

(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2013-185099

(P2013-185099A)

(43) 公開日 平成25年9月19日(2013.9.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09K 11/06 (2006.01)</b>	C09K 11/06 660	3K107
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H05B 33/14 B	4C071
<b>C07F 7/10 (2006.01)</b>	C09K 11/06 635	4H049
<b>C07F 7/30 (2006.01)</b>	C07F 7/10 CSPQ	4H050
<b>C07F 9/6564 (2006.01)</b>	C07F 7/30 F	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-52090 (P2012-52090)  
 (22) 出願日 平成24年3月8日 (2012.3.8)

(71) 出願人 504145342  
 国立大学法人九州大学  
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号  
 (74) 代理人 110000109  
 特許業務法人特許事務所サイクス  
 (72) 発明者 安達 千波矢  
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号  
 国立大学法人九州大学内  
 (72) 発明者 安田 琢磨  
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号  
 国立大学法人九州大学内  
 (72) 発明者 近藤 良介  
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号  
 国立大学法人九州大学内

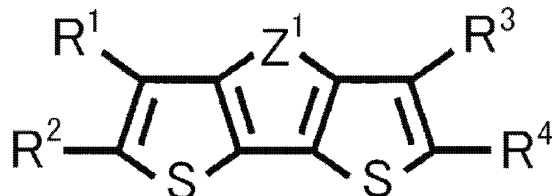
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子ならびにそれに用いる発光材料および化合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光効率が高い有機発光素子の提供。

【解決手段】 下記一般式で表される化合物を発光層に有する有機発光素子。



[ Z¹は、Si、Ge、PおよびSからなる群より選択される1つの連結原子を介して連結する連結基を表し(ただし、前記連結基は前記連結原子に他の原子か原子団が結合した構造を有する)、R¹~R⁴は水素原子または置換基を表す。]

【選択図】 なし

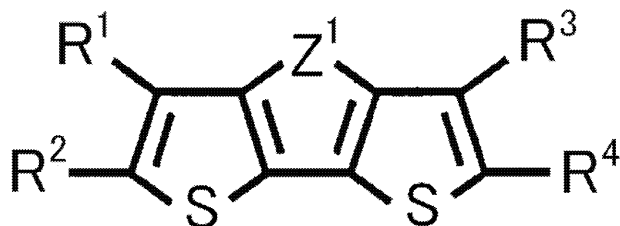
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式（１）で表される化合物からなる発光材料。

## 【化 1】

一般式（１）



10

〔一般式（１）において、 $Z^1$ は、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $P$ および $S$ からなる群より選択される１つの連結原子を介して連結する連結基を表す（ただし、前記連結基は前記連結原子に他の原子か原子団が結合した構造を有する）。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、各々独立に水素原子または置換基を表す。〕

## 【請求項 2】

$R^2$ および $R^4$ が、各々独立に、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、または置換もしくは無置換のアルキニル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

20

## 【請求項 3】

$R^2$ および $R^4$ が、各々独立に、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール基であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

## 【請求項 4】

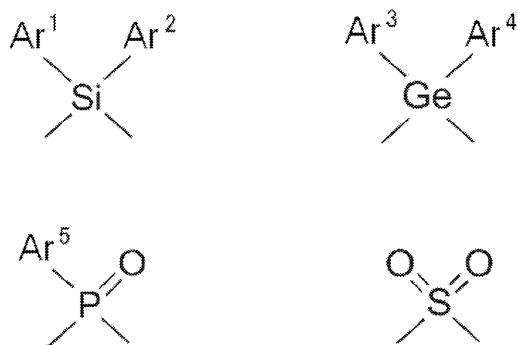
$R^1$ および $R^3$ が水素原子であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

## 【請求項 5】

$Z^1$ が、以下のいずれかの構造を有する連結基であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

30

## 【化 2】



40

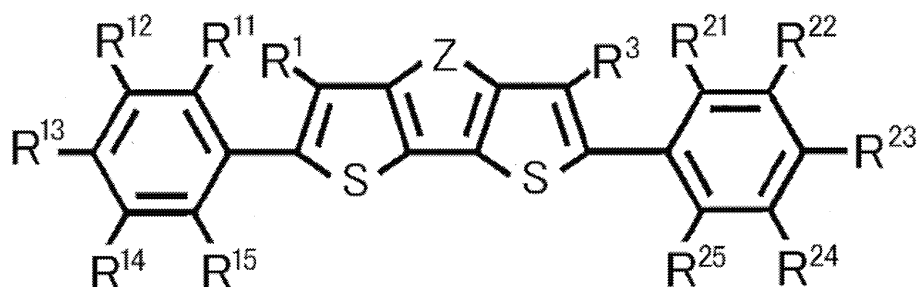
〔上式において、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ および $Ar^5$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の縮環スピロ骨格からなる基を表す。 $Ar^1$ および $Ar^2$ は互いに連結して $Si$ 原子とともに環構造を形成していてもよく、 $Ar^3$ および $Ar^4$ は互いに連結して $Ge$ 原子とともに環構造を形成していてもよい。〕

## 【請求項 6】

下記一般式（２）で表される化合物からなる請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

## 【化 3】

## 一般式 (2)



10

[ 一般式 (2) において、Z は、Si、Ge、P および S からなる群より選択される 1 つの連結原子を介して連結する連結基を表す。ただし、前記連結基は前記連結原子に他の原子か原子団が結合した構造を有する。R<sup>1</sup> および R<sup>3</sup> は、各々独立に水素原子または炭素数 1 ~ 3 の置換基を表す。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup> および R<sup>25</sup> は、各々独立に水素原子または置換基を表す。]

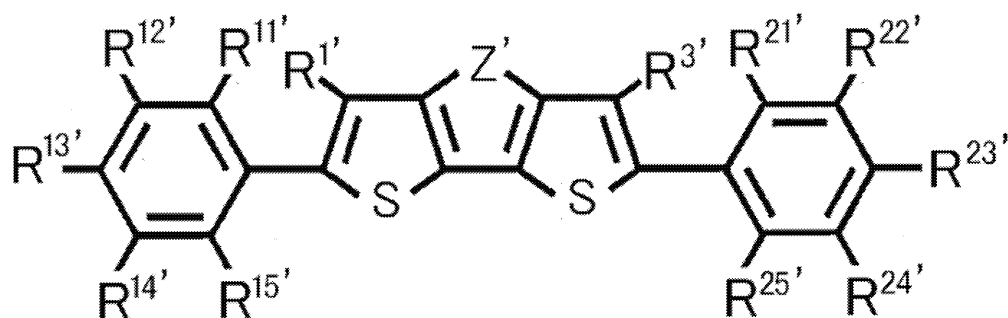
## 【請求項 7】

下記一般式 (11) で表される化合物からなる請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

20

## 【化 4】

## 一般式 (11)



30

[ 一般式 (11) において、Z' は、Si、Ge、P および S からなる群より選択される 1 つの連結原子を介して連結する連結基を表す (ただし、前記連結基は前記連結原子に他の原子か原子団が結合した構造を有する)。R<sup>1'</sup> および R<sup>3'</sup> は、各々独立に水素原子または炭素数 1 ~ 3 の置換基を表す。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup> および R<sup>25</sup> は、各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、Z' が - Si (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> - または - P (= O) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) - であるとき、R<sup>1'</sup> および R<sup>3'</sup> は、各々独立に置換基を表す。また、Z' が - SO<sub>2</sub> - であるとき、R<sup>1'</sup> および R<sup>3'</sup> はともに水素原子を表す。]

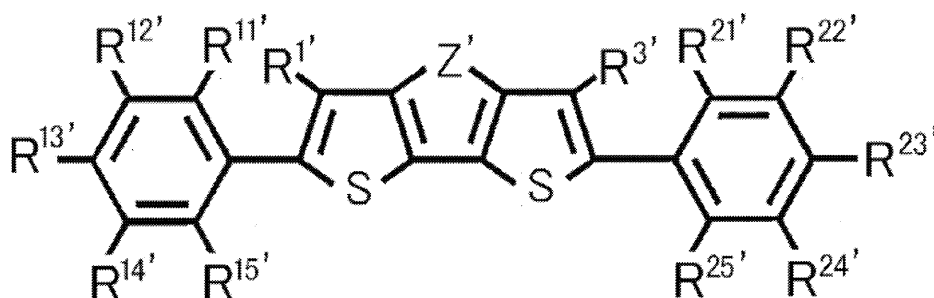
## 【請求項 8】

40

下記一般式 (11) で表される化合物。

## 【化 5】

## 一般式 (11)



10

【一般式 (11) において、 $Z'$  は、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $P$  および  $S$  からなる群より選択される 1 つの連結原子を介して連結する連結基を表す (ただし、前記連結基は前記連結原子に他の原子か原子団が結合した構造を有する)。  $R^{1'}$  および  $R^{3'}$  は、各々独立に水素原子または炭素数 1 ~ 3 の置換基を表す。  $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 、 $R^{21'}$ 、 $R^{22'}$ 、 $R^{23'}$ 、 $R^{24'}$  および  $R^{25'}$  は、各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $Z'$  が  $-Si(C_6H_5)_2-$  または  $-P(=O)(C_6H_5)-$  であるとき、 $R^{1'}$  および  $R^{3'}$  は、各々独立に置換基を表す。また、 $Z'$  が  $-SO_2-$  であるとき、 $R^{1'}$  および  $R^{3'}$  はともに水素原子を表す。】

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の発光材料を含む発光層を基板上に有することを特徴とする有機発光素子。

20

## 【請求項 10】

有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする請求項 9 に記載の有機発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、発光効率が高い有機発光素子に関する。また、その有機発光素子に用いる発光材料と化合物にも関する。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

分子中に複数のチオフェン構造を含む鎖状化合物を用いて形成された有機半導体層の中に、高いキャリア移動度を示すものがあることが知られている。例えば、オリゴチオフェン誘導体や、チエノ [3, 2-b] チオフェン構造や、2 つのチオフェン構造を  $-S-$  で架橋して新たなチオフェン構造を形成したジチエノ [3, 2-b: 2', 3'-d] チオフェン構造を含む鎖状化合物を用いて形成された有機半導体層の中に高いキャリア移動度を示すものがあることが報告されている (特許文献 1 ~ 4 参照)。

## 【0003】

一方、2 つのチオフェン構造を  $-S-$  以外で架橋して新たな環状構造を形成した鎖状化合物についてはあまり研究がなされていない。例えば、2 つのチオフェン構造を  $Si$  により架橋して  $Si$  を含む新たな環状構造を形成した鎖状化合物については、わずかに 2, 4, 6-テトラフェニルジチエノ [3, 2-b: 2', 3'-d] シロールが検討されている程度である (非特許文献 1 ~ 3 参照)。また、2 つのチオフェン構造を  $P$  により架橋して  $P$  を含む新たな環状構造を形成した鎖状化合物については、わずかに 2, 4, 6-トリフェニルジチエノ [3, 2-b: 2', 3'-d] ホスフィンオキシドが検討されている程度である (非特許文献 4 および 5 参照)。さらに、2 つのチオフェン構造を  $Ge$  により架橋して  $Ge$  を含む新たな環状構造を形成した鎖状化合物についてはまったく検討例がなく、2 つのチオフェン構造を  $-SO_2-$  により架橋して  $-SO_2-$  を含む新たな環状構造を形成した鎖状化合物については、わずかに 3, 5-ジメチル-2, 6-ジフェニルジチエノ [3, 2-b: 2', 3'-d] チオフェン-4, 4-ジオキシドが検討されてい

40

50

る程度である（非特許文献 6 および 7 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2008 - 7497 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 89413 号公報

【特許文献 3】特開 2005 - 76030 号公報

【特許文献 4】特開 2003 - 73382 号公報

【非特許文献】

【0005】

10

【非特許文献 1】Synth. Met. 2003, 137, 1007

【非特許文献 2】J. Indust. Eng. Chem., 2008, 14, 344

【非特許文献 3】Organometalics, 2001, 20, 4800

【非特許文献 4】Organometalics, 2009, 28, 734

【非特許文献 5】Chem. Em. J., 2007, 13, 7487

【非特許文献 6】JACS, 2011, 133, 17777

【非特許文献 7】Chem. Mater., 2001, 13, 4112

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

20

このように、2つのチオフエン構造を - S - 以外で架橋して新たな環状構造を形成した鎖状化合物については、従来わずかな検討がなされているに過ぎない。また、従来の研究において、これらの鎖状化合物の発光材料としての有用性について言及したものはなく、その発光材料としての有用性は未知である。本発明者らはこのような現状を考慮して、2つのチオフエン構造を - S - 以外で架橋して新たな環状構造を形成した鎖状化合物について、その有機発光素子の発光材料としての有用性を評価することを目的として検討を進めた。また、発光材料として有用な化合物の一般式を導きだし、発光効率が高い有機発光素子の構造を一般化することも目的として鋭意検討を進めた。

【課題を解決するための手段】

【0007】

30

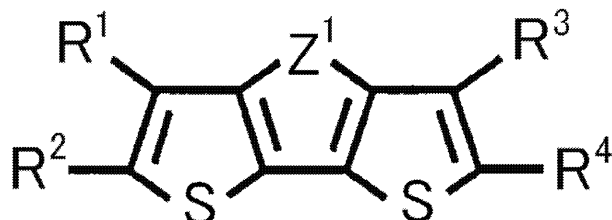
上記の目的を達成するために鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、特定の構造を有する化合物が、有機発光素子の発光材料として極めて有用であることを見出した。その結果、本発明者らは、以下の本発明を提供するに至った。

【0008】

[1] 下記一般式(1)で表される化合物からなる発光材料。

【化1】

一般式(1)



40

[一般式(1)において、Z¹は、Si、Ge、PおよびSからなる群より選択される1つの連結原子を介して連結する連結基を表す(ただし、前記連結基は前記連結原子に他の原子か原子団が結合した構造を有する)。R¹、R²、R³およびR⁴は、各々独立に水素原子または置換基を表す。]

[2] R²およびR⁴が、各々独立に、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のア

50

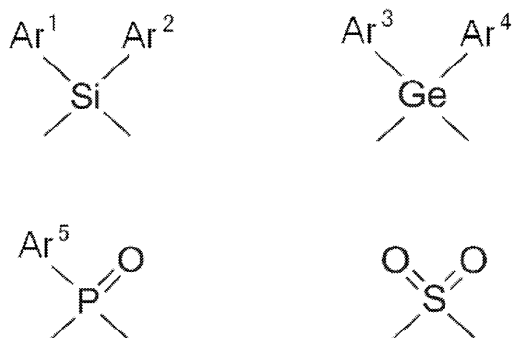
ルケニル基、または置換もしくは無置換のアルキニル基であることを特徴とする〔１〕に記載の発光材料。

〔３〕  $R^2$ および $R^4$ が、各々独立に、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール基であることを特徴とする〔１〕に記載の発光材料。

〔４〕  $R^1$ および $R^3$ が水素原子であることを特徴とする〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の発光材料。

〔５〕  $Z^1$ が、以下のいずれかの構造を有する連結基であることを特徴とする〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の発光材料。

【化２】



10

〔上式において、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ および $Ar^5$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の縮環スピロ骨格からなる基を表す。 $Ar^1$ および $Ar^2$ は互いに連結してSi原子とともに環構造を形成していてもよく、 $Ar^3$ および $Ar^4$ は互いに連結してGe原子とともに環構造を形成していてもよい。〕

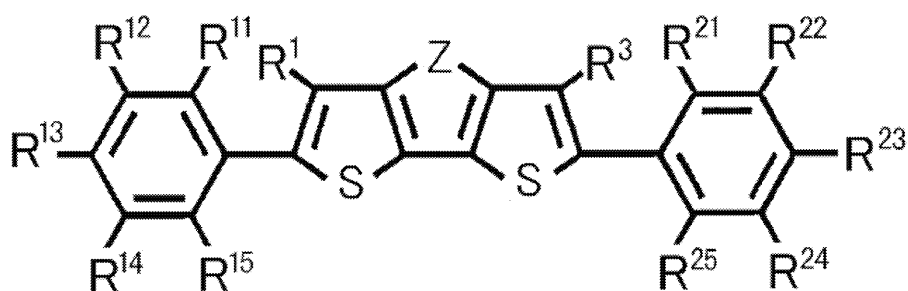
20

【０００９】

〔６〕 下記一般式（２）で表される化合物からなる〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の発光材料。

【化３】

一般式（２）



30

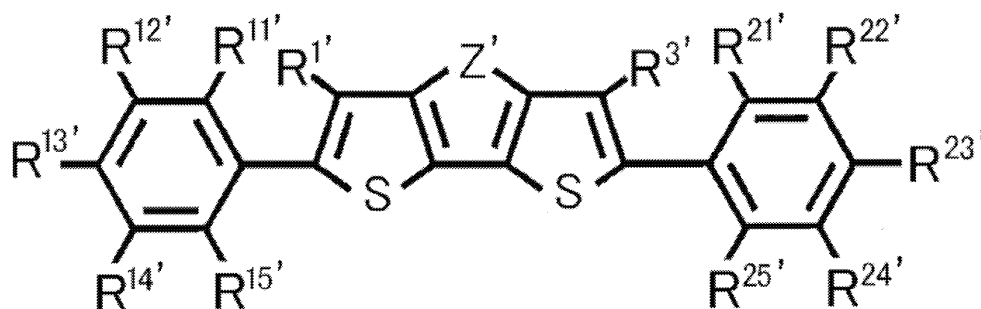
〔一般式（２）において、 $Z$ は、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $P$ および $S$ からなる群より選択される１つの連結原子を介して連結する連結基を表す。ただし、前記連結基は前記連結原子に他の原子か原子団が結合した構造を有する。 $R^1$ および $R^3$ は、各々独立に水素原子または炭素数１～３の置換基を表す。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ および $R^{25}$ は、各々独立に水素原子または置換基を表す。〕

40

〔７〕 下記一般式（１１）で表される化合物からなる〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の発光材料。

## 【化 4】

一般式 (11)



10

〔一般式 (11) において、 $Z'$  は、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $P$  および  $S$  からなる群より選択される 1 つの連結原子を介して連結する連結基を表す (ただし、前記連結基は前記連結原子に他の原子か原子団が結合した構造を有する)。 $R^{1'}$  および  $R^{3'}$  は、各々独立に水素原子または炭素数 1 ~ 3 の置換基を表す。 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 、 $R^{21'}$ 、 $R^{22'}$ 、 $R^{23'}$ 、 $R^{24'}$  および  $R^{25'}$  は、各々独立に水素原子または置換基を表す。ただし、 $Z'$  が  $-Si(C_6H_5)_2-$  または  $-P(=O)(C_6H_5)-$  であるとき、 $R^{1'}$  および  $R^{3'}$  は、各々独立に置換基を表す。また、 $Z'$  が  $-SO_2-$  であるとき、 $R^{1'}$  および  $R^{3'}$  はともに水素原子を表す。〕

20

〔8〕 上記一般式 (11) で表される化合物。

〔9〕 〔1〕 ~ 〔7〕 のいずれか 1 項に記載の発光材料を含む発光層を基板上に有することを特徴とする有機発光素子。

〔10〕 有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする〔9〕に記載の有機発光素子。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明の化合物や発光材料は、発光効率が高いという特徴を有する。このため、本発明の化合物や発光材料は、有機発光素子の発光材料として極めて有用である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0011】

30

【図 1】 有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成例を示す概略断面図である。

【図 2】 化合物 401 を用いた有機発光素子の発光スペクトルである。

【図 3】 化合物 401 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の外部量子効率 - 電流密度特性を示すグラフである。

【図 4】 化合物 401 を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 輝度特性を示すグラフである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0012】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はどのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

40

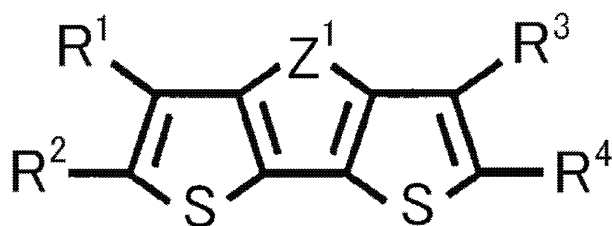
## 【0013】

〔一般式 (1) で表される化合物〕

本発明の発光材料は、下記一般式 (1) で表される化合物からなることを特徴とする。また、本発明の有機発光素子は、下記一般式 (1) で表される化合物を発光層の発光材料として含むことを特徴とする。そこで、一般式 (1) で表される化合物について、まず説明する。

## 【化 5】

一般式 (1)



## 【0014】

10

一般式 (1) において、 $Z^1$  は、Si、Ge、P および S からなる群より選択される 1 つの連結原子を介して連結する連結基を表す。ただし、前記連結基は前記連結原子に他の原子か原子団が結合した構造を有する。ここでいう他の原子か原子団としては、オキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、または置換もしくは無置換のアルキル基であることが好ましく、オキシ基、または置換もしくは無置換のアリール基であることがより好ましい。

## 【0015】

ここでいうアリール基は、単環でも融合環でもよく、好ましくは炭素数 6 ~ 14 であり、より好ましくは炭素数 6 ~ 10 である。具体例としてフェニル基、ナフチル基を挙げることができる。ヘテロアリール基は、単環でも融合環でもよく、好ましくは炭素数 3 ~ 12 であり、より好ましくは炭素数 4 ~ 10 である。具体例としてピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、トリアジル基、トリアゾリル基、ベンゾトリアゾリル基を挙げることができる。これらのヘテロアリール基は、ヘテロアリール環を構成する炭素原子を介して結合する基であることが好ましい。アルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 20 であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 であり、具体例としてメチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基を挙げることができる。

20

## 【0016】

これらのアリール基、ヘテロアリール基、アルキル基は、置換基で置換されていてもよい。本明細書における「置換基」は、電子供与基であっても電子求引基であってもよい。電子供与基の例として、アルキル基 (直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 20 であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 であり、具体例としてメチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基を挙げることができる)、メチル基が好ましい)、アルコキシ基 (直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 20 であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 であり、具体例としてメトキシ基、ヘキサオキシ基を挙げることができる)、アミノ基または置換アミノ基 (好ましくは芳香族基で置換されたアミノ基であり、具体例としてジフェニルアミノ基、アニリル基、トリルアミノ基を挙げることができる)、アリール基 (単環でも融合環でもよいし、さらにアリール基で置換されていてもよく、具体例としてフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基を挙げることができる)、複素環構造を含む電子供与基 (好ましくは窒素原子または硫黄原子を含む複素環構造を含む電子供与基であり、具体例として、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ジュロリジル基、ピロリル基、インドリル基、カルバゾリル基を挙げることができる)。電子求引基の例として、ニトロ基、パーフルオロアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 10 であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 であり、具体例としてトリフルオロメチル基を挙げることができる)、スルホニル基、複素環構造を含む電子求引基 (好ましくは窒素原子または硫黄原子を含む複素環構造を含む電子求引基であり、具体例として、オキサジアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、テトラゾリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、トリアジノ基等を挙げることができる)、フォスフィンオキシド構造を含む基、シアノ基等を挙げることができる。また、置換基としてハロゲン (具体例としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、要素原子を挙げることができる) も

30

40

50

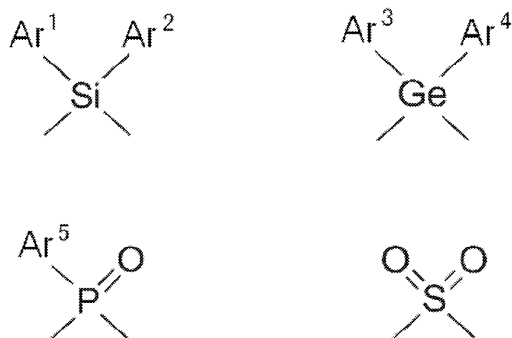


挙げることができる。

【 0 0 1 7 】

Z<sup>1</sup>は、以下のいずれかの構造を有する連結基であることが好ましい。

【 化 6 】



10

【 0 0 1 8 】

上式において、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>およびAr<sup>5</sup>は、各々独立に置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の縮環スピロ骨格からなる基を表す。

ここでいう縮環スピロ骨格からなる基とは、2つの環が1つの原子（スピロ原子）を共有する構造を有する基を意味する。2つの環を構成する非スピロ原子のいずれかがZ<sup>1</sup>の連結原子と結合する。縮環スピロ骨格を構成する環骨格原子は、炭素原子のみからなるものであってもよいし、炭素原子とヘテロ原子からなるものであってもよい。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を好ましい原子として例示することができる。縮環スピロ骨格を構成する2つの環は、同一であっても異なってもよい。また、それぞれの環骨格の環骨格原子数は4～8であることが好ましく、5～7であることがより好ましく、5または6であることがさらに好ましい。環骨格として、例えばシクロペンタン環、シクロペンテン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘキサジエン環、シクロヘプタン環、シクロヘプテン環、シクロヘプタジエン環、ピロリジン環、ピロリン環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロフラン環、2,3-ジヒドロフラン環、テトラヒドロチオフェン環、2,3-ジヒドロチオフェン環を挙げることができる。これらの環には、さらに別の環が融合していてもよい。その場合の融合環は芳香環であっても非芳香環であってもよく、また環骨格を構成する原子は炭素原子のみからなるものであっても、炭素原子とヘテロ原子からなるものであってもよい。さらに縮環スピロ骨格は置換基で置換されていてもよく、その場合の置換基については、上記のZ<sup>1</sup>の説明における置換基の記載を参照することができる。

20

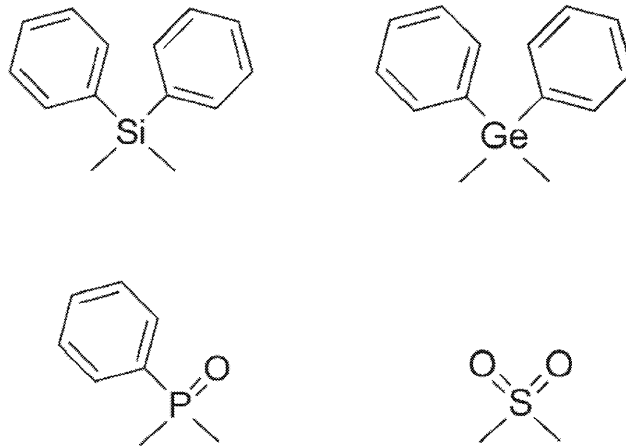
30

【 0 0 1 9 】

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>およびAr<sup>5</sup>がとりうるアリール基と置換基の説明と好ましい範囲については、上記の対応する記載を参照することができる。例えば、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>およびAr<sup>5</sup>として、置換もしくは無置換のフェニル基を好ましく採用することができる。Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>およびAr<sup>5</sup>が無置換のフェニル基であることも好ましく、その場合のZ<sup>1</sup>は以下の構造を有する。

40

## 【化 7】



10

## 【0020】

$Ar^1$ および $Ar^2$ は互いに連結してSi原子とともに環構造を形成していてもよく、 $Ar^3$ および $Ar^4$ は互いに連結してGe原子とともに環構造を形成していてもよい。これによって、SiまたはGeをスピロ原子とする縮環スピロ構造が形成される。 $Ar^1$ および $Ar^2$ が互いに連結することにより形成される環構造は、Si原子を含む中央の環に $Ar^1$ の環と $Ar^2$ の環が左右に融合した構造を有する。また、 $Ar^3$ および $Ar^4$ が互いに連結することにより形成される環構造は、Ge原子を含む中央の環に $Ar^3$ の環と $Ar^4$ の環が左右に融合した構造を有する。これらの中央の環は、環骨格を構成する原子数が5～8であることが好ましく、5または6であることがより好ましく、5であることがさらに好ましい。また、 $Ar^1$ および $Ar^2$ や、 $Ar^3$ および $Ar^4$ を連結するのは、単結合であっても連結基であってもよい。連結基である場合は、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基であることが好ましい。

20

## 【0021】

ここでいうアルキレン基は、炭素数1～3であることが好ましく、炭素数1または2であることがより好ましい。具体例としてメチレン基、エチレン基を挙げることができる。アルケニレン基は、炭素数2または3であることが好ましく、具体例としてビニレン基（エテニレン基）、プロペニレン基を挙げることができる。アリーレン基は、単環でも融合環でもよく、炭素数6～14であることが好ましく、6～10であることがより好ましい。具体例として1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、1,3-ナフチレン基、2,3-ナフチレン基を挙げることができる。ヘテロアリーレン基は、単環でも融合環でもよく、炭素数3～12であることが好ましく、炭素数4～10であることがより好ましい。具体例としてピリジンジイル基、ピリダジンジイル基、ピリミジンジイル基、トリアジンジイル基を挙げることができる。

30

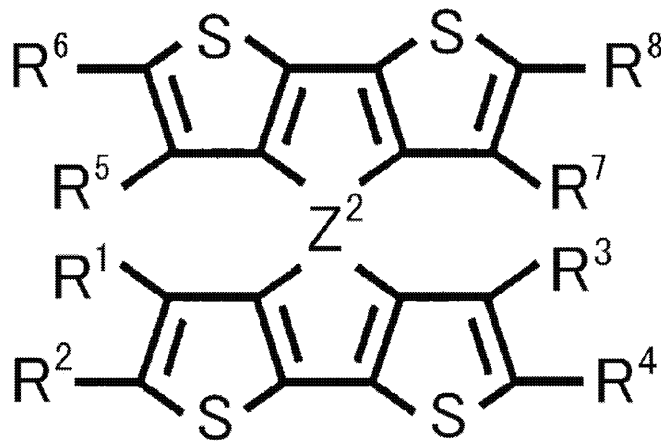
## 【0022】

SiまたはGeをスピロ原子とする縮環スピロ構造を有する一般式(1)の化合物の例として、以下の一般式(3)で表される化合物を挙げることができる。

40

## 【化 8】

一般式 (3)



10

## 【0023】

一般式 (3) において、 $Z^2$  は、Si または Ge を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は、各々独立に水素原子または置換基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  の説明と好ましい範囲については、後述する一般式 (1) の  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  の説明と好ましい範囲を参照することができる。一般式 (3) で表される化合物は対称形であっても、非対称形であってもよいが、対称形であれば合成が容易であるという利点がある。

20

## 【0024】

一般式 (1) における  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、各々独立に水素原子または置換基を表す。ここでいう置換基の説明と好ましい範囲については、 $Z^1$  の対応する説明と好ましい範囲を参照することができる。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  のうちの少なくとも 1 つは置換基であることが好ましく、少なくとも 1 つは炭素数 6 以上の置換基であることがより好ましい。

例えば、 $R^1$  および  $R^3$  が、各々独立に水素原子または炭素数 1 ~ 3 の置換基であって、 $R^2$  および  $R^4$  が置換基である場合を好ましい例として挙げることができる。このとき、 $R^2$  および  $R^4$  は、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、または置換もしくは無置換のアルキニル基であることが好ましく、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロアリール基であることがより好ましく、置換もしくは無置換のアリール基であることがさらに好ましく、例えば置換もしくは無置換のフェニル基とすることができる。 $R^2$  および  $R^4$  が置換フェニル基であるとき、置換基はアルキル基またはアルコキシ基であることが好ましく、例えば炭素数 4 ~ 20 の鎖状アルキル基や鎖状アルコキシ基を挙げたり、炭素数 8 ~ 20 の鎖状アルキル基や鎖状アルコキシ基を挙げたりすることができる。

30

## 【0025】

ここでいうアリール基、ヘテロアリール基、アルキル基の説明と好ましい範囲については、 $Z^1$  の対応する説明と好ましい範囲を参照することができる。ここでいうアルケニル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数 2 ~ 20 であり、より好ましくは炭素数 2 ~ 6 であり、具体例としてエテニル基、プロペニル基を挙げることができる。ここでいうアルキニル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数 2 ~ 20 であり、より好ましくは炭素数 2 ~ 6 であり、具体例としてエチニル基、プロピニル基を挙げることができる。

40

## 【0026】

一般式 (1) における  $R^1$  と  $R^3$  は同一であっても異なってもよく、また、 $R^2$  と  $R^4$  は同一であっても異なってもよい。ただ、 $R^1$  と  $R^3$  が同一であり、 $R^2$  と  $R^4$  が同一である化合物は、合成が容易である点で好ましい。

50

## 【 0 0 2 7 】

一般式(1)で表される化合物の分子量は、例えば一般式(1)で表される化合物を含む有機層を蒸着法により製膜して利用することを意図する場合には、1500以下であることが好ましく、1200以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、800以下であることがさらに好ましい。分子量の下限値は、通常230以上であり、好ましくは290以上である。

## 【 0 0 2 8 】

本発明を応用して、分子内に一般式(1)で表される骨格を複数個有する化合物を、有機発光素子の発光層に用いることも考えられる。

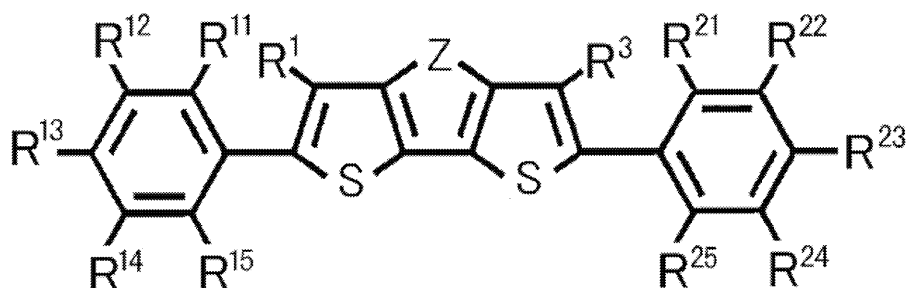
例えば、一般式(1)で表される骨格を有する重合性モノマーを重合させた重合体を、有機発光素子の発光層に用いることが考えられる。具体的には、一般式(1)の $R^1 \sim R^4$ のいずれかに重合性官能基を有するモノマーを用意して、これを単独で重合させるか、他のモノマーとともに共重合させることにより、繰り返し単位を有する重合体を得て、その重合体を有機発光素子の発光層に用いることが考えられる。あるいは、一般式(1)で表される骨格を有する化合物どうしをカップリングさせることにより、二量体や三量体を得て、それらを有機発光素子の発光層に用いることも考えられる。これらの応用や改変は、当業者により適宜なされうるものである。

## 【 0 0 2 9 】

一般式(1)で表される化合物は、下記の一般式(2)で表される化合物を好ましい化合物群として包含する。

## 【化9】

一般式(2)



## 【 0 0 3 0 】

一般式(2)において、Zは、Si、Ge、PおよびSからなる群より選択される1つの連結原子を介して連結する連結基を表す。ただし、前記連結基は前記連結原子に他の原子か原子団が結合した構造を有する。R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>は、各々独立に水素原子または炭素数1~3の置換基を表す。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>およびR<sup>25</sup>は、各々独立に水素原子または置換基を表す。

## 【 0 0 3 1 】

一般式(2)におけるZの説明と好ましい範囲については、一般式(1)におけるZの説明と好ましい範囲を参照することができる。R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>がとりうる炭素数1~3の置換基として、炭素数1~3の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数2または3の置換もしくは無置換のアルケニル基、炭素数2または3の置換もしくは無置換のアルキニル基を挙げることができる。置換基としては、例えばアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基などを挙げることができる。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>およびR<sup>25</sup>がとりうる好ましい置換基として、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基を挙げることができる。炭素数は1~20であることが好ましく、例えば炭素数4~20、あるいは8~20のアルキル基またはアルコキシ基を採用することができる。ここでいうアルキル基およびアルコキシ基も、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよいが、直鎖状のアルキル基および直鎖状のアルコキシ基を好ましく採用することができる。

## 【 0 0 3 2 】

以下において、一般式（ 2 ）で表される化合物の具体例を例示するが、本発明において用いることができる一般式（ 1 ）で表される化合物はこれらの具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。なお、表中において、Hは水素原子を表す。

## 【 0 0 3 3 】

【表 1】

化合物 番号	一般式(2)						
	Z <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup> 、Ar <sup>2</sup>	R <sup>1</sup> 、R <sup>3</sup>	R <sup>12</sup> 、R <sup>22</sup>	R <sup>13</sup> 、R <sup>23</sup>	R <sup>14</sup> 、R <sup>24</sup>	R <sup>11</sup> 、R <sup>15</sup> R <sup>21</sup> 、R <sup>25</sup>
101	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H
102	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	H	H
103	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	H	H	H
104	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	H
105	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -	H	H
106	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	H	H
107	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	H	H
108	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> -	H	H
109	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> -	H	H
110	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O-	H	H
111	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O-	H	H	H
112	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O-	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O-	H
113	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> O-	H	H
114	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O-	H	H
115	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O-	H	H
116	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> O-	H	H
117	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> O-	H	H
118	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
119	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
120	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	H	H	H
121	>Si(Ar <sup>1</sup> )(Ar <sup>2</sup> )	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	H	H	H

【 0 0 3 4 】

10

20

30

40

【表 2】

一般式(2)							
化合物 番号	Z <sup>1</sup>	Ar <sup>3</sup> 、Ar <sup>4</sup>	R <sup>1</sup> 、R <sup>3</sup>	R <sup>12</sup> 、R <sup>22</sup>	R <sup>13</sup> 、R <sup>23</sup>	R <sup>14</sup> 、R <sup>24</sup>	R <sup>11</sup> 、R <sup>15</sup> R <sup>21</sup> 、R <sup>25</sup>
201	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H
202	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	H	H
203	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	H	H	H
204	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	H
205	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -	H	H
206	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	H	H
207	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	H	H
208	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> -	H	H
209	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> -	H	H
210	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O-	H	H
211	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O-	H	H	H
212	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O-	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O-	H
213	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> O-	H	H
214	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O-	H	H
215	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O-	H	H
216	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> O-	H	H
217	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> O-	H	H
218	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
219	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
220	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	H	H	H
221	>Ge(Ar <sup>3</sup> )(Ar <sup>4</sup> )	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	H	H	H

【表 3】

化合物 番号	一般式(2)						
	Z <sup>1</sup>	Ar <sup>5</sup>	R <sup>1</sup> 、R <sup>3</sup>	R <sup>12</sup> 、R <sup>22</sup>	R <sup>13</sup> 、R <sup>23</sup>	R <sup>14</sup> 、R <sup>24</sup>	R <sup>11</sup> 、R <sup>15</sup> R <sup>21</sup> 、R <sup>25</sup>
301	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H
302	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	H	H
303	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	H	H	H
304	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	H
305	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -	H	H
306	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	H	H
307	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	H	H
308	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> -	H	H
309	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> -	H	H
310	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O-	H	H
311	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O-	H	H	H
312	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O-	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O-	H
313	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> O-	H	H
314	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O-	H	H
315	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O-	H	H
316	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> O-	H	H
317	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n-C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> O-	H	H
318	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
319	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
320	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	H	H	H
321	>P(=O)(Ar <sup>5</sup> )	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	H	H	H

【0036】

10

20

30

40



【表 4】

化合物 番号	一般式(2)					
	Z <sup>1</sup>	R <sup>1</sup> 、R <sup>3</sup>	R <sup>12</sup> 、R <sup>22</sup>	R <sup>13</sup> 、R <sup>23</sup>	R <sup>14</sup> 、R <sup>24</sup>	R <sup>11</sup> 、R <sup>15</sup> R <sup>21</sup> 、R <sup>25</sup>
401	>SO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H
402	>SO <sub>2</sub>	H	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	H	H
403	>SO <sub>2</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	H	H	H
404	>SO <sub>2</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	H
405	>SO <sub>2</sub>	H	H	n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> —	H	H
406	>SO <sub>2</sub>	H	H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> —	H	H
407	>SO <sub>2</sub>	H	H	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> —	H	H
408	>SO <sub>2</sub>	H	H	n-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> —	H	H
409	>SO <sub>2</sub>	H	H	n-C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> —	H	H
410	>SO <sub>2</sub>	H	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O—	H	H
411	>SO <sub>2</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O—	H	H	H
412	>SO <sub>2</sub>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O—	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O—	H
413	>SO <sub>2</sub>	H	H	n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> O—	H	H
414	>SO <sub>2</sub>	H	H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O—	H	H
415	>SO <sub>2</sub>	H	H	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O—	H	H
416	>SO <sub>2</sub>	H	H	n-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> O—	H	H
417	>SO <sub>2</sub>	H	H	n-C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> O—	H	H
418	>SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
419	>SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H

## 【0037】

[ 一般式(11)で表される化合物 ]

一般式(1)で表される化合物のうち、下記の一般式(11)で表される構造を有する化合物は新規化合物である。

10

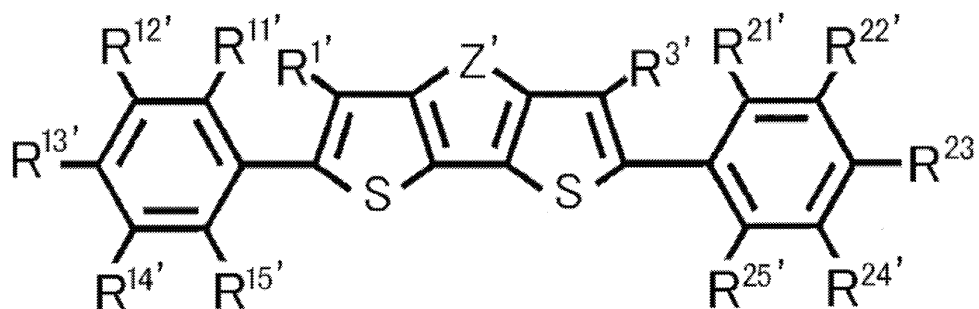
20

30

40

## 【化 10】

一般式 (11)



10

## 【0038】

一般式 (11) において、 $Z'$  は、Si、Ge、P および S からなる群より選択される 1 つの連結原子を介して連結する連結基を表す。ただし、前記連結基は前記連結原子に他の原子か原子団が結合した構造を有する。一般式 (11) における  $Z'$  の説明と好ましい範囲については、一般式 (1) における  $Z$  の説明と好ましい範囲を参照することができる。

## 【0039】

一般式 (11) において  $R^{1'}$  および  $R^{3'}$  は、各々独立に水素原子または炭素数 1 ~ 3 の置換基を表す。炭素数 1 ~ 3 の置換基の説明と好ましい範囲については、一般式 (2) における  $R^1$  および  $R^3$  の説明と好ましい範囲を参照することができる。ただし、 $Z'$  が  $-Si(C_6H_5)_2-$  または  $-P(=O)(C_6H_5)-$  であるとき、 $R^{1'}$  および  $R^{3'}$  は、各々独立に置換基を表す。また、 $Z'$  が  $-SO_2-$  であるとき、 $R^{1'}$  および  $R^{3'}$  はともに水素原子を表す。

20

## 【0040】

一般式 (11) において  $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 、 $R^{21'}$ 、 $R^{22'}$ 、 $R^{23'}$ 、 $R^{24'}$  および  $R^{25'}$  は、各々独立に水素原子または置換基を表す。置換基の説明については、一般式 (1) における置換基の説明を参照することができる。 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 、 $R^{21'}$ 、 $R^{22'}$ 、 $R^{23'}$ 、 $R^{24'}$  および  $R^{25'}$  がとりうる置換基として好ましいのは、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、または置換もしくは無置換のアルキニル基であり、より好ましいのは置換もしくは無置換のアルキル基である。なかでもアルキル基の炭素数が 1 ~ 20 であるものが好ましく、例えば炭素数 4 ~ 20、あるいは 8 ~ 20 のアルキル基を採用することができる。ここでいうアルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよいが、直鎖状のアルキル基を好ましく採用することができる。一般式 (11) が置換基を有するとき、置換基は  $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{22'}$ 、 $R^{23'}$  および  $R^{24'}$  のいずれか 1 つ以上であることが好ましく、2 つ以上であることがより好ましい。例えば、 $R^{12'}$  と  $R^{22'}$  の組み合わせ、 $R^{13'}$  と  $R^{23'}$  の組み合わせ、 $R^{14'}$  と  $R^{24'}$  の組み合わせのうちの少なくとも 1 組がともに置換基であることが好ましい。このとき、2 つ以上の置換基はすべて同一であっても異なっているとしてもよいが、同一であれば合成が容易である点で好ましい。

30

40

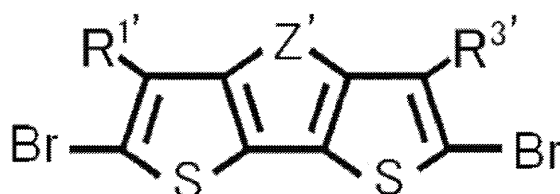
## 【0041】

[ 一般式 (11) で表される化合物の合成法 ]

新規化合物である一般式 (11) で表される化合物は、公知の合成法を適宜選択して必要に応じて組み合わせることにより合成することができる。例えば、下記一般式 (21) で表される化合物に、置換もしくは無置換のフェニルボロン酸を反応させることによって一般式 (11) で表される化合物を合成することができる。

## 【化 1 1】

一般式 (21)

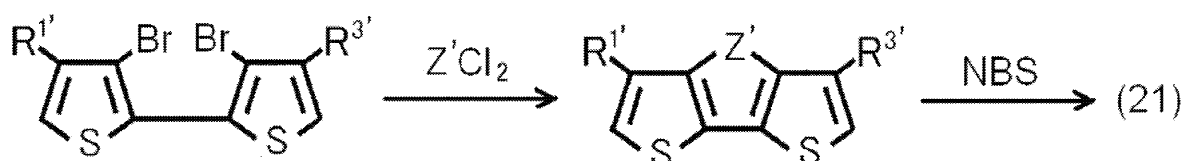


## 【0042】

一般式 (21) で表される化合物は、例えば以下の合成経路にしたがって合成することができる。すなわち、4, 4'-ジブロモビチオフェン化合物を *n*-ブチルリチウムと反応させた後に  $Z'Cl_2$  と反応させて、得られた化合物をさらに *N*-ブロモスクシンイミド [NBS] と反応させることにより合成することができる。

10

## 【化 1 2】



## 【0043】

一般式 (11) で表される化合物の具体的な合成法や合成条件については、後述の合成例の記載を参照することができる。合成法や合成条件は、当業者に自明な範囲内で適宜変更したり最適化したりすることができる。また、一般式 (11) で表される化合物は、類似の構造を有する化合物の合成法を記載した文献を参考にして合成することも可能である。

20

## 【0044】

合成された一般式 (11) で表される化合物は、クロマトグラフィーや再結晶などの公知の精製法により精製することができる。

## 【0045】

## 〔有機発光素子〕

本発明の一般式 (1) で表される化合物は、有機発光素子の発光材料として有用である。このため、本発明の一般式 (1) で表される化合物は、有機発光素子の発光層に発光材料として効果的に用いることができる。

30

## 【0046】

本発明の一般式 (1) で表される化合物を発光層の発光材料として用いることにより、有機フォトルミネッセンス素子 (有機 PL 素子) や有機エレクトロルミネッセンス素子 (有機 EL 素子) などの優れた有機発光素子を提供することができる。有機フォトルミネッセンス素子は、基板上に少なくとも発光層を形成した構造を有する。また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極、陰極、および陽極と陰極の間に有機層を形成した構造を有する。有機層は、少なくとも発光層を含むものであり、発光層のみからなるものであってもよいし、発光層の他に 1 層以上の有機層を有するものであってもよい。そのような他の有機層として、正孔輸送層、正孔注入層、電子阻止層、正孔阻止層、電子注入層、電子輸送層、励起子阻止層などを挙げることができる。正孔輸送層は正孔注入機能を有した正孔注入輸送層でもよく、電子輸送層は電子注入機能を有した電子注入輸送層でもよい。具体的な有機エレクトロルミネッセンス素子の構造例を図 1 に示す。図 1 において、1 は基板、2 は陽極、3 は正孔注入層、4 は正孔輸送層、5 は発光層、6 は電子輸送層、7 は陰極を表わす。

40

以下において、有機エレクトロルミネッセンス素子の各部材および各層について説明する。なお、基板と発光層の説明は有機フォトルミネッセンス素子の基板と発光層にも該当する。

50

## 【0047】

## (基板)

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機エレクトロルミネッセンス素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英、シリコンなどからなるものを用いることができる。

## 【0048】

## (陽極)

有機エレクトロルミネッセンス素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 e V以上)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100  $\mu\text{m}$ 以上程度)、上記電極材料の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な材料を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10~1000 nm、好ましくは10~200 nmの範囲で選ばれる。

## 【0049】

## (陰極)

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 e V以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが用いられる。このような電極材料の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性および酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm~5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは50~200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

また、陽極の説明で挙げた導電性透明材料を陰極に用いることで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

## 【0050】

## (発光層)

発光層は、陽極および陰極のそれぞれから注入された正孔および電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層であり、発光材料を単独で発光層に使用しても良いが、好ましくは発光材料とホスト材料を含む。発光材料としては、一般式(1)で表される本発明の化合物群から選ばれる1種または2種以上を用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子および有機フォトルミネッセンス素子が高い発光効率

を発現するためには、発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、発光材料中に閉じ込めることが重要である。従って、発光層中に発光材料に加えてホスト材料を用いることが好ましい。ホスト材料としては、励起一重項エネルギー、励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が本発明の発光材料よりも高い値を有する有機化合物を用いることができる。その結果、本発明の発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、本発明の発光材料の分子中に閉じ込めることが可能となり、その発光効率を十分に引き出すことが可能となる。本発明の有機発光素子または有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光は発光層に含まれる本発明の発光材料から生じる。但し、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発光があってもかまわない。

ホスト材料を用いる場合、発光材料である本発明の化合物が発光層中に含有される量は 0.1 重量%以上であることが好ましく、1 重量%以上であることがより好ましく、また、50 重量%以下であることが好ましく、20 重量%以下であることがより好ましく、10 重量%以下であることがさらに好ましい。

発光層におけるホスト材料としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する有機化合物であることが好ましい。

#### 【0051】

##### (注入層)

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層または正孔輸送層の間、および陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

#### 【0052】

##### (阻止層)

阻止層は、発光層中に存在する電荷(電子もしくは正孔)および/または励起子の発光層外への拡散を阻止することができる層である。電子阻止層は、発光層および正孔輸送層の間に配置されることができ、電子が正孔輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。同様に、正孔阻止層は発光層および電子輸送層の間に配置されることができ、正孔が電子輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。阻止層はまた、励起子が発光層の外側に拡散することを阻止するために用いることができる。すなわち電子阻止層、正孔阻止層はそれぞれ励起子阻止層としての機能も兼ね備えることができる。本明細書でいう電子阻止層または励起子阻止層は、一つの層で電子阻止層および励起子阻止層の機能を有する層を含む意味で使用される。

#### 【0053】

##### (正孔阻止層)

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有する。正孔阻止層は電子を輸送しつつ、正孔が電子輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。正孔阻止層の材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

#### 【0054】

##### (電子阻止層)

電子阻止層とは、広い意味では正孔を輸送する機能を有する。電子阻止層は正孔を輸送しつつ、電子が正孔輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

#### 【0055】

##### (励起子阻止層)

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。すなわち、励起子阻止層を陽極側に有する場合、正孔輸送

層と発光層の間に、発光層に隣接して該層を挿入することができ、陰極側に挿入する場合、発光層と陰極との間に、発光層に隣接して該層を挿入することができる。また、陽極と、発光層の陽極側に隣接する励起子阻止層との間には、正孔注入層や電子阻止層などを有することができ、陰極と、発光層の陰極側に隣接する励起子阻止層との間には、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層などを有することができる。阻止層を配置する場合、阻止層として用いる材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーの少なくともいずれか一方は、発光材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーよりも高いことが好ましい。

#### 【0056】

##### (正孔輸送層)

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体およびピラゾン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフエンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物およびスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

#### 【0057】

##### (電子輸送層)

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる場合もある)としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。使用できる電子輸送層としては例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタンおよびアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

#### 【0058】

有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する際には、一般式(1)で表される化合物を発光層に用いるだけでなく、発光層以外の層にも用いてもよい。その際、発光層に用いる一般式(1)で表される化合物と、発光層以外の層に用いる一般式(1)で表される化合物は、同一であっても異なってもよい。例えば、上記の注入層、阻止層、正孔阻止層、電子阻止層、励起子阻止層、正孔輸送層、電子輸送層などにも一般式(1)で表される化合物を用いてもよい。これらの層の製膜方法は特に限定されず、ドライプロセス、ウェットプロセスのどちらで作製してもよい。

#### 【0059】

上述の方法により作製された有機エレクトロルミネッセンス素子は、得られた素子の陽極と陰極の間に電界を印加することにより発光する。このとき、励起一重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長の光が、蛍光発光として確認される。また、励起三重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長が、りん光として確認される。

一方、りん光については、本発明の化合物のような通常の有機化合物では、励起三重項

10

20

30

40

50

エネルギーは不安定で熱等に変換され、寿命が短く直ちに失活するため、室温では殆ど観測できない。通常の有機化合物の励起三重項エネルギーを測定するためには、極低温の条件での発光を観測することにより測定可能である。

【 0 0 6 0 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極が X - Y マトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明によれば、発光層に一般式 ( 1 ) で表される化合物を含有させることにより、発光効率が大きく改善された有機発光素子が得られる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子は、さらに様々な用途へ応用することが可能である。例えば、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いて、有機エレクトロルミネッセンス表示装置を製造することが可能であり、詳細については、時任静士、安達千波矢、村田英幸共著「有機 E L ディスプレイ」(オーム社)を参照することができる。また、特に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、需要が大きい有機エレクトロルミネッセンス照明やバックライトに応用することもできる。

10

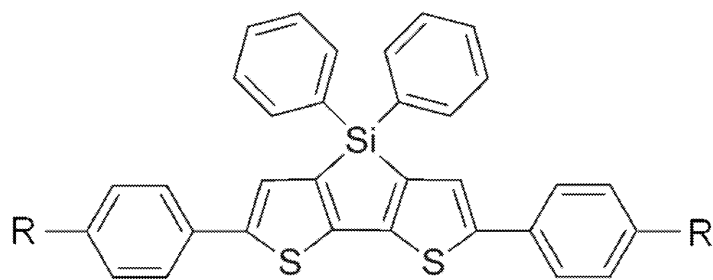
【実施例】

【 0 0 6 1 】

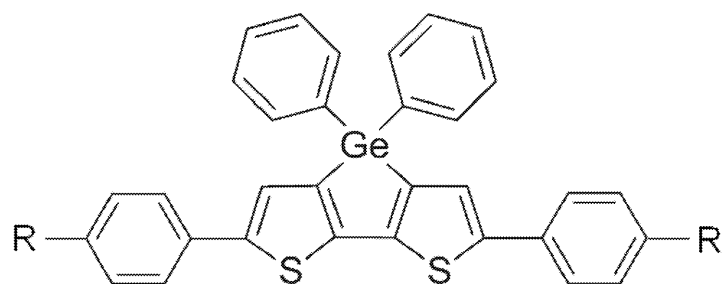
以下に合成例、実施例および比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の合成例および実施例に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。合成例では、以下の化合物を合成した。

20

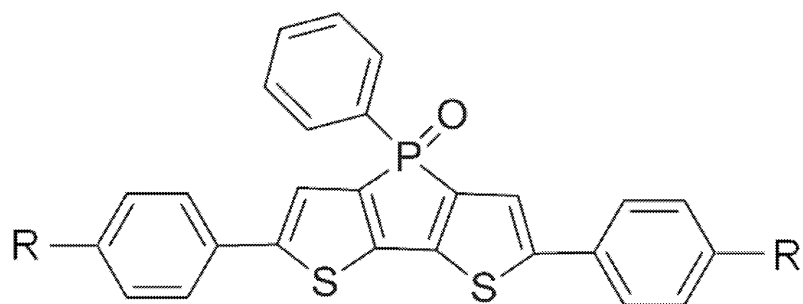
【化 1 3】

(化合物 1 0 1)  $R = H$ (化合物 1 0 2)  $R = C_8H_{17}$ 

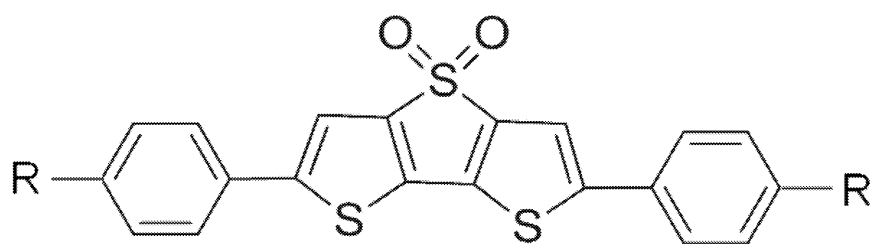
10

(化合物 2 0 1)  $R = H$ (化合物 2 0 2)  $R = C_8H_{17}$ 

20

(化合物 3 0 1)  $R = H$ (化合物 3 0 2)  $R = C_8H_{17}$ 

30

(化合物 4 0 1)  $R = H$ (化合物 4 0 2)  $R = C_8H_{17}$ 

40

【 0 0 6 2】

50



## (合成例 1)

以下の手順にしたがって、化合物 101 を合成した。

3, 3', 5, 5' - テトラブロモ - 2, 2' - ビチオフェン 5.6 g、テトラヒドロフラン (THF) 450 ml を窒素雰囲気下のシュレンクチューブ内に入れ攪拌した。その後、-78℃まで冷却し、n - ブチルリチウム 16 ml を加え 2 時間攪拌したのちにジクロロジフェニルシラン 3.2 g 加え、室温で 1 晩攪拌した。ヘキサンで抽出後、硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターで溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィーで精製し、4, 4 - ビフェニル - 2, 6 - ビス (トリメチルシリル) ジチエノ [3, 2 - b : 2', 3' - d] シロールを 3.3 g 得た。構造は  $^1\text{H}$  - MNR で確認した。

4, 4 - ビフェニル - 2, 6 - ビス (トリメチルシリル) ジチエノ [3, 2 - b : 2', 3' - d] シロール 2.04 g、ジエチルエーテル 100 ml をシュレンクチューブ内に入れ、攪拌した。その後、-80℃まで冷却し臭素 1.0 ml を加え 2 時間攪拌した。室温に戻したあと、硫酸ナトリウム水溶液でクエンチを行い、析出した 2, 6 - ジプロモ - 4, 4 - ジフェニルジチエノ [3, 2 - b : 2', 3' - d] シロール粉末を 1.69 g 得た。構造は  $^1\text{H}$  - MNR で確認した。

2, 6 - ジプロモ - 4, 4 - ジフェニルジチエノ [3, 2 - b : 2', 3' - d] シロール 0.95 g、フェニルボロン酸 0.60 g、トルエン 40 ml、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム [Pd (pph<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] 0.35 g、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 20 ml を窒素雰囲気下のシュレンクチューブ内に入れ、65℃で 20 時間攪拌した。室温に戻した後、クロロホルムで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エバポレーターで溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィーで精製し、2, 4, 4, 6 - テトラフェニルジチエノ [3, 2 - b : 2', 3' - d] シロール [化合物 101] を 1.69 g 得た。構造は  $^1\text{H}$  - MNR で確認した。

## 【0063】

## (合成例 2)

合成例 1 で用いたフェニルボロン酸のかわりに 4 - n - オクチルフェニルボロンを用いて、合成例 1 と同じ方法により 2, 6 - ビス (4 - n - オクチルフェニル) - 4, 4 - ビフェニルジチエノ [3, 2 - b : 2', 3' - d] シロール [化合物 102] を合成した。構造は  $^1\text{H}$  - MNR で確認した。

$^1\text{H}$  MNR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.70 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.52 (d, J = 10.0 Hz, 2H), 7.44-7.37 (m, 4H), 7.18 (t, J = 10.0 Hz, 2H), 2.61 (t, J = 10.0 Hz, 2H), 1.63-1.60 (m, 2H) 1.32-1.23 (m, 13H).

## 【0064】

## (合成例 3)

以下の手順にしたがって、化合物 201 を合成した。

3, 3', 5, 5' - テトラブロモ - 2, 2' - ビチオフェン 4.50 g、テトラヒドロフラン (THF) 400 ml を窒素雰囲気下のシュレンクチューブ内に入れ攪拌した。その後、-78℃まで冷却し、n - ブチルリチウム 12 ml を加え 2 時間攪拌したのち、ジクロロジフェニルゲルマンを 3.0 g 加え、室温で 1 晩攪拌した。ヘキサンで抽出後、硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターで溶媒を飛ばした。カラムクロマトグラフィーで精製し、4, 4 - ジフェニル - 2, 6 - ビス (トリメチルシリル) ジチエノ [3, 2 - b : 2', 3' - d] ゲルマンを 3.0 g 得た。構造は  $^1\text{H}$  - MNR で確認した。

4, 4 - ジフェニル - 2, 6 - ビス (トリメチルシリル) ジチエノ [3, 2 - b : 2', 3' - d] ゲルマン 2.77 g、ジエチルエーテル 100 ml をシュレンクチューブ内に入れ、攪拌した。その後、-78℃まで冷却し臭素 0.55 ml を加え 2 時間攪拌した。室温に戻したあと、硫酸ナトリウム水溶液でクエンチを行い、析出した 2, 6 - ジプロモ - 4, 4 - ジフェニル - ジチエノ [3, 2 - b : 2', 3' - d] ゲルマン粉末を 2.0 g 得た。構造は  $^1\text{H}$  - MNR で確認した。

2, 6 - ジプロモ - 4, 4 - ジフェニルジチエノ [3, 2 - b : 2', 3' - d] ゲルマン 0.99 g、フェニルボロン酸 0.53 g、トルエン 40 ml、テトラキス (トリフ

フェニルホスフィン)パラジウム[ $\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$ ] 0.20 g、2 M炭酸ナトリウム水溶液 20 ml をシュレンクチューブ内に入れ、60 で72時間撹拌した。室温に戻した後、クロロホルムで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エバポレーターで溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィーで精製し、2, 4, 4, 6-テトラフェニルジチエノ[3, 2-b:2', 3'-d]ゲルマン[化合物201]を0.82 g得た。構造は $^1\text{H}$ -MNRで確認した。

$^1\text{H}$  MNR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.63 (t,  $J = 10.0$  Hz, 4H), 7.44-7.35 (m, 6H), 7.26 (t,  $J = 5.0$  Hz, 1H).

元素分析:  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{GeS}_2$  の計算値 C 70.74, H 4.05, N 0.00; 実測値 C 70.66, H 4.08, N 0.00.

#### 【0065】

(合成例4)

合成例3で用いたフェニルボロン酸のかわりに4-n-オクチルフェニルボロンを用いて、合成例3と同じ方法により2, 6-ビス(4-n-オクチルフェニル)-4, 4-ビスフェニルジチエノ[3, 2-b:2', 3'-d]ゲルマン[化合物202]を合成した。構造は $^1\text{H}$ -MNRで確認した。

$^1\text{H}$  MNR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.63 (d,  $J = 10.0$  Hz, 4H), 7.52 (d,  $J = 10.0$  Hz, 2H), 7.43-7.37 (m, 4H), 7.18 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H), 2.61 (t,  $J = 5.0$  Hz, 2H), 1.63-1.60 (m, 2H), 1.31-1.27 (m, 13H).

元素分析:  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{GeS}_2$  の計算値 C 70.74, H 4.05, N 0.00; 実測値 C 70.66, H 4.08, N 0.00.

#### 【0066】

(合成例5)

以下の手順にしたがって、化合物301を合成した。

3, 3'-ジブromo-2, 2'-ピチオフェン 4.87 g、ジエチルエーテル 400 ml、テトラメチルエチレンジアミン[ $\text{TMEDA}$ ] 1.96 g を窒素雰囲気下のシュレンクチューブ内に入れ撹拌した。その後、-78 まで冷却し、n-ブチルリチウム 20 ml を加え1時間撹拌したのち、ジクロロフェニルホスフィンオキシド 3.4 g 加え、室温で4.5時間撹拌した。過酸化水素水を過剰量加え酸化した。酢酸エチルで抽出後、硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターで溶媒を飛ばした。カラムクロマトグラフィーで精製し、4-フェニルジチエノ[3, 2-b:2', 3'-d]ホスフィンオキシド 4.1 g 得た。構造は $^1\text{H}$ -MNRで確認した。

4-フェニルジチエノ[3, 2-b:2', 3'-d]ホスフィンオキシド 2.70 g、N-ブromosuccinimide[ $\text{NBS}$ ] 7.1 g 酢酸を75 ml、ジクロロメタンを150 ml 加え5時間撹拌を行った。その後水酸化ナトリウムで中和し、クロロホルムで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エバポレーターで溶媒を飛ばした。メタノールとクロロホルムの再沈殿により、2, 6-ジブromo-4-フェニルジチエノ[3, 2-b:2', 3'-d]ホスフィンオキシド 2.08 g を得た。構造は $^1\text{H}$ -MNRで確認した。

2, 6-ジブromo-4-フェニルジチエノ[3, 2-b:2', 3'-d]ホスフィンオキシド 0.90 g、フェニルボロン酸 0.61 g、トルエン 40 ml、トリフェニルホスフィン)パラジウム[ $\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$ ] 0.35 g、2 M炭酸ナトリウム水溶液 20 ml を窒素雰囲気下のシュレンクチューブ内に入れ、80 で27.5時間撹拌した。室温に戻した後、酢酸エチルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エバポレーターで溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィーで精製し、2, 4, 6-トリフェニルジチエノ[3, 2-b:2', 3'-d]ホスフィンオキシド[化合物301]を0.66 g得た。構造は $^1\text{H}$ -MNRで確認した。

$^1\text{H}$  MNR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.84-7.80 (m, 2H), 7.57-7.53 (m, 5H), 7.45 (t,  $J = 5.0$  Hz, 2H), 7.41-7.38 (m, 4H), 7.36 (s, 2H), 7.32 (t,  $J = 5.0$  Hz, 2H).

元素分析:  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{OPS}_2$  の計算値 C: 70.89, H 3.89, N 0.00; 実測値 C 70.88, H 3.82, N 0

10

20

30

40

50

.00.

## 【 0 0 6 7 】

(合成例 6)

合成例 5 で用いたフェニルボロン酸のかわりに 4 - n - オクチルフェニルボロンを用いて、合成例 3 と同じ方法により 2 , 6 - ビス ( 4 - n - オクチルフェニル ) - 4 - フェニルジチエノ [ 3 , 2 - b : 2 ' , 3 ' - d ] ホスフィンオキシド [ 化合物 3 0 2 ] を合成した。構造は  $^1\text{H}$  - M N R で確認した。

$^1\text{H}$  MNR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.83-7.78 (m, 2H), 7.54 (t, J = 5.0 Hz, 1H), 7.47-7.43 (m, 5H), 7.30 (s, 2H), 7.19 (d, J = 5.0 Hz, 4H) 2.61 (t, J = 10.0 Hz, 2H), 1.61-1.59 (m, 2H ) 1.31-1.26 (m, 13H) .

元素分析 :  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{OPS}_2$  の計算値 C 70.89, H 3.89, N 0.00; 実測値 C 70.88, H 3.82, N 0.00.

10

## 【 0 0 6 8 】

(合成例 7)

以下の手順にしたがって、化合物 4 0 1 を合成した。

2 , 6 - ジブロモジチエノ [ 3 , 2 - b : 2 ' , 3 ' - d ] チオフェン - 4 , 4 - ジオキシド 2 . 3 2 g、フェニルボロン酸 1 . 7 6 g、脱水テトラヒドロフラン ( T H F ) 5 0 m l、P d ( P P h <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 0 . 6 9 g、2 M の  $\text{K}_2\text{CO}_3$  水溶液 2 5 m l をアルゴン雰囲気下でシュレンク管に入れ、6 0 で 2 4 時間撹拌した。室温に戻した後、反応溶液を水に注ぎ、ろ過によって析出した物質を取り、メタノールで洗浄し、オレンジ色の粉末を得た。その後、昇華精製を 2 回行って 2 , 6 - ジフェニルジチエノ [ 3 , 2 - b : 2 ' , 3 ' - d ] チオフェンジオキシド [ 化合物 4 0 1 ] を 0 . 6 5 g 得た ( 収率 2 8 % ) 。

$^1\text{H}$  MNR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.56 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.44 (t, J = 5.0 Hz, 2H), 7.40 (s, 1H), 7.38 (t, J = 5.0 Hz, 1H) .

元素分析 :  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{OPS}_2$  の計算値 C: 63.13, H 3.18, N 0.00; 実測値 C 63.22, H 3.12, N 0.0

20

## 【 0 0 6 9 】

(合成例 8)

合成例 7 用いたフェニルボロン酸のかわりに 4 - n - オクチルフェニルボロンを用いて、合成例 7 と同じ方法により 2 , 6 - ビス ( 4 - n - オクチルフェニル ) - ジチエノ [ 3 , 2 - b : 2 ' , 3 ' - d ] チオフェン - 4 , 4 - ジオキシド [ 化合物 4 0 2 ] を合成した。構造は  $^1\text{H}$  - M N R で確認した。

$^1\text{H}$  MNR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.47 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.35 (s, 1H), 7.24 (d, J = 10.0 Hz, 2H), 2.63 (t, J = 10.0 Hz, 2H), 1.66-1.60 (m, 2H ) 1.33-1.27 (m, 13H) .

30

## 【 0 0 7 0 】

(実施例 1)

本実施例において、化合物 1 0 1 とホスト材料からなる発光層を有する有機フォトルミネッセンス素子を作製して、特性を評価した。

シリコン基板上に真空蒸着法にて、真空度  $5 . 0 \times 10^{-4}$  P a の条件にて化合物 1 0 1 と T B A D N とを異なる蒸着源から蒸着し、化合物 1 0 1 の濃度が 3 重量 % である薄膜を 0 . 3 n m / 秒にて 1 0 0 n m の厚さで形成して有機フォトルミネッセンス素子とした。浜松ホトニクス ( 株 ) 製 C 9 9 2 0 - 0 2 型絶対量子収率測定装置を用いて、 $\text{N}_2$  レーザーにより 3 3 7 n m の光を照射した際の薄膜からの発光スペクトルを 3 0 0 K で特性評価したところ、表 5 に示す最大発光波長の発光が確認され、表 5 に示す発光量子収率と発光寿命であった。

40

## 【 0 0 7 1 】

化合物 1 0 1 のかわりに化合物 2 0 1、化合物 3 0 1、化合物 4 0 1 を用いて有機フォトルミネッセンス素子を作製して同じ試験を行った結果を表 5 に示す。

## 【 0 0 7 2 】

(実施例 2)

50

本実施例において、化合物 101 と T B A D N からなる発光層を有する有機フォトルミネッセンス素子を作製して、特性を評価した。

膜厚 100 nm のインジウム・スズ酸化物 ( I T O ) からなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa で積層した。まず、I T O 上に - N P D を 40 nm の厚さに形成した。次に、化合物 101 と T B A D N を異なる蒸着源から共蒸着し、30 nm の厚さの層を形成して発光層とした。この時、化合物 101 の濃度は 6.0 重量%とした。次に、B p h e n を 50 nm の厚さに形成し、さらにフッ化リチウム ( L i F ) を 0.8 nm 真空蒸着し、次いでアルミニウム ( A l ) を 80 nm の厚さに蒸着することにより陰極を形成し、有機エレクトロルミネッセンス素子とした。

製造した有機エレクトロルミネッセンス素子を、半導体パラメータ・アナライザ ( アジレント・テクノロジー社製 : E 5 2 7 3 A )、光パワーメータ測定装置 ( ニューポート社製 : 1 9 3 0 C )、および光学分光器 ( オーシャン옵ティクス社製 : U S B 2 0 0 0 ) を用いて測定した。測定された最大発光波長、外部量子収率、10 mA 時の駆動電圧を表 5 に示す。

#### 【 0 0 7 3 】

化合物 101 のかわりに化合物 201、化合物 301、化合物 401 を用いて有機エレクトロルミネッセンス素子を作製して同じ試験を行った結果を表 5 に示す。ただし、化合物 301 と化合物 401 を用いた場合は、発光層における濃度を 3.0 重量%に変更した。化合物 401 を用いた有機発光素子の発光スペクトルを図 2 に示し、電流密度 - 外部量子効率特性を図 3 に示し、電圧 - 輝度特性を図 4 に示す。

#### 【 0 0 7 4 】

【表 5】

	実施例1(有機PL素子)			実施例2(有機EL素子)		
	最大発光 波長 (nm)	発光量子 収率 (%)	発光 寿命 (ns)	最大発光 波長 (nm)	外部量子 収率 (%)	駆動 電圧 (V)
化合物101	497	86	3.63	501	3.78	5.7
化合物201	466	60	3.16	493	3.53	5.4
化合物301	525	90	8.92	524	3.89	5.6
化合物401	528	94	5.65	524	5.85	6.8

#### 【 0 0 7 5 】

##### ( 実施例 3 )

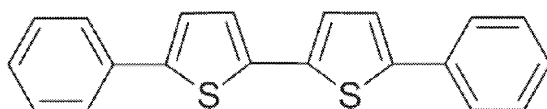
T B A D N の代わりに m C P または C B P を用いた点を変更して、実施例 2 と同じ方法により有機エレクトロルミネッセンス素子を作製して、特性を評価した。T B A D N を用いた場合と同様に、m C P または C B P を用いた場合においても、高い外部量子収率を達成した。

#### 【 0 0 7 6 】

##### ( 比較例 1 )

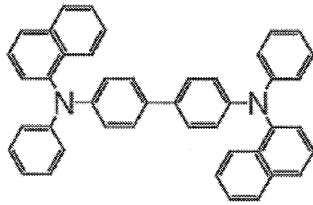
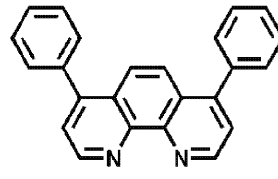
以下の化合物を用いて、実施例 1 と同じ方法により有機フォトルミネッセンス素子を作製して、特性を評価した。その結果、有機 P L 素子の発光量子収率は約 15 % であった。

#### 【 化 1 4 】

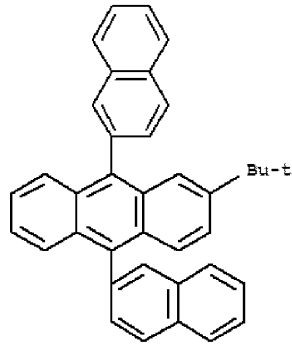


#### 【 0 0 7 7 】

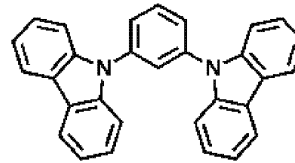
## 【化 1 5】

 $\alpha$ -NPD

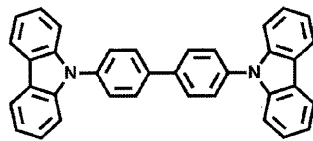
BPhen



TBADN



mCP



CBP

## 【産業上の利用可能性】

## 【0078】

本発明の有機発光素子は、高い発光効率を実現しうるものである。また、本発明の化合物は、そのような有機発光素子用の発光材料として有用である。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

## 【符号の説明】

## 【0079】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

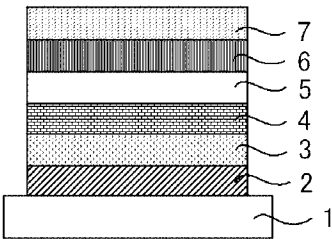
10

20

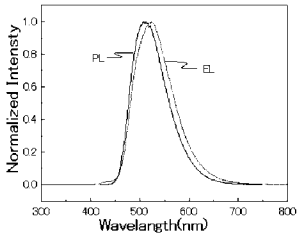
30

40

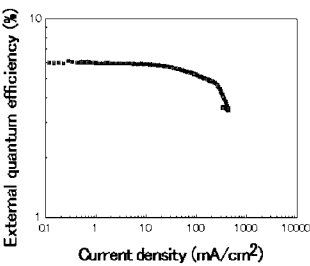
【図 1】



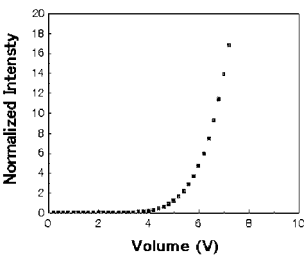
【図 2】



【図 3】



【図 4】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>C 0 7 D 495/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 F	9/6564	
		C 0 7 D 495/14		A

(72)発明者 ヤン ユソク

福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 キム ジュンヤン

福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 DD59

4C071 AA01 BB02 CC23 EE13 FF23 GG01 HH08 LL05

4H049 VN01 VN02 VP01 VQ62 VU29

4H050 AA01 AA03 AB92

专利名称(译)	有机发光器件和发光材料及化合物		
公开(公告)号	<a href="#">JP2013185099A</a>	公开(公告)日	2013-09-19
申请号	JP2012052090	申请日	2012-03-08
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学		
[标]发明人	安達千波矢 安田琢麿 近藤良介 ヤンユソク キムジュンヤン		
发明人	安達 千波矢 安田 琢麿 近藤 良介 ヤン ユソク キム ジュンヤン		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07F7/10 C07F7/30 C07F9/6564 C07D495/14		
FI分类号	C09K11/06.660 H05B33/14.B C09K11/06.635 C07F7/10.CSP.Q C07F7/30.F C07F9/6564 C07D495/14.A C07F7/10.QCS.P		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/DD59 4C071/AA01 4C071/BB02 4C071/CC23 4C071/EE13 4C071/FF23 4C071/GG01 4C071/HH08 4C071/LL05 4H049/VN01 4H049/VN02 4H049/VP01 4H049/VQ62 4H049/VU29 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB92		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

提供了具有高发光效率的有机发光器件。 在发光层中具有由以下通式表示的化合物的有机发光装置。 [Z1表示通过选自Si，Ge，P和S的一个连接原子连接的连接基团（其中连接基团是另一个原子或连接原子的原子）。具有键合基团的基团，R1至R4表示氢原子或取代基。] [选择图] 无

（修正有）  
も効率が高い有機発光素子の提供。  
下記一般式で表される化合物を発光層に

