

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5012998号  
(P5012998)

(45) 発行日 平成24年8月29日 (2012. 8. 29)

(24) 登録日 平成24年6月15日 (2012. 6. 15)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/26 (2006. 01)

C O 7 D 213/16 (2006. 01)

C O 7 D 213/22 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 4 5

H O 5 B 33/14 B

H O 5 B 33/22 B

H O 5 B 33/22 A

H O 5 B 33/26 Z

請求項の数 8 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-512859 (P2010-512859)

(86) (22) 出願日 平成22年3月25日 (2010. 3. 25)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2010/055177

(87) 国際公開番号 W02010/113743

(87) 国際公開日 平成22年10月7日 (2010. 10. 7)

審査請求日 平成24年3月22日 (2012. 3. 22)

(31) 優先権主張番号 特願2009-81410 (P2009-81410)

(32) 優先日 平成21年3月30日 (2009. 3. 30)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願2009-292004 (P2009-292004)

(32) 優先日 平成21年12月24日 (2009. 12. 24)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72) 発明者 中野 陽平

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 杉本 和則

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 長尾 和真

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 田中 大作

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

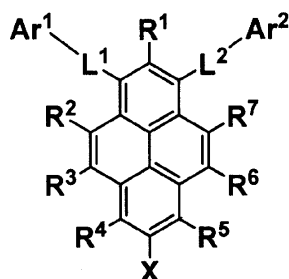
(54) 【発明の名称】 発光素子材料および発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で表されるピレン化合物を含有することを特徴とする発光素子材料。

【化 1】



(1)

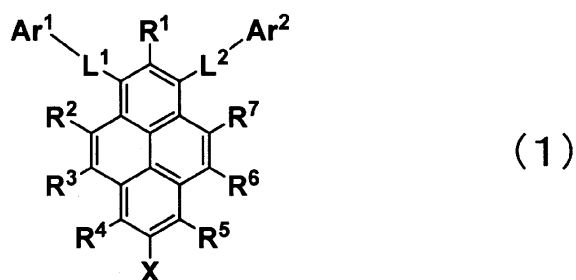
( R <sup>1</sup> ~ R <sup>7</sup> はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基および - P ( = O ) R <sup>8</sup> R <sup>9</sup> からなる群より選ばれる。 R <sup>8</sup> および R <sup>9</sup> はアリール基またはヘテロアリール基であり、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 L <sup>1</sup> はアリール基であり、 L <sup>2</sup> は単結合またはアリール基である。 X はアル

キル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。Ar<sup>1</sup>は電子受容性窒素を含む芳香族複素環基であり、Ar<sup>2</sup>はアリール基またはヘテロアリール基である。但し、Ar<sup>2</sup>がヘテロアリール基である場合は、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基およびカルバゾリル基は除かれる。]

【請求項2】

陽極と陰極の間に少なくとも発光層および電子輸送層が存在し、電気エネルギーにより発光する発光素子であって、前記陽極と陰極の間のいずれかの層に下記一般式(1)で表されるピレン化合物を含有することを特徴とする発光素子。

【化2】



(R<sup>1</sup> ~ R<sup>7</sup>はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基および -P(=O)R<sup>8</sup>R<sup>9</sup> からなる群より選ばれる。R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>はアリール基またはヘテロアリール基であり、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。L<sup>1</sup>はアリーレン基であり、L<sup>2</sup>は単結合またはアリーレン基である。Xはアルキル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。Ar<sup>1</sup>は電子受容性窒素を含む芳香族複素環基であり、Ar<sup>2</sup>はアリール基またはヘテロアリール基である。但し、Ar<sup>2</sup>がヘテロアリール基である場合は、ジベンゾフラニル基およびカルバゾリル基は除かれる。)

【請求項3】

電子輸送層に一般式(1)で表されるピレン化合物を含む請求項2記載の発光素子。

【請求項4】

電子輸送層にドナー性化合物を含む請求項3記載の発光素子。

【請求項5】

ドナー性化合物がアルカリ金属、アルカリ金属を含有する無機塩、アルカリ金属と有機物との錯体、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属を含有する無機塩またはアルカリ土類金属と有機物との錯体であることを特徴とする請求項4記載の発光素子。

【請求項6】

ドナー性化合物がアルカリ金属と有機物との錯体またはアルカリ土類金属と有機物との錯体であることを特徴とする請求項4記載の発光素子。

【請求項7】

発光層に一般式(1)で表されるピレン化合物を含有することを特徴とする請求項2記載の発光素子。

【請求項8】

陰極がマグネシウムと銀で構成されることを特徴とする請求項2~7のいずれか記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気エネルギーを光に変換できる発光素子であって、表示素子、フラットパ

10

20

30

40

50

ネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機および光信号発生器などの分野に利用可能である。

【背景技術】

【0002】

陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機薄膜発光素子の研究が、近年活発に行われている。この発光素子は、薄型でかつ低駆動電圧下での高輝度発光と、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり、注目を集めている。

【0003】

この研究は、コダック社のC. W. Tangらによって有機薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で $1,000\text{ cd/m}^2$ の緑色発光が可能であった（非特許文献1参照）。

【0004】

また、有機薄膜発光素子は、発光層に種々の蛍光材料を用いることにより、多様な発光色を得ることが可能であることから、ディスプレイなどへの実用化研究が盛んである。三原色の発光材料の中では緑色発光材料の研究が最も進んでおり、現在は赤色発光材料と青色発光材料において、特性向上を目指して鋭意研究がなされている。

有機薄膜発光素子には、発光効率の向上、駆動電圧の低下、耐久性の向上を満たす必要がある。中でも、発光効率が低いと高輝度を要する画像の出力ができなくなり、所望の輝度を出力するための消費電力量が多くなる。例えば、発光効率を向上させるために、様々な発光材料が開発されている（例えば、特許文献1～4参照）。また、ピレンを基本骨格とした電子輸送材料が開発されている（例えば、特許文献5～7参照）。また、電子輸送層として用いられる材料にアルカリ金属をドーピングする技術が開示されている（例えば、特許文献8～12参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開WO2007/29798号パンフレット

【特許文献2】国際公開WO2008/108256号パンフレット

【特許文献3】特開2007-131723号公報

【特許文献4】国際公開WO2006/90772号パンフレット

【特許文献5】欧州特許公開第1808912号

【特許文献6】中国特許公開第101407493号

【特許文献7】国際公開WO2010/001817号パンフレット

【特許文献8】特開2000-348864号公報

【特許文献9】特開2004-277377号公報

【特許文献10】特開2003-347060号公報

【特許文献11】特開2002-352961号公報

【特許文献12】特開2004-2297号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】“Applied Physics Letters”, (米国), 1987年, 51巻, 12号, p. 913-915

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、上述のように、有機薄膜発光素子には、発光効率の向上、駆動電圧の低下、耐

10

20

30

40

50

久性の向上を満たす必要があり、特に、青色発光素子に関しては、耐久性に優れ、信頼性の高い素子を提供する青色発光材料は少ない。

【 0 0 0 8 】

また、電子輸送層に用いられる化合物を改良する場合であっても、特許文献 7 ～ 1 1 のような従来公知の組み合わせでは、低電圧駆動と高発光効率との両立には不十分であった。

【 0 0 0 9 】

本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、高発光効率と低駆動電圧を両立した有機薄膜発光素子を可能にする発光素子材料およびこれを用いた発光素子を提供することを目的とするものである。

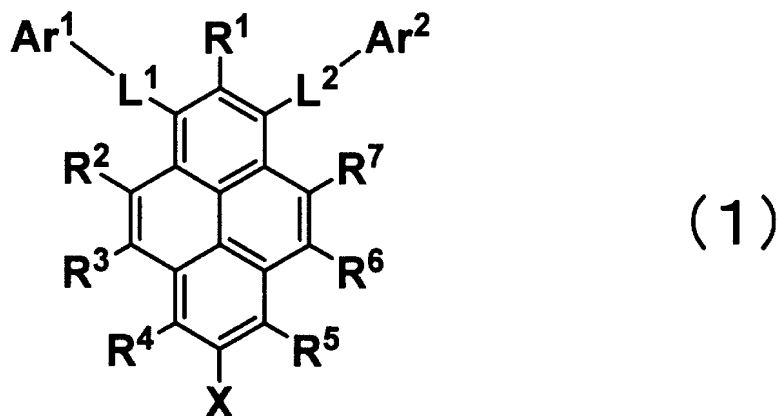
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明は、下記一般式 ( 1 ) で表されるピレン化合物を含有することを特徴とする発光素子材料である。

【 0 0 1 1 】

【化 1 】



【 0 0 1 2 】

$R^1 \sim R^7$  はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基および  $-P(=O)R^8R^9$  からなる群より選ばれる。 $R^8$  および  $R^9$  はアリール基またはヘテロアリール基であり、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 $L^1$  はアリーレン基であり、 $L^2$  は単結合またはアリーレン基である。 $X$  はアルキル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。 $Ar^1$  は電子受容性窒素を含む芳香族複素環基であり、 $Ar^2$  はアリール基またはヘテロアリール基である。但し、 $Ar^2$  がヘテロアリール基である場合は、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基およびカルバゾリル基は除かれる。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明により、高発光効率と低駆動電圧を両立した有機電界発光素子を提供することができる。

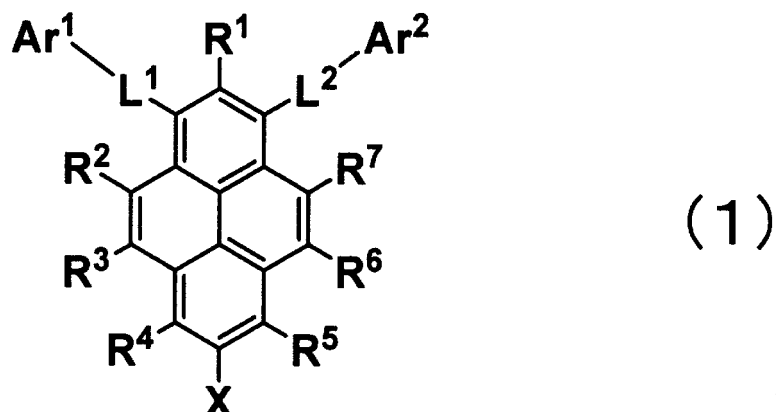
【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

本発明における一般式 ( 1 ) で表されるピレン化合物について詳細に説明する。

【 0 0 1 5 】

## 【化 2】



10

## 【0016】

$R^1 \sim R^7$  はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基および  $-P(=O)R^8R^9$  からなる群より選ばれる。 $R^8$  および  $R^9$  はアリール基またはヘテロアリール基であり、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 $L^1$ 、 $L^2$  はそれぞれ同じでも異なってもよく、単結合またはアリーレン基である。 $X$  はアルキル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。 $Ar^1$  は電子受容性窒素を含む芳香族複素環基であり、 $Ar^2$  はアリール基またはヘテロアリール基である。但し、 $Ar^2$  がヘテロアリール基である場合は、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基およびカルバゾリル基は除かれる。

20

## 【0017】

これらの置換基のうち、水素は重水素であってもよい。また、アルキル基とは、例えば、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。置換されている場合の追加の置換基には特に制限は無く、例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基等を挙げることができ、この点は、以下の記載にも共通する。また、アルキル基の炭素数は特に限定されないが、入手の容易性やコストの点から、通常 1 以上 20 以下、より好ましくは 1 以上 8 以下の範囲である。

30

## 【0018】

シクロアルキル基とは、例えば、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルキル基部分の炭素数は特に限定されないが、通常、3 以上 20 以下の範囲である。

## 【0019】

複素環基とは、例えば、ピラン環、ピペリジン環、環状アミドなどの炭素以外の原子を環内に有する脂肪族環を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。複素環基の炭素数は特に限定されないが、通常、2 以上 20 以下の範囲である。

40

## 【0020】

アルケニル基とは、例えば、ビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルケニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2 以上 20 以下の範囲である。

## 【0021】

シクロアルケニル基とは、例えば、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセニル基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。

50

## 【 0 0 2 2 】

アルキニル基とは、例えば、エチニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルキニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2以上20以下の範囲である。

## 【 0 0 2 3 】

アルコキシ基とは、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのエーテル結合を介して脂肪族炭化水素基が結合した官能基を示し、この脂肪族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、通常、1以上20以下の範囲である。

## 【 0 0 2 4 】

アルキルチオ基とは、アルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アルキルチオ基の炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アルキルチオ基の炭素数は特に限定されないが、通常、1以上20以下の範囲である。

## 【 0 0 2 5 】

アリールエーテル基とは、例えば、フェノキシ基など、エーテル結合を介した芳香族炭化水素基が結合した官能基を示し、芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アリールエーテル基の炭素数は特に限定されないが、通常、6以上40以下の範囲である。

## 【 0 0 2 6 】

アリールチオエーテル基とは、アリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アリールエーテル基における芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アリールエーテル基の炭素数は特に限定されないが、通常、6以上40以下の範囲である。

## 【 0 0 2 7 】

アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示す。アリール基は、置換基を有していても有していなくてもよい。アリール基の炭素数は特に限定されないが、通常、6以上40以下の範囲である。

## 【 0 0 2 8 】

ヘテロアリール基とは、フラニル基、チオフエニル基、ピリジル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ピラジニル基、ピリミジル基、ナフチリジル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフエニル基、インドリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフエニル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を一個または複数個環内に有する環状芳香族基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。ヘテロアリール基の炭素数は特に限定されないが、通常、2以上30以下の範囲である。

## 【 0 0 2 9 】

ハロゲン原子とは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。

## 【 0 0 3 0 】

カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、ホスフィンオキサイド基は、置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられ、これら置換基はさらに置換されてもよい。

## 【 0 0 3 1 】

シリル基とは、例えば、トリメチルシリル基などのケイ素原子への結合を有する官能基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。シリル基の炭素数は特に限定されないが、通常、3以上20以下の範囲である。また、ケイ素数は、通常、1以上6以下の範囲である。

## 【 0 0 3 2 】

アリーレン基とは、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基から導かれる2価の基を示し、これは置

10

20

30

40

50

換基を有していても有していなくてもよい。アリーレン基の炭素数は特に限定されないが、通常、6以上40以下の範囲である。一般式(1)の $L^1$ 、 $L^2$ がアリーレン基の場合、該アリーレン基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基も含めて炭素数は6以上60以下の範囲である。

【0033】

隣接する置換基同士で環を形成する場合、任意の隣接2置換基(例えば一般式(1)の $R^2$ と $R^3$ )が互いに結合して共役または非共役の縮合環を形成できる。縮合環の構成元素として、炭素以外にも窒素、酸素、硫黄、リン、ケイ素原子を含んでいてもよいし、さらに別の環と縮合してもよい。

【0034】

電子受容性窒素を含む芳香族複素環基とは、ピリジル基、キノリニル基、イソキノリニル基、キノキサニル基、ピラジニル基、ピリミジル基、ピリダジニル基、フェナントロリニル基、イミダゾピリジル基、トリアジル基、アクリジル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基など、上記ヘテロアリール基のうち、炭素以外の原子として、少なくとも電子受容性の窒素原子を一個または複数個環内に有する環状芳香族基を示す。電子受容性窒素を含む芳香族複素環基は無置換でも置換されていてもかまわない。電子受容性窒素を含む芳香族複素環基に含まれる電子受容性窒素の数は特に限定されないが、通常、1以上3以下の範囲である。また、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基が置換されている場合の置換基には特に制限は無く、例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基等を挙げることができる。

【0035】

ここで言う電子受容性窒素とは、隣接原子との間に多重結合を形成している窒素原子を表す。窒素原子が高い電子陰性度を有することから、該多重結合は電子受容的な性質を有する。それゆえ、電子受容性窒素を含む芳香族複素環は、高い電子親和性を有する。電子受容性窒素を有する本発明のピレン化合物は、高い電子親和力を有する陰極からの電子を受け取りやすくし、より低電圧駆動が可能となる。また、発光層への電子の供給が多くなり、再結合確率が高くなるので発光効率が向上する。電子受容性窒素を含む芳香族複素環基の炭素数は特に限定されないが、通常、2以上30以下の範囲である。電子受容性窒素を含む芳香族複素環基の連結位置はどの部分でもよく、例えばピリジル基の場合、2-ピリジル基、3-ピリジル基または4-ピリジル基のいずれでもよい。

【0036】

上述の置換基のうち、Xは好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ピリジル基、キノリニル基、ピラジニル基、ナフチリジル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基などが挙げられる。

【0037】

また、 $L^1$ 、 $L^2$ はそれぞれ独立に好ましくはフェニレン基またはナフチレン基である。より具体的には1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、2,6-ナフチレン基、2,8-ナフチレン基などが挙げられ、より好ましくは1,4-フェニレン基などが挙げられる。

【0038】

$Ar^1$ は好ましくはピリジル基、キノリニル基、イソキノリニル基、キノキサニル基、ピリミジル基、フェナントロリニル基、ベンゾ[d]イミダゾリル基、イミダゾ[1,2-a]ピリジル基などである。より具体的には2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-キノリニル基、3-キノリニル基、6-キノリニル基、1-イソキノリニル基、3-イソキノリニル基、2-キノキサニル基、5-ピリミジル基、2-フェナントロリニル基、1-ベンゾ[d]イミダゾリル基、2-ベンゾ[d]イミダゾリル基、2-イミダゾ[1,2-a]ピリジル基、3-イミダゾ[1,2-a]ピリジル基などが挙げられ、より好ましくは2-ピリジル基、3-ピリジル基などが挙げられる。

## 【0039】

Ar<sup>2</sup>は好ましくはフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ピリジル基、キノリニル基、キノキサニル基、ピリミジル基、フェナントロリニル基、ベンゾ[d]イミダゾリル基、イミダゾ[1, 2-a]ピリジル基などである。より具体的にはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-キノリニル基、3-キノリニル基、6-キノリニル基、2-キノキサニル基、5-ピリミジル基、2-フェナントロリニル基、1-ベンゾ[d]イミダゾリル基、2-ベンゾ[d]イミダゾリル基、2-イミダゾ[1, 2-a]ピリジル基、3-イミダゾ[1, 2-a]ピリジル基などが挙げられ、より好ましくはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基などが挙げられる。

10

## 【0040】

一般式(1)で表されるピレン化合物は、分子中にピレン骨格と電子受容性窒素を含む芳香族複素環を有している。これにより、ピレン骨格の高い電子輸送性および電気化学的安定性と電子受容性窒素を含む芳香族複素環の高い電子受容性を両立することが可能となり、高い電子注入輸送能を発現する。

## 【0041】

さらに、ピレン骨格の7位(X)にアルキル基、アリール基およびヘテロアリール基から選ばれる置換基が導入されていることにより、ピレン骨格同士の相互作用が抑制され、発光効率と薄膜安定性が向上する。

## 【0042】

20

また、中でもL<sup>1</sup>がアリーレン基であることが好ましい。電子受容性窒素を含む芳香族複素環は酸化に弱いので、ピレン骨格に直接結合するよりもアリーレン基を介して結合する方が、電気化学的により安定となる。このことがピレン骨格の高い電子輸送性と相乗効果を生み出し、より高い電子注入輸送能を発現する。

## 【0043】

一般式(1)で表されるピレン化合物の合成には、公知の方法を使用することができる。ピレン骨格へ電子受容性窒素を含む芳香族複素環を導入する方法としては、例えば、パラジウムやニッケル触媒下でのハロゲン化ピレン誘導体と電子受容性窒素を含む芳香族複素環のボロン酸またはボロン酸エステルのカップリング反応を用いる方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

## 【0044】

ピレン骨格の7位にアルキル基を導入する方法としては、例えばAlCl<sub>3</sub>などのルイス酸を用いて、t-BuClなどのハロゲン化アルキルとのFriedel-Crafts反応や、ピレンカルボキシアリド誘導体ピレンカルボン酸誘導体の還元反応を用いる方法が挙げられる。また、ピレン骨格の7位にアリール基、ヘテロアリール基を導入する方法としては、例えば、イリジウム触媒下でピレンの2位にボロン酸エステルを導入した後、パラジウムやニッケル触媒下でのピレンボロン酸エステルとハロゲン化アリールまたはハロゲン化ヘテロアリールのカップリング反応を用いる方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0045】

40

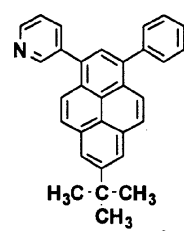
上記一般式(1)に表されるピレン化合物としては、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。

## 【0046】

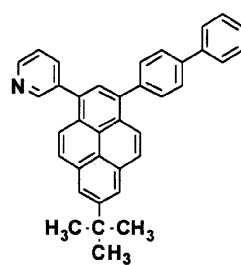


【化 3】

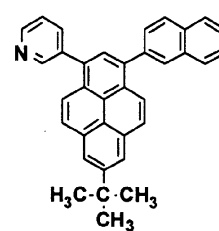
[1]



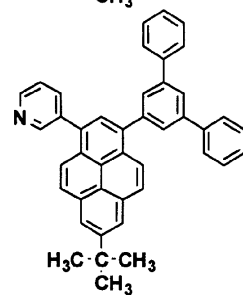
[2]



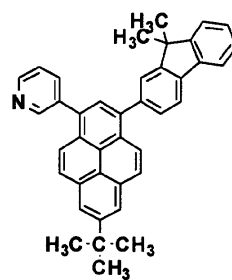
[3]



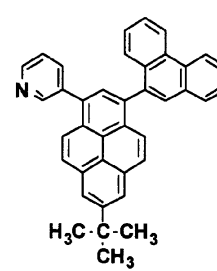
[4]



[5]

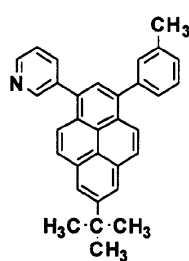


[6]

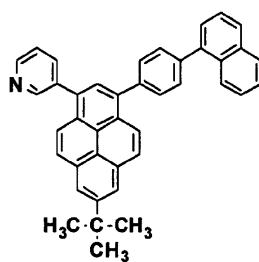


10

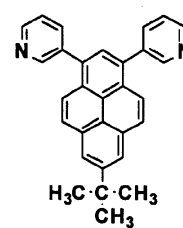
[7]



[8]

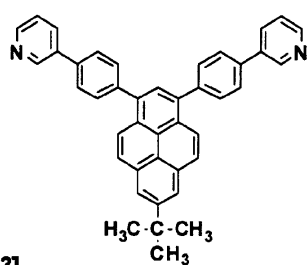


[9]

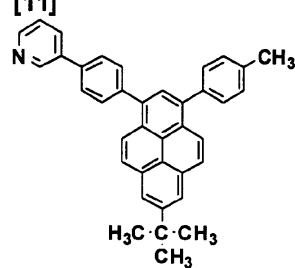


20

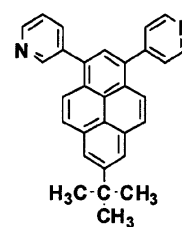
[10]



[11]

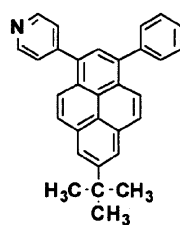


[12]

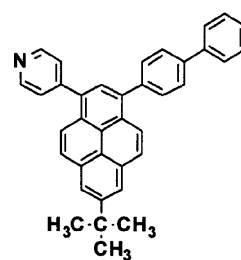


30

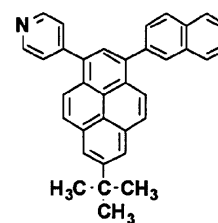
[13]



[14]



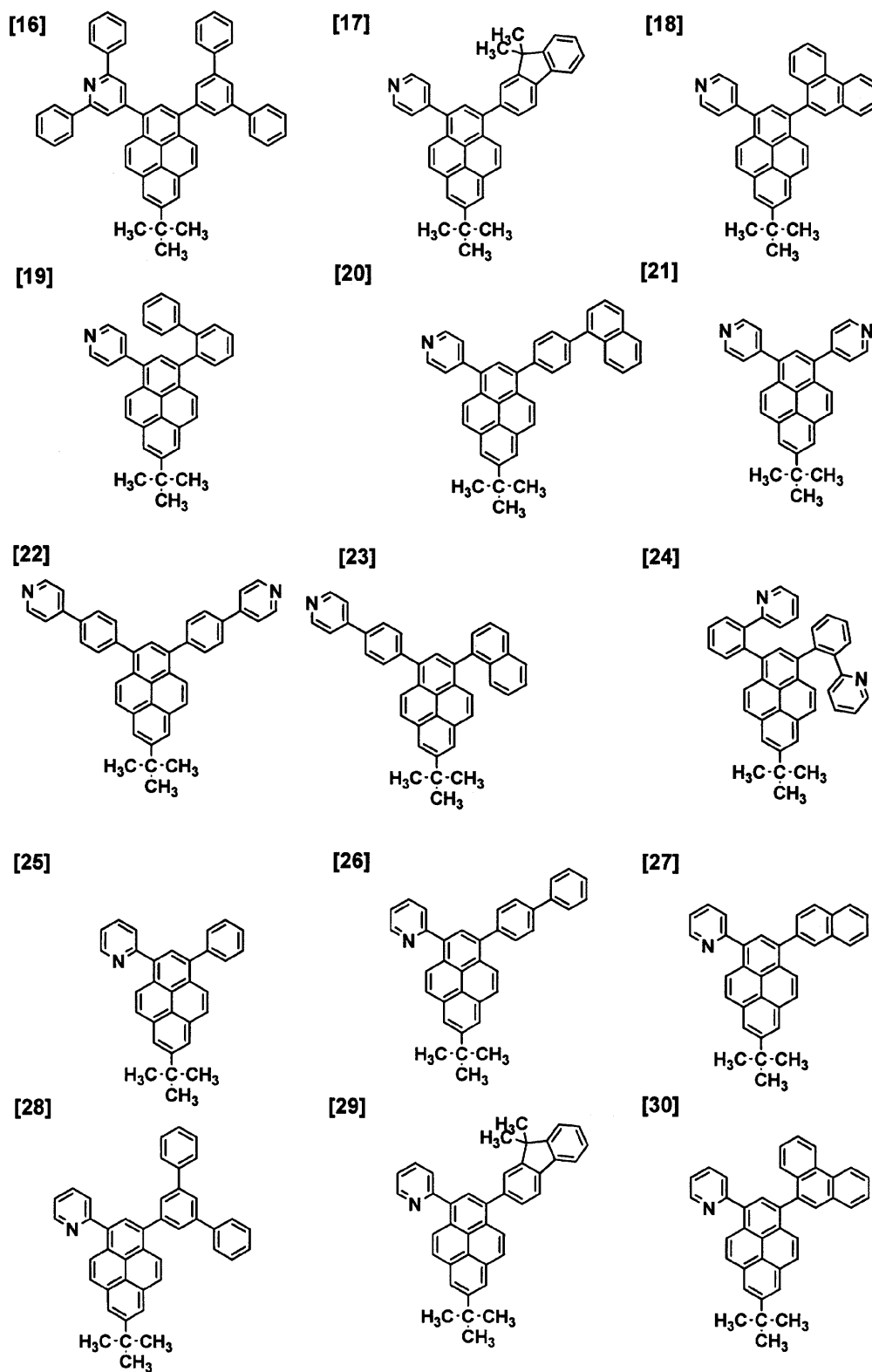
[15]



40

【 0 0 4 7 】

## 【化 4】



10

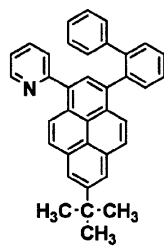
20

30

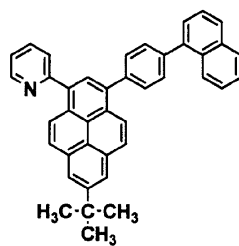
40

【化 5】

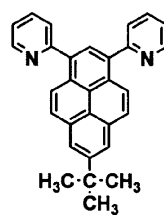
[31]



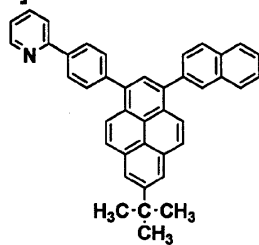
[32]



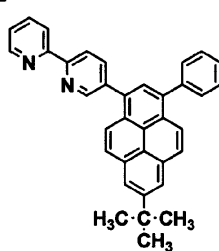
[33]



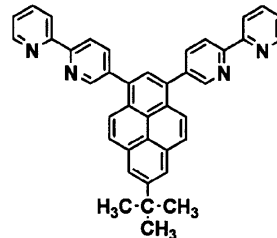
[34]



[35]

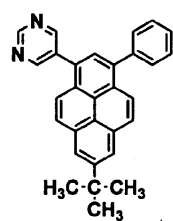


[36]

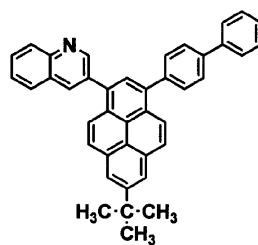


10

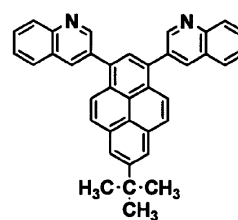
[37]



[38]

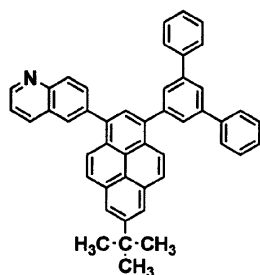


[39]

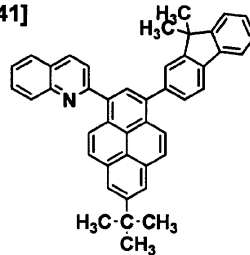


20

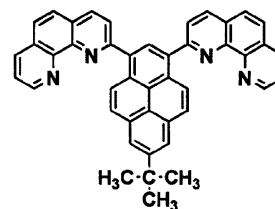
[40]



[41]

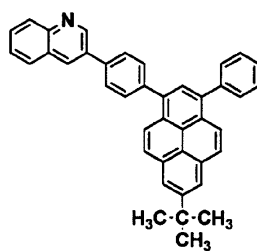


[42]

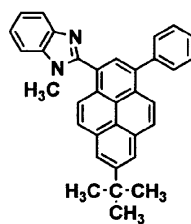


30

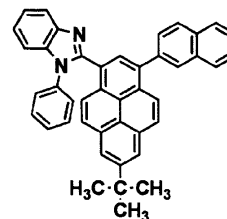
[43]



[44]



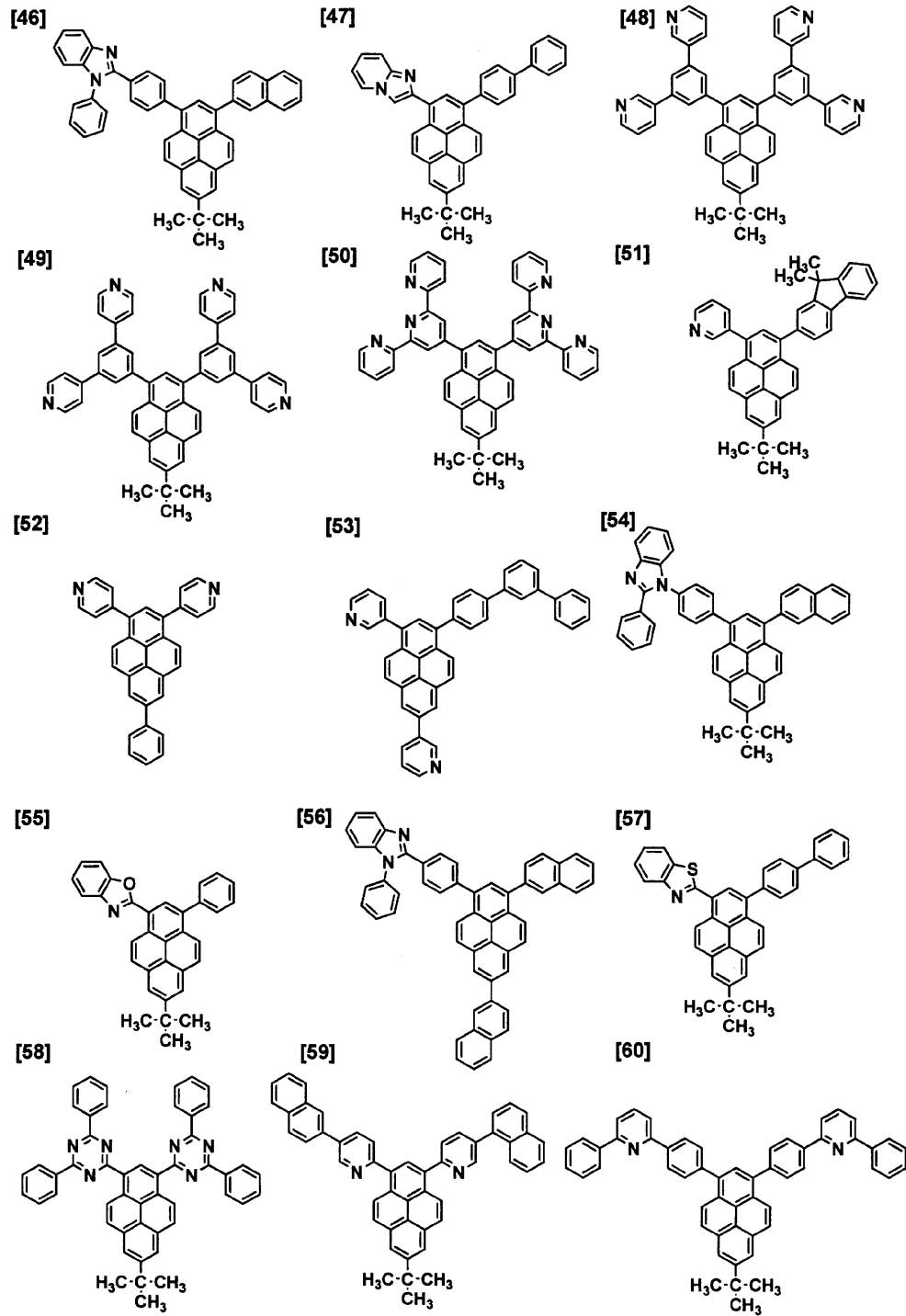
[45]



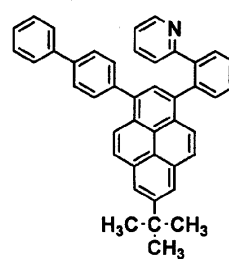
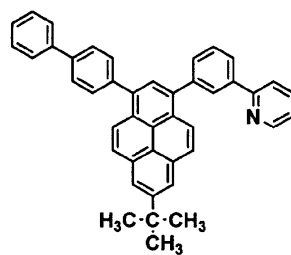
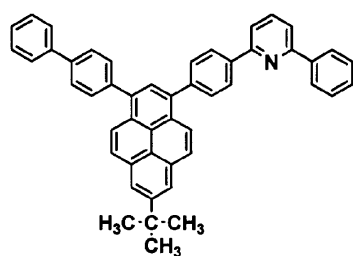
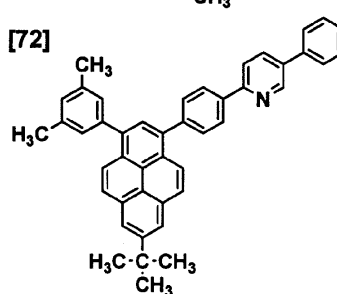
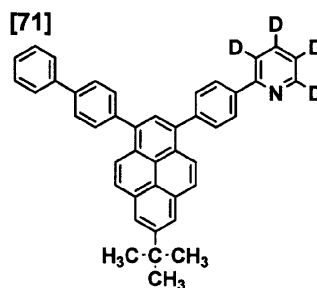
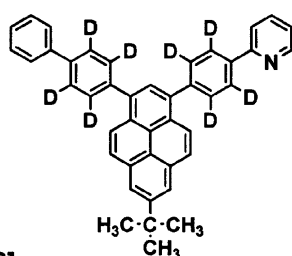
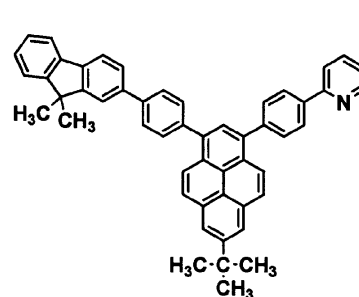
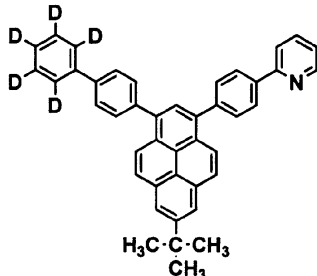
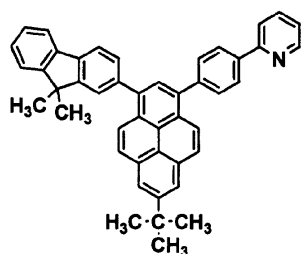
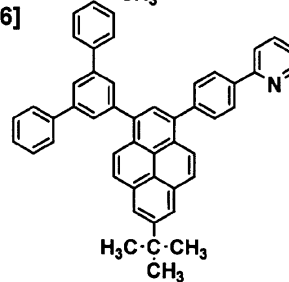
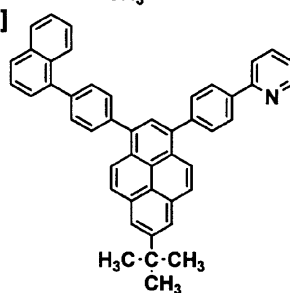
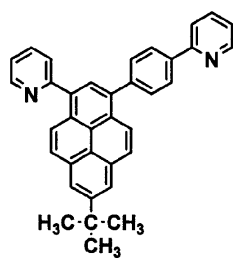
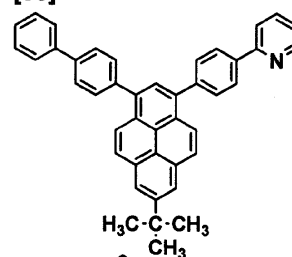
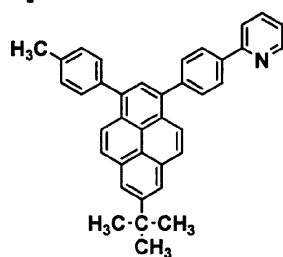
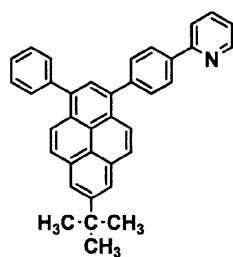
40

【 0 0 4 9 】

## 【化 6】



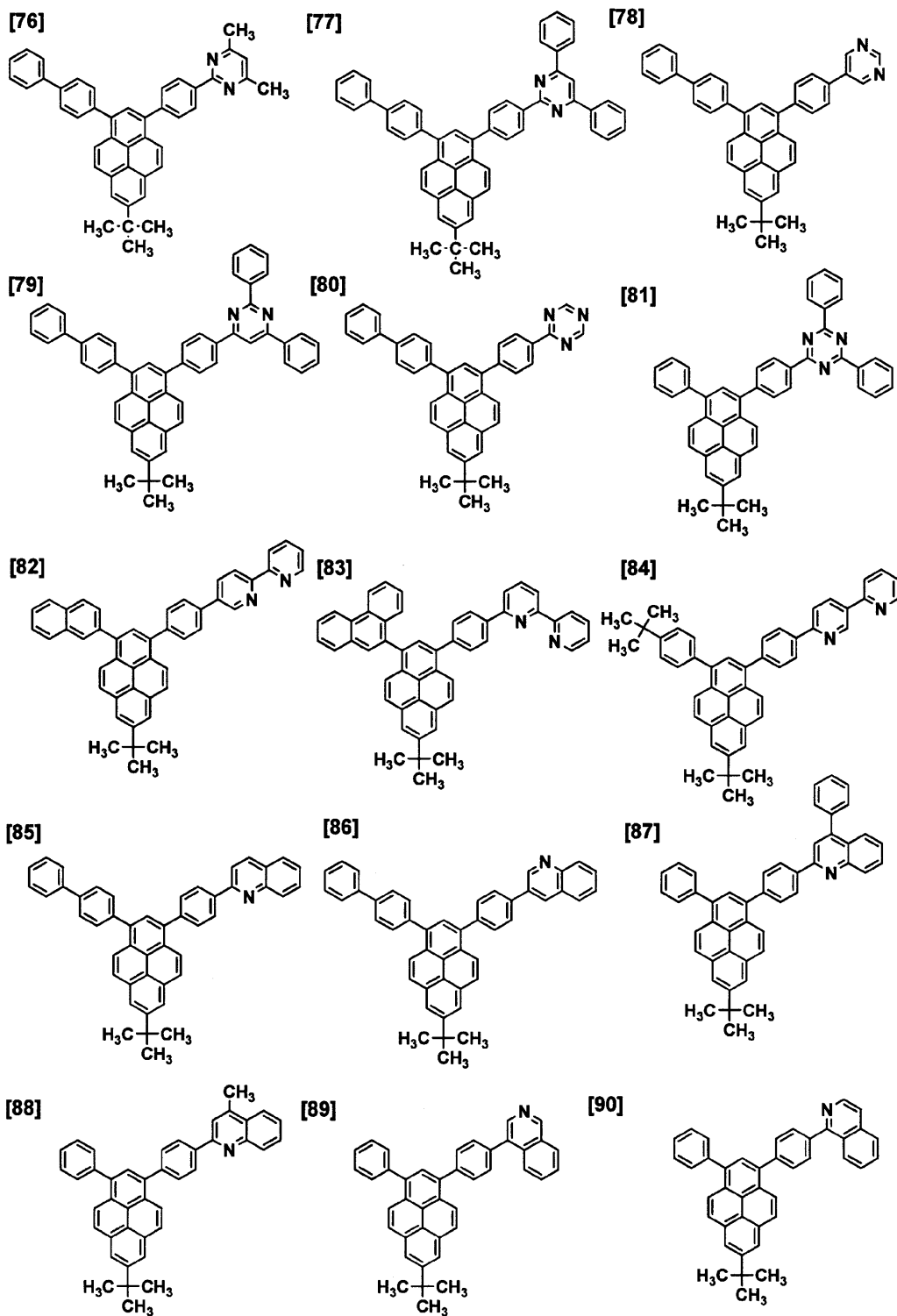
**[61]**



【 0 0 5 1 】

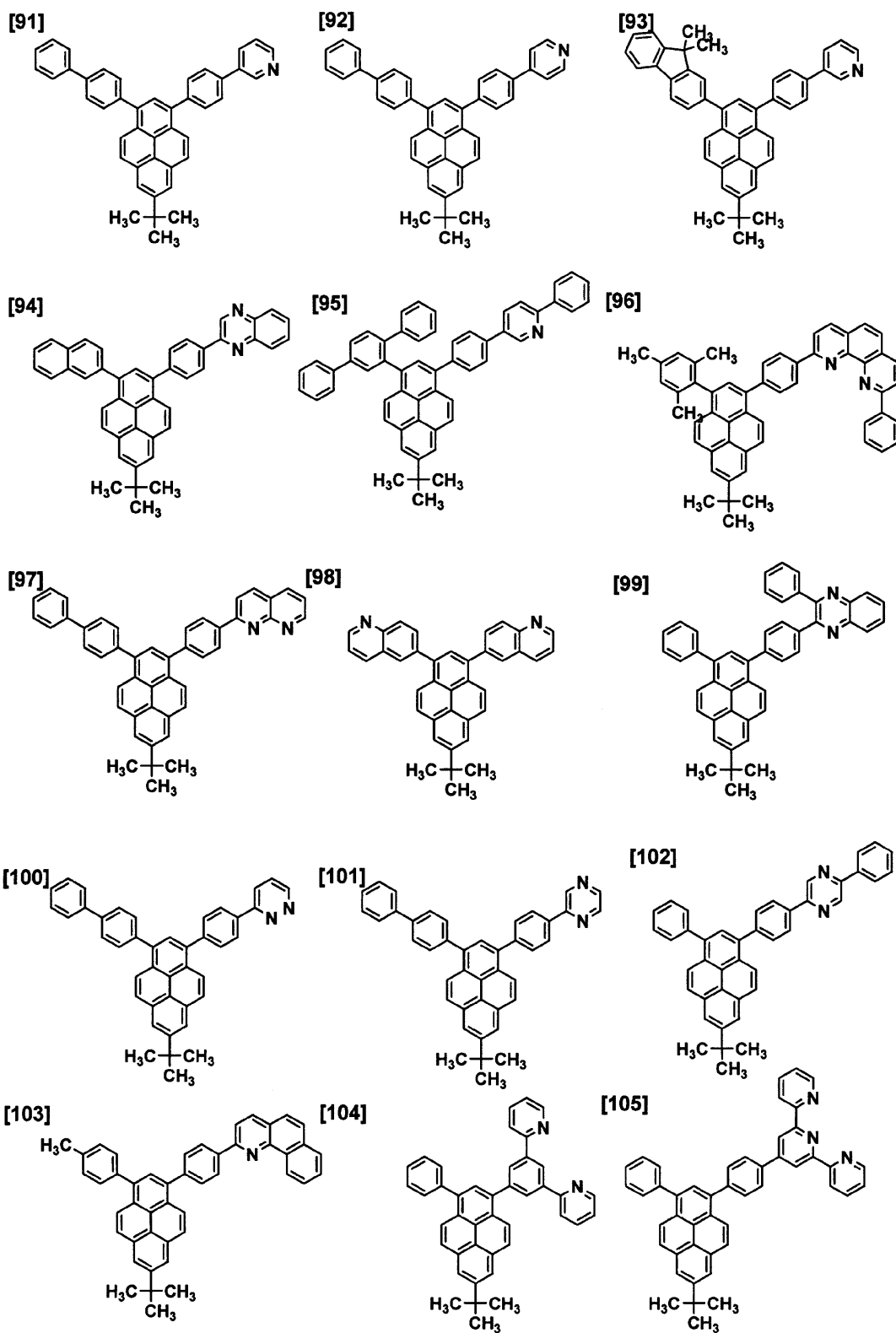
40

【化 8】



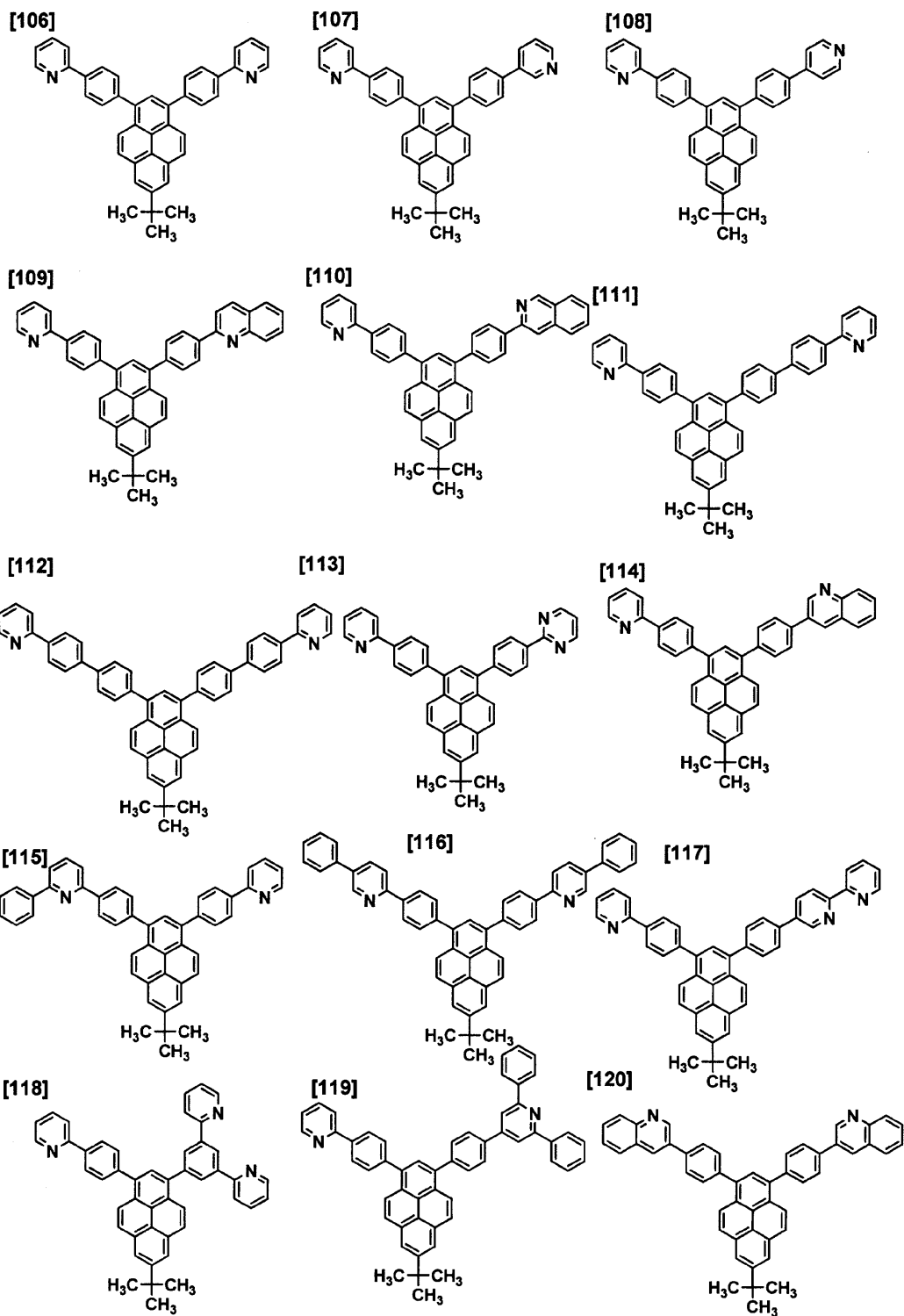
【 0 0 5 2 】

【化 9】



【 0 0 5 3 】

【化 1 0】

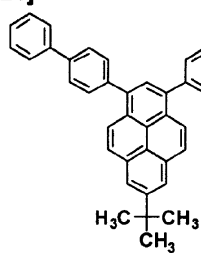


【 0 0 5 4】

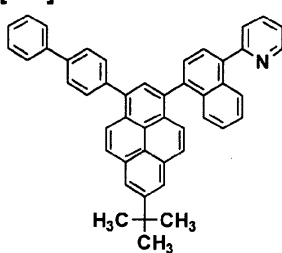


【化 1 1】

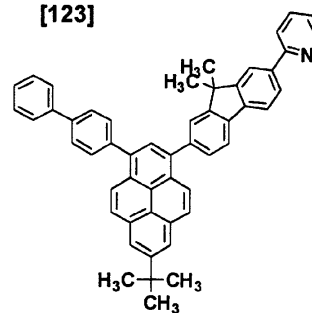
[121]



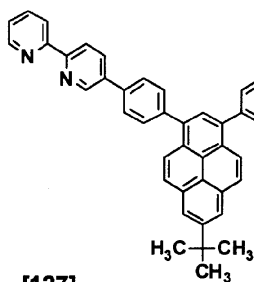
[122]



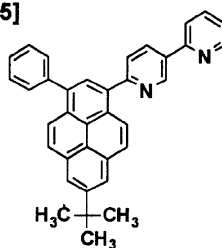
[123]



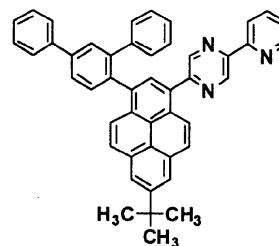
[124]



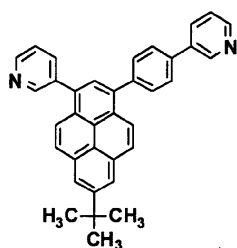
[125]



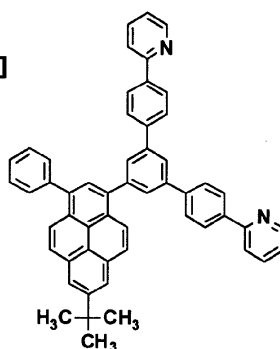
[126]



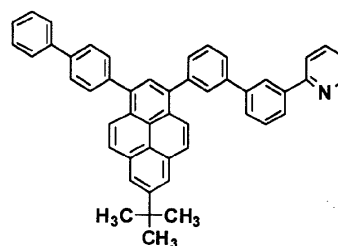
[127]



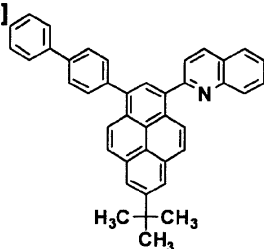
[128]



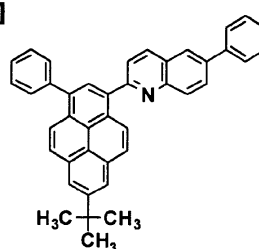
[129]



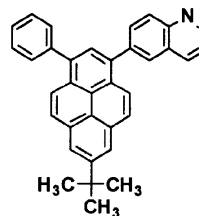
[130]



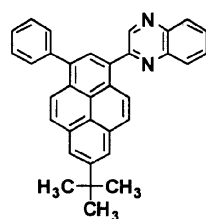
[131]



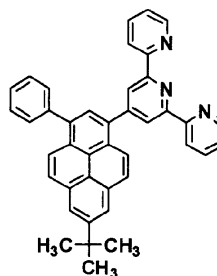
[132]



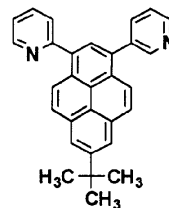
[133]



[134]



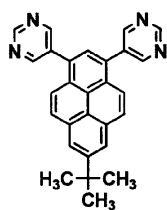
[135]



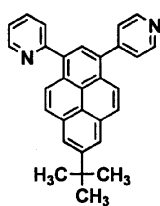
【 0 0 5 5 】

【化 1 2】

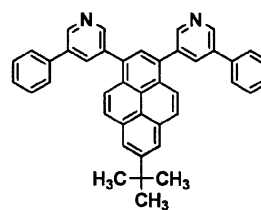
[136]



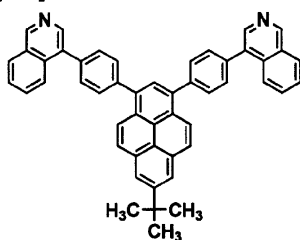
[137]



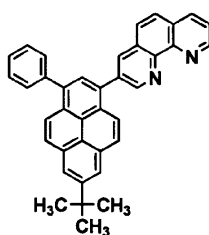
[138]



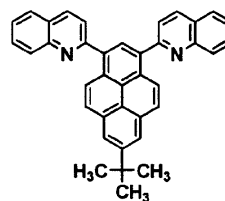
[139]



[140]

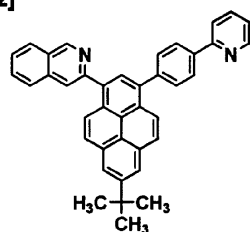


[141]

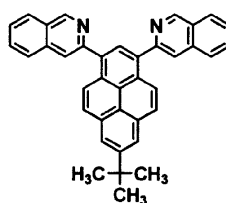


10

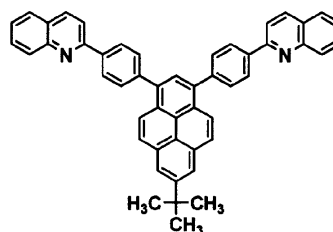
[142]



[143]

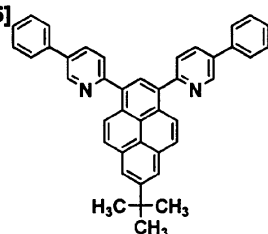


[144]

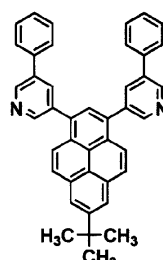


20

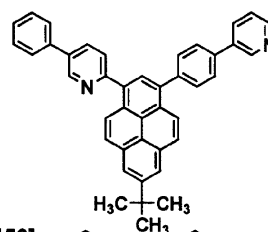
[145]



[146]

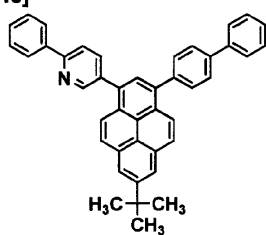


[147]

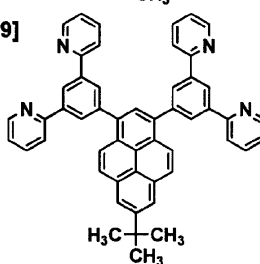


30

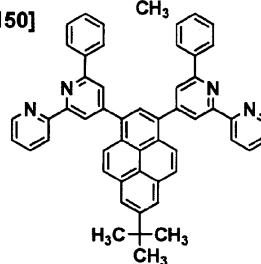
[148]



[149]



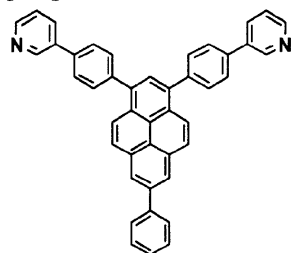
[150]



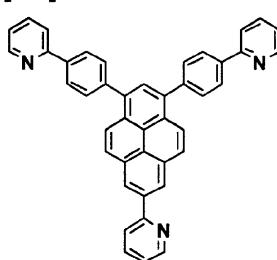
【 0 0 5 6 】

【化 1 3】

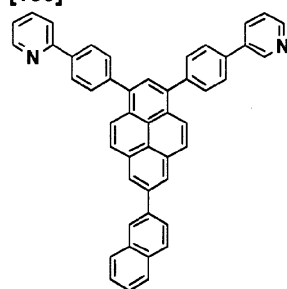
[151]



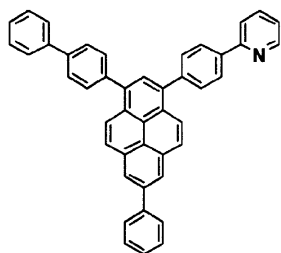
[152]



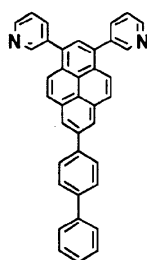
[153]



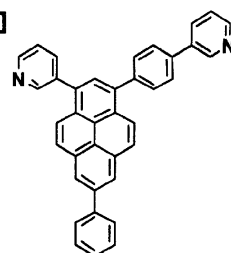
[154]



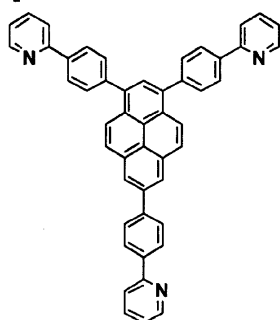
[155]



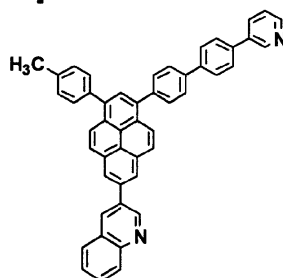
[156]



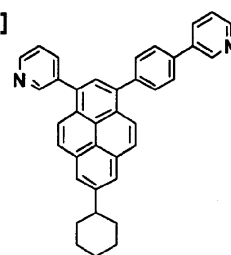
[157]



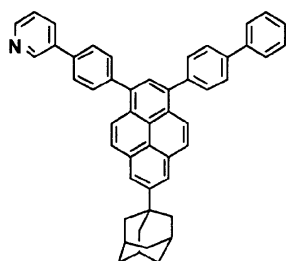
[158]



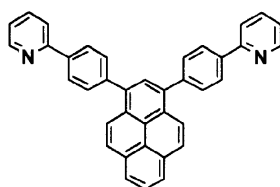
[159]



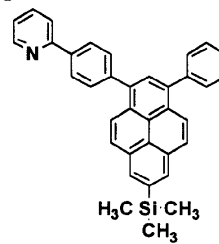
[160]



[161]



[162]



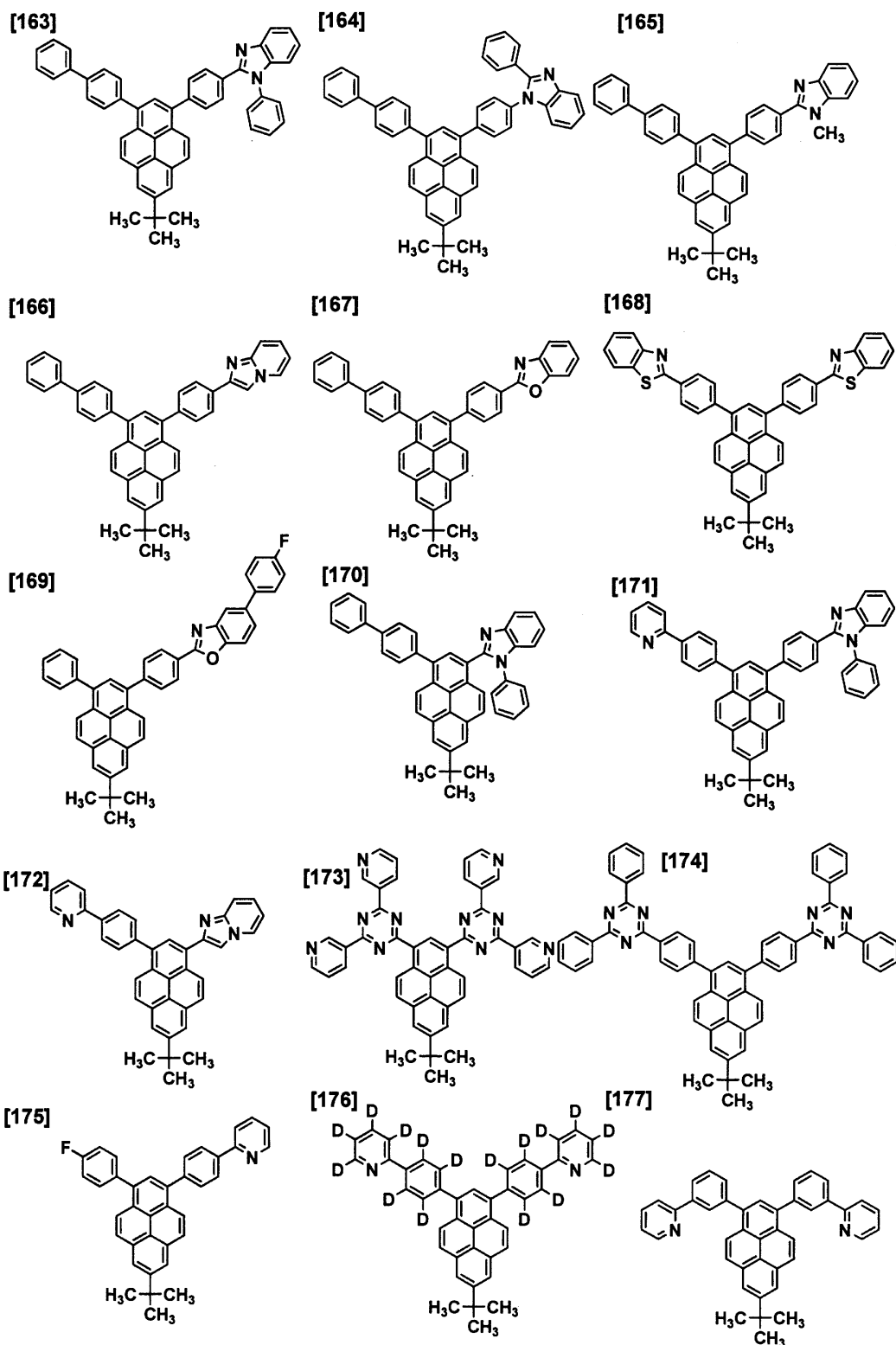
【 0 0 5 7】

10

20

30

## 【化 1 4】



## 【 0 0 5 8 】

本発明における一般式(1)で表されるピレン化合物は発光素子材料として用いられる。ここで本発明における発光素子材料とは、発光素子のいずれかの層に使用される材料を表し、後述するように、正孔輸送層、発光層および/または電子輸送層に使用される材料であるほか、陰極の保護膜層に使用される材料も含む。本発明における一般式(1)で表されるピレン化合物を発光素子のいずれかの層に使用することにより、高い発光効率得られ、かつ低駆動電圧の発光素子が得られる。

## 【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

50

一般式(1)で表されるピレン化合物は、高い電子注入輸送能、発光効率および薄膜安定性を有しているため、発光素子の発光層または電子輸送層に用いることが好ましい。特に、優れた電子注入輸送能を有していることから、電子輸送層に用いることが好ましい。

#### 【0060】

次に、本発明の発光素子の実施の形態について詳細に説明する。本発明の発光素子は、陽極と陰極、およびそれら陽極と陰極との間に介在する有機層を有し、該有機層は少なくとも発光層を含み、該発光層が電気エネルギーにより発光する。

#### 【0061】

有機層は、発光層のみからなる構成の他に、1)正孔輸送層/発光層/電子輸送層および、2)発光層/電子輸送層、3)正孔輸送層/発光層などの積層構成が挙げられる。また、上記各層は、それぞれ単一層、複数層のいずれでもよい。正孔輸送層および電子輸送層が複数層を有する場合、電極に接する側の層をそれぞれ正孔注入層および電子注入層と呼ぶことがあるが、以下の説明では特に言及しない限りでは正孔注入材料は正孔輸送材料に、電子注入材料は電子輸送材料にそれぞれ含まれる。

#### 【0062】

本発明の発光素子において、陽極と陰極は素子の発光のために十分な電流を供給するための役割を有するものであり、光を取り出すために少なくとも一方は透明または半透明であることが望ましい。通常、基板上に形成される陽極を透明電極とする。

#### 【0063】

陽極に用いる材料は、正孔を有機層に効率よく注入できる材料、かつ光を取り出すために透明または半透明であれば、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)酸化亜鉛インジウム(IZO)などの導電性金属酸化物、あるいは、金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。これらの電極材料は、単独で用いてもよいが、複数の材料を積層または混合して用いてもよい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300 / 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10 / 程度の基板の供給も可能になっていることから、20 / 以下の低抵抗の基板を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常100~300nmの間で用いられることが多い。

#### 【0064】

また、発光素子の機械的強度を保つために、発光素子を基板上に形成することが好ましい。基板は、ソーダガラスや無アルカリガラスなどのガラス基板が好適に用いられる。ガラス基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましい。または、SiO<sub>2</sub>などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用することもできる。さらに、第一電極が安定に機能するのであれば、基板はガラスである必要はなく、例えば、プラスチック基板上に陽極を形成しても良い。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法および化学反応法など特に制限を受けるものではない。

#### 【0065】

陰極に用いる材料は、電子を効率よく発光層に注入できる物質であれば特に限定されない。一般的には白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれらの金属とリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの低仕事関数金属との合金や多層積層などが好ましい。中でも、主成分としてはアルミニウム、銀、マグネシウムが電気抵抗値や製膜しやすさ、膜の安定性、発光効率などの面から好ましい。特にマグネシウムと銀で構成されると、本発明における電子輸送層および電子注入層への電子注入が容易になり、低電圧駆動が可能になるため好ましい。

#### 【0066】

さらに、陰極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウムおよびインジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、シリカ、チタニアおよび窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、炭化水素系高分子化合物などの有機高分子化合物を、保護膜層として陰極上に積層することが好ましい例として挙げられる。また、一般式(1)で表されるビレン化合物もこの保護膜層として利用できる。ただし、陰極側から光を取り出す素子構造(トップエミッション構造)の場合は、保護膜層は可視光領域で光透過性のある材料から選択される。これらの電極の作製法は、抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティングおよびコーティングなど特に制限されない。

【0067】

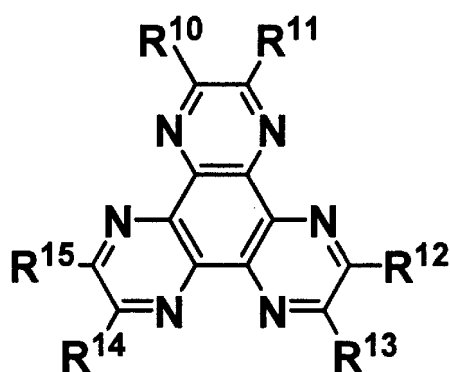
正孔輸送層は、正孔輸送材料の一種または二種以上を積層または混合する方法、もしくは、正孔輸送材料と高分子結着剤の混合物を用いる方法により形成される。また、正孔輸送材料に塩化鉄(III)のような無機塩を添加して正孔輸送層を形成してもよい。正孔輸送材料は、電界を与えられた電極間において正極からの正孔を効率良く輸送することが必要で、正孔注入効率が高く、注入された正孔を効率良く輸送することが望ましい。そのためには適切なイオン化ポテンシャルを持ち、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、特に限定されるものではないが、4,4'-ビス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、4,4',4''-トリス(3-メチルフェニル(フェニル)アミノ)トリフェニルアミンなどのトリフェニルアミン誘導体、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)などのビスカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、ベンゾフラン誘導体やチオフェン誘導体、オキサジアゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体などの複素環化合物、フラーレン誘導体、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾールおよびポリシランなどが好ましい。

【0068】

さらにp型Si、p型SiC等の無機化合物も使用できる。また、下記一般式(2)で表される化合物、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン(4F-TCNQ)または酸化モリブデンも用いることができる。

【0069】

【化15】



(2)

【0070】

R<sup>10</sup> ~ R<sup>15</sup> はそれぞれ同じでも異なってもよく、ハロゲン、スルホニル基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基からなる群より選ばれる。

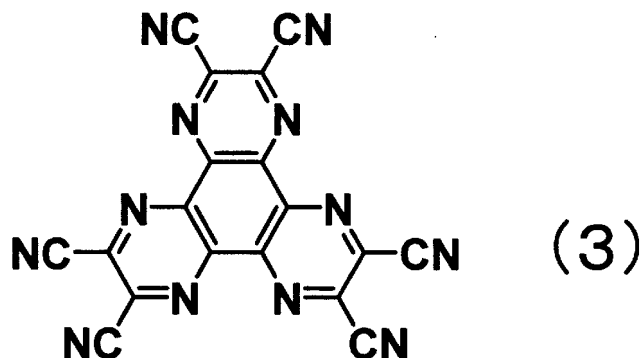
【0071】

中でも、化合物(3)(1,4,5,8,9,12-ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル)が正孔輸送層または正孔注入層に含まれると、より低電圧駆動となるた

め好ましい。

【 0 0 7 2 】

【 化 1 6 】



10

【 0 0 7 3 】

本発明において、発光層は単一層、複数層のどちらでもよく、それぞれ発光材料（ホスト材料、ドーパント材料）により形成され、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。すなわち、本発明の発光素子では、各発光層において、ホスト材料もしくはドーパント材料のみが発光してもよいし、ホスト材料とドーパント材料がともに発光してもよい。電気エネルギーを効率よく利用し、高色純度の発光を得るという観点からは、発光層はホスト材料とドーパント材料の混合からなることが好ましい。また、ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれでもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれでもよい。ドーパント材料は発光色の制御ができる。ドーパント材料の量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、ホスト材料に対して20重量%以下で用いることが好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。ドーピング方法は、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着してもよい。

20

【 0 0 7 4 】

一般式(1)で表されるピレン化合物は、高い発光性能を有することから発光材料として好適に用いられる。また、一般式(1)で表されるピレン化合物は、紫外～青色領域(300～450nm領域)に強い発光を示すことから、青色発光材料として好適に用いることができる。また、ホスト-ドーパント系の発光材料として用いる場合は、本発明のピレン化合物はドーパント材料として用いてもよいが、薄膜安定性に優れることから、ホスト材料として好適に用いられる。

30

【 0 0 7 5 】

発光材料は、一般式(1)で表されるピレン化合物の他に、具体的には、以前から発光体として知られていたアントラセンやピレンなどの縮合環誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを始めとする金属キレート化オキシノイド化合物、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できるが特に限定されるものではない。

40

【 0 0 7 6 】

発光材料に含有されるホスト材料は、一般式(1)で表されるピレン化合物一種のみに限る必要はなく、本発明の複数のピレン化合物を混合して用いたり、その他のホスト材料

50

の一種以上を本発明のピレン化合物と混合して用いてもよい。混合しうるホスト材料としては、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、N, N' - ジナフチル - N, N' - ジフェニル - 4, 4' - ジフェニル - 1, 1' - ジアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリス(8 - キノリナート)アルミニウム(III)をはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフェン誘導体などが使用できるが特に限定されるものではない。中でも、発光層がりん光発光を行う際に用いられるホストとしては、金属キレート化オキシノイド化合物、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体などが好適に用いられる。

#### 【0077】

ドーパント材料は、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体(例えば2 - (ベンゾチアゾール - 2 - イル) - 9, 10 - ジフェニルアントラセンや5, 6, 11, 12 - テトラフェニルナフタセンなど)、フラン、ピロール、チオフェン、シロール、9 - シラフルオレン、9, 9' - スピロビシラフルオレン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、インドール、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、イミダゾピリジン、フェナントロリン、ピリジン、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、チオキサントテンなどのヘテロアリール環を有する化合物やその誘導体、ボラン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、4, 4' - ビス(2 - (4 - ジフェニルアミノフェニル)エテニル)ビフェニル、4, 4' - ビス(N - (スチルベン - 4 - イル) - N - フェニルアミノ)スチルベンなどのアミノスチリル誘導体、芳香族アセチレン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、ピロメテン誘導体、ジケトピロロ[3, 4 - c]ピロール誘導体、2, 3, 5, 6 - 1H, 4H - テトラヒドロ - 9 - (2' - ベンゾチアゾリル)キノリジノ[9, 9a, 1 - gh]クマリンなどのクマリン誘導体、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体およびその金属錯体およびN, N' - ジフェニル - N, N' - ジ(3 - メチルフェニル) - 4, 4' - ジフェニル - 1, 1' - ジアミンに代表される芳香族アミン誘導体などが挙げられる。

#### 【0078】

また、発光層がりん光発光を行う際に用いられるドーパントとしては、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、オスミウム(Os)、及びレニウム(Re)からなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体化合物であることが好ましい。配位子は、フェニルピリジン骨格またはフェニルキノリン骨格などの含窒素芳香族複素環を有することが好ましい。しかしながら、これらに限定されるものではなく、要求される発光色、素子性能、ホスト化合物との関係から適切な錯体が選ばれる。

#### 【0079】

本発明において、電子輸送層とは、陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送する層である。電子輸送層には、電子注入効率がよく、注入された電子を効率良く輸送することが望まれる。そのため電子輸送層は、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。特に膜厚を厚く積層する場合には、低分子量の化合物は結晶化するなどして膜質が劣化しやすいため、安定な膜質を保つ分子量400以上の化合物が好ま



しい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、電子輸送層が陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たすならば、電子輸送能力がそれ程高くない材料で構成されていても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料で構成されている場合と同等となる。したがって、本発明における電子輸送層には、正孔の移動を効率よく阻止できる正孔阻止層も同義のものとして含まれる。

#### 【0080】

一般式(1)で表されるピレン化合物は、上記条件を満たす化合物であり、高い電子注入輸送能を有することから電子輸送材料としても好適に用いられる。

#### 【0081】

電子輸送層にさらにドナー性化合物を含む場合には、ドナー性化合物との薄膜状態における相溶性が向上し、より高い電子注入輸送能を発現する。この混合物層の働きにより、陰極から発光層への電子の輸送が促進され、高発光効率と低駆動電圧を両立することができる。

#### 【0082】

本発明で用いられる電子輸送材料は、一般式(1)で表されるピレン化合物各一種のみに限る必要はなく、複数のピレン化合物を混合して用いたり、その他の電子輸送材料の一種以上を本発明の効果を損なわない範囲で混合して用いてもよい。混合しうる電子輸送材料としては、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセン、ピレンなどの縮合アロール環を有する化合物やその誘導体、4,4'-ビス(ジフェニルエテニル)ビフェニルに代表されるスチリル系芳香環誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、クマリン誘導体、ナフタルイミド誘導体、アントラキノンやジフェノキノンなどのキノン誘導体、リンオキサイド誘導体、カルバゾール誘導体およびインドール誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)などのキノリノール錯体やヒドロキシフェニルオキサゾール錯体などのヒドロキシアゾール錯体、アゾメチン錯体、トロポロン金属錯体およびフラボノール金属錯体が挙げられる。

#### 【0083】

次に、ドナー性化合物について説明する。本発明におけるドナー性化合物は電子注入障壁の改善により、陰極または電子注入層からの電子輸送層への電子注入を容易にし、さらに電子輸送層の電気伝導性を向上させる化合物である。すなわち本発明の発光素子において、電子輸送層は、一般式(1)で表されるピレン化合物に加えて、電子輸送能力を向上させるためにドナー性化合物をドーピングしたものであることがより好ましい。

#### 【0084】

本発明におけるドナー性化合物の好ましい例としては、アルカリ金属、アルカリ金属を含有する無機塩、アルカリ金属と有機物との錯体、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属を含有する無機塩またはアルカリ土類金属と有機物との錯体などが挙げられる。アルカリ金属、アルカリ土類金属の好ましい種類としては、低仕事関数で電子輸送能向上の効果が大きいリチウム、ナトリウム、セシウムといったアルカリ金属や、マグネシウム、カルシウムといったアルカリ土類金属が挙げられる。

#### 【0085】

また、真空中での蒸着が容易で取り扱いに優れることから、金属単体よりも無機塩、あるいは有機物との錯体の状態であることが好ましい。さらに、大気中での取扱の容易性や、添加濃度の制御のし易さの点で、有機物との錯体の状態にあることがより好ましい。無機塩の例としては、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 等の酸化物、窒化物、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 等のフッ化物、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 等の炭酸塩などが挙げられる。また、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の好ましい例としては、原料が安価で合成が容易な点から、リチウムが挙げられる。また、有機物との錯体における有機物の好ましい例としては、キノリノール、ベンゾキノリノール、フラボノール、ヒドロキシイミダゾピリジン、ヒドロキシベンズアゾール、ヒドロキシトリアゾールなどが挙げられる。中でも、アルカリ金属と有機物との錯体が好ましく、リチウムと有機物との錯体がより好ましく、リチウムキノリノール

ルが特に好ましい。

【0086】

また、電子輸送層中のドナー性化合物のドーピング割合が適切であると、陰極または電子注入層からの電子輸送層への電子の注入割合が増加し、陰極と電子注入層間または電子注入層と電子輸送層間でのエネルギー障壁が軽減され低駆動電圧化する。好適なドーピング濃度は材料やドーピング領域の膜厚によっても異なるが、有機化合物とドナー性化合物のモル比100:1~1:100の範囲が好ましく、10:1~1:10がより好ましい。

【0087】

電子輸送層にドナー性化合物をドーピングして電子輸送能を向上させる方法は、薄膜層の膜厚が厚い場合に特に効果を発揮するものである。電子輸送層および発光層の合計膜厚が50nm以上の場合に特に好ましく用いられる。例えば、発光効率を向上させるために干渉効果を利用する方法があるが、これは発光層から直接放射される光と、陰極で反射された光の位相を整合させて光の取り出し効率を向上させるものである。この最適条件は光の発光波長に応じて変化するが、電子輸送層および発光層の合計膜厚が50nm以上となり、赤色などの長波長発光の場合には100nm近くの厚膜になる場合がある。

【0088】

ドーピングする電子輸送層の膜厚は、電子輸送層の一部分または全部のどちらでも構わないが、電子輸送層全体の膜厚が厚いほどドーピングする濃度も濃い方がよい。一部分にドーピングする場合、少なくとも電子輸送層/陰極界面にはドーピング領域を設けることが望ましく、陰極界面付近にドーピングするだけでも低電圧化の効果は得られる。一方、ドナー性化合物が発光層にドーピングされると発光効率を低下させる悪影響を及ぼす場合には、発光層/電子輸送層界面にノンドーピング領域を設けることが望ましい。

【0089】

発光素子を構成する上記各層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されないが、通常は、素子特性の点から抵抗加熱蒸着または電子ビーム蒸着が好ましい。

【0090】

有機層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、1~1000nmであることが好ましい。発光層、電子輸送層、正孔輸送層の膜厚はそれぞれ、好ましくは1nm以上200nm以下であり、さらに好ましくは5nm以上100nm以下である。

【0091】

本発明の発光素子は、電気エネルギーを光に変換できる機能を有する。ここで電気エネルギーとしては主に直流電流が使用されるが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力や寿命を考慮すると、できるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるよう選ばれるべきである。

【0092】

本発明の発光素子は、例えば、マトリクスおよび/またはセグメント方式で表示するディスプレイとして好適に用いられる。

【0093】

マトリクス方式とは、表示のための画素が格子状やモザイク状など二次元的に配置され、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状やサイズは用途によって決まる。例えば、パソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300μm以下の四角形の画素が用いられ、また、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法は、線順次駆動方法やアクティブマトリクスのどちらでもよい。線順次駆動はその構造が簡単であるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリクスの方が優れる場合があ

10

20

30

40

50

るので、これも用途によって使い分けることが必要である。

【0094】

本発明におけるセグメント方式とは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、このパターンの配置によって決められた領域を発光させる方式である。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示および自動車のパネル表示などが挙げられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

【0095】

本発明の発光素子は、各種機器等のバックライトとしても好ましく用いられる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板および標識などに使用される。特に、液晶表示装置、中でも薄型化が検討されているパソコン用途のバックライトに本発明の発光素子は好ましく用いられ、従来のものより薄型で軽量のバックライトを提供できる。

【実施例】

【0096】

以下、実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、下記の各実施例にある化合物の番号は上記に記載した化合物の番号を指すものである。

【0097】

合成例 1

化合物[1]の合成

ピレン4.1g、t-ブチルクロリド2gとジクロロメタン33mlの混合溶液を窒素気流下、0℃に冷やし、塩化アルミニウム2.7gを加えた。この混合溶液を室温で3時間攪拌した後、水30mlを注入し、ジクロロメタン30mlで抽出した。有機層を水20mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、2-t-ブチルピレン3g(含有率65%)を得た。

【0098】

次に、2-t-ブチルピレン3g(含有率65%)、ジクロロメタン50mlとメタノール15mlの混合溶液を窒素気流下、0℃に冷やし、ジクロロメタン10mlに溶解させたベンジルトリメチルアンモニウムトリブロマイド3.3gを滴下した。この混合溶液を室温で2時間攪拌した後、水50mlを注入し、ジクロロメタン50mlで抽出した。有機層を水50mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた固体にメタノール10mlを加え、10分攪拌した後、ろ過した。さらにヘキサン30mlを加え、30分攪拌した後、ろ過した。真空乾燥した後、1-ブromo-7-t-ブチルピレン2.3gを得た。

【0099】

次に、1-ブromo-7-t-ブチルピレン2.3g(含有率79.2%)、フェニルボロン酸1.1g、リン酸三カリウム3.8g、テトラブチルアンモニウムブロミド0.58g、酢酸パラジウム12mgとジメチルホルムアミド30mlの混合溶液を窒素気流下、130℃で2時間加熱攪拌した。室温に冷却した後、水30mlを注入し、ジクロロメタン50mlで抽出した。有機層を水20mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、7-t-ブチル-1-フェニルピレン1.5gを得た。

【0100】

次に、7-t-ブチル-1-フェニルピレン1.5g、ジクロロメタン25mlとメタノール8mlの混合溶液を窒素気流下、0℃に冷やし、ジクロロメタン5mlに溶解させたベンジルトリメチルアンモニウムトリブロマイド1.7gを滴下した。この混合溶液を室温で2時間攪拌した後、水20mlを注入し、ジクロロメタン20mlで抽出した。有機層を水20mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られ

た固体にメタノール 10 ml を加え、一晩放置した。析出した固体をろ過し、真空乾燥した後、1 - ブロモ - 7 - t - ブチル - 3 - フェニルピレン 1.9 g を得た。

【0101】

次に、1 - ブロモ - 7 - t - ブチル - 3 - フェニルピレン 1.9 g、3 - ピリジンボロン酸 0.57 g、酢酸パラジウム 10 mg、トリフェニルホスフィン 24 mg、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 4.4 ml とジメトキシエタン 23 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で 5 時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水 40 ml を注入し、ろ過した。メタノール 40 ml で洗浄した後、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、淡黄白色結晶 1.4 g を得た。

【0102】

得られた粉末の  $^1\text{H}$  - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄白色結晶が化合物 [1] であることが確認された。

$^1\text{H}$  - NMR ( $\text{CDCl}_3$  (d=ppm)) : 1.61(s, 9H), 7.30-8.81(m, 16H)。

【0103】

尚、この化合物 [1] は、油拡散ポンプを用いて  $1 \times 10^{-3}$  Pa の圧力下、約 230 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は昇華精製前が 99.4%、昇華精製後が 99.6% であった。

【0104】

合成例 2

化合物 [10] の合成

ピレン 150 g、t - ブチルクロリド 75.52 g とジクロロメタン 742 ml の混合溶液を窒素気流下、0 に冷やし、塩化アルミニウム 98.9 g を加えた。この混合溶液を室温で 3 時間撹拌した後、水 1100 ml を注入し、ジクロロメタン 1100 ml で抽出した。有機層を水 750 ml で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、エバポレートした後、メタノール洗浄により精製し、ろ過した。真空乾燥した後、2 - t - ブチルピレン 272 g (含有率 79.2%) を得た。

【0105】

次に、2 - t - ブチルピレン 77.15 g (含有率 79.2%)、テトラヒドロフラン 1380 ml の混合溶液に、窒素気流下、N - ブロモスクシンイミド 123 g を加えた。この混合溶液を 30 で約 8 時間撹拌した後、ろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄した後、トルエン 1500 ml で再結晶を行い、真空乾燥した後、1, 3 - ジブロモ - 7 - t - ブチルピレン 57.3 g を得た。

【0106】

次に、1, 3 - ジブロモ - 7 - t - ブチルピレン 20.0 g、4 - クロロフェニルボロン酸 16.52 g、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム 0.034 g、2 M - 炭酸ナトリウム水溶液 106 ml と 1, 2 - ジメトキシエタン 240 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で約 5 時間加熱撹拌した後、5 まで冷却した。水 240 ml を注入し、析出した固体をろ過した後、固体を水 125 ml で 2 回、メタノールで 125 ml で 1 回洗浄した。真空乾燥した後、灰色固体をトルエン 48 ml に溶かし、活性炭 2 g を加え、約 15 分撹拌した後、活性炭をろ過した。得られたろ液をエバポレートした後、ヘキサン 100 ml を加え、約 1 時間撹拌した後、ろ過した。真空乾燥した後、7 - t - ブチル - 1, 3 - ビス(4 - クロロフェニル)ピレンを 7.7 g 得た。

【0107】

次に、7 - t - ブチル - 1, 3 - ビス(4 - クロロフェニル)ピレン 7.0 g、3 - ピリジンボロン酸 5.4 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム 0.34 g、トリシクロヘキシルホスフィン・テトラフルオロボレート 0.26 g、1.27 M - リン酸三カリウム水溶液 53 ml と 1, 4 - ジオキサン 51 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で約 8 時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水 100 ml を注入し、トルエン 300 ml で抽出した。有機層を塩化ナトリウム水溶液 100 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、エバポレートした後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。

10

20

30

40

50

エバポレートして得られた淡黄色固体をトルエン 50 ml、メタノール 50 ml で洗浄した後、ろ過した。真空乾燥した後、淡黄白色結晶 7.2 g を得た。

【0108】

得られた粉末の  $^1\text{H}$ -NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた淡黄白色結晶が化合物 [10] であることが確認された。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$  (d=ppm)) : 1.61 (9H, s), 7.43 (2H, dd,  $J = 4.6$  Hz, 7.8 Hz), 7.77-7.85 (8H, m), 7.99-8.02 (3H, m), 8.07 (2H, d,  $J = 9.5$  Hz), 8.24 (2H, d,  $J = 9.5$  Hz), 8.24 (2H, s), 8.65 (2H, dd,  $J = 1.1$  Hz, 4.9 Hz), 9.00 (2H, d,  $J = 1.9$  Hz)。

【0109】

尚、この化合物 [10] は、油拡散ポンプを用いて  $1 \times 10^{-3}$  Pa の圧力下、約 290 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は昇華精製前が 99.8%、昇華精製後が 99.9% であった。

【0110】

合成例 3

化合物 [107] の合成

2-t-ブチルピレン 120 g (含有率 79.2%)、テトラヒドロフラン 3000 ml の混合溶液に、窒素気流下、N-ブロモスクシンイミド 69.66 g を加えた。この混合溶液を 30 で約 3 時間攪拌した後、濃縮し、メタノールを 500 ml 加え、約 1 時間攪拌したのち、ろ過した。得られた固体にヘキサン 500 ml を加え、約 1 時間加熱攪拌した後、ろ過した。真空乾燥した後、1-ブロモ-7-t-ブチルピレン 106.9 g を得た。

【0111】

次に、1-ブロモ-7-t-ブチルピレン 106.9 g、4-クロロフェニルボロン酸 54.5 g、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム 0.223 g、2M-炭酸ナトリウム水溶液 350 ml と 1, 2-ジメトキシエタン 1586 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で約 5 時間加熱攪拌した。室温に冷却した後、水 640 ml を注入し、トルエン 1170 ml で抽出した。有機層を水 640 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、エバポレートした後、トルエン 270 ml、メタノール 1350 ml を加え、約 2 時間攪拌した後、ろ過した。真空乾燥した後、7-t-ブチル-1-(4-クロロフェニル)ピレン 105.16 g を得た。

【0112】

次に、7-t-ブチル-1-(4-クロロフェニル)ピレン 100.6 g、テトラヒドロフラン 1638 ml の混合溶液に、窒素気流下、N-ブロモスクシンイミド 53.5 g を加えた。この混合溶液を 30 で約 5 時間攪拌した後、濃縮し、メタノール 984 ml を加え、約 1 時間攪拌したのち、ろ過した。得られた固体にヘキサン 539 ml を加え、約 1 時間加熱攪拌した後、ろ過した。真空乾燥した後、1-ブロモ-7-t-ブチル-3-(4-クロロフェニル)ピレン 112.0 g を得た。

【0113】

次に、1-ブロモ-7-t-ブチル-3-(4-クロロフェニル)ピレン 10.0 g、4-(2-ピリジルフェニル)ボロン酸ピナコラートエステル 6.9 g、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド 0.016 g、1.5M-炭酸ナトリウム水溶液 33 ml と 1, 2-ジメトキシエタン 112 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で約 5 時間加熱攪拌した。室温に冷却した後、水 223 ml を注入し、酢酸エチル 236 ml で抽出した。有機層を塩化ナトリウム水溶液 640 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、エバポレートした後、2-プロパノール 200 ml を加え、約 2 時間攪拌した後、ろ過した。真空乾燥した後、1-(4-(2-ピリジル)フェニル)-3-(4-クロロフェニル)-7-t-ブチルピレン 10.5 g を得た。

【0114】

次に、1-(4-(2-ピリジル)フェニル)-3-(4-クロロフェニル)-7-t

10

20

30

40

50

- ブチルピレン 6.5 g、3 - ピリジンボロン酸 1.68 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム 0.143 g、トリシクロヘキシルホスフィン・テトラフルオロボレート 0.11 g、1.27M - リン酸三カリウム水溶液 17 ml と 1, 4 - ジオキサン 63 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で約 6 時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水 34 ml を注入し、酢酸エチル 70 ml で抽出した。有機層を塩化ナトリウム水溶液 34 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、エバポレートした後、酢酸エチル 18 ml、ヘキサン 72 ml を加え、約 2 時間撹拌した後、ろ過した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、エバポレートして得られた淡黄色固体に、酢酸エチル 40 ml で再結晶を行い、ろ過して得られた固体を真空乾燥した後、白色結晶 4.1 g を得た。

【0115】

得られた粉末の  $^1\text{H}$  - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色結晶が化合物 [107] であることが確認された。

$^1\text{H}$  - NMR ( $\text{CDCl}_3$  (d=ppm)) : 1.60 (9H, s), 7.23-7.31 (1H, m), 7.43 (1H, dd,  $J = 1.1$  Hz, 4.9 Hz, 7.8 Hz), 7.77-7.90 (8H, m), 7.98-8.11 (4H, m), 8.16-8.29 (6H, m), 8.65 (1H, dd,  $J = 1.6$  Hz, 4.6 Hz), 8.76 (1H, dt,  $J = 0.5$  Hz, 4.6 Hz), 9.00 (1H, dd,  $J = 0.5$  Hz, 2.2 Hz)。

【0116】

尚、この化合物 [107] は、油拡散ポンプを用いて  $1 \times 10^{-3}$  Pa の圧力下、約 300 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度(測定波長 254 nm における面積%)は昇華精製前が 99.4%、昇華精製後が 99.9%であった。

【0117】

合成例 4

化合物 [91] の合成

1 - ブロモ - 7 - t - ブチル - 3 - (4 - クロロフェニル)ピレン 9.4 g、4 - ビフェニルボロン酸 4.58 g、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド 0.015 g、2M - 炭酸ナトリウム水溶液 23 ml と 1, 2 - ジメトキシエタン 105 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で約 4 時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水 141 ml を注入し、トルエン 164 ml で抽出した。有機層を塩化ナトリウム水溶液 141 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、エバポレートした後、トルエン 33 ml、ヘキサン 132 ml を加え、約 2 時間撹拌した後、ろ過した。真空乾燥した後、1 - (4 - ビフェニル) - 3 - (4 - クロロフェニル) - 7 - t - ブチルピレン 10.5 g を得た。

【0118】

次に、1 - (4 - ビフェニル) - 3 - (4 - クロロフェニル) - 7 - t - ブチルピレン 10.0 g、3 - ピリジンボロン酸 2.6 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム 0.22 g、トリシクロヘキシルホスフィン・テトラフルオロボレート 0.17 g、1.27M - リン酸三カリウム水溶液 26 ml と 1, 4 - ジオキサン 110 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で約 4 時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水 30 ml を注入し、トルエン 100 ml で抽出した。有機層を塩化ナトリウム水溶液 30 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、エバポレートした後、トルエン 32 ml、ヘキサン 96 ml を加え、約 2 時間撹拌した後、ろ過した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、エバポレートして得られた淡黄色固体をトルエン 29 ml に溶解させ、メタノール 87 ml を加え、約 2 時間撹拌した後、ろ過した。得られた固体を真空乾燥した後、白色結晶 8.9 g を得た。

【0119】

得られた粉末の  $^1\text{H}$  - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色結晶が化合物 [91] であることが確認された。

$^1\text{H}$  - NMR ( $\text{CDCl}_3$  (d=ppm)) : 1.60 (9H, s), 7.35-7.46 (2H, m), 7.51 (2H, t,  $J = 7.0$  Hz), 7.70-7.85 (8H, m), 7.98-8.08 (4H, m), 8.22-8.30 (6H, m), 8.65 (1H, dd,  $J = 1.6$  Hz, 4.6 Hz), 9.00 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz)。

## 【 0 1 2 0 】

尚、この化合物 [ 9 1 ] は、油拡散ポンプを用いて  $1 \times 10^{-3}$  Pa の圧力下、約 2 7 0 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。H P L C 純度 ( 測定波長 2 5 4 nm における面積 % ) は昇華精製前が 9 9 . 8 % 、昇華精製後が 9 9 . 9 % であった。

## 【 0 1 2 1 】

## 合成例 5

## 化合物 [ 6 3 ] の合成

1 - ブロモ - 7 - t - ブチルピレン 7 . 0 8 g 、 4 - ビフェニルボロン酸 4 . 5 7 g 、  
ビス ( ジベンジリデンアセトン ) パラジウム 0 . 0 7 5 g 、 2 M - 炭酸ナトリウム水溶液  
2 3 m l と 1 , 2 - ジメトキシエタン 1 0 5 m l の混合溶液を窒素気流下、還流下で約 6  
時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水 1 7 7 m l を注入し、トルエン 2 0 0 m l で抽  
出した。有機層を塩化ナトリウム水溶液 1 7 7 m l で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾  
燥、エバポレートした後、メタノール 5 2 m l を加え、約 2 時間撹拌した後、ろ過した。  
真空乾燥した後、1 - ( 4 - ビフェニル ) - 7 - t - ブチルピレン 8 . 6 5 g を得た。

## 【 0 1 2 2 】

次に、1 - ( 4 - ビフェニル ) - 7 - t - ブチルピレン 8 . 6 5 g 、テトラヒドロフ  
ラン 1 2 6 m l の混合溶液に、窒素気流下、N - ブロモスクシンイミド 4 . 1 g を加えた  
。この混合溶液を 3 0 で約 3 時間撹拌した後、濃縮し、メタノール 1 2 6 m l を加え、  
約 1 時間撹拌したのち、ろ過した。得られた固体にテトラヒドロフラン 3 0 m l を加え、  
加熱溶解した後、メタノール 1 8 0 m l を加え、約 1 時間撹拌したのち、ろ過した。シリ  
カゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、エバポレートして得られた固体をメ  
タノール 1 2 6 m l で洗浄し、真空乾燥した後、1 - ブロモ - 3 - ( 4 - ビフェニル )  
- 7 - t - ブチルピレン 8 . 8 g を得た。

## 【 0 1 2 3 】

次に、1 - ブロモ - 3 - ( 4 - ビフェニル ) - 7 - t - ブチルピレン 4 . 3 3 g 、 4  
- ( 2 - ピリジルフェニル ) ボロン酸ピナコラートエステル 2 . 7 6 g 、ビス ( ジベンジ  
リデンアセトン ) パラジウム 0 . 0 3 5 g 、 1 . 5 M - 炭酸ナトリウム水溶液 6 0 m l と  
1 , 2 - ジメトキシエタン 4 4 m l の混合溶液を窒素気流下、還流下で約 6 時間加熱撹  
拌した。室温に冷却した後、水 1 2 0 m l を注入し、トルエン 1 4 0 m l で抽出した。有機  
層を塩化ナトリウム水溶液 1 2 0 m l で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、エバポレ  
ートした後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。エバポレートして得  
られた淡黄色固体をトルエン 3 0 m l に加熱溶解させた後、ヘキサン 1 5 0 m l を加え、  
約 2 時間撹拌した後、ろ過した。得られた固体を真空乾燥した後、白色結晶 3 . 5 5 g を  
得た。

## 【 0 1 2 4 】

得られた粉末の  $^1\text{H}$  - N M R 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色結晶が化  
合物 [ 6 3 ] であることが確認された。

$^1\text{H}$  - N M R (  $\text{CDCl}_3$  ( d = ppm ) ) : 1.60 ( 9H, s ) , 7.22-7.31 ( 1H, m ) , 7.36-7.44 ( 1H, m ) , 7.51 ( 2H, t, J = 6.7 Hz ) , 7.70-7.90 ( 10H, m ) , 8.04 ( 2H, t, J = 2.4 Hz ) , 8.07 ( 1H, d, J = 2.2 Hz ) , 8.16-8.30 ( 6H, m ) , 8.76 ( 1H, d, J = 4.9 Hz ) 。

## 【 0 1 2 5 】

尚、この化合物 [ 6 3 ] は、油拡散ポンプを用いて  $1 \times 10^{-3}$  Pa の圧力下、約 2 6 0 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。H P L C 純度 ( 測定波長 2 5 4 nm における面積 % ) は昇華精製前が 9 9 . 8 % 、昇華精製後が 9 9 . 9 % であった。

## 【 0 1 2 6 】

## 合成例 6

## 化合物 [ 1 0 6 ] の合成

1 , 3 - ジブロモ - 7 - t - ブチルピレン 1 5 . 0 g 、 4 - ( 2 - ピリジルフェニル )  
ボロン酸ピナコラートエステル 2 2 . 3 g 、ビス ( トリフェニルホスフィン ) パラジウム  
ジクロリド 0 . 2 5 g 、 1 . 5 M - 炭酸ナトリウム水溶液 1 0 7 m l と 1 , 2 - ジメトキ

シエタン 180 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で約 6 時間加熱攪拌した。室温に冷却した後、水 151 ml を注入し、トルエン 204 ml で抽出した。有機層を水で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、エバポレートした後、トルエン 30 ml、ヘキサン 120 ml を加え、約 2 時間攪拌した後、ろ過した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、エバポレートして得られた淡黄色固体をトルエン 57 ml に溶解させ、メタノール 171 ml を加え、約 2 時間攪拌した後、ろ過した。得られた固体を真空乾燥した後、白色結晶 18.25 g を得た。

#### 【0127】

得られた粉末の  $^1\text{H}$ -NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色結晶が化合物 [106] であることが確認された。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$  (d=ppm)) : 1.59 (9H, s), 7.17-7.31 (2H, m), 7.68-7.89 (8H, m), 8.05 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz), 8.05 (1H, s), 8.13-8.28 (8H, m), 8.76 (2H, d,  $J = 5.1$  Hz)。

尚、この化合物 [106] は、油拡散ポンプを用いて  $1 \times 10^{-3}$  Pa の圧力下、約 290 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は昇華精製前が 99.8%、昇華精製後が 99.9% であった。

#### 【0128】

##### 合成例 7

##### 化合物 [144] の合成

1, 3-ジプロモ-7-t-ブチルピレン 2.0 g、4-(2-キノリニルフェニル)ボロン酸ピナコールエステル 3.5 g、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム 34 mg、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 11 mL と 1, 2-ジメトキシエタン 24 mL の混合溶液を窒素気流下、還流下で 5 時間加熱攪拌した。室温に冷却した後、水 50 mL を注入し、室温下で 1 時間攪拌した。析出した固体をろ過し、メタノール 70 mL で洗浄した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製した後、トルエン 30 mL で再結晶し、ろ過した。得られた固体を真空乾燥した後、淡黄色粉末 2.2 g を得た。

#### 【0129】

得られた粉末の  $^1\text{H}$ -NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた淡黄色粉末が化合物 [144] であることが確認された。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$  (d=ppm)) : 1.60 (9H, s), 7.57 (2H, t,  $J = 6.8$  Hz), 7.77 (2H, dt,  $J = 1.4$  Hz, 8.4 Hz), 7.88 (6H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.99-8.11 (5H, m), 8.21-8.33 (7H, m), 8.25 (1H, s), 8.39 (4H, d,  $J = 8.4$  Hz)。

#### 【0130】

尚、この化合物 [144] は、油拡散ポンプを用いて  $1 \times 10^{-3}$  Pa の圧力下、320 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は、昇華精製前が 99.8%、昇華精製後が 99.9% であった。

#### 【0131】

##### 合成例 8

##### 化合物 [93] の合成

4-ビフェニルボロン酸の代わりに 9, 9-ジメチルフルオレン-2-イルボロン酸を用いた以外は合成例 4 と同様の方法で合成し、淡黄白色結晶を得た。得られた粉末の  $^1\text{H}$ -NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた淡黄白色結晶が化合物 [93] であることが確認された。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$  (d=ppm)) : 1.58 (3H, s), 1.59 (3H, s), 1.60 (9H, s), 7.35-7.51 (4H, m), 7.66 (1H, dd,  $J = 1.6$  Hz, 7.8 Hz), 7.73-7.92 (7H, m), 7.98-8.08 (4H, m), 8.20-8.30 (4H, m), 8.65 (1H, dd,  $J = 1.6$  Hz, 4.9 Hz), 9.00 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz)。

#### 【0132】

尚、この化合物 [93] は、油拡散ポンプを用いて  $1 \times 10^{-3}$  Pa の圧力下、約 26

10

20

30

40

50



0 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254nmにおける面積%)は昇華精製前が99.5%、昇華精製後が99.7%であった。

#### 【0133】

##### 合成例9

##### 化合物[67]の合成

1-ブromo-7-t-ブチル-3-(4-クロロフェニル)ピレン10.0g、9,9-ジメチルフルオレン-2-イルボロン酸5.86g、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド0.016g、1.5M-炭酸ナトリウム水溶液33mlと1,2-ジメトキシエタン112mlの混合溶液を窒素気流下、還流下で3時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水223mlを注入し、トルエン236mlで抽出した。有機層を塩化ナトリウム水溶液640mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、エバポレートした後、2-プロパノール50mlを加え、2時間撹拌した後、ろ過した。真空乾燥した後、1-(4-クロロフェニル)-3-(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)-7-t-ブチルピレン9.5gを得た。

#### 【0134】

次に、1-(4-クロロフェニル)-3-(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)-7-t-ブチルピレン4g、ビス(ピナコラート)ジボロン1.81g、酢酸カリウム1.2g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム72mg、S-Phos225mgと1,4-ジオキサン24mlの混合溶液を窒素気流下、還流下で4時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、1,4-ジオキサン6mlに溶解させた2-ブromopirizine932mg、5Mリン酸三カリウム水溶液6mlを加え、窒素気流下、還流下で4時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水30mlを注入し、トルエン100mlで抽出した。有機層を塩化ナトリウム水溶液30mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、エバポレートした後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。エバポレートして得られた固体を真空乾燥した後、淡黄白色結晶1.1gを得た。

#### 【0135】

得られた粉末の<sup>1</sup>H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた淡黄白色結晶が化合物[67]であることが確認された。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>(d=ppm)): 1.58(6H, s), 1.60(9H, s), 7.26-7.31(1H, m), 7.31-7.43(2H, m), 7.46-7.51(1H, m), 7.67(1H, dd, J=1.4 Hz, 7.6 Hz), 7.72-7.92(7H, m), 8.01-8.08(3H, m), 8.17-8.30(6H, m), 8.76(1H, d, J=4.6 Hz)。

#### 【0136】

尚、この化合物[67]は、油拡散ポンプを用いて $1 \times 10^{-3}$ Paの圧力下、約260で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254nmにおける面積%)は昇華精製前が99.4%、昇華精製後が99.8%であった。

#### 【0137】

##### 合成例10

##### 化合物[86]の合成

3-ピリジンボロン酸の代わりに3-キノリンボロン酸を用いた以外は合成例4と同様の方法で合成し、淡黄白色結晶を得た。得られた粉末の<sup>1</sup>H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた淡黄白色結晶が化合物[86]であることが確認された。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>(d=ppm)): 1.60(9H, s), 7.38-7.72(1H, m), 7.51(2H, t, J=6.2 Hz), 7.61(1H, t, J=8.4 Hz), 7.69-7.90(7H, m), 7.91-7.96(4H, m), 8.02-8.09(4H, m), 8.18(1H, d, J=8.6 Hz), 8.21-8.32(4H, m), 8.44(1H, d, J=1.6 Hz), 9.33(1H, d, J=2.2 Hz)。

#### 【0138】

尚、この化合物[86]は、油拡散ポンプを用いて $1 \times 10^{-3}$ Paの圧力下、約300で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254nmにおける面積%)は昇華精製前が99.6%、昇華精製後が99.7%であった。

#### 【0139】

## 合成例 1 1

## 化合物 [ 1 2 0 ] の合成

3 - ピリジンボロン酸の代わりに 3 - キノリンボロン酸を用いた以外は合成例 2 と同様の方法で合成し、白色結晶を得た。得られた粉末の  $^1\text{H}$  - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色結晶が化合物 [ 1 2 0 ] であることが確認された。

$^1\text{H}$  - NMR (  $\text{CDCl}_3$  (d=ppm) ) : 1.60 (9H, s), 7.61 (2H, dt,  $J = 0.8$  Hz, 7.0 Hz), 7.75 (2H, t,  $J = 6.8$  Hz), 7.82-7.96 (10H, m), 8.07 (1H, s), 8.08 (2H, d,  $J = 9.5$  Hz), 8.19 (2H, d,  $J = 7.8$  Hz), 8.22-8.30 (4H, m), 8.44 (2H, d,  $J = 4.9$  Hz), 9.33 (2H, d,  $J = 2.4$  Hz)。

【 0 1 4 0 】

10

尚、この化合物 [ 1 2 0 ] は、油拡散ポンプを用いて  $1 \times 10^{-3}$  Pa の圧力下、約 340 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は昇華精製前が 99.7%、昇華精製後が 99.8% であった。

【 0 1 4 1 】

## 合成例 1 2

## 化合物 [ 1 7 7 ] の合成

4 - ( 2 - ピリジルフェニル ) ボロン酸ピナコラートエステルの代わりに 3 - ( 2 - ピリジルフェニル ) ボロン酸ピナコラートエステルを用いた以外は合成例 6 と同様の方法で合成し、淡黄白色結晶を得た。得られた粉末の  $^1\text{H}$  - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた淡黄白色結晶が化合物 [ 1 7 7 ] であることが確認された。

20

$^1\text{H}$  - NMR (  $\text{CDCl}_3$  (d=ppm) ) : 1.59 (9H, s), 7.21-7.28 (2H, m), 7.63-7.85 (8H, m), 8.07 (4H, dd,  $J = 9.5$  Hz, 18.6 Hz), 8.12 (1H, dt,  $J = 1.6$  Hz, 7.6 Hz), 8.20-8.30 (6H, m), 8.71 (2H, d,  $J=4.9$  Hz)。

【 0 1 4 2 】

尚、この化合物 [ 1 7 7 ] は、油拡散ポンプを用いて  $1 \times 10^{-3}$  Pa の圧力下、約 240 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は昇華精製前が 99.7%、昇華精製後が 99.9% であった。

【 0 1 4 3 】

30

## 合成例 1 3

## 化合物 [ 1 1 1 ] の合成

1 - ( 4 - ( 2 - ピリジル ) フェニル ) - 3 - ( 4 - クロロフェニル ) - 7 - t - ブチルピレン 3.0 g、4 - ( 2 - ピリジルフェニル ) ボロン酸ピナコラートエステル 1.78 g、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム 66 mg、トリシクロヘキシルホスフィン・テトラフルオロボレート 50 mg、1.27 M - リン酸三カリウム水溶液 7.6 ml と 1, 4 - ジオキサン 20 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で 3 時間加熱攪拌した。室温に冷却した後、メタノール 40 ml を注入し、ろ過した。得られた固体をトルエン 40 ml で再結晶を行い、ろ過して得られた固体を真空乾燥した後、淡黄白色結晶 3.2 g を得た。

40

【 0 1 4 4 】

得られた粉末の  $^1\text{H}$  - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた淡黄白色結晶が化合物 [ 1 1 1 ] であることが確認された。

$^1\text{H}$  - NMR (  $\text{CDCl}_3$  (d=ppm) ) : 1.60 (9H, s), 7.22-7.31 (2H, m), 7.73-7.92 (12H, m), 8.02-8.10 (3H, m), 8.11-8.30 (8H, m), 8.75 (2H, t,  $J = 5.9$  Hz)。

【 0 1 4 5 】

尚、この化合物 [ 1 1 1 ] は、油拡散ポンプを用いて  $1 \times 10^{-3}$  Pa の圧力下、約 300 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は昇華精製前が 99.4%、昇華精製後が 99.9% であった。

50

## 【 0 1 4 6 】

## 参考例 1

I T O 透明導電膜を 1 5 0 n m 堆積させたガラス基板（ジオマテック（株）製、1 1 / 、スパッタ品）を 3 8 × 4 6 m m に切断し、エッチングを行った。得られた基板を“セミコクリーン 5 6 ”（商品名、フルウチ化学（株）製）で 1 5 分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を素子を作製する直前に 1 時間 U V - オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が  $5 \times 10^{-4}$  P a 以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔注入材料として、銅フタロシアニン（1 0 n m）、正孔輸送材料として、4 , 4 ' - ビス（N - （1 - ナフチル） - N - フェニルアミノ）ピフェニルを 5 0 n m 蒸着した。次に、発光材料に、ホスト材料として化合物（H - 1）を、ドーパント材料として化合物（D - 1）をドーパ濃度が 5 重量 % になるようにして 4 0 n m の厚さに蒸着した。次に、化合物 [ 1 ] とドナー性化合物（フッ化リチウム）を混合した層を、電子輸送層として蒸着速度比 1 : 1 (=0.05nm/s : 0.05nm/s) で 2 0 n m の厚さに蒸着して積層した。

10

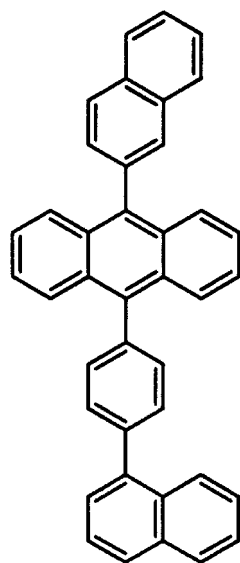
## 【 0 1 4 7 】

次に、フッ化リチウムを 0 . 5 n m 蒸着した後、アルミニウムを 1 0 0 0 n m 蒸着して陰極とし、5 × 5 m m 角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子を 1 0 m A / c m <sup>2</sup> で直流駆動したところ、駆動電圧 4 . 8 V、外部量子効率 5 . 0 % の高効率青色発光が得られた。

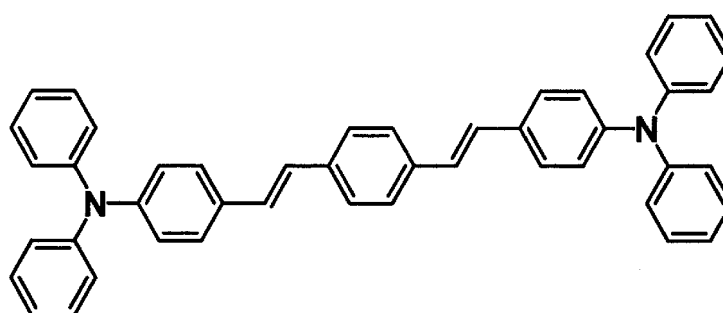
20

## 【 0 1 4 8 】

## 【 化 1 7 】



(H-1)



(D-1)

30

40

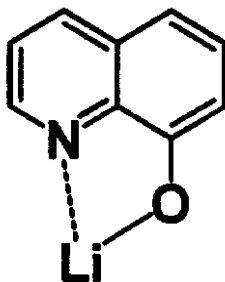
## 【 0 1 4 9 】

## 参考例 2 ~ 6、実施例 1 ~ 3

ホスト材料、ドーパント材料、電子輸送層として表 1 に記載した材料を用いた以外は、参考例 1 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 1 に示した。なお、表 1 中、2 E - 1 は下記に示す化合物である。

## 【 0 1 5 0 】

【化 18】



10

(2E-1)

【0151】

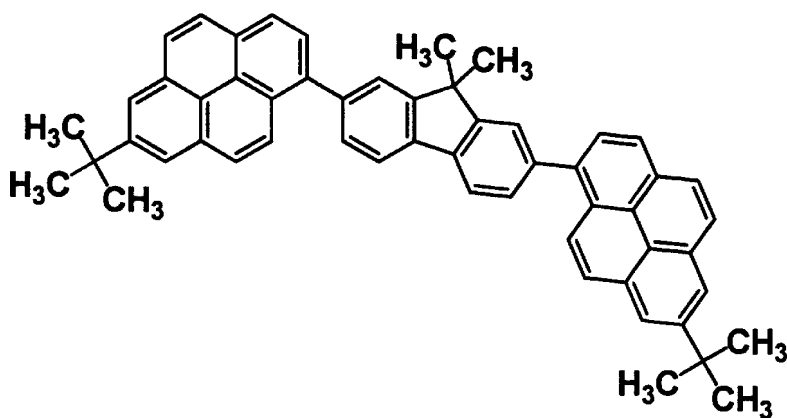
比較例 1 ~ 6

ホスト材料、ドーパント材料、電子輸送材料として表 1 に記載した材料を用いた以外は、参考例 1と同様にして発光素子を作製した。結果は表 1 に示した。なお、表 1 中、E - 1、E - 2 は下記に示す化合物である。

20

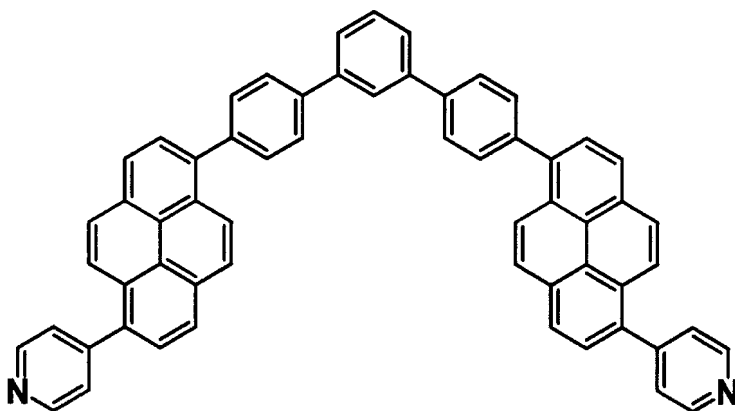
【0152】

【化 19】



(E-1)

30



(E-2)

40

【0153】

【表 1】

【表1】

	発光材料			電子輸送層		陰極	外部量子 効率 (%)	駆動電圧 (V)
	ホスト 材料	ドーパント 材料	発光色	化合物	ドナー性化合物	金属		
参考例1	H-1	D-1	青色	化合物[1]	フッ化リチウム	Al	5.0	4.8
参考例2			青色	化合物[1]	なし	Al	4.2	4.9
参考例3			青色	化合物[53]	フッ化リチウム	Al	5.0	4.9
参考例4			青色	化合物[53]	なし	Al	4.1	5.0
実施例1			青色	化合物[56]	フッ化リチウム	Al	5.5	4.4
実施例2			青色	化合物[56]	なし	Al	5.0	4.7
参考例5			青色	化合物[1]	2E-1	Al	5.7	4.2
参考例6			青色	化合物[53]	2E-1	Al	5.6	4.3
実施例3			青色	化合物[56]	2E-1	Al	5.9	4.0
比較例1			青色	E-1	フッ化リチウム	Al	3.2	6.4
比較例2			青色	E-1	2E-1	Al	3.4	6.2
比較例3			青色	E-1	なし	Al	2.5	7.8
比較例4			青色	E-2	フッ化リチウム	Al	3.8	5.6
比較例5			青色	E-2	2E-1	Al	3.9	5.5
比較例6			青色	E-2	なし	Al	3.0	5.8

【 0 1 5 4 】

参考例 7 ~ 1 7

ホスト材料、ドーパント材料、電子輸送層として表 2 に記載した材料を用いた以外は、  
参考例 1 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 2 に示した。なお、表 2 中、H - 2  
~ H - 8、D - 2 ~ D - 1 0 は下記に示す化合物である。

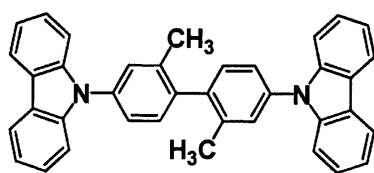
【 0 1 5 5 】

10

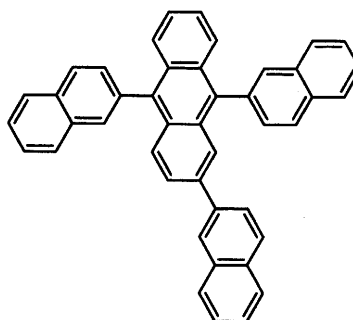
20

30

【化 2 0】

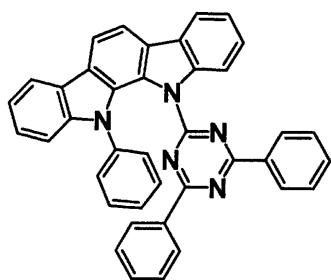


(H-2)

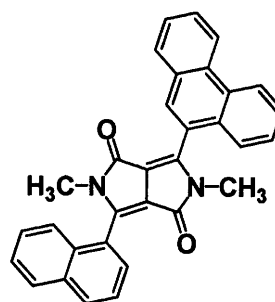


(H-3)

10

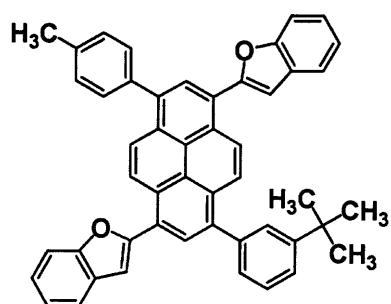


(H-4)

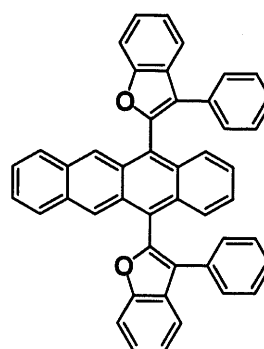


(H-5)

20

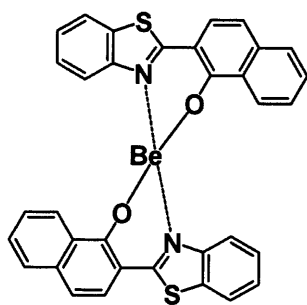


(H-6)



(H-7)

30

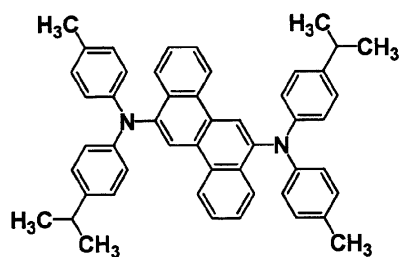


(H-8)

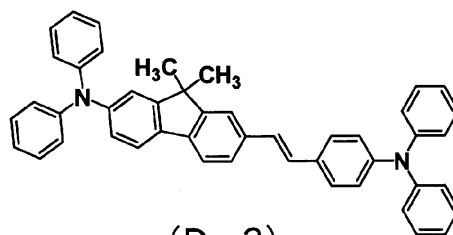
40

【 0 1 5 6】

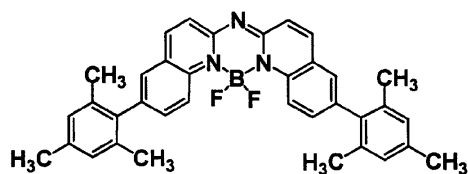
【化 2 1】



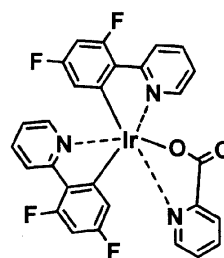
(D-2)



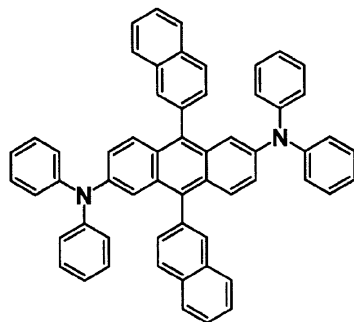
(D-3)



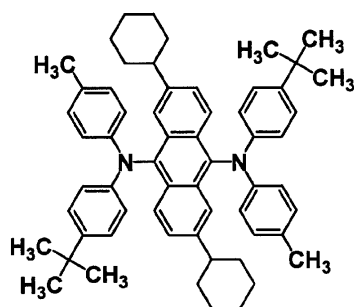
(D-4)



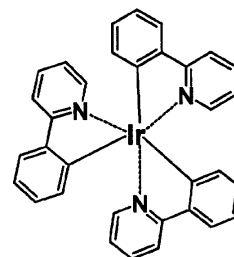
(D-5)



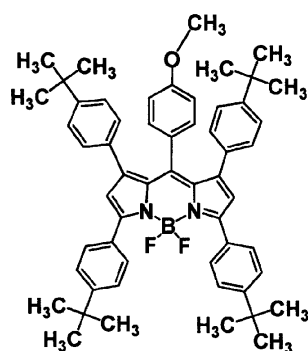
(D-6)



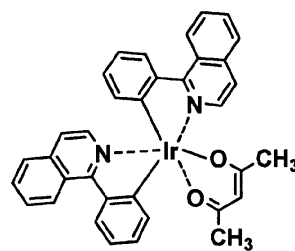
(D-7)



(D-8)



(D-9)



(D-10)

【 0 1 5 7 】

10

20

30

40

【表 2】

【表2】

	発光材料			電子輸送層		陰極	外部量子効率 (%)	駆動電圧 (V)
	ホスト材料	ドーパント材料	発光色	化合物	ドナー性化合物	金属		
参考例7	H-1	D-2	青色	化合物[1]	2E-1	Al	5.9	4.2
参考例8		D-3	青色			Al	5.8	4.1
参考例9		D-4	青色			Al	5.7	4.2
参考例10	H-2	D-5	青色			Al	7.2	4.9
参考例11	H-3	D-6	緑色	化合物[1]	2E-1	Al	7.3	4.5
参考例12		D-7	緑色			Al	7.2	4.5
参考例13	H-4	D-8	緑色			Al	11.3	5.0
参考例14	H-5	D-9	赤色	化合物[1]	2E-1	Al	5.0	4.6
参考例15	H-6		赤色			Al	6.2	4.5
参考例16	H-7		赤色			Al	6.0	4.5
参考例17	H-8	D-10	赤色			Al	10.1	5.1

## 【0158】

## 参考例 1.8

ITO 透明導電膜を 165 nm 堆積させたガラス基板（ジオマテック（株）製、11 / 、スパッタ品）を 38 × 46 mm に切断し、エッチングを行った。得られた基板を“セミコクリーン 56”（商品名、フルウチ化学（株）製）で 15 分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を素子を作製する直前に 1 時間 UV - オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が  $5 \times 10^{-4}$  Pa 以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔注入材料として、1, 4, 5, 8, 9, 12 - ヘキサザトリフェニレンヘキサカルボニトリルを 10 nm、正孔輸送材料として、4, 4' - ビス（N - （1 - ナフチル） - N - フェニルアミノ）ピフェニルを 50 nm 蒸着した。次に、発光材料に、ホスト材料として化合物（H - 1）を、ドーパント材料として化合物（D - 2）をドーパ濃度が 5 重量% になるようにして 40 nm の厚さに蒸着した。次に、化合物 [1] とドナー性化合物（2E - 1：リチウムキノリノール）を蒸着速度比 1：1 (=0.05 nm/s：0.05nm/s) で混合した層を、電子輸送層として 10 nm の厚さに積層した。

## 【0159】

次に、リチウムキノリノールを 1 nm 蒸着した後、マグネシウムと銀の共蒸着膜を蒸着速度比がマグネシウム：銀 = 10：1 (=0.5nm/s：0.05nm/s) で 100 nm 蒸着して陰極とし、5 × 5 mm 角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子を 10 mA / cm<sup>2</sup> で直流駆動したところ、駆動電圧 3.9 V、外部量子効率 6.2% の高効率青色発光が得られた。

## 【0160】

## 参考例 1.9、実施例 4

ホスト材料、ドーパント材料、電子輸送層として表 3 に記載した材料を用いた以外は、参考例 1.8 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 3 に示した。

## 【0161】

## 比較例 7 ~ 12

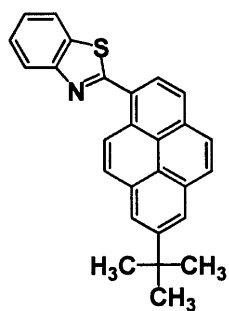
電子輸送層として表 3 に記載した材料を用いた以外は、参考例 1.8 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 3 に示した。なお、表 3 中、E - 3 ~ E - 8 は下記に示す化合物



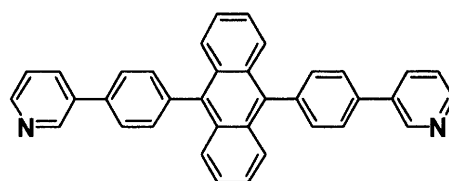
である。

【 0 1 6 2 】

【 化 2 2 】

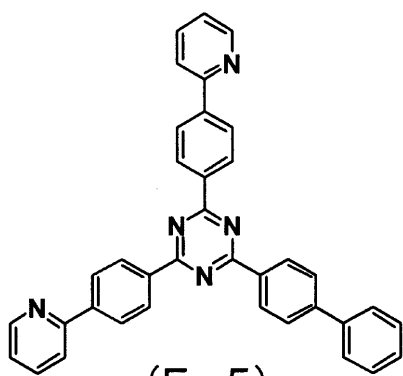


(E-3)

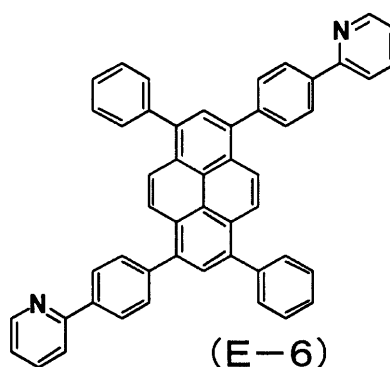


(E-4)

10

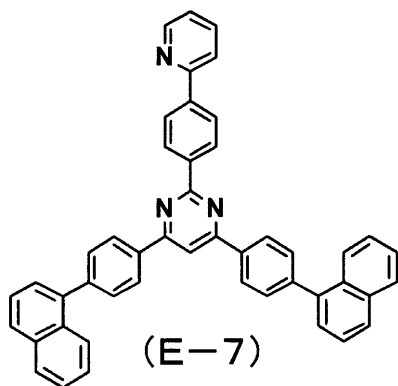


(E-5)

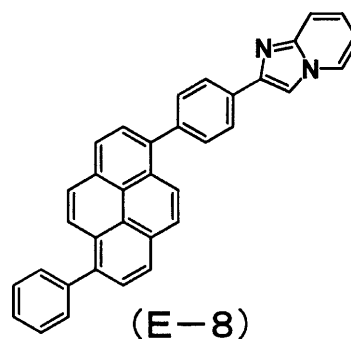


(E-6)

20



(E-7)



(E-8)

30

【 0 1 6 3 】

【表 3】

【表3】

	発光材料			電子輸送層		陰極	外部量子効率 (%)	駆動電圧 (V)
	ホスト材料	ドーパント材料	発光色	化合物	ドナー性化合物	金属		
参考例18	H-1	D-2	青色	化合物[1]	2E-1	Mg/Ag	6.2	3.9
参考例19			青色	化合物[53]	2E-1	Mg/Ag	6.1	4.0
実施例4			青色	化合物[56]	2E-1	Mg/Ag	6.4	3.7
比較例7			青色	E-3	2E-1	Mg/Ag	3.9	4.6
比較例8			青色	E-4	2E-1	Mg/Ag	4.9	4.5
比較例9			青色	E-5	2E-1	Mg/Ag	4.8	4.8
比較例10			青色	E-6	2E-1	Mg/Ag	5.1	4.7
比較例11			青色	E-7	2E-1	Mg/Ag	4.6	4.7
比較例12			青色	E-8	2E-1	Mg/Ag	5.2	4.6

## 【0164】

## 参考例 20

ホスト材料として化合物[1]、電子輸送層としてトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)を用いた以外は、参考例1と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>で直流駆動したところ、駆動電圧5.0V、外部量子効率4.8%の高効率青色発光が得られた。

## 【0165】

## 実施例 5

ホスト材料として化合物[91]を用いた以外は、参考例20と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>で直流駆動したところ、駆動電圧4.9V、外部量子効率4.9%の高効率青色発光が得られた。

## 【0166】

## 実施例 6

ホスト材料として化合物[106]を用いた以外は、参考例20と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>で直流駆動したところ、駆動電圧5.1V、外部量子効率4.6%の高効率青色発光が得られた。

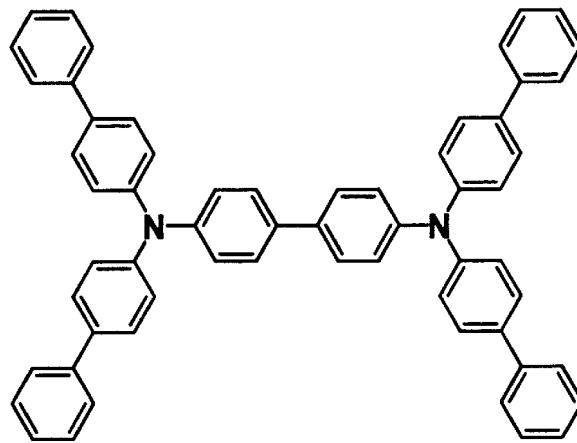
## 【0167】

## 実施例 7

ITO透明導電膜を165nm堆積させたガラス基板(ジオマテック(株)製、11/、スパッタ品)を38×46mmに切断し、エッチングを行った。得られた基板を“セミコクリーン56”(商品名、フルウチ化学(株)製)で15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が5×10<sup>-4</sup>Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔注入材料として、銅フタロシアニンを10nm、正孔輸送材料として化合物(HT-1)を50nm蒸着した。次に、発光材料に、ホスト材料として化合物(H-1)を、ドーパント材料として化合物(D-1)をドーパ濃度が5重量%になるようにして40nmの厚さに蒸着した。次に、電子輸送層として化合物[10]を20nm蒸着した。次に、フッ化リチウムを0.5nm蒸着した後、アルミニウムを1000nm蒸着して陰極とし、5×5mm角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>で直流駆動したところ、駆動電圧4.9V、外部量子効率4.6%の高効率青色発光が得られた。

【 0 1 6 8 】

【 化 2 3 】



(HT-1)

10

【 0 1 6 9 】

実施例 8 ~ 1 2、参考例 2 1 ~ 2 3

電子輸送層として表 4 に記載した材料を用いた以外は、実施例 2 7 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 4 に示した。

20

【 0 1 7 0 】

実施例 1 3

電子輸送層として化合物 [ 1 0 ] と化合物 [ 1 0 6 ] を混合した層を、蒸着速度比 1 : 1 (=0.05nm/s : 0.05nm/s) で 2 0 n m の厚さに蒸着して積層した。それ以外は、実施例 7 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 4 に示した。

【 0 1 7 1 】

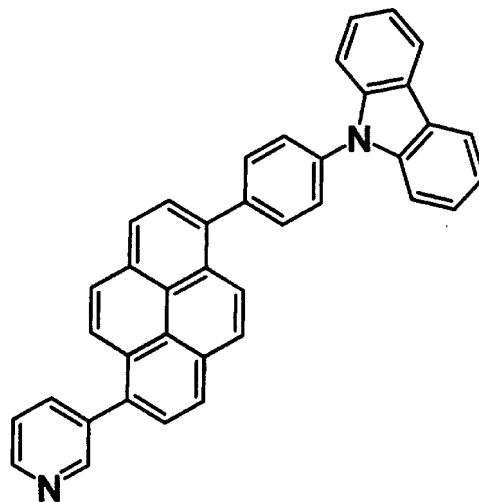
実施例 1 4

電子輸送層として化合物 [ 1 0 ] と化合物 ( E - 9 ) を混合した層を、蒸着速度比 1 : 1 (=0.05nm/s : 0.05nm/s) で 2 0 n m の厚さに蒸着して積層した以外は、実施例 1 3 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 4 に示した。なお、表 4 中の E - 9 は下記に示す化合物である。

30

【 0 1 7 2 】

【 化 2 4 】



(E-9)

40

50

## 【 0 1 7 3 】

比較例 1 3 ~ 1 4

電子輸送層として表 4 に記載した材料を用いた以外は、実施例 7 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 4 に示した。

## 【 0 1 7 4 】

## 【表 4】

【表4】

	発光材料			電子輸送層		陰極	外部量子効率 (%)	駆動電圧 (V)
	ホスト材料	ドーパント材料	発光色	化合物	化合物	金属		
実施例 7	H-1	D-1	青色	化合物[10]	なし	Al	4.6	4.9
実施例 8			青色	化合物[107]	なし	Al	4.8	4.8
実施例 9			青色	化合物[91]	なし	Al	4.6	4.9
実施例 10			青色	化合物[63]	なし	Al	4.5	5.0
実施例 11			青色	化合物[106]	なし	Al	4.7	4.8
実施例 12			青色	化合物[144]	なし	Al	4.6	5.0
参考例 21			青色	化合物[1]	なし	Al	4.2	5.1
参考例 22			青色	化合物[26]	なし	Al	4.0	5.2
参考例 23			青色	化合物[32]	なし	Al	4.0	5.1
実施例 13			青色	化合物[10]	化合物[106]	Al	4.5	5.1
実施例 14			青色	化合物[10]	E-9	Al	4.6	5.0
比較例 13			青色	E-1	なし	Al	2.5	7.7
比較例 14			青色	E-2	なし	Al	3.0	5.7

## 【 0 1 7 5 】

実施例 1 5

化合物 [ 1 0 ] とドナー性化合物 ( フッ化リチウム ) を混合した層を、電子輸送層として蒸着速度比 1 : 1 (=0.05nm/s : 0.05nm/s) で 2 0 n m の厚さに蒸着して積層した。それ以外は、実施例 7 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 5 に示した。

## 【 0 1 7 6 】

実施例 1 6 ~ 2 0

電子輸送層として表 5 に記載した材料を用いた以外は、実施例 1 5 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 5 に示した。

## 【 0 1 7 7 】

実施例 2 1

化合物 [ 1 0 ] とドナー性化合物 ( 2 E - 1 ) を混合した層を、電子輸送層として蒸着速度比 1 : 1 (=0.05nm/s : 0.05nm/s) で 2 0 n m の厚さに蒸着して積層した。それ以外は、実施例 1 5 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 5 に示した。

## 【 0 1 7 8 】

実施例 2 2 ~ 2 6

電子輸送層として表 5 に記載した材料を用いた以外は、実施例 2 1 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 5 に示した。

## 【 0 1 7 9 】

実施例 2 7

化合物 [ 1 0 ] とドナー性化合物 ( 2 E - 1 ) を混合した層を、電子輸送層として蒸着速度比 7 : 3 (=0.07nm/s : 0.03nm/s) で 2 0 n m の厚さに蒸着して積層した。それ以外は、実施例 2 1 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 5 に示した。

【 0 1 8 0 】

実施例 2 8 ~ 3 2

電子輸送層として表 5 に記載した材料を用いた以外は、実施例 2 7 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 5 に示した。

【 0 1 8 1 】

実施例 3 3

化合物 [ 1 0 ] とドナー性化合物 ( 2 E - 1 ) を混合した層を、電子輸送層として蒸着速度比 3 : 7 (=0.03nm/s : 0.07nm/s) で 2 0 n m の厚さに蒸着して積層した。それ以外は、実施例 2 1 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 5 に示した。

【 0 1 8 2 】

実施例 3 4 ~ 3 8

電子輸送層として表 5 に記載した材料を用いた以外は、実施例 3 3 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 5 に示した。

【 0 1 8 3 】

【表 5】

【表5】

	発光材料			電子輸送層			陰極	外部量子効率 (%)	駆動電圧 (V)
	ホスト材料	ドーパント材料	発光色	化合物	ドナー性化合物	混合比	金属		
実施例15	H-1	D-1	青色	化合物[10]	フッ化リチウム	1:1	Al	5.2	4.6
実施例16			青色	化合物[107]				5.1	4.5
実施例17			青色	化合物[91]				5.2	4.6
実施例18			青色	化合物[63]				5.2	4.7
実施例19			青色	化合物[106]				5.1	4.5
実施例20			青色	化合物[144]				5.0	4.6
実施例21	H-1	D-1	青色	化合物[10]	2E-1	1:1	Al	6.1	4.0
実施例22			青色	化合物[107]				5.8	4.1
実施例23			青色	化合物[91]				6.0	4.0
実施例24			青色	化合物[63]				5.8	4.1
実施例25			青色	化合物[106]				5.9	4.0
実施例26			青色	化合物[144]				5.7	4.1
実施例27	H-1	D-1	青色	化合物[10]	2E-1	7:3	Al	5.7	4.1
実施例28			青色	化合物[107]				5.8	4.1
実施例29			青色	化合物[91]				5.9	4.1
実施例30			青色	化合物[63]				5.8	4.1
実施例31			青色	化合物[106]				6.0	3.9
実施例32			青色	化合物[144]				5.7	4.2
実施例33	H-1	D-1	青色	化合物[10]	2E-1	3:7	Al	6.0	4.1
実施例34			青色	化合物[107]				6.0	4.0
実施例35			青色	化合物[91]				5.9	4.0
実施例36			青色	化合物[63]				6.0	4.1
実施例37			青色	化合物[106]				6.2	3.8
実施例38			青色	化合物[144]				5.9	4.0

10

20

30

40

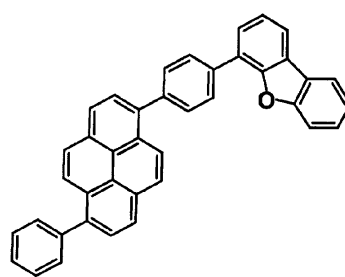
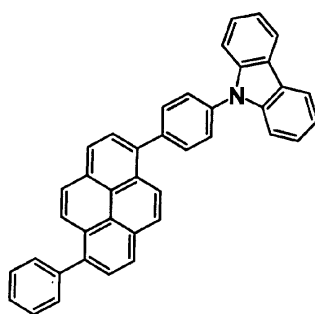
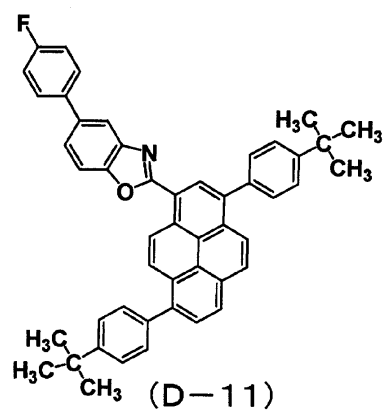
【0184】

実施例39～86

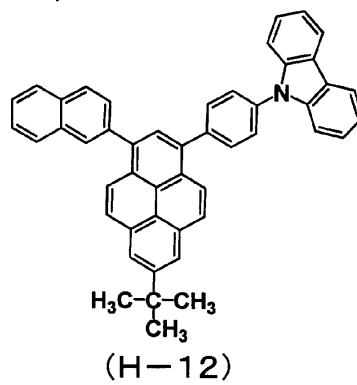
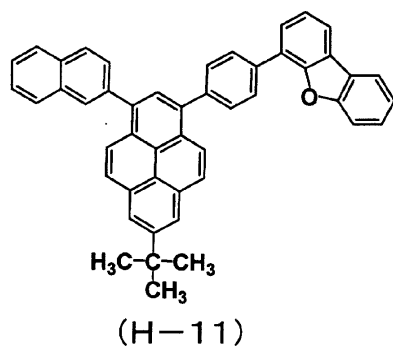
ホスト材料、ドーパント材料として表6に記載した材料を用いた以外は、実施例15と同様にして発光素子を作製した。結果は表6に示した。なお、表6中、D-11、H-9～H-12は下記に示す化合物である。

【0185】

【化 2 5】



10



20

【 0 1 8 6 】

【表 6】

【表6】

	発光材料			電子輸送層		陰極	外部量子 効率 (%)	駆動電圧 (V)
	ホスト 材料	ドーパント 材料	発光色	化合物	ドナー性 化合物	金属		
実施例39	H-1	D-2	青色	化合物[107]	2E-1	Al	6.0	4.1
実施例40		D-3	青色				5.9	4.0
実施例41		D-4	青色				5.8	4.1
実施例42		D-11	青色				6.0	4.1
実施例43	H-9	D-3	青色				5.8	4.2
実施例44	H-10		青色				5.9	4.2
実施例45	H-11		青色				5.7	4.4
実施例46	H-12		青色				5.8	4.3
実施例47	H-2	D-5	青色				7.4	4.7
実施例48	H-3	D-6	緑色				7.4	4.4
実施例49		D-7	緑色				7.3	4.5
実施例50	H-4	D-8	緑色				11.3	4.9
実施例51	H-5	D-9	赤色				5.2	4.5
実施例52	H-6		赤色				6.4	4.4
実施例53	H-7		赤色				6.1	4.5
実施例54	H-8	D-10	赤色				10.3	4.9
実施例55	H-1	D-2	青色	化合物[91]	2E-1	Al	6.0	4.0
実施例56		D-3	青色				6.0	3.9
実施例57		D-4	青色				5.9	3.9
実施例58		D-11	青色				5.9	4.2
実施例59	H-9	D-3	青色				5.7	4.2
実施例60	H-10		青色				5.8	4.2
実施例61	H-11		青色				5.8	4.3
実施例62	H-12		青色				5.7	4.2
実施例63	H-2	D-5	青色				7.3	4.7
実施例64	H-3	D-6	緑色				7.4	4.3
実施例65		D-7	緑色				7.3	4.6
実施例66	H-4	D-8	緑色				11.2	4.9
実施例67	H-5	D-9	赤色				5.3	4.6
実施例68	H-6		赤色				6.6	4.4
実施例69	H-7		赤色				6.2	4.5
実施例70	H-8	D-10	赤色				10.1	5.0
実施例71	H-1	D-2	青色	化合物[106]	2E-1	Al	6.0	4.1
実施例72		D-3	青色				5.9	4.0
実施例73		D-4	青色				5.8	4.0
実施例74		D-11	青色				6.1	4.0
実施例75	H-9	D-3	青色				5.8	4.1
実施例76	H-10		青色				5.8	4.3
実施例77	H-11		青色				5.7	4.4
実施例78	H-12		青色				5.8	4.2
実施例79	H-2	D-5	青色				7.3	4.8
実施例80	H-3	D-6	緑色				7.5	4.3
実施例81		D-7	緑色				7.2	4.6
実施例82	H-4	D-8	緑色				11.2	4.9
実施例83	H-5	D-9	赤色				5.3	4.5
実施例84	H-6		赤色				6.5	4.4
実施例85	H-7		赤色				6.2	4.4
実施例86	H-8	D-10	赤色				10.2	4.9

【 0 1 8 7 】

## 実施例 8 7

I T O 透明導電膜を 1 6 5 n m 堆積させたガラス基板（ジオマテック（株）製、1 1 / 、スパッタ品）を 3 8 × 4 6 m m に切断し、エッチングを行った。得られた基板を “セミコクリーン 5 6 ”（商品名、フルウチ化学（株）製）で 1 5 分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を素子を作製する直前に 1 時間 U V - オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が  $5 \times 10^{-4}$  P a 以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔注入材料として、化合物（H T - 2）を 6 5 n m、1 , 4 , 5 , 8 , 9 , 1 2 - ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリルを 5 n m、順に積

10

20

30

40

50



層した。正孔輸送材料として、化合物 (HT-3) を 60 nm 蒸着した。次に、発光材料に、ホスト材料として化合物 (H-1) を、ドープ材料として化合物 (D-3) をドープ濃度が 5 重量% になるようにして 20 nm の厚さに蒸着した。次に、化合物 [10] とドナー性化合物 (2E-1: リチウムキノリノール) を蒸着速度比 1:1 (=0.05nm/s: 0.05nm/s) で混合した層を、電子輸送層として 30 nm の厚さに積層した。

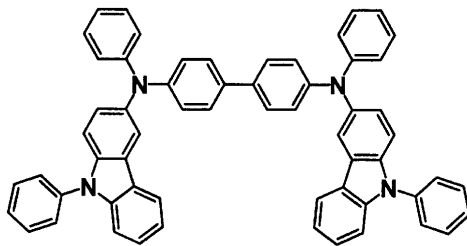
【0188】

次に、リチウムキノリノールを 5 nm 蒸着した後、マグネシウムと銀の共蒸着膜を蒸着速度比がマグネシウム:銀 = 10:1 (=0.5nm/s: 0.05nm/s) で 15 nm 蒸着して陰極とし、5 × 5 mm 角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子を 10 mA / cm<sup>2</sup> で直流駆動したところ、駆動電圧 3.8 V、外部量子効率 6.3 % の高効率青色発光が得られた。

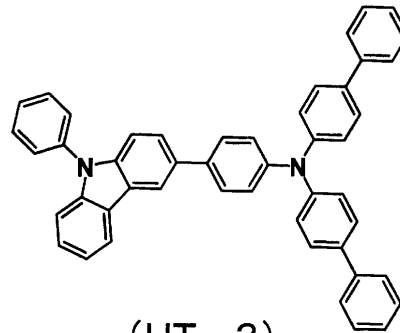
10

【0189】

【化26】



(HT-2)



(HT-3)

20

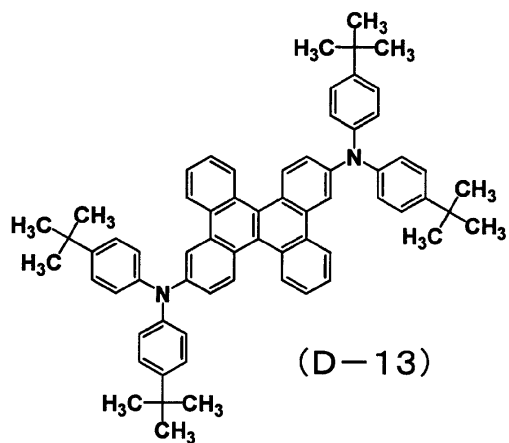
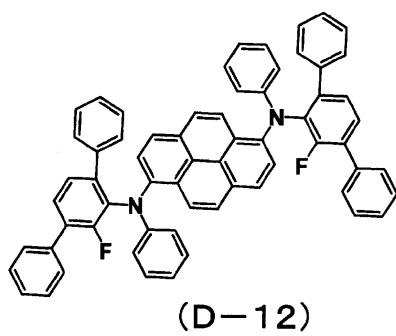
【0190】

実施例 88 ~ 122、参考例 24 ~ 25

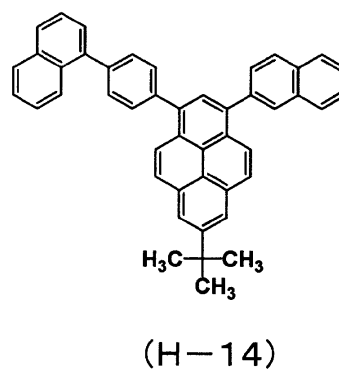
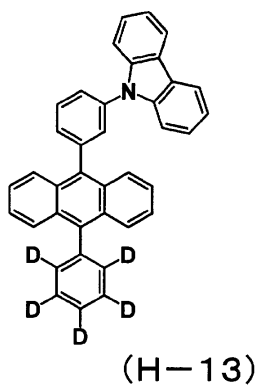
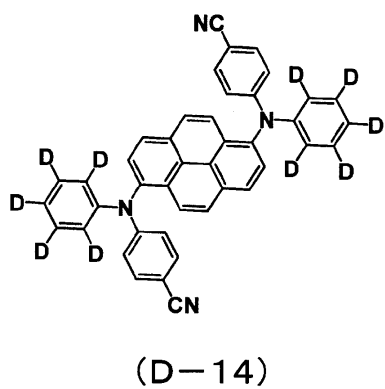
電子輸送層として表 7 ~ 8 に記載した材料を用いた以外は、実施例 87 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 7 ~ 8 に示した。なお、表 7 ~ 8 中、D-12 ~ D-14、H-13 ~ H-14 は下記に示す化合物である。

【0191】

【化 2 7】



10



20

【 0 1 9 2 】

【表 7】

【表7】

	発光材料			電子輸送層		陰極	外部量子 効率 (%)	駆動電圧 (V)
	ホスト 材料	ドーパント 材料	発光色	化合物	ドナー性化 合物	金属		
実施例87	H-1	D-3	青色	化合物[10]	2E-1	Mg/Ag	6.3	3.8
実施例88			青色	化合物[107]			6.4	3.8
実施例89			青色	化合物[91]			6.5	3.7
実施例90			青色	化合物[63]			6.2	3.9
実施例91			青色	化合物[106]			6.3	3.7
実施例92			青色	化合物[144]			6.2	3.7
実施例93	H-1	D-12	青色	化合物[34]	2E-1	Mg/Ag	6.2	3.8
参考例24			青色	化合物[36]			5.8	4.4
実施例94			青色	化合物[46]			5.7	4.1
参考例25			青色	化合物[47]			5.7	4.4
実施例95			青色	化合物[49]			6.1	3.9
実施例96			青色	化合物[60]			6.2	3.8
実施例97			青色	化合物[65]			6.2	3.8
実施例98			青色	化合物[67]			6.3	3.9
実施例99			青色	化合物[86]			6.1	3.8
実施例100			青色	化合物[93]			6.2	3.7
実施例101			青色	化合物[111]			6.3	3.7
実施例102			青色	化合物[120]			6.1	3.9
実施例103			青色	化合物[177]			6.0	3.9

10

20

30

【 0 1 9 3 】

【表 8】

【表8】

	発光材料			電子輸送層		陰極	外部量子 効率 (%)	駆動電圧 (V)	
	ホスト 材料	ドーパント 材料	発光色	化合物	ドナー性化 合物	金属			
実施例104	H-1	D-13	青色	化合物[66]	2E-1	Mg/Ag	6.1	3.8	
実施例105			青色	化合物[81]			6.0	3.9	
実施例106			青色	化合物[88]			6.2	3.7	
実施例107			青色	化合物[96]			6.0	3.9	
実施例108			青色	化合物[105]			6.0	3.8	
実施例109			青色	化合物[168]			5.6	4.2	
実施例110			青色	化合物[176]			6.3	3.7	
実施例111	H-13		青色	化合物[76]			6.0	3.9	
実施例112			青色	化合物[82]			5.8	4.0	
実施例113			青色	化合物[85]			6.1	3.8	
実施例114			青色	化合物[90]			6.2	3.7	
実施例115			青色	化合物[94]			6.0	3.9	
実施例116	H-1		D-14	青色	化合物[112]	2E-1	Mg/Ag	6.2	3.7
実施例117				青色	化合物[116]			6.1	3.8
実施例118				青色	化合物[160]			5.9	3.9
実施例119	青色	化合物[164]		5.6	4.2				
実施例120	H-14	青色		化合物[69]	6.2			3.8	
実施例121		青色		化合物[97]	6.0			3.9	
実施例122		青色		化合物[169]	5.7			4.2	

10

20

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 7 D 471/04 (2006.01) C 0 9 K 11/06 6 9 0  
C 0 7 D 401/10 (2006.01) C 0 7 D 213/16  
C 0 7 D 215/12 (2006.01) C 0 7 D 213/22  
C 0 7 D 471/04 1 1 4 A  
C 0 7 D 401/10  
C 0 7 D 215/12

(72)発明者 富永 剛  
滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

審査官 井亀 諭

(56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 2 4 6 3 5 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 1 5 9 8 4 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 7 8 3 6 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 2 0 8 1 6 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 1 9 1 6 0 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 1 6 9 5 8 1 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 7 / 2 9 7 9 8 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H01L 51/50-51/56  
C09K 11/06  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)

专利名称(译)	发光元件材料和发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP5012998B2</a>	公开(公告)日	2012-08-29
申请号	JP2010512859	申请日	2010-03-25
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
[标]发明人	中野陽平 杉本和則 長尾和真 田中大作 富永剛		
发明人	中野 陽平 杉本 和則 長尾 和真 田中 大作 富永 剛		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H05B33/26 C07D213/16 C07D213/22 C07D471/04 C07D401/10 C07D215/12		
CPC分类号	C09K11/06 C09B57/00 C09B57/001 C09K2211/1011 H01L51/0054 H01L51/0056 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5052 Y10S428/917 Y10T428/265 Y10T428/31504		
FI分类号	C09K11/06.645 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.A H05B33/26.Z C09K11/06.690 C07D213/16 C07D213/22 C07D471/04.114.A C07D401/10 C07D215/12		
优先权	2009081410 2009-03-30 JP 2009292004 2009-12-24 JP		
其他公开文献	JPWO2010113743A1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

通过在构成发光元件的任何层中包含具有特定茈化合物的发光元件材料，优选在发光层或电子传输层中，获得具有高发光效率 and 低驱动电压的有机电致发光元件。提供。 [所选图]无

