

(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2008-297535

(P2008-297535A)

(43) 公開日 平成20年12月11日(2008.12.11)

(51) Int.Cl.

C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
C07C 13/62 (2006.01)
C07C 25/22 (2006.01)

F 1

C09K 11/06
HO5B 33/14
C09K 11/06
C09K 11/06
C07C 13/62

テーマコード(参考)

3K107
4H006
690
645
CSP

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 74 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-202583 (P2007-202583)
(22) 出願日 平成19年8月3日 (2007.8.3)
(31) 優先権主張番号 特願2006-213606 (P2006-213606)
(32) 優先日 平成18年8月4日 (2006.8.4)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号 特願2007-120565 (P2007-120565)
(32) 優先日 平成19年5月1日 (2007.5.1)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

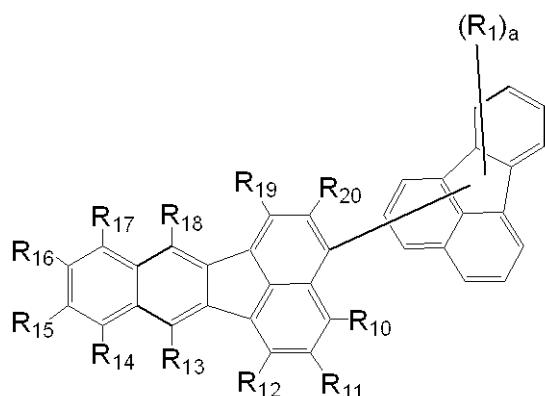
(71) 出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(74) 代理人 100096828
弁理士 渡辺 敏介
(74) 代理人 100110870
弁理士 山口 芳広
(72) 発明者 齊藤 章人
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内
(72) 発明者 村樺 方規
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機発光素子及びベンゾ[*k*]フルオランテン化合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】極めて純度のよい発光色相を呈し、高効率で高輝度、高寿命の光出力を有する有機発光素子を提供する。

【解決手段】有機化合物層のうち少なくとも一層が、下記一般式 [1] で示されるベンゾ[*k*]フルオランテン化合物を少なくとも一種含有する有機発光素子。

[1]

10

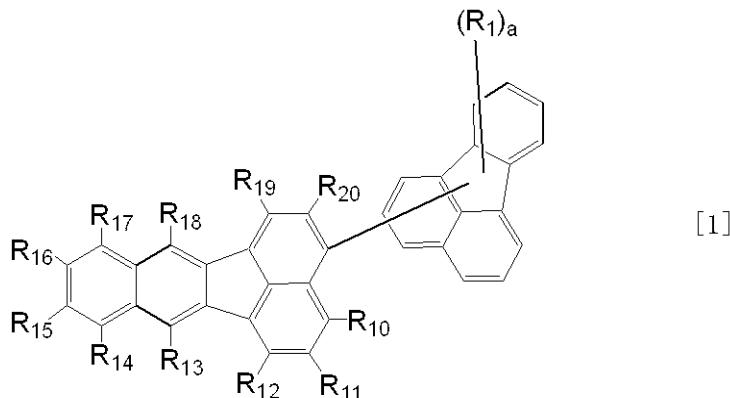
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一方が透明か半透明な陽極および陰極からなる一対の電極間に挟持された有機化合物を含む 1 または複数の層より構成される有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも一層が、下記一般式 [1] で示されるベンゾ [k] フルオランテン化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする有機発光素子。

【化 1】



(一般式 [1]において、 R_1 は、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、複素環基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なっていてもよい。)

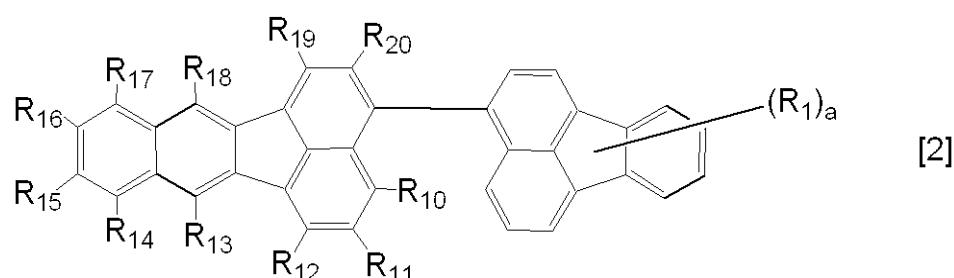
R_{10} 乃至 R_{20} は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、フェニル基、2環の縮合環芳香族基、複素環基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なっていてもよい。

a は 0 以上 9 以下の整数。)

【請求項 2】

前記ベンゾ [k] フルオランテン化合物が下記一般式 [2] で示されることを特徴とする請求項 1 に記載の有機発光素子。

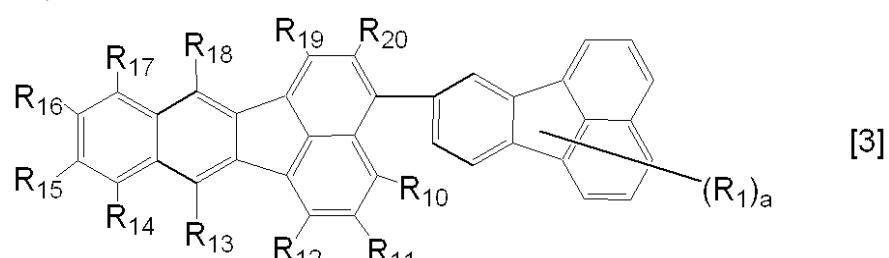
【化 2】



【請求項 3】

前記ベンゾ [k] フルオランテン化合物が下記一般式 [3] で示されることを特徴とする請求項 1 に記載の有機発光素子。

【化 3】



【請求項 4】

前記ベンゾ [k] フルオランテン化合物を含有する層が、更に、該ベンゾ [k] フルオ

10

20

30

40

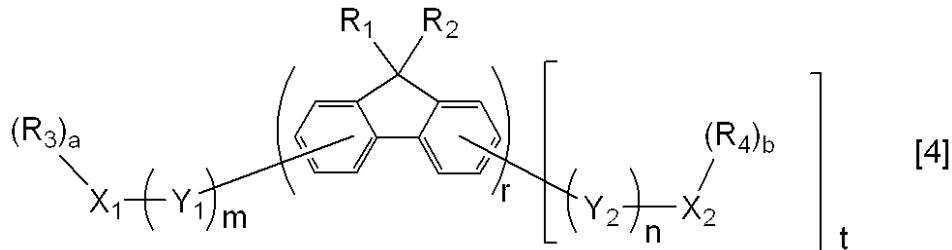
50

ランテン化合物よりもエネルギーギャップの大きい第2の化合物を含むことを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の有機発光素子。

【請求項5】

前記第2の化合物が下記一般式[4]で示されることを特徴とする請求項4に記載の有機発光素子。

【化4】



(一般式[4]において、 R_1 、 R_2 は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基及び複素環基からなる群より選ばれた基であり、 R_1 同士、 R_2 同士は同じであっても異なっていてもよく、また R_1 、 R_2 は互いに同じであっても異なっていてもよい。

R_3 、 R_4 は、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基及び複素環基からなる群より選ばれた基であり、 R_3 同士、 R_4 同士は同じであっても異なっていてもよく、また R_3 、 R_4 は互いに同じであっても異なっていてもよい。

X_1 、 X_2 は置換あるいは無置換のアリール基、複素環基である。a、bは0乃至3の整数。

Y_1 、 Y_2 は置換あるいは無置換のフェニレン基であり、 Y_1 同士、 Y_2 同士は同じであっても異なっていてもよく、また Y_1 、 Y_2 は互いに同じであっても異なっていてもよい。

m、nはそれぞれ1乃至3の整数。

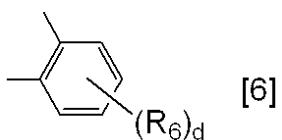
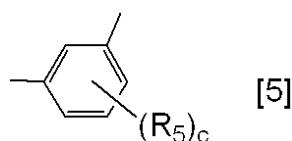
tは0または1。t=0のとき、末端のフルオレニル基の Y_2 が置換する位置には水素原子以外にハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基からなる群より選ばれた基が置換してもよい。

rは1乃至5の整数。)

【請求項6】

前記一般式[4]の Y_1 、 Y_2 が下記一般式[5]あるいは[6]から選ばれる基で示されることを特徴とする請求項5に記載の有機発光素子。

【化5】



(一般式[5]、[6]において、 R_5 、 R_6 は、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基及び複素環基からなる群より選ばれた基であり、 R_5 同士、 R_6 同士は同じであっても異なっていてもよく、また R_5 および R_6 は互いに同じであっても異なっていてもよい。

c、dはそれぞれ0乃至4の整数。)

【請求項7】

前記一般式[4]の Y_1 、 Y_2 が下記一般式[7]で示されることを特徴とする請求項5

10

20

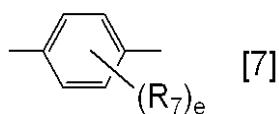
30

40

50

に記載の有機発光素子。

【化6】



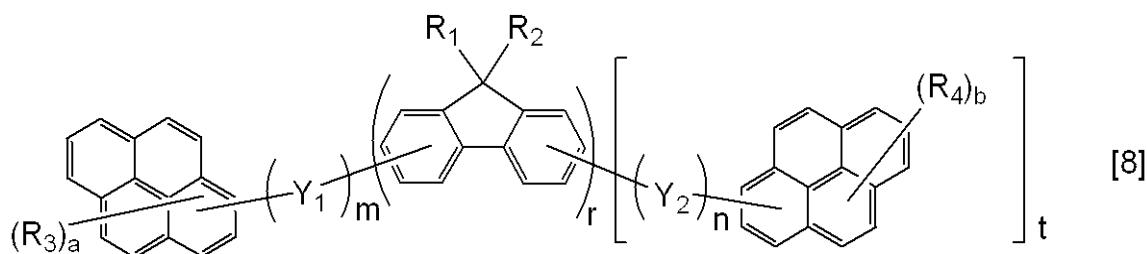
(一般式 [7]において、 R_7 は、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基及び複素環基からなる群より選ばれた基であり、 R_7 同士は同じであっても異なっていてもよい。)

e は0乃至4の整数。)

【請求項8】

前記第2の化合物が下記一般式 [8]で示されることを特徴とする請求項5乃至7の何れかに記載の有機発光素子。

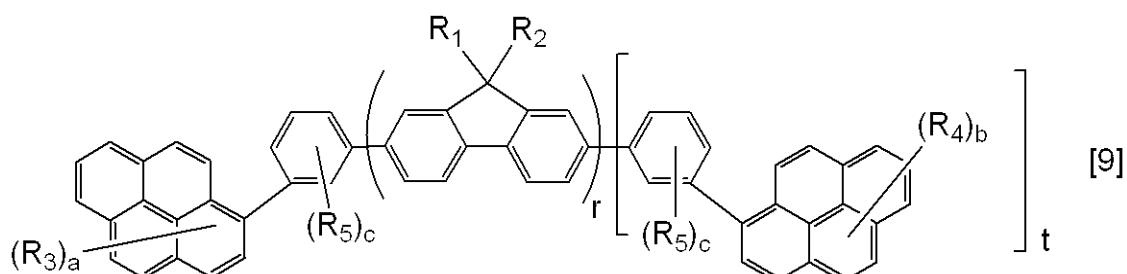
【化7】



【請求項9】

前記第2の化合物が下記一般式 [9]で示されることを特徴とする請求項8に記載の有機発光素子。

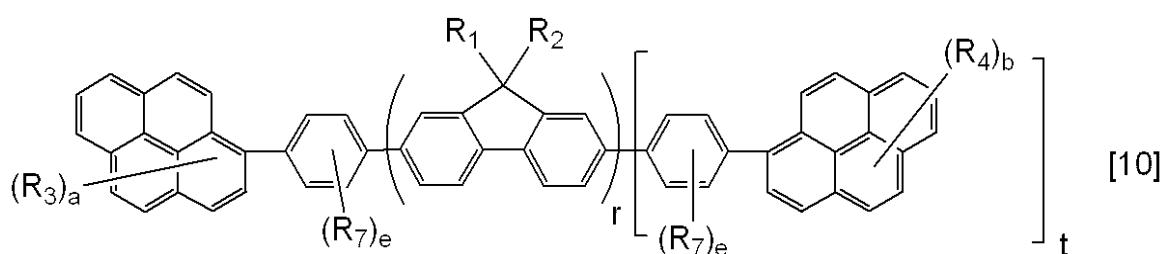
【化8】



【請求項10】

前記第2の化合物が下記一般式 [10]で示されることを特徴とする請求項8に記載の有機発光素子。

【化9】



【請求項11】

前記ベンゾ[k]フルオランテン化合物を含有する層が発光領域のある少なくとも一層であることを特徴とする請求項1乃至10の何れかに記載の有機発光素子。

【請求項12】

前記発光領域のある少なくとも一層が発光層であることを特徴とする請求項11に記載の有機発光素子。

【請求項13】

10

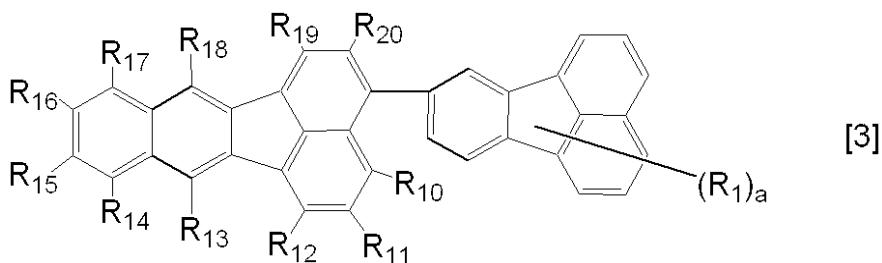
20

30

40

50

下記一般式 [3] で示されることを特徴とするベンゾ [k] フルオランテン化合物。
【化 1 0】



(一般式 [3]において、R₁は、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、複素環基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なっていてもよい。) 10

R₁₀乃至R₂₀は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、2環の縮合環芳香族基、複素環基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なっていてもよい。

aは0以上9以下の整数。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ベンゾ [k] フルオランテン化合物を用いた発光素子及びベンゾ [k] フルオランテン化合物に関する。 20

【背景技術】

【0 0 0 2】

有機発光素子は、陽極と陰極間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟持させて、各電極から電子およびホール（正孔）を注入することにより、蛍光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態にもどる際に放射される光を利用する素子である。

【0 0 0 3】

有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることから、広汎な用途への可能性を示唆している。しかしながら、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体や湿気などによる劣化等の耐久性の面で未だ多くの問題がある。フルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合、現状では更なる長寿命の、高変換効率、高色純度の青、緑、赤色発光が必要であり、種々の提案がされている。 30

【0 0 0 4】

本発明に関連する化合物に関連した特許文献として特許文献1乃至3が挙げられるが、本発明に関する開示はない。

【0 0 0 5】

【特許文献1】特開2002-25776号公報

【特許文献2】特開平11-12205号公報

【特許文献3】特開2000-178212号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

本発明の目的は、極めて純度のよい発光色相を呈し、高効率で高輝度、高寿命の光出力を有する有機発光素子用化合物及び該化合物を用いた有機発光素子を提供することにある。さらには製造が容易かつ比較的安価に作成可能な有機発光素子を提供する事にある。 40

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 7】

本発明者等は、上述の課題を解決するために銳意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0 0 0 8】

10

20

30

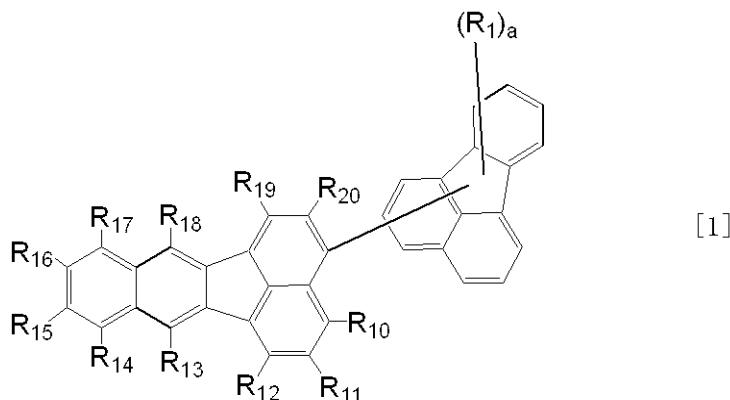
40

50

すなわち、本発明の有機発光素子は、少なくとも一方が透明か半透明な陽極および陰極からなる一対の電極間に挟持された有機化合物を含む1または複数の層より構成される有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも一層が、下記一般式[1]で示されるベンゾ[k]フルオランテン化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする。

【0009】

【化1】



【0010】

(一般式[1]において、R₁は、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、複素環基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なっていてもよい。)

【0011】

R₁₀乃至R₂₀は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、フェニル基、2環の縮合環芳香族基、複素環基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なっていてもよい。

【0012】

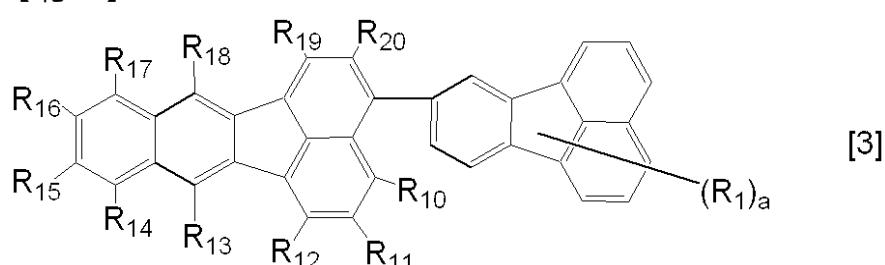
aは0以上9以下の整数。)

【0013】

また、本発明のベンゾ[k]フルオランテン化合物は、下記一般式[3]で示されることを特徴とする。

【0014】

【化2】



【0015】

(一般式[3]において、R₁は、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、複素環基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なっていてもよい。)

【0016】

R₁₀乃至R₂₀は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、2環の縮合環芳香族基、複素環基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なっていてもよい。

【0017】

aは0以上9以下の整数。)

【発明の効果】

【0018】

本発明の有機発光素子及び化合物は、低い印加電圧で高効率な発光を与えると共に、高い熱的安定性をもち、優れた耐久性も得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明に関して詳細に説明する。

【0020】

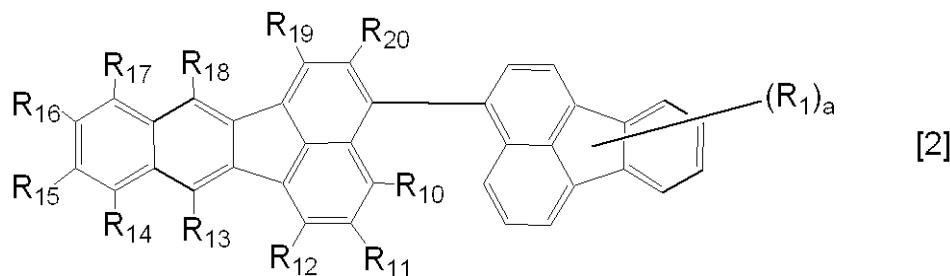
まず、本発明の有機発光素子において使用されるベンゾ[*k*]フルオランテン化合物について説明する。

【0021】

本発明のベンゾ[*k*]フルオランテン化合物は、一般式[1]で示される。ベンゾ[*k*]フルオランテン環3位へ結合するフルオランテン環の置換位置は特に問わないで使用でき、具体的には下記一般式[2]及び[3]、さらに一般式[11]乃至[13]で示される。

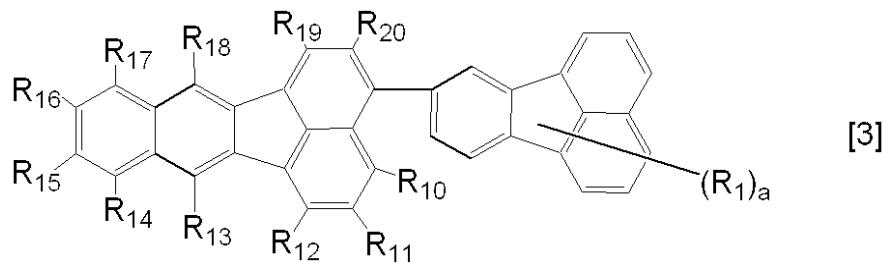
【0022】

【化3】



【0023】

【化4】



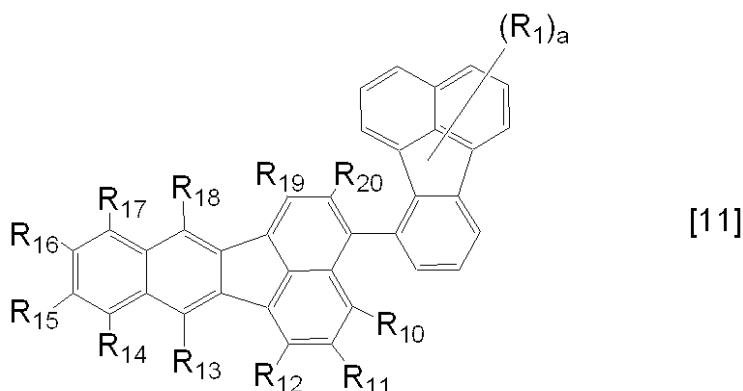
【0024】

10

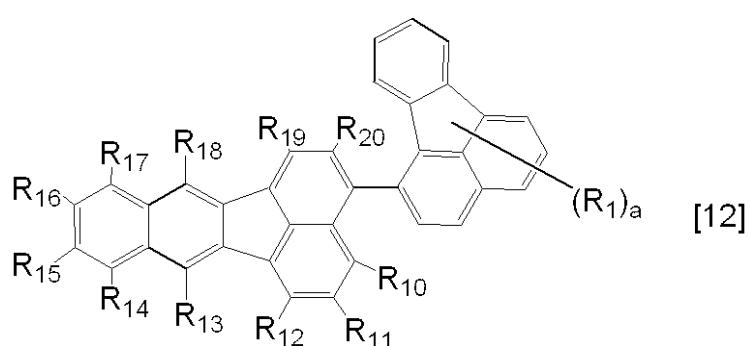
20

30

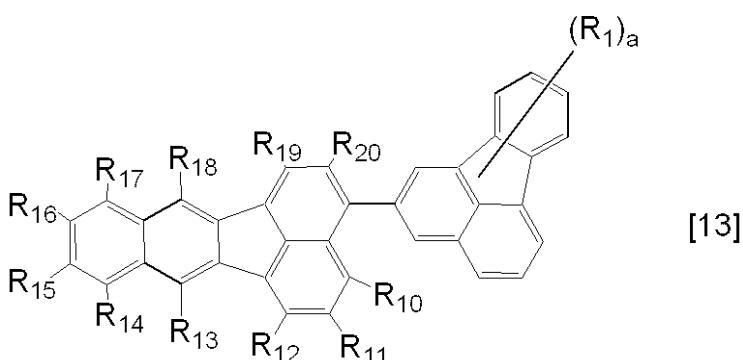
【化5】



10



20



30

【0025】

ベンゾ[*k*]フルオランテン環上の置換基が置換フェニルである場合、凝集による濃度消光を抑制するには、オルト位に置換基を有する化合物が特に好ましい。これは、オルト位の置換基による立体反撥によりベンゾフルオランテン環平面からフェニルが立つ構造をとることによる。

【0026】

本発明において使用されるベンゾ[*k*]フルオランテン化合物は有機発光素子用材料として使用できる。その中で、発光層用として使用する場合、発光層において単独で用いること、及びドーパント(ゲスト)材料、ホスト材料の目的で使用でき、高効率発光し、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい素子を得ることができる。

【0027】

発光層が、キャリア輸送性のホスト材料とゲストからなる場合、発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

1. 発光層内での電子・ホールの輸送。
2. ホストの励起子生成。
3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達。
4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動。

【0028】

40

50

それぞれの過程における所望のエネルギー移動や、発光はさまざまな失活過程と競争でおこる。

【0029】

E L 素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言うまでもない。しかしながら、ホスト - ホスト間、あるいはホスト - ゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的にできるかも大きな問題となる。また、通電による発光劣化は今のところ原因は明らかではないが、少なくとも発光中心材料そのもの、または、その周辺分子による発光材料の環境変化に関連したものと想定される。

【0030】

そこで本発明者らは種々の検討を行い、フルオランテンとベンゾフルオランテンを一つの単結合で直接結合した化合物を、特に発光層のホストまたはゲストに用いた素子が高効率の青色発光を呈し、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さいことを見出した。

【0031】

本発明において使用されるベンゾ [k] フルオランテン化合物の基本骨格を有する化合物、3 - (8 - フルオランテニル) - ベンゾ [k] フルオランテンについて分子軌道計算を行った。その結果、LUMO 軌道がフルオランテンからベンゾフルオランテンへ広がり、HOMO 軌道がベンゾフルオランテンに局在することを示唆した。本計算により、フルオランテンからベンゾフルオランテンのLUMO 軌道による電子トラップ性、CT性による発光色改善が期待できることを考慮した。

【0032】

さらに、分子間の縮合環芳香族基同士の相互作用による濃度消光を抑制するため、縮合環芳香族基にtert - プチル基等の立体障害基を導入することも量子収率向上に好ましい。

【0033】

本発明の化合物は、ベンゾ [k] フルオランテン環3位へ結合するフルオランテン環の置換位置を問わず使用できるが、ペリ位による立体障害、回転束縛に対する効果、さらに合成プロセスを考慮するとフルオランテン環は3位で置換していることが好ましい。

【0034】

上記一般式 [1] 乃至 [3] 、一般式 [11] 乃至 [13] において、水素置換基は、重水素で置き換わってもよい。

【0035】

また、置換あるいは未置換のアルキル基としては、例えば以下のものが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0036】

メチル基、メチル - d₁ 基、メチル - d₃ 基、エチル基、エチル - d₅ 基、n - プロピル基、n - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、n - デシル基、iso - プロピル基、iso - プロピル - d₇ 基、iso - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、tert - ブチル - d₉ 基、iso - ペンチル基、ネオペンチル基、tert - オクチル基、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、2 - フルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、3 - フルオロプロピル基、パーフルオロプロピル基、4 - フルオロブチル基、パーフルオロブチル基、5 - フルオロペンチル基、6 - フルオロヘキシル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、2 - クロロエチル基、2, 2, 2 - トリクロロエチル基、4 - クロロブチル基、5 - クロロペンチル基、6 - クロロヘキシル基、プロモメチル基、2 - プロモエチル基、ヨードメチル基、2 - ヨードエチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシリル基、4 - フルオロシクロヘキシリル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等

【0037】

置換あるいは未置換のアラルキル基としては、例えば以下のものが挙げられるが、もち

10

20

30

40

50

ろんこれらに限定されるものではない。

【0038】

ベンジル基、2-フェニルエチル基、2-フェニルイソプロピル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、2-(1-ナフチル)エチル基、2-(2-ナフチル)エチル基、9-アントリルメチル基、2-(9-アントリル)エチル基、2-フルオロベンジル基、3-フルオロベンジル基、4-フルオロベンジル基、2-クロロベンジル基、3-クロロベンジル基、4-クロロベンジル基、2-プロモベンジル基、3-プロモベンジル基、4-プロモベンジル基等

【0039】

置換あるいは未置換のフェニル基としては、例えば以下のものが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。 10

【0040】

フェニル基、フェニル-d₅基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エチルフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、メシチル基、3-is o-プロピルフェニル基、3-ter t-ブチルフェニル基、4-is o-プロピルフェニル基、4-ter t-ブチルフェニル基、4-シアノフェニル基、4-(ジ-p-トリルアミノ)フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基等 20

【0041】

置換あるいは無置換の2環の縮合環芳香族基としては、ナフチル基、アズレン基、ヘプタレン基等があげられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0042】

置換あるいは未置換の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0043】

ピロリル基、ピリジル基、ピリジル-d₅基、ビピリジル基、メチルピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、ターピロリル基、チエニル基、チエニル-d₄基、ターチエニル基、プロピルチエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル-d₇基、フリル基、フリル-d₄基、ベンゾフリル基、イソベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾフリル-d₇基、キノリル基、キノリル-d₆基、イソキノリル基、キノキサリニル基、ナフチリジニル基、キナゾリニル基、フェナントリジニル基、インドリジニル基、フェナジニル基、カルバゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基等 30

【0044】

ハロゲン基としては、フッ素基、塩素基、臭素基、ヨウ素基が挙げられる。

【0045】

上記置換基がさらに有しても良い置換基としては、例えば以下のものが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。 40

【0046】

メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基、ビフェニル基などのアリール基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基などの複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジアニソリルアミノ基などのアミノ基、上記記載の置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基を有するアルキルオキシ基、アラルキルオキシ基、置換あるいは未置換のアリール基、複素環基を有するアリールオキシ基が挙げられ、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、2-エチル-オクチルオキシ基、フェノキシ基、4-ter t-ブチルフェノキシ基、ベンジルオキシ基、チエニルオキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素基などの 50

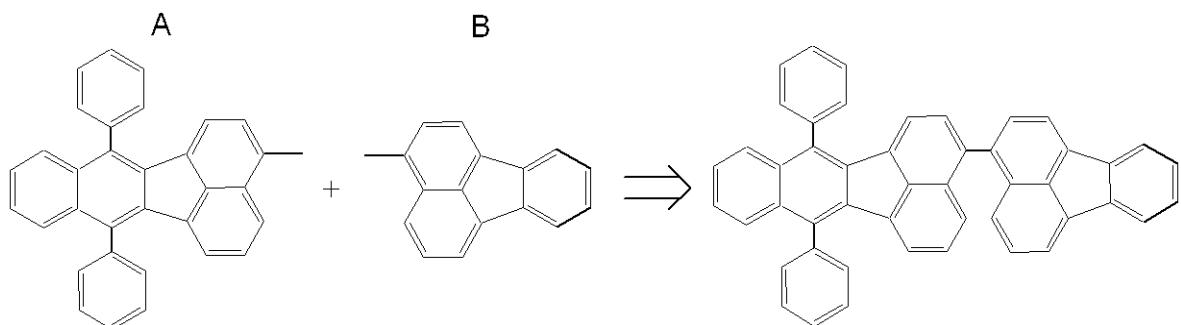
ハロゲン基、水酸基、シアノ基、ニトロ基等

【0047】

さらに、本発明において使用されるベンゾ[*k*]フルオランテン化合物を具体的に以下に挙げるが、もちろんこれらに限定されるものではない。下表では、本発明において使用されるベンゾ[*k*]フルオランテン化合物をA-Bと表し、A、Bにはそれぞれ互いに結合する位置を示している。即ち例示化合物101については、以下のように表記される。

【0048】

【化6】



10

例示化合物101

【0049】

20

【表1】

| 化合物番号 | A | B |
|-------|---|---|
| 101 | | |
| 102 | | |
| 103 | | |
| 104 | | |
| 105 | | |
| 106-1 | | |
| 106-2 | | |

10

20

30

40

【0050】

【表2】

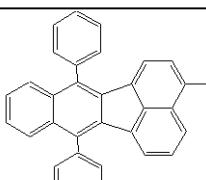
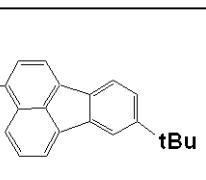
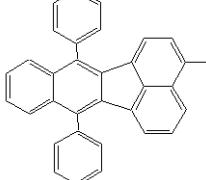
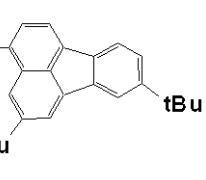
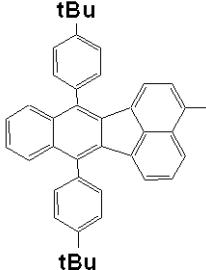
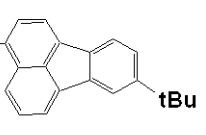
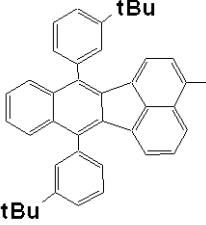
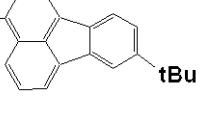
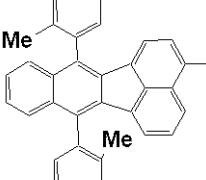
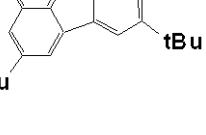
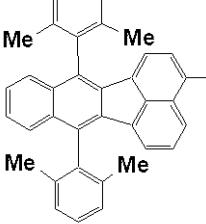
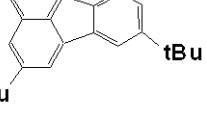
| 化合物番号 | A | B | |
|-------|---|---|----|
| 107 | | | 10 |
| 108 | | | |
| 109 | | | 20 |
| 110 | | | 30 |
| 111 | | | 40 |

【0051】

【表3】

| 化合物番号 | A | B |
|-------|---|---|
| 112 | | |
| 113 | | |
| 114 | | |
| 115 | | |
| 116 | | |

【表4】

| 化合物番号 | A | B |
|-------|---|--|
| 117 |  |  |
| 118 |  |  |
| 119 |  |  |
| 120 |  |  |
| 121-1 |  |  |
| 121-2 |  |  |

10

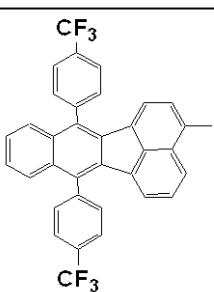
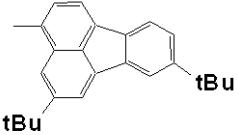
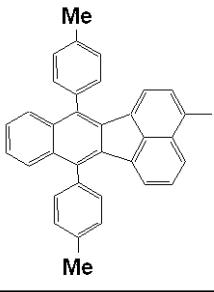
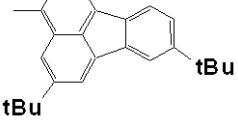
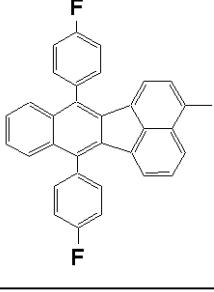
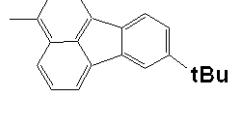
20

30

40

【0053】

【表5】

| 化合物番号 | A | B |
|-------|--|---|
| 122 |  |  |
| 123 |  |  |
| 124 |  |  |

10

20

【0054】

【表6】

| 化合物番号 | A | B |
|-------|---|---|
| 125 | | |
| 126 | | |
| 127 | | |
| 128 | | |
| 129 | | |

10

20

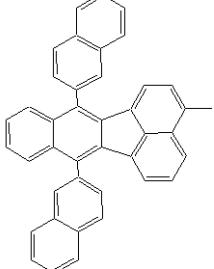
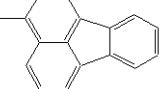
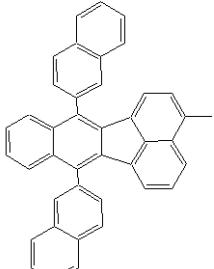
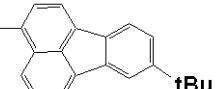
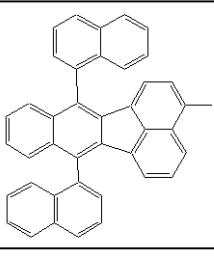
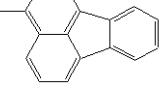
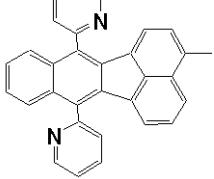
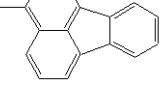
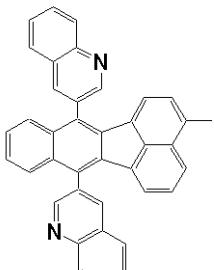
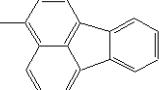
【0055】

【表7】

| 化合物番号 | A | B | |
|-------|---|---|----|
| 130 | | | |
| 131 | | | 10 |
| 132 | | | |
| 133 | | | 20 |
| 134 | | | |
| 135 | | | 30 |
| 136 | | | 40 |

【0056】

【表8】

| 化合物番号 | A | B |
|-------|---|--|
| 137 |  |  |
| 138 |  |  |
| 139 |  |  |
| 140 |  |  |
| 141 |  |  |

10

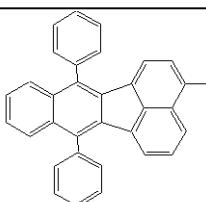
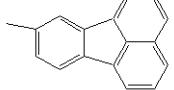
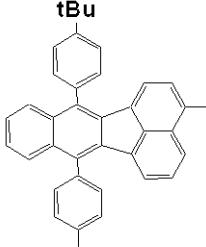
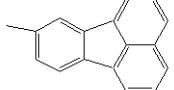
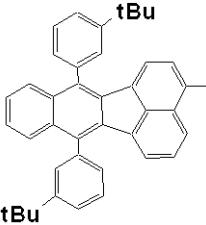
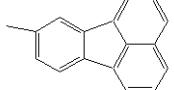
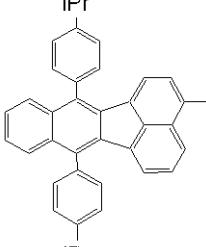
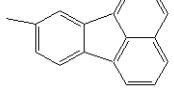
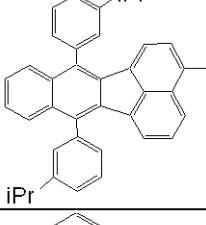
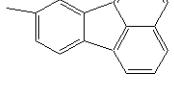
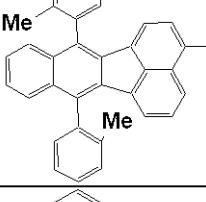
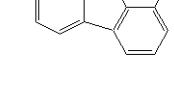
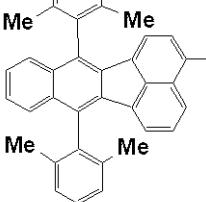
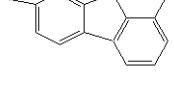
20

30

40

【0057】

【表9】

| 化合物番号 | A | B |
|-------|---|--|
| 201 |  |  |
| 202 |  |  |
| 203 |  |  |
| 204 |  |  |
| 205 |  |  |
| 206-1 |  |  |
| 206-2 |  |  |

10

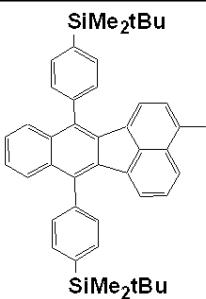
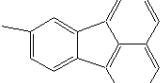
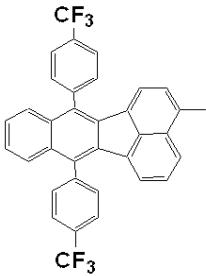
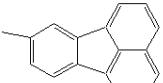
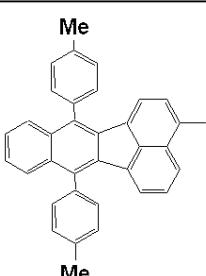
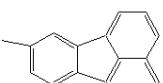
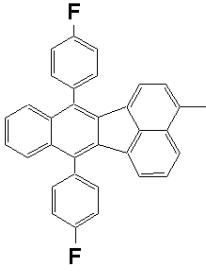
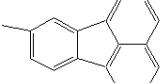
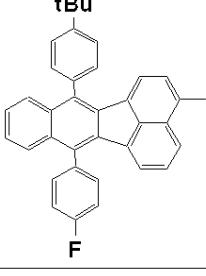
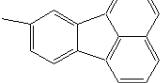
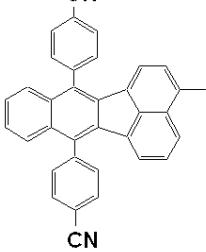
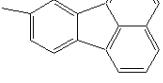
20

30

40

【0058】

【表10】

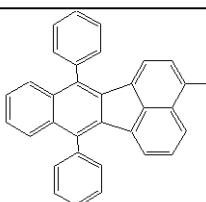
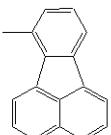
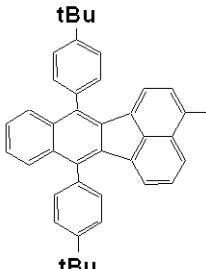
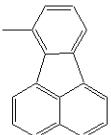
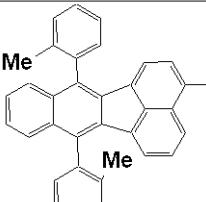
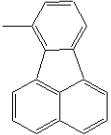
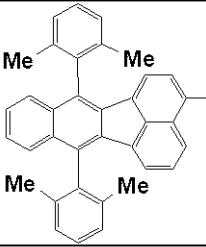
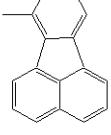
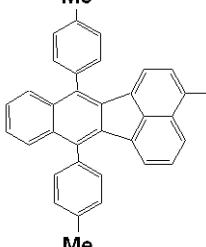
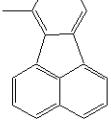
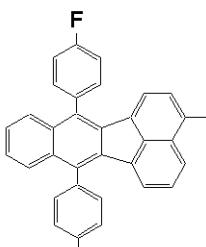
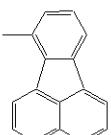
| 化合物番号 | A | B | |
|-------|---|--|----|
| 207 |  |  | 10 |
| 208 |  |  | |
| 209 |  |  | 20 |
| 210 |  |  | 30 |
| 211 |  |  | 40 |
| 212 |  |  | |

【表11】

| 化合物番号 | A | B | |
|-------|---|---|----|
| 213 | | | 10 |
| 214 | | | 20 |
| 215 | | | 30 |
| 216 | | | 40 |
| 217 | | | |
| 218 | | | |

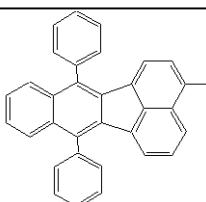
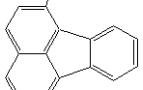
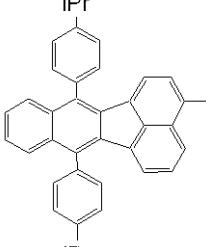
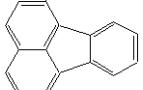
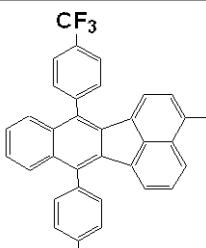
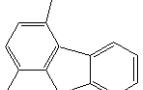
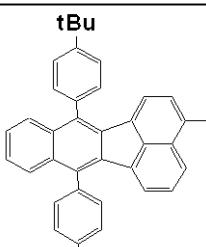
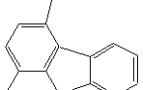
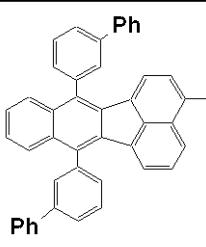
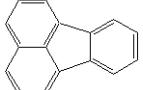
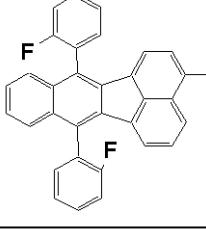
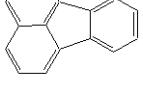
【0060】

【表12】

| 化合物番号 | A | B | |
|-------|---|--|----|
| 219 |  |  | |
| 220 |  |  | 10 |
| 221-1 |  |  | 20 |
| 221-2 |  |  | |
| 222 |  |  | 30 |
| 223 |  |  | 40 |

【0061】

【表13】

| 化合物番号 | A | B |
|-------|---|--|
| 223-2 |  |  |
| 224 |  |  |
| 225 |  |  |
| 226 |  |  |
| 227 |  |  |
| 228 |  |  |

【0062】

【表14】

| 化合物番号 | A | B |
|-------|---|---|
| 229 | | |
| 230 | | |
| 231 | | |
| 232 | | |

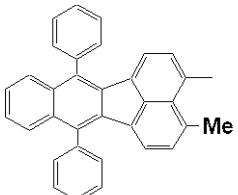
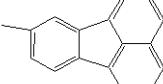
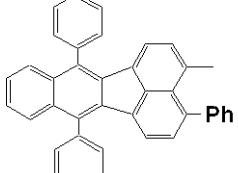
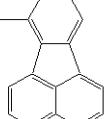
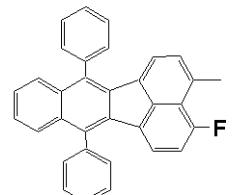
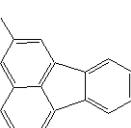
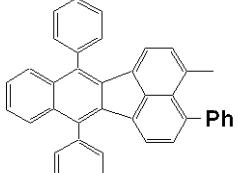
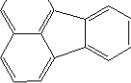
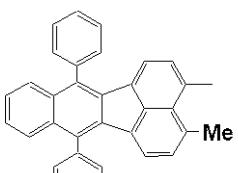
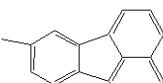
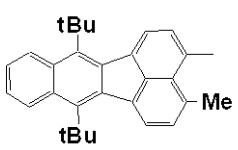
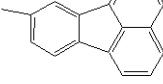
10

20

30

【0063】

【表15】

| 化合物番号 | A | B |
|-------|---|--|
| 233 |  |  |
| 234 |  |  |
| 235 |  |  |
| 236 |  |  |
| 237 |  |  |
| 238 |  |  |

10

20

30

【0064】

【表16】

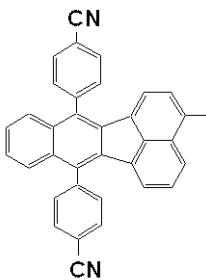
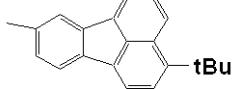
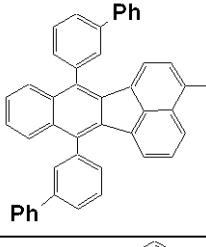
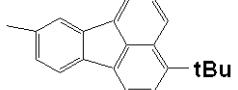
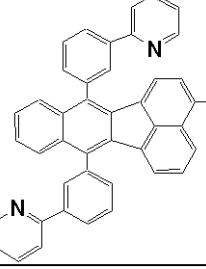
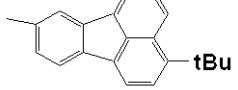
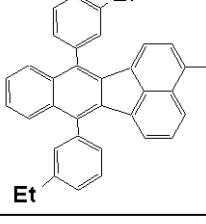
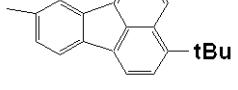
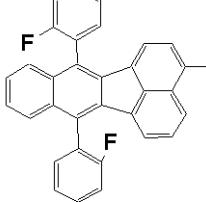
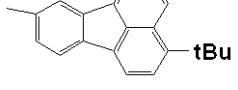
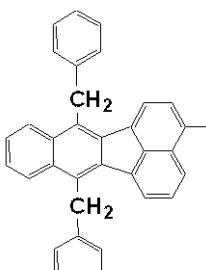
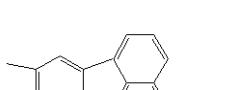
| 化合物番号 | A | B |
|-------|---|---|
| 239 | | |
| 240 | | |
| 241 | | |
| 242 | | |
| 243 | | |
| 244-1 | | |
| 244-2 | | |

【表17】

| 化合物番号 | A | B | |
|-------|---|---|----|
| 245 | | | 10 |
| 246 | | | |
| 247 | | | 20 |
| 248 | | | 30 |
| 249 | | | 40 |

【0066】

【表18】

| 化合物番号 | A | B | |
|-------|---|--|----|
| 250 |  |  | 10 |
| 251 |  |  | |
| 252 |  |  | 20 |
| 253 |  |  | |
| 254 |  |  | 30 |
| 255 |  |  | 40 |

【0067】

【表19】

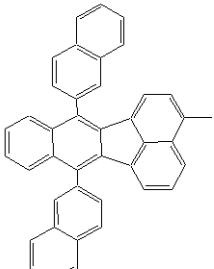
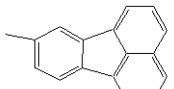
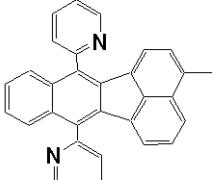
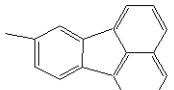
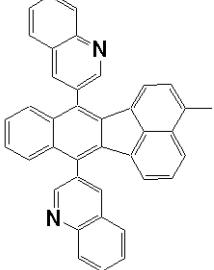
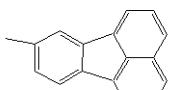
| 化合物番号 | A | B |
|-------|---|---|
| 256 | | |
| 257 | | |
| 258 | | |
| 259 | | |
| 260 | | |

10

20

【0068】

【表20】

| 化合物番号 | A | B |
|-------|--|--|
| 261 |  |  |
| 262 |  |  |
| 263 |  |  |

10

20

30

40

50

【0069】

ベンゾ[*k*]フルオランテン化合物は古くからその合成法が開示されており、例えば文献 [J. Am. Chem. Soc., 74, 1075 (1952)] が挙げられる。該文献には、ジフェニルイソベンゾフランとアセナフチレンとの Diels - Alder 反応による 7, 12 - ディフェニルベンゾ[*k*]フルオランテンの合成が開示されている。

【0070】

本発明において使用されるベンゾ[*k*]フルオランテン化合物の前駆体原料である 3 - プロモベンゾ[*k*]フルオランテンは、アセナフチレンの臭素体を使用することにより合成できる。アセナフチレンの臭素体は、例えば文献 [Can. J. Chem., 70, 1015 (1992)] に開示されているように 5 - プロモアセナフテンの酸化反応により合成できる。同様に 5, 6 - ディプロモアセナフチレンからは 5, 6 - ディプロモアセナフテンが合成できる。

【0071】

本発明において使用されるベンゾ[*k*]フルオランテン化合物は例えば、対応するベンゾ[*k*]フルオランテンの臭素体とプロモフルオランテンから誘導したピナコールボラン体との鈴木 - 富浦カップリング反応により合成できる。ベンゾフルオランテンのピナコールボラン体とフルオランテンの臭素体を反応させても同様に合成でき、またピナコールボラン体の代わりにボロン酸とし用いてもよい。ピナコールボラン化は、例えばトルエン溶媒中、トリエチルアミンおよび触媒として Ni(dppp)Cl 存在下、ハロゲン体と 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - [1, 3, 2] ジオキサボロランを反応させることにより行うことができる。

【0072】

tert - ブチル基置換フルオランテンユニットは、プロモフルオランテンの Friedel - Crafts アルキル化により合成できる。

【 0 0 7 3 】

上記方法はすべて、後述する第2の化合物の合成においても同様に適用できる。

【 0 0 7 4 】

次に、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

【 0 0 7 5 】

本発明の有機発光素子は、少なくとも一方が透明か半透明な陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子である。そして、有機化合物を含む層の少なくとも一層、好ましくは発光領域のある少なくとも一層、より好ましくは発光層が、上記本発明のベンゾ[k]フルオランテン化合物を少なくとも一種含有する。

10

【 0 0 7 6 】

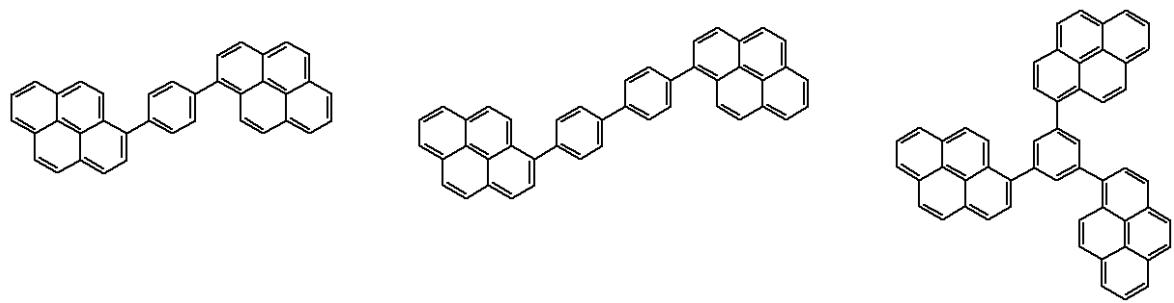
ベンゾ[k]フルオランテン化合物を含有する層は、第2の化合物（ホスト材料）を含有してもよい。ホスト材料としては、ベンゾ[k]フルオランテン化合物よりもエネルギー・ギャップの大きい化合物が好ましい。

【 0 0 7 7 】

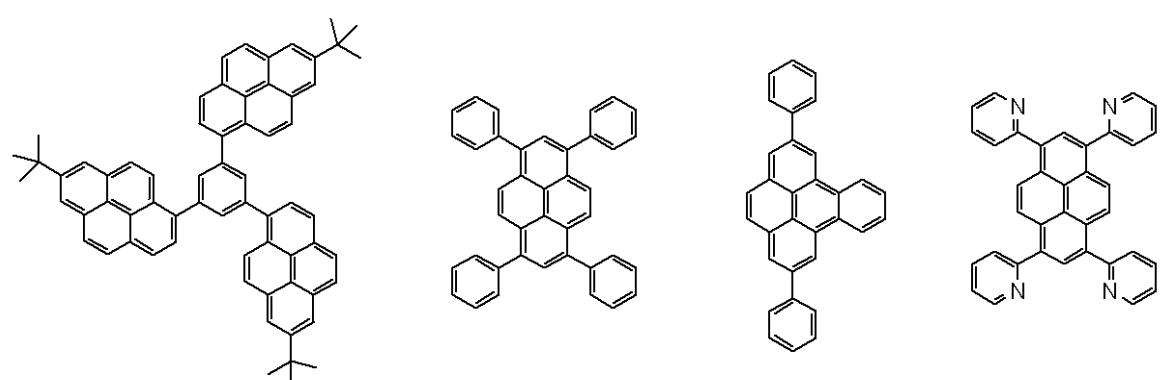
第2の化合物としては、例えば以下のようなピレン骨格を有する材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 7 8 】

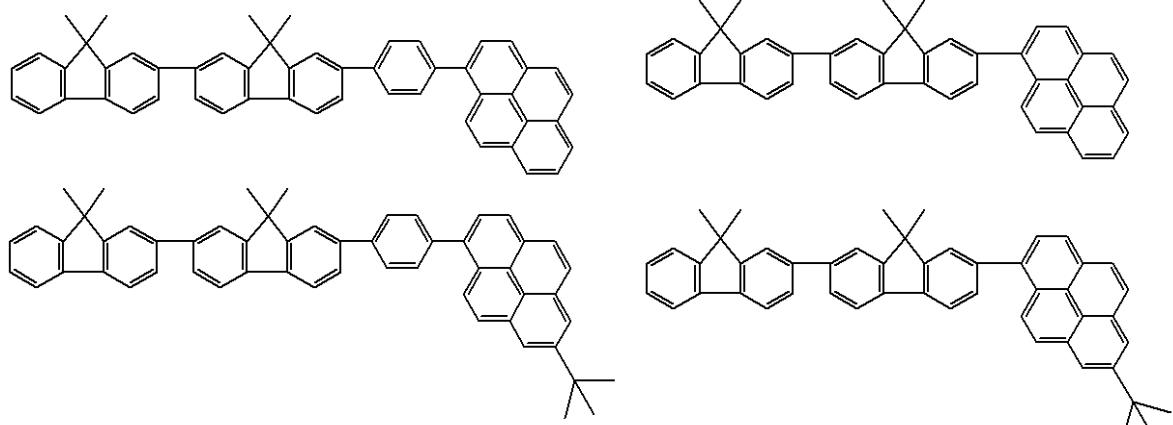
【化 7】



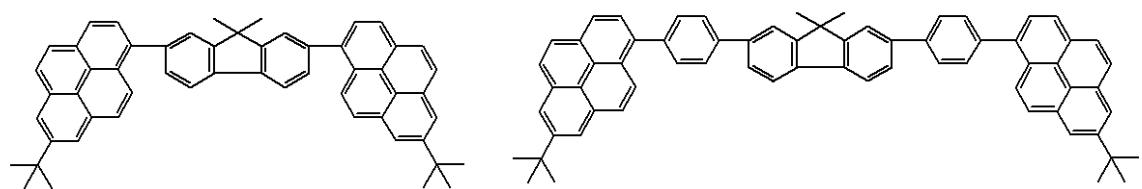
10



20

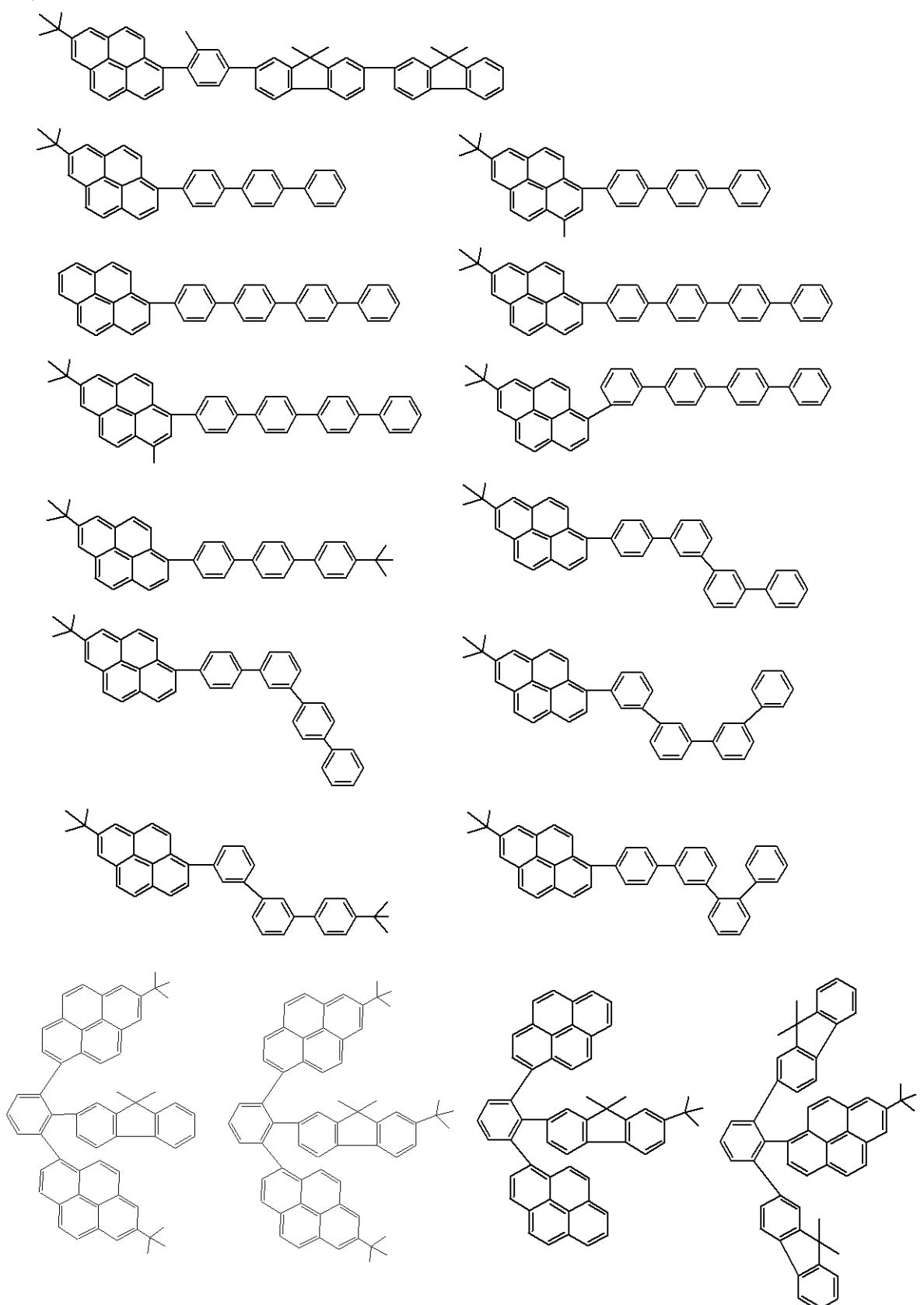


30



【0079】

【化 8】

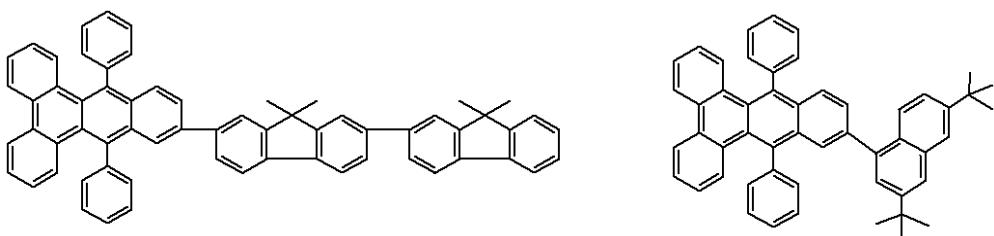


【0080】

第2の化合物としては、さらに以下のような縮合環芳香族基を有する材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0081】

【化9】

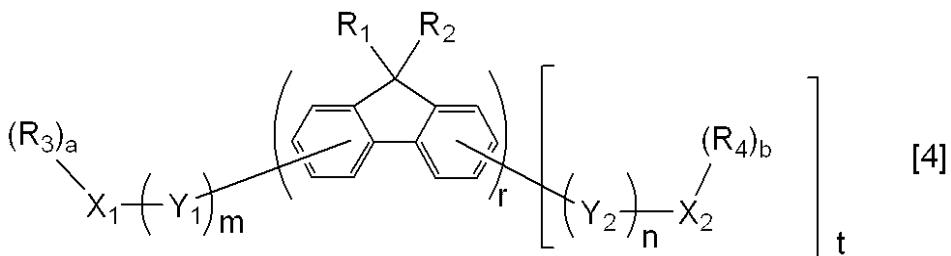


【0082】

第2の化合物として、特に下記一般式[4]で示される化合物、好ましくは一般式[4]のY₁、Y₂が一般式[5]、[6]、または[7]で示される化合物、より好ましくは一般式[8]、さらに一般式[9]または[10]で示される化合物を使用することにより、高い発光効率と共に輝度劣化が少ない良好な発光の継続を得ることができる。 10

【0083】

【化10】



【0084】

(一般式[4]において、R₁、R₂は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基及び複素環基からなる群より選ばれた基であり、R₁同士、R₂同士は同じであっても異なっていてもよく、またR₁、R₂は互いに同じであっても異なっていてもよい。 20

【0085】

R₃、R₄は、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基及び複素環基からなる群より選ばれた基であり、R₃同士、R₄同士は同じであっても異なっていてもよく、またR₃、R₄は互いに同じであっても異なっていてもよい。 30

【0086】

X₁、X₂は置換あるいは無置換のアリール基、複素環基である。

【0087】

a、bは0乃至3の整数。

【0088】

Y₁、Y₂は置換あるいは無置換のフェニレン基であり、Y₁同士、Y₂同士は同じであっても異なっていてもよく、またY₁、Y₂は互いに同じであっても異なっていてもよい。 40

【0089】

m、nはそれぞれ1乃至3の整数。

【0090】

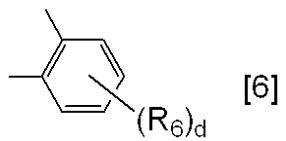
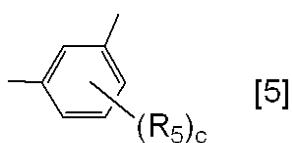
tは0または1。t=0のとき、末端のフルオレニル基のY₂が置換する位置には水素原子以外にハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基からなる群より選ばれた基が置換してもよい。

【0091】

rは1乃至5の整数。)

【0092】

【化11】



10

【0093】

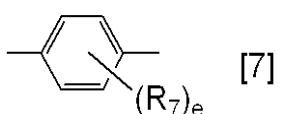
(一般式 [5]、[6]において、 R_5 、 R_6 は、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基及び複素環基からなる群より選ばれた基であり、 R_5 同士、 R_6 同士は同じであっても異なっていてもよく、また R_5 および R_6 は互いに同じであっても異なっていてもよい。)

【0094】

c、dはそれぞれ0乃至4の整数。)

【0095】

【化12】



20

【0096】

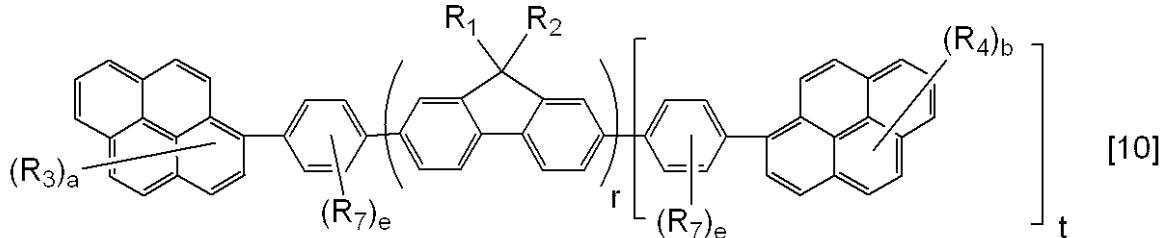
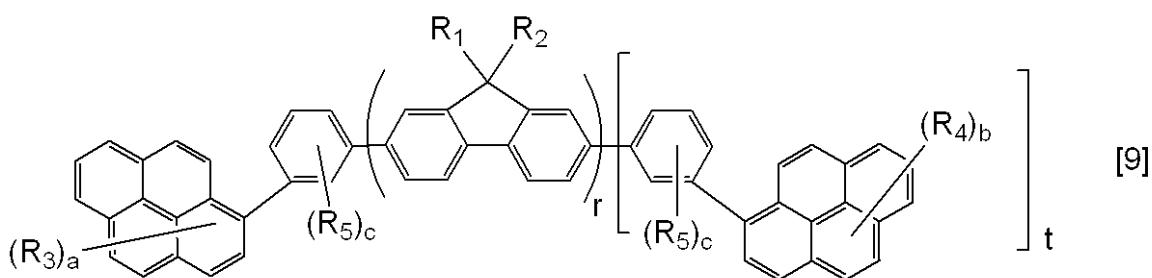
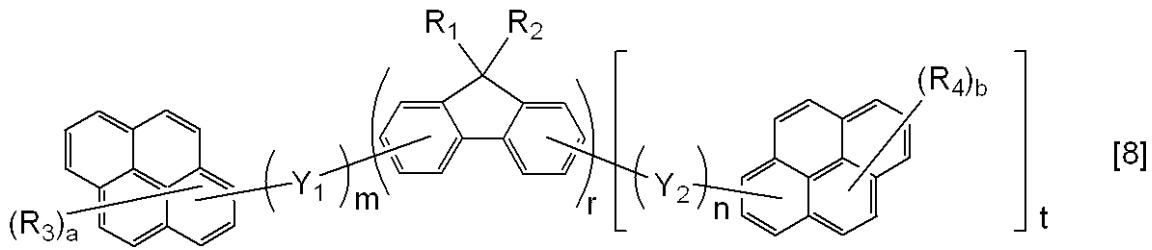
(一般式 [7]において、 R_7 は、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基及び複素環基からなる群より選ばれた基であり、 R_7 同士は同じであっても異なっていてもよい。)

【0097】

eは0乃至4の整数。)

【0098】

【化13】



【0099】

上記一般式[4]乃至[10]において、水素置換基は、重水素で置き換わってもよい。また、置換基の具体例としては、上記一般式[1]乃至[3]、[11]乃至[13]について説明したものと同様のものが挙げられる。

【0100】

その他に、置換あるいは無置換のアルコキシ基としては、アルキル基、アラルキル基を有するアルキルオキシ基、アラルキルオキシ基、上記一般式[1]乃至[3]、[11]乃至[13]について説明した置換あるいは未置換のアリール基、複素環基を有するアルコキシ基を挙げることができる。より具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、2-エチル-オクチルオキシ基、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、ベンジルオキシ基、チエニルオキシ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0101】

また、置換あるいは無置換のアリール基としては、前述のフェニル基、2環の縮合環芳香族基の他に、置換あるいは無置換の3環以上の縮合環芳香族基が含まれる。置換あるいは無置換の3環以上の縮合環芳香族基としては、アセナフチレニル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、フルオランテニル基、ベンゾフルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、クリセニル基、ジベンゾクリセニル基、ベンゾアントリル基、ナフタセニル基、ピセニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0102】

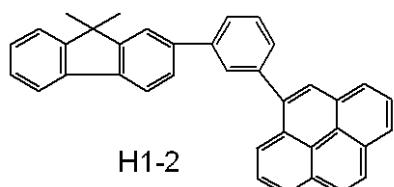
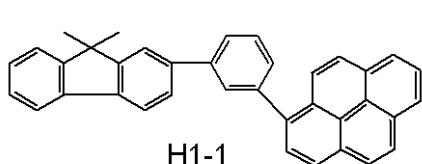
一般式[4]で示される化合物のうち、Y₁、Y₂が一般式[5]あるいは[6]から選ばれる基であり、Xが置換あるいは無置換のピレン環である化合物としては、例えば以下

のような材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

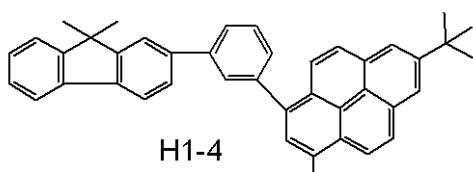
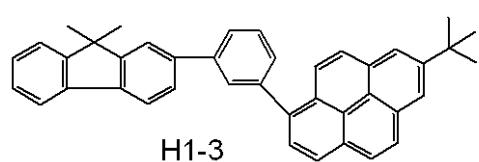
【0103】

【化14】

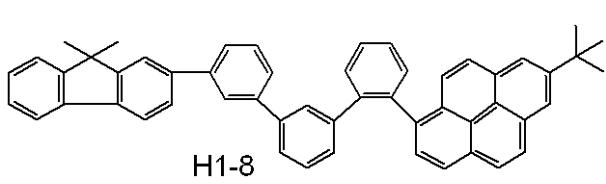
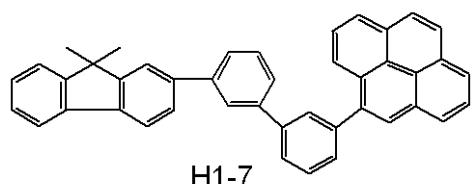
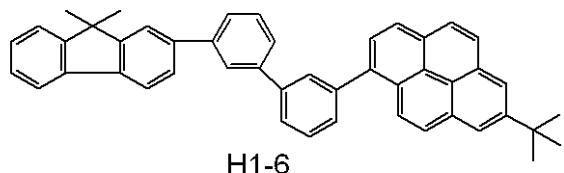
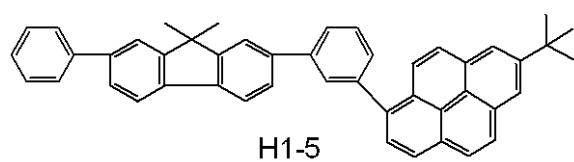
H1



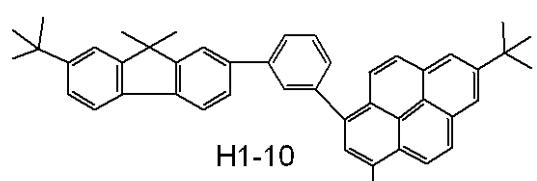
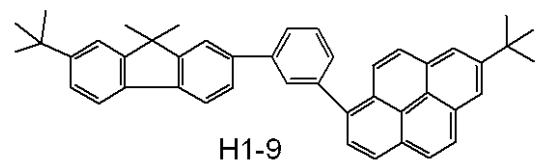
10



20



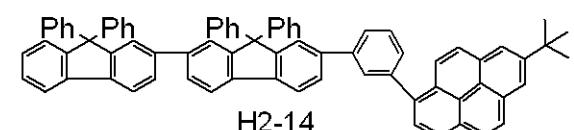
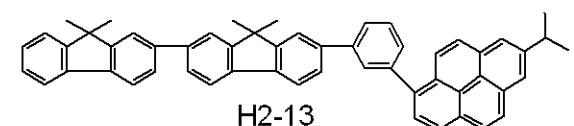
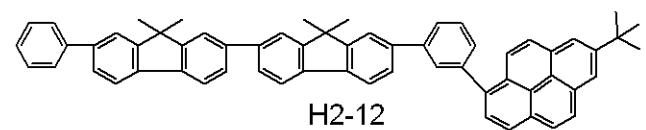
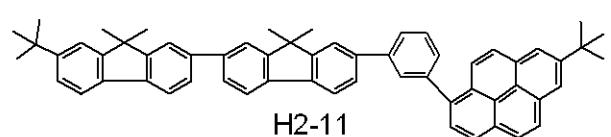
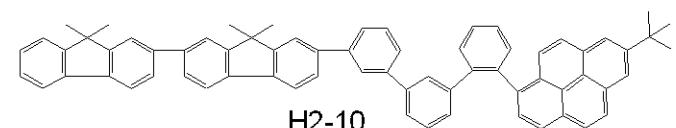
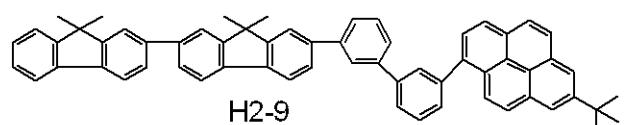
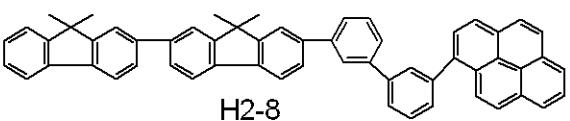
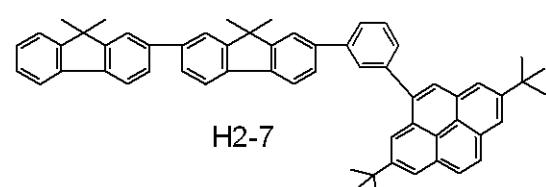
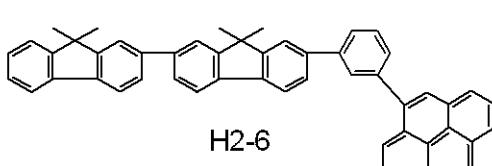
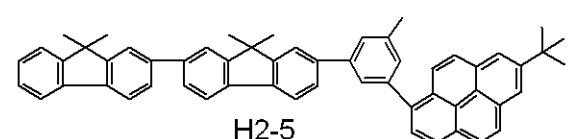
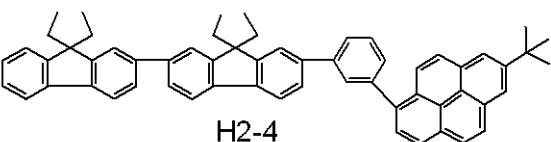
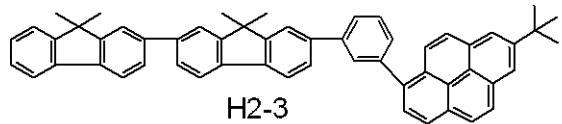
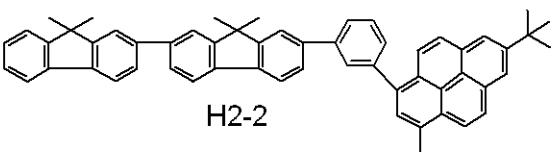
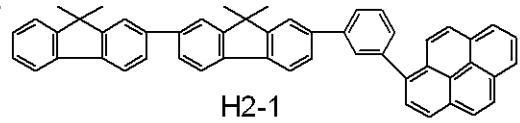
30



【0104】

【化15】

H2



10

20

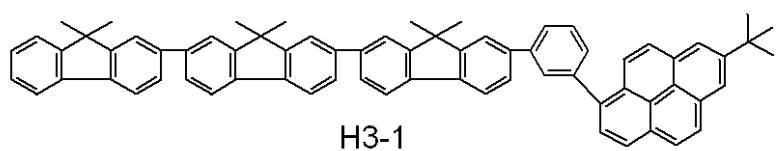
30

40

【0105】

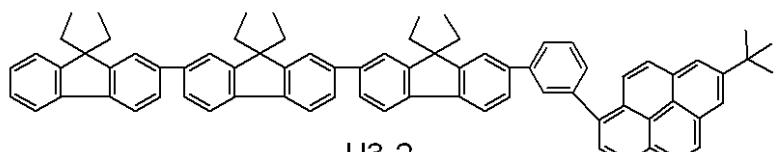
【化16】

H3

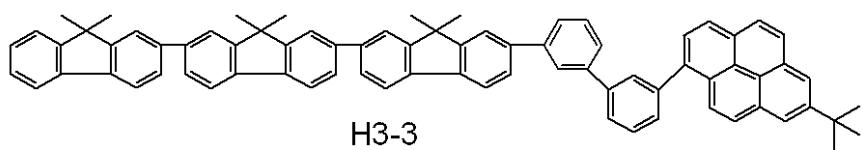


H3-1

10

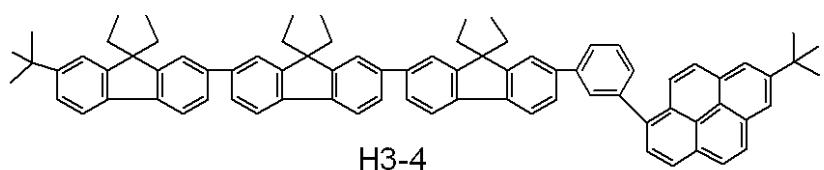


H3-2



H3-3

20

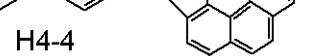
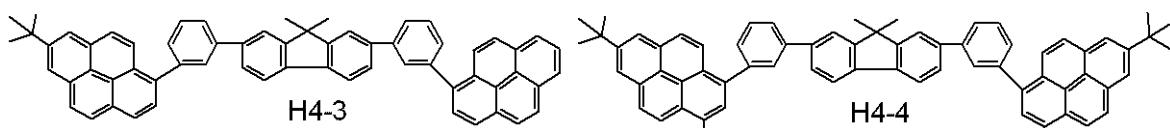
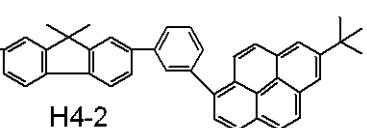
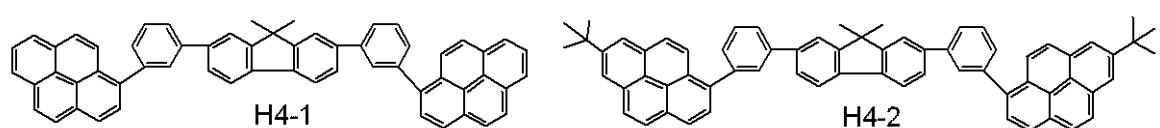


H3-4

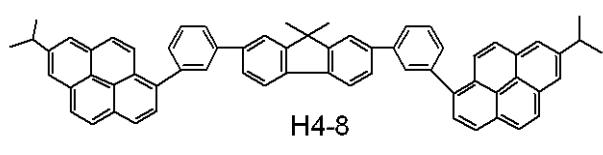
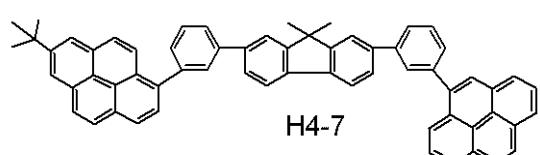
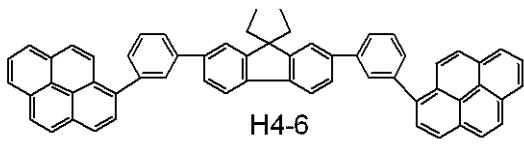
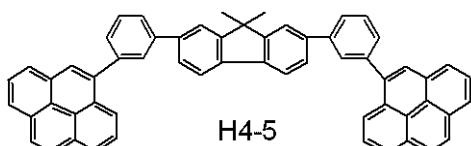
【0106】

【化17】

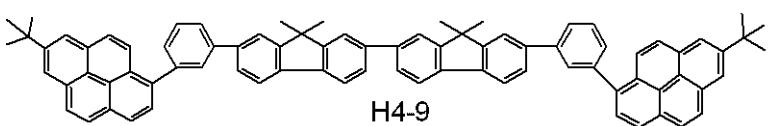
H4



10



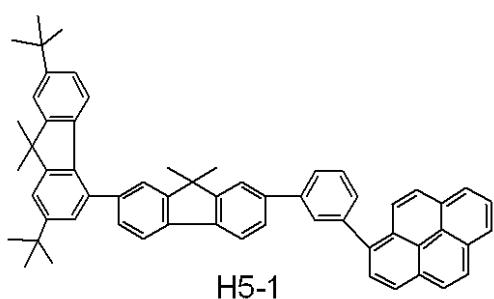
20



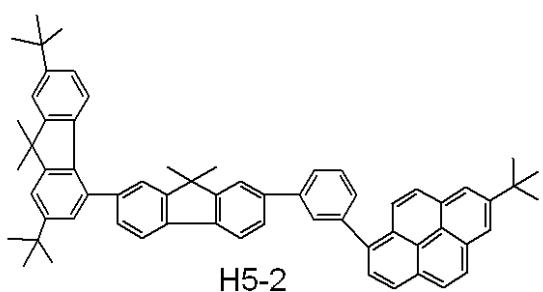
【0107】

【化18】

H5

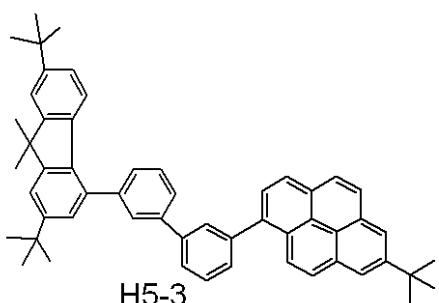


H5-1

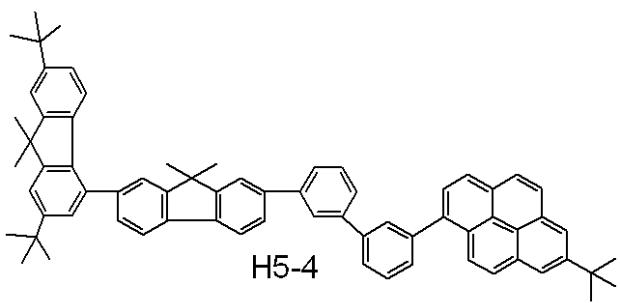


H5-2

10

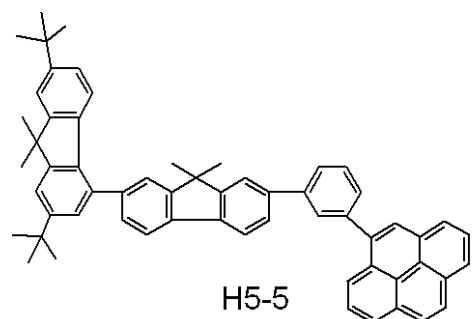


H5-3



H5-4

20



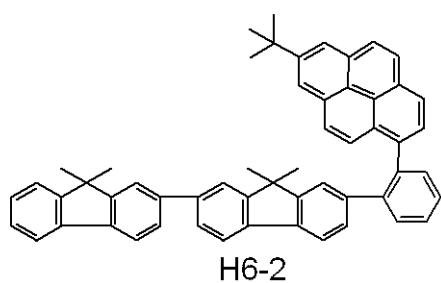
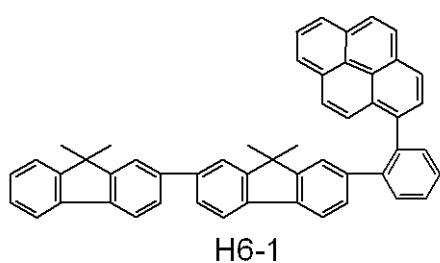
H5-5

30

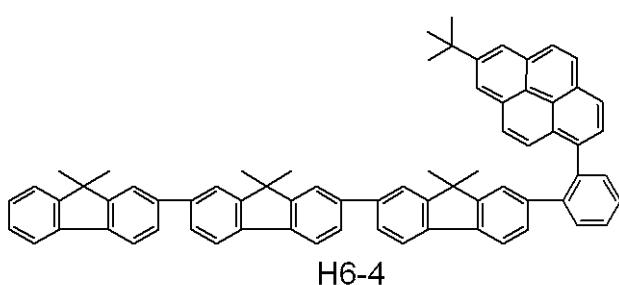
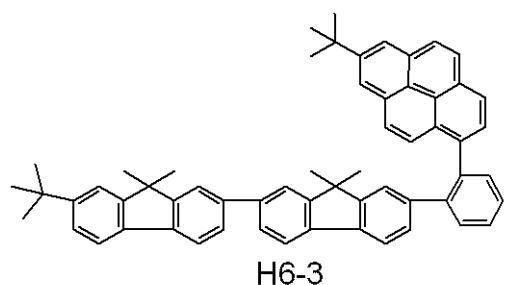
【0108】

【化19】

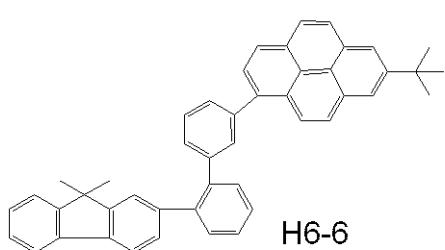
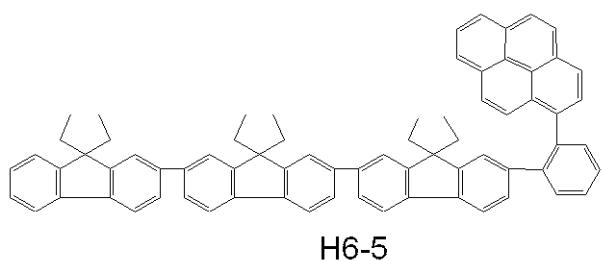
H6



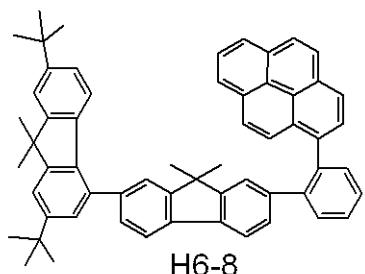
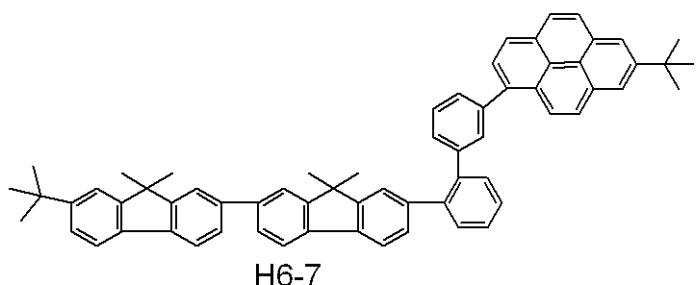
10



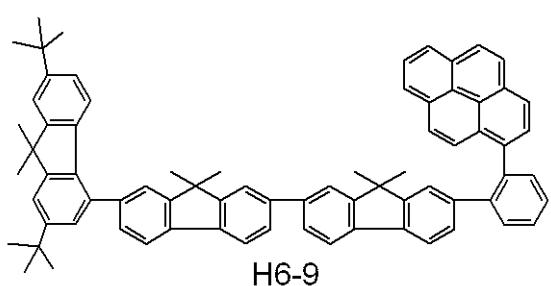
20



30



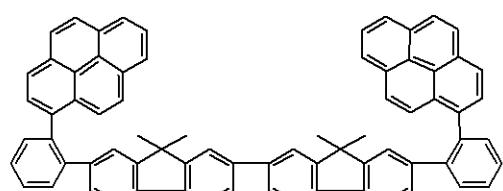
40



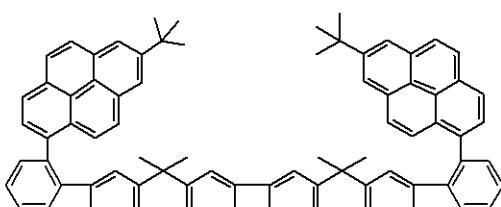
【0109】

【化 2 0】

H7

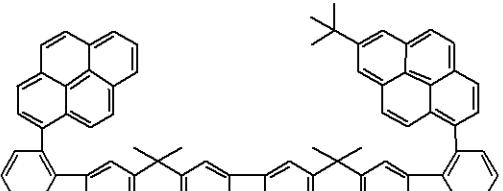


H7-1

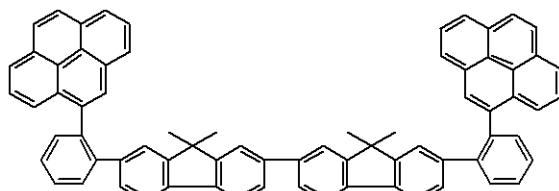


H7-2

10

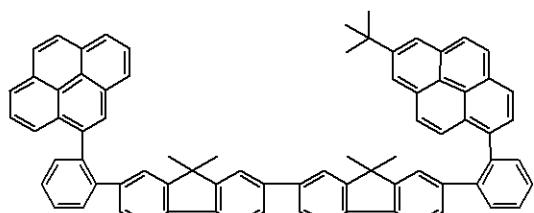


H7-3

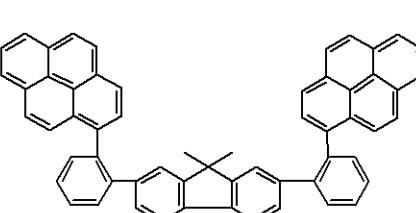


H7-4

20

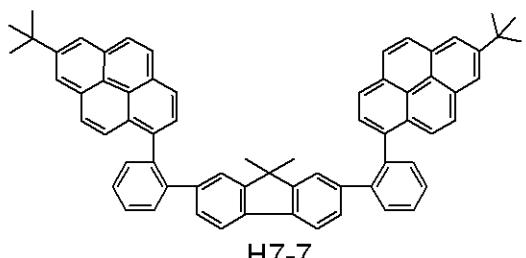


H7-5

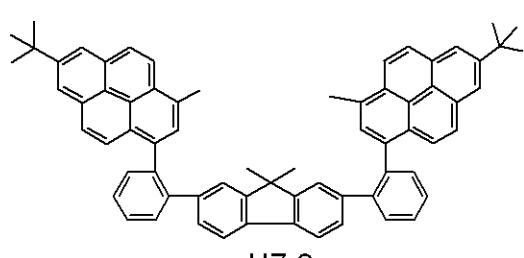


H7-6

30

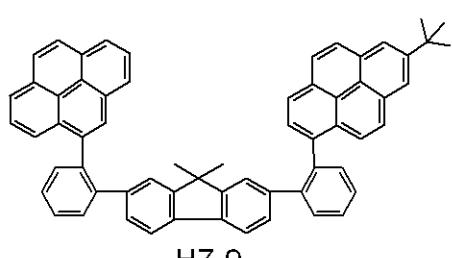


H7-7

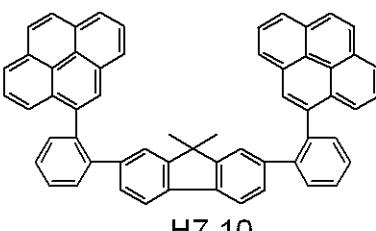


H7-8

40



H7-9

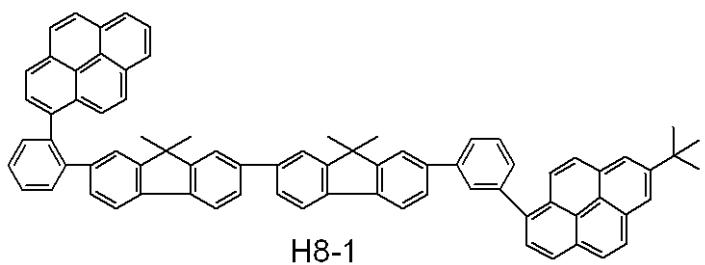


H7-10

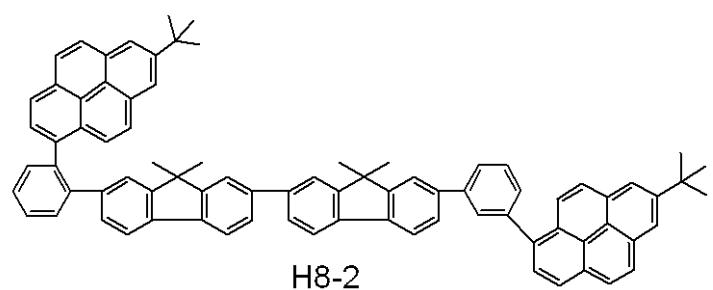
【 0 1 1 0 】

【化 2 1】

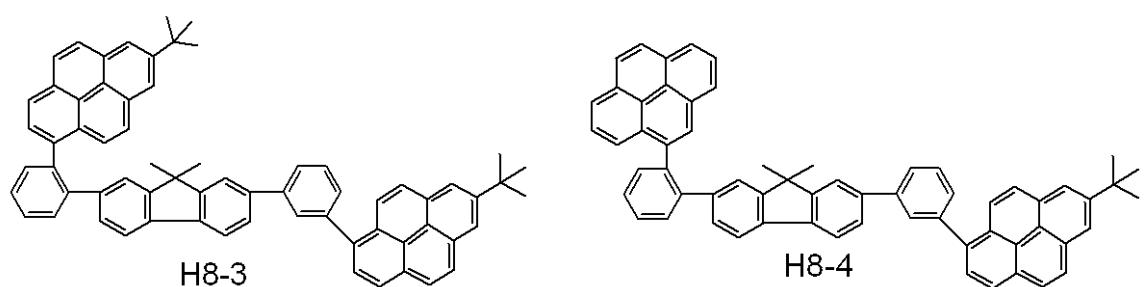
H8



10



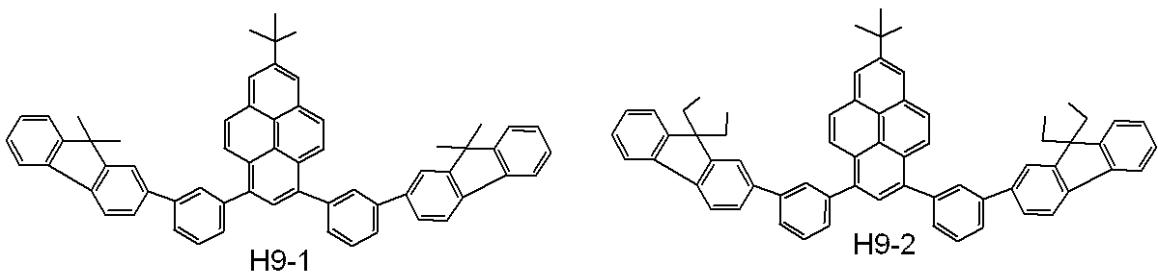
20



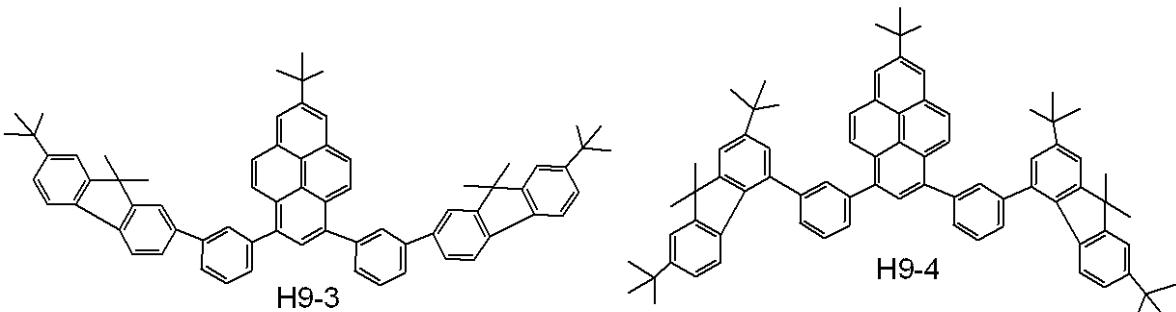
【0 1 1 1】

【化22】

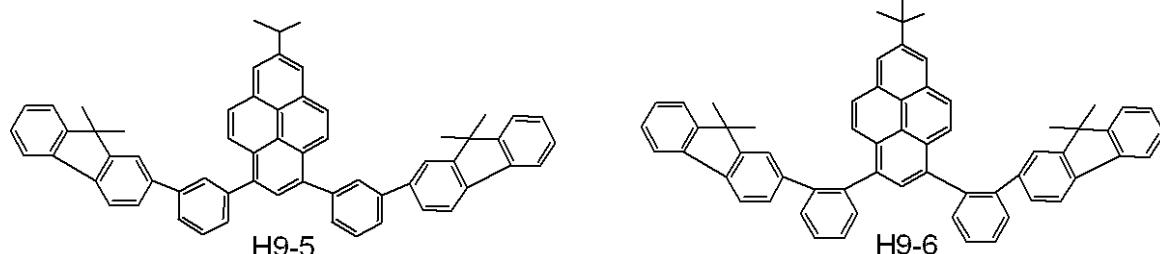
H9



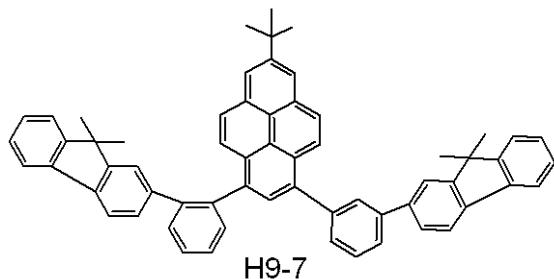
10



20



30



【0112】

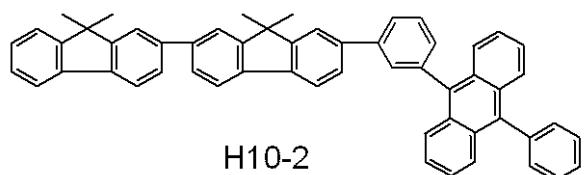
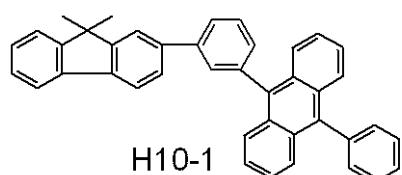
さらに、一般式 [4] で示される化合物のうち、 Y_1 、 Y_2 が一般式 [5] あるいは [6] から選ばれる基であり、 X がピレン環以外の化合物としては、例えば以下のような材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

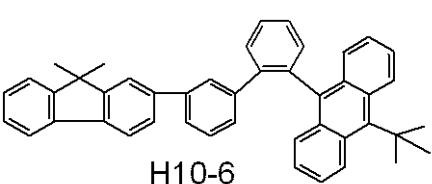
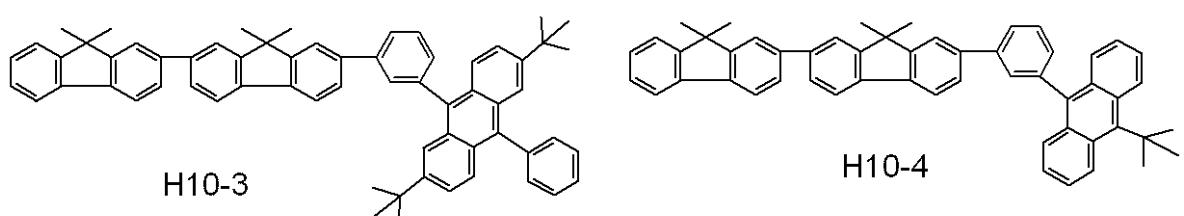
【0113】

【化 2 3】

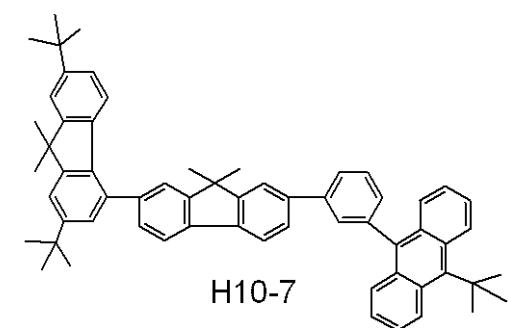
H10



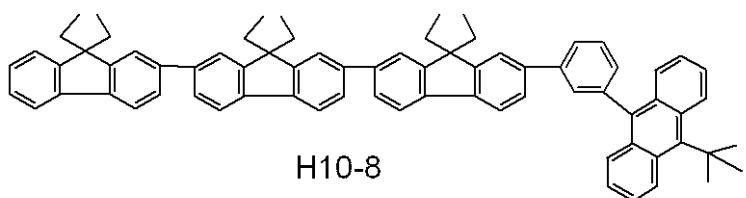
10



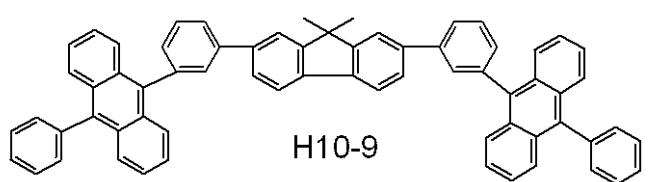
20



30



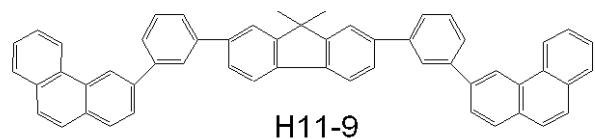
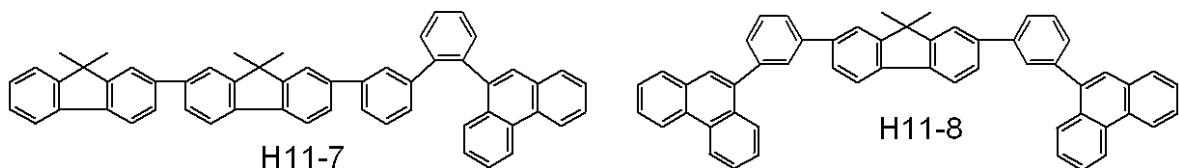
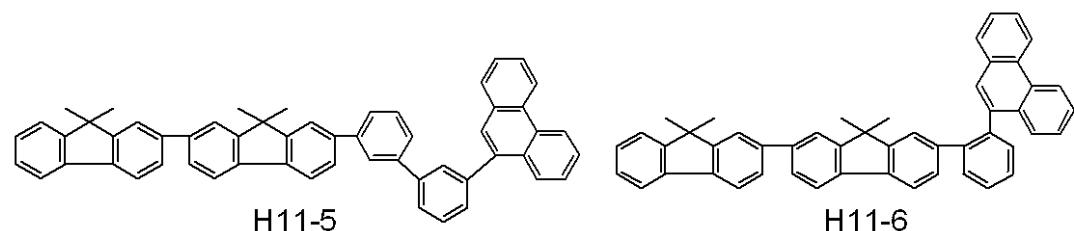
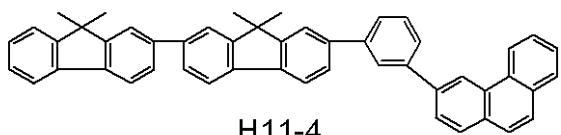
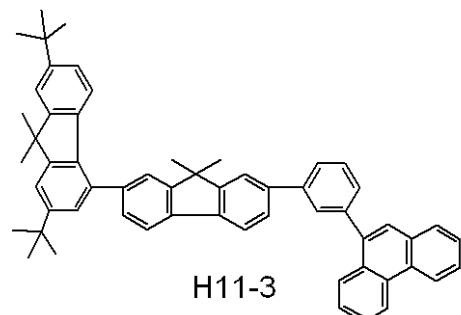
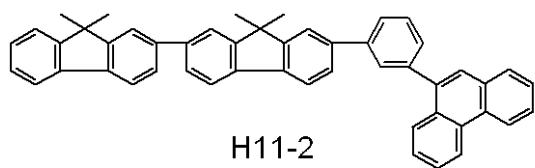
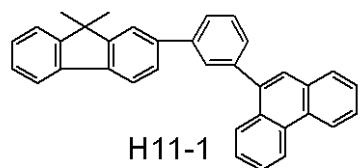
40



【 0 1 1 4 】

【化 2 4】

H11



10

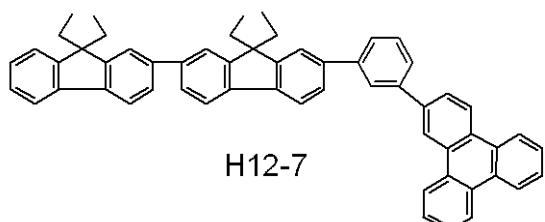
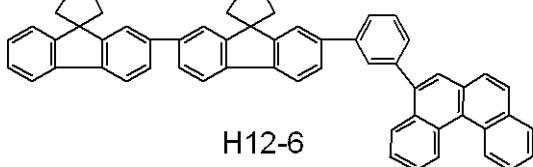
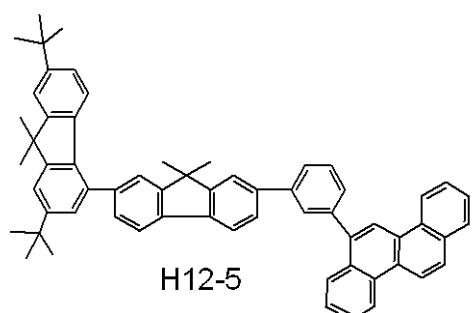
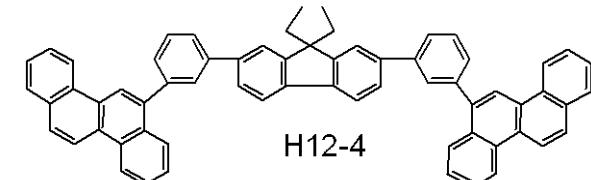
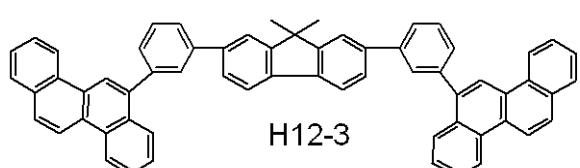
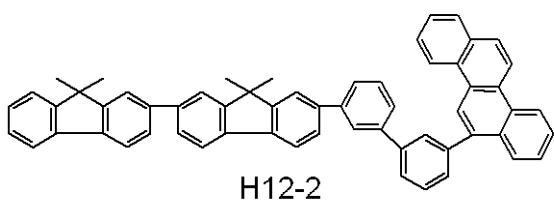
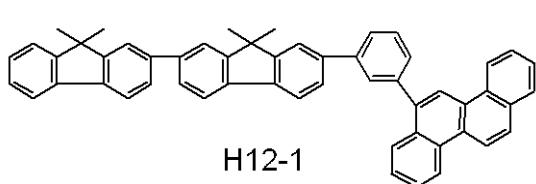
20

30

【 0 1 1 5 】

【化 2 5】

H12



10

20

30

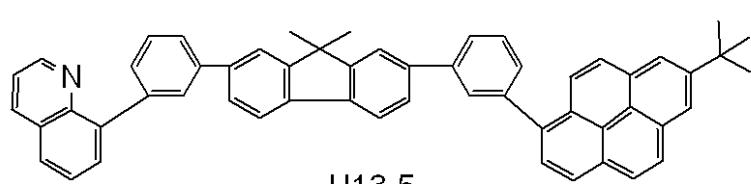
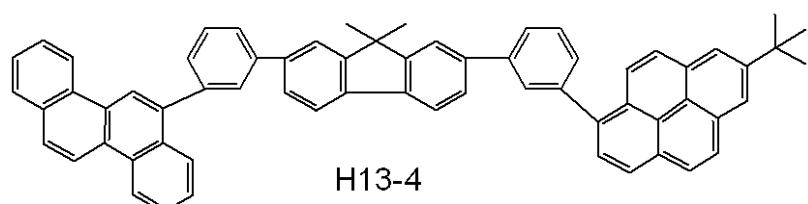
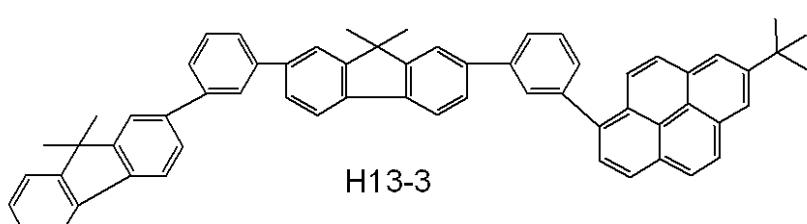
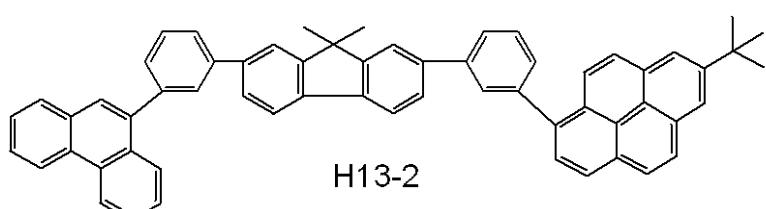
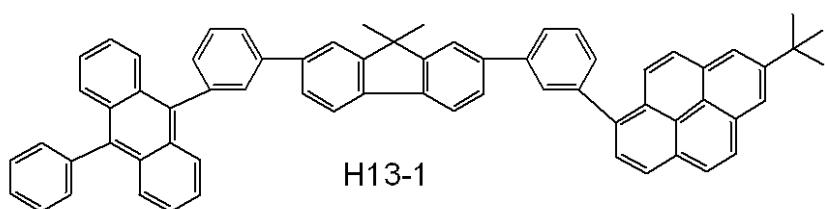
【0 1 1 6】

さらに、一般式 [4] で示される化合物のうち、 Y_1 、 Y_2 が一般式 [5] あるいは [6] から選ばれる基であり、 X_1 、 X_2 の一方が置換あるいは無置換のビレン環であり他方がビレン環以外の縮合環炭化水素骨格である化合物としては、例えば以下のような材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0 1 1 7】

【化26】

H13



10

20

30

【0118】

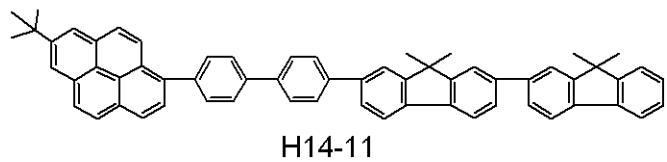
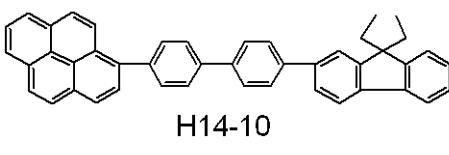
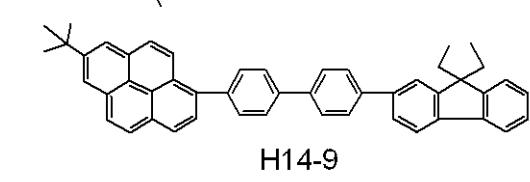
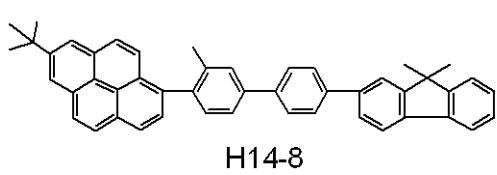
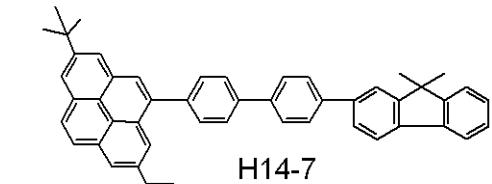
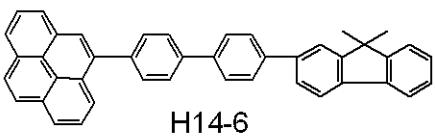
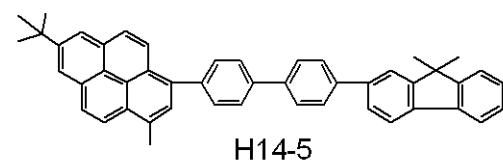
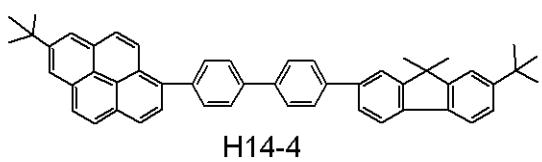
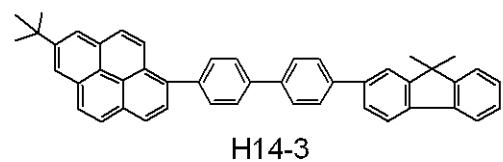
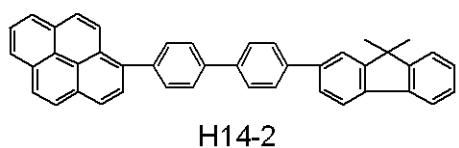
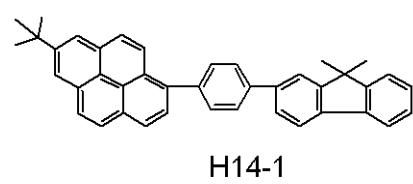
一般式[4]で示される化合物のうち、 Y_1 、 Y_2 が一般式[7]で示される基であり、 X が置換あるいは無置換のビレン環である化合物としては、例えば以下のような材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0119】

40

【化 2 7】

H14

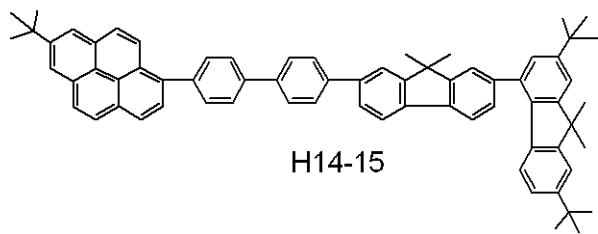
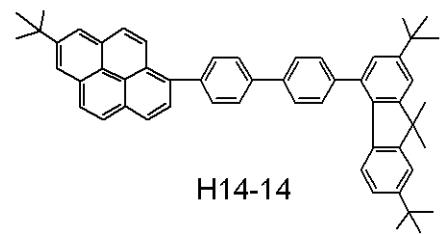
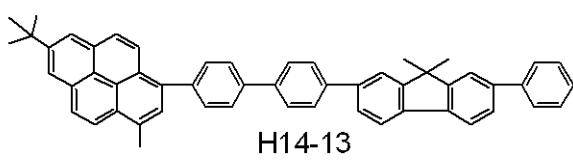
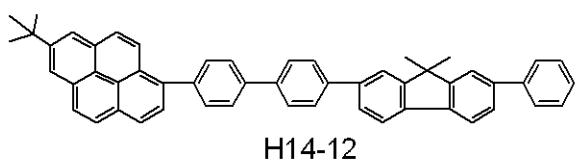


10

20

30

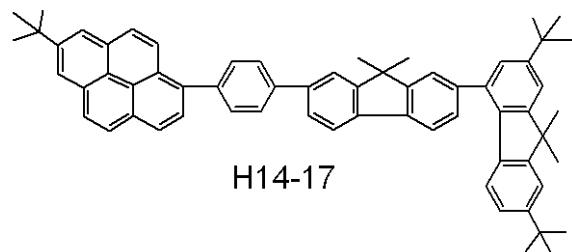
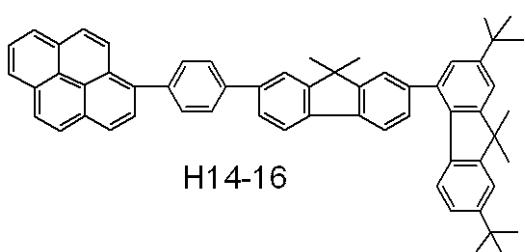
40



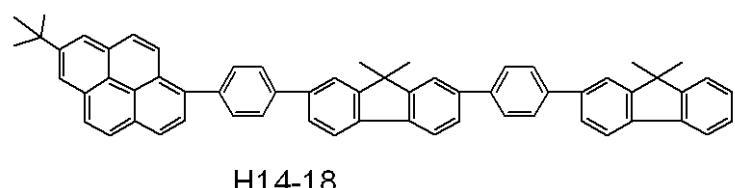
【 0 1 2 0 】

【化 2 8】

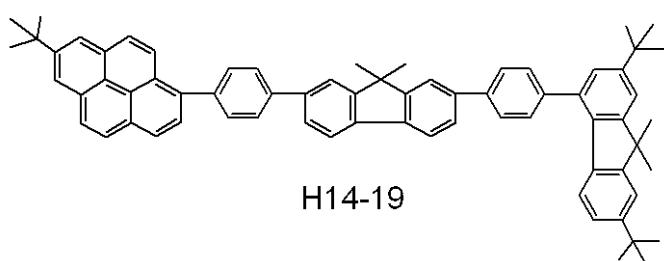
H14



10



20



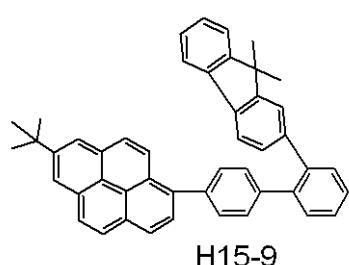
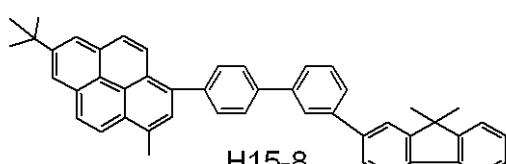
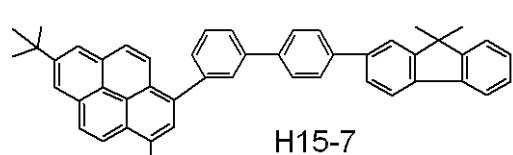
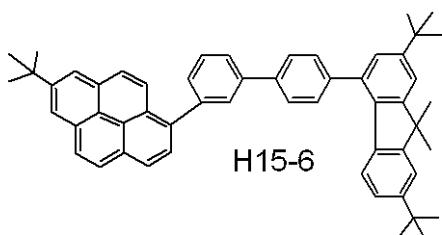
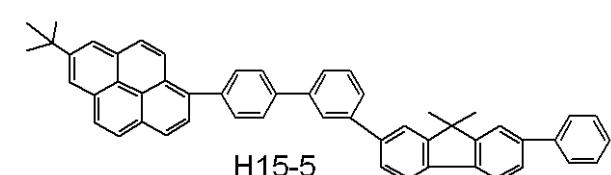
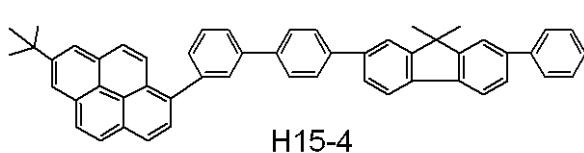
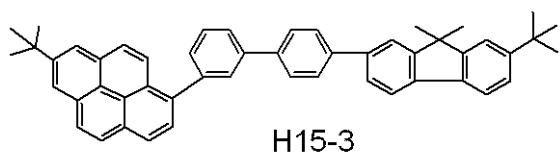
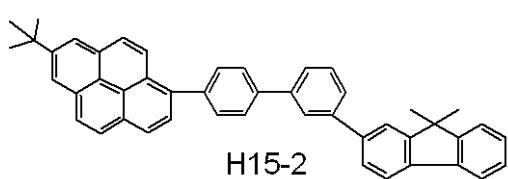
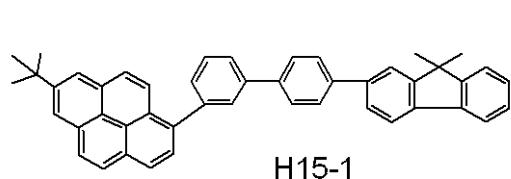
【0 1 2 1】

さらに、一般式 [4] で示される化合物のうち、 Y_1 、 Y_2 が一般式 [5] - [7] から選ばれる基であり、X がピレン環である化合物としては、例えば以下のような材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0 1 2 2】

【化29】

H15



【0123】

また、一般式[4]で示される化合物のうち、 Y_1 、 Y_2 が一般式[7]で示される基であり、Xがビレン環以外の化合物としては、例えば以下のような材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0124】

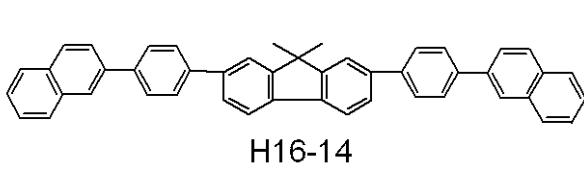
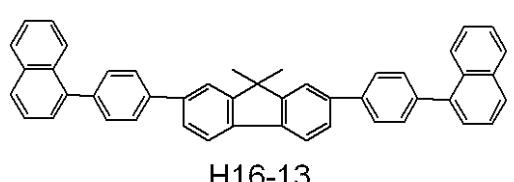
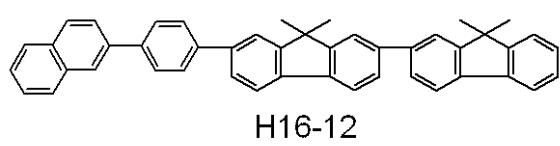
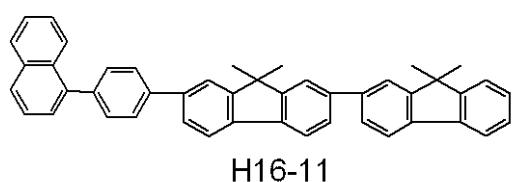
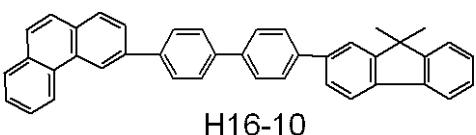
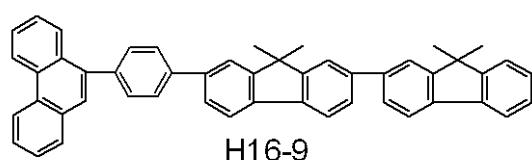
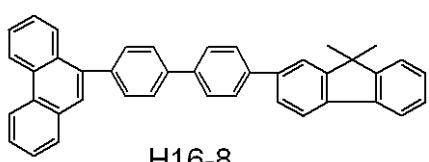
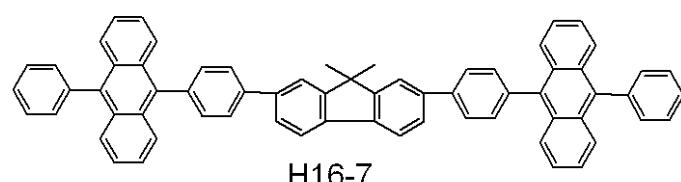
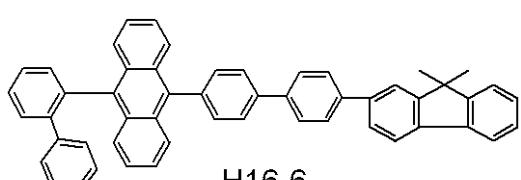
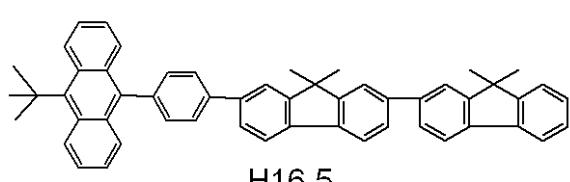
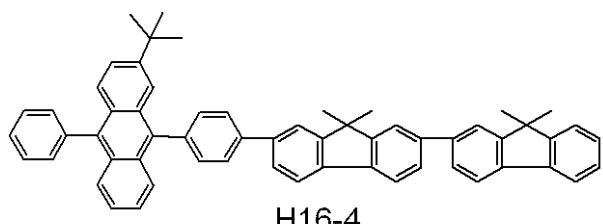
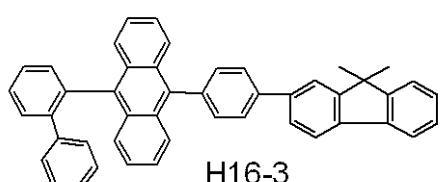
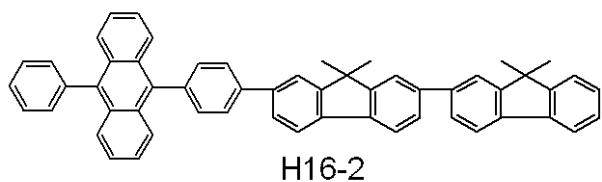
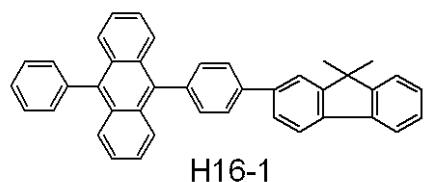
10

20

30

【化 3 0】

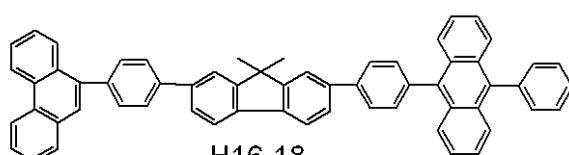
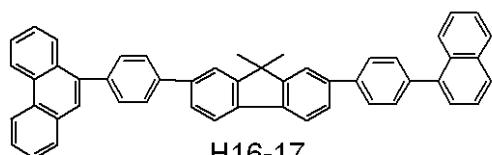
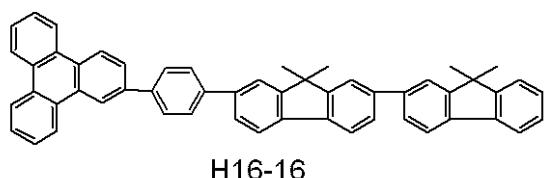
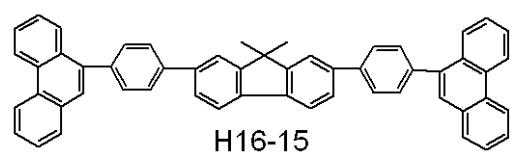
H16



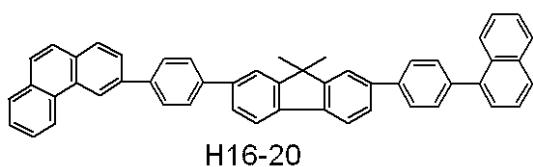
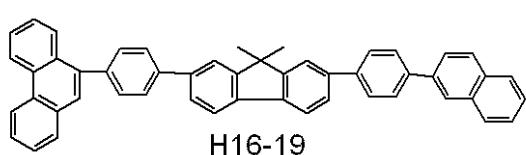
【 0 1 2 5 】

【化 3 1】

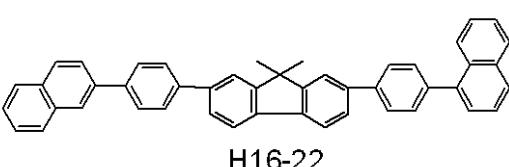
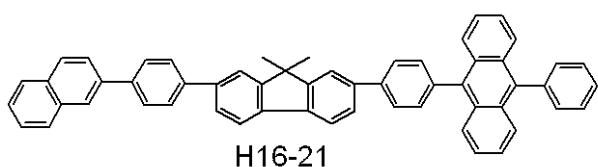
H16



10



20



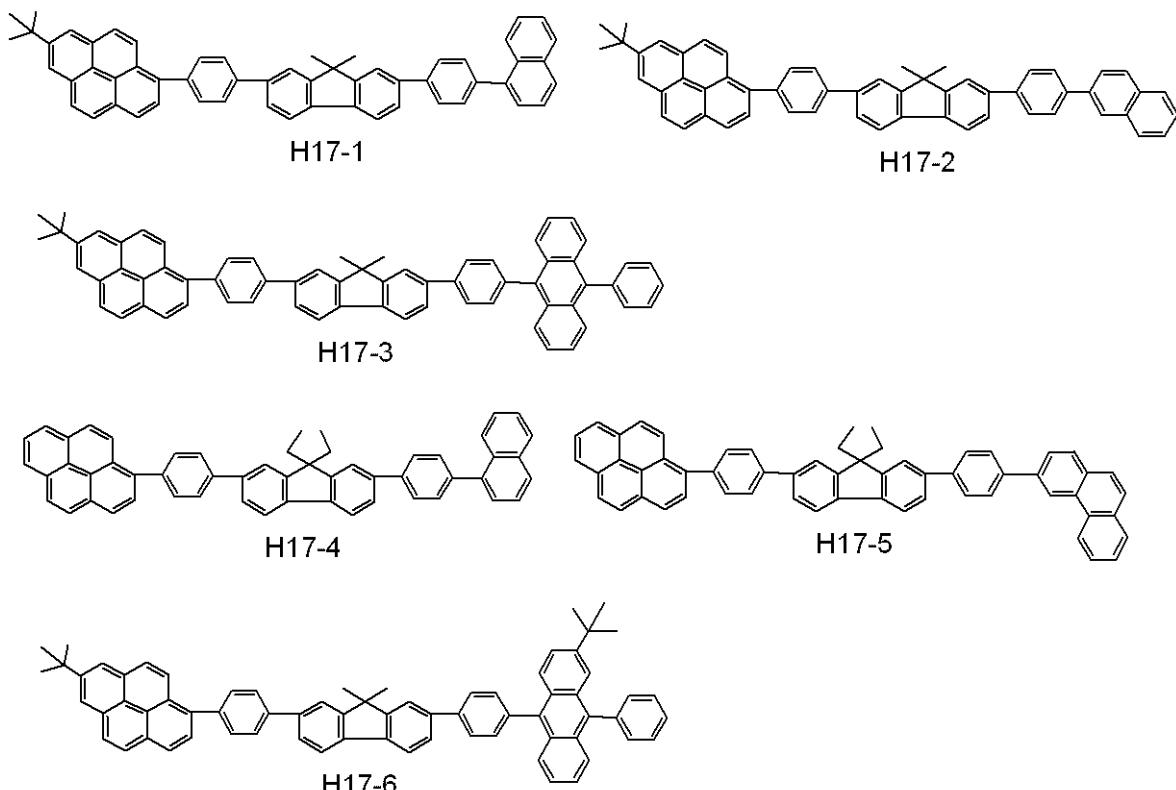
【0 1 2 6】

さらに、一般式 [4] で示される化合物のうち、 Y_1 、 Y_2 が一般式 [7] で示される基であり、 X_1 、 X_2 の一方が置換あるいは無置換のピレン環であり他方がピレン環以外の縮合環炭化水素骨格である化合物としては、例えば以下のような材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0 1 2 7】

【化32】

H17



【0128】

なお、本発明のベンゾ[*k*]フルオランテン化合物をドーパント材料として使用する場合、ホスト材料に対するドーパント濃度は0.01wt%以上80wt%以下、好ましくは1wt%以上40wt%以下である。ドーパント材料はホスト材料からなる層全体に均一あるいは濃度勾配を有して含まれるか、あるいはある領域に部分的に含まれてドーパント材料を含まないホスト材料層の領域があつてもよい。

【0129】

図1に本発明の有機発光素子の好ましい例を示す。

【0130】

図1は本発明の有機発光素子の一例を示す断面図であり、基板1上に、陽極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。これは、キャリヤ輸送と発光の機能を分離したものであり、ホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した化合物を適時組み合わせて用いられる。極めて材料選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の化合物が使用できるため、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層3に各キャリヤあるいは励起子を有効に閉じこめて、発光効率の向上を図ることも可能になる。

【0131】

図1以外の例としては、基板1上に、陽極2、発光層3及び陰極4を順次設けた構成のものが挙げられる。ここで使用する発光素子は、それ自体でホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能を单一で有している場合や、それぞれの特性を有する化合物を混ぜて使う場合に有用である。

【0132】

また、基板1上に、陽極2、ホール輸送層5、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成の場合は、発光物質はホール輸送性あるいは電子輸送性のいずれか、あるいは両方の機能を有している材料をいづれかの層に用いる。発光性の無い単なるホール輸送物質あるいは電子輸送物質と組み合わせて用いる場合に有用である。また、この場合、発光層は、

10

20

30

40

50

ホール輸送層 5 あるいは電子輸送層 6 のいずれかから成る。

【0133】

その他に、図1に対してホール注入層を陽極2側に挿入した構成があり、陽極2とホール輸送層5の密着性改善あるいはホールの注入性改善に効果があり、低電圧化に効果的である。

【0134】

さらに、図1に対してホールあるいは励起子(エキシトン)が陰極4側に抜けることを阻害する層(ホール／エキシトンブロッキング層)を、発光層3、電子輸送層6間に挿入した構成がある。イオン化ポテンシャルの非常に高い化合物をホール／エキシトンブロッキング層として用いる事により、発光効率の向上に効果的な構成である。

10

【0135】

ただし、図1および上記に挙げた素子構成はあくまでごく基本的な構成であり、本発明の化合物を用いた有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける、ホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる2層から構成されるなど多様な層構成をとることができる。

【0136】

本発明の有機発光素子は、図1および上記に挙げた素子構成のいずれの形態でも使用することができる。

【0137】

特に、本発明のベンゾ[*k*]フルオランテン化合物を用いた有機層は、発光層、電子輸送層あるいはホール輸送層として有用であり、また真空蒸着法や溶液塗布法などによって形成した層は結晶化などが起こりにくく経時安定性に優れている。

20

【0138】

本発明は、特に発光層の構成成分として、上記ベンゾ[*k*]フルオランテン化合物を用いるが、必要に応じてこれまで知られている低分子系およびポリマー系のホール輸送性化合物、発光性化合物あるいは電子輸送性化合物などを一緒に使用することもできる。

【0139】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

【0140】

正孔(ホール)注入輸送性材料としては、陽極からのホールの注入を容易にし、また注入されたホールを発光層に輸送する優れたモビリティを有することが好ましい。正孔注入輸送性能を有する低分子および高分子系材料としては、例えば以下のものが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

30

【0141】

トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、オキサゾール誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドロゾン誘導体、スチルベン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、およびポリ(ビニルカルバゾール)、ポリ(シリレン)、ポリ(チオフェン)、その他導電性高分子

40

本発明の有機発光素子において使用される化合物以外に使用できる、主に発光機能に関わる材料としては、例えば以下に示す化合物が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0142】

縮合環芳香族化合物(例えばナフタレン誘導体、フェナントレン誘導体、フルオレン誘導体、ピレン誘導体、テトラセン誘導体、コロネン誘導体、クリセン誘導体、ペリレン誘導体、9,10-ジフェニルアントラセン誘導体、ルブレンなど)、キナクリドン誘導体、アクリドン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、ナイルレッド、ピラジン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、スチルベン誘導体、有機金属錯体(例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、有機ベリリウム錯体)およびポリ(フェニレンビニレン)誘導体

50

、ポリ(フルオレン)誘導体、ポリ(フェニレン)誘導体、ポリ(チエニレンビニレン)誘導体、ポリ(アセチレン)誘導体等の高分子誘導体

【0143】

電子注入輸送性材料としては、陰極からの電子の注入を容易にし、注入された電子を発光層に輸送する機能を有するものから任意に選ぶことができ、ホール輸送材料のキャリア移動度とのバランス等を考慮し選択される。電子注入輸送性能を有する材料としては、例えば以下のものが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0144】

オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フルオレノン誘導体、アントロン誘導体、フェナントロリン誘導体、有機金属錯体等

10

【0145】

本発明の有機発光素子において、本発明のベンゾ[*k*]フルオランテン化合物を含有する層およびその他の有機化合物からなる層は、以下に示す方法により形成される。一般には真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング、プラズマあるいは、適当な溶媒に溶解させて公知の塗布法(例えば、スピンドルコート法、ディップボーリング、キャスト法、LB法、インクジェット法等)により薄膜を形成する。特に塗布法で成膜する場合は、適当な接着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

20

【0146】

上記接着樹脂としては、広範囲な接着性樹脂より選択できる。例えば、例えば以下のものが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0147】

ポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等

30

【0148】

また、これらは単独または共重合体ポリマーとして1種または2種以上混合してもよい。さらに必要に応じて、公知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を併用してもよい。

【0149】

陽極材料としては、仕事関数がなるべく大きなものがよい。例えば、金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム、タンゲステン等の金属単体あるいはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、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等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は単独で用いるか、あるいは複数併用することもできる。また、陽極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

40

【0150】

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さなものがよい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、ルテニウム、チタニウム、マンガン、イットリウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体が挙げられる。あるいはリチウム-インジウム、ナトリウム-カリウム、マグネシウム-銀、アルミニウム-リチウム、アルミニウム-マグネシウム、マグネシウム-インジウム等、複数の合金として用いることができる。酸化錫インジウム(ITO)等の金属酸化物の利用も可能である。これらの電極物質は単独で用いるか、あるいは複数併用することもできる。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

50

【0151】

本発明で用いる基板としては、特に限定するものではないが、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板が用いられる。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜などを用いて発色光をコントロールする事も可能である。

【0152】

なお、作成した素子に対して、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリパラキシレン、ポリエチレン、シリコーン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜、さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性フィルム、金属などをカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。10

【0153】

本発明の素子は、基板上に薄膜トランジスタ(TFT)を作成し、それに接続して作成することも可能である。

【0154】

また、素子の光取り出し方向に関しては、ボトムエミッション構成(基板側から光を取り出す構成)および、トップエミッション(基板の反対側から光を取り出す構成)のいずれも可能である。20

【実施例】

【0155】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0156】

< 製造例 1 > [例示化合物 No. 101 の製造方法]

本発明の例示化合物 101 は、例えば以下に説明するような方法により製造できる。

【0157】

(1) 4 - ブロモ - 7 , 12 - ジフェニルベンゾ[k]フルオランテンの合成
5 - ブロモアセナフチレン(14.5 g、62.8 mmol)、ジフェニルイソベンゾフラン(17.1 g、63.3 mmol)にキシレン 200 ml を加え、キシレン還流下 5 時間攪拌した。室温まで冷却後、溶媒を留去し、そこに無水トリフルオロ酢酸 26 ml とクロロホルム 260 ml を加え、還流下 1 時間攪拌した。室温まで冷却後、溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(移動相; トルエン:ヘプタン = 1 : 3) で精製し、黄色固体として 4 - ブロモ - 7 , 12 - ジフェニルベンゾ[k]フルオランテンを 16 g 得た。30

【0158】

(2) 例示化合物 No. 101 の合成

窒素雰囲気下、以下の化合物をトルエン(100 ml)、エタノール(50 ml)の混合溶媒に溶解させ、さらに炭酸セシウム 0.95 g(2.90 mmol)を蒸留水 15 ml に溶解させた水溶液を加え、50 度 30 分攪拌した。40

【0159】

4 - ブロモ - 7 , 12 - ジフェニルベンゾ[k]フルオランテン(0.7 g、1.45 mmol)

2 - (フルオランテン - 3 - イル) - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - [1 , 3 , 2]ジオキサボロラン 0.48 g(1.45 mmol)

テトラキス(トリフェニルホスфин)パラジウム(0.17 g, 0.145 mmol)を加え、90 度に加熱したシリコーンオイルバス上で 5 時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、水、トルエン、酢酸エチルを加え、有機層を分離し、水層をさらにトルエン、酢酸エチルの混合溶媒で抽出(2回)し、はじめに分離した有機層溶液に加えた。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラム

10

20

30

40

50

クロマトグラフィー(移動相；トルエン：ヘプタン=1:3)で精製した。120で真空乾燥し、さらに昇華精製を行い、淡黄色固体として例示化合物101を0.6g得た。

【0160】

MALDI-TOF MS(マトリックス支援イオン化・飛行時間型質量分析)によりこの化合物のM⁺である668.3を確認した。

【0161】

さらに、¹H-NMR測定によりこの化合物の構造を確認した(図2)。

【0162】

例示化合物101を含む濃度1×10⁻⁵mol/lのトルエン溶液のPLスペクトル(励起波長:420nm)を測定し、青色発光スペクトルを観測した(図3)。

10

【0163】

<製造例2乃至7> [例示化合物No.102、106-1、110、125、130、131の製造方法]

製造例1の4-ブロモ-7,12-ジフェニルベンゾ[k]フルオランテンの代わりに以下の化合物を用いた他は製造例1と同様にして、下記例示化合物を合成できる。

【0164】

製造例2(例示化合物102):4-ブロモ-7,12-ジ(4-tert-ブチルフェニル)ベンゾ[k]フルオランテン

【0165】

製造例3(例示化合物106-1):4-ブロモ-7,12-ジ(2-メチルフェニル)ベンゾ[k]フルオランテン

20

【0166】

製造例4(例示化合物110):4-ブロモ-7,12-ジ(4-フルオロフェニル)ベンゾ[k]フルオランテン

【0167】

製造例5(例示化合物125):4-ブロモ-7,12-ジ-tert-ブチルベンゾ[k]フルオランテン

30

【0168】

製造例6(例示化合物130):4-ブロモ-7,12-ジフェニル-3-メチルベンゾ[k]フルオランテン

【0169】

製造例7(例示化合物131):4-ブロモ-7,12-ジフェニル-3-フェニルベンゾ[k]フルオランテン

【0170】

<製造例8> [例示化合物No.118の製造方法]

製造例1の2-(フルオランテン-3-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロランの代わりに以下の化合物を用いる以外は製造例1と同様の方法で例示化合物No.118を合成する事が出来る。

【0171】

2-(5,8-ジ-tert-ブチルフルオランテン-3-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン

40

【0172】

<製造例9乃至12> [例示化合物No.201、219、223-2、229の製造方法]

製造例1の2-(フルオランテン-3-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロランの代わりに以下の化合物を用いる以外は製造例1と同様の方法で下記例示化合物を合成する事が出来る。

【0173】

製造例9(例示化合物No.201):2-(フルオランテン-8-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン

50

【 0 1 7 4 】

製造例 10 (例示化合物 No. 219) : 2 - (フルオランテン - 7 - イル) - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - [1 , 3 , 2] ジオキサボロラン

【 0 1 7 5 】

製造例 11 (例示化合物 No. 223-2) : 2-(フルオランテン-1-イル)-4-, 4, 5, 5-テトラメチル-[1, 3, 2]ジオキサボロラン

〔 0 1 7 6 〕

製造例 12 (例示化合物 No. 229) : 2-(フルオランテン-2-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン

[0 1 7 7]

＜製造例 13 ＞ [例示化合物 No. H2-3 の製造方法]

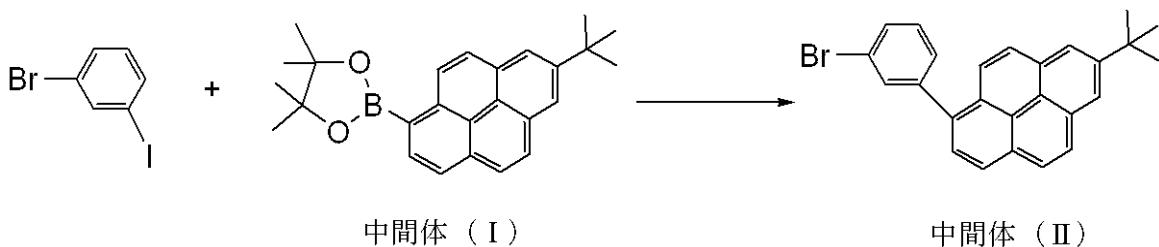
本発明の例示化合物H-2-3は、例えば以下に説明するような方法により製造できる。

[0 1 7 8]

中間体（II）の合成

[0 1 7 9]

【化 3 3】



【 0 1 8 0 】

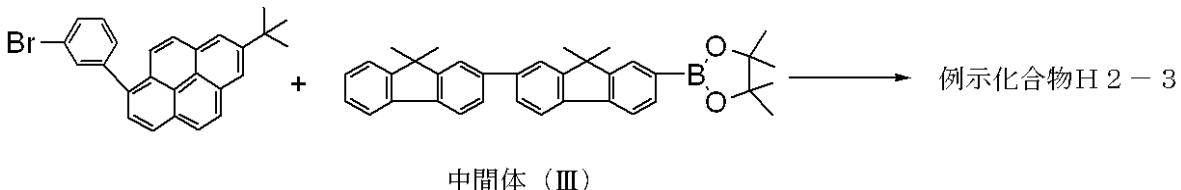
窒素雰囲気下、1-ブロモ-3-ヨードベンゼン2.58g(9.11mmol)、中間体(I I)3.5g(9.11mmol)をトルエン(100ml)、エタノール(50ml)の混合溶媒に溶解させた。これに炭酸ナトリウム1.84g(18.2mmol)を蒸留水20mlに溶解させた水溶液を加え、50°で30分攪拌した。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(1.05g, 0.911mmol)を加え、70°に加熱したシリコーンオイルバス上で4時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、水、トルエン、酢酸エチルを加え、有機層を分離し、水層をさらにトルエン、酢酸エチルの混合溶媒で抽出(2回)しあらに分離した有機層溶液に加えた。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:ヘプタン=1:4)で精製し、中間体(I I)を2.9g得た。

【 0 1 8 1 】

例示化合物 H 2 - 3 の合成

【 0 1 8 2 】

【化 3 4】



【 0 1 8 3 】

窒素雰囲気下、中間体(I I)1.6g(3.74mmol)、中間体(I I I)1.91g(3.74mmol)をトルエン(100ml)、エタノール(50ml)の混合溶媒に溶解させた。これに炭酸セシウム2.44g(7.48mmol)を蒸留水15mlに溶解させた水溶液を加え、50℃で30分攪拌した。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(432mg, 0.374mmol)を加え、90℃に加熱したシリ

コーンオイルバス上で 5 時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、水、トルエン、酢酸エチルを加え、有機層を分離し、水層をさらにトルエン、酢酸エチルの混合溶媒で抽出（2回）しはじめに分離した有機層溶液に加えた。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン：ヘプタン = 1 : 3）で精製し、例示化合物 H 2 - 3 を 2.1 g 得た。

【0184】

M A L D I - T O F M S（マトリックス支援イオン化・飛行時間型質量分析）によりこの化合物の M⁺ である 718.4 を確認した。

【0185】

さらに、N M R 測定によりこの化合物の構造を確認した（図 4）。

10

【0186】

パーキンエルマー社製 D S C（P y r i s 1）を用いてガラス状態の化合物を室温から 10 / min の昇温速度でガラス転移温度を測定したところ、155 であった。

【0187】

< 製造例 14 乃至 20 > [例示化合物 N o . H 2 - 1 、 H 2 - 2 、 H 2 - 6 、 H 2 - 1
3 、 H 1 0 - 2 、 H 1 1 - 2 、 H 1 2 - 1 の製造方法]

製造例 13 の中間体（I）の代わりに以下の化合物を用いた他は製造例 13 と同様にして、下記例示化合物を合成できる。

【0188】

製造例 14（例示化合物 H 2 - 1）: 2 - (ピレン - 1 - イル) - 4 , 4 , 5 , 5 - テ
トラメチル - [1 , 3 , 2] ジオキサボロラン

20

【0189】

製造例 15（例示化合物 H 2 - 2）: 2 - (7 - t e r t - ブチル - 3 - メチルピレン
- 1 - イル) - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - [1 , 3 , 2] ジオキサボロラン

【0190】

製造例 16（例示化合物 H 2 - 6）: 2 - (ピレン - 4 - イル) - 4 , 4 , 5 , 5 - テ
トラメチル - [1 , 3 , 2] ジオキサボロラン

【0191】

製造例 17（例示化合物 H 2 - 13）: 2 - (7 - i s o - プロピルピレン - 1 - イル
- 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - [1 , 3 , 2] ジオキサボロラン

30

【0192】

製造例 18（例示化合物 H 1 0 - 2）: 2 - (1 0 - フェニルアントラセン - 9 - イル
- 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - [1 , 3 , 2] ジオキサボロラン

【0193】

製造例 19（例示化合物 H 1 1 - 2）: 2 - (フェナンスレン - 9 - イル) - 4 , 4 ,
5 , 5 - テトラメチル - [1 , 3 , 2] ジオキサボロラン

【0194】

製造例 20（例示化合物 H 1 2 - 1）: 2 - (クリセン - 6 - イル) - 4 , 4 , 5 , 5
- テトラメチル - [1 , 3 , 2] ジオキサボロラン

【0195】

< 製造例 21 > [例示化合物 N o . H 2 - 4 の製造方法]

製造例 13 の中間体（I I I）の代わりに 2 - [2 - (9' , 9' - ジエチルフルオレン - 2' - イル) - 9 , 9 - ジエチルフルオレン - 7 - イル] - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラ
メチル - [1 , 3 , 2] ジオキサボロランを用いた。その他は製造例 13 と同様にして合
成できる。

【0196】

< 製造例 22 > [例示化合物 N o . H 6 - 2 の製造方法]

製造例 13 の 1 - ブロモ - 3 - ヨードベンゼンの代わりに 1 - ブロモ - 2 - ヨードベン
ゼンを用いた他は製造例 13 と同様にして合成できる。

【0197】

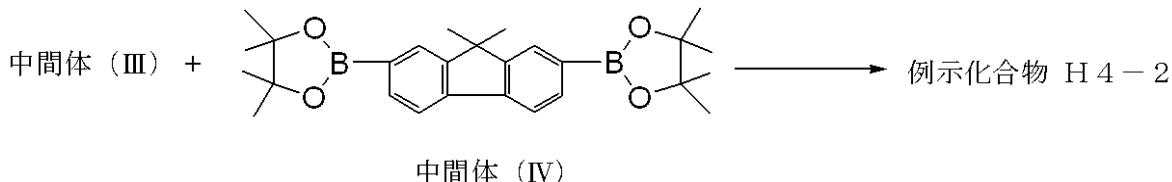
50

< 製造例 23 > [例示化合物 No. H4-2 の製造方法]

本発明の例示化合物 H4-2 は、例えば以下に説明するような方法により製造できる。

【 0198 】

【 化 35 】



【 0199 】

窒素雰囲気下、中間体 (II) 2.28 g (5.52 mmol)、中間体 (IV) 1.12 g (2.51 mmol) をトルエン (120 ml)、エタノール (60 ml) の混合溶媒に溶解させた。これに炭酸セシウム 3.6 g (11.0 mmol) を蒸留水 15 ml に溶解させた水溶液を加え、50℃で30分攪拌した。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (580 mg, 0.502 mmol) を加え、90℃に加熱したシリコーンオイルバス上で5時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、水、トルエン、酢酸エチルを加え、有機層を分離し、水層をさらにトルエン、酢酸エチルの混合溶媒で抽出 (2回) しはじめに分離した有機層溶液に加えた。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン : ヘプタン = 1 : 3) で精製し、例示化合物 H4-2 を 1.4 g 得た。

10

20

【 0200 】

MALDI - TOF MS (マトリックス支援イオン化 - 飛行時間型質量分析) によりこの化合物の M+ である 858.4 を確認した。

【 0201 】

さらに、NMR 測定によりこの化合物の構造を確認した (図 5)。

【 0202 】

パーキンエルマー社製 DSC (Pyris 1) を用いてガラス状態の化合物を室温から 10 / min の昇温速度でガラス転移温度を測定したところ、182 であった。

【 0203 】

< 製造例 24 乃至 30 > [例示化合物 No. H4-1、H4-4、H4-5、H4-8、H10-9、H11-8、H12-3 の製造方法]

30

製造例 13 の中間体 (I) の代わりに以下の化合物を用いた他は製造例 13 と同様にして、下記例示化合物を合成できる。

【 0204 】

製造例 24 (例示化合物 H4-1) : 2-(ピレン-1-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン

【 0205 】

製造例 25 (例示化合物 H4-4) : 2-(7-tert-ブチル-3-メチルピレン-1-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン

【 0206 】

製造例 26 (例示化合物 H4-5) : 2-(ピレン-4-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン

40

【 0207 】

製造例 27 (例示化合物 H4-8) : 2-(7-isopropylidene-1-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン

【 0208 】

製造例 28 (例示化合物 H10-9) : 2-(10-フェニルアントラセン-9-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン

【 0209 】

製造例 29 (例示化合物 H11-8) : 2-(フェナンスレン-9-イル)-4,4,

50

5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン

【0210】

製造例30(例示化合物H12-3):2-(クリセン-6-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン

【0211】

<製造例31>[例示化合物No.H9-1の製造方法]

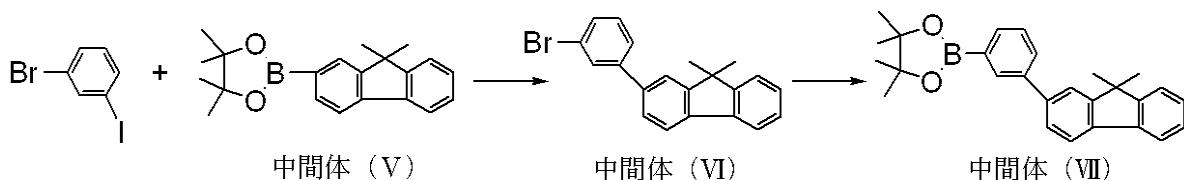
本発明の例示化合物H9-1は、例えば以下に説明するような方法により製造できる。

【0212】

(1)中間体(VI)の合成

【0213】

【化36】



【0214】

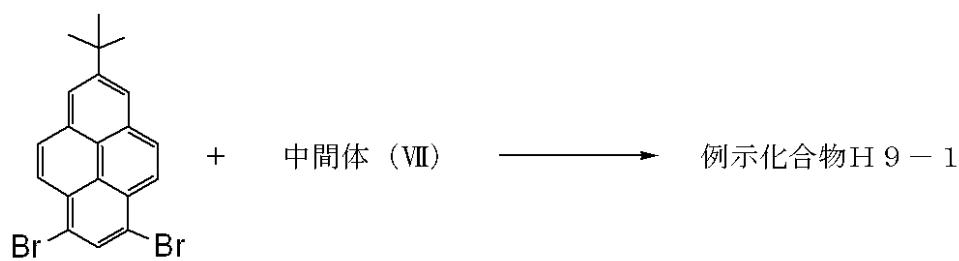
窒素雰囲気下、1-ブロモ-3-ヨードベンゼン3.08g(10.9mmol)、中間体(V)3.5g(10.9mmol)をトルエン(120ml)、エタノール(60ml)の混合溶媒に溶解させた。これに炭酸ナトリウム2.2g(21.8mmol)を蒸留水20mlに溶解させた水溶液を加え、50で30分攪拌した。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(882mg, 0.763mmol)を加え、90に加熱したシリコーンオイルバス上で4時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、水、トルエン、酢酸エチルを加え、有機層を分離し、水層をさらにトルエン、酢酸エチルの混合溶媒で抽出(2回)しあらに分離した有機層溶液に加えた。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:ヘプタン=1:4)で精製し、中間体(I)を3.3g得た。

【0215】

(2)例示化合物H9-1の合成

【0216】

【化37】



中間体(VIII)

【0217】

窒素雰囲気下、7-tert-ブチルピレンから誘導した中間体(VIII)0.5g(1.20mmol)、中間体(VI)から誘導した中間体(VII)1g(2.52mmol)をトルエン(100ml)、エタノール(50ml)の混合溶媒に溶解させた。これに炭酸セシウム1.64g(5.04mmol)を蒸留水15mlに溶解させた水溶液を加え、50で30分攪拌した。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(222mg, 0.192mmol)を加え、90に加熱したシリコーンオイルバス上で5時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、水、トルエン、酢酸エチルを加え、有機層を分離し、水層をさらにトルエン、酢酸エチルの混合溶媒で抽出(2回)しあらに分離した有機層溶液に加えた。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を

10

20

30

40

50

留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン：ヘプタン = 1 : 3）で精製し、例示化合物 H 4 - 2 を 1.4 g 得た。

【0218】

MALDI - TOF MS（マトリックス支援イオン化 - 飛行時間型質量分析）によりこの化合物の M⁺ である 794.4 を確認した。

【0219】

さらに、NMR 測定によりこの化合物の構造を確認した（図 6）。

【0220】

パーキンエルマー社製 DSC（Pyris1）を用いてガラス状態の化合物を室温から 10 / min の昇温速度でガラス転移温度を測定したところ、161 であった。

10

【0221】

< 製造例 32 > [例示化合物 No. H 9 - 6 の製造方法]

製造例 31 の 1 - ブロモ - 3 - ヨードベンゼンの代わりに 1 - ブロモ - 2 - ヨードベンゼンを用いた他は製造例 31 と同様にして合成できる。

【0222】

< 製造例 33 > [例示化合物 No. H 14 - 3 の製造方法]

本発明において使用される例示化合物 H 14 - 3 は、例えば以下に説明するような方法により製造できる。

20

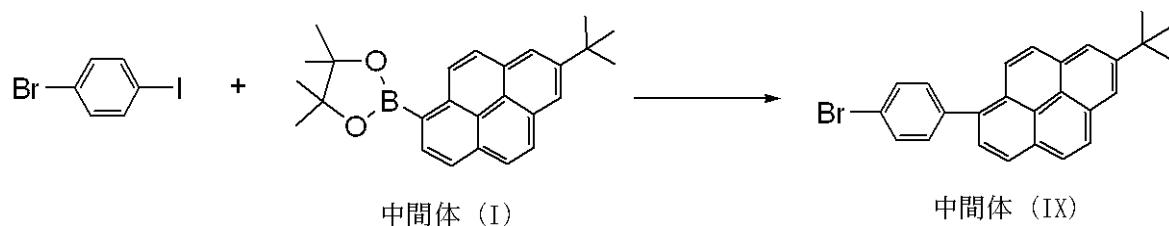
【0223】

(1) 中間体 (IX) の合成

中間体 (IX) は、1 - ブロモ - 3 - ヨードベンゼンのかわりに 1 - ブロモ - 4 - ヨードベンゼンを用いることにより、中間体 (II) と同様に製造した。

【0224】

【化 38】



30

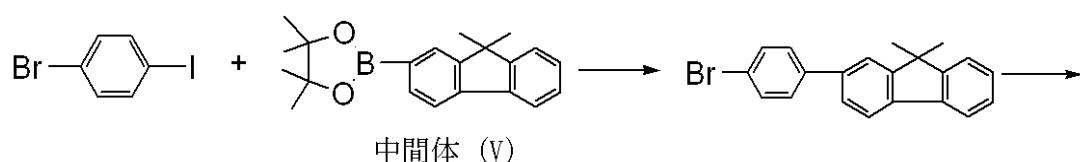
【0225】

(2) 中間体 (X) の合成

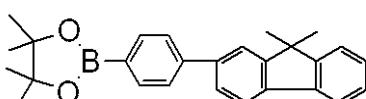
中間体 (X) は、1 - ブロモ - 3 - ヨードベンゼンのかわりに 1 - ブロモ - 4 - ヨードベンゼンを用いることにより、中間体 (VII) と同様に製造した。

【0226】

【化 39】



40



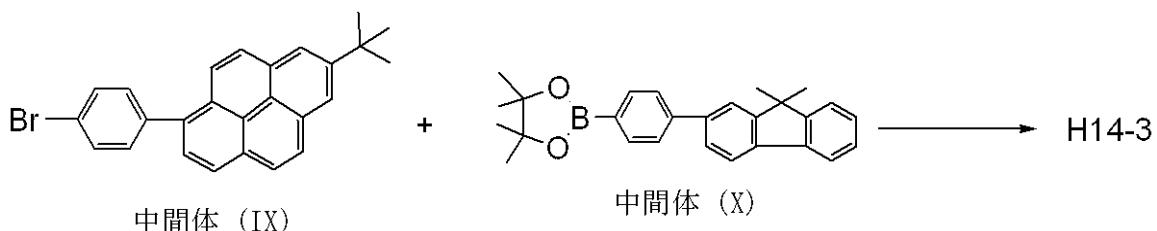
中間体 (X)

【0227】

(3) 例示化合物 H 14 - 3 の合成

【0228】

【化40】



【0229】

窒素雰囲気下、中間体(IX)2.33g(5.65mmol)、中間体(X)2.28g(5.76mmol)をトルエン(60ml)、エタノール(30ml)の混合溶媒に溶解させた。これに炭酸ナトリウム1.51g(14.2mmol)を蒸留水15mlに溶解させた水溶液を加え、50℃で30分攪拌した。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(339mg, 0.29mmol)を加え、90℃に加熱したシリコンオイルバス上で4時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、水、トルエン、酢酸エチルを加え、有機層を分離し、水層をさらにトルエン、酢酸エチルの混合溶媒で抽出(2回)しはじめに分離した有機層溶液に加えた。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:ヘプタン=1:3)で精製し、例示化合物H14-3を2.1g得た。

10

【0230】

MALDI-TOF MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)によりこの化合物のM+である602.3を確認した。

20

【0231】

さらに、NMR測定によりこの化合物の構造を確認した(図7)。

【0232】

パーキンエルマー社製DSC(Pyris1)を用いてガラス状態の化合物を室温から100/minの昇温速度でガラス転移温度を測定したところ、123であった。

30

【0233】

<実施例1>

図1に示す構造の有機発光素子を以下に示す方法で作成した。

【0234】

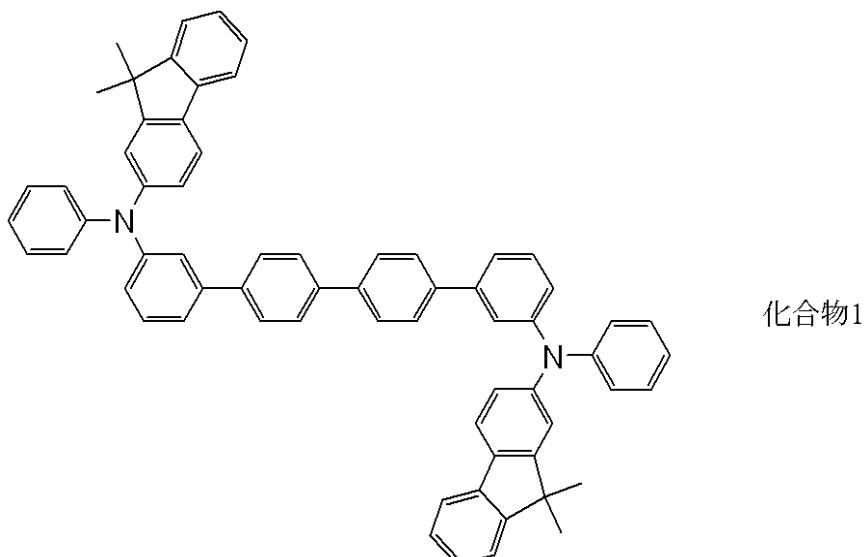
基板1としてのガラス基板上に、陽極2としての酸化錫インジウム(ITO)をスパッタ法にて120nmの膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール(IPA)で順次超音波洗浄し、次いで純水で洗浄後乾燥した。さらに、UV/Oゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

【0235】

正孔輸送材料として下記構造式で示される化合物1を用いて、濃度が0.1wt%のクロロホルム溶液を調製した。

【0236】

【化41】



10

【0237】

この溶液を上記のITO電極上に滴下し、最初に500RPMの回転で10秒、次に1000RPMの回転で40秒スピンドルでスピンコートを行い膜を形成した。この後10分間、80の真空オーブンで乾燥し、薄膜中の溶剤を完全に除去し、ホール輸送層5を製膜した。

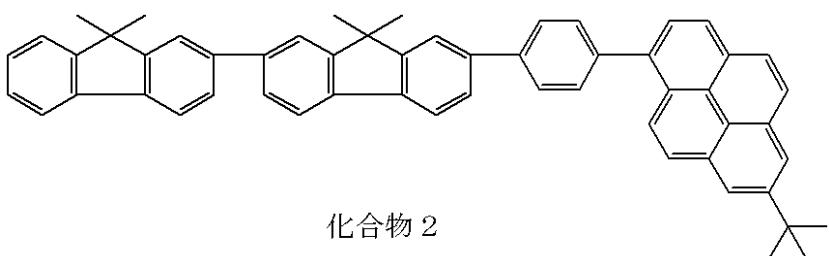
20

【0238】

次に、ホール輸送層5の上に、例示化合物101と、第2の化合物として下記に構造式を示す化合物2を共蒸着して（重量比5：95）、30nmの発光層3を設けた。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.1nm/sec以上0.2nm/sec以下の条件で製膜した。

【0239】

【化42】



30

【0240】

更に、電子輸送層6として、2,9-ビス[2-(9,9'-ジメチルフルオレニル)]-1,10-フェナントロリンを真空蒸着法にて30nmの膜厚に形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.1nm/sec以上0.2nm/sec以下の条件であった。

40

【0241】

次に、フッ化リチウム(LiF)を先ほどの有機層の上に、真空蒸着法により厚さ0.5nm形成し、更に真空蒸着法により厚さ100nmのアルミニウム膜を設け電子注入電極（陰極4）とする有機発光素子を作成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は、フッ化リチウムは0.01nm/sec、アルミニウムは0.5nm/sec以上1.0nm/sec以下の条件で成膜した。

【0242】

得られた有機EL素子は、水分の吸着によって素子劣化が起こらないように、乾燥空気雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止した。

【0243】

この様にして得られた素子に、ITO電極（陽極2）を正極、A1電極（陰極4）を負

50

極にして、4Vの印加電圧で、電流効率6.4cd/Aの発光が観測された。

【0244】

なお、化合物2のエネルギーギャップは3.06eV、例示化合物101のエネルギーギャップは2.81eVであった。エネルギーギャップは、紫外可視分光光度計・日立U-3010を用いて吸収スペクトルを測定し、得られたスペクトルの吸収端から算出する方法を用いた。

【0245】

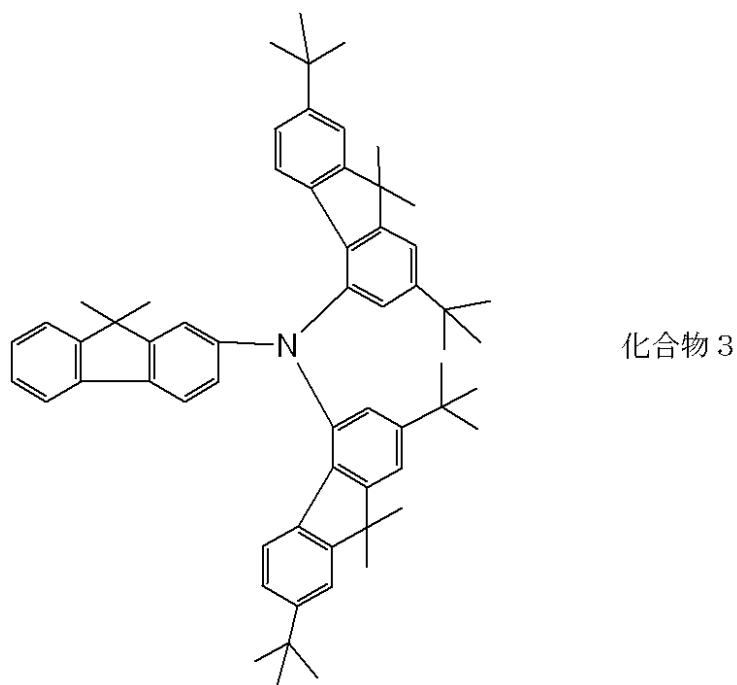
<実施例2>

化合物1の代わりに下記構造式で示される化合物3を用いた以外は実施例1と同様の方法により素子を作成した。

10

【0246】

【化43】



20

30

【0247】

本実施例の素子は4Vの印加電圧で、電流効率7.6cd/Aの発光が観測された。

【0248】

<実施例3>

一般式[4]で示される第2の化合物を使用した一例を以下に示す。

【0249】

化合物1の代わりに下記構造式で示される化合物4を用い、その上にさらに真空蒸着法にて上記化合物3を15nmの膜厚に形成しホール輸送層5を製膜し、第2の化合物として上記化合物2の代わりに例示化合物H2-3を用いた。それ以外は実施例1と同様の方法により素子を作成した。

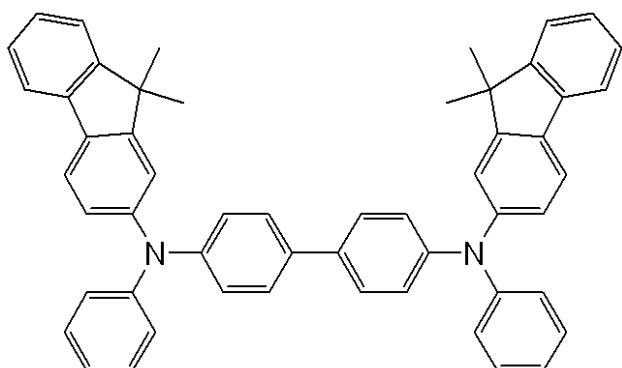
40

【0250】

なお、例示化合物H2-3のエネルギーギャップは3.18eV、例示化合物101のエネルギーギャップは2.81eVであった。エネルギーギャップは、紫外可視分光光度計・日立U-3010を用いて吸収スペクトルを測定し、得られたスペクトルの吸収端から算出する方法を用いた。

【0251】

【化44】



化合物4

10

【0252】

本実施例の素子は4Vの印加電圧で、電流効率6.8cd/Aの発光が観測された。

【0253】

さらに、この素子に窒素雰囲気下、100時間電圧を印加したところ、良好な発光の継続が確認された。

【0254】

<実施例4>

20

一般式[4]で示される第2の化合物を使用した例を、さらに示す。

【0255】

第2の化合物として上記化合物2の代わりに例示化合物H14-3を用いた以外は実施例3と同様の方法により素子を作成した。

【0256】

なお、例示化合物H14-3のエネルギーギャップは3.03eVであった。エネルギーギャップは、紫外可視分光光度計・日立U-3010を用いて吸収スペクトルを測定し、得られたスペクトルの吸収端から算出する方法を用いた。

【0257】

本実施例の素子は4Vの印加電圧で、電流効率8.3cd/Aの発光が観測された。

30

【0258】

さらに、この素子に窒素雰囲気下、100時間電圧を印加したところ、良好な発光の継続が確認された。

【0259】

<実施例5>

一般式[4]で示される第2の化合物を使用した例をさらに示す。

【0260】

第2の化合物として上記化合物2の代わりに化合物5を用いた以外は実施例3と同様の方法により素子を作成した。

【0261】

なお、化合物5のエネルギーギャップは3.06eVであった。エネルギーギャップは、紫外可視分光光度計・日立U-3010を用いて吸収スペクトルを測定し、得られたスペクトルの吸収端から算出する方法を用いた。

40

【0262】

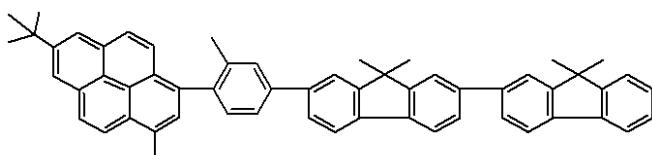
本実施例の素子は4Vの印加電圧で、電流効率7.7cd/Aの発光が観測された。

【0263】

さらに、この素子に窒素雰囲気下、100時間電圧を印加したところ、良好な発光の継続が確認された。

【0264】

【化45】



化合物5

【0265】

<実施例6>

10

第2の化合物として上記化合物2の代わりに下記構造式で示される化合物6を用いた以外は実施例3と同様の方法により素子を作成した。

【0266】

なお、化合物6のエネルギーギャップは2.99 eVであった。エネルギーギャップは、紫外可視分光光度計・日立U-3010を用いて吸収スペクトルを測定し、得られたスペクトルの吸収端から算出する方法を用いた。

【0267】

本実施例の素子は4Vの印加電圧で、電流効率5.2 cd/Aの発光が観測された。

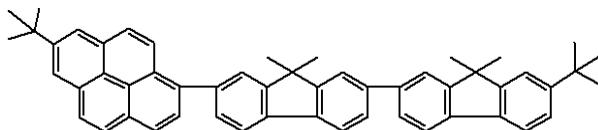
【0268】

さらに、この素子に窒素雰囲気下、100時間電圧を印加したところ、良好な発光の継続が確認された。

20

【0269】

【化46】



化合物6

【0270】

30

<実施例7>

第2の化合物として上記化合物2の代わりに下記構造式で示される化合物7を用いた以外は実施例3と同様の方法により素子を作成した。

【0271】

なお、化合物7のエネルギーギャップは2.99 eVであった。エネルギーギャップは、紫外可視分光光度計・日立U-3010を用いて吸収スペクトルを測定し、得られたスペクトルの吸収端から算出する方法を用いた。

【0272】

本実施例の素子は4Vの印加電圧で、電流効率7.2 cd/Aの発光が観測された。

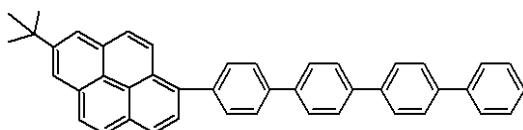
【0273】

40

さらに、この素子に窒素雰囲気下、100時間電圧を印加したところ、良好な発光の継続が確認された。

【0274】

【化47】



化合物7

50

【0275】

<実施例8>

第2の化合物として上記化合物2の代わりに下記構造式で示される化合物8を用いた以外は実施例3と同様の方法により素子を作成した。

【0276】

なお、化合物8のエネルギーギャップは3.12 eVであった。エネルギーギャップは、紫外可視分光光度計・日立U-3010を用いて吸収スペクトルを測定し、得られたスペクトルの吸収端から算出する方法を用いた。

【0277】

本実施例の素子は4Vの印加電圧で、電流効率6.8 cd/Aの発光が観測された。

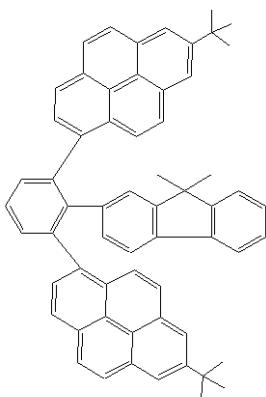
10

【0278】

さらに、この素子に窒素雰囲気下、100時間電圧を印加したところ、良好な発光の継続が確認された。

【0279】

【化48】



20

化合物8

【0280】

<実施例9>

30

第2の化合物として上記化合物2の代わりに下記構造式で示される化合物9を用いた以外は実施例3と同様の方法により素子を作成した。

【0281】

なお、化合物9のエネルギーギャップは2.88 eVであった。エネルギーギャップは、紫外可視分光光度計・日立U-3010を用いて吸収スペクトルを測定し、得られたスペクトルの吸収端から算出する方法を用いた。

【0282】

本実施例の素子は4Vの印加電圧で、電流効率6.4 cd/Aの発光が観測された。

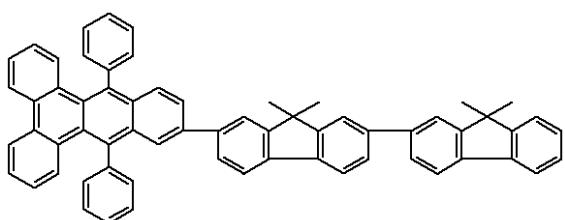
【0283】

さらに、この素子に窒素雰囲気下、100時間電圧を印加したところ、良好な発光の継続が確認された。

40

【0284】

【化49】



化合物9

【0285】

10

<実施例10>

第2の化合物として上記化合物2の代わりに下記構造式で示される化合物10を用いた以外は実施例3と同様の方法により素子を作成した。

【0286】

なお、化合物10のエネルギーギャップは2.99eVであった。エネルギーギャップは、紫外可視分光光度計・日立U-3010を用いて吸収スペクトルを測定し、得られたスペクトルの吸収端から算出する方法を用いた。

【0287】

20

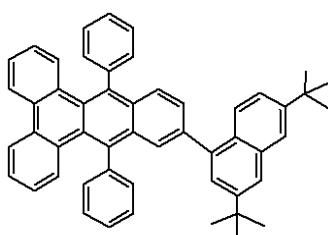
本実施例の素子は4Vの印加電圧で、電流効率4.4cd/Aの発光が観測された。

【0288】

さらに、この素子に窒素雰囲気下、100時間電圧を印加したところ、良好な発光の継続が確認された。

【0289】

【化50】



30

化合物10

【図面の簡単な説明】

【0290】

40

【図1】本発明における有機発光素子の一例を示す断面図である。

【図2】例示化合物101の¹H-NMR(CDCl₃)スペクトルを示す図である。

【図3】例示化合物101を含む濃度1×10⁻⁵mol/lのトルエン溶液のPLスペクトル(励起波長：420nm)を示す図である。

【図4】例示化合物H2-3の¹H-NMR(CDCl₃)スペクトルを示す図である。

【図5】例示化合物H4-2の¹H-NMR(CDCl₃)スペクトルを示す図である。

【図6】例示化合物H9-1の¹H-NMR(CDCl₃)スペクトルを示す図である。

【図7】例示化合物H14-3の¹H-NMR(CDCl₃)スペクトルを示す図である。

【符号の説明】

【0291】

50

1 基板

2 陽極

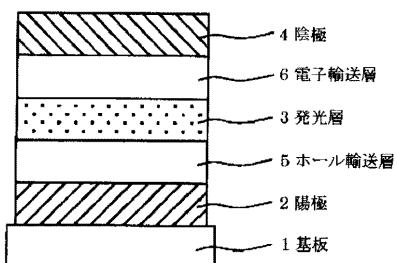
3 発光層

4 陰極

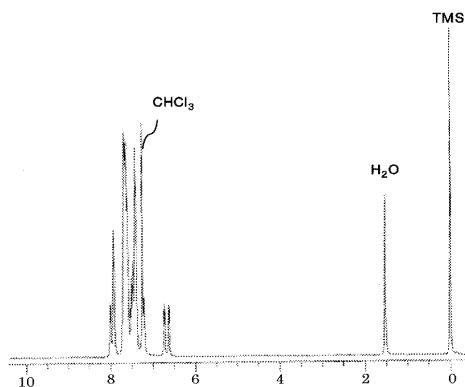
5 ホール輸送層

6 電子輸送層

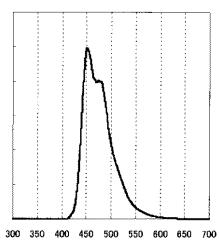
【図1】



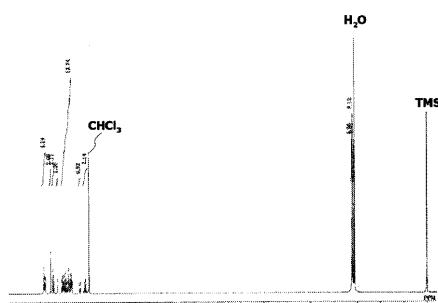
【図2】



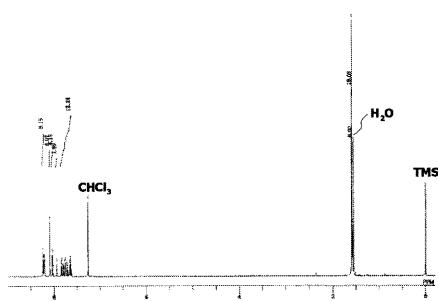
【図3】



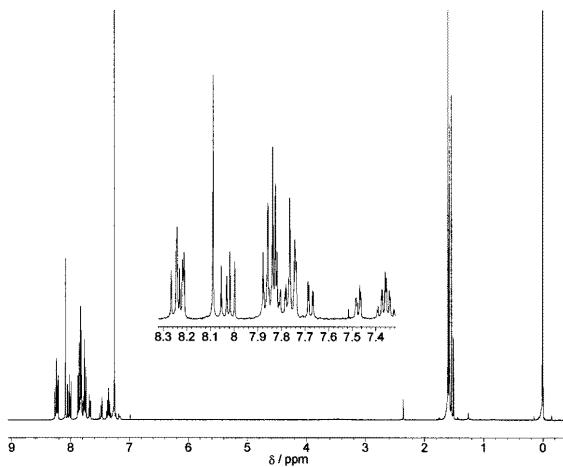
【図4】



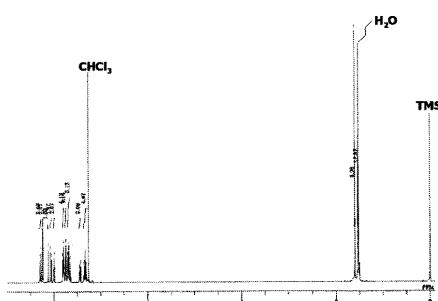
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 7 C 25/22

(72) 発明者 井川 悟史

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 大類 博揮

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 根岸 千花

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 橋本 雅司

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 滝口 隆雄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 妹尾 章弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 岡田 伸二郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC02 CC04 CC07 CC21 CC45 DD53 DD58 DD68

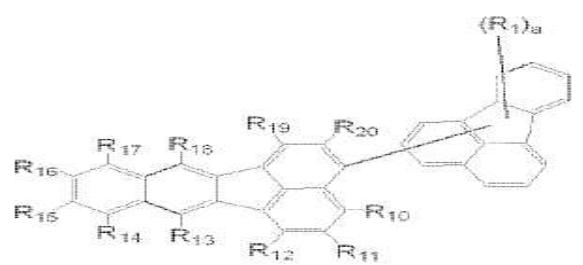
DD69 FF19

4H006 AA01 AA03 AB91 EA43

| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 有机发光器件和苯并[k]荧蒽化合物 | | |
| 公开(公告)号 | JP2008297535A | 公开(公告)日 | 2008-12-11 |
| 申请号 | JP2007202583 | 申请日 | 2007-08-03 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 佳能株式会社 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 佳能公司 | | |
| [标]发明人 | 齊藤章人 村椿方規 井川悟史 大類博揮 根岸千花 橋本雅司 滝口隆雄 妹尾章弘 岡田伸二郎 | | |
| 发明人 | 齊藤 章人 村椿 方規 井川 悟史 大類 博揮 根岸 千花 橋本 雅司 滝口 隆雄 妹尾 章弘 岡田 伸二郎 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 H01L51/50 C07C13/62 C07C25/22 | | |
| CPC分类号 | C07C22/08 C07C13/62 C07C25/22 C07C255/51 C07C2603/40 C07C2603/52 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 H01L51/0054 H01L51/0055 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/5012 H05B33/14 | | |
| FI分类号 | C09K11/06.610 H05B33/14.B C09K11/06.690 C09K11/06.645 C07C13/62.CSP C07C25/22 | | |
| F-TERM分类号 | 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD58 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/FF19 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB91 4H006/EA43 | | |
| 代理人(译) | 渡邊圭佑 山口 芳広 | | |
| 优先权 | 2006213606 2006-08-04 JP 2007120565 2007-05-01 JP | | |
| 其他公开文献 | JP4455625B2 JP2008297535A5 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

解决的问题：提供一种有机发光器件，该有机发光器件显示出极高的发光色相，高效率，高亮度并且光输出寿命长。至少一层有机化合物层包含至少一种由以下通式[1]表示的苯并[k]荧蒽化合物。[选择图]无



[1]