

(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2019-16674
(P2019-16674A)

(43) 公開日 平成31年1月31日(2019.1.31)

(51) Int.Cl.

H01L 51/50
C09K 11/06
(2006.01)

F 1

H05B 33/14
C09K 11/06
(2006.01)

テーマコード(参考)

B

6 3 5

3 K 1 O 7

新規性喪失の例外適用申請有り

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号

特願2017-132305 (P2017-132305)

(22) 出願日

平成29年7月5日(2017.7.5)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(71) 出願人 000004352

日本放送協会

東京都渋谷区神南2丁目2番1号

(74) 代理人 110000914

特許業務法人 安富国際特許事務所

(72) 発明者 呉屋 剛

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 森井 克行

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

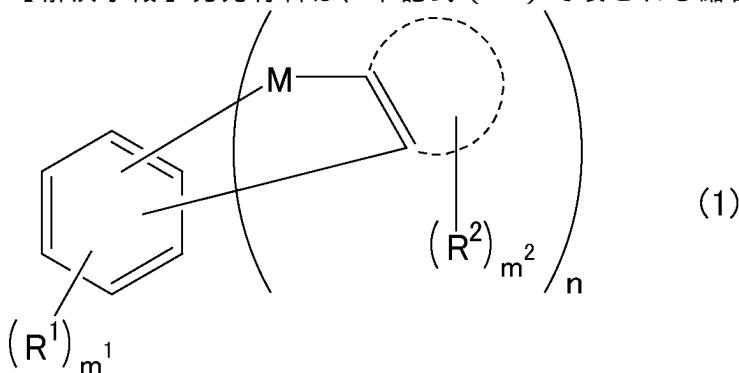
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】紫外又は近紫外発光有機電界発光素子用発光材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】有機電界発光素子用近紫外発光材料を提供する。

【解決手段】発光材料は、下記式(1)で表される縮合多環式化合物を含む;



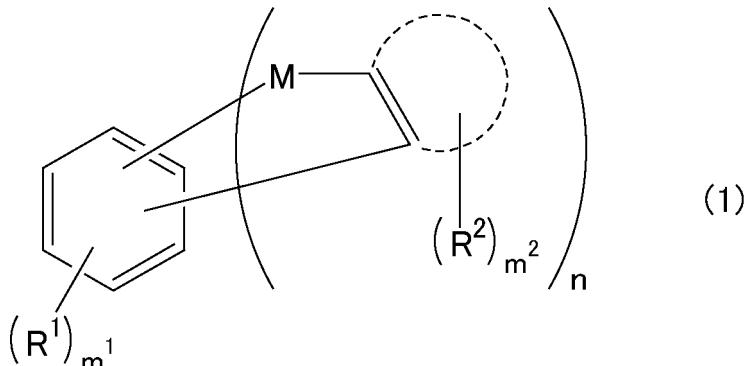
(点線の円弧はベンゼン環、フルオレン環、カルバゾール環、カルバゾール環の窒素原子が硫黄原子又は酸素原子に置換した環。Mは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又は、ハロゲン原子若しくは有機基で置換されていてもよいメチレン基若しくはアミノ基。R¹、R²は、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していても良いシリル基、スタニル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、チオニル基；又は環構造の置換基となる有機基。m¹、m²はそれぞれR¹、R²の数、m¹は0～2、m²は1以上の数。nは2又は3。)。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

紫外又は近紫外領域に発光のピーク波長を有する紫外又は近紫外発光有機電界発光素子に用いられる発光材料であって、該発光材料は、下記式(1)；

【化1】



(1)

(式中、点線の円弧は、実線で表された炭素-炭素二重結合部分とともにベンゼン環、フルオレン環、カルバゾール環、カルバゾール環の窒素原子が硫黄原子又は酸素原子に置換した環のいずれかが形成されていることを表す。Mは、同一又は異なって、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又は、ハロゲン原子若しくは有機基で置換されていてもよいメチレン基若しくはアミノ基を表す。R¹、R²は、同一又は異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよいシリル基、スタニル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、チオニル基；又は環構造の置換基となる有機基を表す。m¹、m²はそれぞれR¹、R²の数を表し、m¹は0～2の数であり、m²は1以上の数である。R¹やR²が芳香環又は複素芳香環構造に複数個結合している場合には、有機基同士が結合して環構造を形成していてもよい。nは、2又は3である。)で表される縮合多環式化合物を含むことを特徴とする紫外又は近紫外発光有機電界発光素子用発光材料。

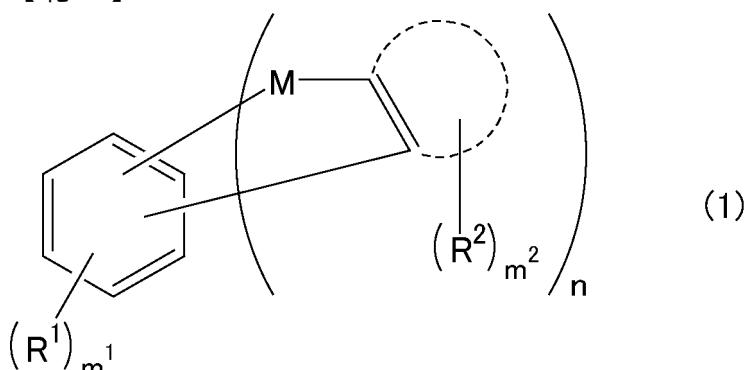
【請求項 2】

請求項1に記載の発光材料により発光層が形成されてなることを特徴とする紫外又は近紫外発光有機電界発光素子。

【請求項 3】

下記式(1)；

【化2】



(1)

(式中、点線の円弧は、実線で表された炭素-炭素二重結合部分とともにベンゼン環、フルオレン環、カルバゾール環、カルバゾール環の窒素原子が硫黄原子又は酸素原子に置換した環のいずれかが形成されていることを表す。Mは、同一又は異なって、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又は、ハロゲン原子若しくは有機基で置換されていてもよいメチレン基若しくはアミノ基を表す。R¹、R²は、同一又は異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよいシリル基、スタニル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、チオニル基；又は環構造の置換基となる有機基を表す。m¹、m²はそれぞれR¹、R²の数を表し、m¹は0～2の数であり、m²は1以上の数である。R¹やR²が芳香環又は複素芳香環構造に複数個結合している場合には、有機基同士が結合して環構造を形成していてもよい。nは、2又は3である。)で表される縮合多環式化合物を含むことを特徴とする紫外又は近紫外発光有機電界発光素子用発光材料。

10

20

30

40

50

又は複素芳香環構造に複数個結合している場合には、有機基同士が結合して環構造を形成していてもよい。nは、2又は3である。)で表される縮合多環式化合物を紫外又は近紫外発光有機電界発光素子の発光材料として使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外又は近紫外発光有機電界発光素子用発光材料に関する。より詳しくは、紫外又は近紫外領域に発光のピーク波長を有する紫外又は近紫外発光有機電界発光素子に用いられる発光材料に関する。

【背景技術】

【0002】

有機電界発光素子は、電極から注入した電子と正孔(ホール)との再結合により有機化合物を電気的に励起し、発光させる電気発光素子である。有機電界発光素子は、無機電界発光素子に比べ、直流低電圧での駆動が可能であり、輝度及び発光効率が高く、またフレキシブル化、超軽量化、薄膜化可能という利点を有しており、次世代の表示装置として注目を集めている。有機電界発光素子の研究は、コダック社のTangらが有機積層薄膜素子の高輝度発光を報告して以来、多くの企業及び研究機関によりなされている。現在、フルカラー表示パネルが市販されるに至り、表示面の大型化、耐久性の向上等に向けて盛んに研究開発が行われている。

近年UV樹脂硬化等の光源として、無機電界発光素子の高エネルギー化、短波長化の研究が盛んに行われ、高出力な紫外発光無機電界発光素子が開発、量産されるようになってきた。さらに、紫外光の用途として、医療用殺菌光源、水処理、高密度記録レーザなども提案されてきており、今後紫外領域発光研究のさらなる盛り上がりが予想される。

【0003】

一方、有機電界発光素子の研究対象の大半が可視領域発光となっており、可視外領域(赤外、紫外領域)特に紫外領域に関する報告は極めて少なく、用いられている紫外発光材料の数は限られている。有機紫外発光材料として例えば、非特許文献1ではカルバゾール誘導体(MTPC)が、非特許文献2では、diphenyl-[30-(1-phenyl-1H-phenanthro[9,10-d]imidazol-2-yl)-biphenyl-4-yl]-amine(mTPA-PP1)が、非特許文献3ではドナーアクセプター型カルバゾール誘導体(CzS1、CzS2)が用いられているが、いずれもELスペクトルのピーク波長が400nm以上の可視領域に存在する。その他、非特許文献4-8では、一般的には有機EL素子のホスト材料として用いられているカルバゾール化合物の4,4'-ビス(9-カルバゾリル)ビフェニル(CBP)や3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole(TAZ)を紫外発光材料として用いており、中にはELスペクトルのピーク波長が400nm以下の紫外領域に存在するものもある。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】「カレント アプライド フィジクス(Current Applied Physics)」、2011年、第11巻、p295-297

【非特許文献2】「ケミカル サイエンス(Chemical Science)」、2015年、第6巻、p3797-3804

【非特許文献3】「ケミストリー オブ マテリアルズ(Chemistry of Materials)」、2013年、第25巻、p2630-2637

【非特許文献4】「エスアイディー 08 ダイジェスト(SID 08 DIGEST)」、2008年、P215-218

【非特許文献5】「アプライド フィジクス レターズ(Applied Physics Letters)」、2011年、第99巻、053301

【非特許文献6】「オプティクス アンド レーザー テクノロジー(Optics &

10

20

30

40

50

Laser Technology)」、2016年、第82巻、p199-202
 【非特許文献7】「アドバンスト ファンクショナル マテリアルズ(Advanced Functional Materials)」、2015年、第25巻、p1226-1232

【非特許文献8】「アプライド フィジクス レターズ(Applied Physics Letters)」、2017年、第110巻、043301

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記のとおり、紫外領域に発光を有する材料としてCBPやTAZが報告されているが、CBPやTAZは容易に結晶化・凝集して薄膜形状が劣化することが知られており、それを示唆するように結晶性の高さからTg(ガラス転移温度)を測定することは困難である。発光層の薄膜形状が安定でないことは、素子の短寿命化、低耐熱性を招くという問題があるため、今後有機電界発光素子の利点を活かした新たな紫外光アプリケーションが提案されるにつれ、新たな紫外発光材料への要求が高まってきている。

【0006】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、紫外領域に発光を有し、安定な薄膜を形成することができる材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

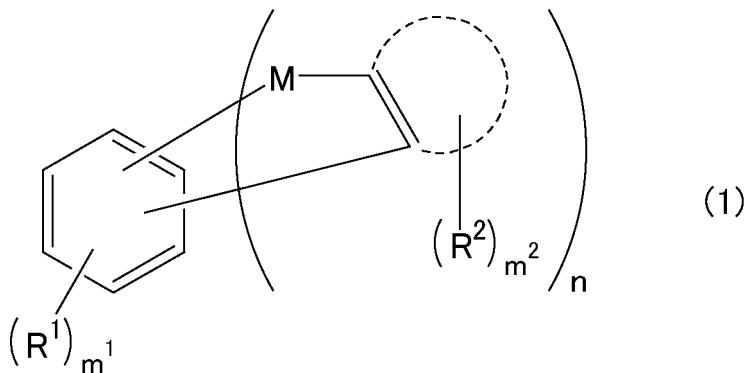
本発明者は、安定な薄膜を形成することができる紫外発光材料について種々検討したところ、ベンゼン環に複数の環が縮環した構造を有する特定の化合物が、安定な薄膜を形成することができ、かつ、この化合物を用いて有機電界発光素子の発光層を形成すると、紫外又は近紫外領域に発光のピーク波長を有する素子が得られることを見出し、本発明に到達したものである。

【0008】

すなわち本発明は、紫外又は近紫外領域に発光のピーク波長を有する紫外又は近紫外発光有機電界発光素子に用いられる発光材料であって、該発光材料は、下記式(1)；

【0009】

【化1】



【0010】

(式中、点線の円弧は、実線で表された炭素-炭素二重結合部分とともにベンゼン環、フルオレン環、カルバゾール環、カルバゾール環の窒素原子が硫黄原子又は酸素原子に置換した環のいずれかが形成されていることを表す。Mは、同一又は異なって、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又は、ハロゲン原子若しくは有機基で置換されていてもよいメチレン基若しくはアミノ基を表す。R¹、R²は、同一又は異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよいシリル基、スタニル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、チオニル基；又は環構造の置換基となる有機基を表す。m¹、m²はそれぞれR¹、R²の数を表し、m¹は0～2の数であり、m²は1以上の数である。R¹やR²が芳香環又は複素芳香環構造に複数個結合している場合には、有機基同士が結合して環構造を形成

10

20

30

40

50

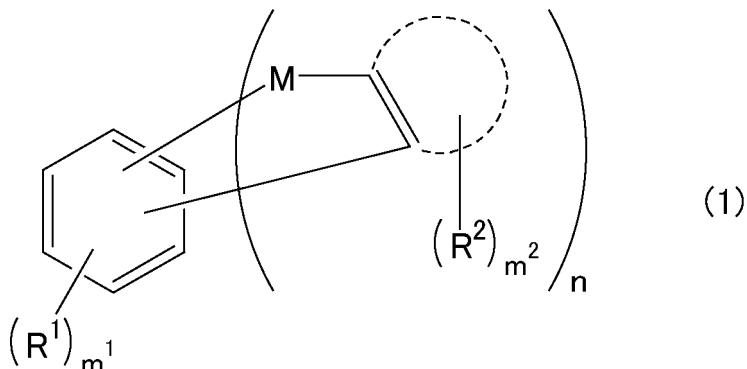
してもよい。nは、2又は3である。)で表される縮合多環式化合物を含むことを特徴とする紫外又は近紫外発光有機電界発光素子用発光材料である。

【0011】

本発明はまた、下記式(1)；

【0012】

【化2】



【0013】

(式中、点線の円弧は、実線で表された炭素-炭素二重結合部分とともにベンゼン環、フルオレン環、カルバゾール環、カルバゾール環の窒素原子が硫黄原子又は酸素原子に置換した環のいずれかが形成されていることを表す。Mは、同一又は異なって、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又は、ハロゲン原子若しくは有機基で置換されてもよいメチレン基若しくはアミノ基を表す。R¹、R²は、同一又は異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有しても良いシリル基、スタニル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、チオニル基；又は環構造の置換基となる有機基を表す。m¹、m²はそれぞれR¹、R²の数を表し、m¹は0～2の数であり、m²は1以上の数である。R¹やR²が芳香環又は複素芳香環構造に複数個結合している場合には、有機基同士が結合して環構造を形成してもよい。nは、2又は3である。)で表される縮合多環式化合物を紫外又は近紫外発光有機電界発光素子の発光材料として使用する方法もある。

【発明の効果】

【0014】

本発明の紫外又は近紫外発光有機電界発光素子用発光材料は上述の構成よりなり、発光層の材料として用いることで、紫外又は近紫外領域に発光のピーク波長を有する紫外又は近紫外発光有機電界発光素子を製造することができるため、医療用殺菌光源、水処理、高密度記録レーザ等の紫外又は近紫外領域の発光が求められる用途向けの有機電界発光素子の材料として好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】合成例1で合成した化合物の蛍光スペクトル測定の結果を示した図である。

【図2】合成例2で合成した化合物の蛍光スペクトル測定の結果を示した図である。

【図3】合成例3で合成した化合物の蛍光スペクトル測定の結果を示した図である。

【図4】合成例4で合成した化合物の蛍光スペクトル測定の結果を示した図である。

【図5】合成例5で合成した化合物の蛍光スペクトル測定の結果を示した図である。

【図6】合成例1で合成した化合物の分子軌道計算の結果を示した図である。

【図7】合成例1で合成した化合物の酸素原子を硫黄原子に置き換えた構造の化合物の分子軌道計算の結果を示した図である。

【図8】実施例1で作製した有機電界発光素子の発光のUV-VIS測定結果を示した図である。素子は2つ作製し、それぞれについて測定した結果をA、Bとして示した。

【図9】実施例1で作製した有機電界発光素子の電圧-輝度の測定結果を示した図である。素子は2つ作製し、それぞれについて測定した結果をA、Bとして示した。

【図10】実施例1で作製した有機電界発光素子の電圧-電流密度の測定結果を示した図

10

20

30

40

50

である。素子は2つ作製し、それぞれについて測定した結果をA、Bとして示した。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に本発明を詳述する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

【0017】

<紫外又は近紫外発光有機電界発光素子用発光材料>

本発明の紫外又は近紫外発光有機電界発光素子用発光材料は、上記式(1)で表される縮合多環式化合物を含むことを特徴とする。

本発明の紫外又は近紫外発光有機電界発光素子用発光材料は、上記式(1)で表される縮合多環式化合物を含む限り、その他の成分を含むものであってもよく、上記式(1)で表される縮合多環式化合物のみからなるものであってもよいが、発光材料全体100質量%に対する上記式(1)で表される縮合多環式化合物の割合は90質量%以上であることが好ましい。より好ましくは、95質量%以上であり、更に好ましくは、98質量%以上であり、特に好ましくは、99質量%以上である。

その他の成分としては、上記式(1)で表される縮合多環式化合物の原料となる化合物や上記式(1)で表される縮合多環式化合物を合成する反応で用いる触媒等が挙げられる。なお、本発明における「紫外又は近紫外領域」とは、波長200~400nmの領域である。

【0018】

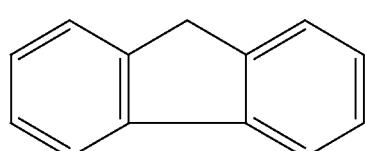
上記式(1)において、点線の円弧は、実線で表された炭素-炭素二重結合部分とともにベンゼン環、フルオレン環、カルバゾール環、カルバゾール環の窒素原子が硫黄原子又は酸素原子に置換した環のいずれかが形成されていることを表す。これらの環構造は、それぞれ下記式(2-1)~(2-5)で表される構造である。

【0019】

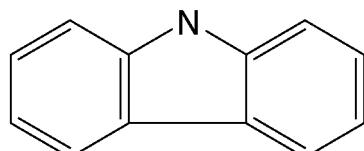
【化3】



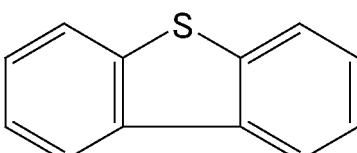
(2-1)



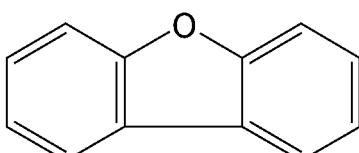
(2-2)



(2-3)



(2-4)



(2-5)

【0020】

上記式(1)において、Mは、同一又は異なって、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又は、ハロゲン原子若しくは有機基で置換されていてもよいメチレン基若しくはアミノ基を表す。ハロゲン原子又は有機基で置換されていてもよいメチレン基、アミノ基は、それぞれ下記式(3)、(4)；

【0021】

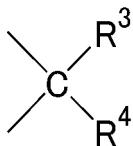
10

20

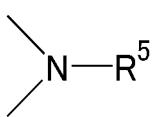
30

40

【化4】



(3)



(4)

【0022】

(式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子又は有機基を表す。) で表される。

10

M がハロゲン原子又は有機基で置換されていてもよいメチレン基又はアミノ基である場合、置換するハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

置換する有機基としては、下記の R^1 、 R^2 の有機基と同様の基が挙げられるが、メチレン基又はアミノ基に置換する有機基が炭化水素基である場合、炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましい。

M としては、これらの中でも、酸素原子、硫黄原子、炭化水素基で置換されていてもよいメチレン基又はアミノ基が好ましい。より好ましくは、酸素原子、硫黄原子である。

【0023】

上記式(1)において、 R^1 、 R^2 は、同一又は異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよいシリル基、スタニル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、チオニル基；又は環構造の置換基となる有機基を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。シリル基、スタニル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、チオニル基の置換基としては、後述する、有機基における置換基と同様の基が例示される。

20

有機基としては、アルキル基；アルケニル基；アルキニル基；アリール基；ヘテロ環基；アルコキシ基；シアノ基；アミノ基；アルケニルオキシ基；アルキニルオキシ基；アリールオキシ基；ボリル基；カルボニル基；カルボニルオキシ基；チオエーテル基；アシル基；スルフィニル基；有機基で置換されたシリル基、スタニル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、チオニル基、カルバモイル基等が例示される。

30

これらの基は置換基を有して良い。置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、ビニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、ボリル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、シリル基、スタニル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、アリールチオ基等であり、これらはさらに置換基を有していてもよい。

【0024】

上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペニチル基、シクロヘキシリル基、シクロヘプチル基、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、ペントフルオロエトキシ基等パーフルオロ基等が例示される。

40

上記アルケニル基としてはビニル基、1-プロペニル基、アリル基、ブテニル基、スチリル基等が例示され、アルケニル基の中ではビニル基、アリル基が好ましい。

上記アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、プロパルギル基、フェニルアセチニル等が例示される。

上記アリール基としては、無置換のアリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、より具体的には、フェニル基、2,6-キシリル基、メシチル基、デュリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、トルイル基、アニシル基、フ

50

ルオロフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、フェナンスレニル基等が例示される。

上記ヘテロ環基としては、チエニル基、フリル基、シラシクロペニタジエニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、アクリジニル基、キノリル基、キノキサロイル基、フェナンスロリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピリジル基、ピロリル基、ベンゾオキサゾリル基、ピリミジル基、イミダゾリル基、ヘテロアリール基等が例示され、ヘテロ環基の中でもヘテロアリール基がより好ましい。

【0025】

上記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基等が例示される。

上記アミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数1～20のアルキル基を有するアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のアリールアミノ基等が例示される。

上記アルケニルオキシ基としてはビニルオキシ基、アリルオキシ基等が例示される。

上記アルキニルオキシ基としては、エチニルオキシ基等が例示される。

上記アリールオキシ基としては、フェニルアセチルオキシ基等；ボリル基としては、ジフェニルボリル基、ジメチルボリル基、ビス(パーグルオロフェニル)ボリル基、ジボロン酸エステル基等が例示される。

上記置換基を有するカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等が例示される。

上記カルボニルオキシ基としては、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が例示される。

上記チオエーテル基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基等が例示される。

上記アシル基としては、アセチル基等が例示される。

上記スルフィニル基としては、メチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基等が例示される。

上記シリル基としては、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基、トリメトキシシリル基、トリフェニルシリル基等が例示される。

上記カルバモイル基としては、カルバモイル基や、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイル基等のN,N-ジアルキルカルバモイル基等が例示される。また、有機基同士が結合して形成される環構造としては、上記有機基を構成する炭素原子同士が結合を形成した構造が挙げられる。

【0026】

上記R¹、R²は、炭素数が0以上、20以下であることが好ましく、炭素数が12以下であることがより好ましい。したがって、上記した基のうち、アルキル基、アルコキシ基、ボリル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、シリル基、スタニル基、ホスフィノ基、シリルオキシ基、チオニル基は、炭素数1～20であることが好ましく、ビニル基、アルキニル基、ヘテロ環基、アミノ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基は炭素数2～20であることが好ましく、アリル基は、炭素数3～20であることが好ましく、アリール基、アリールオキシ基は炭素数6～20であることが好ましい。

【0027】

上記R¹、R²としては、上述したものの中でも好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ビニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、シアノ基、アミノ基；アリールオキシ基；ボリル基；カルボニル基；シリル基；ホスフィノ基であり、これらは置換基を有していてもよい。

【0028】

上記式(1)において、m¹は0～2の数であり、m²は1以上の数であるが、m²は1～3であることが好ましい。より好ましくは、1～2である。

10

20

30

40

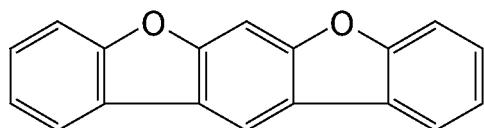
50

【0029】

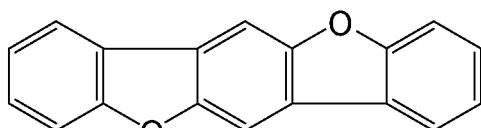
上記式(1)で表される化合物の具体例としては、後述する実施例で用いた化合物の他、例えば、下記式(5-1)～(5-12)で表される化合物や、これらの化合物の環構造に置換基(上記式(1)においてR²で表される置換基)が結合した構造が挙げられる。式(5-5)、(5-6)におけるRとしては、上述したR¹、R²の有機基と同様の基が挙げられる。

【0030】

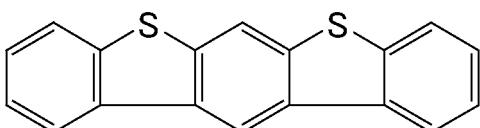
【化5-1】



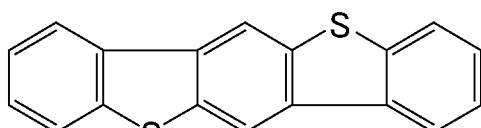
(5-1)



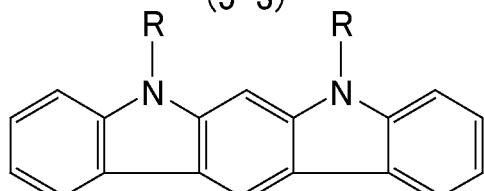
(5-2)



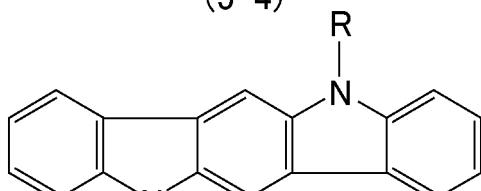
(5-3)



(5-4)



(5-5)

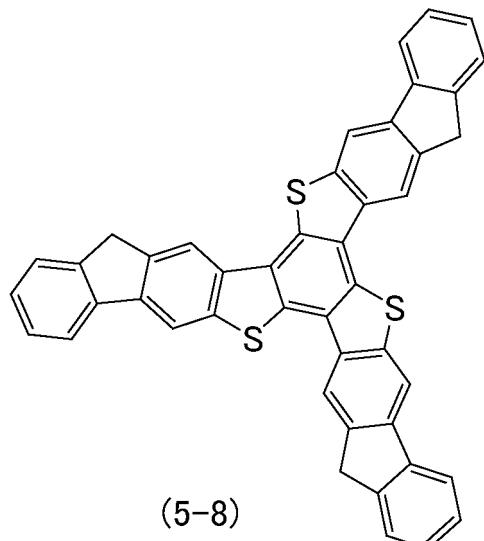
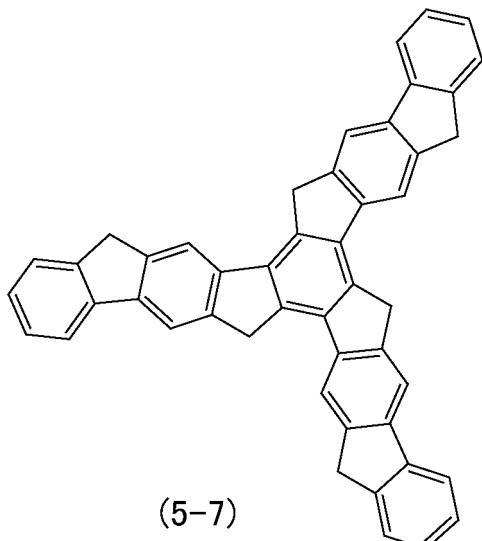


(5-6)

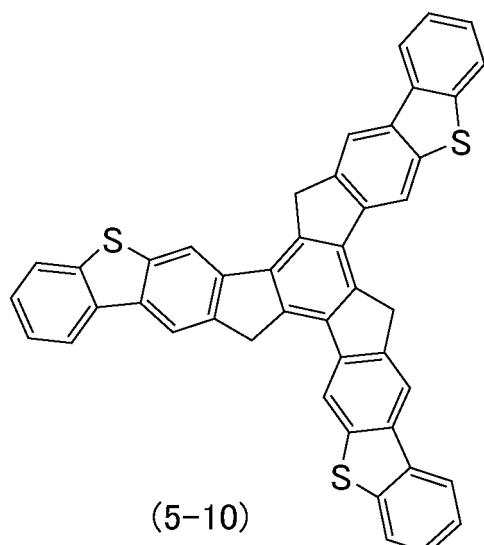
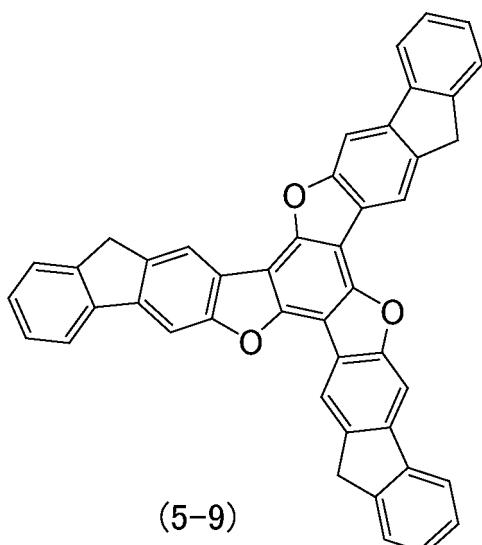
10

20

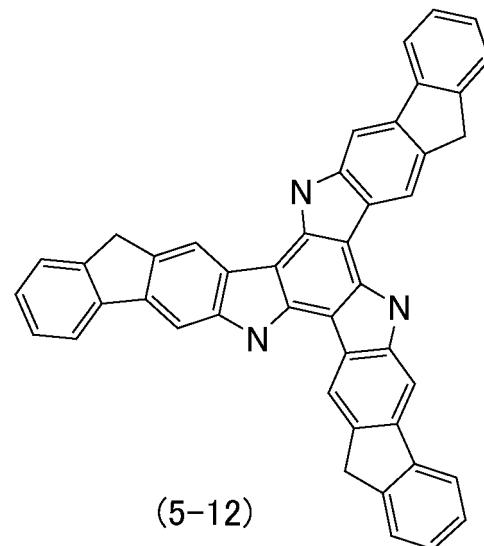
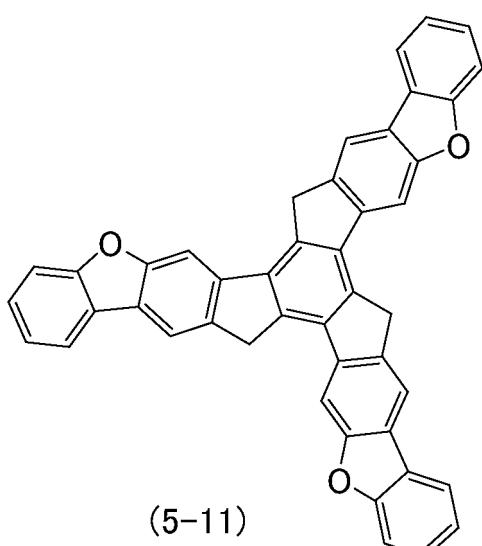
【化 5 - 2】



10



20



30

40

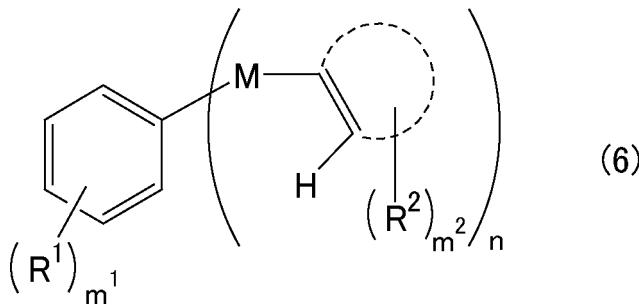
【 0 0 3 1 】

上記式 (1) で表される化合物は、下記式 (6) ；

【 0 0 3 2 】

50

【化6】



【0033】

10

(式中、点線の円弧、M、R¹、R²、m¹、m²、及びnは、全て式(1)と同様である。)で表される多環式化合物の環構造間に結合を形成させる反応により製造することができる。

【0034】

上記式(6)で表される化合物から式(1)で表される化合物を合成する工程は、パラジウム触媒の存在下で行われることが好ましい。

パラジウム触媒としては、パラジウムトリフルオロアセテート(Pd(TFA)₂)、酢酸パラジウム(Pd(OAc)₂)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(Pd(PPh₃)₄)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(PdCl₂(PPh₃)₂)、ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(Pd(PtBu₃)₂)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(Pd₂dba₃)、[PdCl₂(PhCN)₂]、[Pd(BF₄)₂(MeCN)₄]等のパラジウム化合物や、金属パラジウム等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

20

上記パラジウム触媒を使用する場合の使用量は、式(6)で表される化合物100mol%に対して、1~100mol%であることが好ましい。

【0035】

30

上記合成工程は、塩基を用いて行ってもよい。塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸セシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の1種又は2種以上を用いることができる。

上記塩基を使用する場合の使用量は、式(6)で表される化合物100mol%に対して、100~600mol%であることが好ましい。

【0036】

40

上記合成工程は、酸化剤を用いて行ってもよい。酸化剤としては、酢酸銀、酢酸銅、硝酸銀、銀トリフルオロアセテート(Ag(TFA))等の1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、酢酸銀、銀トリフルオロアセテート(Ag(TFA))のいずれかが好ましい。

上記酸化剤を使用する場合の使用量は、式(6)で表される化合物100mol%に対して、100~2000mol%であることが好ましい。

【0037】

上記合成工程は、溶媒を用いて行うことができる。使用する溶媒としては、酢酸、プロピオン酸、ピバル酸、塩化ベンゼン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、テトラヒドフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等の1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、ピバル酸、プロピオン酸のいずれかが好ましい。

【0038】

上記合成工程の反応温度は、反応が進む限り特に制限されないが、0~200であることが好ましい。

反応圧力は、加圧、常圧、減圧のいずれであってもよいが、常圧であることが好ましい。また、反応時間は、2~24時間であることが好ましい。

50

上記合成工程は、空気下で行ってもよいが、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0039】

<紫外又は近紫外発光有機電界発光素子>

本発明はまた、本発明の発光材料により発光層が形成されてなる紫外又は近紫外発光有機電界発光素子（以下、本発明の有機電界発光素子とも記載する）である。

本発明の有機電界発光素子は、紫外又は近紫外領域に発光のピーク波長を有する素子であり、上述した紫外領域の発光が求められる用途に好適に用いることができる。

なお、「本発明の発光材料により発光層が形成されてなる」とは、発光層の発光を担う材料として本発明の発光材料が使用されることを意味する。

10

【0040】

本発明の有機電界発光素子は、本発明の発光材料により発光層が形成されてなるものである限り、素子の構成は特に制限されないが、例えば、陰極、電子注入層及び／又は電子輸送層、発光層、正孔輸送層及び／又は正孔注入層、陽極がこの順に隣接して積層された構成が挙げられる。これらの各層は、1層からなるものであってもよく、2層以上からなるものであってもよい。

【0041】

本発明の有機電界発光素子において、陽極及び陰極としては、公知の導電性材料を適宜用いることができるが、光取り出しのために少なくともいずれか一方は透明であることが好ましい。公知の透明導電性材料の例としてはITO（錫ドープ酸化インジウム）、ATO（アンチモンドープ酸化インジウム）、IZO（インジウムドープ酸化亜鉛）、AZO（アルミニウムドープ酸化亜鉛）、FTO（フッ素ドープ酸化インジウム）などが上げられる。不透明な導電性材料の例としては、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、錫、インジウム、銅、銀、金、白金やこれらの合金などが挙げられる。

20

陰極としては、この中でも、ITO、IZO、FTOが好ましい。

陽極としては、これらの中でも、Au、Ag、Alが好ましい。

【0042】

上記陰極の平均厚さは、特に制限されないが、10～500nmであることが好ましい。より好ましくは、100～200nmである。陰極の平均厚さは、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定することができる。

30

上記陽極の平均厚さは、特に限定されないが、10～1000nmであることが好ましい。より好ましくは、30～150nmである。

陽極の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により成膜時に測定することができる。

【0043】

本発明の有機電界発光素子は、本発明の発光材料により発光層が形成されてなるものであるが、発光層は、本発明の発光材料を1種含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。また、発光層が本発明の発光材料を含む限り、その他の成分を材料を含んでいてもよいが、発光層を形成する材料全体100質量%に対して、本発明の発光材料は90質量%以上であることが好ましい。より好ましくは、95質量%以上であり、更に好ましくは、99質量%以上であり、最も好ましくは、100質量%、すなわち、発光層が本発明の発光材料のみから形成されたものであることである。

40

【0044】

上記発光層の平均厚さは、特に限定されないが、10～150nmであることが好ましい。より好ましくは、20～100nmである。

発光層の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により測定することができる。

【0045】

上記正孔輸送層の材料としては、正孔輸送層の材料として通常用いることができるいずれの化合物も用いることができ、各種p型の高分子材料や、各種p型の低分子材料を単独または組み合わせて用いることができる。

p型の高分子材料（有機ポリマー）としては、例えば、ポリアリールアミン、フルオレン

50

- アリールアミン共重合体、フルオレン - ピチオフェン共重合体、ポリ (N - ビニルカルバゾール) 、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリチオフェン、ポリアルキルチオフェン、ポリヘキシルチオフェン、ポリ (p - フェニレンビニレン) 、ポリチニレンビニレン、ピレンホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂またはその誘導体等が挙げられる。

またこれらの化合物は、他の化合物との混合物として用いることもできる。一例として、ポリチオフェンを含有する混合物としては、ポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン / スチレンスルホン酸) (P E D O T / P S S) 等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

上記 p 型の低分子材料としては、 1 , 1 - ビス (4 - ジ - パラ - トリアミノフェニル) シクロヘキサン、 1 , 1 ' - ビス (4 - ジ - パラ - トリアミノフェニル) - 4 - フェニル - シクロヘキサン (T A P C) のようなアリールシクロアルカン系化合物； 4 , 4 ' , 4 '' - トリメチルトリフェニルアミン、 N , N , N ' , N ' - テトラフェニル - 1 , 1 ' - ピフェニル - 4 , 4 ' - ジアミン、 N , N ' - ジフェニル - N , N ' - ビス (3 - メチルフェニル) - 1 , 1 ' - ピフェニル - 4 , 4 ' - ジアミン (T P D 1) 、 N , N ' - ジフェニル - N , N ' - ビス (4 - メトキシフェニル) - 1 , 1 ' - ピフェニル - 4 , 4 ' - ジアミン (T P D 2) 、 N , N , N ' , N ' - テトラキス (4 - メトキシフェニル) - 1 , 1 ' - ピフェニル - 4 , 4 ' - ジアミン (T P D 3) 、 N , N ' - ジ (1 - ナフチル) - N , N ' - ジフェニル - 1 , 1 ' - ピフェニル - 4 , 4 ' - ジアミン (- N P D) 、 T P T E のようなアリールアミン系化合物； N , N , N ' , N ' - テトラフェニル - パラ - フェニレンジアミン、 N , N , N ' , N ' - テトラ (パラ - トリル) - パラ - フェニレンジアミン、 N , N , N ' , N ' - テトラ (メタ - トリル) - メタ - フェニレンジアミン (P D A) のようなフェニレンジアミン系化合物；カルバゾール、 N - イソプロピルカルバゾール、 N - フェニルカルバゾールのようなカルバゾール系化合物；スチルベン、 4 - ジ - パラ - トリアミノスチルベンのようなスチルベン系化合物； O × Z のようなオキサゾール系化合物；トリフェニルメタン、 m - M T D A T A のようなトリフェニルメタン系化合物； 1 - フェニル - 3 - (パラ - ジメチルアミノフェニル) ピラゾリンのようなピラゾリン系化合物；ベンジン (シクロヘキサジエン) 系化合物；トリアゾールのようなトリアゾール系化合物；イミダゾールのようなイミダゾール系化合物； 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、 2 , 5 - ジ (4 - ジメチルアミノフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾールのようなオキサジアゾール系化合物；アントラセン、 9 - (4 - ジエチルアミノスチリル) アントラセンのようなアントラセン系化合物；フルオレノン、 2 , 4 , 7 - トリニトロ - 9 - フルオレノン、 2 , 7 - ビス (2 - ヒドロキシ - 3 - (2 - クロロフェニルカルバモイル) - 1 - ナフチルアゾ) フルオレノンのようなフルオレノン系化合物；ポリアニリンのようなアニリン系化合物；シラン系化合物； 1 , 4 - ジチオケト - 3 , 6 - ジフェニル - ピロロ - (3 , 4 - c) ピロロピロールのようなピロール系化合物；フルオレンのようなフルオレン系化合物；ポルフィリン、金属テトラフェニルポルフィリンのようなポルフィリン系化合物；キナクリドンのようなキナクリドン系化合物；フタロシアニン、銅フタロシアニン、テトラ (t - ブチル) 銅フタロシアニン、鉄フタロシアニンのような金属または無金属のフタロシアニン系化合物；銅ナフタロシアニン、バナジルナフタロシアニン、モノクロロガリウムナフタロシアニンのような金属または無金属のナフタロシアニン系化合物； N , N ' - ジ (ナフタレン - 1 - イル) - N , N ' - ジフェニル - ベンジジン、 N , N , N ' , N ' - テトラフェニルベンジジンのようなベンジジン系化合物等が挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

【 0 0 4 7 】

本発明の有機電界発光素子が正孔輸送層を有する場合、正孔輸送層の平均厚さは、特に限定されないが、 10 ~ 150 nm であることが好ましい。より好ましくは、 40 ~ 100 nm である。

正孔輸送層の平均厚さは、低分子化合物の場合は水晶振動子膜厚計により、高分子化合物の場合は接触式段差計により測定することができる。

10

20

30

40

50

【0048】

本発明の有機電界発光素子が、正孔注入層を有する場合、その材料としては、正孔注入層の材料として通常用いることができるいずれの有機化合物も用いることができ、これらを混合して用いてもよい。

正孔注入層の材料として用いることができる有機化合物の例としては、上記正孔輸送層の材料として挙げた化合物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

また、正孔注入層の材料としては金属酸化物も使用することができ、例えば、酸化バナジウム(V_2O_5)、酸化モリブデン(MoO_3)、酸化タンゲステン(WO_3)、酸化ルテニウム(RuO_2)等の1種又は2種以上を用いることができる。

10

【0049】

本発明の有機電界発光素子が正孔注入層を有する場合、正孔注入層の平均厚さは、特に限定されないが、1~1000nmであることが好ましい。より好ましくは、2~100nmである。

正孔輸送層の平均厚さは、低分子化合物の場合は水晶振動子膜厚計により、高分子化合物の場合は接触式段差計により測定することができる。

【0050】

上記電子輸送層の材料としては、電子輸送層の材料として通常用いることができるいずれの化合物も用いることができ、これらを混合して用いてもよい。

電子輸送層の材料としては、トリス-1,3,5-(3'--(ピリジン-3'，-イル)フェニル)ベンゼン($TmPyPhB$)のようなピリジン誘導体；(2-(3-(9-カルバゾリル)フェニル)キノリン(mCQ))のようなキノリン誘導体；2-フェニル-4,6-ビス(3,5-ジピリジルフェニル)ピリミジン($BPyPPM$)のようなピリミジン誘導体；ピラジン誘導体；バソフェナントロリン($BPhen$)のようなフェナントロリン誘導体；2,4-ビス(4-ビフェニル)-6-(4'-(2-ピリジニル)-4-ビフェニル)-[1,3,5]トリアジン(MPT)のようなトリアジン誘導体；3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール(TAZ)のようなトリアゾール誘導体；オキサゾール誘導体；2-(4-ビフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジアゾール)(PBD)のようなオキサジアゾール誘導体；2,2',2''-(1,3,5-ベントリイル)-トリス(1-フェニル-1-H-ベンズイミダゾール)($TPBI$)のようなイミダゾール誘導体；ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物；ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト]亜鉛($Zn(BTZ)_2$)、トリス(8-ヒドロキシノリナト)アルミニウム(Alq_3)などに代表される各種金属錯体；2,5-ビス(6'-(2',2''-ビピリジル))-1,1-ジメチル-3,4-ジフェニルシロール($PyPySPyPy$)等のシロール誘導体に代表される有機シラン誘導体等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

20

30

30

【0051】

本発明の有機電界発光素子が電子輸送層を有する場合、電子輸送層の平均厚さは、特に限定されないが、10~150nmであることが好ましい。より好ましくは、40~100nmである。

40

電子輸送層の平均厚さは、低分子化合物の場合は水晶振動子膜厚計により、高分子化合物の場合は接触式段差計により測定することができる。

【0052】

上記電子注入層の材料としては、フッ化リチウム、フッ化セシウム、炭酸リチウム、又は、炭酸セシウム等が挙げられる。

また、電子注入層の材料としては金属酸化物も使用することができ、例えば、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニア、酸化ハフニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛等を用いることができる。

【0053】

50

本発明の有機電界発光素子が電子注入層を有する場合、電子注入層の平均厚さは、特に限定されないが、1～1000 nmであることが好ましい。より好ましくは、2～100 nmである。

電子輸送層の平均厚さは、低分子化合物の場合は水晶振動子膜厚計により、高分子化合物の場合は接触式段差計により測定することができる。

【0054】

本発明の有機電界発光素子において、素子を構成する層を形成する方法は特に制限されず、気相成膜法であるプラズマCVD、熱CVD、レーザーCVD等の化学蒸着法(CVD)、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の乾式メッキ法、溶射法、そして液相成膜法である電解メッキ、浸漬メッキ、無電解メッキ等の湿式メッキ法、ゾル・ゲル法、MOD法、スプレー熱分解法、微粒子分散液を用いたドクターブレード法、スピニコート法、インクジェット法、スクリーンプリンティング法等の印刷技術等を用いることができ、材料に応じた適切な方法を選択して用いることができる。

これらの方法は各層の材料の特性に応じて選択するのが好ましく、層ごとに作成方法が異なっていても良い。

【0055】

また素子を構成する層を形成する化合物が溶媒に溶解するものである場合には、該化合物を溶解した溶液を塗布することで層を形成することもできる。

本発明の発光材料は、溶媒に溶解することから、本発明の有機電界発光素子における発光層は、本発明の発光材料を溶解した溶液を塗布することで形成されることが好ましい。

素子を構成する層の材料を含む溶液を塗布する方法は特に制限されず、スピニコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、ワイヤーバーコート法、バーコート法、スリットコート法、ロールコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法等の各種塗布方法を用いることができる。このうち、膜厚をより制御しやすいという点でスピニコート法やスリットコート法が好ましい。

【0056】

上記有機化合物を含む溶液を調製するために使用する溶媒としては、例えば、硝酸、硫酸、アンモニア、過酸化水素、水、二硫化炭素、四塩化炭素、エチレンカーボネイト等の無機溶媒や、メチルエチルケトン(MEK)、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、メチルイソプロピルケトン(MIPK)、シクロヘキサン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール(DEG)、グリセリン等のアルコール系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン(THP)、アニソール、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、ジエチレングリコールエチルエーテル(カルビトール)等のエーテル系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、フェニルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、メチルピロリドン等の芳香族複素環化合物系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMA)等のアミド系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化合物系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、ギ酸エチル等のエステル系溶媒、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン等の硫黄化合物系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等のニトリル系溶媒、ギ酸、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸系溶媒のような各種有機溶媒、または、これらを含む混合溶媒等が挙げられる。

これらの中でも、THF、トルエン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンが好ましい。

【0057】

10

20

30

40

50

上記有機化合物を含む溶液は、溶媒中の有機化合物の濃度が0.05～1.0質量%であることが好ましい。このような濃度であると、塗布した時の塗りムラや凹凸の発生を抑えることができる。溶媒中の有機化合物の濃度はより好ましくは、0.1～5質量%であり、更に好ましくは0.1～3質量%である。

【0058】

本発明の有機電界発光素子は、基板がある側とは反対側に光を取り出すトップエミッション型のものであってもよく、基板がある側に光を取り出すボトムエミッション型のものであってもよい。

【0059】

本発明の有機電界発光素子に用いられる基板の材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ポリアミド、ポリエーテルサルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレートのような樹脂材料や、石英ガラス、ソーダガラスのようなガラス材料等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

また、トップエミッション型の場合には、不透明基板も用いることができ、例えば、アルミナのようなセラミックス材料で構成された基板、ステンレス鋼のような金属基板の表面に酸化膜（絶縁膜）を形成したもの、樹脂材料で構成された基板等も用いることができる。

【0060】

上記基板の平均厚さは、0.1～3.0mmであることが好ましい。より好ましくは、0.1～1.0mmである。

基板の平均厚さはデジタルマルチメーター、ノギスにより測定することができる。

【実施例】

【0061】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0062】

各種物性の測定は以下のようにして測定した。

<¹H-NMR、¹³C-NMR>

得られた縮合多環式化合物を、重水素化クロロホルムの溶液とし、高分解能核磁気共鳴装置（製品名「Gemini 2000」；300MHz、Varian, Inc. 製）を用いて測定した。¹H-NMRにおける化学シフトは、テトラメチルシランから低磁場側における100万分の1（ppm；スケール）として記録し、テトラメチルシランの水素核（0.00）を参照とした。

<融点測定>

METTLER TOLEDO MP90 Melting Point Systemを用いて測定した。

<質量分析>

Brucker microTOF II-H3を用いて測定した。尚、測定は全てAPCで行った。

【0063】

合成例1

2口フラスコに原料として下記式（7-1）で表される1,3,5-トリス（4-tert-ブチルフェノキシ）ベンゼン（7.6g, 14.5mmol）、トリフルオロ酢酸パラジウム（860mg, 2.2mmol）、酢酸銀（14.5g, 87.0mmol）およびピバル酸145mLを加え、窒素置換した。これを130℃に加熱し、24時間加熱攪拌した。反応終了後、反応終了後、酢酸エチル/クロロホルムを用いてセライト濾過した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水でそれぞれ洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過した後に溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラ

10

20

30

40

50

フィーによって初期精製(移動相:ヘキサン/クロロホルム)した後に、昇華精製により、下記式(7-2)の目的生成物の高純度サンプルを得た。得られた生成物の物性値は以下のとおりである。

m.p. 366.5 - 367.5 ;

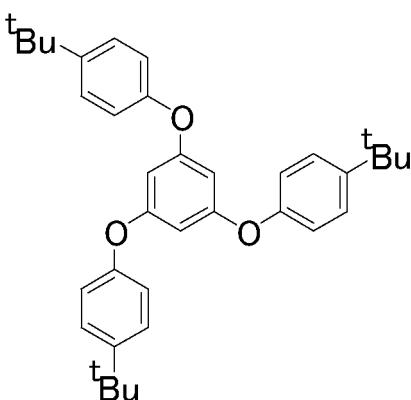
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : 1.54 (s, 27 H)、7.56 (dd, J = 2.0, 8.7 Hz, 3 H)、7.67 (d, J = 8.7 Hz, 3 H)、8.33 (d, J = 2.0 Hz, 3 H) ;

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : 32.19、35.17、105.87、111.06、118.52、122.24、123.73、146.83、150.40、154.52 ;

HRMS (APCI) m/z (M + H⁺) calcd for C₃₆H₃₇O₃ : 517.2737, found : 517.2729.

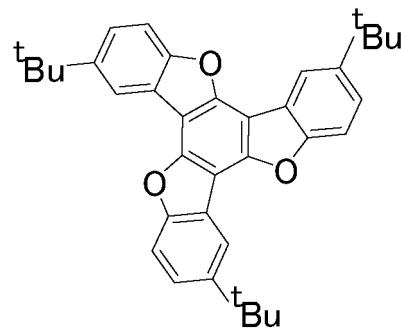
【0064】

【化7】



(7-1)

5 mol% Pd(TFA)₂
PivOH 130 °C



(7-2)

【0065】

合成例2

10 mLのシュレンクチューブに原料として下記式(8-1)で表される1,2-ビス(4-tert-ブチルフェノキシ)ベンゼン(74.9 mg, 0.20 mmol)、トリフルオロ酢酸パラジウム(2.0 mg, 0.006 mmol)、酢酸銀(133.6 mg, 0.80 mmol)およびピバル酸(1820 mg, 2 mL)を加え、空気下、130 °Cで10時間反応を行った。反応終了後、ジクロロメタンおよび水を用いてセライトろ過を行った。その後、ろ液に重曹水を加え、ジクロロメタンで3回抽出し、硫酸ナトリウム、活性アルミナを用いて乾燥およびろ過を行った。ろ液から溶媒を留去した後、残存した固体をトルエンに溶かし、ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒(10/1)を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィー、およびゲル浸透クロマトグラフィーによって精製することにより下記式(8-2)の目的生成物を白色固体(41.5 mg, 0.11 mmol, 56%)として得た。目的物の物性値は以下のとおりである。

m.p. 168.0 - 170.0 ;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : 1.45 (s, 18 H)、7.54 (dd, J = 2.0, 8.6 Hz, 2 H)、7.60 (dd, J = 0.4, 8.6 Hz, 2 H)、7.91 (s, 2 H)、8.01 (dd, J = 0.4, 1.9 Hz, 2 H) ;

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : 32.02、35.03、111.43、115.00、116.96、124.39、124.78、124.95、141.19、146.57、154.84 ;

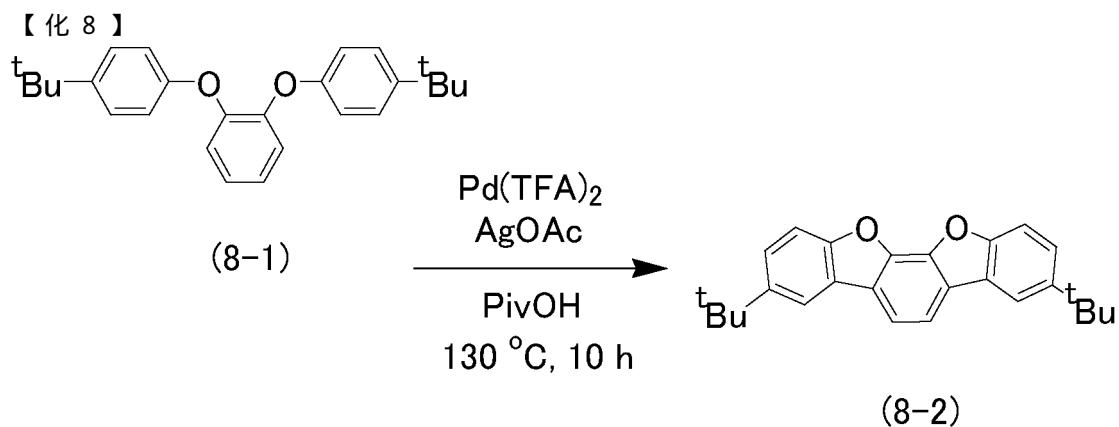
HRMS (APCI) m/z (M + H⁺) calcd for C₂₆H₂₇O₂ : 371.2006, found : 371.1998.

10

20

30

40



10

20

30

40

【0 0 6 6】

合成例 3

10 mL のシュレンクチューブに原料として下記式 (9-1) で表されるベンゼン誘導体 (80.5 mg, 0.20 mmol)、トリフルオロ酢酸パラジウム (2.0 mg, 0.006 mmol)、酢酸銀 (133.6 mg, 0.80 mmol) およびピバル酸 (18.20 mg, 2 mL) を加え、空気下、130 で 10 時間反応を行った。反応終了後、ジクロロメタンおよび水を用いてセライトろ過を行った。その後、ろ液に重曹水を加え、ジクロロメタンで 3 回抽出し、硫酸ナトリウム、活性アルミナを用いて乾燥およびろ過を行った。ろ液から溶媒を留去した後、残存した固体をトルエンに溶かし、ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒 (10/1) を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィー、およびゲル浸透クロマトグラフィーによって精製することにより下記式 (9-2) の目的生成物を白色固体 (30.3 mg, 38%) として得た。目的物の物性値は以下のとおりである。

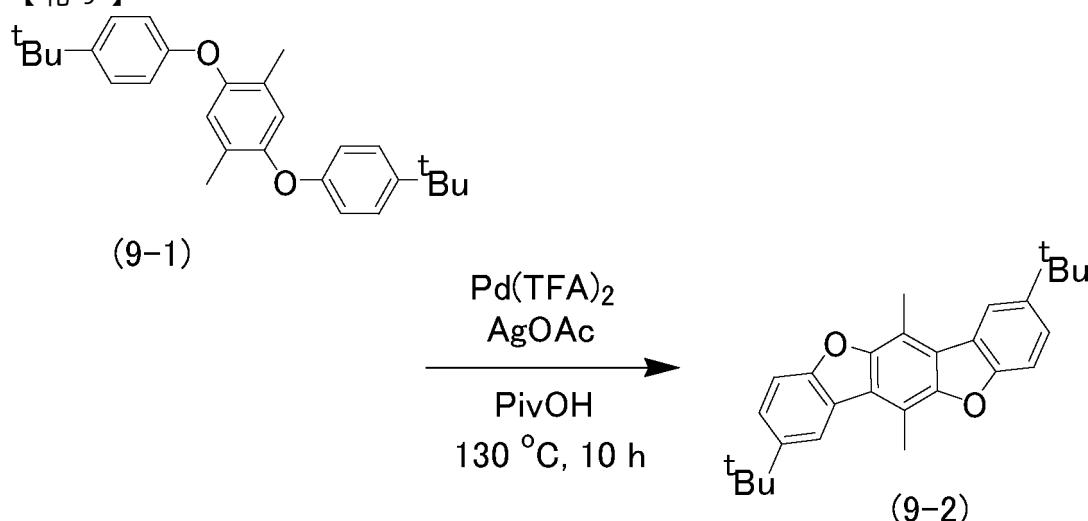
m. p. : 313.5 - 314.5 ;

¹ H - NMR (400 MHz, CDCl₃) : 1.46 (s, 18 H), 2.99 (s, 6 H)、7.52 (d, J = 1.2 Hz, 4 H)、8.11 (dd, J = 1.0, 1, 2 Hz, 2 H) ;

¹³ C - NMR (100 MHz, CDCl₃) : 12.58、32.07、34.95、110.84、112.47、118.70、122.16、124.38、125.57、145.50、151.63、155.14 ;

HRMS (APCI) m/z (M + H⁺) calcd for C₂₈H₃₁O₂ : 399.2319, found : 399.2326.

【化 9】



50

【0 0 6 7】

合成例 4

10 mL のシュレンクチューブに原料として下記式 (10-1) で表されるベンゼン誘導体 (77.7 mg, 0.20 mmol)、トリフルオロ酢酸パラジウム (2.0 mg, 0.006 mmol)、酢酸銀 (133.6 mg, 0.80 mmol) およびピバル酸 (182.0 mg, 2 mL) を加え、空気下、130 °C で 10 時間反応を行った。反応終了後、ジクロロメタンおよび水を用いてセライトろ過を行った。その後、ろ液に重曹水を加え、ジクロロメタンで 3 回抽出し、硫酸ナトリウム、活性アルミナを用いて乾燥およびろ過を行った。ろ液から溶媒を留去した後、残存した固体をトルエンに溶かし、ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒 (10/1) を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィー、およびゲル浸透クロマトグラフィーによって精製することにより下記式 (10-2) の目的生成物を白色固体 (56.1 mg, 73%) として得た。目的物の物性値は以下のとおりである。

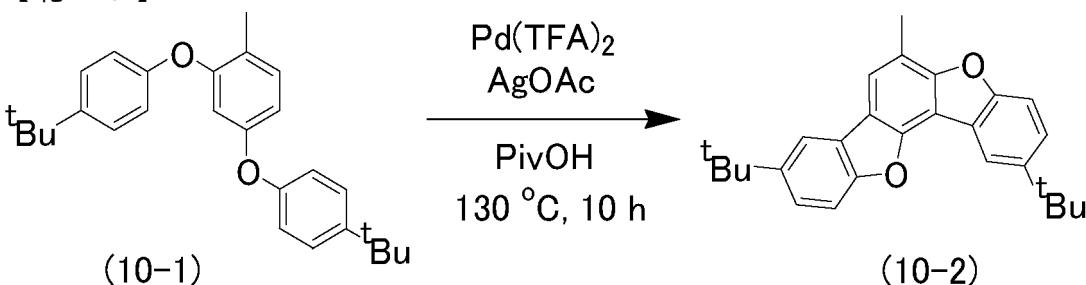
m.p. : 188.0 - 190.0 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : 1.45 (s, 9 H)、1.50 (s, 9 H)、2.70 (s, 3 H)、7.49 (dd, J = 2.1, 8.7 Hz, 1 H)、7.55 (s, 1 H)、7.55 (d, J = 1.3 Hz, 1 H)、7.62 (d, J = 8.6 Hz, 1 H)、7.77 (d, J = 0.9 Hz, 1 H)、7.95 (d, J = 2.0 Hz, 1 H)、8.30 (dd, J = 1.2, 1.4 Hz, 1 H)；

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : 15.64、32.08、32.12、109.57、110.86、111.15、116.42、116.89、118.85、119.12、119.21、122.30、123.60、124.28、124.61、146.10、146.40、149.19、154.15、154.85、155.59；

HRMS (APCI) m/z (M + H⁺) calcd for C₂₇H₂₉O₂ : 385.2162, found : 385.2164

【化10】



【0068】

合成例 5

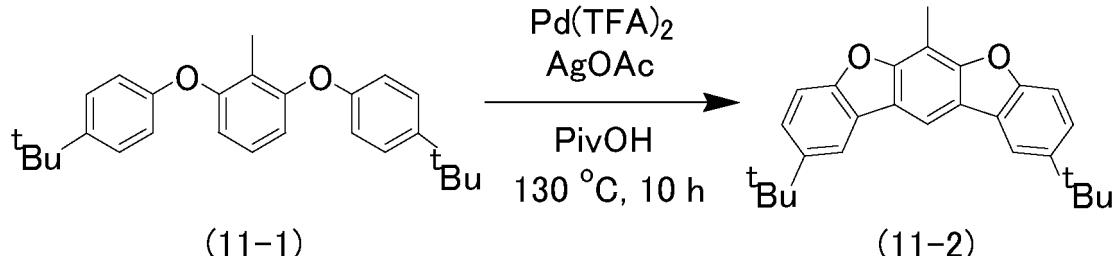
10 mL のシュレンクチューブに原料として下記式 (11-1) で表されるベンゼン誘導体 (77.7 mg, 0.20 mmol)、トリフルオロ酢酸パラジウム (2.0 mg, 0.006 mmol)、酢酸銀 (133.6 mg, 0.80 mmol) およびピバル酸 (182.0 mg, 2 mL) を加え、空気下、130 °C で 10 時間反応を行った。反応終了後、ジクロロメタンおよび水を用いてセライトろ過を行った。その後、ろ液に重曹水を加え、ジクロロメタンで 3 回抽出し、硫酸ナトリウム、活性アルミナを用いて乾燥およびろ過を行った。ろ液から溶媒を留去した後、残存した固体をトルエンに溶かし、ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒 (10/1) を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィー、およびゲル浸透クロマトグラフィーによって精製することにより下記式 (11-2) の目的生成物を白色固体 (62.3 mg, 81%) として得た。目的物の物性値は以下のとおりである。

m.p. : 224.0 - 226.0 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : 1.45 (s, 18 H)、2.76 (s, 3 H)、7.46 - 7.51 (m, 4 H)、8.01 (dd, J = 0.8, 1.7 Hz,

2 H)、8.30 (s, 1 H);
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 9.12, 32.08, 34.99, 105.93, 108.19, 110.92, 116.85, 120.40, 124.13, 124.57, 145.92, 155.12, 155.25; HRMS (APCI) m/z (M+H⁺) calcd for C₂₇H₂₉O₂: 385.2162, found: 385.2149.

【化11】



10

20

30

【0069】

特性評価

HITACHI F-7000 Fluorescence Spectrophotometerを用いて、合成例1～5で合成した化合物を0.2 mMの濃度（クロロホルム溶媒）で蛍光スペクトルを測定した。結果を図1～5に示した。なお、図1～5の蛍光スペクトル測定における励起光の波長はそれぞれ291 nm、309 nm、318 nm、292 nm、333 nmである。

いずれも発光ピークが紫外領域(<400 nm)に存在し、後述する合成例1で得られた式(7-2)で表されるトルキセン誘導体を用いた有機電界発光素子の発光特性と合せれば、有機ELデバイスの発光層として用いた場合に、紫外発光が得られると想定される。

【0070】

分子軌道計算

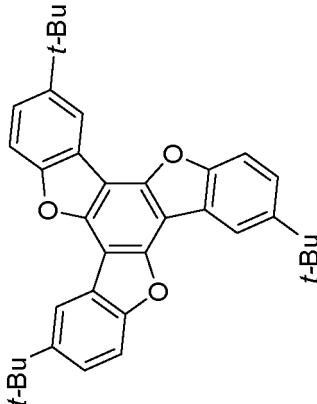
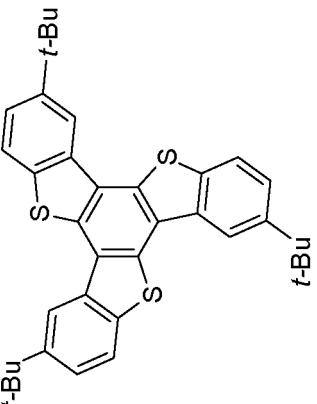
合成例1で合成した化合物、及び、該化合物の酸素原子を硫黄原子に置き換えた構造の化合物について分子軌道計算を行った。基底関数はGaussian 09 B3LYP/6-311+G(2d, p)を用いた。結果を図6、7及び表1に示した。

分子軌道計算の結果から、軌道の対称軸はなく、また架橋原子のp軌道が共役拡張に関与していないため、縮環しているにも関わらず共役が延びずバンドギャップが広い、つまり発光が紫外領域に存在すると考えられる。

表1に示したとおり、架橋原子をOとSで比較すると、Oに比べSではややバンドギャップがやや狭まると推算されるが、発光領域は紫外領域であると推算される。

【0071】

【表1】

| 構造式 | HOMO | | LUMO | | Gap [eV] |
|--|----------|--------|----------|--------|-------------|
| | [a.u.] | [eV] | [a.u.] | [eV] | |
|  | -0.21214 | -5.773 | -0.04195 | -1.142 | 4.631 |
|  | -0.20861 | -5.677 | -0.05011 | -1.364 | 4.313 |

【0072】

実施例1

合成例1で得られた式(7-2)で表されるトルキセン誘導体を発光層(EML)の材料に用い、下記のようにして有機電界発光素子を作成した。

[1] 市販されている平均厚さ0.7mmのITO電極層付き透明ガラス基板を用意した。この時、基板のITO電極(陽極)は幅2mmにパターニングされているものを用いた。この基板をアセトン中、イソプロパノール中でそれぞれ10分間超音波洗浄後、イソプロパノール中で5分間煮沸した。この基板をイソプロパノール中から取り出し、窒素プローパにより乾燥させ、UVオゾン洗浄を20分間行った。

[2] この基板をスピンドルコーターにセットし、市販のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン/スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)の水分散液を滴下し、毎分1,800回転で60秒間回転させ、さらに150のホットプレートで10分間乾燥させて、陽極上にPEDOT/PSSからなる正孔注入層を形成した。正孔注入層の平均厚さは60nmであった。正孔注入層の平均厚さは、触針式段差計により測定した。

10

20

30

40

50

[3] [2] で作製した基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。ホール輸送材料である T A P C をアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。真空蒸着装置内を約 1×10^{-4} Pa まで減圧し、平均厚さが 40 nm となるように蒸着し、ホール輸送層を製膜した。平均厚さは、水晶振動子膜厚計により成膜時に測定した。

[4] [3] で作製した基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。発光材料である式 (7 - 2) で表されるトルキセン誘導体をアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。真空蒸着装置内を約 1×10^{-4} Pa まで減圧し、平均厚さが 30 nm となるように蒸着し、発光層を製膜した。平均厚さは、水晶振動子膜厚計により成膜時に測定した。

[5] [4] で作製した基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。電子輸送材料である B p h e n をアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。真空蒸着装置内を約 1×10^{-4} Pa まで減圧し、平均厚さが 30 nm となるように蒸着し、電子輸送層を製膜した。平均厚さは、水晶振動子膜厚計により成膜時に測定した。

[6] 上記工程 [5] で作製した基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。アルミニウムワイヤー (A 1) をアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。真空蒸着装置内を約 1×10^{-4} Pa まで減圧し、電子注入層の上に A 1 (陰極) を平均厚さが 100 nm となるように蒸着し、有機電界発光素子 (1) を作製した。陰極の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により成膜時に測定した。なお、陰極を蒸着する時、ステンレス製の蒸着マスクを用いて蒸着面が幅 2 mm の帯状になるようにした。すなわち、作製した有機電界発光素子の発光面積は 4 mm² とした。

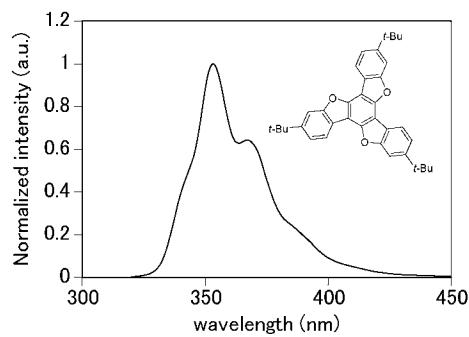
【 0 0 7 3 】

< 有機電界発光素子の発光特性測定 >

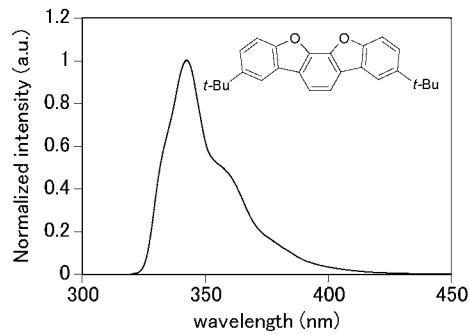
実施例 1 で作製した有機電界発光素子について、UV - VIS 測定により、発光の波長を測定した。また、コニカミノルタ社製の「 L S - 100 」により、素子への電圧印加 - 輝度測定を行い、ケースレー社製の「 2400 型ソースメーター 」により、素子への電圧印加 - 電流密度測定を行った。これらの測定結果を図 8 ~ 10 に示す。

UV - VIS 測定結果から、この素子が 400 nm 以下の波長領域に発光のピーク波長を有することが確認された。

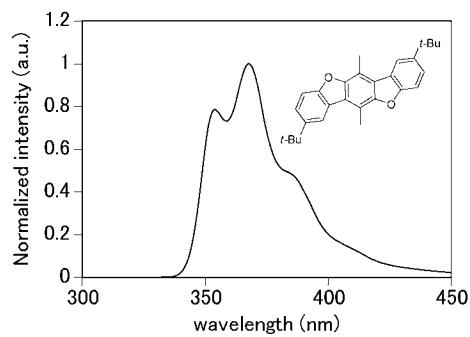
【図1】



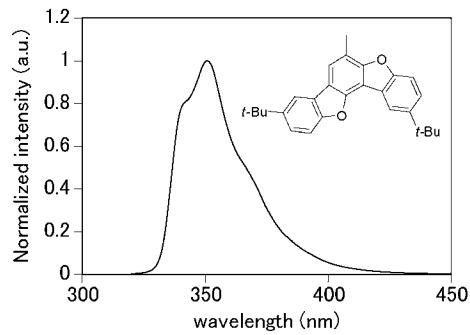
【図2】



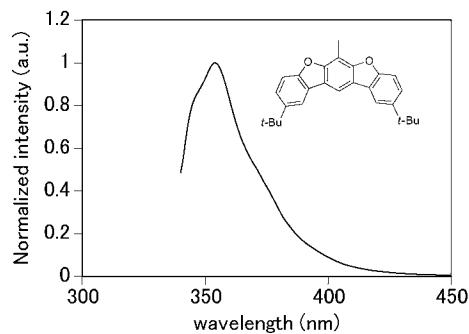
【図3】



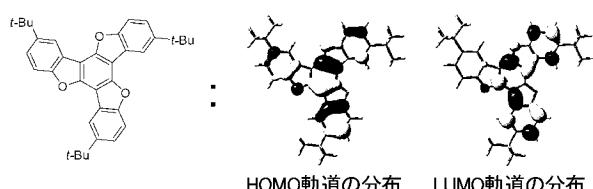
【図4】



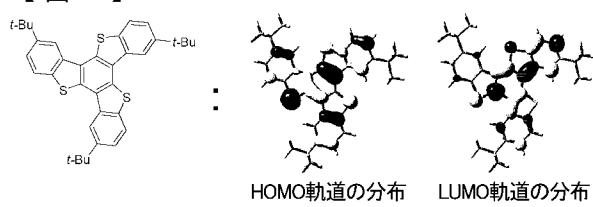
【図5】



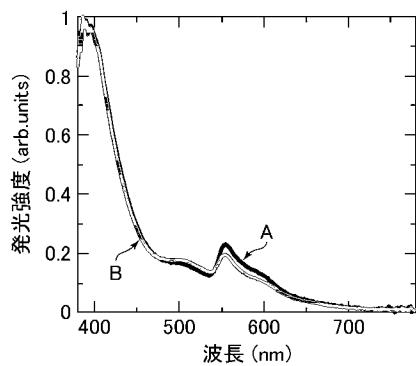
【図6】



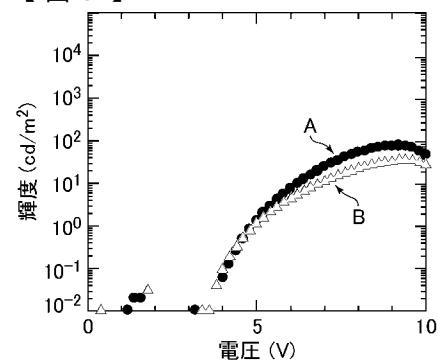
【図7】



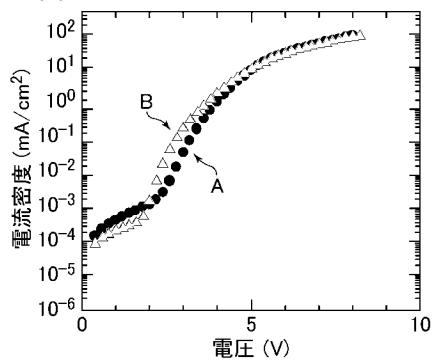
【図8】



【図9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 深川 弘彦
東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放送協会放送技術研究所内

(72)発明者 清水 貴央
東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放送協会放送技術研究所内

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB02 CC07 DD59 DD66 DD69

【要約の続き】

【選択図】なし

| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 用于紫外或近紫外发光的有机电致发光器件的发光材料 | | |
| 公开(公告)号 | JP2019016674A | 公开(公告)日 | 2019-01-31 |
| 申请号 | JP2017132305 | 申请日 | 2017-07-05 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 日本触媒株式会社 日本放送协会 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 日本触媒株式会社 日本广播公司 | | |
| [标]发明人 | 吳屋剛 森井克行 深川弘彥 清水貴央 | | |
| 发明人 | 吳屋剛 森井克行 深川弘彥 清水貴央 | | |
| IPC分类号 | H01L51/50 C09K11/06 | | |
| FI分类号 | H05B33/14.B C09K11/06.635 | | |
| F-TERM分类号 | 3K107/AA01 3K107/BB02 3K107/CC07 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD69 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

要解决的问题：为有机电致发光器件提供一种近紫外发光材料。发光材料包括由下式(1)表示的稠合多环化合物：(圆弧是其中苯环，芴环，咔唑环或咔唑环的氮原子被硫原子或氧原子取代的环。任选地，亚甲基或氨基R1，R2是氢原子；卤素原子；可以具有取代基的甲硅烷基，甲氧基，膦基，甲硅烷氧基，亚硫酰基。基团；或用作环结构取代基的有机基团，m1和m2为R1和R2的数目，m1为0至2，m2为大于或等于1的数字。n为2或3。[选择图]无

| (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2019-16674 (P2019-16674A) |
|---|---|---|
| | | (43)公開日 平成31年1月31日(2019.1.31) |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 25 頁) | | |
| (51)Int.Cl. H01L 51/50 C09K 11/06 | (2006.01) (2006.01) | F I H05B 33/14 C09K 11/06 635 |
| | | テーマコード (参考) 3K107 |
| (21)出願番号 (22)出願日 | 特願2017-132305 (P2017-132305) 平成29年7月5日(2017.7.5) | (71)出願人 000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 |
| 新規性喪失の例外適用申請有り | | (71)出願人 000004352 日本放送協会 東京都渋谷区神南2丁目2番1号 |
| | | (74)代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所 |
| | | (72)発明者 吳屋剛 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内 |
| | | (72)発明者 森井克行 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内 |
| 最終頁に続く | | |
| (54)【発明の名称】紫外又は近紫外発光有機電界発光素子用発光材料 | | |