

(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2015-216245
(P2015-216245A)

(43) 公開日 平成27年12月3日(2015.12.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	3 K 1 0 7
C O 7 C 13/62 (2006.01)	H O 5 B 33/22 C	4 H O O 6
C O 9 K 11/06 (2006.01)	C O 7 C 13/62	
	C O 9 K 11/06 6 9 0	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2014-98319 (P2014-98319)	(71) 出願人	000003067
(22) 出願日	平成26年5月12日 (2014. 5. 12)		T D K株式会社
			東京都港区芝浦三丁目9番1号
		(72) 発明者	矢内 直子
			東京都港区芝浦三丁目9番1号T D K株式
			会社内
		(72) 発明者	星野 純一
			東京都港区芝浦三丁目9番1号T D K株式
			会社内
		(72) 発明者	海老沢 晃
			東京都港区芝浦三丁目9番1号T D K株式
			会社内
		(72) 発明者	大沢 美紀
			東京都港区芝浦三丁目9番1号T D K株式
			会社内
			最終頁に続く

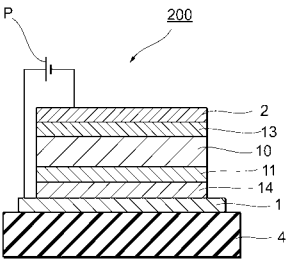
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用化合物およびこれを用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、十分に長い駆動寿命が得られる有機電界発光素子用化合物およびこの化合物を用いた有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】有機電界発光素子の有機層の少なくとも一層に、特定の置換基を有するアントラセン化合物を含有する。なお、本発明の有機電界発光素子用化合物は、発光層10およびホール注入層14に含まれていることが望ましい。

【選択図】図1

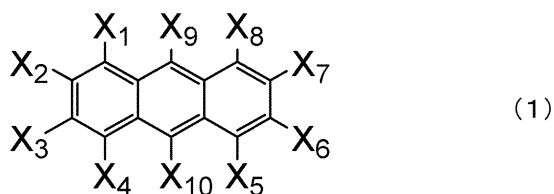


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される有機電界発光素子用化合物。

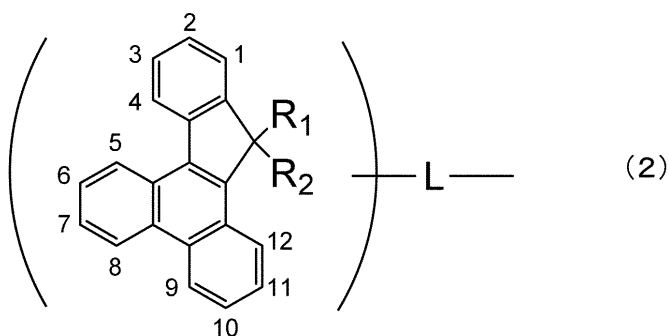
【化 1】



10

[式中、X₁ ~ X₁₀ のうち少なくとも 1 つは下記一般式（２）で表される。

【化 2】



20

（式中、L は連結基であり、位置 1 ~ 12 のいずれかの位置と連結する。なお、式中の番号は、連結基 L の連結位置を示すための番号である。連結されなかった位置 1 ~ 12 は、水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環基のいずれかで置換される。L は、単結合、置換または無置換のアルキレン基、置換または無置換のアリーレン基、置換または無置換の複素環骨格を有する 2 価の基のいずれかを示す。R₁ 及び R₂ は、それぞれ独立に、水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基のいずれかを示す。）X₁ ~ X₁₀ のうち一般式（２）でないものは、それぞれ独立に、水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環基のいずれかを示す。]

30

【請求項 2】

陽極と陰極からなる一対の電極の間に、発光層を含む少なくとも 1 層の有機層が挟持された有機電界発光素子において、前記有機層の少なくとも 1 層が、請求項 1 に記載の化合物を単独もしくは混合物の成分として含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 3】

陽極と陰極からなる一対の電極の間に、発光層を含む少なくとも 1 層の有機層が挟持された有機電界発光素子において、前記発光層が請求項 1 に記載の化合物とトリアリールアミン誘導体との混合層からなることを特徴とする有機電界発光素子。

40

【請求項 4】

陽極と陰極からなる一対の電極の間に、ホール注入層を含む複数の有機層が挟持された有機電界発光素子において、前記ホール注入層が請求項 1 に記載の化合物と電子アクセプター化合物との混合層からなることを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子用化合物およびこれを用いた有機電界発光素子に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

有機電界発光素子は、数V～数十V程度の低電圧で発光が可能であり、また、蛍光性有機化合物の種類を選択することにより種々の色の発光が可能ことから、様々な発光素子、表示素子等への応用が期待されており、活発に開発、研究が進められている。一般に、有機電界発光素子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。両電極間に電界が印加されると、ホール注入電極（陽極）側からホール（正孔）が注入され、電子注入電極（陰極）側から電子が注入される。更に、発光層においてホール（正孔）と電子が再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する。

10

【 0 0 0 3 】

従来の有機電界発光素子は、無機発光ダイオードに比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低く、また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかったが、有機電界発光素子用材料の改良により有機電界発光素子の性能は徐々に改善されてきている。有機電界発光素子の発光効率の向上および長寿命化は発光素子、表示素子の消費電力の低下、耐久性の向上につながる重要な課題である。

【 0 0 0 4 】

これらの問題を解決すべく、有機電界発光素子用材料の様々な改良が行われ、種々の構造の化合物が提案されてきた。中でもアントラセン構造を有する化合物は長寿命、高効率な有機電界発光素子用材料として優れていることが知られている。特許文献1には、ダイアントラセン構造を有する信頼性の高い有機電界発光素子用化合物が記載されている。長寿命、高効率な有機電界発光素子用化合物として、特許文献2および3には、フェナントレンやピレンを有する非対称なアントラセン誘導体、また、特許文献4には、フルオレンを有するアントラセン誘導体が記載されている。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特許第 4 1 9 0 5 4 2 号 公 報

【 特許文献 2 】 特許第 4 0 4 1 8 1 6 号 公 報

【 特許文献 3 】 特許第 4 8 3 9 3 5 1 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 2 - 1 5 4 9 9 3 号 公 報

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、これらの材料を用いた場合でも、有機電界発光素子の駆動寿命は未だ不十分であり、より一層の長寿命化が求められている。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、十分に長い駆動寿命が得られる有機電界発光素子用化合物およびこの化合物を用いた有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

40

【 0 0 0 8 】

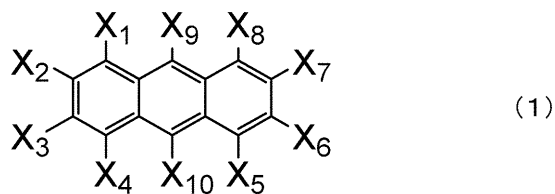
本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、下記一般式（1）で表される化合物を有機電界発光素子用材料として用いることにより、上記課題を解決することを見出した。本発明は、下記一般式（1）で表される有機電界発光素子用化合物を提供する。

【 0 0 0 9 】

本発明は、下記一般式（1）で表される有機電界発光素子用化合物を提供する。

【 0 0 1 0 】

【化 1】

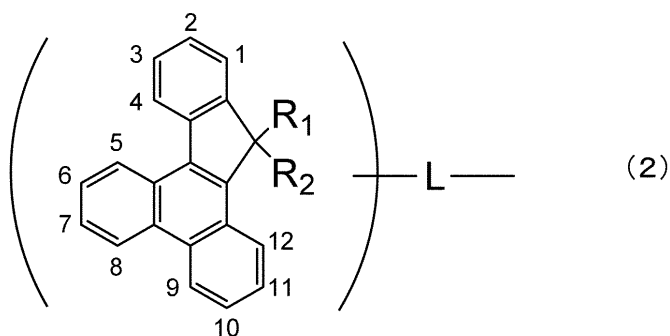


[式中、 $X_1 \sim X_{10}$ のうち少なくとも 1 つは下記一般式 (2) で表される。

【 0 0 1 1 】

10

【化 2】



20

(式中、 L は連結基であり、位置 1 ~ 12 のいずれかの位置と連結する。なお、式中の番号は、連結基 L の連結位置を示すための番号である。連結されなかった位置 1 ~ 12 は、水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環基のいずれかで置換される。 L は、単結合、置換または無置換のアルキレン基、置換または無置換のアリーレン基、置換または無置換の複素環骨格を有する 2 価の基のいずれかを示す。 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基のいずれかを示す。) $X_1 \sim X_{10}$ のうち一般式 (2) でないものは、それぞれ独立に、水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環基のいずれかを示す。]

30

【 0 0 1 2 】

かかる有機電界発光素子用化合物によれば、有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、十分長い駆動寿命を得ることが可能となる。本発明の有機電界発光素子用化合物によりこのような効果が得られる理由は必ずしも明らかでないが、本発明者らは次のように考えている。

【 0 0 1 3 】

対称性の高い分子は、駆動に伴う発熱や時間経過により容易に分子が配列し、薄膜の結晶化が生じるため、有機電界発光素子の材料として用いた場合に、十分に長い駆動寿命を得ることができない。本発明の有機電界発光素子用化合物は、アントラセン上に少なくとも 1 つの一般式 (2) で表される立体障害の大きな置換基を有している。これにより、分子全体の対称性が低下し、結晶性が低下するために、安定な非晶質膜を作製することができ、十分に長い駆動寿命が得られると考えられる。

40

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、陽極と陰極からなる一对の電極の間に、発光層を含む少なくとも 1 層の有機層が挟持された有機電界発光素子において、前記有機層の少なくとも 1 層が、一般式 (1) に記載の化合物を単独もしくは混合物の成分として含有することを特徴とする有機電界発光素子である。この有機電界発光素子によれば、上記本発明の有機電界発光素子用化合物を含むので、十分に長い駆動寿命を得ることが可能となる。

【 0 0 1 5 】

50

また、本発明は、陽極と陰極からなる一対の電極の間に、発光層を含む少なくとも１層の有機層が挟持された有機電界発光素子において、前記発光層が一般式（１）に記載の化合物とトリアールアミン誘導体との混合層からなることを特徴とする有機電界発光素子である。この有機電界発光素子によれば、上記本発明の有機電界発光素子用化合物の結晶性が低いために、トリアールアミン誘導体との安定な非晶質の混合層を形成することができ、十分に長い駆動寿命を得ることが可能となる。

【００１６】

また、本発明は、陽極と陰極からなる一対の電極の間に、ホール注入層を含む複数の有機層が挟持された有機電界発光素子において、前記ホール注入層が一般式（１）に記載の化合物と電子アクセプター化合物との混合層からなることを特徴とする有機電界発光素子である。この有機電界発光素子によれば、上記本発明の有機電界発光素子用化合物の結晶性が低いために、電子アクセプター化合物との安定な非晶質の混合層を形成することができ、十分に長い駆動寿命を得ることが可能となる。

10

【発明の効果】

【００１７】

本発明によれば、有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、十分に長い駆動寿命を得ることができる有機電界発光素子用化合物およびこの化合物を用いた有機電界発光素子を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

20

【図１】本発明の第１実施形態に係る有機電界発光素子を示す模式断面図である。

【図２】合成例１の本発明の化合物（１１）の赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図３】合成例１の本発明の化合物（１１）の¹H NMRスペクトルを示す図である。

【図４】合成例１の本発明の化合物（１１）の¹³C NMRスペクトルを示す図である。

【図５】合成例２の本発明の化合物（１２）の赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図６】合成例２の本発明の化合物（１２）の¹H NMRスペクトルを示す図である。

【図７】合成例２の本発明の化合物（１２）の¹³C NMRスペクトルを示す図である。

【図８】合成例３の本発明の化合物（１３）の赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図９】合成例３の本発明の化合物（１３）の¹H NMRスペクトルを示す図である。

【図１０】合成例３の本発明の化合物（１３）の¹³C NMRスペクトルを示す図である

30

。【図１１】合成例４の本発明の化合物（１４）の赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図１２】合成例４の本発明の化合物（１４）の¹H NMRスペクトルを示す図である。

【図１３】合成例４の本発明の化合物（１４）の¹³C NMRスペクトルを示す図である

【発明を実施するための形態】

【００１９】

以下、必要に応じて図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

40

【００２０】

（有機電界発光素子用化合物）

本発明の好適な実施形態に係る有機電界発光素子用化合物は、上記一般式（１）で表される特定の置換基を有するアントラセン化合物である。

【００２１】

一般式（１）中のアルキル基としては、直鎖状でも分岐を有するものであってもよく、炭素数１～１０のものが好ましく、置換基を有していてもよい。この場合の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲノ基、シリル基等が挙げられる。一般式（１）中のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、

50

n - または i - プロピル基、n - 、i - 、s - または t - ブチル基等が挙げられる。

【0022】

一般式(1)中のアリール基としては、単環もしくは多環のものであってよく、縮合環や環集合も含まれる。このようなアリール基としては、総炭素数6~20のものが好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオレニル基、o - 、m - または p - ビフェニル基等が挙げられ、特に好ましくはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基が挙げられる。これらのアリール基はさらに置換されていてもよく、このような置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、複素環基、アリールオキシ基、ハロゲノ基、シリル基等が挙げられる。

10

【0023】

一般式(1)中のアリール基の具体例としては、フェニル基、o - 、m - または p - トリル基、ナフチル基、アントリル基、フェニルアントリル基、トリルアントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、フルオレニル基等が挙げられ、特にフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基が好ましい。

【0024】

一般式(1)中の複素環基としては、ヘテロ原子としてO, N, Sを含有する5員または6員環の芳香族複素環基、および炭素数2~20の縮合多環芳香複素環基等が挙げられる。芳香族複素環基および縮合多環芳香複素環基としては、例えば、チエニル基、フリル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基、キノキサリル基等が挙げられる。これらの複素環基はさらに置換されていてもよく、このような置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、複素環基、アリールオキシ基、ハロゲノ基等が挙げられる。

20

【0025】

本発明の有機電界発光素子用化合物においては、化合物の化学的安定性および発光効率を向上させることができる点から、一般式(1)中、 X_9 、 X_{10} が、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基であることが好ましい。

【0026】

一般式(1)中、 $X_1 \sim X_{10}$ のうち少なくとも1つは一般式(2)で表される基を示すが、 $X_1 \sim X_{10}$ のうち1~3個が一般式(2)で表される基であることが好ましい。

30

一般式(1)中、 X_9 、 X_{10} 及び X_2 、 X_3 、 X_6 、 X_7 のうち少なくとも1つ以上が一般式(2)で表される基を示すことが好ましい。

一般式(1)は、 X_2 、 X_9 が一般式(2)で表される基を示すことが好ましい。

一般式(1)は、 X_9 、 X_{10} が一般式(2)で表される基を示すことが好ましい。

一般式(1)は、 X_9 が一般式(2)で表される基を示すことが好ましい。

これらの位置に一般式(2)で表される基が置換していることで、一般式(1)の化合物の化学的安定性を向上させることができ、また、分子の結晶性を低下させ、安定な非晶質膜を形成することができるためである。この結果、有機電界発光素子用化合物として用いた場合に、十分に長い駆動寿命を実現することが可能となる。

40

【0027】

一般式(1)中、 $X_1 \sim X_{10}$ のうち一般式(2)でないものは、それぞれ独立に、置換基または無置換のアリール基、置換または無置換の芳香族複素環基であることが好ましい。

【0028】

合成の容易さの点から、一般式(1)中、 X_1 、 X_4 、 X_5 、 X_8 は水素原子であることが好ましい。

【0029】

一般式(2)中のLのアルキリレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基等が挙げられる。

【0030】

50

一般式(2)中のLのアリーレン基の具体例としては、フェニレン基、ビフェニレン基、アントリレン基等の通常のアリーレン基の他、2個ないしそれ以上のアリーレン基が直接連結したものが挙げられる。また、連結基Lのアリーレン基は、2個ないしそれ以上のアリーレン基が、アルキレン基、-O-または-S-が介在して連結するものであってもよい。ここで、Rはアルキル基またはアリール基を表す。これらのアリーレン基はさらに置換されていてもよく、このような置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲノ基、シリル基等が挙げられる。

【0031】

一般式(2)中のLの複素環骨格を有する二価の基の具体例としては、ヘテロ原子としてO, N, Sを含有する5員または6員環の芳香族複素環基、および炭素数2~20の縮合多環芳香複素環基等が挙げられる。芳香族複素環基および縮合多環芳香複素環基としては、例えば、チエニル基、フリル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基、キノキサリル基等が挙げられる。これらの複素環基はさらに置換されていてもよく、このような置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲノ基等が挙げられる。

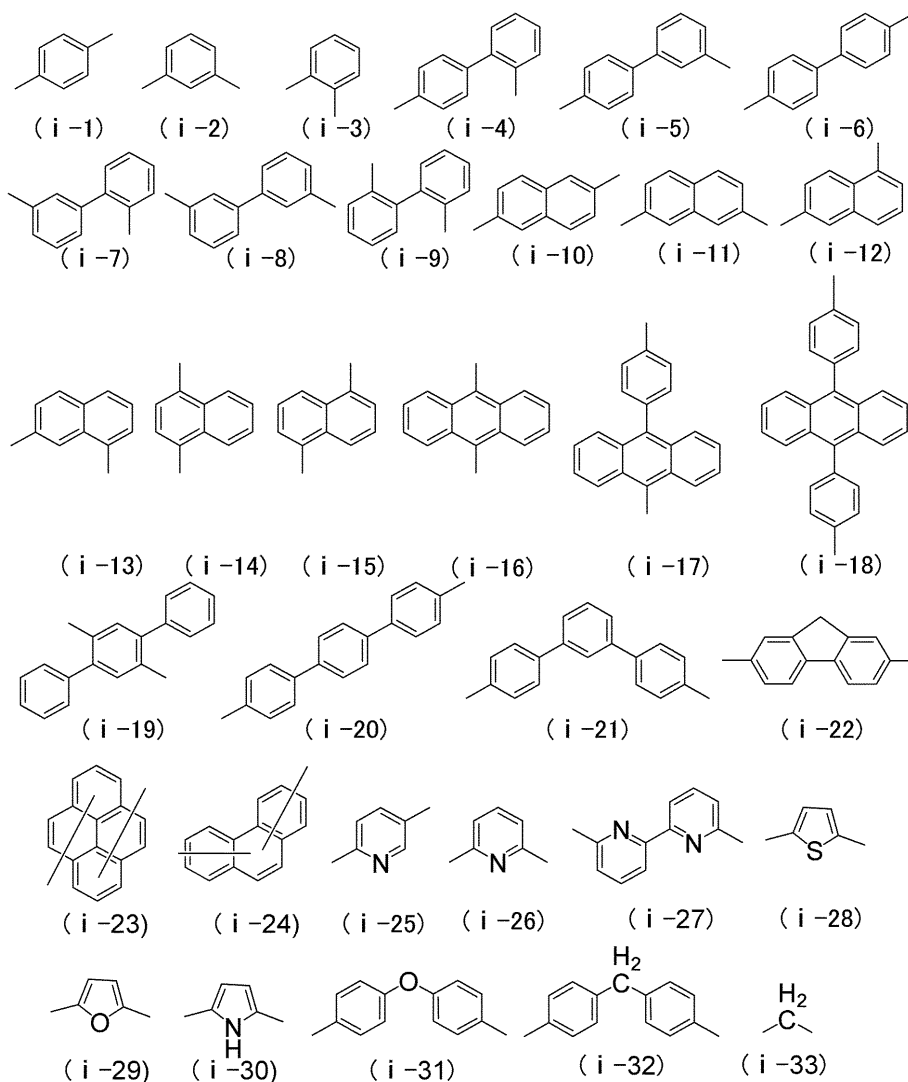
10

【0032】

下記式(i-1)~(i-33)に、Lの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【化3】

20



30

40

50

【 0 0 3 3 】

連結基 L は、単結合または、置換または無置換のアリーレン基であることが好ましい。また、置換または無置換のアリーレン基は、置換または無置換のフェニレン、ナフチレン基、ピフェニレン基であることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

合成の容易さの点から、一般式 (2) 中、連結基 L は、位置 1、2、3、4 のいずれかの位置と置換することが好ましく、L と連結されなかった位置 1 ~ 1 2 は、水素原子で置換されることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

合成の容易さおよびの化合物の安定性の点から、一般式 (2) 中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基のいずれかであることが好ましい。

10

【 0 0 3 6 】

本発明の化合物の分子量については特に限定は無いが、素子作成プロセスを考慮すると、分子量が 1 0 0 0 以下であることが好ましい。分子量が 1 0 0 0 以上の化合物は、溶解性が低下することで合成が困難になる他、塗布プロセスによる有機電界発光素子の作成が困難になるためである。また、蒸着プロセスによって有機電界発光素子を作成する場合においても、蒸着温度が 4 0 0 度以上の高温になり、材料の分解を生じる可能性があるためである。

【 0 0 3 7 】

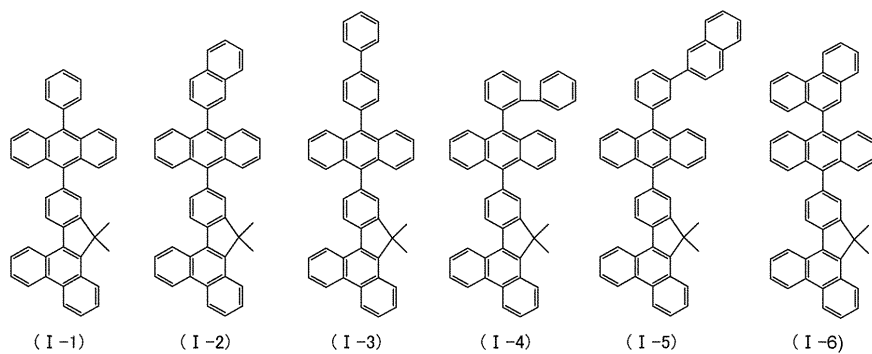
20

(有機電界発光素子用化合物の具体例)

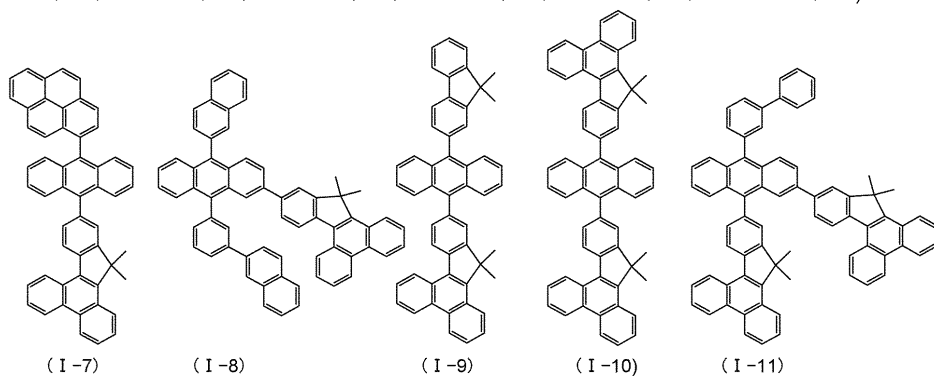
本発明の有機電界発光素子用化合物の好適な例としては、下記式 (I - 1) ~ (I - 2 0)、(I I - 1) ~ (I I - 2 0)、(I I I - 1) ~ (I I I - 1 3) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

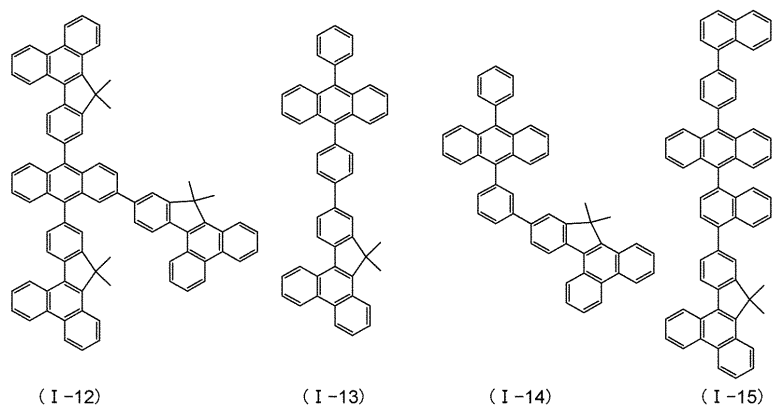
【化 4】



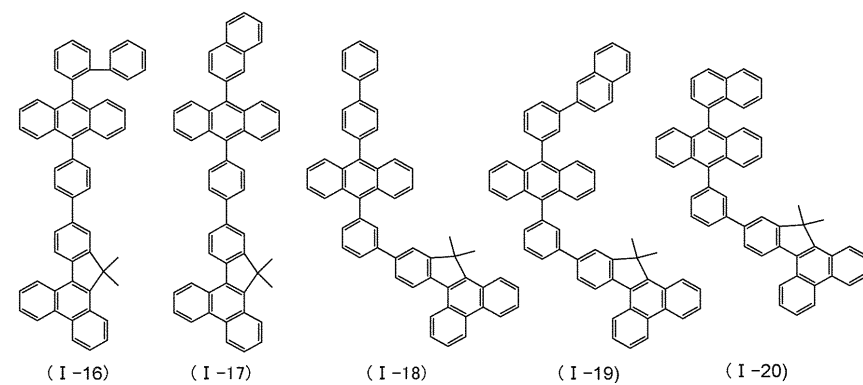
10



20

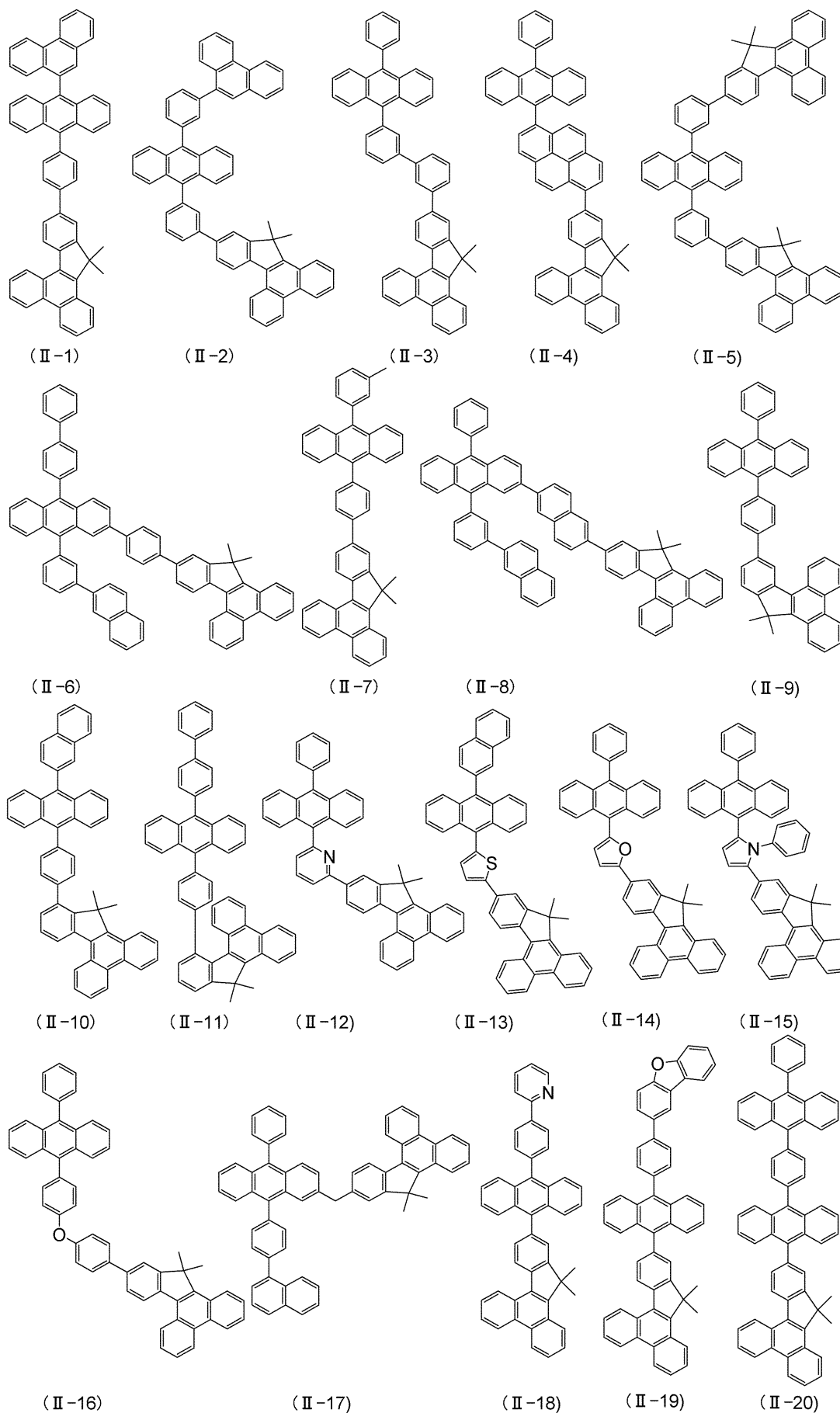


30



40

【化 5】



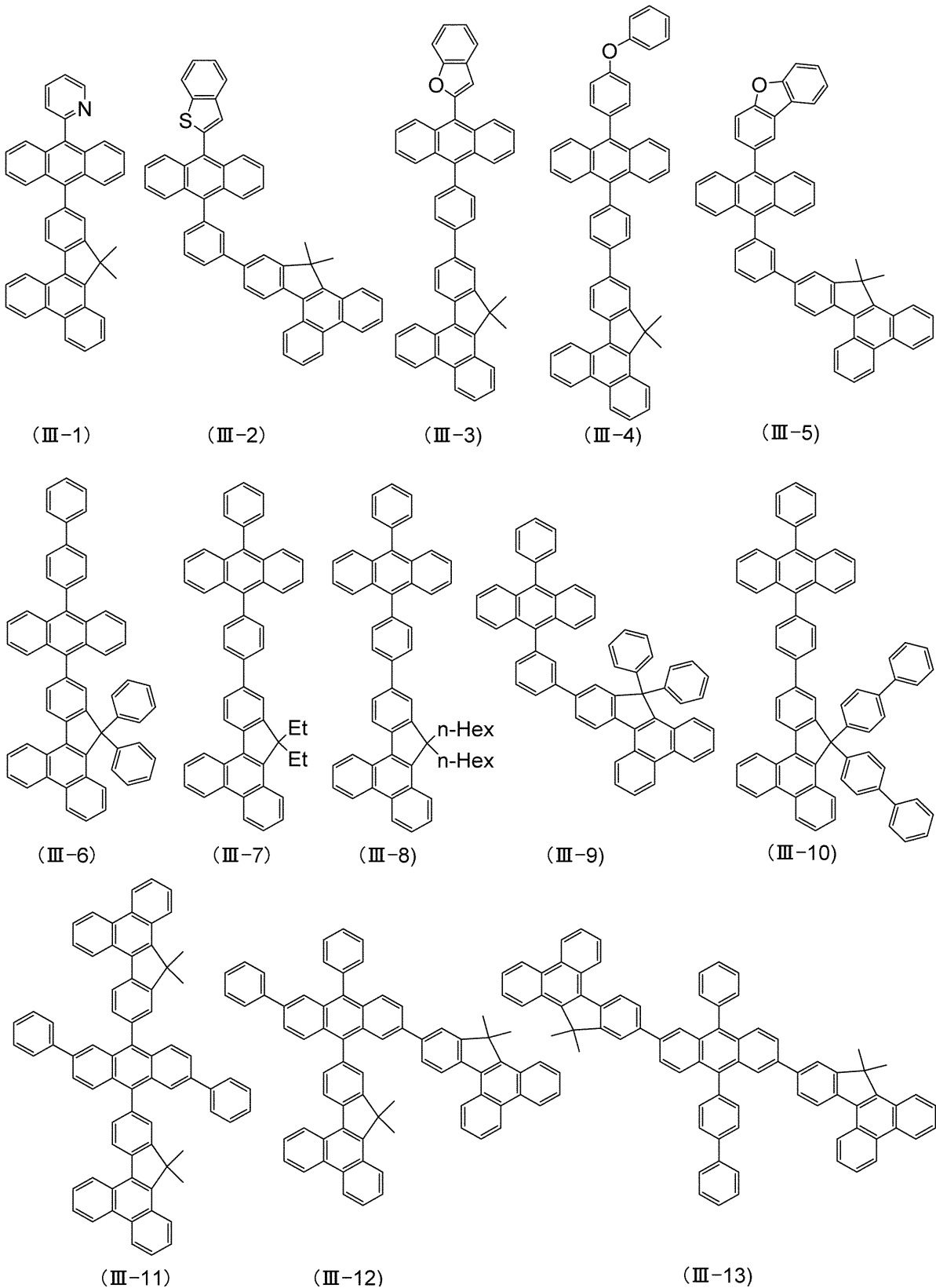
10

20

30

40

【化 6】



【 0 0 4 1 】

(有機電界発光素子)

図 1 は、本発明に係る有機電界発光素子の第 1 実施形態を示す模式断面図である。図 1 に示す有機電界発光素子 200 は互いに対向して配置されている 2 つの電極（第 1 の電極 1 及び第 2 の電極 2）により、ホール注入層 14、ホール輸送層 11、発光層 10、電子注入輸送層 13 が矜持された構造を有している。ホール注入層 14、ホール輸送層 11、

10

20

30

40

50

発光層 10、および電子注入輸送層 13 は、いずれも有機層であり、第 1 の電極 1 側からこの順に積層されている。なお、電子注入輸送層 13 は無機層（金属層、金属化合物層等）とすることもできる。

【0042】

なお、第 1 実施形態において、第 1 の電極 1 は基板 4 上に形成されているが、基板 4 側からの積層の順番を逆にしてもよい。つまり、基板 4 側から、第 2 の電極 2、電子注入輸送層 13、発光層 10、ホール輸送層 11、ホール注入層 14、第 1 の電極 1 の順で積層されていてもよい。

【0043】

また、本発明の有機電界発光素子用化合物は、上述したどの層に含まれていてもよいが、発光層およびホール注入層に含まれていることが望ましい。

10

【0044】

上記実施形態においては、第 1 の電極 1 および第 2 の電極 2 が、それぞれホール注入電極（陽極）および電子注入電極（陰極）として機能し、電源 P による電界の印加により、第 1 の電極 1 からホール（正孔）が注入されるとともに、第 2 の電極 2 から電子が注入され、これらの再結合に基づいて発光層中の有機電界発光素子用化合物が発光する。

【0045】

また、発光層 10、電子注入輸送層 13、ホール注入層 14、およびホール輸送層 11 の好適な厚さは、いずれも 1 ~ 200 nm である。

【0046】

20

（基板）

基板 4 としては、従来の有機電界発光素子が備えているものであれば、特に限定されることなく用いることができ、ガラス、石英等の非晶質基板、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InP 等の結晶基板、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pd、SUS 等の金属基板等を用いることができる。また、結晶質又は非晶質のセラミック、金属、有機物等の薄膜を所定基板上に形成したものを用いてもよい。

【0047】

基板 4 の側を光取り出し側とする場合には、基板 4 としてガラスや石英等の透明基板を用いることが好ましく、特に、安価なガラスの透明基板を用いることが好ましい。透明基板には、発光色の調整のために、色フィルター膜や蛍光物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜等を設けてもよい。

30

【0048】

（第 1 の電極）

第 1 の電極 1 はホール注入電極（陽極）として機能する。そのため、第 1 の電極 1 の材料としては、従来の有機電界発光素子が備えているものであれば、特に限定されることなく用いることができるが、その第 1 の電極 1 に効率よく且つ均一に電界を印加できる材料が好ましい。

【0049】

また、基板 4 の側を光取り出し側とする場合、有機電界発光素子の発光波長領域である波長 400 nm ~ 700 nm における透過率、特に RGB 各色の波長における第 1 の電極 1 の透過率は、50 % 以上であることが好ましく、80 % 以上であることがより好ましく、90 % 以上であることが更に好ましい。第 1 の電極 1 の透過率が 50 % 未満であると、発光層 10 からの発光が減衰されて、画像表示に必要な輝度が得られなくなる。

40

【0050】

光透過率の高い第 1 の電極 1 は、各種酸化物で構成される透明導電膜を用いて構成することができる。係る材料としては、酸化インジウム（ In_2O_3 ）、酸化スズ（ SnO_2 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドープ酸化インジウム（IZO）等が好ましく、中でも、ITO は、面内の比抵抗が均一な薄膜を容易に得ることができる点で特に好ましい。

【0051】

50

第1の電極1の膜厚は、上述の光透過率を考慮して決定することが好ましい。例えば、酸化物透明電極を用いる場合、その膜厚は、好ましくは10～500nm、より好ましくは30～300nmである。第1の電極1の膜厚が500nmを超えると、光透過率が不十分になるとともに、基板4からの第1の電極1の剥離が発生する場合がある。また、膜厚の減少に伴い光透過率は向上するが、膜厚が10nm未満の場合、抵抗が大きくなり、有機電界発光素子の駆動電圧を上昇させる傾向がある。

【0052】

(第2の電極)

第2の電極2は電子注入電極(陰極)として機能する。第2の電極2の材料としては、従来の有機電界発光素子が備えているものであれば、特に限定されることなく用いることができるが、金属材料、有機金属錯体もしくは金属化合物等が挙げられ、発光層10に効率的且つ確実に電子を注入できるように、仕事関数が比較的低い材料を用いると好ましく、また透明であってもよい。

10

【0053】

第2の電極2を構成する金属材料の具体例としては、Li、Na、KもしくはCs等のアルカリ金属、Mg、Ca、SrもしくはBa等のアルカリ土類金属、あるいはAl(アルミニウム)が挙げられる。また、La、Ce、Sn、ZnもしくはZr等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属と特性に近い金属を用いることもできる。更には、上記金属材料の酸化物もしくはハロゲン化物を用いることもできる。更に、上記材料を含む混合物もしくは合金であってもよく、これらを複数積層してもよい。

20

【0054】

第2の電極2の膜厚は、電子を均一に注入できる程度であればよく、0.1nm以上とすればよい。

【0055】

なお、第2の電極2上には補助電極を設けてもよい。これにより、電子注入層13や発光層10への電子注入効率を向上させることができ、また、発光層10や電子注入層13への水分または有機溶媒の浸入を防止することができる。補助電極の材料としては、仕事関数および電荷注入能力に関する制限がないため、一般的な金属を用いることができるが、導電率が高く、取り扱いが容易な金属を用いることが好ましい。また、特に第2の電極2が有機材料を含む場合には、有機材料の種類や密着性に応じて、適宜選択することが好ましい。

30

【0056】

補助電極に用いられる材料としては、Al、Ag、In、Ti、Cu、Au、Mo、W、Pt、Pd、Ni等が挙げられるが、中でもAlおよびAg等の低抵抗の金属を用いることにより電子注入効率を更に高めることができる。また、TiN等の金属化合物を用いることにより、一層高い封止性を得ることができる。これらの材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。また、2種以上の金属を用いる場合は合金として用いてもよい。このような補助電極は、例えば、真空蒸着法等によって形成可能である。

【0057】

40

(ホール注入層)

ホール注入層14は、第1の電極1からのホール(正孔)の注入を容易にする機能を有する化合物を含有する層である。具体的には、アリアルアミン、フタロシアニン、ポリアニリン/有機酸、ポリチオフェン/ポリマー酸等を少なくとも1種用いて形成することができる。本発明の一般式(1)で表される化合物は仕事関数が第1の電極1に比べて大きいため、通常はホール注入層14には適さない材料である。しかしながら、塩化アンチモンや塩化鉄、酸化モリブデン等の電子アクセプターを用いて強制的にホール(正孔)を発生させた場合には、第1の電極1からのホール注入が容易になるため、本発明の一般式(1)で表される化合物もホール注入層14として用いることができる。特に、本発明の一般式(1)で表される化合物は結晶性が低いために、電子アクセプター化合物との安定な

50

非晶質の混合層を形成することができ、十分に長い輝度半減寿命を得ることが可能となる。

【0058】

(ホール輸送層)

ホール輸送層11は、注入されたホール(正孔)を発光層10に輸送する機能、および発光層10中の電子がホール輸送層11に注入されるのを妨げる機能を有する化合物を含有する層である。ホール輸送層11は、トリアリールメタン誘導体、トリアリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフエンおよびその誘導体、カルバゾール誘導体、もしくはアントラセン誘導体等の炭化水素化合物などを少なくとも1種用いて形成することができる。また本発明の一般式(1)で表される化合物もホール輸送層11として用いることができる。

10

【0059】

なお、ホール注入層14とホール輸送層11の機能を併せ持つ材料であれば、ホール注入輸送層として、単層で二層分の機能を果たす事が可能である。一方で、ホール注入層14やホール輸送層11を、更に複数の層に機能分離して使用することも可能である。

【0060】

(発光層)

発光層10は、注入されたホール(正孔)および電子の輸送機能とホール(正孔)と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する化合物を含有する層である。ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、ピレン誘導体、フルオランテン誘導体、ナフタセン誘導体等の炭化水素系の化合物が好ましく用いられる。本発明の一般式(1)で表される化合物は発光層10に用いられることが好ましく、通常はホスト材料として用いられる。本発明の一般式(1)で表される化合物は結晶性が低く、安定な非晶質膜を形成することができるために、従来の有機電界発光素子と比較して、十分に長い輝度半減寿命を得ることが可能となる。

20

【0061】

発光層10にはホスト材料の他に、発光ドーピング材料として、他の蛍光性物質を含有させてもよい。蛍光性物質としては、例えば、キナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体化合物、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、フルオランテン、ピレン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体、フェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体、芳香族アミン誘導体等が挙げられる。特に、アミノナフタレン誘導体、アミノピレン誘導体、アミノフェナントレン誘導体、アミノフルオレン誘導体、アミノクリセン誘導体、アミノアントラセン誘導体、アミノペリレン誘導体等の芳香族アミン誘導体は非常に好ましい材料である。ドーパント材料の好適な含有量は、ホスト材料とドーパント材料の組み合わせにより異なるが、発光層の構成材料全体を基準として0.1~30質量%であることが好ましく、1~10質量%であることがより好ましい。

30

【0062】

発光層6にはホスト材料、発光ドーピング材料の他の化合物を含有させても良い。他の化合物を混合することによりキャリアの輸送を調整することができ、蛍光色素を混合することにより発光色を変換させて使用することができる。キャリアの輸送を調整する化合物としては、例えば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体化合物、キノキサリン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、イミダゾピリジン誘導体、イミダゾピリミジン誘導体、フェナントロリン誘導体等の電子輸送性化合物、またはトリアリールアミン誘導体等のホール輸送性化合物等を好ましく用いることができる。本発明の一般式(1)で表される化合物は、結晶性が低いために、電子輸送性化合物やホール輸送性化合物と安定な非晶質の混合層を形成することができ、十分に長い駆動寿命を得ることが可能となる。

40

【0063】

50

(電子輸送層)

電子輸送層 13 は、注入された電子を輸送する機能および発光層 10 から電子輸送層 13 中にホールが注入されるのを妨げる機能を有するものである。電子輸送層 13 は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の 8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体化合物、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサライド誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、イミダゾピリジン誘導体、イミダゾピリミジン誘導体、フェナントロリン誘導体等の複素環化合物、アントラセン誘導体やフルオランテン誘導体等の炭化水素誘導体を少なくとも 1 種用いて形成することができる。また本発明の一般式(1)で表される化合物も電子輸送層として用いることができ、特に発光層に一般式(1)で表される化合物を用いた場合には、同一の材料を電子輸送層に用いることが好ましい。

10

【0064】

(電子注入層)

電子注入層 13 は、第 2 の電極 2 からの電子の注入を容易にする機能の他、第 2 の電極 2 との密着性を高める機能を有するものである。電子注入層 8 は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の 8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサライド誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、イミダゾピリジン誘導体、イミダゾピリミジン誘導体、フェナントロリン誘導体等を少なくとも 1 種用いて形成することができる。本発明の一般式(1)で表される化合物は、通常は電子注入層 8 に適さないが、電子注入性に優れた第 2 の電極 2 を用いた場合や、アルカリ金属やアルカリ土類金属等の比較的仕事関数の小さい金属およびその塩をドーピングすることで電子注入層 13 として使用することができる。

20

【0065】

本実施形態に係る有機電界発光素子は、発光層 10、ホール注入層 14、電子輸送層 13 に本発明の有機電界発光素子用化合物を含有させること以外は、公知の方法で製造できる。そのような発光層 10、ホール注入層 14、電子輸送層 13 を含めて各有機層を形成する方法としては、真空蒸着法、イオン化蒸着法、塗布法等を、有機層を構成する材料に応じて、適宜選択して採用することができる。

30

【0066】

塗布法の実施例としては、スピンコート法や、グラビア印刷等の各種印刷方法、インクジェット法等が挙げられる。この塗布法に用いられる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレンなどの炭化水素系の溶媒や、ジクロロエタン等のハロゲン系の溶媒が挙げられる。本発明の一般式(1)で表される化合物は、対称性が低いことから溶解性が高く、塗布プロセスによっても十分に成膜が可能である。スピンコート法であれば、通常は 1~3% 程度の濃度の溶液とすることで、50nm から 200nm 程度の薄膜が形成可能である。

【0067】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に何ら限定されるものではない。

40

【実施例】

【0068】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の内容をより具体的に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

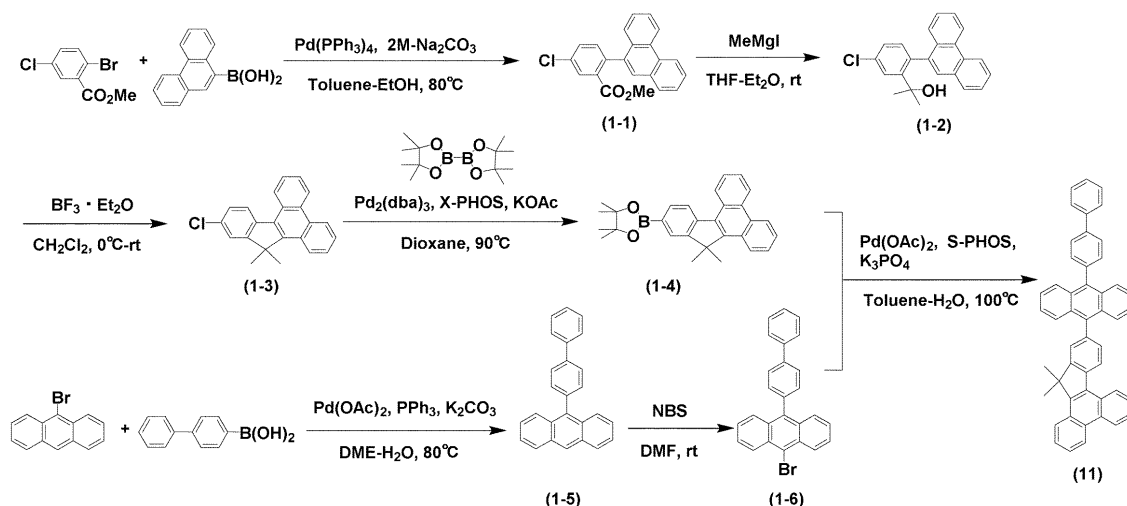
【0069】

<合成例 1>

下記化合物(11)を以下の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【0070】

【化 7】



10

【 0 0 7 1 】

(9 - (4 - クロロ - 2 - カルボメトキシフェニル) フェナントレン (1 - 1) の合成)

20

アルゴン気流下、2 - ブロモ - 5 - クロロ安息香酸メチル 15 . 32 g (61 . 4 mmol)、9 - フェナントレンボロン酸 15 . 00 g (67 . 5 mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 1 . 42 g (1 . 23 mmol) をトルエン 110 ml とエタノール 40 ml に溶解させた。次いで、炭酸ナトリウム 184 . 0 mmol を含む水溶液 92 ml を加え、加熱還流下で 19 時間攪拌した。室温まで冷却後、反応溶液に水を加え、トルエンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的の 9 - [(4 - クロロ - 2 - カルボメトキシ) フェニル] フェナントレン (1 - 1) の白色固体 (収量 21 . 16 g、収率 99 %) を得た。

【 0 0 7 2 】

30

(9 - [4 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルエチル) フェニル] フェナントレン (1 - 2) の合成)

アルゴン気流下、メチルヨウ化マグネシウム 180 . 0 mmol を含む脱水ジエチルエーテル溶液 90 ml に、上記の反応により合成した 9 - (4 - クロロ - 2 - カルボメトキシフェニル) フェナントレン (1 - 1) 21 . 16 g (61 . 0 mmol) を含む脱水テトラヒドロフラン溶液 180 ml を 30 分かけて滴下し、室温で 22 時間攪拌した。反応溶液に飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的の 9 - [4 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルエチル) フェニル] フェナントレン (1 - 2) の白色固体 (収量 17 . 37 g、収率 78 %) を得た。

【 0 0 7 3 】

40

(7 - クロロ - 9 , 9 - ジメチルジベンゾ [a , c] フルオレン (1 - 3) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した 9 - [4 - クロロ - 2 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルエチル) フェニル] フェナントレン (1 - 2) 17 . 37 g (50 . 0 mmol) を脱水ジクロロメタン 150 ml に溶解し、氷浴にて冷却した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 9 . 3 ml (75 . 0 mmol) を 10 分かけて滴下し、その後室温で 17 時間攪拌した。反応溶液に水を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的の 7 - クロロ - 9 , 9 - ジメチルジベンゾ [a , c] フルオレン (1 - 3) の白色固体 (収量 15 . 95 g、収率 97 %) を得た。

【 0 0 7 4 】

50

(7 - (9, 9 - ジメチルジベンゾ [a, c] フルオレン) ボロン酸ピナコールエステル (1 - 4) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した7 - クロロ - 9, 9 - ジメチルジベンゾ [a, c] フルオレン (1 - 3) 15.62 g (47.5 mmol)、ビス (ピナコラト) ジボロン 18.11 g (71.3 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) 0.44 g (0.48 mmol)、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 4', 6' - トリイソプロピルピフェニル 0.46 g (0.96 mmol)、酢酸カリウム 13.99 g (142.5 mmol) を脱水 1, 4 - ジオキサン 40 ml に溶解させ、加熱還流下で3時間攪拌した。室温まで冷却後、減圧下で濃縮し、水を加えた後、クロロホルムで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製後、ジクロロメタン - ヘキサンで再結晶し、目的の7 - (9, 9 - ジメチルジベンゾ [a, c] フルオレン) ボロン酸ピナコールエステル (1 - 4) の白色粉末 (収量 18.37 g、収率 92%) を得た。

10

【0075】

(9 - (1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) アントラセン (1 - 5) の合成)

アルゴン気流下、9 - プロモアントラセン 5.43 g (21.0 mmol)、4 - ビフェニルボロン酸 4.75 g (24.0 mmol)、酢酸パラジウム (0) 0.090 g (0.40 mmol)、トリフェニルホスフィン 0.21 g (0.80 mmol) をエチレンジングリコールジメチルエーテル 80 ml に溶解させた。次いで、炭酸カリウム 60.0 mmol を含む水溶液 30 ml を加え、加熱還流下で17時間攪拌した。室温まで冷却後、減圧下で濃縮し、メタノールと水を加え、析出した固体をろ過した。得られた固体をカラムクロマトグラフィーで精製後、ジクロロメタン - メタノールで再結晶し、目的の9 - (1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) アントラセン (1 - 5) の白色固体 (収量 7.00 g、収率 99%) を得た。

20

【0076】

(9 - (1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) - 10 - プロモアントラセン (1 - 6) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した9 - (1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) アントラセン (1 - 5) 7.00 g (21.0 mmol) を脱水ジメチルホルムアミド 150 ml に溶解し、氷浴にて冷却した。N - プロモスクシンイミド 25.4 mmol を含む脱水ジメチルホルムアミド溶液 20 ml を10分かけて滴下し、その後室温で16時間攪拌した。反応溶液に水とメタノールを加え、析出した固体をろ過し、メタノールで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥し、目的の9 - (1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) - 10 - プロモアントラセン (1 - 6) の白色粉末 (収量 8.25 g、収率 95%) を得た。

30

【0077】

(7 - [10 - (1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) アントラセン - 9 - イル] - 9, 9 - ジメチルジベンゾ [a, c] フルオレン (11) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した7 - (9, 9 - ジメチルジベンゾ [a, c] フルオレン) ボロン酸ピナコールエステル (1 - 4) 0.991 g (2.36 mmol)、9 - (1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) - 10 - プロモアントラセン (1 - 6) 0.819 g (2.00 mmol)、酢酸パラジウム (0) 0.009 g (0.04 mmol)、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 6' - ジメトキシビフェニル 0.033 g (0.08 mmol)、リン酸カリウム三塩基酸 0.849 g (4.00 mmol) をトルエン 20 ml と水 0.5 ml に溶解させ、加熱還流下で22時間攪拌した。室温まで冷却後、減圧下で濃縮し、水を加えた後、クロロホルムで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製後、ジクロロメタン - メタノールで再結晶し、目的の7 - [10 - (1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) アントラセン - 9 - イル] - 9, 9 - ジメチルジベンゾ [a, c] フルオレン (11) の白色粉末 (収量 0.92 g、収率 74%) を得た。更に、昇華精製を行

40

50

い、純度 99.8% 品 (高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により純度確認) を得た。

【0078】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 622 (M^+)$ にピークが確認された。また、この化合物を赤外吸収分光 (IR) 法を用いて分析したところ、図 2 に示す IR スペクトルが得られた。更に、この化合物を 1H -核磁気共鳴 (1H -NMR) 法を用いて分析したところ、図 3 に示す 1H -NMR スペクトルが得られ、 ^{13}C -核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) 法を用いて分析したところ、図 4 に示す ^{13}C -NMR スペクトルが得られた。これらにより、合成例 1 で得られた化合物が化合物 (11) であることが確認された。

10

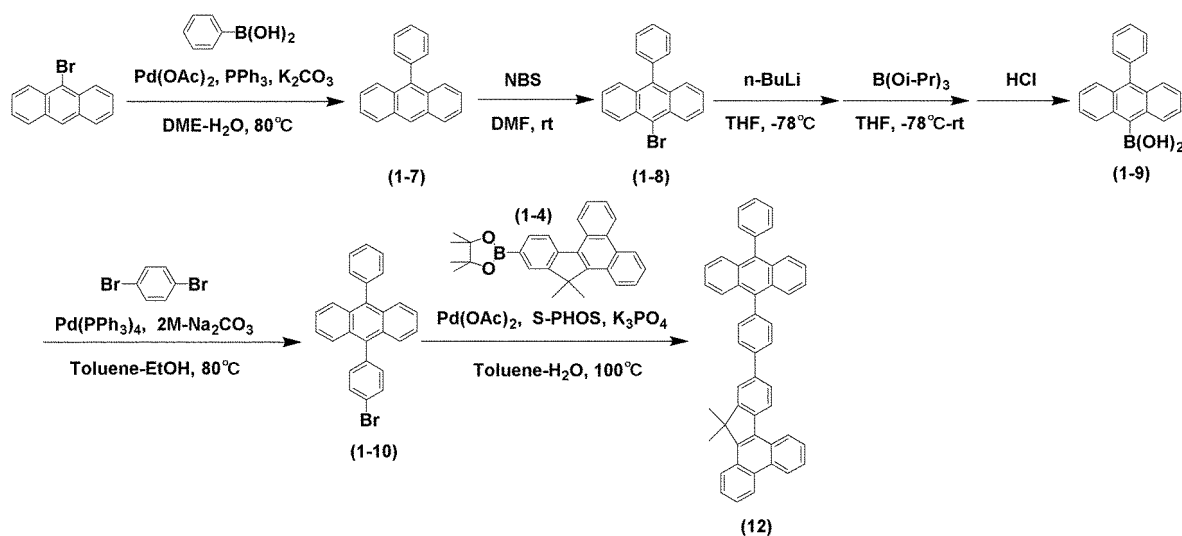
【0079】

< 合成例 2 >

下記化合物 (12) を以下の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【0080】

【化 8】



20

30

【0081】

(9-フェニルアントラセン (1-7) の合成)

アルゴン気流下、9-プロモアントラセン 25.53 g (99.3 mmol)、フェニルボロン酸 14.51 g (119.0 mmol)、酢酸パラジウム (0) 0.45 g (2.0 mmol)、トリフェニルホスフィン 1.05 g (4.0 mmol) をエチレングリコールジメチルエーテル 400 ml に溶解させた。次いで、炭酸カリウム 300.0 mmol を含む水溶液 150 ml を加え、加熱還流下で 17 時間攪拌した。室温まで冷却後、減圧下で濃縮し、メタノールと水を加え、析出した固体をろ過した。得られた固体をカラムクロマトグラフィーで精製後、ジクロロメタン-メタノールで再結晶し、目的の 9-フェニルアントラセン (1-7) の白色固体 (収量 24.58 g、収率 97%) を得た。

40

【0082】

(9-プロモ-10-フェニルアントラセン (1-8) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した 9-フェニルアントラセン (1-7) 24.58 g (96.7 mmol) を脱水ジメチルホルムアミド 500 ml に溶解し、氷浴にて冷却した。N-プロモスクシンイミド 106.4 mmol を含む脱水ジメチルホルムアミド溶液 100 ml を 1 時間かけて滴下し、その後室温で 18 時間攪拌した。反応溶液に水とメタノールを加え、析出した固体をろ過し、メタノールで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥し、目的の 9-プロモ-10-フェニルアントラセン (1-8) の白色粉末 (収量 30.26 g、収率 94%) を得た。

【0083】

50

(9 - (10 - フェニルアントラセン) ボロン酸 (1 - 9) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した 9 - ブロモ - 10 - フェニルアントラセン (1 - 8) 9.99 g (30.0 mmol) を脱水テトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、-78℃ に冷却した。n - ブチルリチウム 33.0 mmol を含む脱水ヘキサン溶液 21 ml を 20 分間かけて滴下し、その後 -78℃ で 1 時間攪拌した。ホウ酸トリイソプロピル 9.0 ml (39.0 mmol) を 5 分間かけて滴下し、-78℃ で 1 時間攪拌後、室温で 2 時間攪拌した。反応溶液を氷浴で冷却し、希塩酸を加え、30 分間攪拌後、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた組成物をジエチルエーテルで洗浄し、目的の 9 - (10 - フェニルアントラセン) ボロン酸 (1 - 9) の白色粉末 (収量 7.04 g、収率 79%) を得た。

10

【 0084 】

(9 - (4 - ブロモフェニル) - 10 - フェニルアントラセン (1 - 10) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した 9 - (10 - フェニルアントラセン) ボロン酸 (1 - 9) 3.58 g (12.0 mmol)、1,4 - ジブロモベンゼン 11.32 g (48.0 mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 0.28 g (0.24 mmol) をトルエン 80 ml とエタノール 10 ml に溶解させた。次いで、炭酸ナトリウム 36.0 mmol を含む水溶液 18 ml を加え、加熱還流下で 18 時間攪拌した。室温まで冷却後、反応溶液に水を加え、トルエンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的の 9 - (4 - ブロモフェニル) - 10 - フェニルアントラセン (1 - 10) の白色固体 (収量 2.50 g、収率 51%) を得た。

20

【 0085 】

(7 - [4 - (10 - フェニルアントラセン - 9 - イル) フェニル] - 9,9 - ジメチルジベンゾ [a, c] フルオレン (12) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した 7 - (9,9 - ジメチルジベンゾ [a, c] フルオレン) ボロン酸ピナコールエステル (1 - 4) 0.972 g (2.31 mmol)、9 - (4 - ブロモフェニル) - 10 - フェニルアントラセン (1 - 10) 0.818 g (2.00 mmol)、酢酸パラジウム (0) 0.009 g (0.04 mmol)、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2',6' - ジメトキシビフェニル 0.033 g (0.08 mmol)、リン酸カリウム三塩基酸 0.849 g (4.00 mmol) をトルエン 15 ml と水 0.5 ml に溶解させ、加熱還流下で 16 時間攪拌した。室温まで冷却後、減圧下で濃縮し、水を加えた後、クロロホルムで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製後、ジクロロメタン - メタノールおよびトルエンで再結晶し、目的の 7 - [4 - (10 - フェニルアントラセン - 9 - イル) フェニル] - 9,9 - ジメチルジベンゾ [a, c] フルオレン (12) の白色粉末 (収量 1.13 g、収率 90%) を得た。更に、昇華精製を行い、純度 99.6% 品 (高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により純度確認) を得た。

30

【 0086 】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 622$ (M^+) にピークが確認された。また、この化合物を赤外吸収分光 (IR) 法を用いて分析したところ、図 5 に示す IR スペクトルが得られた。更に、この化合物を 1H - 核磁気共鳴 (1H - NMR) 法を用いて分析したところ、図 6 に示す 1H - NMR スペクトルが得られ、 ^{13}C - 核磁気共鳴 (^{13}C - NMR) 法を用いて分析したところ、図 7 に示す ^{13}C - NMR スペクトルが得られた。これらにより、合成例 2 で得られた化合物が化合物 (12) であることが確認された。

40

【 0087 】

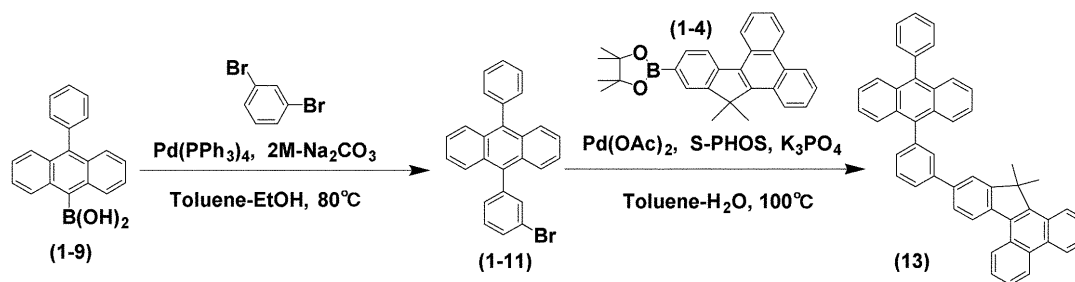
< 合成例 3 >

下記化合物 (13) を以下の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【 0088 】

50

【化 9】



【 0 0 8 9 】

10

(9 - (3 - ブロモフェニル) - 10 - フェニルアントラセン (1 - 11) の合成)
アルゴン気流下、上記の反応により合成した 9 - (10 - フェニルアントラセン) ボロン酸 (1 - 9) 3.26 g (10.9 mmol)、1,3-ジブロモベンゼン 6.6 ml (54.8 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0) 0.25 g (0.22 mmol) をトルエン 60 ml とエタノール 8 ml に溶解させた。次いで、炭酸ナトリウム 34.0 mmol を含む水溶液 17 ml を加え、加熱還流下で 16 時間攪拌した。室温まで冷却後、反応溶液に水を加え、トルエンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的の 9 - (3 - ブロモフェニル) - 10 - フェニルアントラセン (1 - 11) の白色固体 (収量 2.92 g、収率 65%) を得た。

20

【 0 0 9 0 】

(7 - [3 - (10 - フェニルアントラセン - 9 - イル) フェニル] - 9,9 - ジメチルジベンゾ [a , c] フルオレン (13) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した 7 - (9,9 - ジメチルジベンゾ [a , c] フルオレン) ボロン酸ピナコールエステル (1 - 4) 1.58 g (3.75 mmol)、9 - (3 - ブロモフェニル) - 10 - フェニルアントラセン (1 - 11) 1.28 g (3.13 mmol)、酢酸パラジウム (0) 0.014 g (0.06 mmol)、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2',6' - ジメトキシビフェニル 0.049 g (0.12 mmol)、リン酸カリウム三塩基酸 1.32 g (6.26 mmol) をトルエン 15 ml と水 0.5 ml に溶解させ、加熱還流下で 16 時間攪拌した。室温まで冷却後、減圧下で濃縮し、水を加えた後、クロロホルムで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製後、ジクロロメタン - メタノールおよびトルエン - メタノールで再結晶し、目的の 7 - [3 - (10 - フェニルアントラセン - 9 - イル) フェニル] - 9,9 - ジメチルジベンゾ [a , c] フルオレン (13) の白色粉末 (収量 1.45 g、収率 74%) を得た。更に、昇華精製を行い、純度 99.9% 品 (高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により純度確認) を得た。

30

【 0 0 9 1 】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 622 (M^+)$ にピークが確認された。また、この化合物を赤外吸収分光 (IR) 法を用いて分析したところ、図 8 7 に示す IR スペクトルが得られた。更に、この化合物を 1H - 核磁気共鳴 (1H - NMR) 法を用いて分析したところ、図 9 に示す 1H - NMR スペクトルが得られ、 ^{13}C - 核磁気共鳴 (^{13}C - NMR) 法を用いて分析したところ、図 10 に示す ^{13}C - NMR スペクトルが得られた。これらにより、合成例 3 で得られた化合物が化合物 (13) であることが確認された。

40

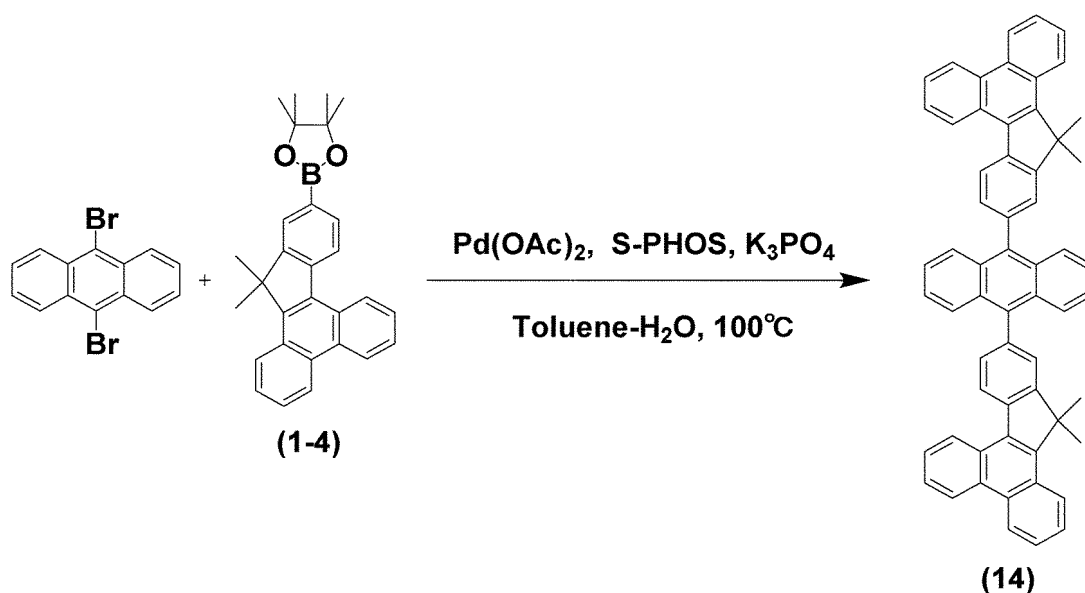
【 0 0 9 2 】

< 合成例 4 >

下記化合物 (14) を以下の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【 0 0 9 3 】

【化 10】



10

【0094】

(9,10-ビス(9,9-ジメチルジベンゾ[*a*,*c*]フルオレン-7-イル)アントラセン(14)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した7-(9,9-ジメチルジベンゾ[*a*,*c*]フルオレン)ボロン酸ピナコールエステル(1-4) 1.85 g (4.40 mmol)、9,10-ジプロモアントラセン 0.67 g (2.00 mmol)、酢酸パラジウム(0) 0.018 g (0.08 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル 0.066 g (0.16 mmol)、リン酸カリウム三塩基酸 1.69 g (8.00 mmol)をトルエン 20 ml と水 0.5 ml に溶解させ、加熱還流下で53時間攪拌した。室温まで冷却後、ソックスレー抽出器を用いて、クロロホルムで抽出した。得られた粗生成物をクロロホルムで洗浄し、目的の9,10-ビス(9,9-ジメチルジベンゾ[*a*,*c*]フルオレン-7-イル)アントラセン(14)の白色粉末(収量 0.73 g、収率 48%)を得た。更に、昇華精製を行い、純度 99.6%品(高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により純度確認)を得た。

30

【0095】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 762 (M^+)$ にピークが確認された。また、この化合物を赤外吸収分光(IR)法を用いて分析したところ、図11に示すIRスペクトルが得られた。更に、この化合物を ^1H -核磁気共鳴(^1H -NMR)法を用いて分析したところ、図12に示す ^1H -NMRスペクトルが得られ、 ^{13}C -核磁気共鳴(^{13}C -NMR)法を用いて分析したところ、図13に示す ^{13}C -NMRスペクトルが得られた。これらにより、合成例4で得られた化合物が化合物(14)であることが確認された。

40

【0096】

<実施例1>

ガラス基板上にRFスパッタ法で、ITO透明電極を100 nmの厚さに成膜し、パターンニングした。このITO透明電極付きガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。透明電極表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、層内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。

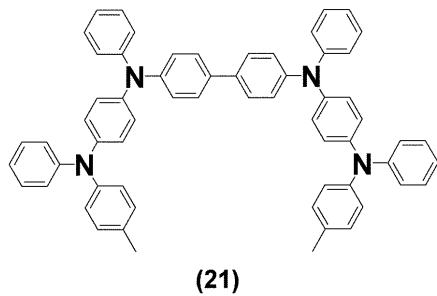
【0097】

次いで減圧状態を保ったまま、下記の構造を有するN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス[N-(4-メチルフェニル)-N-フェニル-(4-アミノフェニル)]-1,1

50

’ - ビフェニル - 4 , 4 ’ - ジアミン (2 1) を蒸着速度 0.1 nm/sec で 50 nm の厚さに蒸着し、ホール注入層とした。

【化 1 1】



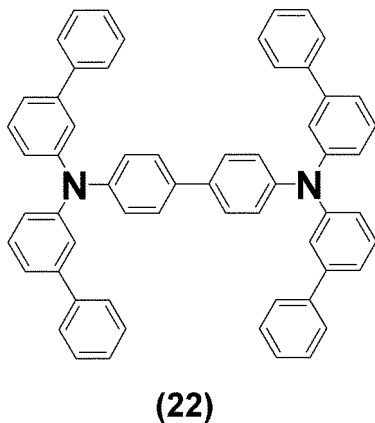
10

【 0 0 9 8 】

次いで、減圧状態を保ったまま、下記の構造を有する N , N , N ’ , N ’ - テトラキス (3 - ビフェニリル) - 1 , 1 ’ - ビフェニル - 4 , 4 ’ - ジアミン (2 2) を蒸着速度 0.1 nm/sec で 80 nm の厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。

【 0 0 9 9 】

【化 1 2】



20

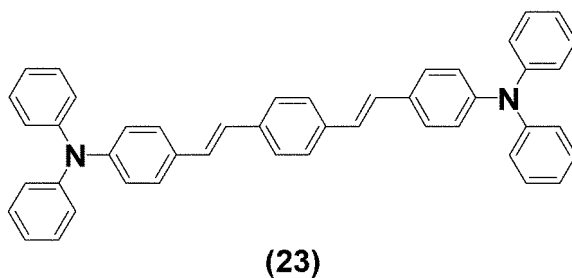
30

【 0 1 0 0 】

更に、減圧状態を保ったまま、ホスト材料として本発明の化合物 (1 1) と、ドーパントとして下記の構造の化合物 (2 3) とを、質量比 9 7 : 3 で、全体の蒸着速度 0.1 nm/sec として 40 nm の厚さに蒸着し発光層とした。

【 0 1 0 1 】

【化 1 3】



40

【 0 1 0 2 】

更に、減圧状態を保ったまま、本発明の化合物 (1 1) を蒸着速度 0.1 nm/sec で 20 nm の厚さに、Alq₃ を蒸着速度 0.1 nm/sec で 10 nm の厚さに相次いで蒸着し、電子注入輸送層とした。

50

【 0 1 0 3 】

次いで、LiFを蒸着速度0.1nm/secで0.5nmの厚さに蒸着し、電子注入電極とし、保護電極としてAlを100nmの厚さに蒸着し、最後にガラス封止して有機電界発光素子を得た。なお、化合物(11)の昇華精製は、蒸着前であれば、任意の段階で行うことができる。

【 0 1 0 4 】

この電界発光素子に直流電圧を印加したところ、10mA/cm²の電流密度で、初期輝度が690cd/m²、輝度半減寿命が4800時間の発光ドーパント由来の青色発光が得られた。

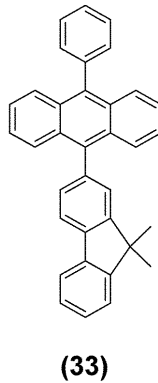
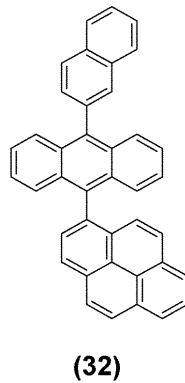
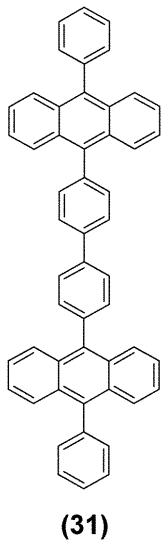
【 0 1 0 5 】

< 実施例2～28、比較例1～3 >

化合物(11)の代わりに表1に記載した化合物を用いた以外は実施例1と同様に電界発光素子を作製した。これらの素子の輝度半減時間と初期輝度を表1に示す。比較例に用いる化合物は下記に示す構造である。

【 0 1 0 6 】

【 化 1 4 】



【 0 1 0 7 】

【表 1】

	発光層のホスト化合物	輝度半減時間 (hr)	初期輝度 (cd/m ²)
実施例1	化合物11	4800	690
実施例2	化合物12	5300	700
実施例3	化合物13	5000	690
実施例4	化合物14	5100	680
実施例5	化合物 I - 2	4900	680
実施例6	化合物 I - 4	5000	690
実施例7	化合物 I - 6	4800	680
実施例8	化合物 I - 7	5200	680
実施例9	化合物 I - 8	5100	660
実施例10	化合物 I - 11	5000	690
実施例11	化合物 I - 12	4900	680
実施例12	化合物 I - 18	5100	690
実施例13	化合物 I - 20	5000	660
実施例14	化合物 II - 1	4800	650
実施例15	化合物 II - 2	5000	690
実施例16	化合物 II - 4	5000	680
実施例17	化合物 II - 9	4800	630
実施例18	化合物 II - 10	4700	680
実施例19	化合物 II - 11	4900	660
実施例20	化合物 II - 12	5000	690
実施例21	化合物 II - 16	5200	640
実施例22	化合物 II - 19	4500	670
実施例23	化合物 II - 20	4600	670
実施例24	化合物 III - 2	5100	680
実施例25	化合物 III - 5	4800	650
実施例26	化合物 III - 7	4900	680
実施例27	化合物 III - 9	5000	660
実施例28	化合物 III - 11	4900	660
比較例1	比較化合物31	2500	600
比較例2	比較化合物32	2100	550
比較例3	比較化合物33	1900	560

【0108】

実施例1～28および比較例1～3により、本発明の化合物が有機層に含まれた有機電界発光素子は、比較化合物(31)、(32)、(33)が含まれた有機電界発光素子と比較して、十分に長い駆動寿命を得ることが可能であることが示された。

【0109】

<実施例29>

ガラス基板上にRFスパッタ法で、ITO透明電極を100nmの厚さに成膜し、パターンニングした。このITO透明電極付きガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。透明電極表面をUV

/O₃ 洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、層内を 1×10^{-4} Pa 以下まで減圧した。

【0110】

次いで減圧状態を保ったまま、化合物(21)を蒸着速度 0.1 nm/sec で 50 nm の厚さに蒸着し、ホール注入層とした。

【0111】

次いで、減圧状態を保ったまま、化合物(22)を蒸着速度 0.1 nm/sec で 80 nm の厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。

【0112】

更に、減圧状態を保ったまま、ホスト材料として本発明の化合物(11)と、化合物(22)と、ドーパントとして化合物(23)を体積比 $87:10:3$ で、全体の蒸着速度 0.1 nm/sec で 40 nm の厚さに蒸着し、発光層とした。

【0113】

更に、減圧状態を保ったまま、本発明の化合物(11)を蒸着速度 0.1 nm/sec で 20 nm の厚さに、Alq₃ を蒸着速度 0.1 nm/sec で 10 nm の厚さに相次いで蒸着し、電子注入輸送層とした。

【0114】

次いで、LiF を蒸着速度 0.1 nm/sec で 0.5 nm の厚さに蒸着し、電子注入電極とし、保護電極としてAlを 100 nm の厚さに蒸着し、最後にガラス封止して有機電界発光素子を得た。

【0115】

この電界発光素子に直流電圧を印加したところ、 10 mA/cm^2 の電流密度で、初期輝度が 630 cd/m^2 、輝度半減寿命が 5500 時間の発光ドーパント由来の青色発光が得られた。

【0116】

< 実施例30～36、比較例4～6 >

化合物(11)の代わりに表2に記載した化合物を用いた以外は実施例29と同様に電界発光素子を作製した。これらの素子の輝度半減時間と初期輝度を表2に示す。

【0117】

【表2】

	発光層のホスト化合物	輝度半減時間 (hr)	初期輝度 (cd/m ²)
実施例29	化合物11	5300	630
実施例30	化合物12	5800	650
実施例31	化合物13	5500	640
実施例32	化合物14	5600	620
実施例33	化合物I-2	5300	600
実施例34	化合物I-15	5400	640
実施例35	化合物I-18	5200	630
実施例36	化合物II-19	5200	620
比較例4	比較化合物31	2700	600
比較例5	比較化合物32	2300	550
比較例6	比較化合物33	2100	560

【0118】

実施例29～36および比較例4～6により、本発明の化合物が有機層に含まれた有機電界発光素子は、比較化合物(31)、(32)、(33)が含まれた有機電界発光素子と比較して、十分に長い駆動寿命を得ることが可能であることが示された。

【0119】

< 実施例37 >

ガラス基板上にRFスパッタ法で、ITO透明電極を 100 nm の厚さに成膜し、パタ

ーニングした。このITO透明電極付きガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。透明電極表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、層内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。

【0120】

次いで、減圧状態を保ったまま、本発明の化合物(11)と、酸化モリブデンを体積比95:5で、全体の蒸着速度0.1 nm/secで50 nmの膜厚に蒸着し、ホール注入層とした。

【0121】

次いで、減圧状態を保ったまま、本発明の化合物(11)を蒸着速度0.1 nm/secで80 nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。

【0122】

更に、減圧状態を保ったまま、ホスト材料として本発明の化合物(11)と、ドーパントとして化合物(23)を体積比97:3で、全体の蒸着速度0.1 nm/secで40 nmの厚さに蒸着し、発光層とした。

【0123】

更に、減圧状態を保ったまま、化合物(11)を蒸着速度0.1 nm/secで20 nmの厚さに、Alq₃を蒸着速度0.1 nm/secで10 nmの厚さに相次いで蒸着し、電子注入輸送層とした。

【0124】

次いで、LiFを蒸着速度0.1 nm/secで0.5 nmの厚さに蒸着し、電子注入電極とし、保護電極としてAlを100 nmの厚さに蒸着し、最後にガラス封止して有機電界発光素子を得た。

【0125】

この電界発光素子に直流電圧を印加したところ、10 mA/cm²の電流密度で、初期輝度が550 cd/m²、輝度半減寿命が4500時間の発光ドーパント由来の青色発光が得られた。

【0126】

<実施例38~44、比較例7~9>

化合物(11)の代わりに表3に記載した化合物を用いた以外は実施例37と同様に電界発光素子を作製した。これらの素子の輝度半減時間と初期輝度を表3に示す。

【0127】

【表3】

	発光層のホスト化合物	輝度半減時間(hr)	初期輝度(cd/m ²)
実施例37	化合物11	4500	550
実施例38	化合物12	4700	570
実施例39	化合物13	4400	560
実施例40	化合物14	4200	560
実施例41	化合物I-2	4300	550
実施例42	化合物I-15	4300	530
実施例43	化合物I-18	4500	540
実施例44	化合物II-19	4600	580
比較例7	比較化合物31	1500	450
比較例8	比較化合物32	1700	420
比較例9	比較化合物33	1600	400

【0128】

実施例37~44および比較例7~9により、本発明の化合物が有機層に含まれた有機電界発光素子は、比較化合物(31)、(32)、(33)が含まれた有機電界発光素子と比較して、十分に長い駆動寿命を得ることが可能であることが示された。

【 0 1 2 9 】

< 実施例 4 5 >

実施例 1 で作製した有機電界発光素子を 8 5 にて保存し、3 0 0 時間後の発光状態を確認したところ、青緑色均一発光を示し、加熱前後で発光面の均一性に変化は見られなかった。

【 0 1 3 0 】

< 実施例 4 6 >

実施例 2 で作製した有機電界発光素子を 8 5 にて保存し、3 0 0 時間後の発光状態を確認したところ、青緑色均一発光を示し、加熱前後で発光面の均一性に変化は見られなかった。

10

【 0 1 3 1 】

< 実施例 4 7 >

実施例 3 で作製した有機電界発光素子を 8 5 にて保存し、3 0 0 時間後の発光状態を確認したところ、青緑色均一発光を示し、加熱前後で発光面の均一性に変化は見られなかった。

【 0 1 3 2 】

< 実施例 4 8 >

実施例 4 で作製した有機電界発光素子を 8 5 にて保存し、3 0 0 時間後の発光状態を確認したところ、青緑色均一発光を示し、加熱前後で発光面の均一性に変化は見られなかった。

20

【 0 1 3 3 】

< 実施例 4 9 >

実施例 3 7 で作製した有機電界発光素子を 8 5 にて保存し、3 0 0 時間後の発光状態を確認したところ、青緑色均一発光を示し、加熱前後で発光面の均一性に変化は見られなかった。

【 0 1 3 4 】

< 実施例 5 0 >

実施例 3 8 で作製した有機電界発光素子を 8 5 にて保存し、3 0 0 時間後の発光状態を確認したところ、青緑色均一発光を示し、加熱前後で発光面の均一性に変化は見られなかった。

30

【 0 1 3 5 】

< 実施例 5 1 >

実施例 3 9 で作製した有機電界発光素子を 8 5 にて保存し、3 0 0 時間後の発光状態を確認したところ、青緑色均一発光を示し、加熱前後で発光面の均一性に変化は見られなかった。

【 0 1 3 6 】

< 実施例 5 2 >

実施例 4 0 で作製した有機電界発光素子を 8 5 にて保存し、3 0 0 時間後の発光状態を確認したところ、青緑色均一発光を示し、加熱前後で発光面の均一性に変化は見られなかった。

40

【 0 1 3 7 】

< 比較例 1 0 >

比較例 1 で作製した有機電界発光素子を 8 5 にて保存し、3 0 0 時間後の発光状態を確認したところ、不均一な発光面が観察された。

【 0 1 3 8 】

< 比較例 1 1 >

比較例 2 で作製した有機電界発光素子を 8 5 にて保存し、3 0 0 時間後の発光状態を確認したところ、不均一な発光面が観察された。

【 0 1 3 9 】

< 比較例 1 2 >

50

比較例 3 で作製した有機電界発光素子を 8 5 にて保存し、3 0 0 時間後の発光状態を確認したところ、不均一な発光面が観察された。

【0 1 4 0】

< 比較例 1 3 >

比較例 7 で作製した有機電界発光素子を 8 5 にて保存し、3 0 0 時間後の発光状態を確認したところ、不均一な発光面が観察された。

【0 1 4 1】

< 比較例 1 4 >

比較例 8 で作製した有機電界発光素子を 8 5 にて保存し、3 0 0 時間後の発光状態を確認したところ、不均一な発光面が観察された。

【0 1 4 2】

< 比較例 1 5 >

比較例 9 で作製した有機電界発光素子を 8 5 にて保存し、3 0 0 時間後の発光状態を確認したところ、不均一な発光面が観察された。

【0 1 4 3】

実施例 4 5 ~ 5 2 および比較例 1 1 ~ 1 5 により、本発明の化合物は、比較化合物 (3 1)、(3 2)、(3 3) と比較して、結晶性が低いために、安定な非晶質膜を形成し、有機電界発光素子用材料として用いた場合に、高温保存下においても安定で均一な発光面を維持することができることが示された。すなわち、本発明の化合物を有機層に含む有機電界発光素子は、駆動による発熱や時間経過に伴う有機層の結晶化を抑制することができるために、十分に長い駆動寿命が得られる。

【産業上の利用可能性】

【0 1 4 4】

以上詳細に説明したように、本発明の有機電界発光素子用化合物は、これを有機層に含有させることによって、十分に長い駆動寿命が得られる有機電界発光素子を実現することができる。

【符号の説明】

【0 1 4 5】

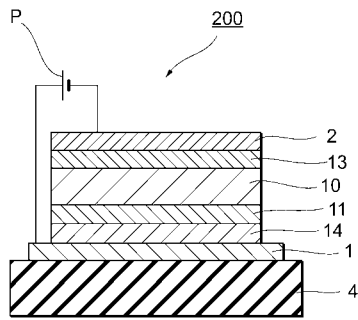
1 ... 第 1 の電極、2 ... 第 2 の電極、4 ... 基板、1 0 ... 発光層、1 1 ... ホール輸送層、1 3 ... 電子注入輸送層、1 4 ... ホール注入層、2 0 0 ... 第 1 実施形態に係る有機電界発光素子、P ... 電源。

10

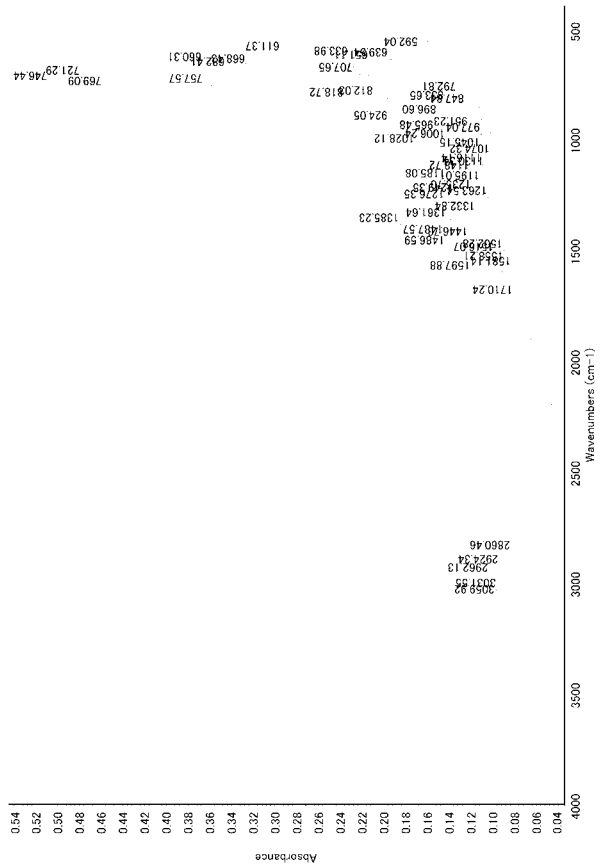
20

30

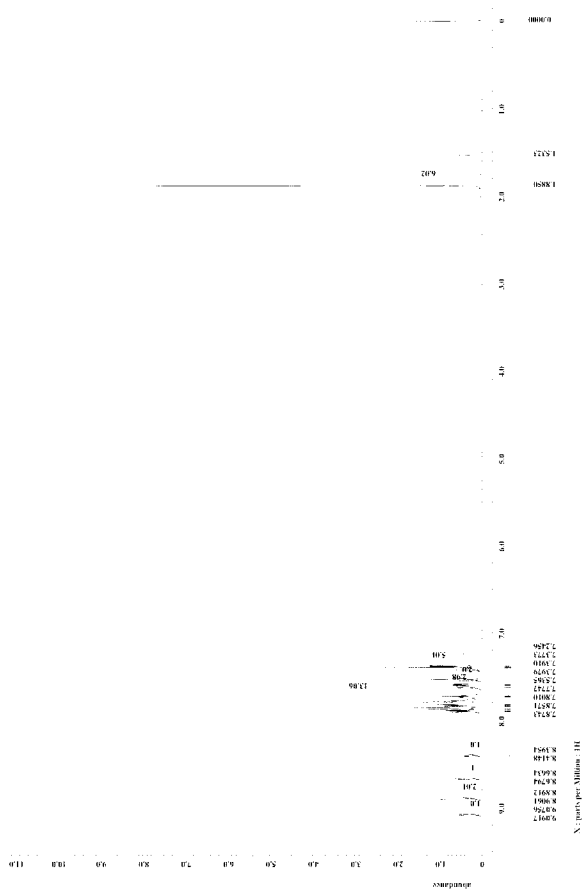
【図 1】



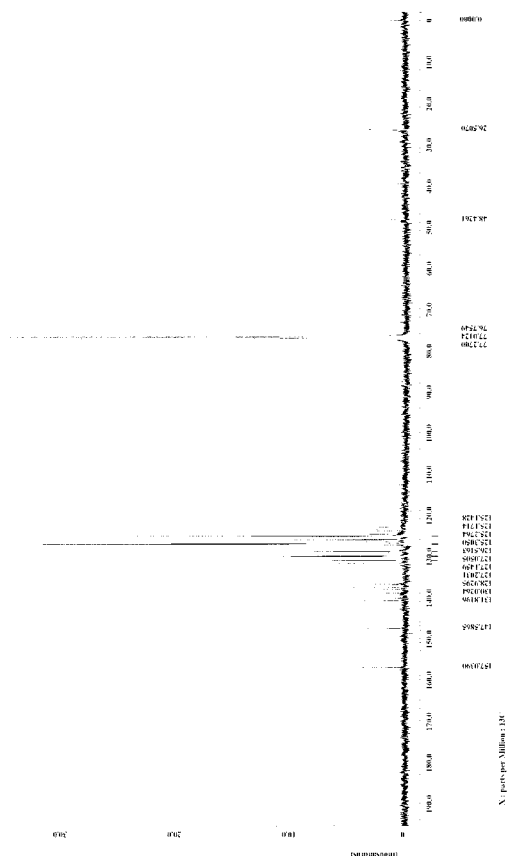
【図 2】



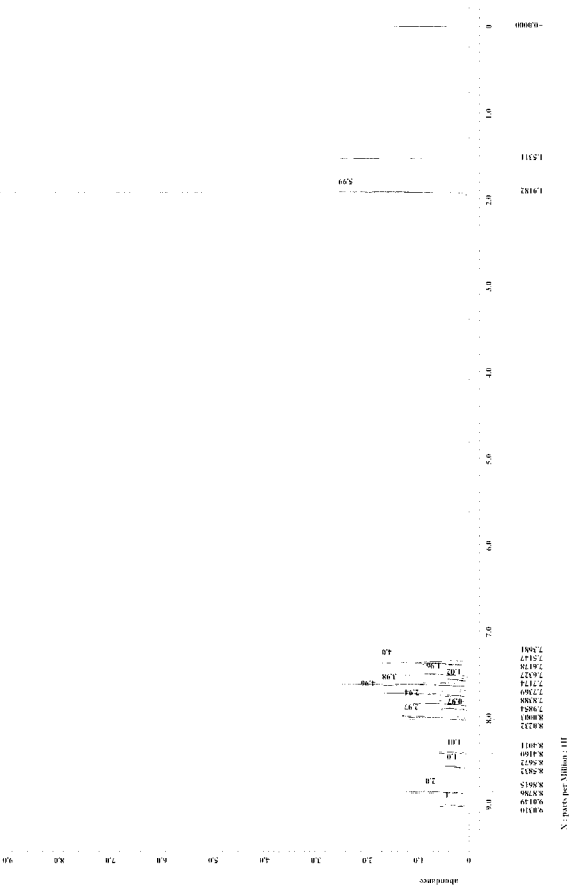
【図 3】



【図 4】



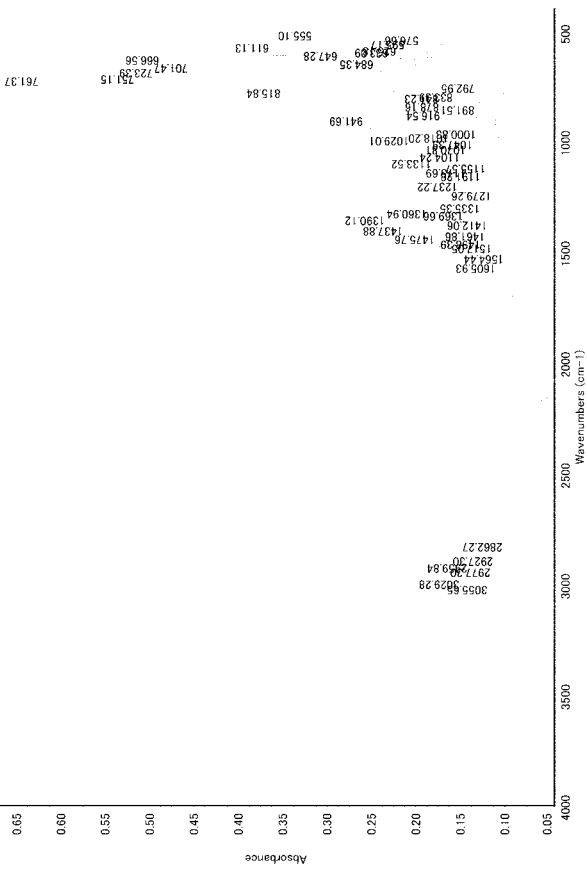
【 9 図 】



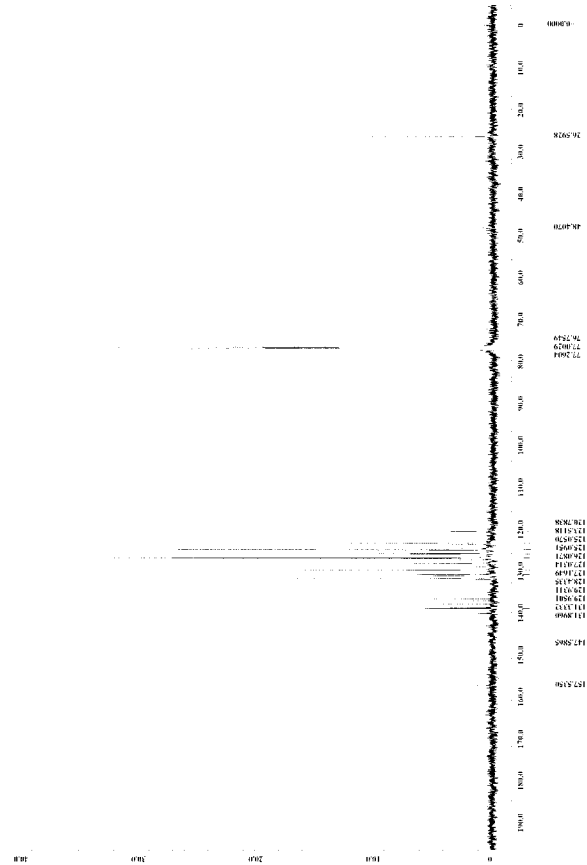
【 8 図 】



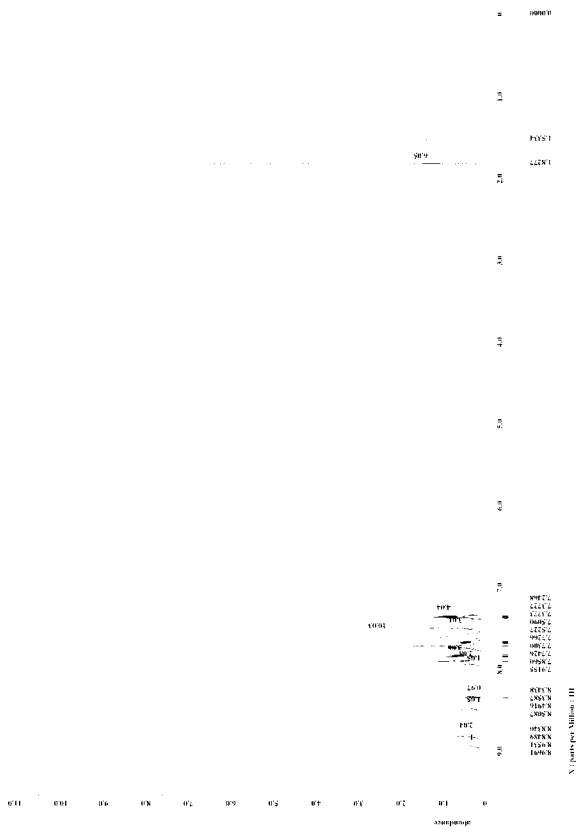
【 5 図 】



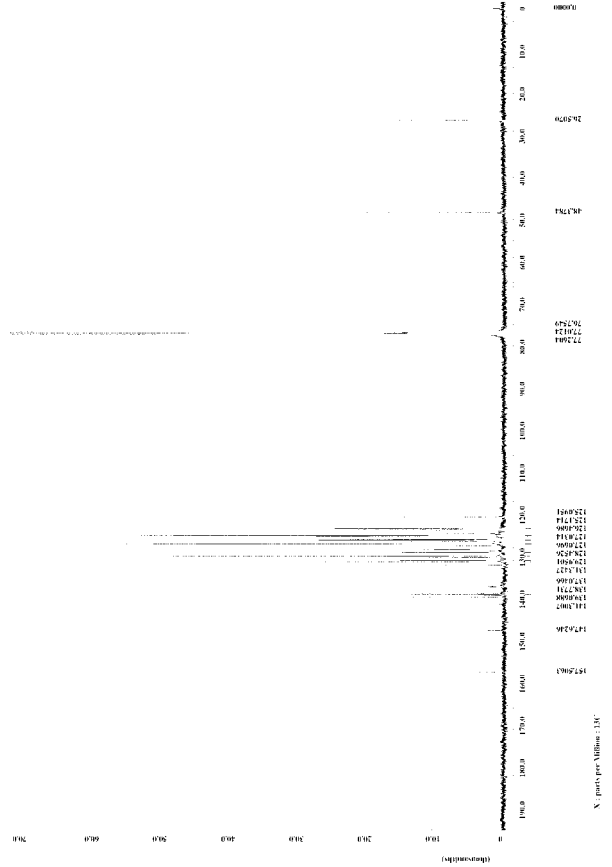
【 7 図 】



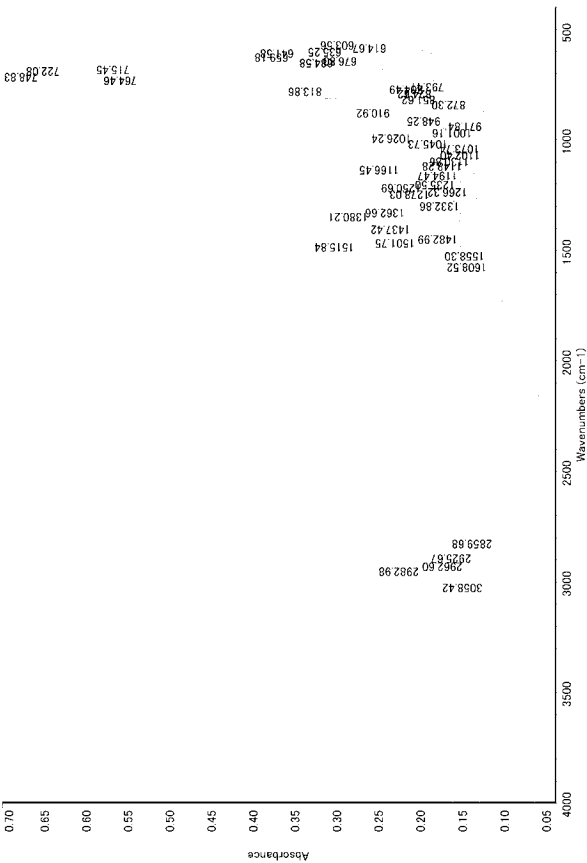
【図 9】



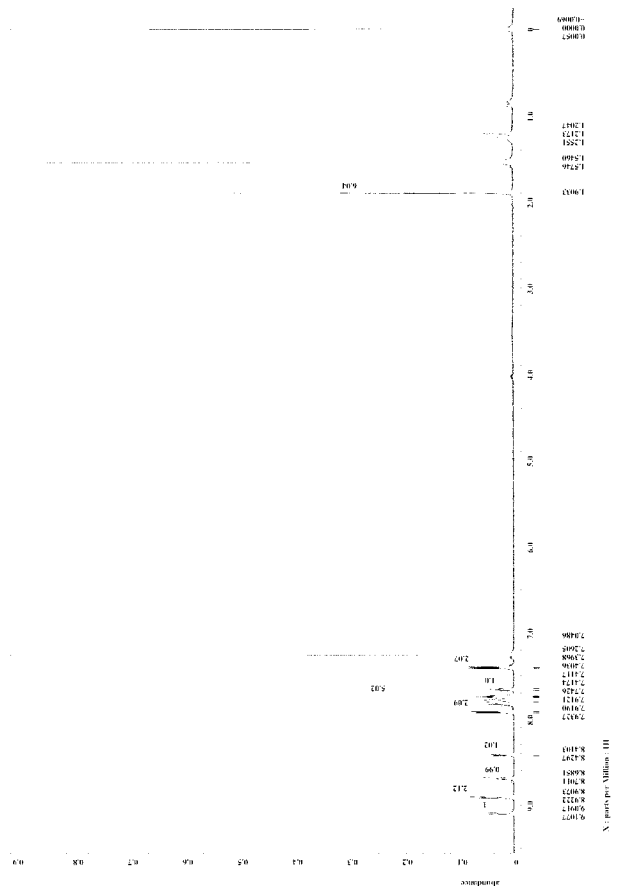
【図 10】



【図 11】



【図 12】



[illegible]

フロントページの続き

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC21 DD53 DD59 DD68 DD69 DD73 DD78
4H006 AA01 AA03 AB92

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2015216245A	公开(公告)日	2015-12-03
申请号	JP2014098319	申请日	2014-05-12
[标]申请(专利权)人(译)	东京电气化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	TDK株式会社		
[标]发明人	矢内直子 星野純一 海老沢晃 大沢美紀		
发明人	矢内 直子 星野 純一 海老沢 晃 大沢 美紀		
IPC分类号	H01L51/50 C07C13/62 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.C C07C13/62 C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD73 3K107/DD78 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB92		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)	(21) 出願番号 特願2014-98319 (P2014-98319) (22) 出願日 平成26年5月12日 (2014. 5. 12)	(71) 出願人 000003067 TDK株式会社 東京都港区芝浦三丁目9番1号 (72) 発明者 矢内 直子 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内 (72) 発明者 星野 純一 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内 (72) 発明者 海老沢 晃 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内 (72) 発明者 大沢 美紀 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内 最終頁に続く
-------	---	---