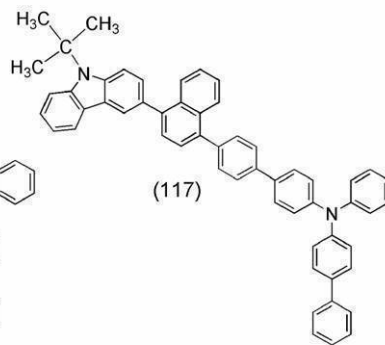
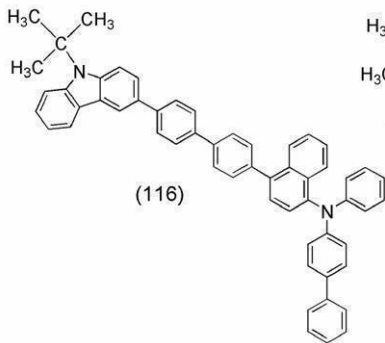
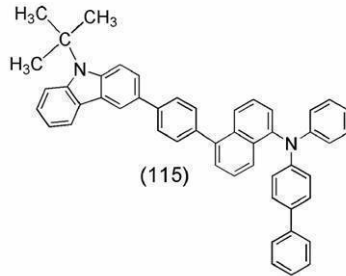
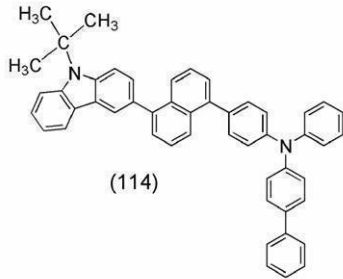
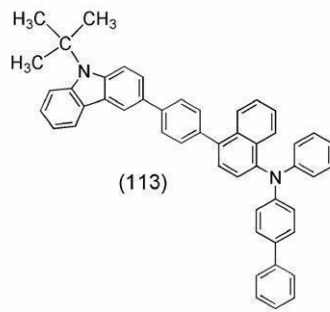
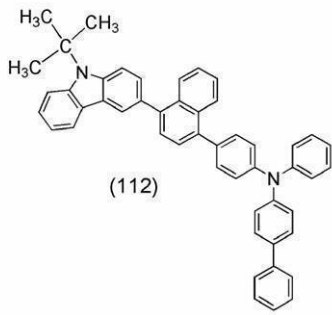
10



20

【 0 0 5 9 】

【化 3 2】



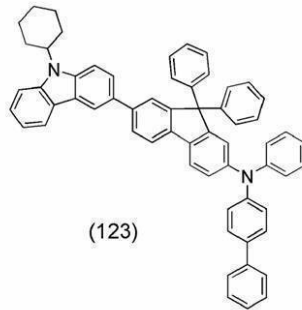
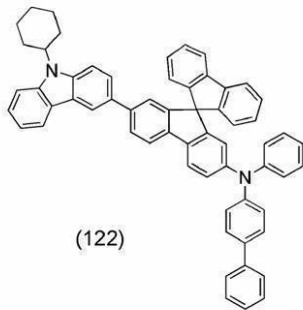
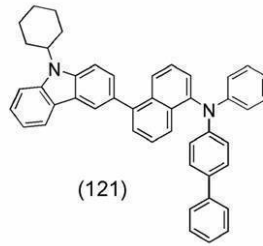
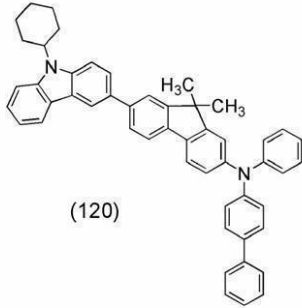
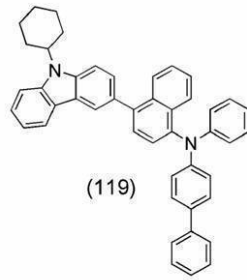
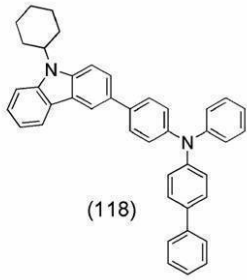
10

20

【 0 0 6 0 】

30

【化 3 3】



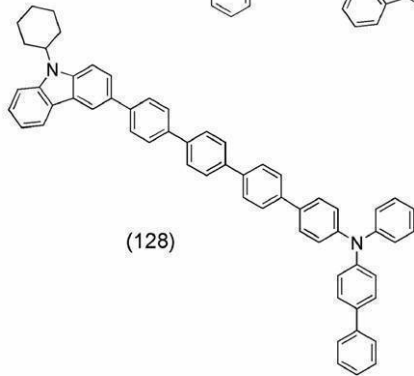
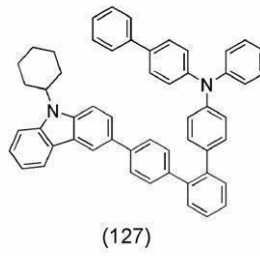
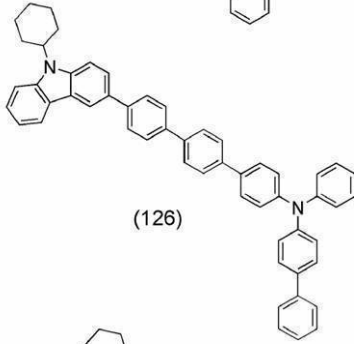
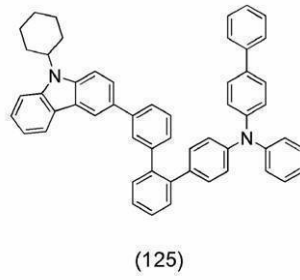
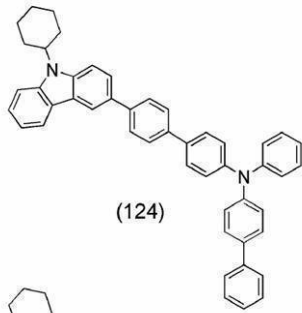
10

20

【 0 0 6 1 】

30

【化 3 4】



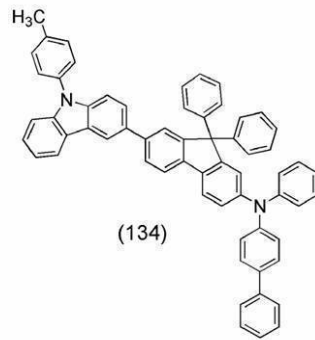
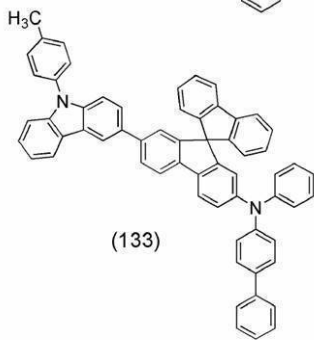
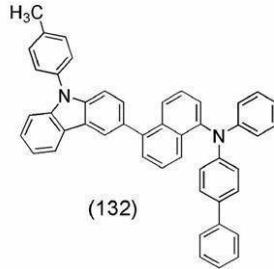
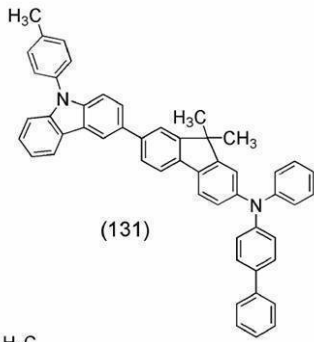
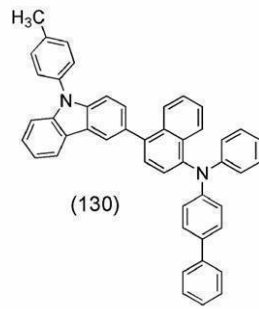
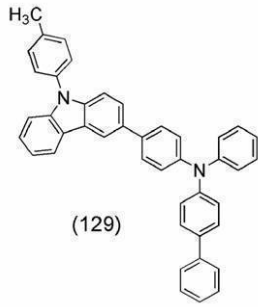
10

20

【 0 0 6 2 】

30

【化 3 5】



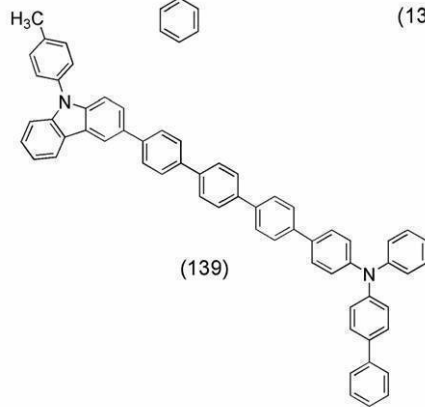
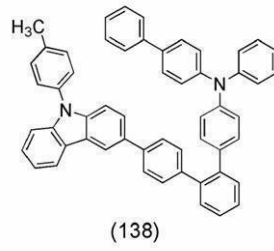
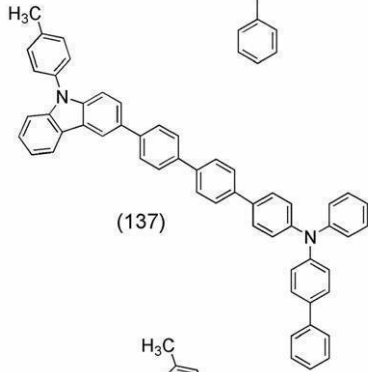
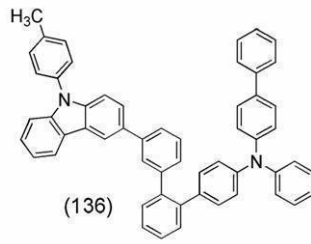
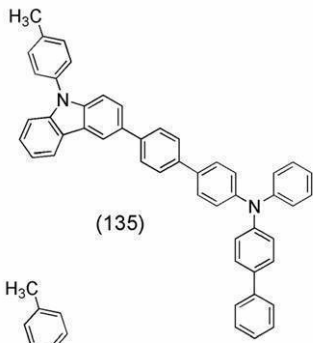
10

20

【 0 0 6 3 】

30

【化 3 6】



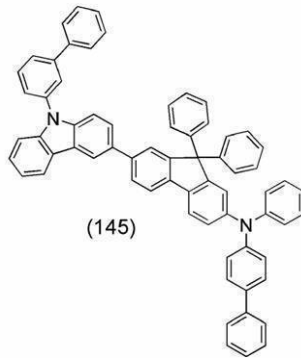
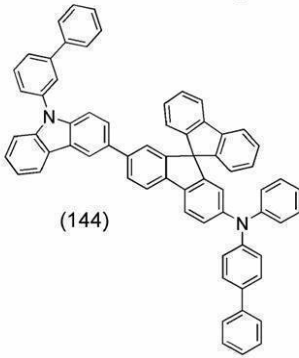
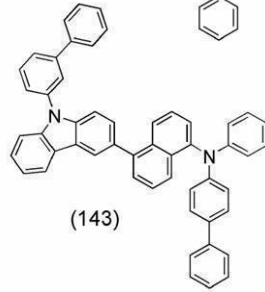
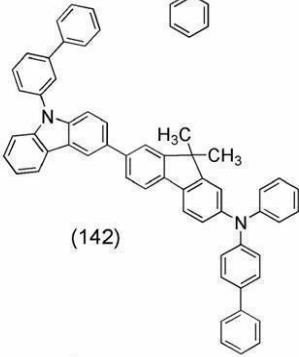
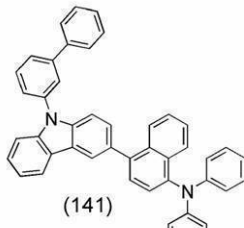
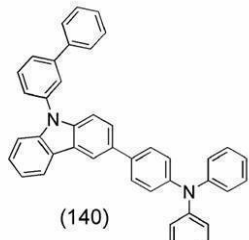
10

20

30

【 0 0 6 4 】

【化 3 7】



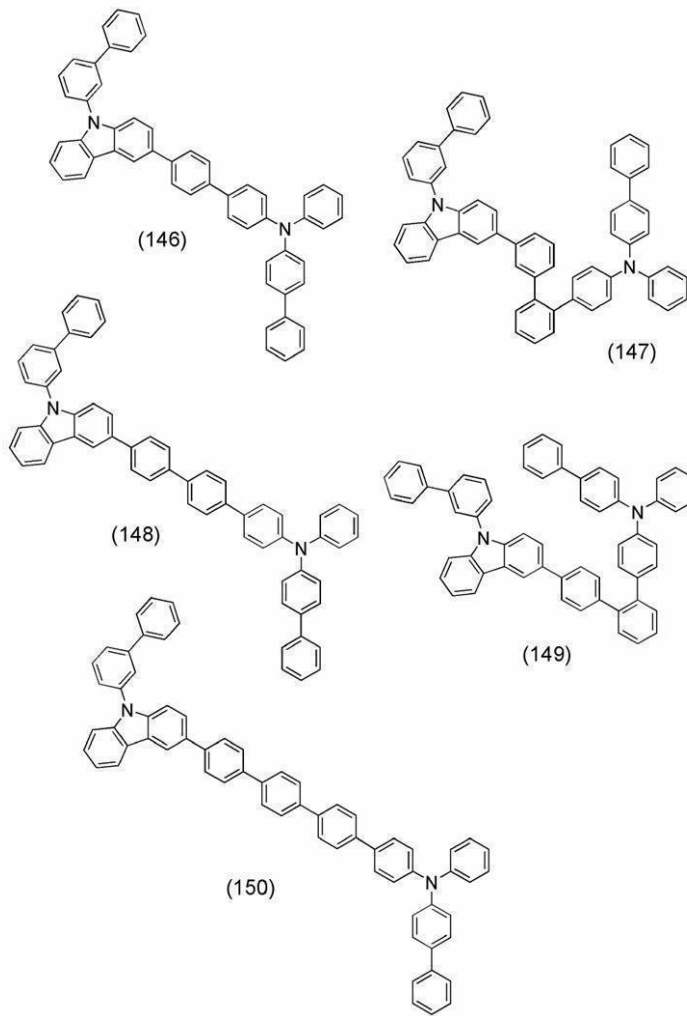
10

20

【 0 0 6 5 】

30

【化 3 8】



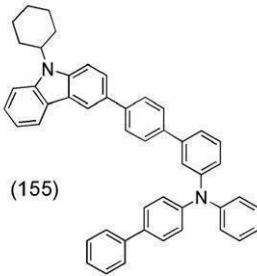
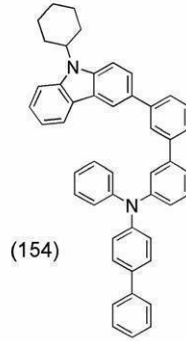
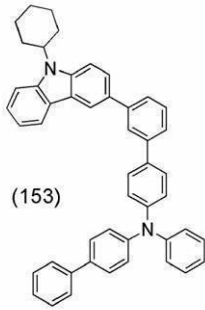
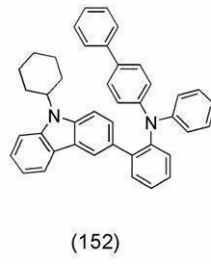
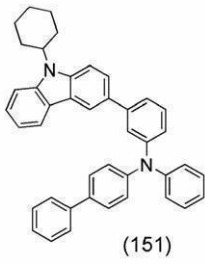
10

20

【 0 0 6 6 】

30

【化 3 9】



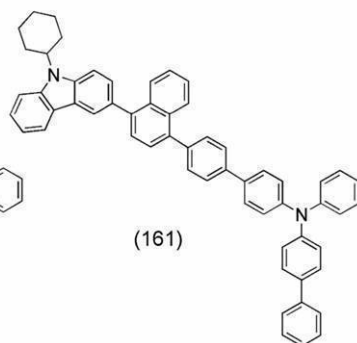
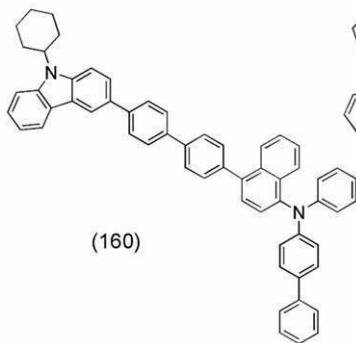
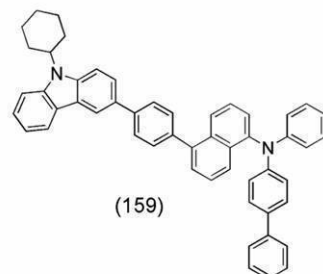
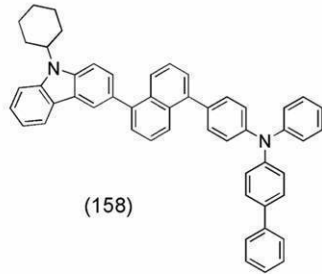
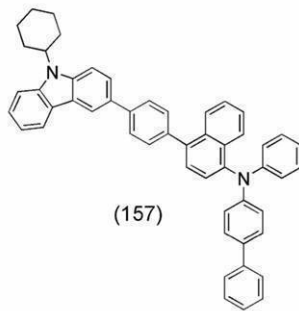
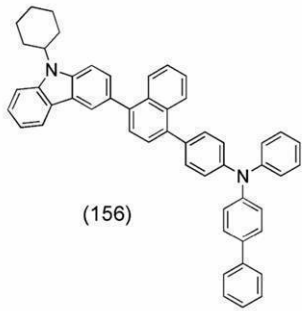
10

20

【 0 0 6 7 】

30

【化 4 0】



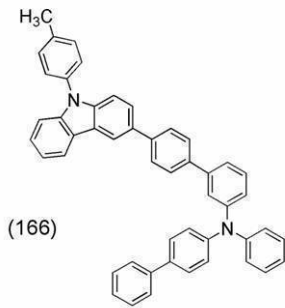
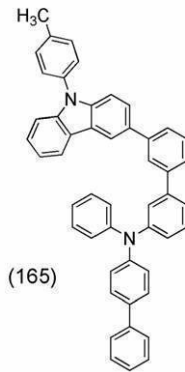
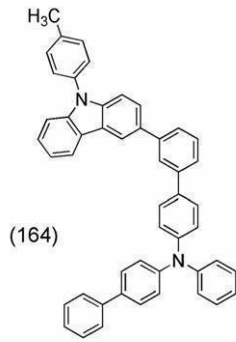
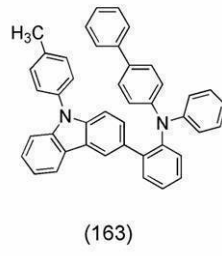
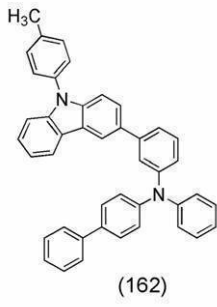
10

20

30

【 0 0 6 8 】

【化 4 1】



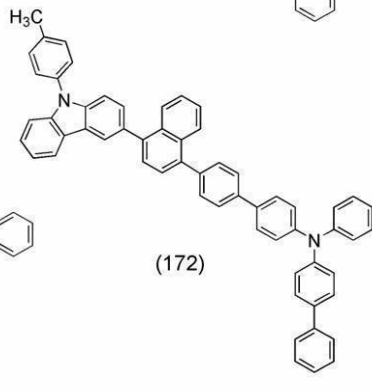
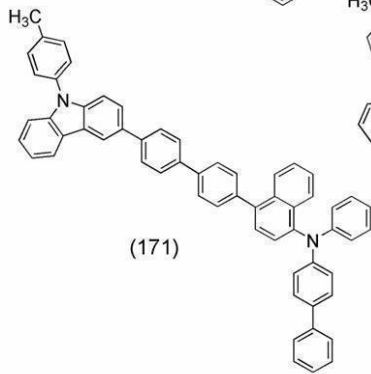
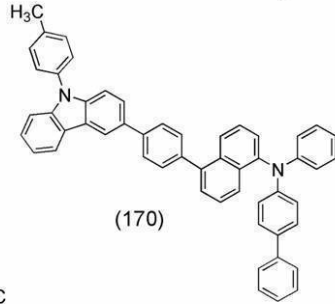
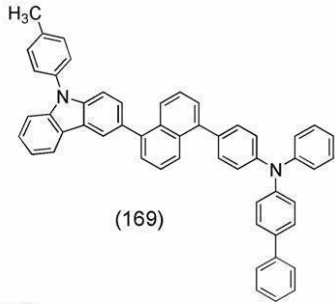
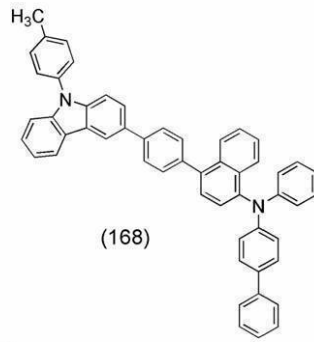
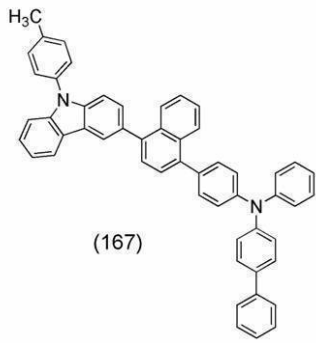
10

20

30

【 0 0 6 9 】

【化 4 2】



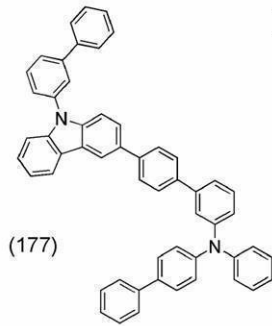
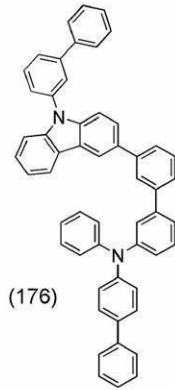
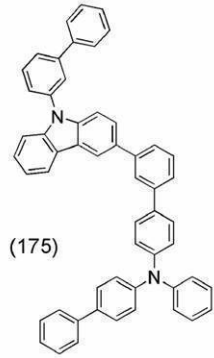
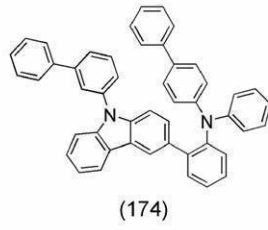
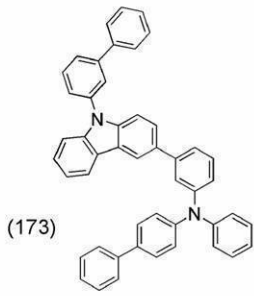
10

20

30

【 0 0 7 0 】

【化 4 3】



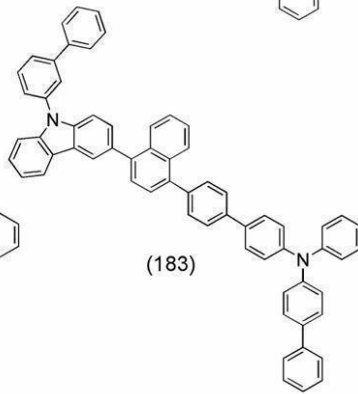
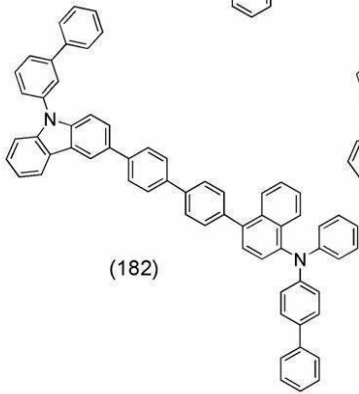
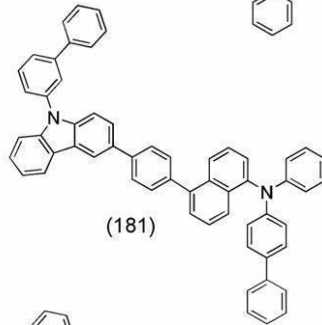
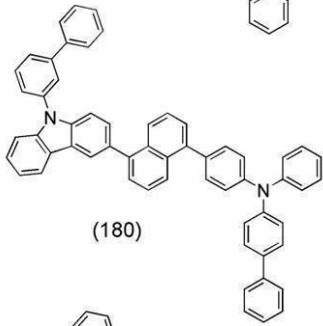
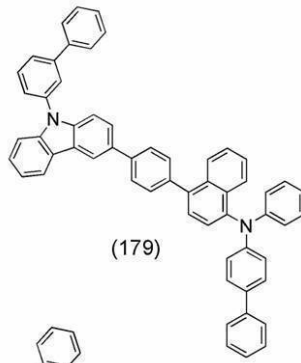
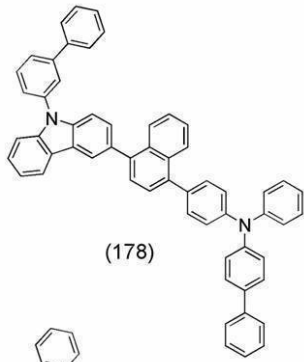
10

20

【 0 0 7 1 】

30

【化 4 4】



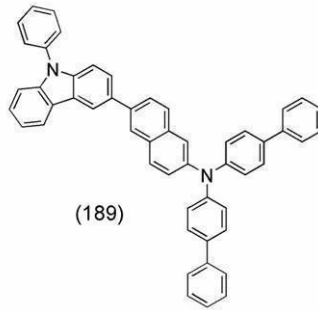
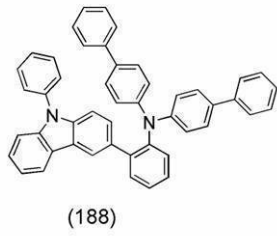
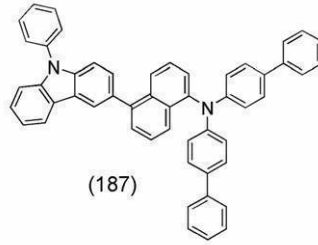
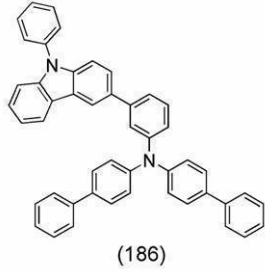
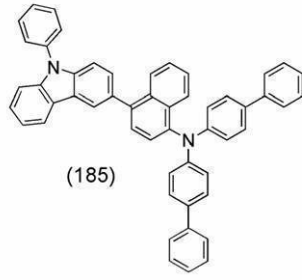
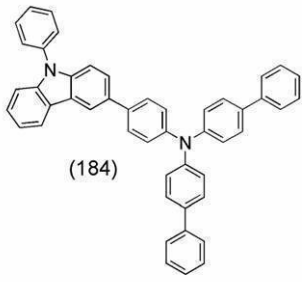
10

20

30

【 0 0 7 2 】

【化 4 5】



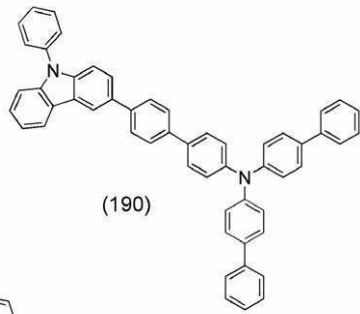
10

20

30

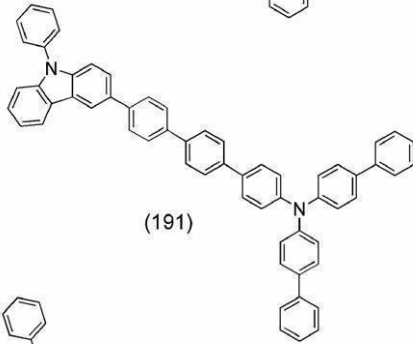
【 0 0 7 3 】

【化 4 6】



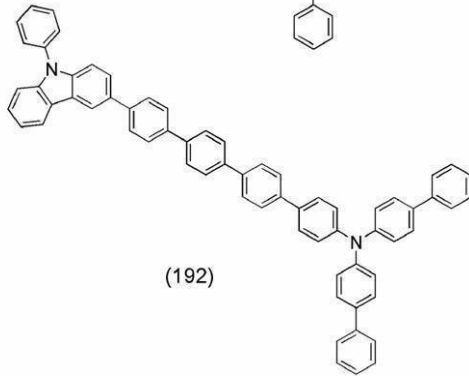
(190)

10



(191)

20

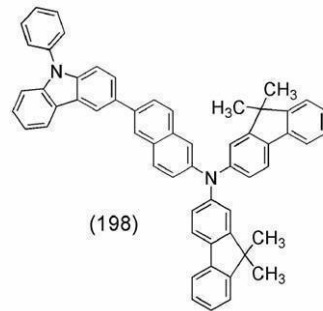
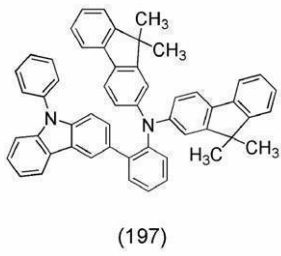
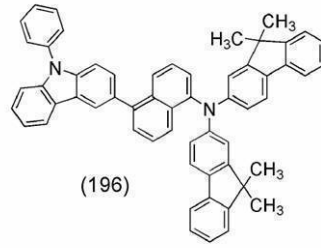
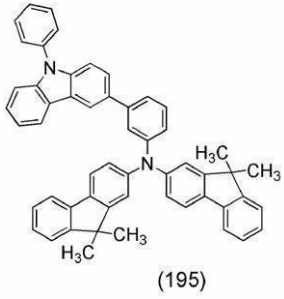
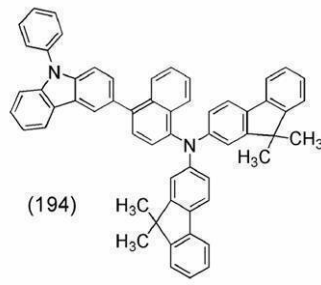
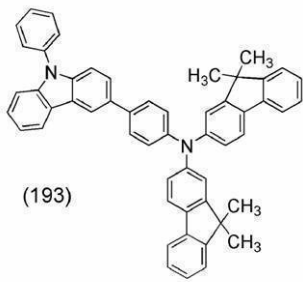


(192)

30

【 0 0 7 4 】

【化 4 7】



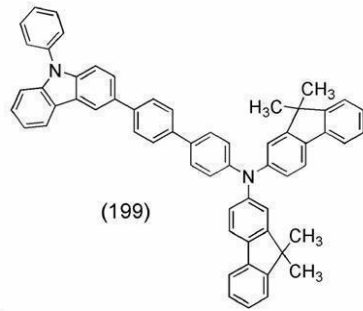
10

20

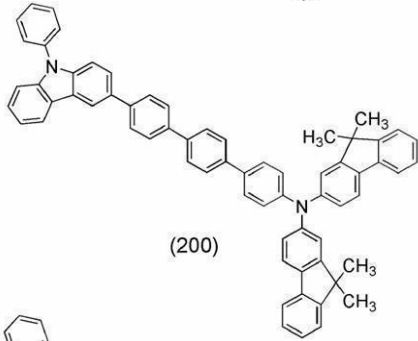
【 0 0 7 5 】

30

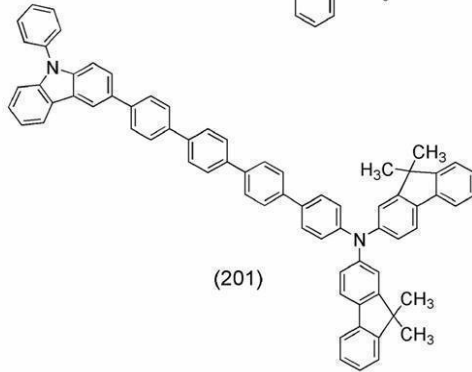
【化 4 8】



10



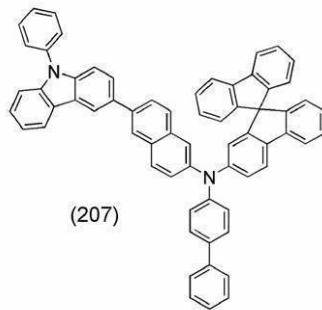
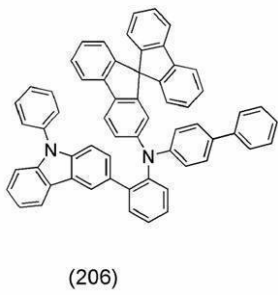
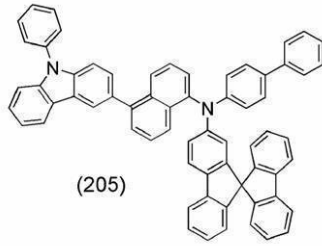
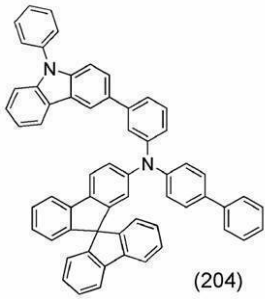
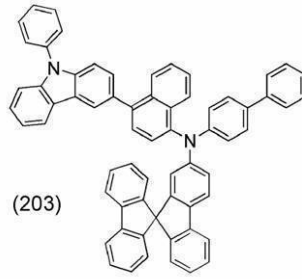
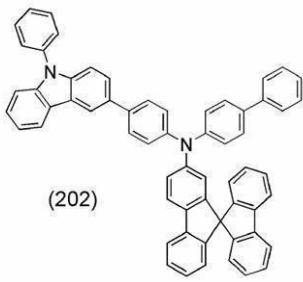
20



【 0 0 7 6 】

30

【化 4 9】



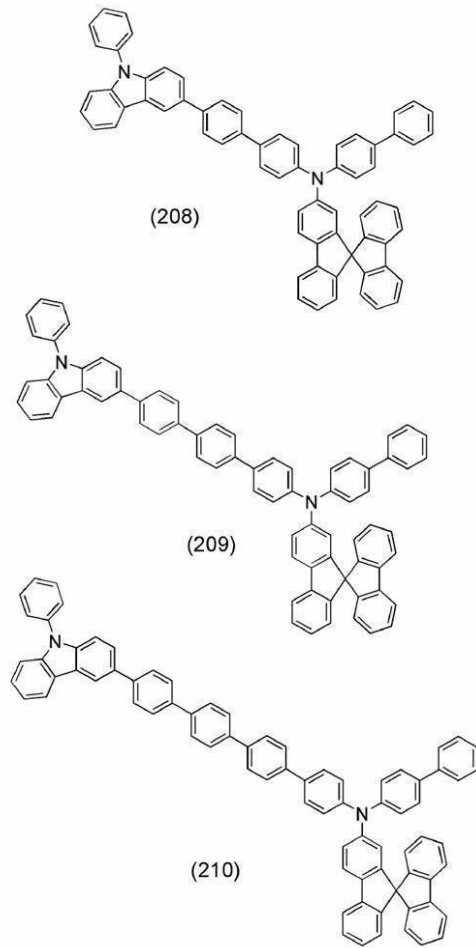
10

20

【 0 0 7 7 】

30

【化 5 0】



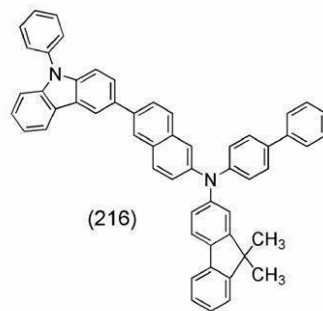
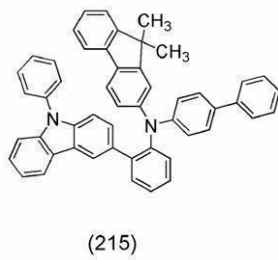
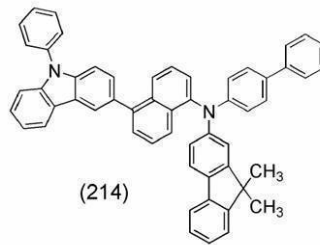
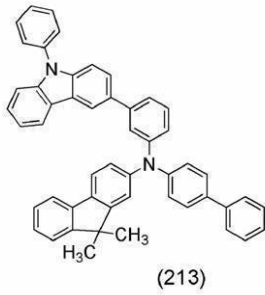
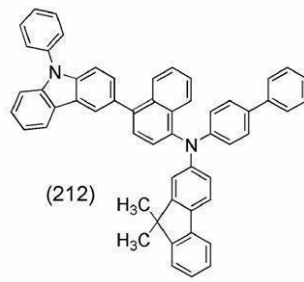
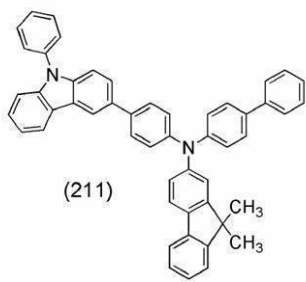
10

20

【 0 0 7 8 】

30

【化 5 1】



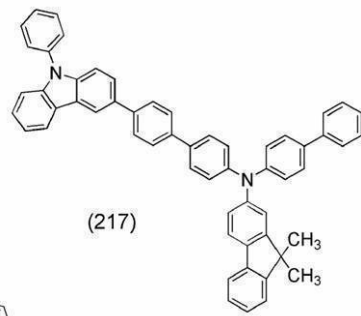
10

20

【 0 0 7 9 】

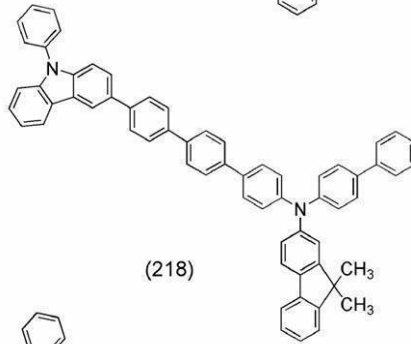
30

【化 5 2】



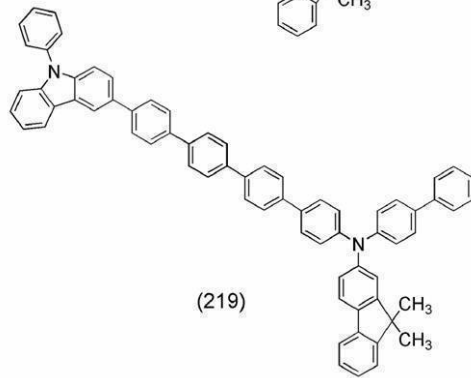
(217)

10



(218)

20

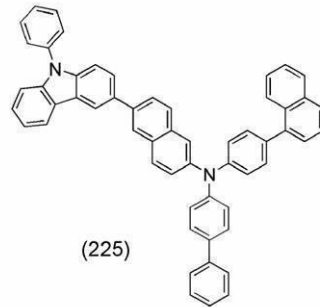
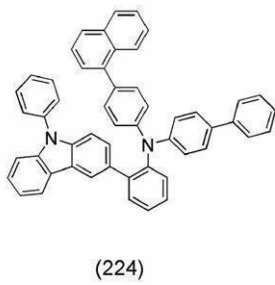
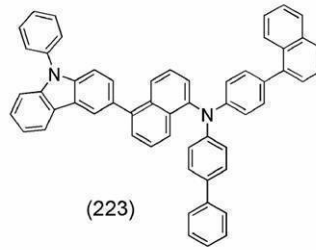
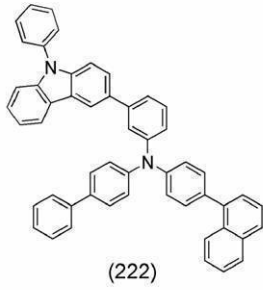
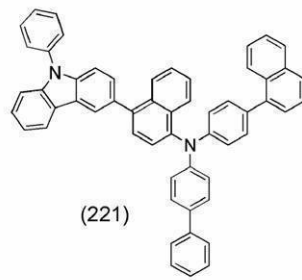
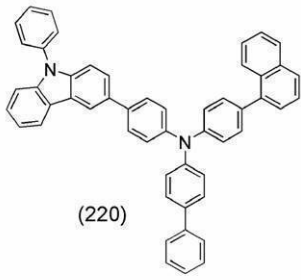


(219)

【 0 0 8 0 】

30

【化 5 3】



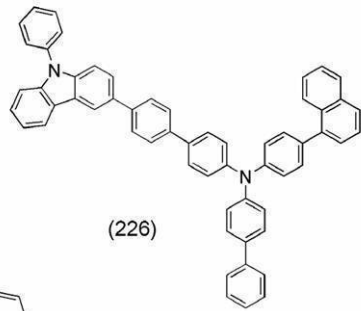
【 0 0 8 1 】

10

20

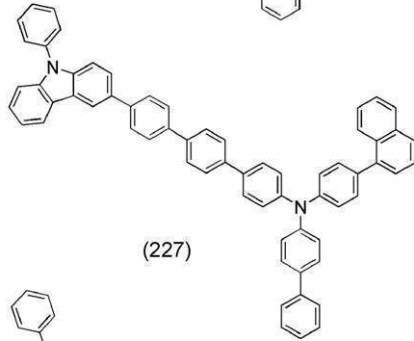
30

【化 5 4】



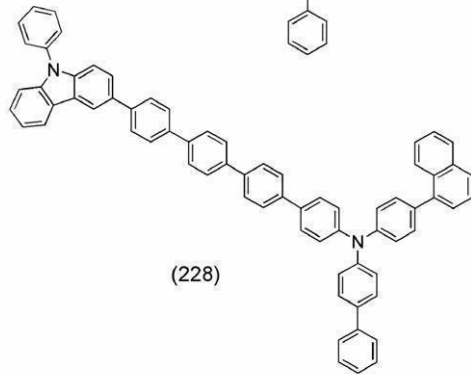
(226)

10



(227)

20

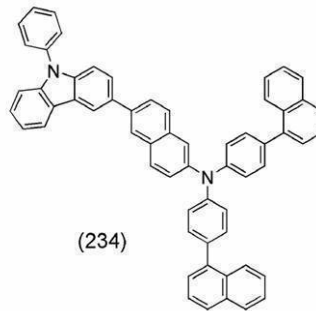
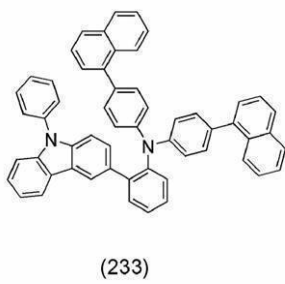
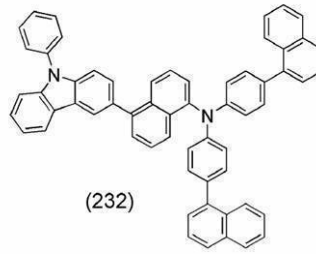
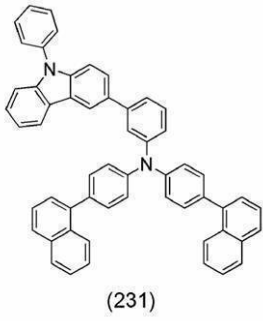
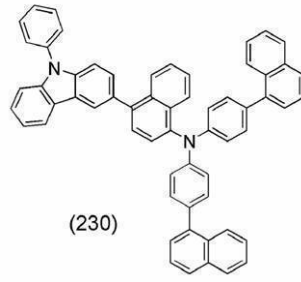
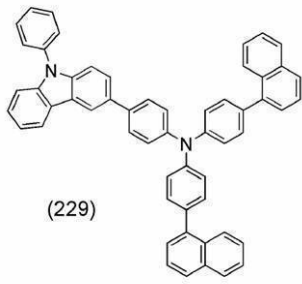


(228)

【 0 0 8 2 】

30

【化 5 5】



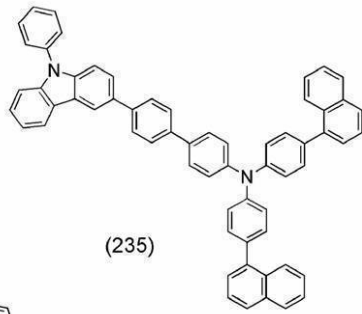
10

20

【 0 0 8 3 】

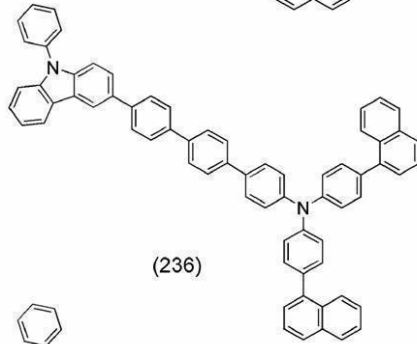
30

【化 5 6】



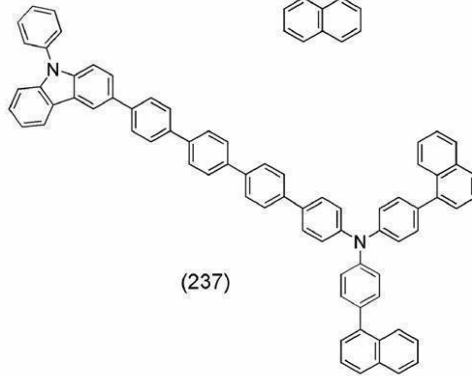
(235)

10



(236)

20

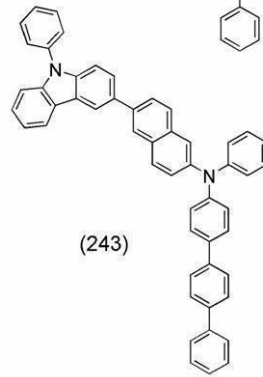
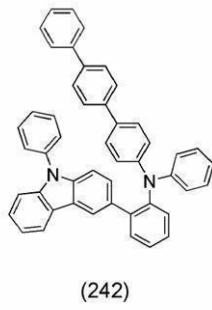
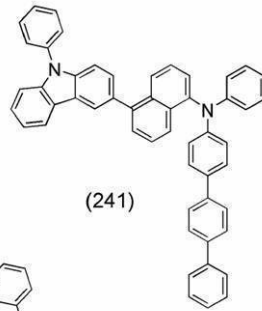
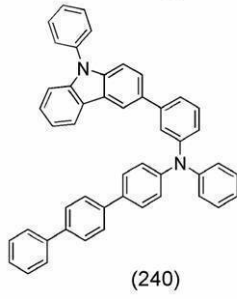
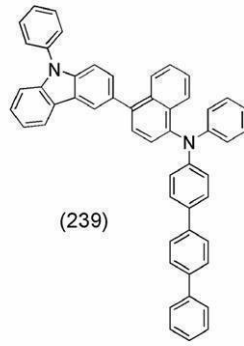
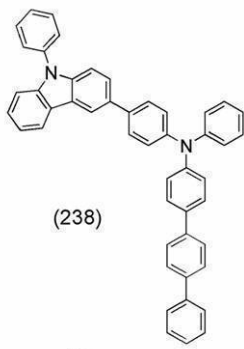


(237)

【 0 0 8 4 】

30

【化 5 7】



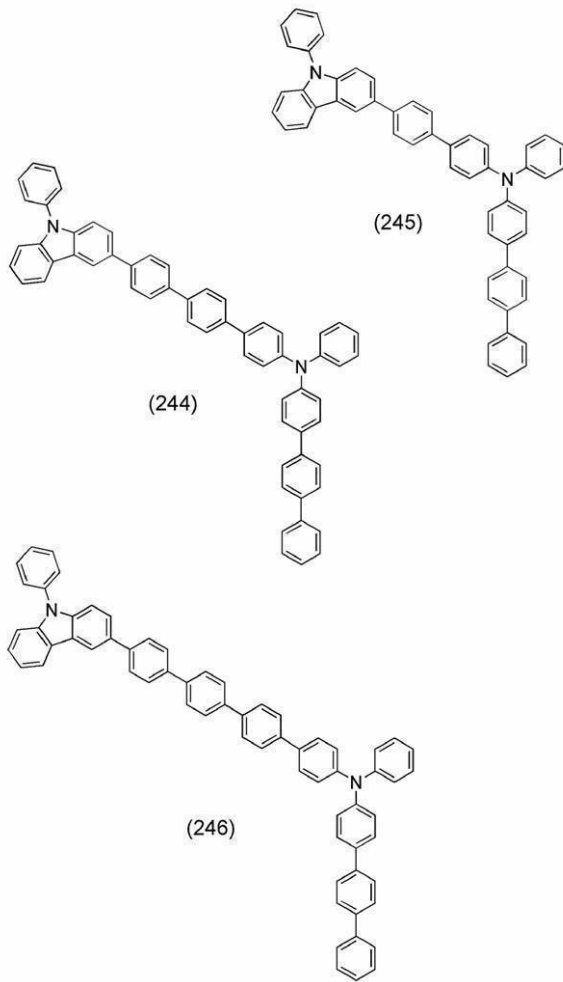
10

20

【 0 0 8 5 】

30

【化 5 8】



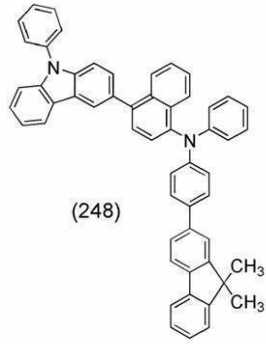
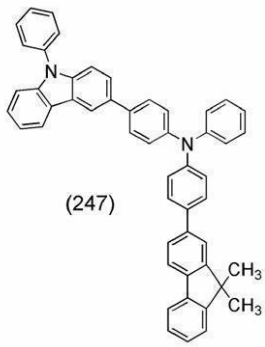
10

20

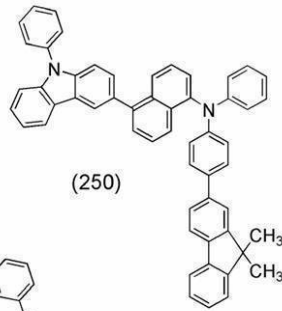
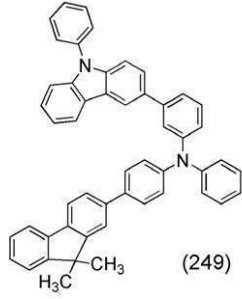
【 0 0 8 6 】

30

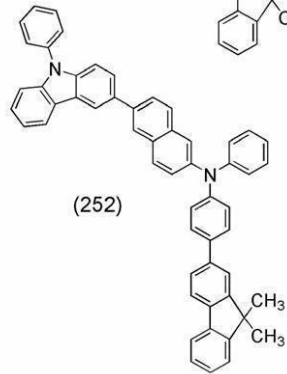
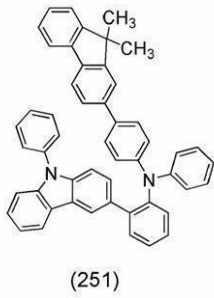
【化 5 9】



10



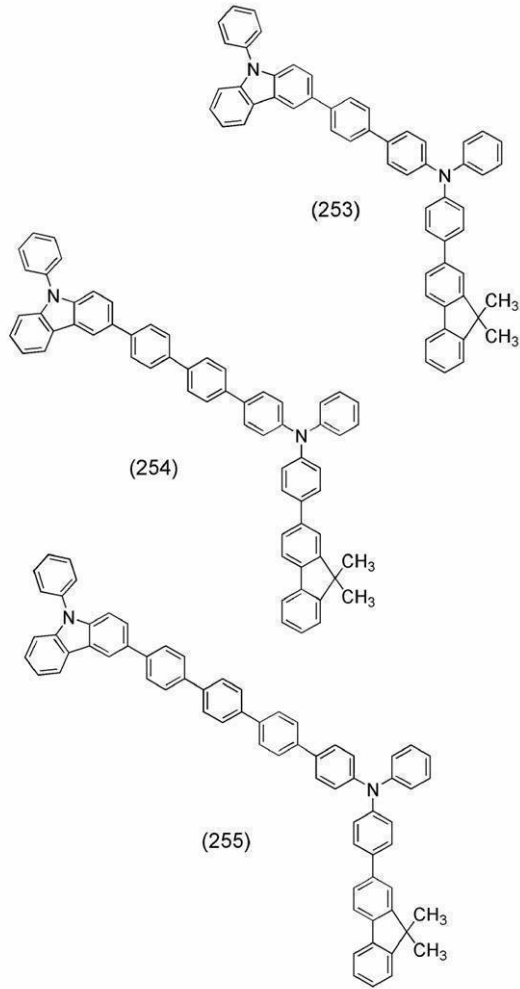
20



【 0 0 8 7 】

30

【化 6 0】



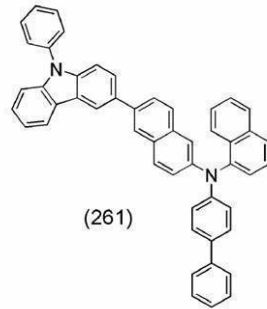
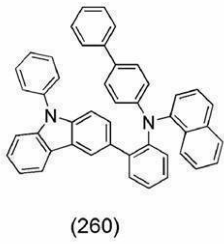
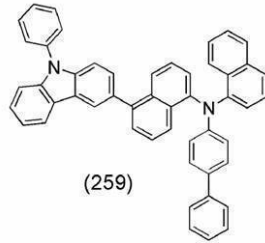
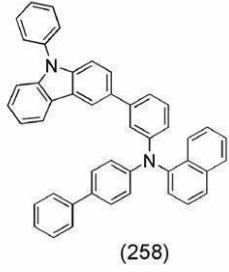
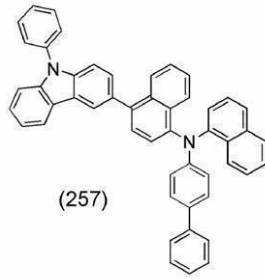
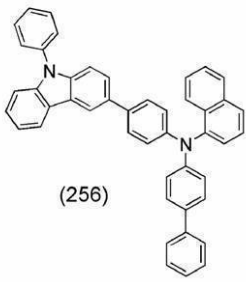
10

20

【 0 0 8 8 】

30

【化 6 1】

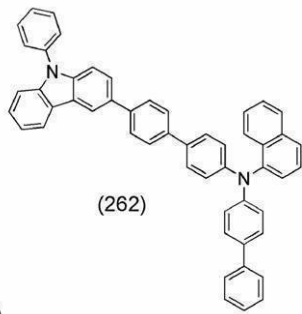


10

20

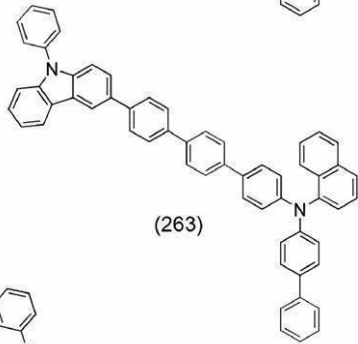
【 0 0 8 9 】

【化 6 2】



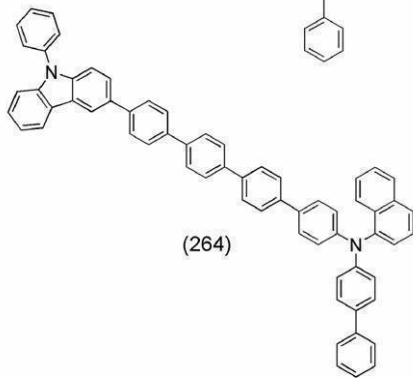
(262)

10



(263)

20

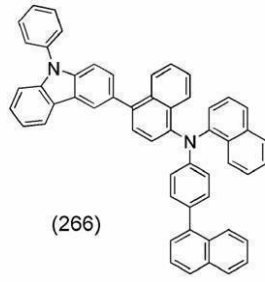
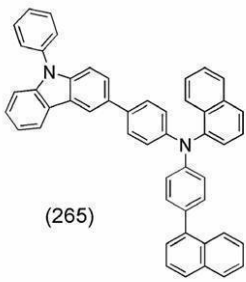


(264)

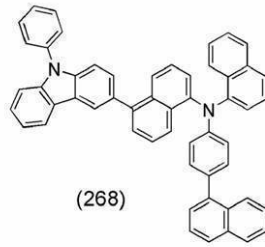
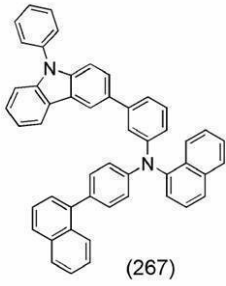
30

【 0 0 9 0 】

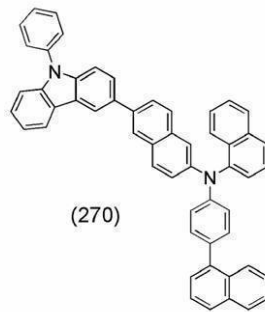
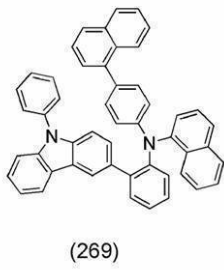
【化 6 3】



10



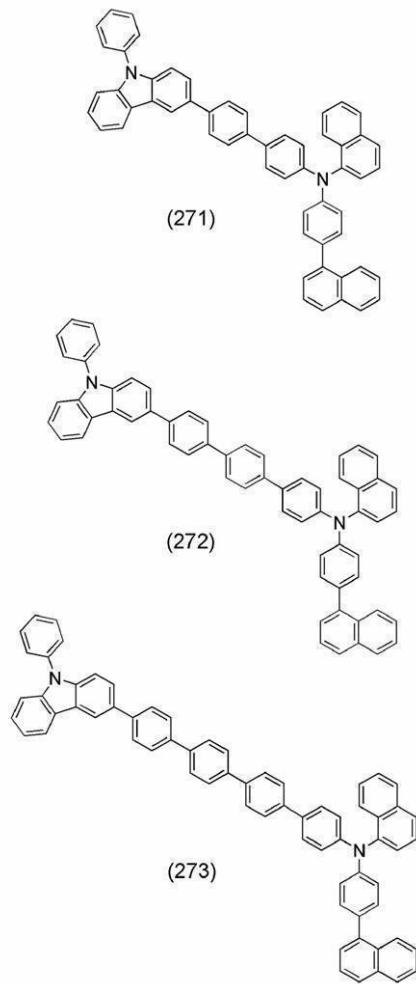
20



【 0 0 9 1 】

30

【化 6 4】



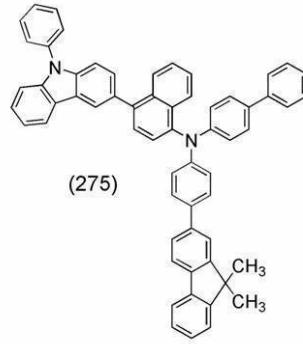
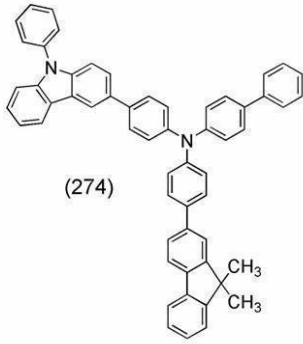
10

20

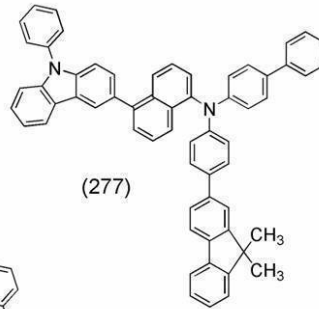
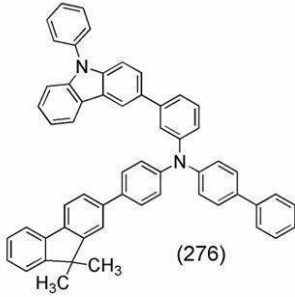
【 0 0 9 2 】

30

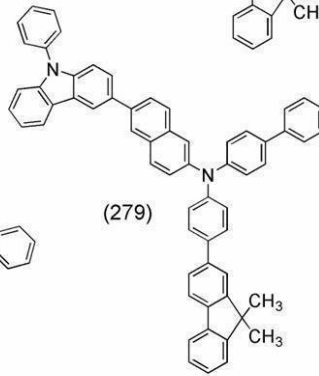
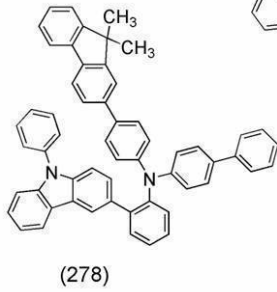
【化 6 5】



10



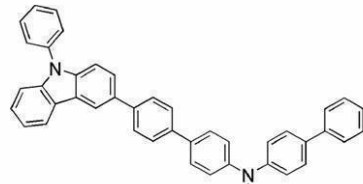
20



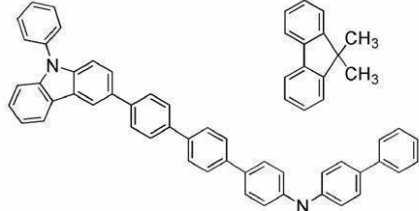
30

【 0 0 9 3 】

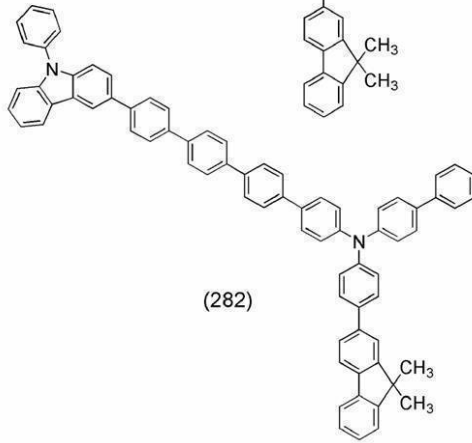
【化 6 6】



(280)



(281)



(282)

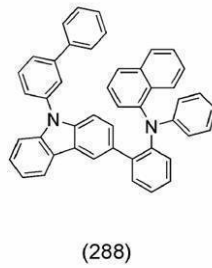
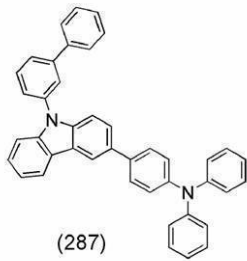
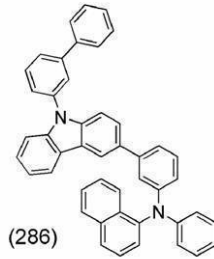
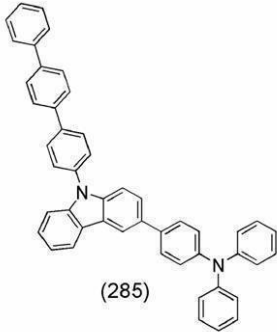
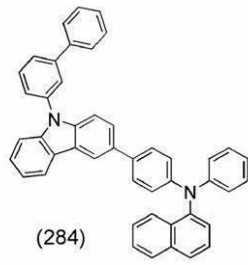
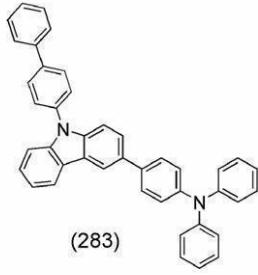
10

20

【 0 0 9 4 】

30

【化 6 7】



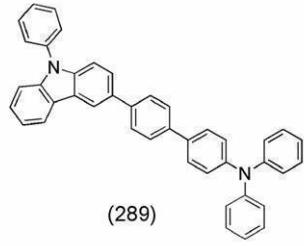
【 0 0 9 5 】

10

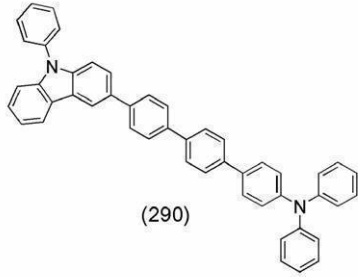
20

30

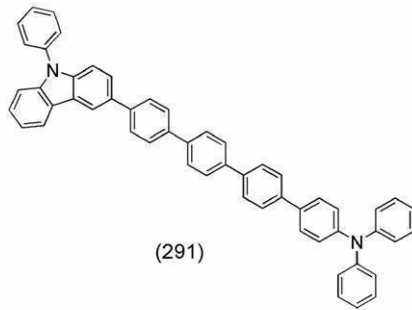
【化 6 8】



10



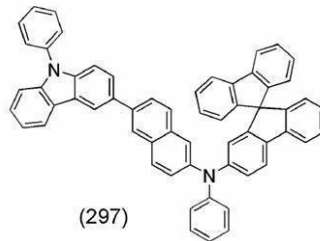
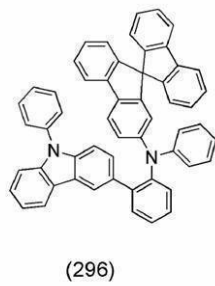
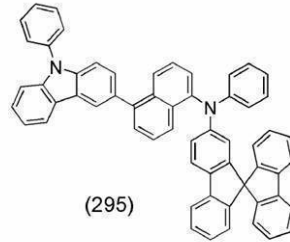
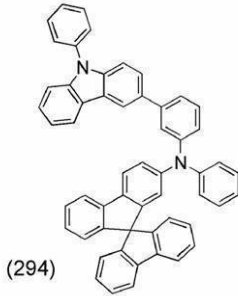
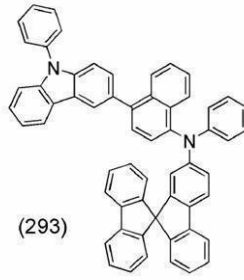
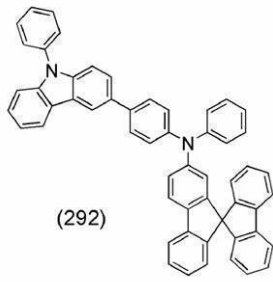
20



【 0 0 9 6 】

30

【化 6 9】



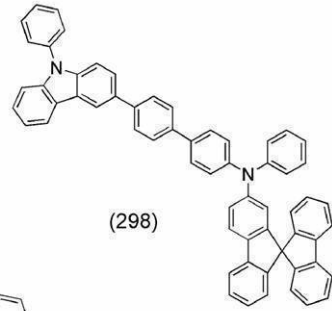
10

20

【 0 0 9 7 】

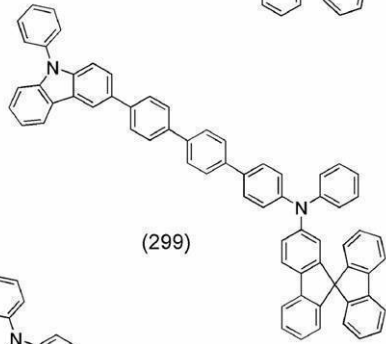
30

【化 7 0】



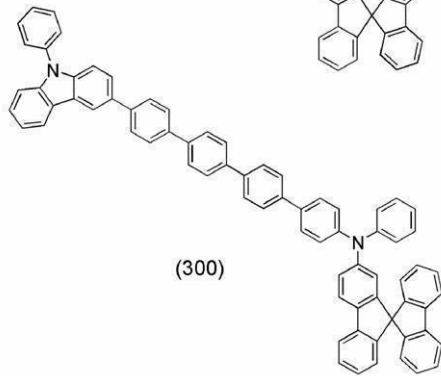
(298)

10



(299)

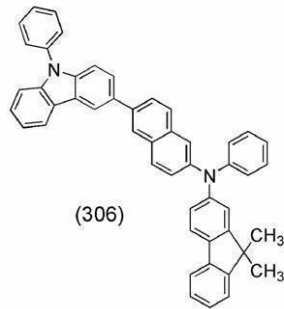
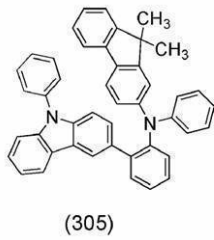
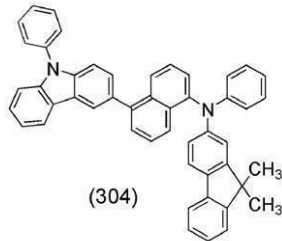
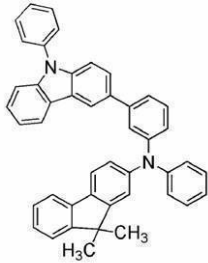
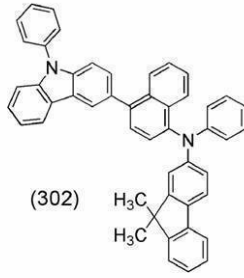
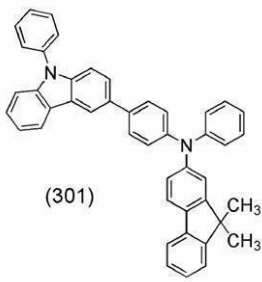
20



(300)

【 0 0 9 8 】

【化 7 1】

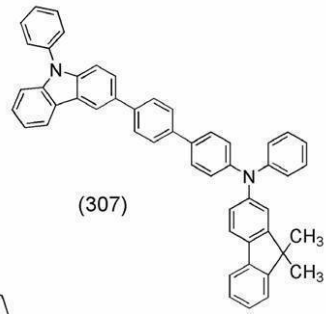


10

20

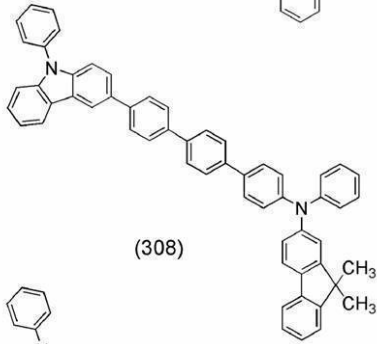
【 0 0 9 9 】

【化 7 2】



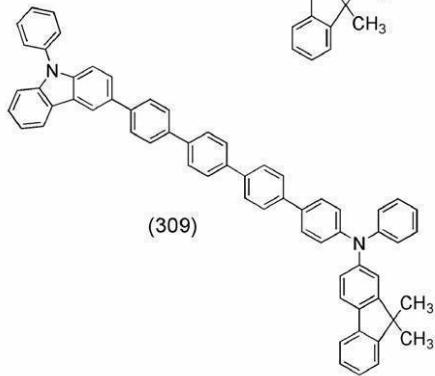
(307)

10



(308)

20

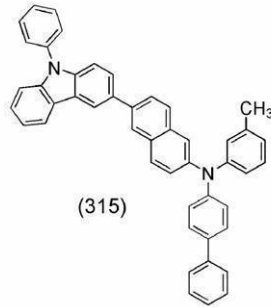
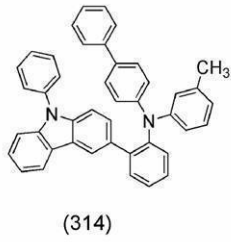
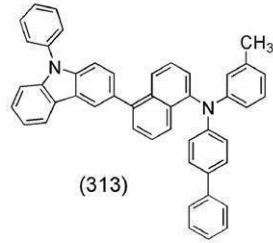
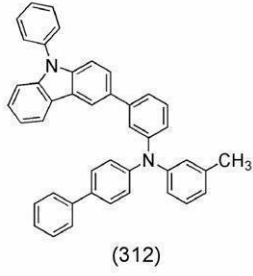
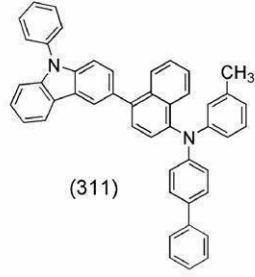
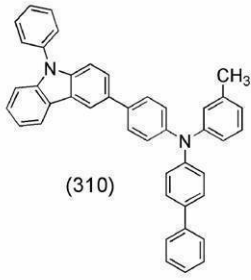


(309)

【 0 1 0 0 】

30

## 【化 7 3】

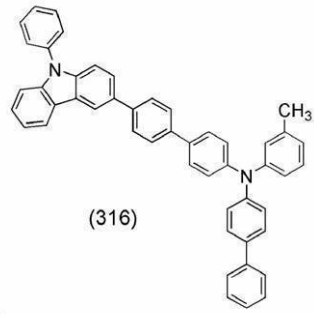


10

20

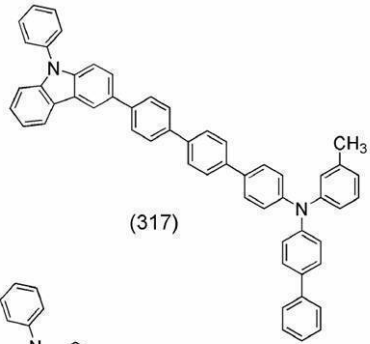
## 【 0 1 0 1 】

【化 7 4】



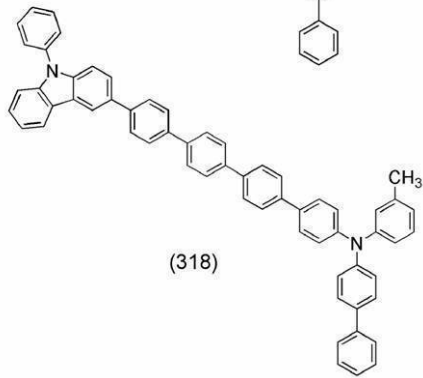
(316)

10



(317)

20

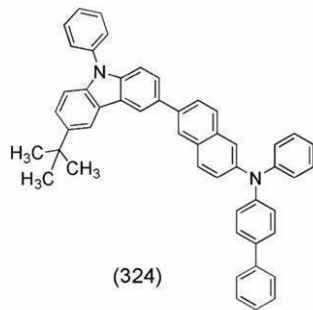
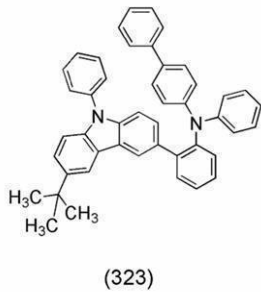
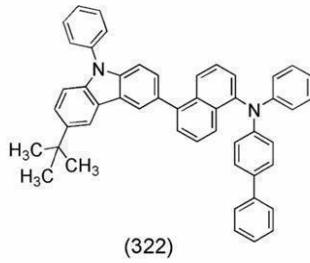
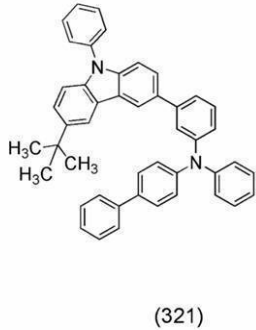
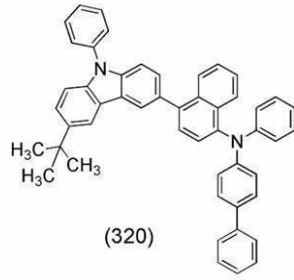
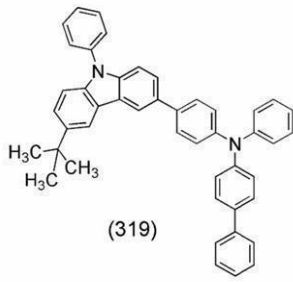


(318)

【 0 1 0 2 】

30

【化 7 5】



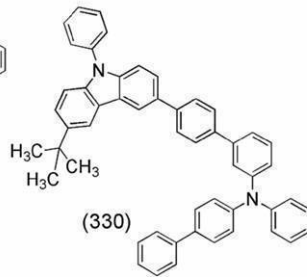
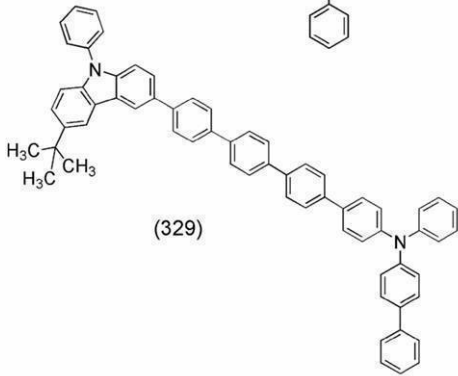
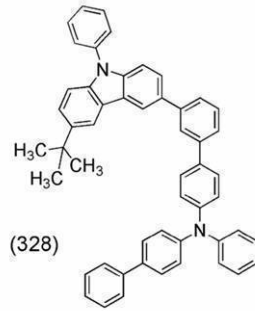
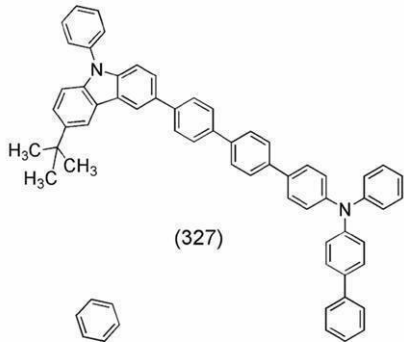
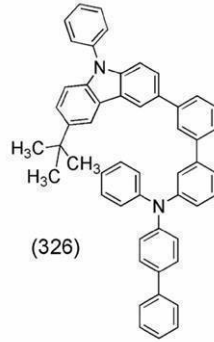
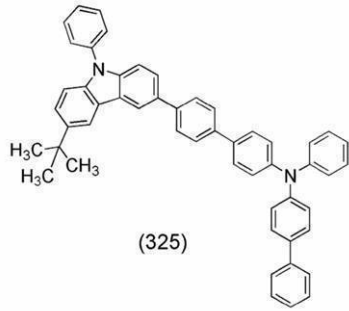
10

20

30

【 0 1 0 3 】

【化 7 6】



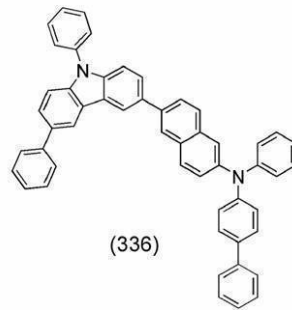
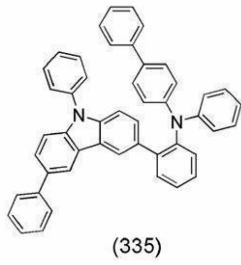
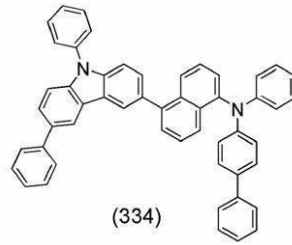
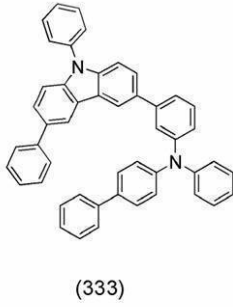
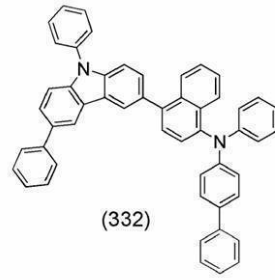
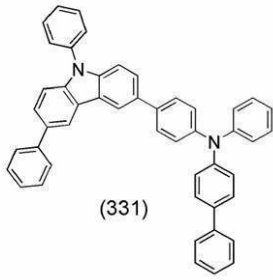
10

20

30

【 0 1 0 4 】

【化 7 7】



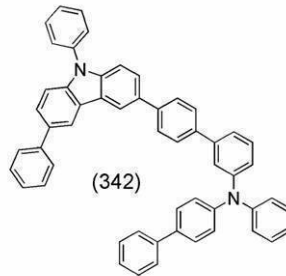
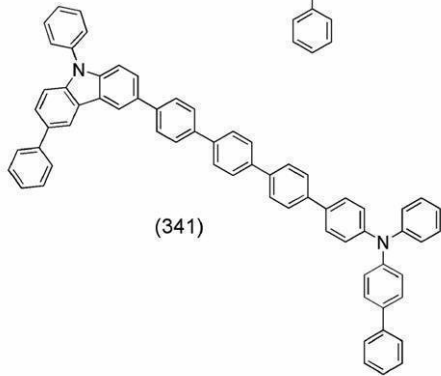
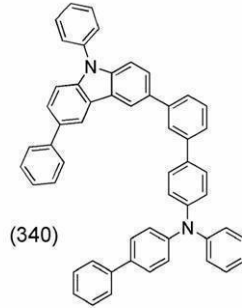
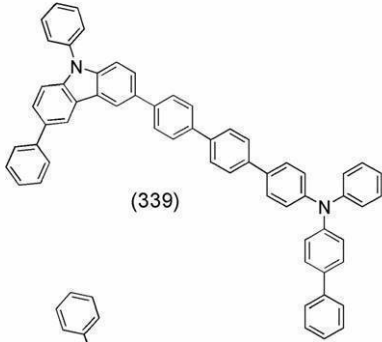
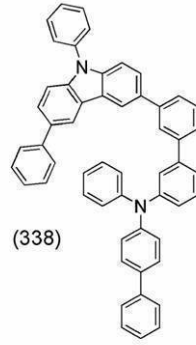
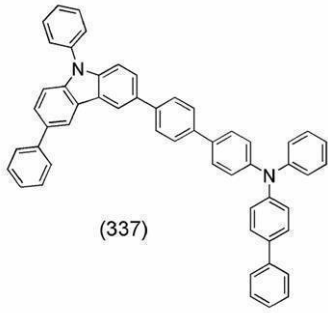
【 0 1 0 5 】

10

20

30

【化 7 8】



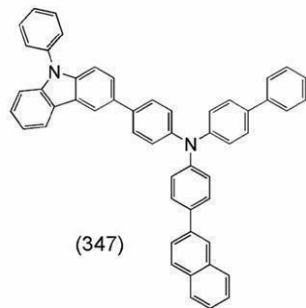
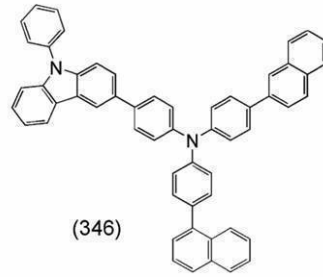
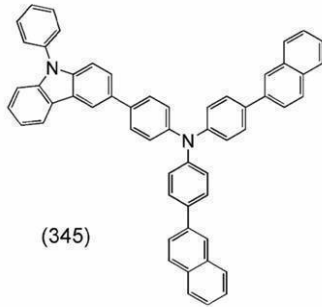
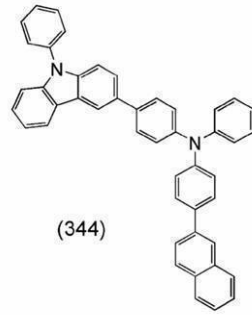
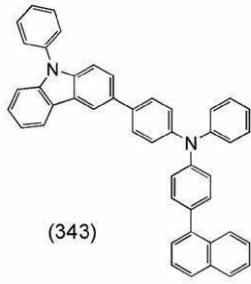
10

20

【 0 1 0 6】

30

【化 7 9】



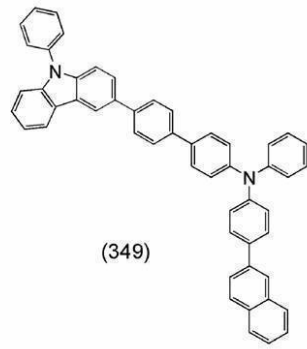
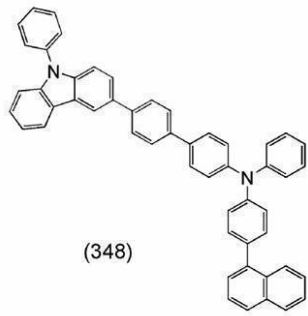
【 0 1 0 7 】

10

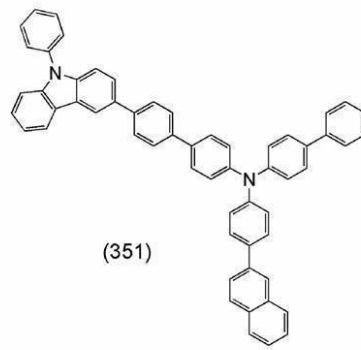
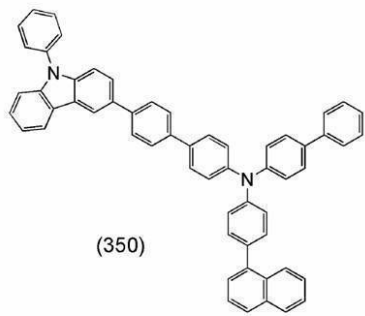
20

30

【化 8 0】



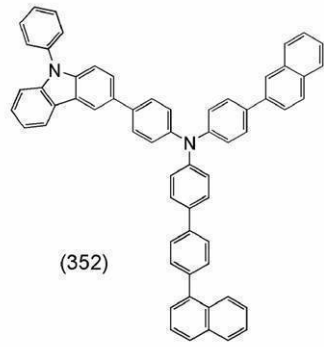
10



20

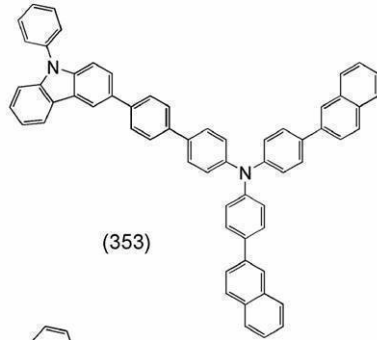
【 0 1 0 8】

【化 8 1】



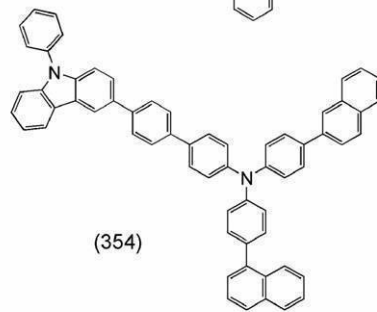
(352)

10



(353)

20

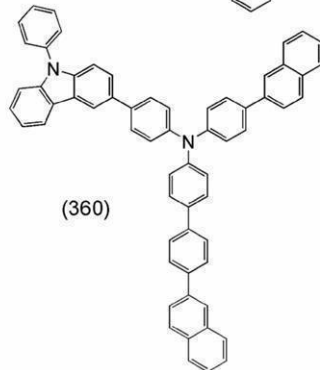
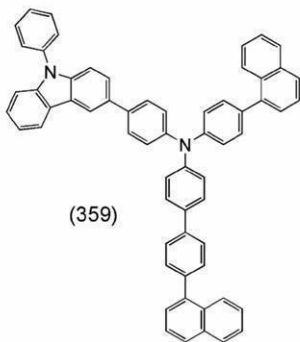
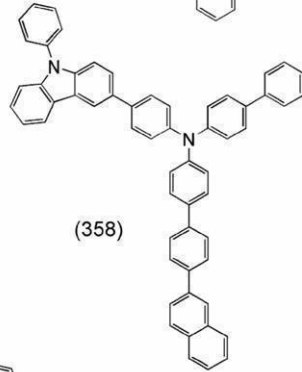
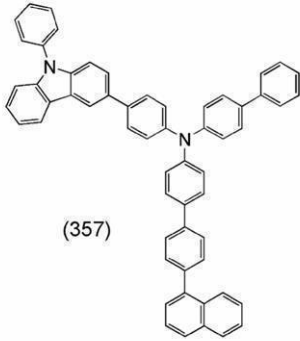
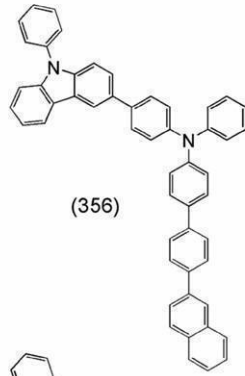
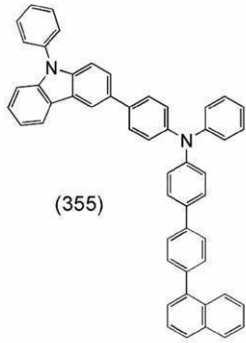


(354)

30

【 0 1 0 9 】

【化 8 2】



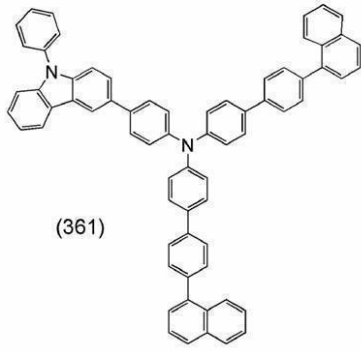
10

20

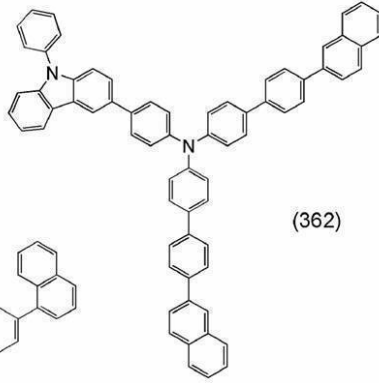
30

【 0 1 1 0 】

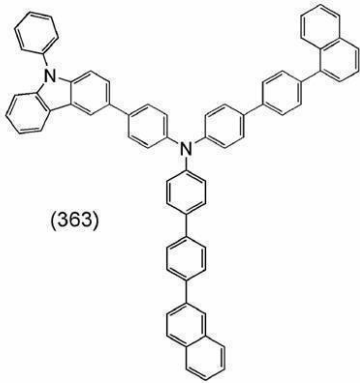
【化 8 3】



(361)



(362)



(363)

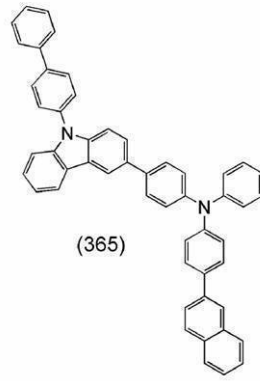
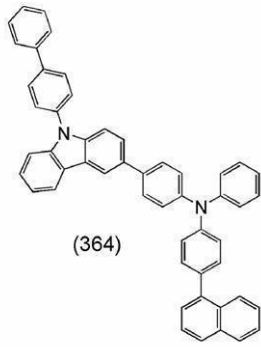
10

20

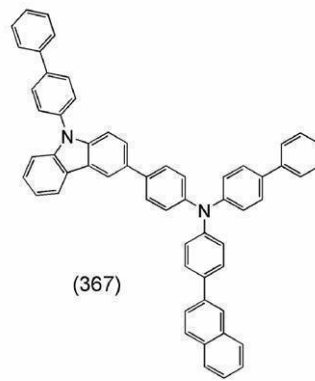
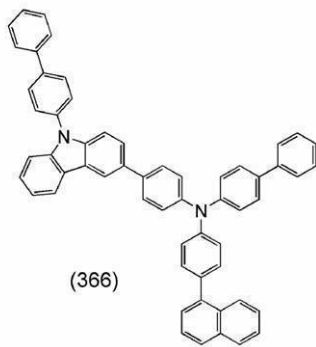
【 0 1 1 1 】

30

【化 8 4】



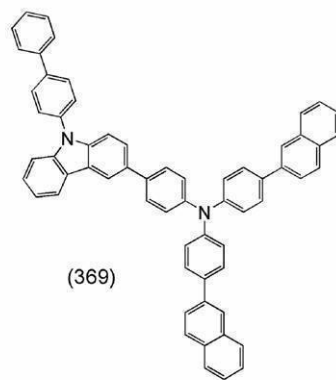
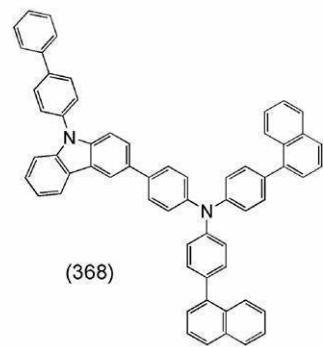
10



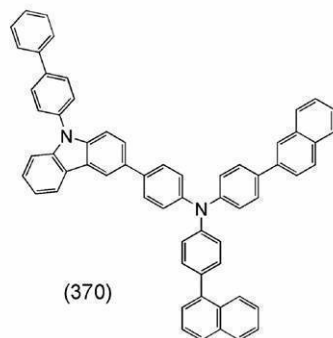
20

【 0 1 1 2 】

【化 8 5】



30

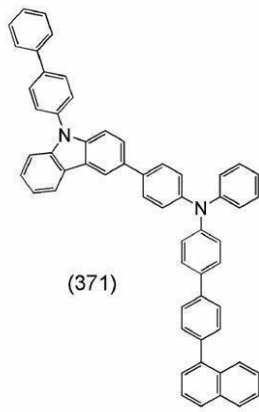


40

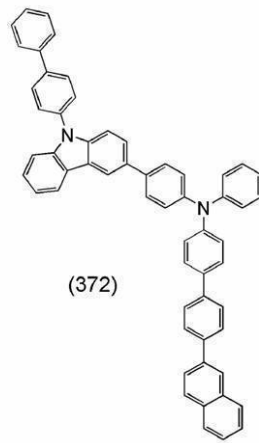
50

【 0 1 1 3 】

【 化 8 6 】

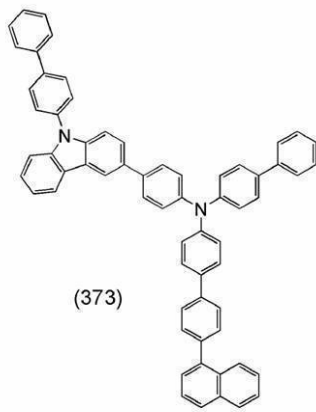


(371)

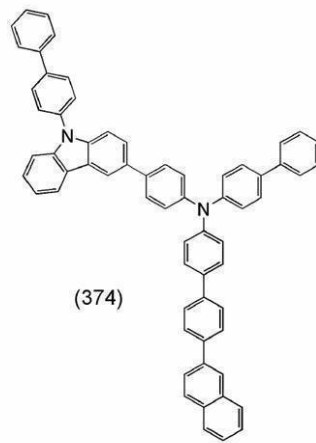


(372)

10



(373)



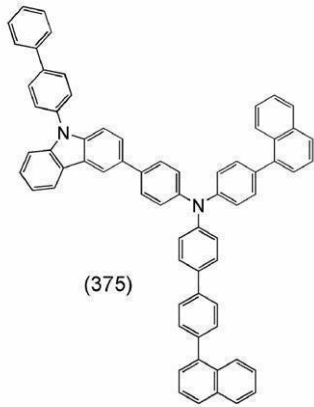
(374)

20

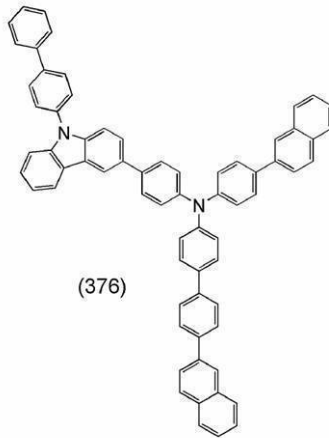
【 0 1 1 4 】

30

【化 8 7】

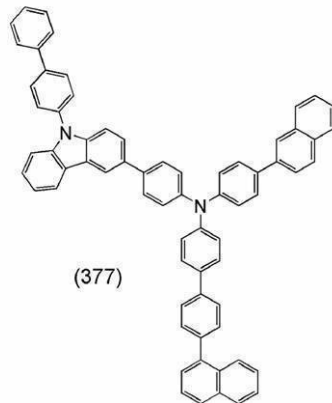


(375)



(376)

10

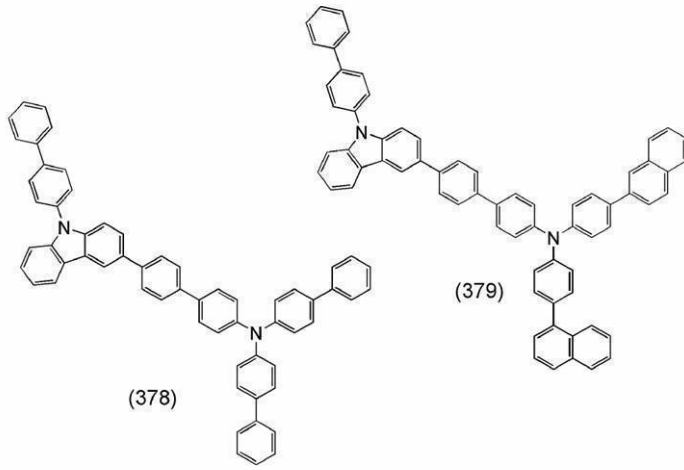


(377)

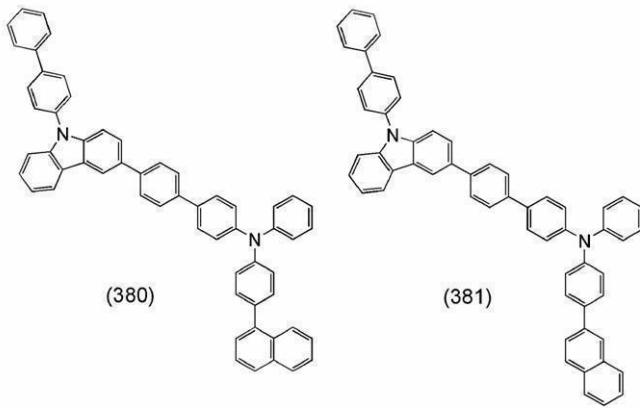
20

【 0 1 1 5 】

【化 8 8】



10

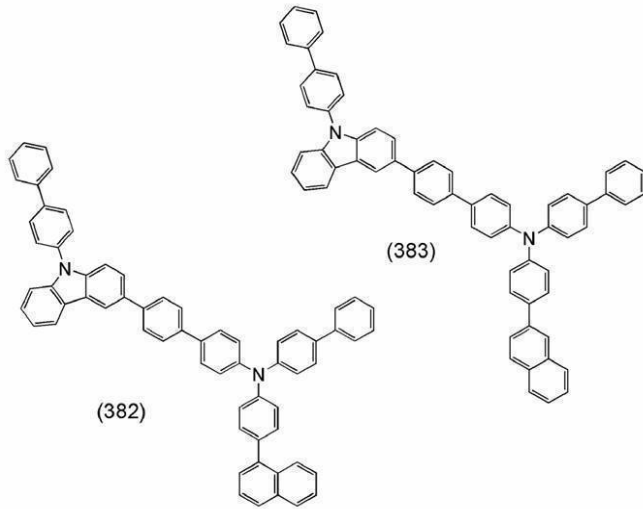


20

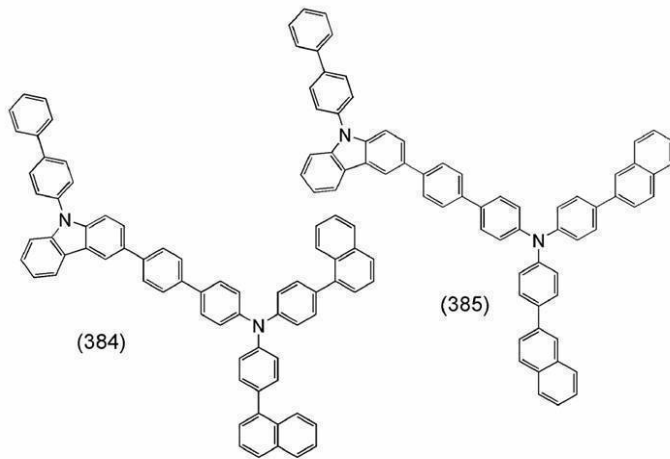
【 0 1 1 6】

30

【化 8 9】



10

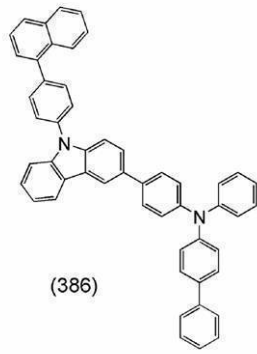


20

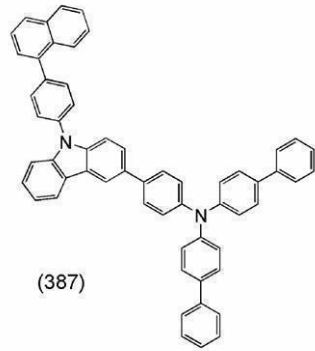
【 0 1 1 7 】

30

【化90】



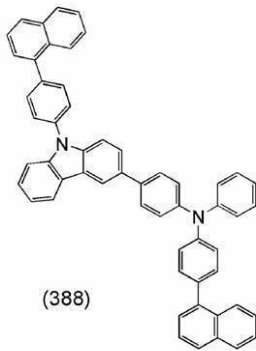
10



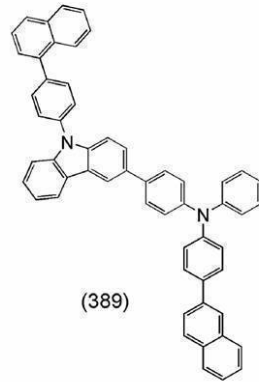
20

【0118】

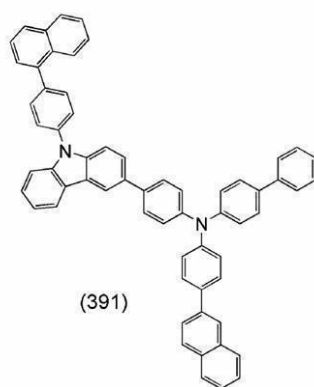
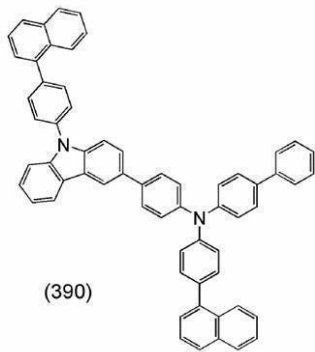
【化91】



30

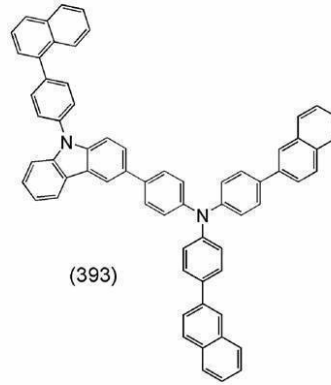
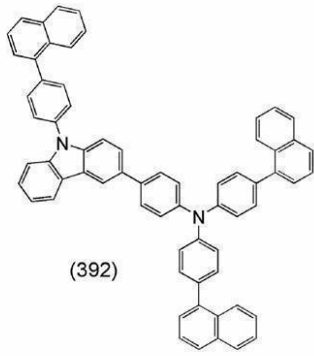


40

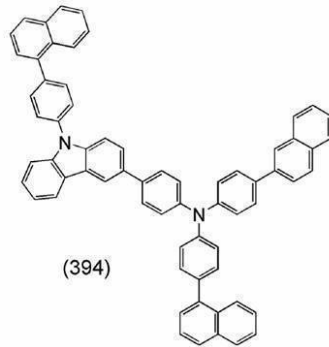


【0119】

【化92】



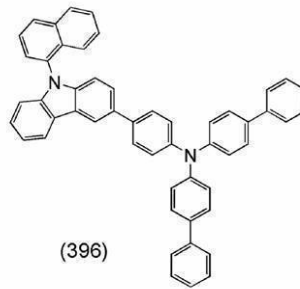
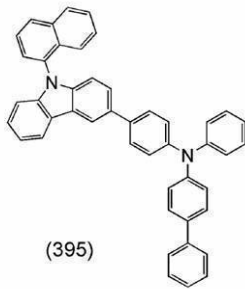
10



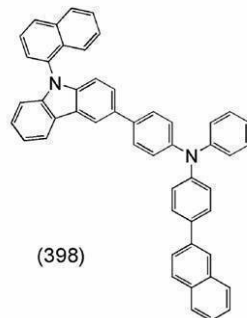
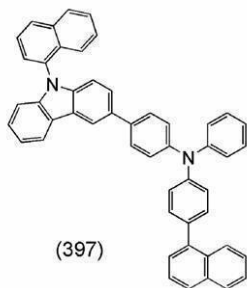
20

【0120】

【化93】



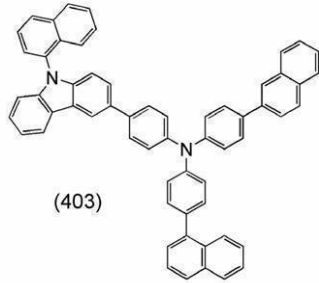
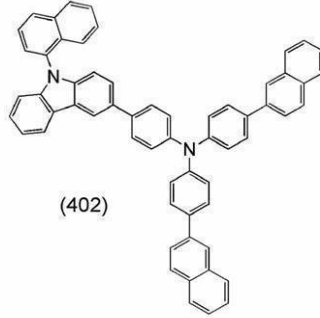
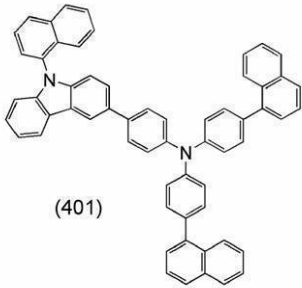
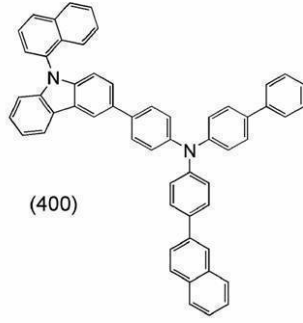
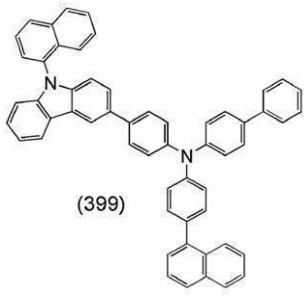
30



40

【0121】

【化 9 4】



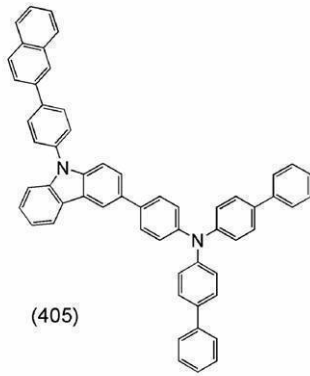
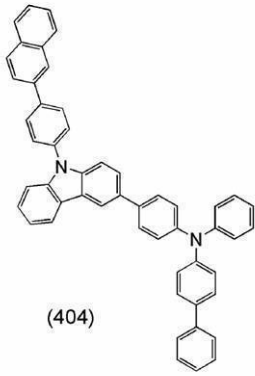
10

20

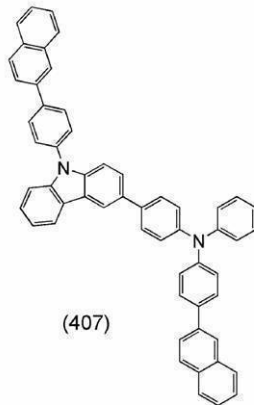
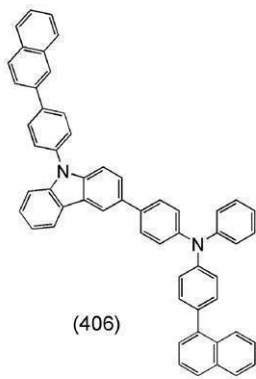
【 0 1 2 2 】

30

【化 9 5】



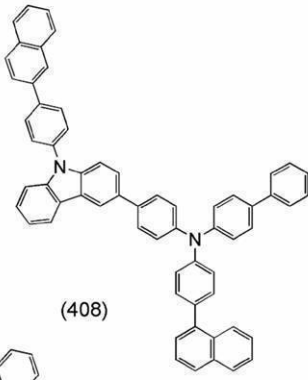
10



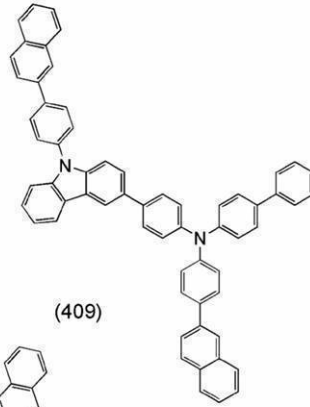
20

【 0 1 2 3】

【化 9 6】

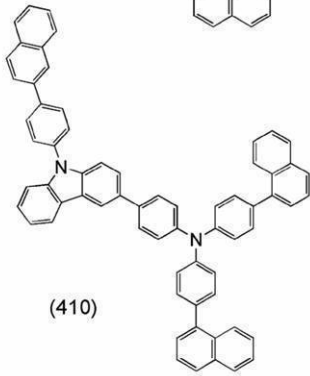


(408)

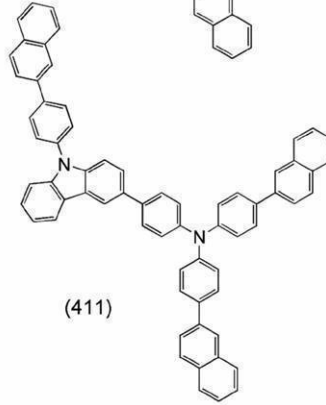


(409)

10

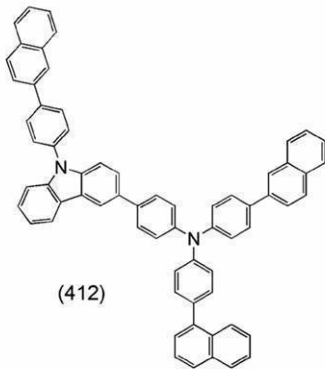


(410)



(411)

20

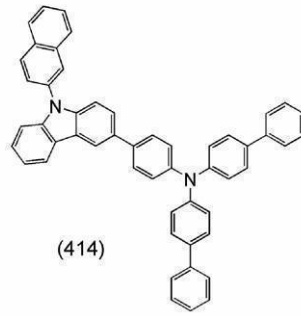
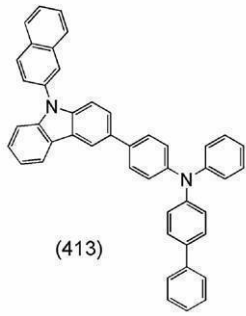


(412)

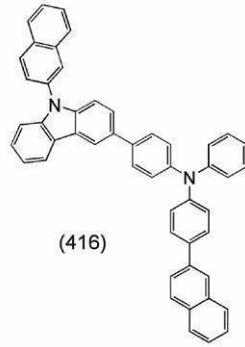
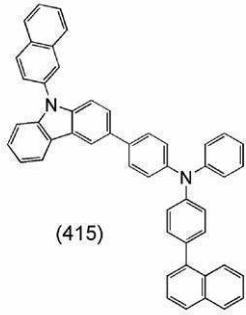
30

【 0 1 2 4 】

【化 9 7】



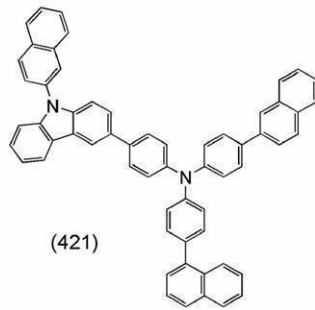
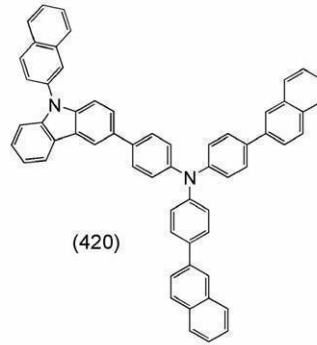
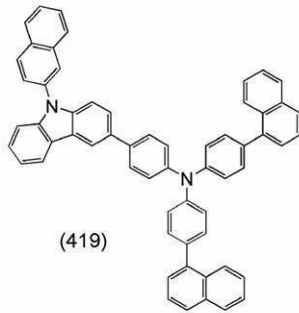
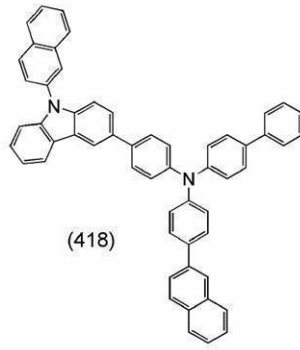
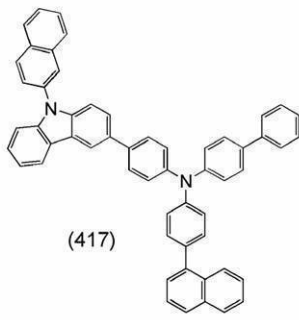
10



20

【 0 1 2 5 】

【化 9 8】



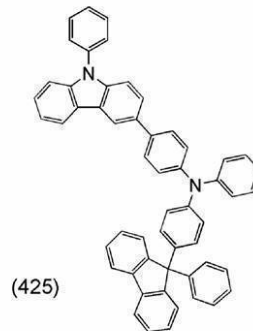
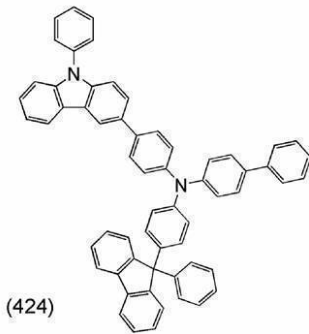
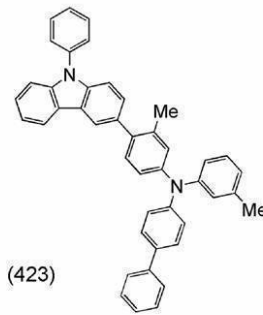
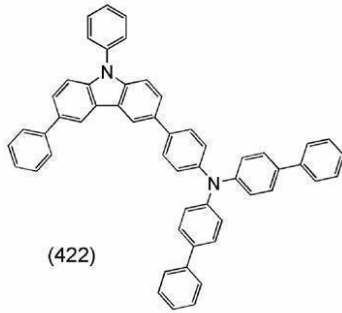
10

20

【 0 1 2 6 】

30

## 【化 9 9】



10

20

## 【 0 1 2 7】

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

## 【 0 1 2 8】

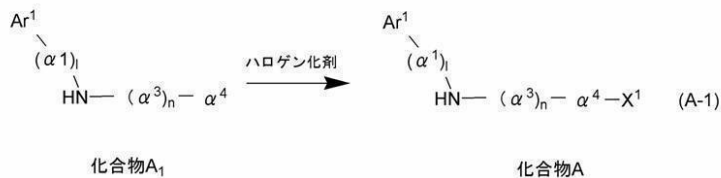
[ハロゲン化2級アリアルアミン(化合物A)の合成法]

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

30

## 【 0 1 2 9】

## 【化 1 0 0】



40

## 【 0 1 3 0】

[ハロゲン化カルバゾール誘導体(化合物B<sub>2</sub>)の合成法]

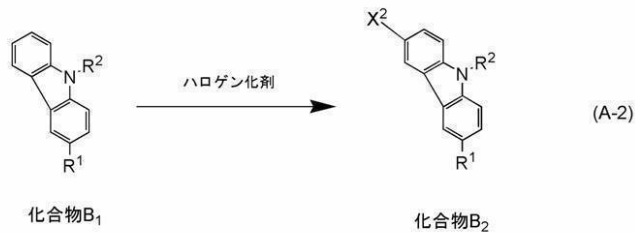
一般式(化合物B<sub>2</sub>)で表されるハロゲン化カルバゾール誘導体は、下記合成スキーム(A-2)のようにして合成することができる。すなわち、まずカルバゾール誘導体(化合物B<sub>1</sub>)をハロゲン化剤によりハロゲン化することで、ハロゲン化カルバゾール誘導体(化合物B<sub>2</sub>)を得ることができる。なお、ハロゲン化剤としては、N-ブロモスクシン

50

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

【0131】

【化101】



10

【0132】

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

一般式(化合物B)で表される9H-カルバゾールの3位がボロン酸または有機ホウ素で置換された化合物は、下記合成スキーム(A-3)のようにして合成することができる。すなわち、ハロゲン化カルバゾール誘導体(化合物B<sub>2</sub>)にアルキルリチウム試薬とホウ素試薬を用いてボロン酸化、または有機ホウ素化することにより、9H-カルバゾールの3位がボロン酸または有機ホウ素で置換された化合物(化合物B)を得ることができる。

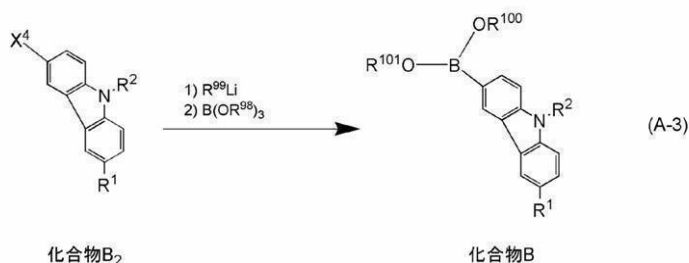
20

【0133】

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

【0134】

【化102】



30

40

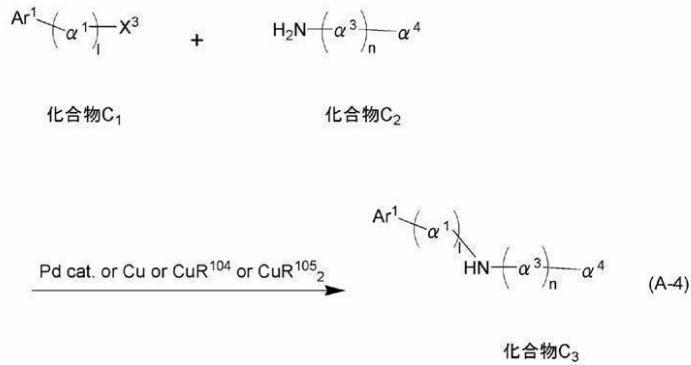
【0135】

[2級アリアルアミン(化合物C<sub>3</sub>)の合成法]

一般式(化合物C<sub>3</sub>)で表される2級アリアルアミンは、下記合成スキーム(A-4)のようにして合成することができる。すなわち、ハロゲン化アリアル(化合物C<sub>1</sub>)と1級アリアルアミン(化合物C<sub>2</sub>)とを、塩基存在下にて金属触媒を用いてカップリングさせることにより、2級アリアルアミン(化合物C<sub>3</sub>)を得ることができる。

【0136】

## 【化 1 0 3】



10

## 【 0 1 3 7】

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

20

## 【 0 1 3 8】

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

## 【 0 1 3 9】

また、合成スキーム(A - 4)において、ウルマン反応を行う場合について説明する。合成スキーム(A - 4)において、R<sup>104</sup>とR<sup>105</sup>は、それぞれ、ハロゲンやアセチル基等を表し、ハロゲンとしては塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また、R<sup>104</sup>がヨウ素であるヨウ化銅(I)、又はR<sup>105</sup>がアセチル基である酢酸銅(II)が好ましい。反応に用いられる銅化合物はこれらに限られるものではない。また、銅化合物の他に銅を用いることができる。合成スキーム(A - 4)において、用いることができる塩基としては、炭酸カリウム等の無機塩基が挙げられる。用いることができる塩基はこれらに限られるものではない。

30

## 【 0 1 4 0】

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

40

## 【 0 1 4 1】

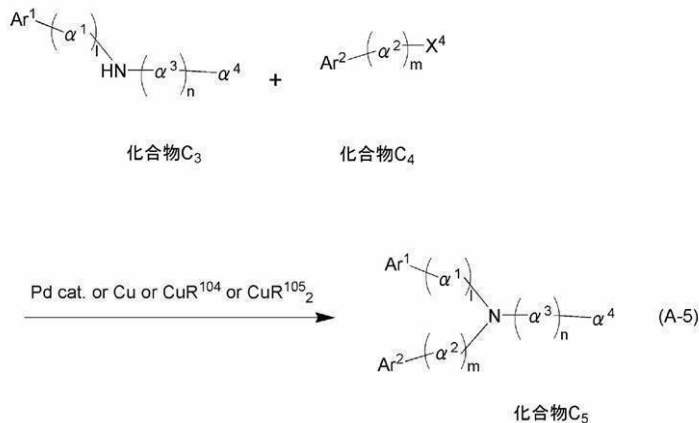
[ 3級アリアルアミン(化合物C<sub>5</sub>)の合成法 ]

一般式(化合物C<sub>5</sub>)で表される3級アリアルアミンは、下記合成スキーム(A - 5)のようにして合成することができる。すなわち、2級アリアルアミン(化合物C<sub>3</sub>)とハロゲン化アリアル(化合物C<sub>4</sub>)とを、塩基存在下にて金属触媒を用いてカップリングさせることにより、3級アリアルアミン(化合物C<sub>5</sub>)を得ることができる。

50

【 0 1 4 2 】

【 化 1 0 4 】



10

【 0 1 4 3 】

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

20

【 0 1 4 4 】

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

30

【 0 1 4 5 】

また、合成スキーム(A - 5)において、ウルマン反応を行う場合について説明する。合成スキーム(A - 5)において、R<sup>104</sup>とR<sup>105</sup>は、それぞれ、ハロゲンやアセチル基等を表し、ハロゲンとしては塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また、R<sup>104</sup>がヨウ素であるヨウ化銅(I)、又はR<sup>105</sup>がアセチル基である酢酸銅(II)が好ましい。反応に用いられる銅化合物はこれらに限られるものではない。また、銅化合物の他に銅を用いることができる。合成スキーム(A - 5)において、用いることができる塩基としては、炭酸カリウム等の無機塩基が挙げられる。用いることができる塩基はこれらに限られるものではない。

40

【 0 1 4 6 】

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

【 0 1 4 7 】

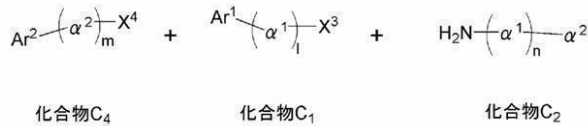
[ 3級アリアルアミン(化合物C<sub>5</sub>)の合成法 ]

50

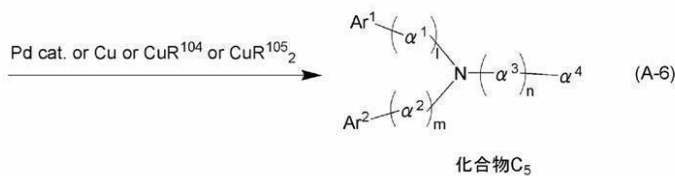
一般式（化合物 C<sub>5</sub>）で表される 3 級アリアルアミンは、下記合成スキーム（A - 6）のようにして合成することができる。すなわち、1 級アリアルアミン（化合物 C<sub>2</sub>）とハロゲン化アリアル（化合物 C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>）とを、塩基存在下にて金属触媒を用いてカップリングさせることにより、3 級アリアルアミン（化合物 C<sub>5</sub>）を得ることができる。ただし Ar<sup>1</sup> と Ar<sup>2</sup> が同一であり、かつ <sup>1</sup>、<sup>2</sup> が同一であり、かつ l、m が同一であるほうが収率よく化合物 C<sub>5</sub> を得ることができる。

【0148】

【化105】



10



20

【0149】

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

【0150】

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

30

【0151】

また、合成スキーム（A - 6）において、ウルマン反応を行う場合について説明する。合成スキーム（A - 6）において、R<sup>104</sup> と R<sup>105</sup> は、それぞれ、ハロゲンやアセチル基等を表し、ハロゲンとしては塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また、R<sup>104</sup> がヨウ素であるヨウ化銅（I）、又は R<sup>105</sup> がアセチル基である酢酸銅（II）が好ましい。反応に用いられる銅化合物はこれらに限られるものではない。また、銅化合物の他に銅を用いることができる。合成スキーム（A - 6）において、用いることができる塩基としては、炭酸カリウム等の無機塩基が挙げられる。用いることができる塩基はこれらに限られるものではない。

40

【0152】

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

50

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

【0153】

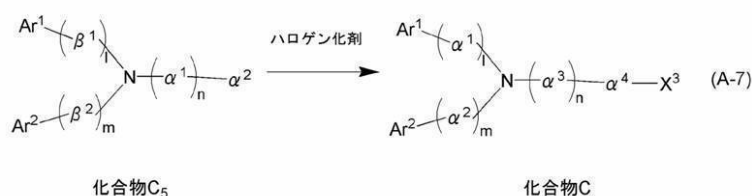
[ハロゲン化3級アリアルアミン誘導体(化合物C)の合成法]

一般式(化合物C)で表されるハロゲン化3級アミンは、下記合成スキーム(A-7)のようにして合成することができる。すなわち、まず3級アリアルアミン(化合物C<sub>5</sub>)をハロゲン化剤によりハロゲン化することで、ハロゲン化3級アリアルアミン(化合物C)を得ることができる。なお、ハロゲン化剤としては、N-ブロモスクシンイミド(NBS)やN-ヨードスクシンイミド(NIS)、臭素、ヨウ素、ヨウ化カリウム等を用いることができる。また、X<sup>3</sup>はそれぞれハロゲン基を表し、好ましくはプロモ基またはヨード基である。

10

【0154】

【化106】



20

【0155】

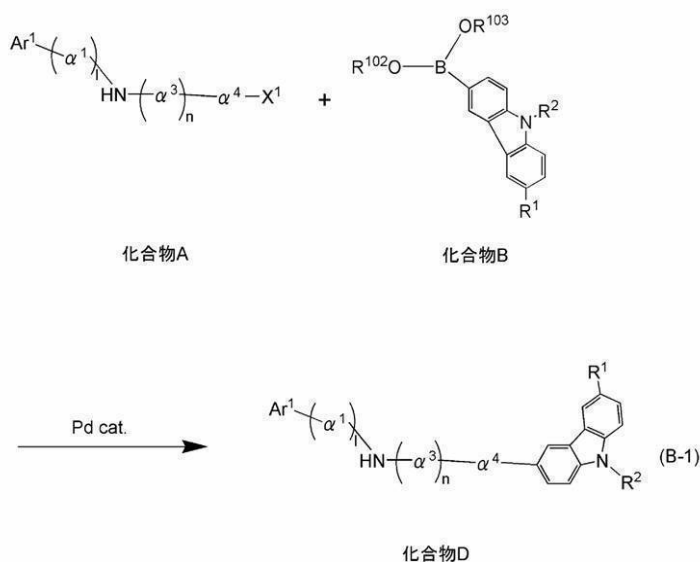
[2級アリアルアミン(化合物D)の合成法]

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

30

【0156】

【化107】



40

【0157】

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

50

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

10

## 【0158】

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

## 【0159】

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

## 【0160】

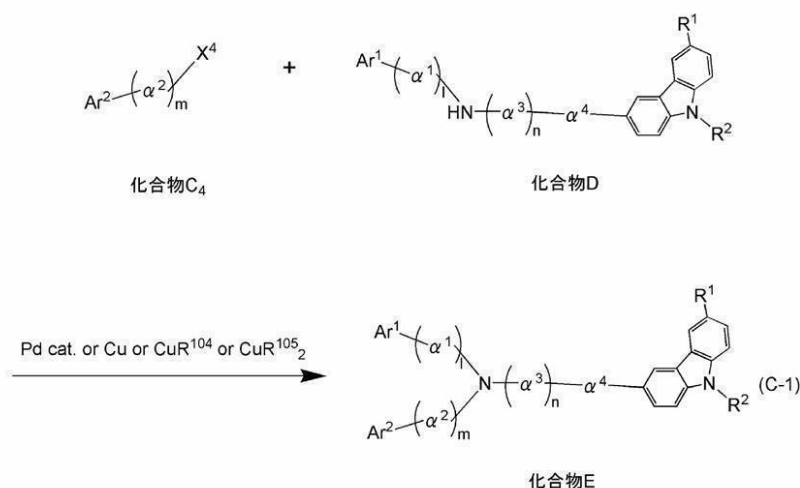
[カルバゾールを有する3級アリアルアミン（化合物E）の合成]

20

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

## 【0161】

## 【化108】



30

40

## 【0162】

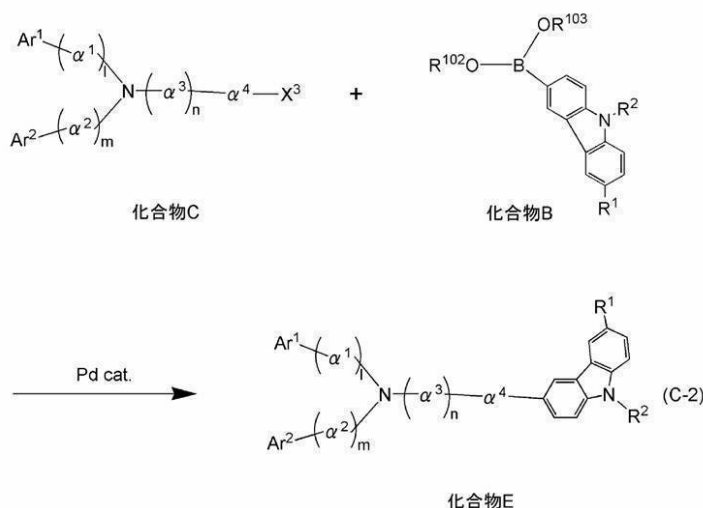
[他の合成方法でのカルバゾールを有する3級アリアルアミン（化合物E）の合成]

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

50

【 0 1 6 3 】

【 化 1 0 9 】



10

【 0 1 6 4 】

(実施の形態 2)

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

20

【 0 1 6 5 】

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

【 0 1 6 6 】

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

30

【 0 1 6 7 】

本実施の形態 1 における発光素子の構造を図 1 を用いて説明する。基板 1 0 1 は、発光素子の支持体として用いられる。基板 1 0 1 としては、例えばガラス、石英、プラスチックなどを用いることができる。

【 0 1 6 8 】

なお、上記基板 1 0 1 は、本発明の発光素子を利用する製品である発光装置あるいは電子機器中に残存させてもよいが、最終製品中に残存せず発光素子の作製工程における支持体としての機能のみを有していてもよい。

【 0 1 6 9 】

基板 1 0 1 上に形成される第 1 の電極 1 0 2 には、仕事関数の大きい (具体的には 4 . 0 e V 以上) 金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。具体的には、例えば、酸化インジウム - 酸化スズ ( I T O : I n d i u m T i n O x i d e )、珪素若しくは酸化珪素を含有した酸化インジウム - 酸化スズ、酸化インジウム - 酸化亜鉛 ( I Z O : I n d i u m Z i n c O x i d e )、酸化タングステン及び酸化亜鉛を含有した酸化インジウム等が挙げられる。この他、金 ( A u )、白金 ( P t )、ニッケル ( N i )、タングステン ( W )、クロム ( C r )、モリブデン ( M o )、鉄 ( F e )、コバルト ( C o )、銅 ( C u )、パラジウム ( P d )、チタン ( T i )、または金属材料の窒化物 (例えば、窒化チタン) 等が挙げられる。但し、本発明においては、第 1 の電極 1 0 2 と接して形成される E L 層 1 0 3 のうちの第 1 の層 1 1 1 は、第

40

50

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

【0170】

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

10

【0171】

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

【0172】

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

20

【0173】

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

【0174】

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

30

【0175】

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

【0176】

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

40

【0177】

正孔注入層である第1の層111は、正孔注入性の高い物質を含む正孔注入層である。正孔注入性の高い物質としては、モリブデン酸化物、チタン酸化物、バナジウム酸化物、レニウム酸化物、ルテニウム酸化物、クロム酸化物、ジルコニウム酸化物、ハフニウム酸化物、タンタル酸化物、銀酸化物、タングステン酸化物、マンガン酸化物等を用いることができる。この他、低分子の有機化合物としては、フタロシアニン（略称：H<sub>2</sub>Pc）、銅（II）フタロシアニン（略称：CuPc）、バナジルフタロシアニン（略称：VOP

50

c) 等のフタロシアン系の化合物が挙げられる。

【0178】

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

10

【0179】

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

20

【0180】

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

30

【0181】

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

40

【0182】

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

50

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

**【 0 1 8 3 】**

また、2 - tert - ブチル - 9 , 10 - ジ ( 2 - ナフチル ) アントラセン ( 略称 : t - B u D N A ) 、 2 - tert - ブチル - 9 , 10 - ジ ( 1 - ナフチル ) アントラセン、9 , 10 - ビス ( 3 , 5 - ジフェニルフェニル ) アントラセン ( 略称 : D P P A ) 、 2 - tert - ブチル - 9 , 10 - ビス ( 4 - フェニルフェニル ) アントラセン ( 略称 : t - B u D B A ) 、 9 , 10 - ジ ( 2 - ナフチル ) アントラセン ( 略称 : D N A ) 、 9 , 10 - ジフェニルアントラセン ( 略称 : D P A n t h ) 、 2 - tert - ブチルアントラセン ( 略称 : t - B u A n t h ) 、 9 , 10 - ビス ( 4 - メチル - 1 - ナフチル ) アントラセン ( 略称 : D M N A ) 、 9 , 10 - ビス [ 2 - ( 1 - ナフチル ) フェニル ] - 2 - tert - ブチル - アントラセン、9 , 10 - ビス [ 2 - ( 1 - ナフチル ) フェニル ] アントラセン、2 , 3 , 6 , 7 - テトラメチル - 9 , 10 - ジ ( 1 - ナフチル ) アントラセン等の芳香族炭化水素化合物を挙げることができる。

10

**【 0 1 8 4 】**

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

20

**【 0 1 8 5 】**

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

30

**【 0 1 8 6 】**

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

40

**【 0 1 8 7 】**

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

**【 0 1 8 8 】**

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

50

## 【0189】

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

## 【0190】

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

## 【0191】

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

10

20

## 【0192】

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

## 【0193】

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

30

## 【0194】

具体的には、トリス(8 - キノリノラト)アルミニウム(III)(略称: Alq)、トリス(4 - メチル - 8 - キノリノラト)アルミニウム(III)(略称: Almq<sub>3</sub>)、ビス(10 - ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウム(II)(略称: BeBq<sub>2</sub>)、ビス(2 - メチル - 8 - キノリノラト)(4 - フェニルフェノラト)アルミニウム(III)(略称: BAlq)、ビス(8 - キノリノラト)亜鉛(II)(略称: Znq)、ビス[2 - (2 - ベンゾオキサゾリル)フェノラト]亜鉛(II)(略称: ZnPB<sub>2</sub>O)、ビス[2 - (2 - ベンゾチアゾリル)フェノラト]亜鉛(II)(略称: ZnBTZ)などの金属錯体を用いることができる。

40

## 【0195】

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

50

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

【0196】

その他、9-[4-(10-フェニル-9-アントリル)フェニル]-9H-カルバゾール(略称: C z P A)、3,6-ジフェニル-9-[4-(10-フェニル-9-アントリル)フェニル]-9H-カルバゾール(略称: D P C z P A)、9,10-ビス(3,5-ジフェニルフェニル)アントラセン(略称: D P P A)、9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称: D N A)、2-tert-ブチル-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称: t-B u D N A)、9,9'-ピアントリル(略称: B A N T)、9,9'-(スチルベン-3,3'-ジイル)ジフェナントレン(略称: D P N S)、9,9'-(スチルベン-4,4'-ジイル)ジフェナントレン(略称: D P N S 2)、3,3',3''-(ベンゼン-1,3,5-トリイル)トリピレン(略称: T P B 3)などの縮合芳香族化合物を用いることもできる。

10

【0197】

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

20

【0198】

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

【0199】

また、第3の層113には、次に挙げる高分子化合物を用いることもできる。

【0200】

青色系の発光物質としては、ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジイル)(略称: P F O)、ポリ[(9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジイル)-co-(2,5-ジメトキシベンゼン-1,4-ジイル)](略称: P F - D M O P)、ポリ{(9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジイル)-co-[N,N'-ジ-(p-ブチルフェニル)-1,4-ジアミノベンゼン]}(略称: T A B - P F H)などが挙げられる。

30

【0201】

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

40

【0202】

橙色~赤色系の発光物質としては、ポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン](略称: M E H - P P V)、ポリ(3-ブチルチオフェン-2,5-ジイル)(略称: R 4 - P A T)、ポリ{[9,9-ジヘキシル-2,7-ビス(1-シアノビニレン)フルオレニレン]-alt-co-[2,5-ビス(N,N'-ジフェニルアミノ)-1,4-フェニレン]}、ポリ{[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシロキシ)-1,4-ビス(1-シアノビニレンフェニレン)]-alt-co-[2,5-ビス(N,N'-ジフェニルアミノ)-1,4-フェニレン]}(略称: C N - P P V - D P D)などが挙げられる。

50

## 【0203】

第4の層114は、電子輸送性の高い物質を含む電子輸送層である。第4の層114には、例えば、低分子の有機化合物として、Alq、Almq<sub>3</sub>、BeBq<sub>2</sub>、BAIq、Znq、ZnPBO、ZnBTZなどの金属錯体等を用いることができる。また、金属錯体以外にも、PBD、OXD-7、TAZ、TPBI、BPhen、BCPなどの複素環化合物を用いることができる。ここに述べた物質は、主に $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する物質である。なお、正孔よりも電子の輸送性の高い物質であれば、上記以外の物質を電子輸送層として用いてもよい。また、電子輸送層は、単層のものだけでなく、上記物質からなる層が二層以上積層したものとしてもよい。

## 【0204】

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

10

## 【0205】

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

20

## 【0206】

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

30

## 【0207】

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

## 【0208】

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

40

## 【0209】

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

## 【0210】

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

50

## 【0211】

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

## 【0212】

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

## 【0213】

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

## 【0214】

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

## 【0215】

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

## 【0216】

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

## 【0217】

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

## 【0218】

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

## 【0219】

(実施の形態3)

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

10

20

30

40

50

## 【0220】

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

## 【0221】

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

10

## 【0222】

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

## 【0223】

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

20

## 【0224】

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

30

## 【0225】

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

40

## 【0226】

一方、電子輸送性の高い物質にドナー性物質が添加された構成とする場合において、電子輸送性の高い物質としては、例えば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)(略称:Alq)、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)(略称:Almq<sub>3</sub>)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウム(II)(略称:BeBq<sub>2</sub>)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(4-フェニル

50

フェノラト)アルミニウム(III)(略称:BAIq)など、キノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体等を用いることができる。また、この他ビス[2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾラト]亜鉛(II)(略称:Zn(BOX)<sub>2</sub>)、ビス[2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト]亜鉛(II)(略称:Zn(BTZ)<sub>2</sub>)などのオキサゾール系、チアゾール系配位子を有する金属錯体なども用いることができる。さらに、金属錯体以外にも、2-(ピフェニル-4-イル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(略称:PAD)や、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(略称:OXD-7)、3-(ピフェニル-4-イル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール(略称:TAZ)、バソフェナントロリン(略称:BPhen)、バソキュプロイン(略称:BCP)なども用いることができる。ここに述べた物質は、主に $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する物質である。なお、正孔よりも電子の輸送性の高い物質であれば、上記以外の物質を用いても構わない。

#### 【0227】

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

#### 【0228】

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

#### 【0229】

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

#### 【0230】

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

#### 【0231】

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

#### 【0232】

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

#### 【0233】

(実施の形態4)

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

10

20

30

40

50

- A'およびB-B'で切断した断面図である。

【0234】

図4(A)において、点線で示された401は駆動回路部(ソース側駆動回路)、402は画素部、403は駆動回路部(ゲート側駆動回路)である。また、404は封止基板、405はシール材であり、シール材405で囲まれた内側は、空間407になっている。

【0235】

なお、引き回し配線408はソース側駆動回路401及びゲート側駆動回路403に入力される信号を伝送するための配線であり、外部入力端子となるFPC(フレキシブルプリントサーキット)409からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、ここではFPCしか図示されていないが、このFPCにはプリント配線基板(PWB)が取り付けられていても良い。また、本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、それにFPCもしくはPWBが取り付けられた状態をも含むものとする。

【0236】

次に、断面構造について図4(B)を用いて説明する。素子基板410上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路401と、画素部402中の一つの画素が示されている。なお、ソース側駆動回路401はNチャンネル型TFT423とPチャンネル型TFT424とを組み合わせたCMOS回路が形成される。また、駆動回路は、種々のCMOS回路、PMOS回路もしくはNMOS回路で形成しても良い。本実施の形態では、基板上に駆動回路を形成したドライバー体型を示すが、必ずしもその必要はなく、駆動回路を基板上ではなく外部に形成することもできる。

【0237】

また、画素部402はスイッチング用TFT411と、電流制御用TFT412とそのドレインに電氣的に接続された第1の電極413とを含む複数の画素により形成される。なお、第1の電極413の端部を覆って絶縁物414が形成される。

【0238】

また、被覆性を良好なものとするため、絶縁物414の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにするのが好ましい。例えば、絶縁物414の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いることで、絶縁物414の上端部のみに曲率半径(0.2 $\mu$ m~3 $\mu$ m)を有する曲面を持たせることができる。また、絶縁物414として、光の照射によってエッチャントに不溶解性となるネガ型、或いは光の照射によってエッチャントに溶解性となるポジ型の感光性材料を用いることができる。

【0239】

第1の電極413上には、EL層416、および第2の電極417がそれぞれ形成される。ここで、第1の電極413に用いる材料としては、さまざまな金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物を用いることができる。なお、具体的な材料としては、実施の形態2において第1の電極に用いることができるとして示した材料を用いることができるものとする。

【0240】

また、EL層416は、蒸着マスクを用いた蒸着法、インクジェット法、スピンコート法等の種々の方法によって形成される。EL層416は、実施の形態2で示した構成を有している。また、EL層416を構成する他の材料としては、低分子化合物、または高分子化合物(オリゴマー、 dendrimerを含む)であっても良い。また、EL層に用いる材料としては、有機化合物だけでなく、無機化合物を用いてもよい。

【0241】

また、第2の電極417に用いる材料としては、さまざまな金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物を用いることができる。第2の電極417を陰極として用いる場合には、その中でも、仕事関数の小さい(仕事関数3.8eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。例えば、元素周期

10

20

30

40

50

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

【0242】

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

10

【0243】

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

【0244】

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

20

【0245】

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

【0246】

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

30

【0247】

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

【0248】

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

40

【0249】

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

【0250】

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

【0251】

50

(実施の形態5)

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

【0252】

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

10

【0253】

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

20

【0254】

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

30

【0255】

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

40

【0256】

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

【0257】

また、本発明の発光装置は、照明装置として用いることもできる。図7は、本発明の発光装置をバックライトとして用いた液晶表示装置の一例である。図7に示した液晶表示装置は、筐体701、液晶層702、バックライト703、筐体704を有し、液晶層702は、ドライバIC705と接続されている。また、バックライト703は、本発明の発光装置が用いられおり、端子706により、電流が供給されている。

【0258】

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

50

電力であり、大面積化された液晶表示装置を得ることができる。

【0259】

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

【0260】

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

10

【0261】

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

【実施例1】

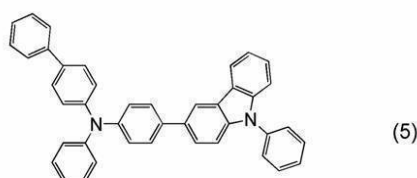
【0262】

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

20

【0263】

【化110】



30

【0264】

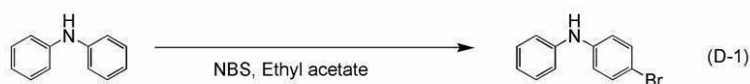
[ステップ1：4-プロモジフェニルアミンの合成]

【0265】

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

【0266】

【化111】



40

【0267】

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

[ステップ2-1：3-プロモ-9-フェニル-9H-カルバゾールの合成]

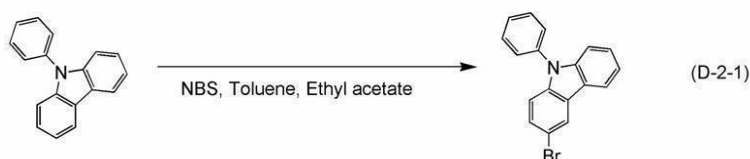
50

## 【0268】

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

## 【0269】

## 【化112】



10

## 【0270】

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

[ステップ2-2: 9-フェニル-9H-カルバゾール-3-ボロン酸の合成]

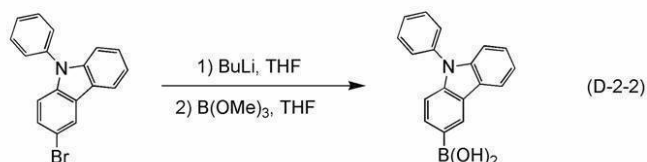
20

## 【0271】

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

## 【0272】

## 【化113】



30

## 【0273】

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

## 【0274】

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

40

## 【0275】

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

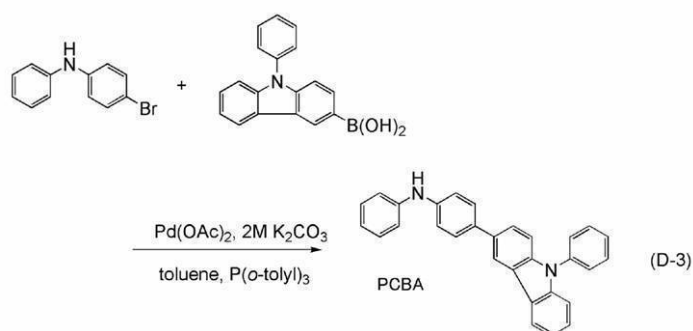
## 【0276】

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

50

【 0 2 7 7 】

【 化 1 1 4 】



10

【 0 2 7 8 】

4 - ブロモジフェニルアミン 6 . 5 g ( 2 6 m m o l )、9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - ボロン酸 7 . 5 g ( 2 6 m m o l )、トリ ( o - トリル ) ホスフィン 4 0 0 m g ( 1 . 3 m m o l ) を 5 0 0 m L 三口フラスコへ入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物へトルエン 1 0 0 m L、エタノール 5 0 m L、炭酸カリウム水溶液 ( 0 . 2 m o l / L ) 1 4 m L を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、酢酸パラジウム ( I I ) 6 7 m g ( 3 0 m m o l ) を加えた。

20

【 0 2 7 9 】

この混合物を 1 0 0 1 0 時間還流した。還流後、この混合物の水層をトルエンで抽出し、抽出溶液と有機層を合わせ、飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムにより水分を取り除いた後、この混合物を自然ろ過し、得られたろ液を濃縮したところ、淡褐色の油状物を得た。この油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 展開溶媒ヘキサン : トルエン = 4 : 6 ) により精製し、精製後に得られた白色固体をジクロロメタン / ヘキサンにて再結晶し、目的物である白色固体を得た。なお、収量は 4 . 9 g、収率は 4 5 % であった。

[ ステップ 4 : 4 - フェニル - 4 ' - ( 9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル ) トリフェニルアミン ( 略称 : P C B A 1 B P ) の合成 ]

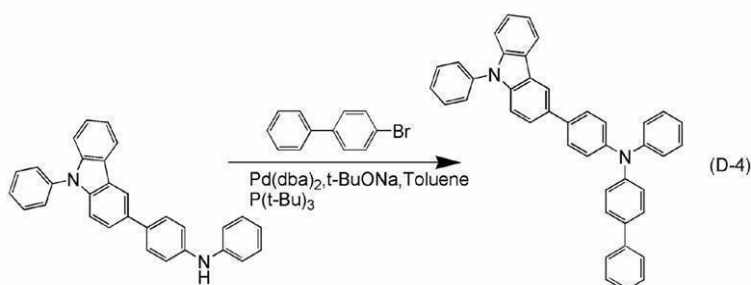
30

【 0 2 8 0 】

ステップ 4 における 4 - フェニル - 4 ' - ( 9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル ) トリフェニルアミン ( 略称 : P C B A 1 B P ) の合成スキームを下記 ( D - 4 ) に示す。

【 0 2 8 1 】

【 化 1 1 5 】



40

【 0 2 8 2 】

4 - ( 9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル ) ジフェニルアミン 2 . 0 g ( 4 . 9 m m o l )、4 - ブロモビフェニル 1 . 1 g ( 4 . 9 m m o l )、ナトリウム t e r t - ブトキシド 2 . 0 g ( 2 0 m m o l ) を 1 0 0 m L 三口フラスコへ入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物へ、トルエン 5 0 m L、トリ ( t e r t - ブチル ) ホスフ

50

イン(10wt%ヘキサン溶液)0.30mLを加えた。

【0283】

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

【0284】

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

10

【0285】

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

【0286】

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

20

【0287】

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

【0288】

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

30

【0289】

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

40

【0290】

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

【0291】

50

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

10

## 【0292】

(参照電極の真空準位に対するポテンシャルエネルギーの算出)

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

20

## 【0293】

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

## 【0294】

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

30

## 【0295】

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

40

## 【実施例2】

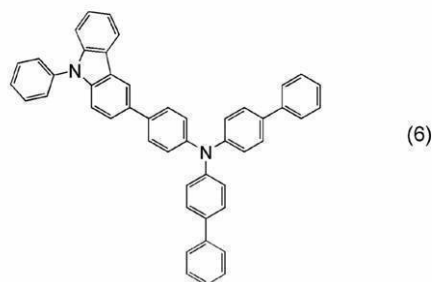
## 【0296】

本実施例2では、構造式(6)で表される本発明のカルバゾール誘導体である4,4'-ジフェニル-4''-(9-フェニル-9-H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称:PCBBi1BP)の合成方法について具体的に説明する。

## 【0297】

50

【化 1 1 6】



10

【 0 2 9 8 】

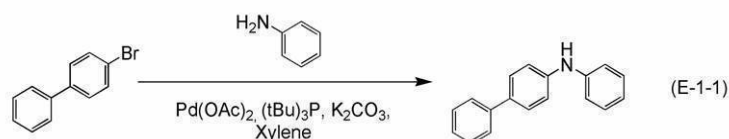
[ ステップ 1 - 1 : 4 - フェニル - ジフェニルアミンの合成 ]

【 0 2 9 9 】

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

【 0 3 0 0 】

【化 1 1 7】



20

【 0 3 0 1 】

三口フラスコ中にて、4 - プロモビフェニル 20 . 0 g ( 8 5 . 8 m m o l )、アニリン 1 6 . 0 g ( 1 7 2 m m o l )、酢酸パラジウム ( I I ) 0 . 1 9 g ( 0 . 8 6 m m o l )、炭酸カリウム 2 3 . 7 g ( 1 7 2 m m o l ) の脱水キシレン懸濁液 ( 1 5 0 m L ) にトリ - t e r t - ブチルホスフィン ( 1 0 w t % ヘキサン溶液 ) 5 . 2 g ( 2 . 5 m m o l ) を加え、その混合物を窒素雰囲気下 1 2 0 ° C で 1 0 時間還流した。反応終了後、反応混合物を水で洗浄し、有機層と水層とに分け、水層をトルエンで抽出した。

30

【 0 3 0 2 】

得られた上記トルエン層と上記有機層とを合わせ、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えることにより、有機層中の水分を取り除いた。この混合物を吸引ろ過し、得られたろ液を濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 展開溶媒 : トルエン ) により精製した。得られた溶液を濃縮して得られた 4 - フェニル - ジフェニルアミンの白色固体の収量は 1 3 . 5 g、収率は 6 4 % であった。

[ ステップ 1 - 2 : 4 , 4 ' - ジフェニルトリフェニルアミンの合成 ]

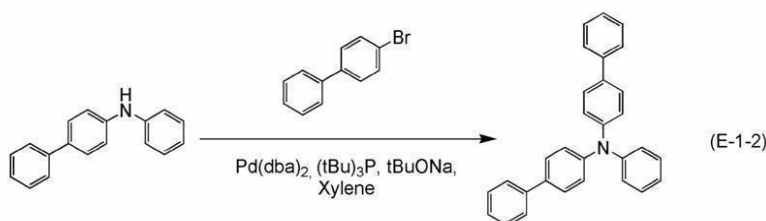
【 0 3 0 3 】

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

40

【 0 3 0 4 】

## 【化 1 1 8】



## 【0305】

10

4 - フェニル - ジフェニルアミンを 3 . 7 g ( 1 5 m m o l )、4 - プロモビフェニルを 3 . 5 g ( 1 5 m m o l )、ナトリウム tert - ブトキシドを 2 . 5 g ( 2 5 m m o l )、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) を 1 0 m g ( 0 . 0 2 m m o l )、1 0 0 m L 三口フラスコへ入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物へ、脱水キシレン 4 0 m L、を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、トリ (tert - ブチル) ホスフィン (1 0 w t % ヘキサン溶液) 0 . 2 m L ( 6 0 m m o l ) を加えた。

## 【0306】

20

次に、この混合物を、1 2 0 で 5 時間加熱攪拌し、反応させた。反応後、反応混合物にトルエンを加え、この懸濁液をセライト、アルミナ、フロリジルを通して吸引ろ過し、ろ液を得た。得られたろ液を飽和炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄した。得られた有機層に硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この混合物をセライト、アルミナ、フロリジルを通して吸引ろ過し、得られたろ液を濃縮した。得られた残渣にアセトンとメタノールを加え、超音波を加えた後に再結晶したところ、白色粉末状固体を収量 5 . 4 g、収率 9 2 % で得た。

[ステップ 1' : 4, 4' - ジフェニルトリフェニルアミンの合成]

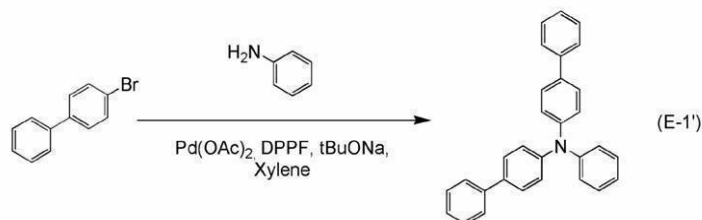
## 【0307】

30

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

## 【0308】

## 【化 1 1 9】



40

## 【0309】

50

アニリンを 1 . 9 g ( 2 0 m m o l )、4 - プロモビフェニルを 9 . 3 g ( 4 0 m m o l )、ナトリウム tert - ブトキシドを 4 . 5 g ( 4 5 m m o l )、酢酸パラジウムを 0 . 4 g ( 2 . 0 m m o l )、1, 1 - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン (略称 ; D P P F) を 1 . 1 g ( 2 . 0 m m o l ) 2 0 0 m L 三口フラスコへ入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物へ、脱水キシレン 7 0 m L、を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、1 1 0 で 3 時間加熱攪拌し、反応させた。反応後、反応混合物にトルエンを加え、この懸濁液をセライト、アルミナ、フロリジルを通して吸引ろ過し、ろ液を得た。得られたろ液を飽和炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄した

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

【ステップ 2：4 - プロモ - 4', 4'' - ジフェニルトリフェニルアミンの合成】

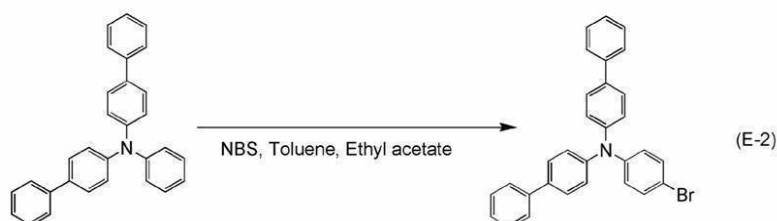
【0310】

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

10

【0311】

【化120】



20

【0312】

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

【ステップ 3：4, 4' - ジフェニル - 4'' - (9 - フェニル - 9 - H - カルバゾール - 3 - イル) トリフェニルアミン (略称: PCBBI1BP) の合成】

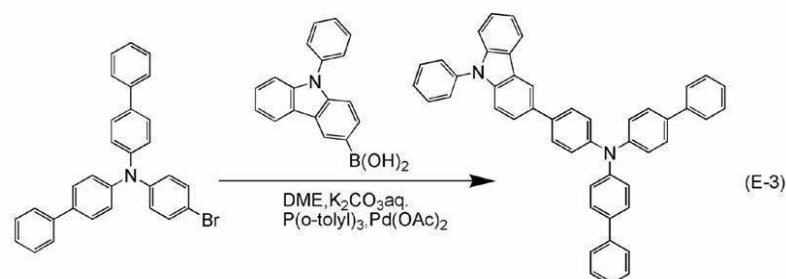
30

【0313】

ステップ 3 における 4, 4' - ジフェニル - 4'' - (9 - フェニル - 9 - H - カルバゾール - 3 - イル) トリフェニルアミン (略称: PCBBI1BP) の合成スキームを下記 (E-3) に示す。

【0314】

【化121】



40

【0315】

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

50

置換した。なお、9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - ボロン酸の合成法については、実施例 1 において説明した方法と同様であるので、そちらを参照することとし、ここでの説明は省略する。この混合物へ、エチレングリコールジメチルエーテル ( D M E ) 3 0 m L、2 m o l / L 炭酸カリウム水溶液 1 5 m L を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、この混合物を 9 0 で 5 時間加熱攪拌し、反応させた。

#### 【 0 3 1 6 】

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

10

#### 【 0 3 1 7 】

得られたフラクションを濃縮して得た固体をジクロロメタンとヘキサンの混合溶媒で再結晶したところ、目的物の白色固体を収量 1 . 3 g、収率 6 6 % で得た。得られた白色固体 1 . 1 g の昇華精製をトレインサブレーション法により行った。昇華精製は 7 . 0 P a の減圧下、アルゴンの流量を 4 m L / m i n とし 3 0 5 で 1 5 時間行ったところ、収量は 8 4 0 m g、収率は 7 6 % であった。

20

#### 【 0 3 1 8 】

上記ステップ 4 で得られた化合物を核磁気共鳴法 (  $^1\text{H}$  N M R ) により測定した。以下に測定データを示す。また、 $^1\text{H}$  N M R チャートを図 1 2 ( a ) ( b ) に示す。測定結果から、上述の構造式 ( 6 ) で表される本発明のカルバゾール誘導体である 4 , 4 ' - ジフェニル - 4 ' ' - ( 9 - フェニル - 9 - H - カルバゾール - 3 - イル ) トリフェニルアミン ( 略称 : P C B B i 1 B P ) が得られたことがわかった。

#### 【 0 3 1 9 】

$^1\text{H}$  N M R ( C D C l <sub>3</sub> , 3 0 0 M H z ) : ( p p m ) = 7 . 2 5 - 7 . 6 9 ( m , 3 2 H ) , 8 . 1 9 ( d , J = 7 . 3 H z , 1 H ) , 8 . 3 5 ( s , 1 H ) 。

#### 【 0 3 2 0 】

また、P C B B i 1 B P ( 略称 ) のトルエン溶液の吸収スペクトルを図 1 3 ( a ) に示す。また、P C B B i 1 B P ( 略称 ) の薄膜の吸収スペクトルを図 1 3 ( b ) に示す。測定には紫外可視分光光度計 ( 日本分光株式会社製、V 5 5 0 型 ) を用いた。溶液のスペクトルは石英セル中で測定した。薄膜サンプルは石英基板に P C B B i 1 B P ( 略称 ) を蒸着することで作製した。測定したサンプルのスペクトルから石英の吸収スペクトルを差し引いて得られた吸収スペクトルを図 1 3 ( a ) および図 1 3 ( b ) に示した。図 1 3 ( a ) および図 1 3 ( b ) において横軸は波長 ( n m )、縦軸は吸収強度 ( 任意単位 ) を表す。トルエン溶液の場合では 3 4 7 n m 付近に吸収ピークが見られ、薄膜の場合では 3 5 0 n m 付近に吸収ピークが見られた。また、P C B B i 1 B P ( 略称 ) のトルエン溶液 ( 励起波長 3 5 8 n m ) の発光スペクトルを図 1 3 ( a ) に示す。また、P C B B i 1 B P ( 略称 ) の薄膜 ( 励起波長 3 6 6 n m ) の発光スペクトルを図 1 3 ( b ) に示す。図 1 3 ( a ) および図 1 3 ( b ) において横軸は波長 ( n m )、縦軸は発光強度 ( 任意単位 ) を表す。最大発光波長はトルエン溶液の場合では 3 9 9 n m ( 励起波長 3 5 8 n m )、薄膜の場合で 4 1 7 n m ( 励起波長 3 6 6 n m ) であった。

30

40

#### 【 0 3 2 1 】

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

#### 【 0 3 2 2 】

酸化反応特性の C V 測定結果を図 4 2 に示す。図 4 2 に示すように、酸化ピーク電位 E

50

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

【0323】

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

10

【0324】

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

20

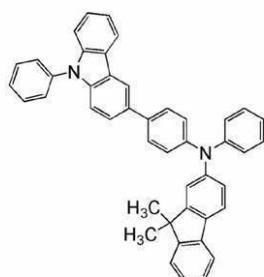
【実施例 3】

【0325】

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

【0326】

【化122】



(7)

30

【0327】

[ステップ 1: 2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレンの合成]

【0328】

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

40

【0329】

【化123】



(F-1)

50

## 【0330】

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

## 【0331】

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

10

## 【0332】

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

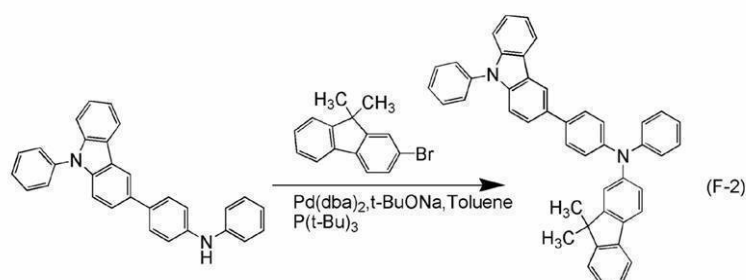
## 【0333】

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

20

## 【0334】

## 【化 124】



(F-2)

30

## 【0335】

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

40

## 【0336】

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

50

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

【0337】

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

【0338】

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

10

【0339】

$^1\text{H}$  NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz): (ppm) = 1.39 (s, 6H), 6.98 - 7.82 (m, 26H), 8.35 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 8.57 (s, 1H)。

【0340】

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

20

30

【0341】

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

【0342】

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

40

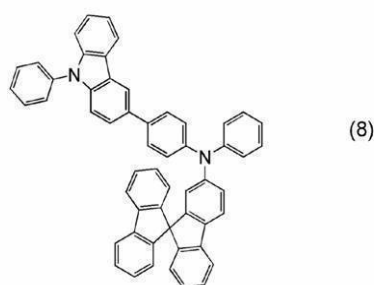
【実施例 4】

【0343】

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

【0344】

## 【化 1 2 5】



10

## 【 0 3 4 5】

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

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

## 【 0 3 4 6】

## 【化 1 2 6】



20

## 【 0 3 4 7】

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

30

## 【 0 3 4 8】

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

40

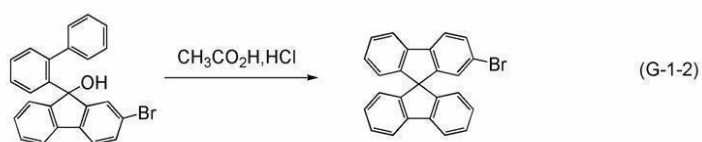
[ステップ 1 - 2 : 2 - プロモ - スピロ - 9, 9' - ビフルオレンの合成]

## 【 0 3 4 9】

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

## 【 0 3 5 0】

## 【化 1 2 7】



## 【 0 3 5 1】

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

10

## 【 0 3 5 2】

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

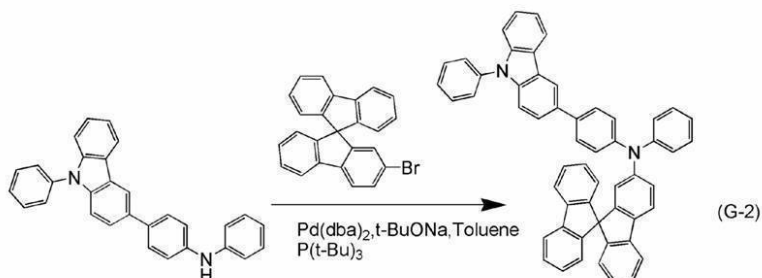
## 【 0 3 5 3】

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

20

## 【 0 3 5 4】

## 【化 1 2 8】



30

## 【 0 3 5 5】

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

40

## 【 0 3 5 6】

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

50

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

【0357】

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

【0358】

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): (ppm) = 6.61 - 6.70 (m, 2H), 6.83 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 6.88 - 7.79 (m, 30H), 8.16 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.26 (s, 1H)。

10

【0359】

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

20

【0360】

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

30

【0361】

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

【実施例5】

40

【0362】

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

50

法および素子特性の測定結果を示す。

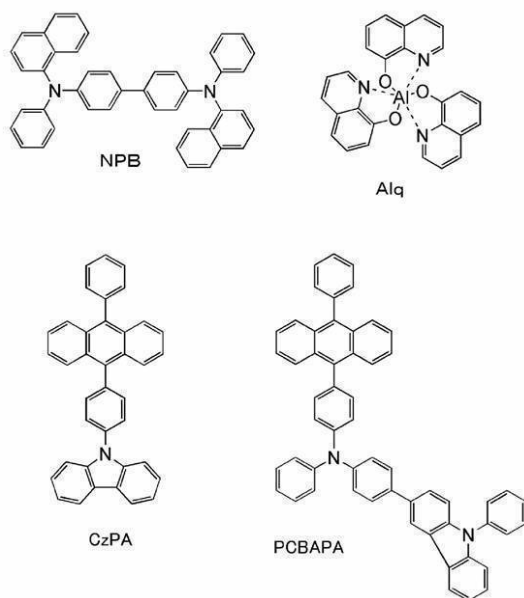
【0363】

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

【0364】

10

【化129】



20

【0365】

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

30

【0366】

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

【0367】

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

40

【0368】

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

50

ミノ]ピフェニル(略称:NPB)を用い、発光素子2を形成する場合には、4-フェニル-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称:PCBA1BP)を用い、発光素子3を形成する場合には、4,4'-ジフェニル-4''-(9-フェニル-9-H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称:PCBBi1BP)を用い、発光素子4を形成する場合には、9,9-ジメチル-N-フェニル-N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]-フルオレン-2-アミン(略称:PCBAF)を用い、発光素子5を形成する場合には、N-フェニル-N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]-スピロ-9,9'-ピフルオレン-2-アミン(略称:PCBA5F)を用いてそれぞれ形成した。

10

## 【0369】

次に、抵抗加熱を用いた蒸着法により、第2の層1512上に、発光層である第3の層1513を形成した。9-[4-(10-フェニル-9-アントリル)フェニル]-9H-カルバゾール(略称:CzPA)と4-(10-フェニル-9-アントリル)-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称:PCBA1PA)とを共蒸着することにより第3の層1513を30nmの膜厚で形成した。ここで、CzPAとPCBA1PAとの重量比は、1:0.10(=CzPA:PCBA1PA)となるように蒸着レートを調節した。

## 【0370】

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

20

## 【0371】

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

## 【0372】

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

30

## 【0373】

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

## 【0374】

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

## 【0375】

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

40

## 【0376】

また、発光素子2では、図23に示す発光スペクトルより、青色発光材料であるPCBA1PA由来の発光波長が観測され、ホール輸送材料由来の発光波長は観測されなかった。よって本発明のPCBA1BP(略称)を用いた発光素子2は、その構造において、良好なキャリアバランスを実現していることがわかった。

## 【0377】

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

50

続点灯試験を行った結果を図24に示す(縦軸は、 $1000\text{ cd/m}^2$ を100%とした時の相対輝度である)。図24の結果から、発光素子3は160時間後でも初期輝度の92%の輝度を保っており、発光素子1と比較しても長寿命であることがわかった。よって、本発明のPCBA1BP(略称)を適用することにより、長寿命な発光素子が得られる。

【0378】

発光素子1および発光素子3の電流密度-輝度特性を図25に示す。また、電圧-輝度特性を図26、輝度-電流効率特性を図27、電圧-電流特性を図28にそれぞれ示す。

【0379】

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

10

【0380】

また、発光素子3では、図29に示す発光スペクトルより、青色発光材料であるPCBA PA由来の発光波長が観測され、ホール輸送材料由来の発光波長は観測されなかった。よって本発明のPCBBi1BP(略称)を用いた発光素子3は、その構造において、良好なキャリアバランスを実現していることがわかった。

【0381】

発光素子1および発光素子4の電流密度-輝度特性を図30に示す。また、電圧-輝度特性を図31、輝度-電流効率特性を図32、電圧-電流特性を図33にそれぞれ示す。

20

【0382】

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

【0383】

また、発光素子4では、図34に示す発光スペクトルより、青色発光材料であるPCBA PA由来の発光波長が観測され、ホール輸送材料由来の発光波長は観測されなかった。よって本発明のPCBAF(略称)を用いた発光素子4は、その構造において、良好なキャリアバランスを実現していることがわかった。

30

【0384】

また、発光素子4に関し、初期輝度を $1000\text{ cd/m}^2$ として、定電流駆動による連続点灯試験を行った結果を図35に示す(縦軸は、 $1000\text{ cd/m}^2$ を100%とした時の相対輝度である)。図35の結果から、発光素子3は160時間後でも初期輝度の92%の輝度を保っており、発光素子1と比較しても長寿命であることがわかった。よって、本発明のPCBAF(略称)を適用することにより、長寿命な発光素子が得られる。

【0385】

発光素子1および発光素子5の電流密度-輝度特性を図36に示す。また、電圧-輝度特性を図37、輝度-電流効率特性を図38、電圧-電流特性を図39にそれぞれ示す。

40

【0386】

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

【0387】

また、発光素子5では、図40に示す発光スペクトルより、青色発光材料であるPCBA PA由来の発光波長が観測され、ホール輸送材料由来の発光波長は観測されなかった。よって本発明のPCBAS F(略称)を用いた発光素子5は、その構造において、良好なキャリアバランスを実現していることがわかった。

50

## 【0388】

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

## 【0389】

また、本実施例に示した発光素子1の構造において、第1の層1511を形成する際に用いたNPB（略称）の代わりにPCBA1BP（略称）を用い、酸化モリブデン（VI）と共蒸着して第1の層1511を形成した発光素子の効率、約1000cd/m<sup>2</sup>における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてNPBと酸化モリブデン（VI）の共蒸着膜を正孔注入層に用い、PCBBiNB（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた（駆動電圧が3.8Vのとき、輝度949cd/m<sup>2</sup>、電流値は0.65mAであり、1500時間駆動で初期輝度の64%の輝度を保っていた）。

10

## 【0390】

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

## 【0391】

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

20

## 【0392】

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

30

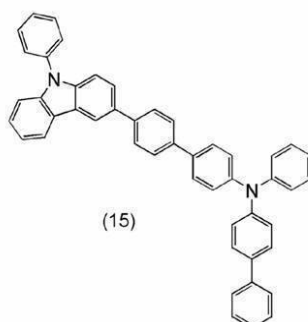
## 【実施例6】

## 【0393】

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

## 【0394】

## 【化130】



40

## 【0395】

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

50

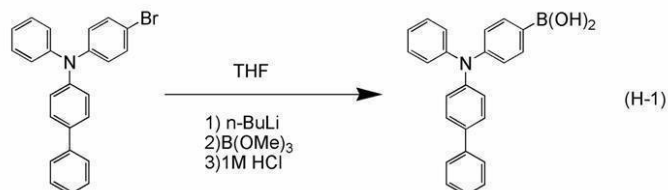
ロン酸の合成]

【0396】

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

【0397】

【化131】



10

【0398】

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

20

【0399】

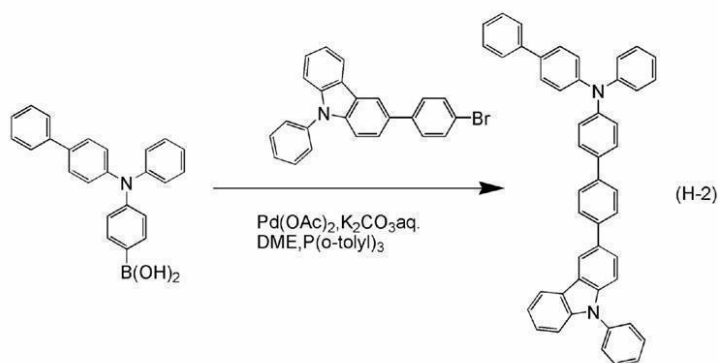
[ステップ2:(ピフェニル-4-イル)(フェニル)[4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)ピフェニル-4-イル]アミン(略称:PCTA1BP)の合成]

【0400】

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

【0401】

【化132】



40

【0402】

4-[N-(ピフェニル-4-イル)-N-フェニル]アミノフェニルボロン酸を2.2g(5.5mmol)、3-(4-プロモフェニル)-9-フェニル-9H-カルバゾールを2.0g(5.5mmol)、酢酸パラジウム(II)を10mg(0.045m

50

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

#### 【0403】

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

10

#### 【0404】

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

20

#### 【0405】

上記ステップ2で得られた化合物を核磁気共鳴法( $^1\text{H NMR}$ )により測定した。以下に測定データを示す。また、 $^1\text{H NMR}$ チャートを図45に示す。測定結果から、上述の構造式15で表される本発明のカルバゾール誘導体であるPCTA1BP(略称)が得られたことがわかった。 $^1\text{H NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ,  $300\text{ MHz}$ ): ( $\text{ppm}$ ) =  $7.02 - 7.79$  (m,  $32\text{ H}$ )、 $8.19$  (d,  $J = 7.3\text{ Hz}$ ,  $1\text{ H}$ )、 $8.39$  (s,  $1\text{ H}$ )。

#### 【0406】

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

30

#### 【0407】

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

#### 【0408】

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

40

#### 【0409】

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

50

## 【0410】

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

## 【0411】

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

10

## 【実施例7】

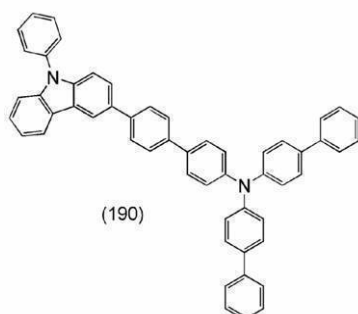
## 【0412】

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

20

## 【0413】

## 【化133】



30

## 【0414】

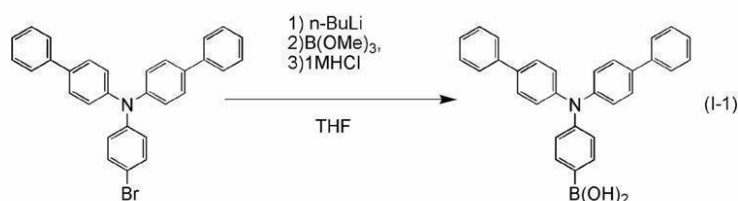
[ステップ1：4-[ビス（ビフェニル-4-イル）アミノ]フェニルボロン酸の合成]

## 【0415】

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

## 【0416】

## 【化134】



40

## 【0417】

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

50

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

【0418】

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

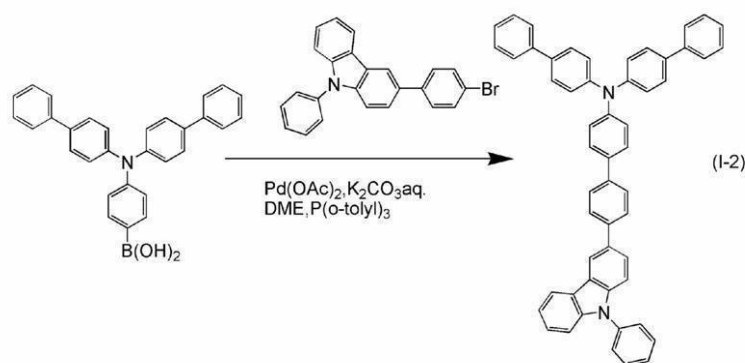
10

【0419】

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

【0420】

【化135】



20

【0421】

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

30

【0422】

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

40

【0423】

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

【0424】

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

50

下に測定データを示す。また、 $^1\text{H}$  NMRチャートを図46に示す。測定結果から、上述の構造式190で表される本発明のカルバゾール誘導体であるPCTBi1BP（略称）が得られたことがわかった。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): (ppm) = 7.18 - 7.83 (m, 36H)、8.21 (d,  $J = 7.3\text{ Hz}$ , 1H)、8.40 (s, 1H)。

【0425】

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

【0426】

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

【0427】

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

【0428】

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

【0429】

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

【0430】

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

【0431】

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

【実施例8】

【0432】

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

【0433】

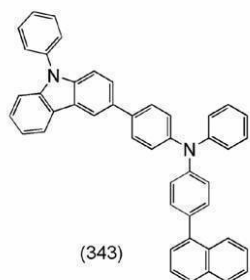
10

20

30

40

## 【化 1 3 6】



10

## 【 0 4 3 4】

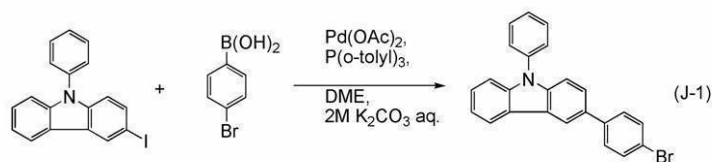
[ステップ 1 : 3 - ( 4 - ブロモフェニル ) - 9 - フェニル - 9 H - カルバゾールの合成]

## 【 0 4 3 5】

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

## 【 0 4 3 6】

## 【化 1 3 7】



20

## 【 0 4 3 7】

3 - ヨード - 9 - フェニル - 9 H - カルバゾールを 3 . 7 g ( 9 . 9 m m o l )、4 - ブロモフェニルボロン酸を 2 . 0 g ( 9 . 9 m m o l )、トリ ( o - トリル ) ホスフィン を 0 . 6 1 g ( 2 . 0 m m o l )、2 0 0 m L の三口フラスコへ入れ、この混合物へ、5 0 m L のエチレングリコールジメチルエーテル ( 略称 : D M E ) と、2 m o l / L 炭酸カリウム水溶液 1 0 m L を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、フラスコ内の雰囲気窒素置換した。

30

## 【 0 4 3 8】

この混合物へ、0 . 1 1 g ( 0 . 5 0 m m o l ) の酢酸パラジウム ( I I ) を加えた。この混合物を、8 0 で 9 . 5 時間攪拌した。攪拌後、この混合物を室温まで冷ました後、水で 2 回洗浄した。得られた水層をトルエンで 2 回抽出し、抽出液と有機層を合わせて、飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、この混合物を自然ろ過してから、ろ液を濃縮した。

## 【 0 4 3 9】

得られた油状物を約 2 0 m L のトルエンに溶かし、この溶液をセライト、アルミナ、フロリジルを通して吸引ろ過した。得られたろ液を濃縮して得た固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 展開溶媒 トルエン : ヘキサン = 1 : 4 ) により精製したところ、目的物の白色粉末状固体を 1 . 9 g、収率 4 9 % で得た。

40

## 【 0 4 4 0】

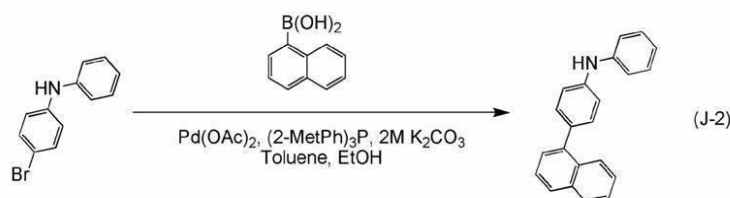
[ステップ 2 : 4 - ( 1 - ナフチル ) ジフェニルアミンの合成]

## 【 0 4 4 1】

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

## 【 0 4 4 2】

## 【化 1 3 8】



## 【 0 4 4 3】

10

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

## 【 0 4 4 4】

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

20

## 【 0 4 4 5】

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

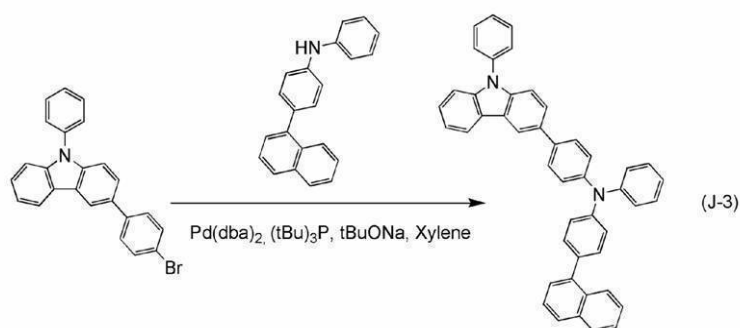
## 【 0 4 4 6】

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

## 【 0 4 4 7】

30

## 【化 1 3 9】



40

## 【 0 4 4 8】

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

50

## 【0449】

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

## 【0450】

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

10

## 【0451】

上記ステップ3で得られた化合物を核磁気共鳴法( $^1\text{H}$  NMR)により測定した。以下に測定データを示す。また、 $^1\text{H}$  NMRチャートを図47に示す。測定結果から、上述の構造式(343)で表される本発明のカルバゾール誘導体であるPCBANB(略称)が得られたことがわかった。 $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): (ppm) = 7.07 (t,  $J = 6.6$  Hz, 1H), 7.25 - 7.67 (m, 26H), 7.84 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.89 - 7.92 (m, 1H), 8.03 - 8.07 (m, 1H), 8.18 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 8.35 (d,  $J = 0.9$  Hz, 1H)。

20

## 【0452】

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

## 【0453】

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

## 【0454】

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

30

## 【0455】

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

## 【0456】

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

40

## 【0457】

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

## 【0458】

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

50

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

【0459】

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

10

【0460】

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

【0461】

また、発光素子6に関し、初期輝度を $1000\text{ cd/m}^2$ として、定電流駆動による連続点灯試験を行った結果を図60に示す(縦軸は、 $1000\text{ cd/m}^2$ を100%とした時の相対輝度である)。図60の結果から、発光素子1と比較しても長寿命であることがわかった。よって、本発明を適用することにより、長寿命な発光素子が得られる。

20

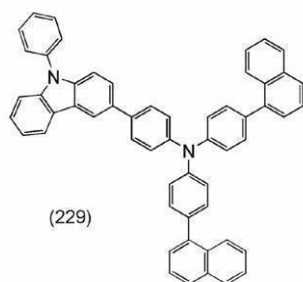
【実施例9】

【0462】

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

【0463】

【化140】



30

[ステップ1: 4,4'-ジプロモトリフェニルアミンの合成]

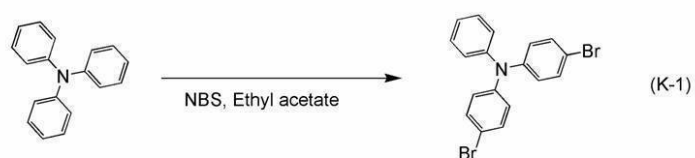
40

【0464】

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

【0465】

## 【化 1 4 1】



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

【0466】

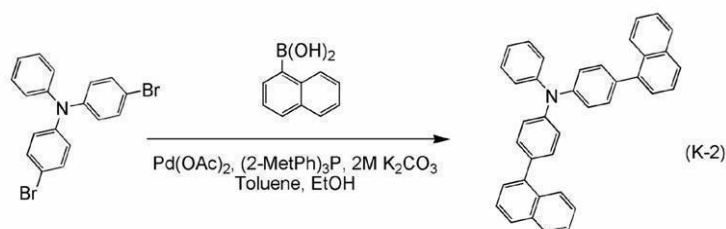
[ステップ 2 : 4, 4' - ジ (1 - ナフチル) トリフェニルアミンの合成]

【0467】

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

【0468】

【化 1 4 2】



【0469】

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

【0470】

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

【0471】

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

【0472】

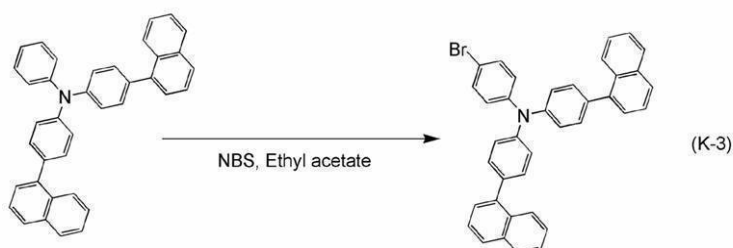
[ステップ 3 : 4 - プロモ - 4', 4'' - ジ (1 - ナフチル) トリフェニルアミンの合成]

## 【0473】

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

## 【0474】

## 【化143】



10

## 【0475】

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

20

## 【0476】

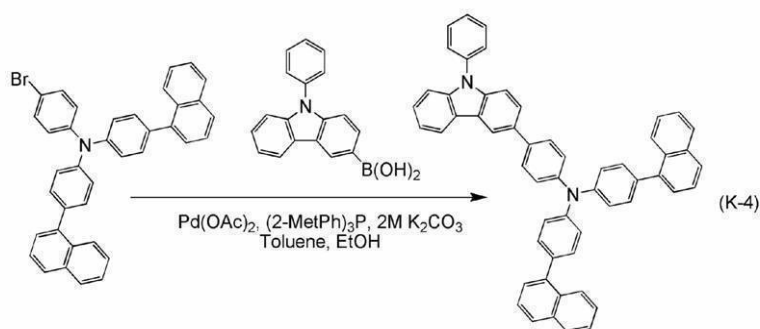
[ステップ4: 4、4'-ジ(1-ナフチル)-4''-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称; PCBNNB)の合成]

## 【0477】

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

## 【0478】

## 【化144】



30

40

## 【0479】

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

## 【0480】

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

50

ライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジル、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 トルエン：ヘキサン = 1：4）による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量 0.04 g、収率 22% で得た。

#### 【0481】

上記ステップ4で得られた化合物を核磁気共鳴法 ( $^1\text{H}$  NMR) により測定した。以下に測定データを示す。また、 $^1\text{H}$  NMRチャートを図48に示す。測定結果から、上述の構造式(229)で表される本発明のカルバゾール誘導体であるPCBNBB（略称）が得られたことがわかった。 $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): (ppm) = 7.28 - 7.72 (m, 30H), 7.85 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.90 - 7.93 (m, 2H), 8.06 - 8.09 (m, 2H), 8.19 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.38 (d, J = 1.5 Hz, 1H)。

#### 【0482】

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

#### 【0483】

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

#### 【0484】

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

#### 【0485】

また、薄膜を大気中にて光電子分光法（理研計器社製、AC-2）で測定した結果、PCBNBB（略称）HOMO準位は -5.46 eV であった。薄膜の吸収スペクトルの Tauc プロットから吸収端は 3.15 eV であった。従って、固体状態のエネルギーギャップは 3.15 eV と見積もられ、このことはPCBNBB（略称）LUMO準位が -2.31 eV であることを意味する。

#### 【0486】

また、PCBNBB（略称）の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ (CV) 測定によって調べた。測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。実施例1と同様の計算により、PCBNBB（略称）のHOMO準位は、= -5.43 [eV] であることがわかった。また、100 サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

#### 【0487】

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

#### 【0488】

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

10

20

30

40

50

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

【 0 4 8 9 】

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

【 0 4 9 0 】

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

10

【 実施例 1 0 】

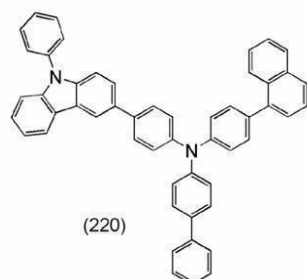
【 0 4 9 1 】

本実施例 1 0 では、構造式 ( 2 2 0 ) で表される本発明のカルバゾール誘導体である 4 - ( 1 - ナフチル ) - 4' - フェニル - 4'' - ( 9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル ) トリフェニルアミン ( 略称 : P C B B i N B ) の合成方法について具体的に説明する。

【 0 4 9 2 】

20

【 化 1 4 5 】



30

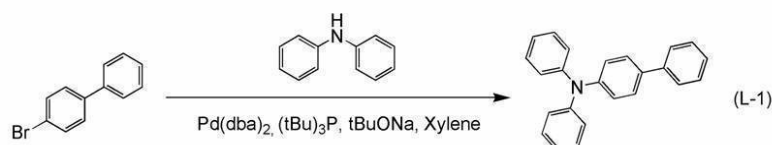
[ ステップ 1 : 4 - フェニルトリフェニルアミンの合成 ]

【 0 4 9 3 】

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

【 0 4 9 4 】

【 化 1 4 6 】



40

【 0 4 9 5 】

4 - プロモビフェニルを 9 . 3 g ( 4 0 m m o l )、ジフェニルアミンを 6 . 8 g ( 4 0 m m o l )、ナトリウム tert - ブトキシドを 5 . 0 g ( 5 0 m o l )、ビス ( ジベンジリデンアセトン ) パラジウム ( 0 ) を 1 0 m g、3 0 0 m L 三口フラスコへ入れ、フラスコ内の雰囲気窒素置換した。この混合物へ、キシレン 1 0 0 m L、トリ ( tert - ブチル ) ホスフィン ( 1 0 w t % ヘキサン溶液 ) 0 . 6 m L を加えた。

【 0 4 9 6 】

50

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

【0497】

[ステップ2：4-プロモ-4'-フェニルトリフェニルアミンの合成]

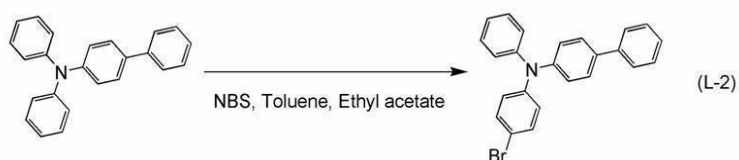
【0498】

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

10

【0499】

【化147】



20

【0500】

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

【0501】

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

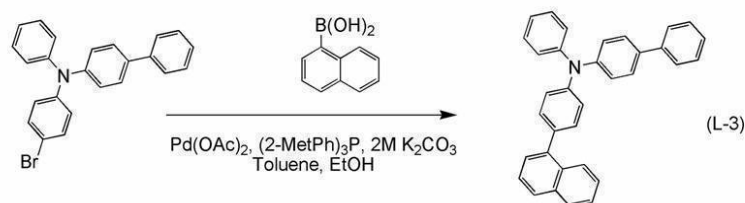
【0502】

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

30

【0503】

【化148】



40

【0504】

4-プロモ-4'-フェニルトリフェニルアミンを8.0 g (20 mmol)、1-ナフタレンボロン酸を3.4 g (20 mmol)、酢酸パラジウム(II)を44 mg (0.2 mmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン(2-MetPh)<sub>3</sub>Pを60 mg (0.4 mmol)、100 mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン20 mL、エタノール10 mL、2 mol/L炭酸カリウム水溶液15 mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90 で2.5時間加熱攪拌し、反応させた。

【0505】

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

50

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

【0506】

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

【0507】

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

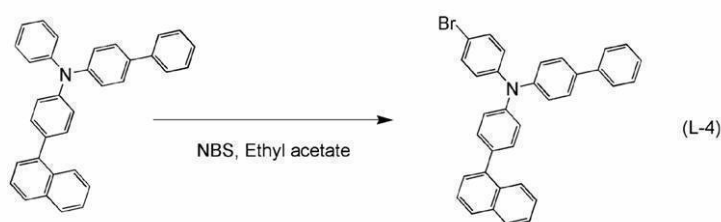
10

【0508】

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

【0509】

【化 149】



20

【0510】

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

30

【0511】

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

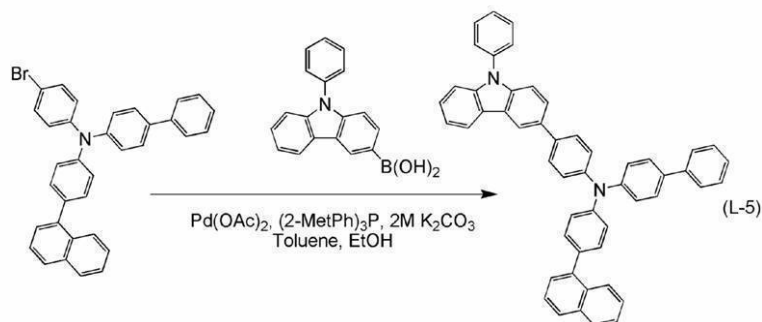
【0512】

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

40

【0513】

## 【化 150】



10

## 【0514】

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

## 【0515】

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

20

## 【0516】

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

30

## 【0517】

上記ステップ 5 で得られた化合物を核磁気共鳴法 (<sup>1</sup>H NMR) により測定した。以下に測定データを示す。また、<sup>1</sup>H NMR チャートを図 49 に示す。測定結果から、上述の構造式 (220) で表される本発明のカルバゾール誘導体である PCBBiNB (略称) が得られたことがわかった。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : (ppm) = 7.27 - 7.69 (m, 3H), 7.84 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.89 - 7.92 (m, 1H), 8.04 - 8.08 (m, 1H), 8.18 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.36 (d, J = 1.5 Hz, 1H)。

40

## 【0518】

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

## 【0519】

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

## 【0520】

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

50

を省略することとする。

【0521】

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

【0522】

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

10

【0523】

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

【0524】

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

20

【0525】

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

30

【0526】

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

【0527】

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

40

【0528】

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

【0529】

50

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

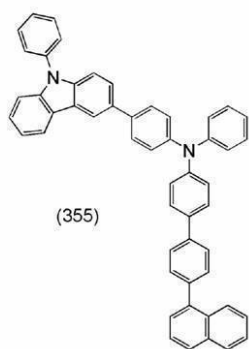
【実施例11】

【0530】

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

【0531】

【化151】



【0532】

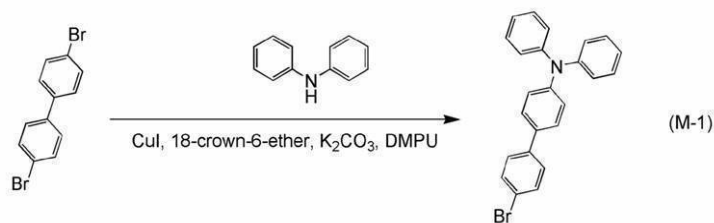
[ステップ1：4-(4-ブロモフェニル)-4'-フェニル-トリフェニルアミンの合成]

【0533】

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

【0534】

【化152】



【0535】

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

【0536】

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

10

20

30

40

50

トを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 トルエン：ヘキサン = 1：4）による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、ヘキサンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量 5.3 g、収率 27% で得た。

【0537】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー（TLC）での R<sub>f</sub> 値（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン = 1：10）は、目的物は 0.5、4, 4'-ジプロモビフェニルは 0.59 だった。

【0538】

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

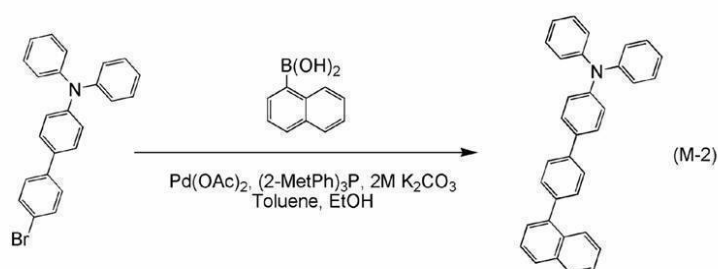
10

【0539】

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

【0540】

【化 153】



20

【0541】

4-(4-ブロモフェニル)-4'-フェニル-トリフェニルアミンを 4.0 g (10 mmol)、1-ナフタレンボロン酸を 1.7 g (10 mmol)、酢酸パラジウム (II) を 11 mg (0.05 mmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン を 15 mg (0.05 mmol)、100 mL 三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン 20 mL、エタノール 5 mL、2 mol/L 炭酸カリウム水溶液 10 mL を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90 °C で 7 時間加熱攪拌し、反応させた。

30

【0542】

反応後、この反応混合物にトルエン 150 mL を加え、この懸濁液をシリカゲル、アルミナ、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をシリカゲル、アルミナ、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量 3.6 g、収率 80% で得た。

【0543】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー（TLC）での R<sub>f</sub> 値（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン = 1：10）は、目的物は 0.58、4-ブロモフェニル-4'-フェニル-トリフェニルアミンは 0.65 だった。

40

【0544】

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

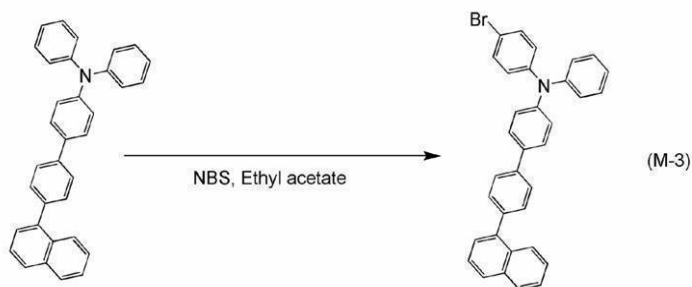
【0545】

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

【0546】

50

## 【化154】



10

## 【0547】

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

## 【0548】

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

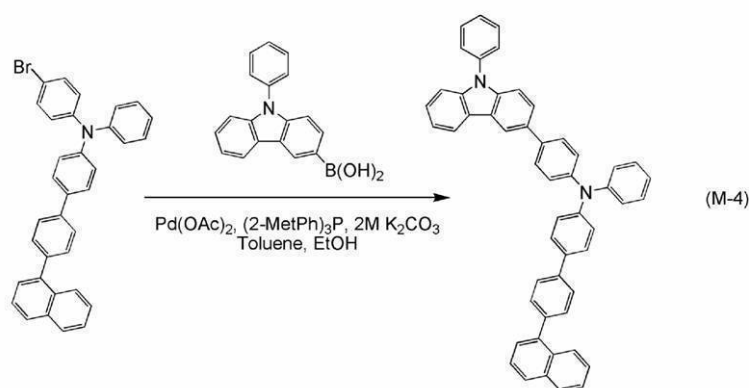
20

## 【0549】

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

## 【0550】

## 【化155】



30

## 【0551】

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

## 【0552】

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

50

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

**【0553】**

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

10

**【0554】**

上記ステップ 4 で得られた化合物を核磁気共鳴法（<sup>1</sup>H NMR）により測定した。以下に測定データを示す。また、<sup>1</sup>H NMR チャートを図 50 に示す。測定結果から、上述の構造式（355）で表される本発明のカルバゾール誘導体である PCBANT（略称）が得られたことがわかった。<sup>1</sup>H NMR（CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz）：（ppm）= 7.08（t, J = 7.5 Hz, 1H）, 7.20 - 7.73（m, 30H）, 7.87（d, J = 8.1 Hz, 1H）, 7.92（d, J = 7.2 Hz, 1H）, 8.00（d, J = 8.4 Hz, 1H）, 8.19（d, J = 7.8 Hz, 1H）, 8.35（d, J = 1.8 Hz, 1H）。

20

**【0555】**

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

**【0556】**

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

**【0557】**

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

30

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

**【0558】**

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

40

**【0559】**

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

**【0560】**

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

50

## 【0561】

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

## 【0562】

なお、実施例5と同様に本実施例11で合成したPCBANT（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、および1000 cd/m<sup>2</sup>における駆動電圧は、実施例10においてPCBBiNB（略称）を用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた（駆動電圧が4.0Vのとき、輝度1186 cd/m<sup>2</sup>、電流値は0.73 mAであり、180時間駆動で初期輝度の65%の輝度を保っていた）。

10

## 【実施例12】

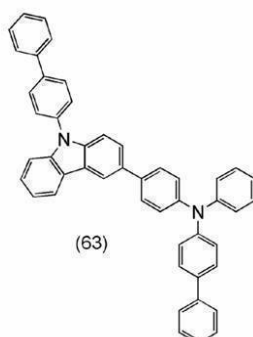
## 【0563】

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

## 【0564】

## 【化156】

20



30

## 【0565】

[ステップ1：9-(ピフェニル-4-イル)-9H-カルバゾールの合成]

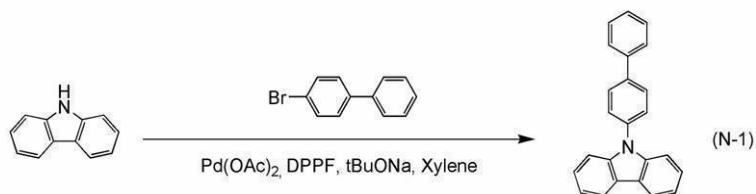
## 【0566】

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

## 【0567】

## 【化157】

40



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

50

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

【0568】

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

【0569】

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

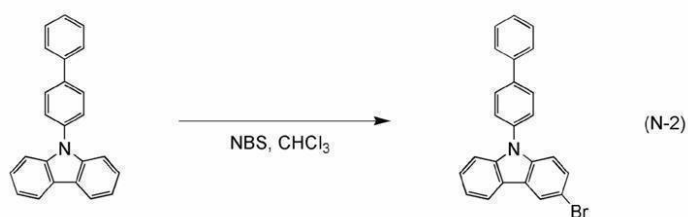
10

【0570】

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

【0571】

【化158】



20

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

30

【0572】

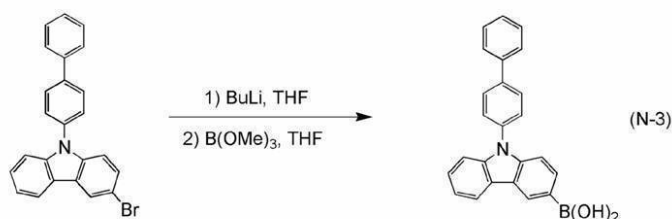
[ステップ3：[9-(ピフェニル-4-イル)-9H-カルバゾール-3-イル]ボロン酸の合成]

【0573】

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

【0574】

【化159】



40

【0575】

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

50

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

【0576】

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

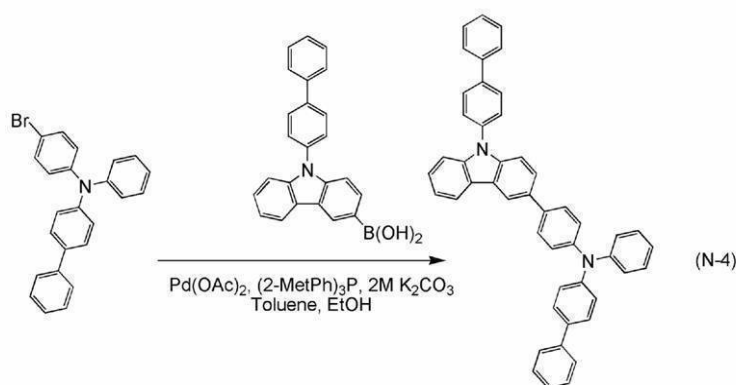
10

【0577】

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

【0578】

【化160】



20

【0579】

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

30

【0580】

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

40

【0581】

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

【0582】

上記ステップ4で得られた化合物を核磁気共鳴法(<sup>1</sup>H NMR)により測定した。以下に測定データを示す。また、<sup>1</sup>H NMRチャートを図51に示す。測定結果から、上述の構造式63で表される本発明のカルバゾール誘導体であるBCBA1BP(略称)が得られたことがわかった。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300MHz): (ppm) =

50

7.06 (t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 1H), 7.20 - 7.72 (m, 29H), 7.83 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H), 8.19 (d,  $J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H), 8.35 (s, 1H)。

【0583】

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

【0584】

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

【0585】

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

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

【0586】

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

【0587】

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

【0588】

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

【0589】

また、BCBA1BP(略称)のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置(DSC: Differential Scanning Calorimetry)(パーキンエルマー製、型番:Pyris 1 DSC)を用いて調べた。測定結果から、ガラス転移温度は122であることが分かった。このように、BCBA1BP(略称)は、高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有するものである。また、結晶化を表すピークは存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

【0590】

なお、実施例5と同様に本実施例12で合成したBCBA1BP(略称)を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、 $1000 \text{ cd/m}^2$ における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてPCBBiNB(略称)を用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた(駆動電圧が $4.0 \text{ V}$ のとき、輝度 $1031 \text{ cd/m}^2$ 、電流値は $0.72 \text{ mA}$ であり、180時間駆動で初期輝度の89%の輝度を保っていた)。

【実施例13】

【0591】

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

10

20

30

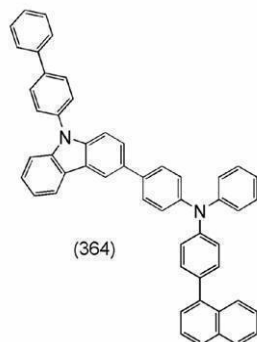
40

50

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

【0592】

【化161】



10

【0593】

[ステップ1: 4 - プロモトリフェニルアミンの合成]

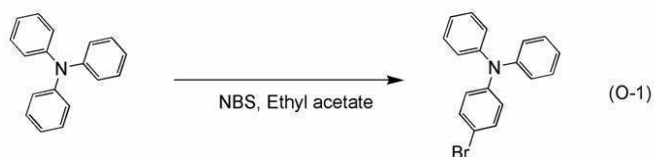
【0594】

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

【0595】

【化162】

20



【0596】

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

30

【0597】

[ステップ2: 4 - (1 - ナフチル)トリフェニルアミンの合成]

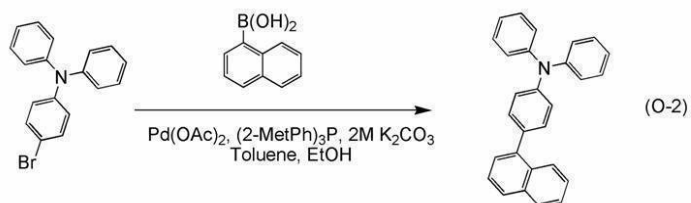
【0598】

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

【0599】

【化163】

40



【0600】

50

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

【0601】

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

【0602】

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

上記ステップ 2 で得られた化合物を核磁気共鳴法 (<sup>1</sup>H NMR) により測定した。以下に測定データを示す。測定結果から、上述の構造式 364 で表される本発明の化合物が得られたことがわかった。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : (ppm) = 7.07 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.22 - 7.61 (m, 21H), 7.83 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.88 - 7.91 (m, 1H), 8.02 - 8.05 (m, 1H)。

【0603】

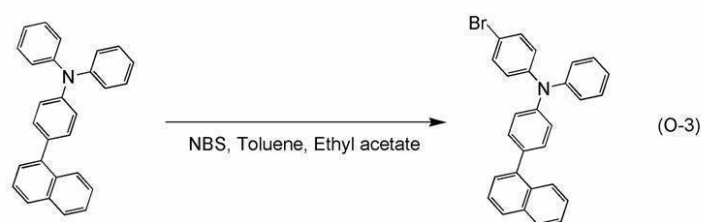
[ステップ 3 : 4 - プロモ - 4' - (1 - ナフチル) トリフェニルアミンの合成]

【0604】

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

【0605】

【化 164】



【0606】

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

【0607】

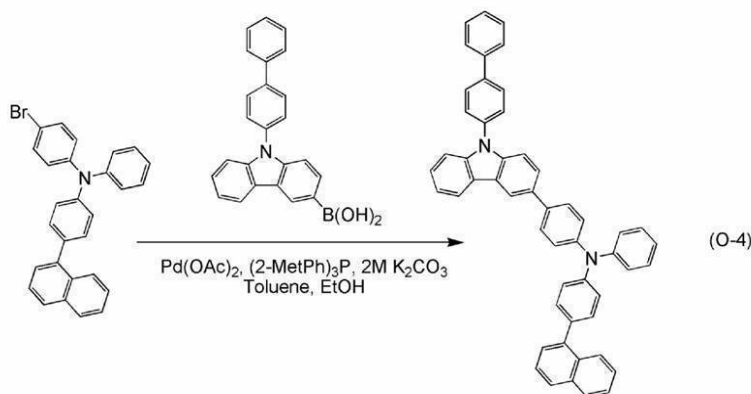
[ステップ 4 : 4 - [9 - (ピフェニル - 4 - イル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル] - 4' - (1 - ナフチル) トリフェニルアミン (略称 : BCBANB) の合成]

【0608】

ステップ4における4-[9-(ピフェニル-4-イル)-9H-カルバゾール-3-イル]-4'-(1-ナフチル)トリフェニルアミンの合成スキームを下記(0-4)に示す。

【0609】

【化165】



10

【0610】

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

20

【0611】

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

30

【0612】

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

【0613】

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

40

【0614】

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

50

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

【0615】

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

【0616】

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

10

【0617】

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

【0618】

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

20

【0619】

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

【0620】

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

【0621】

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

30

【0622】

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

40

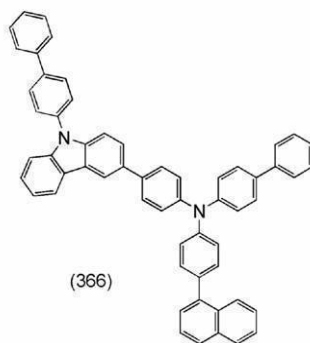
【実施例 14】

【0623】

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

【0624】

## 【化 1 6 6】



10

## 【 0 6 2 5】

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

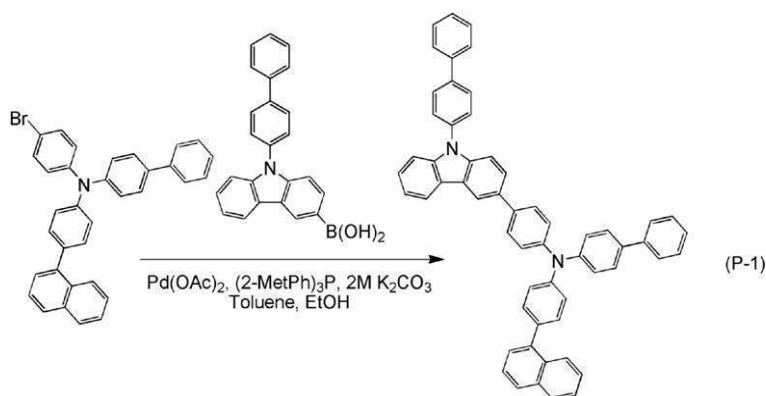
## 【 0 6 2 6】

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

20

## 【 0 6 2 7】

## 【化 1 6 7】



30

## 【 0 6 2 8】

4 - ブロモ - 4 ' - ( 1 - ナフチル ) - 4 ' ' - フェニル - トリフェニルアミンを 1 . 6 g ( 3 . 0 m m o l )、[ 9 - ( ビフェニル - 4 - イル ) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル ] ボロン酸を 1 . 1 g ( 3 . 0 m m o l )、酢酸パラジウム ( I I ) を 6 . 0 m g ( 0 . 0 3 m m o l )、トリ ( o - トリル ) ホスフィンを 1 8 m g ( 0 . 0 3 m m o l )、1 0 0 m L 三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン 2 0 m L、エタノール 5 m L、2 m o l / L 炭酸カリウム水溶液 3 m L を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、9 0 で 6 . 5 時間加熱攪拌し、反応させた。

40

## 【 0 6 2 9】

反応後、この反応混合物にトルエン 1 5 0 m L を加え、この懸濁液をフロリジール、シリカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 展開溶媒 トルエン : ヘキサン = 1 : 4 ) による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、アセトンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量 1 . 4 g、収率 6 0 % で得た。

## 【 0 6 3 0】

50

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

**【0631】**

上記ステップ 1 で得られた化合物を核磁気共鳴法 ( $^1\text{H}$  NMR) により測定した。以下に測定データを示す。また、 $^1\text{H}$  NMR チャートを図 53 に示す。測定結果から、上述の構造式 366 で表される本発明のカルバゾール誘導体である BCBBiNB (略称) が得られたことがわかった。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) : (ppm) = 7.30 - 7.71 (m, 33H), 7.82 - 7.86 (m, 3H), 7.90 - 7.93 (m, 1H), 8.05 - 8.08 (m, 1H), 8.20 (d,  $J = 7.8\text{ Hz}$ , 1H), 8.38 (d,  $J = 1.5\text{ Hz}$ , 1H)。

10

**【0632】**

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

**【0633】**

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

20

**【0634】**

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

**【0635】**

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

**【0636】**

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

30

**【0637】**

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

**【0638】**

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

40

**【0639】**

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

50

は存在せず、結晶化し難い物質であることが分かった。

【0640】

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

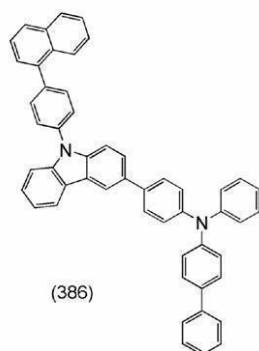
【実施例15】

【0641】

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

【0642】

【化168】



【0643】

[ステップ1：9-(4-ブロモフェニル)-9H-カルバゾールの合成]

【0644】

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

【0645】

【化169】



【0646】

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

【0647】

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

10

20

30

40

50

られたる液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 ヘキサン：酢酸エチル = 9：1）による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、クロロホルムとヘキサンを加えて再結晶したところ、目的物の淡褐色プレート状結晶を収量 2.1 g、収率 35% で得た。

【0648】

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

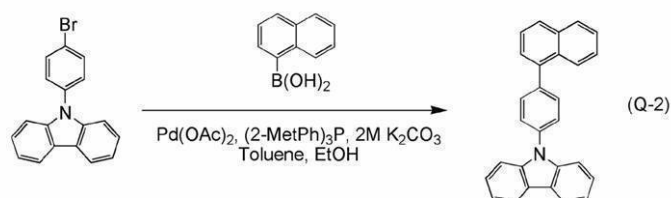
【0649】

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

【0650】

10

【化 170】



【0651】

20

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

【0652】

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

30

【0653】

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

【0654】

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

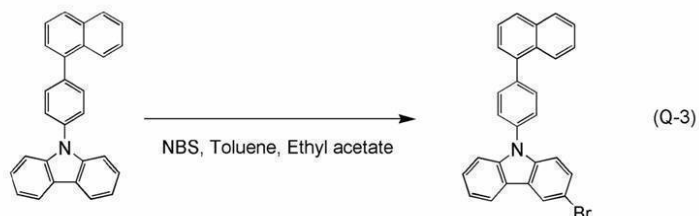
【0655】

40

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

【0656】

## 【化171】



## 【0657】

10

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

## 【0658】

20

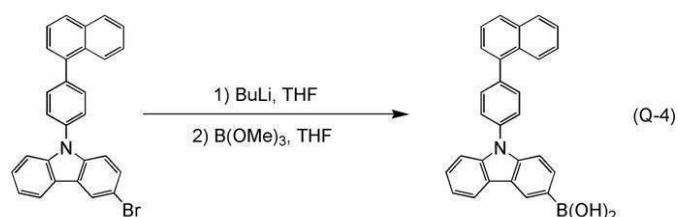
[ステップ4: 9-[4-(1-ナフチル)フェニル]-9H-カルバゾール-3-ボロン酸の合成]

## 【0659】

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

## 【0660】

## 【化172】



30

## 【0661】

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

40

## 【0662】

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

## 【0663】

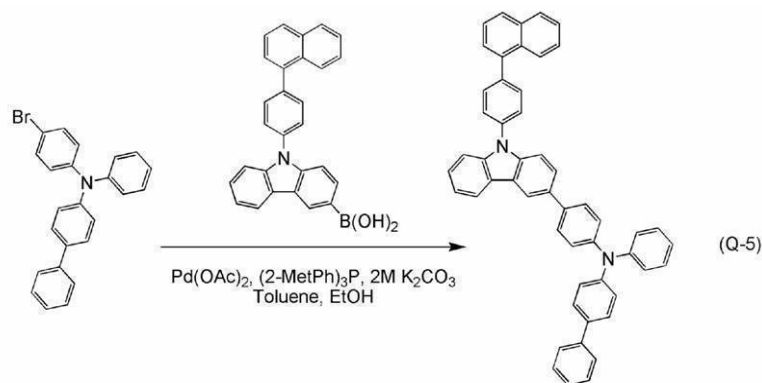
ステップ5における4-{9-[4-(1-ナフチル)フェニル]-9H-カルバゾール-3-イル}-4'-フェニル-トリフェニルアミンの合成スキームを下記(Q-5)に

50

示す。

【0664】

【化173】



10

【0665】

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

20

【0666】

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

30

【0667】

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

【0668】

上記ステップ5で得られた化合物を核磁気共鳴法(<sup>1</sup>H NMR)により測定した。以下に測定データを示す。また、<sup>1</sup>H NMRチャートを図54に示す。測定結果から、上述の構造式386で表される本発明のカルバゾール誘導体であるNBCBA1BP(略称)が得られたことがわかった。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300MHz): (ppm) = 7.06 (t, J = 6.6 Hz, 1H), 7.21 - 7.77 (m, 30H), 7.92 - 7.98 (m, 2H), 8.04 - 8.08 (m, 1H), 8.22 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.37 (d, J = 1.5 Hz, 1H)。

40

【0669】

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

【0670】

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

50

## 【0671】

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

## 【0672】

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

## 【0673】

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

## 【0674】

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

## 【0675】

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

## 【0676】

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

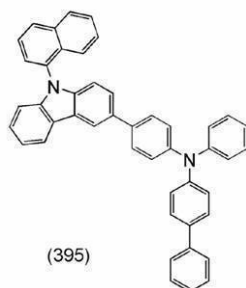
## 【実施例16】

## 【0677】

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

## 【0678】

## 【化174】



## 【0679】

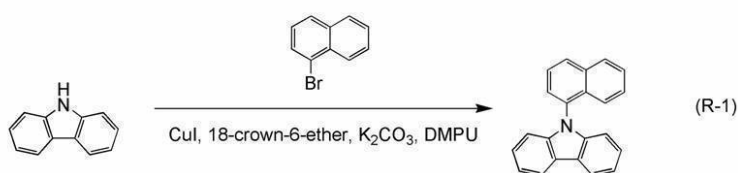
[ステップ1: 9-(1-ナフチル)-9H-カルバゾールの合成]

## 【0680】

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

【 0 6 8 1 】

【 化 1 7 5 】



10

【 0 6 8 2 】

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

20

【 0 6 8 3 】

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

【 0 6 8 4 】

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

30

【 0 6 8 5 】

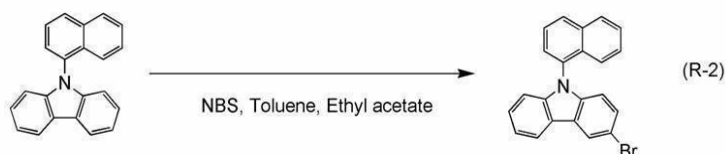
[ ステップ 2 : 3 - ブロモ - 9 - ( 1 - ナフチル ) - 9 H - カルバゾールの合成 ]

【 0 6 8 6 】

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

【 0 6 8 7 】

【 化 1 7 6 】



40

【 0 6 8 8 】

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

50

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

【0689】

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

【0690】

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

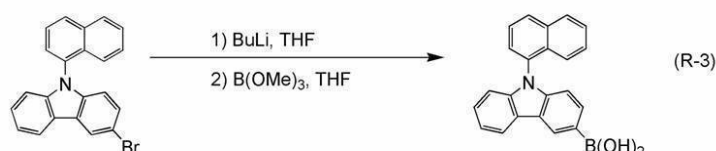
【0691】

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

10

【0692】

【化177】



【0693】

20

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

30

【0694】

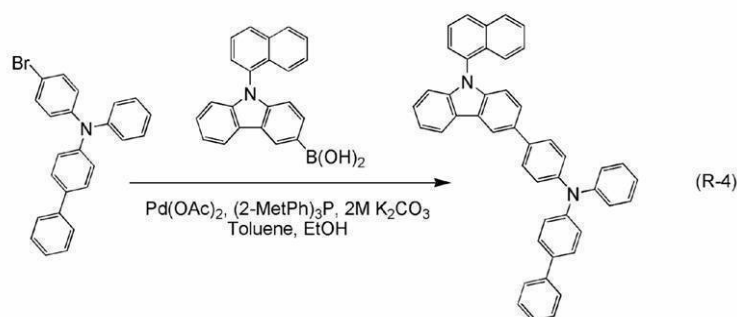
[ステップ 4 : 4-[9-(1-ナフチル)-9H-カルバゾール-3-イル]-4'-フェニル-トリフェニルアミン (略称 : NCBA1BP) の合成]

【0695】

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

【0696】

【化178】



40

【0697】

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

50

- (1-ナフチル)9H-カルバゾール-3-ボロン酸を1.0g(3.0mmol)、酢酸パラジウム(II)を6.0mg(0.03mmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン(0.03mg(18mmol))、50mL三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン15mL、エタノール5mL、2mol/L炭酸カリウム水溶液3mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90℃で6.5時間加熱攪拌し、反応させた。

【0698】

反応後、この反応混合物にトルエン150mLを加え、この懸濁液をフロリジール、シリカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液をフロリジール、アルミナ、シリカゲル、セライトを通してろ過してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 トルエン：ヘキサン=1：3)による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量0.5g、収率25%で得た。

【0699】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)でのR<sub>f</sub>値(展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン=1：10)は、目的物は0.34、4-プロモ-4'-フェニル-トリフェニルアミンは0.54だった。

【0700】

上記ステップ4で得られた化合物を核磁気共鳴法(<sup>1</sup>H NMR)により測定した。以下に測定データを示す。また、<sup>1</sup>H NMRチャートを図55に示す。測定結果から、上述の構造式395で表される本発明のカルバゾール誘導体であるNCBA1BP(略称)が得られたことがわかった。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300MHz): (ppm) = 7.00 - 7.07 (m, 3H), 7.19 - 8.00 (m, 25H), 8.03 - 8.07 (m, 2H), 8.22 - 8.25 (m, 1H), 8.40 (d, J = 1.5, 1H)。

【0701】

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

【0702】

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

【0703】

また、薄膜を大気中にて光電子分光法(理研計器社製、AC-2)で測定した結果、NCBA1BP(略称)HOMO準位は-5.44eVであった。薄膜の吸収スペクトルのTaucプロットから吸収端は3.19eVであった。従って、固体状態のエネルギーギャップは3.19eVと見積もられ、このことはNCBA1BP(略称)LUMO準位が-2.25eVであることを意味する。

【0704】

また、NCBA1BP(略称)の酸化還元反応特性をサイクリックボルタンメトリ(CV)測定によって調べた。測定方法は、実施例1と同様なので、説明を省略することとする。実施例1と同様の計算により、NCBA1BP(略称)のHOMO準位は、=-5.43[eV]であることがわかった。また、100サイクル後でも酸化ピークが同様の値となった。このことから、酸化状態と中性状態間の酸化還元の繰り返しに良好な特性を示すことがわかった。

【0705】

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

10

20

30

40

50

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

【0706】

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

10

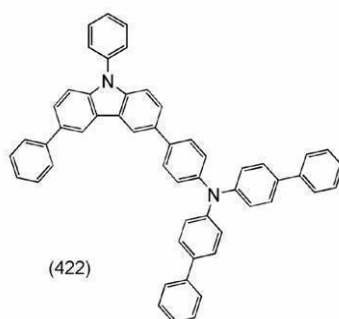
【実施例 17】

【0707】

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

【0708】

【化 179】



20

【0709】

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

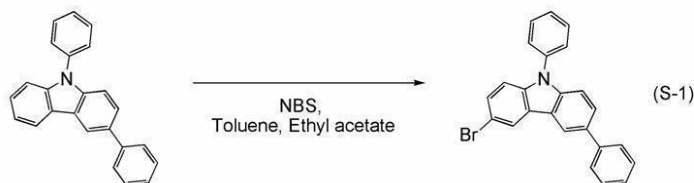
30

【0710】

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

【0711】

【化 180】



40

【0712】

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

【0713】

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

50

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

【0714】

[ステップ2: 4, 4'-ジフェニル-4''-(6, 9-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称; PCBBI1BPIII)の合成]

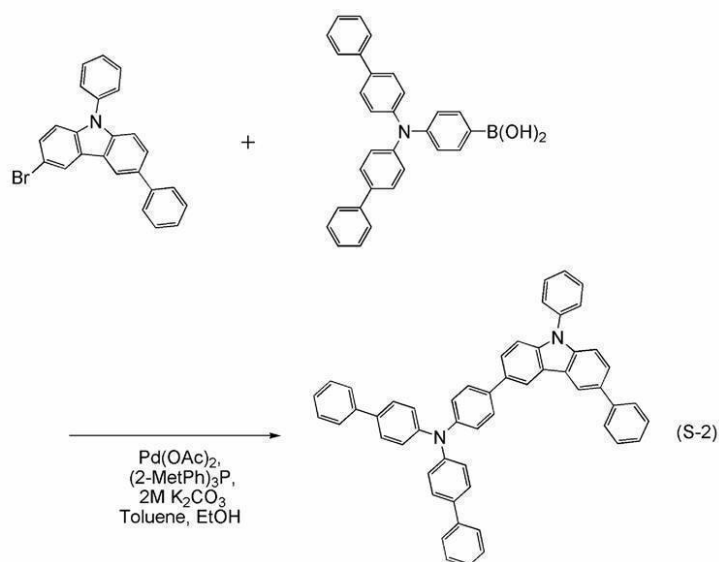
【0715】

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

【0716】

10

【化181】



20

【0717】

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

30

【0718】

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

40

【0719】

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

50

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

【0720】

上記ステップ2で得られた化合物を核磁気共鳴法 ( $^1\text{H}$  NMR) により測定した。以下に測定データを示す。また、 $^1\text{H}$  NMRチャートを図61に示す。測定結果から、上述の構造式(422)で表される本発明のカルbazol誘導体であるPCBBi1BPiIi (略称) が得られたことがわかった。 $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : (ppm) = 7.22 - 7.77 (m, 36H), 8.38 - 8.42 (m, 2H)。

【0721】

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

【0722】

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

【0723】

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

【0724】

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

【0725】

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

【0726】

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

【0727】

なお、実施例5と同様に本実施例17で合成したPCBBi1BPiIi (略称) を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、約1000 cd/m<sup>2</sup>における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてPCBBiNB(略称)を正孔輸送層に用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた(駆動電圧が4.2Vのとき、輝度1070 cd/m<sup>2</sup>、電流値は0.75 mAであり、360時間駆動で初期輝度の74%の輝度を保っていた)。

10

20

30

40

50

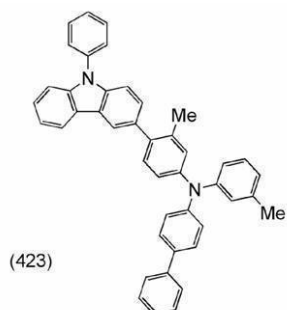
## 【実施例 18】

## 【0728】

本実施例 18 では、構造式 (423) で表される本発明のカルバゾール誘導体で 3, 3'-ジメチル-4''-フェニル-4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-トリフェニルアミン (略称: PCBA1BPIV) の合成方法について具体的に説明する。

## 【0729】

## 【化 182】



10

## 【0730】

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

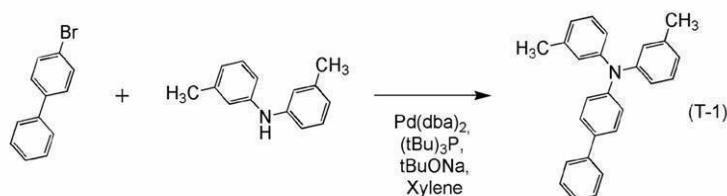
## 【0731】

20

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

## 【0732】

## 【化 183】



30

## 【0733】

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

40

## 【0734】

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

## 【0735】

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

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): (ppm) = 2.28 (s, 6H)

50

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

【0736】

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

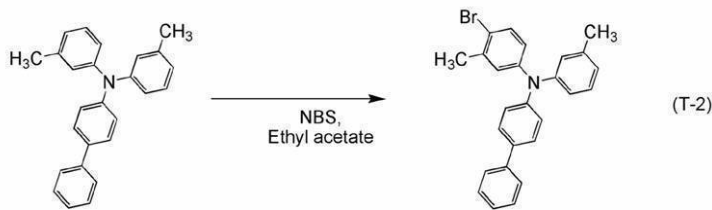
【0737】

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

【0738】

【化184】

10



【0739】

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

20

【0740】

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

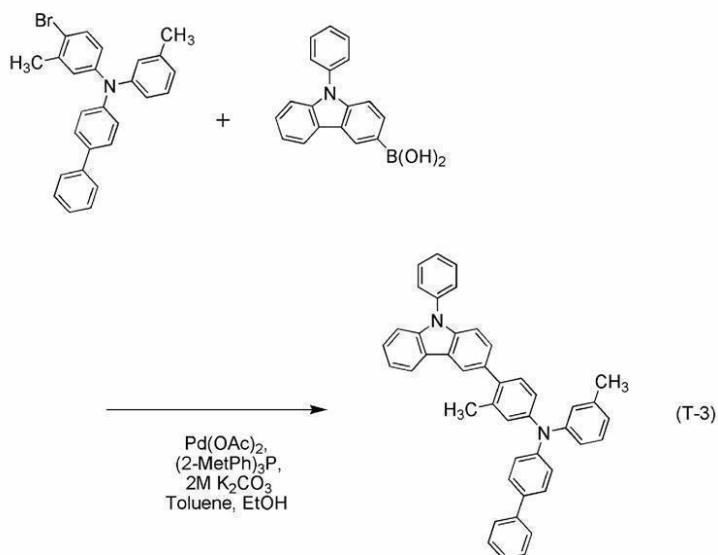
【0741】

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

30

【0742】

## 【化 1 8 5】



10

## 【0743】

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

20

## 【0744】

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

30

## 【0745】

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

## 【0746】

上記ステップ3で得られた化合物を核磁気共鳴法 (<sup>1</sup>H NMR) により測定した。以下に測定データを示す。また、<sup>1</sup>H NMRチャートを図62に示す。測定結果から、上述の構造式(423)で表される本発明のカルバゾール誘導体であるPCBA1BPIV (略称) が得られたことがわかった。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): (ppm) = 2.26 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 6.86 (d, J = 7.8, 1H), 6.99 - 7.59 (m, 25H), 8.09 - 8.13 (m, 2H)。

40

## 【0747】

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

50

C B A 1 B P I V (略称) が得られたことを確認した。

【0748】

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

【0749】

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

【0750】

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

10

【0751】

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

20

【0752】

なお、実施例 5 と同様に本実施例 18 で合成した P C B A 1 B P I V (略称) を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、約  $1000 \text{ cd/m}^2$  における駆動電圧は、実施例 10 において P C B B i N B (略称) を正孔輸送層に用いて形成した発光素子 8 と同等の良好な値が得られた (駆動電圧が  $4.0 \text{ V}$  のとき、輝度  $924 \text{ cd/m}^2$ 、電流値は  $0.61 \text{ mA}$  であった)。

【実施例 19】

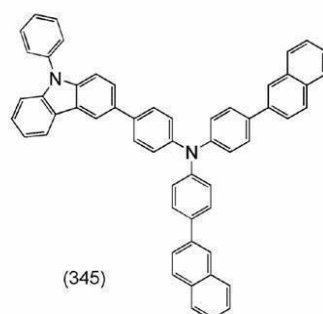
【0753】

本実施例 19 では、構造式 (345) で表される本発明のカルバゾール誘導体で 4, 4' - ジ (2 - ナフチル) - 4'' - (9 - フェニル - 9H - カルバゾール - 3 - イル) - トリフェニルアミン (略称: P C B N B B) の合成方法について具体的に説明する。

30

【0754】

【化 186】



40

【0755】

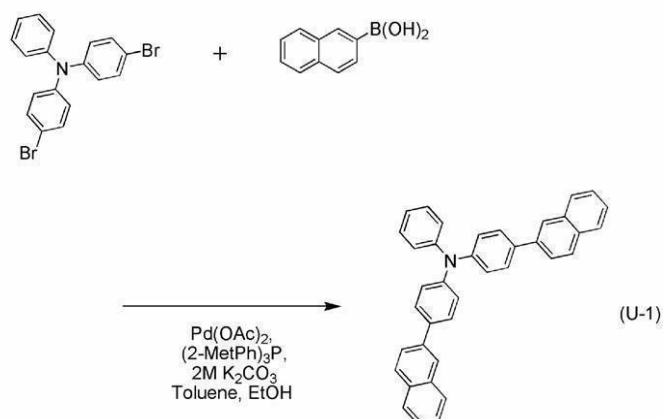
[ステップ 1: 4, 4' - ジ (2 - ナフチル) - トリフェニルアミンの合成]

【0756】

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

【0757】

## 【化 1 8 7】



10

## 【0758】

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

20

## 【0759】

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

## 【0760】

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

30

## 【0761】

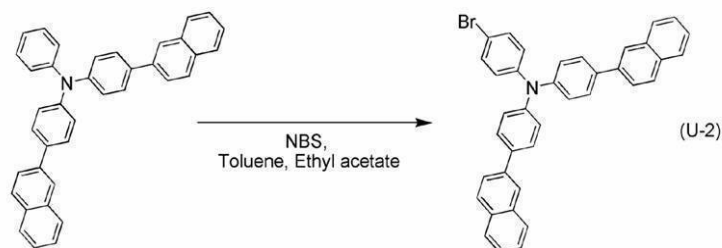
[ステップ2: 4-ブromo-4',4''-ジ(2-ナフチル)-トリフェニルアミンの合成]

## 【0762】

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

## 【0763】

## 【化 1 8 8】



40

## 【0764】

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

50

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

【0765】

上記ステップ2で得られた化合物を核磁気共鳴法( $^1\text{H}$  NMR)により測定した。以下に測定データを示す。 $^1\text{H}$  NMR(CDC1<sub>3</sub>, 300 MHz): (ppm) = 7.09 (d, J = 8.4, 2H), 7.24 (d, J = 7.8, 4H), 7.40 (d, J = 8.4, 2H), 7.47 - 7.51 (m, 4H), 7.66 (d, J = 8.1, 4H), 7.73 - 7.76 (m, 2H), 7.85 - 7.93 (m, 6H), 8.03 (s, 2H)。

10

【0766】

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

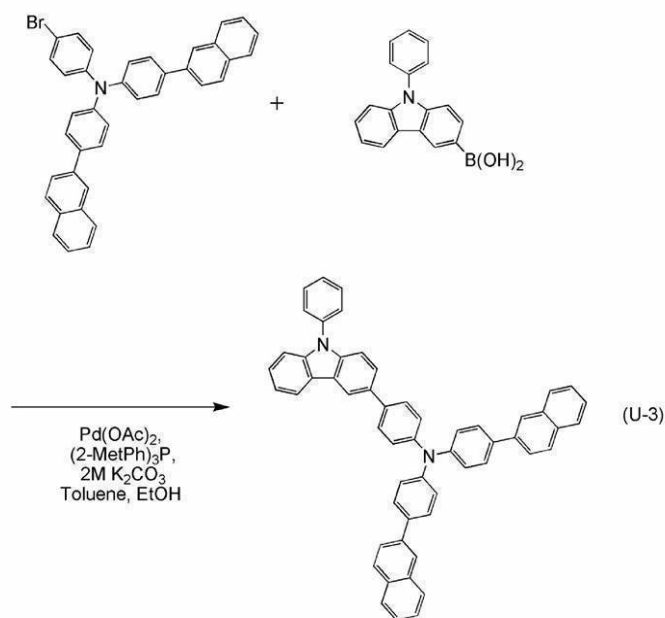
【0767】

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

20

【0768】

【化189】



30

40

【0769】

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

【0770】

50

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

【0771】

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

10

【0772】

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

【0773】

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

20

【0774】

また、以下のとおり、PCBNBB（略称）について種々の物性を測定した。

【0775】

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

30

【0776】

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

【0777】

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

40

【0778】

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

50

## 【0779】

なお、実施例5と同様に本実施例19で合成したPCBNBB（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、約1000cd/m<sup>2</sup>における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてPCBBiNB（略称）を正孔輸送層に用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた（駆動電圧が4.4Vのとき、輝度1104cd/m<sup>2</sup>、電流値は0.74mAであり、650時間駆動で初期輝度の75%の輝度を保っていた）。

## 【実施例20】

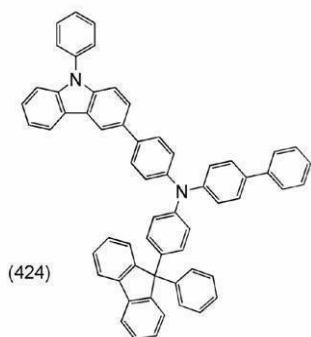
## 【0780】

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

10

## 【0781】

## 【化190】



20

## 【0782】

30

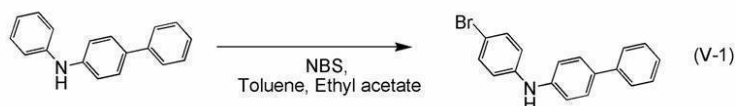
[ステップ1：4-ブromo-4'-フェニル-ジフェニルアミンの合成]

## 【0783】

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

## 【0784】

## 【化191】



40

## 【0785】

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

## 【0786】

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

50

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

【0787】

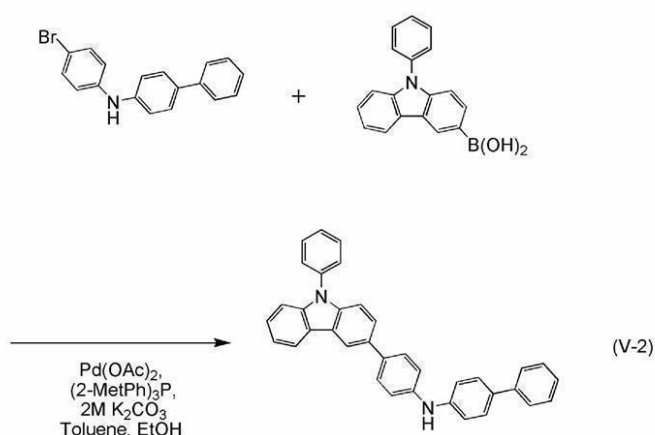
[ステップ2：4-フェニル-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-ジフェニルアミンの合成]

【0788】

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

【0789】

【化192】



【0790】

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

【0791】

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

【0792】

[ステップ3：9-(4-プロモフェニル)-9-フェニルフルオレンの合成]

【0793】

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

【0794】

## 【化 1 9 3】



## 【0795】

10

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

## 【0796】

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

## 【0797】

20

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

## 【0798】

このアメ状物質と、氷酢酸 50 mL と、塩酸 1.0 mL とを 500 mL なすフラスコに入れ、窒素雰囲気下、130 で 1.5 時間加熱攪拌し、反応させた。反応後、この反応混合液をろ過してろ物を得た。得られたろ物を水、水酸化ナトリウム水、水、メタノールの順で洗浄し、目的物の白色粉末を収量 1.1 g、収率 69% で得た。

## 【0799】

30

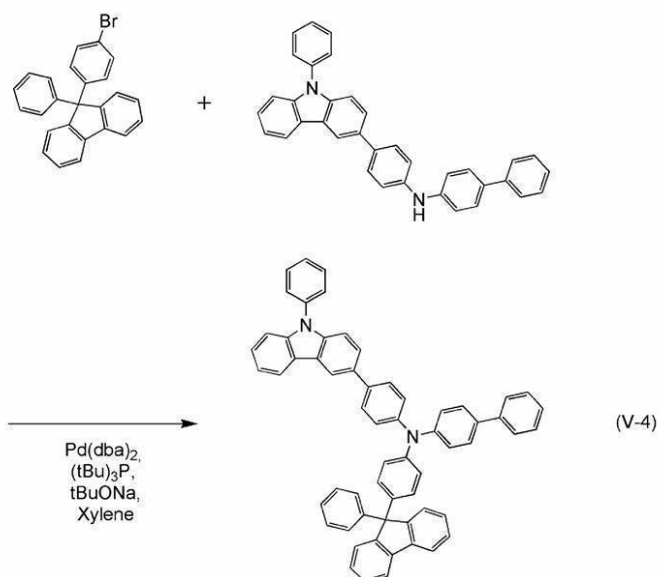
[ステップ 4 : 4 - フェニル - 4' - (9 - フェニル - 9H - カルバゾール - 3 - イル) - 4'' - (9 - フェニルフルオレン - 9 - イル) - トリフェニルアミン (略称 ; PCB BiFLP) の合成]

## 【0800】

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

## 【0801】

## 【化 1 9 4】



10

## 【0802】

9 - ( 4 - ブロモフェニル ) - 9 - フェニルフルオレンを 1 . 2 g ( 3 . 0 m m o l ) 、 4 - フェニル - 4 ' - ( 9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル ) - ジフェニルアミンを 1 . 5 g ( 3 . 0 m m o l ) 、 ナトリウム tert - ブトキシドを 0 . 4 g ( 4 . 0 m m o l ) 、 ビス ( ジベンジリデンアセトン ) パラジウム ( 0 ) を 1 7 m g ( 0 . 0 3 m m o l ) 、 1 0 0 m L 三口フラスコへ入れ、フラスコ内の雰囲気窒素置換した。この混合物へ、脱水キシレン 2 0 m L を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、トリ ( tert - ブチル ) ホスフィン ( 1 0 w t % ヘキサン溶液 ) 0 . 2 m L ( 0 . 1 m m o l ) を加えた。この混合物を、窒素雰囲気下、1 3 0 で 5 . 5 時間加熱攪拌し、反応させた。

20

## 【0803】

反応後、この反応混合液にトルエン 1 5 0 m L を加え、この懸濁液をフロリジール、セライトを通してろ過した。得られたる液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 展開溶媒 トルエン : ヘキサン = 1 : 4 ) による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、アセトンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量 1 . 8 g 、収率 7 6 % で得た。

30

## 【0804】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー ( T L C ) での R f 値 ( 展開溶媒 酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 1 0 ) は、目的物は 0 . 3 5 、 9 - ( 4 - ブロモフェニル ) - 9 - フェニルフルオレンは 0 . 6 5 、 4 - フェニル - 4 ' - ( 9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル ) - ジフェニルアミンは 0 . 1 9 だった。

## 【0805】

上記ステップ 4 で得られた化合物を核磁気共鳴法 ( N M R ) により測定した。以下に測定データを示す。また、 $^1\text{H}$  N M R チャートを図 6 4 に示す。測定結果から、上述の構造式 ( 4 2 4 ) で表される本発明のカルバゾール誘導体である P C B B i F L P ( 略称 ) が得られたことがわかった。 $^1\text{H}$  N M R ( C D C l <sub>3</sub> , 3 0 0 M H z ) : ( p p m ) = 7 . 0 2 ( d , J = 8 . 7 , 2 H ) , 7 . 1 2 ( d , J = 8 . 7 , 2 H ) , 7 . 1 7 - 7 . 6 4 ( m , 3 6 H ) , 7 . 7 7 ( d , J = 6 . 9 , 2 H ) 。

40

## 【0806】

また、以下のとおり、P C B B i F L P ( 略称 ) について種々の物性を測定した。

## 【0807】

P C B B i F L P ( 略称 ) の吸収スペクトル ( 測定範囲 2 0 0 n m ~ 8 0 0 n m ) を測

50

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

**【0808】**

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

10

**【0809】**

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

**【0810】**

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

20

**【0811】**

なお、実施例5と同様に本実施例20で合成したPCBBiFLP(略称)を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、約1000cd/m<sup>2</sup>における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてPCBBiNB(略称)を正孔輸送層に用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた(駆動電圧が4.4Vのとき、輝度1104cd/m<sup>2</sup>、電流値は0.74mAであり、650時間駆動で初期輝度の75%の輝度を保っていた)。

30

**【0812】**

なお、実施例5と同様に本実施例20で合成したPCBBiFLP(略称)を正孔輸送層に用いて形成した発光素子の効率、約1000cd/m<sup>2</sup>における駆動電圧、および信頼性は、実施例10においてPCBBiNB(略称)を正孔輸送層に用いて形成した発光素子8と同等の良好な値が得られた(駆動電圧が4.0Vのとき、輝度1171cd/m<sup>2</sup>、電流値は0.65mAであり、360時間駆動で初期輝度の74%の輝度を保っていた)。

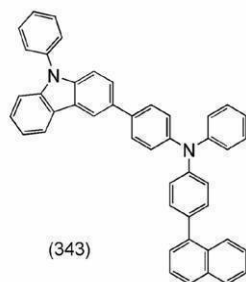
**【実施例21】****【0813】**

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

40

**【0814】**

【化 1 9 5】



10

【 0 8 1 5 】

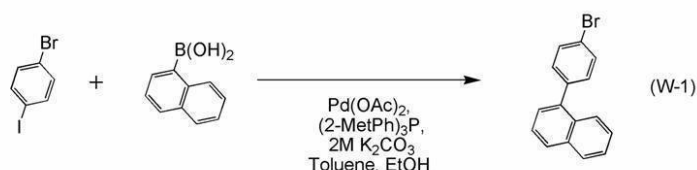
[ステップ 1 : 1 - ( 4 - プロモフェニル ) - ナフタレンの合成]

【 0 8 1 6 】

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

【 0 8 1 7 】

【化 1 9 6】



20

【 0 8 1 8 】

4 - プロモヨードベンゼンを 46 g ( 160 mmol )、1 - ナフタレンボロン酸を 24 g ( 140 mmol )、酢酸パラジウム ( II ) を 45 mg ( 0.2 mmol )、トリス ( o - トリル ) ホスフィン を 60 mg ( 0.2 mmol )、500 mL 三口フラスコへ入れ、この混合物へ、トルエン 100 mL、エタノール 20 mL、2 mol / L 炭酸カリウム水溶液 11 mL を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気したのち、窒素雰囲気下、90 で 4 時間加熱攪拌し、反応させた。

30

【 0 8 1 9 】

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

【 0 8 2 0 】

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

40

【 0 8 2 1 】

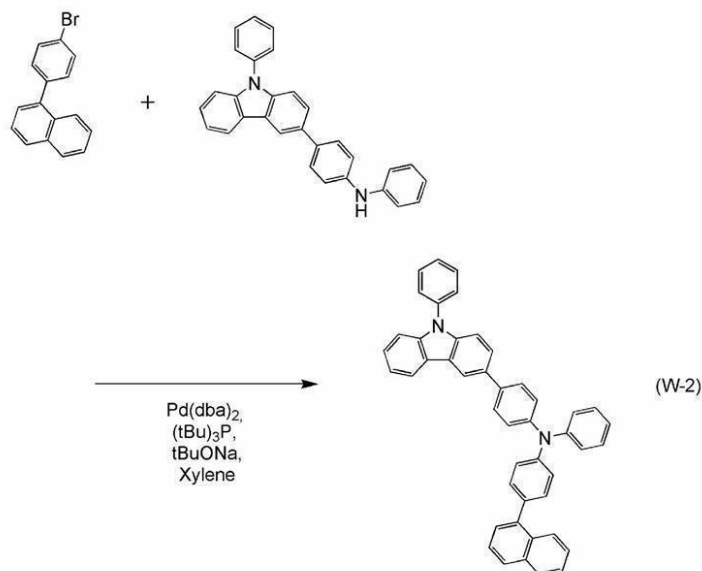
[ステップ 2 : 4 - ( 1 - ナフチル ) - 4 ' - ( 9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル ) - トリフェニルアミン ( 略称 ; PCBANB ) の合成]

【 0 8 2 2 】

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

【 0 8 2 3 】

## 【化 1 9 7】



10

## 【 0 8 2 4】

1 - ( 4 - ブロモフェニル ) - ナフタレンを 2 . 8 g ( 1 0 m m o l )、4 - ( 9 - フェニル - 9H - カルバゾール - 3 - イル ) - ジフェニルアミンを 4 . 1 g ( 1 0 m m o l )、ナトリウム tert - ブトキシドを 1 . 2 g ( 1 2 m m o l )、ビス ( ジベンジリデンアセトン ) パラジウム ( 0 ) を 1 1 m g ( 0 . 0 2 m m o l )、1 0 0 m L 三口フラスコへ入れ、フラスコ内の雰囲気窒素置換した。この混合物へ、脱水キシレン 3 0 m L を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気し、脱気後、トリ ( tert - ブチル ) ホスフィン ( 1 0 w t % ヘキサン溶液 ) 0 . 1 m L ( 0 . 0 6 m m o l ) を加えた。この混合物を、窒素雰囲気下、1 1 0 °C で 6 時間加熱攪拌し、反応させた。

20

## 【 0 8 2 5】

反応後、この反応混合液にトルエン 1 5 0 m L を加え、この懸濁液をフロリジール、シリカゲル、セライトを通してろ過した。得られたろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 展開溶媒 トルエン : ヘキサン = 1 : 4 ) による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、アセトンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量 5 . 2 g、収率 8 5 % で得た。

30

## 【 0 8 2 6】

なお、特に記載がない限り、上記本発明の実施例の各合成法に記載の、フロリジールは和光純薬工業株式会社、カタログ番号 : 5 4 0 - 0 0 1 3 5 をいずれも用いており、セライトは和光純薬工業株式会社、カタログ番号 : 5 3 1 - 1 6 8 5 5 をいずれも用いている。

## 【符号の説明】

## 【 0 8 2 7】

- 1 0 1 基板
- 1 0 2 第 1 の電極
- 1 0 3 EL 層
- 1 0 4 第 2 の電極
- 1 1 1 第 1 の層 ( 正孔注入層 )
- 1 1 2 第 2 の層 ( 正孔輸送層 )
- 1 1 3 第 3 の層 ( 発光層 )
- 1 1 4 第 4 の層 ( 電子輸送層 )
- 1 1 5 第 5 の層 ( 電子注入層 )
- 3 0 1 第 1 の電極
- 3 0 2 第 2 の電極

40

50

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

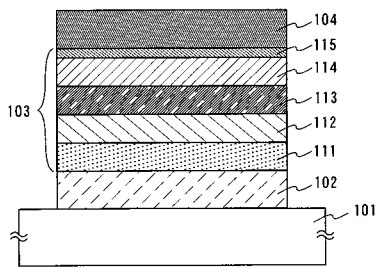
- 6 4 6 受像部
- 6 4 7 バッテリー
- 6 4 8 音声入力部
- 6 4 9 操作キー
- 6 5 0 接眼部
- 7 0 1 筐体
- 7 0 2 液晶層
- 7 0 3 バックライト
- 7 0 4 筐体
- 7 0 5 ドライバ I C
- 7 0 6 端子
- 8 0 1 筐体
- 8 0 2 光源
- 9 0 1 照明装置
- 9 0 2 テレビ装置
- 1 5 0 1 基板
- 1 5 0 2 第 1 の電極
- 1 5 0 3 E L 層
- 1 5 0 4 第 2 の電極
- 1 5 1 1 第 1 の層
- 1 5 1 2 第 2 の層
- 1 5 1 3 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

10

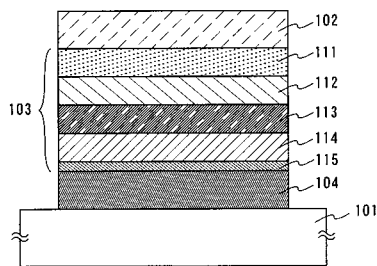
20

【 図 1 】

(A)

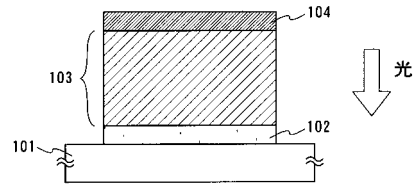


(B)

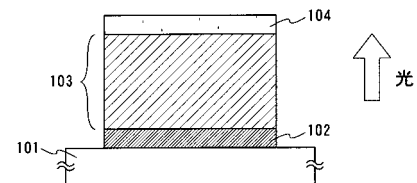


【 図 2 】

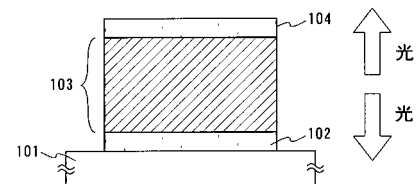
(A)



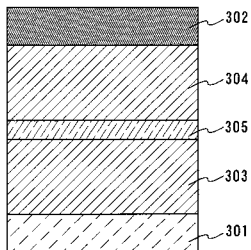
(B)



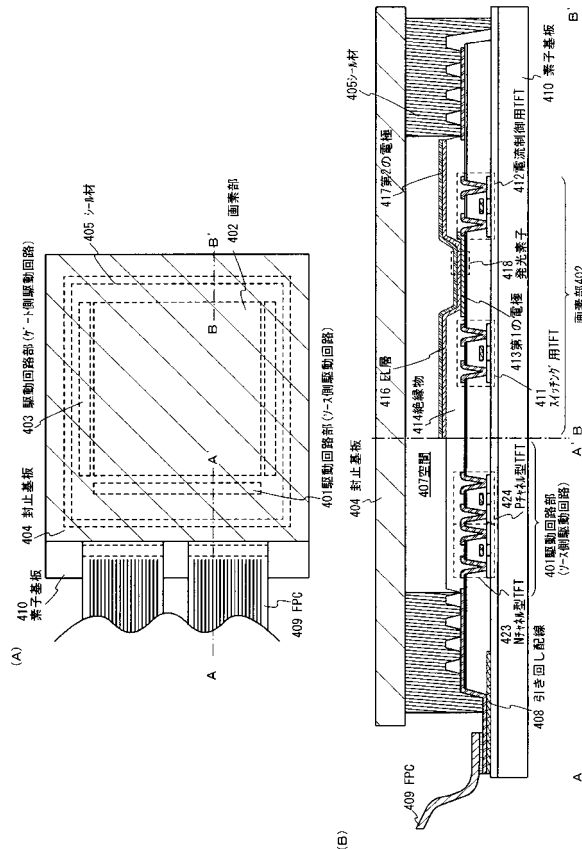
(C)



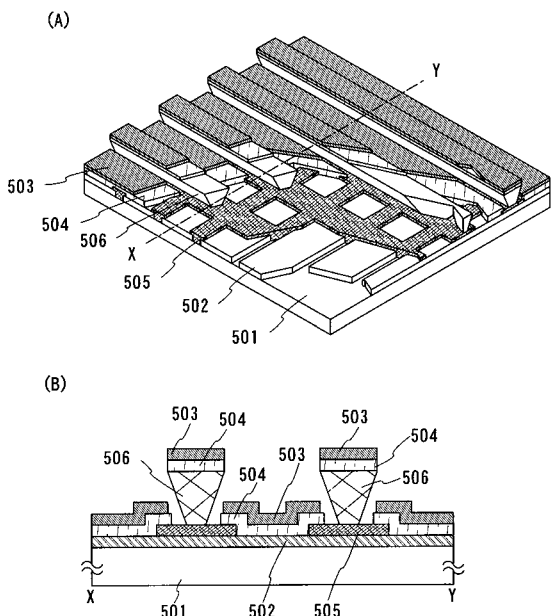
【図3】



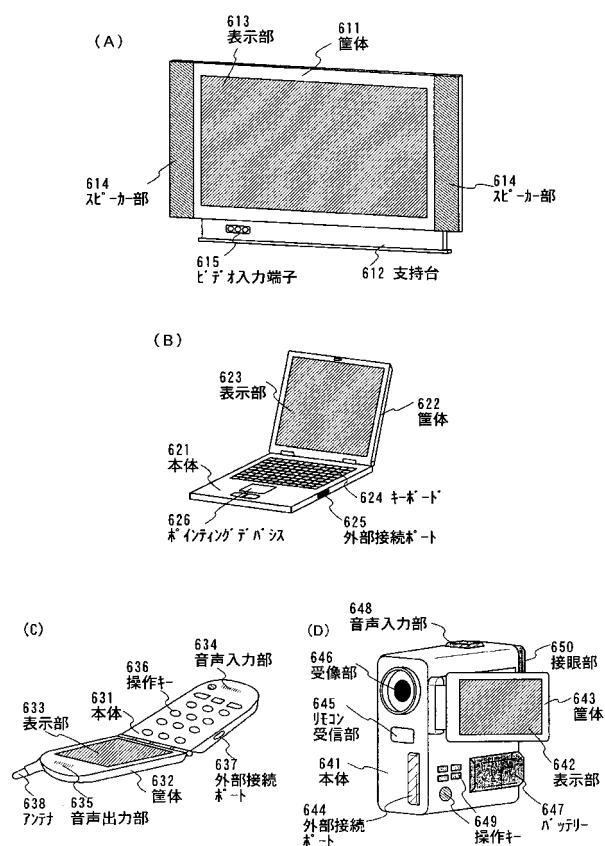
【図4】



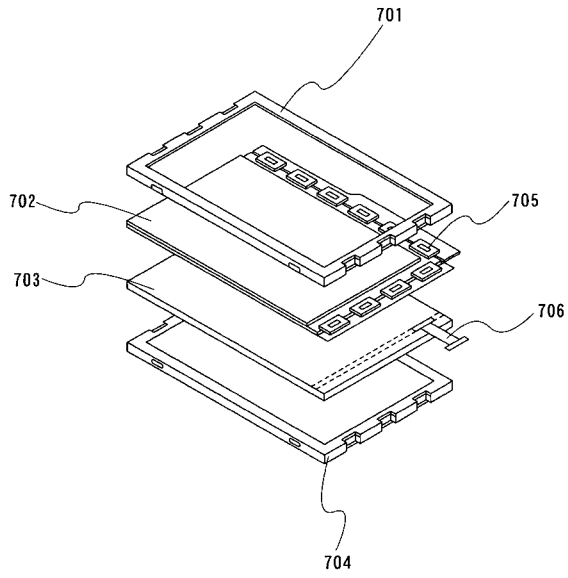
【図5】



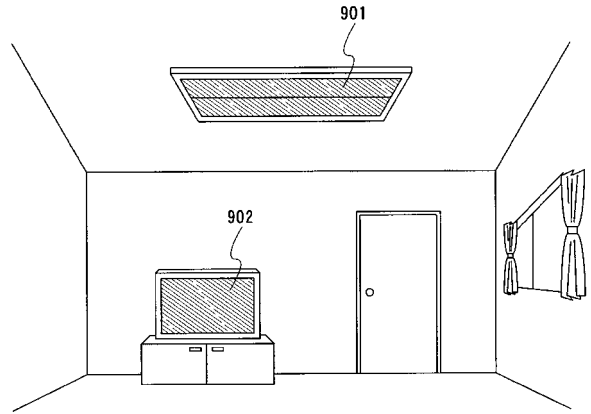
【図6】



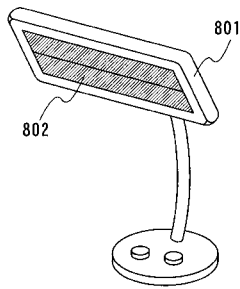
【 図 7 】



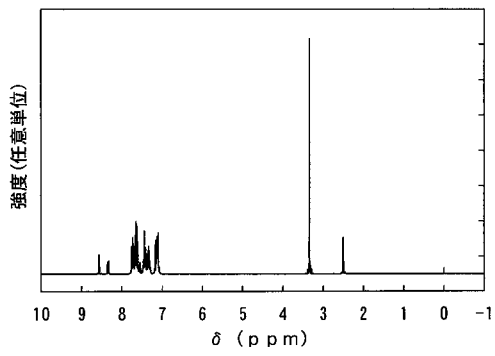
【 図 9 】



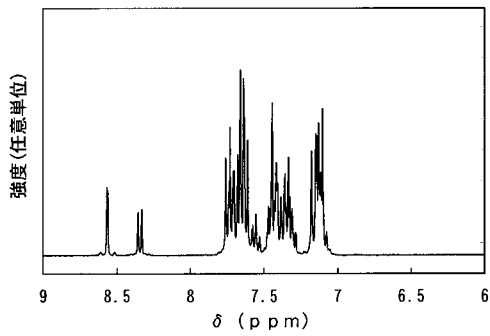
【 図 8 】



【 図 10 】

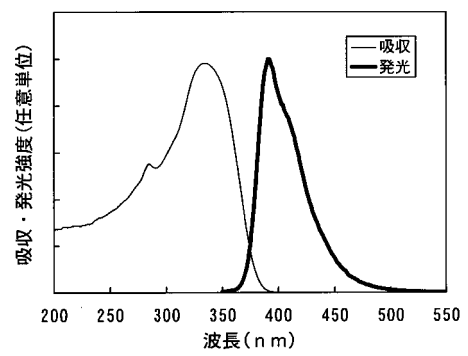


(a)

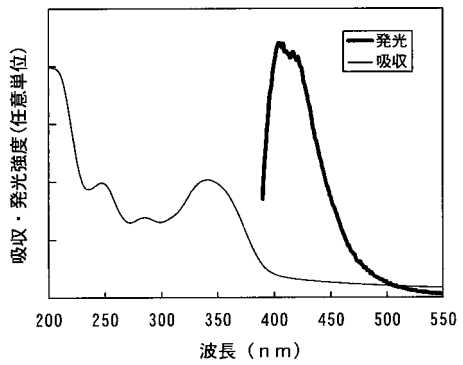


(b)

【 図 11 】

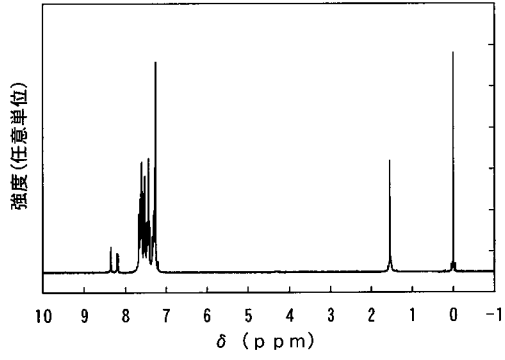


(a) 溶液

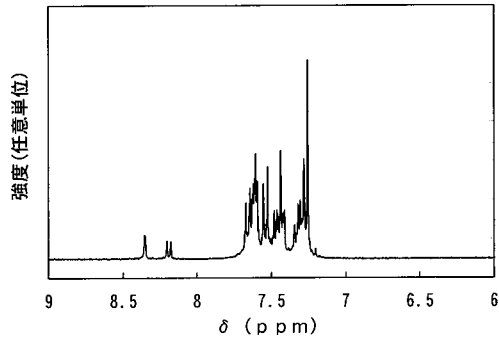


(b) 薄膜

【 図 1 2 】

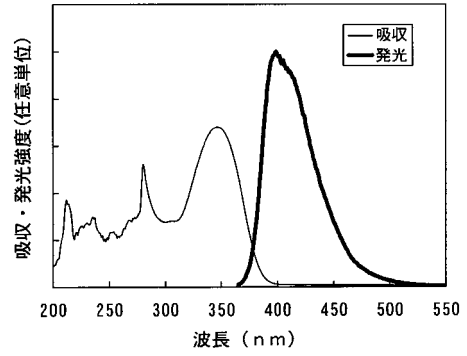


(a)

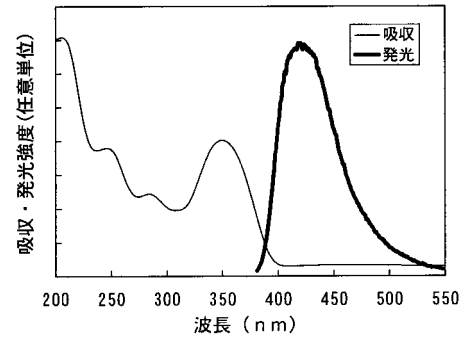


(b)

【 図 1 3 】

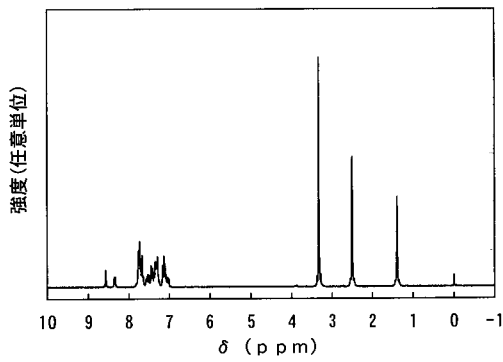


(a) 溶液

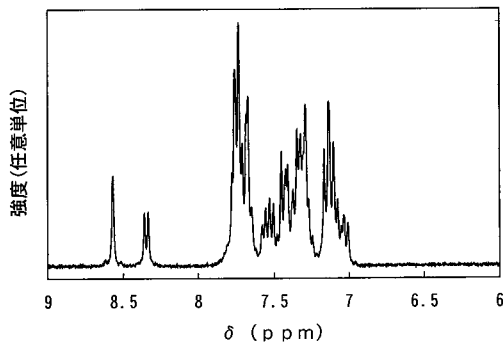


(b) 薄膜

【 図 1 4 】

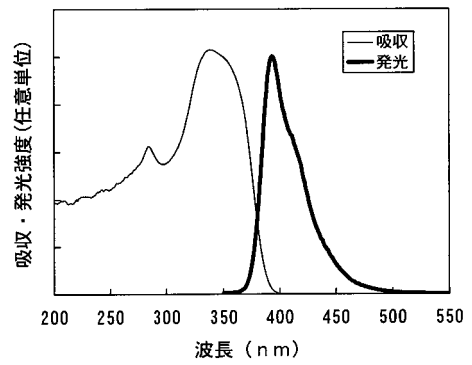


(a)

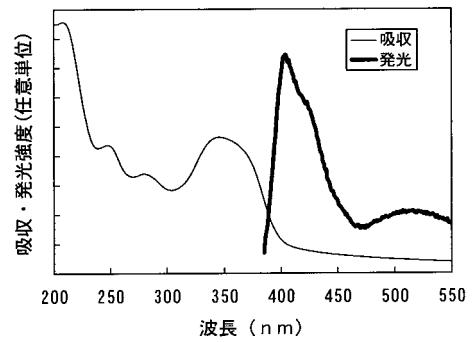


(b)

【 図 1 5 】

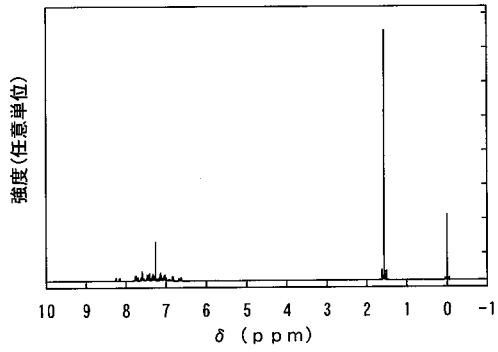


(a) 溶液

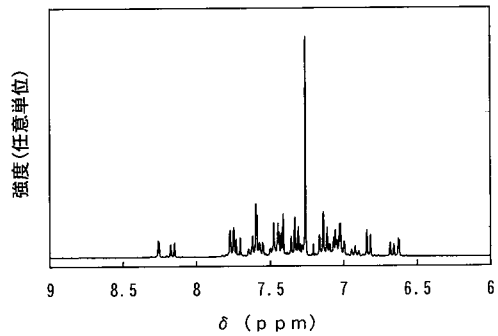


(b) 薄膜

【 図 1 6 】

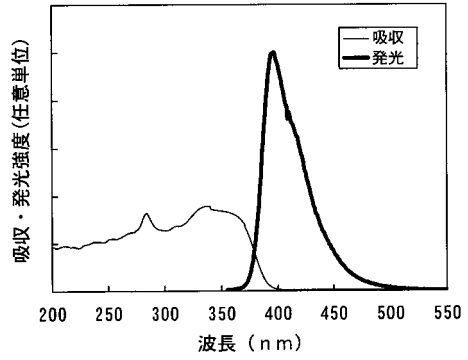


(a)

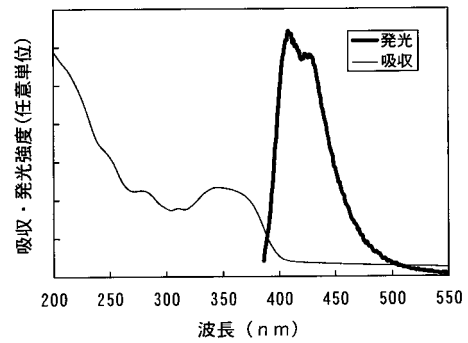


(b)

【 図 1 7 】

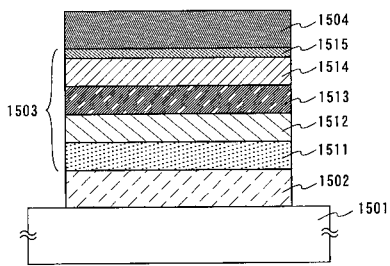


(a) 溶液

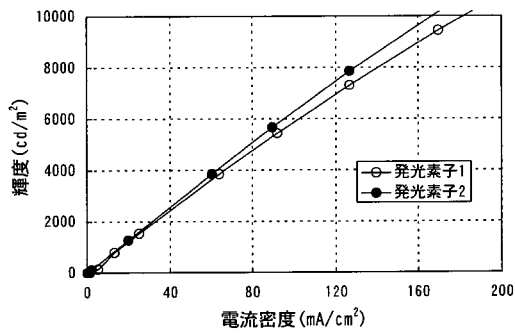


(b) 薄膜

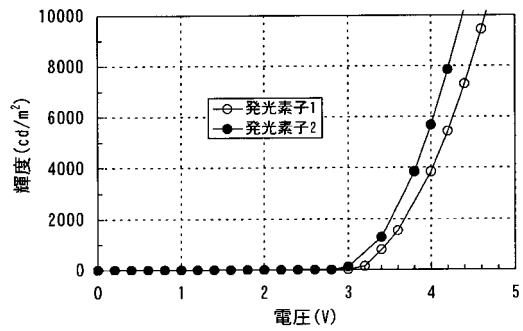
【 図 1 8 】



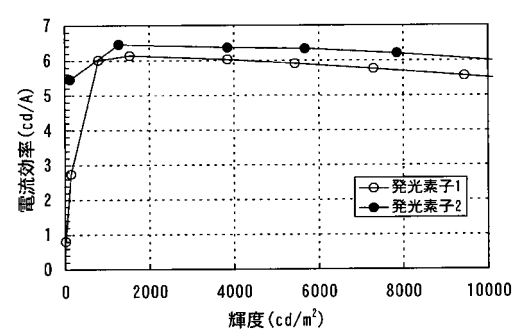
【 図 1 9 】



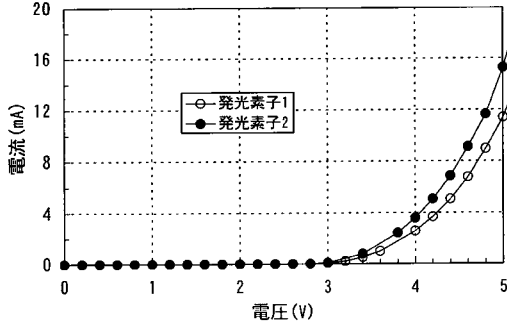
【 図 2 0 】



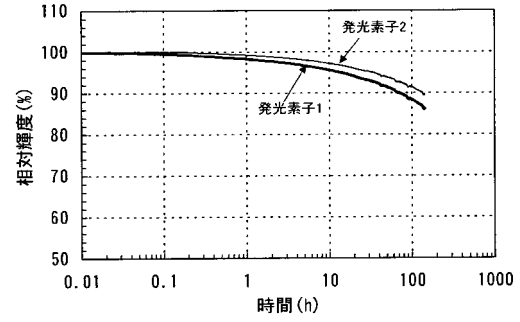
【 図 2 1 】



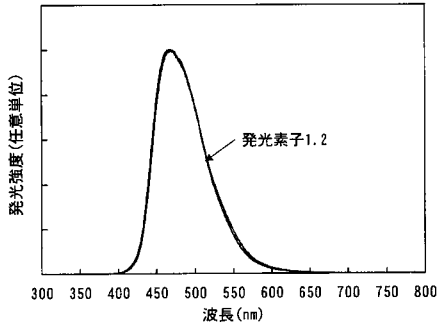
【図 2 2】



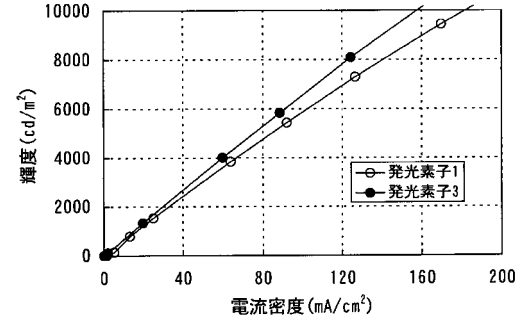
【図 2 4】



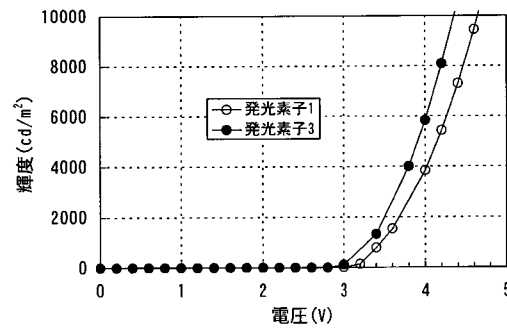
【図 2 3】



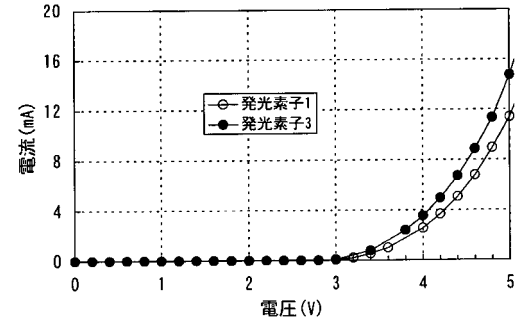
【図 2 5】



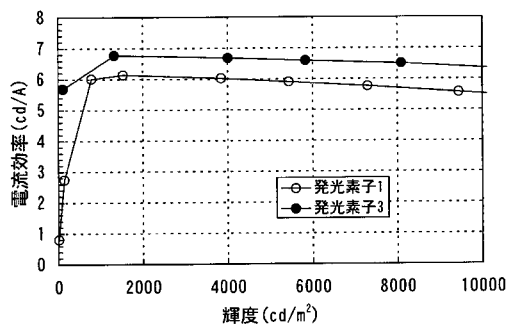
【図 2 6】



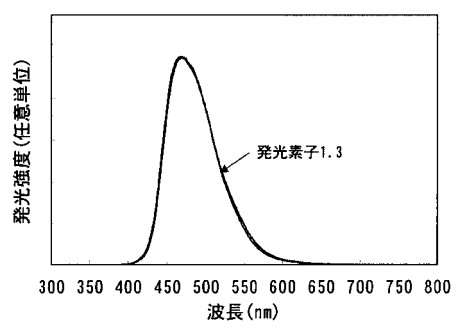
【図 2 8】



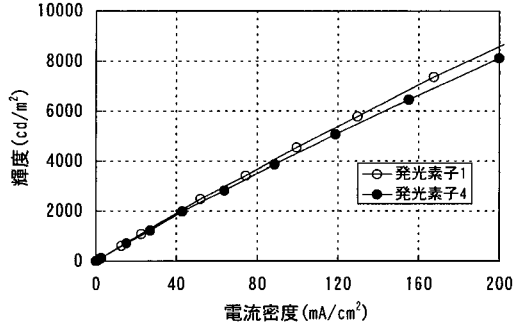
【図 2 7】



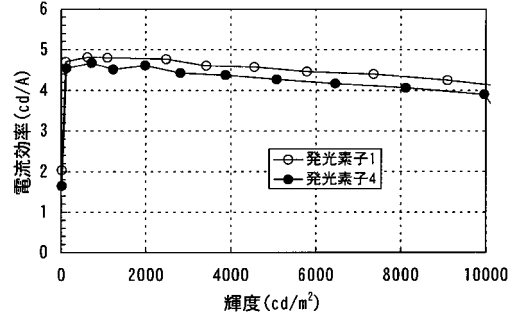
【図 2 9】



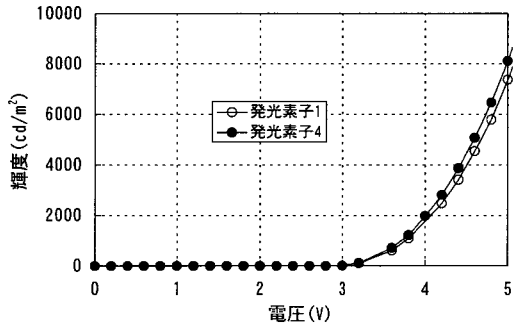
【 図 3 0 】



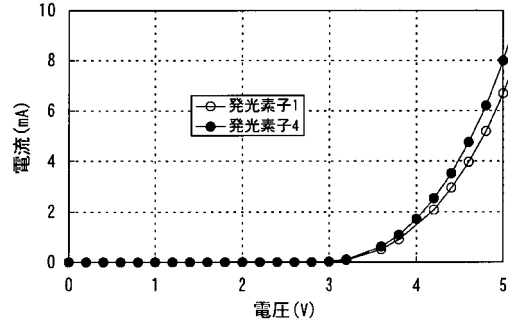
【 図 3 2 】



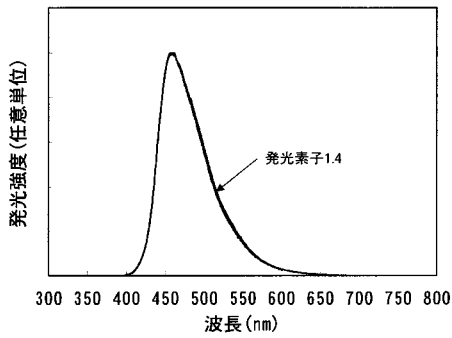
【 図 3 1 】



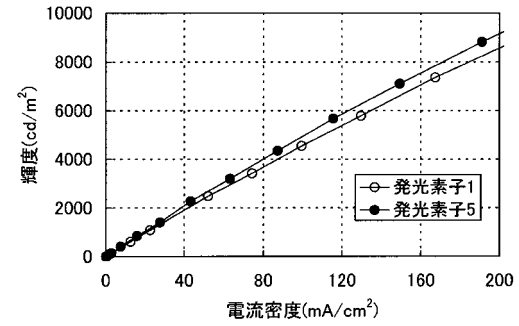
【 図 3 3 】



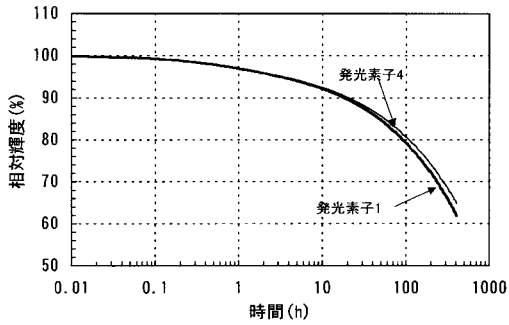
【 図 3 4 】



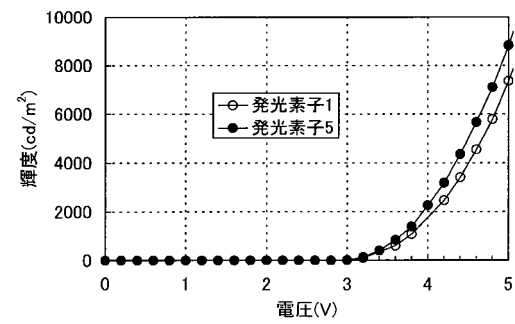
【 図 3 6 】



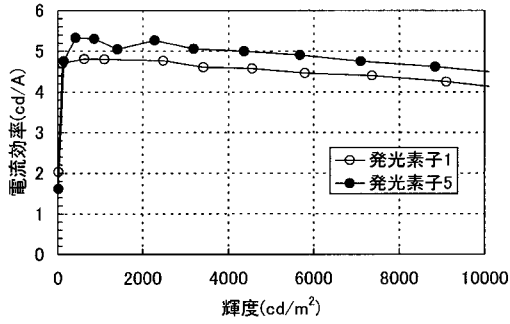
【 図 3 5 】



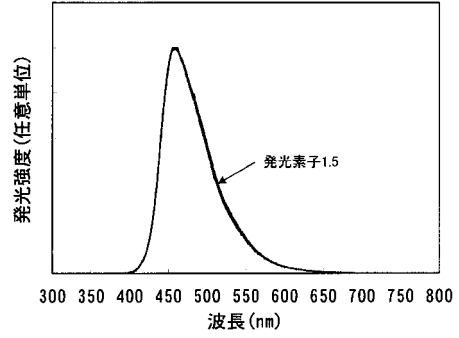
【 図 3 7 】



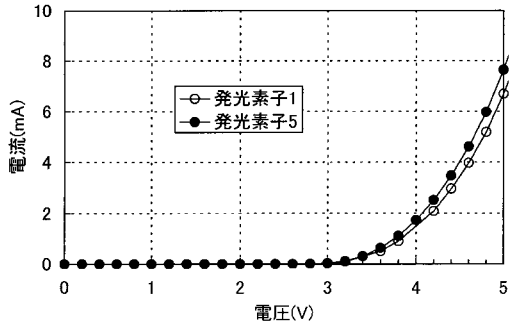
【図 38】



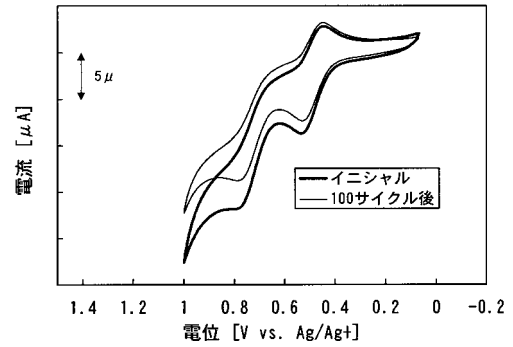
【図 40】



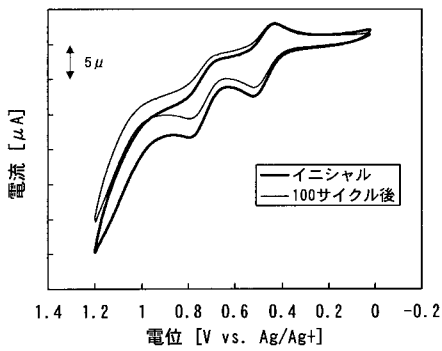
【図 39】



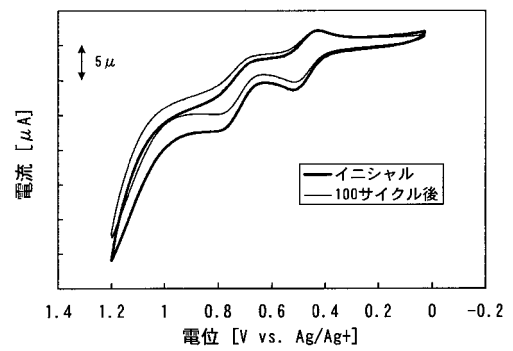
【図 41】



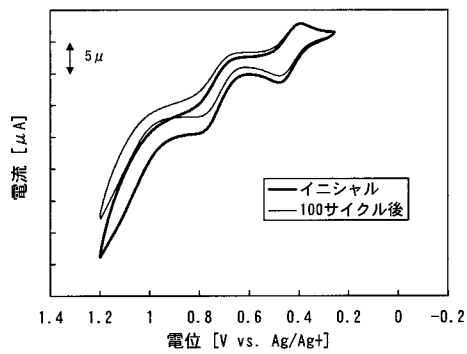
【図 42】



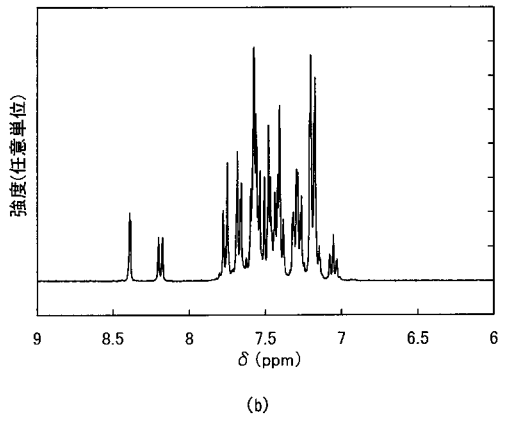
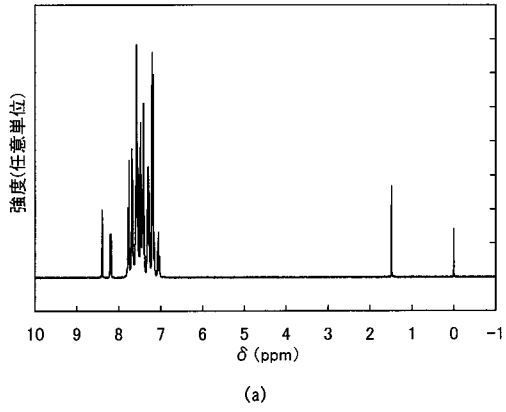
【図 44】



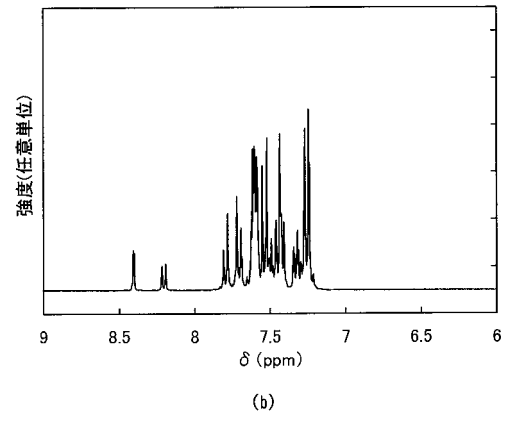
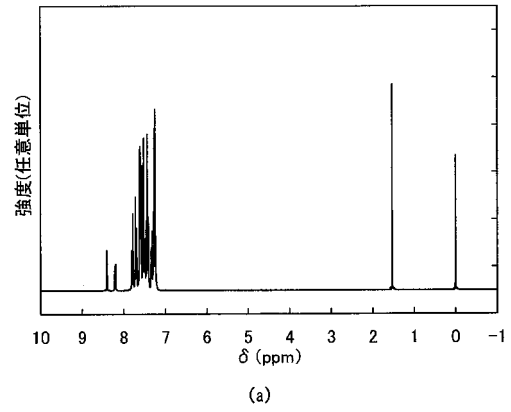
【図 43】



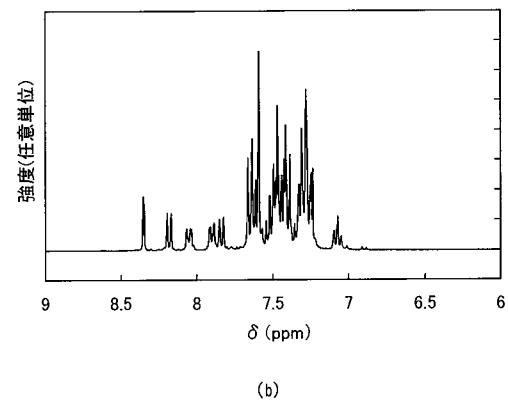
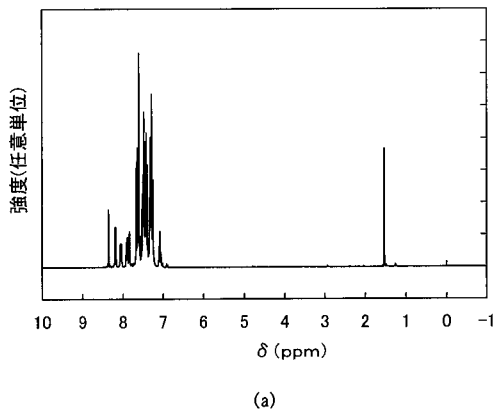
【 図 4 5 】



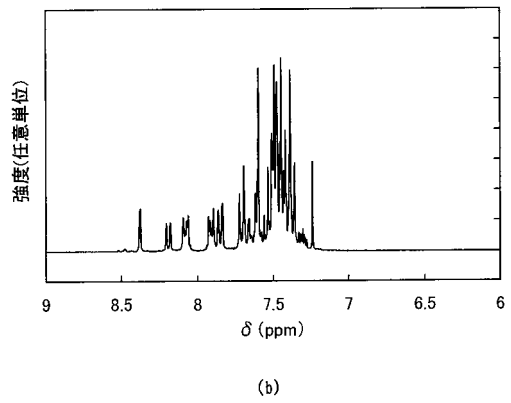
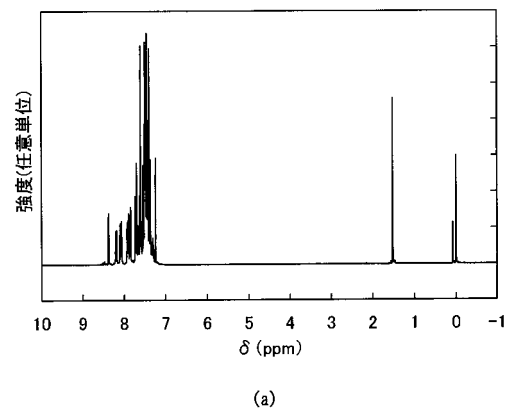
【 図 4 6 】



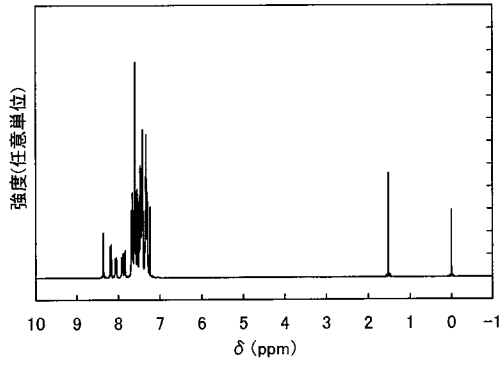
【 図 4 7 】



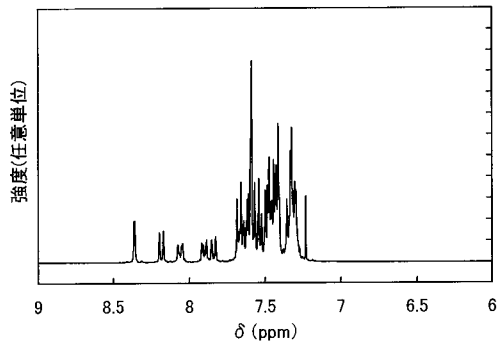
【 図 4 8 】



【 図 4 9 】

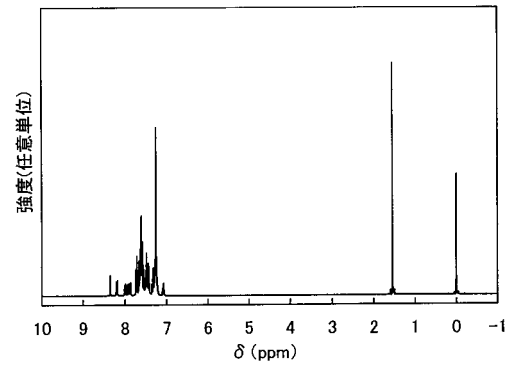


(a)

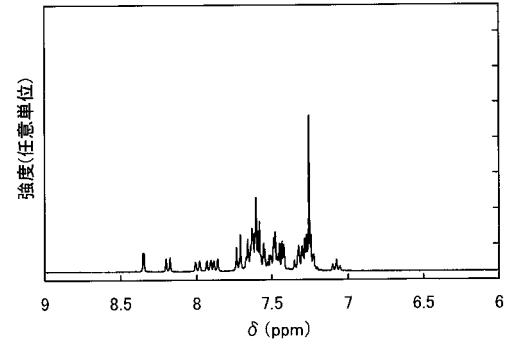


(b)

【 図 5 0 】

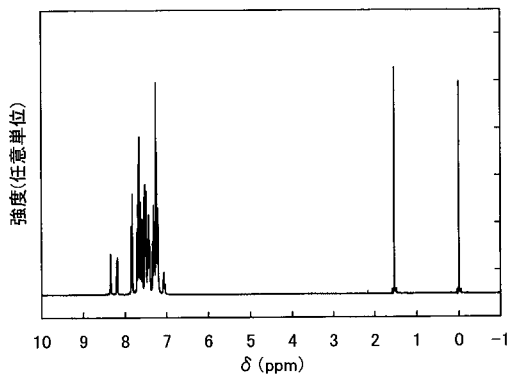


(a)

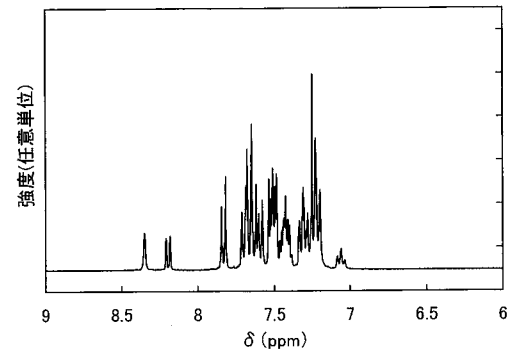


(b)

【 図 5 1 】

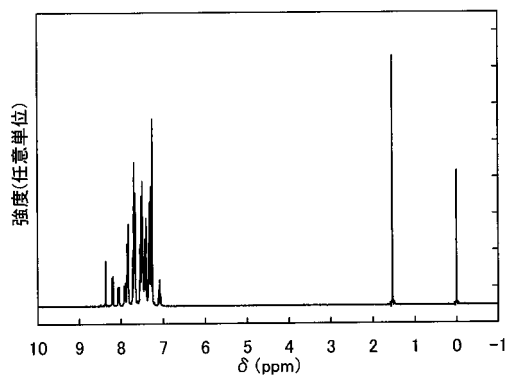


(a)

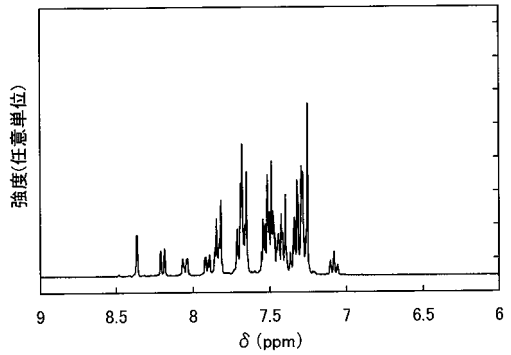


(b)

【 図 5 2 】

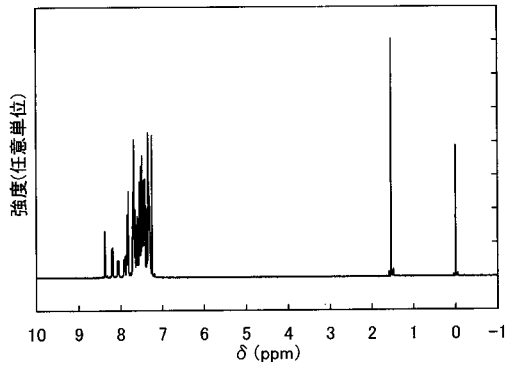


(a)

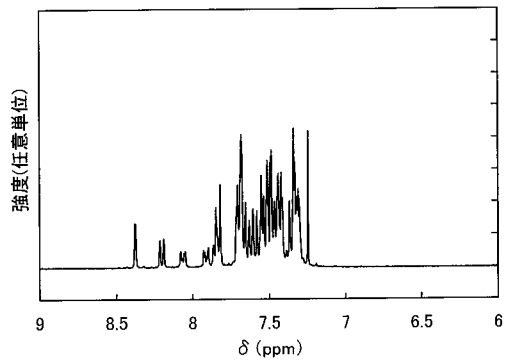


(b)

【 図 5 3 】

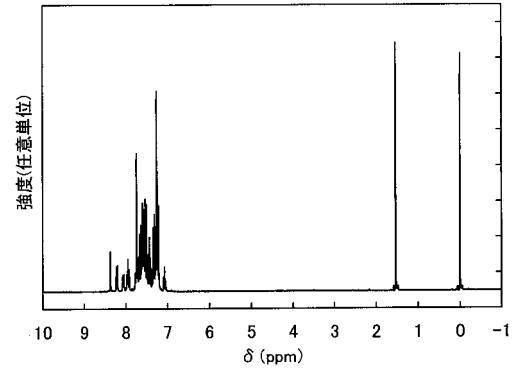


(a)

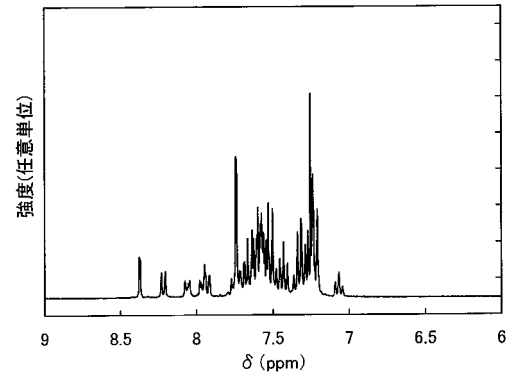


(b)

【 図 5 4 】

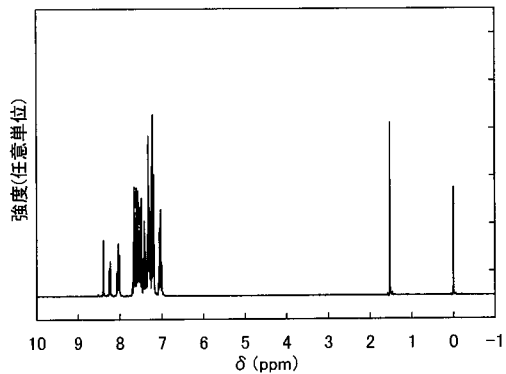


(a)

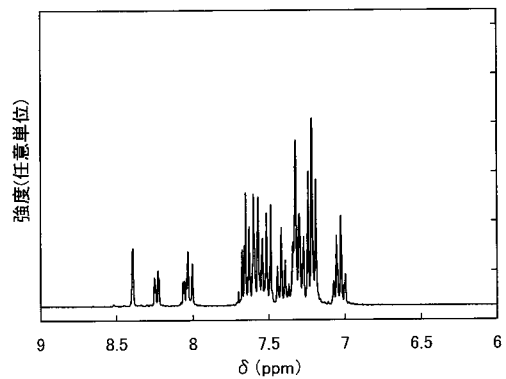


(b)

【 図 5 5 】

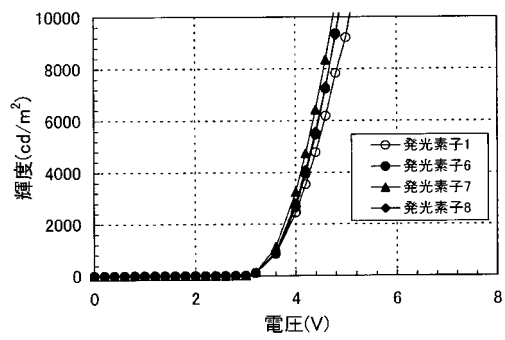


(a)

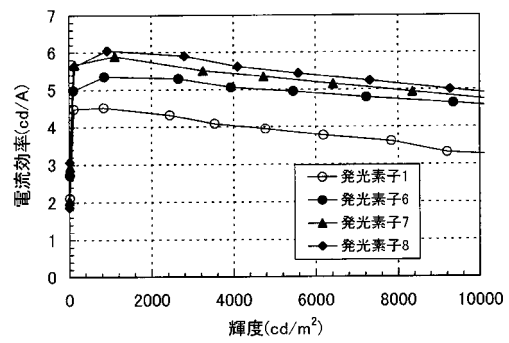


(b)

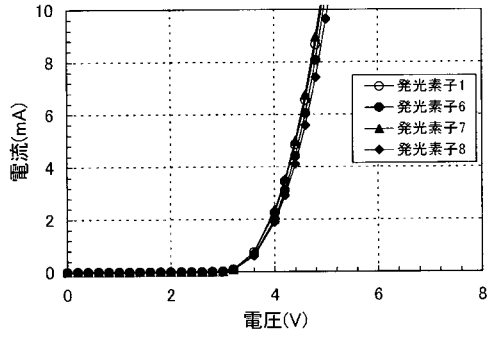
【 図 5 6 】



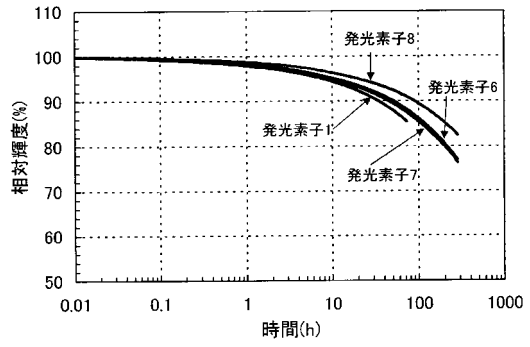
【 図 5 7 】



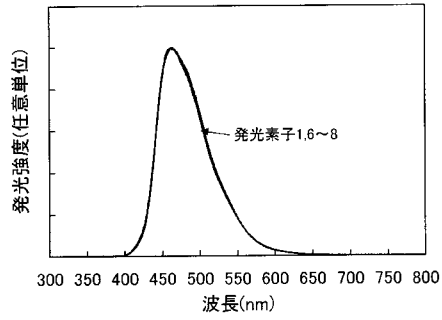
【 図 5 8 】



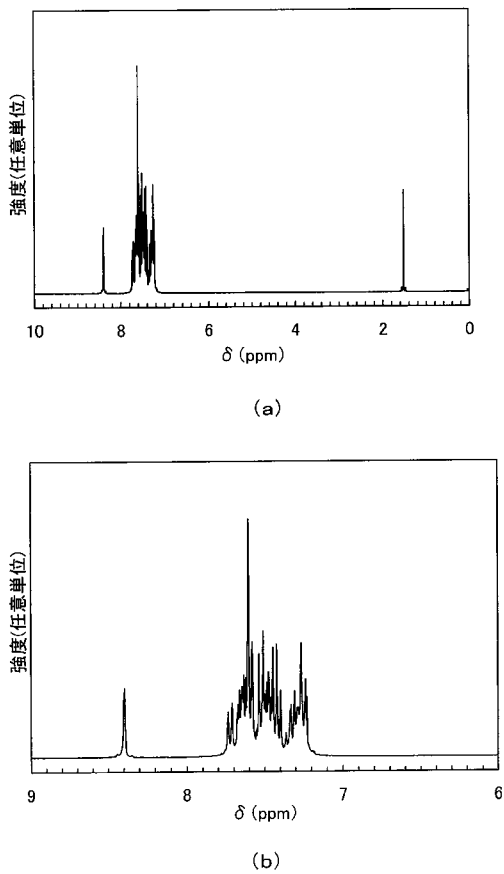
【 図 6 0 】



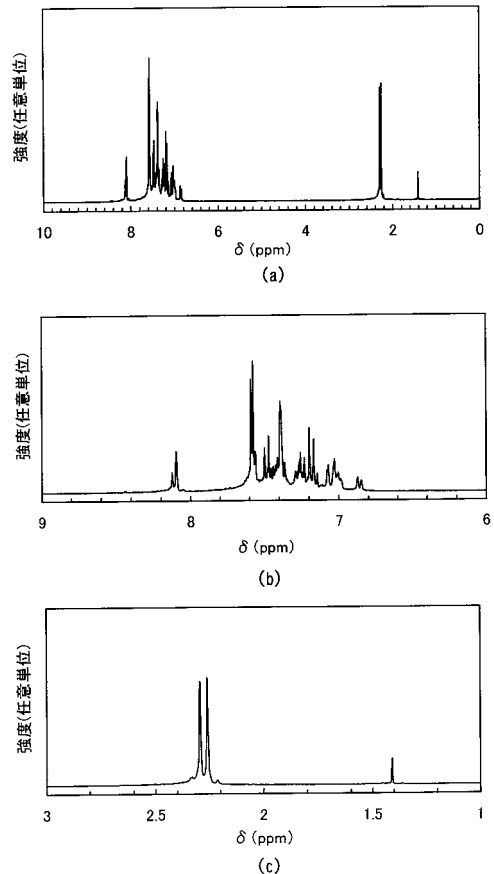
【 図 5 9 】



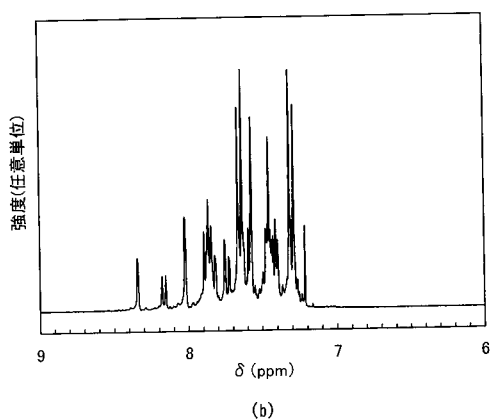
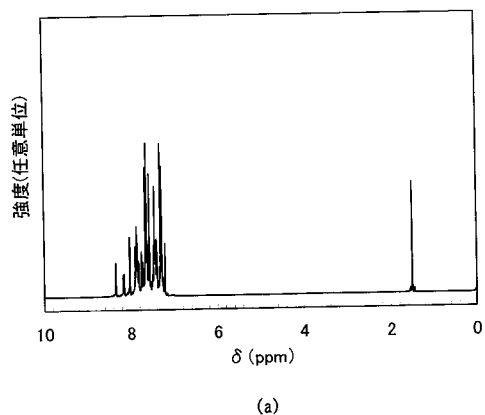
【 図 6 1 】



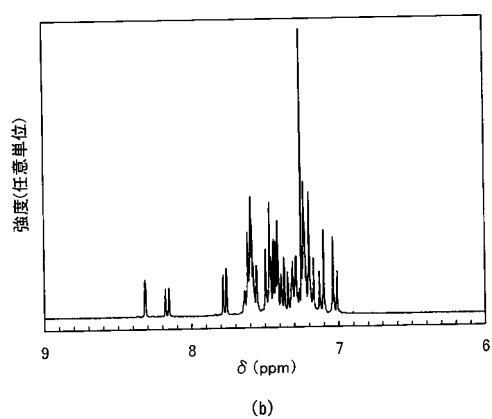
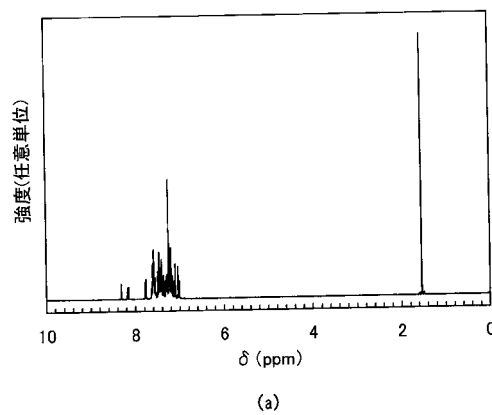
【 図 6 2 】



【図 6 3】



【図 6 4】



【手続補正書】

【提出日】平成26年4月22日(2014.4.22)

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

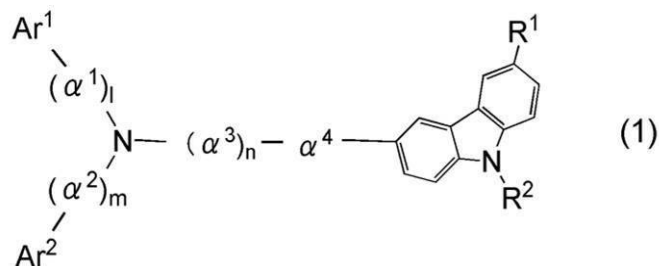
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一対の電極間に発光層を有する発光素子であって、  
前記発光層は、下記式(1)で表されるカルバゾール誘導体(ただし、重水素で置換されたものを除く)を含むことを特徴とする発光素子。

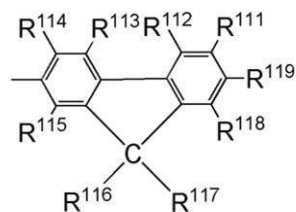
【化1】



(式(1)中、 $\alpha^1$ 、 $\alpha^2$ 、 $\alpha^3$ 、 $\alpha^4$ は、それぞれ、下記式(2-1)を表し、 $\text{Ar}^1$ は、下記式(1-1)を表し、 $\text{Ar}^2$ は、下記式(3-1)を表し、 $\text{R}^1$ は、水素原子を表し、 $\text{R}^2$ は、炭素数1~6のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置

換のビフェニル基のいずれかを表す。また、 $l$  は、0 であり、 $m$  は、0 または 1 であり、 $n$  は、0 である。)

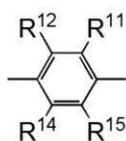
【化 2】



(1-1)

(式(1-1)中、 $R^{111} \sim R^{115}$  は、それぞれ、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。 $R^{116}$ 、 $R^{117}$  は、それぞれ、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。 $R^{118}$ 、 $R^{119}$  は、それぞれ、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。)

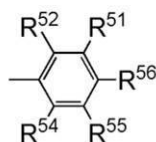
【化 3】



(2-1)

(式(2-1)中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  は、それぞれ、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。)

【化 4】



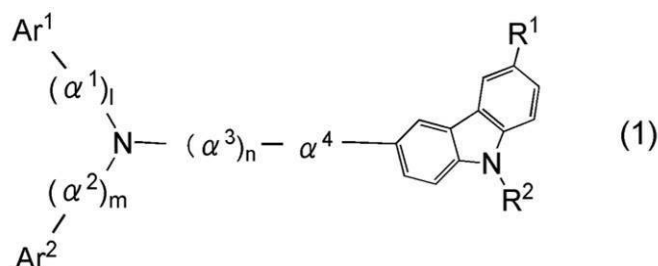
(3-1)

(式(3-1)中、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$  は、それぞれ、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。)

【請求項 2】

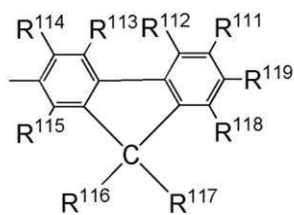
一对の電極間に発光層を有する発光素子であって、前記発光層は、下記式(1)で表されるカルバゾール誘導体(ただし、重水素で置換されたものを除く)を含むことを特徴とする発光素子。

【化 5】



(式(1)中、 $\alpha^1$ 、 $\alpha^2$ 、 $\alpha^3$ 、 $\alpha^4$ は、それぞれ、下記式(2-1)を表し、 $Ar^1$ は、下記式(1-1)を表し、 $Ar^2$ は、下記式(3-1)を表し、 $R^1$ は、水素原子を表し、 $R^2$ は、置換又は無置換のフェニル基を表す。また、 $l$ は、0であり、 $m$ は、0または1であり、 $n$ は、0である。)

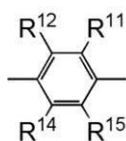
【化6】



(1-1)

(式(1-1)中、 $R^{111} \sim R^{115}$ は、それぞれ、水素原子を表す。 $R^{116}$ 、 $R^{117}$ は、それぞれ、炭素数1~6のアルキル基を表す。 $R^{118}$ 、 $R^{119}$ は、それぞれ、水素原子を表す。)

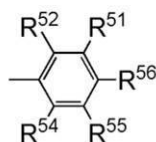
【化7】



(2-1)

(式(2-1)中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は、それぞれ、水素原子を表す。)

【化8】



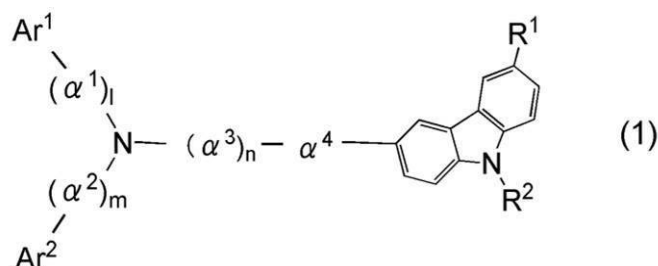
(3-1)

(式(3-1)中、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。)

【請求項3】

一对の電極間に発光層を有する発光素子であって、  
前記発光層は、下記式(1)で表されるカルバゾール誘導体(ただし、重水素で置換されたものを除く)を含むことを特徴とする発光素子。

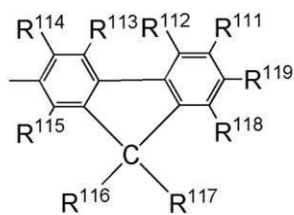
【化9】



(1)

(式(1)中、 $\alpha^1$ 、 $\alpha^2$ 、 $\alpha^3$ 、 $\alpha^4$ は、それぞれ、下記式(2-1)を表し、 $Ar^1$ は、下記式(1-1)を表し、 $Ar^2$ は、下記式(3-1)を表し、 $R^1$ は、水素原子を表し、 $R^2$ は、フェニル基を表す。また、 $l$ は、0であり、 $m$ は、0または1であり、 $n$ は、0である。)

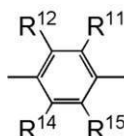
【化10】



(1-1)

(式(1-1)中、 $R^{111} \sim R^{115}$ は、それぞれ、水素原子を表す。 $R^{116}$ 、 $R^{117}$ は、それぞれ、炭素数1~6のアルキル基を表す。 $R^{118}$ 、 $R^{119}$ は、それぞれ、水素原子を表す。)

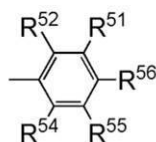
【化11】



(2-1)

(式(2-1)中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は、それぞれ、水素原子を表す。)

【化12】



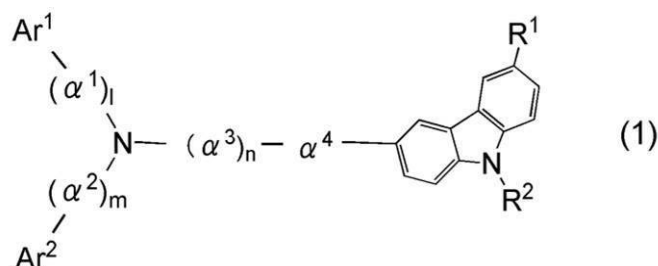
(3-1)

(式(3-1)中、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかを表す。)

【請求項4】

一对の電極間に発光層を有する発光素子であって、前記発光層は、下記式(1)で表されるカルバゾール誘導体(ただし、重水素で置換されたものを除く)を含むことを特徴とする発光素子。

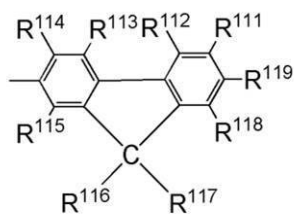
【化13】



(1)

(式(1)中、 $\alpha^1$ 、 $\alpha^2$ 、 $\alpha^3$ 、 $\alpha^4$ は、それぞれ、下記式(2-1)を表し、 $Ar^1$ は、下記式(1-1)を表し、 $Ar^2$ は、下記式(3-1)を表し、 $R^1$ は、水素原子を表し、 $R^2$ は、フェニル基を表す。また、 $l$ は、0であり、 $m$ は、0または1であり、 $n$ は、0である。)

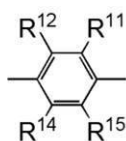
【化14】



(1-1)

(式(1-1)中、 $R^{111} \sim R^{115}$ は、それぞれ、水素原子を表す。 $R^{116}$ 、 $R^{117}$ は、それぞれ、炭素数1~6のアルキル基を表す。 $R^{118}$ 、 $R^{119}$ は、それぞれ、水素原子を表す。)

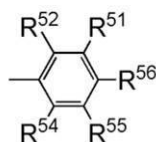
【化15】



(2-1)

(式(2-1)中、 $R^{111}$ 、 $R^{112}$ 、 $R^{114}$ 、 $R^{115}$ は、それぞれ、水素原子を表す。)

【化16】



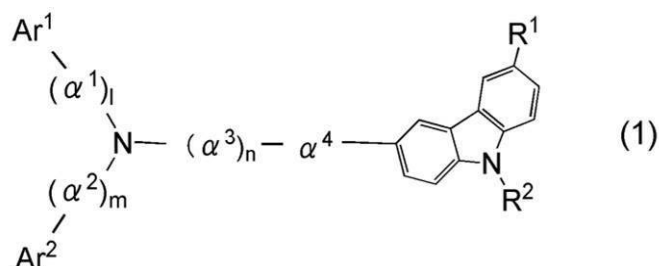
(3-1)

(式(3-1)中、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ は、それぞれ、水素原子を表す。)

【請求項5】

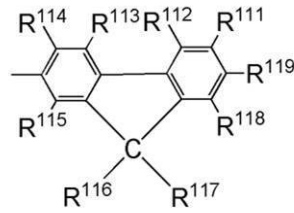
一对の電極間に発光層を有する発光素子であって、  
前記発光層は、下記式(1)で表されるカルバゾール誘導体(ただし、重水素で置換されたものを除く)を含むことを特徴とする発光素子。

【化17】



(式(1)中、 $1$ 、 $2$ 、 $3$ 、 $4$ は、それぞれ、下記式(2-1)を表し、 $Ar^1$ は、下記式(1-1)を表し、 $Ar^2$ は、下記式(3-1)を表し、 $R^1$ は、水素原子を表し、 $R^2$ は、フェニル基を表す。また、 $l$ は、0であり、 $m$ は、0または1であり、 $n$ は、0である。)

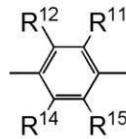
【化18】



(1-1)

(式(1-1)中、 $R^{111} \sim R^{115}$ は、それぞれ、水素原子を表す。 $R^{116}$ 、 $R^{117}$ は、それぞれ、メチル基を表す。 $R^{118}$ 、 $R^{119}$ は、それぞれ、水素原子を表す。)

【化19】



(2-1)

(式(2-1)中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は、それぞれ、水素原子を表す。)

【化20】



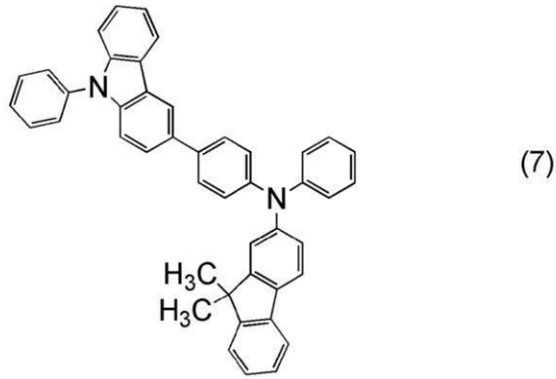
(3-1)

(式(3-1)中、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ は、それぞれ、水素原子を表す。)

【請求項6】

一对の電極間に発光層を有する発光素子であって、  
前記発光層は、下記式(7)で表されるカルバゾール誘導体(ただし、重水素で置換されたものを除く)を含むことを特徴とする発光素子。

【化 2 1】



【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一項において、  
前記発光層は、発光性を有する物質を含むことを特徴とする発光素子。

【請求項 8】

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載の発光素子を画素または光源として有する  
発光装置。

【請求項 9】

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載の発光素子を有する照明装置。

【請求項 10】

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載の発光素子を有する電子機器。

---

フロントページの続き

(72)発明者 瀬尾 哲史

神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

(72)発明者 下垣 智子

神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 CC04 CC12 CC14 DD53 DD68 DD71  
DD78

4C204 BB05 CB25 EB01 FB07 FB08 GB13