

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4618414号  
(P4618414)

(45) 発行日 平成23年1月26日 (2011. 1. 26)

(24) 登録日 平成22年11月5日 (2010. 11. 5)

(51) Int. Cl.

F I

C09K 11/06 (2006.01)

C09K 11/06 620

C07C 211/61 (2006.01)

C07C 211/61

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14

B

H05B 33/22

D

請求項の数 9 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2004-280868 (P2004-280868)  
 (22) 出願日 平成16年9月28日 (2004. 9. 28)  
 (65) 公開番号 特開2005-272803 (P2005-272803A)  
 (43) 公開日 平成17年10月6日 (2005. 10. 6)  
 審査請求日 平成19年9月20日 (2007. 9. 20)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-47478 (P2004-47478)  
 (32) 優先日 平成16年2月24日 (2004. 2. 24)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002185  
 ソニー株式会社  
 東京都港区港南1丁目7番1号  
 (74) 代理人 100098785  
 弁理士 藤島 洋一郎  
 (74) 代理人 100109656  
 弁理士 三反崎 泰司  
 (74) 代理人 100130915  
 弁理士 長谷部 政男  
 (74) 代理人 100155376  
 弁理士 田名網 孝昭  
 (72) 発明者 松波 成行  
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ  
 ニー株式会社内

最終頁に続く

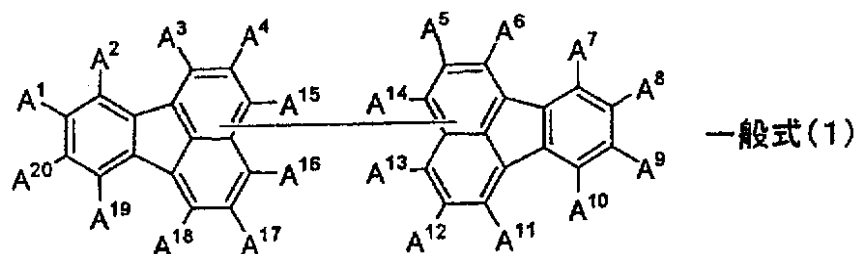
(54) 【発明の名称】 有機材料および有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で示されるフルオランテンを二量化したビフルオランテン構造を有し、前記一般式 (1) で示される分子内に下記一般式 (2) または一般式 (3) で示される置換基を少なくとも一つ含有する有機電界発光素子用の有機材料。

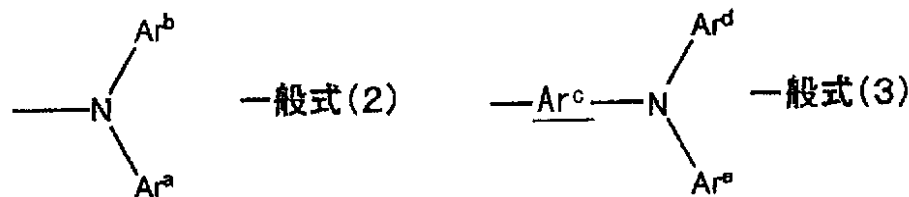
【化 1】



ただし、前記ビフルオランテン構造は一般式 (1) 中において、一方のフルオランテンの  $A^1 \sim A^4$ ,  $A^{15} \sim A^{20}$  のうちのいずれか 1ヶ所と、他方のフルオランテンの  $A^5 \sim A^{14}$  のうちのいずれか 1ヶ所との間に結合を有する。二量化に用いられない  $A^1 \sim A^{20}$  はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシ基、炭素数 20 以下の置換あるいは未置換のカルボニル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のカルボニルエステル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルケニル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルコキシ基、炭素数 30 以下の置

換あるいは無置換のアリール基、炭素数 30 以下の置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基、ニトロ基、またはシリル基である。また、二量化に用いられない  $A^1 \sim A^{20}$  のうち少なくとも一つは下記一般式 (2) または一般式 (3) で示される置換基である。

【化 2】



10

ただし、一般式 (2) 中の  $\text{Ar}^a$  および  $\text{Ar}^b$  は、それぞれ独立に炭素数 30 以下の置換あるいは無置換のアリール基である。一般式 (3) 中の  $\text{Ar}^c$  は、炭素数 30 以下の置換あるいは無置換のアリール基であり、 $\text{Ar}^d$ 、 $\text{Ar}^e$  は、それぞれ独立に炭素数 30 以下の置換あるいは無置換のアリール基である。

【請求項 2】

請求項 1 記載の有機材料において、

前記一般式 (1) における  $A^1 \sim A^4$  および  $A^{15} \sim A^{20}$  のうちの少なくとも 1 つと、 $A^5 \sim A^{14}$  のうちの少なくとも 1 つは、前記一般式 (2) または一般式 (3) の置換基を示す有機材料。

【請求項 3】

請求項 1 記載の有機材料において、

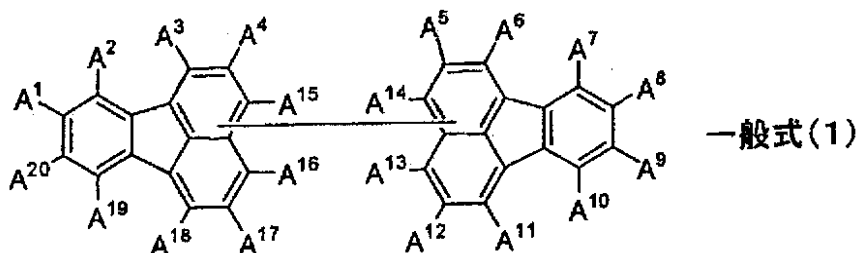
前記一般式 (1) における  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^{19}$ 、および  $A^{20}$  のうちの 1 つと、 $A^7 \sim A^{10}$  のうちの 1 つは、前記一般式 (2) または一般式 (3) の置換基を示す有機材料。

【請求項 4】

陽極と陰極との間に有機層を挟持してなる有機電界発光素子において、

前記有機層が、下記一般式 (1) で示されるフルオランテンを二量化したビフルオランテン構造を有し、前記一般式 (1) で示される分子内に下記一般式 (2) または一般式 (3) で示される置換基を少なくとも一つ含有する有機材料を用いて構成されている有機電界発光素子。

【化 3】

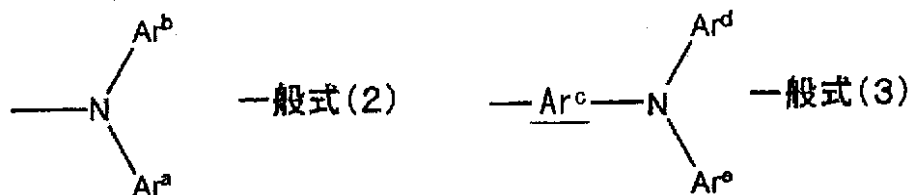


30

ただし、前記ビフルオランテン構造は一般式 (1) 中において、一方のフルオランテンの  $A^1 \sim A^4$ 、 $A^{15} \sim A^{20}$  のうちのいずれか 1 ヶ所と、他方のフルオランテンの  $A^5 \sim A^{14}$  のうちのいずれか 1 ヶ所との間に結合を有する。二量化に用いられない  $A^1 \sim A^{20}$  はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシ基、炭素数 20 以下の置換あるいは未置換のカルボニル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のカルボニルエステル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルケニル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルコキシ基、炭素数 30 以下の置換あるいは無置換のアリール基、炭素数 30 以下の置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基、ニトロ基、またはシリル基である。また、二量化に用いられない  $A^1 \sim A^{20}$  のうち少なくとも一つは下記一般式 (2) または一般式 (3) で示される置換基である。

40

## 【化 4】



ただし、一般式(2)中の $\text{Ar}^a$ および $\text{Ar}^b$ は、それぞれ独立に炭素数30以下の置換あるいは無置換のアリール基である。一般式(3)中の $\text{Ar}^c$ は、炭素数30以下の置換あるいは無置換のアリーレン基であり、 $\text{Ar}^d$ 、 $\text{Ar}^e$ は、それぞれ独立に炭素数30以下の置換あるいは無置換のアリール基である。

10

## 【請求項5】

請求項4記載の有機電界発光素子において、

前記一般式(1)における $A^1 \sim A^4$ および $A^{15} \sim A^{20}$ のうちの少なくとも1つと、 $A^5 \sim A^{14}$ のうちの少なくとも1つは、前記一般式(2)または一般式(3)の置換基を示す、有機電界発光素子。

## 【請求項6】

請求項4記載の有機電界発光素子において、

前記一般式(1)における $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^{19}$ 、および $A^{20}$ のうちの1つと、 $A^7 \sim A^{10}$ のうちの1つは、前記一般式(2)または一般式(3)の置換基を示す、有機電界発光素子。

20

## 【請求項7】

請求項4記載の有機電界発光素子において、

前記有機層が、二量化に用いられない $A^1 \sim A^{20}$ のうちの少なくとも1ヶ所に前記一般式(2)で示される置換基を有する前記一般式(1)で示される有機材料を用いて構成された正孔輸送層を備えている、有機電界発光素子。

## 【請求項8】

請求項4記載の有機電界発光素子において、

前記有機層が、二量化に用いられない $A^1 \sim A^{20}$ のうちの少なくとも1ヶ所に前記一般式(2)で示される置換基を有する前記一般式(1)で示される有機材料を用いて構成された発光層を備えている、有機電界発光素子。

30

## 【請求項9】

請求項8記載の有機電界発光素子において、

前記発光層に、二量化に用いられない $A^1 \sim A^{20}$ のうちの少なくとも1ヶ所に前記一般式(2)で示される置換基を有する前記一般式(1)で示される有機材料が30体積%以下の割合で含まれている、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、有機材料および有機電界発光素子に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、軽量で高効率のフラットパネルディスプレイが、例えばコンピュータやテレビジョンの画面表示用として盛んに研究、開発されている。最も代表的な表示装置であるブラウン管(CRT)は、輝度が高く、色再現性が良いため、現在ディスプレイとして最も多く使われているが、嵩高く、重く、また消費電力も高いという問題がある。

## 【0003】

また、軽量で高効率のフラットパネルディスプレイとして、アクティブマトリックス駆動などの液晶ディスプレイが商品化されている。しかしながら、液晶ディスプレイは、視野角が狭く、また、自発光でないため周囲が暗い環境下ではバックライトの消費電力が大

50

きいことや、今後実用化が期待されている高精細度の高速ビデオ信号に対して十分な応答性能を有しない等の問題点がある。特に、大画面サイズのディスプレイを製造することは困難であり、そのコストが高い等の課題もある。

【 0 0 0 4 】

そこで、これらの諸課題を解決する可能性のあるフラットパネルディスプレイとして、最近、有機材料を用いた有機電界発光素子（いわゆる有機 E L 素子）が注目されている。即ち、発光材料として有機化合物を用いることにより、自発光で、応答速度が高速であり、視野角依存性の無いフラットパネルディスプレイの実現が期待されている。

【 0 0 0 5 】

一般的な有機電界発光素子の構成は、透光性の陽極と金属材料からなる陰極との間に、電流を流すことによって発光する有機材料を含む有機層を挟持してなる。この有機電界発光素子の歴史的背景としては、まず、有機層を正孔輸送性材料からなる薄膜と電子輸送性材料からなる薄膜との 2 層構造とし、この有機層を挟む状態で設けられた陽極および陰極から、有機層中にそれぞれ注入された正孔（ホール）と電子とが再結合することにより発光する素子構造が開発された（例えば、下記非特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 6 】

その後、有機層が、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料の 3 層構造からなる有機電界発光素子が開発され（例えば、下記非特許文献 2 参照）、さらに電子輸送材料中に発光材料を含ませた素子構造などが開発された（例えば、下記非特許文献 3 参照）。これらの研究により、有機電界発光素子において、低電圧で、高輝度の発光の可能性が検証され、近年、研究開発が非常に活発に行われている。

【 0 0 0 7 】

図 1 は、このような有機電界発光素子の一構成例を示す断面図である。この図に示す有機電界発光素子 1 は、例えばガラス等からなる透明な基板 2 上に設けられており、基板 2 上に設けられた I T O（Indium Tin Oxide：透明電極）からなる陽極 3、陽極 3 上に設けられた有機層 4、および有機層 4 上に設けられた陰極 5 により構成されている。有機層 4 は、陽極 3 側から、正孔注入層 4 a、正孔輸送層 4 b および電子輸送性の発光層 4 c を順次積層させた構成を有している。この有機電界発光素子 1 では、陰極 5 から注入された電子と陽極 3 から注入された正孔とが発光層 4 c にて再結合し、この再結合の際に生じる光が陽極 3 を介して基板 2 側から取り出される。

【 0 0 0 8 】

有機電界発光素子 1 としては、このような構成を有するものの他に、基板側から順に、陰極、有機層、陽極を順次積層した構成のものや、上方に位置する電極（陰極または陽極としての上部電極）を透明材料で構成することによって、基板と反対側の上部電極側から光を取り出すようにした、いわゆる上面発光型の有機電界発光素子もある。

【 0 0 0 9 】

特に、基板上に薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor：T F T）を設けてなるアクティブマトリックス型の表示装置においては、T F T が形成された基板上に上面発光型の有機電界発光素子を設けた、いわゆる T A C（Top Emitting Adoptive Current drive）構造とすることが、発光部の開口率を向上させる上で有利になる。

【 0 0 1 0 】

そして、このような構成の有機電界発光素子における有機材料については様々な検討がなされており、特に緑色発色材料についてはスチリルアレンもしくはアントラセン誘導体について改良が進められてきた（例えば、下記非特許文献 4 参照）。

【 0 0 1 1 】

また、青色から緑色の有機材料として、フルオランテン構造を有する有機材料の報告がなされている。その代表的な誘導体としてはアミノ基やアリアル基を有するフルオランテン（例えば、下記特許文献 1 ～ 4）、さらにはベンゾフルオランテン構造を置換基として有する化合物（例えば、下記特許文献 5、6）が示されている。またさらに、無置換のビフルオランテンの化合物については、有機電界発光素子用の有機材料として適用した報告

10

20

30

40

50

例はないものの、その合成および分光学的な研究が既に知られている（例えば、下記非特許文献 5 参照）。

【 0 0 1 2 】

【非特許文献 1】Applied Physics Letters (米) 1987 年, 第 51 巻, 12 号, p. 913 - 915

【非特許文献 2】Japanese Journal of Applied Physics, 1988 年, 第 27 巻, 2 号, p. 269 - 271

【非特許文献 3】Journal of Applied Physics (米) 1989 年, 第 65 巻, 9 号, p. 3610 ~ 3616

【非特許文献 4】Materials Science and Engineering: R: Reports Volume 39, Issues 5-6, Pages 143-222, 2002 10

【非特許文献 5】Journal of the American Chemical Society (米) 1968 年, 第 90 巻, 3 号, p. 566 ~ 569

【特許文献 1】特開平 10 - 125467 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 189248 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 43058 号公報

【特許文献 4】特開 2003 - 81924 号公報

【特許文献 5】特開 2001 - 257074 号公報

【特許文献 6】特開 2002 - 69044 号公報

【発明の開示】 20

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

ところで、上述した有機電界発光素子は自発光素子であるため、この有機電界発光素子を用いて表示装置を構成する場合、有機電界発光素子の長寿命化および信頼性の確保が最も重要な課題の一つである。このため、上述したように、有機電界発光素子を構成する有機材料に関する研究が進められているものの、発光効率や発光寿命においては実用性に達するものは未だになく、素子物性に優れた更なる改良が求められている。

【 0 0 1 4 】

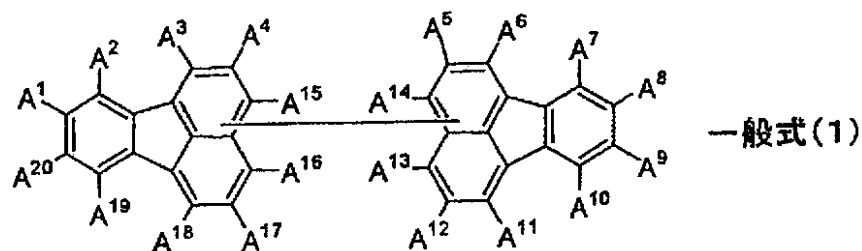
そこで本発明は、有機電界発光素子の有機層を構成する有機材料としての耐久性に優れた有機材料を提供すること、およびこの有機材料を用いることにより発光寿命の向上が図られた有機電界発光素子を提供することを目的とする。 30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

このような目的を達成するための本発明の有機材料は、有機電界発光素子用の有機材料であり、下記一般式 (1) 示したフルオランテンを二量化した**ビフルオランテン構造**を有し、前記一般式 (1) で示される分子内に下記一般式 (2) または一般式 (3) で示される置換基を少なくとも一つ含有するものである。

【化 5】

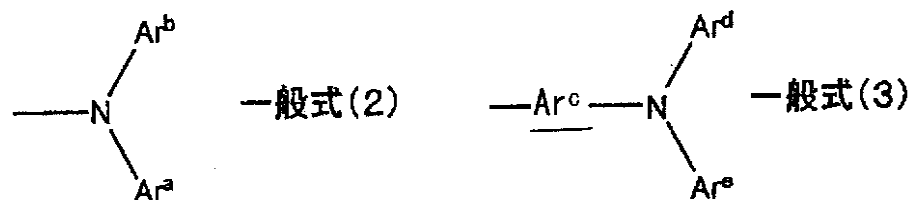


【 0 0 1 6 】

ただし、ビフルオランテン構造は一般式 (1) 中において、一方のフルオランテンの A<sup>1</sup> ~ A<sup>4</sup>, A<sup>15</sup> ~ A<sup>20</sup> のうちのいずれか 1 ヶ所と、他方のフルオランテンの A<sup>5</sup> ~ A<sup>14</sup> のうちのいずれか 1 ヶ所との間に結合を有する。二量化に用いられない A<sup>1</sup> ~ A<sup>20</sup> はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、炭素数 20 以下の置換あるいは未置換のカル 50

ボニル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のカルボニルエステル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルケニル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルコキシル基、炭素数 30 以下の置換あるいは無置換のアリール基、炭素数 30 以下の置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基、ニトロ基、またはシリル基である。また、二量化に用いられない  $A^1 \sim A^{20}$  のうち少なくとも一つは下記一般式 (2) または一般式 (3) で示される置換基である。

【化 6】



10

ただし、一般式 (2) 中の  $Ar^a$  および  $Ar^b$  は、それぞれ独立に炭素数 30 以下の置換あるいは無置換のアリール基である。一般式 (3) 中の  $Ar^c$  は、炭素数 30 以下の置換あるいは無置換のアリーレン基であり、 $Ar^d$ 、 $Ar^e$  は、それぞれ独立に炭素数 30 以下の置換あるいは無置換のアリール基である。

【0017】

また、カルボニル基は、アルデヒド基、ケトン基およびカルボキシ基を含む。そして、アルキル基は、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基を含む。

20

【0018】

尚、上述した置換基を有しても良い基、すなわち、カルボニル基、カルボニルエステル基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、および複素環基に対する置換基としては、ハロゲン、ヒドロキシ基、カルボニル基、カルボニルエステル基、環状アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、複素環基、シアノ基、ニトロ基、またはシリル基を挙げることができる。そして特に、一般式 (2) 中、 $Ar^a$  および  $Ar^b$  のアリール基に対する置換基としては、上述した置換基の他に、さらに置換または無置換のアミノ基が選択可能である。

【0019】

また、本発明は、このような有機材料を用いた有機電界発光素子（有機 EL 素子）でもある。有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に有機層を挟持してなり、この有機層が二量化に用いられない  $A^1 \sim A^{20}$  のうちの少なくとも 1ヶ所に一般式 (2) で示される置換基を有する一般式 (1) で示される有機材料を用いて構成されている。さらに詳しくは、有機層が、二量化に用いられない  $A^1 \sim A^{20}$  のうちの少なくとも 1ヶ所に一般式 (2) で示される置換基を有する一般式 (1) で示される有機材料を用いて構成された正孔輸送層や発光層を備えている。尚、発光層における、二量化に用いられない  $A^1 \sim A^{20}$  のうちの少なくとも 1ヶ所に一般式 (2) で示される置換基を有する一般式 (1) で示される有機材料の含有率は、30 体積% 以下であることが好ましい。

30

【0020】

以上のような構成の本発明の有機材料は、上記フルオランテン構造を分子内に有するため、熱的な物性が良好であり、外部からの力や熱的な耐久性に優れており、電圧による変動力にも安定性を有している。特に、フルオランテンを二量化させてビフルオランテンとしたことによる分子量の増加効果によって、結晶化が生じ難くなる。また、この有機材料は、芳香族アミン化合物の形態となっていることから、良好な正孔輸送性が得られる。さらに、フルオランテン特有の高い蛍光性に基づく緑色の電界発光が得られる。

40

【0021】

したがって、このような有機材料を用いて有機層を構成した本発明の有機電界発光素子は、長時間駆動において有機層の耐久性が優れたものになる。また、特に有機層のうちの正孔輸送層にこの有機材料を用いることにより、正孔輸送層における正孔輸送性が向上し発光効率の向上が図られる。そして、この有機材料を有機層のうちの発光層に用いた場合

50

には、緑色の発光領域において優れた発光特性を示すものともなる。

【発明の効果】

【0022】

以上説明したように、本発明の有機材料を有機電界発光素子の有機層に用いることにより、有機層の耐久性の向上を図ることができるため、有機電界発光素子における発光寿命の向上を図ることが可能になる。そして特に、有機層を構成する発光層に、この有機材料を用いることにより、緑色の発光領域において発光効率の向上を図ることが可能になる。この結果、この有機電界発光素子と共に、赤色発光素子および青色発光素子を1組にして画素を構成することにより、色再現性の高いフルカラー表示が可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0023】

以下、本発明の有機材料および有機電界発光素子の構成をさらに詳しく説明する。

【0024】

<有機材料>

上述した一般式(1)、一般式(2)および一般式(3)で示される本発明の有機材料は、有機電界発光素子の有機層に用いられる芳香族アミン系のビフルオランテン化合物である。ビフルオランテン化合物は、各々のフルオランテンの結合位置において複数の異性体が存在するが、本発明の有機材料はその構造異性体を全て包含する。すなわち、本発明の有機材料は、ビフルオランテンの分子対称性を鑑みた、以下の15通りの組み合わせの置換様式の異性体を全て含む。

20

【0025】

- a) 1、1' - ビフルオランテン；一般式(1)のA<sup>3</sup>部位とA<sup>6</sup>部位での結合
- b) 2、2' - ビフルオランテン；一般式(1)のA<sup>4</sup>部位とA<sup>5</sup>部位での結合
- c) 3、3' - ビフルオランテン；一般式(1)のA<sup>14</sup>部位とA<sup>15</sup>部位での結合
- d) 7、7' - ビフルオランテン；一般式(1)のA<sup>2</sup>部位とA<sup>7</sup>部位での結合
- e) 8、8' - ビフルオランテン；一般式(1)のA<sup>1</sup>部位とA<sup>8</sup>部位での結合
- f) 1、2' - ビフルオランテン；一般式(1)のA<sup>3</sup>部位とA<sup>5</sup>部位での結合
- g) 1、3' - ビフルオランテン；一般式(1)のA<sup>3</sup>部位とA<sup>13</sup>部位での結合
- h) 1、7' - ビフルオランテン；一般式(1)のA<sup>3</sup>部位とA<sup>7</sup>部位での結合
- i) 1、8' - ビフルオランテン；一般式(1)のA<sup>3</sup>部位とA<sup>8</sup>部位での結合
- j) 2、3' - ビフルオランテン；一般式(1)のA<sup>4</sup>部位とA<sup>13</sup>部位での結合
- k) 2、7' - ビフルオランテン；一般式(1)のA<sup>4</sup>部位とA<sup>7</sup>部位での結合
- l) 2、8' - ビフルオランテン；一般式(1)のA<sup>4</sup>部位とA<sup>8</sup>部位での結合
- m) 3、7' - ビフルオランテン；一般式(1)のA<sup>15</sup>部位とA<sup>7</sup>部位での結合
- n) 3、8' - ビフルオランテン；一般式(1)のA<sup>15</sup>部位とA<sup>8</sup>部位での結合
- o) 7、8' - ビフルオランテン；一般式(1)のA<sup>2</sup>部位とA<sup>8</sup>部位での結合

30

【0026】

以下に、本発明の有機材料の具体的な一例を説明する。

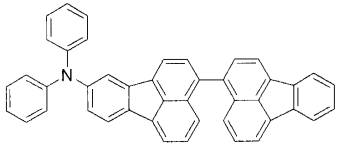
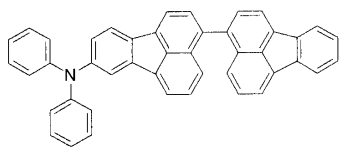
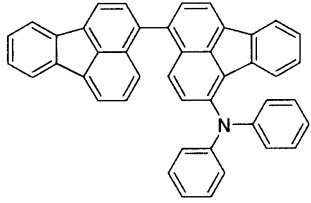
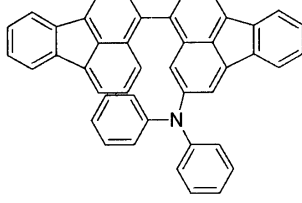
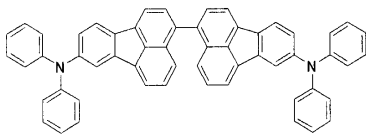
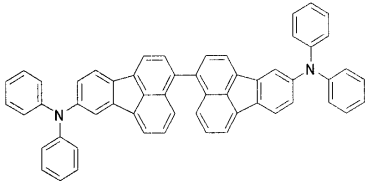
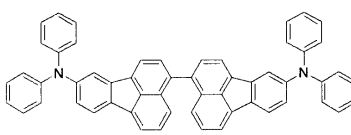
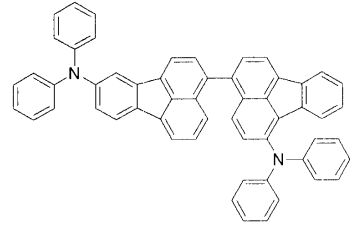
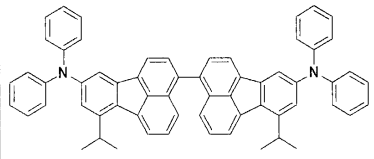
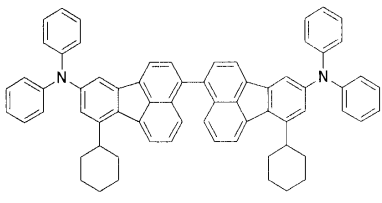
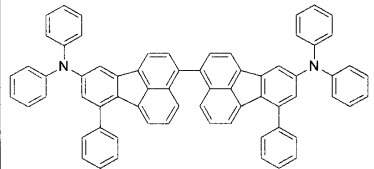
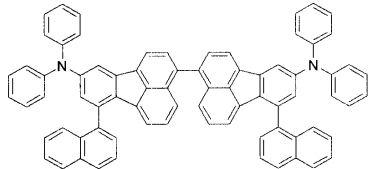
【0027】

本発明の有機材料であるビフルオランテン化合物としては、下記表1の構造式(1)～(12)に示すように、例えば上記c) 3、3' - ビフルオランテンの各置換部位を、上記一般式(2)の1つであるジフェニルアミンで置換した芳香族アミン系のビフルオランテン化合物を例示できる。

40

【0028】

【表 1】

|         |                                                                                     |         |                                                                                      |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 構造式(1)  |    | 構造式(2)  |    |
| 構造式(3)  |    | 構造式(4)  |    |
| 構造式(5)  |    | 構造式(6)  |    |
| 構造式(7)  |    | 構造式(8)  |   |
| 構造式(9)  |  | 構造式(10) |  |
| 構造式(11) |  | 構造式(12) |  |

## 【 0 0 2 9 】

このうち、構造式(5)～構造式(12)に示すように、ピフルオランテンの2箇所の置換部位、特に一般式(1)に示す2つの各フルオランテンの少なくとも1箇所ずつが、上記一般式(2)の1つであるジフェニルアミンで置換された構成が、より一般的に合成可能な構造として例示される。尚、容易に合成可能な構造としては、各フルオランテンの7～10の置換部位(すなわち一般式(1)におけるA<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>19</sup>、およびA<sup>20</sup>のうちの1つと、A<sup>7</sup>～A<sup>10</sup>のうちの1つ)が一般式(2)で示される置換基で置換された構造が例示される。

## 【 0 0 3 0 】

また、特に一般式(1)において一般式(2)で示される置換基で置換されている部位以外(以降、他の部位と記す)は、上述したように無置換であっても他の置換基で置換されていても良い。例えば、構造式(9)のように他の部位が分岐鎖状アルキル基で置換された化合物、構造式(10)のように他の部位が環状アルキル基で置換された化合物、さらに構造式(11)および構造式(12)のように他の部位がアリール基で置換された化

化合物を例示できる。

【 0 0 3 1 】

さらに、下記表 2 の構造式 ( 1 3 ) ~ ( 2 0 ) に示すように、3 , 3 ' - ビフルオランテンの各置換部位を置換する上記一般式 ( 2 ) で示される置換基は、炭素原子数 3 0 以下の芳香族アミノ基であれば、ジフェニルアミンに限定されることはない。また、これらの一般式 ( 2 ) で示される芳香族アミノ基の置換部位は、表 1 を用いて説明したと同様である。

【 0 0 3 2 】

【表 2】

|          |  |          |  |
|----------|--|----------|--|
| 構造式 (13) |  | 構造式 (14) |  |
| 構造式 (15) |  | 構造式 (16) |  |
| 構造式 (17) |  | 構造式 (18) |  |
| 構造式 (19) |  | 構造式 (20) |  |

【 0 0 3 3 】

そして、本発明の有機材料は、これらの構造式 ( 1 3 ) ~ ( 2 0 ) における他の部位の 1 箇所以上が、上述した一般式 ( 2 ) で説明した置換基で置換されている構造も含む。また、構造式 ( 1 6 ) に示すように、一般式 ( 2 ) で示される芳香族アミノ基が、上述したようにさらに他の置換基 ( この例では分岐鎖状アルキル基 ) で置換されていても良い。

【 0 0 3 4 】

以上説明したフルオランテン化合物における置換状態は、3 , 3 ' - ビフルオランテン化合物だけではなく、上記 a ) ~ o ) の全ての結合状態のビフルオランテンに適用される。例えば、下記表 3 の構造式 ( 2 1 ) ~ ( 2 6 ) に示すように、2 , 2 ' - ビフルオランテンの各置換部位を上記一般式 ( 2 ) で示される置換基で置換した化合物や、下記表 3 の

構造式(27)～(29)に示すように、8,8'-ビフルオランテンの各置換部位を上記一般式(2)で示される置換基で置換した化合物においても、上述した置換状態が適用される。

【0035】

【表3】

|         |  |         |  |
|---------|--|---------|--|
| 構造式(21) |  | 構造式(22) |  |
| 構造式(23) |  | 構造式(24) |  |
| 構造式(25) |  | 構造式(26) |  |
| 構造式(27) |  | 構造式(28) |  |
| 構造式(29) |  |         |  |

【0036】

そして、構造式(22)に示すように、フルオランテン化合物に対する一般式(2)の芳香族アミノ基の置換部位は各フルオランテンで同一の位置で無くても良い。また、構造式(23)に示すように、一方のフルオランテンのみに2つ以上の芳香族アミノ基が置換されていても良い。さらに、構造式(24)に示すように、各フルオランテンに対する一般式(2)の芳香族アミノ基の置換数が異なっても良い。また、構造式(26)に示すように、一般式(2)の芳香族アミノ基がさらに他の置換基(この例では直鎖状アルキル基)で置換されていても良い。

【0037】

10

20

30

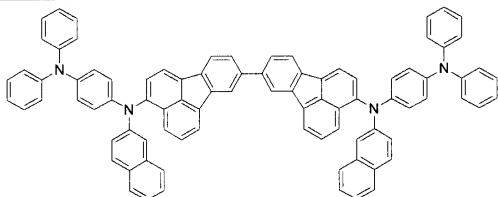
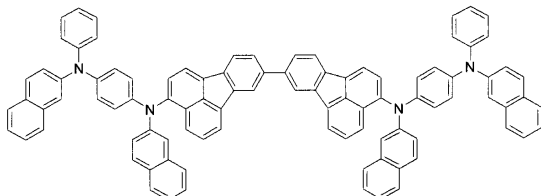
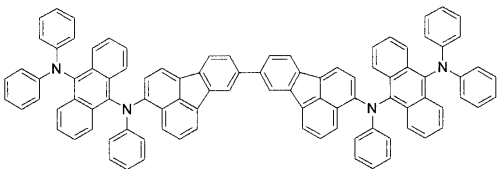
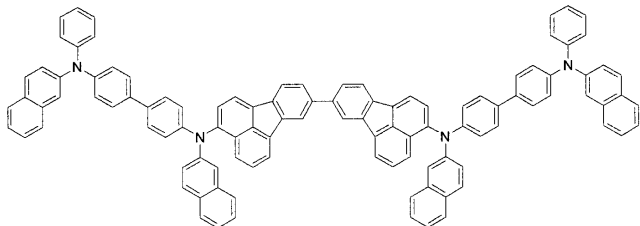
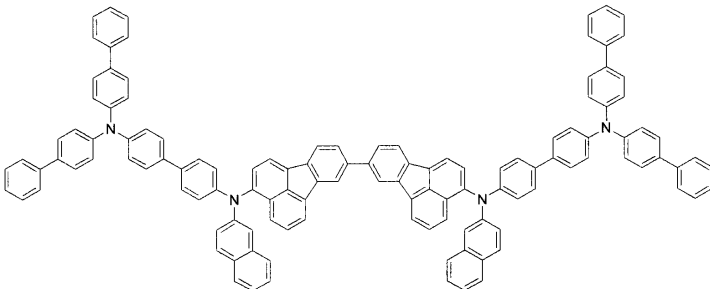
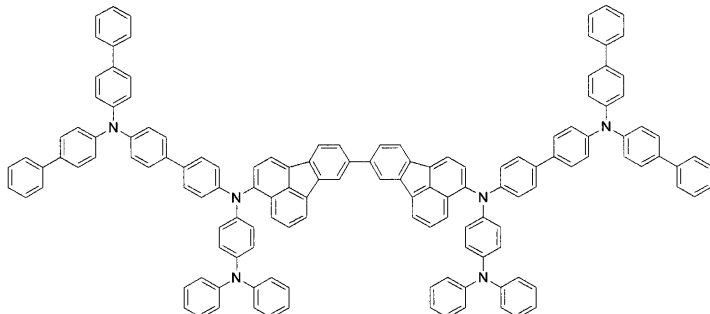
40

50

またさらに、下記表 4 の構造式 ( 3 0 ) ~ ( 3 5 ) に示すように、一般式 ( 2 ) の芳香族アミノ基が、さらに芳香族アミノ基で置換されていても良い。

【 0 0 3 8 】

【 表 4 】

|         |                                                                                      |    |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 構造式(30) |    | 10 |
| 構造式(31) |    |    |
| 構造式(32) |    | 20 |
| 構造式(33) |   |    |
| 構造式(34) |  | 30 |
| 構造式(35) |  | 40 |

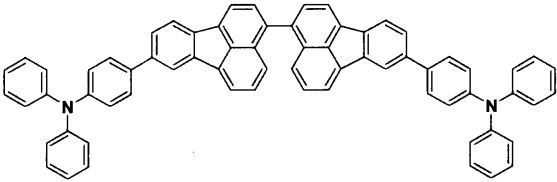
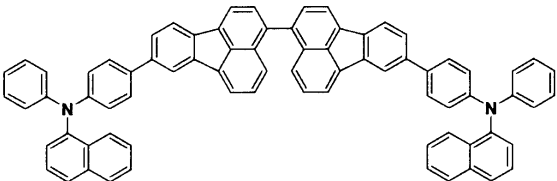
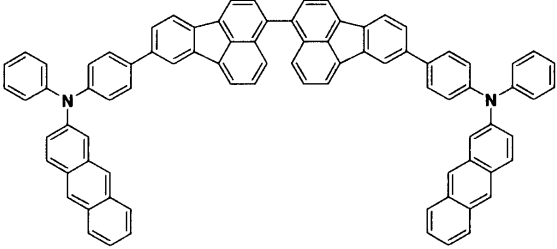
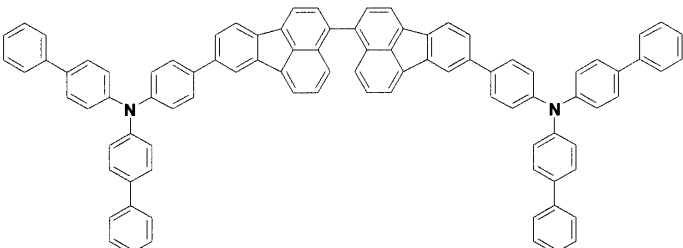
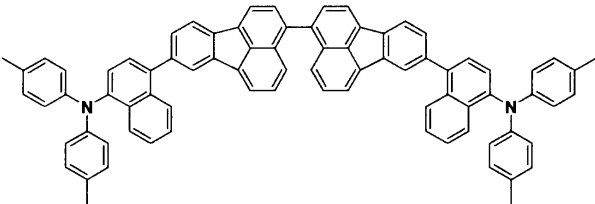
【 0 0 3 9 】

以上においては、ピフルオランテンの各置換部位を、上記一般式 ( 2 ) で示される芳香族アミンで置換したピフルオランテン化合物を例示したが、この他にも本発明の有機材料であるピフルオランテン化合物としては、下記表 5 の構造式 ( 3 6 ) ~ ( 4 0 ) および下記表 6 の構造式 ( 4 1 ) ~ ( 4 4 ) に示すように、ピフルオランテンの各置換部位を、上

記一般式(3)で示される置換基で置換した構造が例示される。

【0040】

【表5】

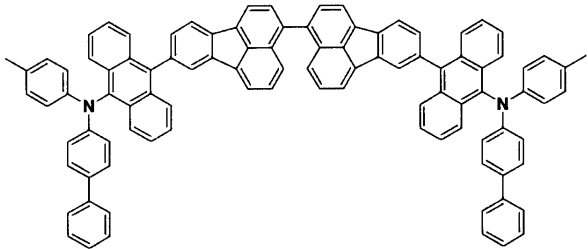
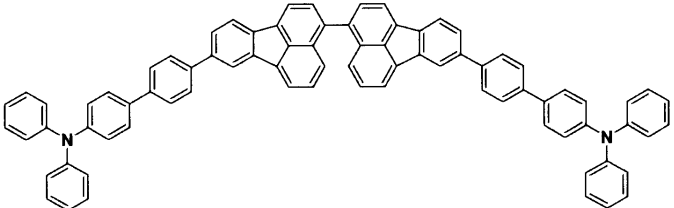
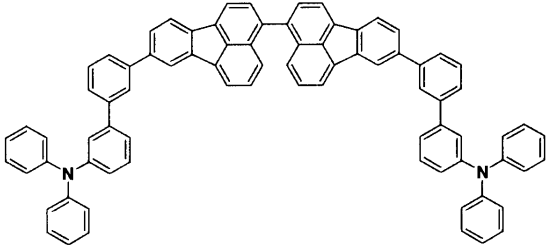
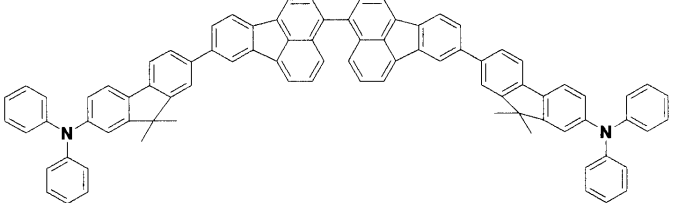
|         |                                                                                      |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 構造式(36) |    |
| 構造式(37) |    |
| 構造式(38) |    |
| 構造式(39) |  |
| 構造式(40) |  |

10

20

30

【表 6】

|         |                                                                                      |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 構造式(41) |    |
| 構造式(42) |    |
| 構造式(43) |   |
| 構造式(44) |  |

10

20

30

## 【0041】

尚、ピフルオランテンの各置換部位を、上記一般式(3)で示される置換基で置換した化合物においても、上述した一般式(2)の置換状態が適用される。

## 【0042】

以上で一例を示した本発明の有機材料は、種々の方法によって合成が可能であり、例えば次のa)~c)の方法が例示される。

a) ハロゲン化されたフルオランテンを、マグネシウムを用いたグリニャー反応によってカップリングさせる合成方法。

b) ハロゲン化されたフルオランテンを、銅触媒存在下でウルマン反応によってカップリングさせる方法。

40

c) ボロン酸、もしくはボロン酸エステル化されたフルオランテンとハロゲン化されたフルオランテンとを、パラジウムに代表される遷移金属触媒によってカップリングさせる(いわゆる鈴木カップリング反応)によって合成させる方法。

## 【0043】

尚、本発明のピフルオランテン化合物からなる有機材料は、有機電界発光素子の有機層を構成する材料として用いられるものであり、有機電界発光素子の製造プロセスに供する前に純度を高めておくことが好ましく、該純度が95%以上、より好ましくは99%以上とするのがよい。かかる高純度の有機化合物を得る方法としては有機化合物の合成後の精製である再結晶法、再沈殿法、もしくはシリカやアルミナを用いたカラム精製のほかに、昇華精製やゾーンメルト法による公知の高純度化方法を用いることができる。

50

## 【 0 0 4 4 】

また、これらの精製方法を繰り返し行うことや異なる精製法を組み合わせることで本発明における有機材料中の未反応物、反応副生成物、触媒残渣、もしくは残存溶媒などの混合物を低減させ、よりデバイス特性の優れた有機電界発光素子を得ることが可能となる。

## 【 0 0 4 5 】

さらに本化合物は、光や酸素といった外因から以下に掲げる a) ~ c) の保管方法をとることによって、その酸化、分解からの劣化反応を抑制し、特にこの有機材料を用いて構成される有機電界発光素子において、より優れた発光特性をもたらすことだけでなく、製造装置の負荷の軽減などに効果を発揮する。

a) 有機材料を合成した後、速やかに冷所に静置させる。その保管温度は - 1 0 0 から 1 0 0 の範囲が好ましく、より好ましくは - 5 0 から 5 0 の温度範囲で保管させる。

b) 有機材料を合成した後、速やかに遮光性を有する容器に保管する。

c) 有機材料を合成した後、合成した有機材料を窒素、二酸化炭素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で保管する。

## 【 0 0 4 6 】

以上説明した本発明の有機材料は、フルオランテン構造を分子内に有するため、熱的な物性が良好であり、外部からの力や熱的な耐久性に優れており、電圧による変動力にも安定性を有している。特に、フルオランテンを二量化させてピフルオランテンとしたことによる分子量の増加効果によって、結晶化が生じ難くなる。また、この有機材料は、芳香族アミン化合物の形態となっていることから、良好な正孔輸送性が得られる。さらに、フルオランテン特有の高い蛍光性に基づく緑色の電界発光が得られる。

## 【 0 0 4 7 】

したがって、このような構造の有機材料を、次に説明する有機電界発光素子の有機層に用いることにより、有機層の耐久性の向上を図り有機電界発光素子における発光寿命の向上を図ることが可能になると共に、特に緑色から緑色の発光領域にわたる発光効率の向上を図ることが可能になる。

## 【 0 0 4 8 】

また、このピフルオランテンに、上述したように炭素数を規定した適切な置換基を導入することによって、発光効率と発光寿命の向上をさらに図ることが可能になる。

## 【 0 0 4 9 】

また、本発明に基づくピフルオランテン化合物からなる有機材料は、電子輸送性能と正孔輸送性能の両方を持つ。このため、以下に詳しく説明するように、有機電界発光素子の有機層のうち、電子輸送層を兼ねた発光層としても、或いは正孔輸送層と兼ねた発光層としても用いることが可能である。そして上述したように特に正孔輸送性が良好であるため、正孔輸送層を構成する材料として好適に用いることができる。また、本発明に基づくピフルオランテン化合物を発光層として、電子輸送層と正孔輸送層とで挟み込んだ構成とすることも可能である。

## 【 0 0 5 0 】

< 有機電界発光素子 >

次に、上述した有機材料を用いた有機電界発光素子（有機 EL 素子）の構成を、図 2 に基づいて詳細に説明する。

## 【 0 0 5 1 】

図 2 に示す有機電界発光素子 1 1 は、基板 1 2 上に陽極 1 3、有機層 1 4、および陰極 1 5 をこの順に積層してなり、基板 1 2 と反対側から光を取り出す上面発光型の素子として構成されている。

## 【 0 0 5 2 】

ここで、基板 1 2 は、その一主面側に有機電界発光素子 1 1 が配列形成される支持体であって、公知のものであって良く、例えば、石英、ガラス、金属箔、もしくは樹脂製のフ

10

20

30

40

50

ィルムやシートなどが用いられるこの中でも石英やガラスが好ましく、樹脂製の場合には、その材質としてポリメチルメタクリレート（P M M A）に代表されるメタクリル樹脂類、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレンナフタレート（P E N）、ポリブチレンナフタレート（P B N）などのポリエステル類、もしくはポリカーボネート樹脂などが挙げられるが、透水性や透ガス性を抑える積層構造、表面処理を行うことが必要である。

#### 【 0 0 5 3 】

この基板 1 2 上に設けられる陽極 1 3 には、効率良く正孔を注入するために電極材料の真空準位からの仕事関数が高いもの、例えばクロム（C r）、モリブデン（M o）、タングステン（W）、銅（C u）、銀（A g）、金（A u）、酸化スズ（S n O 2）とアンチモン（S b）との合金、酸化亜鉛（Z n O）とアルミニウム（A l）との合金、さらにはこれらの金属や合金の酸化物等が、単独または混在させた状態で用いられる。この陽極 1 3 は例えばスパッタリング法等により作製することができる。

10

#### 【 0 0 5 4 】

そして、この有機電界発光素子 1 1 を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブマトリックス方式である場合には、陽極 1 3 は画素毎にパターンニングされ、基板 1 2 に設けられた駆動用の薄膜トランジスタに接続された状態で設けられている。また、この陽極 1 3 の上には、ここでの図示を省略したが絶縁膜が設けられ、この絶縁膜の開口部から、各画素の陽極 1 3 の表面が露出されるように構成されていることとする。

#### 【 0 0 5 5 】

20

そして、この陽極 1 3 上に設けられた有機層 1 4 が、本発明に特有の有機材料を用いて構成された層となる。この有機層 1 4 は、例えば陽極 1 3 側から順に、正孔注入層 1 4 a、正孔輸送層 1 4 b、発光層 1 4 c、および電子輸送層 1 4 d の 4 層を積層してなるものである。

#### 【 0 0 5 6 】

そして、本発明の有機電界発光素子 1 1 においては、正孔輸送層 1 4 b、発光層 1 4 c、および電子輸送層 1 4 d の少なくとも一層が、上述した有機材料を用いて構成されているのである。特に、発光層 1 4 c が、上述した有機材料を用いて構成されることが好ましい。

#### 【 0 0 5 7 】

30

ここで、正孔注入層 1 4 a および正孔輸送層 1 4 b は、それぞれ発光層 1 4 c への正孔注入効率を高めるためのものである。このような正孔注入層 1 4 a、もしくは正孔輸送層 1 4 b の材料としては、例えば、ベンジン、スチリルアミン、トリフェニルアミン、ポルフィリン、トリアゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、ポリアリーールアルカン、フェニレンジアミン、アリーールアミン、オキサゾール、アントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、あるいはこれらの誘導体、またはポリシラン系化合物、ビニルカルバゾール系化合物、チオフェン系化合物あるいはアニリン系化合物等の複素環式共役系のモノマー、オリゴマーあるいはポリマーを用いることができる。

#### 【 0 0 5 8 】

40

具体的には、 $\alpha$ -ナフチルフェニルフェニレンジアミン、ポルフィリン、金属テトラフェニルポルフィリン、金属ナフタロシアニン、4, 4', 4'-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラキス(p-トリル)p-フェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル、N-フェニルカルバゾール、4-ジ-p-トリルアミノスチルベン、ポリ(パラフェニレンビニレン)、ポリ(チオフェンビニレン)、ポリ(2, 2'-チエニルピロール)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【 0 0 5 9 】

そして、発光層 1 4 c は、陽極 1 3 と陰極 1 5 による電圧印加時に、陽極 1 3 と陰極 1 5 のそれぞれから正孔および電子が注入され、さらにこれらが再結合する領域である。このような発光層 1 4 c は、発光効率が高い材料、例えば、低分子蛍光色素、蛍光性の高分

50

子、金属錯体等の有機材料から構成されている。具体的には、例えば、アントラセン、ナフタレン、インデン、フェナントレン、ピレン、ナフタセン、トリフェニレン、クリセン、ペリレン、ピセン、フルオランテン、アセフェナントリレン、ペンタフェン、ペンタセン、コロネン、プタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、あるいはこれらの誘導体、トリス（８－キノリノラト）アルミニウム錯体、ビス（ベンゾキノリノラト）ベリリウム錯体、トリ（ジベンゾイルメチル）フェナントロリンユーロピウム錯体ジトルイルピニルピフェニルが挙げられる。

【００６０】

そして、この発光層１４ｃには、一般式（１）を用いて説明した上述の有機材料がゲスト材料（もしくはドーパント材料）として添加されることとする。この際の有機材料の添加量は、３０体積％以下であることとする。

10

【００６１】

また、電子輸送層１４ｄは、陰極１５から注入される電子を発光層１４ｃに輸送するためのものである。電子輸送層１４ｄの材料としては、例えば、キノリン、ペリレン、ビススチリル、ピラジン、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、またはこれらの誘導体が挙げられる。具体的には、トリス（８－ヒドロキシキノリン）アルミニウム（略称Ａｌｑ３）、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、プタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、またはこれらの誘導体が挙げられる。

【００６２】

20

これらの各層は、例えば真空蒸着法や、スピンコート法などの方法によって形成することができる。特に、発光層１４ｃの形成においては、発光層１４ｃでの発光スペクトルの制御を目的として、発光層１４ｃを形成する際に微量の蛍光分子の共蒸着を行っても良い。この場合、例えば蛍光分子として、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、ナフタセン誘導体、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ピラン系色素等の有機物質を微量含む有機薄膜により発光層１４ｃを形成するようにしてもよい。

【００６３】

尚、有機層１４は、このような層構造に限定されることはなく、少なくとも発光層１４ｃと共に、陽極１３と発光層１４ｃとの間に、正孔輸送層１４ａまたは正孔注入層１４ｂを有する構成であれば、必要に応じた積層構造を選択することができる。

30

【００６４】

また、発光層１４ｃは、正孔輸送性の発光層や電子輸送性の発光層として有機電界発光素子１１に設けられていても良い。さらに、以上の有機層１４を構成する各層、例えば正孔注入層１４ａ、正孔輸送層１４ｂ、発光層１４ｃ、および電子輸送層１４ｄは、それぞれが複数層からなる積層構造であっても良い。

【００６５】

そして、このような有機層１４を構成する有機化合物は、電場が印加されることによって蛍光やリン光が発光する化合物を用いることのほかに、電子、若しくは正孔（ホール）の輸送能を有する化合物が適宜用いられることとする。

【００６６】

40

次に、このような構成の有機層１４上に設けられる陰極１５は、例えば、有機層１４側から順に第１層１５ａ、第２層１５ｂを積層させた２層構造で構成されている。

【００６７】

第１層１５ａは、仕事関数が小さく、かつ光透過性の良好な材料を用いて構成される。このような材料としては、例えばリチウム（Ｌｉ）の酸化物である酸化リチウム（Ｌｉ<sub>2</sub>Ｏ）や、セシウム（Ｃｓ）の酸化物である酸化セシウム（Ｃｓ<sub>2</sub>Ｏ）、さらにはこれらの酸化物の混合物を用いることができる。また、第１層１５ａは、このような材料に限定されることはなく、例えば、カルシウム（Ｃａ）、バリウム（Ｂａ）等のアルカリ土類金属、リチウム、セシウム等のアルカリ金属、さらにはインジウム（Ｉｎ）、マグネシウム（Ｍｇ）等の仕事関数の小さい金属、さらにはこれらの金属の酸化物等を、単体でまたはこ

50

これらの金属および酸化物の混合物や合金として安定性を高めて使用しても良い。

【0068】

第2層15bは、例えば、MgAgなどの光透過性を有する層を用いた薄膜により構成されている。この第2層15bは、さらに、アルミキノリン錯体、スチリルアミン誘導体、フタロシアニン誘導体等の有機材料を含有した混合層であっても良い。この場合には、さらに第3層としてMgAgのような光透過性を有する層を別途有していてもよい。

【0069】

以上の陰極15を構成する各層は、真空蒸着法、スパッタリング法、更にはプラズマCVD法などの手法によって形成することができる。また、この有機電界発光素子11を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブマトリックス方式である場合、陰極15は、有機層14とここでの図示を省略した上述の絶縁膜とによって、陽極13と絶縁された状態で基板12上にベタ膜状に形成され、各画素の共通電極として用いられる。

【0070】

なお、陰極15は上記のような積層構造に限定されることはない。この積層構造は電極各層の機能分離（例えば電子注入を促進させる無機層と電極を司る無機層との機能分離）を行った際に必要なものである。したがって、第2層15bのみで構成したり、第1層15aを形成した後にITOなどの透明電極を形成したりすることも可能であり、作製されるデバイスの構造に応じて最適な組み合わせ、積層構造を取れば良いことは言うまでもない。

【0071】

そして上記した構成の有機電界発光素子11に印加する電流は通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子は介しない範囲内であれば特に制限はないが、有機電界発光素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率良く発光させることが望ましい。

【0072】

なお、図1に示した有機電解発光素子においては、陽極13にITO等よりなる透明電極を用いることにより上下の両サイドから光を取り出す構成であっても良い。

【0073】

また、この有機電界発光素子11が、キャビティ構造となっている場合、有機層14と透明材料あるいは半透明材料からなる電極層との合計膜厚は、発光波長によって規定され、多重干渉の計算から導かれた値に設定されることになる。そして、TFEが形成された基板上に上面発光型の有機電界発光素子を設けた、いわゆるTAC（Top Emitting Active Current drive）構造では、このキャビティ構造を積極的に用いることにより、外部への光取り出し効率の改善や発光スペクトルの制御を行うことが可能である。

【0074】

以上説明した構成の有機電界発光素子11によれば、一般式(1)を用いて説明したピフルオランテン化合物を用いて有機層14を構成した。これにより、有機層14の耐久性および安定性の向上を図ることが可能になると共に、フルオランテン特有の高い蛍光性に基づく電界発光が得られる。この結果、有機電界発光素子11における発光寿命の向上を図ることが可能になると共に、特に緑色の発光領域において発光効率の向上を図ることが可能になる。

【0075】

そして、このような本発明の有機電界発光素子と共に、赤色発光素子および青色発光素子を1組にして画素を構成することにより、色再現性の高いフルカラー表示が可能になる。

【0076】

尚、以上の実施形態においては、本発明の有機材料を発光層（電子輸送性発光層、正孔輸送性発光層、および両電荷輸送性発光層を含む）の構成材料として用いることのみを説明した。しかしながら、本発明の有機材料が、上述したように耐久性に優れておりまた、電子輸送性および正孔輸送性を有していることからすれば、この有機材料を、発光層以外

10

20

30

40

50

の層、例えば電子輸送層や正孔輸送層さらには正孔注入層等を構成する材料として用いることもでき、これによってこれらの層における耐久性の向上を図ることが可能になる。

【0077】

さらに、本発明の有機材料が、芳香族アミン化合物の形態となっていることにより良好な正孔輸送性が得られることからすれば、この有機材料を用いて正孔輸送層を構成することにより、正孔輸送層の正孔輸送性が向上する。これにより、発光層への正孔の注入量を増加させて発光効率の向上を図ることが可能になる。尚、この有機材料を用いて正孔輸送層を構成する場合には、該アミノピフルオランテンを単独で使用するほかに、必要に応じて他の正孔輸送材料、例えば、 $\alpha$ -ナフチルフェニルフェニレンジアミン、ポルフィリン、金属テトラフェニルポルフィリン、金属ナフタロシアニン、4,4,4-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン、N,N,N',N'-テトラキス(p-トリル)p-フェニレンジアミン、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノピフェニル、N-フェニルカルバゾール、4-ジ-p-トリルアミノスチルベン、ポリ(パラフェニレンビニレン)、ポリ(チオフェンビニレン)、ポリ(2,2'-チエニルピロール)と適宜の比率で混合させてもよい。このことによって、正孔移動を調整することができる。

10

【0078】

また、本発明の有機電界発光素子は、上面発光型、これを用いたTAC構造への適用に限定されるものではなく、陽極と陰極との間に少なくとも発光層を有する有機層を挟持してなる構成に広く適用可能である。したがって、基板側から順に、陰極、有機層、陽極を順次積層した構成のものや、基板側に位置する電極(陰極または陽極としての下部電極)を透明材料で構成することによって、基板と反対側の上部電極側から光を取り出すようにした、いわゆる透過型の有機電界発光素子にも適用可能である。このような構成であっても、一般式(1)および一般式(2)を用いて説明した有機材料を有機層に用いることにより、同様の効果を得ることが可能である。

20

【0079】

さらに、本発明の有機電界発光素子とは、一対の電極(陽極と陰極)、およびその電極間に有機層が挟持されることによって形成される素子であれば良い。このため、一対の電極および有機層のみで構成されたものに限定されることはなく、本発明の効果を損なわない範囲で他の構成要素(例えば、無機化合物層や無機成分)が共存することを排除するものではない。

30

【実施例】

【0080】

本発明の有機材料の合成例、およびこの有機材料を用いた本発明の有機電界発光素子の実施例について具体的に説明する。尚ここでは先ず、本発明の有機材料の合成例1~合成例3を説明し、次いでこれらの有機材料を用いた有機電界発光素子および比較例の有機電界発光素子の作製手順、さらにはこれらの評価結果を説明する。

【0081】

<有機材料の合成例1>

表1の構造式(1)で示した8-N,N-ジフェニルアミノ-3,3'-ビフルオランテンを次の手順で合成した。

40

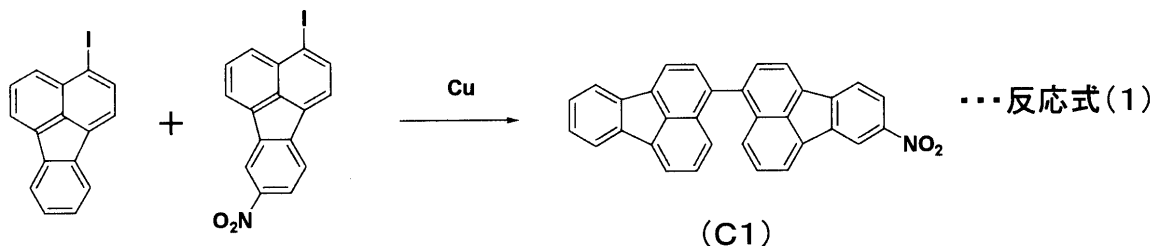
【0082】

先ず、下記反応式(1)を参照し、メカニカルスターラーを装着させた100mlの三口フラスコを窒素で十分に置換した後に、3-ヨードフルオランテン(33g、100mmol)、3-ヨード-8-ニトロフルオランテン(37g、100mmol)、および銅粉末(1.3g)を加え、溶媒としてニトロベンゼン5mlを加え、反応は200℃で8時間行った。反応終了後にトルエンで反応物を抽出し、水で十分に洗浄した。トルエン層側を硫酸ナトリウムで乾燥させた後に濃縮しトルエン/酢酸エチルの混合溶媒にてシリカカラムを通し、化合物(C1)を収率45%で得た。

【0083】

50

## 【化 7】



## 【0084】

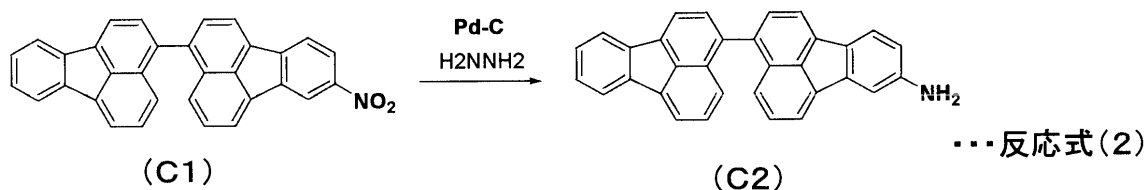
10

続いて、下記反応式(2)を参照し、メカニカルスターラーを装着させた500mlの三口フラスコを窒素で十分に置換した後、上記で合成した化合物(C1)(17g、40mmol)を入れ、95%エタノール100mlを注いだ。50℃に加熱し、80mgのパラジウム・活性炭(Pd/C)を加え、攪拌を開始した。続いて、40mlヒドラジンを滴下し、エタノールの還流温度で6時間反応させた。反応終了後にエタノールをエバポレートし、トルエンで反応物を抽出し、水で十分に洗浄した。トルエン層側を硫酸ナトリウムで乾燥させた後に濃縮し、アセトンで十分に洗浄を行い、トルエン/酢酸エチルの混合溶媒にてシリカカラムを通し、化合物(C2)を収率83%で得た。

## 【0085】

## 【化 8】

20



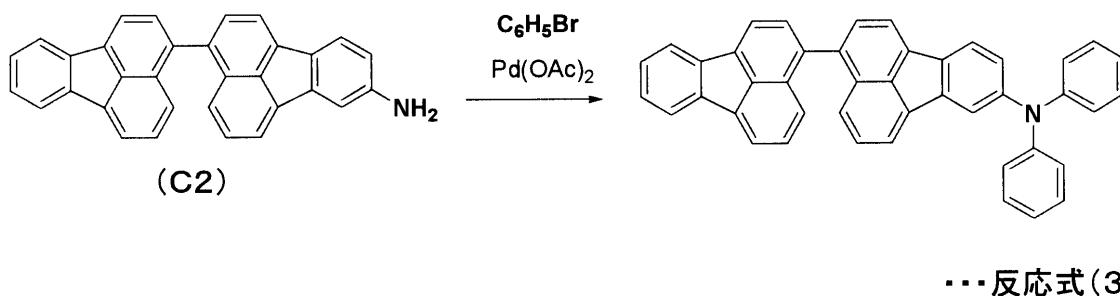
## 【0086】

続いて、下記反応式(3)を参照し、メカニカルスターラーを装着させた500mlの三口フラスコを窒素で十分に置換した後に、上記で合成した化合物(C2)(4.0g、10mmol)、ブロモベンゼン(3.3g、21mmol)を順次加え、100mLのトルエンを注ぎ入れた。攪拌しながら、酢酸パラジウム(120mg、0.5mmol)、トリ(t-ブチル)フォスフィン(420mg、2.1mmol)、およびt-ブトキシナトリウム(2.4g、25mmol)を添加し、昇温を開始し還流温度で8時間反応させた。反応終了後に室温まで冷却し、有機層を分離させ、水で5回洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。この溶液を濃縮させた後にヘキサン/トルエン混合溶媒にてシリカカラムを通し、黄色固体3.1g(収率51%)を得た。

30

## 【0087】

## 【化 9】



40

## 【0088】

得られた固体を<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、およびFD-MSにて測した結果、目的物である8-N,N-ジフェニルアミノ-3,3'-ビフルオランテン[構造式(1)]

50

であることを確認した。

【 0 0 8 9 】

< 有機材料の合成例 2 >

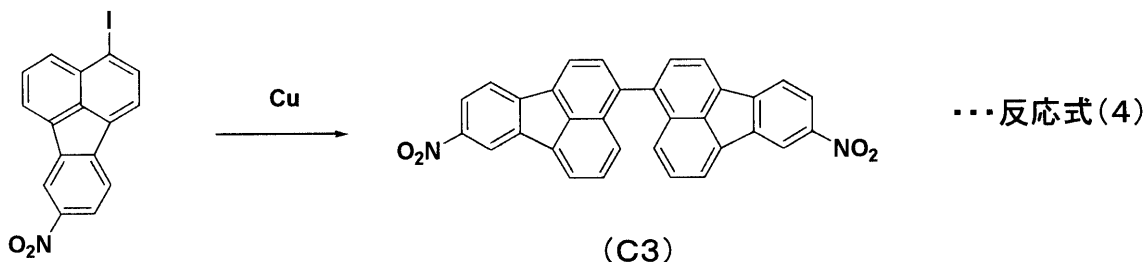
表 1 の構造式 ( 5 ) で示した 8 , 8 ' - ビス ( N , N - ジフェニルアミノ ) - 3 , 3 ' - ビフルオランテンを次の手順で合成した。

【 0 0 9 0 】

まず、下記反応式 ( 4 ) を参照し、合成例 1 で示した反応式 ( 1 ) において 3 - ヨードフルオレンを加えずに、8 - ニトロ - 3 - ヨードフルオランテンのみでカップリング反応させた以外は合成例 1 に示される同条件で行い化合物 ( C 3 ) を収率 7 8 % で得た。

【 0 0 9 1 】

【 化 1 0 】



【 0 0 9 2 】

また、その後のニトロ基のアミノ化反応およびそれに続くジフェニルアミノ化反応も合成例 1 と同様に行い、黄色固体 5 . 1 g を得た。

【 0 0 9 3 】

得られた固体を  $^1\text{H}$  - NMR、 $^{13}\text{C}$  - NMR、および FD - MS にて測定した結果、目的物である 8 , 8 ' - ビス ( N , N - ジフェニルアミノ ) - 3 , 3 ' - ビフルオランテン [ 構造式 ( 5 ) ] であることを確認した。

【 0 0 9 4 】

< 有機材料の合成例 3 >

表 1 の構造式 ( 2 8 ) で示した 3 , 3 ' - ビス ( N - 2 - ナフチル - N - フェニルアミノ ) - 8 , 8 ' - ビフルオランテンを次の手順で合成した。

【 0 0 9 5 】

まず、下記反応式 ( 5 ) を参照し、メカニカルスターラーを装着させた 1 0 0 0 m l の三口フラスコを窒素で十分に置換した後に、溶媒として 5 0 0 m l の DMF を注ぎ、続いて、1 - ブロモ - 5 - ヒドロキシナフタレン ( 1 1 g、5 0 m m o l )、3 , 3 ' - ジブロモ - 4 , 4 ' - ビフェニルジボロン酸 ( 4 2 g、1 0 5 m m o l )、トリシクロヘキシルフォスフィン ( 以後、 $\text{P}(\text{Cy})_3$  とする。 ) ( 1 4 g、5 0 m m o l )、1 , 8 - ジアザビスクロ [ 5 . 4 . 0 ] ウンデセン ( 以後、DBU とする。 ) ( 6 0 m l )、およびビスベンジリデンアセトンパラジウム ( 以後、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  とする。 ) ( 7 . 1 g、1 2 . 5 m m o l ) を順次溶媒に投入した。反応溶液の温度を 1 5 0 まで昇温させ、還流させながら 4 8 時間行った。反応終了後、1 0 % 塩酸にて 2 回洗浄を行った。続いて水で洗浄し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後に濃縮しヘキサン / トルエンの混合溶媒にてシリカカラムを通し、化合物 ( C 4 ) の白色固体 1 3 g ( 収率 6 5 % ) を得た。

【 0 0 9 6 】

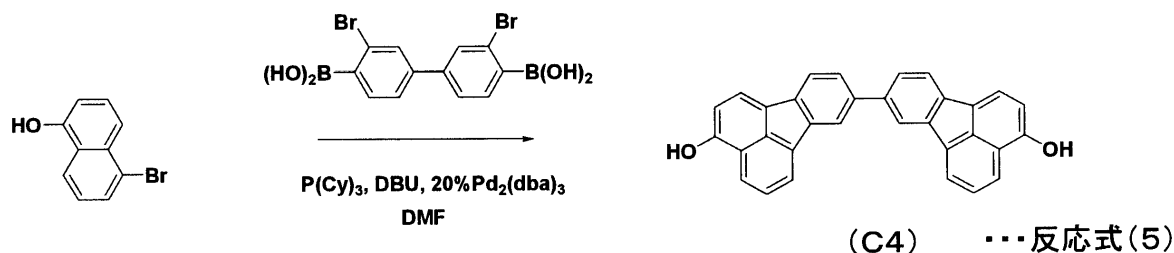
10

20

30

40

## 【化 1 1】



## 【0097】

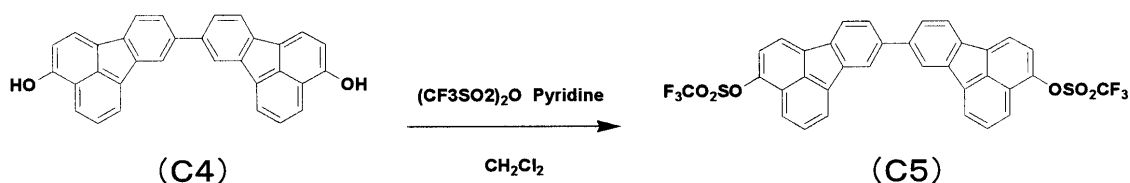
10

次に、下記反応式(6)を参照し、メカニカルスターラーを装着させた500mlの三口フラスコを窒素で十分に置換した後に、溶媒として100mlのクロロホルムを注ぎ、続いて、化合物(C4)(9g、20mmol)、およびピリジン5mlを加えた。氷冷で0℃に冷却しながら、12gのトリフルオロメタン無水スルホン酸をゆっくりと滴下させた。全量滴下後から0℃で3時間反応させ、さらに室温で2時間反応させた。反応終了後水で洗浄し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後に濃縮し、トルエン溶媒にてシリカカラムを通し、化合物(C5)の白色固体11g(収率80%)を得た。

## 【0098】

## 【化 1 2】

20



## 【0099】

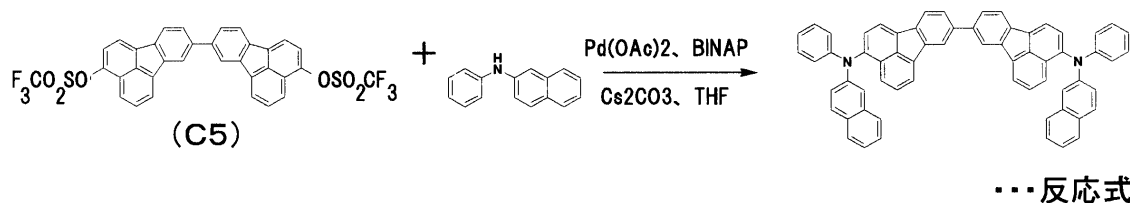
30

続いて、下記反応式(7)を参照し、メカニカルスターラーを装着させた300mlの三口フラスコをアルゴンで十分に置換した後に、溶媒として100mlのTHFを注ぎ、続いて、化合物(C5)(7g、10mmol)、2-ナフチルフェニルアミン(5g、22mmol)を加え、さらに触媒として酢酸パラジウム(90mg、0.4mmol)、BINAP(370mg、0.6mmol)、および炭酸セシウム(7.2g、22mmol)を加えて、ゆっくりと70℃まで昇温させた。反応は70℃で30時間行った。反応終了後水で洗浄し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後に濃縮し、トルエン/酢酸エチル混合溶媒にてシリカカラムを通し、固体化合物12g(収率81%)を得た。

## 【0100】

## 【化 1 3】

40



## 【0101】

得られた固体化合物を<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、およびFD-MSにて測定した結果、目的物である3,3'-ビス(N-2-ナフチル-N-フェニルアミノ)-8,8'-ビフルオランテン[表1構造式(28)]であることを確認した。

## 【0102】

50

## &lt; 実施例 1 &gt;

合成例 1 によって得られた 8 - N , N - ジフェニルアミノ - 3 , 3 ' - ビフルオランテン [ 表 1 の構造式 ( 1 ) ] を用い、以下のように有機電界発光素子 ( 図 2 参照 ) を作製した。

## 【 0 1 0 3 】

まず、30 mm × 30 mm のガラス板からなる基板 1 2 上に、陽極 1 3 としてクロム ( Cr ) よりなる膜 ( 膜厚約 100 nm ) を形成し、さらに二酸化ケイ素 ( SiO<sub>2</sub> ) を蒸着させることにより、2 mm × 2 mm の発光領域以外に絶縁膜でマスクした有機電界発光素子用のセルを作製した。

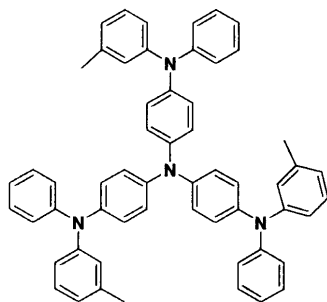
## 【 0 1 0 4 】

10

次に、真空蒸着法により、有機層 1 4 の正孔注入層 1 4 a として、下記構造式 ( 3 1 ) に示される m - MTDATA よりなる膜を 30 nm の膜厚 ( 蒸着速度 0 . 2 ~ 0 . 4 nm / sec ) で形成した。ただし、m - MTDATA は、4,4',4'' - トリス ( フェニル - m - トリルアミノ ) トリフェニルアミンである。

## 【 化 1 4 】

m-MTDATA



構造式(31)

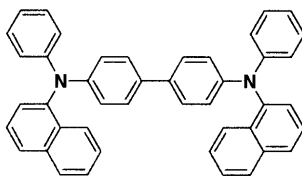
20

## 【 0 1 0 5 】

次いで、正孔輸送層 1 4 b として、下記構造式 ( 3 2 ) に示される α - NPD よりなる膜を 30 nm の膜厚 ( 蒸着速度 0 . 2 ~ 0 . 4 nm / sec ) で形成した。ただし、α - NPD は、N , N ' - ビス ( 1 - ナフチル ) - N , N ' - ジフェニル [ 1 , 1 ' - ビフェニル ] - 4 , 4 ' - ジアミンである。

## 【 化 1 5 】

α-NPD



構造式(32)

30

## 【 0 1 0 6 】

このようにして形成された正孔注入層 1 4 a および正孔輸送層 1 4 b 上に、発光層 1 4 c として、上記合成例 1 によって得られた 8 - N , N - ジフェニルアミノ - 3 , 3 ' - ビフルオランテン [ 表 1 の構造式 ( 1 ) ] を 20 nm の膜厚で蒸着した。

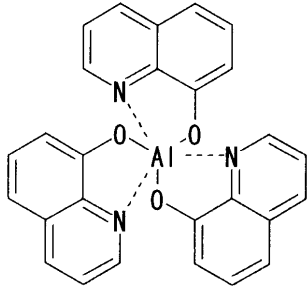
## 【 0 1 0 7 】

次いで、電子輸送層 1 4 d として、下記構造式 ( 3 3 ) に示す Alq<sub>3</sub> ( 8 - ヒドロキシキノリンアルミニウム ) を 20 nm の膜厚で蒸着した。

40

## 【化 16】

Alq3



構造式(33)

10

## 【0108】

以上のようにして、正孔注入層14a、正孔輸送層14b、発光層14c、および電子輸送層14dを順次積層してなる有機層14を形成した後、陰極15の第1層15aとして、 $\text{Li}_2\text{O}$ よりなる膜を真空蒸着法により約0.3nm(蒸着速度0.01nm/sec)の膜厚で形成した。

## 【0109】

最後に、真空蒸着法により、第2層15a上に陰極15の第2層15bとして膜厚10nmのMgAg膜を形成した。

## 【0110】

20

こうして作製した有機電界発光素子を直流電圧駆動したところ、下記表7に示すように、緑色の発色を確認し、発光輝度は駆動電圧5Vで340cd/m<sup>2</sup>であった。また、この発光素子を初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で定電流駆動したところ、発光寿命(輝度の半減寿命)は900時間であった。

## 【0111】

## 【表7】

|      | 発光層材料<br>14C | 電圧<br>(V) | 発光輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 発光色 | 発光寿命<br>(時間) |
|------|--------------|-----------|------------------------------|-----|--------------|
| 実施例1 | 構造式(1)       | 5.0       | 340                          | 緑   | 900          |
| 実施例2 | 構造式(5)       | 5.0       | 350                          | 緑   | 1100         |
| 実施例3 | 構造式(28)      | 5.1       | 275                          | 緑   | 800          |
| 比較例1 | 構造式(34)      | 5.1       | 150                          | 緑   | 400          |

30

40

## 【0112】

## &lt;実施例2, 3&gt;

実施例1記載の発光層14cの有機材料として、上記表7に記載した各構造式の化合物をした使用したほかは、実施例1と全く同様に有機電界発光素子を作製し、同様の評価を行った。尚、表7には、評価結果も合わせて示した。

## 【0113】

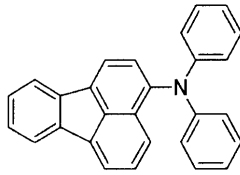
## &lt;比較例1&gt;

実施例1記載の正孔輸送層14bの有機材料として、下記構造式(34)に示す3-N, N-ジフェニルアミノフルオランテン(特開平10-125467号公報参照)を使用

50

した他は、実施例 1 と全く同様に有機電界発光素子を作製し同じく評価を行った。その結果を合わせて上記表 7 に示した。

【化 1 7】



構造式(34)

【0 1 1 4】

10

以上の表 7 に示した結果から、本発明の有機材料を用いて有機層 1 4 における発光層 1 4 c が構成された実施例 1 ~ 3 の有機電界発光素子は、構造式 ( 3 4 ) の化合物を用いて有機層 1 4 における発光層 1 4 c が構成された比較例 1 の有機電界発光素子と比較して、定電圧 ( 5 V ) 駆動での発光輝度の向上が図られ、発光寿命も大幅に向上していることが確認された。

【0 1 1 5】

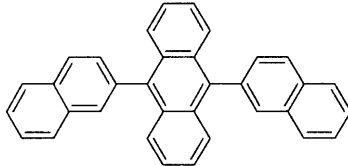
< 実施例 4 >

実施例 1 記載の発光層 1 4 c として、下記構造式 ( 3 5 ) に示される 9 , 1 0 - ジ ( 2 - ナフチル ) アントラセン ( A D N ) を蒸着し、膜厚 5 0 n m の膜を形成した。その際、A D N には合成例 1 で製造された 8 - N , N - ジフェニルアミノ - 3 , 3 ' - ビフルオランテン [ 表 1 の構造式 ( 1 ) ] を相対膜厚比 ( すなわち体積比 ) 8 体積 % でドーピングして発光層 1 4 c とした。

20

【化 1 8】

A D N



構造式(35)

30

【0 1 1 6】

次いで、電子輸送層 1 4 d として、A l q 3 を 2 0 n m の膜厚で蒸着した。こうして作製した有機電界発光素子を直流電圧駆動したところ、緑色の発色を確認し、発光輝度は駆動電圧 5 V で  $1 0 0 0 \text{ cd} / \text{m}^2$  であった。また、この有機電界発光素子を初期輝度  $3 0 0 \text{ cd} / \text{m}^2$  で定電流駆動したところ、発光寿命 ( 輝度の半減寿命 ) は下記表 8 に示す通りとなった。

【0 1 1 7】

【表 8】

|       | ドーピング濃度 | 電圧<br>(V) | 発光輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 発光色 | 発光寿命<br>(時間) |
|-------|---------|-----------|------------------------------|-----|--------------|
| 実施例 4 | 8 %     | 5. 0      | 1 0 0 0                      | 緑   | 3 5 0 0      |
| 実施例 5 | 1 5 %   | 5. 1      | 1 2 0 0                      | 緑   | 3 7 0 0      |
| 実施例 6 | 3 0 %   | 5. 2      | 1 0 0 0                      | 緑   | 3 2 0 0      |
| 実施例 7 | 5 0 %   | 5. 1      | 9 5 0                        | 緑   | 1 5 0 0      |

10

## 【0 1 1 8】

&lt; 実施例 5 ~ 7 &gt;

実施例 4 記載における ADN に対する 8 - N , N - ジフェニルアミノ - 3 , 3 ' - ビフルオランテン [ 表 1 の構造式 ( 1 ) ] のドーピング濃度を、上記表 8 記載の濃度に変更した以外は、実施例 4 と同様な素子構成として評価を行った。その結果を合わせて上記表 8 に示した。

20

## 【0 1 1 9】

以上の表 8 に示した結果から、本発明の有機材料を発光層 1 4 c にドーピングする場合、ドーピング量 3 0 体積 % 以下の範囲では、発光輝度 ( 発光効率 ) も高く維持され、かつより優れた発光寿命が得られることが確認できた。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0 1 2 0】

【図 1】有機電界発光素子の一構成を示す断面図である。

【図 2】本発明を適用した実施形態における有機電界発光素子の構成を示す断面図である

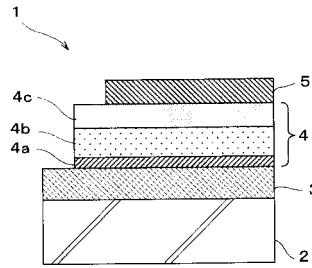
30

## 【符号の説明】

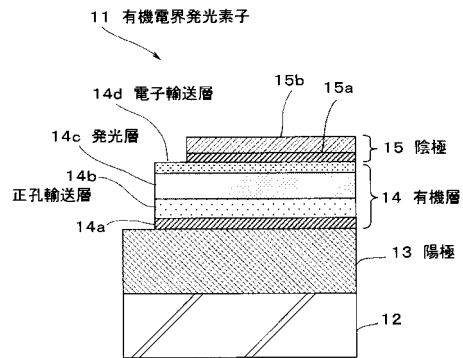
## 【0 1 2 1】

1 1 ... 有機電界発光素子、1 3 ... 陽極、1 4 ... 有機層、1 5 ... 陰極、1 4 b ... 正孔輸送層、1 4 c ... 発光層、1 4 d ... 電子輸送層

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 高田 一範  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 木村 伸也

(56)参考文献 特開2005-240008(JP,A)  
特開2000-178212(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09K 11/06 - 11/07  
C07C 211/61 - 211/64  
H01L 51/50 - 51/56

|                |                                                                                                                                                           |         |            |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 有机材料和有机电致发光器件                                                                                                                                             |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP4618414B2</a>                                                                                                                               | 公开(公告)日 | 2011-01-26 |
| 申请号            | JP2004280868                                                                                                                                              | 申请日     | 2004-09-28 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 索尼公司                                                                                                                                                      |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 索尼公司                                                                                                                                                      |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 索尼公司                                                                                                                                                      |         |            |
| [标]发明人         | 松波成行<br>高田一範                                                                                                                                              |         |            |
| 发明人            | 松波 成行<br>高田 一範                                                                                                                                            |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 C07C211/61 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/22                                                                                                        |         |            |
| FI分类号          | C09K11/06.620 C07C211/61 H05B33/14.B H05B33/22.D                                                                                                          |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD69 3K107/FF14 4H006/AA01 4H006/AB92 |         |            |
| 审查员(译)         | 木村慎也                                                                                                                                                      |         |            |
| 优先权            | 2004047478 2004-02-24 JP                                                                                                                                  |         |            |
| 其他公开文献         | JP2005272803A                                                                                                                                             |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                 |         |            |

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供耐久性优异的有机材料，并通过使用有机材料提供改善发光寿命的有机电致发光元件。ŽSOLUTION：有机电致发光元件的有机材料由式(1)表示[A1至A20中的至少一个是式(2)的取代基(Ar a和Ar b各自为由不超过30个碳原子组成的取代或未取代的芳基)或式(3)的取代基(Ar c, Ar d和Ar e各自为由不超过30个碳原子组成的取代或未取代的芳基)。Ž

