

(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2019-169641

(P2019-169641A)

(43) 公開日 令和1年10月3日 (2019. 10. 3)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01L 51/50</b> (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
<b>C07D 209/10</b> (2006.01)	C07D 209/10	4C204
<b>C07D 209/24</b> (2006.01)	C07D 209/24	
<b>C09K 11/06</b> (2006.01)	C09K 11/06 645	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2018-57235 (P2018-57235)	(71) 出願人	000003067
(22) 出願日	平成30年3月23日 (2018. 3. 23)		T D K株式会社
			東京都中央区日本橋二丁目5番1号
		(74) 代理人	100106909
			弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100163496
			弁理士 荒 則彦
		(74) 代理人	100188558
			弁理士 飯田 雅人
		(74) 代理人	100169694
			弁理士 荻野 彰広
		(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

最終頁に続く

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

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高効率且つ色純度の高い青色発光を得ることが可能となる有機電界発光素子用化合物、及びこれを用いた有機電界発光素子の提供。

【解決手段】 式(1)で表される有機電界発光素子用化合物。

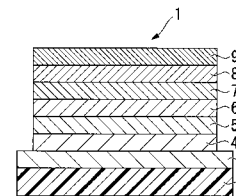
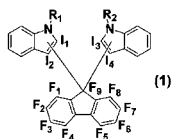


図1

( $R_1$ 、 $R_2$ は、C1～5のアルキル基、又は置換/無置換のフェニル基；位置 $F_9$ は、位置 $I_1$ 又は $I_2$ の何れか及び位置 $I_3$ 又は $I_4$ の何れかと結合し、位置 $F_9$ と結合しない位置 $I_1$ 又は $I_2$ 及び $I_3$ 又は $I_4$ は、H、又はC1～5のアルキル基、又は置換/無置換のフェニル基；位置 $F_1 \sim F_8$ の1～4箇所は、-F、-CF<sub>3</sub>等の置換基が置換し、それ以外の位置 $F_1 \sim F_8$ は無置換である。)

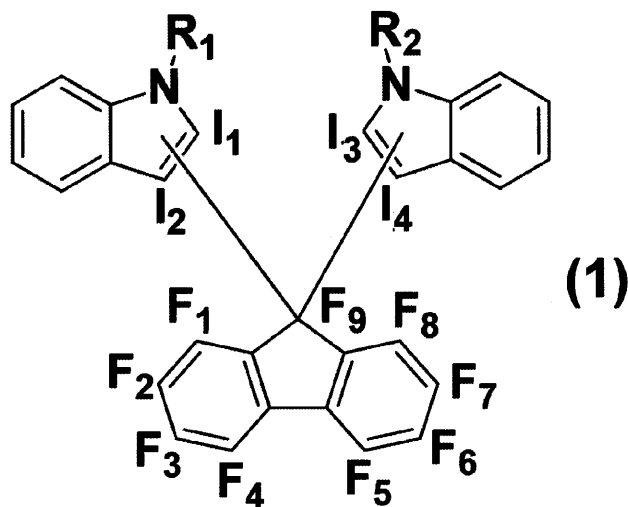
【選択図】 図1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で表されることを特徴とする有機電界発光素子用化合物。

## 【化 1】



10

(一般式(1)において、

20

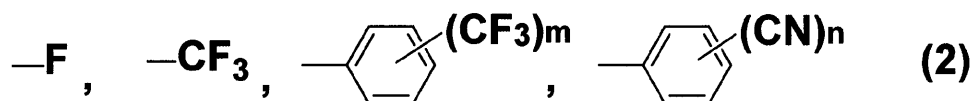
$R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基、または置換もしくは無置換のフェニル基である。

位置 $F_9$ は、位置 $I_1$ または $I_2$ の何れかと結合し、位置 $F_9$ と結合しない位置 $I_1$ または $I_2$ は、水素、または炭素数1～5のアルキル基、または置換もしくは無置換のフェニル基である。位置 $F_9$ は、位置 $I_3$ または $I_4$ の何れかと結合し、位置 $F_9$ と結合しない位置 $I_3$ または $I_4$ は、水素、または炭素数1～5のアルキル基、または置換もしくは無置換のフェニル基である。

位置 $F_1 \sim F_8$ のうち、1箇所以上4箇所以下は、それぞれ独立に、下記一般式(2)で表される置換基の何れかが置換し、下記一般式(2)で表される置換基が結合しない位置 $F_1 \sim F_8$ には、水素が置換する。)

30

## 【化 2】



(一般式(2)において、 $m$ および $n$ は、1～2の整数である。)

40

## 【請求項 2】

陽極と陰極からなる一对の電極に挟持された、一層以上の有機層を有する有機電界発光素子において、前記有機層の少なくとも一層が、請求項1に記載の前記有機電界発光素子用化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

## 【請求項 3】

前記有機層が発光層を含み、前記発光層がホスト材料と発光ドーパントとを含み、前記発光ドーパントが、前記有機電界発光素子用化合物を含むことを特徴とする請求項2に記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

50

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】

【0002】

有機電界発光素子は、平面発光を可能とする新しい発光システムとして既に実用化されている技術である。有機電界発光素子は、電子ディスプレイはもとより、最近では照明機器にも適用され、その発展が期待されている。

【0003】

有機電界発光素子の発光方式としては、三重項励起状態から基底状態に戻る際に光を発する「リン光発光」と、一重項励起状態から基底状態に戻る際に光を発する「蛍光発光」の二通りがある。

【0004】

有機電界発光素子に電界をかけると、陽極と陰極からそれぞれ正孔と電子が注入され、発光層において再結合し、励起子を生じる。この時に、一重項励起子と三重項励起子とが25%：75%の割合で生成するため、三重項励起子を利用するリン光発光の方が、蛍光発光に比べ、理論的に高い内部量子効率を得られることが知られている。しかしながら、リン光発光方式において実際に高い量子効率を得るためには、中心金属にイリジウムや白金等の希少金属を用いた錯体を用いる必要があり、将来的に希少金属の埋蔵量や金属自体の値段が産業上大きな問題となることが懸念される。

【0005】

一方で、蛍光発光型においても発光効率を向上させるために様々な開発がなされている。例えば、特許文献1には、二つの三重項励起子の衝突により一重項励起子が生成する現象(Triplet-Triplet Annihilation：以下、適宜「TTA」と略記する。)に着目し、TTAを効率的に起こして蛍光素子の高効率化を図る技術が開示されている。この技術により、蛍光発光材料の発光効率は従来の蛍光発光材料の2～3倍まで向上しているが、TTAにおける理論的な一重項励起子生成効率は40%程度にとどまるため、依然としてリン光発光に比べ高発光効率化の問題を有している。

【0006】

また、近年では、三重項励起子から一重項励起子への逆項間交差(Reverse Intersystem Crossing：以下、適宜「RISC」と略記する。)が生じる現象を利用した現象(熱活性型遅延蛍光(「熱励起型遅延蛍光」ともいう：Thermally Activated Delayed Fluorescence：以下、適宜「TADF」と略記する。))を利用した蛍光発光材料と、有機電界発光素子への利用の可能性が報告されている(例えば、特許文献2、非特許文献1、非特許文献2参照)。このTADF機構による遅延蛍光を利用すると、電界励起による蛍光発光においても、理論的には、リン光発光と同等の100%の内部量子効率の実現可能となる。

【0007】

TADF現象を発現させるためには、室温または発光素子中の発光層温度で電界励起により生じた75%の三重項励起子から一重項励起子への逆項間交差が起こる必要がある。さらに、逆項間交差により生じた一重項励起子が、直接励起により生じた25%の一重項励起子と同様に蛍光発光することにより、100%の内部量子効率が理論上可能となる。この逆項間交差が起こるためには、最低励起一重項エネルギー準位( $S_1$ )と最低三重項励起エネルギー準位( $T_1$ )の差の絶対値( $E_{ST}$ )が小さいことが求められる。

【0008】

$E_{ST}$ を小さくするためには、例えば、分子内の最高被占分子軌道(HOMO)と最低空分子軌道(LUMO)を混在させずに局在化させること(明確に分離すること)が有効である。この方式を利用した赤色、緑色の発光色を示す高効率TADF材料は多数が提示されている。しかし、青色の発光色を示す高効率TADF材料は報告例が少ない。しかし、フルカラー表示装置等への応用を考える時、TADFを利用する青色発光素子の創出は必須不可欠であるので、積極的な開発が求められている。

【0009】

10

20

30

40

50

例えば、特許文献 3 では、環状カルボニル基を含む電子受容部位を持つ T A D F 材料が開示されているが、緑色発光材料である。有機電界発光素子用の青色発光材料としては、特許文献 4 で、スカイブルー発光を示す T A D F 材料が開示されているが、より短波長な発光を示す青色発光材料の開発が必須である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献 1】国際公開第 2010/134350 号

【特許文献 2】特開 2013-116975 号公報

【特許文献 3】国際公開第 2015/002213 号

【特許文献 4】国際公開第 2013/081088 号

10

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献 1】Nature, 2012, 492, 234-238.

【非特許文献 2】Nature, Photonics, 2014, 8, 326-332.

【非特許文献 3】Nature Communication, 2014, 5, 4016-4022.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

20

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、色純度の高い青色発光を示す高効率な T A D F 材料、および当該化合物を用いた高効率且つ色純度の高い有機電界青色発光素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

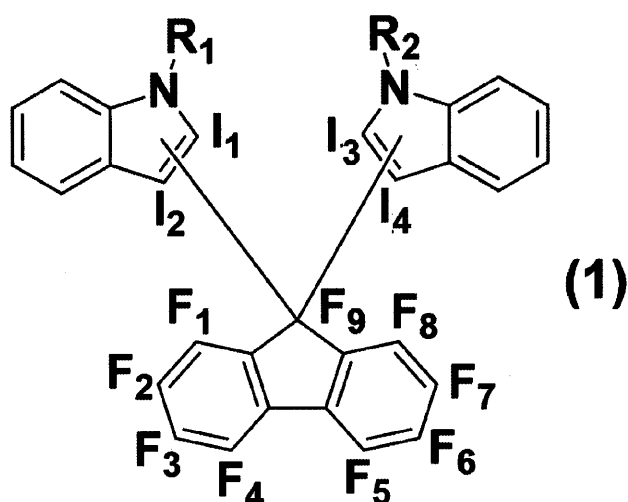
【0013】

上記目的を達成するため、本発明は、下記一般式 (1) で表されることを特徴とする有機電界発光素子用化合物を提供する。

【0014】

【化 1】

30



40

【0015】

(一般式 (1) において、

$R_1$ 、 $R_2$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、または置換もしくは無置換のフェニル基である。

位置  $F_9$  は、位置  $I_1$  または  $I_2$  の何れかと結合し、位置  $F_9$  と結合しない位置  $I_1$  または  $I_2$  は、水素、または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、または置換もしくは無置換のフェ

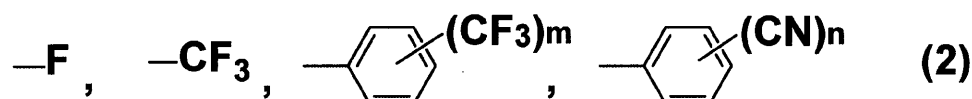
50

ニル基である。位置  $F_9$  は、位置  $I_3$  または  $I_4$  の何れかと結合し、位置  $F_9$  と結合しない位置  $I_3$  または  $I_4$  は、水素、または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、または置換もしくは無置換のフェニル基である。

位置  $F_1 \sim F_8$  のうち、1 箇所以上 4 箇所以下は、それぞれ独立に、下記一般式 (2) で表される置換基の何れかが置換し、下記一般式 (2) で表される置換基が結合しない位置  $F_1 \sim F_8$  には、水素が置換する。)

【0016】

【化2】



10

(一般式 (2) において、 $m$  および  $n$  は、1 ~ 2 の整数である。)

【0017】

かかる有機電界発光素子用化合物によれば、有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、高効率且つ色純度の高い青色発光を得ることが可能となる。

【0018】

20

また、本発明は、陽極と陰極からなる一对の電極に挟持された、一層以上の有機層を有する有機電界発光素子において、前記有機層の少なくとも一層が、前記一般式 (1) で表される前記有機電界発光素子用化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子であることが好ましい。

【0019】

また、本発明は、前記有機層が発光層を含み、前記発光層がホスト材料と発光ドーパントを含み、前記発光ドーパントが、前記一般式 (1) で表される前記有機電界発光素子用化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子であることが好ましい。

【発明の効果】

【0020】

30

かかる有機電界発光素子によれば、一般式 (1) で表される化合物を含むので、高効率且つ色純度の高い青色発光を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本実施形態の素子の概略である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

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

40

【0023】

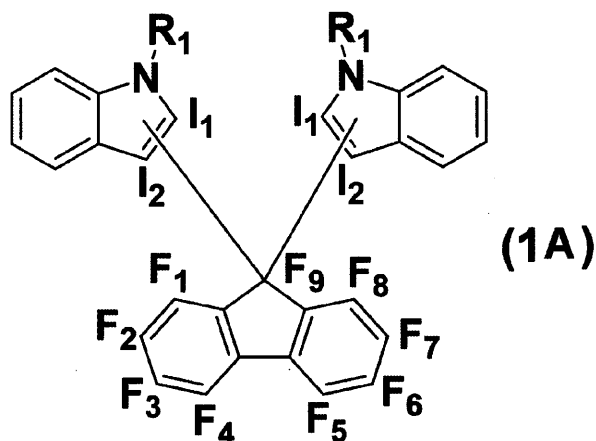
(有機電界発光素子用化合物)

本発明の有機電界発光素子用化合物は上記一般式 (1) で表されることを特徴とする。

本発明は、下記一般式 (1A) で表される有機電界発光素子用化合物が好ましい。

【0024】

## 【化 3】



10

## 【0025】

(一般式(1A)において、

$R_1$  は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、または置換もしくは無置換のフェニル基である。

位置  $F_9$  は、位置  $I_1$  または  $I_2$  の何れかと結合し、位置  $F_9$  と結合しない位置  $I_1$  または  $I_2$  は、水素、または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、または置換もしくは無置換のフェニル基である。

20

位置  $F_1 \sim F_8$  のうち、1箇所以上4箇所以下は、それぞれ独立に、上記一般式(2)で表される置換基の何れかが置換し、上記一般式(2)で表される置換基が結合しない位置  $F_1 \sim F_8$  には、水素が置換する。) )

## 【0026】

一般式(1)、(1A)における炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、直鎖状でも分岐を有するものであってもよく、置換基を有していても良い。この場の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、シリル基等が挙げられる。このような置換基としては、メチル基、エチル基、(n-, i-)プロピル基、(n-, i-, s-, t-)ブチル基等が挙げられる。

30

## 【0027】

一般式(1)、(1A)における置換もしくは無置換のフェニル基としては、このような置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、シリル基等が挙げられる。

## 【0028】

一般式(1)における  $R_1$ 、 $R_2$  は、それぞれ独立に、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-Ph$ 、 $-Ph-CH_3$  であることが好ましい。一般式(1A)における  $R_1$  は、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-Ph$ 、 $-Ph-CH_3$  であることが好ましい。

## 【0029】

一般式(2)における  $n$  は、1の整数であることが好ましい。

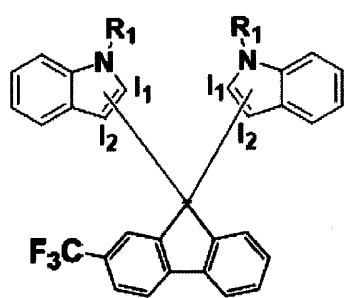
40

## 【0030】

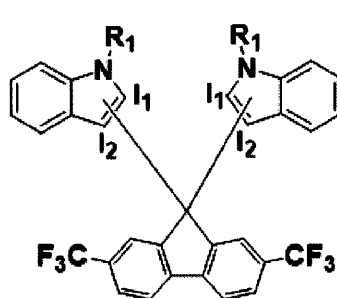
本実施形態にかかる一般式(1A)で表される有機電界発光素子用化合物の好適な例としては、下記式(A-1) ~ (A-11)で表される化合物が挙げられる。式中の置換基  $R_1$ 、 $I_1$ 、 $I_2$  の意味は一般式(1A)と同様である。

## 【0031】

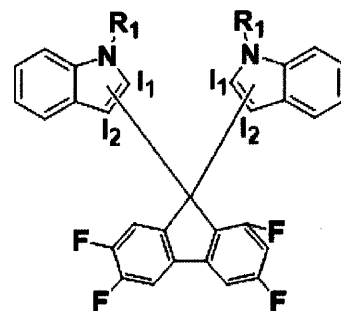
【化 4】



(A-1)

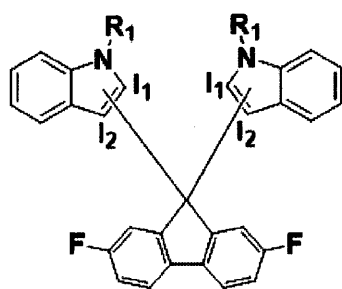


(A2)

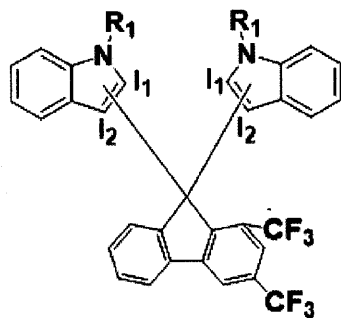


(A3)

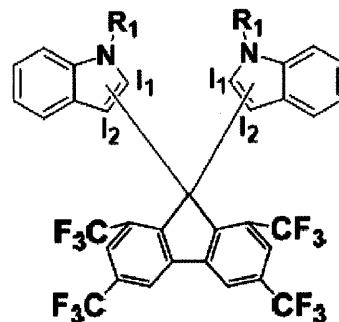
10



(A-4)

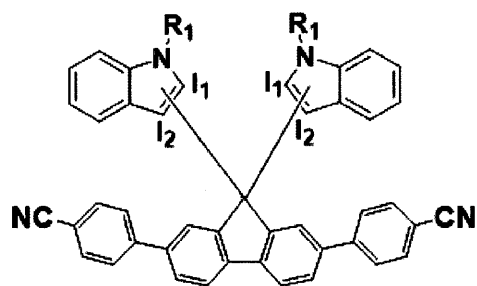


(A-5)

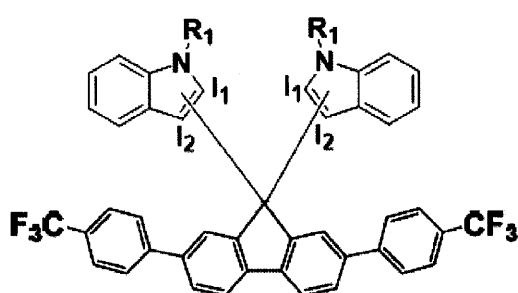


(A-6)

20

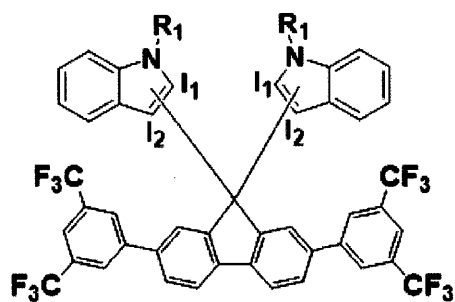


(A-7)

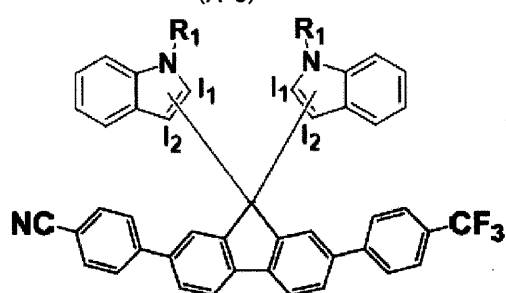


(A-8)

30

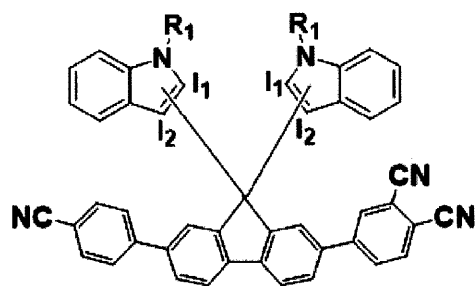


(A-9)



(A-10)

40



(A-11)

【 0 0 3 2 】

50

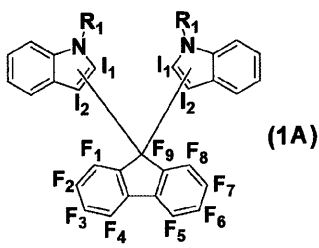
(有機電界発光素子用化合物の具体例)

本実施形態にかかる一般式(1A)で表される有機電界発光素子用化合物の好適な例としては、表1と2で表される化合物B-1~B-70が挙げられる。

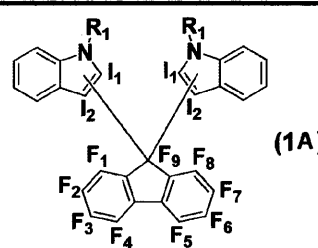
【0033】



【表 1】

 (1A)											
No.	R <sub>1</sub>	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>	F <sub>7</sub>	F <sub>8</sub>
B1	-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>	-F		-F			-F	-F	
B2	-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-F					-F	
B3	-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>						
B4	-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>					-CF <sub>3</sub>	
B5	-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>				
B6	-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>	-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>			-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>
B7	-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-Ph-CF <sub>3</sub>					-Ph-CF <sub>3</sub>	
B8	-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-Ph-CN					-Ph-CN	
B9	-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-Ph-(CN) <sub>2</sub>					-Ph-CN	
B10	-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>			-Ph-(CN) <sub>2</sub>				-Ph-CN	
B11	-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
B12	-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					-Ph-CN	
B13	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9	-F		-F			-F	-F	
B14	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-F					-F	
B15	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-CF <sub>3</sub>						
B16	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-CF <sub>3</sub>					-CF <sub>3</sub>	
B17	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>				
B18	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9	-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>			-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>
B19	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-Ph-CF <sub>3</sub>					-Ph-CF <sub>3</sub>	
B20	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-Ph-CN					-Ph-CN	
B21	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-Ph-(CN) <sub>2</sub>					-Ph-CN	
B22	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					-Ph-CN	
B23	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9			-Ph-(CN) <sub>2</sub>				-Ph-CN	
B24	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
B25	-CH <sub>3</sub>	-F9	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-F		-F			-F	-F	
B26	-CH <sub>3</sub>	-F9	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-F					-F	
B27	-CH <sub>3</sub>	-F9	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-CF <sub>3</sub>						
B28	-CH <sub>3</sub>	-F9	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-CF <sub>3</sub>					-CF <sub>3</sub>	
B29	-CH <sub>3</sub>	-F9	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>				
B30	-CH <sub>3</sub>	-F9	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>			-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>
B31	-CH <sub>3</sub>	-F9	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-Ph-CF <sub>3</sub>					-Ph-CF <sub>3</sub>	
B32	-CH <sub>3</sub>	-F9	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-Ph-CN					-Ph-CN	
B33	-CH <sub>3</sub>	-F9	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-Ph-(CN) <sub>2</sub>					-Ph-CN	
B34	-CH <sub>3</sub>	-F9	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			-Ph-(CN) <sub>2</sub>				-Ph-CN	
B35	-CH <sub>3</sub>	-F9	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
B36	-CH <sub>3</sub>	-F9	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					-Ph-CN	

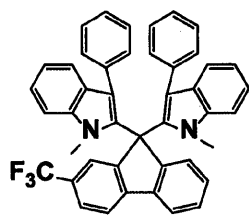
【表 2】

 (1A)											
No.	R <sub>1</sub>	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>	F <sub>7</sub>	F <sub>8</sub>
B37	-Ph	-F9	-CH <sub>3</sub>	-F		-F			-F	-F	
B38	-Ph	-F9	-CH <sub>3</sub>		-F					-F	
B39	-Ph	-F9	-CH <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>						
B40	-Ph	-F9	-CH <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>					-CF <sub>3</sub>	
B41	-Ph	-F9	-CH <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>				
B42	-Ph	-F9	-CH <sub>3</sub>	-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>			-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>
B43	-Ph	-F9	-CH <sub>3</sub>		-Ph-CF <sub>3</sub>					-Ph-CF <sub>3</sub>	
B44	-Ph	-F9	-CH <sub>3</sub>		-Ph-CN					-Ph-CN	
B45	-Ph	-F9	-CH <sub>3</sub>		-Ph-(CN) <sub>2</sub>					-Ph-CN	
B46	-Ph	-F9	-CH <sub>3</sub>			-Ph-(CN) <sub>2</sub>				-Ph-CN	
B47	-Ph	-F9	-CH <sub>3</sub>		-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
B48	-Ph	-F9	-CH <sub>3</sub>		-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					-Ph-CN	
B49	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9	-F		-F			-F	-F	
B50	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-F					-F	
B51	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-CF <sub>3</sub>						
B52	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-CF <sub>3</sub>					-CF <sub>3</sub>	
B53	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>				
B54	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9	-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>			-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>
B55	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-Ph-CF <sub>3</sub>					-Ph-CF <sub>3</sub>	
B56	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-Ph-CN					-Ph-CN	
B57	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-Ph-(CN) <sub>2</sub>					-Ph-CN	
B58	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9			-Ph-(CN) <sub>2</sub>				-Ph-CN	
B59	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH <sub>3</sub>	-F9		-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
B60	-Ph-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>	-F		-F			-F	-F	
B61	-Ph-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-F					-F	
B62	-Ph-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>						
B63	-Ph-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>					-CF <sub>3</sub>	
B64	-Ph-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>				
B65	-Ph-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>	-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>			-CF <sub>3</sub>		-CF <sub>3</sub>
B66	-Ph-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-Ph-CF <sub>3</sub>					-Ph-CF <sub>3</sub>	
B67	-Ph-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-Ph-CN					-Ph-CN	
B68	-Ph-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-Ph-(CN) <sub>2</sub>					-Ph-CN	
B69	-Ph-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>			-Ph-(CN) <sub>2</sub>				-Ph-CN	
B70	-Ph-CH <sub>3</sub>	-F9	-CH <sub>3</sub>		-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					-Ph-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	

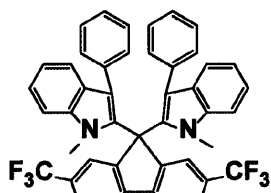
本実施形態にかかる一般式 ( 1 A ) で表される有機電界発光素子用化合物の好ましい例としては、下記式 ( I - 1 ) ~ ( I - 2 1 ) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

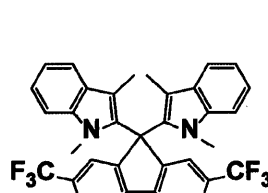
【化 5】



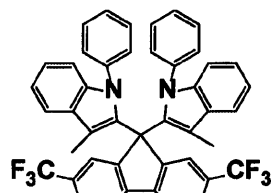
(I-1)



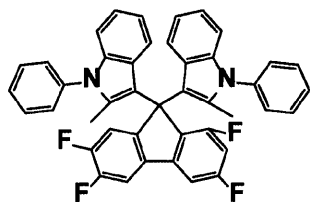
(I-2)



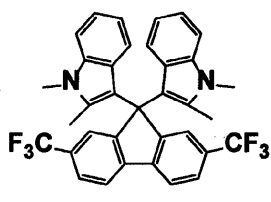
(I-3)



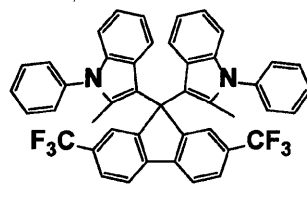
(I-4)



(I-5)



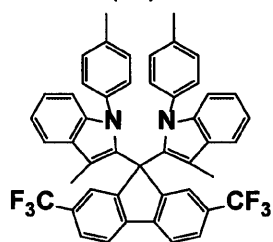
(I-6)



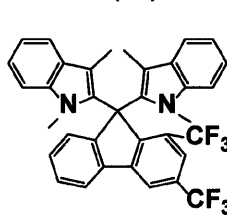
(I-7)



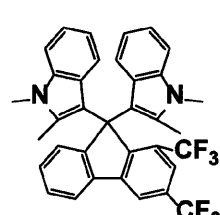
(I-8)



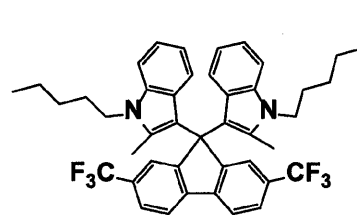
(I-9)



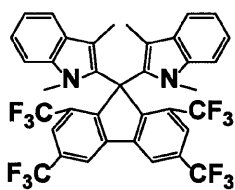
(I-10)



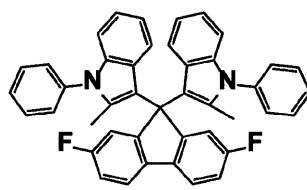
(I-11)



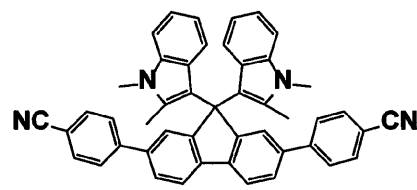
(I-12)



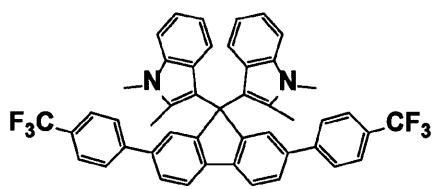
(I-13)



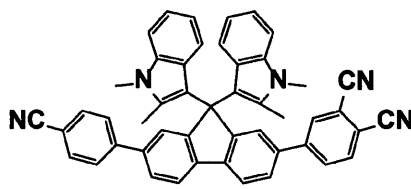
(I-14)



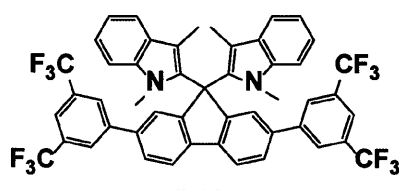
(I-15)



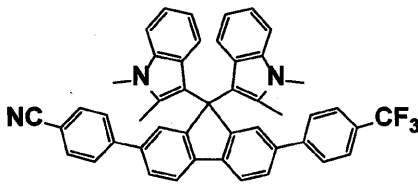
(I-16)



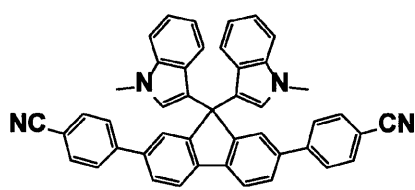
(I-17)



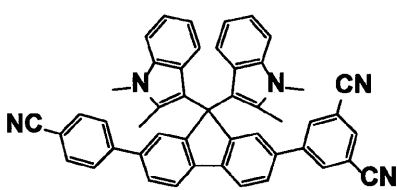
(I-18)



(I-19)



(I-20)



(I-21)

10

20

30

40

【 0 0 3 7 】

50

(有機電界発光素子)

【0038】

本発明の一実施形態の有機電界発光素子について、図1を参照しながら説明する。図1に示すように、電界発光素子1は、基板2上に、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、電子注入層8、陰極9を順次有する。

【0039】

[基板]

基板2は、透明または半透明の材料から形成されていることが好ましく、例えば、ガラス板、透明プラスチックシート、半透明プラスチックシート、石英、透明セラミックスあるいはこれらを組み合わせた複合シートがある。なお、基板2は、不透明な材料から形成されていてもよい。この場合は、基板2の反対側から光を取り出す素子構造とすればよい。さらに、基板2に、例えば、カラーフィルター膜、色変換膜、誘電体反射膜等を組み合わせることにより、発光色をコントロールしてもよい。

10

【0040】

[陽極]

陽極3は、比較的仕事関数の大きい金属、合金または電気電導性化合物を電極物質として使用することが好ましい。陽極3に使用する電極物質としては、例えば、金、白金、銀、銅、コバルト、ニッケル、パラジウム、バナジウム、タングステン、酸化錫、酸化亜鉛、ITO(インジウム・ティン・オキサイド)、ポリチオフェン、ポリピロールなどがある。これらの電極物質は、単独で使用してもよく、複数併用してもよい。陽極3は、これらの電極物質を、例えば、蒸着法、スパッタリング法等の気相成長法により、基板2の上に形成することができる。また、陽極3は、一層構造であっても、多層構造であってもよい。

20

【0041】

[正孔注入層]

正孔注入層4は、陽極3からの正孔(ホール)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。また、陽極3との密着性も材料選択時の重要な因子である。具体的には、フタロシアニン誘導体、トリアリールメタン誘導体、トリアリールアミン誘導体などを少なくとも1種用いて形成することができる。さらに、これらの有機化合物中に、キャリアを発生させる目的で、金属化合物、金属酸化物、有機化合物等の電子受容性化合物をドーピングして用いても良い。

30

【0042】

[正孔輸送層]

正孔輸送層5は、注入された正孔を輸送する機能、および発光層中の電子が正孔輸送層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。正孔輸送層5は、トリアリールメタン誘導体、トリアリールアミン誘導体、オキサゾール誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリフェニレンビニールおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体、もしくはアントラセン誘導体などの炭化水素化合物などを少なくとも1種用いて形成することができる。また、これらの有機化合物中に、キャリアを発生させる目的で、金属化合物、金属酸化物、有機化合物等の電子受容性化合物をドーピングして用いても良い。

40

【0043】

なお、正孔注入層と正孔輸送層の機能を併せ持つ材料であれば、正孔注入輸送層として、単層で二層分の機能を果たす事が可能である。一方で、正孔注入層や正孔輸送層を、さらに複数の層に機能分離して使用することも可能である。

【0044】

[発光層]

発光層6は、注入された正孔(ホール)および電子の輸送機能、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。通常はホスト材料と発

50

光ドーピング材料とからなるが、さらにキャリア濃度の調整等の目的でキャリア輸送材料を含む場合もある。

【0045】

<ドーピング材料>

本発明における上記一般式(1)化合物は発光層6に用いられ、通常は発光ドーピング材料として用いられる。その好ましい例及び具体例も同様である。

【0046】

一般式(1)の化合物を発光ドーパントとして用いる場合、ホスト化合物に対する含有量は通常0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%であることが好ましい。

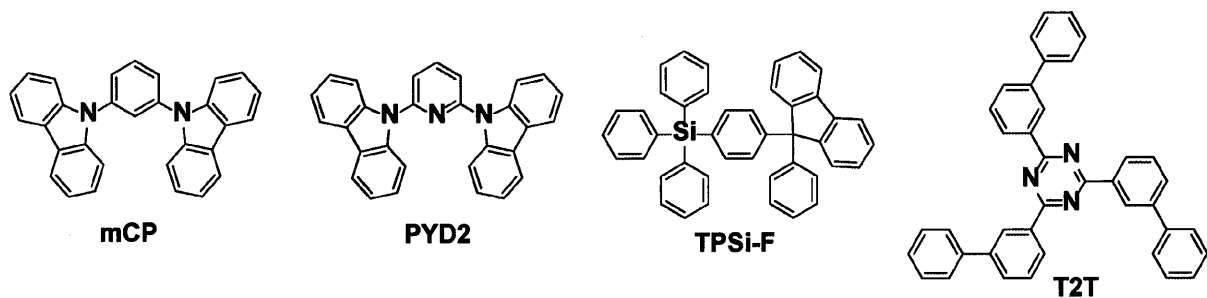
【0047】

<ホスト材料>

一般的なホスト材料としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の有機金属錯体、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ピレン、ペリレン等の炭化水素化合物、及びカルバゾールやチオフェン、フラン等の複素環誘導体やトリアリールアミン誘導体等を用いることができる。例えば、本発明の一実施例形態の有機電界発光素子に用いるホスト材料として、後述の化合物23、下記化合物mCP、化合物PYD2、化合物TPSi-F、及び化合物T2Tをホスト材料として用いることができる。

【0048】

【化6】



【0049】

[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及び発光層6から正孔が注入されるのを妨げる機能を有する層である。電子輸送層7は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノール乃至その誘導体を配位子とする有機金属錯体、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、ペリレン誘導体、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、イミダゾピリミジン誘導体、フェナントロリン誘導体等の複素環化合物、アントラセンやナフタセン、フルオランテン、アセナフトフルオランテン等の炭化水素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。

【0050】

[電子注入層]

電子注入層8は、陰極9からの電子の注入を容易にする機能と、陰極9との密着性を高める機能と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-キノリノール乃至その誘導体を配位子とする有機金属錯体、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、ペリレン誘導体、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、イミダゾピリミジン誘導体、フェナントロリン誘導体などを少なくとも1種用いて形成することができる。また、電子注入層8と電子輸送層7の機能を併せ持つ材料を用いることで、電子注入輸送層として単層で二層分の機能を果たすことができる。素子構成によっ

ては、電子注入層 8 や電子輸送層 7 をさらに機能分離した形態で使用することもできる。

#### 【0051】

また、電子ドナーとして機能する無機化合物を電子注入層 8 にドーピングする手法も電子注入量の向上に有効である。電子注入層 8 中の有機化合物が電子ドナーにより還元されることで、電子注入層 8 中にキャリアが発生し、陰極 9 からの電子注入障壁を大幅に低減できるようになるためである。この場合は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の一般的な電子注入材料に加えて、アントラセン等の炭化水素材料を用いることもできる。電子ドナーとして機能する無機化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属及びその酸化物やハロゲン化物、あるいはカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属及びその酸化物やハロゲン化物等を用いることが好ましい。

10

#### 【0052】

##### [陰極]

陰極 9 は、比較的仕事関数の小さい金属およびその塩、合金、または電気電導性化合物を電極構成物質として使用することができる。例えば、金属として、リチウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、インジウム、ルテニウム、チタニウム、マンガン、イットリウム、アルミニウム、酸化物として酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、弗化物として、弗化リチウム、弗化ナトリウム、弗化カルシウム、弗化マグネシウム、合金として、リチウム-インジウム合金、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-カルシウム合金、アルミニウム-マグネシウム合金、電気電導性化合物としてグラファイト薄膜等を挙げることができる。

20

#### 【0053】

これらの電極構成物質は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。陰極 9 は、これらの電極物質を、例えば、蒸着法、スパッタリング法、イオン化蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法等の方法により、電子注入層 8 の上に形成することができる。また、陰極 9 は一層構造であっても、多層構造であってもよい。なお、電界発光素子の発光を効率よく取り出すために、陽極 3 または陰極 9 の少なくとも一方の電極が、透明ないし半透明であることが好ましく、一般に、光の透過率が 80% 以上となるように陽極 3 または陰極 9 の材料、厚みを設定することがより好ましい。

30

#### 【実施例】

#### 【0054】

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。

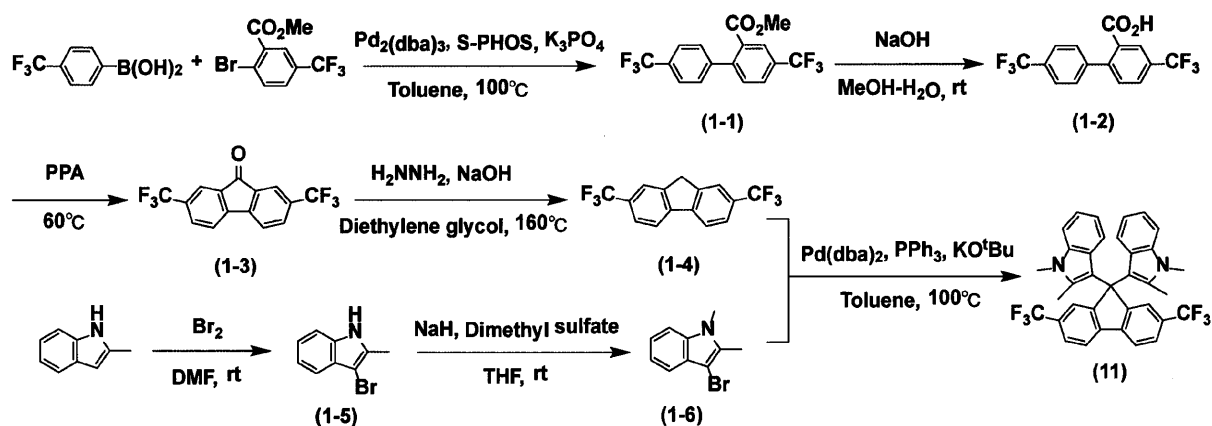
#### 【0055】

##### <合成例 1>

下記化合物(11)を以下の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

#### 【0056】

##### [化 7]



40

50

## 【0057】

(化合物(1-1)の合成)

アルゴン気流下、2-ブロモ-5-トリフルオロメチル安息香酸メチル5.66g(20.0mmol)、4-トリフルオロメチルフェニル硼酸4.56g(24.0mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)0.366g(0.40mmol)、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0.329g(0.80mmol)、リン酸カリウム三塩基酸12.78g(60.0mmol)をトルエン100mlに溶解させ、加熱還流下で25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、目的の化合物(1-1)の白色固体(収量6.85g、収率98%)を得た。

10

## 【0058】

(化合物(1-2)の合成)

上記の反応により合成した化合物(1-1)6.85g(19.6mmol)を、水酸化ナトリウムを100mmol含む水50mlとメタノール50mlに溶解させ、室温で15時間攪拌した。反応液に塩酸を加えて酸性にし、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後、減圧下で濃縮し、目的の化合物(1-2)の白色固体(収量6.16g、収率94%)を得た。

## 【0059】

(化合物(1-3)の合成)

上記の反応により合成した化合物(1-2)6.16g(18.4mmol)と、ポリリン酸50gとを混合し、60℃で24時間攪拌した。室温まで冷却後、反応溶液を水500mlに加え、ジエチルエーテルで抽出した。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、目的の化合物(1-3)の白色固体(収量4.08g、収率70%)を得た。

20

## 【0060】

(化合物(1-4)の合成)

上記の反応により合成した化合物(1-3)4.08g(12.9mmol)と、98%ヒドラジン1.60g(50.0mmol)、水酸化ナトリウム2.35g(58.8mmol)、ジエチレングリコール200mlを混合し、180℃で18時間攪拌した。室温まで冷却後、クロロホルムにて抽出した。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、目的の化合物(1-4)の白色固体(収量4.08g、収率85%)を得た。

30

## 【0061】

(化合物(1-5)の合成)

2-メチルインドール4.10g(31.3mmol)をジメチルホルムアミド30mlに溶解し、臭素5.00g(31.3mmol)を含むジメチルホルムアミド溶液30mlを15分かけて滴下した。室温で19時間攪拌後、反応溶液を28%アンモニア水50ml、1M亜硫酸ナトリウム水溶液100ml、水50mlの混合溶液に加え、混合物を氷冷した。析出物をろ過し、ジクロロメタンに溶解した。有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的の化合物(1-5)の白色固体(収量5.94g、収率90%)を得た。

40

## 【0062】

(化合物(1-6)の合成)

アルゴン気流下、55%水素化ナトリウム1.48g(34.0mmol)とテトラヒドロフラン120mlを混合し、氷冷した。次いで、上記の反応により合成した化合物(1-5)5.94g(28.3mmol)を含むテトラヒドロフラン溶液30mlを10分かけて滴下した。15分攪拌した後、ジメチル硫酸4.0ml(42.5mmol)を加え、室温で11時間攪拌した。反応溶液に水を加え、ジエチルエーテルで抽出した。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

50



トグラフィーで精製し、目的の化合物(1-6)の白色固体(収量6.28g、収率99%)を得た。

【0063】

(化合物(11)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した化合物(1-4)0.906g(3.00mmol)、化合物(1-6)1.61g(7.20mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)0.0863g(0.15mmol)、トリフェニルホスフィン0.0787g(0.30mmol)、tert-ブトキシカリウム0.404g(3.60mmol)をトルエン30mlに溶解させ、100で12時間攪拌した。室温まで冷却後、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、目的の化合物(11)の白色固体(収量1.15g、収率65%)を得た。更に、昇華精製を行い、純度99.0%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

【0064】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 588$  ( $M^+$ )にピークが確認され、合成例1で得られた化合物が化合物(11)であることが同定された。

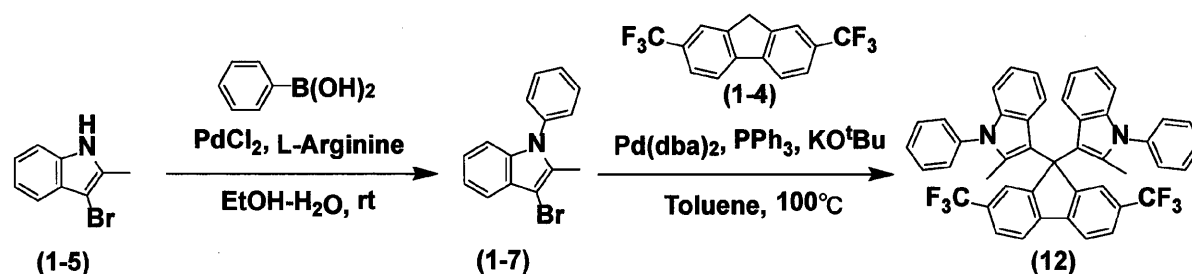
<合成例2>

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。

【0065】

【化8】

20



【0066】

30

(化合物(1-7)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した化合物(1-5)1.26g(6.00mmol)、フェニルボロン酸0.804g(6.60mmol)、L-アルギニン1.05g(6.00mmol)、塩化パラジウム0.0106g(0.006mmol)をエタノール10mlと水10mlに溶解させ、室温で10時間攪拌した。反応溶液を酢酸エチルで抽出し、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、目的の化合物(1-7)の白色固体(収量1.46g、収率85%)を得た。

【0067】

(化合物(12)の合成)

40

アルゴン気流下、上記の反応により合成した化合物(1-4)0.642g(2.13mmol)、化合物(1-7)1.46g(5.10mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)0.0575g(0.10mmol)、トリフェニルホスフィン0.0524g(0.20mmol)、tert-ブトキシカリウム0.287g(2.56mmol)をトルエン20mlに溶解させ、100で12時間攪拌した。室温まで冷却後、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、目的の化合物(12)の白色固体(収量0.88g、収率58%)を得た。更に、昇華精製を行い、純度99.0%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。

【0068】

50

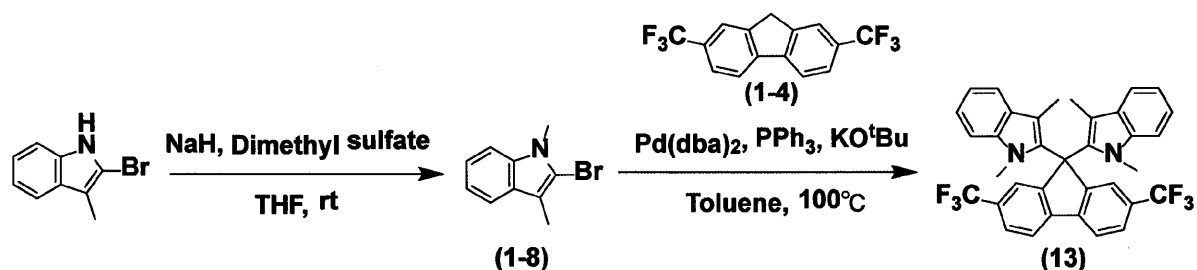
なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 712$  ( $M^+$ ) にピークが確認され、合成例 2 で得られた化合物が化合物 (12) であることが同定された。

< 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。

【0069】

【化9】



10

【0070】

(化合物 (1-8) の合成)

アルゴン気流下、55%水素化ナトリウム 1.04 g (24.0 mmol) とテトラヒドロフラン 80 ml を混合し、氷冷した。次いで、2-ブロモ-3-メチル-1H-インドール 4.20 g (20.0 mmol) を含むテトラヒドロフラン溶液 20 ml を 10 分かけて滴下した。15 分撹拌した後、ジメチル硫酸 2.9 ml (30.0 mmol) を加え、室温で 15 時間撹拌した。反応溶液に水を加え、ジエチルエーテルで抽出した。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、目的の化合物 (1-8) の白色固体 (収量 3.99 g、収率 89%) を得た。

20

【0071】

(化合物 (13) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した化合物 (1-4) 0.906 g (3.00 mmol)、化合物 (1-8) 1.61 g (7.20 mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 0.0863 g (0.15 mmol)、トリフェニルホスフィン 0.0787 g (0.30 mmol)、tert-ブトキシカリウム 0.404 g (3.60 mmol) をトルエン 30 ml に溶解させ、100℃で 17 時間撹拌した。室温まで冷却後、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、目的の化合物 (13) の白色固体 (収量 1.02 g、収率 58%) を得た。更に、昇華精製を行い、純度 99.0% 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

【0072】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 588$  ( $M^+$ ) にピークが確認され、合成例 3 で得られた化合物が化合物 (13) であることが同定された。

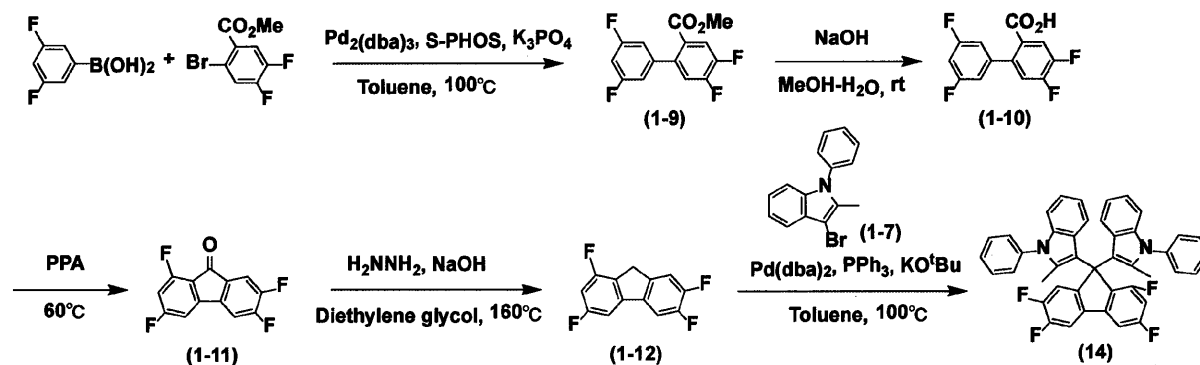
< 合成例 4 >

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。

【0073】

40

## 【化 10】



10

## 【0074】

(化合物(1-9)の合成)

アルゴン気流下、2-ブロモ-4,5-ジフルオロ安息香酸メチル 5.00 g (19.9 mmol)、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸 3.79 g (24.0 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.366 g (0.40 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 0.329 g (0.80 mmol)、リン酸カリウム三塩基酸 12.78 g (60.0 mmol)をトルエン 100 ml に溶解させ、加熱還流下で 20 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、目的の化合物(1-9)の白色固体(収量 4.64 g、収率 82%)を得た。

20

## 【0075】

(化合物(1-10)の合成)

上記の反応により合成した化合物(1-9) 6.85 g (16.3 mmol)を、水酸化ナトリウムを 80 mmol 含む水 40 ml とメタノール 40 ml に溶解させ、室温で 15 時間攪拌した。反応液に塩酸を加えて酸性にし、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後、減圧下で濃縮し、目的の化合物(1-10)の白色固体(収量 4.23 g、収率 96%)を得た。

30

## 【0076】

(化合物(1-11)の合成)

上記の反応により合成した化合物(1-10) 6.16 g (15.6 mmol)と、ポリリン酸 50 g とを混合し、60 で 20 時間攪拌した。室温まで冷却後、反応溶液を水 500 ml に加え、ジエチルエーテルで抽出した。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、目的の化合物(1-11)の白色固体(収量 2.95 g、収率 75%)を得た。

## 【0077】

(化合物(1-12)の合成)

上記の反応により合成した化合物(1-11) 2.95 g (11.7 mmol)と、98%ヒドラジン 1.50 g (46.8 mmol)、水酸化ナトリウム 2.20 g (55.0 mmol)、ジエチレングリコール 150 ml を混合し、180 で 20 時間攪拌した。室温まで冷却後、クロロホルムにて抽出した。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、目的の化合物(1-12)の白色固体(収量 2.48 g、収率 89%)を得た。

40

## 【0078】

(化合物(14)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した化合物(1-12) 0.476 g (2.0 mmol)、化合物(1-7) 1.37 g (4.80 mmol)、ビス(ジベンジリデ

50

ンアセトン)パラジウム(0)0.0575g(0.10mmol)、トリフェニルホスフィン0.0524g(0.20mmol)、tert-ブトキシカリウム0.269g(2.40mmol)をトルエン20mlに溶解させ、100で17時間攪拌した。室温まで冷却後、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、目的の化合物(14)の白色固体(収量0.91g、収率70%)を得た。更に、昇華精製を行い、純度99.0%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、 $m/z = 648$  ( $M^+$ )にピークが確認され、合成例4で得られた化合物が化合物(14)であることが同定された。

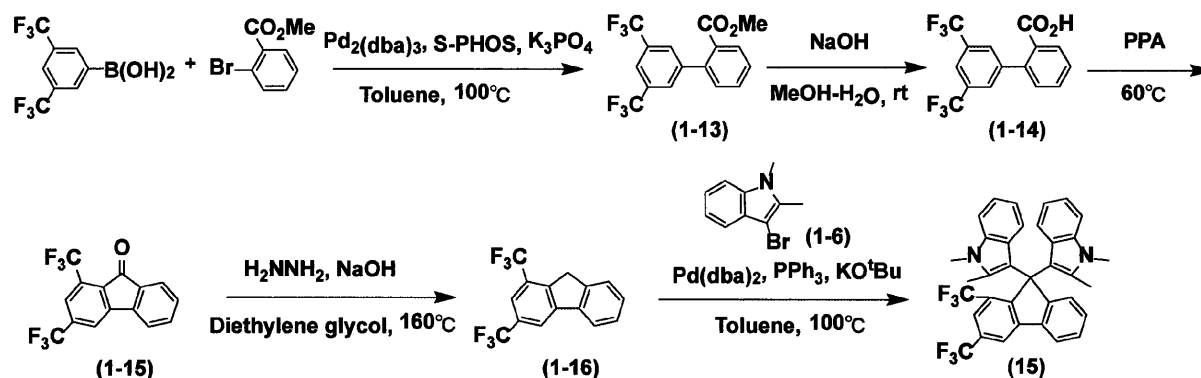
10

<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。

#### 【0080】

##### 【化11】



20

#### 【0081】

(化合物(1-13)の合成)

アルゴン気流下、2-ブロモ安息香酸メチル4.30g(20.0mmol)、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル硼酸6.19g(24.0mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)0.366g(0.40mmol)、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0.329g(0.80mmol)、リン酸カリウム三塩基酸12.78g(60.0mmol)をトルエン100mlに溶解させ、加熱還流下で8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、目的の化合物(1-13)の白色固体(収量6.13g、収率88%)を得た。

30

#### 【0082】

(化合物(1-14)の合成)

上記の反応により合成した化合物(1-13)6.13g(17.6mmol)を、水酸化ナトリウムを80mmol含む水40mlとメタノール40mlに溶解させ、室温で15時間攪拌した。反応液に塩酸を加えて酸性にし、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後、減圧下で濃縮し、目的の化合物(1-14)の白色固体(収量5.41g、収率92%)を得た。

40

#### 【0083】

(化合物(1-15)の合成)

上記の反応により合成した化合物(1-14)5.41g(16.1mmol)と、ポリリン酸50gとを混合し、60で22時間攪拌した。室温まで冷却後、反応溶液を水500mlに加え、ジエチルエーテルで抽出した。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、目的の化合

50

物(1-15)の白色固体(収量4.02g、収率79%)を得た。

【0084】

(化合物(1-16)の合成)

上記の反応により合成した化合物(1-15)4.02g(12.7mmol)と、98%ヒドラジン1.63g(50.8mmol)、水酸化ナトリウム2.40g(60.0mmol)、ジエチレングリコール150mlを混合し、180で20時間撹拌した。室温まで冷却後、クロロホルムにて抽出した。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、目的の化合物(1-16)の白色固体(収量3.26g、収率85%)を得た。

【0085】

(化合物(15)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した化合物(1-16)0.906g(3.00mmol)、化合物(1-6)1.61g(7.20mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)0.0863g(0.15mmol)、トリフェニルホスフィン0.0787g(0.30mmol)、tert-ブトキシカリウム0.404g(3.60mmol)をトルエン30mlに溶解させ、100で20時間撹拌した。室温まで冷却後、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、目的の化合物(11)の白色固体(収量1.25g、収率71%)を得た。更に、昇華精製を行い、純度99.0%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。

【0086】

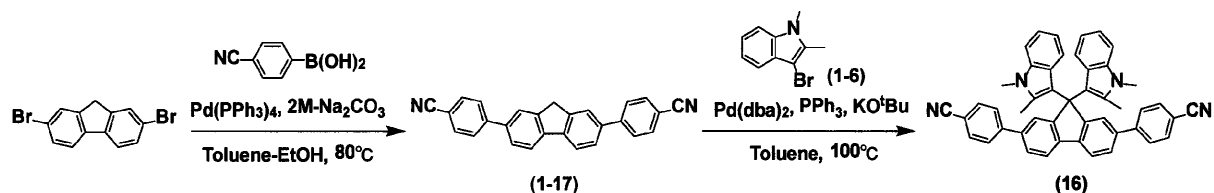
なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 588 (M^+)$ にピークが確認され、合成例5で得られた化合物が化合物(15)であることが同定された。

<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。

【0087】

【化12】



30

【0088】

(化合物(1-17)の合成)

アルゴン気流下、2,7-ジブロモ-9H-フルオレン6.48g(20.0mmol)、4-シアノフェニルボロン酸7.06g(48.0mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)1.39g(1.20mmol)をトルエン120mlとエタノール30mlに溶解させた。次いで、炭酸ナトリウム120.0mmolを含む水溶液60mlを加え、加熱還流下で18時間撹拌した。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、目的の化合物(1-17)の白色固体(収量6.64g、収率90%)を得た。

【0089】

(化合物(16)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した化合物(1-17)1.11g(3.00mmol)、化合物(1-6)1.61g(7.20mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)0.0863g(0.15mmol)、トリフェニルホスフィン0.0787g(0.30mmol)、tert-ブトキシカリウム0.404g(

40

50

3.60 mmol) をトルエン 30 ml に溶解させ、100 で 20 時間攪拌した。室温まで冷却後、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、目的の化合物 (11) の白色固体 (収量 1.02 g、収率 52%) を得た。更に、昇華精製を行い、純度 99.0% 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。

#### 【0090】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 654$  ( $M^+$ ) にピークが確認され、合成例 6 で得られた化合物が化合物 (16) であることが同定された。

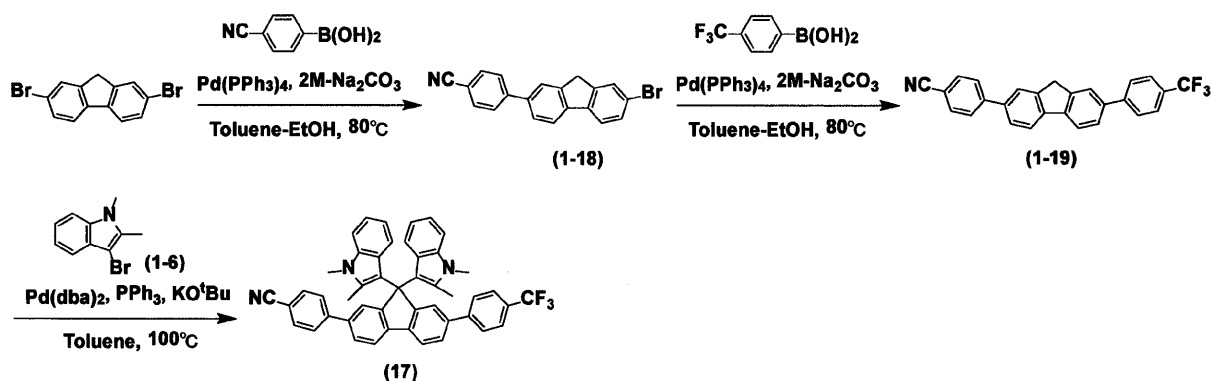
#### < 合成例 7 >

下記化合物 (17) を以下の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

10

#### 【0091】

#### 【化 13】



20

#### 【0092】

#### (化合物 (1-18) の合成)

アルゴン気流下、2,7-ジブロモ-9H-フルオレン 6.48 g (20.0 mmol)、4-シアノフェニルボロン酸 2.35 g (16.0 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.347 g (0.30 mmol) をトルエン 50 ml とエタノール 15 ml に溶解させた。次いで、炭酸ナトリウム 48.0 mmol を含む水溶液 24 ml を加え、加熱還流下で 8 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、目的の化合物 (1-18) の白色固体 (収量 3.04 g、収率 55%) を得た。

30

#### 【0093】

#### (化合物 (1-19) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した化合物 (1-18) 1.52 g (4.40 mmol)、4-(トリフルオロ)フェニルボロン酸 0.920 g (4.84 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.104 g (0.090 mmol) をトルエン 15 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 13 mmol を含む水溶液 6.5 ml を加え、加熱還流下で 12 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、目的の化合物 (1-19) の白色固体 (収量 1.63 g、収率 90%) を得た。

40

#### 【0094】

#### (化合物 (17) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した化合物 (1-19) 1.23 g (3.00 mmol)、化合物 (1-6) 1.61 g (7.20 mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 0.0863 g (0.15 mmol)、トリフェニルホスフィン 0.0787 g (0.30 mmol)、tert-ブトキシカリウム 0.404 g (

50

3.60 mmol) をトルエン 30 ml に溶解させ、100 で 20 時間攪拌した。室温まで冷却後、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、目的の化合物 (11) の白色固体 (収量 1.36 g、収率 65%) を得た。更に、昇華精製を行い、純度 99.0% 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。

【0095】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 697$  ( $M^+$ ) にピークが確認され、合成例 7 で得られた化合物が化合物 (17) であることが同定された。

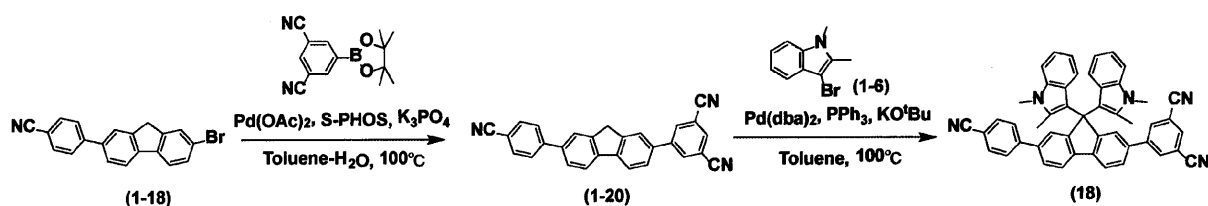
< 合成例 8 >

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。

10

【0096】

【化 14】



【0097】

20

(化合物 (1-20) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した化合物 (1-18) 1.52 g (4.40 mmol)、5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-1,3-ベンゼンジカルボニトリル 1.34 g (5.28 mmol)、酢酸パラジウム (0) 0.036 g (0.16 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 0.132 g (0.32 mmol)、リン酸カリウム三塩基酸 2.80 g (13.2 mmol) をトルエン 40 ml と水 1 ml に溶解させ、加熱還流下で 20 時間攪拌した。室温まで冷却後、減圧下で濃縮し、水を加えた後、クロロホルムで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、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、目的の化合物 (1-20) の白色固体 (収量 1.23 g、収率 71%) を得た。

30

【0098】

(化合物 (18) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した化合物 (1-20) 1.23 g (3.12 mmol)、化合物 (1-6) 1.61 g (7.20 mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム (0) 0.0863 g (0.15 mmol)、トリフェニルホスフィン 0.0787 g (0.30 mmol)、tert-ブトキシカリウム 0.404 g (3.60 mmol) をトルエン 30 ml に溶解させ、100 で 15 時間攪拌した。室温まで冷却後、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、目的の化合物 (11) の白色固体 (収量 1.34 g、収率 63%) を得た。更に、昇華精製を行い、純度 99.0% 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。

40

【0099】

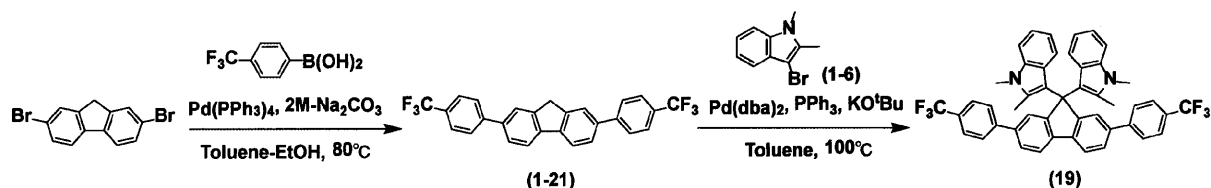
なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 679$  ( $M^+$ ) にピークが確認され、合成例 8 で得られた化合物が化合物 (18) であることが同定された。

< 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。

【0100】

## 【化 15】



## 【0101】

(化合物(1-21)の合成)

アルゴン気流下、2,7-ジブロモ-9H-フルオレン 3.24 g (10.0 mmol)、4-(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸 4.56 g (24.0 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.578 g (0.50 mmol)をトルエン 30 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 30 mmol を含む水溶液 15 ml を加え、加熱還流下で 18 時間攪拌した。室温まで冷却後、反応溶液に水を加え、トルエンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的の化合物(1-21)の白色固体(収量 3.91 g、収率 86%)を得た。

10

## 【0102】

(化合物(19)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した化合物(1-21) 1.36 g (3.00 mmol)、化合物(1-6) 1.61 g (7.20 mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 0.0863 g (0.15 mmol)、トリフェニルホスフィン 0.0787 g (0.30 mmol)、tert-ブトキシカリウム 0.404 g (3.60 mmol)をトルエン 30 ml に溶解させ、100℃で 20 時間攪拌した。室温まで冷却後、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、目的の化合物(11)の白色固体(収量 1.24 g、収率 56%)を得た。更に、昇華精製を行い、純度 99.0% 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

## 【0103】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、 $m/z = 740$  ( $M^+$ )にピークが確認され、合成例 9 で得られた化合物が化合物(19)であることが同定された。

30

## 【0104】

得られた化合物の  $E_{ST}$  を、以下の方法で計算して求めた。

## 【0105】

( $E_{ST}$  の算出)

化合物の分子軌道計算による構造最適化および電子密度分布の算出は、分子軌道計算用ソフトウェアとして米国 Gaussian 社製の Gaussian 09 を使用し、汎関数として B3LYP、基底関数として 6-31+G(d,p) を用いて実施した。

汎関数として B3LYP、基底関数として 6-31+G(d,p) を用いた構造最適化計算から、さらに時間依存密度汎関数法(Time-Dependent DFT)による励起状態計算を実施して、 $S_1$ 、 $T_1$  のエネルギー準位(それぞれ  $E(S_1)$ 、 $E(T_1)$ )

40

を求めて、 $E_{ST} = |E(S_1) - E(T_1)|$  として算出した。計算結果を表 3 に示す。

## 【0106】



【表 3】

合成化合物	$\Delta E_{ST}$
化合物(11)	0.10 eV
化合物(12)	0.11 eV
化合物(13)	0.18 eV
化合物(14)	0.29 eV
化合物(15)	0.22 eV
化合物(16)	0.21 eV
化合物(17)	0.20 eV
化合物(18)	0.20 eV
化合物(19)	0.30 eV

10

## 【0107】

計算の結果、本実施形態の化合物(11)～(19)は、何れも、0.3 eV以下の非常に小さい  $E_{ST}$  を有することが分かった。

## 【0108】

(化合物(22)の合成)

アルゴン気流下、3-アミノビフェニル 2.49 g (14.7 mmol)、3-ブロモビフェニル 3.50 g (15.0 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.184 g (0.20 mmol)、トリス(シクロヘキシル)ホスフィン 0.112 g (0.40 mmol)、tert-ブトキシナトリウム 2.16 g (22.5 mmol)を脱水トルエン 110 ml に混合し、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、目的のビス(3-ピフェニリル)アミンの白色粉末(収量 4.02 g、収率 85%)を得た。

20

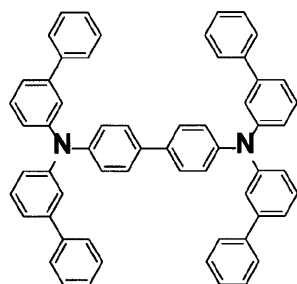
アルゴン気流下、ビス(3-ピフェニリル)アミン 1.76 g (5.50 mmol)、4,4'-ジブロモビフェニル 0.78 g (2.50 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.046 g (0.050 mmol)、トリ(tert-ブチル)ホスフィン 0.12 mmolを含むトルエン溶液 0.12 ml、tert-ブトキシナトリウム 0.72 g (7.50 mmol)を脱水トルエン 120 ml に混合し、加熱還流下で19時間攪拌した。室温まで冷却後、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的の化合物(22)の白色粉末(収量 4.02 g、収率 85%)を得た。更に、昇華精製を行い、純度 99.0%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

化合物(22)(N,N,N',N'-テトラキス(3-ピフェニリル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン)が下記の構造を有する。

## 【0109】

## 【化16】



(22)

40

## 【0110】

< 実施例 1 >

50

ガラス基板上にRFスパッタ法で、ITO透明電極を100nmの厚さに成膜し、パターンニングした。このITO透明電極付きガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。透明電極表面をUV/O<sub>3</sub>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 $1 \times 10^{-4}$  Pa以下まで減圧した。

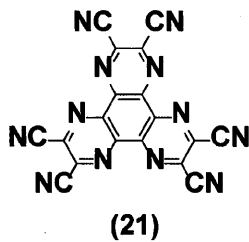
【0111】

次いで減圧状態を保ったまま、下記の構造を有するジピラジノ[2,3-f:2',3'-h]キノキサリン-2,3,6,7,10,11-ヘキサカルボニトリル(21)(Aldrich製)を蒸着速度0.1nm/secで5nmの厚さに蒸着し、ホール注入層とした。

10

【0112】

【化17】



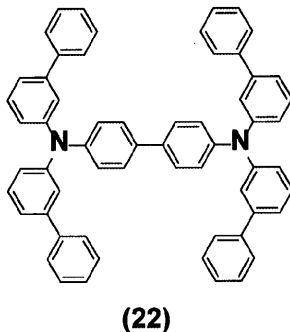
20

【0113】

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

【0114】

【化18】



30

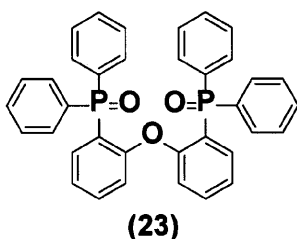
【0115】

更に、減圧状態を保ったまま、ホスト材料として、下記の構造を有するビス[2-(ジフェニルホスフィノ)フェニル]エーテルオキシド(23)(Aldrich製)と、ドーパントとして本実施形態の化合物(11)とを、質量比90:10で、全体の蒸着速度0.1nm/secとして20nmの厚さに蒸着し発光層とした。

40

【0116】

【化19】



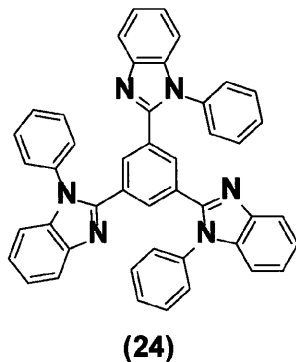
50

【 0 1 1 7 】

更に、減圧状態を保ったまま、下記の構造を有する 1, 3, 5 - トリス ( 1 - フェニル - 1 H - ベンゾイミダゾール - 2 - イル ) ベンゼン ( 2 4 ) ( A l d r i c h 製 ) を蒸着速度 0 . 1 n m / s e c で 3 0 n m の厚さに蒸着し、電子輸送層とした。

【 0 1 1 8 】

【 化 2 0 】



10

【 0 1 1 9 】

次いで、L i F を蒸着速度 0 . 1 n m / s e c で 0 . 5 n m の厚さに蒸着し、電子注入層とし、陰極として A l を 1 0 0 n m 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。

20

【 0 1 2 0 】

作製した有機電界発光素子について、電流密度 1 0 m A / c m <sup>2</sup> における駆動時の外部量子効率 ( E Q E ) および最大発光波長 ( m a x ) を測定した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 2 1 】

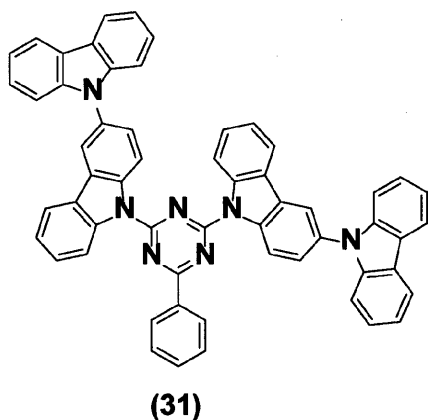
< 実施例 2 ~ 2 1、比較例 1 >

化合物 ( 1 1 ) の代わりに表 4 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。これらの素子の電流密度 1 0 m A / c m <sup>2</sup> における駆動時の外部量子効率 ( E Q E ) および最大発光波長 ( m a x ) を表 4 に示す。なお、比較例化合物 ( 3 1 ) ( C h e m i e l i v a P h a r m a c e u t i c a l 製 ) は下記に示す構造である。

30

【 0 1 2 2 】

【 化 2 1 】



40

【 0 1 2 3 】

【表 4】

素子作製例	発光層ドーパント	外部量子効率 EQE	最大発光波長 $\lambda_{\max}$
実施例1	化合物(11)	8.3%	460 nm
実施例2	化合物(12)	8.0%	460 nm
実施例3	化合物(13)	7.8%	465 nm
実施例4	化合物(14)	6.8%	450 nm
実施例5	化合物(15)	7.4%	455 nm
実施例6	化合物(16)	7.4%	465 nm
実施例7	化合物(17)	6.8%	460 nm
実施例8	化合物(18)	7.0%	462 nm
実施例9	化合物(19)	6.8%	460 nm
実施例10	I-1	6.3%	450 nm
実施例11	I-2	7.2%	455 nm
実施例12	I-4	8.0%	460 nm
実施例13	I-8	7.8%	465 nm
実施例14	I-9	7.5%	455 nm
実施例15	I-10	7.4%	451 nm
実施例16	I-12	7.8%	460 nm
実施例17	I-13	7.3%	465 nm
実施例18	I-14	7.6%	455 nm
実施例19	I-17	6.5%	450 nm
実施例20	I-18	6.8%	460 nm
実施例21	I-20	6.3%	460 nm
比較例1	比較化合物(31)	5.8%	493 nm

10

20

## 【0124】

実施例1～21の結果より、本実施形態に用いた化合物は、有機電界発光素子の発光層ドーパントとして用いた場合に、比較化合物(31)よりも、青色の色純度が高く且つ高い発光効率を実現することが示された。

## 【符号の説明】

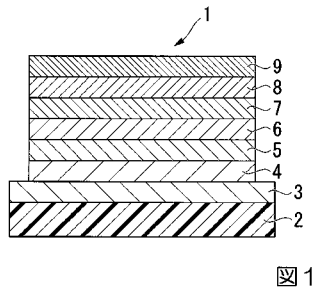
30

## 【0125】

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

40

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 池部 桐生

東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC07 DD53 DD59 DD66 DD68 DD69  
4C204 BB05 CB03 DB11 DB23 EB03 FB03 FB08 GB01

专利名称(译)	用于有机电致发光元件的化合物和使用该化合物的有机电致发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2019169641A</a>	公开(公告)日	2019-10-03
申请号	JP2018057235	申请日	2018-03-23
[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		
发明人	矢内 直子 池部 桐生		
IPC分类号	H01L51/50 C07D209/10 C07D209/24 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/14.B C07D209/10 C07D209/24 C09K11/06.645		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD68 3K107/DD69 4C204/BB05 4C204/CB03 4C204/DB11 4C204/DB23 4C204/EB03 4C204/FB03 4C204/FB08 4C204/GB01		
代理人(译)	塔奈澄夫 饭田正人 荻野AkiraHiro		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

解决的问题：提供一种能够以高效率和高色纯度获得蓝光发射的用于有机电致发光装置的化合物，以及使用该化合物的有机电致发光装置。式(1)表示的有机电致发光元件用化合物。(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>是C1-5烷基或取代/未取代的苯基；位置F<sub>9</sub>是与位置I<sub>1</sub>或I<sub>2</sub>和位置I<sub>3</sub>或I<sub>4</sub>组合，I<sub>1</sub>或I<sub>2</sub>和I<sub>3</sub>或I<sub>4</sub>绑定的位置/sub>为H，或C1-5烷基，或取代/未取代的苯基；在F<sub>1</sub>到F<sub>8</sub>的1-4位是，-F，-CF<sub>3</sub>和其他取代基被取代，并且其他位置F<sub>1</sub>至F<sub>8</sub>被未取代)[选型图]图1

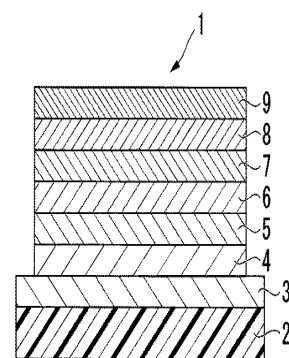


图1