

(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2011-49383

(P2011-49383A)

(43) 公開日 平成23年3月10日(2011.3.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D	3 K 1 0 7
C O 9 K 11/06 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	
C O 7 D 333/18 (2006.01)	H O 5 B 33/22 B	
	C O 9 K 11/06 6 9 0	
	C O 7 D 333/18	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2009-196945 (P2009-196945)	(71) 出願人	000005496
(22) 出願日	平成21年8月27日 (2009. 8. 27)		富士ゼロックス株式会社
			東京都港区赤坂九丁目7番3号
		(74) 代理人	100079049
			弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	廣瀬 英一
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

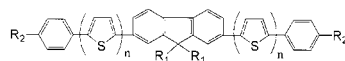
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及び表示媒体

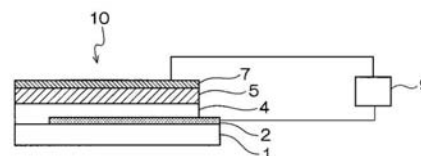
(57) 【要約】

【課題】素子寿命が長い有機電界発光素子を提供すること。

【解決手段】陽極及び陰極よりなる一対の電極と、前記一対の電極間に設けられた、少なくとも下記一般式(Ⅰ)で表される化合物を含有する有機層と、を備える有機電界発光素子。但し、一般式(Ⅰ)中、 R_1 は、炭素数1から6までのアルキル基を表す。 R_2 は、炭素数1から8までのアルキル基、又は炭素数1から8までのアルコキシ基を表す。 n は1から2までの整数を表す。



一般式(Ⅰ)



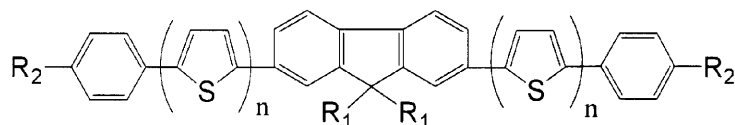
【選択図】図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極及び陰極よりなる一対の電極と、
前記一対の電極間に設けられた、少なくとも下記一般式（I）で表される化合物を含有する有機層と、
を備える有機電界発光素子。

【化 1】



10

一般式(I)

〔一般式（I）中、 R_1 は、炭素数 1 から 6 までのアルキル基を表す。 R_2 は、炭素数 1 から 8 までのアルキル基、又は炭素数 1 から 8 までのアルコキシ基を表す。 n は 1 から 2 までの整数を表す。〕

【請求項 2】

20

前記一般式（I）で表される化合物が、 R_1 が炭素数 1 から 6 までのアルキル基を表し、 R_2 が炭素数 1 から 8 までのアルキル基を表し、 n が 2 の整数を表す化合物である請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】

マトリックス状及びセグメント状の少なくとも一方で配列した、請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機電界発光素子と、

前記有機電界発光素子を駆動する駆動手段と、
を備える表示媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、有機電界発光素子及び表示媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

電界発光素子は、自発光性の全固体素子であり、視認性が高く衝撃にも強いいため、広く応用が期待されている。現在は無機蛍光体を用いたものが主流であって、広く使用されていた。

一方、有機化合物を用いた電界発光素子研究は、最初アントラセン等の単結晶を用いて始まり、蒸着法による薄膜化が試みられている（例えば、非特許文献 1 参照）。この素子の発光は、電極の一方から電子が注入され、もう一方の電極から正孔が注入されることにより、素子中の発光材料が高いエネルギー準位に励起され、励起された発光体が基底状態に戻る際の余分なエネルギーを光として放出する現象である。

40

【0003】

また、1987年にTangらにより、機能分離型の有機電界発光素子が報告された（例えば、非特許文献 2 及び特許文献 1 参照）。この素子は、正孔輸送性有機低分子化合物と電子輸送能を持つ蛍光性有機低分子化合物とを、真空蒸着法により極めて薄い薄膜として透明基板上に順次積層するものである。この機能分離型の有機電界発光素子は、10V 程度の低電圧で1000cd/m²以上の高輝度が得られると報告されている。以来、有機電界発光素子の研究・開発が活発に行われている。

【0004】

50

積層構造の電界発光素子は、有機発光体と電荷輸送性の有機物(電荷輸送材料)を電極に積層した構造であり、それぞれの正孔と電子が電荷輸送材料中を移動して、再結合して励起子を生成させ、この励起子が失活することにより発光する。

有機発光体としては 8 - キノリノールアルミニウム錯体やクマリン化合物など蛍光を発する有機色素などが用いられる。また、電荷輸送材料としては、N, N - ジ(m - トリル)N, N' - ジフェニルベンジジンや 1, 1 - ビス[N, N - ジ(p - トリル)アミノフェニル]シクロヘキサンといったジアミノ化合物や、4 - (N, N - ジフェニル)アミノベンズアルデヒド - N, N - ジフェニルヒドラゾン化合物等が挙げられる。

【0005】

それら電荷輸送材料の中で、正孔輸送材料としてフルオレン系アミノ化合物が提案されている(特許文献2及び特許文献3参照)。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭59 - 194393号公報

【特許文献2】特開平05 - 25473号公報

【特許文献3】特開2000 - 327638号公報

【非特許文献】

【0007】

20

【非特許文献1】Thin Solid Films, 94, 171(1982)

【非特許文献2】Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

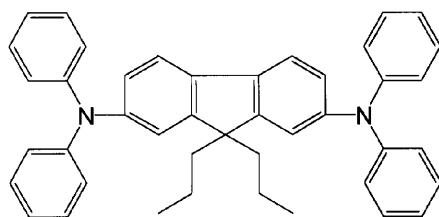
【0008】

本発明の課題は、下記化合物(α)で表されるフルオレン系アミノ化合物を用いた有機電界発光素子に比べ、素子寿命が長い有機電界発光素子を提供することにある。

【0009】

【化1】

30



(α)

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、

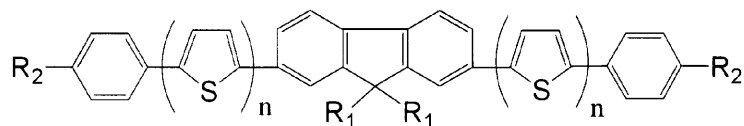
陽極及び陰極よりなる一对の電極と、

前記一对の電極間に設けられた、少なくとも下記一般式(I)で表される化合物を含有する有機層と、

を備える有機電界発光素子。

【0011】

【化 2】



一般式(I)

【0012】

10

〔一般式（I）中、 R_1 は、炭素数 1 から 6 までのアルキル基を表す。 R_2 は、炭素数 1 から 8 までのアルキル基、又は炭素数 1 から 8 までのアルコキシ基を表す。 n は 1 から 2 までの整数を表す。〕

【0013】

請求項 2 に係る発明は、

前記一般式（I）で表される化合物が、 R_1 が炭素数 1 から 6 までのアルキル基を表し、 R_2 が炭素数 1 から 8 までのアルキル基を表し、 n が 2 の整数を表す化合物である請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【0014】

請求項 3 に係る発明は、

20

マトリックス状及びセグメント状の少なくとも一方で配列した、請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機電界発光素子と、

前記有機電界発光素子を駆動する駆動手段と、

を備える表示媒体。

【発明の効果】

【0015】

請求項 1 に係る発明によれば、下記化合物（ α ）で表されるフルオレン系アミノ化合物を用いた有機電界発光素子に比べ、素子寿命が長い有機電界発光素子が提供される。

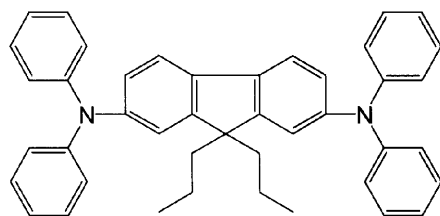
請求項 2 に係る発明によれば、 R_1 が炭素数 1 から 6 までのアルキル基を表し、 R_2 が炭素数 1 から 8 までのアルキル基を表し、 n が 2 の整数を表す化合物以外の一般式（I）で表される化合物を用いた有機電界発光素子に比べ、素子寿命が長い有機電界発光素子が提供される。

30

請求項 3 に係る発明によれば、下記化合物（ α ）で表されるフルオレン系アミノ化合物を用いた有機電界発光素子を適用した表示媒体に比べ、素子寿命の長い表示媒体が提供される。

【0016】

【化 3】

(α)

40

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図 1】本実施形態に係る有機電界発光素子の層構成の一例を示した概略構成図である。

50

【図 2】本実施形態に係る有機電界発光素子の層構成の一例を示した概略構成図である。

【図 3】本実施形態に係る有機電界発光素子の層構成の一例を示した概略構成図である。

【図 4】本実施形態に係る有機電界発光素子の層構成の一例を示した概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

まず、本実施形態に係る有機電界発光素子について詳細に説明する。

本実施形態に係る有機電界発光素子は、陽極及び陰極よりなる一対の電極と、前記一対の電極間に設けられた、少なくとも下記一般式（I）で表される化合物（以下、フルオレン化合物と称する）を含有する有機層と、を備える。

【0019】

本実施形態に係る有機電界発光素子は、上記構成とすることで、下記化合物（ α ）で表されるフルオレン系アミノ化合物を用いた有機電界発光素子に比べ、素子寿命が長い有機電界発光素子となる。そして、本実施形態に係る有機電界発光素子を適用した表示媒体は、下記化合物（ α ）で表されるフルオレン系アミノ化合物を用いた有機電界発光素子を適用した表示媒体に比べ、素子寿命の長い表示媒体となる。

【0020】

この理由は定かではないが、下記一般式（I）で示されるフルオレン化合物は、下記化合物（ α ）で表されるフルオレン系アミノ化合物に比べ、電荷輸送性と共に、電子デバイスの作製で一般に用いられる有機溶媒に対する有機溶剤に対する溶解性も優れることから、良好な成膜性を有する。このため、これを含む有機層を有する有機電界発光素子は、電圧上昇が抑えられ、素子寿命の長くなると考えられる。

また、下記一般式（I）で示されるフルオレン化合物は、有機溶媒に対する溶解性に優れることから、一般式（I）で示されるフルオレン化合物を有機溶媒に溶解した溶液を用い、いわゆるウェットプロセスによって有機層が形成される。また、このようにして得た有機層では、一般式（I）で示されるフルオレン化合物の有機溶媒への溶解性の高さから、ひび割れや亀裂や欠けなど成膜における故障が抑えられる。結果、面内での電気特性の欠陥の発生が抑えられ、或いは面内での電気特性のばらつきが抑制されると推測される。更に、大面積デバイスの作製が容易となる。

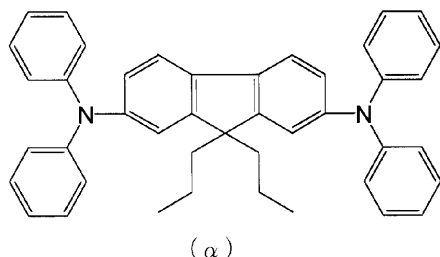
【0021】

一般式（I）で示されるフルオレン化合物は、フルオレン骨格を中心として、その両端にチオフェン環が配置されている。チオフェン環が両端に導入された結果、 π 共役系が広く延びて電荷が移動し易くなり、電荷移動度が向上すると推測される。また、イオン半径の大きい硫黄原子が多く導入された結果、電荷を受け取り易くなり電荷注入性も向上すると推測される。以上から、一般式（I）で示されるフルオレン化合物は、有機電界発光素子の有機層に適した材料である。

なお、本明細書において、「チオフェン環」とは、チオフェン環基又は複数のチオフェン環がつながっているものを意味する。

【0022】

【化 4】

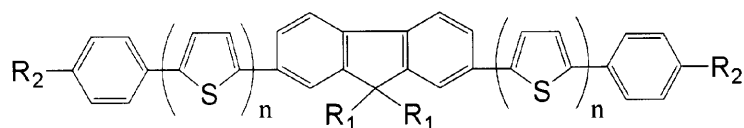


【0023】

以下、一般式 (I) で表されるフルオレン化合物について説明する。

【0024】

【化5】



一般式(I)

10

【0025】

一般式 (I) 中、 R_1 は、炭素数 1 から 6 までのアルキル基を表す。 R_2 は、炭素数 1 から 8 までのアルキル基、又は炭素数 1 から 8 までのアルコキシ基を表す。 n は 1 から 2 までの整数を表す。

【0026】

一般式 (I) 中、 R_1 が表すアルキル基としては、炭素数 1 から 6 まで (望ましくは 3 から 6 まで) のアルキル基であり、具体的には例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基等が挙げられる。 R_1 が表すアルキル基は、直鎖状であってもよいし、分鎖状であってもよい。

20

【0027】

一般式 (I) 中、 R_2 が表すアルキル基としては、炭素数 1 から 8 まで (望ましくは 3 から 6 まで) のアルキル基であり、具体的には例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、又はオクチル基等が挙げられる。 R_2 が表すアルキル基は、直鎖状であってもよいし、分鎖状であってもよい。

【0028】

一般式 (I) 中、 R_2 が表すアルコキシ基としては、炭素数 1 から 8 まで (望ましくは 3 から 6 まで) のアルコキシ基であり、具体的には例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、又はペンチルオキシ基等が挙げられる。 R_2 が表すアルコキシ基は、直鎖状であってもよいし、分鎖状であってもよい。

30

【0029】

特に、一般式 (I) で表されるフルオレン化合物の中でも、素子寿命の点から、 R_1 が炭素数 1 から 6 までのアルキル基を表し、 R_2 が炭素数 1 から 8 までのアルキル基を表し、 n が 2 の整数を表す化合物であることが好ましい。

【0030】

以下、一般式 (I) で示されるフルオレン化合物の具体例につき、例示するが、これらに限定されるものではない。なお、「構造 No」の数字は、具体例である例示化合物の番号を示す。

40

【0031】

【化 6】

構造 No.	R ₁	R ₂	n
1	—CH ₃	—CH ₃	1
2	—CH ₃	—CH ₃	2
3	—n-C ₃ H ₇	—CH ₃	1
4	—n-C ₆ H ₁₃	—CH ₃	1
5	—CH ₃	—O-CH ₃	2
6	—n-C ₆ H ₁₃	—O-CH ₃	1
7	—CH ₃	—n-C ₃ H ₇	1
8	—n-C ₃ H ₇	—n-C ₃ H ₇	1
9	—CH ₃	—O-n-C ₃ H ₇	1
10	—CH ₃	—n-C ₃ H ₇	2
11	—CH ₃	—O-n-C ₃ H ₇	2
12	—n-C ₃ H ₇	—O-n-C ₃ H ₇	1
13	—n-C ₃ H ₇	—O-n-C ₃ H ₇	2
14	—n-C ₆ H ₁₃	—n-C ₃ H ₇	1
15	—n-C ₆ H ₁₃	—n-C ₃ H ₇	2

10

20

30

【 0 0 3 2 】

【化 7】

構造	R ₁	R ₂	n
16	—n-C ₆ H ₁₃	—O-n-C ₃ H ₇	2
17	—CH ₃	—n-C ₆ H ₁₃	1
18	—CH ₃	—O-n-C ₆ H ₁₃	1
19	—CH ₃	—n-C ₆ H ₁₃	2
20	—CH ₃	—n-C ₈ H ₁₇	1
21	—n-C ₃ H ₇	—n-C ₈ H ₁₇	2
22	—n-C ₆ H ₁₃	—n-C ₆ H ₁₃	1
23	—n-C ₆ H ₁₃	—O-n-C ₆ H ₁₃	1
24	—n-C ₆ H ₁₃	—n-C ₈ H ₁₇	1
25	—n-C ₆ H ₁₃	—O-n-C ₈ H ₁₇	1
26	—n-C ₆ H ₁₃	—n-C ₈ H ₁₇	2
27	—n-C ₆ H ₁₃	—O-n-C ₈ H ₁₇	2
28	—n-C ₃ H ₇	—O-n-C ₆ H ₁₃	1
29	—n-C ₆ H ₁₃	—n-C ₆ H ₁₃	1

10

20

30

【 0 0 3 3 】

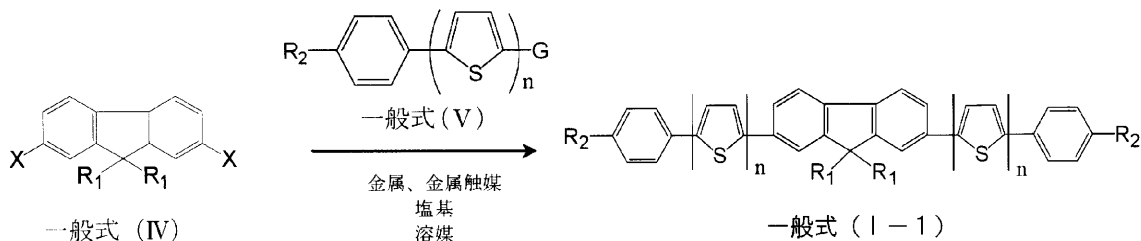
以下、一般式 (I) で示されるフルオレン化合物の製造方法について説明する。

一般式 (I) で示されるフルオレン化合物は、例えば、クロスカップリングピアリアル合成を利用して得られる。クロスカップリングピアリアル合成は、Suzuki 反応、Kharasch 反応、Negishi 反応、Stille 反応、Grignard 反応、又はUllmann 反応などを用いられる。具体的には、例えば下記スキームに従って合成されるが、これに限定するものではない。下記一般式 (I V)、(V) 中、R₁ は上記一般式 (I) における R₁ に該当し、R₂ は上記一般式 (I) における R₂ に該当し、n は上記一般式 (I) における n に該当する。

40

【 0 0 3 4 】

【化 8】



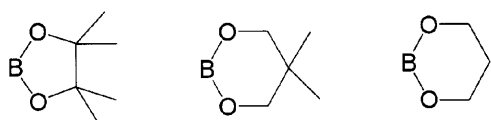
【0035】

10

また、一般式 (IV) 及び (V) 中、 X 及び G は、それぞれ独立にハロゲン原子、 $B(OH)_2$ 、下記基 1、下記基 2、又は下記基 3 を表す。

【0036】

【化 9】



基 1

基 2

基 3

20

【0037】

上記合成反応の際に用いてもよい金属、金属触媒、塩基、及び溶媒としては、以下のものが挙げられる。

金属としては、例えば、 Pd 、 Cu 、 Ti 、 Sn 、 Ni 、又は Pt 等が挙げられる。

金属触媒としては、例えば、金属錯体（例えば、 $Pd(PPh_3)_4$ 、 $Pd(OAc)_2$ 、 $Pd_2(dba)_3$ 、 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 、 $Pd(dppf)_2Cl_2$ 、 Pd/C 、 $Ni(acac)_2$ ）等が挙げられる。なお、「 dba 」はジベンジリデンアセトン、「 $dppf$ 」はビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンを表す。

塩基としては、例えば、無機塩基（例えば、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、又は $Ba(OH)_2$ 等）、有機塩基（例えば、 NEt_3 、 $NH(i-Pr)_2$ 、 $NHEt_2$ 、 $NHMe_2$ 、 NMe_3 、 DBU 、 $DMAp$ 、又はピリジン等）等が挙げられる。

30

溶媒としては、反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、例えば芳香族炭化水素溶媒（例えばベンゼン、トルエン、キシレン、又はメシチレン等）、エーテル溶媒（例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、又はジオキサン等）、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水、 PPh_3 、 $P(o-Tol)_3$ 、 $P(t-Bu)_3$ 、又は PEt_3 が挙げられる。

【0038】

上記合成反応は、例えば、常圧（1気圧）下、不活性ガス（例えば窒素、又はアルゴン等）雰囲気下を実施されるが、加圧条件下で実施してもよい。また、上記合成反応の反応温度 20 以上 300 以下の範囲であるが、より好ましくは 50 以上 180 以下の範囲である。また、上記合成反応の反応時間は、反応条件により異なるが、数分以上 20 時間以下の範囲から選択すればよい。

40

【0039】

上記反応において、金属や金属錯体触媒の使用量は、特に限定されるものではないが、一般式 (I) に対して 0.001 モル% 以上 10 モル% 以下であり、より好ましくは、0.01 モル% 以上 5.0 モル% 以下である。

【0040】

また、塩基の使用量は、一般式 (I) で示される化合物に対してモル比で 0.5 以上 4

50

． 0 以下の範囲であり、より好ましくは 1 ． 0 以上 2 ． 5 以下の範囲である。

【 0 0 4 1 】

そして、上記反応後、反応溶液を水中に投入して、よく攪拌し、反応生成物が固形物（結晶物）の場合は吸引濾過で濾取することにより粗生成物が得られる。一方、反応生成物が油状物の場合には、酢酸エチル、トルエン等の適当な溶剤で抽出して粗生成物が得られる。その後、得られた粗成生物をカラム精製（シリカゲル、アルミナ、活性白土、活性炭等を用いたカラム精製）するか、又は溶液中にこれらの吸着剤を添加し、不要分を吸着させる等の処理を行い精製する。また、反応生成物が結晶の場合には、さらに適当な溶剤（例えばヘキサン、メタノール、アセトン、エタノール、酢酸エチル、トルエン等）から、再結晶させて精製する。このようにして、目的とするフルオレン化合物が得られる。

10

【 0 0 4 2 】

次に、本実施形態に係る有機電界発光素子の構成について詳述する。

本実施形態に係る有機電界発光素子は、陽極及び陰極よりなる一対の電極と、それら電極間に挟持された一つ又は複数の有機化合物層より構成され、該有機化合物層の少なくとも一層に上記に説明した一般式（ I ）で表されるフルオレン化合物を少なくとも 1 種含有してなるものであればその層構成は特に限定されない。

【 0 0 4 3 】

本実施形態に係る有機電界発光素子においては、有機化合物層が 1 つの場合は、有機化合物層は電荷輸送能を持つ発光層を意味し、該発光層が前記一般式（ I ）で表されるフルオレン化合物を含有してなる。一方、有機化合物層が複数の場合（即ち、各層が異なる機能

20

を有する機能分離型の場合）は、少なくともいずれか一層が発光層であり、この発光層は電荷輸送能を持つ発光層であってもよい。この場合、前記発光層あるいは前記電荷輸送能を持つ発光層と、その他の層からなる層構成の具体例としては、下記（ 1 ）乃至（ 3 ）が挙げられる。

（ 1 ）発光層と、電子輸送層及び電子注入層の少なくともいずれかの層と、から構成される層構成。

（ 2 ）正孔輸送層及び正孔注入層の少なくともいずれかの層と、発光層と、電子輸送層及び電子注入層の少なくともいずれかの層と、から構成される層構成。

（ 3 ）正孔輸送層及び正孔注入層の少なくともいずれかの層と、発光層と、から形成される層構成。

30

【 0 0 4 4 】

これら層構成（ 1 ）乃至（ 3 ）の発光層及び電荷輸送能を持つ発光層以外の層は、電荷輸送層や電荷注入層としての機能を有する。

なお、層構成（ 1 ）乃至（ 3 ）のいずれの層構成においても、いずれか一層に前記一般式（ I ）で表されるフルオレン化合物が含まれていればよい。好適には、正孔輸送材料として前記一般式（ I ）で表されるフルオレン化合物が含まれていることが、素子のキャリアバランス、素子寿命等の観点から望ましい。

【 0 0 4 5 】

また、本実施形態に係る有機電界発光素子において、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層は、前記一般式（ I ）で表されるフルオレン化合物以外の電荷輸送性化合物（正孔輸送材料、電子輸送材料）を更に含んでもよい。該電荷輸送性化合物の詳細については後述する。

40

【 0 0 4 6 】

以下、図面を参照しつつ、より詳細に説明するが、本実施形態に係る有機電界発光素子はこれらに限定されるわけではない。

【 0 0 4 7 】

図 1 乃至図 4 は、本実施形態に係る有機電界発光素子の層構成を説明するための模式的断面図であって、図 1、図 2、図 3 の場合は、有機化合物層が複数の場合の一例であり、図 4 の場合は、有機化合物層が 1 つの場合の例を示す。なお、図 1 乃至図 4 において、同一の機能を有するものは同じ符号を付して説明する。

50

【 0 0 4 8 】

図 1 に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板 1 上に、透明電極 2、発光層 4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層 5 並びに背面電極 7 が順次積層されたもので、層構成 (1) に相当するものである。但し、符号 5 で示される層が、電子輸送層及び電子注入層から構成される場合には、発光層 4 の背面電極 7 側に、電子輸送層、電子注入層、背面電極 7 がこの順に積層される。

また、発光層 4 は電荷輸送能を持つ発光層 6 であってもよい。つまり、透明絶縁体基板 1 上に、透明電極 2、電荷輸送能を持つ発光層 6、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層 5、及び背面電極 7 を順次積層したものであってもよい。

【 0 0 4 9 】

図 2 に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板 1 上に、透明電極 2、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層 3、発光層 4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層 5 並びに背面電極 7 が順次積層されたもので、層構成 (2) に相当するものである。但し、符号 3 で示される層が、正孔輸送層及び正孔注入層から構成される場合には、透明電極 2 の背面電極 7 側に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層 4 がこの順に積層される。また、符号 5 で示される層が、電子輸送層及び電子注入層から構成される場合には、発光層 4 の背面電極 7 側に、電子輸送層、電子注入層、背面電極 7 がこの順に積層される。

また、発光層 4 は電荷輸送能を持つ発光層 6 であってもよい。つまり、透明絶縁体基板 1 上に、透明電極 2、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層 3、電荷輸送能を持つ発光層 6、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層 5、及び背面電極 7 を順次積層したものであってもよい。

【 0 0 5 0 】

図 3 に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板 1 上に、透明電極 2、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層 3、発光層 4 並びに背面電極 7 が順次積層されたもので、層構成 (3) に相当するものである。但し、符号 3 で示される層が、正孔輸送層及び正孔注入層から構成される場合には、透明電極 2 の背面電極 7 側に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層 4 がこの順に積層される。

また、発光層 4 は電荷輸送能を持つ発光層 6 であってもよい。つまり、透明絶縁体基板 1 上に、透明電極 2、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層 3、電荷輸送能を持つ発光層 6、及び背面電極 7 を順次積層したものであってもよい。

【 0 0 5 1 】

図 4 に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板 1 上に、透明電極 2、電荷輸送能を持つ発光層 6 及び背面電極 7 が順次積層されたものである。

また、トップエミッション構造や陰極・陽極共に透明電極を用いて透過型にする場合、さらには図 1 乃至図 4 の層構成を複数段積重ねた構造とすることも可能である。

以下、各々を詳しく説明する。

【 0 0 5 2 】

本実施形態における前記一般式 (I) で表されるフルオレン化合物は、含有される有機化合物層の機能によって、正孔輸送能、電子輸送能のいずれの機能をも付与される。

例えば、本発明の含窒素複素環化合物は、図 1 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、発光層 4 及び電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層 5 のいずれに含有されてもよく、発光層 4 及び電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層 5 としていずれも作用し得る。

【 0 0 5 3 】

また、図 2 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、一般式 (I) で表されるフルオレン化合物は、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくともいずれかの層 3、発光層 4 及び電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層 5 のいずれに含有されてもよく、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層 3、発光層 4 及び電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層 5 としていずれも作用し得る。

【 0 0 5 4 】

また、図 3 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、一般式 (I) で表されるフルオレン化合物は、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層 3 及び発光層 4 のいずれに含有されてもよく、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層 3 及び発光層 4 としてい

【 0 0 5 5 】

さらに、図 4 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、電荷輸送能を持つ発光層 6 に含有され、電荷輸送能を持つ発光層 6 として作用し得る。

【 0 0 5 6 】

図 1 乃至図 4 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、透明絶縁体基板 1 は、発光を取り出すため透明なものが好ましく、ガラス、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート等のプラスチックフィルム等が用いられるがこれに限られるものではない。プラスチック基板を用いる場合は、ガスバリア層を設けても良い。なお、上記透明とは、可視領域の光の透過率が 10 % 以上であることを意味し、更に透過率が 75 % 以上であることが好ましい。以下これに準ずる。

【 0 0 5 7 】

また、透明電極 2 は、透明絶縁体基板に準じて発光を取り出すための透明又は半透明であって、且つ正孔の注入を行うため仕事関数の大きなものが好ましく、仕事関数が 4 e V 以上のものが好ましい。なお、前記半透明とは、可視領域の光の透過率が 70 % 以上であることを意味し、更に透過率が 80 % 以上であることが好ましい。以下これに準ずる。

透明電極 2 には、具体例には、酸化スズインジウム (ITO)、酸化スズ (NESA)、酸化インジウム、酸化亜鉛等の酸化膜、及び蒸着或いはスパッタされた金、白金、パラジウム、ポリピロール、ポリアニリン等が用いられるが、これに限られるものではない。

透明電極 2 のシート抵抗は、低いほどが望ましく、数百 $\Omega / \square$ 以下が好ましく、さらには 100 $\Omega / \square$ 以下がより好ましい。また、透明絶縁体基板に準じて、透明電極 2 における可視領域の光の透過率が 10 % 以上で、更に透過率が 75 % 以上であることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

図 1 乃至図 3 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、電子輸送層や正孔輸送層等は、目的に応じた機能 (電子輸送能、正孔輸送能) が付与された前記一般式 (I) で表されるフルオレン化合物単独で形成されていてもよい。

更に、例えば正孔移動度を調節するため、前記一般式 (I) で表されるフルオレン化合物以外の正孔輸送材料を、層を構成する材料全体に対して 0.1 質量 % 乃至 50 質量 % の範囲で混合分散して形成されてもよいし、互いに層を形成してもよい。

前記正孔移動度を調節する正孔輸送材料としては、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、テトラフェニレンジアミン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、スピロフルオレン誘導体、アリアルヒドラゾン誘導体、ポルフィリン系化合物が挙げられる。

これらの中では、非晶質性、可視光の透過率が高いことから、テトラフェニレンジアミン誘導体、スピロフルオレン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、フタロシアニン誘導体が好ましい。

【 0 0 5 9 】

前記正孔移動度を調節する正孔輸送材料としては、芳香族三級アミン化合物が挙げられる。芳香族三級アミン化合物の種類は特に限定しないが、平滑性、非晶質性の観点から、重量平均分子量が 10,000 以上 1,000,000 以下の高分子化合物が好ましい。

芳香族三級アミン化合物の高分子としては、下記一般式 (III-1) 及び (III-2) で示される高分子化合物が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

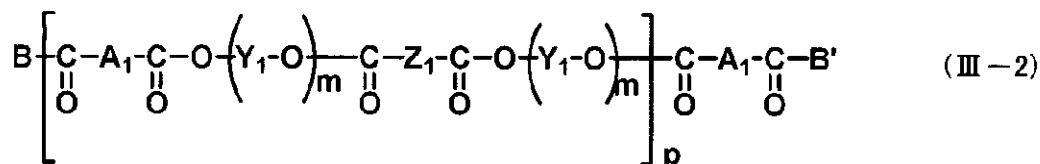
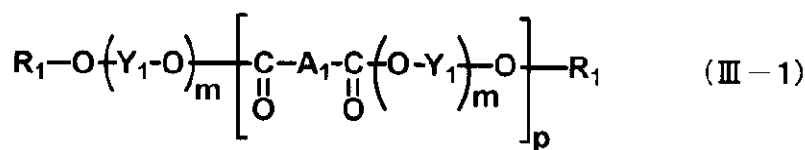
10

20

30

40

【化 1 0】



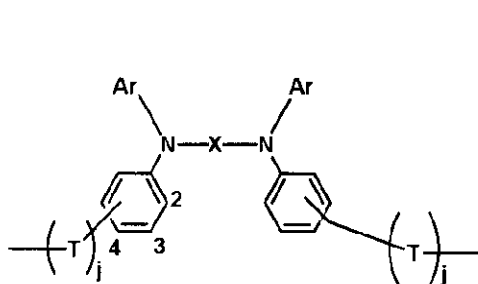
10

【0061】

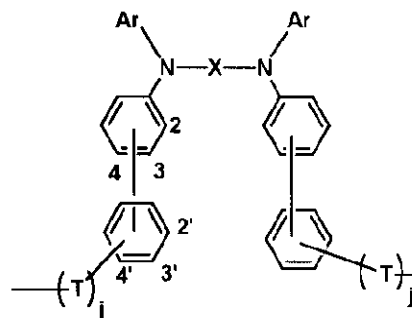
前記一般式(III-1)及び(III-2)中、 A_1 は下記一般式(IV-1)及び(IV-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を表し、 R_1 は置換もしくは未置換の芳香環数2乃至10の1価の多核芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の芳香環数2乃至10の1価の縮合芳香族炭化水素基、炭素数1乃至6の1価の直鎖状炭化水素基、炭素数2乃至10の1価の分枝鎖状炭化水素基、ヒドロキシル基を表す。 Y_1 は2価のアルコール残基を表し、 Z_1 は2価のカルボン酸残基を表し、 m は1乃至5の整数を表し、 p は5乃至5000の整数を表す。また、 B 及び B' は、 $-O-(Y_1-O)_m-H$ 、又は $-O-(Y_1-O)_m-CO-Z_1-CO-OR_2$ で表される基(ただし、 Y_1 、 Z_1 、 m は上記と同義である。 R_2 は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は、置換もしくは未置換のアラルキル基を表す)を表す。

20

【化 1 1】



(IV-1)



(IV-2)

30

40

【0062】

前記一般式(IV-1)及び(IV-2)中、 Ar は、置換もしくは未置換のフェニル基、置換もしくは未置換の芳香環数2乃至10の1価の多核芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の芳香環数2乃至10の1価の縮合芳香族炭化水素、又は置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環を表し、 X は、置換もしくは未置換のフェニレン基、置換もしくは未置換の芳香環数2乃至10の2価の多核芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の芳香環数2乃至10の2価の縮合芳香族炭化水素、又は置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環を表し、 j は0又は1を表し、 T は炭素数1乃至6の2価の直鎖状炭化水素基又は炭素数2乃至10の2価の分枝鎖状炭化水素基を表す。

【0063】

50

また、電子移動度を調整する場合は、層を構成する材料全体に対して電子輸送材料を 0.1 質量 % から 50 質量 % の範囲で混合分散して形成されてもよい。

前記電子輸送材料として、オキサジアゾール誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、シロール誘導体、キレート型有機金属錯体、多核又は縮合芳香環化合物、ペリレン誘導体、トリアゾール誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体等が挙げられる。

【0064】

また、正孔移動度及び電子移動度の両方の調整が必要な場合は、前記電荷輸送材料に前記正孔輸送材料及び電子輸送材料の両方を一緒に混在させてもよい。

【0065】

さらに、成膜性の向上、ピンホール防止等のため、適切な樹脂（ポリマー）、添加剤を加えてもよい。具体的な樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレンブタジエン共重合体、塩化ビニリデン - アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル - 酢酸ビニル - 無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、ポリ - N - ビニルカルバゾール樹脂、ポリシラン樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂等が用いられる。また、添加剤としては、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等が用いられる。

【0066】

また、電荷注入性を向上させる場合は、正孔注入層や電子注入層を用いてもよい。

この正孔注入材料としては、トリフェニルアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、フタロシアニン誘導体、インダンスレン誘導体、ポリアルキレンジオキシチオフェン誘導体（Adv.Mater., 12, 481 (2000)）等が用いられる。このような化合物のうちいずれか 1 種を単独で含有してもよく、2 種以上含有してもよい。また、これらには、ルイス酸、スルホン酸等を混合してもよい。

電子注入材料としては、Li、Ca、Ba、Sr、Ag、Au等の金属、LiF、MgF等の金属フッ化物、MgO、Al₂O₃、LiO等の金属酸化物が用いられる。

【0067】

また、前記一般式（I）で表されるフルオレン化合物を発光機能以外で用いる場合は、発光性化合物を発光材料として用いる。発光材料としては、固体状態で高い発光量子効率を示す化合物を用いる。発光材料は、低分子化合物又は高分子化合物どちらでもよい。

発光材料が有機低分子の場合の好適な例としては、キレート型有機金属錯体、多核又は縮合芳香環化合物、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。

発光材料が高分子の場合の好適な例としては、ポリパラフェニレン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアセチレン誘導体等が挙げられる。

【0068】

発光材料の好適な具体例として、下記の例示化合物（X - 1）～（X - 17）が用いられるが、これらに限定されたものではない。

【0069】

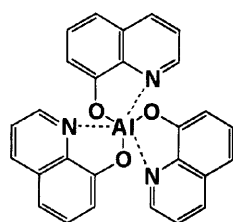
10

20

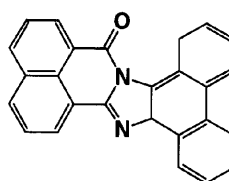
30

40

【化 1 2】

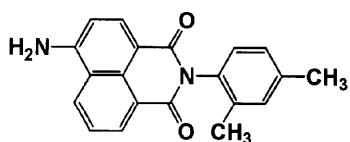


(X-1)

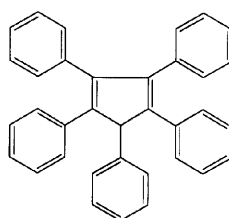


(X-2)

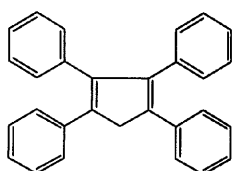
10



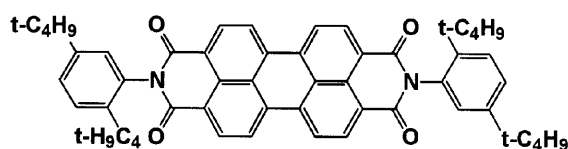
(X-3)



(X-4)

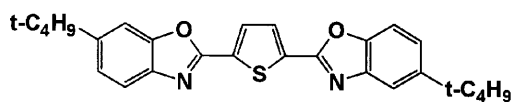


(X-5)

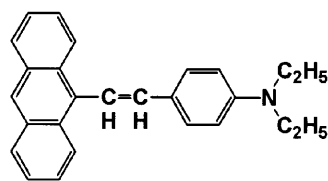


(X-6)

20

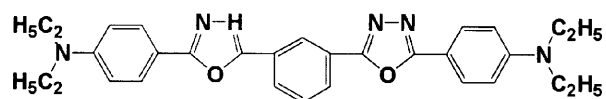


(X-7)

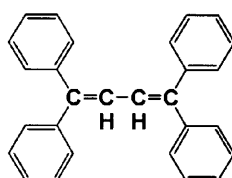


(X-8)

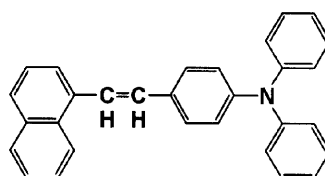
30



(X-9)



(X-10)

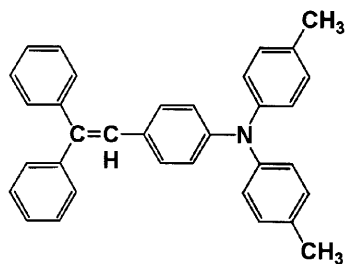


(X-11)

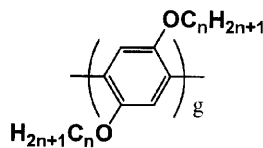
40

【 0 0 7 0 】

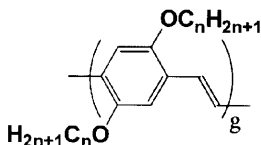
【化 1 3】



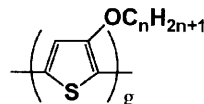
(X-12)



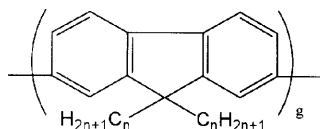
(X-13)



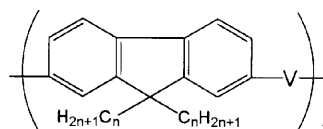
(X-14)



(X-15)



(X-16)



(X-17)

10

20

【0071】

なお、上記構造式 (X-13) 乃至 (X-17) 中、V は前記と同義の 2 価の有機基、n 及び g はそれぞれ独立に 1 以上の整数を表す。

【0072】

また、有機電界発光素子の耐久性向上あるいは発光効率向上を目的として、上記発光材料又は前記一般式 (I) で表されるフルオレン化合物中にゲスト材料として蛍光発光材料をドーピングしてもよい。

30

該蛍光発光材料のドーピングの割合としては、対象となる層の 0.001 質量% 乃至 40 質量%、好適には 0.01 質量% 乃至 10 質量% である。

このドーピングに用いられる蛍光発光材料としては、上記発光材料又は前記一般式 (I) で表されるフルオレン化合物との相容性が良く、かつ発光層の良好な薄膜形成を妨げない有機化合物が用いられ、好適にはクマリン誘導体、DCM 誘導体、キナクリドン誘導体、ペリミドン誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサテン誘導体、ルブレン誘導体、ポルフィリン誘導体、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスニウム、イリジウム、白金、及び金などの金属錯体化合物等が用いられる。

40

【0073】

また、ゲスト材料として蛍光発光材料の代わりに燐光発光材料を用いてもよい。燐光発光材料としては、例えば、周期表 7 族乃至 11 族から選ばれる遷移金属原子又はランタノイド原子を含む錯体が挙げられる。

周期表 7 ないし 11 族から選ばれる遷移金属原子としては、特に限定されないが、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、金及び白金が挙げられ、より好ましくは、レニウム、イリジウム、及び白金である。

ランタノイド原子としては、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、

50

ム、ツリウム、イッテルビウム、ルテシウムが挙げられる。これらのランタノイド原子の中でも、ネオジム、ユーロピウム、及びガドリニウムが好ましい。

【 0 0 7 4 】

錯体の配位子としては、例えば、G.Wilkinson等著，Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon Press社 1 9 8 7 年発行、H.Yersin著，「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」 Springer-Verlag社 1 9 8 7 年発行、山本明夫著「有機金属化学 - 基礎と応用 - 」裳華房社 1 9 8 2 年発行等に記載の配位子などが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

具体的な配位子としては、ハロゲン配位子、含窒素ヘテロ環配位子（例えば、フェニルピリジン、ベンゾキノリン、キノリノール、ピピリジル、フェナントロリン等）、ジケトン配位子（例えば、アセチルアセトン等）、カルボン酸配位子（例えば、酢酸配位子等）、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、シアノ配位子であり、より好ましくは、含窒素ヘテロ環配位子である。上記錯体は、化合物中に遷移金属原子を一つ有してもよい。また、2つ以上有する複核錯体であってもよい。異種の金属原子をともに含有していてもよい。

10

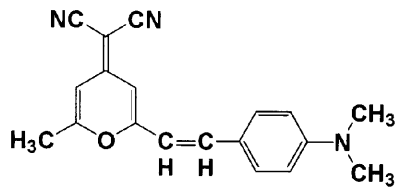
【 0 0 7 6 】

これらは発光材料としての好適な具体例としては、下記の例示化合物（X I - 1）乃至（X I - 6）が用いられるが、これらに限定されるものではない。

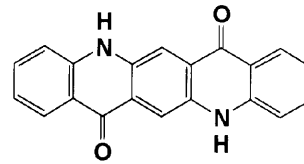
【 0 0 7 7 】

20

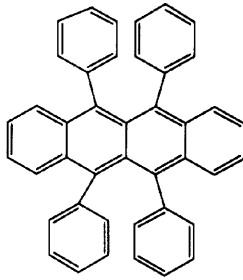
【化 1 4】



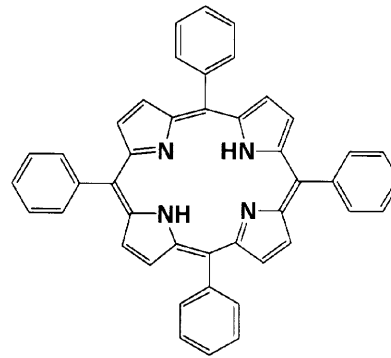
(X I - 1)



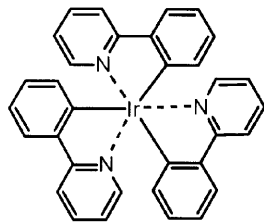
(X I - 2)



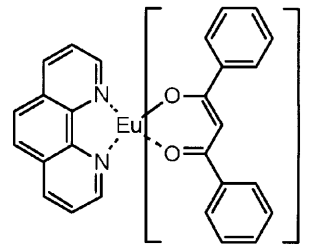
(X I - 3)



(X I - 4)



(X I - 5)



(X I - 6)

【 0 0 7 8 】

また、発光層 4 は、前記発光材料単独で形成されていてもよいが、電気特性及び発光特性をさらに改善する等の目的で、前記発光材料に前記一般式 (I) で表されるフルオレン化合物を 1 質量 % 以上 50 質量 % 以下の範囲で混合・分散して形成させてもよい。

もしくは前記発光材料中に、前記電荷輸送材料以外の電荷輸送性材料を 1 質量 % 以上 50 質量 % 以下の範囲で混合・分散して形成させてもよい。

【 0 0 7 9 】

また、前記電荷輸送材料が発光特性も兼ね備えたものである場合、発光材料として用いてもよく、その場合、電気特性及び発光特性をさらに改善する等の目的で、前記一般式 (I) で表されるフルオレン化合物以外の電荷輸送性材料を 1 質量 % 以上 50 質量 % 以下の範囲で混合分散して形成させてもよい。

【 0 0 8 0 】

図 4 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、電荷輸送能を持つ発光層 6 は、目的に応じて機能 (正孔輸送能、あるいは電子輸送能) が付与された前記一般式 (I) で表されるフルオレン化合物中に、発光材料 (好適には、前記例示化合物 (X - 1) 乃至 (X - 17) から選ばれる少なくとも 1 種) を 50 質量 % 以下で分散させた有機化合物層である。

更に、有機電界発光素子に注入される正孔と電子のバランスを調節するために前記一般式 (I) で表されるフルオレン化合物以外の電荷輸送材料を 10 質量 % 以上 50 質量 % 以

10

20

30

40

50

下分散させてもよい。

【0081】

前記電荷輸送材料としては、電子移動度を調節する場合、電子輸送材料として8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体、シロール誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、フルオレニデンメタン誘導体等が挙げられる。

【0082】

図1乃至図4に示される有機電界発光素子の層構成の場合、背面電極7には、真空蒸着可能で、電子注入を行うため仕事関数の小さな金属、金属酸化物、金属フッ化物等が使用される。

10

前記金属としてはマグネシウム、アルミニウム、金、銀、インジウム、リチウム、カルシウム及びこれらの合金が挙げられる。金属酸化物としては、酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化スズインジウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化インジウム亜鉛等が挙げられる。また、金属フッ化物としては、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウムが挙げられる。

【0083】

また、背面電極7上には、さらに素子の水分や酸素による劣化を防ぐために保護層を設けてもよい。具体的な保護層の材料としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Alなどの金属、MgO、SiO₂、TiO₂等の金属酸化物、ポリエチレン樹脂、ポリウレタ樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ重合法、CVD法（気相成長法：Chemical Vapor Deposition）、コーティング法が適用される。

20

【0084】

これら図1乃至図4に示される有機電界発光素子は、まず透明電極2の上に各有機電界発光素子の層構成に応じた個々の層を順次形成することにより作製される。なお、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3、発光層4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5、或いは、電荷輸送能を持つ発光層6は、上記各材料を真空蒸着法、もしくは、適切な有機溶媒に溶解或いは分散し、得られた塗布液を用いて前記透明電極上にスピンコーティング法、キャスト法、ディップ法、インクジェット法等により形成される。

30

本実施形態における一般式(I)で表されるフルオレン化合物は、上記各層の形成しやすさ、素子としての安定性等を考慮すると、図2、図4に示される構成の有機電界発光素子に用いられることが望ましい。

【0085】

特に、本実施形態に係る一般式(I)で表されるフルオレン化合物を用いた図2に示す構成の有機電界発光素子では、層構成により機能が分担されエネルギー効率が向上する。

正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3、発光層4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5、並びに、電荷輸送能を持つ発光層6の膜厚は、各々10μm以下、特に0.001μm以上5μm以下の範囲であることが好ましい。

40

【0086】

上記各材料（前記非共役系高分子、発光材料等）の分散状態は分子分散状態でも微結晶などの粒子状態でも構わない。塗布液を用いた成膜法の場合、分子分散状態とするために分散溶媒は上記各材料の分散性及び溶解性を考慮して選択する。粒子状に分散するためには、ボールミル、サンドミル、ペイントシェイカー、アトライター、ホモジナイザー、超音波法等が利用される。

【0087】

そして最後に、図1及び図2に示す有機電界発光素子の場合には、電子輸送層及び電子注入層の少なくともいずれかの層5の上に背面電極7を真空蒸着法、スパッタリング法等により形成することにより、本実施形態に係る有機電界発光素子が得られる。また、図3

50

に示す有機電界発光素子の場合には、発光層 4 の上に、図 4 に示す有機電界発光素子の場合には、電荷輸送能を持つ発光層 6 の上に背面電極 7 を真空蒸着法、スパッタリング法等により形成することにより本実施形態に係る有機電界発光素子が得られる。

【0088】

< 表示媒体 >

本実施形態に係る表示媒体は、マトリクス状及びセグメント状の少なくとも一方で配列した上記有機電界発光素子と、この有機電界発光素子を駆動する駆動手段と、を備える。

表示装置として具体的には例えば、図 1 ~ 図 4 に示すように、有機電界発光素子の一对の電極（電極 2、背面電極 7）に連結され、当該一对の電極間に直流電圧を印加するための電圧印加装置 9 を、駆動手段として備えたものが挙げられる。

電圧印加装置 9 を用いた有機電界発光素子の駆動方法としては、例えば、一对の電極間に、4 V 以上 20 V 以下で、電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以上 $200 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以下の直流電圧を印加することによって有機電界発光素子を発光させる。

【0089】

本実施形態において有機電界発光素子をマトリクス状に配置する場合、電極のみをマトリクス状に配置する態様であってもよいし、電極及び有機化合物層の両方をマトリクス状に配置する態様であってもよい。また、本実施形態において有機電界発光素子をセグメント状に配置する場合、電極のみをセグメント状に配置する態様であってもよいし、電極及び有機化合物層の両方をセグメント状に配置する態様であってもよい。

マトリクス状に配置した有機電界発光素子及びセグメント状に配置した有機電界発光素子から構成される表示媒体の駆動装置及び駆動方法としては、従来公知のものが用いられる。例えば、複数の行電極及び列電極を配し、行電極を走査駆動しながら各行電極に対応する画像情報に応じて列電極を一括して駆動させる単純マトリクス駆動や、各画素毎に配された画素電極によるアクティブマトリクス駆動等が利用される。

【実施例】

【0090】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

目的物の同定には、 ^1H -NMR スペクトル（ ^1H -NMR、溶媒： CDCl_3 、VARIAN 株式会社製、UNITY-300、300 MHz）と、IR スペクトル（KBr 錠剤法にてフーリエ変換赤外分光光度計（株式会社堀場製作所、FT-730、分解能 4 cm^{-1} ））を用いた。

【0091】

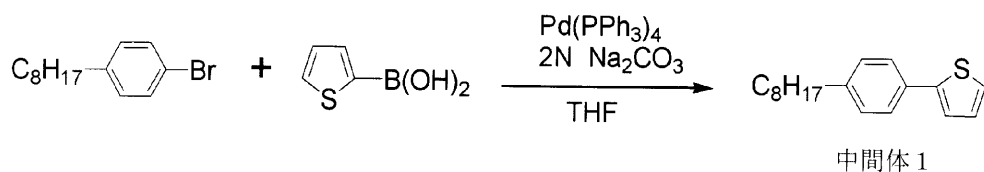
[合成例 1]

- 例示化合物 24 の合成 -

下記スキームに従い、窒素雰囲気下において、1-ブロモ-4-n-オクチルベンゼン（25.0 g）、2-チオフェンボロン酸（10.8 g）、テトラヒドロフラン（100 ml）の混合液に、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（2.3 g）、2 N 炭酸ナトリウム水溶液（10 ml）を加え、10 時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト（ヘキサン）で分離し、中間体 1（26.2 g）を得た。

【0092】

【化 1 5】



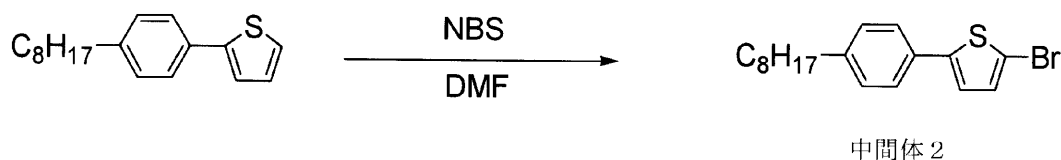
【0093】

次に、下記スキームに従い、中間体 1 (26.2 g) を N, N - ジメチルホルムアミド (100 ml) に溶解させ、N - プロモコハク酸イミド (17.5 g) を加え、18 時間攪拌した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、中間体 2 (28.8 g) を得た。

10

【0094】

【化 1 6】



20

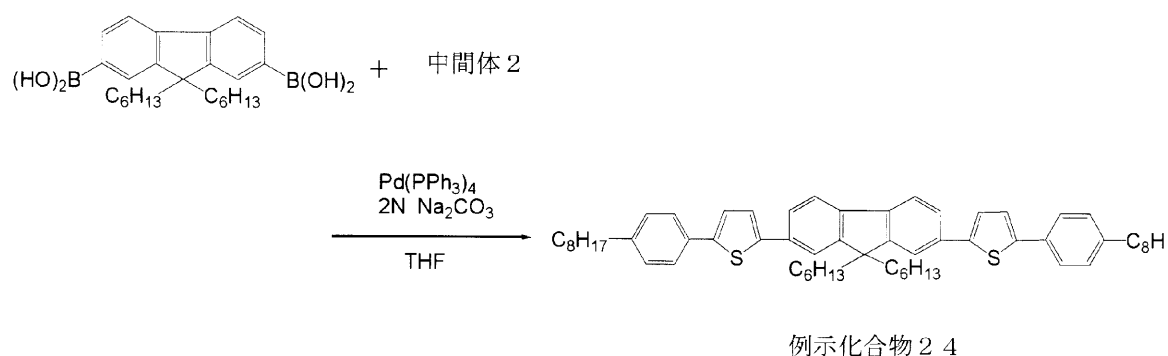
【0095】

次に、下記スキームに従い、中間体 2 (5.49 g) と 9, 9 - ジヘキシルフルオレン - 2, 7 - ジボロン酸 (3.0 g)、テトラヒドロフラン (100 ml) の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (2.3 g)、2 N 炭酸ナトリウム水溶液 (5 ml) を加え、8 時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト (ヘキサン) で分離し、[例示化合物 24] 2.5 g を得た。

【0096】

【化 1 7】

30



40

【0097】

得られた例示化合物 24 の融点は 78 乃至 80 であつた。また、得られた [例示化合物 24] の同定は、 ^1H - NMR スペクトル (^1H - NMR、溶媒: CDCl_3 、VARIAN 株式会社製、UNITY - 300、300 MHz) と、IR スペクトル (KBr 法にてフーリエ変換赤外分光光度計 (株式会社 堀場製作所、FT - 730、分解能 4 cm^{-1}) を用いた。

なお、赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) は以下の通りである。

IR (cm^{-1}) ; 792、863、1072、1400、1444、1469、15

50

9 2、2 8 5 4、2 9 2 1、

また、 ^1H -NMR (CDCl_3) は以下の通りである。

NMR (^1H , CDCl_3) : 0.59 - 1.79 (52 H)、1.95 - 2.16 (4 H)、2.59 - 2.78 (4 H)、7.10 - 7.38 (8 H)、7.45 - 7.78 (10 H)

【0098】

[合成例 2]

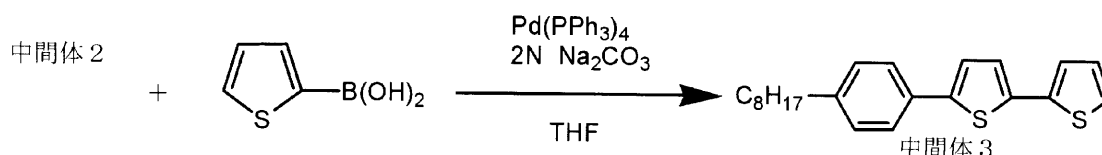
- 例示化合物 26 の合成 -

合成例 1 と同様に、中間体 2 (15.0 g) を獲得し、次に、下記スキームに従い、窒素雰囲気下において、中間体 2 (15.0 g)、2-チオフェンボロン酸 (6.0 g)、
テトラヒドロフラン (100 ml) の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0.9 g)、2 N 炭酸ナトリウム水溶液 (7 ml) を加え、30 時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト (ヘキサン) で分離し、中間体 3 (7.8 g) を得た。

10

【0099】

【化 18】



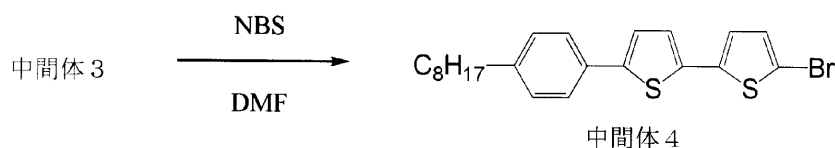
20

【0100】

次に、下記スキームに従い、中間体 3 (7.8 g) を N, N - ジメチルホルムアミド (100 ml) に溶解させ、N - ブロモコハク酸イミド (4.1 g) を加え、18 時間攪拌した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、中間体 4 (9.2 g) を得た。

【0101】

【化 19】



30

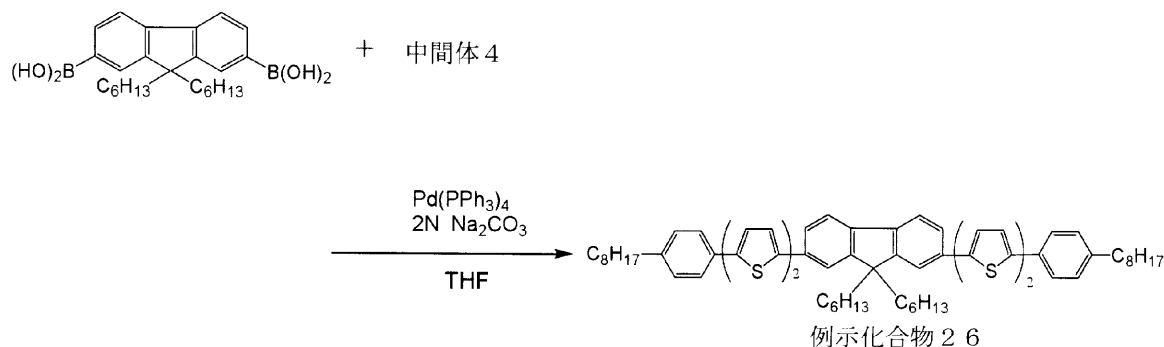
【0102】

次に、下記スキームに従い、中間体 4 (9.2 g) と 9, 9 - ジヘキシルフルオレン - 2, 7 - ジボロン酸 (4.2 g)、テトラヒドロフラン (100 ml) の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0.6 g)、2 N 炭酸ナトリウム水溶液 (7 ml) を加え、20 時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト (ヘキサン) で分離し、[例示化合物 26] 1.5 g を得た。

40

【0103】

【化 2 0】



10

【 0 1 0 4】

得られた例示化合物 2 6 の融点は 1 1 7 乃至 1 1 8 であつた。また、得られた [例示化合物 2 6] の同定は、合成例 1 同様に ¹H - NMR スペクトルと、赤外吸収スペクトルを用いた。

なお、赤外吸収スペクトル (K B r 錠剤法) は以下の通りである。

IR (c m ⁻¹) ; 7 9 2 、 8 6 3 、 1 0 7 2 、 1 4 0 0 、 1 4 4 4 、 1 4 6 9 、 1 5 9 2 、 2 8 5 4 、 2 9 2 1 、

また、¹H - NMR (C D C l ₃) は以下の通りである。

NMR (¹H 、 C D C l ₃) : 0 . 5 9 - 1 . 4 5 (5 2 H) 、 1 . 8 9 - 2 . 0 8 (4 H) 、 2 . 5 6 - 2 . 7 8 (4 H) 、 7 . 1 0 - 7 . 3 8 (1 1 H) 、 7 . 4 5 - 7 . 7 8 (1 1 H)

20

【 0 1 0 5】

[合成例 3]

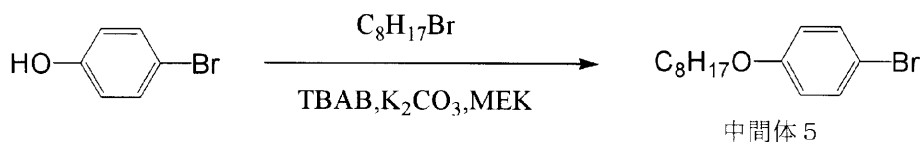
- 例示化合物 2 5 の合成 -

下記スキームに従い、窒素雰囲気下において、4 - ブロモフェノール (2 5 . 0 g) 、炭酸カリウム (2 1 . 7 g) 、テトラブチルアンモニウムブロマイド (2 . 3 g) をメチルエチルケトン (1 0 0 m l) に溶解させた後、1 - ブロモオクタン (3 0 . 7 g) をメチルエチルケトン (1 5 m l) に溶解させた混合溶液を滴下させる。5 時間攪拌した後、有機相を純水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト (ヘキサン) で分離し、中間体 5 (4 2 . 5 g) を得た。

30

【 0 1 0 6】

【化 2 1】



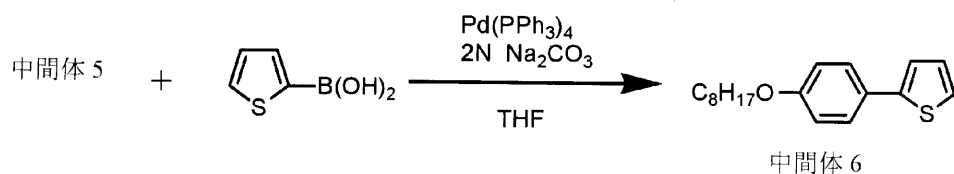
40

【 0 1 0 7】

次に、下記スキームに従い、窒素雰囲気下において、中間体 5 (1 5 . 0 g) 、2 - チオフェンボロン酸 (7 . 3 g) 、テトラヒドロフラン (1 0 0 m l) の混合液に、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (1 . 2 g) 、2 N 炭酸ナトリウム水溶液 (7 m l) を加え、8 時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト (ヘキサン) で分離し、中間体 6 (9 . 1 g) を得た。

【 0 1 0 8】

【化 2 2】



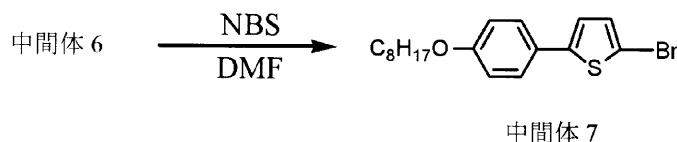
【0 1 0 9】

次に、下記スキームに従い、中間体 6 (9 . 1 g) を N , N - ジメチルホルムアミド (1 5 0 m l) に溶解させ、N - プロモコハク酸イミド (6 . 1 g) 加え、1 8 時間攪拌した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、中間体 7 (8 . 1 g) を得た。

10

【0 1 1 0】

【化 2 3】



20

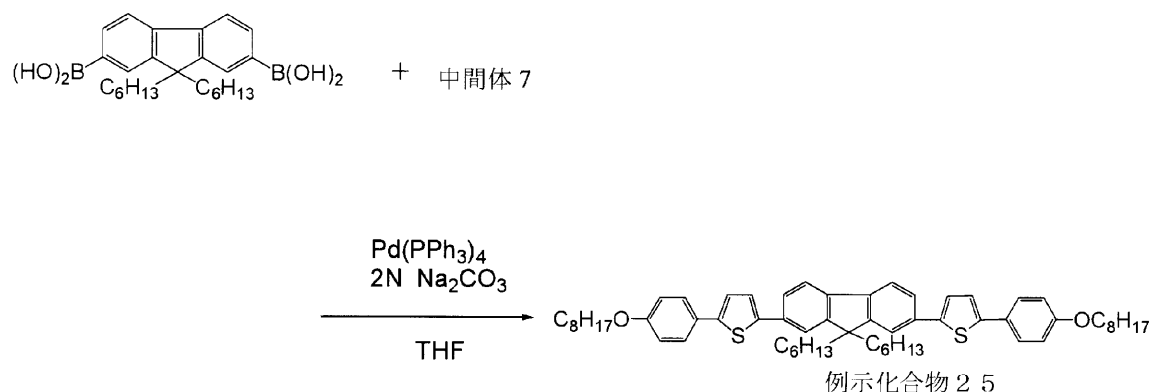
【0 1 1 1】

次に、下記スキームに従い、中間体 7 (5 . 7 g) と 9 , 9 - ジヘキシルフルオレン - 2 , 7 - ジボロン酸 (3 . 0 g) 、テトラヒドロフラン (1 0 0 m l) の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (1 . 2 g) 、2 N 炭酸ナトリウム水溶液 (5 m l) を加え、8 時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト (ヘキサン : トルエン = 3 : 1) で分離し、イソプロピルアルコールで再結晶を行い [例示化合物 2 5] 2 . 7 g を得た。

30

【0 1 1 2】

【化 2 4】



40

【0 1 1 3】

得られた例示化合物 2 5 の融点は 9 6 乃至 9 7 であつた。また、得られた [例示化合物 2 5] の同定は、合成例 1 同様に ^1H - NMR スペクトルと、IR スペクトルを用いた。

なお、赤外吸収スペクトル (K B r 錠剤法) は以下の通りである。

IR (cm^{-1}) ; 7 9 8 、 8 3 3 、 1 4 6 5 、 2 8 5 0 、 2 9 5 2

50

また、 ^1H -NMR (CDCl_3) は以下の通りである。

NMR (^1H , CDCl_3) : 0.59 - 1.55 (48 H)、1.62 - 1.78 (4 H)、1.91 - 2.08 (4 H)、3.85 - 3.98 (4 H)、6.79 - 6.92 (4 H)、7.14 (2 H)、7.26 (2 H)、7.42 - 7.76 (10 H)
【0114】

[合成例4]

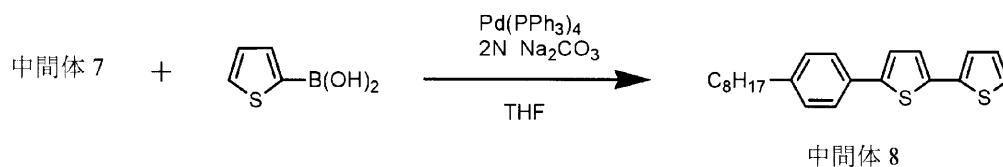
- 例示化合物27の合成 -

合成例3と同様に、中間体7 (10.0 g) を獲得し、次に、下記スキームに従い、窒素雰囲気下において、中間体7 (10.0 g)、2-チオフェンボロン酸 (3.8 g)、テトラヒドロフラン (100 ml) の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0.6 g)、2 N 炭酸ナトリウム水溶液 (7 ml) を加え、50 時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト(トルエン)で分離し、中間体8 (7.9 g) を得た。

10

【0115】

【化25】



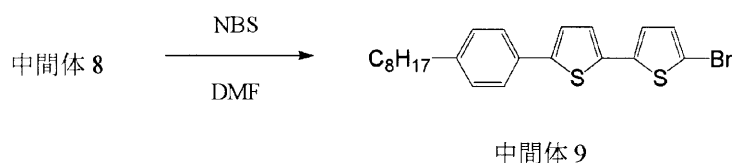
20

【0116】

次に、下記スキームに従い、中間体8 (7.9 g) を N, N - ジメチルホルムアミド (300 ml) に溶解させ、N - ブロモコハク酸イミド (3.4 g) を加え、18 時間攪拌した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、中間体9 (5.6 g) を得た。

【0117】

【化26】



30

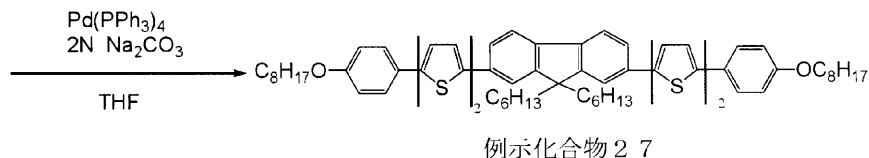
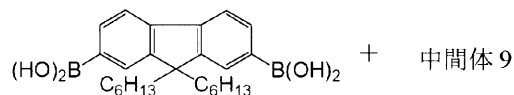
【0118】

次に、下記スキームに従い、中間体9 (5.6 g) と 9, 9 - ジヘキシルフルオレン - 2, 7 - ジボロン酸 (3.0 g)、テトラヒドロフラン (100 ml) の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (1.2 g)、2 N 炭酸ナトリウム水溶液 (5 ml) を加え、12 時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト(トルエン)で分離し、イソプロピルアルコールとトルエンの混合溶媒で再結晶を行い [例示化合物27] 3.4 g を得た。

40

【0119】

【化 2 7】



10

【 0 1 2 0 】

得られた例示化合物 2 7 の融点は 1 4 0 乃至 1 4 1 であつた。また、得られた [表示化合物 2 7] の同定は、合成例 1 同様に ^1H -NMR スペクトルと、IR スペクトルを用いた。

なお、赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) は以下の通りである。

IR (cm^{-1}) ; 6 0 9、8 0 9、1 3 3 4、1 4 2 1、2 8 5 0、2 9 5 4

20

また、 ^1H -NMR (CDCl_3) は以下の通りである。

NMR (^1H , CDCl_3) : 0 . 5 9 - 1 . 5 8 (4 H)、1 . 7 2 - 1 . 8 5 (4 H)、1 . 9 1 - 2 . 1 0 (4 H)、3 . 8 5 - 4 . 0 1 (4 H)、6 . 8 1 - 6 . 9 8 (4 H)、7 . 1 4 - 7 . 2 0 (6 H)、7 . 2 1 - 7 . 3 8 (2 H)、7 . 4 2 - 7 . 7 6 (1 0 H)

【 0 1 2 1 】

[実施例 1]

ガラス基板上に形成された ITO (三容真空社製) を短冊状のフォトマスクを用いてフォトリソグラフィによりパターンニングし、さらにエッチング処理することにより短冊状の ITO 電極 (幅 2 mm) を形成した。

30

次に、この ITO ガラス基板を中性洗剤、超純水、アセトン (電子工業用、関東化学製) 及びイソプロパノール (電子工業用、関東化学製) で超音波洗浄を各 5 分間行った後、スピンコーターで乾燥し、更に紫外線オゾン洗浄を行った。

前記基板に、正孔輸送層として銅フタロシアニンを 5 nm 蒸着し、次に、 α -NPD (N, N'-ジ- α -ナフチル-N, N'-ジフェニル)-ベンジジン) を 45 nm 蒸着した。

この上に、発光材料となる前記例示化合物 (X-1) と前記例示化合物 2 4 を共に用い、8 : 9 2 の比率 (質量比) で 35 nm 蒸着し発光層を形成した。更に、前記発光層の上に、前記例示化合物 (X-1) を 30 nm 蒸着した。

更にこの上に、短冊状の穴が設けられている金属性マスクを用いて、フッ化リチウムを 1 nm 蒸着した後、アルミニウム 100 nm を蒸着し、背面電極を ITO 電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は 0 . 0 4 cm^2 であつた。

40

【 0 1 2 2 】

[実施例 2]

実施例 1 における前記例示化合物 2 4 の代わりに、上記合成した例示化合物 2 6 を用いて有機電界発光素子を作製した。

【 0 1 2 3 】

[実施例 3]

実施例 1 における前記例示化合物 2 4 の代わりに、上記合成した例示化合物 2 7 を用いて有機電界発光素子を作製した。

50

【 0 1 2 4 】

[実施例 4]

実施例 1 における前記例示化合物 2 4 の代わりに、上記合成した例示化合物 2 5 を用いて有機電界発光素子を作製した。

【 0 1 2 5 】

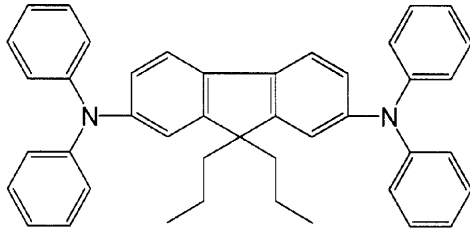
[比較例 1]

実施 1 の前記例示化合物 2 4 の代わりに、下記化合物 (α) で表されるフルオレン系アミノ化合物を用いて有機電界発光素子を作製した。

【 0 1 2 6 】

【 化 2 8 】

10

(α)

20

【 0 1 2 7 】

[寿命の評価]

以上のように作製した有機 E L 素子を、ITO 電極側をプラス、Al 電極をマイナスとして直流電圧を印加し、直流駆動方式 (D C 駆動) で初期輝度を 500 cd/m^2 としたときの駆動電流密度により発光特性を調べた。結果を表 1 に示す。

また、発光寿命の評価は、乾燥空气中、室温 (25) において直流駆動方式 (D C 駆動) で初期輝度を 500 cd/m^2 とし、比較例 1 の素子の輝度 (初期輝度 L_0 : 500 cd/m^2) が輝度 L / 初期輝度 $L_0 = 0.5$ となった時点の駆動時間を 1.0 とした場合の相対時間、及び素子の輝度が輝度 L / 初期輝度 $L_0 = 0.5$ となった時点での電圧上昇分 (= 電圧 / 初期駆動電圧) により評価した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 2 8 】

【 表 1 】

表 1

	発光寿命	
	電圧上昇 ($L/L_0 = 0.5$)	相対時間 ($L/L_0 = 0.5$)
比較例 1	1.00	1.0
実施例 1	0.98	1.7
実施例 2	0.92	2.4
実施例 3	0.90	2.6
実施例 4	0.95	2.0

40

【 0 1 2 9 】

表 3 から、本実施例の有機電界発光素子は、比較例 1 に比べて電圧上昇が抑えられ、素子寿命が長いことがわかる。

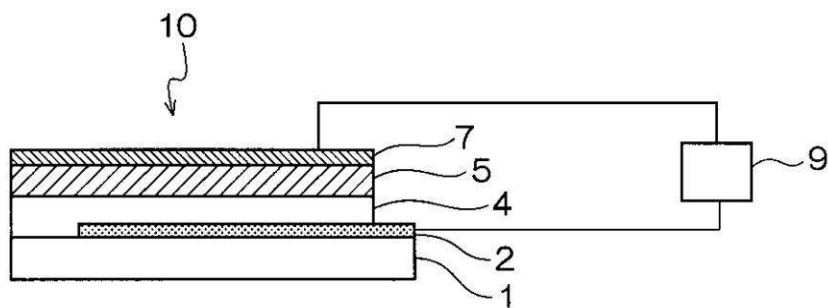
50

【符号の説明】

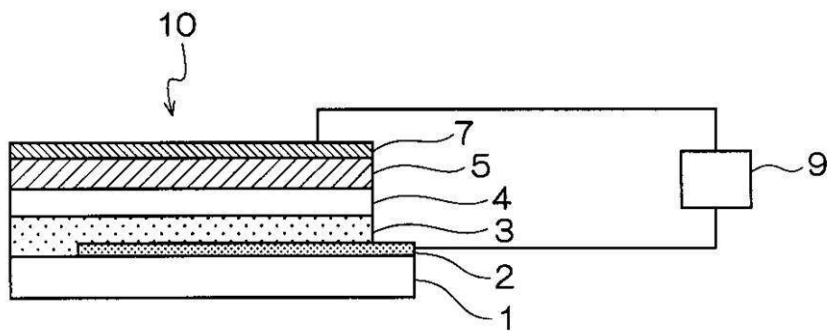
【 0 1 3 0 】

- 1 透明絶縁体基板
- 2 透明電極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 電荷輸送能を持つ発光層
- 7 背面電極

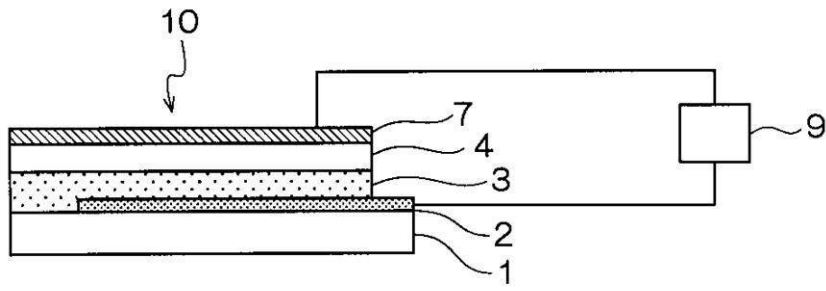
【図 1】



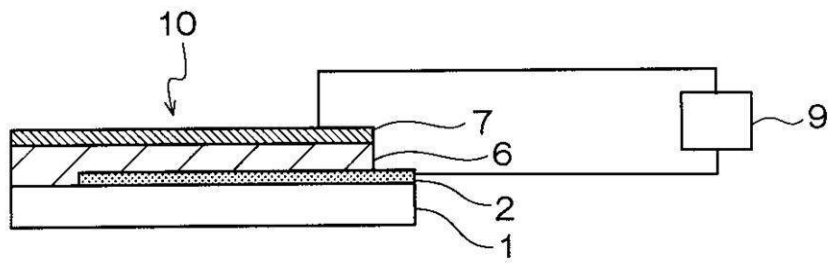
【図 2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 阿形 岳

神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 佐藤 克洋

神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC21 DD59 DD71 DD74 DD78 EE02 EE03 EE08

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示介质		
公开(公告)号	JP2011049383A	公开(公告)日	2011-03-10
申请号	JP2009196945	申请日	2009-08-27
[标]申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
[标]发明人	廣瀬英一 阿形岳 佐藤克洋		
发明人	廣瀬 英一 阿形 岳 佐藤 克洋		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D333/18		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.B H05B33/22.B C09K11/06.690 C07D333/18		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/EE02 3K107/EE03 3K107/EE08		
代理人(译)	中岛敦 福田浩		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供元件使用寿命长的有机电致发光元件和显示介质。
 解决方案：有机电致发光元件包括由正电极和负电极组成的一对电极，以及设置在该对电极之间并且至少含有通式 (I) 表示的化合物的有机层。在通式 (I) 中，R^{SB1} 表示1-6C烷基，R^{SB2}表示1-8C烷基或1-8C烷氧基，n表示整数1-2。Z

