

(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2016-181556

(P2016-181556A)

(43) 公開日 平成28年10月13日 (2016. 10. 13)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 L 51/50	(2006.01)	H 0 5 B 33/14	B	3 K 1 0 7
C 0 9 K 11/06	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 9 0	4 H 0 0 6
C 0 7 C 15/28	(2006.01)	C 0 7 C 15/28	C S P	
C 0 7 C 15/30	(2006.01)	C 0 7 C 15/30		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2015-59916 (P2015-59916)	(71) 出願人	000003067
(22) 出願日	平成27年3月23日 (2015. 3. 23)		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	岩本 友美
			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

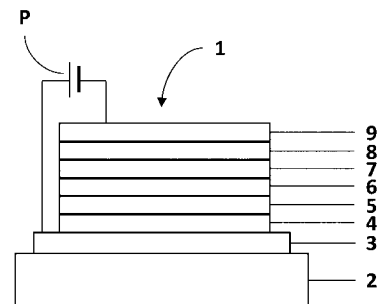
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用化合物およびこれを用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、高い発光効率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。

【解決手段】本発明の特定の置換基を有するアントラセン化合物を有機電界発光素子の構成材料として用いた場合、高い発光効率が得られる有機電界発光素子を実現することができる。

【選択図】図 1

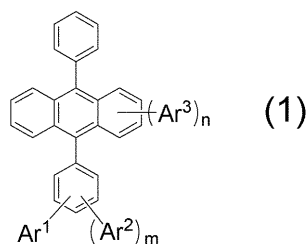


【特許請求の範囲】

【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、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～16の芳香族炭化水素環基であり、 m は、0～1の整数であり、 n は0～1の整数である。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 が置換されていない箇所の芳香族炭素は、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲノ基、シリル基のいずれかで置換されていてもよい。)

【請求項 2】

前記 Ar^1 、前記 Ar^2 、前記 Ar^3 が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ピレニル基、ピフェニル基である請求項1に記載の有機電界発光素子用化合物。

20

【請求項 3】

陽極と陰極からなる一对の電極の間に、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または2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。

【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】

30

【0002】

有機電界発光素子は、自発光型の発光素子であり、ディスプレイ用または照明用の発光素子として期待され、近年活発な研究が行われている。有機電界発光素子の実用化を促進するには、素子の低消費電力化、長寿命化が不可欠であり、特に青色発光素子に関しては大きな問題となっている。

【0003】

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。さらに、近年はディスプレイ向けに材料の開発が促進され、NTSC比の向上のために、より色純度の高い(発光スペクトルの波長が短く、半値幅が狭い)青色発光が得られる材料が必要とされてきている。

40

【0004】

青色発光素子用材料としては、アントラセン誘導体に関する報告が多く行われている。特許文献1には、アントラセンの9位、10位にフェニル基を有するアントラセン誘導体が記載されているが、対称な構造の開示に限定されており、且つ、緑および赤色発光素子の正孔輸送層に用いられているため、青色発光素子の発光効率や色純度等に関する情報は開示されていない。

【0005】

また、特許文献2にはアントラセンの9位、10位に芳香族炭化水素環基を有するフェニル基が置換した非対称なモノアントラセン誘導体が記載されているが、青色の色純度の低いドーパントのホスト材料として用いられており、青色の色純度の高いドーパントのホ

50

スト材料としての情報は開示されていない。

【 0 0 0 6 】

また、特許文献 3 ～ 5 にはナフタレンを有するアントラセン誘導体、特許文献 5 および 6 には、フェナントレンやピレンを有するアントラセン誘導体が記載されているが、これらの有機電界発光素子用材料を用いても、青色発光素子の発光効率は未だ不十分であり、より一層の発光効率の向上が求められている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 0 - 1 8 2 7 7 6 号公報

10

【 特許文献 2 】 国際公開第 2 0 0 5 / 0 5 4 1 6 2 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 2 - 1 1 9 5 9 2 号公報

【 特許文献 4 】 国際公開第 2 0 1 2 / 1 0 2 3 3 3 号公報

【 特許文献 5 】 特許第 4 0 4 1 8 1 6 号公報

【 特許文献 6 】 特許第 4 8 3 9 3 5 1 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、発光効率が高く、色純度の高い青色発光が可能とな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。

20

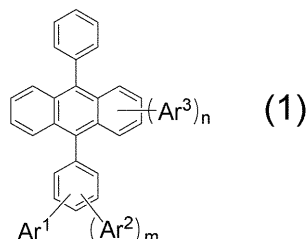
【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

上記目的を達成するため、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 】



30

(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 16 の芳香族炭化水素環基であり、 m は、0 ～ 1 の整数であり、 n は 0 ～ 1 の整数である。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 が置換されていない箇所の芳香族炭素は、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン基、シリル基のいずれかで置換されていてもよい。)

40

【 0 0 1 1 】

本発明にかかる、アントラセンの 9 位および 10 位にフェニル基が置換したアントラセン誘導体は、アントラセンの 9 位および 10 位にナフチル基等の縮合芳香環が置換したアントラセン誘導体と比較して、発光スペクトルが短波長化する。そのため、青色の色純度の高い、すなわち発光波長が短いドーパント材料との組み合わせによる有機電界発光素子用材料として用いる場合、より高効率な有機電界発光素子を実現することが可能である。

【 0 0 1 2 】

また、本発明にかかるアントラセン誘導体は、アントラセンの 10 位に置換したフェニル基のみが芳香族炭化水素環基を有している。そのため、アントラセンの 9 位、10 位に置換したフェニル基が共に芳香族炭化水素環基を有しているアントラセン誘導体と比較し

50

て、発光スペクトルが短波長化し、より高効率な青色有機電界発光素子を実現することが可能である。

【 0 0 1 3 】

また、アントラセンの 9 位に水素原子あるいはアルキル基が置換したフェニル基を有し、且つ、アントラセンの 10 位に炭素数 6 ~ 16 の芳香族炭化水素環基が置換したフェニル基を有するアントラセン誘導体は、アントラセンの 9 位および 10 位の置換基の立体障害が小さいために、発光効率低下の要因となる無輻射過程を引き起こす振動緩和を低減することができる。そのために、有機電界発光素子用材料として用いる場合、より高効率な有機電界発光素子を実現することが可能である。

【 0 0 1 4 】

また、本発明にかかる有機電界発光素子用化合物は、一般式 (1) 中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ピレニル基、ピフェニル基であることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

また、本発明にかかる有機電界発光素子は、陽極と陰極からなる一対の電極の間に、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、有機層の少なくとも 1 層が、一般式 (1) で表される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が好ましい。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

かかる有機電界発光素子によれば、高い発光効率で、かつ色純度の高い青色発光が可能となる有機電界発光素子用化合物および有機電界発光素子を得ることが可能となる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 7 】

【 図 1 】 本実施形態にかかる有機電界発光素子の一例を示す模式断面図である。

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

【 図 3 】 合成例 1 の化合物 (1 1) の ^{13}C NMR スペクトルを示す図である。

【 図 4 】 合成例 2 の化合物 (1 2) の 1H NMR スペクトルを示す図である。

【 図 5 】 合成例 2 の化合物 (1 2) の ^{13}C NMR スペクトルを示す図である。

【 図 6 】 合成例 3 の化合物 (1 3) の 1H NMR スペクトルを示す図である。

【 図 7 】 合成例 3 の化合物 (1 3) の ^{13}C NMR スペクトルを示す図である。

【 図 8 】 合成例 4 の化合物 (1 4) の 1H NMR スペクトルを示す図である。

【 図 9 】 合成例 4 の化合物 (1 4) の ^{13}C NMR スペクトルを示す図である。

【 図 10 】 合成例 5 の化合物 (1 5) の 1H NMR スペクトルを示す図である。

【 図 11 】 合成例 5 の化合物 (1 5) の ^{13}C NMR スペクトルを示す図である。

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

【 図 13 】 合成例 6 の化合物 (1 6) の ^{13}C NMR スペクトルを示す図である。

【 図 14 】 合成例 7 の化合物 (1 7) の 1H NMR スペクトルを示す図である。

【 図 15 】 合成例 7 の化合物 (1 7) の ^{13}C NMR スペクトルを示す図である。

【 図 16 】 合成例 8 の化合物 (1 8) の 1H NMR スペクトルを示す図である。

【 図 17 】 合成例 8 の化合物 (1 8) の ^{13}C NMR スペクトルを示す図である。

【 図 18 】 合成例 9 の化合物 (1 9) の 1H NMR スペクトルを示す図である。

【 図 19 】 合成例 9 の化合物 (1 9) の ^{13}C NMR スペクトルを示す図である。

【 図 20 】 合成例 10 の化合物 (20) の 1H NMR スペクトルを示す図である。

【 図 21 】 合成例 10 の化合物 (20) の ^{13}C 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 】

【 0 0 1 8 】

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。

10

20

30

40

50

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。

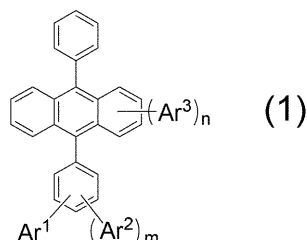
【 0 0 1 9 】

(有機電界発光素子用化合物)

本発明の好適な実施形態にかかる有機電界発光素子用化合物は、下記一般式 (1) で表される特定の構造を有するアントラセン化合物である。

【 0 0 2 0 】

【 化 2 】



10

(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 16 の芳香族炭化水素環基であり、 m は、0 ~ 1 の整数であり、 n は 0 ~ 1 の整数である。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 が置換されていない箇所の芳香族炭素は、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲノ基、シリル基のいずれかで置換されているもよい。)

20

【 0 0 2 1 】

一般式 (1) において、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 16 の芳香族炭化水素環基である。

この芳香族炭化水素環基としては、合成の容易さの点から、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ピレニル基、ピフェニル基であることが好ましく、更に、発光スペクトルが短波長化し、発光効率が向上する点から、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基がより好ましい。

【 0 0 2 2 】

また、前記芳香族炭化水素環基はさらに置換基で置換されていてもよく、このような置換基としては、芳香族炭化水素環基、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲノ基、シリル基等が挙げられる。これらの置換基は複数であってもよく、隣接するもの同士で飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。

30

これらの置換基の中でも、核炭素数 6 ~ 16 の芳香族炭化水素環基がより好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ピレニル基、ピフェニル基、が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

一般式 (1) において、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 が置換されていない箇所の芳香族炭素は、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲノ基、シリル基のいずれかで置換されていてもよい。

これらの置換基の中でも、化合物および有機電界発光素子の安定性の点から、水素および炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、水素がより好ましい。

40

【 0 0 2 4 】

本実施形態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 1000 以下であることが好ましい。分子量が 1000 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 400 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 2 5 】

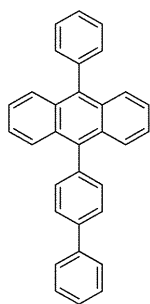
(有機電界発光素子用化合物の具体例)

50

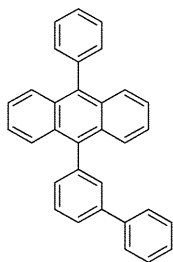
本実施形態の有機電界発光素子用化合物の好適な例としては、下記式 (I - 1) ~ (I - 2 4) 、 (I I - 1) ~ (I I - 2 2) 、 (I I I - 1) ~ (I I I - 2 0) 、 (I V - 1) ~ (I V - 2 4) 、 (V - 1) ~ (V - 2 2) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

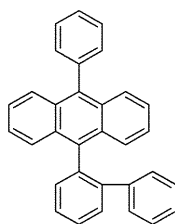
【化 3】



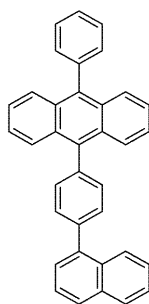
(I-1)



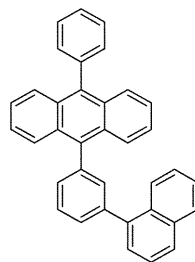
(I-2)



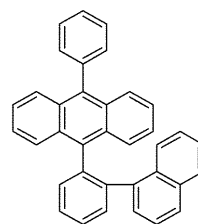
(I-3)



(I-4)

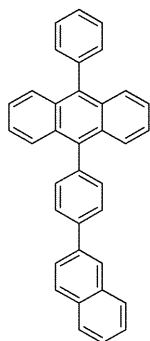


(I-5)

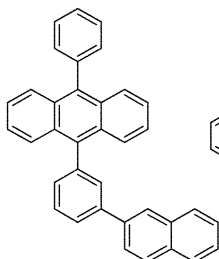


(I-6)

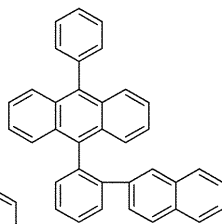
10



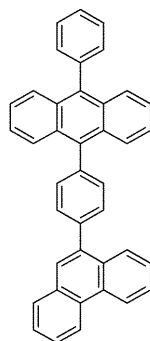
(I-7)



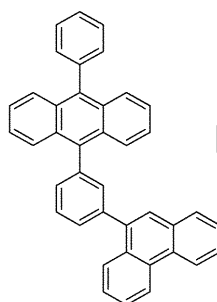
(I-8)



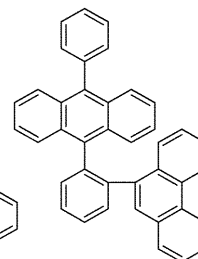
(I-9)



(I-10)

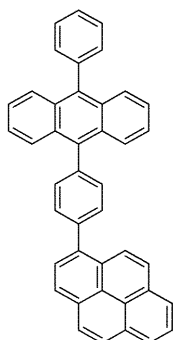


(I-11)

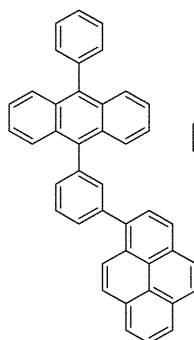


(I-12)

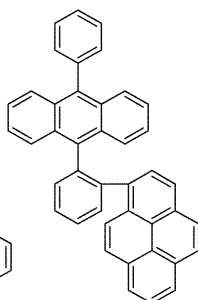
20



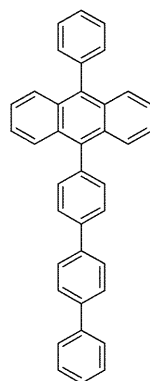
(I-13)



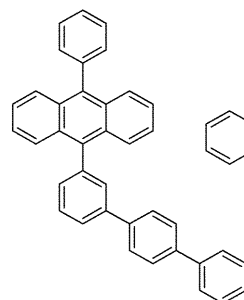
(I-14)



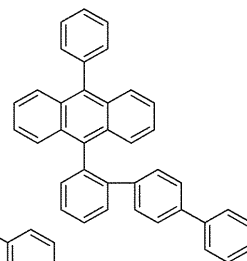
(I-15)



(I-16)

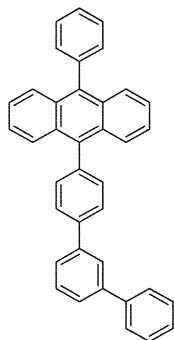


(I-17)

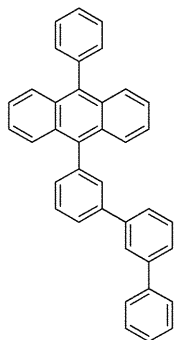


(I-18)

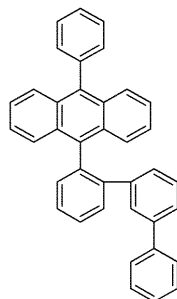
30



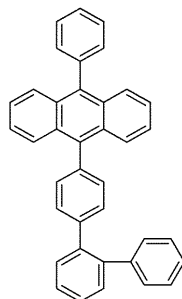
(I-19)



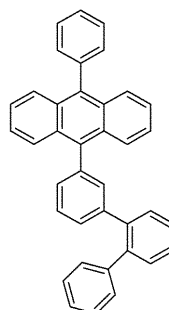
(I-20)



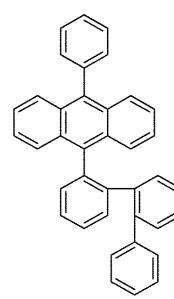
(I-21)



(I-22)



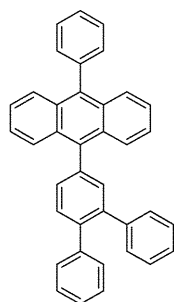
(I-23)



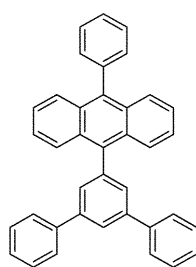
(I-24)

40

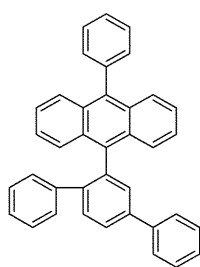
【化 4】



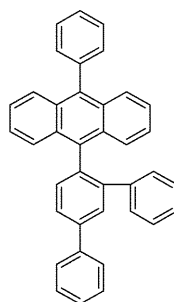
(II-1)



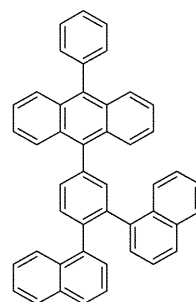
(II-2)



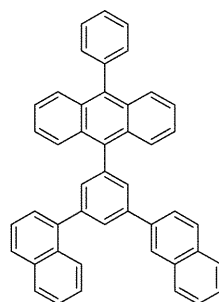
(II-3)



(II-4)

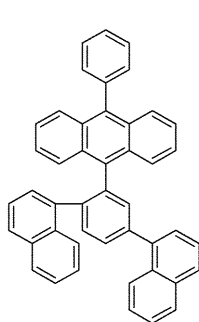


(II-5)

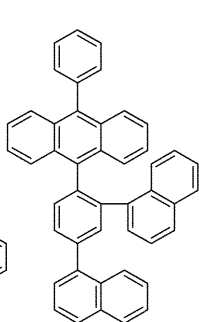


(II-6)

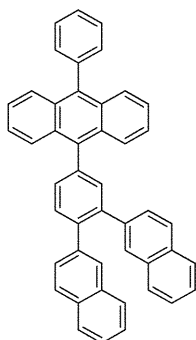
10



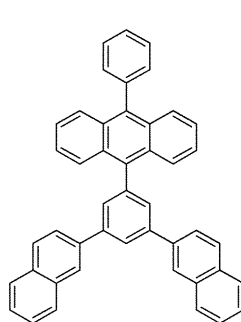
(II-7)



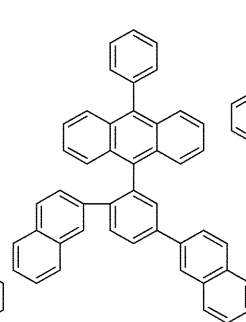
(II-8)



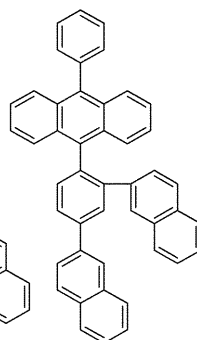
(II-9)



(II-10)

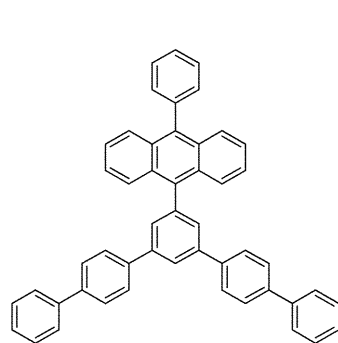


(II-11)

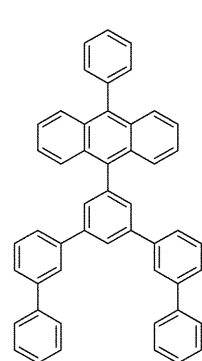


(II-12)

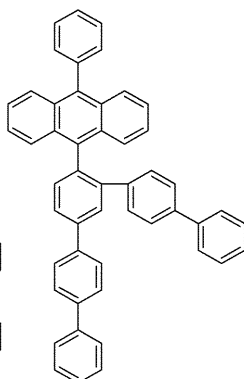
20



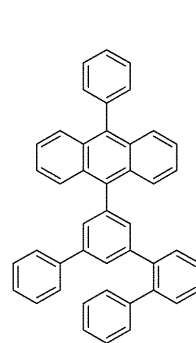
(II-13)



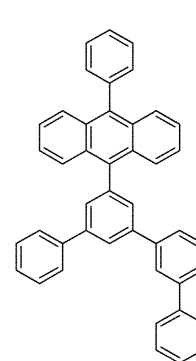
(II-14)



(II-15)

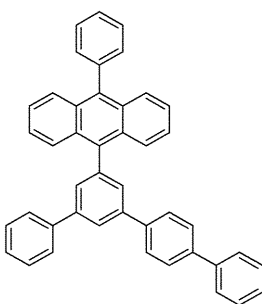


(II-16)

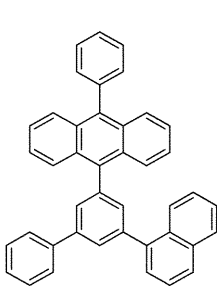


(II-17)

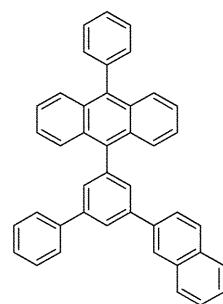
30



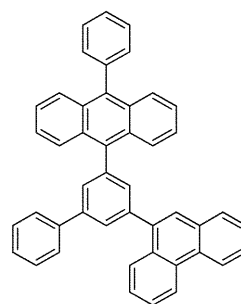
(II-18)



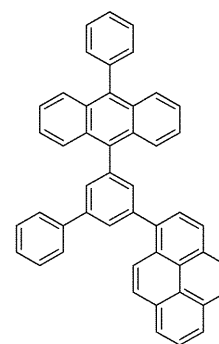
(II-19)



(II-20)



(II-21)

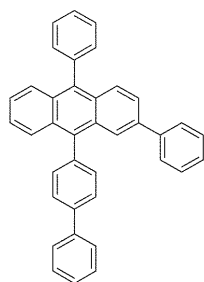


(II-22)

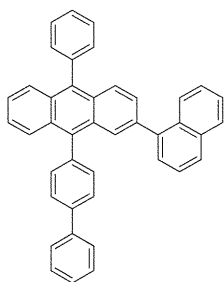
40

【 0 0 2 8 】

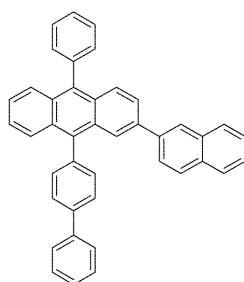
【化 5】



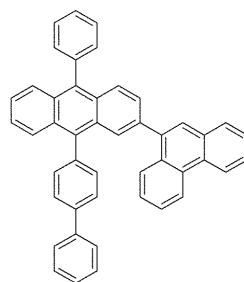
(III-1)



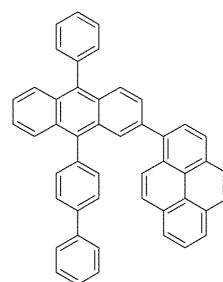
(III-2)



(III-3)

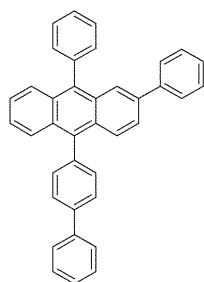


(III-4)

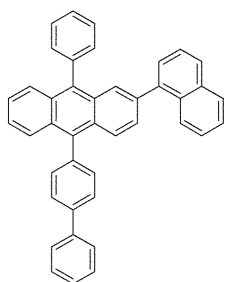


(III-5)

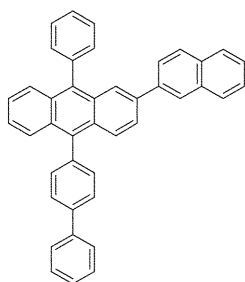
10



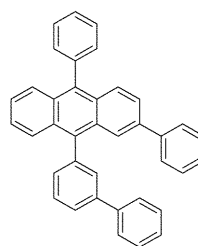
(III-6)



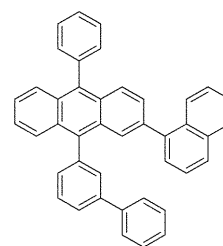
(III-7)



(III-8)

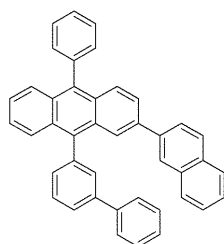


(III-9)

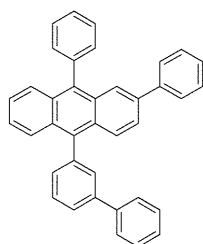


(III-10)

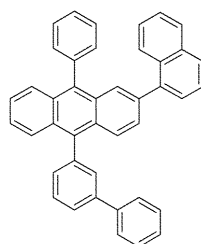
20



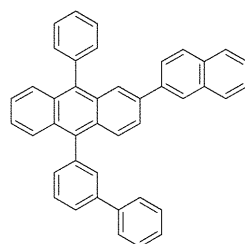
(III-11)



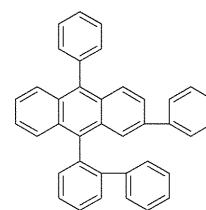
(III-12)



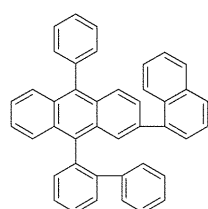
(III-13)



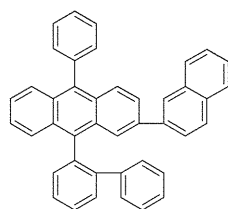
(III-14)



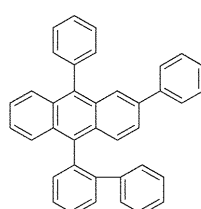
(III-15)



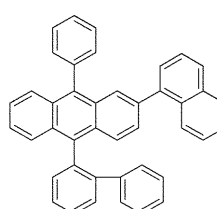
(III-16)



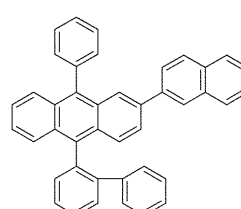
(III-17)



(III-18)



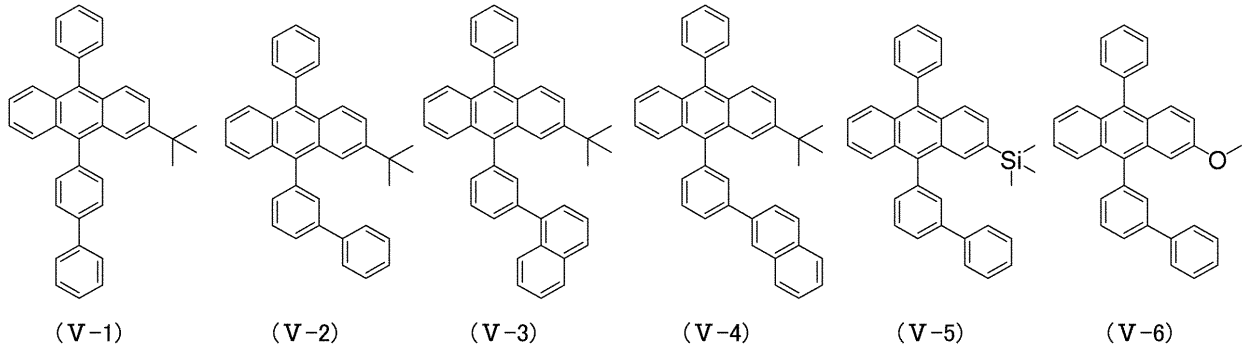
(III-19)



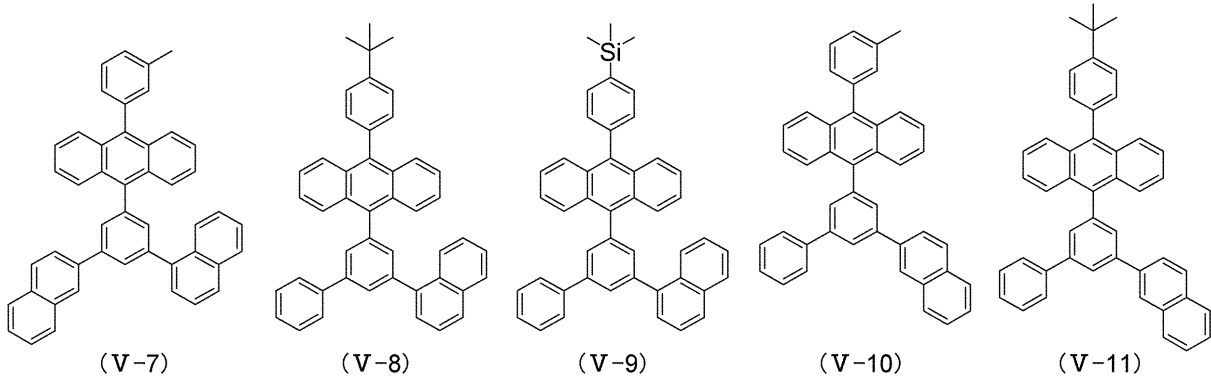
(III-20)

30

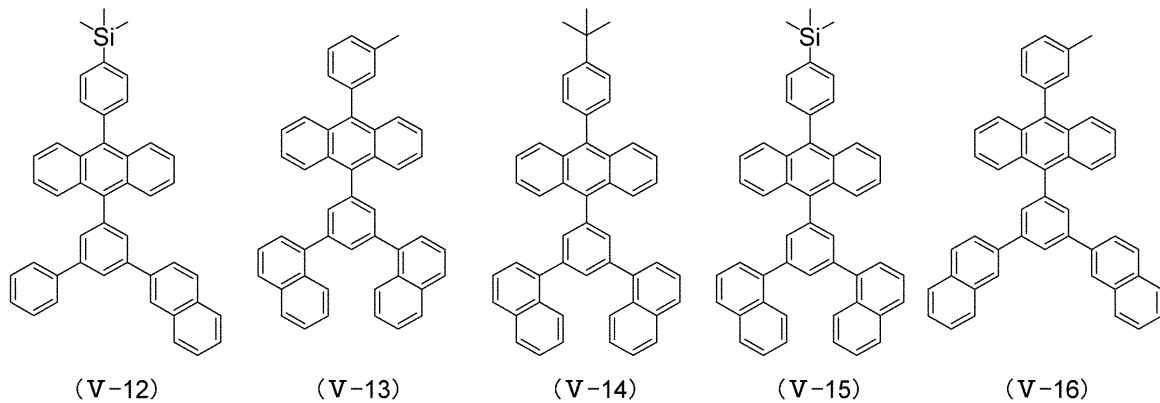
【化 7】



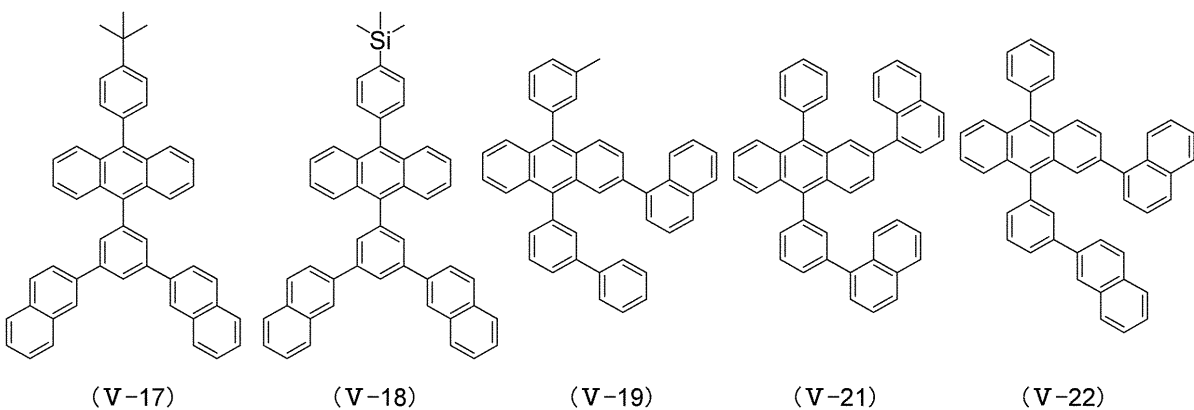
10



20



30



40

【 0 0 3 1 】

(有機電界発光素子)

図 1 は、本実施形態にかかる有機電界発光素子の一例を示す模式断面図である。図 1 に示す有機電界発光素子 1 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 3 および第 2 の電極 9）により、ホール注入層 4、ホール輸送層 5、発光層 6、電子輸送層 7、電子注入層 8 が挟持された構造を有している。ホール注入層 4、ホール輸送層 5、発光層 6、電子輸送層 7、電子注入層 8 は、いずれも有機層であり、第 1 の電極 3 側からこの順

50

に積層されている。なお、電子注入層 8 は無機層（金属層、金属化合物層等）とすることもできる。

【0032】

なお、本実施形態において、第 1 の電極 3 は基板 2 上に形成されているが、基板 2 側からの積層の順番を逆にしてもよい。つまり、基板 2 側から、第 2 の電極 9、電子注入層 8、電子輸送層 7、発光層 6、ホール輸送層 5、ホール注入層 4、第 1 の電極 3 の順で積層されていてもよい。

【0033】

また、本実施形態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、発光層および電子輸送層に含まれていることが望ましい。

10

【0034】

本実施形態においては、第 1 の電極 3 および第 2 の電極 9 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 3 からホール（正孔）が注入されるとともに、第 2 の電極 9 から電子が注入され、これらの再結合により発光層中の有機電界発光素子用化合物が発光する。

【0035】

また、ホール注入層 4、ホール輸送層 5、発光層 6、電子輸送層 7、電子注入層 8 の好適な厚さは、いずれも 1 ~ 200 nm である。

【0036】

（基板）

20

基板 2 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。

【0037】

基板 2 の側を光取り出し側とする場合には、基板 2 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

【0038】

（第 1 の電極）

第 1 の電極 3 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 3 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 3 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。

【0039】

また、基板 2 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 3 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 3 の透過率が 50 % 未満であると、発光層 6 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

【0040】

光透過率の高い第 1 の電極 3 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。かかる材料としては、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。

【0041】

第 1 の電極 3 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、

50

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3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2からの第1の電極3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。

【0042】

(第2の電極)

第2の電極9は電子注入電極(陰極)として機能する。第2の電極9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6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

【0043】

第2の電極9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等のアルカリ金属又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

【0044】

第2の電極9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。

【0045】

なお、第2の電極9上には補助電極を設けてもよい。これにより、発光層6への電子注入効率を向上させることができ、また、電子注入層8や電子輸送層7、発光層6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9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

【0046】

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。

【0047】

(ホール注入層)

ホール注入層4は、第1の電極3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、ポリチオフエン/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。

40

【0048】

(ホール輸送層)

ホール輸送層5は、注入されたホール(正孔)を発光層6に輸送する機能、および発光層6中の電子がホール輸送層5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5は、トリアリアルメタン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、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

50

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。

【００４９】

なお、ホール注入層４とホール輸送層５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４やホール輸送層５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。

【００５０】

（発光層）

発光層６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。本実施形態の一般式（１）で表される化合物は発光層６に用いられることが好ましい。このような材料を含有する発光層６を備える有機電界発光素子は、従来の有機電界発光素子と比較して、高い発光効率を得ることが可能となる。

10

【００５１】

発光層６は、構成材料として一般式（１）で表される化合物を単独で用いていてもよく、一般式（１）で表される化合物を含有し、更に従来の発光層の材料として用いられているものを１種もしくは２種以上含有していてもよい。また、一般式（１）で表される化合物と他の材料との積層構造であってもよい。

【００５２】

発光層６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、アントラセン誘導体、フルオランテン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体、テトラアリアルエテン誘導体、芳香族アミン誘導体等が挙げられる。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。

20

【００５３】

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、またはトリアルリア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。

30

【００５４】

（電子輸送層）

電子輸送層７は、注入された電子を輸送する機能および発光層６から電子輸送層７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。本実施形態の一般式（１）で表される化合物は電子輸送層７として用いることができ、特に発光層６に一般式（１）で表される化合物を用いた場合には、発光層６への電子注入効率が良いことから、発光層６と同一の材料を電子輸送層７に用いることが好ましい。

40

【００５５】

（電子注入層）

電子注入層８は、第２の電極９からの電子の注入を容易にする機能の他、第２の電極９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

50

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。

【 0 0 5 6 】

本実施形態にかかる有機電界発光素子 1 は、発光層 6、電子輸送層 7 に本実施形態にかかる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 6、電子輸送層 7 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。

【 0 0 5 7 】

塗布法の実例としては、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。本実施形態にかかる一般式 (1) で表される化合物は、比較的分子量である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、50 nm から 200 nm 程度の薄膜が形成可能である。

10

【 0 0 5 8 】

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。

20

【実施例】

【 0 0 5 9 】

以下、実施例およ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。

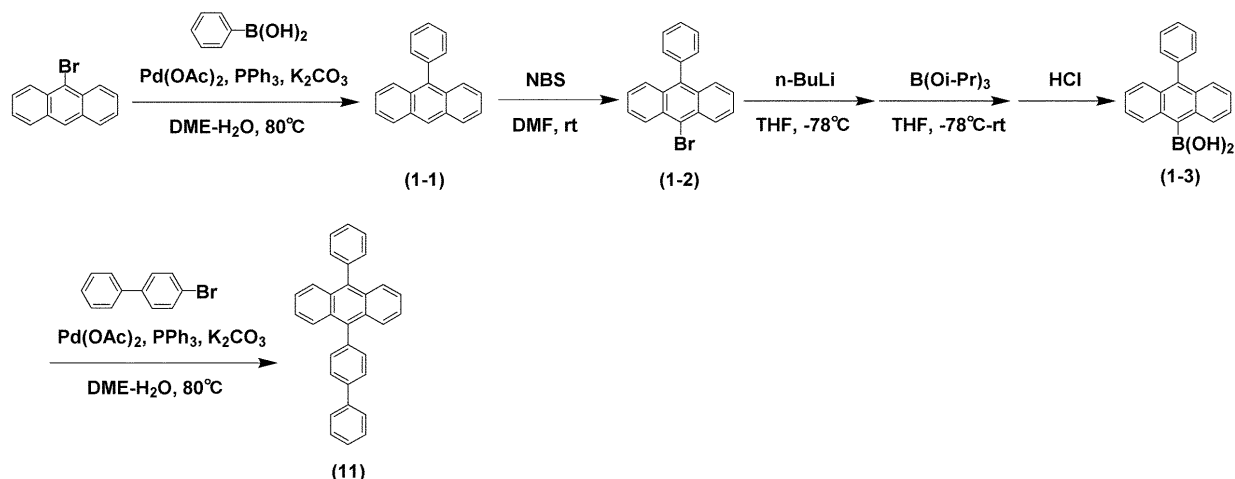
【 0 0 6 0 】

< 合成例 1 >

下記化合物 (1 1) を以下の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【 0 0 6 1 】

【化 8】



30

40

【 0 0 6 2 】

(9 - フェニルアントラセン (1 - 1) の合成)

アルゴン気流下、9 - ブロモアントラセン 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

50

フェニルアントラセン (1 - 1) の白色固体 (収量 24.58 g、収率 97%) を得た。

【0063】

(9 - プロモ - 10 - フェニルアントラセン (1 - 2) 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 - 1) 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 - 2) の白色粉末 (収量 30.26 g、収率 94%) を得た。

10

【0064】

(9 - (10 - フェニルアントラセン) ボロン酸 (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 - プロモ - 10 - フェニルアントラセン (1 - 2) 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。得られた粗生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 - 3) の白色粉末 (収量 7.04 g、収率 79%) を得た。

20

【0065】

(9 - (4 - ビフェニル) - 10 - フェニルアントラセン (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 - 3) 1.491 g (5.00 mmol)、4 - ビフェニルボロン酸 1.399 g (6.00 mmol)、酢酸パラジウム (0) 0.045 g (0.20 mmol)、トリフェニルホスフィン 0.105 g (0.40 mmol) をエチレングリコールジメチルエーテル 50 ml に溶解させた。次いで、炭酸カリウム 15.0 mmol を含む水溶液 7.5 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、水を加え、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 9 - (4 - ビフェニル) - 10 - フェニルアントラセン (11) の白色固体 (収量 1.04 g、収率 51%) 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

【0066】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 406$ (M^+) にピークが確認された。また、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 2 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 3 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。また、化合物 (11) のトルエン溶液の発光スペクトルを測定したところ、ピーク波長 412 nm のスペクトルが得られた。

40

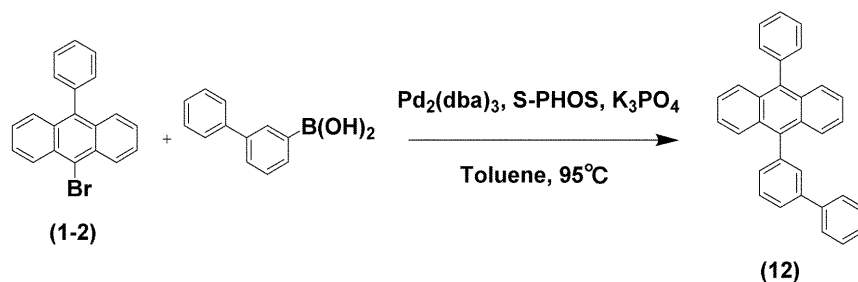
【0067】

< 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。

【0068】

【化 9】



【0069】

10

(9-(3-ビフェニル)-10-フェニルアントラセン(12)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(1-2)(2.666g, 8.00mmol)、3-ビフェニルボロン酸(2.218g, 11.20mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(0.073g, 0.08mmol)、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(0.066g, 0.16mmol)、リン酸カリウム三塩基酸(5.095g, 24.00mmol)をトルエン100mlに溶解させ、加熱還流下で15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、トルエンで抽出した。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後、ジクロロメタン-メタノールで再結晶し、目的の9-(3-ビフェニル)-10-フェニルアントラセン(12)の白色粉末(収量3.08g、収率95%)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。

20

【0070】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 406 (M^+)$ にピークが確認された。また、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4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5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。また、化合物(12)のトルエン溶液の発光スペクトルを測定したところ、ピーク波長412nmのスペクトルが得られた。

30

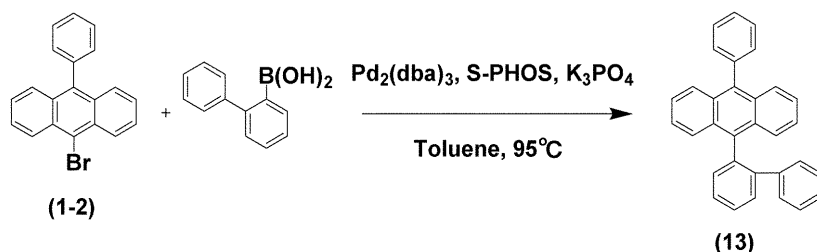
【0071】

<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。

【0072】

【化10】



40

【0073】

(9-(2-ビフェニル)-10-フェニルアントラセン(13)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(1-2)(1.333g, 4.00mmol)、2-ビフェニルボロン酸(0.871g, 4.40mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(0.037g, 0.04mmol)、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(0.033g, 0.08mmol)、リン酸カリウム三塩基酸(2.5

50

47 g, 12.00 mmol) をトルエン 50 ml に溶解させ、加熱還流下で 19 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、トルエンで抽出した。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 9-(2-ピフェニル)-10-フェニルアントラセン(13)の白色粉末(収量 1.13 g、収率 69%)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。

【0074】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 406 (M^+)$ にピークが確認された。また、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 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。また、化合物(13)のトルエン溶液の発光スペクトルを測定したところ、ピーク波長 412 nm のスペクトルが得られた。

10

【0075】

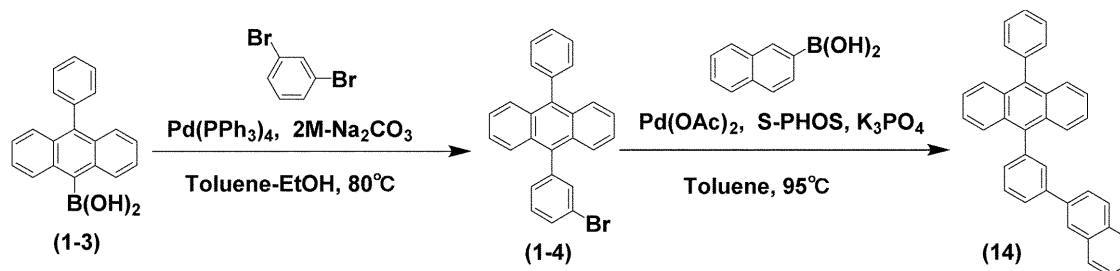
<合成例 4>

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。

【0076】

【化 11】

20



【0077】

(9-(3-ブロモフェニル)-10-フェニルアントラセン(1-4)の合成)

30

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(1-3) 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(1-4)の白色固体(収量 2.92 g、収率 65%)を得た。

【0078】

40

(9-[3-(2-ナフチル)フェニル]-10-フェニルアントラセン(14)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した 9-(3-ブロモフェニル)-10-フェニルアントラセン(1-4) (1.228 g, 3.00 mmol)、2-ナフタレンボロン酸 (0.568 g, 3.30 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (0.092 g, 0.10 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 (0.082 g, 0.20 mmol)、リン酸カリウム三塩基酸 (1.915 g, 9.00 mmol) をトルエン 50 ml に溶解させ、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、水を加えた後、トルエンで抽出した。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後、ジクロロメタン-メタノールで再結晶し、目的の 9-

50

〔 3 - (2 - ナフチル) フェニル 〕 - 10 - フェニルアントラセン (14) の白色粉末 (収量 1 . 05 g、収率 77 %) を得た。更に、昇華精製を行い、純度 99 . 7 % 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。

【 0079 】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 456$ (M^+) にピークが確認された。また、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 8 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 9 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。また、化合物 (14) のトルエン溶液の発光スペクトルを測定したところ、ピーク波長 412 nm のスペクトルが得られた。

10

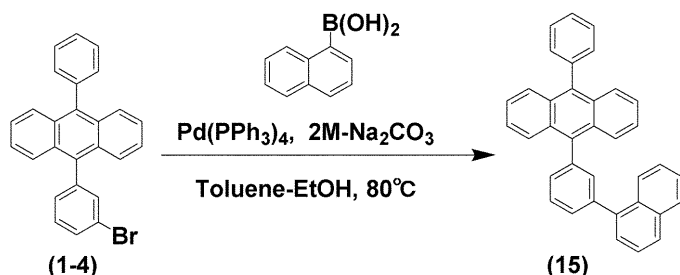
【 0080 】

< 合成例 5 >

下記化合物 (15) を以下の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【 0081 】

【 化 12 】



20

【 0082 】

(9 - [3 - (1 - ナフチル) フェニル] - 10 - フェニルアントラセン (15) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した 9 - (3 - ブロモフェニル) - 10 - フェニルアントラセン (1 - 4) (1 . 637 g , 4 . 00 mmol)、1 - ナフタレンボロン酸 (0 . 757 g , 4 . 40 mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 0 . 139 g (0 . 12 mmol) をトルエン 30 ml とエタノール 3 ml に溶解させた。次いで、炭酸ナトリウム 12 . 0 mmol を含む水溶液 6 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 9 - [3 - (1 - ナフチル) フェニル] - 10 - フェニルアントラセン (15) の白色固体 (収量 1 . 31 g、収率 72 %) を得た。更に、昇華精製を行い、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。

30

【 0083 】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 456$ (M^+) にピークが確認された。また、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 10 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 11 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 5 で得られた化合物が化合物 (15) であることが確認された。また、化合物 (15) のトルエン溶液の発光スペクトルを測定したところ、ピーク波長 412 nm のスペクトルが得られた。

40

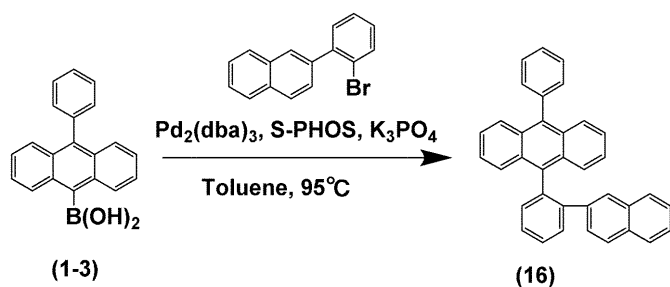
【 0084 】

< 合成例 6 >

下記化合物 (16) を以下の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【 0085 】

【化 1 3】



【 0 0 8 6 】

10

(9 - [2 - (2 - ナフチル) フェニル] - 1 0 - フェニルアントラセン (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 0 - フェニルアントラセン) ボロン酸 (1 - 3) (1 . 1 9 3 g , 4 . 0 0 m m o l)、2 - [2 - ブロモフェニル] ナフタレン (1 . 1 8 9 g , 4 . 2 0 m m o l)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (0 . 1 1 0 g , 0 . 1 2 m m o l)、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 . 0 9 9 g , 0 . 2 4 m m o l)、リン酸カリウム三塩基酸 (2 . 5 4 7 g , 1 2 . 0 0 m m o l) をトルエン 4 0 m l に溶解させ、加熱還流下で 2 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、トルエンで抽出した。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後、ジクロロメタン - メタノールで再結晶し、目的の (9 - [2 - (2 - ナフチル) フェニル] - 1 0 - フェニルアントラセン (1 6) の白色固体 (収量 0 . 9 5 g 、収率 5 2 %) を得た。更に、昇華精製を行い、純度 9 9 . 8 % 品 (高速液体クロマトグラフィー (H P L C) により純度確認) を得た。

20

【 0 0 8 7 】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 456 (M^+)$ にピークが確認された。また、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 1 2 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 1 3 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 6 で得られた化合物が化合物 (1 6) であることが確認された。また、化合物 (1 6) のトルエン溶液の発光スペクトルを測定したところ、ピーク波長 4 1 5 n m のスペクトルが得られた。

30

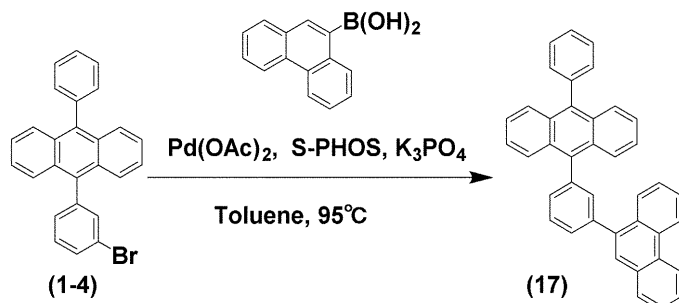
【 0 0 8 8 】

< 合成例 7 >

下記化合物 (1 7) を以下の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【 0 0 8 9 】

【化 1 4】



40

【 0 0 9 0 】

(9 - [3 - (9 - フェナントリル) フェニル] - 1 0 - フェニルアントラセン (1 7) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した 9 - (3 - ブロモフェニル) - 1 0 - フェニルアントラセン (1 - 4) (1 . 6 3 7 g , 4 . 0 0 m m o l)、9 - フェナントレン

50

ボロン酸 (1.066 g, 4.40 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (0.092 g, 0.10 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 (0.082 g, 0.20 mmol)、リン酸カリウム三塩基酸 (2.547 g, 12.00 mmol) をトルエン 50 ml に溶解させ、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、水を加えた後、トルエンで抽出した。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 9-[3-(9-フェナントリル)フェニル]-10-フェニルアントラセン(17)の白色粉末(収量 1.37 g、収率 68%)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。

10

【0091】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 506 (M^+)$ にピークが確認された。また、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 14 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 15 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 7 で得られた化合物が化合物(17)であることが確認された。また、化合物(17)のトルエン溶液の発光スペクトルを測定したところ、ピーク波長 415 nm のスペクトルが得られた。

20

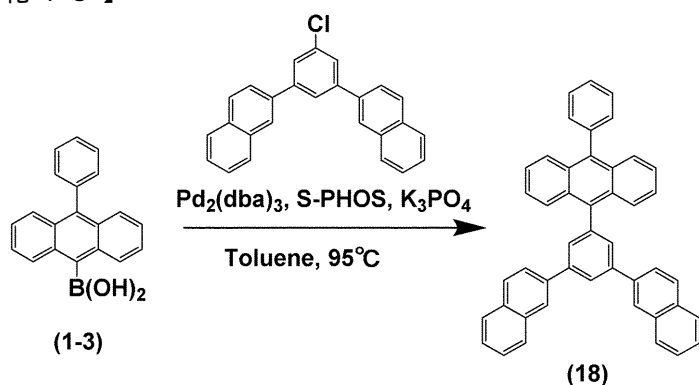
【0092】

< 合成例 8 >

下記化合物(18)を以下の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【0093】

【化 15】



30

【0094】

(9-[3,5-ビス(ナフタレン-2-イル)フェニル]-10-フェニルアントラセン(18)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(1-3) (0.895 g, 3.00 mmol)、1-クロロ-3,5-ビス(ナフタレン-2-イル)ベンゼン (1.423 g, 3.90 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (0.055 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 (1.911 g, 9.00 mmol) をトルエン 30 ml に溶解させ、加熱還流下で 23 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、トルエンで抽出した。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後、ジクロロメタン-メタノールで再結晶し、目的の 9-[3,5-ビス(ナフタレン-2-イル)フェニル]-10-フェニルアントラセン(18)の白色固体(収量 0.64 g、収率 37%)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

40

50

度確認)を得た。

【0095】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 582 (M^+)$ にピークが確認された。また、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16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17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8で得られた化合物が化合物(18)であることが確認された。また、化合物(18)のトルエン溶液の発光スペクトルを測定したところ、ピーク波長412nmのスペクトルが得られた。

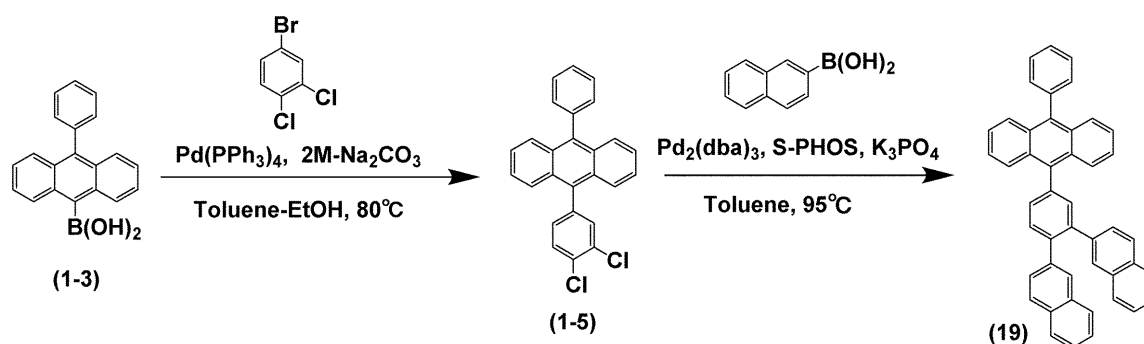
【0096】

<合成例9>

下記化合物(19)を以下の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【0097】

【化16】



10

20

30

40

50

【0098】

(9-(3,4-ジクロロフェニル)-10-フェニルアントラセン(1-5)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(1-3)(2.98g, 10.0mmol)、1-ブromo-3,4-ジクロロベンゼン(2.94g, 13.0mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.578g, 0.50mmol)をトルエン40mlとエタノール8mlに溶解させた。次いで、炭酸ナトリウム30.0mmolを含む水溶液15mlを加え、加熱還流下で47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9-(3,4-ジクロロフェニル)-10-フェニルアントラセン(1-5)の白色固体(収量2.76g、収率69%)を得た。

【0099】

(9-[3,4-ビス(ナフタレン-2-イル)フェニル]-10-フェニルアントラセン(19)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した9-(3,4-ジクロロフェニル)-10-フェニルアントラセン(1-5)(1.198g, 3.00mmol)、2-ナフタレンボロン酸(1.548g, 9.00mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(0.137g, 0.15mmol)、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(0.123g, 0.30mmol)、リン酸カリウム三塩基酸(3.821g, 18.00mmol)をトルエン50mlに溶解させ、加熱還流下で40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、トルエンで抽出した。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後、ジクロロメタン-メタノールで再結晶し、目的の9-[3,4-ビス(ナフタレン-2-イル)フェニル]-10-フェニルアントラセン(19)の白色固体(収量1.74g、収率99%)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。

。

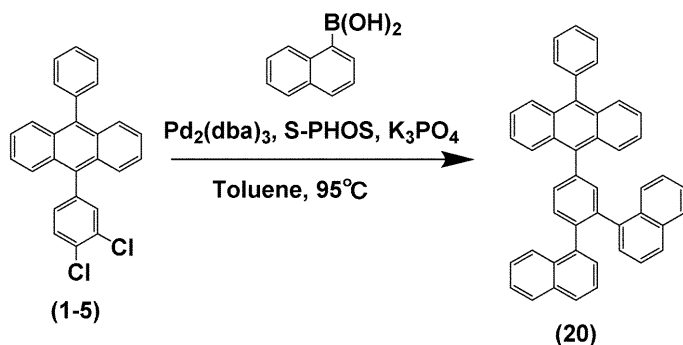
【 0 1 0 0 】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 582$ (M^+) にピークが確認された。また、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 18 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 19 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 9 で得られた化合物が化合物 (19) であることが確認された。また、化合物 (19) のトルエン溶液の発光スペクトルを測定したところ、ピーク波長 412 nm のスペクトルが得られた。

【 0 1 0 1 】

10

【 化 1 7 】



20

【 0 1 0 2 】

(9-[3,4-ビス(ナフタレン-1-イル)フェニル]-10-フェニルアントラセン(20)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した 9-(3,4-ジクロロフェニル)-10-フェニルアントラセン(1-5) (1.198 g, 3.00 mmol)、1-ナフタレンボロン酸 (1.548 g, 9.00 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (0.137 g, 0.15 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 (0.123 g, 0.30 mmol)、リン酸カリウム三塩基酸 (3.821 g, 18.00 mmol) をトルエン 50 ml に溶解させ、加熱還流下で 40 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、トルエンで抽出した。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後、ジクロロメタン-メタノールで再結晶し、目的の 9-[3,4-ビス(ナフタレン-1-イル)フェニル]-10-フェニルアントラセン(20)の白色固体(収量 1.72 g、収率 98%)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 1 0 3 】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 582$ (M^+) にピークが確認された。また、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 20 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 21 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 10 で得られた化合物が化合物 (20) であることが確認された。また、化合物 (20) のトルエン溶液の発光スペクトルを測定したところ、ピーク波長 412 nm のスペクトルが得られた。

40

【 0 1 0 4 】

< 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

50

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。

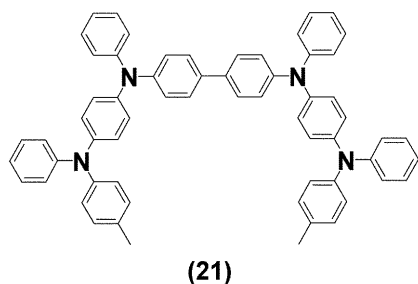
【0105】

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'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(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。

【0106】

【化18】

10



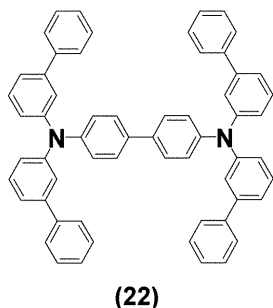
【0107】

20

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-ピフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(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。

【0108】

【化19】



30

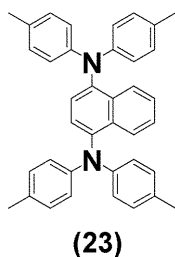
【0109】

更に、減圧状態を保ったまま、ホスト材料として本実施形態の化合物(11)と、ドーパントとして下記の構造の化合物(23)とを、質量比97:3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。

【0110】

【化20】

40



【0111】

更に、減圧状態を保ったまま、本実施形態の化合物(11)を蒸着速度0.1 nm/sec

50

ecで20nmの厚さに蒸着し、電子輸送層とした。

【0112】

更に、減圧状態を保ったまま、Alq₃を蒸着速度0.1nm/secで10nmの厚さに相次いで蒸着し、電子注入層とした。

【0113】

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。

【0114】

この有機電界発光素子に直流電圧を印加したところ、10mA/cm²の電流密度において、発光効率10.5cd/Aで、発光波長450nmの発光ドーパント由来の青色発光が得られた。

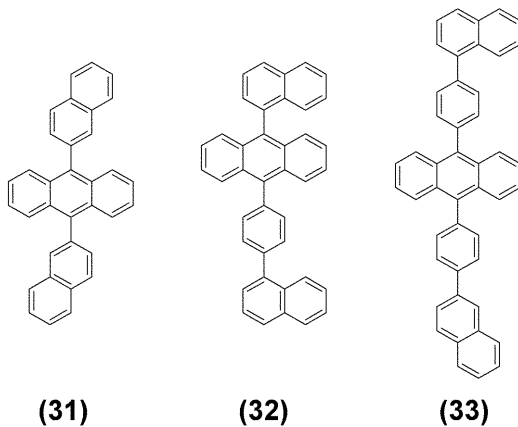
【0115】

<実施例2～38、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と同様に有機電界発光素子を作製した。これらの素子の発光効率および各化合物の発光スペクトルのピーク波長を表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。

【0116】

【化21】



【0117】

10

20

30

【表 1】

	発光層のホスト化合物	発光効率 (cd/A)	ホスト化合物発光ピーク波長(nm)	輝度半減寿命(h)
実施例1	化合物11	7.8	412	2100
実施例2	化合物12	8.2	412	2000
実施例3	化合物13	8.1	412	2200
実施例4	化合物14	8.1	412	1800
実施例5	化合物15	7.9	412	1900
実施例6	化合物16	8.5	415	2100
実施例7	化合物17	8.3	415	1700
実施例8	化合物18	7.9	412	1600
実施例9	化合物19	7.6	412	2000
実施例10	化合物20	8.0	412	2100
実施例11	化合物Ⅰ-4	7.5	412	1500
実施例12	化合物Ⅰ-7	7.5	412	2000
実施例13	化合物Ⅰ-14	7.7	412	1700
実施例14	化合物Ⅰ-16	8.1	412	2100
実施例15	化合物Ⅰ-17	8.0	412	1800
実施例16	化合物Ⅰ-20	7.9	412	1900
実施例17	化合物Ⅱ-2	7.9	412	1500
実施例18	化合物Ⅱ-6	8.3	412	1700
実施例19	化合物Ⅱ-7	8.2	412	2000
実施例20	化合物Ⅱ-12	7.7	412	2000
実施例21	化合物Ⅱ-17	7.6	412	2200
実施例22	化合物Ⅱ-19	7.9	412	1900
実施例23	化合物Ⅱ-20	7.9	412	1900
実施例24	化合物Ⅲ-1	8.0	415	1800
実施例25	化合物Ⅲ-2	8.0	415	1800
実施例26	化合物Ⅲ-10	8.2	415	1700
実施例27	化合物Ⅲ-13	7.8	415	1900
実施例28	化合物Ⅳ-2	7.9	412	2000
実施例29	化合物Ⅳ-6	8.0	412	2100
実施例30	化合物Ⅳ-9	7.7	412	2100
実施例31	化合物Ⅳ-11	8.1	412	1900
実施例32	化合物Ⅴ-2	8.2	412	2000
実施例33	化合物Ⅴ-5	8.2	412	1800
実施例34	化合物Ⅴ-7	7.5	412	1500
実施例35	化合物Ⅴ-11	7.4	412	1800
実施例36	化合物Ⅴ-14	7.9	412	2100
実施例37	化合物Ⅴ-16	8.1	412	2100
実施例38	化合物Ⅴ-22	7.7	415	1500
比較例1	比較化合物31	4.5	420	600
比較例2	比較化合物32	5.0	420	1400
比較例3	比較化合物33	5.1	417	1600

10

20

30

【0118】

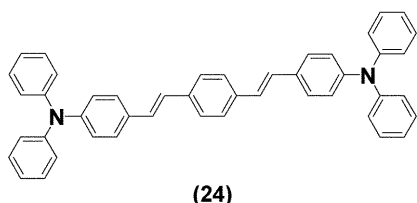
< 実施例 39 >

化合物(23)の代わりに下記の構造の化合物(24)を用いた以外は実施例1と同様に有機電界発光素子を作製した。この有機電界発光素子に直流電圧を印加したところ、 10 mA/cm^2 の電流密度において、発光効率 11.0 cd/A で、発光波長 470 nm の発光ドーパント由来の青緑色発光が得られた。

40

【0119】

【化22】



【0120】

50

< 実施例 40 ~ 48、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 39 と同様に有機電界発光素子を作製した。これらの素子の発光効率および各化合物の発光スペクトルのピーク波長を表 2 に示す。

【表 2】

	発光層のホスト化合物	発光効率 (cd/A)	ホスト化合物発光ピーク波長(nm)	輝度半減寿命(h)
実施例39	化合物11	9.2	412	2200
実施例40	化合物12	9.2	412	2000
実施例41	化合物13	8.8	412	2200
実施例42	化合物14	8.9	412	2000
実施例43	化合物15	8.6	412	1900
実施例44	化合物16	9.0	415	2100
実施例45	化合物17	9.1	415	1700
実施例46	化合物18	9.0	412	1800
実施例47	化合物19	9.1	412	2200
実施例48	化合物20	9.2	412	2100
比較例4	比較化合物31	5.0	420	650
比較例5	比較化合物32	6.5	420	1900
比較例6	比較化合物33	7.0	417	1800

10

【 0 1 2 1 】

実施例 1 ~ 48 および比較例 1 ~ 6 により、実施例 1 ~ 48 で用いられた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、高い発光効率を実現することが可能であることが示された。

20

また、本実施形態の有機電界発光素子用化合物が有機層に含まれた有機電界発光素子は、青色の色純度の低い、すなわち発光波長が長いドーパントを使用した実施例 39 ~ 48 と比較して、青色の色純度の高い、すなわち発光波長が短い発光ドーパントを使用した実施例 1 ~ 38 の方が比較化合物 (31)、(32)、(33) に対してより高い発光効率を得られることが示された。

また、比較例 1 ~ 6 では、ドーパントの発光波長が短い場合は輝度半減寿命が低下する傾向が示された。これに対し、実施例 1 ~ 48 で用いられた化合物が有機層に含まれた有機電界発光素子は、ドーパントの発光波長が短い場合でも輝度半減寿命が低下せず、長寿命であることが示された。

30

すなわち、本実施形態の有機電界発光素子用化合物は、色純度が高く、高効率、長寿命な青色有機電界発光素子を実現することが可能である。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 2 2 】

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、これを有機薄膜層に含有させることによって、高効率かつ長寿命な有機電界発光素子を実現することができる。

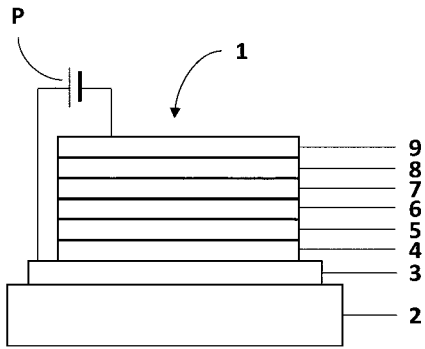
【符号の説明】

【 0 1 2 3 】

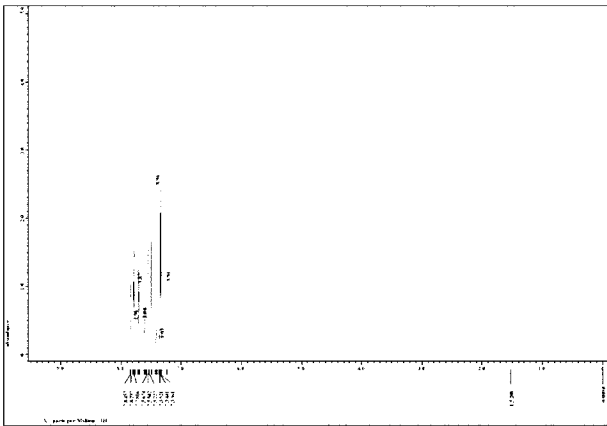
1 ... 本実施形態にかかる有機電界発光素子、2 ... 基板、3 ... 第 1 の電極、4 ... ホール注入層、5 ... ホール輸送層、6 ... 発光層、7 ... 電子輸送層、8 ... 電子注入層、9 ... 第 2 の電極、P ... 電源。

40

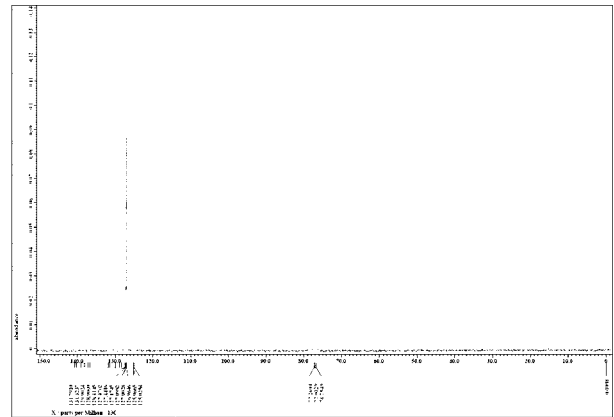
【図 1】



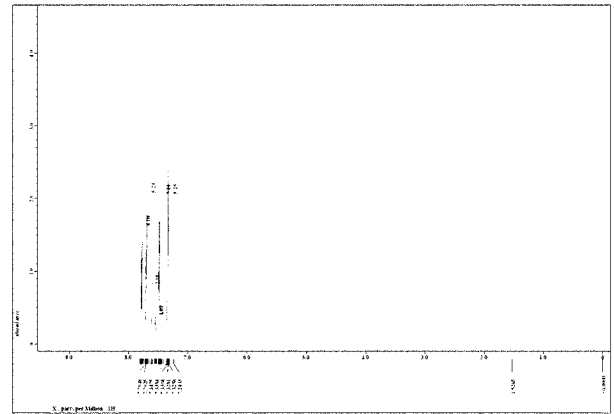
【図 2】



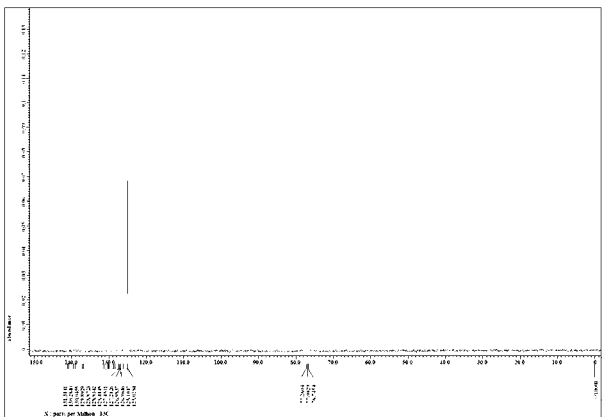
【図 3】



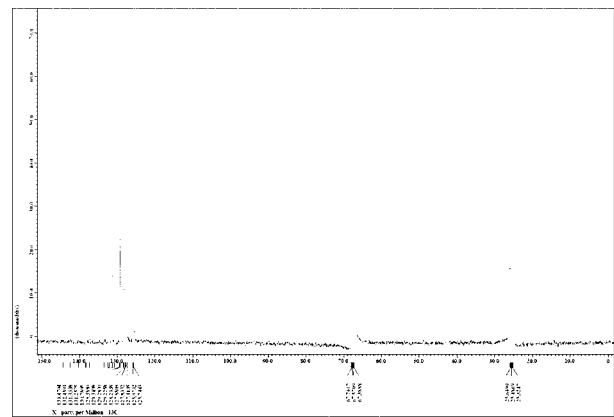
【図 4】



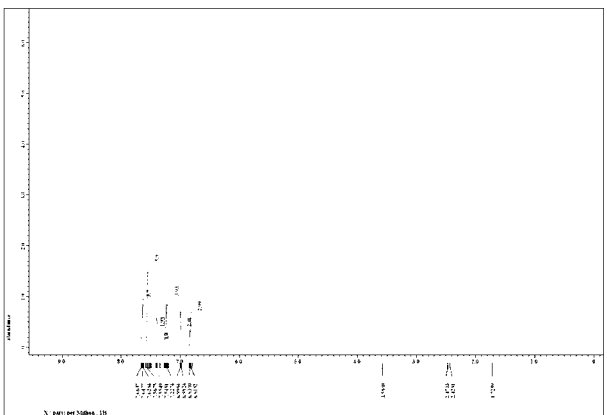
【図 5】



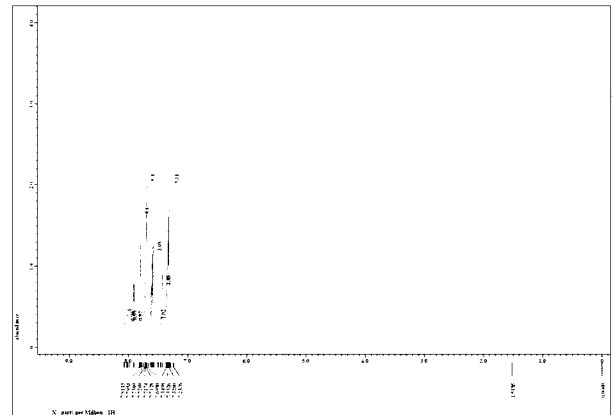
【図 7】



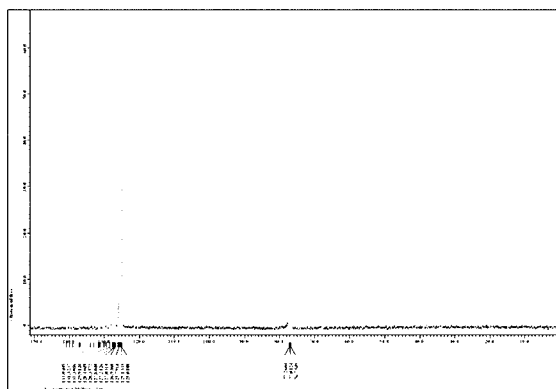
【図 6】



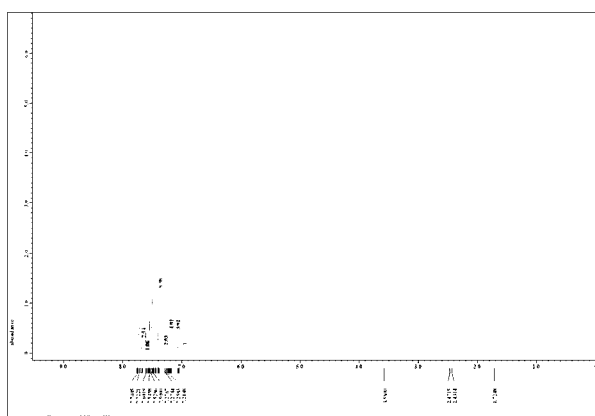
【図 8】



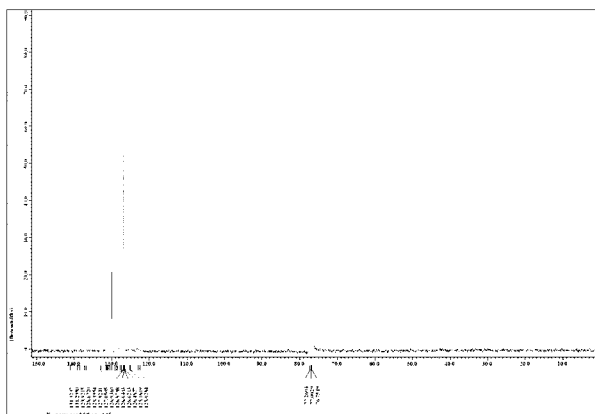
【 図 1 1 】



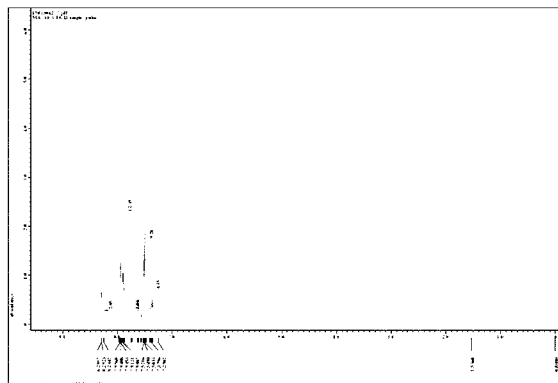
【 図 1 2 】



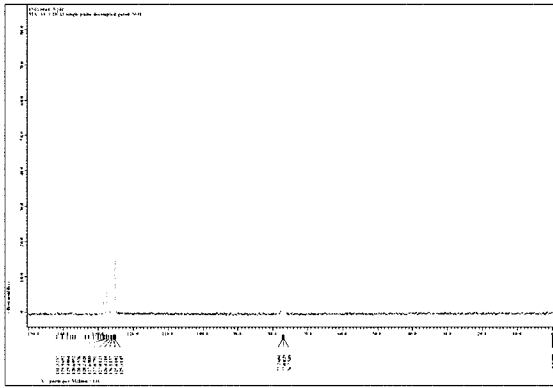
【 図 1 5 】



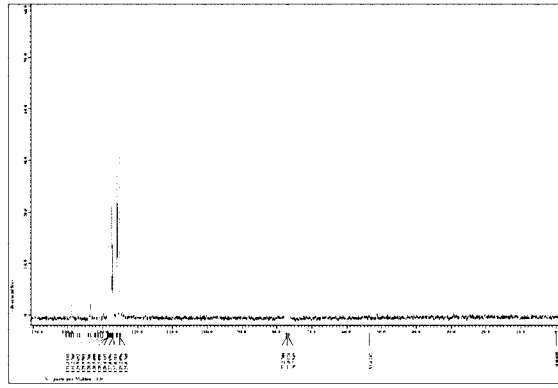
【 図 1 6 】



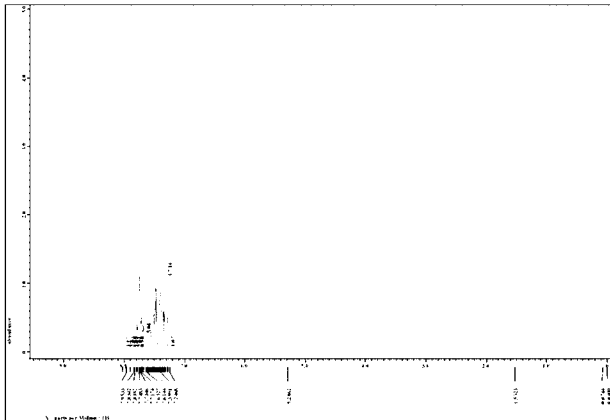
【図 17】



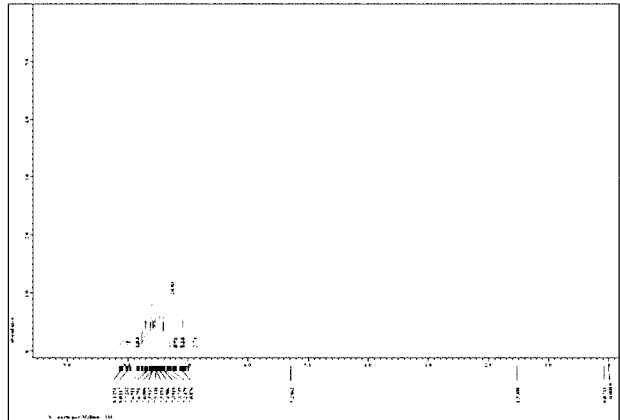
【図 19】



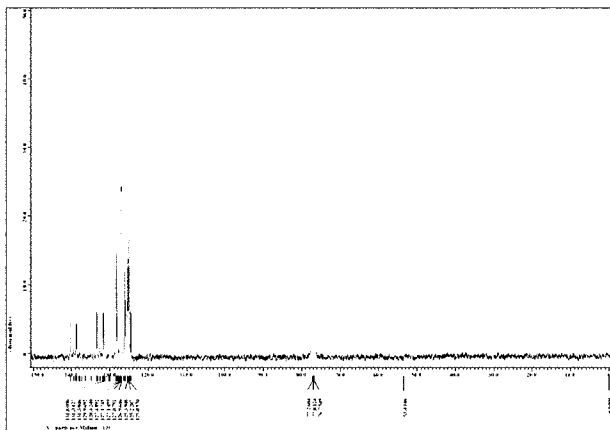
【図 18】



【図 20】



【図 21】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC07 DD53 DD59 DD66 FF13
4H006 AA01 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	JP2016181556A	公开(公告)日	2016-10-13
申请号	JP2015059916	申请日	2015-03-23
[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 岩本友美		
发明人	矢内 直子 星野 純一 海老沢 晃 岩本 友美		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07C15/28 C07C15/30		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.690 C07C15/28.CSP C07C15/30		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/FF13 4H006/AA01 4H006/AB92		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种用于有机电致发光器件的化合物，以及当用作有机电致发光器件的构成材料时可以获得高发光效率的化合物，以及使用该化合物的有机电致发光器件。当使用本发明的具有特定取代基的蒽化合物作为有机电致发光器件的构成材料时，可以实现具有高发光效率的有机电致发光器件。[选型图]图1

