

(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2016-166281

(P2016-166281A)

(43) 公開日 平成28年9月15日 (2016.9.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09K 11/06 (2006.01)</b>	C09K 11/06	3 K 1 0 7
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	C09K 11/06 6 4 5	
	C09K 11/06 6 2 0	
	H05B 33/14 B	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2015-46216 (P2015-46216)	(71) 出願人	000000941
(22) 出願日	平成27年3月9日 (2015.3.9)		株式会社カネカ
			大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
		(71) 出願人	504255685
			国立大学法人京都工芸繊維大学
			京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
		(74) 代理人	100152571
			弁理士 新宅 将人
		(74) 代理人	100141852
			弁理士 吉本 力
		(72) 発明者	西田 将三
			大阪府大阪市北区中之島2丁目3番18号
			株式会社カネカ内
		最終頁に続く	

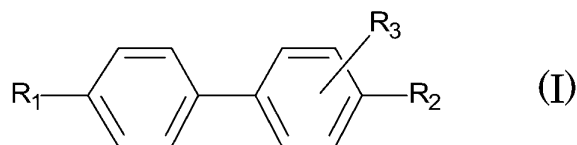
(54) 【発明の名称】 発光材料および有機EL素子

## (57) 【要約】

【課題】新規の発光材料、および当該発光材料を用いた有機EL素子を提供する。

## 【解決手段】

本発明の発光材料は、下記一般式 (I) で表される化合物からなる。R<sub>1</sub> はビフェニルの4' 位に窒素原子が結合している電子供与性基である。R<sub>2</sub> はビフェニルの4 位に炭素原子が結合している置換基およびハロゲンからなる群から選択される電子求引性基である。R<sub>3</sub> はビフェニルの2 位または3 位に、窒素原子が結合している置換基、炭素原子が結合している置換基およびハロゲンからなる群から選択される置換基である。



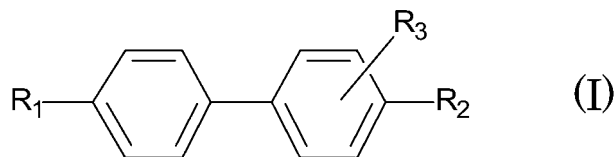
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式 (I) で表される化合物からなる発光材料：

## 【化 1】



式中、 $R_1$  は、ビフェニルの 4' 位の炭素原子に結合する窒素原子を有する電子供与性基であり； $R_2$  は、ビフェニルの 4 位の炭素原子に結合する炭素原子を有する基、およびハロゲンからなる群から選択される電子求引性基であり； $R_3$  は、ビフェニルの 2 位または 3 位の炭素原子に結合する窒素原子を有する基、ビフェニルの 2 位または 3 位の炭素原子に結合する炭素原子を有する基、およびハロゲンからなる群から選択される基である。

## 【請求項 2】

前記一般式 (I) において、前記  $R_1$  が、ジアリールアミノ基、アリール (アルキル) アミノ基、ジアルキルアミノ基、および電子供与性を有するヘテロアリール基からなる群から選択される基である、請求項 1 に記載の発光材料。

## 【請求項 3】

前記一般式 (I) において、前記  $R_2$  が、シアノ基、ハロゲン置換アルキル基、ホルミル基およびハロゲンからなる群から選択される基である、請求項 1 または 2 に記載の発光材料。

## 【請求項 4】

前記一般式 (I) において、前記  $R_3$  が、ジアリールアミノ基、アリール (アルキル) アミノ基、ジアルキルアミノ基、電子供与性を有するヘテロアリール基、シアノ基、ハロゲン、ハロゲン置換アルキル基、およびホルミル基からなる群から選択される基である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

## 【請求項 5】

前記一般式 (I) において、前記  $R_3$  がビフェニルの 2 位に結合している、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

## 【請求項 6】

陽極および陰極からなる一対の電極の間に少なくとも発光層を備え、

前記発光層が、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の発光材料を有する有機 EL 素子。

## 【請求項 7】

陽極および陰極からなる一対の電極の間に少なくとも発光層を備え、

前記発光層が、ホスト材料およびドーパント材料を含有し、

前記発光層中の前記ドーパント材料の含有量が、前記ホスト材料 100 重量部に対して、0.1 ~ 50 重量部であり、

前記ドーパント材料が、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の発光材料である、有機 EL 素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、発光材料およびそれを用いた有機 EL 素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

フラットディスプレイパネルや照明装置に用いられる発光素子として、有機 EL 素子が注目されている。有機 EL 素子は、発光層を構成する材料を選択することにより、種々の波長の光を発光することができる。有機 EL 素子に用いられる青色発光材料として、ペリレン誘導体等が知られている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 3 】

有機 E L 素子の開発における最大の課題は、発光効率の向上である。例えば、蛍光材料は、固体状態では濃度消光を引き起こすため、発光材料が固体状の薄膜として用いられる有機 E L 素子では、発光量子効率が低下する傾向がある。そのため、固体状態で消光を生じる蛍光材料は、他の化合物（ホスト材料）中にドーパントとして添加して用いられる。青色蛍光の発光ドーパントとしては、ペリレンの他、4, 4'-ビス[2-(9-エチルカルバゾール-2-イル)ビニル]ビフェニル（BCzVBi）等のビフェニル誘導体が知られている（特許文献 1）。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

10

## 【 0 0 0 4 】

## 【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 1 7 2 7 6 2 号 公 報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 5 】

上記のように、多種の発光材料が開発されているが、十分に高い発光効率を示す有機 E L 素子は得られておらず、より高い発光効率を示す材料の開発が求められている。

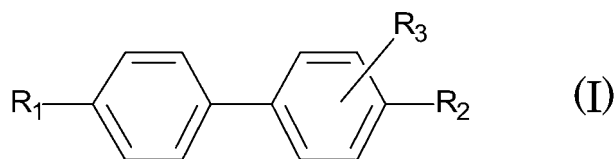
## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 6 】

上記に鑑み本発明者らが検討の結果、所定の置換基を有するビフェニル誘導体が、青色発光材料として有用であることを見出し、本発明に至った。本発明の発光材料は、下記一般式（I）で表される化合物である。

20

## 【 化 1 】



## 【 0 0 0 7 】

式中、 $R_1$  は、ビフェニルの 4' 位の炭素原子に結合する窒素原子を有する電子供与性基である。 $R_2$  は、ビフェニルの 4 位の炭素原子に結合する炭素原子を有する基、およびハロゲンからなる群から選択される電子求引性基である。 $R_3$  は、ビフェニルの 2 位または 3 位の炭素原子に結合する窒素原子を有する基、ビフェニルの 2 位または 3 位の炭素原子に結合する炭素原子を有する基およびハロゲンからなる群から選択される基である。

30

## 【 0 0 0 8 】

ビフェニルの 4' 位の炭素原子に結合している電子供与性基  $R_1$  としては、ジアリールアミノ基、アリール（アルキル）アミノ基、ジアルキルアミノ基、電子供与性を有するヘテロアリール基等が挙げられる。電子供与性を有するヘテロアリール基としては、置換基を有してもよいカルバゾリル基、置換基を有してもよいフェノキサジニル基、置換基を有してもよいアクリダニル基等が挙げられる。

40

## 【 0 0 0 9 】

ビフェニルの 4 位の炭素原子に結合している電子求引性基  $R_2$  としては、シアノ基、ハロゲン置換アルキル基、ホルミル基、およびハロゲン等が挙げられる。

## 【 0 0 1 0 】

ビフェニルの 2 位または 3 位の炭素原子に結合している置換基  $R_3$  は、電子供与性または電子求引性であることが好ましい。置換基  $R_3$  は、ビフェニルの 2 位の炭素原子に結合していることが好ましい。

## 【 0 0 1 1 】

上記発光材料は、有機 E L 素子発光材料として好適に用いられる。本発明の有機 E L 素子は、陽極および陰極からなる一対の電極の間に少なくとも発光層を備え、発光層が、上

50

記の発光材料を有する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の発光材料は、500nmよりも短波長の青色領域に発光極大波長を有する青色発光材料であり、高い発光効率を有する有機EL素子を作製可能である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】有機EL装置の層構成の一例を示す模式的断面図である。

【図2】図1の有機EL装置における有機EL素子の層構成の一例を示す模式的断面図である。

10

【発明を実施するための形態】

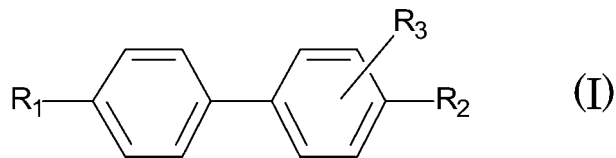
【0014】

〔発光材料〕

本発明の発光材料は、下記一般式(1)で表されるビフェニル誘導体である。

【0015】

【化2】



20

【0016】

上記一般式(1)において、 $R_1$ はビフェニルの4'位に結合している基であり、電子供与性基である。 $R_2$ はビフェニルの4位に結合している基であり、電子求引性基である。 $R_3$ はビフェニルの2位または3位に結合している基である。

【0017】

<置換基 $R_1$ >

$R_1$ はビフェニルの4'位の炭素原子に結合している基であり、電子供与性基である。電子供与性基は、Hammettの置換基定数 $\rho$ が0より小さい置換基であり、 $\rho$ は-0.1以下が好ましい。電子供与性基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換基を有していてもよいアミノ基(含窒素ヘテロアリール基を含む)、窒素含有飽和複素環基、およびトリオルガノシリル基等が挙げられる。なお、Hammettの置換基定数は、Hansch, C. et. al., Chem. Rev., 91, 165-195. (1991)に詳しく記載されている。

30

【0018】

$R_1$ は、ビフェニルの4'位の炭素原子に結合する窒素原子を有することが好ましい。その具体例としては、無置換のアミノ基( $NH_2$ )、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、アリール(アルキル)アミノ基、ジアリールアミノ基、ヘテロアリール基等が挙げられる。中でも、2置換アミノ基または、ヘテロアリール基が好ましい。アミノ基が水素原子を有している場合(すなわち、無置換または1置換アミノ基の場合)、アミノ基が分子間水素結合を形成するため、濃度消光を生じ、発光効率が低下する傾向がある。これに対して、アミノ基が2置換アミノ基あるいはヘテロアリール環を形成する場合は、濃度消光が生じ難く、発光効率が向上する傾向がある。

40

【0019】

2置換アミノ基としては、ジアルキルアミノ基、アリール(アルキル)アミノ基、およびジアリールアミノ基が挙げられる。電子供与性を有するヘテロアリール基としては、置換基を有してもよいカルバゾリル基、置換基を有してもよいフェノキサジニル基、置換基を有してもよいアクリダニル基等が挙げられる。これらの中でも、ジアリールアミノ基およびカルバゾリル基が好ましく、ジアリールアミノ基が特に好ましい。

【0020】

50

電子供与性基としてのアルキル基、電子供与性基としてのアルコキシ基のアルキル部分、電子供与性基としてのアルキルチオ基のアルキル部分、ならびにアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基およびアリール（アルキル）アミノ基の置換基としてのアルキル基は、低級アルキル基であることが好ましい。低級アルキル基としては、炭素数 1 ~ 6、好ましくは炭素数 1 ~ 4 の直鎖状または分岐を有するアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、*n* プロピル基、イソプロピル基、*n* ブチル基、イソブチル基、*tert* ブチル基、*sec* ブチル基、*n* ペンチル基、1 エチルプロピル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n* ヘキシル基、1, 2, 2 トリメチルプロピル基、3, 3 ジメチルブチル基、2 エチルブチル基、イソヘキシル基、3 メチルペンチル基、等が挙げられる。

10

## 【0021】

アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、およびアリール（アルキル）アミノ基の置換基におけるアリール基としては、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいヘテロアリール等が挙げられる。これらの中でも、フェニル基が好ましい。アリール基の置換基としては、低級アルキル基、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基等が挙げられる。

## 【0022】

< 置換基  $R_2$  >

$R_2$  はビフェニルの 4 位の炭素原子に結合している基であり、電子求引性基である。電子求引性基は、Hammett の置換基定数  $\rho$  が 0 より大きい小さい置換基であり、 $\rho$  は 0.1 以上が好ましい。電子求引性基としては、ハロゲン、ハロゲン置換アルキル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、置換基を有してもよいアミノカルボニル基、置換基を有してもよいカルバモイル基、シアノ基等が挙げられる。

20

## 【0023】

$R_2$  は、ハロゲンであるか、ビフェニルの 4 位の炭素原子に結合する炭素原子を有する基であることが好ましい。ビフェニルに結合する炭素原子を有する電子求引性の中でも、シアノ基、ハロゲン置換アルキル基、およびホルミル基が好ましい。

## 【0024】

ハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、およびヨウ素原子が挙げられる。これらのハロゲンの中でも、一重項から三重項への項間交差による蛍光消光を抑制する観点からは、フッ素原子または塩素原子が好ましい。

30

## 【0025】

ハロゲン置換低級アルキル基としては、前記低級アルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換されたものであり、好ましくは 1 ~ 5 個、より好ましくは 1 ~ 3 個の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられる。具体的には、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、プロモメチル基、ジプロモメチル基、ジクロロフルオロメチル基、2, 2 ジフルオロエチル基、2, 2, 2 トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2 フルオロエチル基、2 クロロエチル基、3, 3, 3 トリフルオロプロピル基、ヘptaフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3 ペンタフルオロプロピル基、ヘptaフルオロイソプロピル基、3 クロロプロピル基、2 クロロプロピル基、3 プロモプロピル基、4, 4, 4 トリフルオロブチル基、4, 4, 4, 3, 3 ペンタフルオロブチル基、4 クロロブチル基、4 プロモブチル基、2 クロロブチル基、5, 5, 5 トリフルオロペンチル基、5 クロロペンチル基、6, 6, 6 トリフルオロヘキシル基、6 クロロヘキシル基、ペルフルオロヘキシル基、等が挙げられる。

40

## 【0026】

< 置換基  $R_3$  >

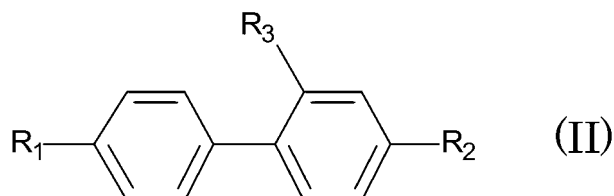
$R_3$  はビフェニルの 2 位または 3 位の炭素原子に結合している任意の置換基である。ビフェニルの 2 位に置換基  $R_3$  を有するビフェニル誘導体は、下記一般式 (II) で表される

50

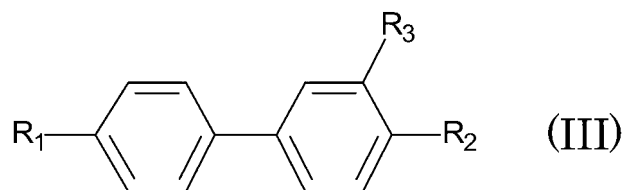
。ビフェニルの 3 位に置換基  $R_3$  を有するビフェニル誘導体は、下記一般式 (III) で表される。

【 0 0 2 7 】

【 化 3 】



10



【 0 0 2 8 】

$R_3$  は、ビフェニル骨格の炭素原子に結合する窒素原子または炭素原子を有する基であることが好ましい。ビフェニルの 2 位または 3 位に置換基  $R_3$  を有することで、近接する分子との間に立体障害が生じ、ビフェニル同士の                      スタッキング等の分子間相互作用が低減する傾向がある。そのため、蛍光の濃度消光が抑制されるとともに、発光波長が短波長側にシフトする傾向がある。

20

【 0 0 2 9 】

$R_3$  は電子供与性または電子求引性の置換基であることが好ましい。 $R_3$  が電子供与性または電子求引性である場合、分子内での電荷移動遷移が生じやすく、高い発光量子収率を示す発光材料が得られる。

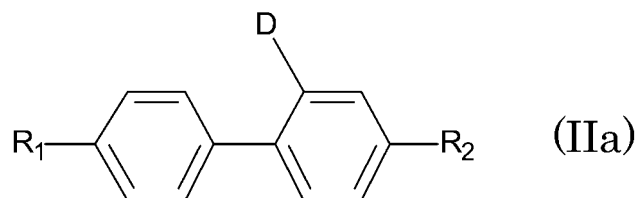
【 0 0 3 0 】

電子供与性基の例としては上記置換基  $R_1$  に関して例示したものが挙げられ、中でも、ジアリールアミノ基、アリール（アルキル）アミノ基、ジアルキルアミノ基、および電子供与性を有するヘテロアリール基が好ましい。 $R_3$  が電子供与性基である化合物は、下記一般式 (IIa) または (IIIa) で表される。一般式 (IIa) および (IIIa) において、D は電子供与性基である。

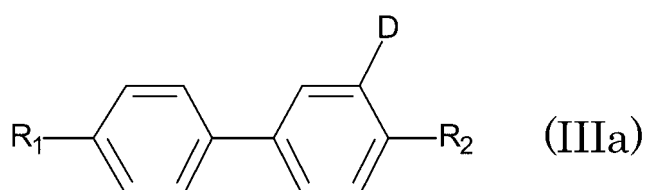
30

【 0 0 3 1 】

【 化 4 】



40



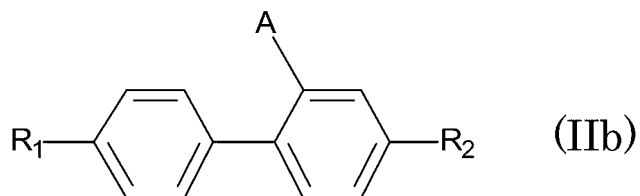
【 0 0 3 2 】

50

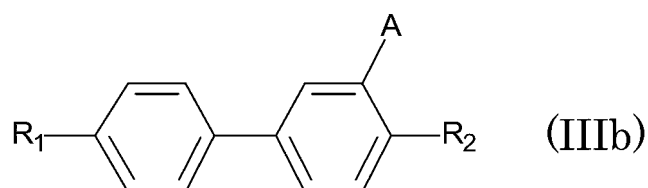
電子求引性基の例としては上記置換基  $R_2$  に関して例示したものが挙げられ、中でも、シアノ基、ハロゲン、ハロゲン置換アルキル基、およびホルミル基が好ましい。 $R_3$  が電子求引性基である化合物は、下記一般式 (IIb) または (IIIb) で表される。一般式 (IIb) および (IIIb) において、A は電子求引性基である。

【0033】

【化5】



10



【0034】

20

上記例示の中でも、本発明の化合物は、ビフェニルの2位に置換基  $R_3$  を有することが好ましい。ビフェニルの2位に電子供与性または電子求引性の置換基  $R_3$  が存在する場合、すなわち上記一般式 (II) の化合物では、 $R_3$  の立体障害に起因して、ビフェニル骨格の1-1'炭素結合まわりのねじれが生じ、分子の平面性が低下する。そのため、立体障害による分子間相互作用の低下に加えて、ビフェニル骨格の2つのベンゼン環平面の間のねじれにより電子密度が調整され、発光波長が短波長側にシフトする。

【0035】

3位に置換基  $R_3$  が存在する場合、すなわち上記一般式 (III) の化合物では、ビフェニル骨格のねじれは小さいが、分子間相互作用の低下により、発光波長が短波長側にシフトする傾向がある。特に、3位の置換基  $R_3$  が電子求引性の場合（上記一般式 (IIb)）に、青色発光材料が得られ易い。

30

【0036】

<化合物の特性>

上記のように、本発明の発光材料は、ビフェニル骨格の4位および4'位に、電子供与性の置換基  $R_1$ 、および電子求引性の置換基  $R_2$  を有し、さらに2位または3位に電子供与性または電子求引性の置換基  $R_3$  を有する。そのため、分子内の電子供与性基と電子求引性基との間で強い電荷移動遷移が生じて、高い発光量子収率を有する発光材料となり得る。また、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  の種類を選択することにより、材料の発光特性を変化させることができ、500nmよりも短波長に発光極大を有する青色発光材料とすることができる。

40

【0037】

本発明の発光材料は、化合物の分子量が200~2000、好ましくは400~1200となるように、上記置換基  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  の種類を選択することが好ましい。化合物の分子量300~2000の範囲内であれば、昇華による精製が可能である。そのため、化合物の高純度化が可能となり、これを用いて得られる有機EL素子の性能を向上できる。また、蒸着法により発光層を形成できることから、分子量は300~2000が好ましい。

【0038】

<合成方法>

上記ビフェニル誘導体の合成方法は特に限定されず、各種公知の反応を組み合わせ、

50

目的の化合物を得ることができる。例えば、 $R_1$  = ジフェニルアミノ基、 $R_2$  = シアノ基、 $R_3$  = シアノ基である化合物（後述の化合物 7）は、鈴木 - 宮浦カップリング反応により得られる。

#### 【0039】

また、ビフェニル母骨格を先に形成した後、種々の置換反応を用いることにより、目的化合物を得ることができる。例えば、 $R_1$  = ジフェニルアミノ基、 $R_2$  = シアノ基、 $R_3$  = ジフェニルアミノ基である化合物（後述の化合物 3）は、カップリング反応により  $R_3$ （2 位または 3 位）がニトロ基である化合物を合成した後、還元反応によるアミノ化、続いてアミノ基のアリール化反応を行うことにより得られる。

#### 【0040】

##### [ 材料の使用例 ]

上記のビフェニル誘導体は、高い発光量子効率を有することから、有機 EL 素子や蛍光プローブ等の発光材料、色素レーザーや色素増感太陽電池の色素等として用いることができる。特に、上記のビフェニル誘導体は、短波長領域の発光量子効率が高く、特に 500 nm 以下に発光極大波長を有する青色発光材料として好適に用いられる。

#### 【0041】

上記のビフェニル誘導体を有機 EL 素子の発光材料として用いる場合、単独で用いてもよく、発光ドーパント材料、あるいは発光ホスト材料として、他の発光ドーパント材料や、発光ホスト材料と共に発光材料として用いることもできる。特に、上記のビフェニル誘導体を発光ドーパント材料として用いることで、発光効率に優れる有機 EL 素子を形成できる。

#### 【0042】

##### [ 有機 EL 素子の構成例 ]

図 1 は、有機 EL 装置の層構成の一例である。図 1 に示される有機 EL 装置は、透明基板 3 側から光が取り出される、「ボトムエミッション型」と称される構成である。有機 EL 装置 1 は、透明基板 3 上に、有機 EL 素子 2 を有し、有機 EL 素子は、封止部 7 によって封止されている。有機 EL 素子 2 は、透明電極層（陽極）4 および裏面電極層（陰極）6 からなる一対の電極間に、少なくとも 1 つの発光層を有する機能層 5 を備える。

#### 【0043】

機能層 5 は、複数の有機化合物薄膜が積層されたものである。図 2 は、機能層 5 の層構成の一例である。図 2 に示される有機 EL 素子 2 において、機能層 5 は、正孔注入層 10、正孔輸送層 11、発光層 12、電子輸送層 15、および電子注入層 16 を有する。すなわち、有機 EL 素子 2 において、発光層 12 は、透明電極層 4 と裏面電極層 6 との間に位置している。

#### 【0044】

##### < 透明基板 >

ボトムエミッション型の有機 EL 装置において、透明基板 3 は、透光性を有する材料からなるものであれば特に限定はない。図 1 に示すボトムエミッション方式の実施形態では、透明基板 3 側から光が取り出されるため、透明基板 3 は可視光域における透過率が 80 % 以上であることが好ましく、90 % 以上であることがより好ましく、95 % 以上であることがさらに好ましい。透明基板 3 としては、ガラス基板、フレキシブルな透明フィルム基板等を使用してもよい。なお、有機 EL 装置がトップエミッション方式を採用する場合、基板は不透明なものであってもよい。

#### 【0045】

##### < 透明電極 >

透明基板 3 上には、透明電極層（陽極）4 が積層される。透明電極層 4 を構成する材料は特に限定されず、公知のものが使用できる。例えば、インジウム・スズ酸化物（ITO）、インジウム・亜鉛酸化物（IZO）、酸化錫（ $SnO_2$ ）、酸化亜鉛（ZnO）等の材料からなるものが挙げられる。中でも、発光層 12 からの光の取出し効率や、電極のパターニングの容易性の観点からは、ITO あるいは IZO が好ましく用いられる。

10

20

30

40

50



## 【0046】

透明電極層4には、必要に応じて、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ホウ素、ニオブ等の1種以上のドーパントがドーピングされていてもよい。透明電極層4の透過率は、可視光域における透過率が70%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%以上であることがさらに好ましい。透明電極層4は、例えば、スパッタ法やCVD法等のドライプロセスによって透明基板3上に形成される。透明電極層4の膜厚は、光の透過性や電気伝導度を考慮して適宜選択すればよいが、例えば80~300nmであり、好ましくは100~150nm、より好ましくは130~150nmである。

## 【0047】

## &lt;裏面電極層&gt;

透明電極層4上には、機能層5が形成され、その上に裏面電極層(陰極)6が形成される。裏面電極層に用いられる材料としては、好ましくは仕事関数の小さい(例えば4eV以下)金属、または、その合金や金属酸化物等が挙げられる。仕事関数の小さい金属としては、アルカリ金属ではLi等、アルカリ土類金属ではMg、Ca等が例示される。また、希土類金属等からなる金属単体、あるいは、これらの金属とAl、In、Ag等の合金等が用いられることもある。さらに、特開2001-102175号公報等に記載されているように、陰極に接する有機相として、アルカリ土類金属イオン、アルカリ金属イオンからなる群から選択される少なくとも1種を含む有機金属錯体化合物を用いることもできる。この場合、陰極として、当該錯体化合物中の金属イオンを真空中で金属に還元し得る金属、例えばAl、Zr、Ti、Si等もしくはこれらの金属を含有する合金を用いることが好ましい。

## 【0048】

## &lt;機能層&gt;

次に機能層5について説明する。機能層5は、少なくとも1層の発光層12を有する。機能層を構成する各層は、一般に、有機化合物、高分子化合物、遷移金属錯体等を含むアモルファス膜で構成される。機能層5は、一般に複数の層からなる積層構造を有している。図2では、機能層5は、正孔注入層10、正孔輸送層11、発光層12、電子輸送層15、および電子注入層16を有する。機能層5は、発光層12を有していればよく、正孔注入層10、正孔輸送層11、電子輸送層15、および電子注入層16は必要に応じて設けられる。

## 【0049】

## &lt;発光層&gt;

本発明の有機EL素子において、発光層12は、上記のビフェニル誘導体を含む。特に好ましい形態では、上記のビフェニル誘導体がドーパント材料として用いられ、発光層は、ホスト化合物にドーパント材料を含む。この場合、発光層12は、ホスト材料100重量部に対して、ドーパント材料としてのビフェニル誘導体を、0.1~50重量部含むことが好ましい。ホスト材料100重量部に対するドーパントの含有量は、1~40重量部がより好ましく、3~30重量部がさらに好ましく、5~10重量部が特に好ましい。

## 【0050】

発光層に用いられるホスト化合物は特に限定されず、各種の化合物が用いられる。ホスト材料としては、良好な成膜性を示し、かつ、ドーパント材料の良好な分散性を確保可能な化合物が好ましく用いられる。ホスト化合物は、ドーパント化合物であるビフェニル誘導体よりも大きなバンドギャップを有するものが好適に選択される。上記のビフェニル誘導体が青色発光ドーパントとして用いられる場合、ホスト化合物としては、青色発光ホストとして使用可能な各種の化合物が特に好適に用いられる。特に、上記ビフェニル誘導体は蛍光ドーパントとして優れた特性を有することから、ホスト材料としては蛍光ホスト材料が好ましく用いられる。

## 【0051】

ホスト材料の具体例としては、9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(ADN)、2-メチル-9,10-ビス(ナフタレン-2-イル)アントラセン(MADN)10

10

20

30

40

50

、10' ジ(4 トリル) 9, 9' ビアントラセニル(B A B T)等のアントラセン誘導体; 4, 4' N, N' ジカルバゾール ビフェニル(C B P)等のカルバゾール誘導体; アリールシラン系化合物; 酸化リン系化合物; オキサジアゾール系化合物; キノリノール系金属錯体等が挙げられる。ホスト材料は、種の材料を単独で用いてもよい、2種以上の材料を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0052】

発光層の形成方法は特に限定されず、真空蒸着法や転写法等のドライプロセスの他、コーティング法や印刷法等のウェットプロセスを採用することができる。上記ビフェニル誘導体は低分子であり、良好な製膜性を示すことから、本発明においては、真空蒸着法が好適に用いられる。真空蒸着法においては、ホスト材料とドーパント材料を共蒸着し、その際の蒸着速度を制御することにより、所望の蒸着比(ドーパ濃度)を実現することができる。

10

#### 【0053】

<正孔注入層および正孔輸送層>

図2に示すように、機能層5は、発光層12と陽極4との間に、正孔注入層10や、正孔輸送層11を有していてもよい。また、図示されていないが、正孔輸送層11と発光層12との間に、さらに電子阻止層等を有していてもよい。

#### 【0054】

正孔注入性および正孔輸送性の材料は、ラジカルカチオン化し易い化合物が好ましく、例えば、アリールアミン系化合物、イミダゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、オキサゾール系化合物、トリアゾール系化合物、カルコン系化合物、スチリルアントラセン系化合物、スチルベン系化合物、テトラアリールエテン系化合物、トリアリールアミン系化合物、トリアリールエテン系化合物、トリアリールメタン系化合物、フタロシアニン系化合物、フルオレノン系化合物、ヒドラジン系化合物、カルバゾール系化合物、N ビニルカルバゾール系化合物、ピラゾリン系化合物、ピラゾロン系化合物、フェニルアントラセン系化合物、フェニレンジアミン系化合物、ポリアリールアルカン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリフェニレンビニレン系化合物等が挙げられる。

20

#### 【0055】

特に、アリールアミン化合物は、ラジカルカチオン化し易いことに加えてホール移動度が高く、正孔注入層あるいは正孔輸送層の材料として適している。アリールアミン化合物を含有するホール輸送材料の中でも、4, 4' ビス[N (2 ナフチル) N フェニル アミノ]ビフェニル(N P D)等のトリアリールアミン誘導体が好ましい。

30

#### 【0056】

上記の他に、正孔注入層10を構成する材料としては、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化ルテニウム、酸化マンガン等の金属酸化物や、2, 3, 6, 7, 10, 11, ヘキサシアノ 1, 4, 5, 8, 9, 12 ヘキサアザトリフェニレン(H A T (C N)<sub>6</sub>)、2, 3, 5, 6 テトラフルオロ 7, 7, 8, 8 テトラシアノ キノジメタン(F 4 - T C N Q)等を用いてもよい。また、三酸化モリブデンとN, N' ビス(ナフタレン 1 イル) N, N' ビス(フェニル) ベンジジン(略称: N P B)との混合層等、金属酸化物と有機化合物の混合物を正孔注入層10として採用してもよい。

40

#### 【0057】

<電子輸送層および電子注入層>

図2に示すように、機能層5は、発光層12と陰極6との間に、電子注入層16や電子輸送層15を有していてもよい。また、図示されていないが、電子輸送層15と発光層12との間に、さらに正孔阻止層等を有していてもよい。正孔阻止層を構成する材料としては、例えば、2, 9 ジメチル 4, 7 ジフェニル 1, 10 フェナントロリン(通称: パトクプロイン、B C P)等が挙げられる。

#### 【0058】

電子輸送性層の材料としては、ラジカルアニオン化し易い化合物が好ましく、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、

50

カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタンおよびアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等、チアジアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体等が挙げられる。電子輸送材料の具体例としては、4,7 ジフェニル 1,10 フェナントロリン (Bphen)、2,2',2'' (1,3,5 ベンジントリイル) トリス (1 フェニル 1 H ベンズイミダゾール) (TPBi)、3 (4 ビフェニル) 4 フェニル 5 tert ブチルフェニル 1,2,4 トリアゾール (TAZ)、トリス [ (8 ハイドロキシキノリナート) ] アルミニウム錯体 (Alq<sub>3</sub>)、10 ベンゾ [h] キノリノール ベリリウム錯体 (BeBq<sub>2</sub>) 等が挙げられる。

#### 【0059】

電子注入層を構成する材料としては、Li 等のアルカリ金属；Mg、Ca 等のアルカリ土類金属；1 種以上の前記金属を含む合金；前記金属の酸化物、ハロゲン化物、および炭酸化物；ならびにこれらの混合物が挙げられる。具体的には、8 ヒドロキシキノリノラト (リチウム) (Li q)、フッ化リチウム (Li F)、等が挙げられる。

#### 【0060】

##### < 有機 EL 素子の形成 >

図 2 に示す有機 EL 素子 2 は、透明基板 3 上に形成された透明電極層 4 上に、機能層 5 (正孔注入層 10、正孔輸送層 11、発光層 12、電子輸送層 15、および電子注入層 16)、ならびに裏面電極層 6 を順次積層することにより製造することができる。機能層 5 を構成する各層の成膜方法は特に制限されず、真空蒸着法やコーティング法、印刷法等の適宜の方法によって形成することができる。このようにして製造された有機 EL 素子 2 は、封止部 7 によって封止され、有機 EL 装置 1 となる。

#### 【0061】

なお、図 2 では、機能層 5 が 5 つの層からなる構成について説明したが、本発明は当該実施形態に限定されるものではない。例えば、正孔注入層 10、正孔輸送層 11、電子輸送層 15、電子注入層 16 の一部または全部が省略された構成でもよい。また、前述のごとく、発光層 12 の前後に正孔阻止層や電子阻止層が設けられていてもよい。

#### 【0062】

図 2 では、機能層 5 が 1 つの発光層 12 を有する形態が図示されているが、本発明の有機 EL 素子は、2 以上の発光層を有するスタック型でもよい。スタック型の有機 EL 素子では、少なくとも 1 つの発光層が上記のビフェニル誘導体を含むことが好ましい。本発明の有機 EL 素子は単色発光素子であってもよいし、異なる発光を示す複数の発光層を持つ多色発光素子であってもよく、白色発光素子であってもよい。

#### 【0063】

本発明の有機 EL 素子は、有機 EL 照明や有機 EL 表示装置等に好適に用いられる。有機 EL 照明は、住宅等の一般照明のみならず、液晶表示装置のバックライト、デジタルスチルカメラ等の電子機器や内視鏡用の光源、画像処理等の医療分野、露光装置や通信設備等の産業機器等の特殊照明としての応用も可能である。

#### 【実施例】

#### 【0064】

以下に、ビフェニル誘導体の合成例および有機 EL 素子の作製例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

#### 【0065】

##### [ 合成例 ] ビフェニル誘導体の合成

本合成例では、カップリング反応により、下記のビフェニル誘導体 (化合物 1 ~ 11) を合成した。化合物 1, 3, 7, 11 の具体的な合成手順を、合成例 1 ~ 4 に示す。なお、化合物 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10 についても、下記合成例 1 ~ 4 と同様の手順により合成を行った。

#### 【0066】

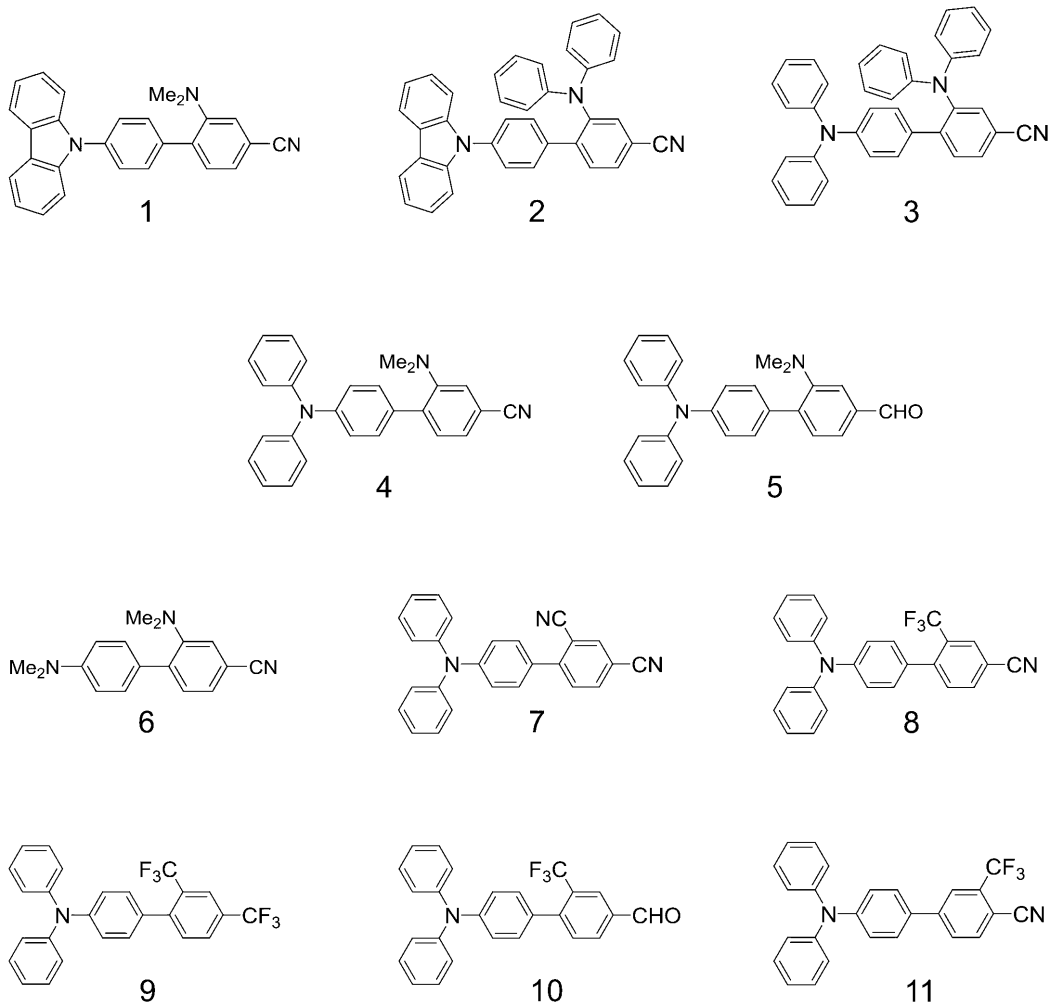
10

20

30

40

## 【化 6】



## 【 0 0 6 7 】

## [ 合成例 1 ] 化合物 1 の合成

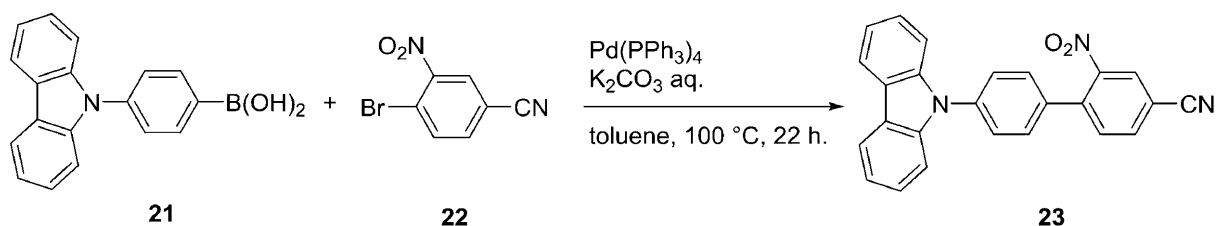
本合成例では、下記の手順にしたがって、4-シアノ-2-ジメチルアミノ-4'-カルバゾイルビフェニル（上記化合物 1）を合成した。

## 【 0 0 6 8 】

80 mL シュレンク管に、下記化合物 21 (1.7 g, 5.9 mmol)、および下記化合物 22 (1.2 g, 5.4 mmol)を加え、脱気、アルゴン置換を 1 回ずつ行った。そこに、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.30 g, 0.27 mmol)を加え、脱気、アルゴン置換を 3 回ずつ行った。アルゴンガスをフローしながら、トルエン(10 mL)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  aq. (3.0 M, 7.8 mL, 22 mmol)を加え、100 °C で 22 時間撹拌した。その後、反応溶液を室温に戻し、蒸留水 (100 mL)、ジクロロメタン (100 mL × 3) を用いて有機相を抽出し、無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧留去を行った。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、下記化合物 23 (1.3 g, 3.3 mmol, 61%) を黄色固体として得た。

## 【 0 0 6 9 】

## 【化 7】



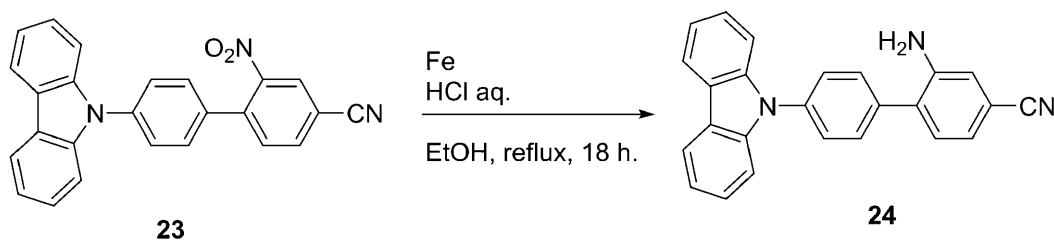
## 【 0 0 7 0 】

200 mLナスフラスコに、上記で得られた化合物 2 3 (1.3 g, 3.3 mmol)、鉄粉 (1.8 g, 33 mmol) および エタノール (100 mL) を加えた。そこに、HCl aq. (6.0 M, 5.5 mL, 33 mmol) を加え、90 °C で18時間還流した。ジムロートを外し、加熱温度を 110 °C まで上げ、エタノールを蒸発させた。そこへ、sat. NaHCO<sub>3</sub> aq. を加えて塩基性にしてから CHCl<sub>3</sub> (100 mL) を加えた。不溶物を濾過で除き、CHCl<sub>3</sub> (100 mL × 2) を用いて濾液から有機相を抽出した。有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧留去した後、真空乾燥して、下記化合物 2 4 (1.1 g, 3.1 mmol, 94%) を無色固体として得た。

## 【 0 0 7 1 】

## 【 化 8 】

10



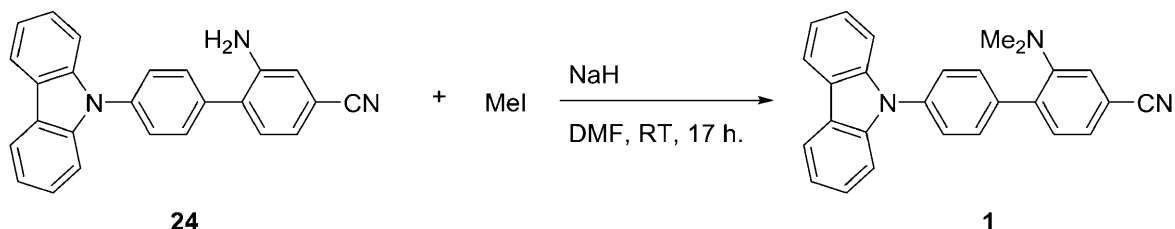
## 【 0 0 7 2 】

フレイムドライした80 mLシュレンク管に、上記化合物 2 4 (1.0 g, 2.8 mmol)、および NaH (0.33 g, 8.3 mmol) を加え、脱気、アルゴン置換を3回ずつ行った。アルゴンガスをフローしながら無水 DMF (10 mL)、およびヨードメタン (0.35 mL, 5.7 mmol) を加え、室温で17 時間撹拌した。メタノールを加えて反応を停止し、蒸留水とジクロロメタン (100 mL × 3) を用いて有機相を抽出した。有機相を飽和食塩水 (50 mL) と無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧留去して粗生成物を黄色固体として得た。この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー、GPC、再結晶 (CHCl<sub>3</sub> : Hex) により精製し、目的の化合物 1 (0.62 g, 1.6 mmol, 58%) を無色固体として得た。

20

## 【 0 0 7 3 】

## 【 化 9 】



30

## 【 0 0 7 4 】

化合物 1 のCDCl<sub>3</sub> 溶液の<sup>1</sup>H-NMRを測定したところ、次の結果が得られた。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):     = 2.67 (s, 6H), 7.29 - 7.34 (m, 4H), 7.38 - 7.49 (m, 5H), 7.64 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.79 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.17 (d, J = 8.4 Hz, 2H).

40

## 【 0 0 7 5 】

## [ 合成例 2 ] 化合物 3 の合成

本合成例では、下記の手順にしたがって、4 シアノ 2 ジフェニルアミノ 4 ' ジフェニルアミノビフェニル (上記化合物 3 ) を合成した。

## 【 0 0 7 6 】

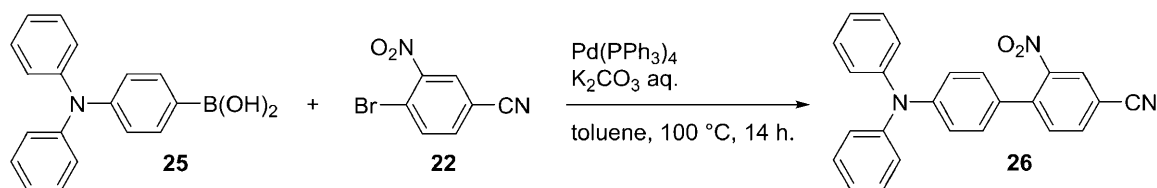
80 mLシュレンク管に、下記化合物 2 5 (1.9 g, 6.6 mmol)、および下記化合物 2 2 (1.4 g, 6.3 mmol) を加え、脱気、アルゴン置換を1回ずつ行った。そこに、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.36 g, 0.21 mmol) を加え、脱気、アルゴン置換を3回ずつ行った。アルゴンガスをフローしながら、トルエン (10 mL)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aq. (3.0 M, 6.3 mL, 19 mmol) を加え、100 °C で14 時間撹拌した。その後、反応溶液を室温に戻し、蒸留水 (100 mL)、CHCl<sub>3</sub> (100 mL

50

×3) を用いて有機相を抽出し、無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧留去を行った。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記化合物 26 (1.8 g, 4.6 mmol, 76%) を赤色固体として得た。

【0077】

【化10】



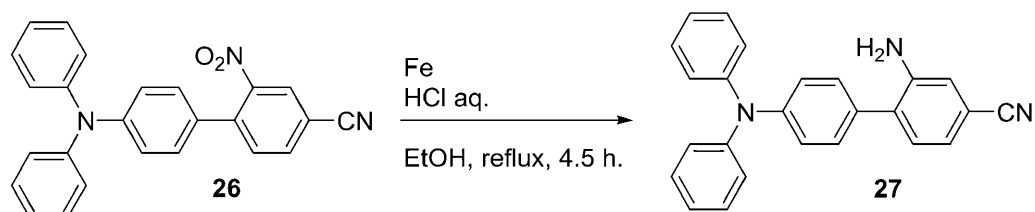
10

【0078】

200 mLナスフラスコに、上記で得られた化合物 26 (1.8 g, 4.6 mmol)、鉄粉 (0.26 g, 46 mmol) およびエタノール (100 mL) を加えた。そこに、HCl aq. (6.0 M, 7.6 mL, 46 mmol) を加え、90 °C で4.5時間還流した。ジムロートを外し、加熱温度を 110 °C まで上げ、エタノールを蒸発させた。そこへ、sat. NaHCO<sub>3</sub> aq. を加えて塩基性にしてから、CHCl<sub>3</sub> (100 mL) を加えた。不溶物を濾過で除き、CHCl<sub>3</sub> (100 mL × 2) を用いて有機相を抽出した。有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧留去した後、真空乾燥して下記化合物 27 (1.5 g, 4.0 mmol, 88%) を無色固体として得た。

【0079】

【化11】



20

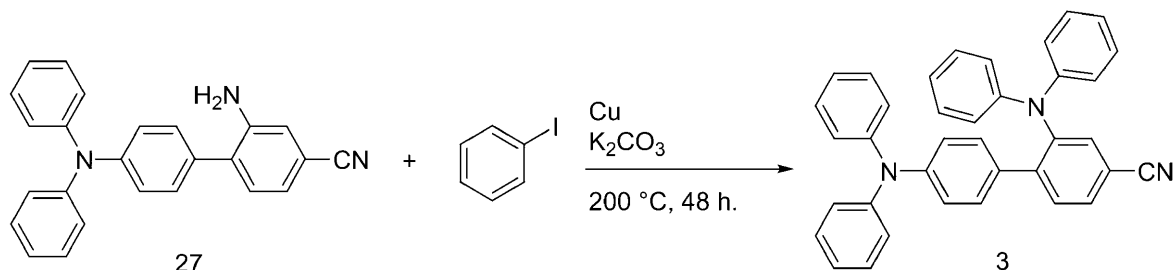
【0080】

フレイムドライした80 mLシュレンク管に、上記化合物 27 (1.5 g, 4.0 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.2g, 16 mmol)、および銅粉 (76 mg, 1.2 mmol) を加え、脱気、アルゴン置換を3回ずつ行った。その後、ヨードベンゼン (15 mL) を加え、200 °C で48 時間攪拌した。反応液を室温に冷却し、CHCl<sub>3</sub> (50 mL) を加えて、不溶物を濾過により除去した。濾液を減圧留去し、(過剰のヨードベンゼンを含む) 粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hex : EtOAc = 100 : 0 to 1 : 1) で精製し、目的の化合物 3 (1.6 g, 3.1 mmol, 70%) を無色固体として得た。

30

【0081】

【化12】



40

【0082】

化合物 3 のCDCl<sub>3</sub> 溶液の<sup>1</sup>H-NMRを測定したところ、次の結果が得られた。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): = 6.81 - 6.87 (m, 6H), 6.91 - 7.02 (m, 9H), 7.07 - 7.22 (m, 7H), 7.41 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.53 (s, 1H).

【0083】

50

【合成例 3】化合物 7 の合成

本合成例では、下記の手順にしたがって、2,4-ジシアノ-4'-ジフェニルアミノ  
ビフェニル（上記化合物 7）を合成した。

【0084】

200 mLナスフラスコにアニリン（0.91 mL, 10 mmol）および  $\text{CHCl}_3$ （100 mL）を加え、  
アイスバスで  $0^\circ\text{C}$  に冷却した。そこへ N-ブロモスクシンイミド（NBS, 3.7 g, 21 mmol）  
を加え、アイスバスにつけたまま、12時間撹拌した。反応液に sat.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  aq. を加  
えて反応を停止し、有機相を蒸留水（100 mL  $\times$  2）で洗浄した。有機相を減圧留去し、シ  
リカゲルカラムクロマトグラフィーでスクシンイミドを取り除き、下記化合物 28 を無色  
の粗生成物として得た。

10

【0085】

粗生成物 28 の入った 200 mLナスフラスコに、6 M  $\text{HCl}$  aq.（6 mL）および蒸留水（100  
mL）を加え、アイスバスで  $0^\circ\text{C}$  に冷却した。ここへ、蒸留水（5 mL）に溶解した  $\text{NaNO}_2$   
（0.83 g, 12 mmol）をゆっくり滴下し、2 時間撹拌した。その後、 $\text{CuCl}$ （1.2 g, 12 mmol）  
を加え、アイスバスを外し  $60^\circ\text{C}$  で 16 時間撹拌した。得られた反応溶液にジクロロ  
メタン（100 mL）を加え、28%アンモニア水（100 mL  $\times$  2）を用いて有機相を洗浄した。  
有機相を減圧留去した後、真空乾燥して、下記化合物 29 を赤色固体の粗生成物として得  
た。

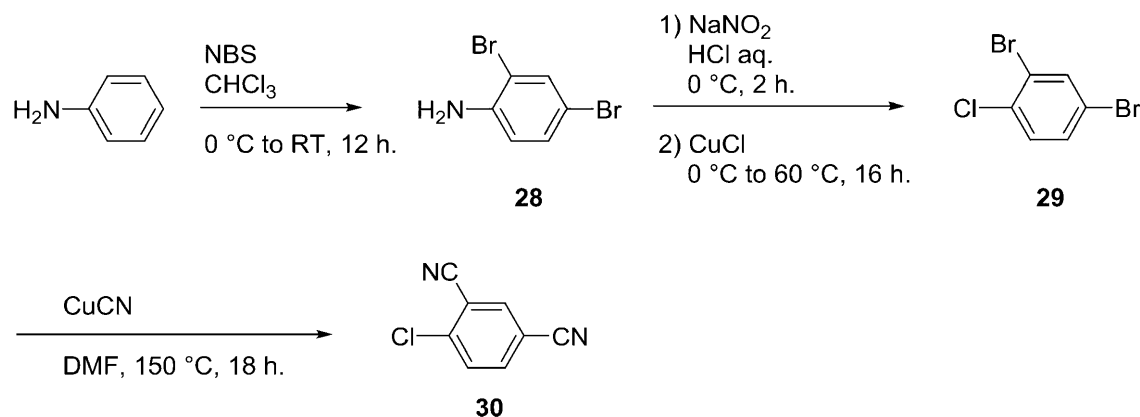
【0086】

粗生成物 29 の入ったナスフラスコに、DMF（75 mL）および  $\text{CuCN}$ （1.9 g, 21 mmol）  
を加え、 $150^\circ\text{C}$  で 18 時間撹拌した。反応液を室温に戻した後、減圧蒸留で DMF を除き  
、 $\text{CHCl}_3$ （100 mL）を加え、28%アンモニア水（100 mL  $\times$  3）で有機相を洗浄した。有機相  
を飽和食塩水（100 mL）と無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧留去した。得られた粗生  
成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記化合物 30（0.27 g, 1.7 mmol）  
を無色固体として得た。これら 3 工程の収率は 17%であった。

20

【0087】

【化 13】



30

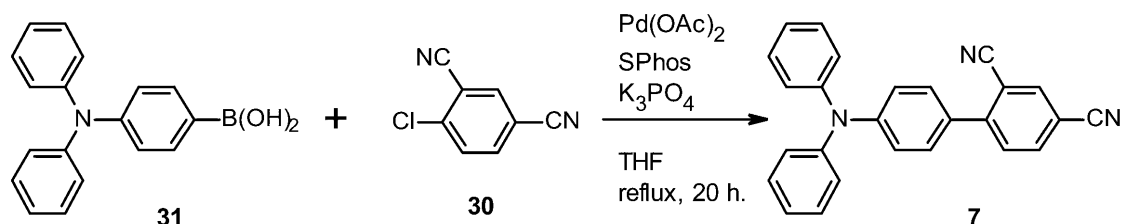
【0088】

80 mLシュレンク管に、上記化合物 30（0.60 g, 3.7 mmol）、下記化合物 31（1.2 g, 4.1 mmol）、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ （42 mg, 0.19 mmol）、SPhos（0.15 g, 0.37 mmol）、および  $\text{K}_3\text{PO}_4$   
（1.6 g, 7.8 mmol）を加え、脱気、アルゴン置換を 3 回ずつ行った。ここへ THF（20 mL）  
を加え、20時間加熱還流した。反応終了後、蒸留水を加え、 $\text{CHCl}_3$ （100 mL  $\times$  3）で有機  
相を抽出した。有機相を飽和食塩水（100 mL）と無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧留  
去した。得た黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーと GPC で精製し、目的の化  
合物 7（0.88 g, 2.4 mmol, 65%）を黄色固体として得た。

40

【0089】

【化 1 4】



【 0 0 9 0 】

化合物 7 の  $\text{CDCl}_3$  溶液の  $^1\text{H}$ -NMR を測定したところ、次の結果が得られた。

10

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): = 7.10 - 7.19 (m, 7H), 7.30 - 7.34 (m, 4H), 7.43 - 7.45 (m, 2H), 7.64 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.86 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.01 (s, 1H).

【 0 0 9 1 】

〔合成例 4〕化合物 11 の合成

本合成例では、下記の手順にしたがって、4-シアノ-3-トリフルオロメチル-4'-ジフェニルアミノビフェニル（上記化合物 11）を合成した。

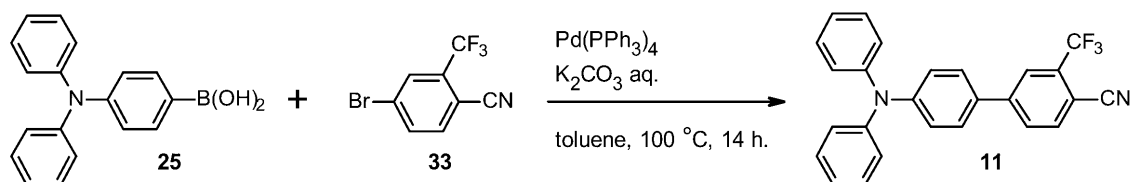
【 0 0 9 2 】

80 mLシュレンク管に、下記化合物 2 5 (1.0 g, 3.5 mmol)、および下記化合物 3 3 (0.76 g, 3.2 mmol) を加え、脱気、アルゴン置換を 1 回ずつ行った。そこに、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.11 g, 9.6 μmol) を加え、脱気、アルゴン置換を 3 回ずつ行った。アルゴンガスをフローしながら、トルエン (10 mL)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aq. (3.0 M, 3.2 mL, 9.6 mmol) を加え、100 °C で 14 時間撹拌した。その後、反応溶液を室温に戻し、蒸留水 (100 mL)、酢酸エチル (100 mL × 3) を用いて有機相を抽出し、無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧留去を行った。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記化合物 1 1 (0.97 g, 2.3 mmol, 73%) を黄色固体として得た。

20

【 0 0 9 3 】

【化 1 5】



30

【 0 0 9 4 】

化合物 11 の  $\text{CDCl}_3$  溶液の  $^1\text{H}$ -NMR を測定したところ、次の結果が得られた。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): = 7.09 - 7.16 (m, 8H), 7.29 - 7.33 (m, 4H), 7.47 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.81 - 7.87 (m, 2H), 7.95 (s, 1H).

【 0 0 9 5 】

「化合物の発光特性の評価」

上記実施例および比較例で得られたそれぞれの化合物の微結晶を試料として、絶対 PL 量子収率測定装置（浜松ホトニクス社製 型番：C9920-02）を用いて、室温（25℃）での微結晶の発光量子収率および発光極大波長を測定した。また、各化合物を PMMA 中に分散したフィルムでの発光量子収率および発光極大波長を測定した。結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 9 6 】



【表 1】

化合物	置換基				発光特性		
	4'	2	3	4		極大波長 (nm)	量子効率 (%)
1	Cz	Me <sub>2</sub> N	-	CN	結晶	475	62
					PMMA	435	82
2	Cz	Ph <sub>2</sub> N	-	CN	結晶	495	26
					PMMA	450	52
3	Ph <sub>2</sub> N	Ph <sub>2</sub> N	-	CN	結晶	468	52
					PMMA	445	53
4	Ph <sub>2</sub> N	Me <sub>2</sub> N	-	CN	結晶	455	73
					PMMA	438	73
5	Ph <sub>2</sub> N	Me <sub>2</sub> N	-	CHO	結晶	503	16
					PMMA	478	60
6	Me <sub>2</sub> N	Me <sub>2</sub> N	-	CN	結晶	493	45
					PMMA	435	82
7	Ph <sub>2</sub> N	CN	-	CN	結晶	512	40
					PMMA	438	78
8	Ph <sub>2</sub> N	CF <sub>3</sub>	-	CN	結晶	440	67
					PMMA	446	75
9	Ph <sub>2</sub> N	CF <sub>3</sub>	-	CF <sub>3</sub>	結晶	410	23
					PMMA	422	56
10	Ph <sub>2</sub> N	CF <sub>3</sub>	-	CHO	結晶	509	41
					PMMA	473	56
11	Ph <sub>2</sub> N	-	CF <sub>3</sub>	CN	結晶	491	39
					PMMA	420	83

10

20

30

## 【0097】

表 1 に示すように、本発明のビフェニル誘導体は、高い発光量子収率を示した。また、導入する置換基の種類により、発光極大波長を調整し得ることがわかる。さらに、本発明のビフェニル誘導体は、PMMA フィルムに分散させた状態でより高い発光量子収率を示し、かつ波長 500 nm 以下の青色発光領域に発光極大を示すことから、ホストに分散させて用いる有機 EL 用の青色蛍光発光ドーパント材料として、特に有用であることがわかる。

## 【0098】

[ 実施例 1 ] 化合物 1 を用いた有機 EL 素子の作製

パターニングされた ITO 電極（膜厚 80 nm）を有するガラス基板上に、以下の手順で、2 mm × 2 mm の発光領域を有するボトムエミッション型評価素子を作製した。

40

## 【0099】

ITO 電極（陽極）上に、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサシアノ-1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン（HAT(CN)<sub>6</sub>）を真空蒸着により製膜し、膜厚 10 nm の正孔注入層を形成した。その上に、N, N'-ビス（ナフタレン-1-イル）-N, N'-ビス（フェニル）-ベンジジン（NPD）を真空蒸着により製膜し、膜厚 50 nm の正孔輸送層を形成した。

## 【0100】

次に、正孔輸送層の上に、2-メチル-9, 10-ビス（ナフタレン-2-イル）アントラセンと上記化合物 1 とを、94 : 6 の重量比で共蒸着して、膜厚 20 nm の発光層を

50

形成した。

【 0 1 0 1 】

発光層上に、10 ベンゾ[ h ]キノリノール ベリリウム錯体(  $\text{BeBq}_2$  )を、真空蒸着により製膜し、膜厚40nmの電子輸送層を形成した。その上に、電子注入層としてLiFを真空蒸着法により1nmの膜厚で製膜し、その上に陰極としてアルミニウムを100nmの膜厚で形成した。

【 0 1 0 2 】

陰極を形成後、不活性ガス下のグローブボックスに有機EL素子を移動させ、内側に水分ゲッター剤を貼り付けたガラスキャップに硬化性樹脂を塗布し、基板とガラスキャップを貼り合わせた後、樹脂を硬化させて、有機EL素子の封止を行った。封止が完了した有機EL素子を大気圧下に取り出し、電流を通電して、電流 電圧 - 輝度(  $I - V - L$  )特性および発光スペクトルを測定した。

【 0 1 0 3 】

[ 実施例 2 ~ 4 ] 化合物 3 , 7 , 1 1 を用いた有機EL素子の作製

上記実施例1の発光層の形成において、発光ドーパントとして、化合物1に代えて、それぞれ化合物3, 7, 11を用いた。それ以外は実施例1と同様にして、有機EL素子を作製し、評価を行った。

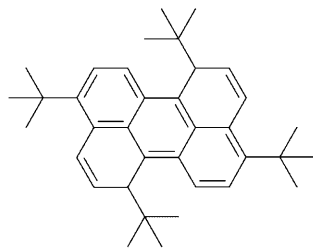
【 0 1 0 4 】

[ 比較例 1 ] ペリレン誘導体を用いた有機EL素子の作製

上記実施例1の発光層の形成において、発光ドーパントとして、化合物1に代えて、2, 5, 8, 11 - テトラ - *tert* - ブチルペリレン(  $\text{TBPe}$  )を用いた。それ以外は実施例1と同様にして、有機EL素子を作製し、評価を行った。

【 0 1 0 5 】

【 化 1 6 】



TBPe

【 0 1 0 6 】

[ 有機EL素子の評価結果 ]

上記実施例および比較例で作製した有機EL素子の、発光輝度1000  $\text{cd} / \text{m}^2$  時における、外部発光量子効率、および発光極大波長を表2に示す。

【 0 1 0 7 】

10

20

30

【表 2】

	発光層 ドーパント材料	発光 極大波長 (nm)	外部発光 量子効率 (%)
実施例1	化合物1	464	1.33
実施例2	化合物3	465	1.58
実施例3	化合物7	483	1.53
実施例4	化合物11	469	2.32
比較例1	TBP <sub>e</sub>	465	1.20

10

## 【0108】

表2の結果から、本発明のビフェニル誘導体を発光ドーパントとして用いた実施例1～4の有機EL素子は、青色発光を示し、比較例よりも高い発光効率を有することが示された。以上のように、本発明のビフェニル誘導体は発光材料として有用であり、特に、ビフェニル誘導体を有機ELの蛍光発光ドーパントとして用いることにより、高い発光効率を示す有機EL素子の実現可能であることが分かる。

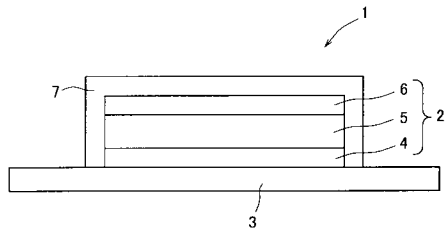
## 【符号の説明】

20

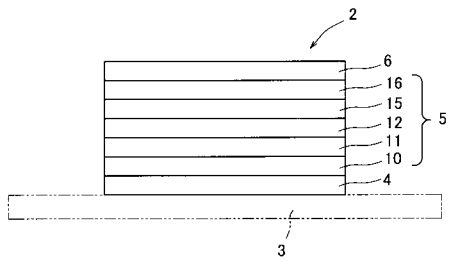
## 【0109】

- 2 有機EL素子
- 4 透明電極層（陽極）
- 5 機能層
- 6 裏面電極層（陰極）
- 12 発光層

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 清水 正毅

京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町 1 番地 国立大学法人京都工芸繊維大学内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB04 CC04 DD53 DD59 DD68 DD69

FF14

专利名称(译)	发光材料和有机EL元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2016166281A</a>	公开(公告)日	2016-09-15
申请号	JP2015046216	申请日	2015-03-09
[标]申请(专利权)人(译)	钟渊化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	Kaneka公司 科技的国立大学法人京都研究所		
[标]发明人	西田将三 清水正毅		
发明人	西田 将三 清水 正毅		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
FI分类号	C09K11/06 C09K11/06.645 C09K11/06.620 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/CC04 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/FF14		
代理人(译)	Shintaku正人 吉本勉		
其他公开文献	JP6529286B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

解决的问题：提供一种新颖的发光材料和使用该发光材料的有机EL元件。  
[解决方案] 本发明的发光材料包含由以下通式 ( I ) 表示的化合物。  
R1是具有与联苯的4-位键合的氮原子的供电子性基团。 R2是选自具有与联苯和卤素的4-位键合的碳原子的取代基组成的组的吸电子基团。 R3是选自具有结合在联苯的2-或3-位上的氮原子的取代基，具有结合于其上的碳原子的取代基和卤素的取代基。 [选择图]无

