

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-48767

(P2016-48767A)

(43) 公開日 平成28年4月7日 (2016. 4. 7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	3 K 1 0 7
C O 7 C 15/28 (2006.01)	H O 5 B 33/22 B	4 H O O 6
C O 9 K 11/06 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D	
	C O 7 C 15/28 C S P	
	C O 9 K 11/06 6 1 O	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 30 頁)		

(21) 出願番号 特願2014-173878 (P2014-173878)
(22) 出願日 平成26年8月28日 (2014. 8. 28)

(71) 出願人 000003067
T D K 株式会社
東京都港区芝浦三丁目9番1号
(72) 発明者 矢内 直子
東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K 株
会社内
(72) 発明者 星野 純一
東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K 株
会社内
(72) 発明者 大沢 美紀
東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K 株
会社内
(72) 発明者 海老沢 晃
東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K 株
会社内

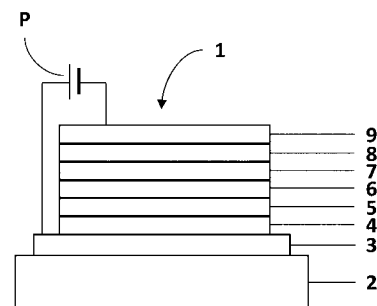
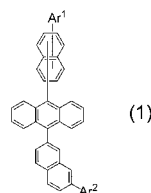
最終頁に続く

(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】 高い発光効率が得られる有機電界発光素子用化合物およびこの化合物を用いた有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (1) で表される有機電界発光素子用化合物。



(式中、 Ar^1 は水素原子、または置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、 Ar^2 は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基である。一般式 (1) において、少なくとも3個のナフタレン環が含まれる。)

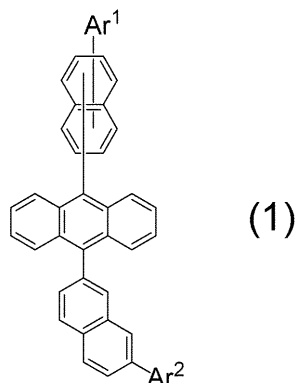
【選択図】 図 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される有機電界発光素子用化合物。

【化 1】



10

（式中、 Ar^1 は水素原子、または置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、 Ar^2 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基である。

一般式（１）において、少なくとも３個のナフタレン環が含まれる。）

【請求項 2】

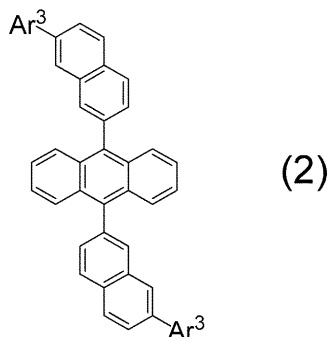
20

前記一般式（１）において、少なくとも４個のナフタレン環を含む請求項 1 に記載の有機電界発光素子用化合物。

【請求項 3】

下記一般式（２）で表される有機電界発光素子用化合物。

【化 2】



30

（式中、 Ar^3 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基である。

一般式（２）において、少なくとも４個のナフタレン環が含まれる。）

【請求項 4】

陽極と陰極からなる一対の電極の間に、少なくとも１層の有機層が挟持された有機電界発光素子において、前記有機層の少なくとも１層が、請求項 1 または 2 または 3 に記載の化合物を単独もしくは混合物の成分として含有することを特徴とする有機電界発光素子。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子用化合物およびこれを用いた有機電界発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機電界発光素子をその発光原理に従って分類すると、蛍光型と燐光型の二種類に分類することができる。一般に、有機電界発光素子は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。両電極間に電界が印加されると、ホール注入電極（陽極）側

50

からホール（正孔）が注入され、電子注入電極（陰極）側から電子が注入される。この時、スピン統計則により、一重項励起子と三重項励起子が1：3の割合で生成する。蛍光型有機電界発光素子は、一重項励起子による発光を用いるため、内部量子効率の理論限界値が25%であり、高効率化が課題である。

【0003】

アントラセン構造を有する化合物は高効率、長寿命な有機電界発光素子用材料として優れていることが知られており、特に蛍光型有機電界発光素子用材料として、特性向上のための研究開発が活発に行われてきた。特許文献1には、ダイアントラセン構造を有する発光効率および信頼性の高い有機電界発光素子用化合物が開示されている。また、特許文献2～4には、高効率、長寿命な有機電界発光素子用化合物として非対称なアントラセン誘導体が開示されている。

10

【0004】

また、蛍光型素子の高効率化技術としては、三重項励起子同士が衝突することによる一重項励起子の生成現象（Triplet-Triplet Annihilation = TTA）を用いる方法が知られている（例えば、非特許文献1）。この方法によれば、電荷再結合によって生成する一重項励起子に加えて、三重項励起子同士が衝突することにより生成する一重項励起子が基底状態に戻る際に放出する光を利用することができ、蛍光型有機電界発光素子の高効率化が可能となる。蛍光を発する有機電界発光素子において、高い発光効率を得るためには、TTAによる発光を効率よく生み出すことが好ましい。

20

【0005】

特許文献5および6には、アントラセン系化合物をホスト材料として用いた有機電界発光素子について、素子構成材料の励起最低三重項（T1）エネルギーに基づいて素子構成を調整し、発光層内部においてTTA現象を効率的に引き起こすことによる高効率化技術が開示されている。

【0006】

また、非特許文献2では、アントラセン系化合物単体を発光層材料として用いた有機電界発光素子について解析し、高い異方性を有するアントラセン系化合物を用いた有機電界発光素子が高いTTA効率および発光効率を示すことが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0007】

【特許文献1】特開2006-193528号公報

【特許文献2】国際公開第2004/018857号公報

【特許文献3】国際公開第2005/054162号公報

【特許文献4】国際公開第2005/061656号公報

【特許文献5】国際公開第2010/134342号公報

【特許文献6】特開2013-157552号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Journal of Applied Physics, 102, 114504 (2007)

40

【非特許文献2】Applied Physics Letters, 99, 123303 (2011)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、有機電界発光素子用材料の構造の改良やTTA利用技術を用いても、蛍光型有機電界発光素子の発光効率は未だ不十分であり、より一層の発光効率の向上が求められている。

【0010】

50

本発明は、有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、十分に高い発光効率が得られる有機電界発光素子用化合物およびこの化合物を用いた有機電界発光素子を提供することを目的とする。

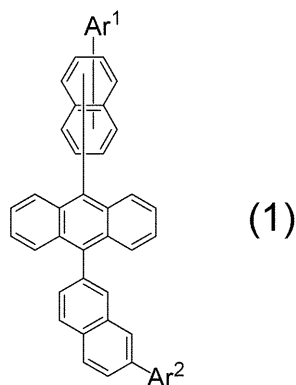
【課題を解決するための手段】

【0011】

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

【0012】

【化1】



10

20

(式中、 Ar^1 は水素原子、または置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、 Ar^2 は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基である。

一般式(1)において、少なくとも3個のナフタレン環が含まれる。)

【0013】

TTAでは、2個の三重項励起子が衝突することにより、T1エネルギーの2倍に相当するエネルギーを持つ一重項励起子を1個生じるため、変換された一重項エネルギーを受取ることができる、T1エネルギーの2倍に相当する一重項エネルギー準位が存在する分子はTTAが生じる確率が高いと考えられる。分子中にナフタレン環を有するアントラセン誘導体には、T1エネルギーの2倍に相当する一重項エネルギー準位が形成される。本発明の、一般式(1)で表される化合物は、アントラセン分子中に3個以上のナフタレン環を有するため、T1エネルギーの2倍に相当する一重項エネルギー準位が複数存在する。これにより、本発明の一般式(1)で表される化合物は、有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、高いTTA効率を示すために、高い発光効率を示す有機電界発光素子を実現することができる。

30

【0014】

また、本発明にかかる有機電界発光素子用化合物は、少なくとも4個のナフタレン環を含む一般式(1)で表される化合物であることが好ましい。

【0015】

かかる有機電界発光素子用化合物は、4個のナフタレン環を含むので、3個のナフタレン環を含む一般式(1)で表される有機電界発光素子用と比較して、T1エネルギーの2倍に相当する一重項エネルギー準位がより多く存在するために、より高いTTA効率を示し、より高い発光効率を示す有機電界発光素子を実現することが可能となる。

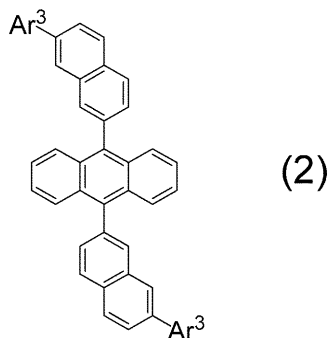
40

【0016】

また、本発明にかかる有機電界発光素子用化合物は、下記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

【0017】

【化 2】



10

(式中、 Ar^3 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基である。

一般式(2)において、少なくとも4個のナフタレン環が含まれる。)

【0018】

本発明の、一般式(2)で表される化合物は、少なくとも4個のナフタレン環をアントラセン分子中に含むため、高いTTA効率を示し、高い発光効率を示す有機電界発光素子を実現することが可能となる。また、一般式(2)で表される化合物は、対称な構造であるため、非対称な構造の化合物と比較して、合成および精製が容易である。このため、高純度の材料を容易に得ることができ、有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、

20

【0019】

また、本発明は、陽極と陰極からなる一对の電極の間に、少なくとも1層の有機層が挟持された有機電界発光素子において、有機層の少なくとも1層が、一般式(1)または一般式(2)で表される化合物を単独もしくは混合物の成分として含有することを特徴とする有機電界発光素子であることが好ましい。

【0020】

かかる有機電界発光素子によれば、上記本発明の有機電界発光素子用化合物を含むので、高い発光効率を得ることが可能となる。

【発明の効果】

30

【0021】

本発明によれば、有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、高い発光効率を得ることができる有機電界発光素子用化合物およびこの化合物を用いた有機電界発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本実施形態にかかる有機電界発光素子の一例を示す模式断面図である。

【図2】本実施形態にかかる有機電界発光素子の過渡応答測定結果の一例を示す図である。

。

【発明を実施するための形態】

40

【0023】

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。

【0024】

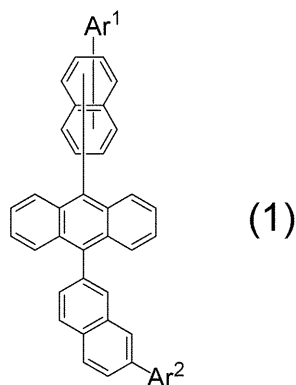
(有機電界発光素子用化合物)

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

【0025】

50

【化 3】



10

(式中、 Ar^1 は水素原子、または置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、 Ar^2 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基である。

一般式(1)において、少なくとも3個のナフタレン環が含まれる。)

【0026】

従来のTTA効率向上技術は、素子構成の最適化やホスト材料の物理的特性を利用した方法に限定されている。TTA効率は有機電界発光素子の発光層の主成分を占めるホスト材料の電子的特性に大きく依存する。そこで本発明者らは、ホスト材料の電子的特性に着目し、ホスト材料自体のTTA効率を向上させることにより有機電界発光素子の高効率化を図る検討を実施した。

20

【0027】

TTAでは、2個の三重項励起子が衝突することにより、 T_1 エネルギーの2倍に相当するエネルギーを持つ一重項励起子を1個生じる。すなわち、三重項エネルギーから変換された一重項エネルギーを受取ることができる、 T_1 エネルギーの2倍に相当する一重項エネルギー準位が存在する分子はTTAが生じる確率が高いと考え、そのようなエネルギー準位を有する分子の設計を実施した。

【0028】

分子中にナフタレン環が置換していないアントラセン化合物は T_1 エネルギーの2倍に相当する一重項エネルギー準位が存在しない。本発明者らは、鋭意検討した結果、アントラセン分子中にナフタレン環を導入することにより、 T_1 エネルギーの2倍に相当する一重項エネルギー準位が形成することを見出した。このため、ナフタレン環を有するアントラセン誘導体は、高いTTA効率を示し、有機電界発光素子の高効率化を実現することが可能となる。

30

【0029】

また、アントラセン分子中にナフタレン環が複数存在する場合、 T_1 エネルギーの2倍に相当するエネルギーを持つ一重項準位が複数形成されるため、TTAの生じる確率が高くなり、より高いTTA効率を示し、より高い発光効率を示す有機電界発光素子を実現することが可能となる。この効果は、アントラセン分子中に3個以上のナフタレン環が存在する場合により顕著である。

40

【0030】

特許文献4には、高効率および長寿命なナフタレン環を有する非対称なアントラセン誘導体が見出されているが、アントラセン環の9位に、6位に置換基を有するナフタレンの2位あるいは4位に置換基を有するナフタレンの1位が置換した化合物のみが開示されている。本発明の一般式(1)で表される化合物は、アントラセン環の9位に、7位に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基を有するナフタレンの2位が置換した化合物である。このような構造を有するアントラセン化合物は、特許文献4に記載の化合物と比較して、分子の屈曲性が大きいために、薄膜の結晶性が低く、安定なアモルファス膜を形成するこ

50

とができる。このために、有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、安定性の高い有機電気発光素子を実現することが可能である。

【0031】

一般式(1)において、 Ar^1 は水素原子、または置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、 Ar^2 は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基である。

この芳香族炭化水素環基としては、核炭素数5～40のものが好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ピレニル基、フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、*o*-、*m*-または*p*-ビフェニリル基、アントリル基等が挙げられる。

合成の容易さの点から、これらの中でも、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、フルオレニル基がより好ましい。

10

【0032】

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

これらの置換基の中でも、核炭素数5～40の芳香族炭化水素環基がより好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ピレニル基、フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、*o*-、*m*-または*p*-ビフェニリル基、アントリル基等が挙げられる。

20

【0033】

また、本実施形態にかかる有機電界発光素子用化合物は、少なくとも4個のナフタレン環を含む一般式(1)で表される有機電界発光素子用化合物であることが好ましい。

【0034】

かかる有機電界発光素子用化合物は、4個のナフタレン環を含むので、3個のナフタレン環を含む一般式(1)で表される有機電界発光素子用と比較して、 T_1 エネルギーの2倍に相当する一重項エネルギー準位がより多く存在するために、より高いTTA効率を示し、より高い発光効率を示す有機電界発光素子を実現することが可能となる。

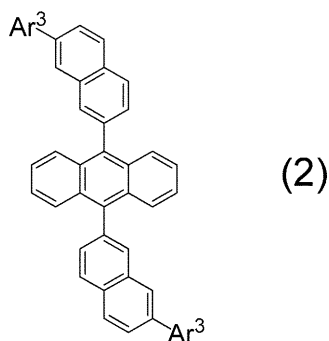
【0035】

また、本実施形態にかかる有機電界発光素子用化合物は、下記一般式(2)で表される化合物が好ましい。

30

【0036】

【化4】



40

(式中、 Ar^3 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基である。

一般式(2)において、少なくとも4個のナフタレン環が含まれる。)

【0037】

一般式(2)で表される化合物は、少なくとも4個のナフタレン環をアントラセン分子中に含むため、高いTTA効率を示し、高い発光効率を示す有機電界発光素子を実現することが可能となる。

50

【0038】

また、一般式(2)で表される化合物は、分子の屈曲が大きな、アントラセン環の9位に、7位に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基を有するナフタレンの2位が置換した化合物である。このため、対称な構造であっても薄膜の結晶性が低く、安定なアモルファス膜形成することができ、有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、安定性の高い有機電気発光素子を実現することが可能である。

【0039】

更に、一般式(2)で表される化合物は、対称な構造であるため、非対称な構造の化合物と比較して、合成経路が簡便で、精製が容易である。このため、高純度の材料を容易に得ることができ、有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、高効率な有機電界発光素子を実現することが可能となる。

10

【0040】

一般式(2)において、 Ar^3 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基である。

この芳香族炭化水素環基としては、核炭素数5~40のものが好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ピレニル基、フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、o-、m-またはp-ビフェニル基、アントリル基等が挙げられる。

合成の容易さの点から、これらの中でも、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、フルオレニル基がより好ましい。

【0041】

20

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

これらの置換基の中でも、核炭素数5~40の芳香族炭化水素環基がより好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ピレニル基、フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、o-、m-またはp-ビフェニル基、アントリル基等が挙げられる。

【0042】

本実施形態の化合物の分子量については特に限定は無いが、素子作成プロセスを考慮すると、分子量が1000以下であることが好ましい。分子量が1000以上の化合物は、溶解性が低下することで合成が困難になる他、塗布プロセスによる有機電界発光素子の作成が困難になるためである。また、蒸着プロセスによって有機電界発光素子を作成する場合においても、蒸着温度が400度以上の高温になり、材料の分解を生じる可能性があるためである。従って、本発明の、一般式(1)および一般式(2)で表される化合物に含まれるナフタレン環の数は6個以下であることが好ましい。

30

【0043】

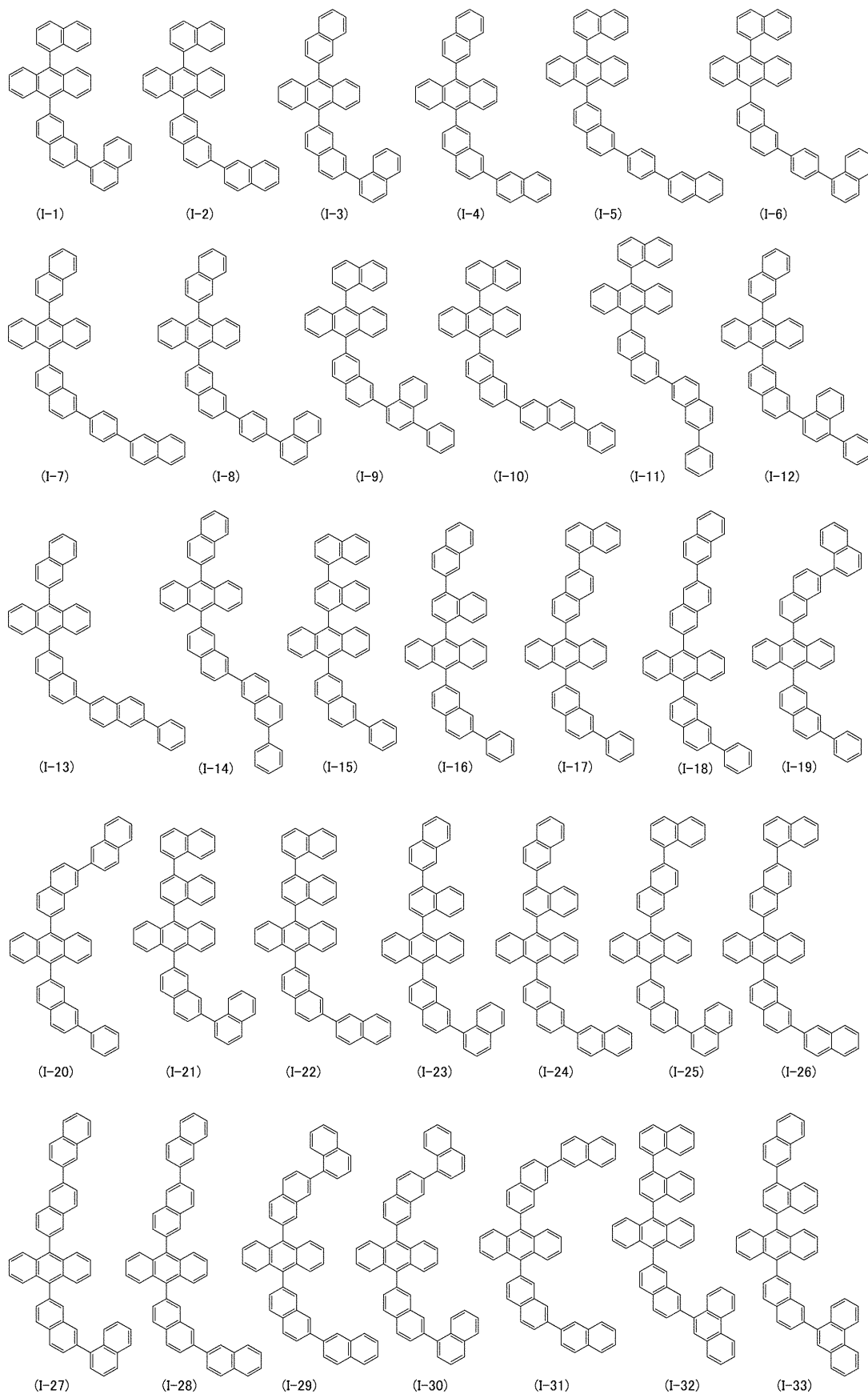
(有機電界発光素子用化合物の具体例)

本実施形態の有機電界発光素子用化合物の好適な例としては、下記式(I-1)~(I-33)、(II-1)~(II-27)、(III-1)~(III-28)で表される化合物が挙げられる。

40

【0044】

【化 5】



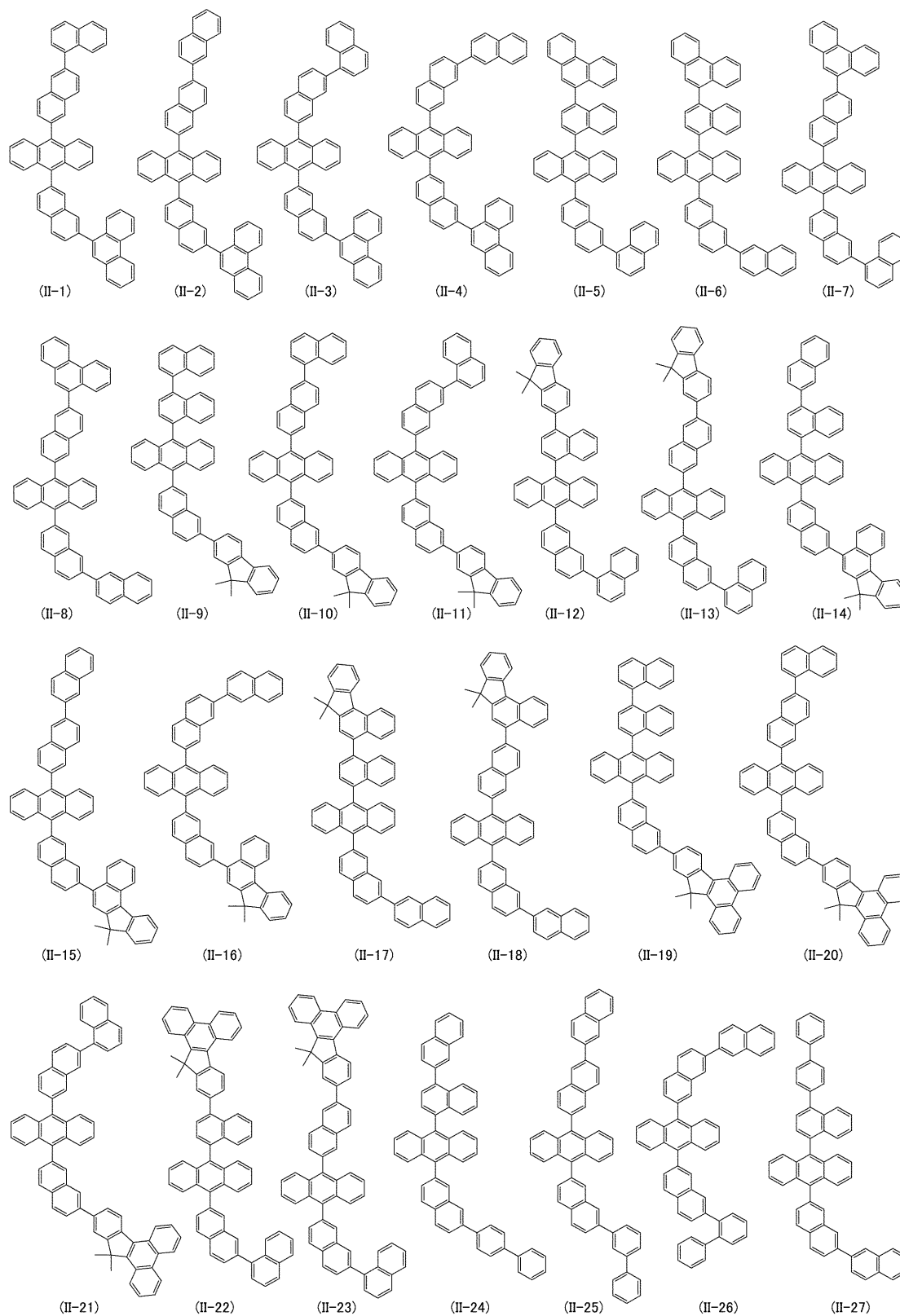
10

20

30

40

【化 6】



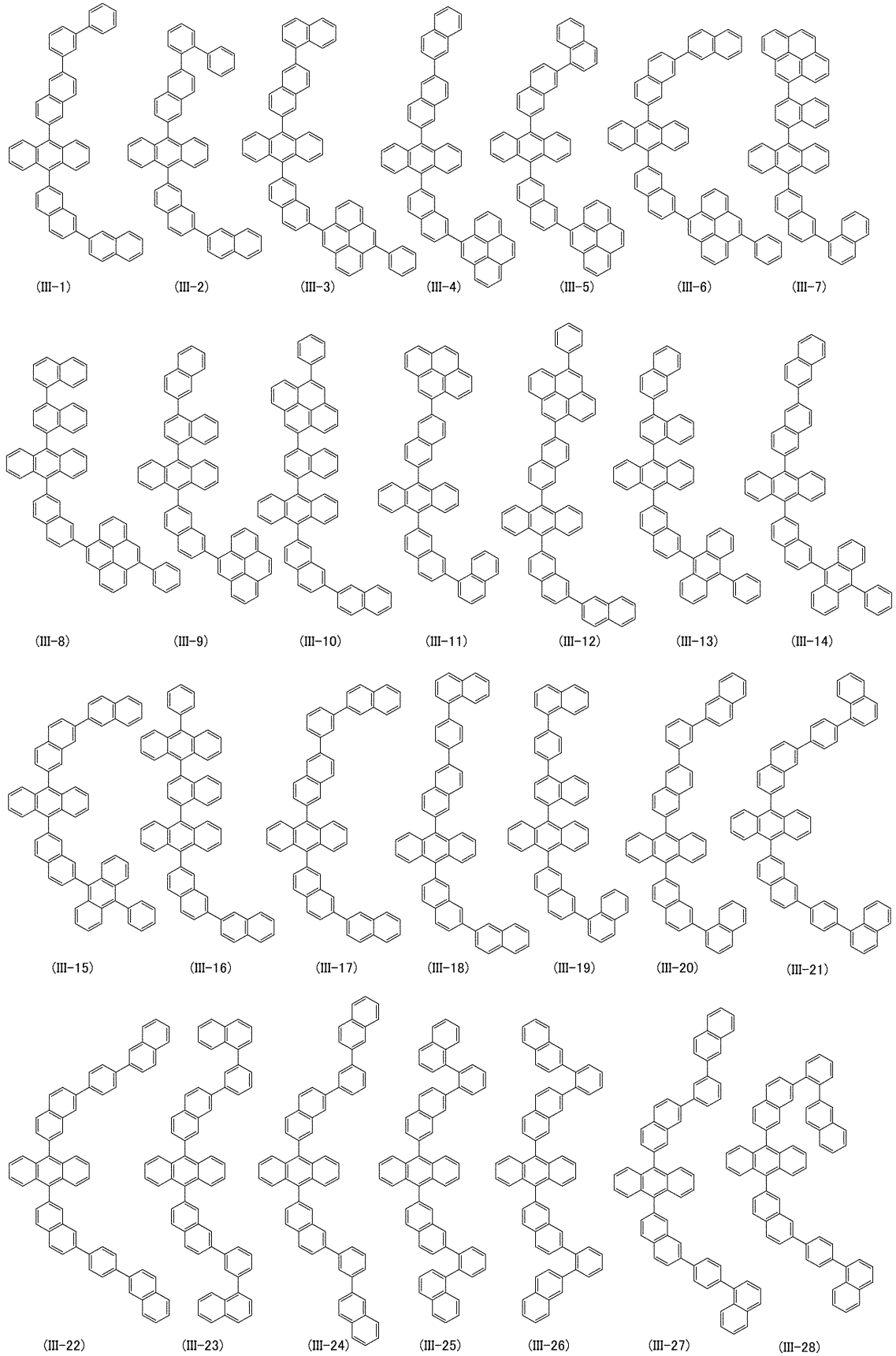
10

20

30

40

【化 7】



10

20

30

40

【 0 0 4 7 】

(有機電界発光素子)

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

50

示す有機電界発光素子 1 は互いに対向して配置されている 2 つの電極（第 1 の電極 3 および第 2 の電極 9）により、ホール注入層 4、ホール輸送層 5、発光層 6、電子輸送層 7、電子注入層 8 が挟持された構造を有している。ホール注入層 4、ホール輸送層 5、発光層 6、電子輸送層 7、電子注入層 8 は、いずれも有機層であり、第 1 の電極 3 側からこの順に積層されている。なお、電子注入層 8 は無機層（金属層、金属化合物層等）とすることもできる。

【0048】

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

10

【0049】

また、本発明の有機電界発光素子用化合物は、上述したどの層に含まれていてもよいが、発光層 6 に含まれていることが望ましい。

【0050】

本実施形態においては、第 1 の電極 3 および第 2 の電極 9 が、それぞれホール注入電極（陽極）および電子注入電極（陰極）として機能し、電源 P による電界の印加により、第 1 の電極 3 からホール（正孔）が注入されるとともに、第 2 の電極 9 から電子が注入され、これらの再結合により発光層中の有機電界発光素子用化合物が発光する。

20

【0051】

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

【0052】

（基板）

基板 2 としては、従来の有機電界発光素子が備えているものであれば、特に限定されることなく用いることができ、ガラス、石英等の非晶質基板、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InP等の結晶基板、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pd、SUS等の金属基板等を用いることができる。また、結晶質又は非晶質のセラミック、金属、有機物等の薄膜を所定基板上に形成したものを用いてもよい。

30

【0053】

基板 2 の側を光取り出し側とする場合には、基板 2 としてガラスや石英等の透明基板を用いることが好ましく、特に、安価なガラスの透明基板を用いることが好ましい。透明基板には、発光色の調整のために、色フィルター膜や蛍光物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜等を設けてもよい。

【0054】

（第 1 の電極）

第 1 の電極 3 はホール注入電極（陽極）として機能する。そのため、第 1 の電極 3 の材料としては、従来の有機電界発光素子が備えているものであれば、特に限定されることなく用いることができるが、その第 1 の電極 3 に効率よく且つ均一に電界を印加できる材料が好ましい。

40

【0055】

また、基板 2 の側を光取り出し側とする場合、有機電界発光素子の発光波長領域である波長 400 nm ~ 700 nm における透過率、特に RGB 各色の波長における第 1 の電極 1 の透過率は、50 % 以上であることが好ましく、80 % 以上であることがより好ましく、90 % 以上であることが更に好ましい。第 1 の電極 3 の透過率が 50 % 未満であると、発光層 6 からの発光が減衰されて、画像表示に必要な輝度が得られなくなる。

【0056】

光透過率の高い第 1 の電極 3 は、各種酸化物で構成される透明導電膜を用いて構成することができる。かかる材料としては、酸化インジウム（ In_2O_3 ）、酸化スズ（ SnO_2 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドープ酸化インジ

50

ウム（ITO）等が好ましく、中でも、ITOは、面内の比抵抗が均一な薄膜を容易に得ることができる点で特に好ましい。

【0057】

第1の電極3の膜厚は、上述の光透過率を考慮して決定することが好ましい。例えば、酸化物透明電極を用いる場合、その膜厚は、好ましくは10～500nm、より好ましくは30～300nmである。第1の電極3の膜厚が500nmを超えると、光透過率が不十分になるとともに、基板2からの第1の電極3の剥離が発生する場合がある。また、膜厚の減少に伴い光透過率は向上するが、膜厚が10nm未満の場合、抵抗が大きくなり、有機電界発光素子の駆動電圧を上昇させる傾向がある。

【0058】

（第2の電極）

第2の電極9は電子注入電極（陰極）として機能する。第2の電極9の材料としては、従来の有機電界発光素子が備えているものであれば、特に限定されことなく用いることができるが、金属材料、有機金属錯体もしくは金属化合物等が挙げられ、発光層6に効率的且つ確実に電子を注入できるように、仕事関数が比較的低い材料を用いると好ましく、また透明であってもよい。

【0059】

第2の電極9を構成する金属材料の具体例としては、Li、Na、KもしくはCs等のアルカリ金属、Mg、Ca、SrもしくはBa等のアルカリ土類金属、あるいはAl（アルミニウム）が挙げられる。また、La、Ce、Sn、ZnもしくはZr等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属と特性に近い金属を用いることもできる。更には、上記金属材料の酸化物もしくはハロゲン化物を用いることもできる。更に、上記材料を含む混合物もしくは合金であってもよく、これらを複数積層してもよい。

【0060】

第2の電極9の膜厚は、電子を均一に注入できる程度であればよく、0.1nm以上とすればよい。

【0061】

なお、第2の電極9上には補助電極を設けてもよい。これにより、発光層6への電子注入効率を向上させることができ、また、電子注入層8や電子輸送層7、発光層6への水分または有機溶媒の浸入を防止することができる。補助電極の材料としては、仕事関数および電荷注入能力に関する制限がないため、一般的な金属を用いることができるが、導電率が高く、取り扱いが容易な金属を用いることが好ましい。また、特に第2の電極9が有機材料を含む場合には、有機材料の種類や密着性に応じて、適宜選択することが好ましい。

【0062】

補助電極に用いられる材料としては、Al、Ag、In、Ti、Cu、Au、Mo、W、Pt、Pd、Ni等が挙げられるが、中でもAlおよびAg等の低抵抗の金属を用いることにより電子注入効率を更に高めることができる。また、TiN等の金属化合物を用いることにより、一層高い封止性を得ることができる。これらの材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。また、2種以上の金属を用いる場合は合金として用いてもよい。このような補助電極は、例えば、真空蒸着法等によって形成可能である。

【0063】

（ホール注入層）

ホール注入層4は、第1の電極3からのホール（正孔）の注入を容易にする機能を有する化合物を含有する層である。具体的には、アリアルアミン、フタロシアニン、ポリアニリン／有機酸、ポリチオフェン／ポリマー酸等を少なくとも1種用いて形成することができる。

【0064】

（ホール輸送層）

ホール輸送層5は、注入されたホール（正孔）を発光層6に輸送する機能、および発光

10

20

30

40

50

層 6 中の電子がホール輸送層 5 に注入されるのを妨げる機能を有する化合物を含有する層である。ホール輸送層 5 は、トリアリールメタン誘導体、トリアリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、カルバゾール誘導体、もしくはアントラセン誘導体等の炭化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。

【0065】

なお、ホール注入層 4 とホール輸送層 5 の機能を併せ持つ材料であれば、ホール注入輸送層として、単層で二層分の機能を果たす事が可能である。一方で、ホール注入層 4 やホール輸送層 5 を、更に複数の層に機能分離して使用することも可能である。

【0066】

(発光層)

発光層 6 は、注入されたホール(正孔)および電子の輸送機能とホール(正孔)と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する化合物を含有する層である。本発明の一般式(1)および一般式(2)で表される化合物は発光層 6 に用いられることが好ましい。このような材料を含有する発光層 6 を備える有機電界発光素子は、従来の有機電界発光素子と比較して、高い TTA 効率を示すために、十分に高い発光効率を得ることが可能となる。また、本発明の一般式(1)および一般式(2)で表される化合物は、分子の屈曲性が大きいために、薄膜の結晶性が低く、安定なアモルファス膜形成することができる。このために、有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、安定性の高い有機電気発光素子を実現することが可能である。

【0067】

発光層 6 は、構成材料として一般式(1)および一般式(2)で表される化合物を単独で用いてもよく、一般式(1)および一般式(2)で表される化合物を含有し、更に従来の発光層の材料として用いられているものを 1 種もしくは 2 種以上含有していてもよい。また、一般式(1)および一般式(2)で表される化合物と他の材料との積層構造であってもよい。

【0068】

発光層 6 には、ホスト材料の他に、発光ドーピング材料として、他の蛍光性物質を含有させてもよい。蛍光性物質としては、例えば、キナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の 8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体化合物、アントラセン誘導体、フルオランテン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体、テトラアリールエテン誘導体、芳香族アミン誘導体等が挙げられる。ドーパント材料の好適な含有量は、ホスト材料とドーパント材料の組み合わせにより異なるが、発光層の構成材料全体を基準として 0.1 ~ 30 質量%であることが好ましく、1 ~ 10 質量%であることがより好ましい。

【0069】

発光層 6 には、ホスト材料、発光ドーピング材料の他の化合物を含有させても良い。他の化合物を混合することによりキャリアの輸送を調整することができ、蛍光色素を混合することにより発光色を変換させて使用することができる。キャリアの輸送を調整する化合物としては、例えば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の 8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体化合物、キノキサリン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、イミダゾピリジン誘導体、イミダゾピリミジン誘導体、フェナントリン誘導体等の電子輸送性化合物、またはトリアリールアミン誘導体等のホール輸送性化合物等を好ましく用いることができる。本発明の一般式(1)および一般式(2)で表される化合物は、結晶性が低く、電子輸送性化合物やホール輸送性化合物と安定な薄膜の混合層を形成することができ、有機電界発光素子の構成材料として用いた場合に、安定性の高い有機電界発光素子を実現することが可能である。

【0070】

(電子輸送層)

電子輸送層 7 は、注入された電子を輸送する機能および発光層 6 から電子輸送層 7 中に

10

20

30

40

50

ホールが注入されるのを妨げる機能を有するものである。本発明の、一般式(1)および一般式(2)で表される化合物は電子輸送層7として用いることができ、特に発光層に一般式(1)および一般式(2)で表される化合物を用いた場合には、発光層への電子注入効率が良いことから、発光層と同一の材料を電子輸送層に用いることが好ましい。

【0071】

(電子注入層)

電子注入層8は、第2の電極9からの電子の注入を容易にする機能の他、第2の電極9との密着性を高める機能を有するものである。電子注入層8は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールなしいその誘導体を配位子とする金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、イミダゾピリジン誘導体、イミダゾピリミジン誘導体、フェナントロリン誘導体等を少なくとも1種用いて形成することができる。

10

【0072】

本実施形態にかかる有機電界発光素子1は、発光層6、電子輸送層7に本発明の有機電界発光素子用化合物を含有させること以外は、公知の方法で製造できる。そのような発光層6、電子輸送層7を含めて各有機層を形成する方法としては、真空蒸着法、イオン化蒸着法、塗布法等を、有機層を構成する材料に応じて、適宜選択して採用することができる。

20

【0073】

塗布法の実例としては、スピンコート法や、グラビア印刷等の各種印刷方法、インクジェット法等が挙げられる。この塗布法に用いられる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレンなどの炭化水素系の溶媒や、ジクロロエタン等のハロゲン系の溶媒が挙げられる。本発明の一般式(1)および一般式(2)で表される化合物は、分子の屈曲性が大きいことから溶解性が高く、塗布プロセスによっても十分に成膜が可能である。スピンコート法であれば、通常は1~3%程度の濃度の溶液とすることで、50nmから200nm程度の薄膜が形成可能である。

【0074】

(TTA由来の発光の割合の評価)

有機発光素子の全発光に対するTTA由来の発光の割合は、過渡応答測定を行い、測定結果を解析することによって求める。

30

【0075】

過渡応答測定とは、パルス電流発生装置によって矩形波の電流を有機発光素子へ印加し、電流に同期して、有機発光素子からの発光強度をフォトダイオードで検出し、オシロスコープにて時間分解測定することによって行う。

【0076】

具体的には、例えばまず、所望の電流密度を発光強度が定常状態に至るに十分な時間、有機発光素子に印加する。その後電流密度をゼロにして、電流の印加を停止する。

【0077】

図2は、本実施形態にかかる有機電界発光素子の過渡応答測定結果の一例で、電流密度の印加に同期して得られた発光強度の時間変化を表したものである。0sにて正電流から電流密度をゼロに切り替えており、正電流印加時の定常状態での発光強度を1としている。

40

【0078】

正電流印加時の発光強度の内訳は電荷の再結合により生成した一重項励起子からの発光とTTAによって生成した一重項励起子からの発光の合計である。

【0079】

一方、電流密度をゼロにして、電流の印加を停止した時は、TTAによる発光が観測される。観測される発光は、過渡応答特性として観測できる。TTAによる発光の過渡応答

50

特性の解析により、全発光に対する T T A 由来の発光の割合を決定する。

【 0 0 8 0 】

電流密度をゼロにして、電流の印加を停止した時の発光の過渡応答特性が T T A に基づくものであれば、その発光の減衰は 2 成分の減衰曲線で表すことができる。

【 0 0 8 1 】

そこで、図 2 のように、過渡応答特性を式 1 でフィッティングして T T A による発光比率 A を求める。式 1 において、L は電流密度をゼロにして、電流の印加を停止した時の発光強度、A は T T A による発光比率、t は時間、T s は一重項励起子からの発光の寿命、T T T A は T T A による発光の寿命を示す。

【 0 0 8 2 】

$$L = (1 - A) \exp(-t / T_s) + A \exp(-t / T_{TTA}) \quad (\text{式 1})$$

【 0 0 8 3 】

このとき正電流密度から電流密度をゼロへ切り替えた時刻 $t = 0$ における A が、全発光に対する T T A による発光の割合となる。例えば、図 2 において $A = 0.23$ であるため、全発光に対する T T A 由来の発光の割合は 23 % であることになる。

【 0 0 8 4 】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に何ら限定されるものではない。

【実施例】

【 0 0 8 5 】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明の内容をより具体的に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

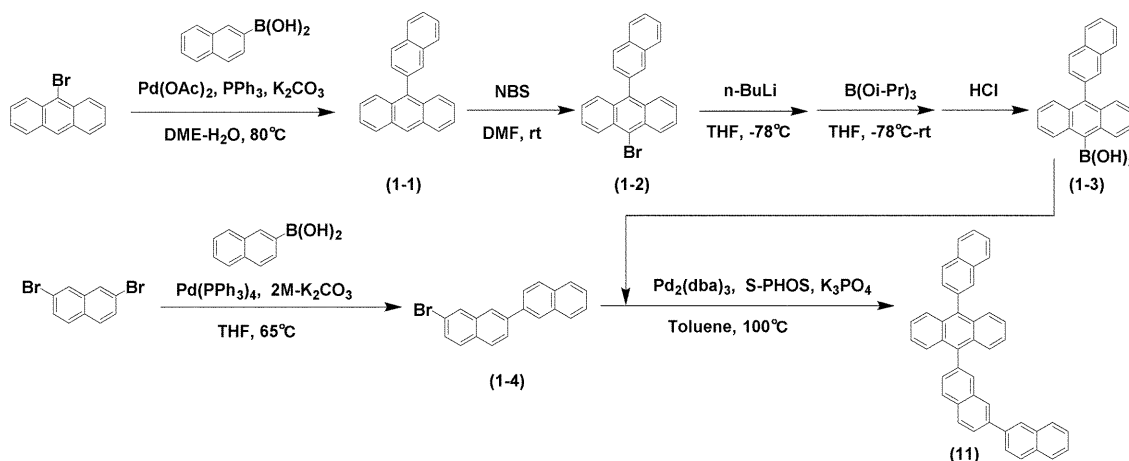
【 0 0 8 6 】

< 合成例 1 >

下記化合物 (1 1) を以下の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【 0 0 8 7 】

【化 8】



【 0 0 8 8 】

(9 - (2 - ナフチル) アントラセン (1 - 1) の合成)

アルゴン気流下、9 - プロモアントラセン (7 . 7 1 g , 3 0 . 0 m m o l)、2 - ナフチルボロン酸 (6 . 8 3 g , 3 3 . 0 m m o l)、酢酸パラジウム (0) (0 . 1 1 2 g , 0 . 5 0 m m o l)、トリフェニルホスフィン (0 . 2 6 2 g , 1 . 0 0 m m o l) をエチレングリコールジメチルエーテル 1 2 0 m l に溶解させた。次いで、炭酸カリウム 9 0 m m o l を含む水溶液 4 5 m l を加え、加熱還流下で 2 3 時間攪拌した。室温まで冷却後、減圧下で濃縮し、水を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた固体をカラムクロマトグラ

フィーで精製後、ジクロロメタン - メタノールで再結晶し、目的の 9 - (2 - ナフチル) アントラセン (1 - 1) の白色粉末 (収量 7 . 2 6 g 、収率 7 9 %) を得た。

【 0 0 8 9 】

(9 - プロモ - 1 0 - (2 - ナフチル) アントラセン (1 - 2) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した 9 - (2 - ナフチル) アントラセン (1 - 1) (7 . 2 5 g , 2 3 . 8 m m o l) を脱水ジメチルホルムアミド 1 8 0 m l に溶解し、氷浴にて冷却した。N - プロモスクシンイミド 2 5 . 0 m m o l を含む脱水ジメチルホルムアミド溶液 2 0 m l を 1 0 分間かけて滴下し、その後室温で 1 8 時間攪拌した。反応溶液に水とメタノールを加え、析出した固体をろ過し、メタノールで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥し、目的の 9 - プロモ - 1 0 - (2 - ナフチル) アントラセン (1 - 2) の白色粉末 (収量 7 . 9 2 g 、収率 8 7 %) を得た。

10

【 0 0 9 0 】

(1 0 - (2 - ナフチル) アントラセン - 9 - ボロン酸 (1 - 3) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した 9 - プロモ - 1 0 - (2 - ナフチル) アントラセン (1 - 2) (7 . 9 2 g , 2 0 . 7 m m o l) を脱水テトラヒドロフラン 1 8 0 m l に溶解し、- 7 8 に冷却した。n - ブチルリチウム 2 2 . 7 m m o l を含む脱水ヘキサン溶液 1 4 . 2 m l を 1 0 分間かけて滴下し、その後 - 7 8 で 1 時間攪拌した。ホウ酸トリイソプロピル (7 . 1 8 m l , 3 1 . 1 m m o l) を 5 分間かけて滴下し、- 7 8 で 1 時間攪拌後、室温で 3 時間攪拌した。反応溶液を氷浴で冷却し、希塩酸を加え、3 0 分間攪拌後、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた組成物をジエチルエーテルで洗浄し、目的の 1 0 - (2 - ナフチル) アントラセン - 9 - ボロン酸 (1 - 3) の白色粉末 (収量 6 . 6 2 g 、収率 9 2 %) を得た。

20

【 0 0 9 1 】

(2 - プロモ - 7 - (2 - ナフチル) ナフタレン (1 - 4) の合成)

アルゴン気流下、2 - ナフチルボロン酸 (1 . 5 1 g , 8 . 8 m m o l) 、2 , 7 - ジプロモナフタレン (5 . 0 0 g , 1 7 . 5 m m o l) 、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (0 . 3 0 0 g , 0 . 2 6 m m o l) をテトラヒドロフラン 1 0 0 m l に溶解させた。次いで、炭酸カリウム 1 0 0 m m o l を含む水溶液 5 0 m l を加え、加熱還流下で 2 1 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 2 - プロモ - 7 - (2 - ナフチル) ナフタレン (1 - 4) の白色粉末 (収量 1 . 8 4 g 、収率 6 3 %) を得た。

30

【 0 0 9 2 】

(9 - [7 - (2 - ナフチル) ナフタレン - 2 - イル] - 1 0 - (2 - ナフチル) アントラセン (1 1) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した (1 0 - (2 - ナフチル) アントラセン - 9 - ボロン酸 (1 - 3) (1 . 7 4 g , 5 . 0 0 m m o l) 、2 - プロモ - 7 - (2 - ナフチル) ナフタレン (1 - 4) (1 . 8 4 g , 5 . 5 3 m m o l) 、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (0 . 1 3 9 g , 0 . 1 5 m m o l) 、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2 ' , 6 ' - ジメトキシビフェニル (0 . 1 2 3 g , 0 . 3 0 m m o l) 、リン酸カリウム三塩基酸 (3 . 1 8 g , 1 5 . 0 m m o l) をトルエン 1 0 0 m l に溶解させ、加熱還流下で 2 0 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し、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製後、ジクロロメタン - メタノールおよびトルエンで再結晶し、目的の 9 - [7 - (2 - ナフチル) ナフタレン - 2 - イル] - 1 0 - (2 - ナフチル) アントラセン (1 1) の白色粉末 (収量 2 . 2 3 g 、収率 8 0 %) を得た。更に、昇華精製を行い、純度 9 9 % 品 (高速液体クロマトグラフィー (H P L C) により純度確認) を得た。

40

【 0 0 9 3 】

50

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、化合物(11)の分子量556に対し、 $m/z = 556$ (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。

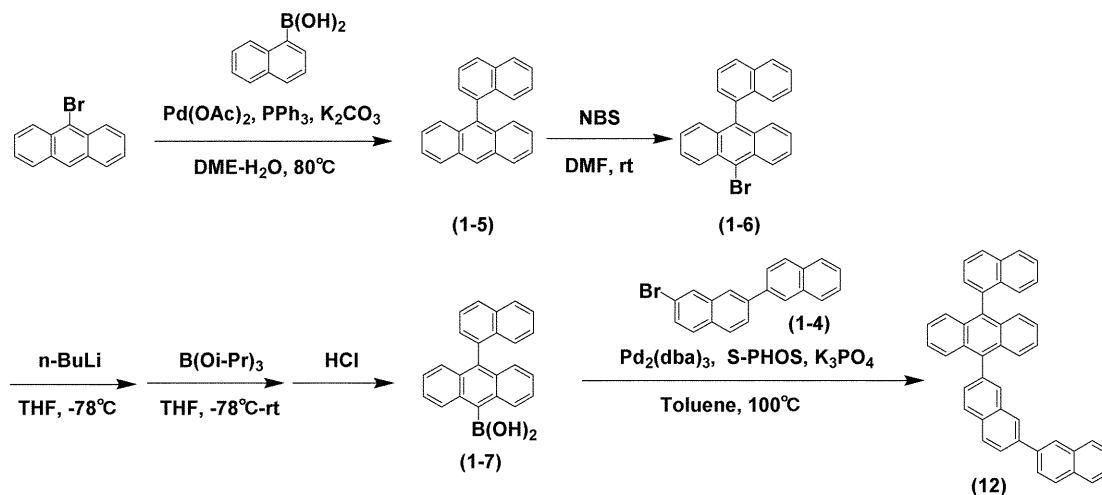
【0094】

< 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。

【0095】

【化9】



10

20

【0096】

(9-(1-ナフチル)アントラセン(1-5)の合成)

アルゴン気流下、9-ブロモアントラセン(7.71g, 30.0mmol)、1-ナフチルボロン酸(6.83g, 33.0mmol)、酢酸パラジウム(0)(0.112g, 0.50mmol)、トリフェニルホスフィン(0.262g, 1.00mmol)をエチレングリコールジメチルエーテル120mlに溶解させた。次いで、炭酸カリウム90mmolを含む水溶液45mlを加え、加熱還流下で23時間攪拌した。室温まで冷却後、減圧下で濃縮し、水を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた固体をカラムクロマトグラフィーで精製後、ジクロロメタン-メタノールで再結晶し、目的の9-(1-ナフチル)アントラセン(1-5)の白色粉末(収量7.76g、収率85%)を得た。

30

【0097】

(9-ブロモ-10-(1-ナフチル)アントラセン(1-6)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した9-(1-ナフチル)アントラセン(1-5)(7.76g, 25.5mmol)を脱水ジメチルホルムアミド180mlに溶解し、氷浴にて冷却した。N-ブロモスクシンイミド(4.99g, 28.1mmol)を含む脱水ジメチルホルムアミド溶液20mlを10分間かけて滴下し、その後室温で15時間攪拌した。反応溶液に水とメタノールを加え、析出した固体をろ過し、メタノールで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥し、目的の9-ブロモ-10-(1-ナフチル)アントラセン(1-6)の白色粉末(収量8.31g、収率85%)を得た。

40

【0098】

(10-(1-ナフチル)アントラセン-9-ボロン酸(1-7)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した9-ブロモ-10-(1-ナフチル)アントラセン(1-6)(8.31g, 21.6mmol)を脱水テトラヒドロフラン180mlに溶解し、-78℃に冷却した。n-ブチルリチウム23.8mmolを含む脱水ヘキサン溶液14.9mlを10分間かけて滴下し、その後-78℃で1時間攪拌した。ホウ酸トリイソプロピル(7.48ml, 32.4mmol)を5分間かけて滴下し、-78℃で1時間攪拌後、室温で3時間攪拌した。反応溶液を氷浴で冷却し、希塩酸を加え、

50

30分間攪拌後、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた組成物をジエチルエーテルで洗浄し、目的の10-(1-ナフチル)アントラセン-9-ボロン酸(1-7)の白色粉末(収量6.77g、収率90%)を得た。

【0099】

(9-[7-(2-ナフチル)ナフタレン-2-イル]-10-(1-ナフチル)アントラセン(12)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した10-(1-ナフチル)アントラセン-9-ボロン酸(1-7)(1.74g, 5.00mmol)、2-ブromo-7-(2-ナフチル)ナフタレン(1-4)(1.83g, 5.50mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(0.139g, 0.15mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル(0.123g, 0.30mmol)、リン酸カリウム三塩基酸(3.18g, 15.0mmol)をトルエン100ml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し、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製後、ジクロロメタン-メタノールおよびトルエンで再結晶し、目的の9-[7-(2-ナフチル)ナフタレン-2-イル]-10-(1-ナフチル)アントラセン(12)の白色粉末(収量2.09g、収率75%)を得た。更に、昇華精製を行い、純度99%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

20

【0100】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、化合物(12)の分子量556に対し、 $m/z = 556$ (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。

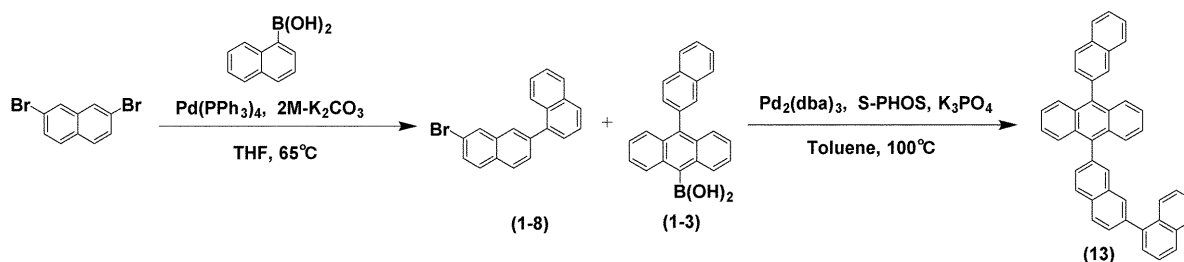
【0101】

<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。

【0102】

【化10】



30

【0103】

(2-ブromo-7-(1-ナフチル)ナフタレン(1-8)の合成)

40

アルゴン気流下、1-ナフチルボロン酸(1.51g, 8.8mmol)、2,7-ジブromoナフタレン(5.00g, 17.5mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.300g, 0.26mmol)をテトラヒドロフラン100mlに溶解させた。次いで、炭酸カリウム100mmolを含む水溶液50ml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2-ブromo-7-(1-ナフチル)ナフタレン(1-8)の白色粉末(収量1.91g、収率65%)を得た。

【0104】

(9-[7-(1-ナフチル)ナフタレン-2-イル]-10-(2-ナフチル)アント

50

ラセン (1 3) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した (1 0 - (2 - ナフチル) アントラセン - 9 - ボロン酸 (1 - 3) (1 . 7 4 g , 5 . 0 0 m m o l) 、 2 - ブロモ - 7 - (1 - ナフチル) ナフタレン (1 - 8) (1 . 8 3 g , 5 . 5 0 m m o l) 、 トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (0 . 1 3 9 g , 0 . 1 5 m m o l) 、 2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2 ' , 6 ' - ジメトキシビフェニル (0 . 1 2 3 g , 0 . 3 0 m m o l) 、 リン酸カリウム三塩基酸 (3 . 1 8 g , 1 5 . 0 m m o l) をトルエン 1 0 0 m l に溶解させ、加熱還流下で 1 8 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し、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製後、ジクロロメタン - メタノールおよびトルエンで再結晶し、目的の 9 - [7 - (1 - ナフチル) ナフタレン - 2 - イル] - 1 0 - (2 - ナフチル) アントラセン (1 3) の白色粉末 (収量 2 . 2 8 g 、 収率 8 2 %) を得た。更に、昇華精製を行い、純度 9 9 % 品 (高速液体クロマトグラフィー (H P L C) により純度確認) を得た。

10

【 0 1 0 5 】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、化合物 (1 3) の分子量 5 5 6 に対し、 $m/z = 556 (M^+)$ 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 (1 3) であることが同定された。

【 0 1 0 6 】

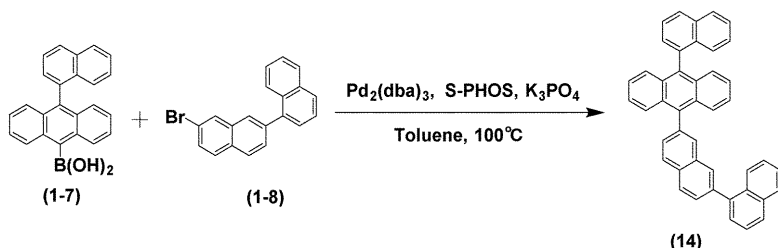
< 合成例 4 >

20

下記化合物 (1 4) を以下の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【 0 1 0 7 】

【 化 1 1 】



30

【 0 1 0 8 】

(9 - [7 - (1 - ナフチル) ナフタレン - 2 - イル] - 1 0 - (1 - ナフチル) アントラセン (1 4) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した (1 0 - (1 - ナフチル) アントラセン - 9 - ボロン酸 (1 - 7) (1 . 7 4 g , 5 . 0 0 m m o l) 、 2 - ブロモ - 7 - (1 - ナフチル) ナフタレン (1 - 8) (1 . 8 3 g , 5 . 5 0 m m o l) 、 トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (0 . 1 3 9 g , 0 . 1 5 m m o l) 、 2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2 ' , 6 ' - ジメトキシビフェニル (0 . 1 2 3 g , 0 . 3 0 m m o l) 、 リン酸カリウム三塩基酸 (3 . 1 8 g , 1 5 . 0 m m o l) をトルエン 1 0 0 m l に溶解させ、加熱還流下で 2 1 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し、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製後、ジクロロメタン - メタノールおよびトルエンで再結晶し、目的の 9 - [7 - (1 - ナフチル) ナフタレン - 2 - イル] - 1 0 - (1 - ナフチル) アントラセン (1 4) の白色粉末 (収量 2 . 3 7 g 、 収率 8 5 %) を得た。更に、昇華精製を行い、純度 9 9 % 品 (高速液体クロマトグラフィー (H P L C) により純度確認) を得た。

40

【 0 1 0 9 】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、化合物 (1 4) の分子量 5 5 6 に対

50

し、 $m/z = 556$ (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。

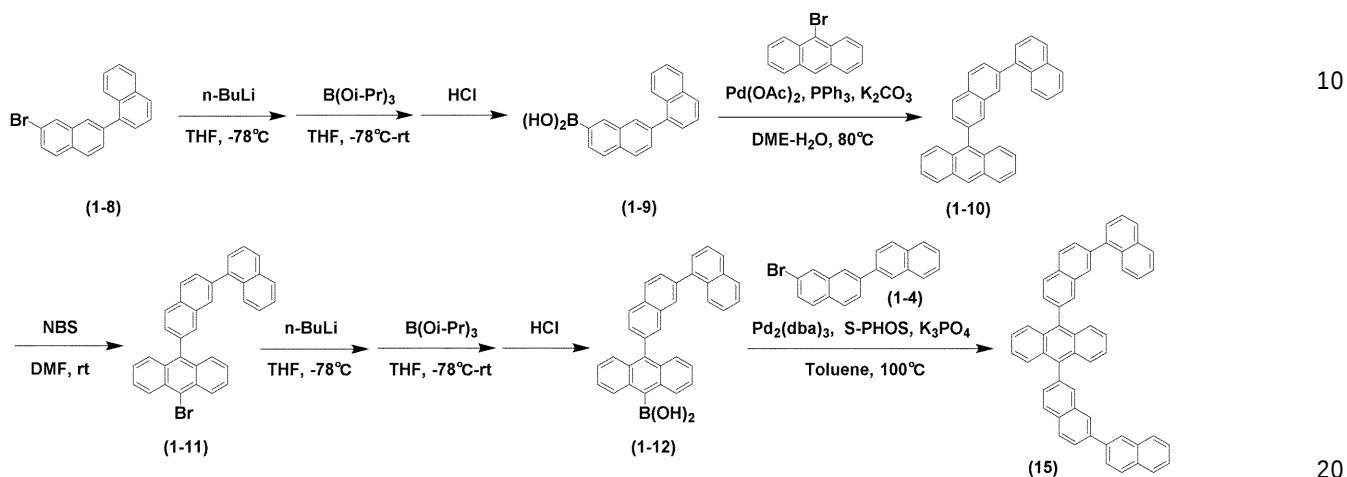
【0110】

< 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。

【0111】

【化12】



【0112】

(7-(1-ナフチル)ナフタレン-2-ボロン酸(1-9)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した2-プロモ-7-(1-ナフチル)ナフタレン(1-8)(6.66g, 20.0mmol)を脱水テトラヒドロフラン100mlに溶解し、-78℃に冷却した。n-ブチルリチウム22.0mmolを含む脱水ヘキサン溶液13.8mlを10分間かけて滴下し、その後-78℃で1時間攪拌した。ホウ酸トリイソプロピル(6.92ml, 30.0mmol)を5分間かけて滴下し、-78℃で1時間攪拌後、室温で3時間攪拌した。反応溶液を氷浴で冷却し、希塩酸を加え、30分間攪拌後、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた組成物をジエチルエーテルで洗浄し、目的の7-(1-ナフチル)ナフタレン-2-ボロン酸(1-9)の白色粉末(収量5.19g、収率87%)を得た。

【0113】

(9-[7-(1-ナフチル)ナフタレン-2-イル]アントラセン(1-10)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した7-(1-ナフチル)ナフタレン-2-ボロン酸(1-9)(5.19g, 17.4mmol)、9-プロモアントラセン(3.73g, 14.5mmol)、酢酸パラジウム(0)(0.067g, 0.30mmol)、トリフェニルホスフィン(0.157g, 0.60mmol)をエチレングリコールジメチルエーテル180mlに溶解させた。次いで、炭酸カリウム44mmolを含む水溶液22mlを加え、加熱還流下で16時間攪拌した。室温まで冷却後、減圧下で濃縮し、水を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた固体をカラムクロマトグラフィーで精製後、ジクロロメタン-メタノールで再結晶し、目的の9-[7-(1-ナフチル)ナフタレン-2-イル]アントラセン(1-10)の白色粉末(収量4.87g、収率78%)を得た。

【0114】

(9-プロモ-10-[7-(1-ナフチル)ナフタレン-2-イル]アントラセン(1-11)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した9-[7-(1-ナフチル)ナフタレン-

2 - イル]アントラセン(1 - 10)(4.87 g, 11.3 mmol)を脱水ジメチルホルムアミド150 mlに溶解し、氷浴にて冷却した。N - プロモスクシンイミド12.4 mmolを含む脱水ジメチルホルムアミド溶液10 mlを10分間かけて滴下し、その後室温で17時間攪拌した。反応溶液に水とメタノールを加え、析出した固体をろ過し、メタノールで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥し、目的の9 - プロモ - 10 - [7 - (1 - ナフチル)ナフタレン - 2 - イル]アントラセン(1 - 11)(収量5.12 g、収率89%)の白色粉末を得た。

【0115】

(10 - [7 - (1 - ナフチル)ナフタレン - 2 - イル]アントラセン - 9 - ボロン酸(1 - 12)の合成)

10

アルゴン気流下、上記の反応により合成した9 - プロモ - 10 - [7 - (1 - ナフチル)ナフタレン - 2 - イル]アントラセン(1 - 11)(5.12 g, 10.0 mmol)を脱水テトラヒドロフラン200 mlに溶解し、-78℃に冷却した。n - ブチルリチウム11.0 mmolを含む脱水ヘキサン溶液6.88 mlを10分間かけて滴下し、その後-78℃で1時間攪拌した。ホウ酸トリイソプロピル(3.46 ml, 15.0 mmol)を5分間かけて滴下し、-78℃で1時間攪拌後、室温で3時間攪拌した。反応溶液を氷浴で冷却し、希塩酸を加え、30分間攪拌後、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮した。得られた組成物をジエチルエーテルで洗浄し、目的の10 - [7 - (1 - ナフチル)ナフタレン - 2 - イル]アントラセン - 9 - ボロン酸(1 - 12)(収量3.98 g、収率84%)の白色粉末を得た。

20

【0116】

(9 - [7 - (1 - ナフチル)ナフタレン - 2 - イル] - 10 - [7 - (2 - ナフチル)ナフタレン - 2 - イル]アントラセン(15)の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した10 - [7 - (1 - ナフチル)ナフタレン - 2 - イル]アントラセン - 9 - ボロン酸(1 - 12)(2.37 g, 5.00 mmol)、2 - プロモ - 7 - (2 - ナフチル)ナフタレン(1 - 4)(1.83 g, 5.50 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(0.139 g, 0.15 mmol)、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 6' - ジメトキシビフェニル(0.123 g, 0.30 mmol)、リン酸カリウム三塩基酸(3.18 g, 15.0 mmol)をトルエン180 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し、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製後、ジクロロメタン - メタノールおよびトルエンで再結晶し、目的の9 - [7 - (1 - ナフチル)ナフタレン - 2 - イル] - 10 - [7 - (2 - ナフチル)ナフタレン - 2 - イル]アントラセン(15)の白色粉末(収量2.56 g、収率75%)を得た。更に、昇華精製を行い、純度99%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

【0117】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、化合物(15)の分子量682に対し、 $m/z = 682 (M^+)$ 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。

40

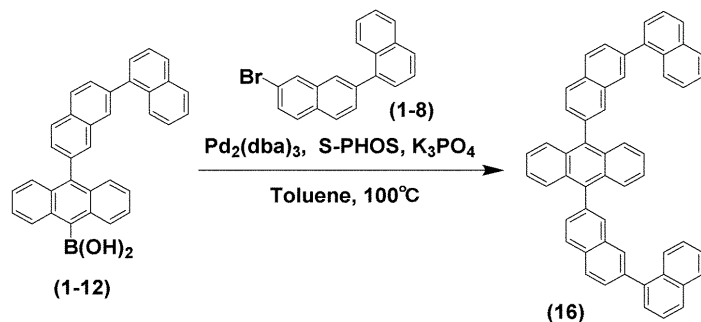
【0118】

< 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。

【0119】

【化 13】



10

【0120】

(9, 10 - ビス [7 - (1 - ナフチル) ナフタレン - 2 - イル] アントラセン (16) の合成)

アルゴン気流下、上記の反応により合成した 10 - [7 - (1 - ナフチル) ナフタレン - 2 - イル] アントラセン - 9 - ボロン酸 (1 - 12) (2.37 g, 5.00 mmol)、2 - ブロモ - 7 - (1 - ナフチル) ナフタレン (1 - 8) (1.83 g, 5.50 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (0.139 g, 0.15 mmol)、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 6' - ジメトキシビフェニル (0.123 g, 0.30 mmol)、リン酸カリウム三塩基酸 (3.18 g, 15.0 mmol) をトルエン 180 ml に溶解させ、加熱還流下で 24 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し、減圧下で濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製後、ジクロロメタン - メタノールおよびトルエンで再結晶し、目的の 9, 10 - ビス [7 - (1 - ナフチル) ナフタレン - 2 - イル] アントラセン (16) の白色粉末 (収量 2.90 g、収率 85%) を得た。更に、昇華精製を行い、純度 99% 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

【0121】

なお、得られた化合物の質量分析を行ったところ、化合物 (16) の分子量 682 に対し、 $m/z = 682$ (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。

30

【0122】

< 実施例 1 >

ガラス基板上に RF スパッタ法で、ITO 透明電極を 100 nm の厚さに成膜し、パターンニングした。この ITO 透明電極付きガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノール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_3 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 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下まで減圧した。

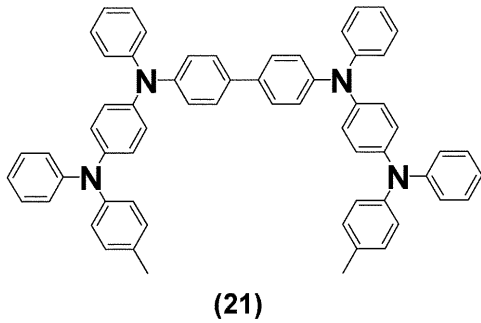
【0123】

次いで減圧状態を保ったまま、下記の構造を有する N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス [N - (4 - メチルフェニル) - N - フェニル - (4 - アミノフェニル)] - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン (21) を蒸着速度 0.1 nm/sec で 50 nm の厚さに蒸着し、ホール注入層とした。

40

【0124】

【化 1 4】



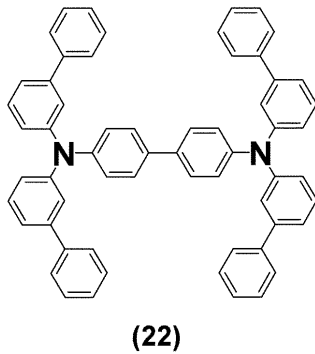
10

【 0 1 2 5】

次いで、減圧状態を保ったまま、下記の構造を有するN,N,N',N'-テトラキス(3-ピフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(22)を蒸着速度0.1nm/secで80nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。

【 0 1 2 6】

【化 1 5】



20

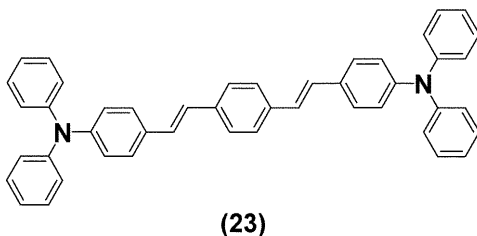
30

【 0 1 2 7】

更に、減圧状態を保ったまま、ホスト材料として本発明の化合物(11)と、ドーパントとして下記の構造の化合物(23)とを、質量比97:3で、全体の蒸着速度0.1nm/secとして40nmの厚さに蒸着し発光層とした。

【 0 1 2 8】

【化 1 6】



40

【 0 1 2 9】

更に、減圧状態を保ったまま、本発明の化合物(11)を蒸着速度0.1nm/secで20nmの厚さに蒸着し、電子輸送層とした。

【 0 1 3 0】

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

50

【 0 1 3 1 】

次いで、LiFを蒸着速度0.1nm/secで0.5nmの厚さに蒸着し、電子注入電極とし、保護電極としてAlを100nmの厚さに蒸着し、最後にガラス封止して有機電界発光素子を得た。なお、化合物(11)の昇華精製は、蒸着前であれば、任意の段階で行うことができる。

【 0 1 3 2 】

この有機電界発光素子に直流電圧を印加したところ、10mA/cm²の電流密度で、発光効率7.5cd/Aの発光ドーパント由来の青色発光が得られた。

【 0 1 3 3 】

TTA由来の発光割合の評価は以下のように行った。

10

【 0 1 3 4 】

パルス電流発生装置(SUNWATER社製MODEL2502A OLED DRIVER)から出力した矩形波電流(周波数:100Hz、正電流密度:10mA/cm²をパルス幅400μs印加、ゼロ電流密度:0mA/cm²印加)を有機発光素子に印加し、素子からの発光をフォトダイオードで検出し、矩形波電流と発光強度を同期させてオシロスコープ(テクトロニクス社製TDS3034)に取り込んで過渡応答特性を得た。これを、式2を用いて解析して全発光に対するTTA由来の発光割合(TTA効率)を決定した。

【 0 1 3 5 】

実施例1で作成した有機電界発光素子のTTA効率は18%であった。

20

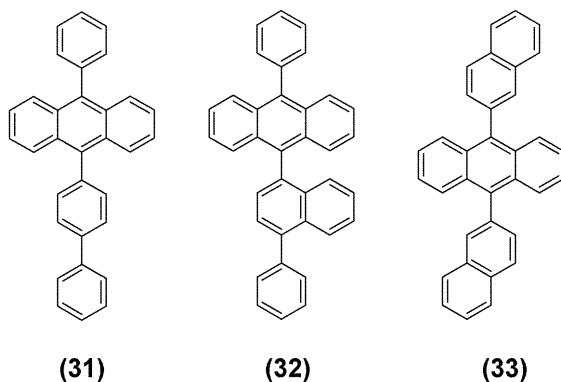
【 0 1 3 6 】

<実施例2~40、比較例1~3>

化合物(11)の代わりに表1に記載した化合物を用いた以外は実施例1と同様に電界発光素子を作製した。これらの素子の発光効率とTTA効率を表1に示す。比較例に用いる化合物は下記に示す構造である。

【 0 1 3 7 】

【 化 1 7 】



30

【 0 1 3 8 】

40

【表 1】

	発光層のホスト化合物	発光効率 (cd/A)	TTA効率
実施例1	化合物11	7.5	18%
実施例2	化合物12	7.6	18%
実施例3	化合物13	7.4	17%
実施例4	化合物14	7.5	18%
実施例5	化合物15	8.0	23%
実施例6	化合物16	8.1	23%
実施例7	化合物 I - 7	7.3	16%
実施例8	化合物 I - 11	7.4	16%
実施例9	化合物 I - 12	7.4	17%
実施例10	化合物 I - 15	7.0	15%
実施例11	化合物 I - 17	7.2	18%
実施例12	化合物 I - 19	7.1	16%
実施例13	化合物 I - 21	8.0	22%
実施例14	化合物 I - 24	7.9	22%
実施例15	化合物 I - 25	8.1	23%
実施例16	化合物 I - 26	8.0	21%
実施例17	化合物 I - 31	8.0	22%
実施例18	化合物 I - 33	7.9	21%
実施例19	化合物 II - 6	7.0	17%
実施例20	化合物 II - 8	7.1	18%
実施例21	化合物 II - 9	7.4	18%
実施例22	化合物 II - 12	7.5	19%
実施例23	化合物 II - 14	7.2	16%
実施例24	化合物 II - 16	7.2	17%
実施例25	化合物 II - 19	7.3	18%
実施例26	化合物 II - 21	7.5	18%
実施例27	化合物 II - 24	7.5	17%
実施例28	化合物 II - 25	7.4	18%
実施例29	化合物 II - 26	7.0	16%
実施例30	化合物 III - 5	7.0	15%
実施例31	化合物 III - 10	7.5	18%
実施例32	化合物 III - 15	7.6	17%
実施例33	化合物 III - 18	8.0	22%
実施例34	化合物 III - 21	8.2	23%
実施例35	化合物 III - 22	8.2	23%
実施例36	化合物 III - 23	8.1	22%
実施例37	化合物 III - 24	8.1	23%
実施例38	化合物 III - 25	8.0	21%
実施例39	化合物 III - 26	7.9	21%
実施例40	化合物 III - 27	7.9	20%
比較例1	比較化合物31	5.0	5%
比較例2	比較化合物32	5.8	8%
比較例3	比較化合物33	6.3	11%

【0139】

実施例1～40および比較例1～3により、実施例1～40で用いられた化合物が有機層に含まれた有機電界発光素子は、比較化合物(31)、(32)、(33)が含まれた有機電界発光素子と比較して、TTA効率が高いために、高い発光効率を実現すること可

10

20

30

40

50

能であることが示された。

【 0 1 4 0 】

< 実施例 4 1 >

実施例 1 で作製した有機電界発光素子を 8 5 にて保存し、3 0 0 時間後の発光状態を確認したところ、青緑色均一発光を示し、加熱前後で発光面の均一性に変化は見られなかった。

【 0 1 4 1 】

< 実施例 4 1 ~ 5 6 >

実施例 1 で作製した有機電界発光素子の代わりに表 2 に記載した実施例で作製した素子を用いた以外は実施例 4 1 と同様に、8 5 にて 3 0 0 時間保存した後の素子の発光状態を確認した。これらの素子の発光状態を表 2 に示す。

10

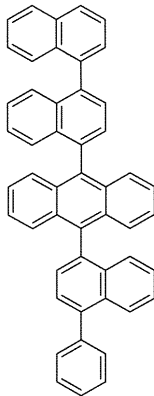
【 0 1 4 2 】

< 比較例 4 >

化合物 (1 1) の代わりに化合物 3 4 を用いた以外は実施例 1 と同様に電界発光素子を作製し、8 5 にて 3 0 0 時間保存した後の素子の発光状態を確認したところ、不均一な発光面が観察された。

【 0 1 4 3 】

【 化 1 8 】



20

(34)

30

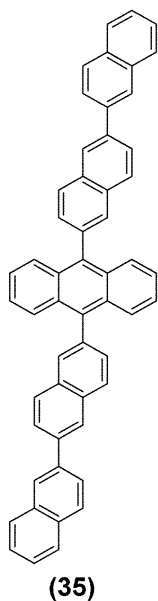
【 0 1 4 4 】

< 比較例 5 >

化合物 (1 1) の代わりに化合物 3 5 を用いた以外は実施例 1 と同様に電界発光素子を作製し、8 5 にて 3 0 0 時間保存した後の素子の発光状態を確認したところ、不均一な発光面が観察された。

【 0 1 4 5 】

【化 19】



10

【 0 1 4 6 】

【表 2】

20

	素子を作製した実施例	発光層のホスト化合物	85°C300時間後の発光状態
実施例41	実施例1	化合物11	均一
実施例42	実施例2	化合物12	均一
実施例43	実施例3	化合物13	均一
実施例44	実施例4	化合物14	均一
実施例45	実施例5	化合物15	均一
実施例46	実施例6	化合物16	均一
実施例47	実施例12	化合物Ⅰ－19	均一
実施例48	実施例15	化合物Ⅰ－25	均一
実施例49	実施例17	化合物Ⅰ－31	均一
実施例50	実施例18	化合物Ⅰ－33	均一
実施例51	実施例24	化合物Ⅱ－16	均一
実施例52	実施例26	化合物Ⅱ－21	均一
実施例53	実施例30	化合物Ⅲ－5	均一
実施例54	実施例32	化合物Ⅲ－15	均一
実施例55	実施例34	化合物Ⅲ－21	均一
実施例56	実施例35	化合物Ⅲ－22	均一
比較例4	比較例4	比較化合物34	不均一
比較例5	比較例5	比較化合物35	不均一

30

【 0 1 4 7 】

40

実施例41～56で用いられた化合物は、アントラセン環の9位に、7位に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基を有するナフタレンの2位が置換した屈曲性が高い構造である。一方、比較化合物(34)、(35)は、アントラセン環の9位に、6位に置換基を有するナフタレンの2位あるいは4位に置換基を有するナフタレンの1位が置換した化合物である。実施例41～56および比較例4、5により、実施例41～56で用いられた化合物は、分子の屈曲性が高いために、結晶性が低く、安定な薄膜を形成し、有機電界発光素子用材料として用いた場合に、高温保存下でも安定で均一な発光面を維持することができることが示された。すなわち、実施例41～56で用いられた化合物を有機層に含む有機電界発光素子は、駆動に伴う発熱や薄膜の経時変化による結晶化を抑制することができるために、安定性の高い有機電気発光素子を実現することが可能である。

【産業上の利用可能性】

50

【 0 1 4 8 】

以上詳細に説明したように、本発明の有機電界発光素子用化合物は、これを有機薄膜層に含有させることによって、高い発光効率が得られ、かつ安定性の高い有機電界発光素子を実現することができる。

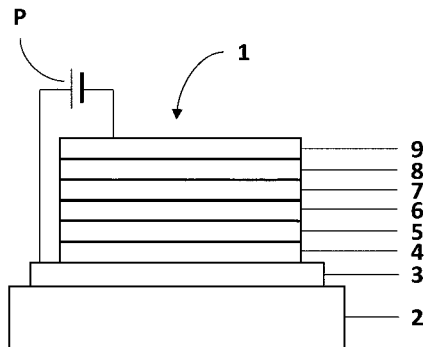
【 符号の説明 】

【 0 1 4 9 】

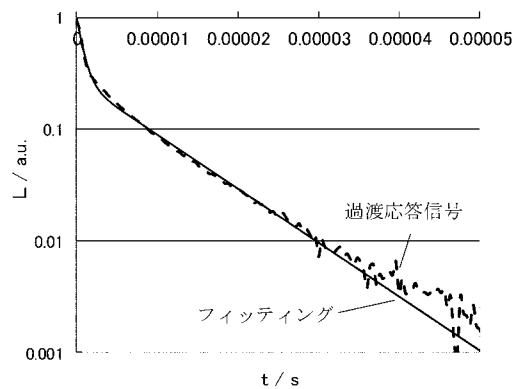
1 ... 本実施形態にかかる有機電界発光素子、2 ... 基板、3 ... 第一の電極、4 ... ホール注入層、5 ... ホール輸送層、6 ... 発光層、7 ... 電子輸送層、8 ... 電子注入層、9 ... 第2の電極、P ... 電源。

10

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3K107 CC04 CC21 DD53 DD59 DD68 DD71 DD73 DD74 DD76 DD78
4H006 AA01 AA03 AB78 AB92

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2016048767A	公开(公告)日	2016-04-07
申请号	JP2014173878	申请日	2014-08-28
[标]申请(专利权)人(译)	东京电气化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	TDK株式会社		
[标]发明人	矢内直子 星野純一 大沢美紀 海老沢晃		
发明人	矢内 直子 星野 純一 大沢 美紀 海老沢 晃		
IPC分类号	H01L51/50 C07C15/28 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C07C15/28.CSP C09K11/06.610		
F-TERM分类号	3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD71 3K107/DD73 3K107/DD74 3K107/DD76 3K107/DD78 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB78 4H006/AB92		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)	(21) 出願番号 特願2014-173878 (P2014-173878) (22) 出願日 平成26年8月28日 (2014. 8. 28)	(71) 出願人 000003067 TDK株式会社 東京都港区芝浦三丁目9番1号 (72) 発明者 矢内 直子 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内 (72) 発明者 星野 純一 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内 (72) 発明者 大沢 美紀 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内 (72) 発明者 海老沢 晃 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内 最終頁に続く
-------	---	---

解决的问题：提供一种可以获得高发光效率的用于有机电致发光器件的化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件。由以下通式（1）表示的用于有机电致发光器件的化合物。（式中，Ar1为氢原子或取代或未取代的芳香族烃环基，Ar2为取代或未取代的芳香族烃环基。通式（1）其中，至少包括3个苯环。）[选型图]图1