

(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2004-277368

(P2004-277368A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 13/567</b>	C07C 13/567	3K007
<b>C07C 43/267</b>	C07C 43/267	4H006
<b>C09K 11/06</b>	C09K 11/06 610	
<b>H05B 33/14</b>	C09K 11/06 690	
<b>H05B 33/22</b>	H05B 33/14 B	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 67 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-73238 (P2003-73238)  
 (22) 出願日 平成15年3月18日 (2003.3.18)

(71) 出願人 000005887  
 三井化学株式会社  
 東京都港区東新橋一丁目5番2号  
 (72) 発明者 戸谷 由之  
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内  
 (72) 発明者 島村 武彦  
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内  
 (72) 発明者 田辺 良満  
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内  
 (72) 発明者 塚田 英孝  
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

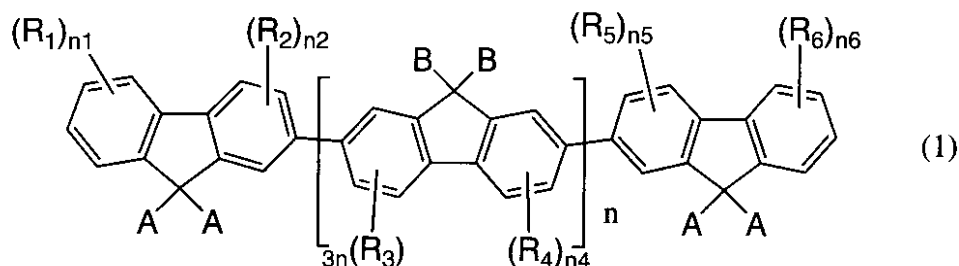
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオレン化合物、および該フルオレン化合物を含有する有機電界発光素子

(57) 【要約】

【解決手段】 一般式(1)で表されるフルオレン化合物。

【化1】



10

〔式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> は、それぞれ独立に置換基を表し、n<sub>1</sub> ~ n<sub>6</sub> は0または1 ~ 3の整数を表し、R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> はそれぞれ隣接する基と共に、環を形成していてもよく、AおよびBは同一の基ではなく、直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、nは1または2を表す。但、AおよびBが同時にアリール基になる場合を除く〕

【効果】 新規なフルオレン化合物、および発光効率が高く、発光寿命が長く、耐久性に優れた有機電界発光素子を提供する。

【選択図】 なし

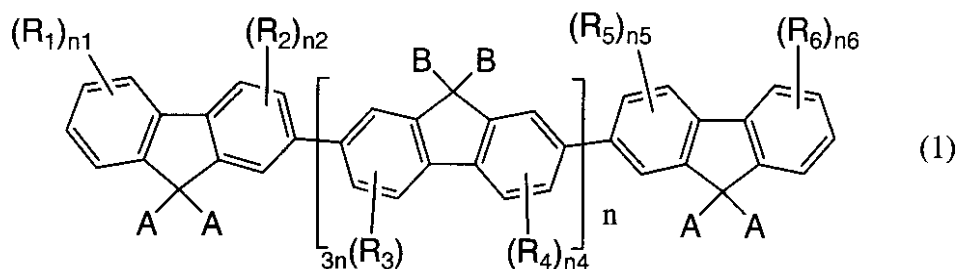
20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式(1)で表されるフルオレン化合物。

## 【化 1】



10

〔式中、 $R_1 \sim R_6$  は、それぞれ独立に置換基を表し、 $n_1 \sim n_6$  は 0 または 1 ~ 3 の整数を表し、 $R_1 \sim R_6$  はそれぞれ隣接する基と共に、環を形成していてもよく、A および B は同一の基ではなく、直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、 $n$  は 1 または 2 を表す。但、A および B が同時にアリール基になる場合を除く〕

## 【請求項 2】

一般式(1)で表されるフルオレン化合物において、A および B の一方が直鎖、分岐または環状のアルキル基であり、他方が置換または未置換のアラルキル基である請求項 1 記載のフルオレン化合物。

20

## 【請求項 3】

一般式(1)で表されるフルオレン化合物において、A および B の一方が直鎖または分岐のアルキル基であり、他方が環状のアルキル基である請求項 1 記載のフルオレン化合物。

## 【請求項 4】

一对の電極間に、一般式(1)で表されるフルオレン化合物を少なくとも 1 種含有する層を少なくとも一層挟持してなる有機電界発光素子。

## 【請求項 5】

一般式(1)で表されるフルオレン化合物を含有する層が、発光層である請求項 4 記載の有機電界発光素子。

30

## 【請求項 6】

一般式(1)で表されるフルオレン化合物を含有する層が、正孔注入輸送層である請求項 4 記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 7】

一对の電極間に、さらに、正孔注入輸送層を有する請求項 4, 5 または 6 に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 8】

一对の電極間に、さらに、電子注入輸送層を有する請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なフルオレン化合物および該フルオレン化合物を含有してなる有機電界発光素子に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、無機電界発光素子は、例えば、バックライトなどのパネル型光源として使用されてきたが、該発光素子を駆動させるには、交流の高電圧が必要である。最近になり、発光材料に有機材料を用いた有機電界発光素子(有機エレクトロルミネッセンス素子:有機 EL 素子)が開発された〔例えば、非特許文献 1 参照〕。有機電界発光素子は蛍光性有機化合物を含む薄膜を、陽極と陰極間に挟持した構造を有し、該薄膜に電子および正孔(ホール

50

)を注入して、再結合させることにより励起子(エキシントン)を生成させ、この励起子が失活する際に放出される光を利用して発光する素子である。有機電界発光素子は、数V~数十V程度の直流の低電圧で発光が可能であり、また、蛍光性有機化合物の種類を選択することにより、種々の色(例えば、赤色、青色、緑色)の発光が可能である。このような特徴を有する有機電界発光素子は種々の発光素子、表示素子等への応用が期待されている。しかしながら、一般に、発光輝度が低く、実用上充分ではない。

発光輝度を向上させる方法として、発光層に、ホスト材料としてトリス(8-キノリノレート)アルミニウム等を使用し、ゲスト化合物(ドーパント)としてクマリン誘導体、ピラン誘導体を使用した有機電界発光素子が提案されている[非特許文献2参照]。また、発光層の材料として、アントラセン誘導体を用いた有機電界発光素子が提案されている(例えば、特許文献1、特許文献2参照)。また、発光層のゲスト化合物として、アントラセン誘導体を使用した有機電界発光素子が提案されている(例えば、特許文献3、特許文献4参照)。

10

しかしながら、これらの発光素子も十分な発光輝度、発光寿命を有しているとは言いがたい。

また、フルオレン化合物を発光材料として使用する有機電界発光素子が開示されている(例えば、特許文献5、特許文献6、非特許文献3参照)。しかしながら、これらの発光素子も十分な発光輝度、発光寿命を有しているとは言いがたい。また、特許文献7には、9,9-ジメチル-9Hフルオレンの3量体を発光材料として使用する有機電界発光素子が開示されており、輝度劣化の少ない発光素子として記述されているが、本発明者らが該化合物を薄膜形成し、有機電界発光素子を作成したところ、高温での安定性が悪く、素子が結晶化することが確認された。

20

現在では、さらなる高輝度化、長寿命化が望まれていおり、その為に薄膜安定性の高い(結晶化しにくい)発光材料が望まれている。

#### 【0003】

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)

【非特許文献2】J. Appl. Phys., 65, 3610 (1989)

【非特許文献3】J. Am. Chem. Soc., 124, 11576 (2002)

【特許文献1】特開平8-12600号公報

【特許文献2】特開平11-111458号公報

30

【特許文献3】特開平10-36832号公報

【特許文献4】特開平10-294179号公報

【特許文献5】特開平11-273863号公報

【特許文献6】特開2002-326965号公報

【特許文献7】特開2003-55275号公報

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、新規なフルオレン化合物を提供することである。さらに詳しくは、例えば、有機電界発光素子の発光材料として、好適に使用することができるフルオレン化合物を提供することである。

40

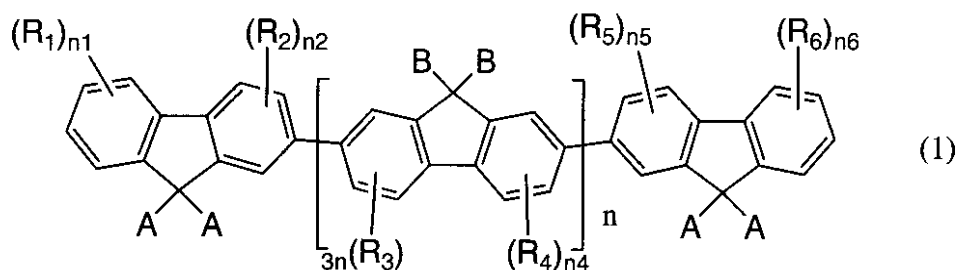
#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために、種々のフルオレン化合物、特に、有機電界発光素子の発光材料に好適に使用できるフルオレン化合物に関して鋭意検討を行った結果、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、1 一般式(1)で表されるフルオレン化合物、

#### 【0006】

##### 【化2】



## 【0007】

〔式中、 $R_1 \sim R_6$  は、それぞれ独立に置換基を表し、 $n_1 \sim n_6$  は0または1～3の整数を表し、 $R_1 \sim R_6$  はそれぞれ隣接する基と共に、環を形成していてもよく、AおよびBは同一の基ではなく、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、 $n$  は1または2を表す。但、AおよびBが同時にアリール基になる場合を除く〕

2 一般式(1)で表されるフルオレン化合物において、AおよびBの一方が直鎖、分岐または環状のアルキル基であり、他方が置換または未置換のアラルキル基である 1 記載のフルオレン化合物、

3 一般式(1)で表されるフルオレン化合物において、AおよびBの一方が直鎖または分岐のアルキル基であり、他方が環状のアルキル基である 1 記載のフルオレン化合物、

4 一对の電極間に、一般式(1)で表されるフルオレン化合物を少なくとも1種含有する層を少なくとも一層挟持してなる有機電界発光素子、

5 一般式(1)で表されるフルオレン化合物を含有する層が、発光層である 4 記載の有機電界発光素子、

6 一般式(1)で表されるフルオレン化合物を含有する層が、正孔注入輸送層である 4 記載の有機電界発光素子、

7 一对の電極間に、さらに、正孔注入輸送層を有する 4、5 または 6 に記載の有機電界発光素子、

8 一对の電極間に、さらに、電子注入輸送層を有する 4～7 のいずれかに記載の有機電界発光素子、

に関するものである。

## 【0008】

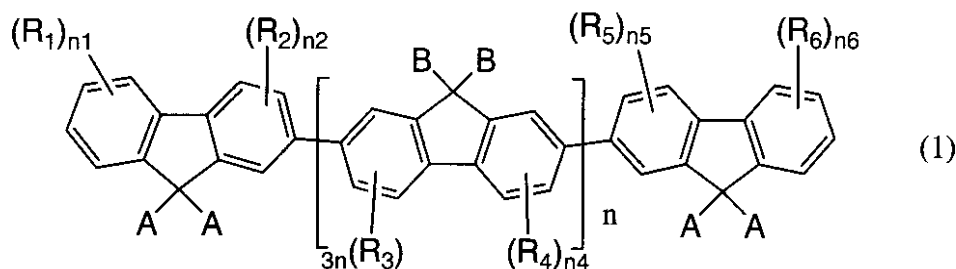
## 【発明の実施の形態】

以下、本発明に関し詳細に説明する。

本発明のフルオレン化合物は一般式(1)で表される化合物である。

## 【0009】

## 【化3】



## 【0010】

〔式中、 $R_1 \sim R_6$  は、それぞれ独立に置換基を表し、 $n_1 \sim n_6$  は0または1～3の整数を表し、 $R_1 \sim R_6$  はそれぞれ隣接する基を共に、環を形成していてもよく、AおよびBは同一の基ではなく、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、 $n$  は1または2を表す。但、Aお

10

20

30

40

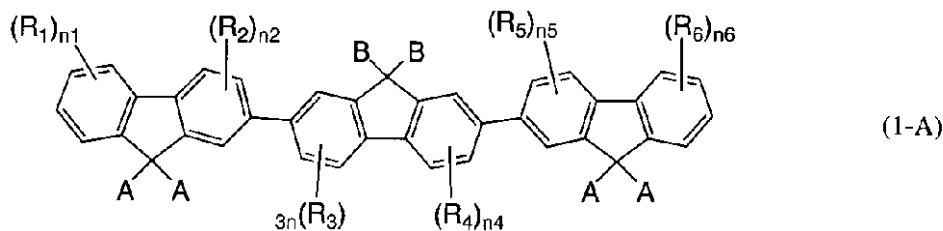
50

よび B が同時にアリール基になる場合を除く]

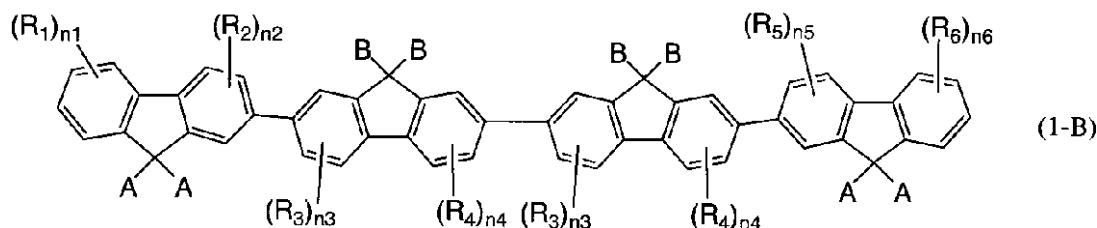
本発明の一般式(1)で表されるフルオレン化合物は n の値に応じて以下の(1-A)または(1-B)の2種の構造をとる。

【0011】

【化4】



10



20

【0012】

[式中、 $R_1 \sim R_6$ 、 $n_1 \sim n_6$ 、AおよびBは一般式(1)と同様の意味を表す]好ましくは、(1-A)である。

一般式(1)で表されるフルオレン化合物において、 $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立に置換基を表し、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換または未置換のアミノ基、エステル基、炭素数1~10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1~10の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、炭素数7~20の置換または未置換のアラルキル基、炭素数7~20の置換または未置換のアラルキルオキシ基、炭素数4~20の置換または未置換のアリール基または炭素数4~20の置換または未置換のアリールオキシ基を表し、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換または未置換のアミノ基、炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、炭素数7~16の置換または未置換のアラルキル基、炭素数7~16の置換または未置換のアラルキルオキシ基、炭素数4~16の置換または未置換のアリール基または炭素数4~16の置換または未置換のアリールオキシ基を表す。

30

また、 $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ隣接する基と共に環を形成していてもよい。

$R_1 \sim R_6$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等を挙げることができる。

$R_1 \sim R_6$ の置換または未置換のアミノ基としては、例えば、アミノ基、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N-n-プロピルアミノ基、N-iso-プロピルアミノ基、N-n-ブチルアミノ基、N-iso-ブチルアミノ基、N-sec-ブチルアミノ基、N-tert-ブチルアミノ基、N-n-ペンチルアミノ基、N-シクロペンチルアミノ基、N-n-ヘキシルアミノ基、N-シクロヘキシルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N-フェネチルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N-(1-ナフチル)アミノ基、N-(2-ナフチル)アミノ基、N-(4-フェニルフェニル)アミノ基、N-(3-フェニルフェニル)アミノ基、N-(2-フェニルフェニル)アミノ基、N-(4-メチルフェニル)アミノ基、N-(2-メチルフェニル)アミノ基、N-(2-アントラニル)アミノ基、N-(9-アントラニル)アミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジ-n-プロピルアミノ基、N,N-ジ-iso-プロピルアミノ基、N,N-ジ-n-ブチルアミノ基、N,N-ジ-iso-ブチルアミノ基、N,N

40

50

- ジ - s e c - ブチルアミノ基、N, N - ジ - n - ペンチルアミノ基、N, N - ジシクロペンチルアミノ基、N, N - ジシクロヘキシルアミノ基、N, N - ジベンジルアミノ基、N, N - ジフェネチルアミノ基、N - メチル - N - エチルアミノ基、N - メチル - N - n - プロピルアミノ基、N - メチル - N - i s o - プロピルアミノ基、N - メチル - N - n - ブチルアミノ基、N - メチル - N - t e r t - ブチルアミノ基、N - メチル - N - シクロペンチルアミノ基、N - メチル - N - シクロヘキシルアミノ基、N - メチル - N - ベンジルアミノ基、N - メチル - N - フェネチルアミノ基、N - エチル - N - t e r t - ブチルアミノ基、N - エチル - N - シクロヘキシルアミノ基、N - エチル - N - ベンジルアミノ基、N - i s o - プロピル - N - シクロペンチルアミノ基、N - i s o - プロピル - N - シクロヘキシルアミノ基、N - i s o - プロピル - N - ベンジルアミノ基、N - t e r t - ブチル - N - シクロヘキシルアミノ基、N - t e r t - ブチル - N - ベンジルアミノ基、N - シクロペンチル - N - ベンジルアミノ基、N - シクロヘキシル - N - ベンジルアミノ基、N, N - ジフェニルアミノ基、N, N - ジ ( 1 - ナフチル ) アミノ基、N, N - ジ ( 2 - ナフチル ) アミノ基、N, N - ジ ( 4 - フェニルフェニル ) アミノ基、N, N - ( 4 - メチルフェニル ) アミノ基、N, N - ジ ( 3 - メチルフェニル ) アミノ基、N - フェニル - N - ( 1 - ナフチル ) アミノ基、N - フェニル - N - ( 2 - ナフチル ) アミノ基、N - フェニル - N - ( 4 - フェニルフェニル ) アミノ基、N - フェニル - N - ( 4 - メチルフェニル ) アミノ基、N - ( 1 - ナフチル ) - N - ( 4 - フェニルフェニル ) アミノ基を挙げることができる。

10

R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> のエステル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n - プロピルオキシカルボニル基、i s o - プロピルオキシカルボニル基、n - ブチルオキシカルボニル基、i s o - ブチルオキシカルボニル基、t e r t - ブチルオキシカルボニル基、n - ペンチルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、フェニルオキシカルボニル基、1 - ナフチルオキシカルボニル基、2 - ナフチルオキシカルボニル基、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、n - プロピルカルボニルオキシ基、n - ブチルカルボニルオキシ基、t e r t - ブチルカルボニルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、ベンジルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基、1 - ナフチルカルボニルオキシ基、2 - ナフチルカルボニルオキシ基を挙げることができる。

20

#### 【0013】

R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、s e c - ブチル基、t e r t - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t e r t - ペンチル基、n - ヘキシル基、1 - メチルペンチル基、4 - メチル - 2 - ペンチル基、2 - エチルブチル基、n - ヘプチル基、1 - メチルヘキシル基、n - オクチル基、1 - メチルヘプチル基、2 - エチルヘキシル基、2 - プロピルペンチル基、n - ノニル基、2, 2 - ジメチルヘプチル基、2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプチル基、3, 5, 5 - トリメチルヘキシル基、n - デシル基、1 - エチルオクチル基、n - ウンデシル基、1 - メチルデシル基、n - ドデシル基、n - トリデシル基、1 - ヘキシルヘプチル基、n - テトラデシル基、n - ペンタデシル基、1 - ヘプチルオクチル基、n - ヘキサデシル基、n - ヘプタデシル基、1 - オクチルノニル基、n - オクタデシル基、1 - ノニルデシル基、1 - デシルウンデシル基、n - エイコシル基、n - ドコシル基、n - テトラコシル基、シクロヘキシルメチル基、( 1 - イソプロピルシクロヘキシル ) メチル基、2 - シクロヘキシルエチル基、ボルネル基、イソボルネル基、1 - ノルボルニル基、2 - ノルボルナンメチル基、1 - ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクチル基、1 - アダマンチル基、3 - ノルアダマンチル基、1 - アダマンチルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、1 - メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、4 - メチルシクロヘキシル基、3 - メチルシクロヘキシル基、2 - メチルシクロヘキシル基、2, 3 - ジメチルシクロヘキシル基、2, 5 - ジメチルシクロヘキシル基、2, 6 - ジメチルシクロヘキシル基、3, 4 - ジメチルシクロヘキシル基、3, 5 - ジメチルシクロヘキシル基、2, 4, 6 - トリメチルシクロヘキシル基、3,

30

40

50

3, 5 - トリメチルシクロヘキシル基、2, 6 - ジイソプロピルシクロヘキシル基、4 - tert - ブチルシクロヘキシル基、3 - tert - ブチルシクロヘキシル基、4 - フェニルシクロヘキシル基、2 - フェニルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基、シクロテトラデシル基、

## 【0014】

メトキシメチル基、エトキシメチル基、n - ブトキシメチル基、n - ヘキシルオキシメチル基、(2 - エチルブチルオキシ)メチル基、n - オクチルオキシメチル基、n - デシルオキシメチル基、2 - メトキシエチル基、2 - エトキシエチル基、2 - n - プロポキシエチル基、2 - イソプロポキシエチル基、2 - n - ブトキシエチル基、2 - n - ペンチルオキシエチル基、2 - n - ヘキシルオキシエチル基、2 - (2' - エチルブチルオキシ)エチル基、2 - n - ヘプチルオキシエチル基、2 - n - オクチルオキシエチル基、2 - (2' - エチルヘキシルオキシ)エチル基、2 - n - デシルオキシエチル基、2 - n - ドデシルオキシエチル基、2 - n - テトラデシルオキシエチル基、2 - シクロヘキシルオキシエチル基、2 - メトキシプロピル基、3 - メトキシプロピル基、3 - エトキシプロピル基、3 - n - プロポキシプロピル基、3 - イソプロポキシプロピル基、3 - (n - ブトキシ)プロピル基、3 - (n - ペンチルオキシ)プロピル基、3 - (n - ヘキシルオキシ)プロピル基、3 - (2' - エチルブトキシ)プロピル基、3 - (n - オクチルオキシ)プロピル基、3 - (2' - エチルヘキシルオキシ)プロピル基、3 - (n - デシルオキシ)プロピル基、3 - (n - ドデシルオキシ)プロピル基、3 - (n - テトラデシルオキシ)プロピル基、3 - シクロヘキシルオキシプロピル基、4 - メトキシブチル基、4 - エトキシブチル基、4 - n - プロポキシブチル基、4 - イソプロポキシブチル基、4 - n - ブトキシブチル基、4 - n - ヘキシルオキシブチル基、4 - n - オクチルオキシブチル基、4 - n - デシルオキシブチル基、4 - n - ドデシルオキシブチル基、5 - メトキシペンチル基、5 - エトキシペンチル基、5 - n - プロポキシペンチル基、6 - エトキシヘキシル基、6 - イソプロポキシヘキシル基、6 - n - ブトキシヘキシル基、6 - n - ヘキシルオキシヘキシル基、6 - n - デシルオキシヘキシル基、4 - メトキシシクロヘキシル基、7 - エトキシヘプチル基、7 - イソプロポキシヘプチル基、8 - メトキシオクチル基、10 - メトキシデシル基、10 - n - ブトキシデシル基、12 - エトキシドデシル基、12 - イソプロポキシドデシル基、テトラヒドロフルフリル基、

10

20

## 【0015】

2 - (2' - メトキシエトキシ)エチル基、2 - (2' - エトキシエトキシ)エチル基、2 - (2' - n - ブトキシエトキシ)エチル基、3 - (2' - エトキシエトキシ)プロピル基、2 - アリルオキシエチル基、2 - (4' - ペンテニルオキシ)エチル基、3 - アリルオキシプロピル基、3 - (2' - ヘキセニルオキシ)プロピル基、3 - (2' - ヘプテニルオキシ)プロピル基、3 - (1' - シクロヘキセニルオキシ)プロピル基、4 - アリルオキシブチル基、

30

## 【0016】

ベンジルオキシメチル基、2 - ベンジルオキシエチル基、2 - フェネチルオキシエチル基、2 - (4' - メチルベンジルオキシ)エチル基、2 - (2' - メチルベンジルオキシ)エチル基、2 - (4' - フルオロベンジルオキシ)エチル基、2 - (4' - クロロベンジルオキシ)エチル基、3 - ベンジルオキシプロピル基、3 - (4' - メトキシベンジルオキシ)プロピル基、4 - ベンジルオキシブチル基、2 - (ベンジルオキシメトキシ)エチル基、2 - (4' - メチルベンジルオキシメトキシ)エチル基、

40

## 【0017】

フェニルオキシメチル基、4 - メチルフェニルオキシメチル基、3 - メチルフェニルオキシメチル基、2 - メチルフェニルオキシメチル基、4 - メトキシフェニルオキシメチル基、4 - フルオロフェニルオキシメチル基、4 - クロロフェニルオキシメチル基、2 - クロロフェニルオキシメチル基、2 - フェニルオキシエチル基、2 - (4' - メチルフェニルオキシ)エチル基、2 - (4' - エチルフェニルオキシ)エチル基、2 - (4' - メトキシフェニルオキシ)エチル基、2 - (4' - クロロフェニルオキシ)エチル基、2 - (4

50

1 - プロモフェニルオキシ)エチル基、2 - (1' - ナフチルオキシ)エチル基、2 - (2' - ナフチルオキシ)エチル基、3 - フェニルオキシプロピル基、3 - (2' - ナフチルオキシ)プロピル基、4 - フェニルオキシブチル基、4 - (2' - エチルフェニルオキシ)ブチル基、5 - (4' - tert - ブチルフェニルオキシ)ペンチル基、6 - (2' - クロロフェニルオキシ)ヘキシル基、8 - フェニルオキシオクチル基、10 - フェニルオキシデシル基、10 - (3' - クロロフェニルオキシ)デシル基、2 - (2' - フェニルオキシエトキシ)エチル基、3 - (2' - フェニルオキシエトキシ)プロピル基、4 - (2' - フェニルオキシエトキシ)ブチル基、

【0018】

n - ブチルチオメチル基、n - ヘキシルチオメチル基、2 - メチルチオエチル基、2 - エチルチオエチル基、2 - n - ブチルチオエチル基、2 - n - ヘキシルチオエチル基、2 - n - オクチルチオエチル基、2 - n - デシルチオエチル基、3 - メチルチオプロピル基、3 - エチルチオプロピル基、3 - n - ブチルチオプロピル基、4 - エチルチオブチル基、4 - n - プロピルチオブチル基、4 - n - ブチルチオブチル基、5 - エチルチオペンチル基、6 - メチルチオヘキシル基、6 - エチルチオヘキシル基、6 - n - ブチルチオヘキシル基、8 - メチルチオオクチル基、2 - (2' - メトキシエチルチオ)エチル基、4 - (3' - エトキシプロピルチオ)ブチル基、2 - (2' - エチルチオエチルチオ)エチル基、2 - アリルチオエチル基、2 - ベンジルチオエチル基、3 - (4' - メチルベンジルチオ)プロピル基、4 - ベンジルチオブチル基、2 - (2' - ベンジルオキシエチルチオ)エチル基、3 - (3' - ベンジルチオプロピルチオ)プロピル基、2 - フェニルチオエチル基、2 - (4' - メトキシフェニルチオ)エチル基、2 - (2' - フェニルオキシエチルチオ)エチル基、3 - (2' - フェニルチオエチルチオ)プロピル基、

【0019】

2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシプロピル基、3 - ヒドロキシプロピル基、3 - ヒドロキシブチル基、4 - ヒドロキシブチル基、6 - ヒドロキシヘキシル基、5 - ヒドロキシヘブチル基、8 - ヒドロキシオクチル基、10 - ヒドロキシデシル基、12 - ヒドロキシドデシル基、2 - ヒドロキシシクロヘキシル基などの直鎖、分岐または環状のアルキル基を挙げることができる。

【0020】

R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基の具体例としては、例えば、上記の直鎖、分岐または環状のアルキル基から誘導される直鎖、分岐または環状のアルコキシ基を挙げることができる。

【0021】

R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> の置換または未置換のアラルキル基の具体例としては、ベンジル基、 - メチルベンジル基、 - エチルベンジル基、フェネチル基、 - メチルフェネチル基、 - メチルフェネチル基、 , - ジメチルベンジル基、 , - ジメチルフェネチル基、4 - メチルフェネチル基、4 - メチルベンジル基、3 - メチルベンジル基、2 - メチルベンジル基、4 - エチルベンジル基、2 - エチルベンジル基、4 - イソプロピルベンジル基、4 - tert - ブチルベンジル基、2 - tert - ブチルベンジル基、4 - tert - ペンチルベンジル基、4 - シクロヘキシルベンジル基、4 - n - オクチルベンジル基、4 - tert - オクチルベンジル基、4 - アリルベンジル基、4 - ベンジルベンジル基、4 - フェネチルベンジル基、4 - フェニルベンジル基、4 - (4' - メチルフェニル)ベンジル基、4 - メトキシベンジル基、2 - メトキシベンジル基、2 - エトキシベンジル基、4 - n - ブトキシベンジル基、4 - n - ヘブチルオキシベンジル基、4 - n - デシルオキシベンジル基、4 - n - テトラデシルオキシベンジル基、4 - n - ヘプタデシルオキシベンジル基、

【0022】

3 , 4 - ジメトキシベンジル基、4 - メトキシメチルベンジル基、4 - イソプトキシメチルベンジル基、4 - アリルオキシベンジル基、4 - ビニルオキシメチルベンジル基、4 -

10

20

30

40

50

ベンジルオキシベンジル基、4 - フェネチルオキシベンジル基、4 - フェニルオキシベンジル基、3 - フェニルオキシベンジル基、

4 - ヒドロキシベンジル基、3 - ヒドロキシベンジル基、2 - ヒドロキシベンジル基、4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシベンジル基、4 - フルオロベンジル基、2 - フルオロベンジル基、4 - クロロベンジル基、3 - クロロベンジル基、2 - クロロベンジル基、3, 4 - ジクロロベンジル基、2 - フルフリル基、ジフェニルメチル基、1 - ナフチルメチル基、2 - ナフチルメチル基などの置換基を有していてもよいアラルキル基を挙げることができる。

【0023】

R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> の置換または未置換のアラルキルオキシ基の具体例としては、例えば、上記の置換または未置換のアラルキル基から誘導される置換または未置換のアラルキルオキシ基を挙げることができる。

10

【0024】

R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> の置換または未置換のアリアル基の具体例としては、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、2 - アントラセニル基、9 - アントラセニル基、フルオレニル基、4 - キノリル基、5 - ピリジル基、4 - ピリジル基、3 - ピリジル基、2 - ピリジル基、2 - ピリミジル基、4 - ピリミジン基、5 - ピリミジル基、2 - ピリダジニル基、2 - ピラジニル基、3 - フリル基、2 - フリル基、3 - チエニル基、2 - チエニル基、2 - オキサゾリル基、2 - チアゾリル基、2 - ベンゾチオフェニル基、2 - ベンゾフリル基、2 - ベンゾオキサゾリル基、2 - ベンゾチアゾリル基、2 - ベンゾイミダゾリル基、

20

4 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、2 - メチルフェニル基、4 - エチルフェニル基、3 - エチルフェニル基、2 - エチルフェニル基、4 - n - プロピルフェニル基、4 - イソプロピルフェニル基、2 - イソプロピルフェニル基、4 - n - ブチルフェニル基、4 - イソブチルフェニル基、4 - sec - ブチルフェニル基、2 - sec - ブチルフェニル基、4 - tert - ブチルフェニル基、3 - tert - ブチルフェニル基、2 - tert - ブチルフェニル基、4 - n - ペンチルフェニル基、4 - イソペンチルフェニル基、4 - tert - ペンチルフェニル基、4 - n - ヘキシルフェニル基、4 - n - ヘプチルフェニル基、4 - n - オクチルフェニル基、4 - (2' - エチルヘキシル)フェニル基、4 - tert - オクチルフェニル基、4 - n - ノニルフェニル基、4 - n - デシルフェニル基、4 - n - ドデシルフェニル基、4 - n - テトラデシルフェニル基、4 - n - ヘキサデシルフェニル基、4 - n - オクタデシルフェニル基、4 - シクロペンチルフェニル基、4 - シクロヘキシルフェニル基、4 - (4' - tert - ブチルシクロヘキシル)フェニル基、4 - (4' - メチルシクロヘキシル)フェニル基、3 - シクロヘキシルフェニル基、2 - シクロヘキシルフェニル基、

30

4 - エチル - 1 - ナフチル基、6 - n - ブチル - 2 - ナフチル基、

【0025】

2, 3 - ジメチルフェニル基、2, 4 - ジメチルフェニル基、2, 5 - ジメチルフェニル基、3, 4 - ジメチルフェニル基、3, 5 - ジメチルフェニル基、2, 6 - ジメチルフェニル基、2, 3, 5 - トリメチルフェニル基、3, 4, 5 - トリメチルフェニル基、2, 4 - ジエチルフェニル基、2, 3, 6 - トリメチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、2, 6 - ジエチルフェニル基、2, 6 - ジイソプロピルフェニル基、2, 6 - ジイソブチルフェニル基、2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル基、2, 5 - ジ - tert - ブチルフェニル基、3, 5 - ジ - tert - ブチルフェニル基、2, 4 - ジネオペンチルフェニル基、2, 5 - ジ - tert - ペンチルフェニル基、4, 6 - ジ - tert - ブチル - 2 - メチルフェニル基、5 - tert - ブチル - 2 - メチルフェニル基、4 - tert - ブチル - 2, 6 - ジメチルフェニル基、2, 3, 5, 6 - テトラメチルフェニル基、

40

5 - インダニル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 5 - ナフチル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 6 - ナフチル基、

【0026】

50

- 4 - メトキシフェニル基、3 - メトキシフェニル基、2 - メトキシフェニル基、4 - エトキシフェニル基、2 - エトキシフェニル基、3 - n - プロポキシフェニル基、4 - イソプロポキシフェニル基、2 - イソプロポキシフェニル基、4 - n - ブトキシフェニル基、4 - イソブトキシフェニル基、2 - イソブトキシフェニル基、2 - sec - ブトキシフェニル基、4 - n - ペンチルオキシフェニル基、4 - イソペンチルオキシフェニル基、2 - イソペンチルオキシフェニル基、2 - ネオペンチルオキシフェニル基、4 - n - ヘキシルオキシフェニル基、2 - (2' - エチルブチル) オキシフェニル基、4 - n - オクチルオキシフェニル基、4 - n - デシルオキシフェニル基、4 - n - ドデシルオキシフェニル基、4 - n - テトラデシルオキシフェニル基、4 - n - ヘキサデシルオキシフェニル基、4 - n - オクタデシルオキシフェニル基、4 - シクロヘキシルオキシフェニル基、2 - シクロヘキシルオキシフェニル基、
- 2 - メトキシ - 1 - ナフチル基、4 - メトキシ - 1 - ナフチル基、4 - n - ブトキシ - 1 - ナフチル基、5 - エトキシ - 1 - ナフチル基、6 - エトキシ - 2 - ナフチル基、6 - n - ブトキシ - 2 - ナフチル基、6 - n - ヘキシルオキシ - 2 - ナフチル基、7 - メトキシ - 2 - ナフチル基、7 - n - ブトキシ - 2 - ナフチル基、
- 【0027】
- 2, 3 - ジメトキシフェニル基、2, 4 - ジメトキシフェニル基、2, 5 - ジメトキシフェニル基、2, 6 - ジメトキシフェニル基、3, 4 - ジメトキシフェニル基、3, 5 - ジメトキシフェニル基、3, 5 - ジエトキシフェニル基、3, 5 - ジ - n - ブトキシフェニル基、2 - メトキシ - 4 - メチルフェニル基、2 - メトキシ - 5 - メチルフェニル基、2 - メチル - 4 - メトキシフェニル基、3 - メチル - 4 - メトキシフェニル基、3 - メチル - 5 - メトキシフェニル基、3 - エチル - 5 - メトキシフェニル基、2 - メトキシ - 4 - エトキシフェニル基、2 - メトキシ - 6 - エトキシフェニル基、3, 4, 5 - トリメトキシフェニル基、
- 【0028】
- 4 - フルオロフェニル基、3 - フルオロフェニル基、2 - フルオロフェニル基、4 - クロロフェニル基、3 - クロロフェニル基、2 - クロロフェニル基、4 - プロモフェニル基、2 - プロモフェニル基、4 - クロロ - 1 - ナフチル基、4 - クロロ - 2 - ナフチル基、6 - プロモ - 2 - ナフチル基、2, 3 - ジフルオロフェニル基、2, 4 - ジフルオロフェニル基、2, 5 - ジフルオロフェニル基、2, 6 - ジフルオロフェニル基、3, 4 - ジフルオロフェニル基、3, 5 - ジフルオロフェニル基、2, 3 - ジクロロフェニル基、2, 4 - ジクロロフェニル基、2, 5 - ジクロロフェニル基、2, 6 - ジクロロフェニル基、3, 4 - ジクロロフェニル基、3, 5 - ジクロロフェニル基、2, 5 - ジプロモフェニル基、2, 4, 6 - トリクロロフェニル基、2, 3, 6 - トリプロモフェニル基、3, 4, 5 - トリフルオロフェニル基、2, 4 - ジクロロ - 1 - ナフチル基、1, 6 - ジクロロ - 2 - ナフチル基、
- 【0029】
- 2 - フルオロ - 4 - メチルフェニル基、2 - フルオロ - 5 - メチルフェニル基、3 - フルオロ - 2 - メチルフェニル基、3 - フルオロ - 4 - メチルフェニル基、4 - フルオロ - 2 - メチルフェニル基、5 - フルオロ - 2 - メチルフェニル基、2 - クロロ - 4 - メチルフェニル基、2 - クロロ - 5 - メチルフェニル基、2 - クロロ - 6 - メチルフェニル基、3 - クロロ - 2 - メチルフェニル基、4 - クロロ - 2 - メチルフェニル基、4 - クロロ - 3 - メチルフェニル基、2 - クロロ - 4, 6 - ジメチルフェニル基、2 - フルオロ - 4 - メトキシフェニル基、2 - フルオロ - 6 - メトキシフェニル基、3 - フルオロ - 4 - エトキシフェニル基、5 - クロロ - 2 - メトキシフェニル基、6 - クロロ - 3 - メトキシフェニル基、5 - クロロ - 2, 4 - ジメトキシフェニル基、2 - クロロ - 4 - ニトロフェニル基、4 - クロロ - 2 - ニトロフェニル基、
- 4 - トリフルオロメチルフェニル基、3 - トリフルオロメチルフェニル基、2 - トリフルオロメチルフェニル基、3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、
- 4 - トリフルオロメチルオキシフェニル基、

10

20

30

40

50

## 【0030】

4 - アリルフェニル基、2 - アリルフェニル基、2 - イソプロピルフェニル基、4 - ベンジルフェニル基、2 - ベンジルフェニル基、4 - (4' - メチルベンジル)フェニル基、4 - クミルフェニル基、4 - (4' - メトキシクミル)フェニル基、

4 - フェニルフェニル基、3 - フェニルフェニル基、2 - フェニルフェニル基、4 - (4' - メチルフェニル)フェニル基、4 - (4' - エチルフェニル)フェニル基、4 - (4' - イソプロピルフェニル)フェニル基、4 - (4' - tert - ブチルフェニル)フェニル基、4 - (4' - n - ヘキシルフェニル)フェニル基、4 - (4' - n - オクチルフェニル)フェニル基、

4 - (4' - メトキシフェニル)フェニル基、4 - (4' - エトキシフェニル)フェニル基、4 - (4' - n - ブトキシフェニル)フェニル基、2 - (2' - メトキシフェニル)フェニル基、4 - (4' - フルオロフェニル)フェニル基、4 - (4' - クロロフェニル)フェニル基、3 - メチル - 4 - フェニル基、2 - メトキシ - 5 - フェニルフェニル基、3 - メトキシ - 4 - フェニルフェニル基、

## 【0031】

4 - メトキシメチルフェニル基、4 - エトキシメチルフェニル基、4 - n - ブトキシメチルフェニル基、3 - メトキシメチルフェニル基、4 - (2' - メトキシエチル)フェニル基、4 - (2' - エトキシエチルオキシ)フェニル基、4 - (2' - n - ブトキシエチルオキシ)フェニル基、4 - (3' - エトキシプロピルオキシ)フェニル基、4 - ビニルオキシフェニル基、4 - アリルオキシフェニル基、3 - アリルオキシフェニル基、4 - (4' - ペンテニルオキシ)フェニル基、4 - アリルオキシ - 1 - ナフチル基、

4 - アリルオキシメチルフェニル基、4 - (2' - アリルオキシエチルオキシ)フェニル基、

## 【0032】

4 - ベンジルオキシフェニル基、2 - ベンジルオキシフェニル基、4 - フェネチルオキシフェニル基、4 - (4' - クロロベンジルオキシ)フェニル基、4 - (4' - メチルベンジルオキシ)フェニル基、4 - (4' - メトキシベンジルオキシ)フェニル基、4 - (3' - エトキシベンジルオキシ)フェニル基、4 - ベンジルオキシ - 1 - ナフチル基、5 - (4' - メチルベンジルオキシ) - 1 - ナフチル基、6 - ベンジルオキシ - 2 - ナフチル基、6 - (4' - メチルベンジルオキシ) - 2 - ナフチル基、7 - ベンジルオキシ - 2 - ナフチル基、4 - (ベンジルオキシメチル)フェニル基、4 - (2' - ベンジルオキシエチルオキシ)フェニル基、

## 【0033】

4 - フェニルオキシフェニル基、3 - フェニルオキシフェニル基、2 - フェニルオキシフェニル基、4 - (4' - メチルフェニルオキシ)フェニル基、4 - (4' - メトキシフェニルオキシ)フェニル基、4 - (4' - クロロフェニルオキシ)フェニル基、4 - フェニルオキシ - 1 - ナフチル基、6 - フェニルオキシ - 2 - ナフチル基、7 - フェニルオキシ - 2 - ナフチル基、4 - フェニルオキシメチルフェニル基、4 - (2' - フェニルオキシエチルオキシ)フェニル基、4 - [2' - (4' - メチルフェニルオキシ)エチルオキシ]フェニル基、4 - [2' - (4' - メトキシフェニルオキシ)エチルオキシ]フェニル基、4 - [2' - (4' - クロロフェニルオキシ)エチルオキシ]フェニル基、

4 - アセチルフェニル基、3 - アセチルフェニル基、2 - アセチルフェニル基、4 - エチルカルボニルフェニル基、2 - エチルカルボニルフェニル基、4 - n - ブチルカルボニルフェニル基、4 - n - ヘキシルカルボニルフェニル基、4 - n - オクチルカルボニルフェニル基、4 - シクロヘキシルカルボニルフェニル基、4 - アセチル - 1 - ナフチル基、6 - アセチル - 2 - ナフチル基、6 - n - ブチルカルボニル - 2 - ナフチル基、4 - アリルカルボニルフェニル基、4 - ベンジルカルボニルフェニル基、4 - (4' - メチルベンジル)カルボニルフェニル基、4 - フェニルカルボニルフェニル基、4 - (4' - メチルフェニル)カルボニルフェニル基、4 - (4' - クロロフェニル)カルボニルフェニル基、4 - フェニルカルボニル - 1 - ナフチル基、

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 4 】

4 - メトキシカルボニルフェニル基、2 - メトキシカルボニルフェニル基、4 - エトキシカルボニルフェニル基、3 - エトキシカルボニルフェニル基、4 - n - プロポキシカルボニルフェニル基、4 - n - ブトキシカルボニルフェニル基、4 - n - ヘキシルオキシカルボニルフェニル基、4 - n - デシルオキシカルボニルフェニル基、4 - シクロヘキシルオキシカルボニルフェニル基、4 - エトキシカルボニル - 1 - ナフチル基、6 - メトキシカルボニル - 2 - ナフチル基、6 - n - ブトキシカルボニル - 2 - ナフチル基、4 - アリルオキシカルボニルフェニル基、4 - ベンジルオキシカルボニルフェニル基、4 - ( 4 ' - クロロベンジル ) オキシカルボニルフェニル基、4 - フェネチルオキシカルボニルフェニル基、6 - ベンジルオキシカルボニル - 2 - ナフチル基、4 - フェニルオキシカルボニルフェニル基、4 - ( 4 ' - エチルフェニル ) オキシカルボニルフェニル基、4 - ( 4 ' - クロロフェニル ) オキシカルボニルフェニル基、4 - ( 4 ' - エトキシフェニル ) オキシカルボニルフェニル基、6 - フェニルオキシカルボニル - 2 - ナフチル基、

## 【 0 0 3 5 】

4 - アセチルオキシフェニル基、3 - アセチルオキシフェニル基、2 - アセチルオキシフェニル基、4 - エチルカルボニルオキシフェニル基、2 - エチルカルボニルオキシフェニル基、4 - n - プロピルカルボニルオキシフェニル基、4 - n - ペンチルカルボニルオキシフェニル基、4 - n - オクチルカルボニルオキシフェニル基、4 - シクロヘキシルカルボニルオキシフェニル基、3 - シクロヘキシルカルボニルオキシフェニル基、4 - アセチルオキシ - 1 - ナフチル基、4 - n - ブチルカルボニルオキシ - 1 - ナフチル基、5 - アセチルオキシ - 1 - ナフチル基、6 - エチルカルボニルオキシ - 2 - ナフチル基、7 - アセチルオキシ - 2 - ナフチル基、4 - アリルカルボニルオキシフェニル基、4 - ベンジルカルボニルオキシフェニル基、4 - フェネチルカルボニルオキシフェニル基、6 - ベンジルカルボニルオキシ - 2 - ナフチル基、

4 - フェニルカルボニルオキシフェニル基、4 - ( 4 ' - メチルフェニル ) カルボニルオキシフェニル基、4 - ( 2 ' - メチルフェニル ) カルボニルオキシフェニル基、4 - ( 4 ' - クロロフェニル ) カルボニルオキシフェニル基、4 - ( 2 ' - クロロフェニル ) カルボニルオキシフェニル基、4 - フェニルカルボニルオキシ - 1 - ナフチル基、6 - フェニルカルボニルオキシ - 2 - ナフチル基、7 - フェニルカルボニルオキシ - 2 - ナフチル基、

## 【 0 0 3 6 】

4 - メチルチオフェニル基、2 - メチルチオフェニル基、2 - エチルチオフェニル基、3 - エチルチオフェニル基、4 - n - プロピルチオフェニル基、2 - イソプロピルチオフェニル基、4 - n - ブチルチオフェニル基、2 - イソブチルチオフェニル基、2 - ネオペンチルチオフェニル基、4 - n - ヘキシルチオフェニル基、4 - n - オクチルチオフェニル基、4 - シクロヘキシルチオフェニル基、

4 - ベンジルチオフェニル基、3 - ベンジルチオフェニル基、2 - ベンジルチオフェニル基、4 - ( 4 ' - クロロベンジルチオ ) フェニル基、4 - フェニルチオフェニル基、3 - フェニルチオフェニル基、2 - フェニルチオフェニル基、4 - ( 4 ' - メチルフェニルチオ ) フェニル基、4 - ( 3 ' - メチルフェニルチオ ) フェニル基、4 - ( 4 ' - メトキシフェニルチオ ) フェニル基、4 - ( 4 ' - クロロフェニルチオ ) フェニル基、2 - エチルチオ - 1 - ナフチル基、4 - メチルチオ - 1 - ナフチル基、6 - エチルチオ - 2 - ナフチル基、6 - フェニルチオ - 2 - ナフチル基、

## 【 0 0 3 7 】

4 - ニトロフェニル基、3 - ニトロフェニル基、2 - ニトロフェニル基、3 , 5 - ジニトロフェニル基、4 - ニトロ - 1 - ナフチル基、4 - ホルミルフェニル基、3 - ホルミルフェニル基、2 - ホルミルフェニル基、4 - ホルミル - 1 - ナフチル基、1 - ホルミル - 2 - ナフチル基、

## 【 0 0 3 8 】

4 - ピロリジノフェニル基、4 - ピペリジノフェニル基、4 - モルフォリノフェニル基、

4 - (N - エチルピペラジノ)フェニル基、4 - ピロリジノ - 1 - ナフチル基、  
【0039】

4 - アミノフェニル基、3 - アミノフェニル基、2 - アミノフェニル基、  
4 - (N - メチルアミノ)フェニル基、3 - (N - メチルアミノ)フェニル基、4 - (N -  
エチルアミノ)フェニル基、2 - (N - イソプロピルアミノ)フェニル基、4 - (N -  
n - ブチルアミノ)フェニル基、2 - (N - n - ブチルアミノ)フェニル基、4 - (N -  
n - オクチルアミノ)フェニル基、4 - (N - n - ドデシルアミノ)フェニル基、4 - (N -  
ベンジルアミノ)フェニル基、4 - (N - フェニルアミノ)フェニル基、2 - (N -  
フェニルアミノ)フェニル基、

【0040】

4 - (N, N - ジメチルアミノ)フェニル基、3 - (N, N - ジメチルアミノ)フェニル  
基、4 - (N, N - ジエチルアミノ)フェニル基、2 - (N, N - ジメチルアミノ)フェ  
ニル基、2 - (N, N - ジエチルアミノ)フェニル基、4 - (N, N - ジ - n - ブチルア  
ミノ)フェニル基、4 - (N, N - ジ - n - ヘキシルアミノ)フェニル基、4 - (N - シ  
クロヘキシル - N - メチルアミノ)フェニル基、4 - (N, N - ジエチルアミノ) - 1 -  
ナフチル基、4 - (N - ベンジル - N - フェニルアミノ)フェニル基、4 - (N, N - ジ  
フェニルアミノ)フェニル基、4 - [N - フェニル - N - (4 - メチルフェニル)アミノ  
]フェニル基、4 - [N, N - ジ(3' - メチルフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N,  
N - ジ(4' - メチルフェニル)アミノ]フェニル基、4 - [N, N - ジ(4' - メ  
トキシフェニル)アミノ]フェニル基、2 - (N, N - ジフェニルアミノ)フェニル基、

【0041】

4 - ヒドロキシフェニル基、3 - ヒドロキシフェニル基、2 - ヒドロキシフェニル基、4  
- メチル - 3 - ヒドロキシフェニル基、6 - メチル - 3 - ヒドロキシフェニル基、2 - ヒ  
ドロキシ - 1 - ナフチル基、8 - ヒドロキシ - 1 - ナフチル基、4 - ヒドロキシ - 1 - ナ  
フチル基、1 - ヒドロキシ - 2 - ナフチル基、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフチル基、4 - シ  
アノフェニル基、2 - シアノフェニル基、4 - シアノ - 1 - ナフチル基、6 - シアノ - 2  
- ナフチル基などの置換または未置換のアリール基を挙げることができる。

【0042】

R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> の置換または未置換のアリールオキシ基の具体例としては、例えば、上記のア  
リール基から誘導される置換または未置換のアリールオキシ基を挙げることができる。

【0043】

一般式(1)で表されるフルオレン化合物において、n<sub>1</sub> ~ n<sub>6</sub> は0 ~ 3の整数を表す。  
n<sub>1</sub> ~ n<sub>6</sub> が2以上の場合、それぞれのR<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> は同一であっても良く、また、異なっ  
ていても良い。

n<sub>1</sub> ~ n<sub>6</sub> は好ましくは、0 ~ 2であり、より好ましくは0 ~ 1である。

【0044】

一般式(1)で表されるフルオレン化合物において、AおよびBは同一の基ではなく、直  
鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは、置換また  
は未置換のアラルキル基を表す。AおよびBは好ましくは、炭素数1 ~ 10の置換または  
未置換の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6 ~ 20の置換または未置換の芳香  
族炭化水素基、炭素数4 ~ 20の置換または未置換の芳香族複素環基、あるいは、炭素数  
7 ~ 20のアラルキル基を表し、より好ましくは、炭素数1 ~ 6の置換または未置換の直  
鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6 ~ 15の置換または未置換の芳香族炭化水素  
基、炭素数4 ~ 15の置換または未置換の芳香族複素環基、あるいは、炭素数7 ~ 15の  
置換または未置換のアラルキル基を表す。

【0045】

AおよびBの組み合わせは、特に限定されるものではないが、好ましくは、

1. Aが直鎖、分岐または環状のアルキル基、BがAとは異なる直鎖、分岐または環状の  
アルキル基、

1. - 1 Aが直鎖または分岐のアルキル基、Bが環状のアルキル基、

10

20

30

40

50

- 1 . - 2 A が環状のアルキル基、B が直鎖または分岐のアルキル基、
- 1 . - 3 A が直鎖のアルキル基、B が分岐のアルキル基、
- 1 . - 4 A が分岐のアルキル基、B が直鎖のアルキル基、
- 2 . A が直鎖、分岐または環状のアルキル基、B が置換または未置換のアリール基、
- 3 . A が置換または未置換のアリール基、B が直鎖、分岐または環状のアルキル基、
- 4 . A が直鎖、分岐または環状のアルキル基、B が置換または未置換のアラルキル基、
- 5 . A が置換または未置換のアラルキル基、B が直鎖、分岐または環状のアルキル基、
- 6 . A が置換または未置換のアラルキル基、B が置換または未置換のアリール基、
- 7 . A が置換または未置換のアリール基、B が置換または未置換のアラルキル基、
- 8 . A が置換または未置換のアラルキル基、B が A とは異なる置換または未置換のアラルキル基

10

を挙げることができ、より好ましくは、上記の 1 .、1 . - 1、1 . - 2、2 .、3 .、4 .、5 .、6 . または 7 . を挙げることができ、さらに好ましくは、1 . - 1、1 . - 2、2 .、3 .、4 . または 5 . を挙げることができる。

【0046】

一般式(1)で表されるフルオレン化合物において、A および B で表される直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、 $R_1 \sim R_6$  の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例として挙げた直鎖、分岐または環状のアルキル基を挙げることができる。

A および B で表される置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、 $R_1 \sim R_6$  の置換または未置換のアリール基の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を挙げることができる。

20

A および B で表される置換または未置換のアラルキル基の具体例としては、例えば、 $R_1 \sim R_6$  の置換または未置換のアラルキル基の具体例として挙げた置換または未置換のアラルキル基を挙げることができる。

【0047】

一般式(1)で表されるフルオレン化合物において、n は 1 又は 2 を表し、好ましくは、1 を表す。

【0048】

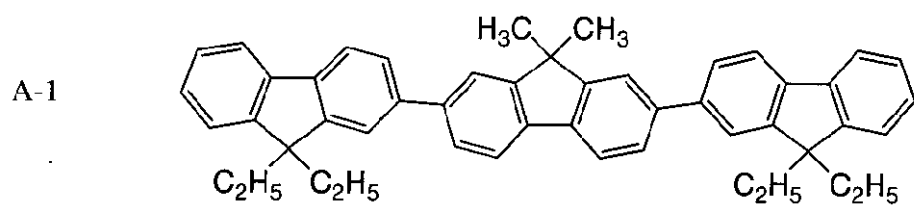
本発明の一般式(1)で表されるフルオレン化合物の具体例としては、例えば、以下に示す化合物(化5~化39)を挙げることができるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

30

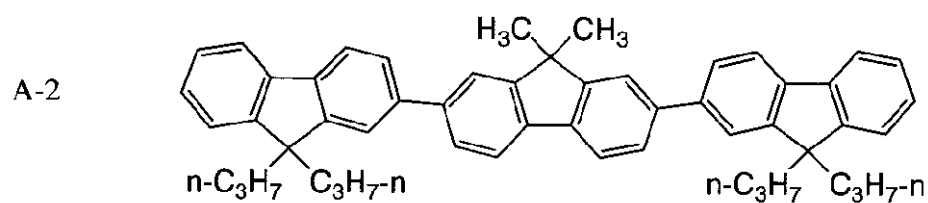
【0049】

【化5】

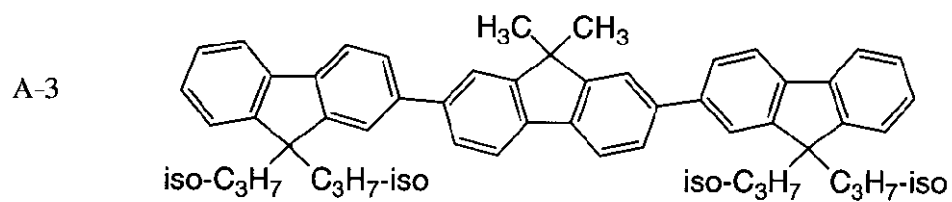
## 例示化合物



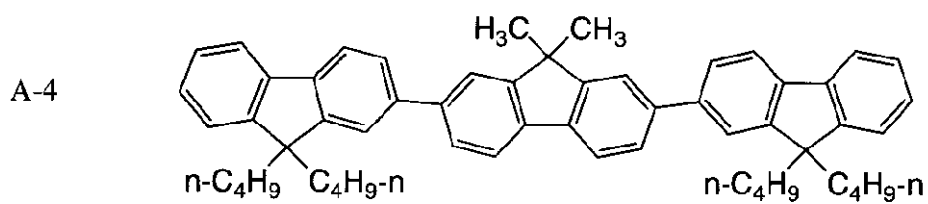
10



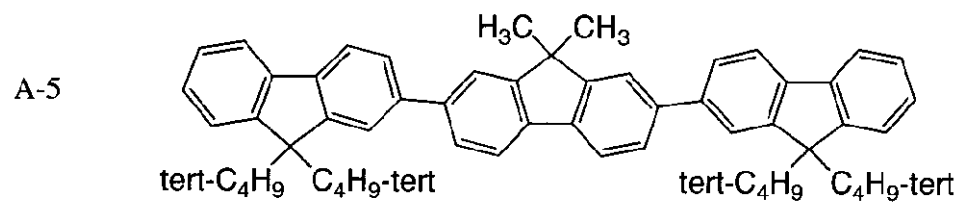
20



30



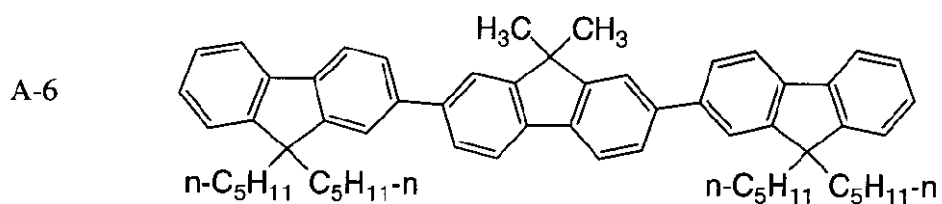
40



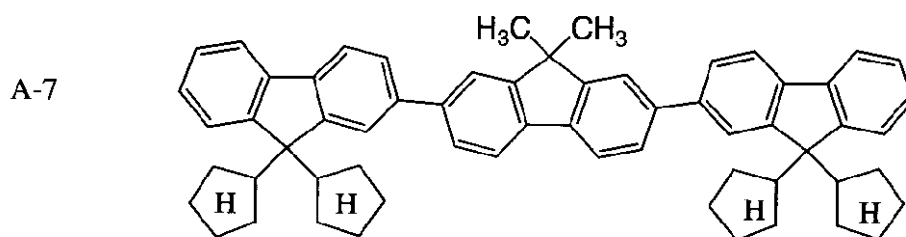
【 0 0 5 0 】

【 化 6 】

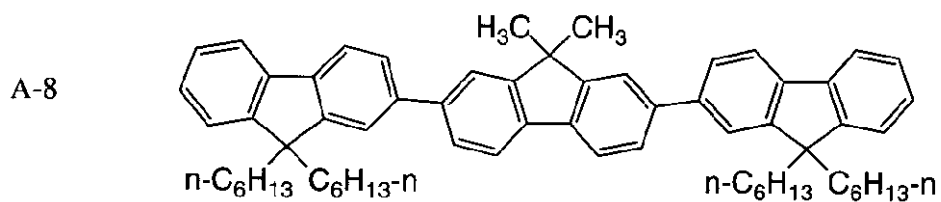
## 例示化合物



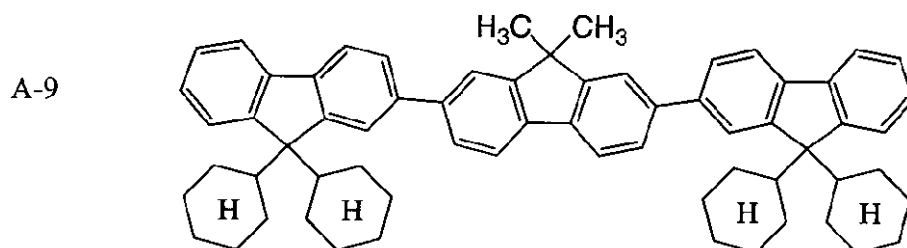
10



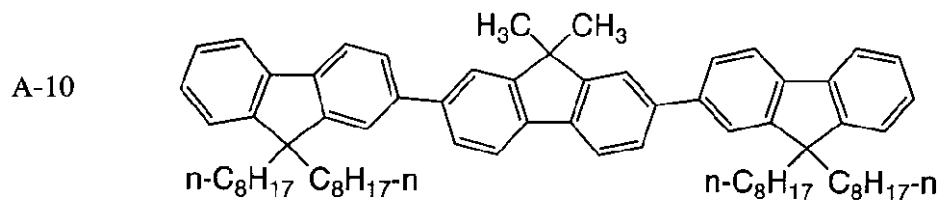
20



30



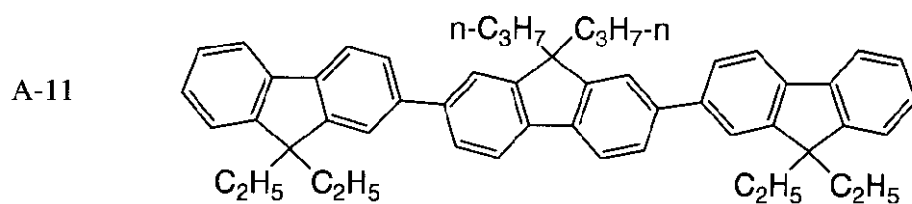
40



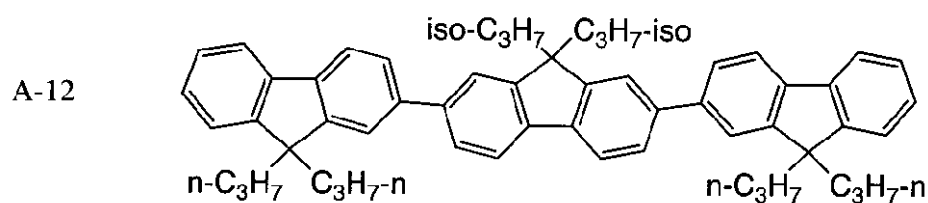
【 0 0 5 1 】

【 化 7 】

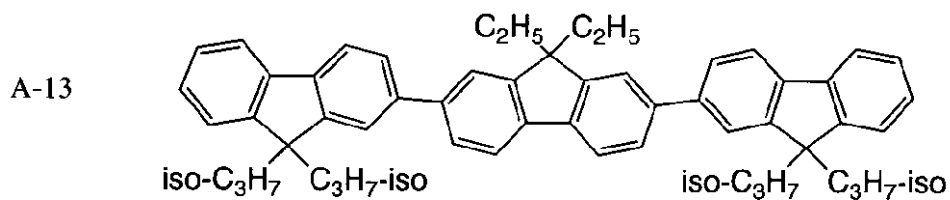
## 例示化合物



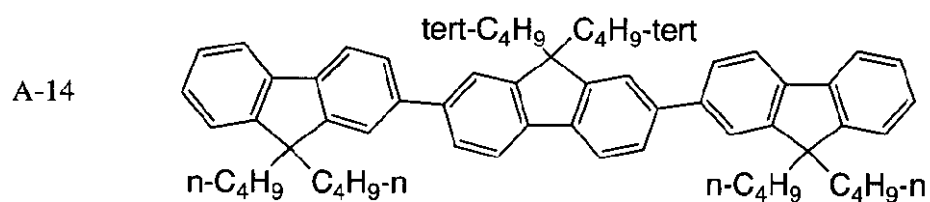
10



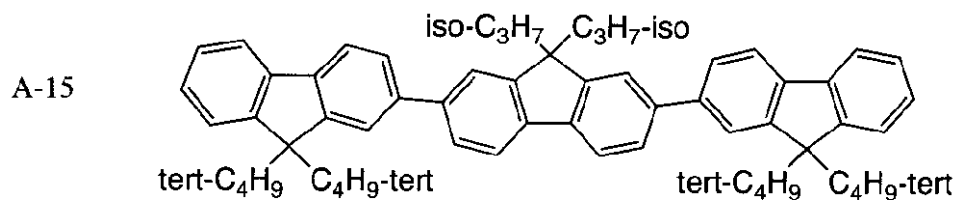
20



30



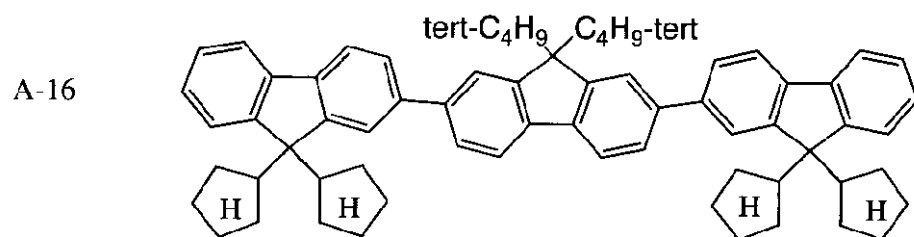
40



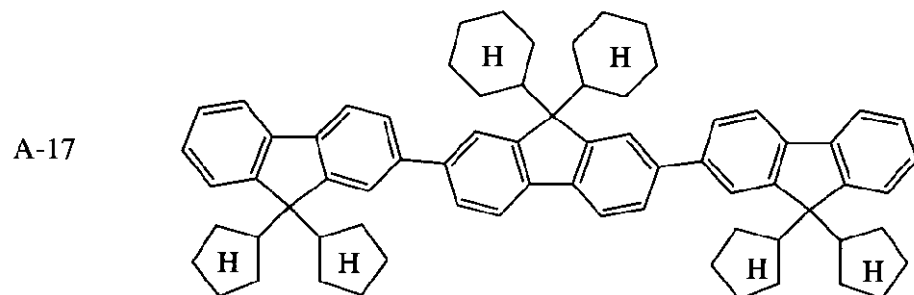
【 0 0 5 2 】

【 化 8 】

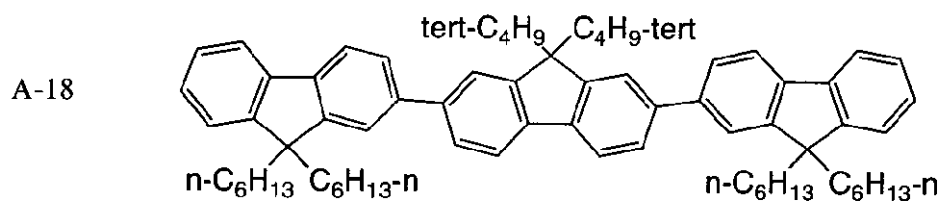
## 例示化合物



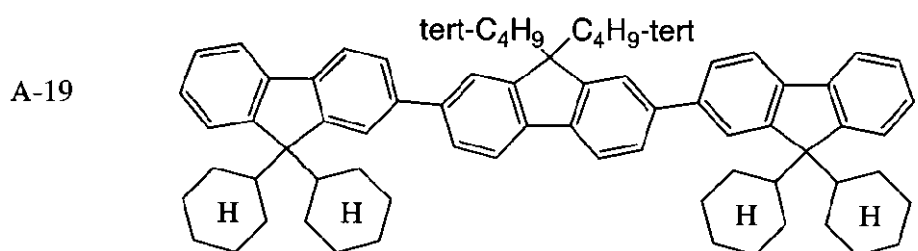
10



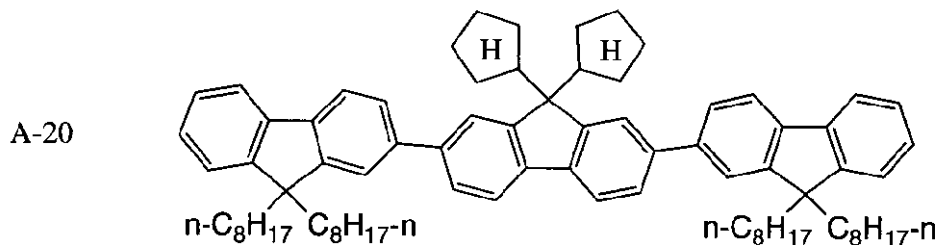
20



30



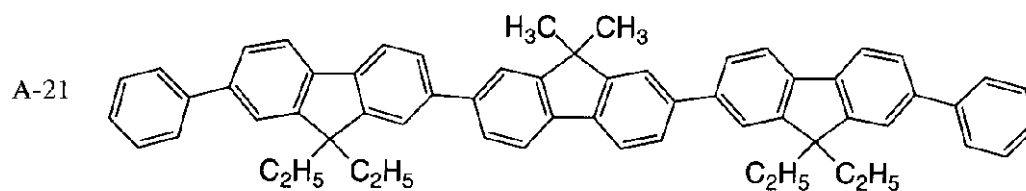
40



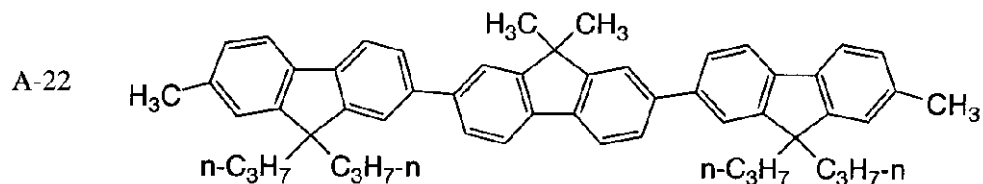
【 0 0 5 3 】

【 化 9 】

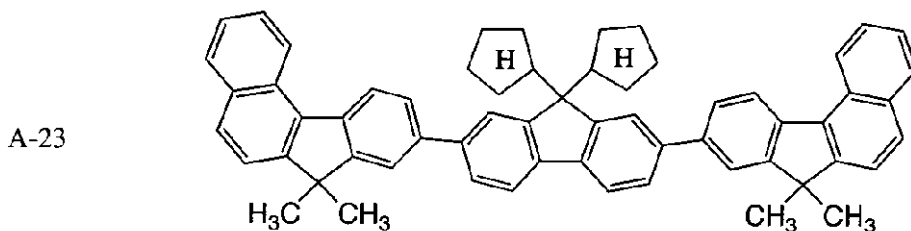
## 例示化合物



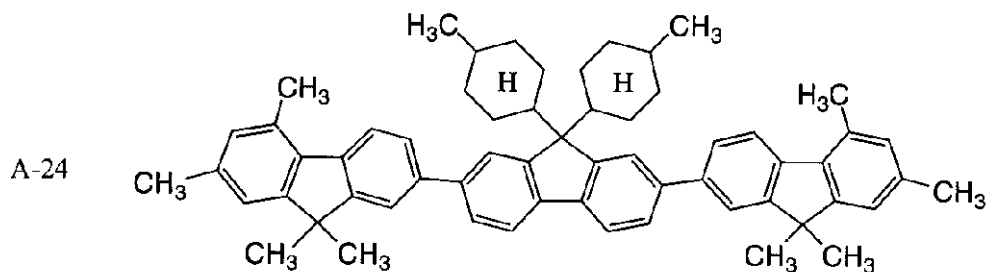
10



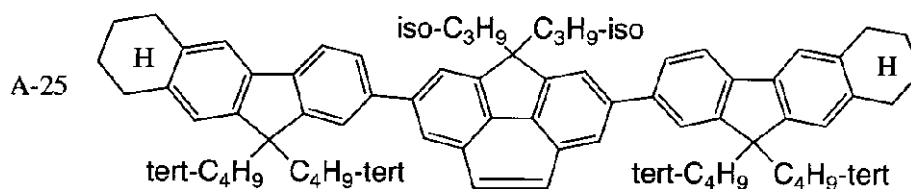
20



30



40

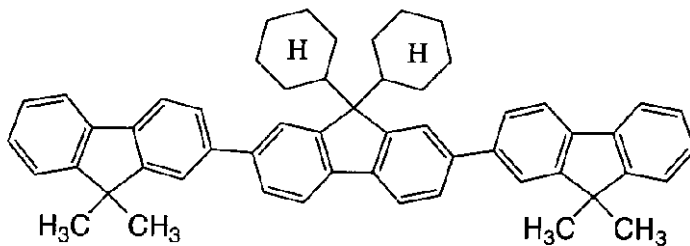


【 0 0 5 4 】

【 化 1 0 】

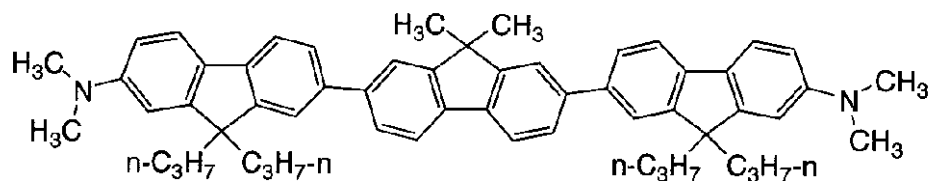
## 例示化合物

A-26



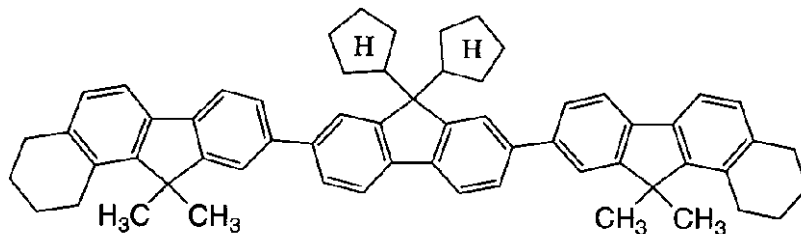
10

A-27



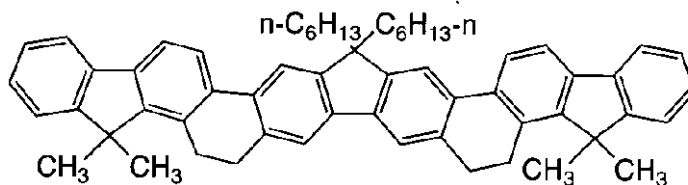
20

A-28



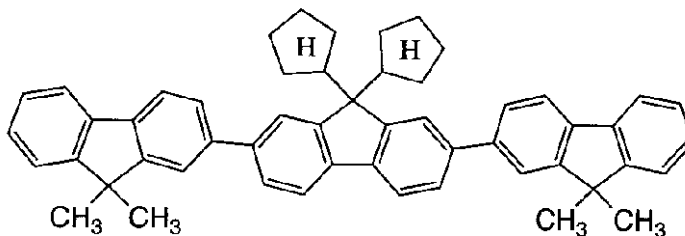
30

A-29

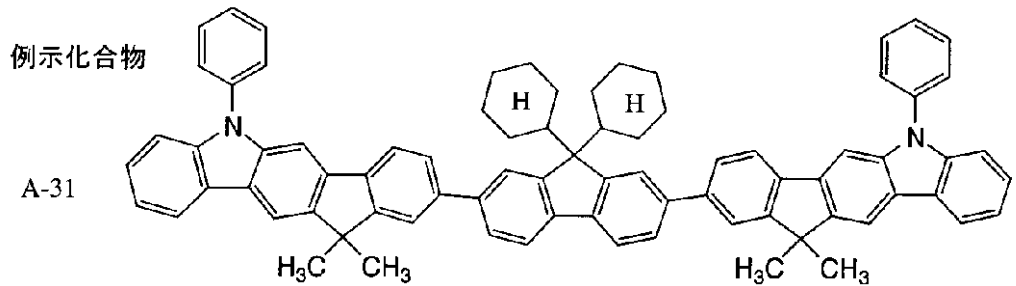


40

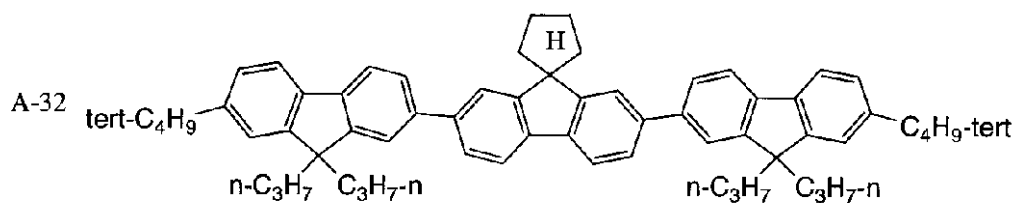
A-30



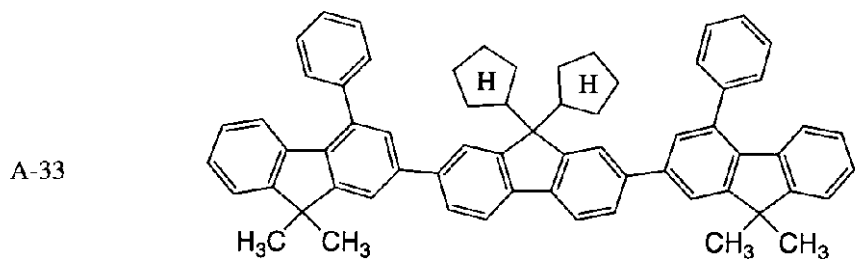
【 0 0 5 5 】  
【 化 1 1 】



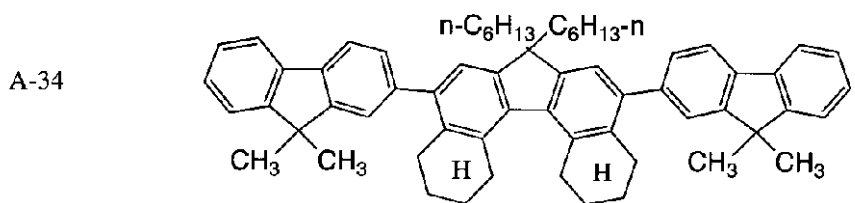
10



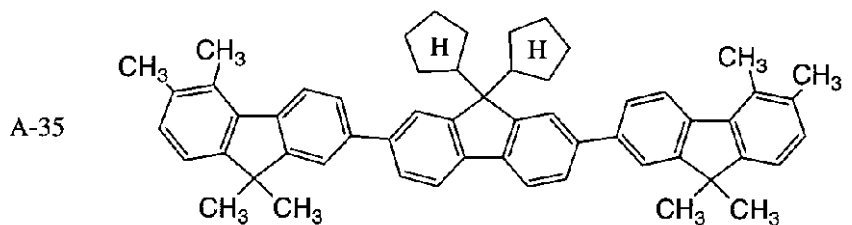
20



30



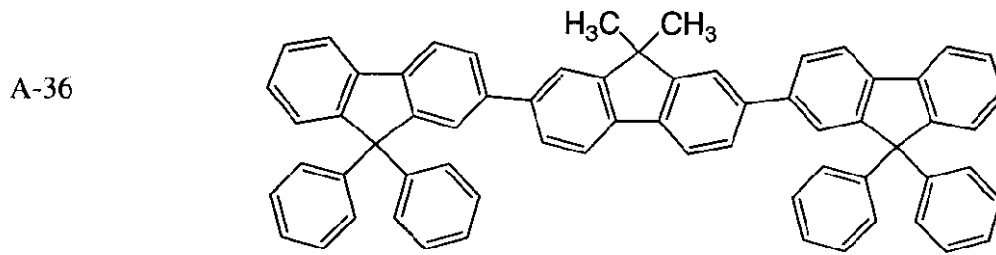
40



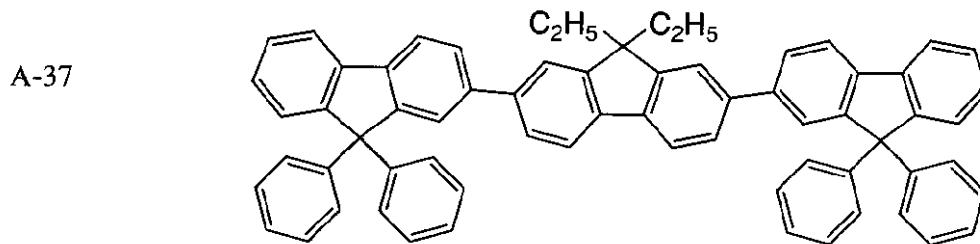
【 0 0 5 6 】

【 化 1 2 】

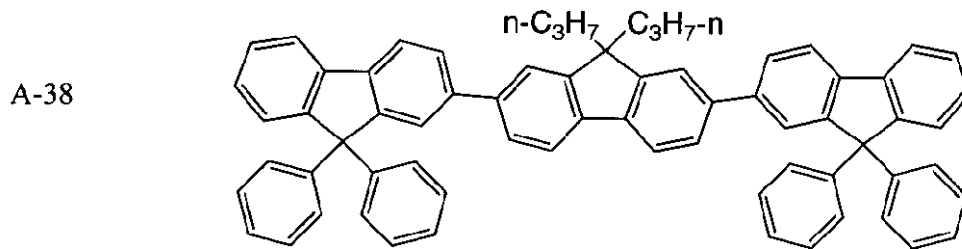
## 例示化合物



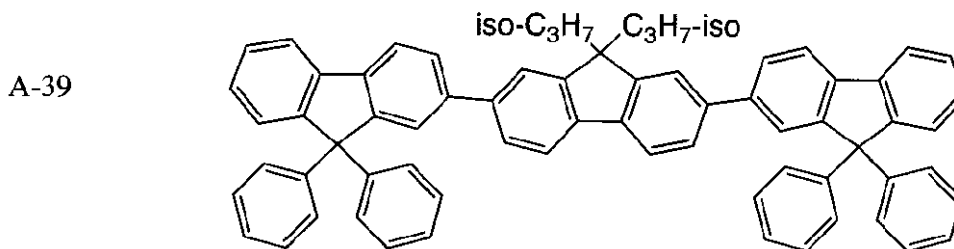
10



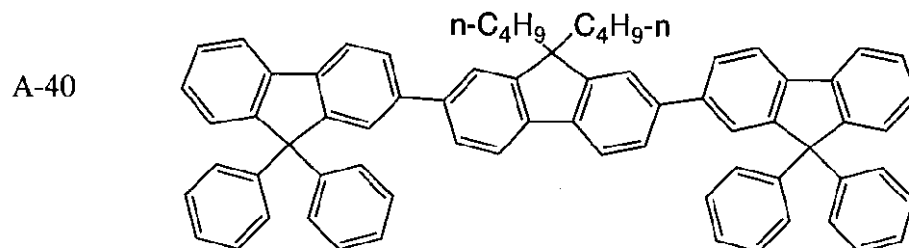
20



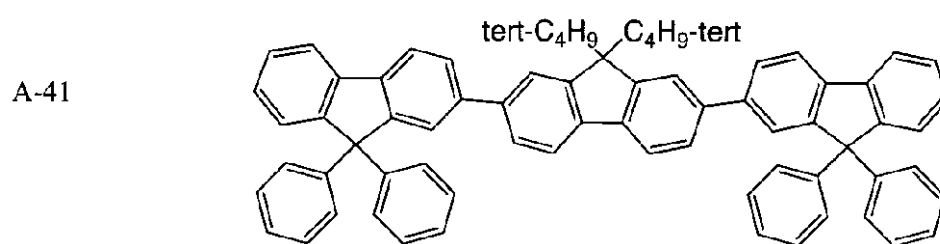
30



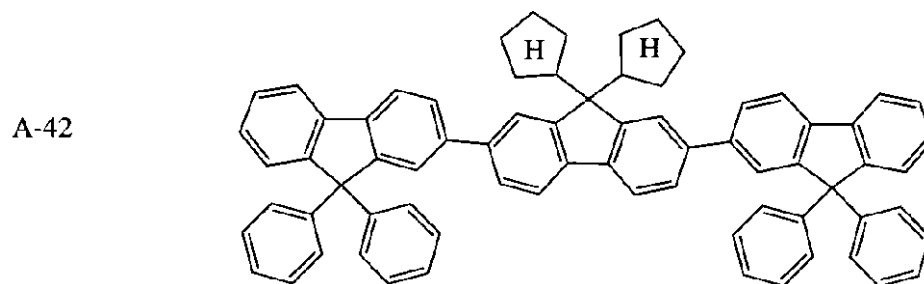
40



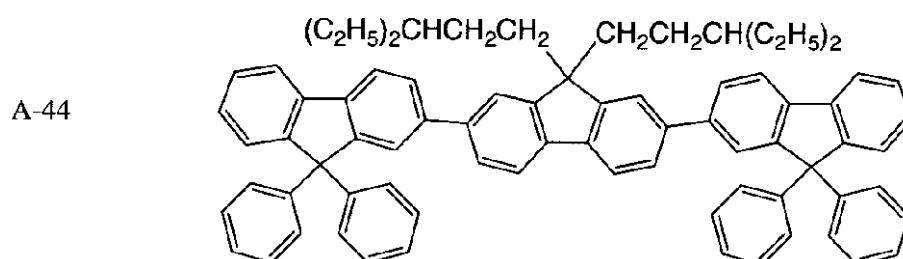
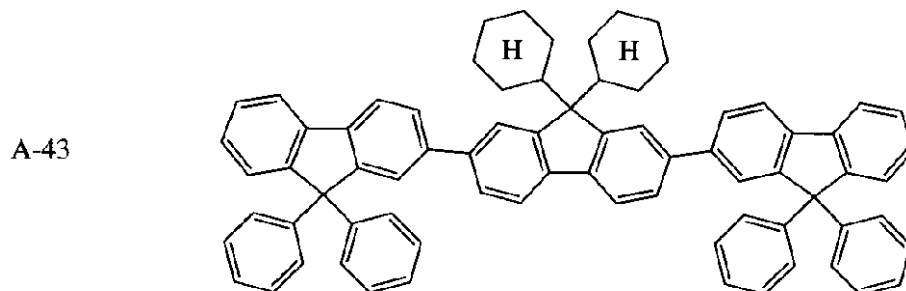
## 例示化合物



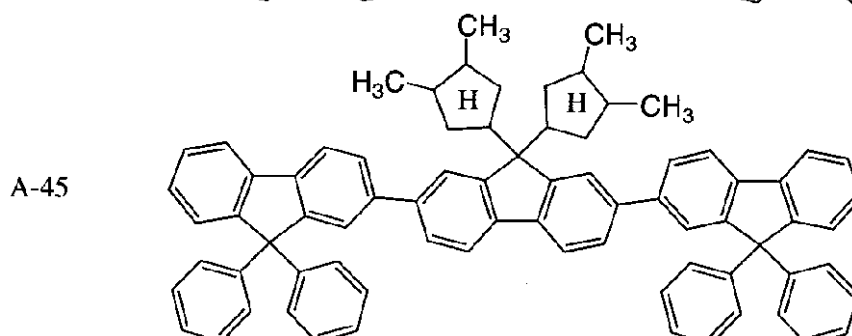
10



20



30

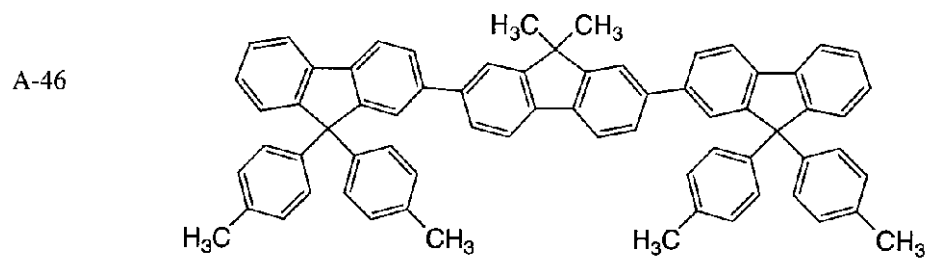


40

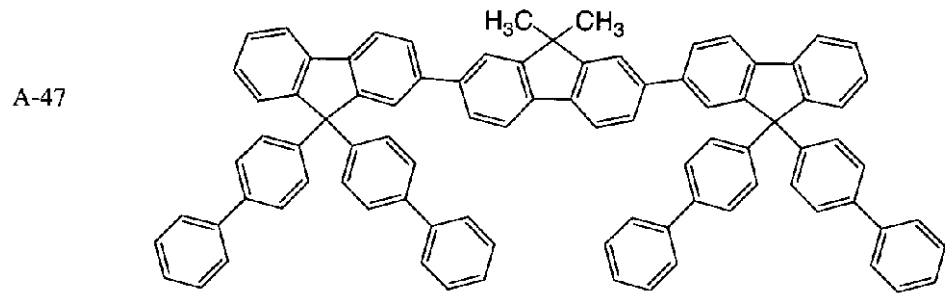
【 0 0 5 8 】

【 化 1 4 】

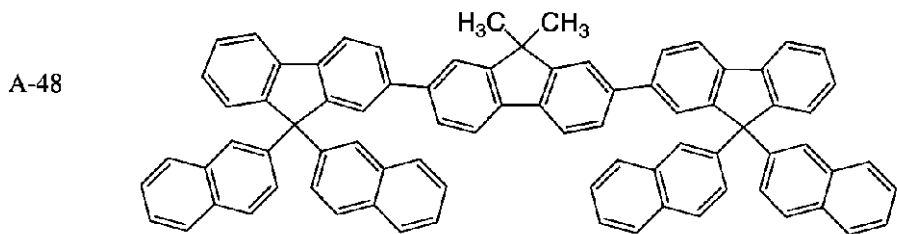
例示化合物



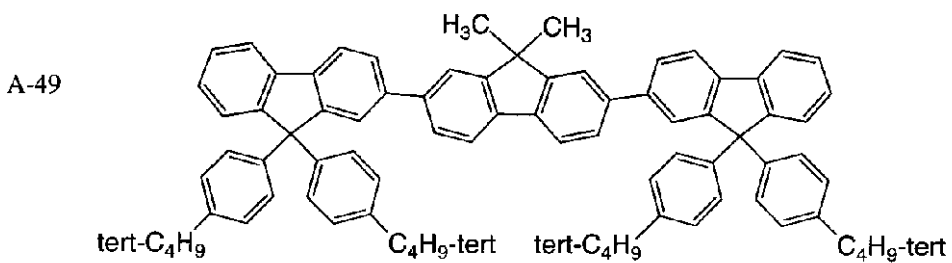
10



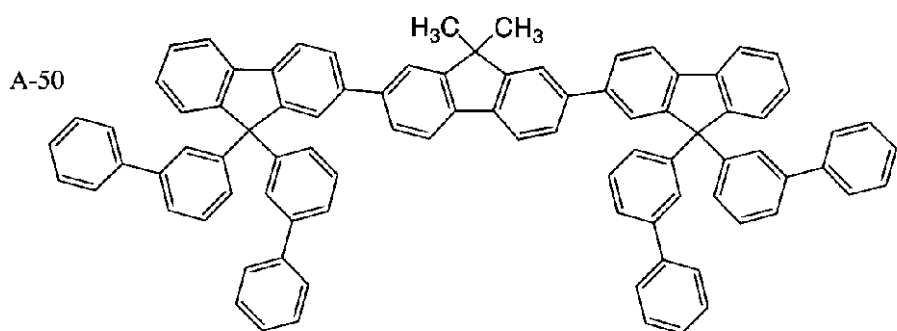
20



30

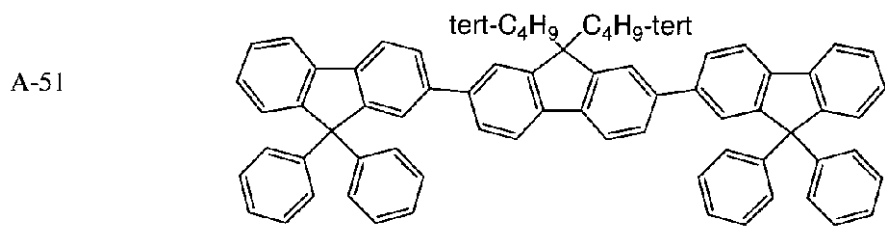


40

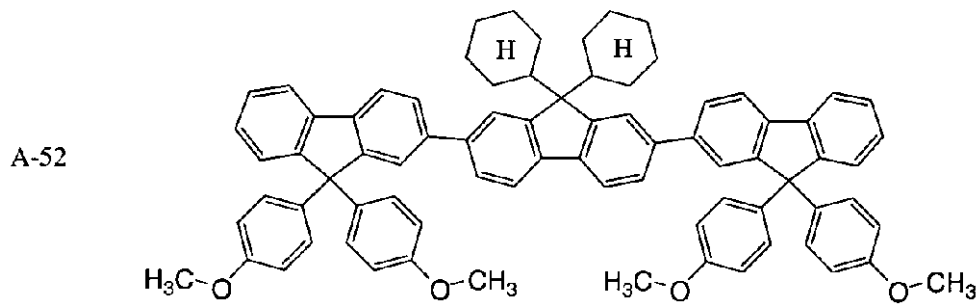


【 0 0 5 9 】  
【 化 1 5 】

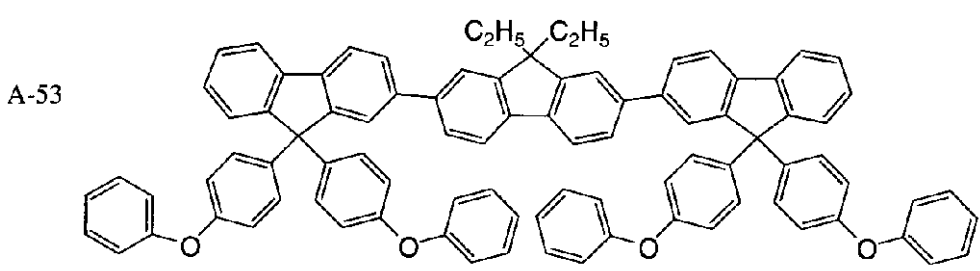
例示化合物



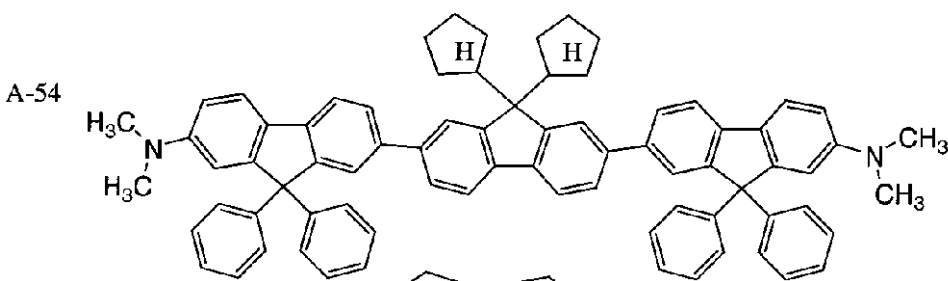
10



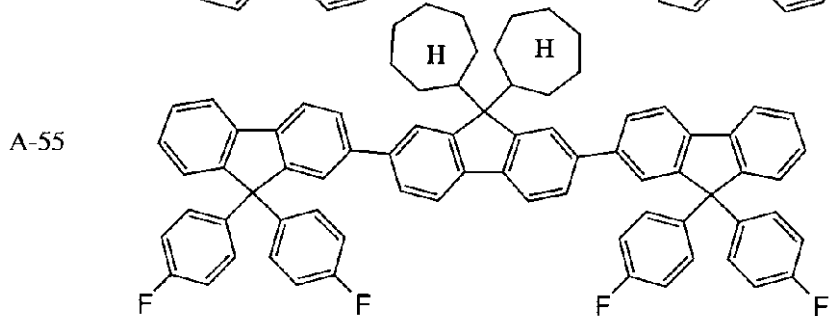
20



30

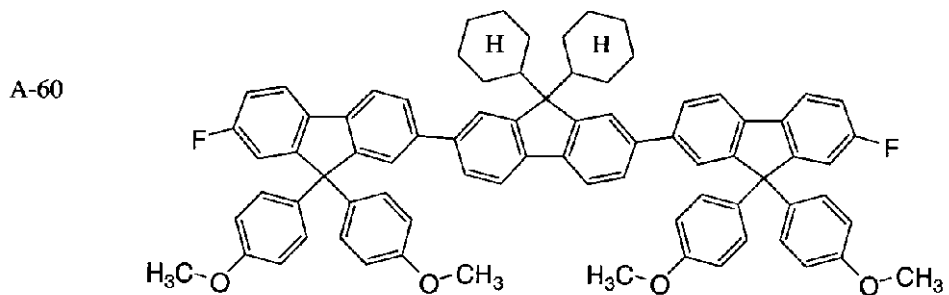
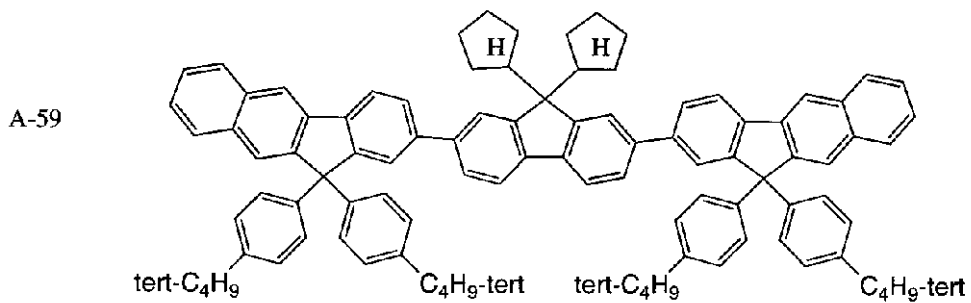
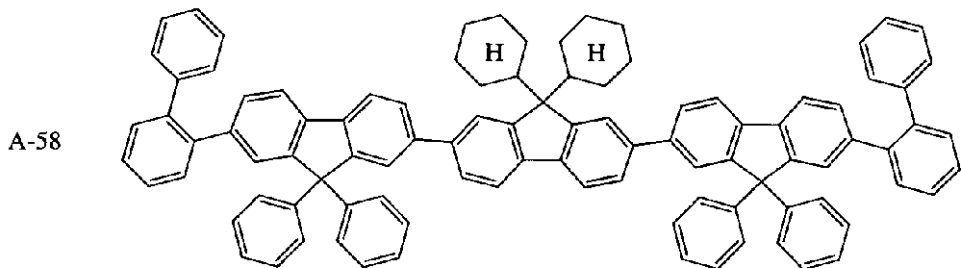
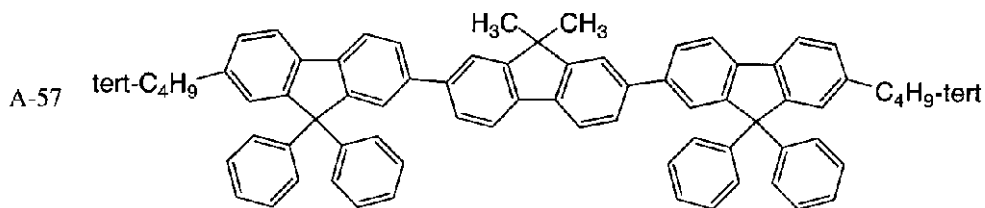
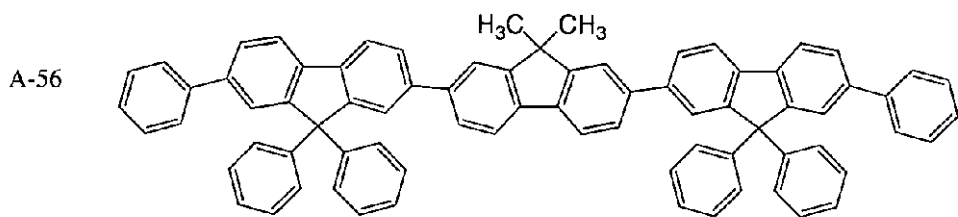


40



【 0 0 6 0 】  
【 化 1 6 】

例示化合物



10

20

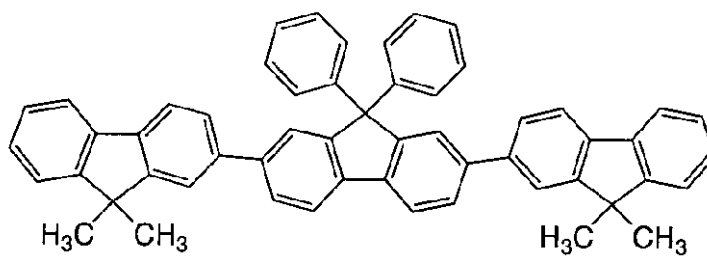
30

40

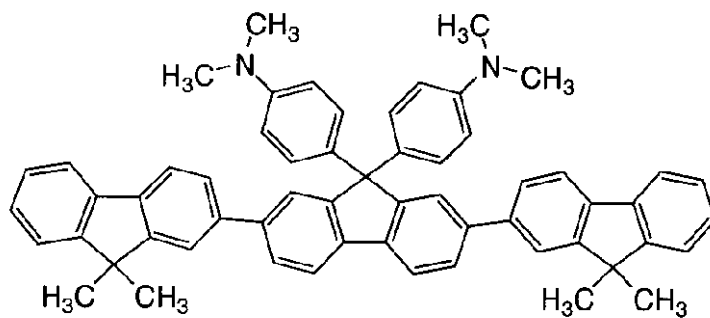
【 0 0 6 1 】  
【 化 1 7 】

## 例示化合物

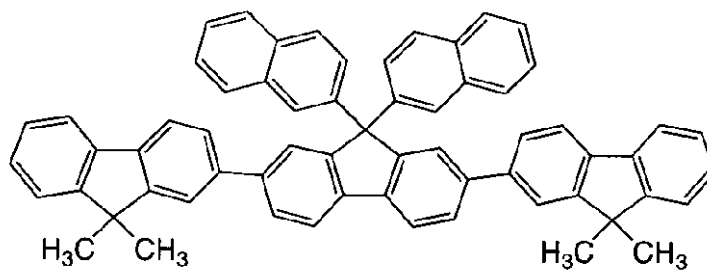
A-61



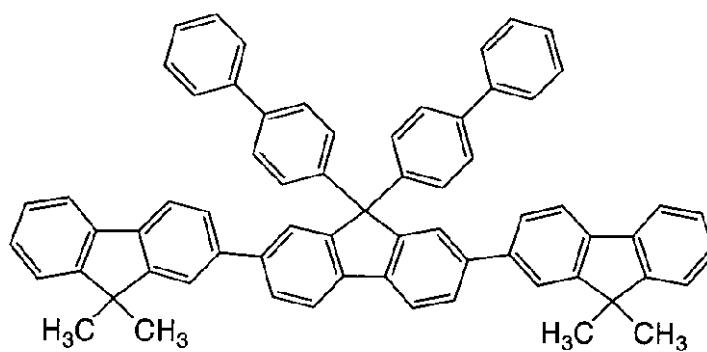
A-62



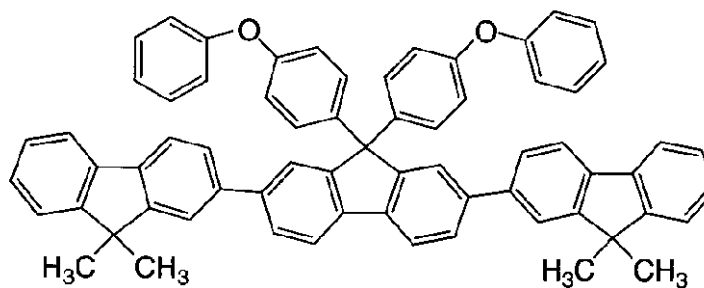
A-63



A-64



A-65



10

20

30

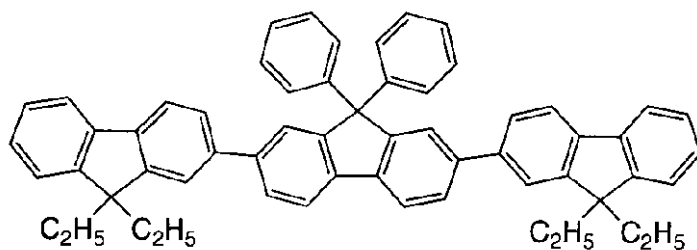
40

【 0 0 6 2 】

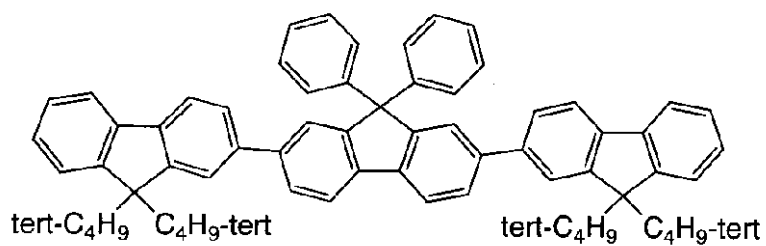
【 化 1 8 】

## 例示化合物

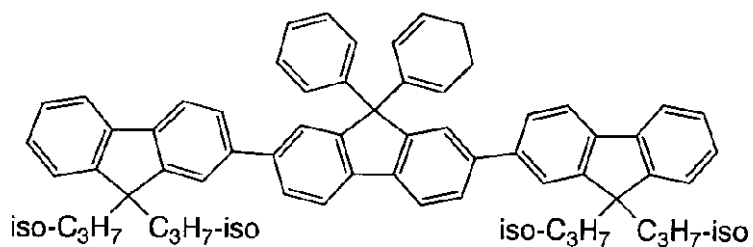
A-66



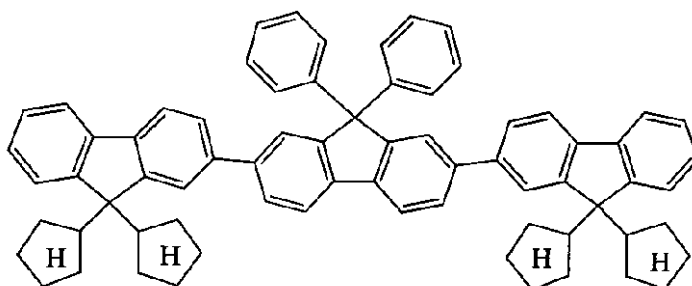
A-67



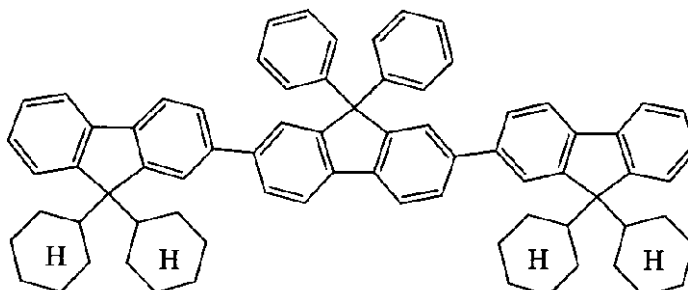
A-68



A-69



A-70



10

20

30

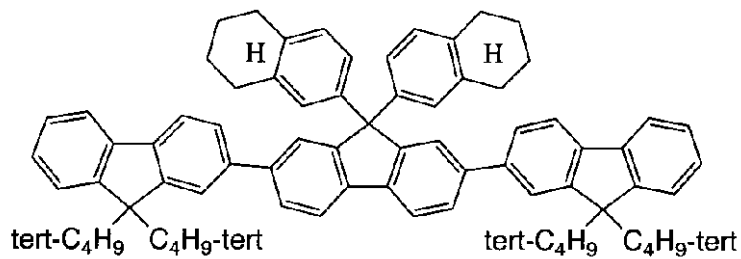
40

【 0 0 6 3 】

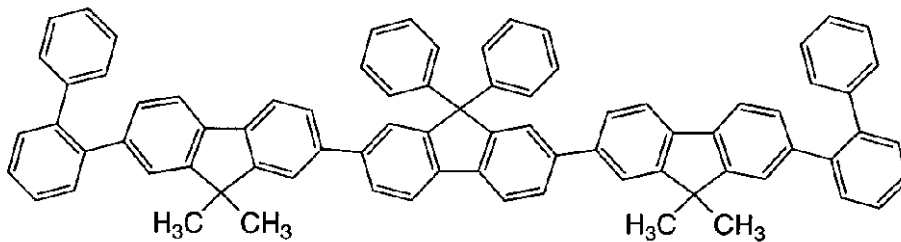
【 化 1 9 】

例示化合物

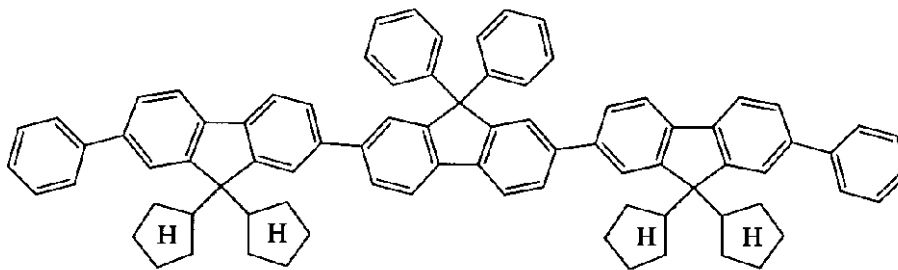
A-71



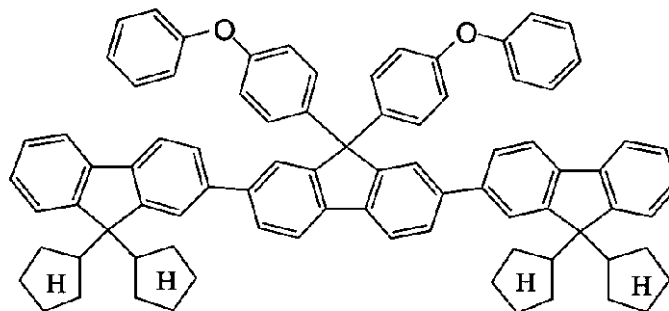
A-72



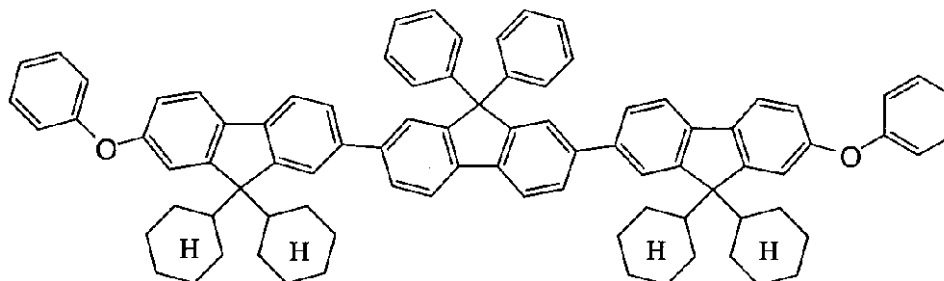
A-73



A-74



A-75



10

20

30

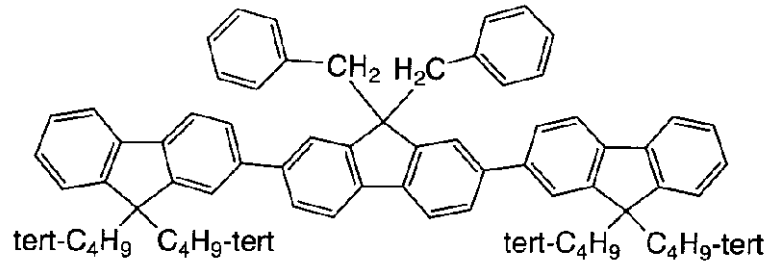
40

【 0 0 6 4 】

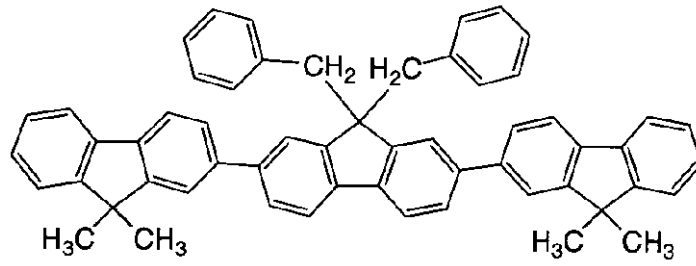
【 化 2 0 】

例示化合物

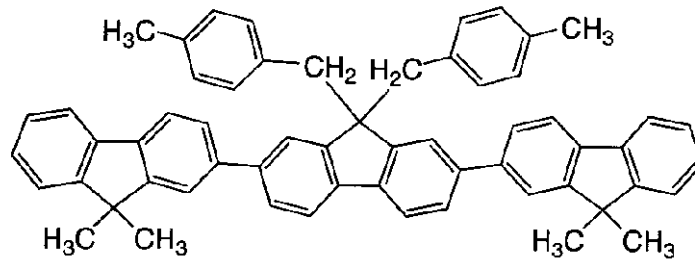
A-76



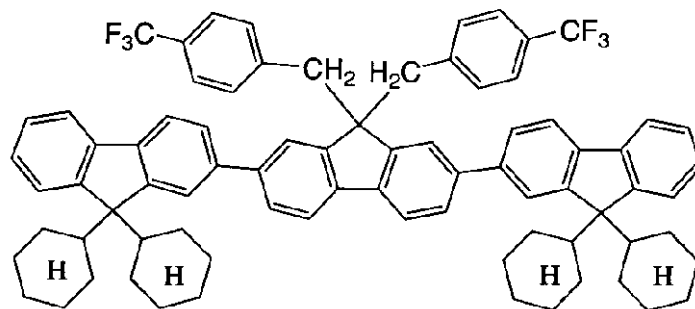
A-77



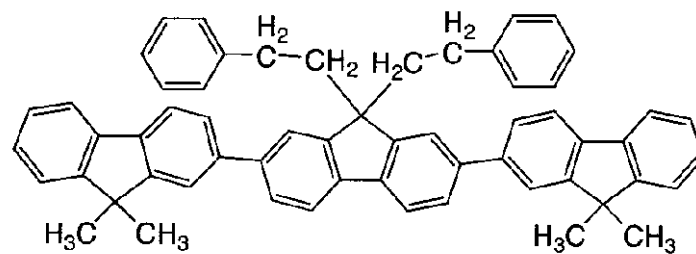
A-78



A-79



A-80



10

20

30

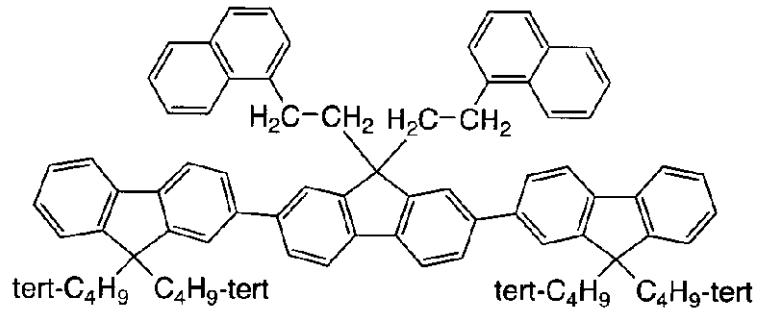
40

【 0 0 6 5 】

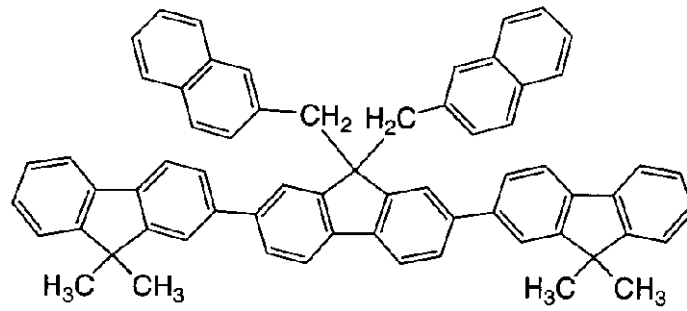
【 化 2 1 】

例示化合物

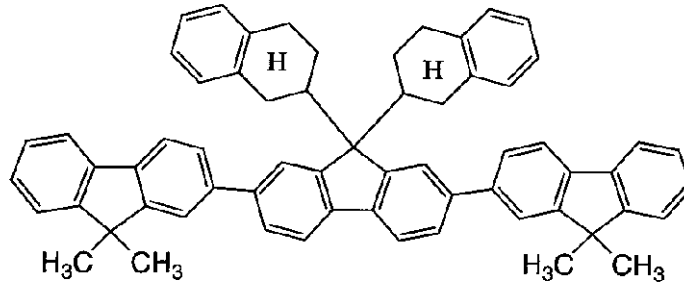
A-81



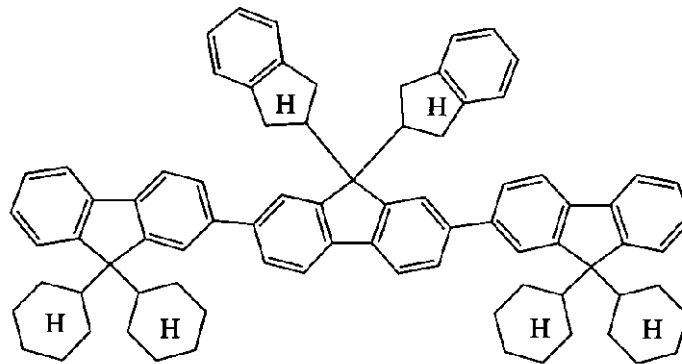
A-82



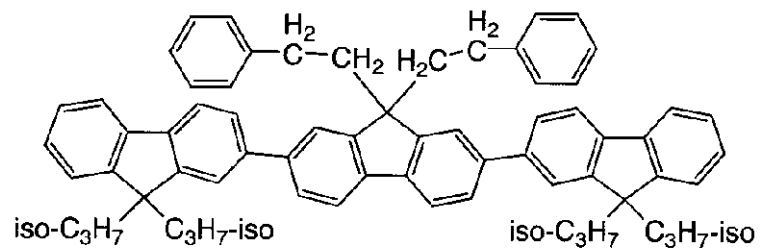
A-83



A-84



A-85



10

20

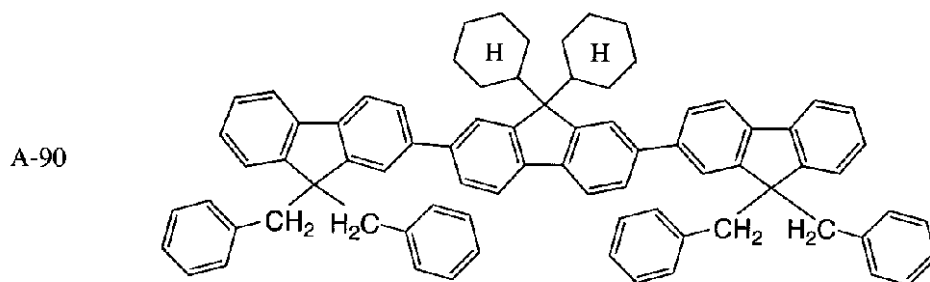
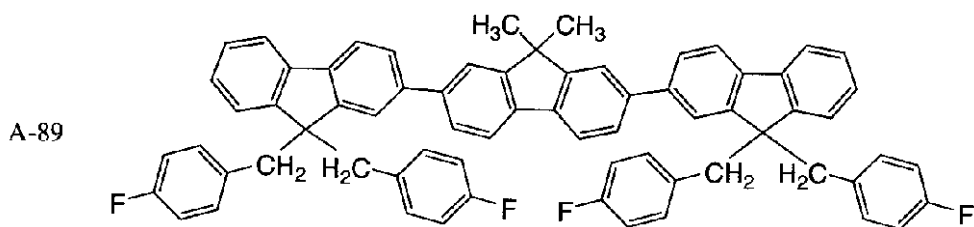
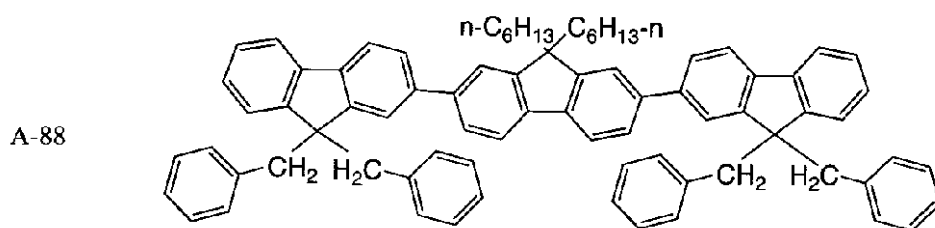
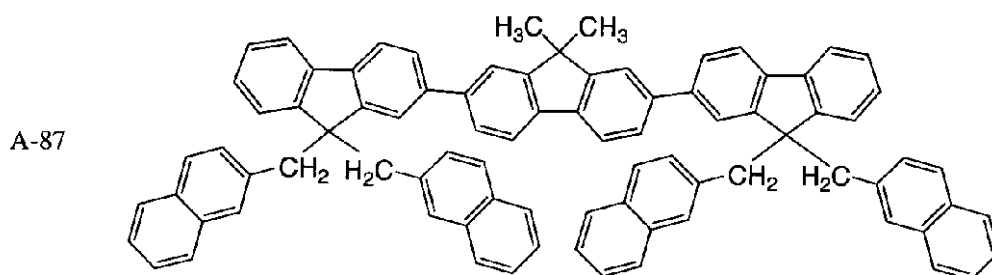
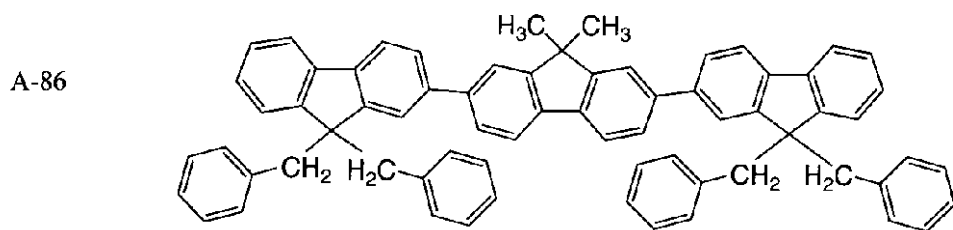
30

40

【 0 0 6 6 】

【 化 2 2 】

## 例示化合物



10

20

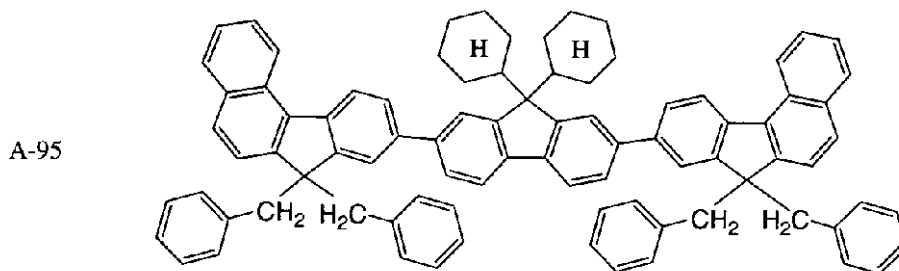
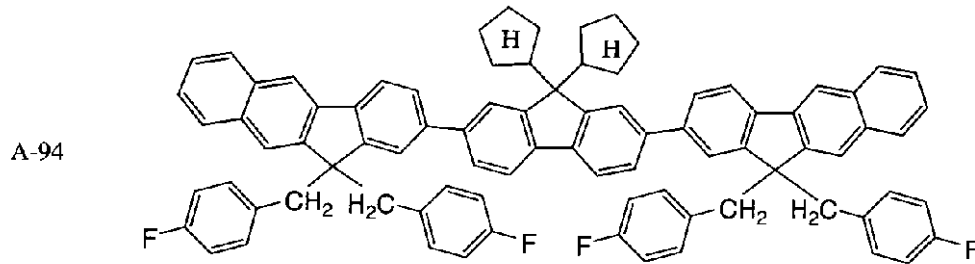
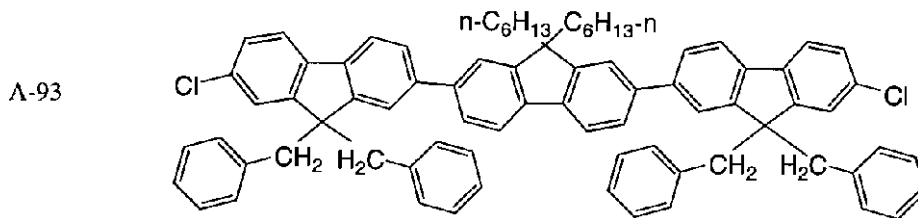
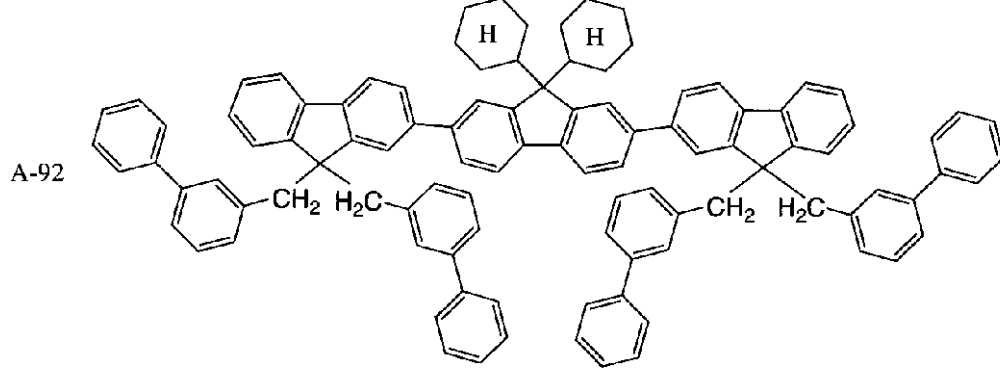
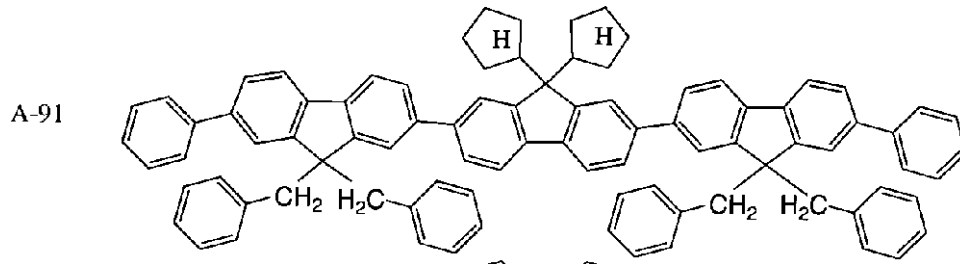
30

40

【 0 0 6 7 】

【 化 2 3 】

## 例示化合物



10

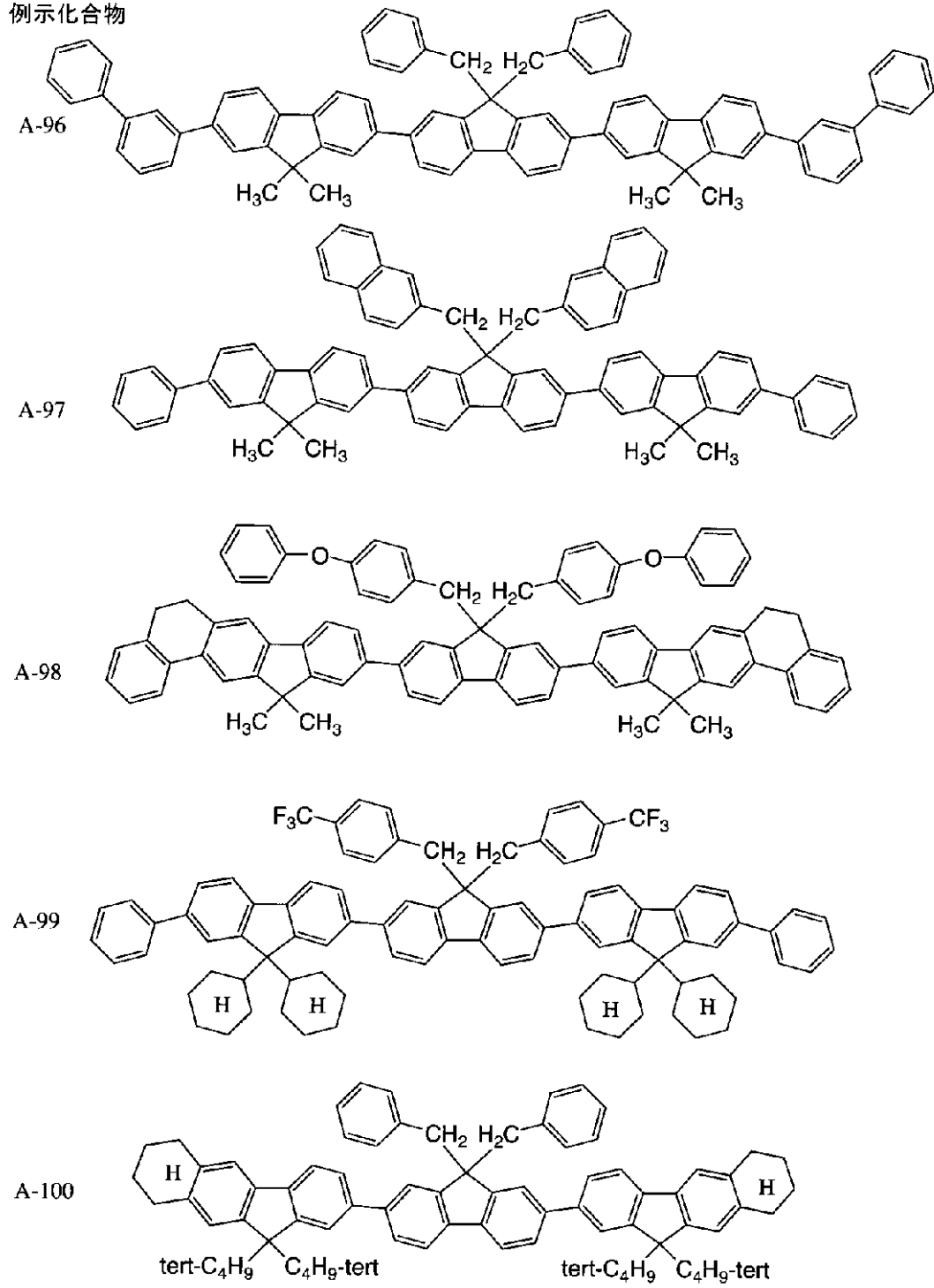
20

30

40

【 0 0 6 8 】  
【 化 2 4 】

例示化合物



10

20

30

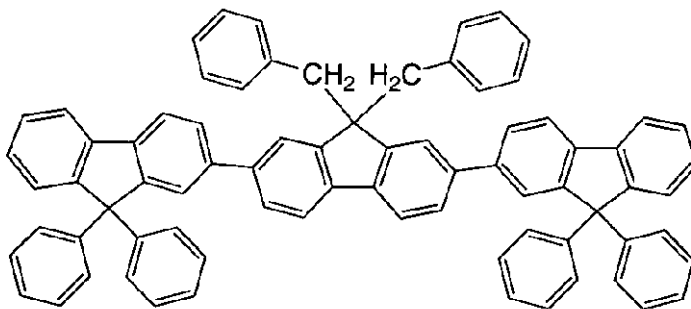
40

【 0 0 6 9 】

【 化 2 5 】

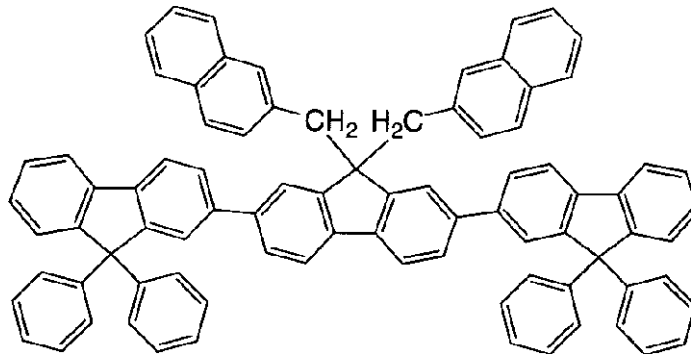
例示化合物

A-101



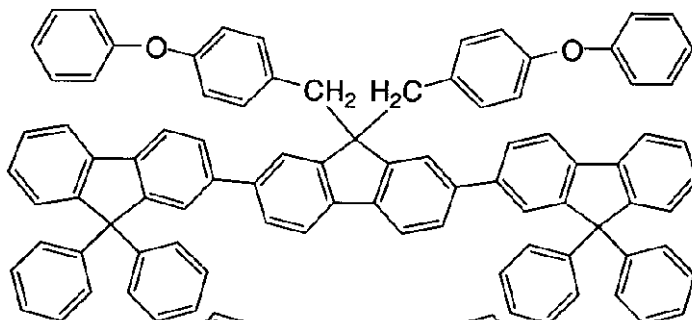
10

A-102



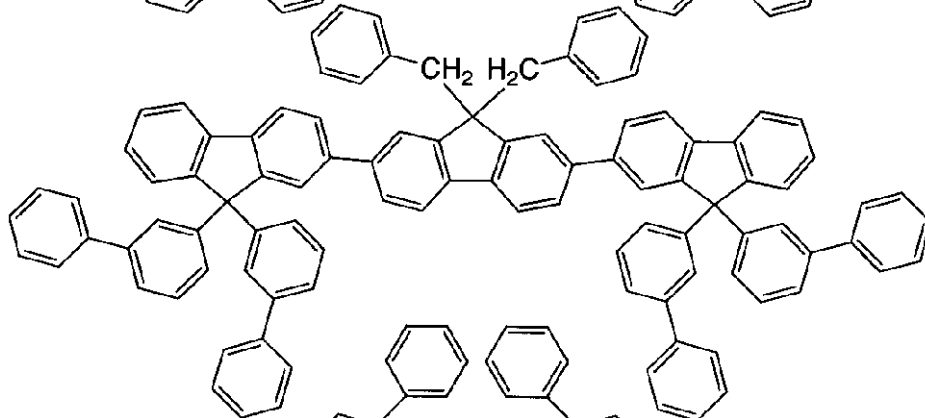
20

A-103



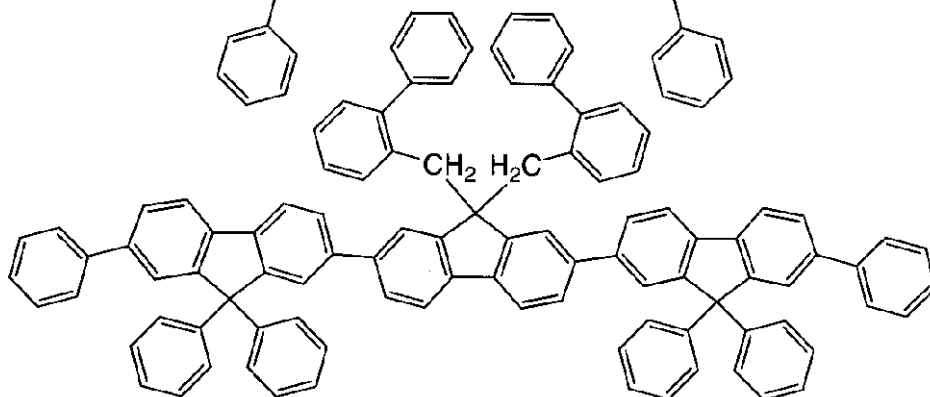
30

A-104



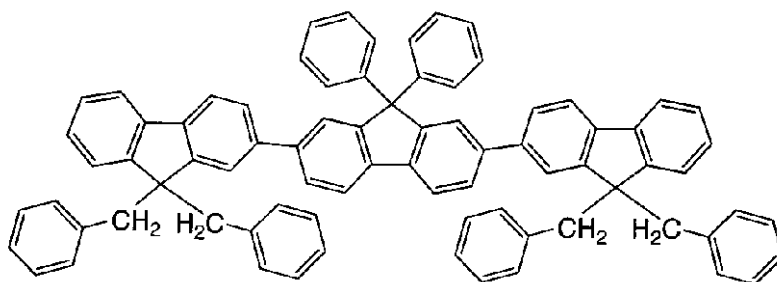
40

A-105

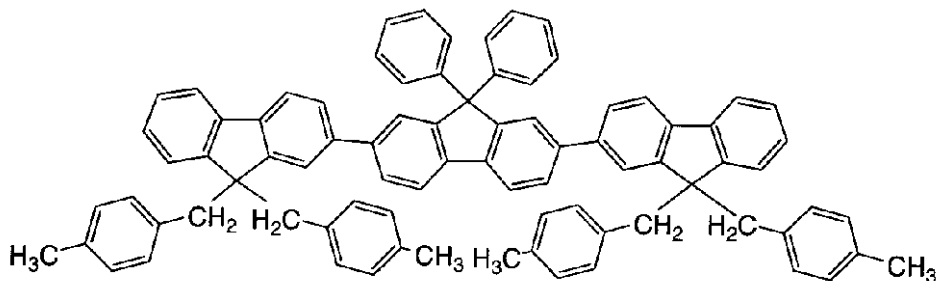


例示化合物

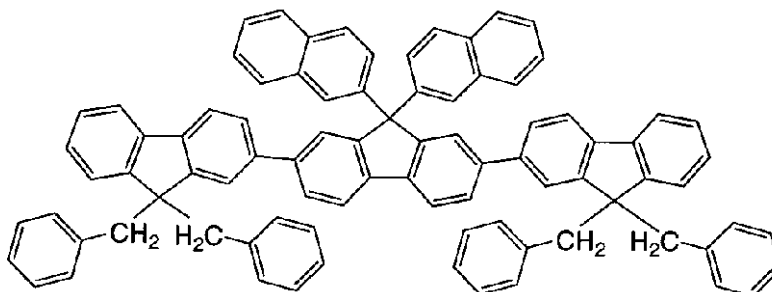
A-106



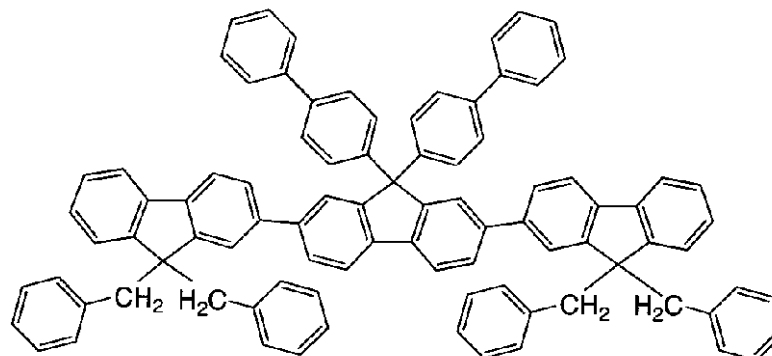
A-107



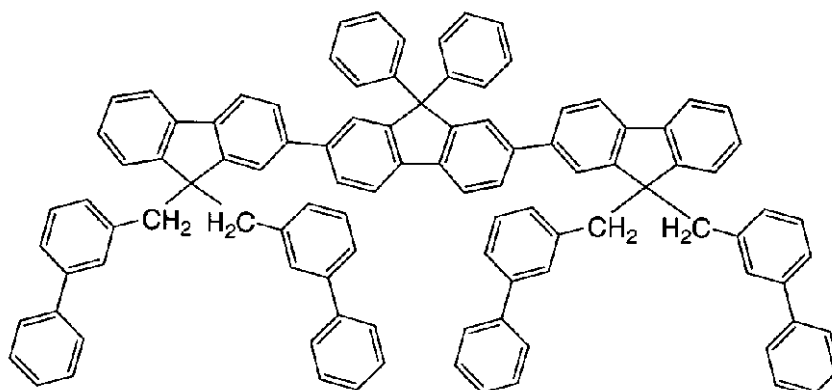
A-108



A-109



A-110



10

20

30

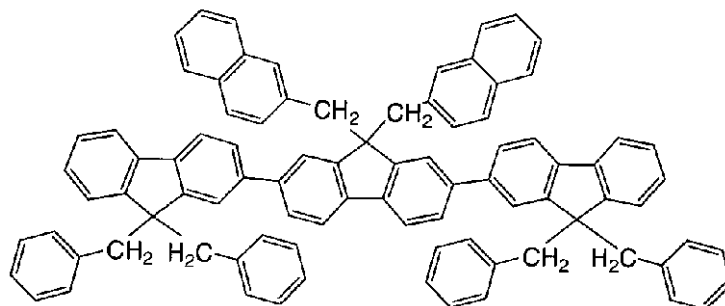
40

【 0 0 7 1 】

【 化 2 7 】

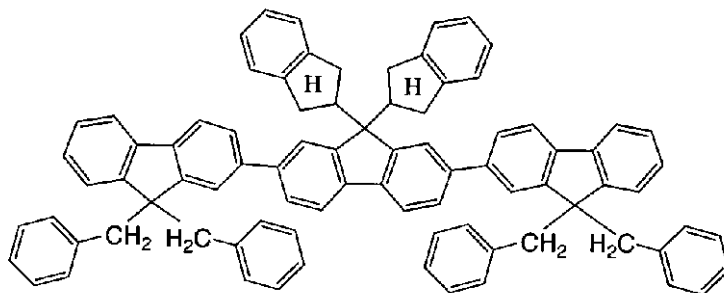
例示化合物

A-111



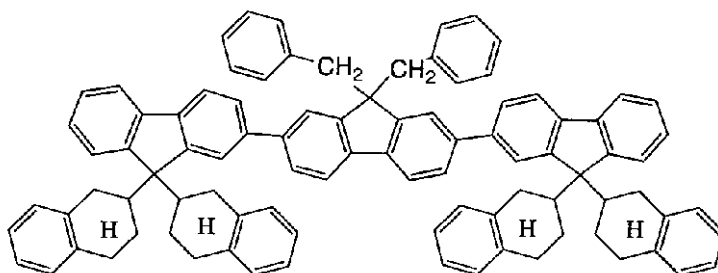
10

A-112



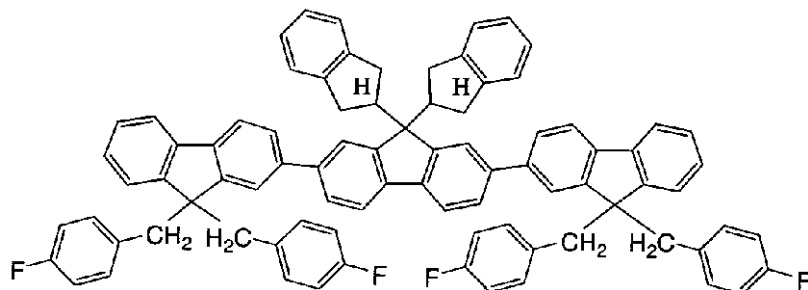
20

A-113



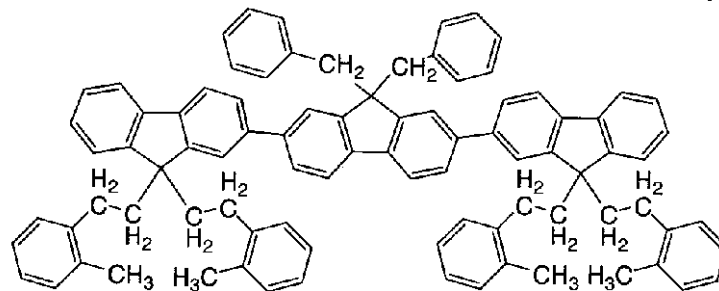
30

A-114



40

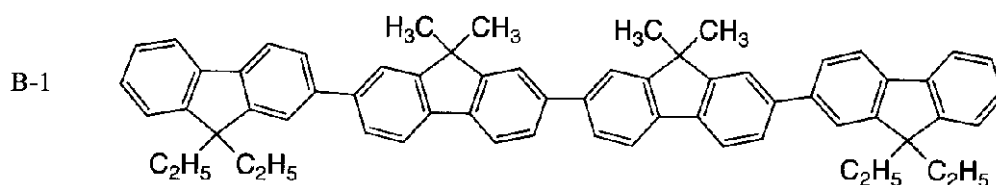
A-115



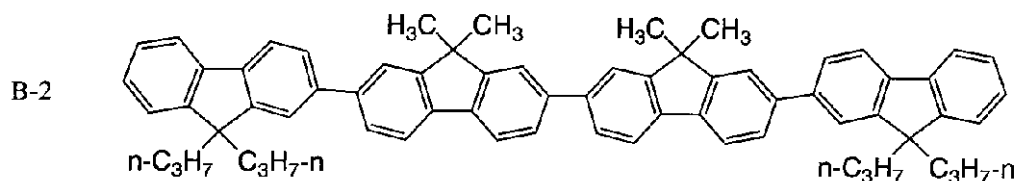
【 0 0 7 2 】

【 化 2 8 】

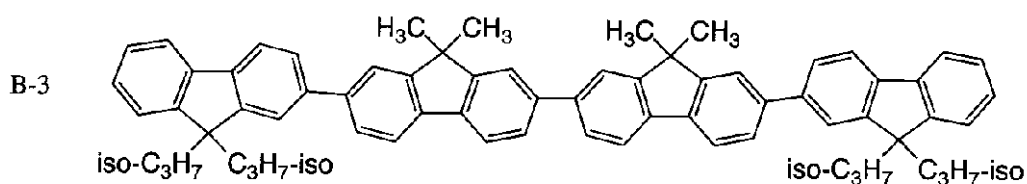
## 例示化合物



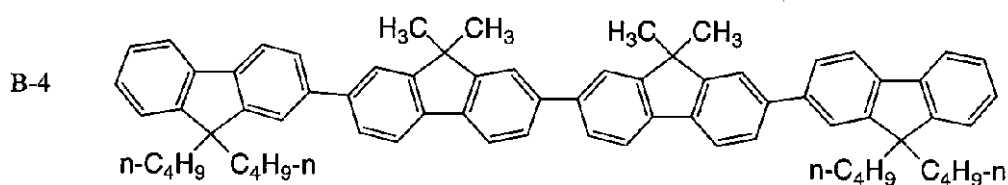
10



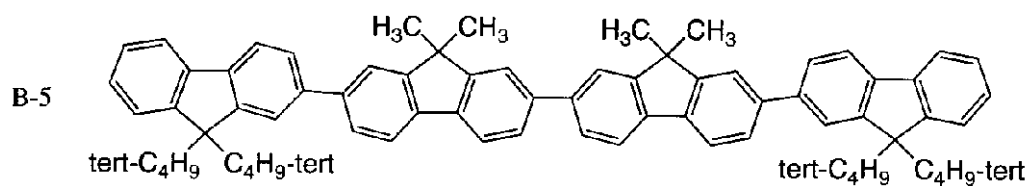
20



30



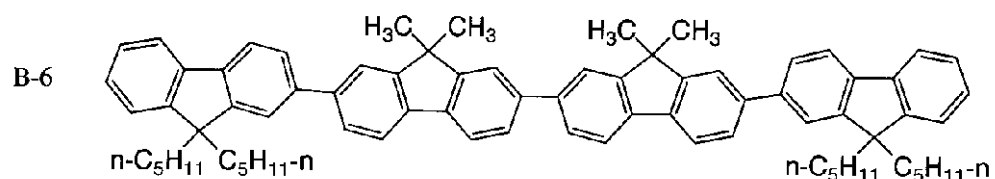
40



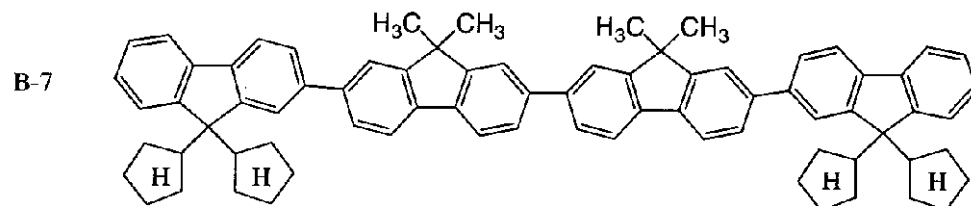
【 0 0 7 3 】

【 化 2 9 】

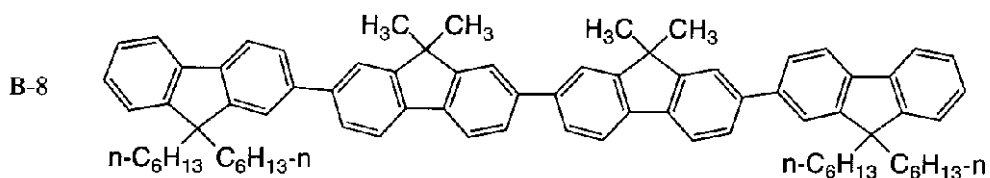
## 例示化合物



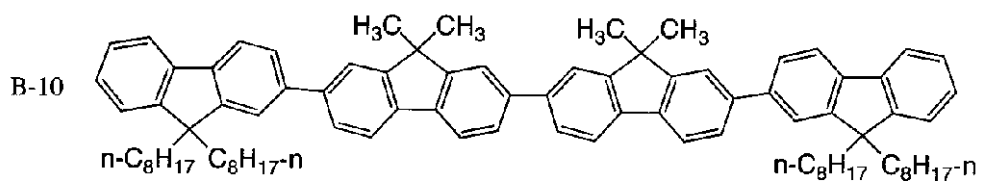
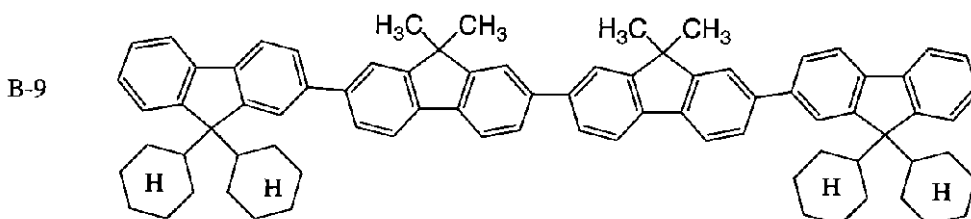
10



20



30

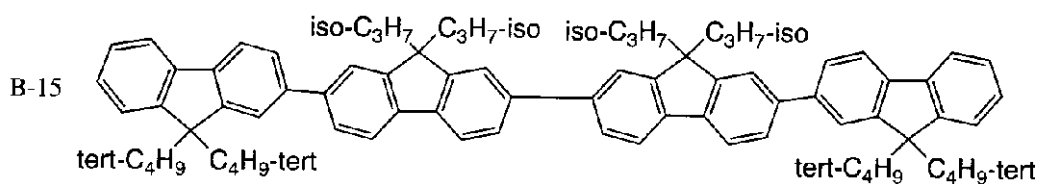
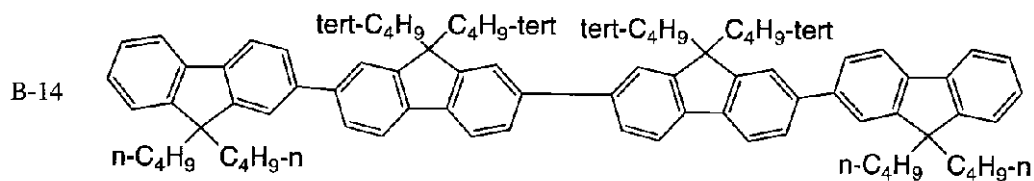
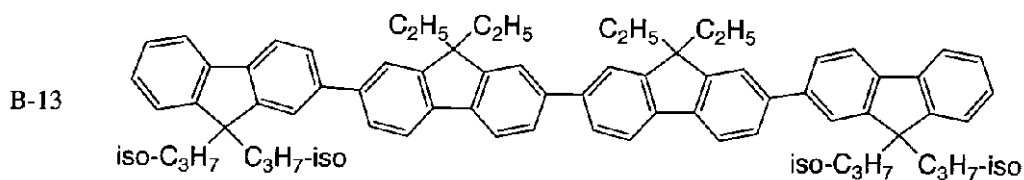
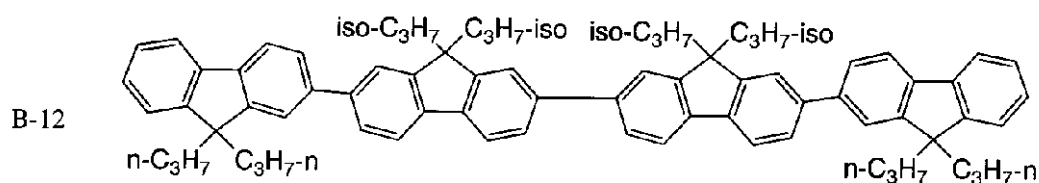
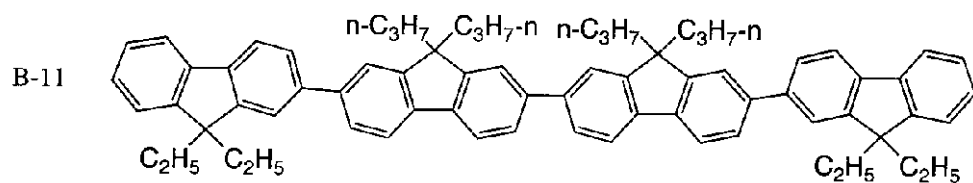


40

【 0 0 7 4 】

【 化 3 0 】

## 例示化合物



10

20

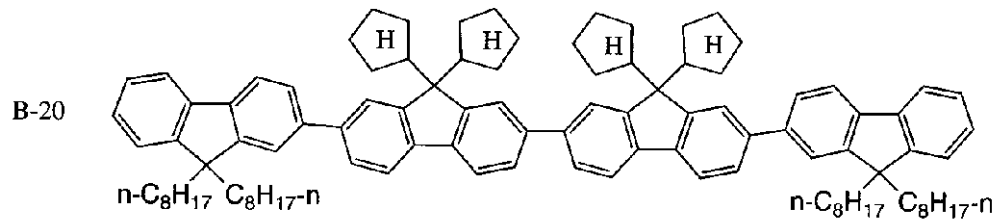
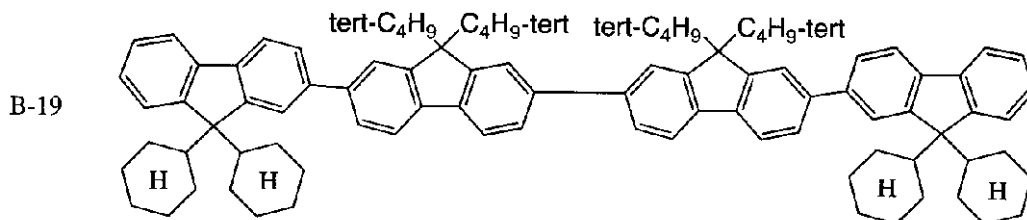
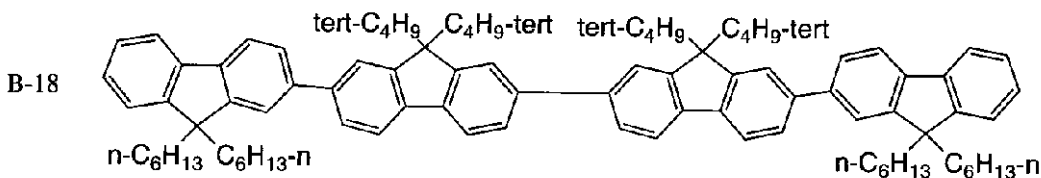
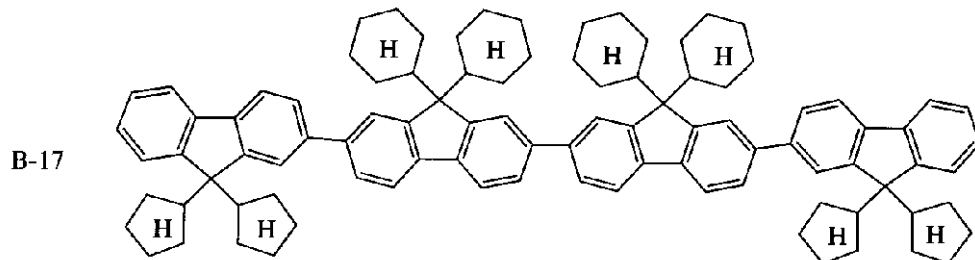
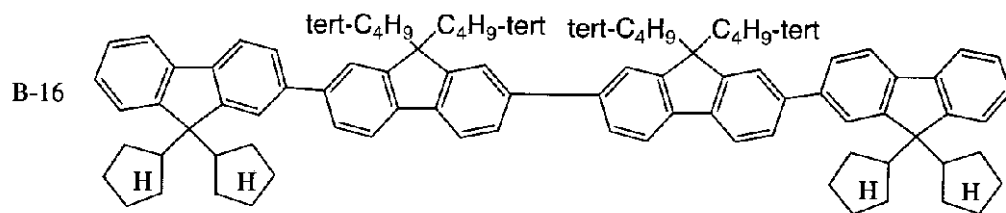
30

40

【 0 0 7 5 】

【 化 3 1 】

例示化合物



10

20

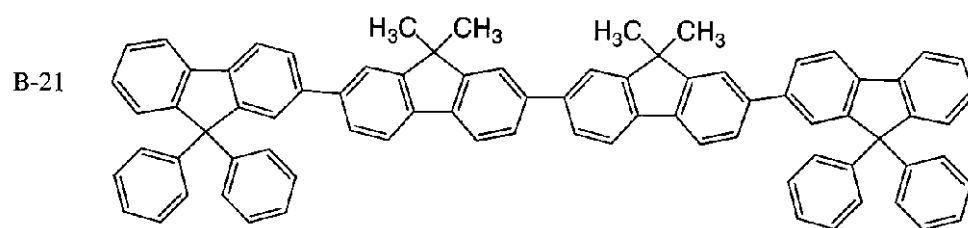
30

40

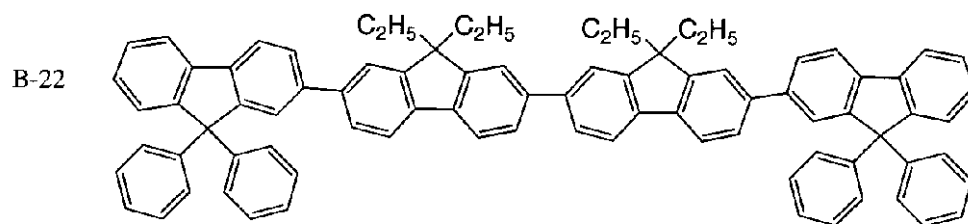
【 0 0 7 6 】

【 化 3 2 】

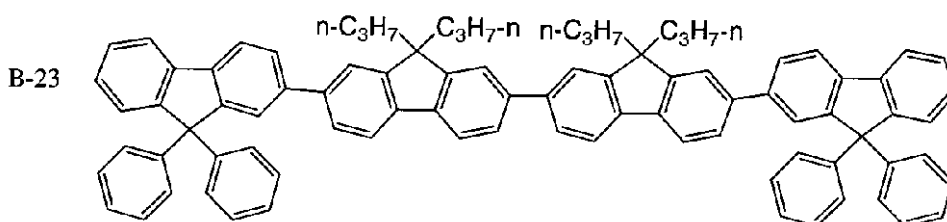
## 例示化合物



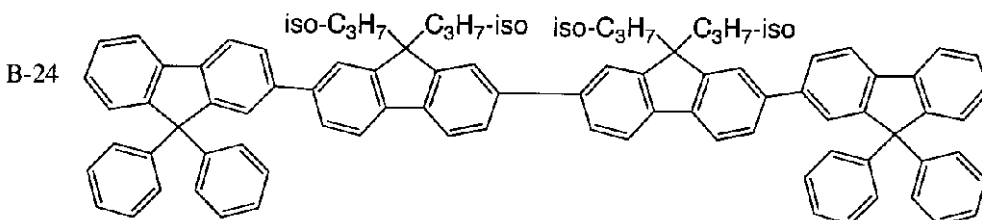
10



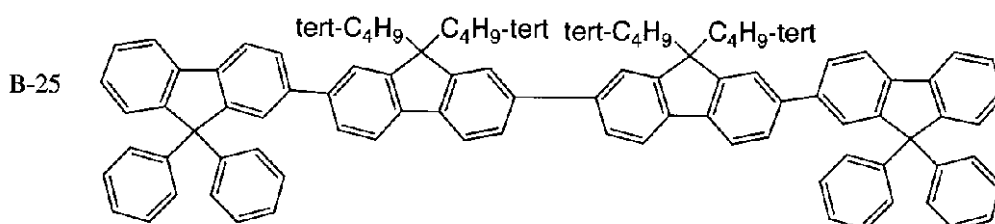
20



30



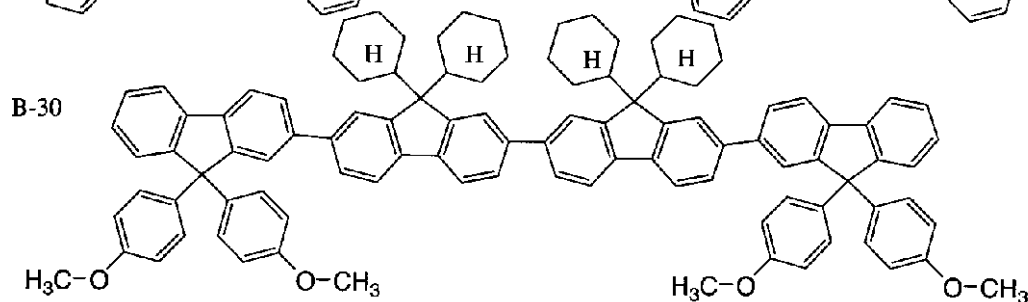
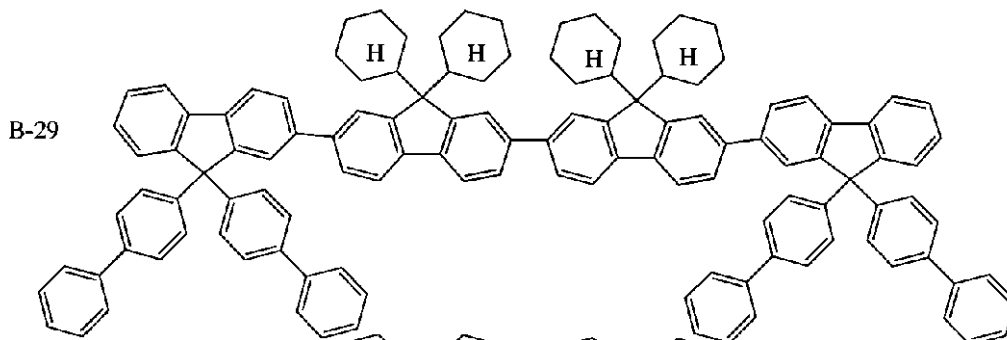
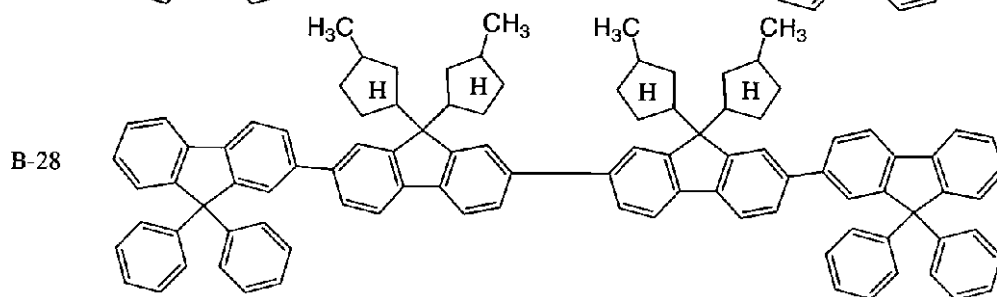
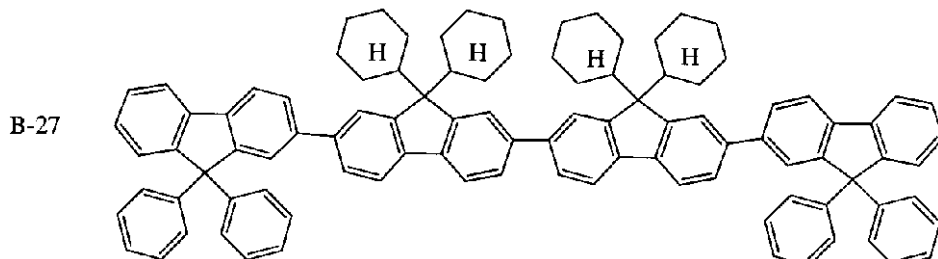
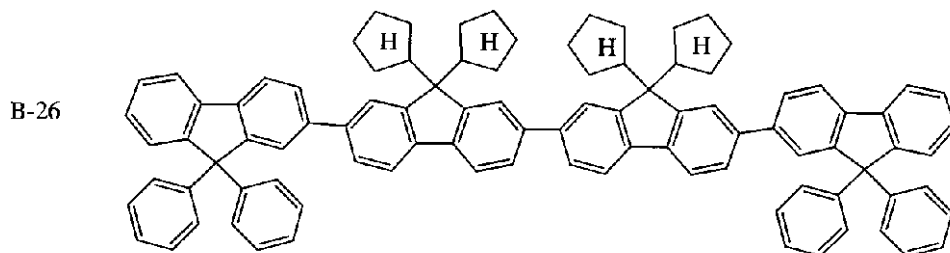
40



【 0 0 7 7 】

【 化 3 3 】

例示化合物



10

20

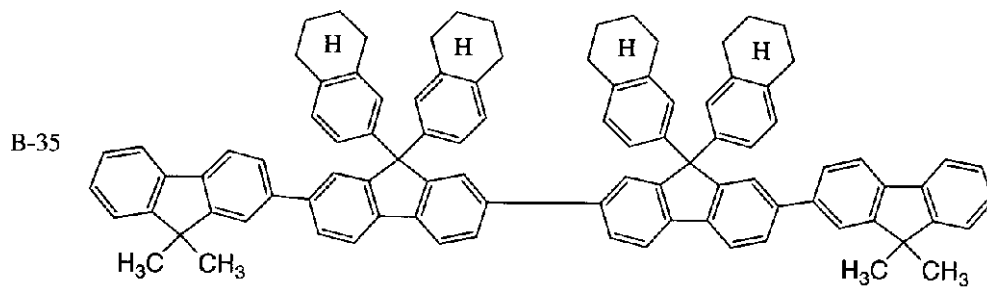
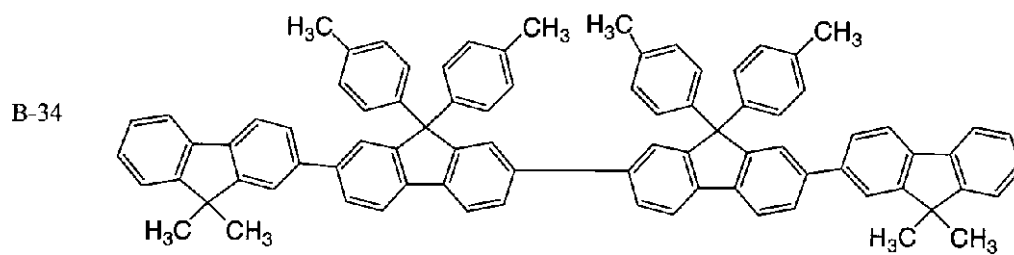
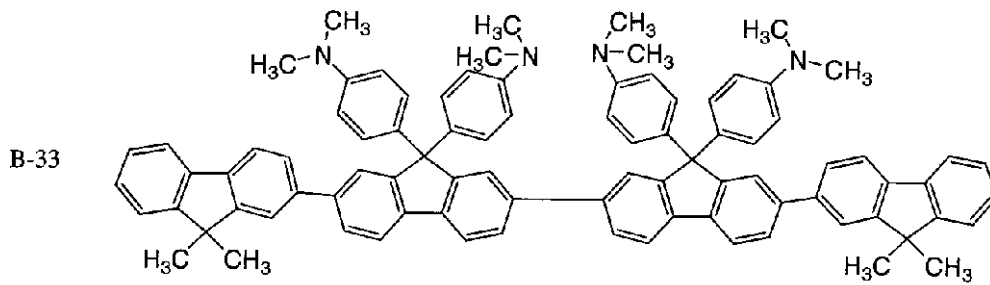
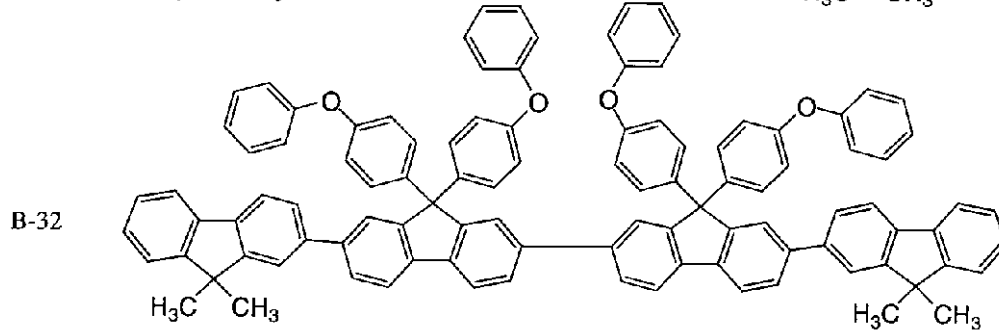
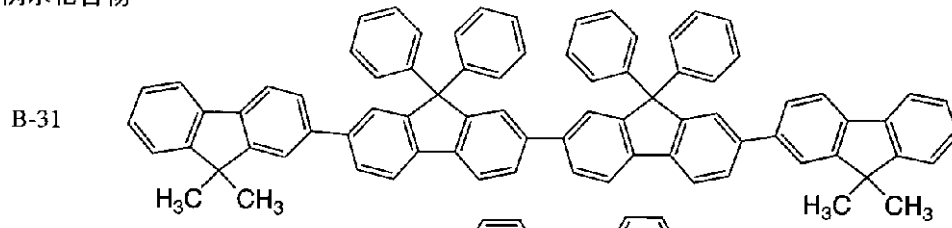
30

40

【 0 0 7 8 】

【 化 3 4 】

## 例示化合物



10

20

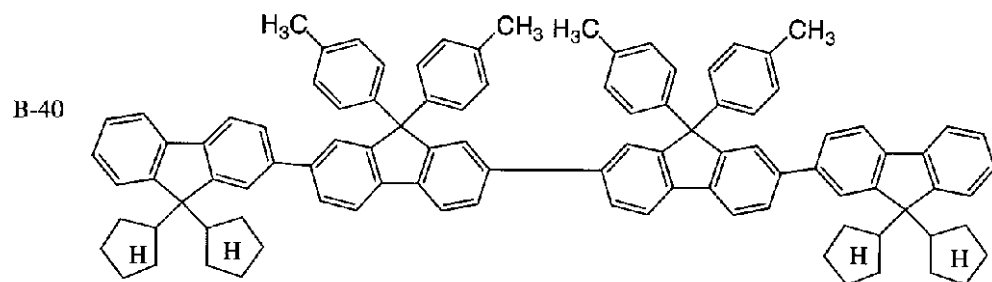
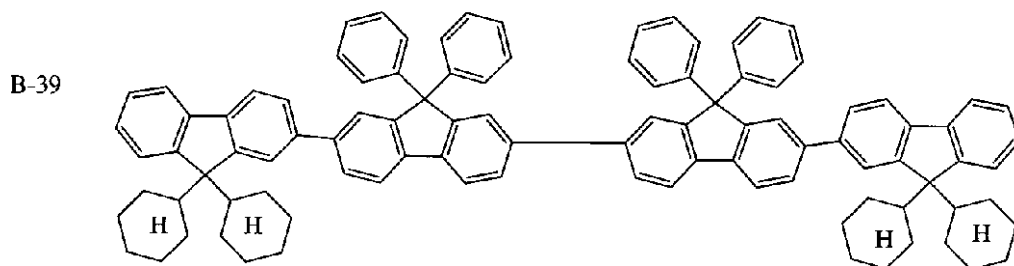
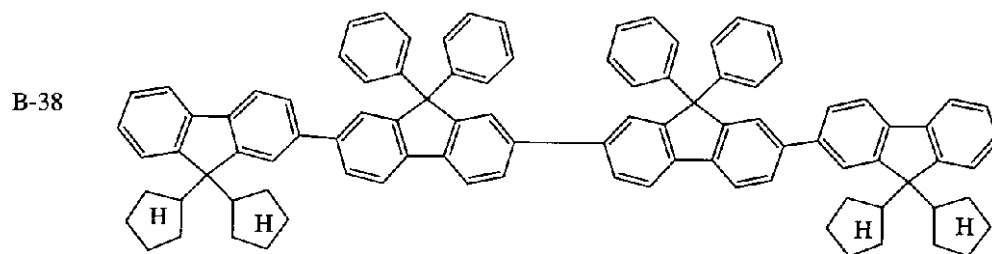
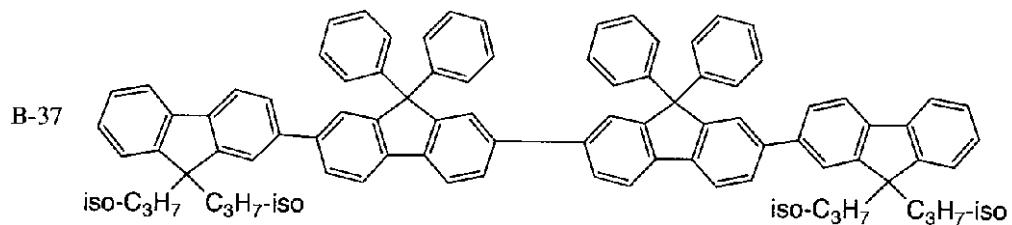
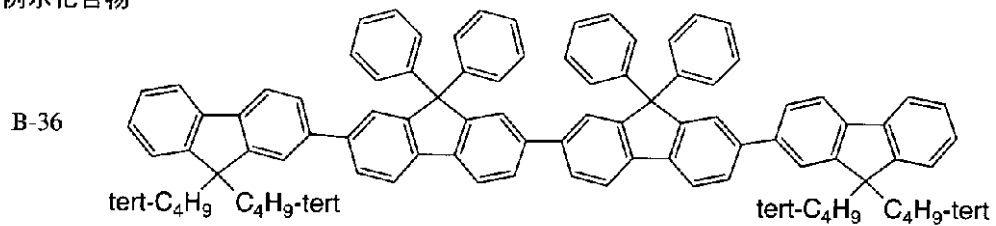
30

40

【 0 0 7 9 】

【 化 3 5 】

例示化合物



10

20

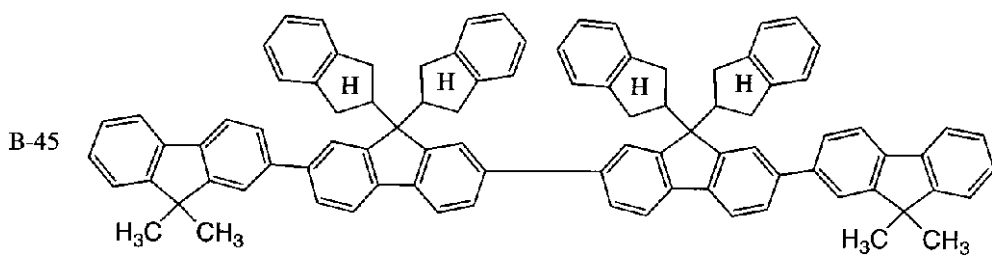
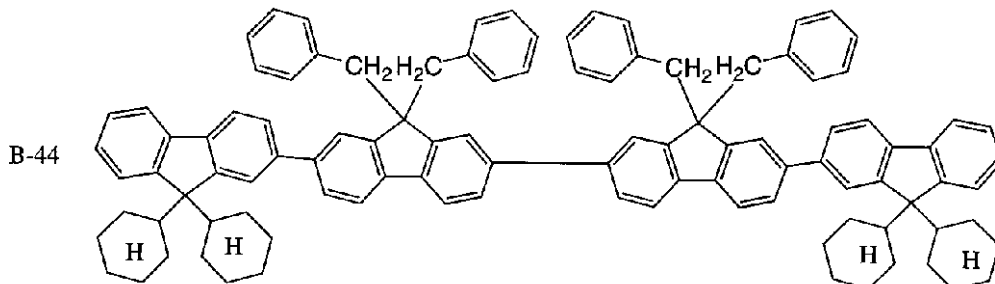
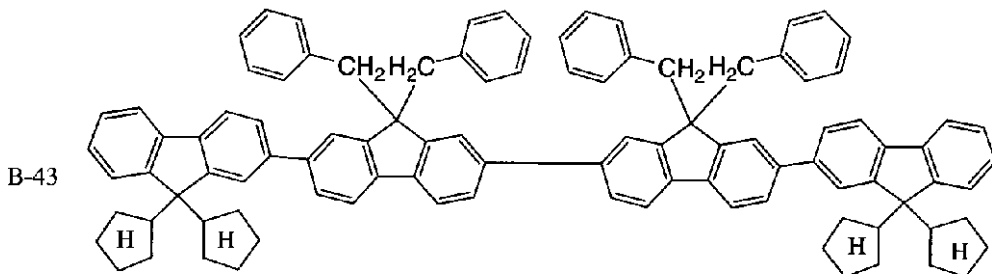
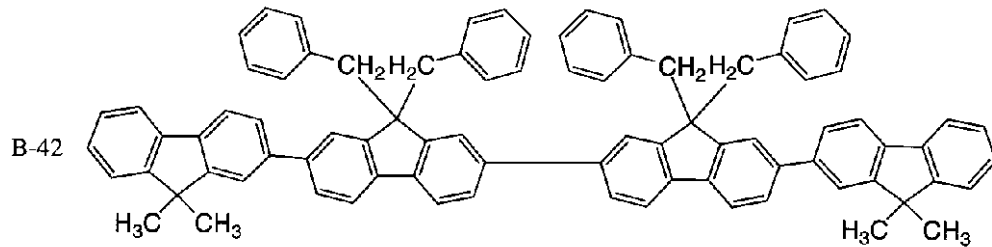
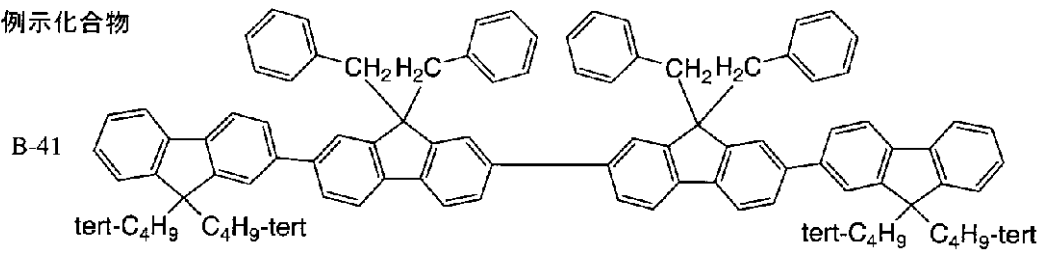
30

40

【 0 0 8 0 】

【 化 3 6 】

例示化合物



10

20

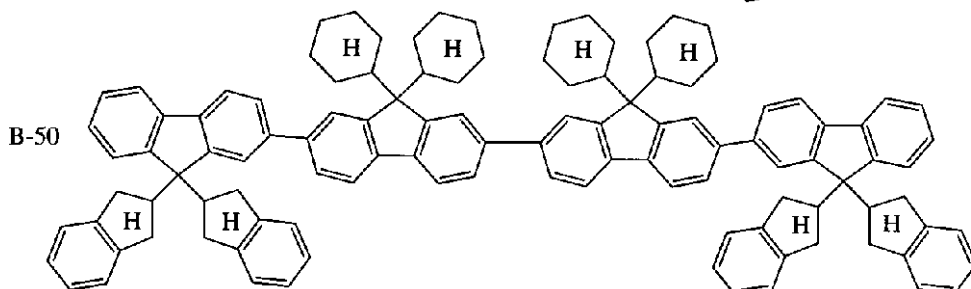
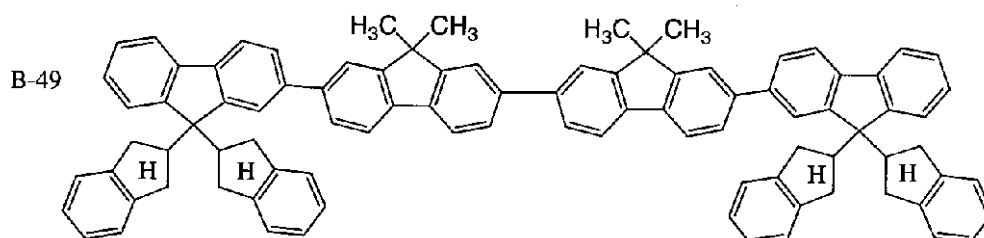
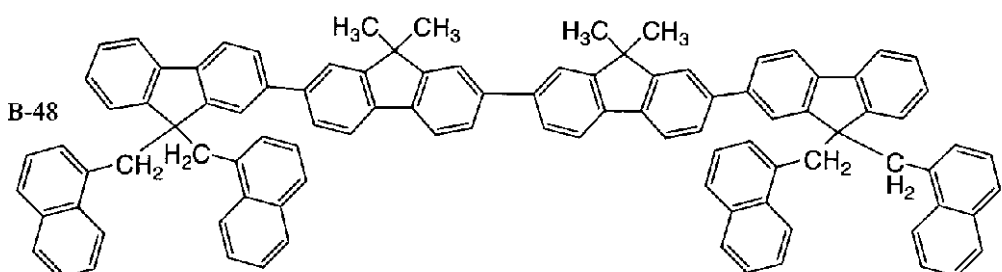
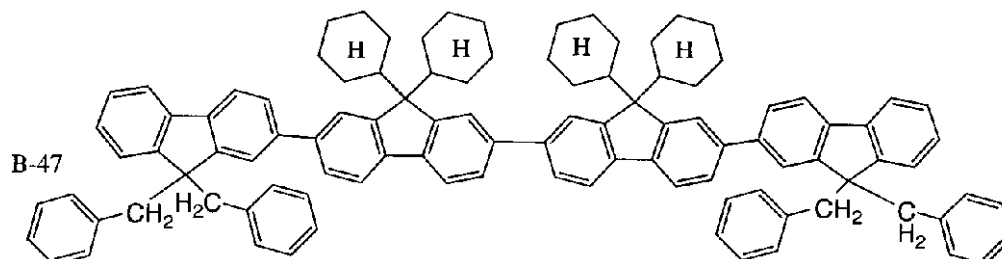
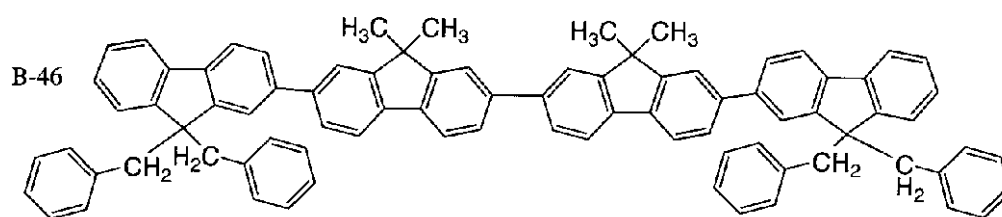
30

40

【 0 0 8 1 】

【 化 3 7 】

## 例示化合物



10

20

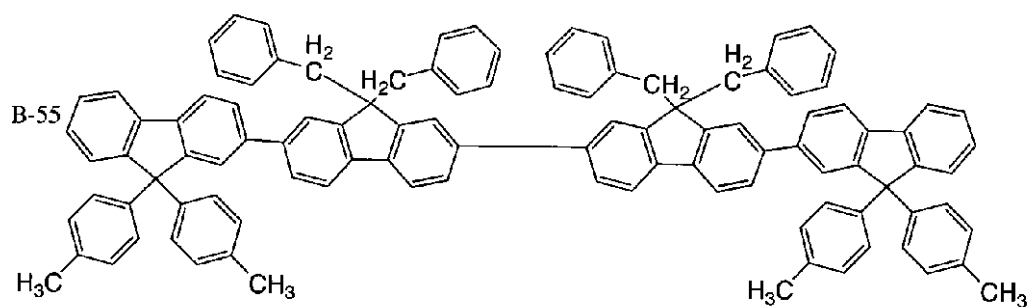
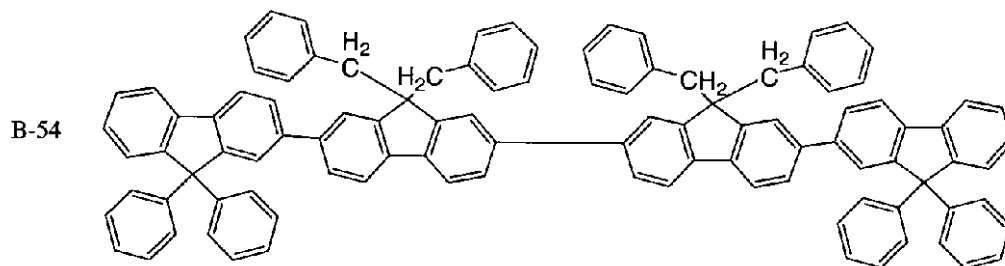
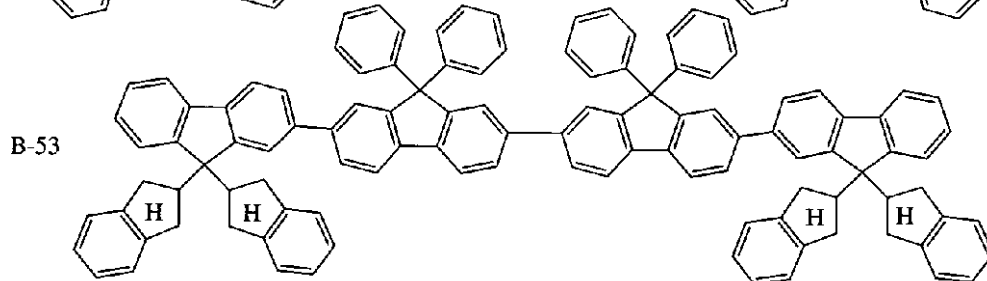
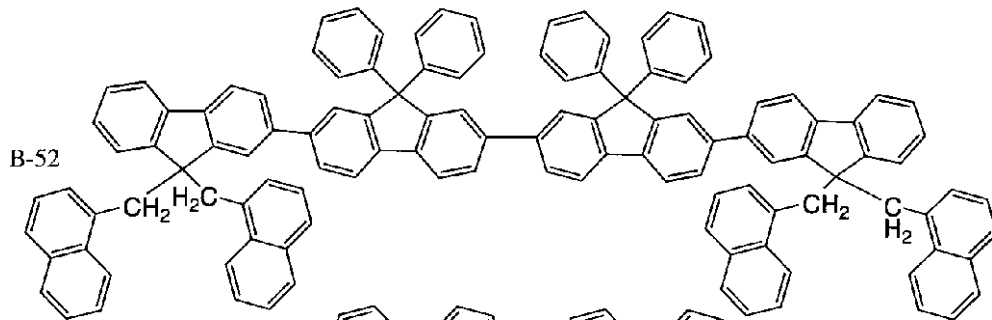
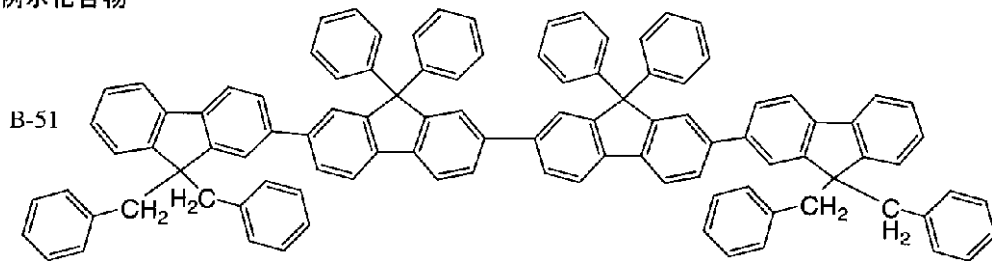
30

40

【 0 0 8 2 】

【 化 3 8 】

例示化合物



10

20

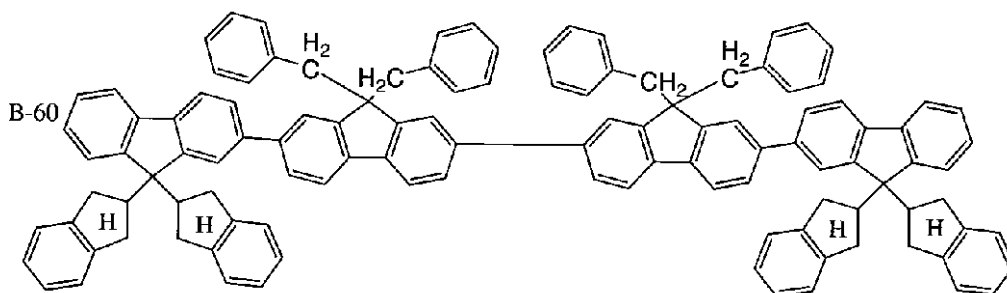
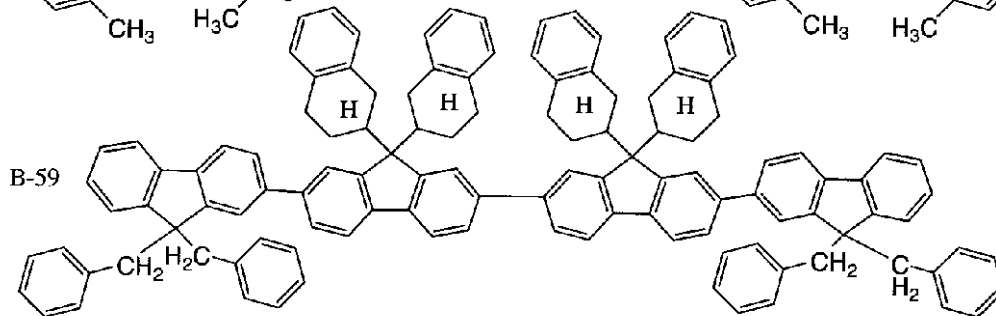
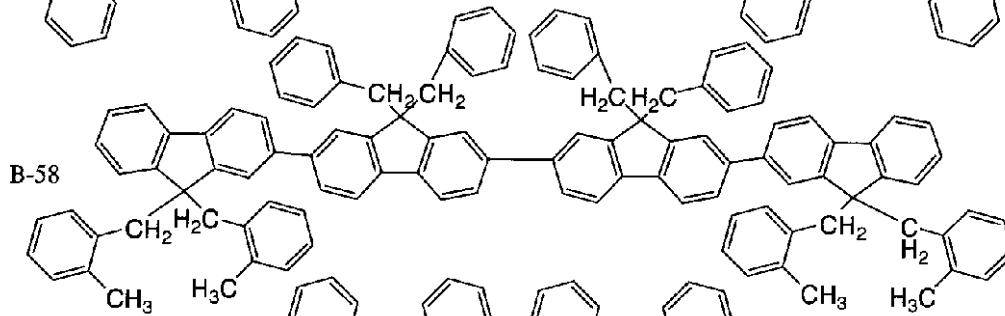
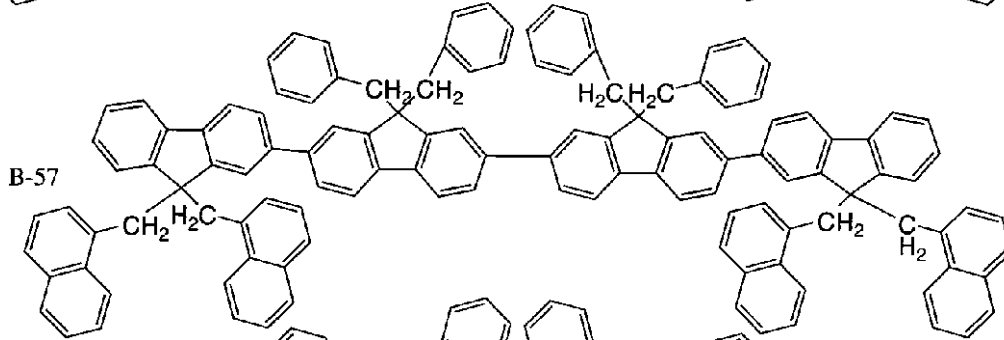
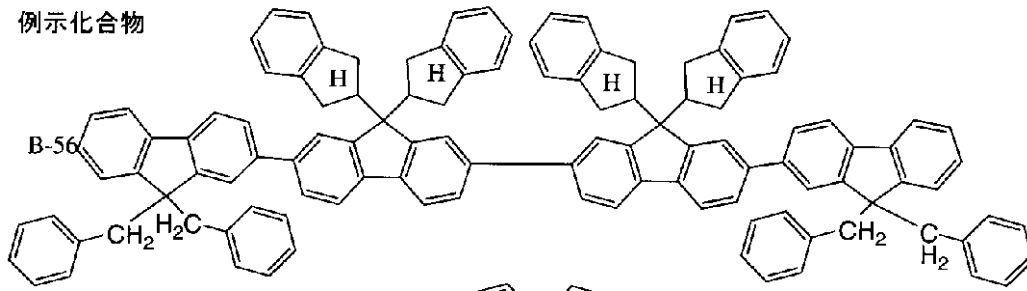
30

40

【 0 0 8 3 】

【 化 3 9 】

例示化合物



10

20

30

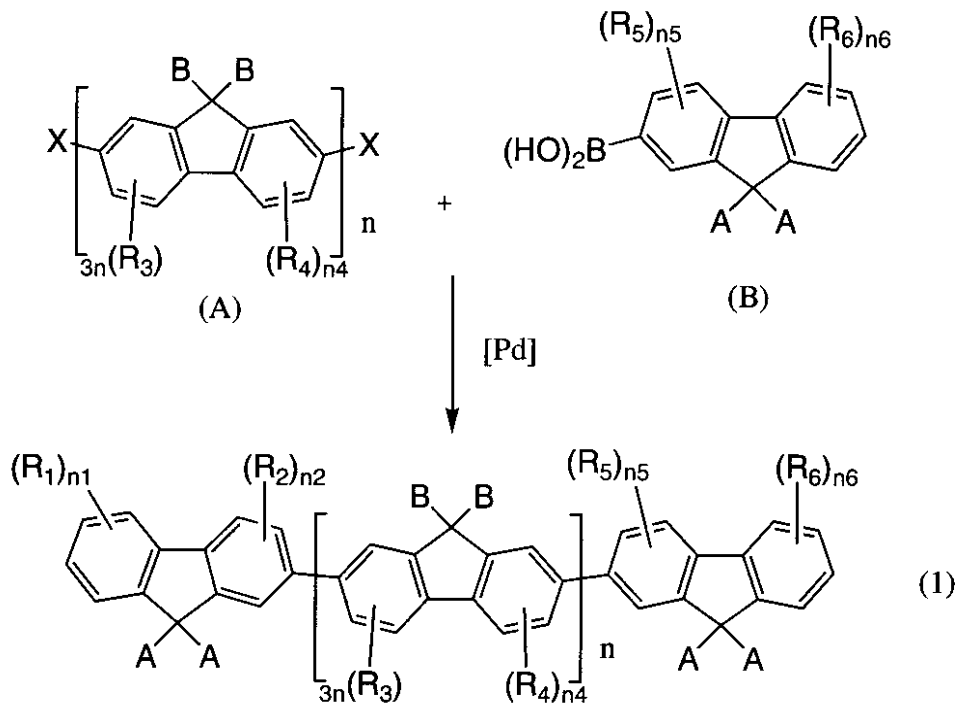
40

本発明の一般式(1)で表されるフルオレン化合物は例えば、以下に示す工程により製造することができる。

一般式(1)で表されるフルオレン化合物の製造(化40)

【0084】

【化40】



10

20

30

## 【 0 0 8 5 】

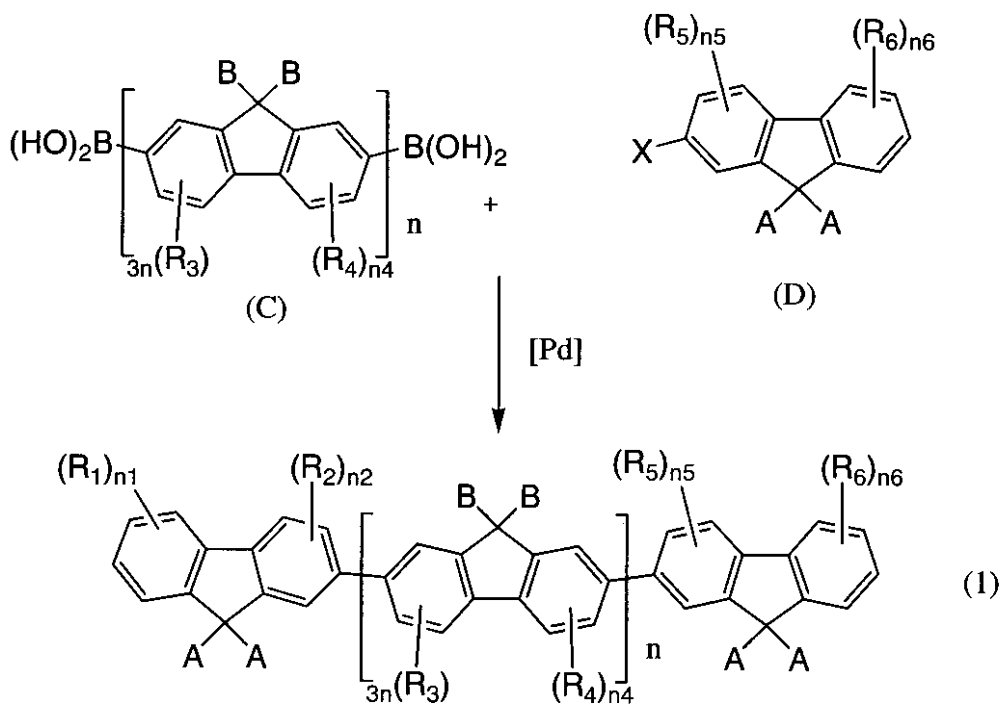
〔式中、 $R_1 \sim R_6$ 、 $n_1 \sim n_6$ 、A、Bおよびnは一般式(1)と同様の意味を示し、Xはハロゲン原子またはトリフルオロメタンスルホニルオキシ基等の脱離基を表す〕

すなわち、一般式(A)で表される化合物に、2倍モル以上の一般式(B)で表されるボロン酸誘導体を塩基(例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基)および、パラジウム触媒〔例えば、パラジウム/炭素、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム〕の存在下に反応させる方法により製造することができる。

また、一般式(1)で表されるフルオレン化合物は、以下に示す工程(化41)によっても製造することができる。

## 【 0 0 8 6 】

## 【 化 4 1 】



10

20

## 【0087】

〔式中、 $R_1 \sim R_6$ 、 $n_1 \sim n_6$ 、 $A$ 、 $B$ および $n$ は一般式(1)と同様の意味を示し、 $X$ はハロゲン原子またはトルフルオロメタンスルホニルオキシ基等の脱離基を表す〕すなわち、一般式(C)で表されるボロン酸誘導体と、2倍モル以上の一般式(D)で表される化合物を塩基(例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基)およびパラジウム触媒〔例えば、パラジウム/炭素、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム〕の存在下に反応させることにより製造することができる。

## 【0088】

次に本発明の有機電界発光素子について説明する。本発明の有機電界発光素子は、一对の電極間に、一般式(1)で表されるフルオレン化合物を少なくとも1種含有する層を少なくとも一層挟持してなるものである。有機電界発光素子は、通常一对の電極間に少なくとも1種の発光成分を含有する発光層を少なくとも一層挟持してなるものである。発光層に使用する化合物の正孔注入および正孔輸送、電子注入および電子輸送の各機能レベルを考慮し、所望に応じて、正孔注入成分を含有する正孔注入輸送層および/または電子注入輸送成分を含有する電子注入輸送層を設けることもできる。

例えば、発光層に使用する化合物の正孔注入機能、正孔輸送機能および/または電子注入機能、電子輸送機能が良好な場合には、発光層が正孔注入輸送層および/または電子注入輸送層を兼ねた型の素子構成として一層型の素子構成とすることができる。また、発光層が正孔注入機能および/または正孔輸送機能に乏しい場合には発光層の陽極側に正孔注入輸送層を設けた二層型の素子構成、発光層が電子注入機能および/または電子輸送機能に乏しい場合には発光層の陰極側に電子注入輸送層を設けた二層型の素子構成とすることができる。さらには発光層を正孔注入輸送層と電子注入輸送層で挟み込んだ構成の三層型の素子構成とすることも可能である。

また、正孔注入輸送層、電子注入輸送層および発光層のそれぞれの層は、一層構造であっても多層構造であってもよく、正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、それぞれの層において、注入機能を有する層と輸送機能を有する層を別々に設けて構成することもできる。

本発明の有機電界発光素子において、一般式(1)で表されるフルオレン化合物は、正孔

30

40

50

注入輸送層および/または発光層の構成成分として使用することが好ましく、発光層の構成成分として使用することがより好ましい。

本発明の有機電界発光素子において、一般式(1)で表されるフルオレン化合物は、単独で使用してもよく、また複数併用してもよい。

【0089】

本発明の有機電界発光素子の構成としては、特に限定されるものではないが、例えば、(EL-1)陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極型素子(図1)、(EL-2)陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極型素子(図2)、(EL-3)陽極/発光層/電子注入輸送層/陰極型素子(図3)、(EL-4)陽極/発光層/陰極型素子(図4)、などを挙げることができる。さらには、発光層を電子注入輸送層で挟み込んだ形の(EL-5)陽極/正孔注入輸送層/電子注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極型素子(図5)とすることもできる。また、(EL-4)の型の素子構成としては、発光層として発光成分を一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子、(EL-6)発光層として正孔注入輸送成分、発光成分および電子注入成分を混合させた一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子(図6)、(EL-7)発光層として正孔注入輸送成分および発光成分を混合させた一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子(図7)、(EL-8)発光層として発光成分および電子注入成分を混合させた一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子(図8)のいずれであってもよい。

10

【0090】

本発明の有機電界発光素子は、これらの素子構成に限定されるものではなく、それぞれの型の素子において、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層を複数設けることも可能である。また、それぞれの型の素子において、正孔注入輸送層を発光層との間に、正孔注入輸送成分と発光成分の混合層および/または発光層と電子注入輸送層との間に、発光成分と電子注入輸送成分の混合層を設けることもできる。

20

【0091】

好ましい有機電界発光素子の構成は、(EL-1)型素子、(EL-2)型素子、(EL-5)型素子、(EL-6)型素子または(EL-7)型素子であり、より好ましくは、(EL-1)型素子、(EL-2)型素子または(EL-7)型素子である。

【0092】

以下、本発明の有機電界発光素子の構成要素に関し、詳細に説明する。なお、例として(図1)に示す(EL-1)陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極型素子を取り上げて説明する。

30

【0093】

(図1)において、1は基板、2は陽極、3は正孔注入輸送層、4は発光層、5は電子注入輸送層、6は陰極、7は電源を示す。

本発明の有機電界発光素子は基板1に支持されていることが好ましく、基板としては、特に限定されるものではないが、透明ないし半透明である基板が好ましく、材質としては、ソーダライムガラス、ポロシリケートガラス等のガラスおよびポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等の透明性高分子が挙げられる。また、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からなる基板を使用することもできる。さらに、基板に、例えば、カラーフィルター膜、色変換膜、誘電体反射膜を組み合わせて、発光色をコントロールすることもできる。

40

陽極2としては、仕事関数の比較的大きい金属、合金または導電性化合物を電極材料として使用することが好ましい。陽極に使用する電極材料としては、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、酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、酸化錫( $\text{SnO}_2$ )、酸化亜鉛、ITO(インジウム・チン・オキサイド: Indium Tin Oxide)、ポリチオフェン、ポリピロールなどを挙げることができる。これらの電極材料は単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

陽極は、これらの電極材料を、例えば、蒸着法、スパッタリング法等の方法により、基板

50

の上に形成することができる。

また、陽極は一層構造であってもよく、あるいは多層構造であってもよい。陽極のシート電気抵抗は、好ましくは、数百 / 以下、より好ましくは、5 ~ 50 / 程度に設定する。

陽極の厚みは使用する電極材料の材質にもよるが、一般に、5 ~ 1000 nm程度、より好ましくは、10 ~ 500 nm程度に設定する。

正孔注入輸送層3は、陽極からの正孔（ホール）の注入を容易にする機能、および注入された正孔を輸送する機能を有する化合物を含有する層である。

正孔注入輸送層は、一般式(1)で表されるフルオレン化合物、または他の正孔注入輸送機能を有する化合物（例えば、フタロシアニン誘導体、トリアリールアミン誘導体、トリアリールメタン誘導体、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レンおよびその誘導体、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など）を少なくとも1種使用して形成することができる。

正孔注入輸送機能を有する化合物は、単独で使用してもよく、または複数併用してもよい。

#### 【0094】

本発明の有機電界発光素子は、好ましくは、正孔注入輸送層に一般式(1)で表されるフルオレン化合物を含有する。本発明の有機電界発光素子において使用することができる本発明の一般式(1)で表されるフルオレン化合物以外の正孔注入輸送機能を有する化合物としては、トリアリールアミン誘導体（例えば、4,4'-ビス〔N-フェニル-N-(4"-メチルフェニル)アミノ〕ビフェニル、4,4'-ビス〔N-フェニル-N-(3"-メチルフェニル)アミノ〕ビフェニル、4,4'-ビス〔N-フェニル-N-(3"-メトキシフェニル)アミノ〕ビフェニル、4,4'-ビス〔N-フェニル-N-(1"-ナフチル)アミノ〕ビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ビス〔N-フェニル-N-(3"-メチルフェニル)アミノ〕ビフェニル、1,1'-ビス〔4'-[N,N-ジ(4"-メチルフェニル)アミノ]フェニル〕シクロヘキサン、9,10-ビス〔N-(4'-メチルフェニル)-N-(4"-n-ブチルフェニル)アミノ〕フェナントレン、3,8-ビス(N,N-ジフェニルアミノ)-6-フェニルフェナントリジン、4-メチル-N,N-ビス〔4"-、4"-'-ビス〔N',N'-ジ(4-メチルフェニル)アミノ〕ビフェニル-4-イル〕アニリン、N,N'-ビス〔4-(ジフェニルアミノ)フェニル〕-N,N'-ジフェニル-1,3-ジアミノベンゼン、N,N'-ビス〔4-(ジフェニルアミノ)フェニル〕-N,N'-ジフェニル-1,4-ジアミノベンゼン、5,5"-ビス〔4-(ビス〔4-メチルフェニル〕アミノ)フェニル-2,2':5',2"-ターチオフェン、1,3,5-トリス(ジフェニルアミノ)ベンゼン、4,4',4"-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン、4,4',4"-トリス〔N,N-ビス(4"-'-tert-ブチルビフェニル-4"-"-イル)アミノ〕トリフェニルアミン、1,3,5-トリス〔N-(4'-ジフェニルアミノ)ベンゼンなど、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およびその誘導体がより好ましい。

一般式(1)で表されるフルオレン化合物と他の正孔注入機能を有する化合物を併用する場合、正孔注入輸送層中に占める一般式(1)で表されるフルオレン化合物の含有量は、好ましくは、0.1重量%以上、より好ましくは、0.5~99.9重量%、さらに好ましくは3~97重量%である。

発光層4は、正孔および電子の注入機能、それらの輸送機能、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。

発光層は、一般式(1)で表されるフルオレン化合物をホスト材料として、一般式(1)で表されるフルオレン化合物以外の発光機能を有する化合物を少なくとも1種ゲスト材料として使用して形成することができ、また、一般式(1)で表されるフルオレン化合物以外の発光機能を有する化合物を少なくとも1種ホスト材料として、一般式(1)で表され

10

20

30

40

50

るフルオレン化合物をゲスト材料として使用して形成することもできる。

一般式(1)で表されるフルオレン化合物以外の発光機能を有する化合物(ゲスト材料・ホスト材料)としては、例えば、アクリドン誘導体、キナクリドン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、多環芳香族化合物〔例えば、ルブレン、アントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレン、クリセン、デカサイクレン、コロネン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、1,4-ビス(9'-エチニルアントセニル)ベンゼン、4,4'-ビス(9"-エチニルアントラセニル)ビフェニル、ジベンゾ[f,f]ジインデノ[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]ペリレン誘導体〕、トリアリールアミン誘導体(例えば、正孔注入輸送機能を有する化合物として前述した化合物を挙げることができる)、有機金属錯体〔例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(10-ベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウム、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの亜鉛塩、4-ヒドロキシアクリジンの亜鉛塩、3-ヒドロキシフラボンの亜鉛塩、5-ヒドロキシフラボンのベリリウム塩、5-ヒドロキシフラボンのアルミニウム塩〕、スチルベン誘導体〔例えば、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル、4,4'-ビス[(1,1,2-トリフェニル)エテニル]ビフェニル〕、クマリン誘導体(例えば、クマリン1、クマリン6、クマリン7、クマリン30、クマリン106、クマリン138、クマリン151、クマリン152、クマリン153、クマリン307、クマリン311、クマリン314、クマリン334、クマリン338、クマリン343、クマリン500)、ピラン誘導体(例えば、DCM1、DCM2)、オキサゾン誘導体(例えば、ナイルレッド)、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾールタ動体、ピラジン誘導体、ケイ皮酸エステル誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾ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、ポリフェニレンおよびその誘導体、ポリフルオレンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリターフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリナフチレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体等を挙げることができる。一般式(1)で表されるフルオレン化合物以外の発光機能を有する化合物(ゲスト材料・ホスト材料)としては、アクリドン誘導体、キナクリドン誘導体、多環芳香族化合物、トリアリールアミン誘導体、有機金属錯体およびスチルベン誘導体が好ましく、多環芳香族化合物、有機金属錯体がより好ましい。本発明の有機電界発光素子は、好ましくは、発光層に一般式(1)で表されるフルオレン化合物をホスト材料として含有する。

一般式(1)で表されるフルオレン化合物をホスト材料として、他の発光機能を有する化合物(ゲスト材料)と併用する場合、発光層中に占める一般式(1)で表されるフルオレン化合物の含有率は、好ましくは、99.9~80重量%であり、より好ましくは、99.9~90重量%である。

ホスト材料は、単独で使用してもよく、複数併用してもよい。

また、ゲスト材料は単独で使用してもよく、複数併用してもよい。

ホスト材料を複数併用する場合、本発明の一般式(1)で表されるフルオレン化合物のホスト材料全体に占める割合は、好ましくは、99~10重量%であり、より好ましくは90~20重量%である。

電子注入輸送層5は、陰極からの電子の注入を容易にする機能および/または注入された電子を輸送する機能を有する化合物を含有する層である。

電子注入輸送層に使用される電子注入機能を有する化合物としては、例えば、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などを挙げることができる。また、有機金属錯体としては、例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、ビス(10-ベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウム等の有機ベリリウム錯体



4 - メトキシ - 8 - キノリノラート) アルミニウム、ビス(2 - メチル - 5 - シアノ - 8 - キノリノラート) アルミニウム -  $\mu$  - オキソ - ビス(2 - メチル - 5 - シアノ - 8 - キノリノラート) アルミニウム、ビス(2 - メチル - 5 - トリフルオロメチル - 8 - キノリノラート) アルミニウム -  $\mu$  - オキソ - ビス(2 - メチル - 5 - トリフルオロメチル - 8 - キノリノラート) アルミニウムを挙げることができる。

電子注入機能を有する化合物は単独で使用してもよく、また複数併用してもよい。陰極6としては、比較的仕事関数の小さい金属、合金または導電性化合物を電極材料として使用することが好ましい。陰極に使用する電極材料としては、例えば、リチウム、リチウム - インジウム合金、ナトリウム、ナトリウム - カリウム合金、カルシウム、マグネシウム、マグネシウム - 銀合金、マグネシウム - インジウム合金、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、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、グラファイト薄を挙げることができる。これらの電極材料は単独で使用してもよく、また複数併用してもよい。

10

陰極はこれらの電極材料を、例えば、蒸着法、スパッタリング法、イオン蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法により電子注入輸送層の上に形成することができる。

また、陰極は一層構造であってもよく、多層構造であってもよい。陰極のシート電気抵抗は数百  $\Omega$  /  $\square$  以下とするのが好ましい。陰極の厚みは、使用する電極材料にもよるが、通常5 ~ 1000 nm、好ましくは、10 ~ 500 nmとする。本発明の有機電界発光素子の発光を高率よく取り出すために、陽極または陰極の少なくとも一方の電極は、透明ないし半透明であることが好ましく、一般に、発光光の透過率が70%以上となるように陽極または陰極の材料、厚みを設定することが好ましい。

20

また、本発明の有機電界発光素子は、正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の少なくとも一層中に、一重項酸素クエンチャーを含有していてもよい。一重項酸素クエンチャーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ルブレン、ニッケル錯体、ジフェニルイソベンゾフランが挙げられ、好ましくは、ルブレンである。

一重項酸素クエンチャーが含有されている層としては、特に限定されるものではないが、好ましくは、発光層または正孔注入輸送層であり、より好ましくは、正孔注入輸送層である。尚、正孔注入輸送層に一重項酸素クエンチャーを含有させる場合、正孔注入輸送層中に均一に含有させてもよく、正孔注入輸送層と隣接する層(例えば、発光層、発光機能を有する電子注入輸送層)の近傍に含有させてもよい。

30

一重項酸素クエンチャーの含有量としては、含有される層(例えば、正孔注入輸送層)を構成する全体量の0.01 ~ 50重量%、好ましくは、0.05 ~ 30重量%、より好ましくは、0.1 ~ 20重量%である。

正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の形成方法に関しては、特に限定されるものではなく、例えば、真空蒸着法、イオン化蒸着法、溶液塗布法(例えば、スピコート法、キャスト法、ディップコート法、バーコート法、ロールコート法、ラングミュア・プロジェクト法、インクジェット法)を使用することができる。真空蒸着法により正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層を形成する場合、真空蒸着の条件は、特に限定されるものではないが、通常、 $10^{-4}$  Pa程度以下の真空下で、50 ~ 500 程度のポート温度(蒸着源温度)、-50 ~ 300 程度の基板温度で、0.005 ~ 50 nm / sec程度の蒸着速度で実施することが好ましい。この場合、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層は、真空下で、連続して形成することが好ましい。連続で形成することにより諸特性に優れた有機電界発光素子を製造することが可能となる。真空蒸着法により、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層を、複数の化合物を使用して形成する場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して、共蒸着することが好ましい。

40

溶液塗布法により各層を形成する場合、各層を形成する成分あるいはその成分とバインダー樹脂等とを、溶媒に溶解または分散させて塗布液とする。溶媒としては、例えば、有機溶媒(ヘキサン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1 - メチル

50

ナフタレン等の炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸エチル等のエステル系溶媒、メタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、アニソール等のエーテル系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒)、水を挙げる  
10  
ことができる。溶媒は単独で使用してもよく、また複数併用してもよい。正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の各層の成分を溶媒に分散させる場合には、分散方法として、例えば、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、アトライター、ホモジナイザー等を使用して微粒子状に分散する方法を使用することができる。

また、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層に使用しうるバインダー樹脂としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアリーレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリパラキシレン、ポリエチレン、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルスルホン、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフエンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリフルオレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体などの高分子化合物を挙げる  
20  
ことができる。バインダー樹脂は単独で使用してもよく、また、複数併用してもよい。塗布液の濃度は、特に限定されるものではないが、実施する塗布法により所望の厚みを作製するに適した濃度範囲に設定することができ、通常、0.1~50重量%、好ましくは、1~30重量%に設定する。バインダー樹脂を使用する場合、その使用量は特に限定されるものではないが、通常、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層を形成する成分とバインダー樹脂の総量に対してバインダー樹脂の含有率が(一層型の素子を形成する場合には各成分の総量に対して)、5~99.9重量%、好ましくは、10~99重量%となるように使用する。

正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層の膜圧は、特に限定されるものではないが、通常、5nm~5μmとする。  
30

また、上記の条件で作製した本発明の有機電界発光素子は、酸素や水分等との接触を防止する目的で、保護層(封止層)を設けたり、また、素子を不活性物質中(例えば、パラフィン、流動パラフィン、シリコンオイル、フルオロカーボン油、ゼオライト含有フルオロカーボン油)に封入して保護することができる。保護層に使用する材料としては、例えば、有機高分子材料(例えば、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、エポキシシリコーン樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリパラキシレン、ポリエチレン、ポリフェニレンオキサイド)、無機材料(例えば、ダイヤモンド薄膜、アモルファスシリカ、電気絶縁性ガラス、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物)、さらには、光硬化性樹脂を挙げる  
40  
ことができる。保護層に使用する材料は単独で使用してもよく、また複数併用してもよい。保護層は一層構造であってもよく、また多層構造であってもよい。

また、本発明の有機電界発光素子は、電極に保護膜として金属酸化物膜(例えば、酸化アルミニウム膜)、金属フッ化膜を設けることもできる。

本発明の有機電界発光素子は、陽極の表面に界面層(中間層)を設けることもできる。界面層の材質としては、有機リン化合物、ポリシラン、芳香族アミン誘導体、フタロシアン誘導体等を挙げる  
50  
ことができる。

さらに、電極、例えば、陽極はその表面を、酸、アンモニア/過酸化水素、あるいはプラズマで処理して使用することもできる。

【0096】

本発明の有機電界発光素子は、通常、直流駆動型の素子として使用することができるが、交流駆動型の素子としても使用することができる。また、本発明の有機電界発光素子は、セグメント型、単純マトリック駆動型等のパッシブ駆動型であってもよく、TFT（薄膜トランジスタ）型、MIM（メタル-インスレーター-メタル）型等のアクティブ駆動型であってもよい。駆動電圧は通常、2～30Vである。本発明の有機電界発光素子は、パネル型光源（例えば、時計、液晶パネル等のバックライト）、各種の発光素子（例えば、LED等の発光素子の代替）、各種の表示素子〔例えば、情報表示素子（パソコンモニター、携帯電話・携帯端末用表示素子）〕、各種の標識、各種のセンサーなどに使用することができる。

【0097】

10

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0098】

実施例1：例示化合物A-1の製造

1 : 9,9-ジエチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸の製造  
2-ヨード-9,9-ジエチル-9H-フルオレン174.1gと、マグネシウム12.16gおよびテトラヒドロフラン530gよりグリニヤール試薬を調製し、その後、-40に冷却して、トリメチルホウ酸62.35gとテトラヒドロフラン200gよりなる溶液を滴下した。-40で2時間攪拌後、室温に昇温し、さらに1時間攪拌した。その後、反応混合物を氷浴により5に冷却し、濃硫酸20mlおよび水400mlよりなる溶液を滴下し、さらに室温で2時間攪拌した。反応混合物に酢酸エチルを添加し、酢酸エチル相を分液、水洗し、酢酸エチルを減圧下に留去した。残渣をn-ヘキサンにより洗浄し、無色結晶として、9,9-ジエチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸を94.38g得た。

20

2 例示化合物の製造

9,9-ジエチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸5.32g、2,7-ジヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン4.46g、炭酸ナトリウム4.24g、水30mlおよびトルエン60mlよりなる混合物に、アルゴン雰囲気下、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム100mgを添加し、90で4時間加熱攪拌した。その後、反応混合物を室温まで冷却し、トルエン相を分離、水洗した後、トルエンを減圧下に留去した。残渣をトルエン/ヘキサンおよび、イソプロパノール/ヘキサンより再結晶し、例示化合物A-1の化合物を無色結晶として、4.96g得た。

30

さらに、この化合物を340、 $4 \times 10^{-4}$  Paで昇華精製した。

【0099】

実施例2：例示化合物A-9の製造

実施例1の1において、2-ヨード-9,9-ジエチル-9H-フルオレン174.1gを使用する代わりに、2-ヨード-9,9-ジシクロヘキシル-9H-フルオレン228gを使用した以外は、実施例1に記載の操作に従い、例示化合物A-9を無色の結晶として4.65g得た。さらに、この化合物を360、 $4 \times 10^{-4}$  Paで昇華精製した。

40

【0100】

実施例3：例示化合物A-17の製造

実施例1の1において、2-ヨード-9,9-ジエチル-9H-フルオレン174.1gを使用する代わりに2-ヨード-9,9-ジシクロペンチル-9H-フルオレン214gを使用し、実施例1の2において、2,7-ジヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン4.46gを使用する代わりに、2,7-ジヨード-9,9-ジシクロヘキシル-9H-フルオレン5.82gを使用した以外は、実施例1に記載の操作に従い、例示化合物A-17を無色の結晶として5.13g得た。さらに、この化合物を390、 $2 \times 10^{-4}$  Paで昇華精製した。

50

## 【0101】

実施例4：例示化合物A-30の製造

実施例1の1において、2-ヨード-9,9-ジエチル-9H-フルオレン174.1gを使用する代わりに2-ヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン160gを使用し、実施例1の2において、2,7-ジヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン4.46gを使用する代わりに、2,7-ジヨード-9,9-ジシクロペンチル-9H-フルオレン5.54gを使用した以外は、実施例1に記載の操作に従い、例示化合物A-30を無色の結晶として4.61g得た。さらに、この化合物を350、 $2 \times 10^{-4}$  Paで昇華精製した。

## 【0102】

実施例5：例示化合物A-36の製造

実施例1の1において、2-ヨード-9,9-ジエチル-9H-フルオレン174.1gを使用する代わりに2-ヨード-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン220gを使用した以外は、実施例1に記載の操作に従い、例示化合物A-36を無色の結晶として4.52g得た。さらに、この化合物を360、 $2 \times 10^{-4}$  Paで昇華精製した。

## 【0103】

実施例6：例示化合物A-43の製造

実施例1の2において、9,9-ジエチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸5.32gおよび2,7-ジヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン4.46gを使用する代わりに、9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸7.16gおよび2,7-ジブプロモ-9,9-ジシクロヘキシル-9H-フルオレン4.88gを使用した以外は、実施例1の2に記載の操作に従い、例示化合物A-43を無色の結晶として5.31g得た。さらに、この化合物を360、 $2 \times 10^{-4}$  Paで昇華精製した。

## 【0104】

実施例7：例示化合物A-61の製造

実施例1の2において、9,9-ジエチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸5.32gおよび2,7-ジヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン4.46gを使用する代わりに、9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸4.76gおよび2,7-ジブプロモ-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン4.76gを使用した以外は、実施例1の2に記載の操作に従い、例示化合物A-61を無色の結晶として4.86g得た。さらに、この化合物を340、 $2 \times 10^{-4}$  Paで昇華精製した。

## 【0105】

実施例8：例示化合物A-65の製造

実施例1の2において、9,9-ジエチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸5.32gおよび2,7-ジヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン4.46gを使用する代わりに、9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸4.76gおよび2,7-ジブプロモ-9,9-ビス(4-フェノキシフェニル)-9H-フルオレン6.60gを使用した以外は、実施例1の2に記載の操作に従い、例示化合物A-65を無色の結晶として5.53g得た。さらに、この化合物を390、 $1 \times 10^{-4}$  Paで昇華精製した。

## 【0106】

実施例9：例示化合物A-70の製造

実施例1の2において、9,9-ジエチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸5.32gおよび2,7-ジヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン4.46gを使用する代わりに、9,9-ジシクロヘキシル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸7.48gおよび2,7-ジブプロモ-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン4.76gを使用した以外は、実施例1の2に記載の操作に従い、例示化合物A-70を無色の結晶として4.20g得た。さらに、この化合物を360、 $1 \times 10^{-4}$  Paで昇華精製した。

10

20

30

40

50

## 【0107】

実施例10：例示化合物A-77の製造

実施例1の2において、9,9-ジエチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸5.32gおよび2,7-ジヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン4.46gを使用する代わりに、9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-ボロンイル酸4.76gおよび2,7-ジブプロモ-9,9-ジベンジル-9H-フルオレン5.04gを使用した以外は、実施例1の2に記載の操作に従い、例示化合物A-77を無色の結晶として3.96g得た。さらに、この化合物を330、 $2 \times 10^{-4}$  Paで昇華精製した。

## 【0108】

実施例11：例示化合物A-84の製造

実施例1の2において、9,9-ジエチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸5.32gおよび2,7-ジヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン4.46gを使用する代わりに、9,9-ジシクロヘキシル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸7.48gおよび2,7-ジブプロモ-9,9-ビス(2-インダニル)-9H-フルオレン5.56gを使用した以外は、実施例1の2に記載の操作に従い、例示化合物A-84を無色の結晶として3.75g得た。さらに、この化合物を350、 $1 \times 10^{-4}$  Paで昇華精製した。

## 【0109】

実施例12：例示化合物A-86の製造

実施例1の1において、2-ヨード-9,9-ジエチル-9H-フルオレン174.1gを使用する代わりに2-ヨード-9,9-ジベンジル-9H-フルオレン234.0gを使用した以外は、実施例1に記載の操作に従い、例示化合物A-86を無色の結晶として4.32g得た。さらに、この化合物を320、 $2 \times 10^{-4}$  Paで昇華精製した。

## 【0110】

実施例13：例示化合物A-101の製造

実施例1の2において、9,9-ジエチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸5.32gおよび2,7-ジヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン4.46gを使用する代わりに、9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸7.16gおよび2,7-ジブプロモ-9,9-ジベンジル-9H-フルオレン5.04gを使用した以外は、実施例1の2に記載の操作に従い、例示化合物A-101を無色の結晶として4.15g得た。さらに、この化合物を310、 $1 \times 10^{-4}$  Paで昇華精製した。

## 【0111】

実施例14：例示化合物B-9の製造

1,7,7'-ジブプロモ-2,2'-ビス(9,9-ジメチル-9H-フルオレン)の製造

2-ヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン32.0g、2,2'-ビピリジル8.6g、1,5-シクロオクタジエン6g、N,N-ジメチルホルムアミド500mlよりなる混合物に、アルゴン気流下、ビス(1,5-シクロオクタジエニル)ニッケル15.0gを添加し、80に加熱し、3時間加熱攪拌を行った。その後、反応混合物から、N,N-ジメチルホルムアミドを減圧下に留去し、残渣をトルエン/ヘキサンより再結晶し、2,2'-ビス(9,9-ジメチル-9Hフルオレン)16.3gを得た。

次に、2,2'-ビス(9,9-ジメチル-9Hフルオレン)9.65g、臭化銅/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CuBr<sub>2</sub> 29gおよびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 58gより調製)87gおよび四塩化炭素250mlよりなる混合物を還流下、6時間加熱攪拌した。その後、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をろ別し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を更に四塩化炭素150mlで洗浄した。ろ液をまとめ、減圧下に四塩化炭素を留去し、残渣を酢酸エチル/ヘキサンより再結晶し、7,7'-ジブプロモ-2,2'-ビス(9,9-ジメチル-9H-フルオレン)10.88g得た。

2,9,9-ジシクロヘキシル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸7.48g、7,7'-ジブプロモ-2,2'-ビス(9,9-ジメチル-9H-フルオレン)5.44g

10

20

30

40

50

、炭酸ナトリウム 4.24 g、水 40 ml およびトルエン 80 ml よりなる混合物にアルゴン気流下、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 100 mg を添加し、80 に加熱して、同温度で 8 時間加熱攪拌した。その後反応混合物を室温に冷却し、生成した固体をろ別した。得られた固体をトルエンより再結晶し、例示化合物 B - 9 を無色の結晶として 5.20 g 得た。さらにこの化合物を 380 、 $1 \times 10^{-4}$  Pa で昇華精製した。

【0112】

実施例 15：例示化合物 B - 21 の製造

実施例 14 の 2 において、9,9-ジシクロヘキシル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸 7.48 g を使用する代わりに 9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸 7.16 g を使用した以外は、実施例 14 の 2 に記載の操作に従い、例示化合物 B - 21 を無色の結晶として 4.95 g 得た。さらにこの化合物を 390 、 $1 \times 10^{-4}$  Pa で昇華精製した。

10

【0113】

実施例 16：例示化合物 B - 27 の製造

実施例 14 の 1 において、2-ヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン 32.0 g を使用する代わりに 2-ヨード-9,9-ジシクロヘキシル-9H-フルオレン 45.6 g を使用し、実施例 14 の 2 において、9,9-ジシクロヘキシル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸 7.48 g を使用する代わりに 9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸 7.16 g を使用した以外は、実施例 14 に記載の操作に従い、例示化合物 B - 27 を無色の結晶として 5.14 g 得た。さらにこの化合物を 410 、 $1 \times 10^{-4}$  Pa で昇華精製した。

20

【0114】

実施例 17：例示化合物 B - 31 の製造

実施例 14 の 1 において、2-ヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン 32.0 g を使用する代わりに 2-ヨード-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン 44.0 g を使用し、実施例 14 の 2 において、9,9-ジシクロヘキシル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸 7.48 g を使用する代わりに 9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸 4.71 g を使用した以外は、実施例 14 に記載の操作に従い、例示化合物 B - 31 を無色の結晶として 3.82 g 得た。さらにこの化合物を 350 、 $1 \times 10^{-4}$  Pa で昇華精製した。

30

【0115】

実施例 18：例示化合物 B - 46 の製造

実施例 14 の 2 において、9,9-ジシクロヘキシル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸 7.48 g を使用する代わりに 9,9-ジベンジル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸 7.72 g を使用した以外は、実施例 14 の 2 に記載の操作に従い、例示化合物 B - 46 を無色の結晶として 4.81 g 得た。さらにこの化合物を 350 、 $1 \times 10^{-4}$  Pa で昇華精製した。

【0116】

実施例 19：有機電界発光素子の作製

厚さ 200 nm の ITO 透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、セミコクリン(フルウチ化学製)、超純水、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。この基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらに UV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定し、蒸着槽を  $1 \times 10^{-5}$  Pa に減圧した。まず、ITO 透明電極上に、4,4'-ビス(N-フェニル-N-1"-ナフチルアミノ)-1,1'-ビフェニルを蒸着速度 0.2 nm/sec で 75 nm の厚さに蒸着し、正孔注入輸送層を形成した。次に、正孔注入輸送層の上に発光層として、例示化合物 A - 1 の化合物を蒸着速度 2.0 nm/sec、0.02 ~ 0.1 nm/sec で 40 nm の厚さに蒸着し発光層を形成した、さらに、発光層の上にトリス(8-キノリノラート)アルミニウムを蒸着速度 0.2 nm/sec で 15 nm の厚さに蒸着し、電子注入輸送層を形成した。さらに、その上に、陰極と

40

50

してマグネシウムと銀を蒸着速度  $0.2 \text{ nm/sec}$  で  $200 \text{ nm}$  の厚さに共蒸着（重量比  $10:1$ ）して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、室温、乾燥雰囲気下、 $10 \text{ mA/cm}^2$  の定電流密度で連続駆動させた。初期には、電圧値は  $5.0 \text{ V}$  であり、輝度  $1200 \text{ cd/m}^2$  の青色の発光が確認された。輝度の半減期は  $2500$  時間であった。

## 【0117】

実施例 20～27：有機電界発光素子の作製

実施例 19 において、発光層の形成に際して、例示化合物 A - 1 の化合物を使用する代わりに、例示化合物 A - 9 の化合物（実施例 20）、例示化合物 A - 36 の化合物（実施例 21）、例示化合物 A - 43 の化合物（実施例 22）、例示化合物 A - 65 の化合物（実施例 23）、例示化合物 A - 70 の化合物（実施例 24）、例示化合物 B - 9 の化合物（実施例 25）、例示化合物 B - 27 の化合物（実施例 26）、例示化合物 B - 31 の化合物（実施例 27）を使用した以外は、実施例 19 に記載の操作に従い、有機電界発光素子を作製した。各素子からは青～青緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を第 1 表（表 1）に示した。また、それぞれの有機電界発光素子を  $100$  で 4 時間放置したが、輝度劣化、結晶化は確認されなかった。

10

## 【0118】

比較例 1：

実施例 19 において、発光層の形成に際して、例示化合物 A - 1 の化合物を使用する代わりに、9,9-ジメチル-9H-フルオレンの 3 量体を使用した以外は実施例 19 に記載の操作に従い、有機電界発光素子を作製した。素子からは青色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を第 1 表（表 1）に示した。また、該素子を  $100$  で 1 時間放置したところ、結晶化が進行し、発光が確認されなくなった。

20

## 【0119】

## 【表 1】

第1表

有機電界発光素子	初期特性		半減期 (hr)
	輝度 ( $\text{cd/cm}^2$ )	電圧 (V)	
実施例20	1120	5.4	2650
実施例21	1230	5.2	2750
実施例22	1100	5.0	2500
実施例23	1150	5.1	2200
実施例24	1260	5.3	2450
実施例25	1300	5.5	2300
実施例26	1240	5.1	2200
実施例27	1160	5.2	2450
比較例1	950	5.3	920

30

40

## 【0120】

実施例 28：有機電界発光素子の作製

厚さ  $200 \text{ nm}$  の ITO 透明電極（陽極）を有するガラス基板を、中性洗剤、セミコクリン（フルウチ化学製）、超純水、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。この基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらに UV / オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定し、蒸着槽を  $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  に減圧した。

50

先ず、ITO透明電極上に、ポリ(チオフェン-2,5-ジイル)を蒸着速度 $0.1\text{ nm/s}$ で、 $20\text{ nm}$ の厚さに蒸着し、第1正孔注入輸送層を形成した。次いで、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(1'-ナフチル)アミノ]-1,1'-ビフェニルを蒸着速度 $0.2\text{ nm/s}$ で $55\text{ nm}$ の厚さに蒸着し、第2正孔注入輸送層を形成した。次に、正孔注入輸送層の上に4,4'-ビス(2'',2''-ジフェニルビニル)-1,1'-ビフェニルと例示化合物A-61の化合物をそれぞれ蒸着速度 $0.2\text{ nm/s}$ と $0.02\text{ nm/s}$ で $40\text{ nm}$ の厚さに蒸着し、発光層を形成した。さらに、発光層の上にトリス(8-キノリノラート)アルミニウムを蒸着速度 $0.2\text{ nm/s}$ で $50\text{ nm}$ の厚さに蒸着し、電子注入輸送層を形成した。さらに、その上に、陰極としてマグネシウムと銀を蒸着速度 $0.2\text{ nm/s}$ で $200\text{ nm}$ の厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、乾燥雰囲気下、 $10\text{ mA/cm}^2$ の定電流密度で連続駆動させた。初期には、 $5.3\text{ V}$ 、輝度 $1250\text{ cd/m}^2$ の緑色の発光が確認された。輝度の半減期は $2600$ 時間であった。

#### 【0121】

##### 実施例29：有機電界発光素子の作製

厚さ $200\text{ nm}$ のITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、セミコクリン(フルウチ化学製)、超純水、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。この基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定し、蒸着槽を $1 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ に減圧した。先ず、ITO透明電極上に、4,4',4''-トリス[N-(3''-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンを蒸着速度 $0.1\text{ nm/s}$ で、 $50\text{ nm}$ の厚さに蒸着し、第1正孔注入輸送層を形成した。次いで、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(1'-ナフチル)アミノ]、蒸着速度 $0.2\text{ nm/s}$ で $20\text{ nm}$ の厚さに蒸着し、第2正孔注入輸送層を形成した。さらに、その上に例示化合物A-30で表される化合物を $0.1\text{ nm/s}$ で $40\text{ nm}$ の厚さに蒸着して発光層を形成した。次いで、その上にトリス(8-キノリノラート)アルミニウムを蒸着速度 $0.2\text{ nm/s}$ で $50\text{ nm}$ の厚さに蒸着し、電子注入輸送層を形成した。さらに、その上に、陰極としてマグネシウムと銀を蒸着速度 $0.2\text{ nm/s}$ で $200\text{ nm}$ の厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。作製した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、乾燥雰囲気下、 $10\text{ mA/cm}^2$ の定電流密度で連続駆動させた。初期には、 $5.2\text{ V}$ 、輝度 $1100\text{ cd/m}^2$ の青色の発光が確認された。輝度の半減期は $2200$ 時間であった。

#### 【0122】

##### 実施例30：有機電界発光素子の作製

厚さ $200\text{ nm}$ のITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、セミコクリン(フルウチ化学製)、超純水、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。この基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定し、蒸着槽を $1 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ に減圧した。先ず、ITO透明電極上に、ポリ(チオフェン-2,5-ジイル)を蒸着速度 $0.1\text{ nm/s}$ で、 $20\text{ nm}$ の厚さに蒸着し、第1正孔注入輸送層を形成した。蒸着槽を大気圧下に戻した後、再び蒸着槽を $1 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ に減圧した。次いで、例示化合物A-84の化合物とルブレンを、異なる蒸着源から、蒸着速度 $0.2\text{ nm/s}$ で $55\text{ nm}$ の厚さに共蒸着(重量比10:1)し、第2正孔注入輸送層を兼ね備えた発光層を形成した。減圧状態を保ったまま、次に、その上にトリス(8-キノリノラート)アルミニウムを蒸着速度 $0.2\text{ nm/s}$ で $50\text{ nm}$ の厚さに蒸着し、電子注入輸送層を形成した。減圧状態を保ったまま、さらに、その上に、陰極としてマグネシウムと銀を蒸着速度 $0.2\text{ nm/s}$ で $200\text{ nm}$ の厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。作製した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、乾燥雰囲気下、 $10\text{ mA/cm}^2$ の定電流密度で連続駆動させた。初期には、 $5.1\text{ V}$ 、輝度 $1300\text{ cd/m}^2$ の黄色の発光が確認された。輝度の半減期は $2600$ 時間であった。

## 【0123】

## 実施例31：有機電界発光素子の作製

厚さ200nmのITO透明電極（陽極）を有するガラス基板を、中性洗剤、セミコクリン（フルウチ化学製）、超純水、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。この基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定し、蒸着槽を $1 \times 10^{-5}$  Paに減圧した。まず、ITO透明電極上に、例示化合物A-61を蒸着速度0.1nm/secで、20nmの厚さに蒸着し、第1正孔注入輸送層を形成した。蒸着槽を大気圧下に戻した後、再び蒸着槽を $2 \times 10^{-5}$  Paに減圧した。次いで、例示化合物B-27の化合物とルブレンを、異なる蒸着源から、蒸着速度0.2nm/secで55nmの厚さに共蒸着（重量比10：1）し、第2正孔注入輸送層を兼ね備えた発光層を形成した。次に、その上にトリス（8-キノリノラート）アルミニウムを蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層を形成した。さらに、その上に、陰極としてマグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着（重量比10：1）して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に直流電圧印加し、乾燥雰囲気下、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で連続駆動させた。初期には、5.4V、輝度11500cd/m<sup>2</sup>の黄色の発光が確認された。輝度の半減期は2800時間であった。

10

## 【0124】

## 実施例32：有機電界発光素子の作製

厚さ200nmのITO透明電極（陽極）を有するガラス基板を、中性洗剤、セミコクリン（フルウチ化学製）、超純水、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。この基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した。次に、ITO透明電極上に、ポリカーボネート（重量平均分子量39000）と例示化合物A-17の化合物を重量比100：50の割合で含有する3重量%ジクロロエタン溶液を用いてスピンコート法により、40nmの正孔注入輸送層を形成した。次にこの正孔注入輸送層を有するガラス基板を、蒸着装置の基板ホルダーに固定し、蒸着層を $1 \times 10^{-5}$  Paに減圧した。次に、その上にトリス（8-キノリノラート）アルミニウムを蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層を兼ね備えた発光層を形成した。さらに、その上に、陰極としてマグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着（重量比10：1）して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。作製した有機電界発光素子に乾燥雰囲気下、10Vの直流電圧を印加したところ、107mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れた。輝度1290cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が確認された。輝度の半減時間570時間であった。

20

30

## 【0125】

## 実施例33：有機電界発光素子の作製

厚さ200nmのITO透明電極（陽極）を有するガラス基板を、中性洗剤、セミコクリン（フルウチ化学製）、超純水、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。この基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した。次に、ITO透明電極上に、ポリメチルメタクリレート（重量平均分子量25000）、例示化合物A-101の化合物、トリス（8-キノリノラート）アルミニウムをそれぞれ重量比100：50：0.5の割合で含有する3重量%ジクロロエタン溶液を用いてスピンコート法により、100nmの発光層を形成した。次にこの発光層を有するガラス基板を、蒸着装置の基板ホルダーに固定し、蒸着層を $3 \times 10^{-6}$  Torrに減圧した。発光層の上に、陰極としてマグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着（重量比10：1）して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。作製した有機電界発光素子に乾燥雰囲気下、15Vの直流電圧を印加したところ、126mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れた。輝度1150cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が確認された。輝度の半減期は590時間であった。

40

## 【0126】

## 【発明の効果】

50

本発明により、新規なフルオレン化合物、および発光寿命が長く、耐久性に優れた、結晶化の抑制された有機電界発光素子を提供することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

- 【図 1】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。
- 【図 2】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。
- 【図 3】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。
- 【図 4】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。
- 【図 5】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。
- 【図 6】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。
- 【図 7】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。
- 【図 8】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

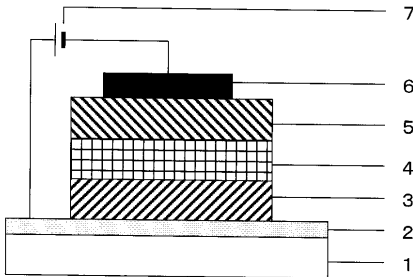
10

【符号の説明】

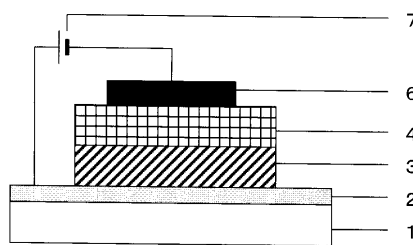
- 1：基板
- 2：陽極
- 3：正孔注入輸送層
- 3 a：正孔注入輸送成分
- 4：発光層
- 4 a：発光成分
- 5：電子注入輸送層
- 5 "：電子注入輸送層
- 5 a：電子注入輸送成分
- 6：陰極
- 7：電源

20

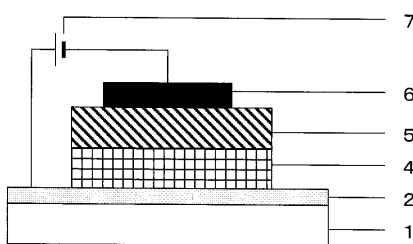
【図 1】



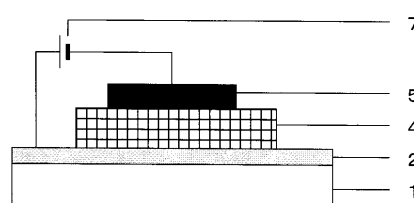
【図 2】



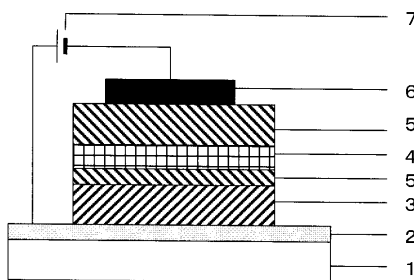
【図 3】



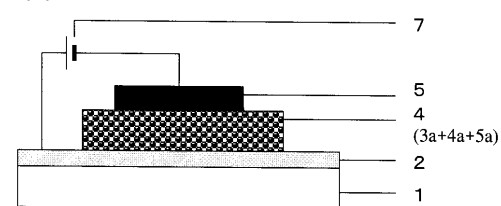
【図 4】



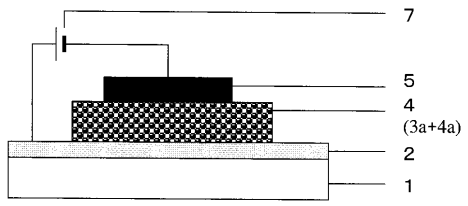
【図 5】



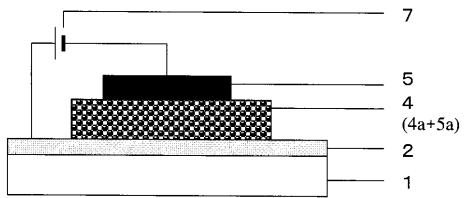
【図 6】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/22

D

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB11 AB14 DB03 FA01  
4H006 AA01 AA03 AB64

专利名称(译)	苧化合物和含有苧化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2004277368A</a>	公开(公告)日	2004-10-07
申请号	JP2003073238	申请日	2003-03-18
[标]申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
[标]发明人	戸谷由之 島村武彦 田辺良満 塚田英孝		
发明人	戸谷 由之 島村 武彦 田辺 良満 塚田 英孝		
IPC分类号	H01L51/50 C07C13/567 C07C43/267 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C07C13/567 C07C43/267 C09K11/06.610 C09K11/06.690 H05B33/14.B H05B33/22.D C07C43/275		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB11 3K007/AB14 3K007/DB03 3K007/FA01 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB64 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD78		
其他公开文献	JP4261948B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

要解决的问题：为了获得苧化合物，例如，适合用作有机电致发光元件的发光材料。溶解：苧化合物由式(1)表示[式中，R<sub>SB 1</sub>至R<sub>SB 6</sub>各自独立地为取代基；n<sub>SB 1</sub>至n<sub>SB 6</sub>各自为0或1-3的整数；R<sub>SB 1</sub>至R<sub>SB 6</sub>中的每一个可与邻近基团形成环；A和B不是同一基团，各自为直链，支链或环状烷基，取代或未取代的芳基或取代或未取代的芳烷基；(n)是1或2；条件是排除A和B同时为芳基的情况。结果，提供了新的苧化合物和具有长发光寿命和优异耐久性的有机电致发光元件。Ž

