

(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2005-325097

(P2005-325097A)

(43) 公開日 平成17年11月24日(2005.11.24)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 13/66

C07F 7/08

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

F I

C07C 13/66

C07F 7/08

C09K 11/06

C09K 11/06

C09K 11/06

C S P

C

6 1 0

6 2 0

6 2 5

テーマコード (参考)

3 K 0 0 7

4 H 0 0 6

4 H 0 4 9

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-108186 (P2005-108186)

(22) 出願日 平成17年4月5日 (2005.4.5)

(31) 優先権主張番号 特願2004-117020 (P2004-117020)

(32) 優先日 平成16年4月12日 (2004.4.12)

(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 敬介

(74) 代理人 100110870

弁理士 山口 芳広

(72) 発明者 山田 直樹

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 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

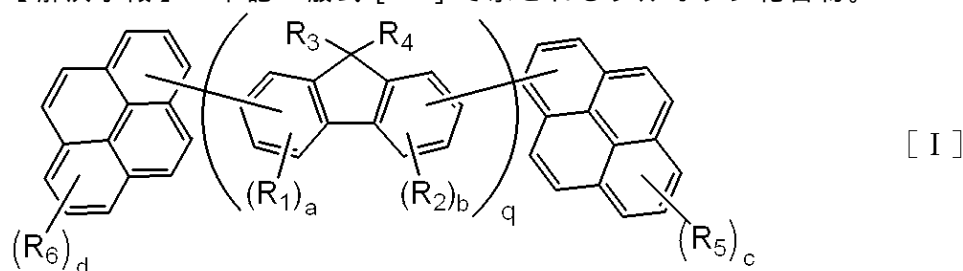
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオレン化合物及びそれを用いた有機発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 新規な置換基を有するフルオレン化合物およびそれを用いた有機発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式 [I] で示されるフルオレン化合物。



(式中、2つのピレニル基は1位または4位がフルオレニル基と結合する。R₁およびR₂は、H、置換あるいは無置換のアルキル基、等を表し、R₃およびR₄は、H、置換あるいは無置換のアルキル基、アリール基等を表し、R₅およびR₆は、イソプロピル基、アダマンチル基、トリメチルシリル基等を表す。a, bは1~3、c, dは1~9、qは1~10の整数である。)

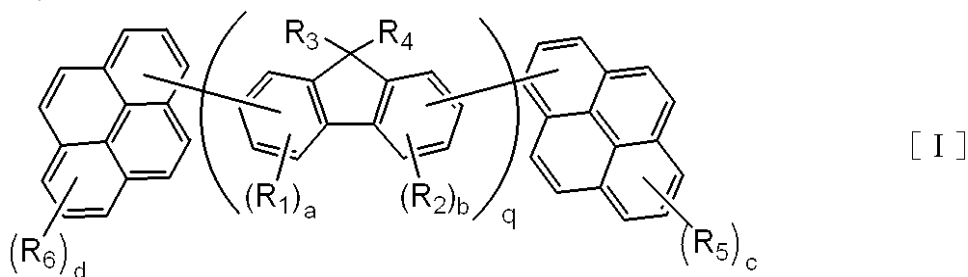
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [I] で示されることを特徴とするフルオレン化合物。

【化 1】



10

(式中、2つのピレニル基はそれぞれ独立して1位または4位がフルオレニル基と結合する。)

R_1 および R_2 は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン環に結合する R_1 同士、 R_2 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン環に結合する R_1 同士、 R_2 同士、 R_1 と R_2 は、同じであっても異なってもよい。

R_3 および R_4 は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン環に結合する R_3 同士、 R_4 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン環に結合する R_3 と R_4 は、同じであっても異なってもよい。

20

R_5 および R_6 は、置換あるいは無置換の*i*s*o*-プロピル基、*s*e*c*-ブチル基、*t*e*r*t-ブチル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、*i*s*o*-アミル基、トリメチルシリル基またはトリフェニルシリル基を表わし、 R_5 同士、 R_6 同士、 R_5 と R_6 は、同じであっても異なってもよい。

a 、 b は1乃至3の整数を表し、同一でも異なっても良く、 c 、 d は1乃至9の整数を表し、同一でも異なっても良く、 q は1乃至10の整数を表す。)

30

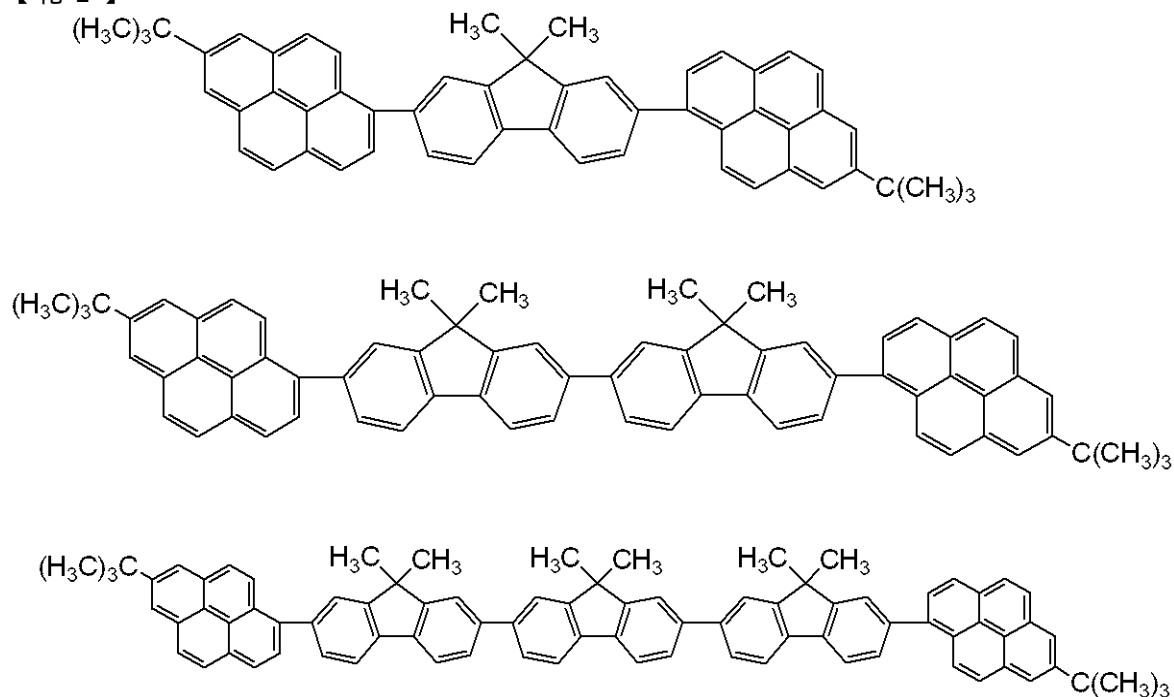
【請求項 2】

前記 n が、1乃至3の整数であることを特徴とする請求項1に記載のフルオレン化合物。

【請求項 3】

下記いずれかの構造式で示されることを特徴とする請求項2に記載のフルオレン化合物。

【化 2】



10

【請求項 4】

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からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のフルオレン化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機発光素子。

20

【請求項 5】

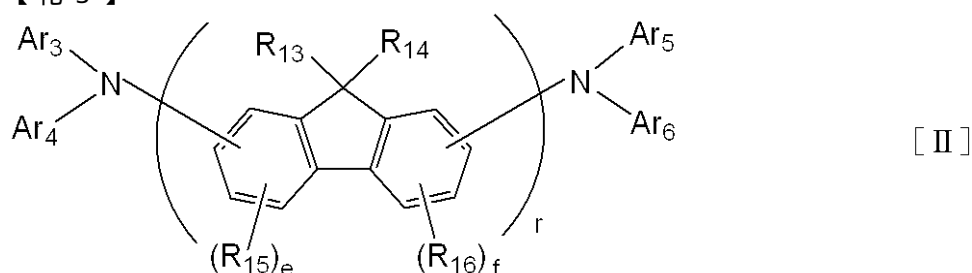
前記有機化合物を含む層のうち少なくとも電子輸送層または発光層が、前記フルオレン化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 4 に記載の有機発光素子。

【請求項 6】

前記有機化合物を含む層のうち少なくとも発光層が、前記フルオレン化合物の少なくとも一種と、下記一般式 [II] で示されるアリールアミン化合物を含有することを特徴とする請求項 4 に記載の有機発光素子。

30

【化 3】



[II]

40

(式中、R₁₃およびR₁₄は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン環に結合するR₁₃同士、R₁₄同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン環に結合するR₁₃とR₁₄は、同じであっても異なってもよい。

R₁₅およびR₁₆は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン環に結合するR₁₅同士、R₁₆同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン環に結合するR₁₅同士、R₁₆同士、R₁₅とR₁₆は、同じであっても異なってもよい。

50

$Ar_3 \sim Ar_6$ は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 $Ar_3 \sim Ar_6$ は、同じであっても異なってもよい。 Ar_3 と Ar_4 、 Ar_5 と Ar_6 は、互いに結合し環を形成してもよい。

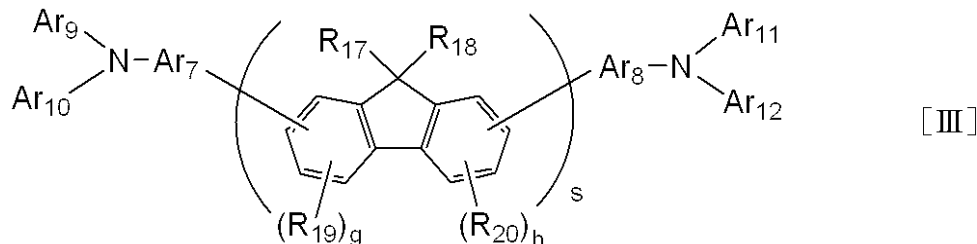
e, f は1乃至3の整数を表し、同一でも異なっても良く、 r は、1乃至10の整数を表す。）

【請求項7】

前記有機化合物を含む層のうち少なくとも発光層が、前記フルオレン化合物の少なくとも一種と、下記一般式[III]で示されるアリールアミン化合物を含有することを特徴とする請求項4に記載の有機発光素子。

10

【化4】



(式中、 R_{17} および R_{18} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン環に結合する R_{17} 同士、 R_{18} 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン環に結合する R_{17} と R_{18} は、同じであっても異なってもよい。

20

R_{19} および R_{20} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン環に結合する R_{19} 同士、 R_{20} 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン環に結合する R_{19} 同士、 R_{20} 同士、 R_{19} と R_{20} は、同じであっても異なってもよい。

Ar_7 および Ar_8 は、2価の置換あるいは無置換の芳香族基または置換あるいは無置換の複素環基を表し、 Ar_7 と Ar_8 は、同じであっても異なってもよい。

30

$Ar_9 \sim Ar_{12}$ は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 $Ar_9 \sim Ar_{12}$ は、同じであっても異なってもよい。 Ar_9 と Ar_{10} 、 Ar_{11} と Ar_{12} は、互いに結合し環を形成してもよい。

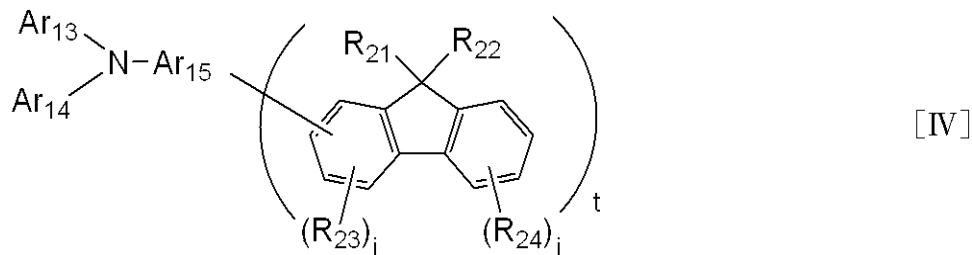
g, h は1乃至3の整数を表し、同一でも異なっても良く、 s は、1乃至10の整数を表す。）

【請求項8】

前記有機化合物を含む層のうち少なくとも発光層が、前記フルオレン化合物の少なくとも一種と、下記一般式[IV]で示されるアリールアミン化合物を含有することを特徴とする請求項4に記載の有機発光素子。

40

【化5】



(式中、 R_{21} および R_{22} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複

50

素環基を表わし、異なるフルオレン環に結合する R_{21} 同士、 R_{22} 同士は、同じであっても異なっているいてもよく、同じフルオレン環に結合する R_{21} と R_{22} は、同じであっても異なっているいてもよい。

R_{23} および R_{24} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン環に結合する R_{23} 同士、 R_{24} 同士は、同じであっても異なっているいてもよく、同じフルオレン環に結合する R_{23} 同士、 R_{24} 同士、 R_{23} と R_{24} は、同じであっても異なっているいてもよい。

Ar_{13} および Ar_{14} は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 Ar_{13} と Ar_{14} は、同じであっても異なっているいてもよい。 Ar_{13} と Ar_{14} は、互いに結合し環を形成してもよい。

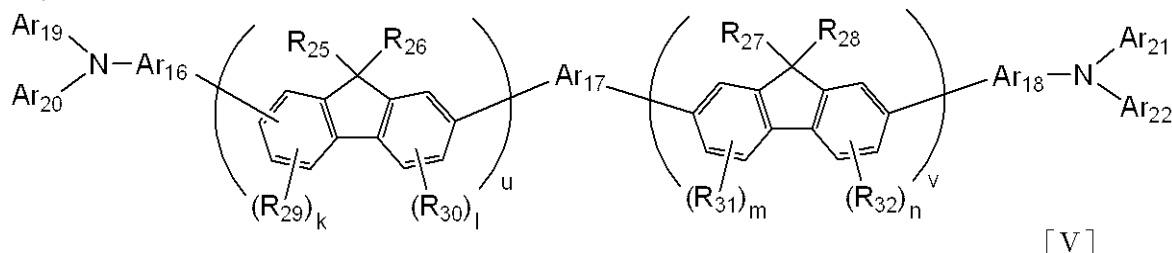
Ar_{15} は、2 価の置換あるいは無置換の芳香族基または置換あるいは無置換の複素環基を表す。

i は 1 乃至 3 の整数を表し、 j は 1 乃至 4 の整数を表し、同一でも異なっているいても良く、 t は、1 乃至 10 の整数を表す。）

【請求項 9】

前記有機化合物を含む層のうち少なくとも発光層が、前記フルオレン化合物の少なくとも一種と、下記一般式 [V] で示されるアリールアミン化合物を含有することを特徴とする請求項 4 に記載の有機発光素子。

【化 6】



(式中、 $R_{25} \sim R_{28}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン環に結合する R_{25} 同士、 R_{26} 同士、 R_{27} 同士、 R_{28} 同士は、同じであっても異なっているいてもよく、同じフルオレン環に結合する R_{25} と R_{26} 、 R_{27} と R_{28} は、同じであっても異なっているいてもよい。

$R_{29} \sim R_{32}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン環に結合する R_{29} 同士、 R_{30} 同士、 R_{31} 同士、 R_{32} 同士は、同じであっても異なっているいてもよく、同じフルオレン環に結合する R_{29} 同士、 R_{30} 同士、 R_{29} と R_{30} 、 R_{31} 同士、 R_{32} 同士、 R_{31} と R_{32} は、同じであっても異なっているいてもよい。

$Ar_{16} \sim Ar_{18}$ は、2 価の置換あるいは無置換の芳香族基または置換あるいは無置換の複素環基を表し、 $Ar_{16} \sim Ar_{18}$ は、同じであっても異なっているいてもよい。また、 Ar_{16} 、 Ar_{18} は直接結合であってもよい。

$Ar_{19} \sim Ar_{22}$ は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 $Ar_{19} \sim Ar_{22}$ は、同じであっても異なっているいてもよい。 Ar_{19} と Ar_{20} 、 Ar_{21} と Ar_{22} は、互いに結合し環を形成してもよい。

k 、 l 、 m 、 n は 1 乃至 3 の整数を表し、同一でも異なっているいても良く、 u 及び v は、1 乃至 10 の整数を表す。）

【請求項 10】

前記有機化合物を含む層のうち少なくとも発光層が、前記フルオレン化合物の少なくと

10

20

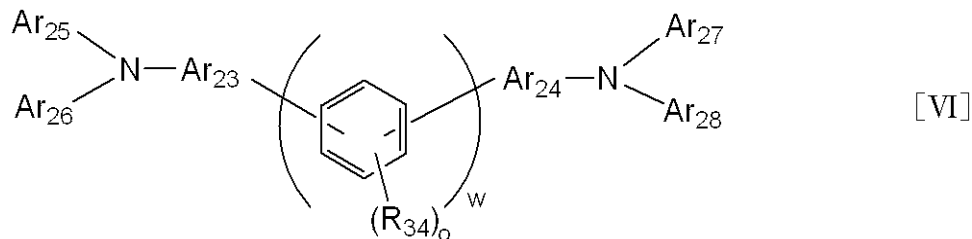
30

40

50

も一種と、下記一般式 [V I] で示されるアリールアミン化合物を含有することを特徴とする請求項 4 に記載の有機発光素子。

【化 7】



10

(式中、 R_{34} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるベンゼン環に結合する R_{34} 同士は、同じであっても異なってもよく、同じベンゼン環に結合する R_{34} 同士は、同じであっても異なってもよい。

Ar_{23} および Ar_{24} は、2 価の置換あるいは無置換の芳香族基または置換あるいは無置換の複素環基を表し、 Ar_{23} と Ar_{24} は、同じであっても異なってもよい。

$Ar_{25} \sim Ar_{28}$ は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 $Ar_{25} \sim Ar_{28}$ は、同じであっても異なってもよい。 Ar_{25} と Ar_{26} 、 Ar_{27} と Ar_{28} は、互いに結合し環を形成してもよい。

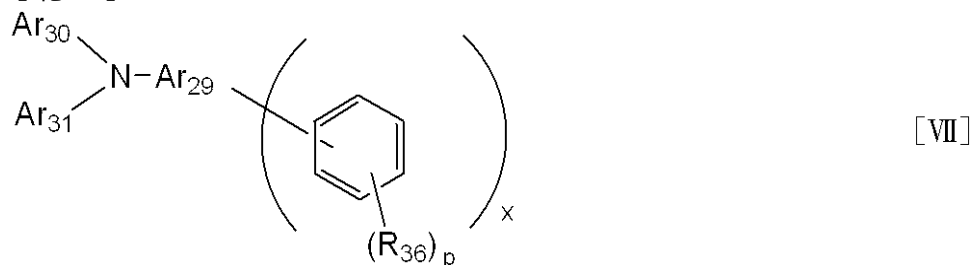
20

o は 1 乃至 4 の整数を表し、 w は、1 乃至 10 の整数を表す。)

【請求項 11】

前記有機化合物を含む層のうち少なくとも発光層が、前記フルオレン化合物の少なくとも一種と、下記一般式 [V I I] で示されるアリールアミン化合物を含有することを特徴とする請求項 4 に記載の有機発光素子。

【化 8】



30

(式中、 R_{36} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるベンゼン環に結合する R_{36} 同士は、同じであっても異なってもよく、同じベンゼン環に結合する R_{36} 同士は、同じであっても異なってもよい。

40

Ar_{30} および Ar_{31} は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 Ar_{30} と Ar_{31} は、同じであっても異なってもよい。 Ar_{30} と Ar_{31} は、互いに結合し環を形成してもよい。

Ar_{29} は、2 価の置換あるいは無置換の芳香族基または置換あるいは無置換の複素環基を表す。

p は 1 乃至 4 の整数を表し、 x は、1 乃至 10 の整数を表す。)

【請求項 12】

前記有機化合物を含む層のうち少なくとも発光層が、前記フルオレン化合物の少なくとも一種と、下記一般式 [V I I I] で示されるアセチレン化合物を含有することを特徴と

50

する請求項 4 に記載の有機発光素子。

【化 9】



(式中、 Ar_{32} および Ar_{33} は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 Ar_{32} と Ar_{33} は、同じであっても異なってもよい。 10

y は、1 乃至 5 の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な有機化合物およびそれを用いた有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は、陽極と陰極間に蛍光性有機化合物または燐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、蛍光性化合物または燐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。 20

【0003】

1987 年コダック社の研究（非特許文献 1）では、陽極に ITO、陰極にマグネシウム銀の合金をそれぞれ用い、電子輸送材料および発光材料としてアルミニウムキノリノール錯体を用い、ホール輸送材料にトリフェニルアミン誘導体を用いた機能分離型 2 層構成の素子で、10V 程度の印加電圧において 1000 cd/m^2 程度の発光が報告されている。関連の特許としては、特許文献 1～3 が挙げられる。

【0004】

また、蛍光性有機化合物の種類を変えることにより、紫外から赤外までの発光が可能であり、最近では様々な化合物の研究が活発に行われている（特許文献 4～11）。 30

【0005】

近年、燐光性化合物を発光材料として用い、三重項状態のエネルギーを EL 発光に用いる検討が多くなされている。プリンストン大学のグループにより、イリジウム錯体を発光材料として用いた有機発光素子が、高い発光効率を示すことが報告されている（非特許文献 2）。

【0006】

さらに、上記のような低分子材料を用いた有機発光素子の他にも、共役系高分子を用いた有機発光素子が、ケンブリッジ大学のグループ（非特許文献 3）により報告されている。この報告ではポリフェニレンビニレン（PPV）を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。共役系高分子を用いた有機発光素子の関連特許としては、特許文献 12～16 が挙げられる。 40

【0007】

このように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。

【0008】

しかしながら、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高変換効率が必要である。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気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。さらにはフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合 50

の色純度の良い青、緑、赤の発光が必要となるが、これらの問題に関してもまだ十分でない。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】米国特許第 4, 5 3 9, 5 0 7 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 4, 7 2 0, 4 3 2 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 4, 8 8 5, 2 1 1 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 5, 1 5 1, 6 2 9 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 5, 4 0 9, 7 8 3 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 5, 3 8 2, 4 7 7 号明細書

【特許文献 7】特開平 2 - 2 4 7 2 7 8 号公報

10

【特許文献 8】特開平 3 - 2 5 5 1 9 0 号公報

【特許文献 9】特開平 5 - 2 0 2 3 5 6 号公報

【特許文献 10】特開平 9 - 2 0 2 8 7 8 号公報

【特許文献 11】特開平 9 - 2 2 7 5 7 6 号公報

【特許文献 12】米国特許第 5, 2 4 7, 1 9 0 号明細書

【特許文献 13】米国特許第 5, 5 1 4, 8 7 8 号明細書

【特許文献 14】米国特許第 5, 6 7 2, 6 7 8 号明細書

【特許文献 15】特開平 4 - 1 4 5 1 9 2 号公報

【特許文献 16】特開平 5 - 2 4 7 4 6 0 号公報

【非特許文献 1】Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)

20

【非特許文献 2】Nature, 395, 151 (1998)

【非特許文献 3】Nature, 347, 539 (1990)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、新規な置換基を有するフルオレン化合物を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

また本発明の目的は、置換基を有するフルオレン化合物を用い、極めて高効率で高輝度な光出力を有する有機発光素子を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

30

また、極めて耐久性のある有機発光素子を提供することにある。

【 0 0 1 3 】

さらには製造が容易で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。

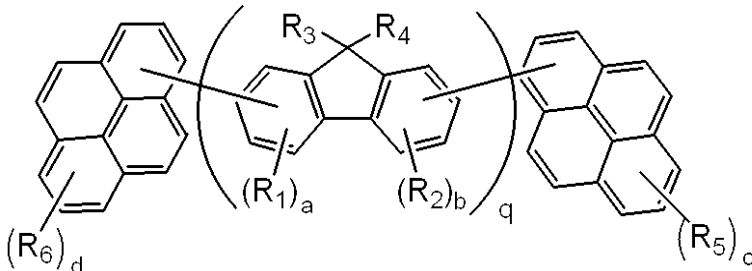
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

即ち、本発明のフルオレン化合物は、下記一般式 [I] で示されることを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

【化 1】



[I]

40

【 0 0 1 6 】

(式中、2つのピレニル基はそれぞれ独立して1位または4位がフルオレニル基と結合する。

R₁およびR₂は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換の

50

アラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン環に結合する R_1 同士、 R_2 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン環に結合する R_1 同士、 R_2 同士、 R_1 と R_2 は、同じであっても異なってもよい。

R_3 および R_4 は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン環に結合する R_3 同士、 R_4 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン環に結合する R_3 と R_4 は、同じであっても異なってもよい。

R_5 および R_6 は、置換あるいは無置換の *i s o* - プロピル基、*s e c* - ブチル基、*t e r* - ブチル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、*i s o* - アミル基、トリメチルシリル基またはトリフェニルシリル基を表わし、 R_5 同士、 R_6 同士、 R_5 と R_6 は、同じであっても異なってもよい。

a , b は 1 乃至 3 の整数を表し、同一でも異なっても良く、 c , d は 1 乃至 9 の整数を表し、同一でも異なっても良く、 q は 1 乃至 10 の整数を表す。)

【0017】

また、本発明の有機発光素子は、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からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が上記フルオレン化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

一般式 [I] で示されるフルオレン化合物を用いた有機発光素子は、低い印加電圧で高輝度な発光が得られ、耐久性にも優れている。特に本発明のフルオレン化合物を含有する有機層は、電子輸送層として優れ、かつ発光層としても優れている。

【0019】

さらに、素子の作成も真空蒸着あるいはキャストリング法等を用いて作成可能であり、比較的安価で大面積の素子を容易に作成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】

まず、本発明のフルオレン化合物について説明する。

【0022】

本発明のフルオレン化合物は、上記一般式 [I] で示される。

【0023】

ここで、一般式 [I] における置換基の具体例を以下に示す。

【0024】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、*i s o* - プロピル基、*n* - ブチル基、*t e r* - ブチル基、*s e c* - ブチル基、オクチル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基などが挙げられる。

【0025】

アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

【0026】

アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

【0027】

複素環基としては、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、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、ターチエニル基などが挙げられる。

【0028】

置換アミノ基としては、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が挙げられる。

【0029】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

【0030】

水素原子としては、重水素等の放射性同位体元素も含む。

【0031】

上記置換基が有してもよい置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、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、メトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基、フェノキシル基などのアルコキシル基、シアノ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子などが挙げられる。

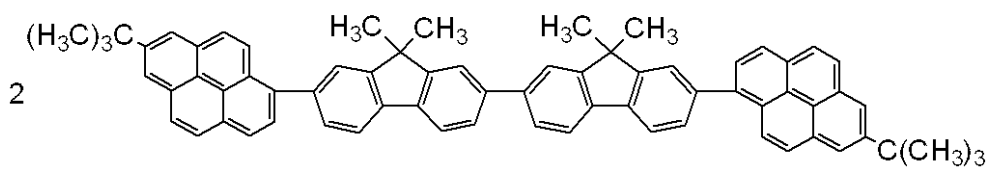
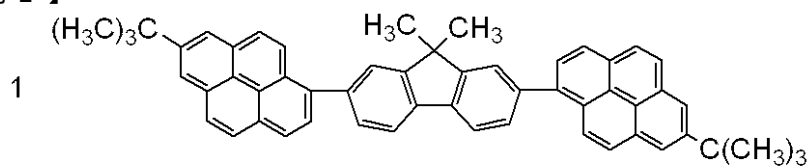
10

【0032】

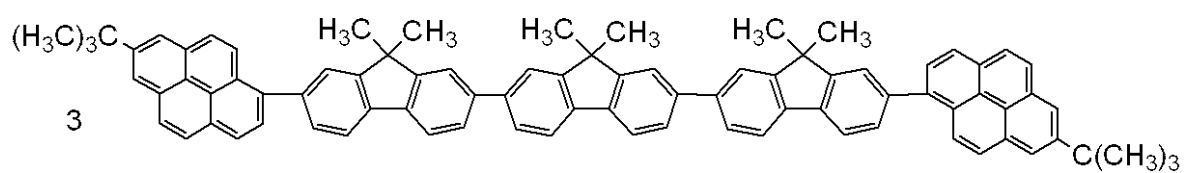
次に、本発明のフルオレン化合物の代表例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

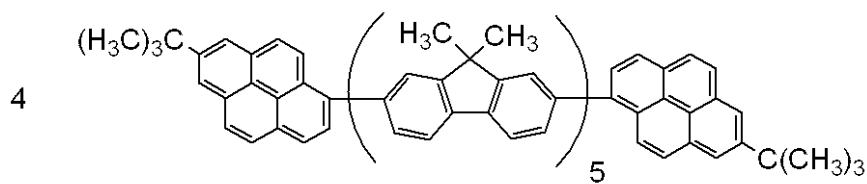
【化 2】



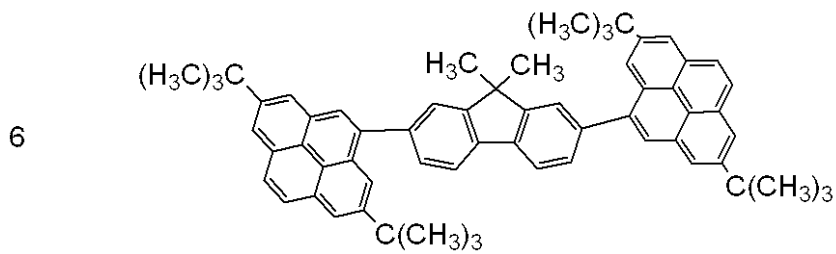
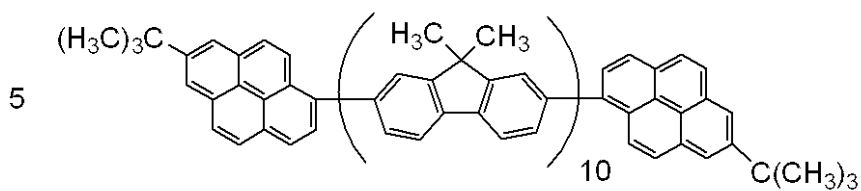
10



20



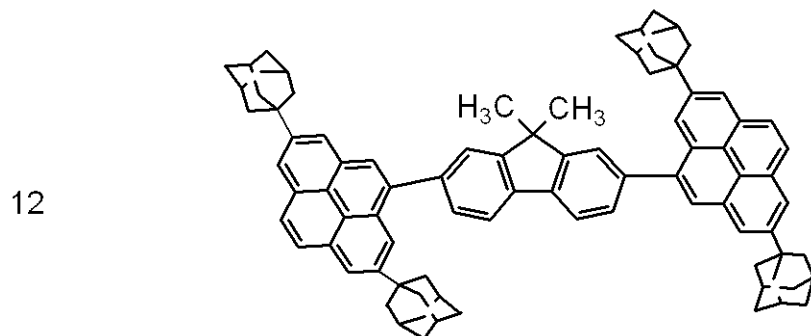
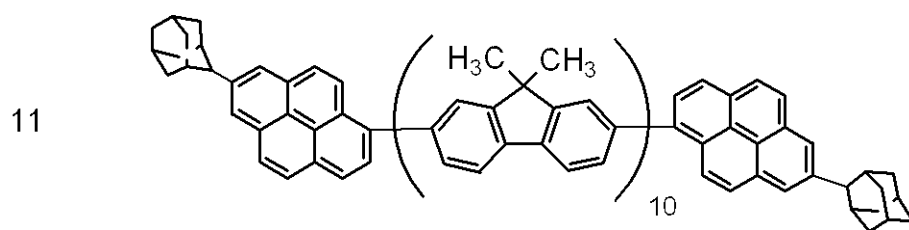
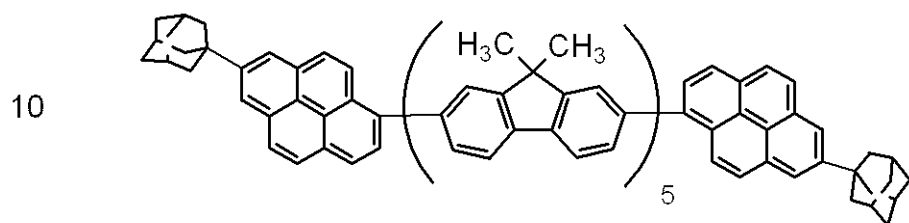
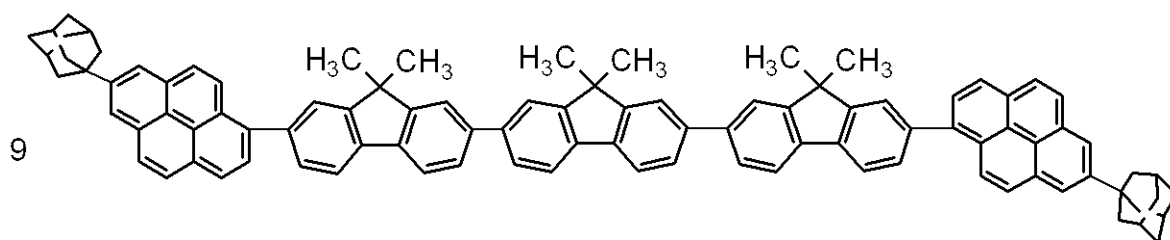
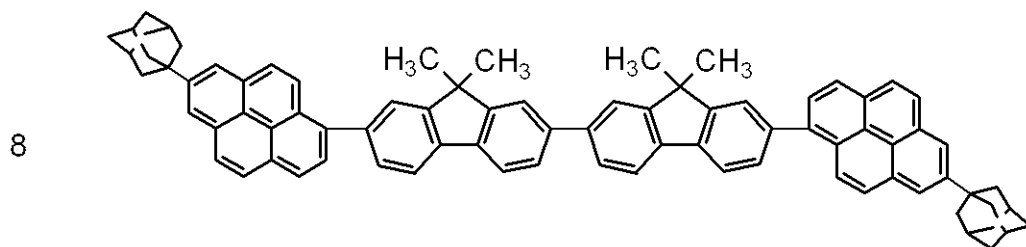
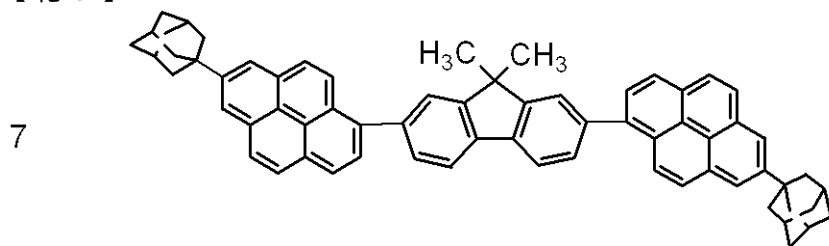
30



40

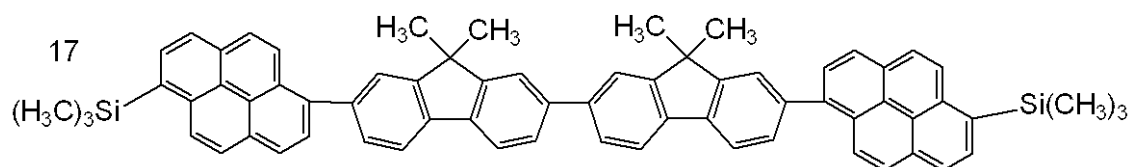
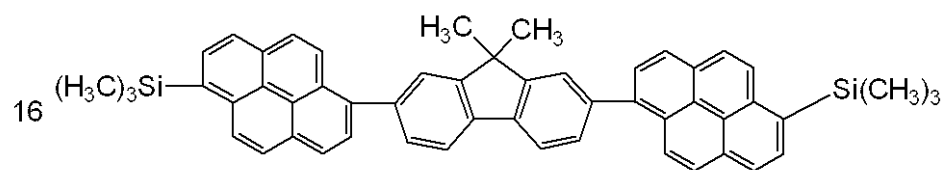
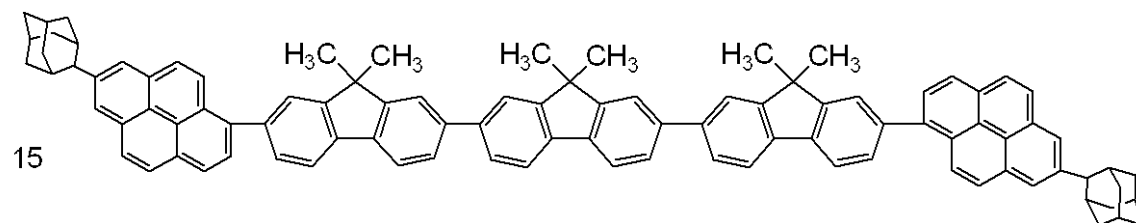
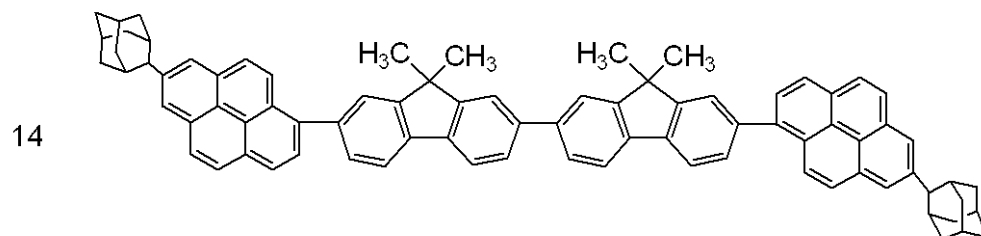
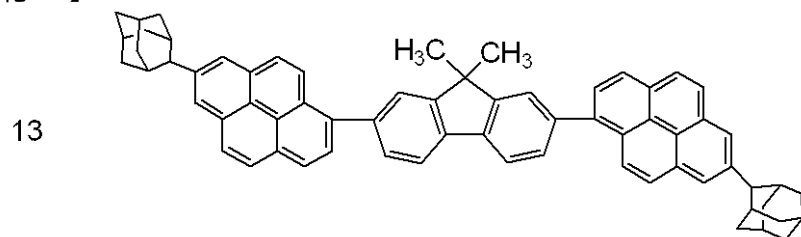
【 0 0 3 4 】

【化 3】



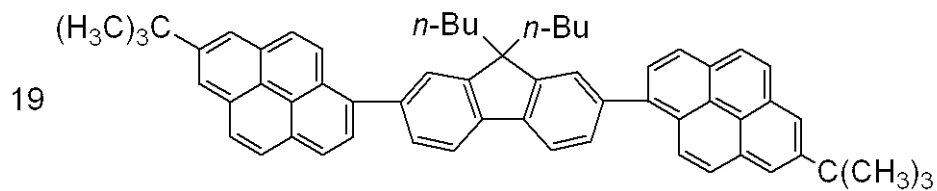
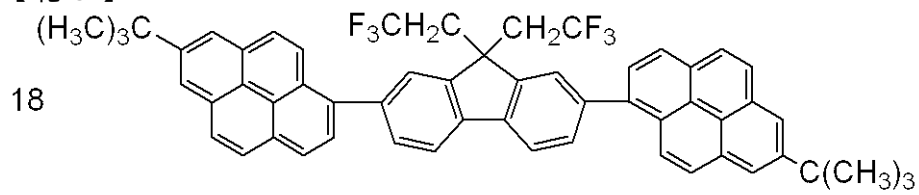
【 0 0 3 5 】

【化 4】

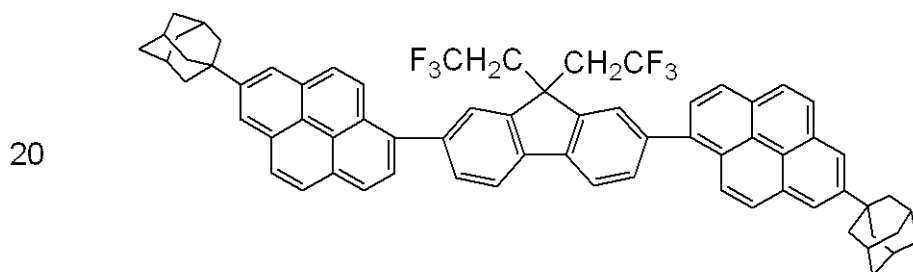


【 0 0 3 6 】

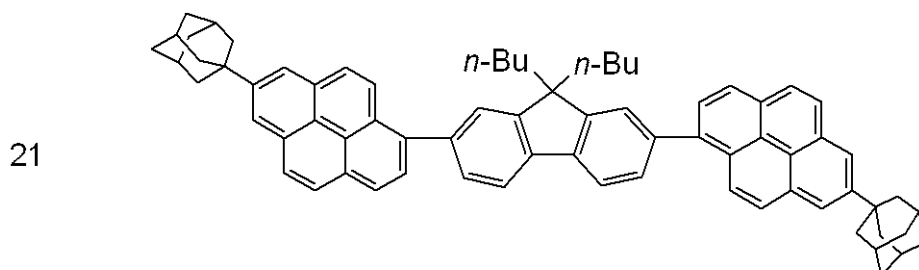
【化 5】



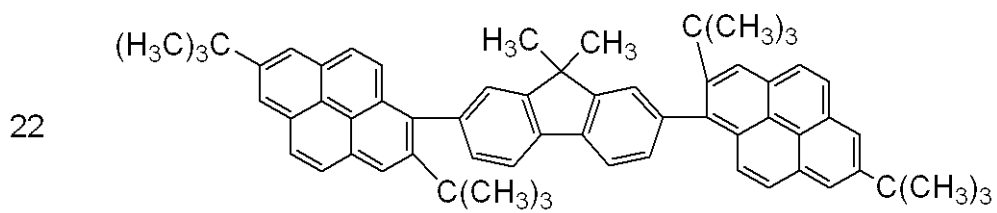
10



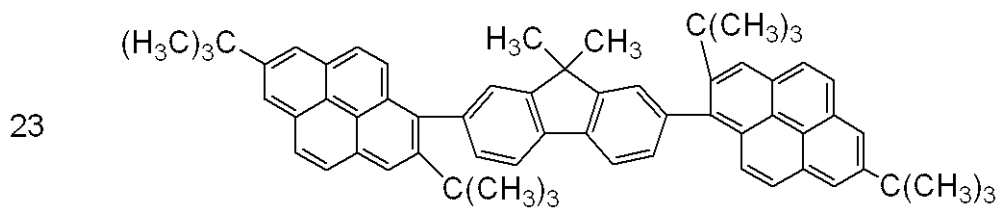
20



30

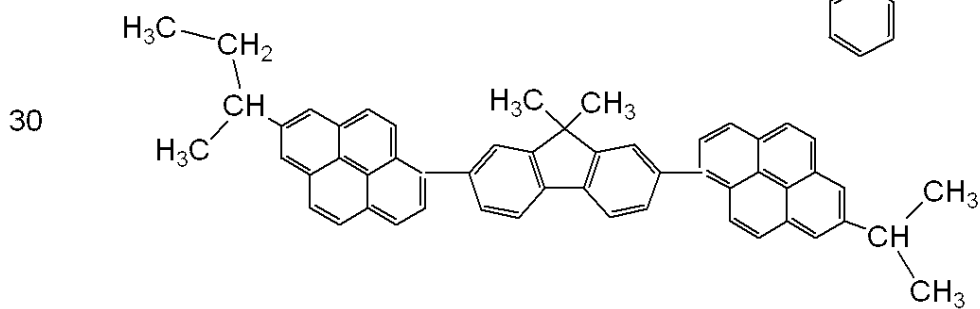
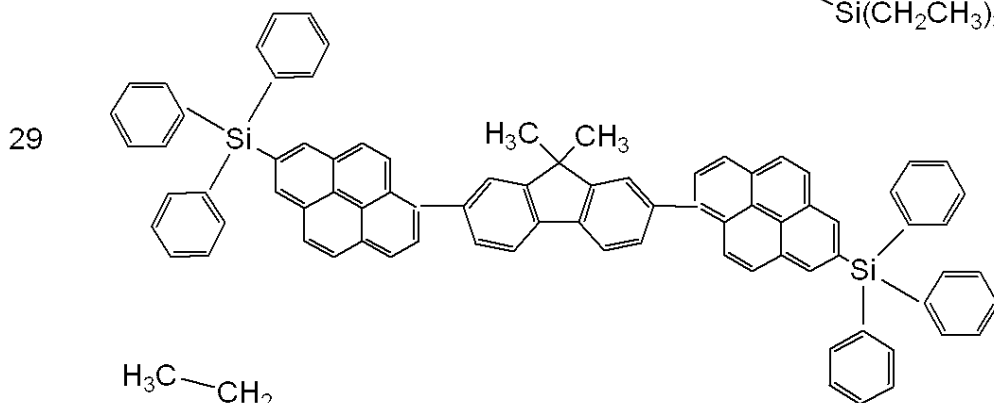
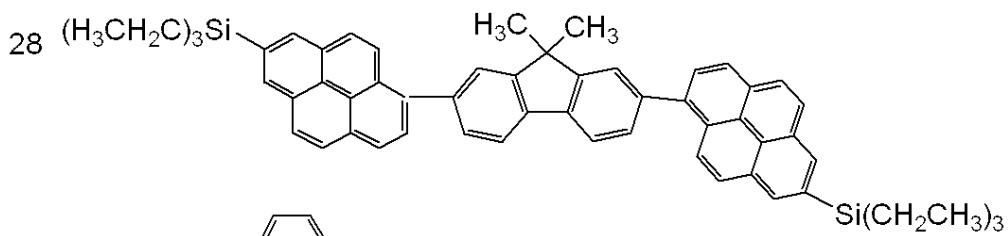
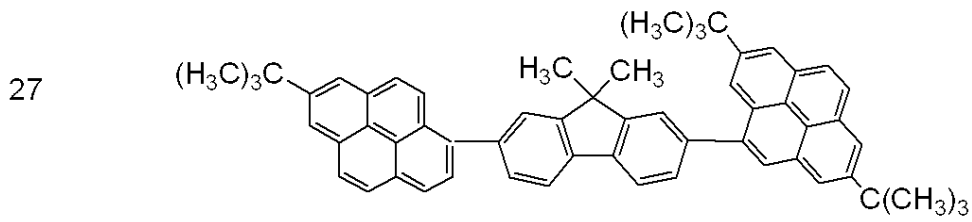
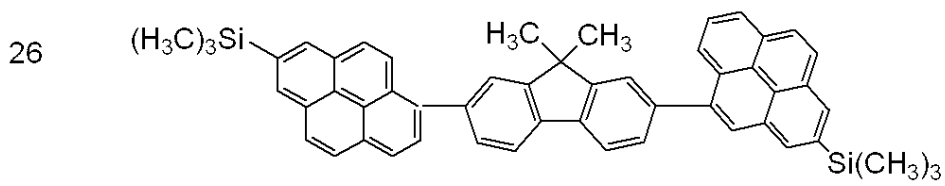
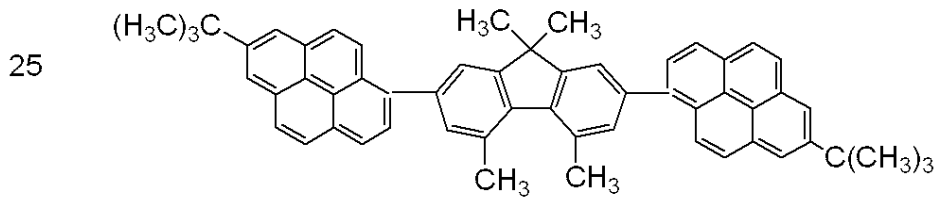
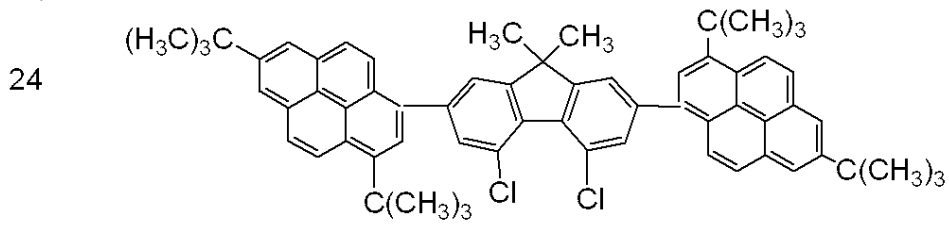


40



【 0 0 3 7 】

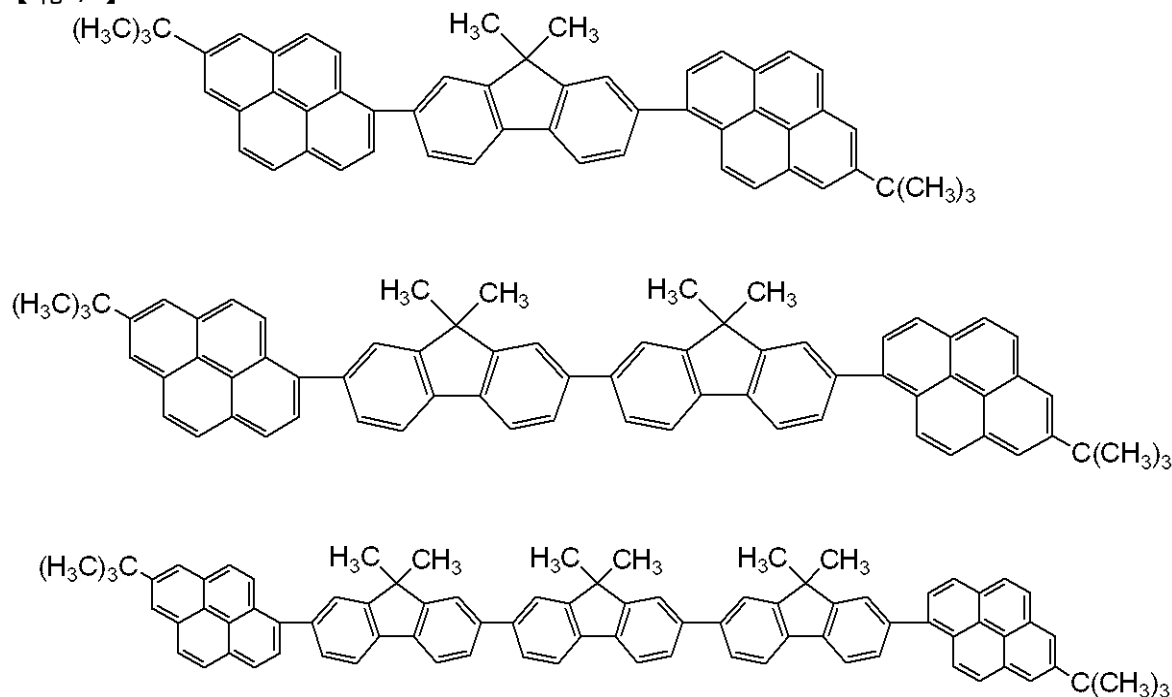
【化 6】



これらのうちでも特に好ましいのは、以下に示す化合物である。

【 0 0 3 9 】

【 化 7 】



10

20

【 0 0 4 0 】

本発明のフルオレン化合物は、従来の化合物に比べ電子輸送性、発光性および耐久性の優れた化合物であり、有機発光素子の有機化合物を含む層、特に、電子輸送層および発光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。

【 0 0 4 1 】

また、ピレン環へ、置換あるいは無置換の *i s o* - プロピル基、*s e c* - ブチル基、*t e r t* - ブチル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、*i s o* - アミル基、トリメチルシリル基またはトリフェニルシリル基を導入しているため、分子会合を抑制することができ、濃度消光による発光効率低下等を抑えることができ、さらに、溶解度が向上し容易に溶液塗布法によって有機層を形成することが可能になる。

30

【 0 0 4 2 】

本発明のフルオレン化合物は、一般的に知られている方法で合成でき、例えば、パラジウム触媒を用いた *s u z u k i c o u p l i n g* 法（例えば *C h e m . R e v . 1 9 9 5 , 9 5 , 2 4 5 7 - 2 4 8 3*）、ニッケル触媒を用いた *Y a m a m o t o* 法（例えば *B u l l . C h e m . S o c . J p n . 5 1 , 2 0 9 1 , 1 9 7 8*）、アリールスズ化合物を用いて合成する方法（例えば *J . O r g . C h e m . , 5 2 , 4 2 9 6 , 1 9 8 7*）などの合成法およびフリーデルクラフト反応によるアルキル化を用いることで得ることができる。

40

【 0 0 4 3 】

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 4 4 】

本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一对の電極と、該一对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において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が上記一般式 [I] で示されるフルオレン化合物の少なくとも一種を含有する。

【 0 0 4 5 】

本発明の有機発光素子は、有機化合物を含む層のうち少なくとも電子輸送層または発光層が、前記フルオレン化合物の少なくとも一種を含有することが好ましい。

50

【 0 0 4 6 】

本発明の有機発光素子においては、上記一般式 [I] で示されるフルオレン化合物を真空蒸着法や溶液塗布法により陽極及び陰極の間に形成する。その有機層の厚みは $10\ \mu\text{m}$ より薄く、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ の厚みに薄膜化することが好ましい。

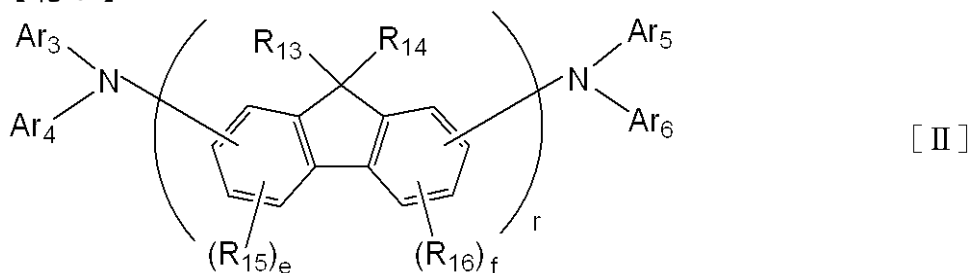
【 0 0 4 7 】

また、本発明の有機発光素子は、有機化合物を含む層のうち少なくとも発光層が、上記一般式 [I] で示されるフルオレン化合物の少なくとも一種と、下記一般式 [I I] ~ [V I I] で示されるアリールアミン化合物、或いは下記一般式 [V I I I] で示されるアセチレン化合物のいずれかを含有することを好ましい態様として含むものである。

10

【 0 0 4 8 】

【 化 8 】



20

【 0 0 4 9 】

(式中、 R_{13} および R_{14} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン環に結合する R_{13} 同士、 R_{14} 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン環に結合する R_{13} と R_{14} は、同じであっても異なってもよい。

R_{15} および R_{16} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン環に結合する R_{15} 同士、 R_{16} 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン環に結合する R_{15} 同士、 R_{16} 同士、 R_{15} と R_{16} は、同じであっても異なってもよい。

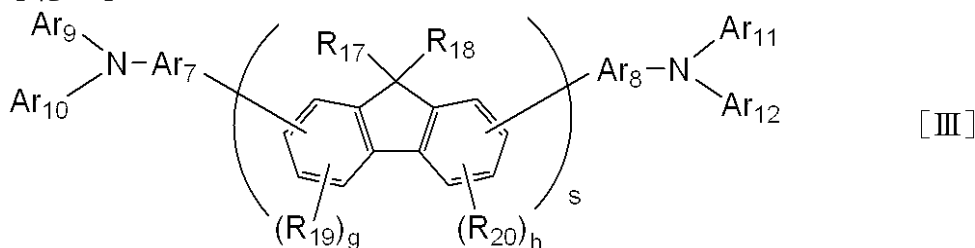
30

$Ar_3 \sim Ar_6$ は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 $Ar_3 \sim Ar_6$ は、同じであっても異なってもよい。 Ar_3 と Ar_4 、 Ar_5 と Ar_6 は、互いに結合し環を形成してもよい。

e 、 f は 1 乃至 3 の整数を表し、同一でも異なってもよく、 r は、1 乃至 10 の整数を表す。)

【 0 0 5 0 】

【 化 9 】



40

【 0 0 5 1 】

(式中、 R_{17} および R_{18} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン環に結合する R_{17} 同士、 R_{18} 同士は、同じであっても

50

異なっているとしてもよく、同じフルオレン環に結合する R_{17} と R_{18} は、同じであっても異なっているとしてもよい。

R_{19} および R_{20} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン環に結合する R_{19} 同士、 R_{20} 同士は、同じであっても異なっているとしてもよく、同じフルオレン環に結合する R_{19} 同士、 R_{20} 同士、 R_{19} と R_{20} は、同じであっても異なっているとしてもよい。

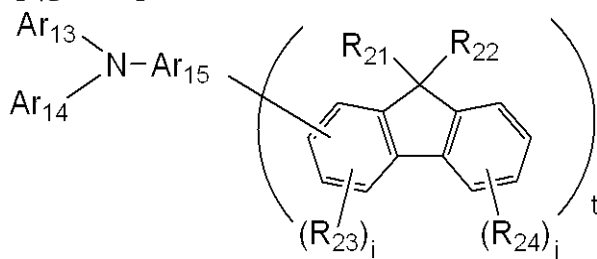
Ar_7 および Ar_8 は、2 価の置換あるいは無置換の芳香族基または置換あるいは無置換の複素環基を表し、 Ar_7 と Ar_8 は、同じであっても異なっているとしてもよい。

$Ar_9 \sim Ar_{12}$ は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 $Ar_9 \sim Ar_{12}$ は、同じであっても異なっているとしてもよい。 Ar_9 と Ar_{10} 、 Ar_{11} と Ar_{12} は、互いに結合し環を形成してもよい。

g 、 h は 1 乃至 3 の整数を表し、同一でも異なっているとしても良く、 s は、1 乃至 10 の整数を表す。）

【0052】

【化10】



[IV]

【0053】

(式中、 R_{21} および R_{22} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン環に結合する R_{21} 同士、 R_{22} 同士は、同じであっても異なっているとしてもよく、同じフルオレン環に結合する R_{21} と R_{22} は、同じであっても異なっているとしてもよい。

R_{23} および R_{24} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン環に結合する R_{23} 同士、 R_{24} 同士は、同じであっても異なっているとしてもよく、同じフルオレン環に結合する R_{23} 同士、 R_{24} 同士、 R_{23} と R_{24} は、同じであっても異なっているとしてもよい。

Ar_{13} および Ar_{14} は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 Ar_{13} と Ar_{14} は、同じであっても異なっているとしてもよい。 Ar_{13} と Ar_{14} は、互いに結合し環を形成してもよい。

Ar_{15} は、2 価の置換あるいは無置換の芳香族基または置換あるいは無置換の複素環基を表す。

i は 1 乃至 3 の整数を表し、 j は 1 乃至 4 の整数を表し、同一でも異なっているとしても良く、 t は、1 乃至 10 の整数を表す。）

【0054】

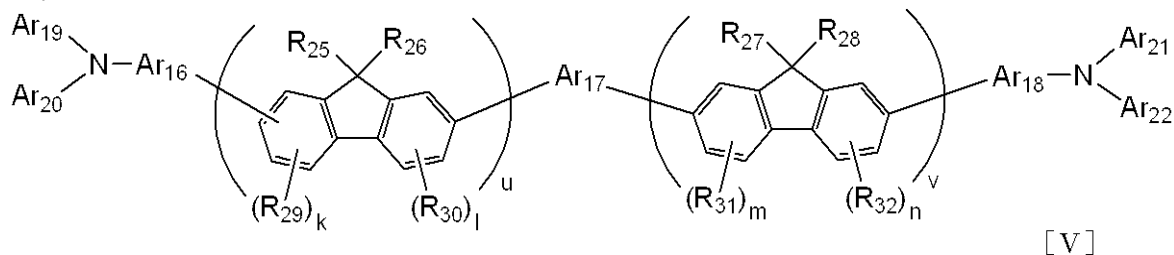
10

20

30

40

【化 1 1】



【0055】

(式中、 $R_{25} \sim R_{28}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン環に結合する R_{25} 同士、 R_{26} 同士、 R_{27} 同士、 R_{28} 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン環に結合する R_{25} と R_{26} 、 R_{27} と R_{28} は、同じであっても異なってもよい。

$R_{29} \sim R_{32}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン環に結合する R_{29} 同士、 R_{30} 同士、 R_{31} 同士、 R_{32} 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン環に結合する R_{29} 同士、 R_{30} 同士、 R_{29} と R_{30} 、 R_{31} 同士、 R_{32} 同士、 R_{31} と R_{32} は、同じであっても異なってもよい。

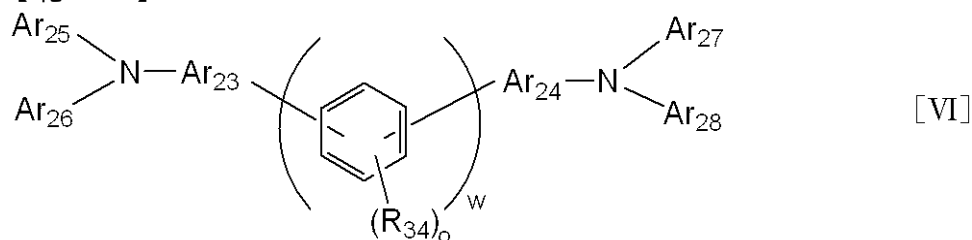
$Ar_{16} \sim Ar_{18}$ は、2価の置換あるいは無置換の芳香族基または置換あるいは無置換の複素環基を表し、 $Ar_{16} \sim Ar_{18}$ は、同じであっても異なってもよい。また、 Ar_{16} 、 Ar_{18} は直接結合であってもよい。

$Ar_{19} \sim Ar_{22}$ は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 $Ar_{19} \sim Ar_{22}$ は、同じであっても異なってもよい。 Ar_{19} と Ar_{20} 、 Ar_{21} と Ar_{22} は、互いに結合し環を形成してもよい。

k, l, m, n は1乃至3の整数を表し、同一でも異なってもよく、 u 及び v は、1乃至10の整数を表す。)

【0056】

【化 1 2】



【0057】

(式中、 R_{34} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるベンゼン環に結合する R_{34} 同士は、同じであっても異なってもよく、同じベンゼン環に結合する R_{34} 同士は、同じであっても異なってもよい。

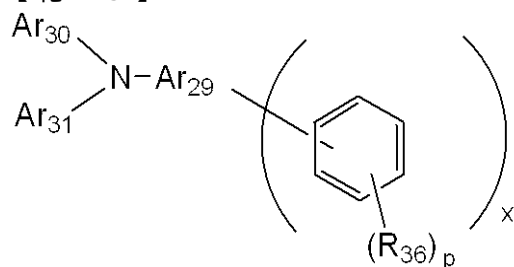
Ar_{23} および Ar_{24} は、2価の置換あるいは無置換の芳香族基または置換あるいは無置換の複素環基を表し、 Ar_{23} と Ar_{24} は、同じであっても異なってもよい。

$Ar_{25} \sim Ar_{28}$ は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 $Ar_{25} \sim Ar_{28}$ は、同じであっても異なってもよい。 Ar_{25} と Ar_{26} 、 Ar_{27} と Ar_{28} は、互いに結合し環を形成してもよい。

o は 1 乃至 4 の整数を表し、w は、1 乃至 10 の整数を表す。)

【0058】

【化13】



[VII]

10

【0059】

(式中、 R_{36} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるベンゼン環に結合する R_{36} 同士は、同じであっても異なってもよく、同じベンゼン環に結合する R_{36} 同士は、同じであっても異なってもよい。

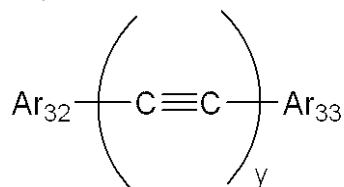
Ar_{30} および Ar_{31} は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 Ar_{30} と Ar_{31} は、同じであっても異なってもよい。 Ar_{30} と Ar_{31} は、互いに結合し環を形成してもよい。

Ar_{29} は、2 価の置換あるいは無置換の芳香族基または置換あるいは無置換の複素環基を表す。

p は 1 乃至 4 の整数を表し、x は、1 乃至 10 の整数を表す。)

【0060】

【化14】



[VIII]

30

【0061】

(式中、 Ar_{32} および Ar_{33} は、置換あるいは無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 Ar_{32} と Ar_{33} は、同じであっても異なってもよい。

y は、1 乃至 5 の整数を表す。)

【0062】

ここで、一般式 [II] ~ [VII] における置換基の具体例を以下に示すが、これ以外の置換基の具体例は、上記一般式 [I] における場合と同様である。

【0063】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、tertブトキシ基、nブチル基、イソプロポキシ基などが挙げられる。

【0064】

縮合多環芳香族基としては、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基などが挙げられる。

【0065】

縮合多環複素環基としては、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナントロリル基などが挙げられる。

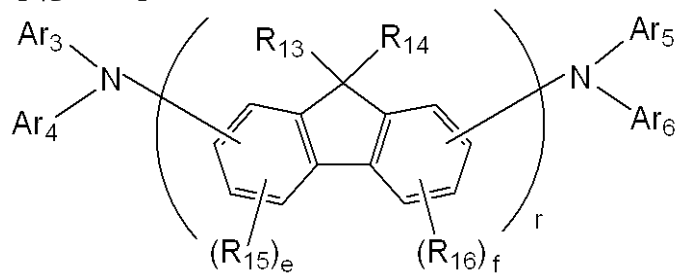
50

【 0 0 6 6 】

以下に、一般式 [I I] ~ [V I I] で示されるアリールアミン化合物、一般式 [V I I I] で示されるアセチレン化合物の代表例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 6 7 】

【 化 1 5 】



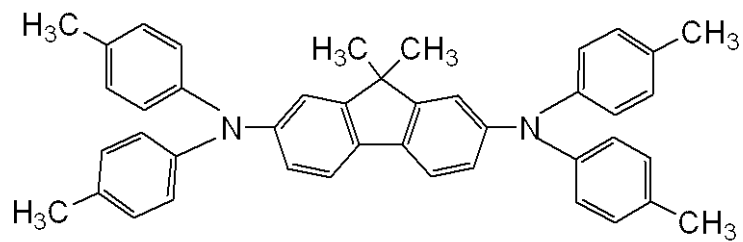
[II]

10

【 0 0 6 8 】

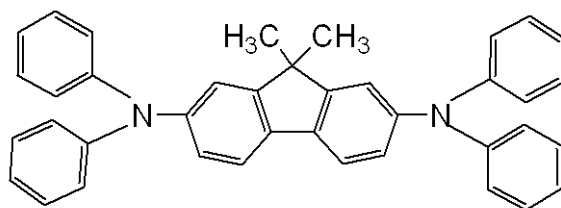
【化 1 6】

AA-1



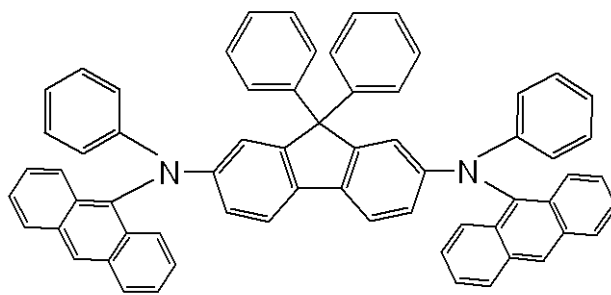
10

AA-2



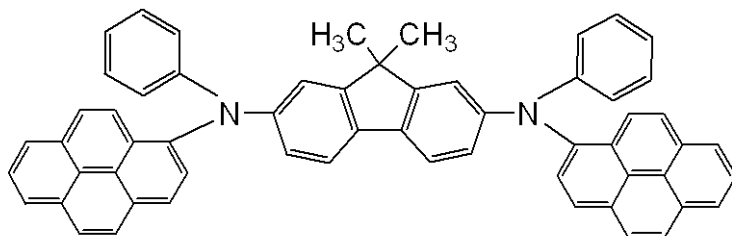
20

AA-3



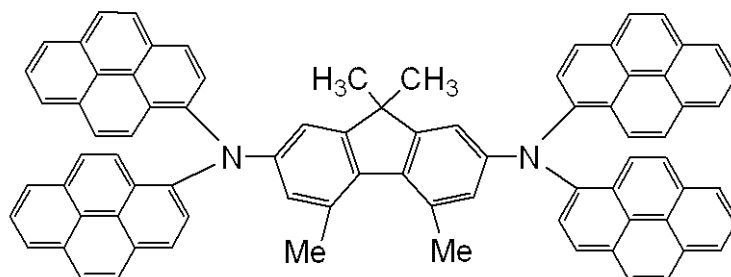
30

AA-4



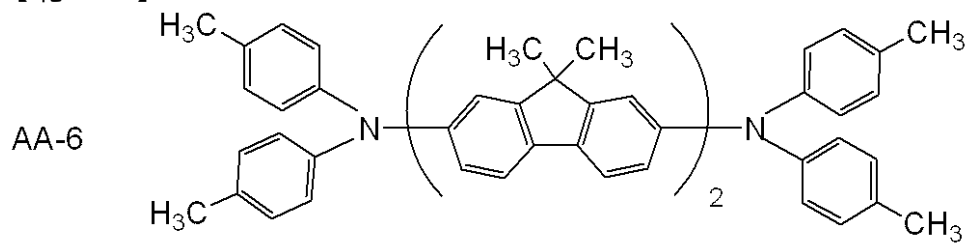
40

AA-5

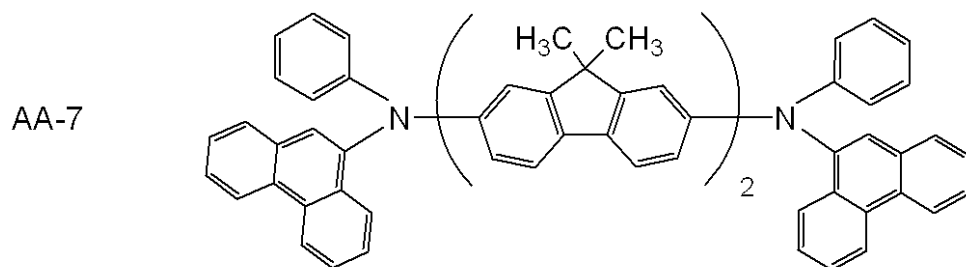


【 0 0 6 9 】

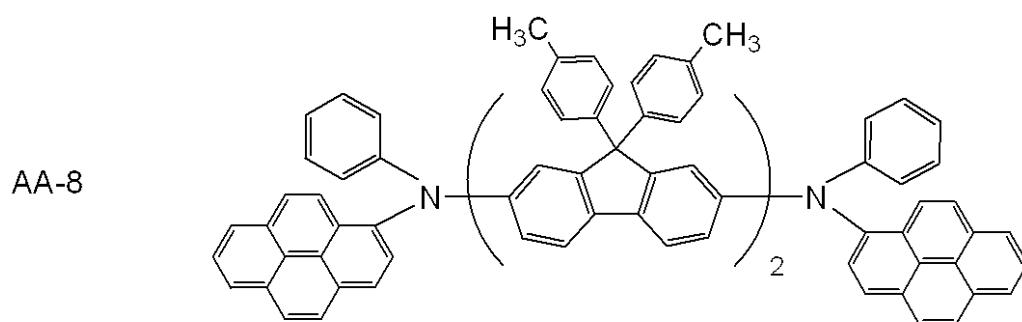
【化 1 7】



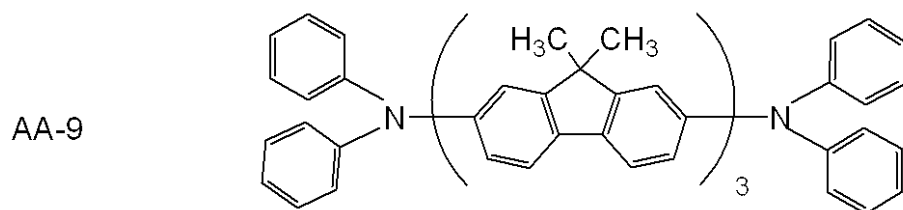
10



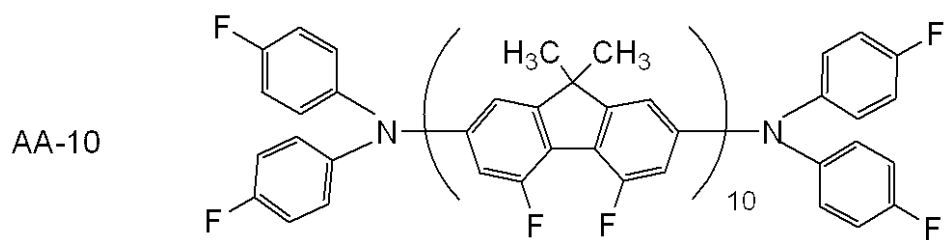
20



30

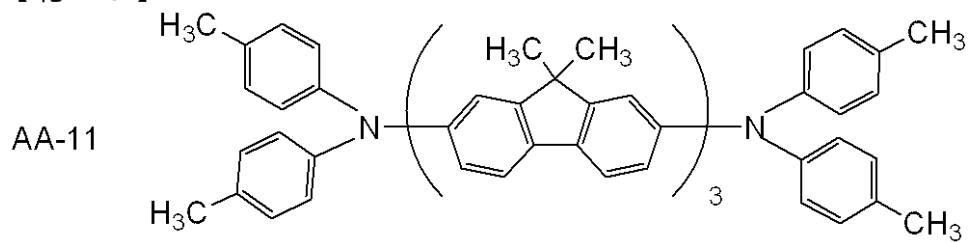


40



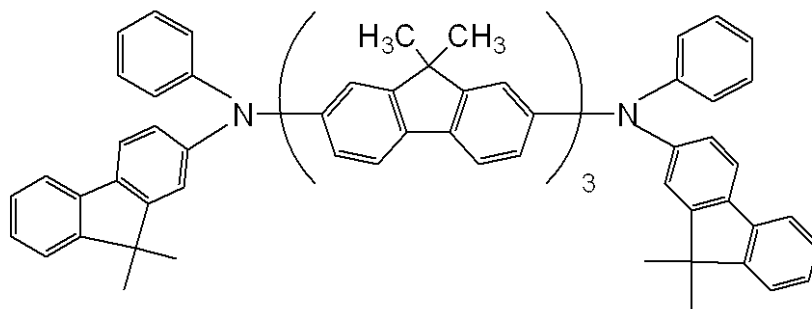
【 0 0 7 0 】

【化 1 8】



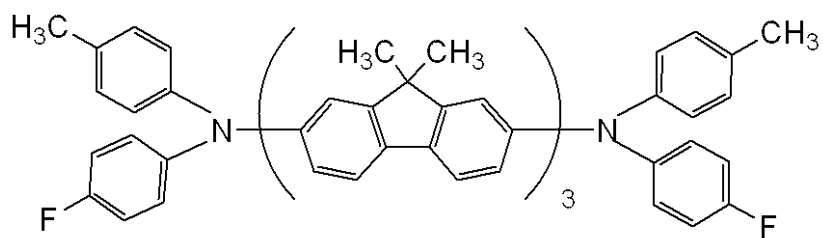
10

AA-12



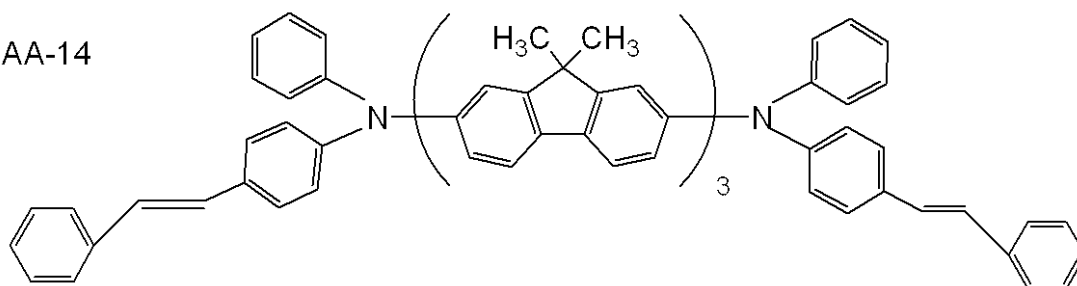
20

AA-13



30

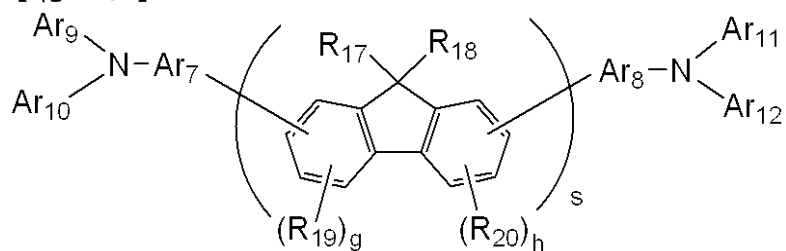
AA-14



40

【 0 0 7 1 】

【化 1 9】



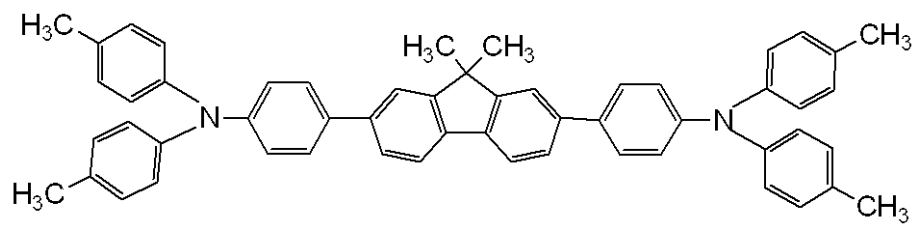
〔 III 〕

【 0 0 7 2 】

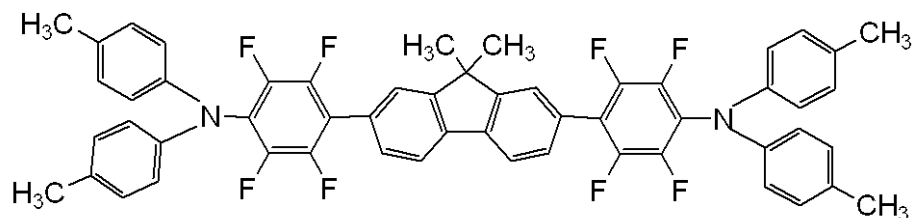
50

【化 2 0】

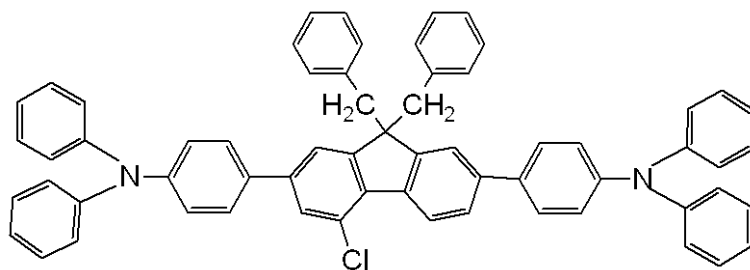
AA-15



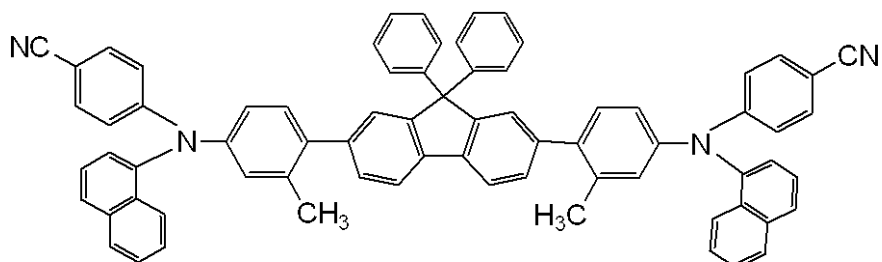
AA-16



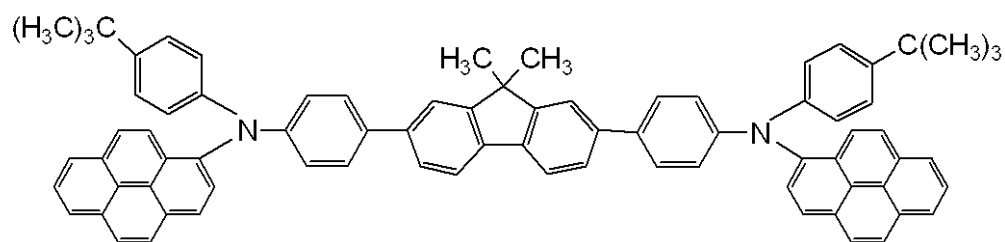
AA-17



AA-18



AA-19



【 0 0 7 3】

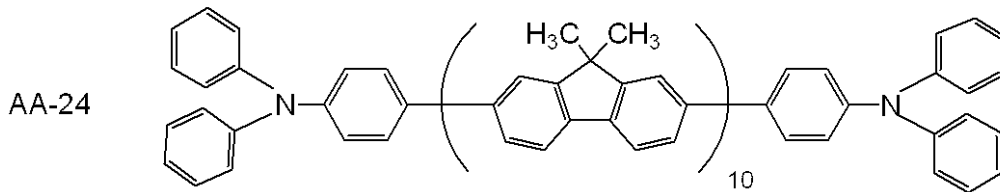
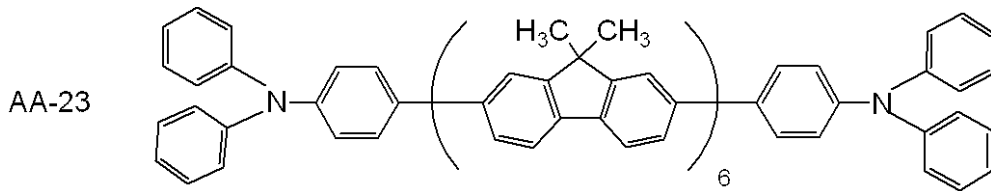
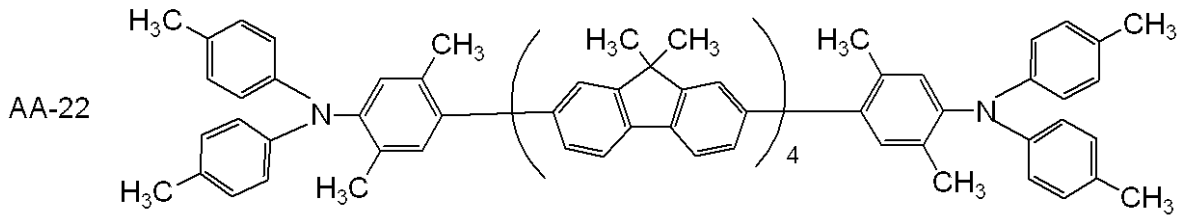
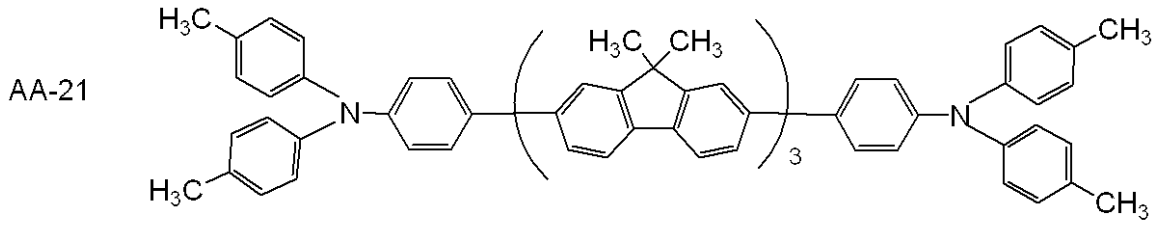
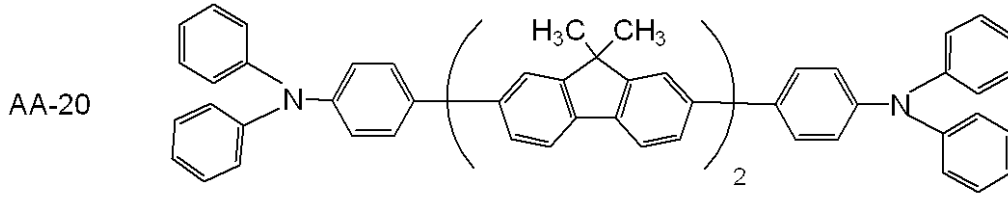
10

20

30

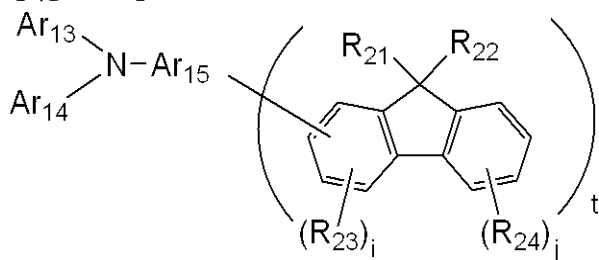
40

【化 2 1】



【 0 0 7 4 】

【化 2 2】



[IV]

【 0 0 7 5 】

10

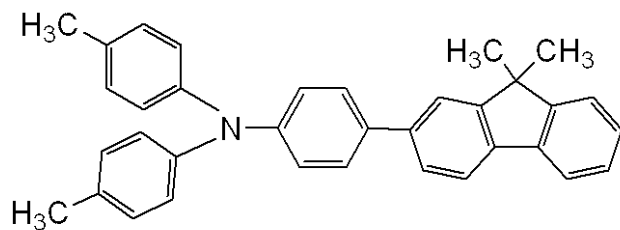
20

30

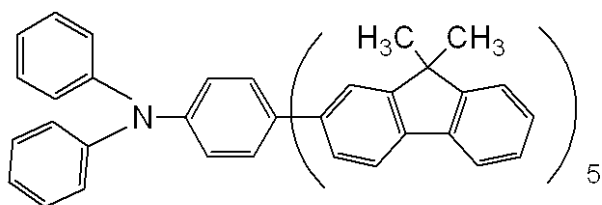
40

【化 2 3】

AA-25

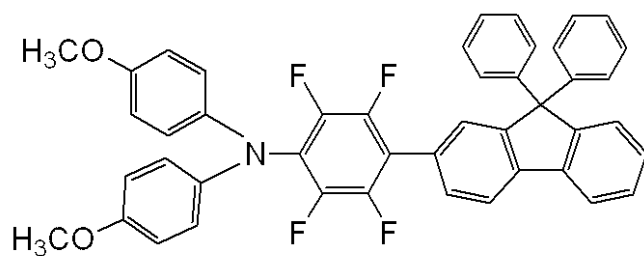


AA-26



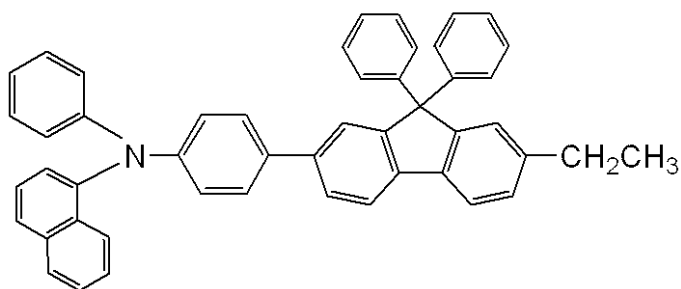
10

AA-27



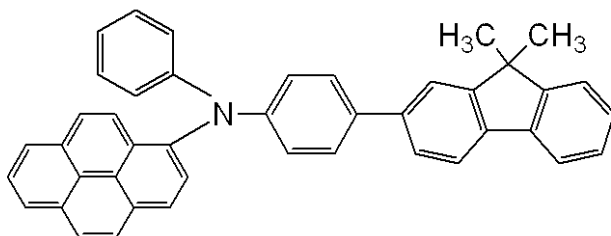
20

AA-28



30

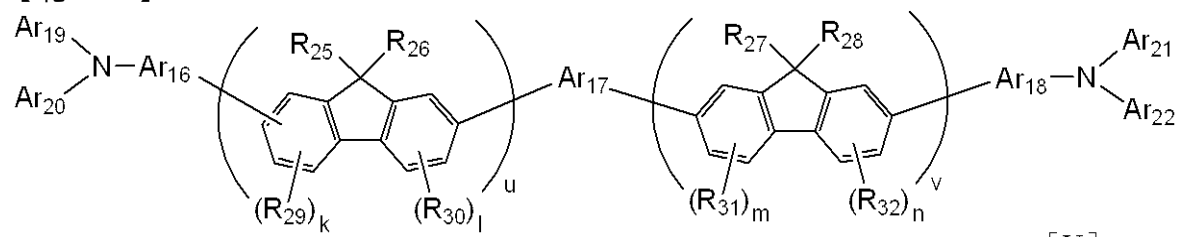
AA-29



40

【 0 0 7 6 】

【化 2 4】

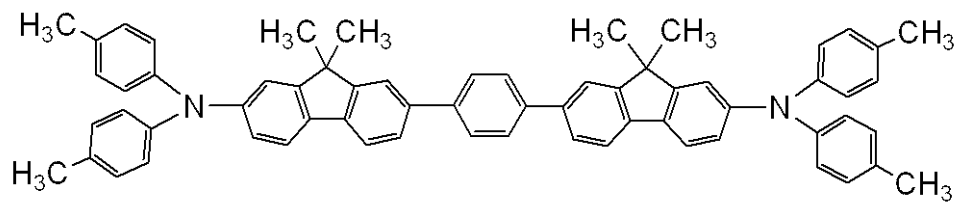


[V]

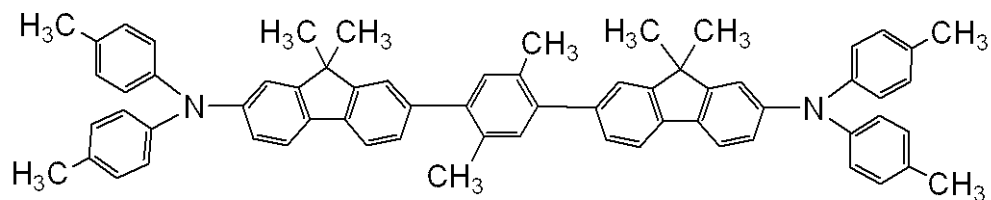
【 0 0 7 7 】

【化 2 5】

AA-30

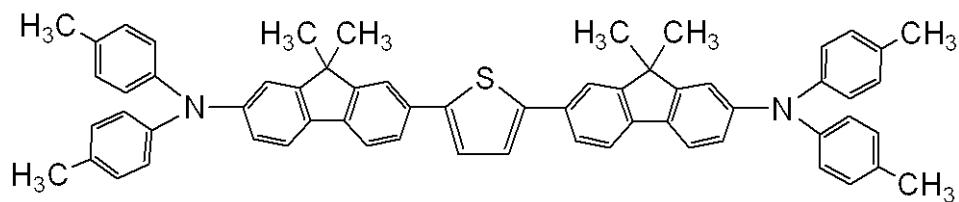


AA-31



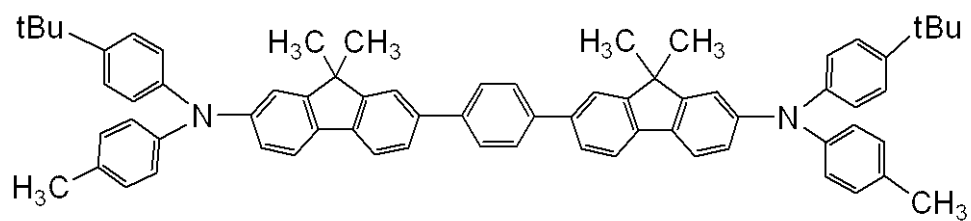
10

AA-32



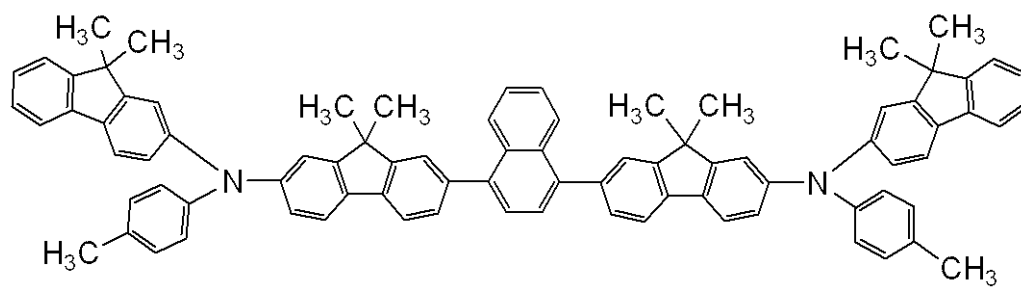
20

AA-33



30

AA-34

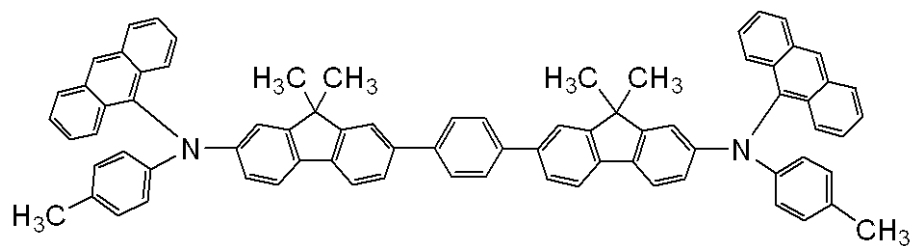


40

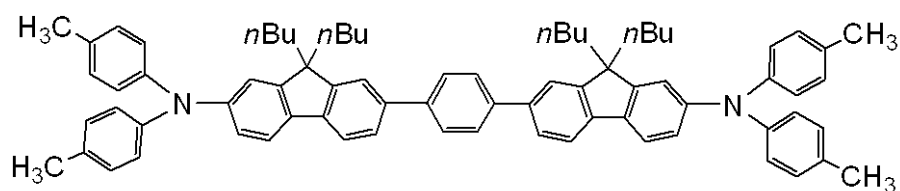
【 0 0 7 8 】

【化 2 6】

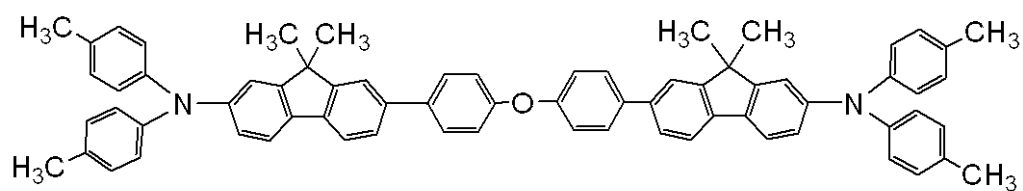
AA-35



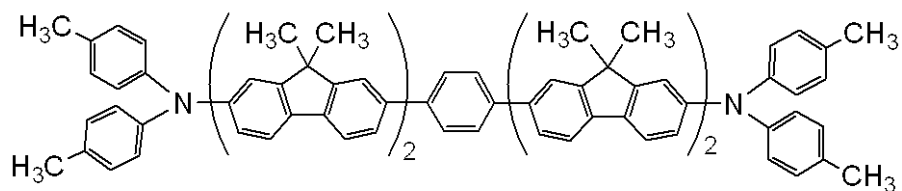
AA-36



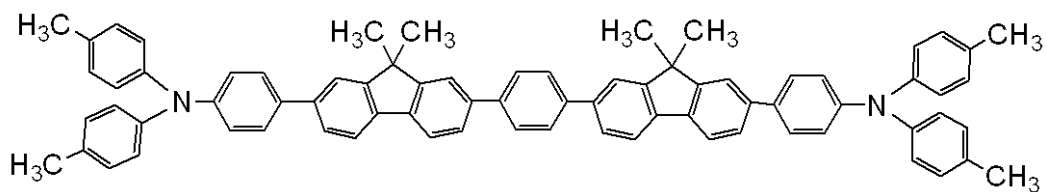
AA-37



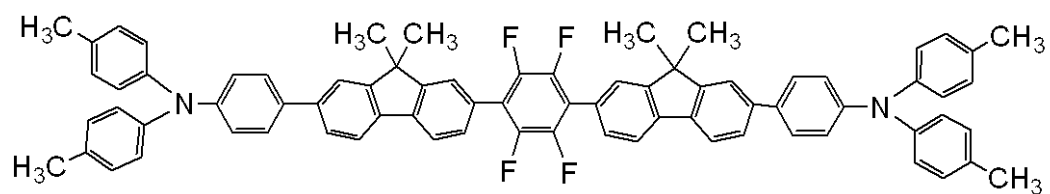
AA-38



AA-39



AA-40



【 0 0 7 9 】

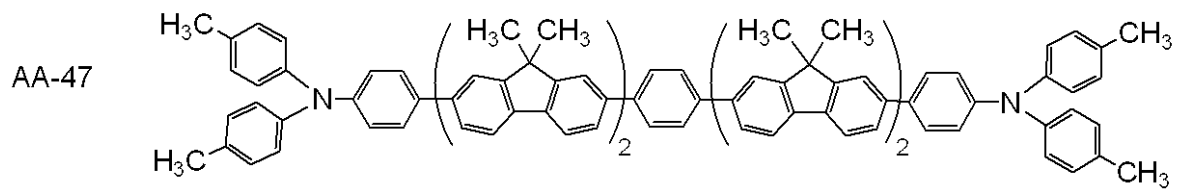
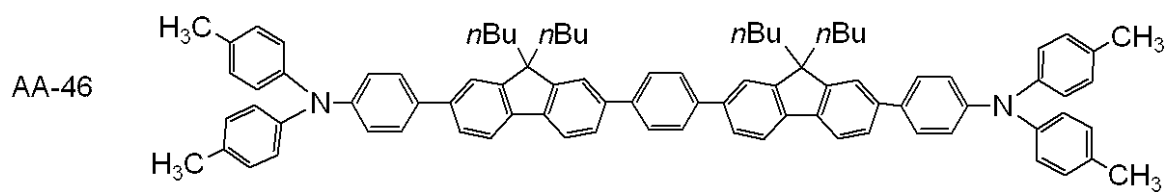
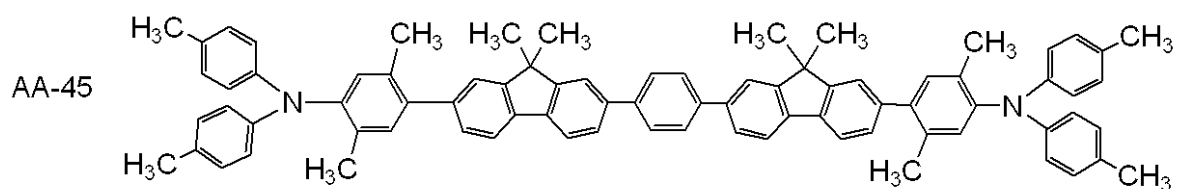
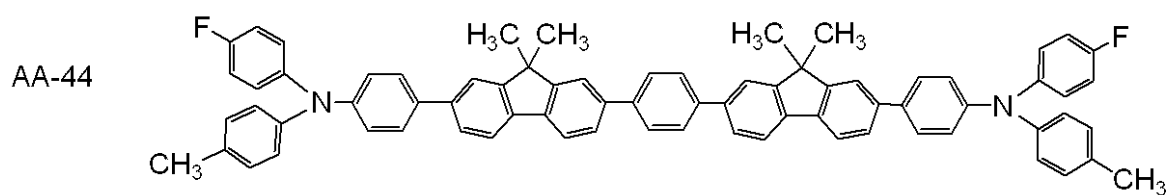
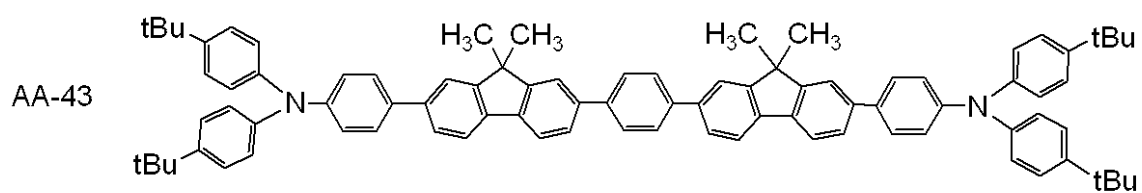
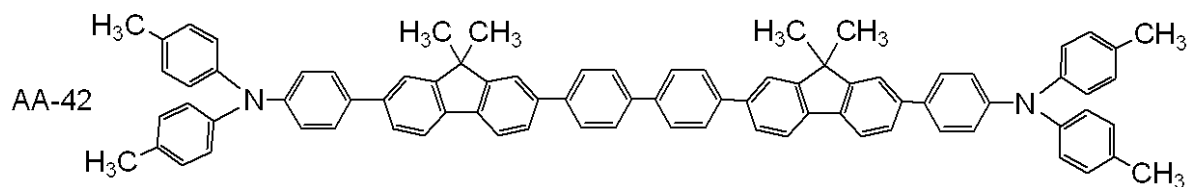
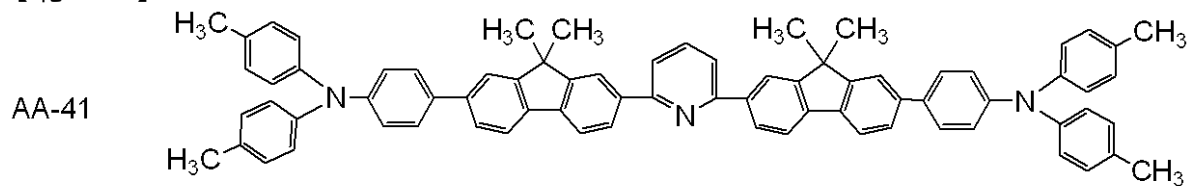
10

20

30

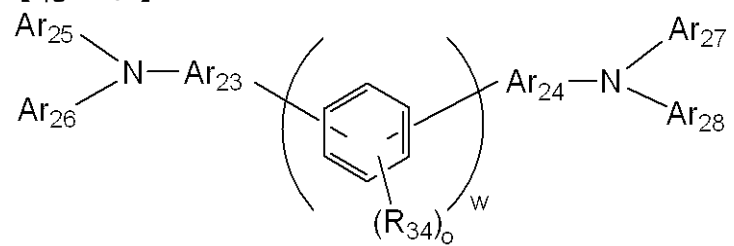
40

【化 27】



【 0 0 8 0 】

【化 2 8】

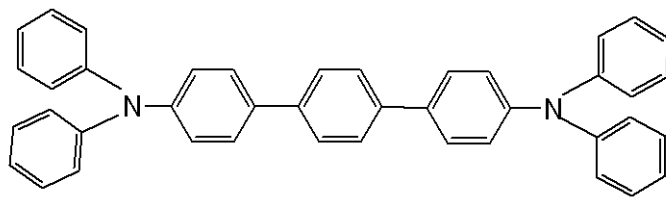


[VI]

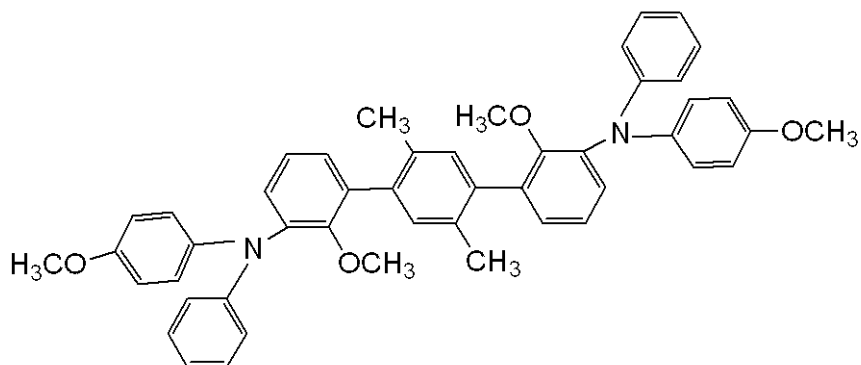
【 0 0 8 1 】

【化 2 9】

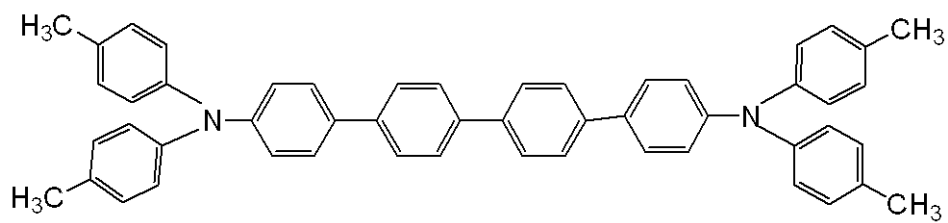
AA-48



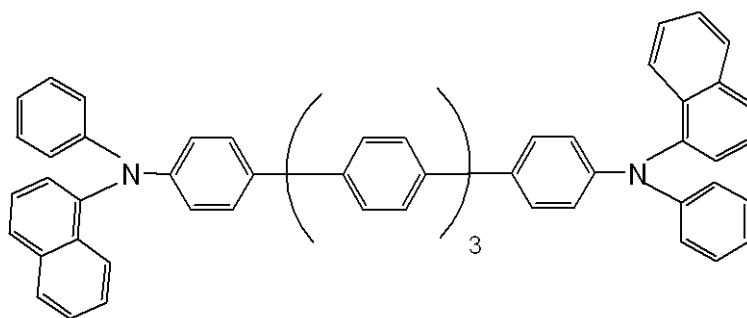
AA-49



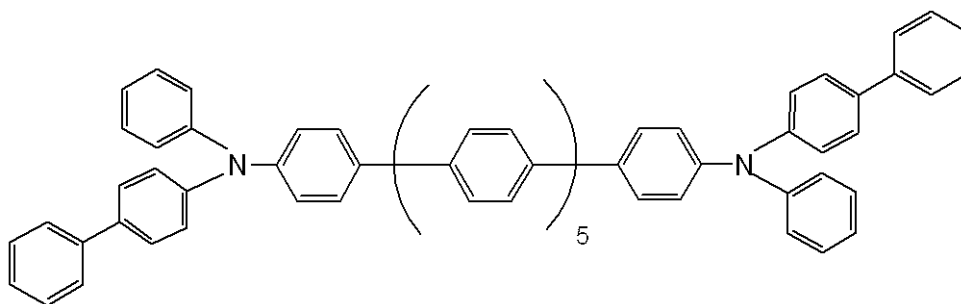
AA-50



AA-51

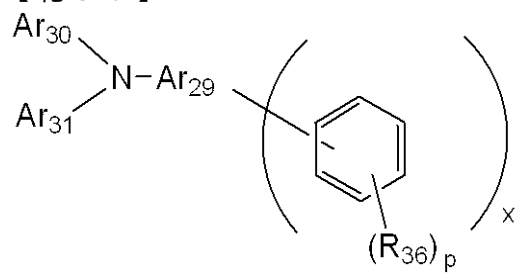


AA-52



【 0 0 8 2 】

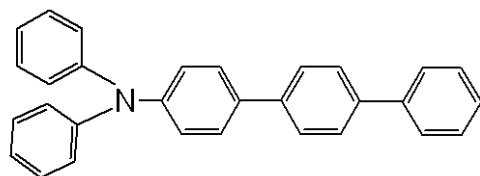
【化 3 0】



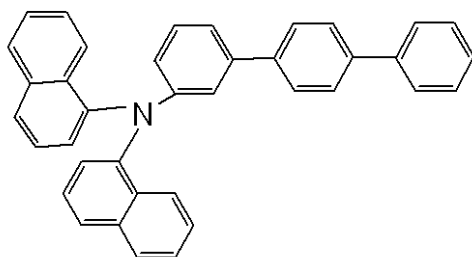
[VII]

【 0 0 8 3 】

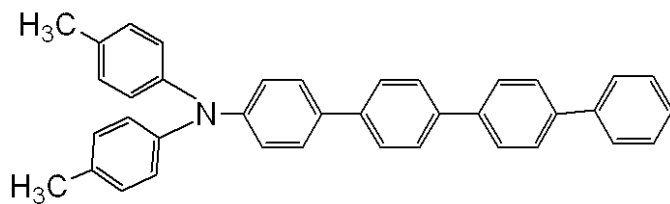
AA-53



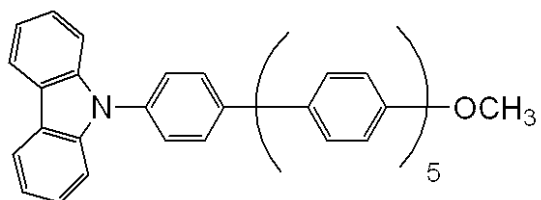
10



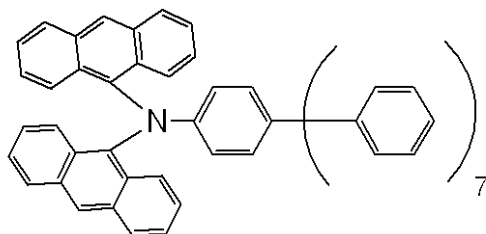
20



30

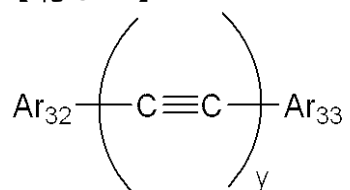


40



【 0 0 8 4 】

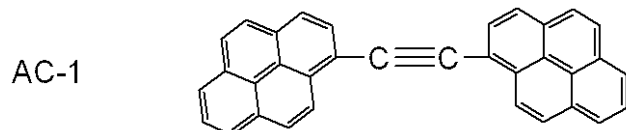
【化 3 2】



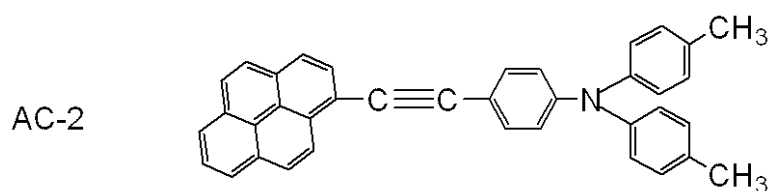
[VIII]

【 0 0 8 5 】

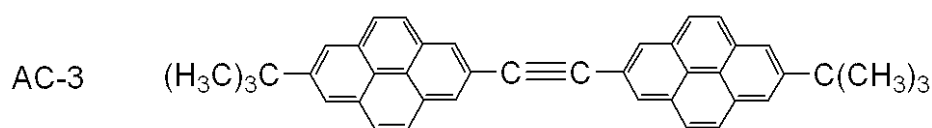
【化 3 3】



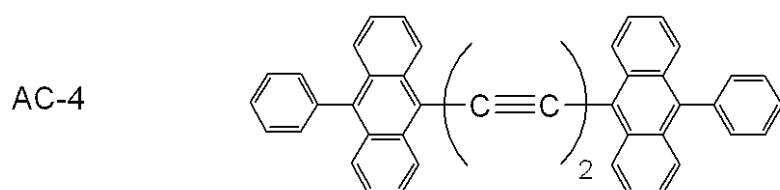
10



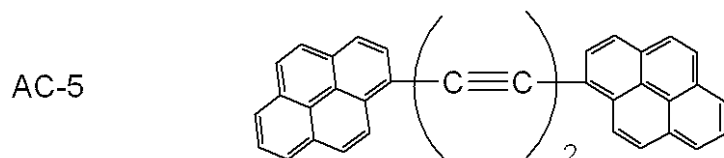
20



30



40



【 0 0 8 6 】

一般式 [I] で示されるフルオレン化合物と、一般式 [I I] ~ [V I I] で示されるアリールアミン化合物または一般式 [V I I I] で示されるアセチレン化合物の含有比率は、0 . 0 1 % ~ 8 0 % が好ましく、1 % ~ 4 0 % がより好ましい。

【 0 0 8 7 】

50

図 1 ~ 図 7 に本発明の有機発光素子の好ましい例を示す。

【 0 0 8 8 】

図 1 は、本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。図 1 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である。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単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。

【 0 0 8 9 】

図 2 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 2 は、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ものである。この場合は、発光物質はホール輸送性が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それぞれの層に用い、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、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。

10

【 0 0 9 0 】

図 3 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 3 は、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、キャリア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と適時組み合わせて用いられ、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 に各キャリア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。

20

【 0 0 9 1 】

図 4 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 4 は、図 3 に対して、ホール注入層 7 を陽極 2 側に挿入した構成であり、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。

【 0 0 9 2 】

図 5 および図 6 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 5 および図 6 は、図 3 および図 4 に対してホールあるいは励起子（エキシトン）を陰極 4 側に抜けることを阻害する層（ホールブロッキング層 8）を、発光層 3、電子輸送層 6 間に挿入した構成である。イオン化ポテンシャルの非常に高い化合物をホールブロッキング層 8 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。

30

【 0 0 9 3 】

図 7 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 7 は、基板 1 上に、陽極 2、ホール輸送層 5、発光層 3 及び陰極 4 を順次設けた構成のものである。この場合は、発光物質はホール輸送性が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それぞれの層に用い、発光性の無い単なるホール輸送物質と組み合わせて用いる場合に有用である。

【 0 0 9 4 】

ただし、図 1 ~ 図 7 はあくまで、ごく基本的な素子構成であり、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。

40

【 0 0 9 5 】

本発明に用いられる一般式 [I] で示されるフルオレン化合物は、従来の化合物に比べ電子輸送性および耐久性の優れた化合物であり、図 1 ~ 図 7 のいずれの形態でも使用することができる。

【 0 0 9 6 】

本発明は、電子輸送層または発光層の構成成分として一般式 [I] で示されるフルオレン化合物を用いるものであるが、これまで知られている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必要に応じて一緒に使用することもできる。

50

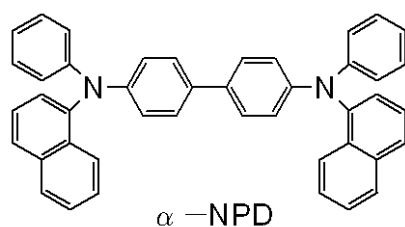
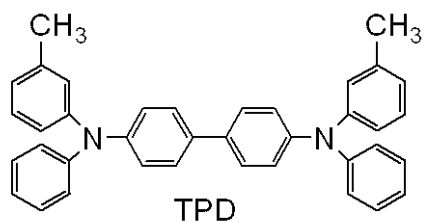
【 0 0 9 7 】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

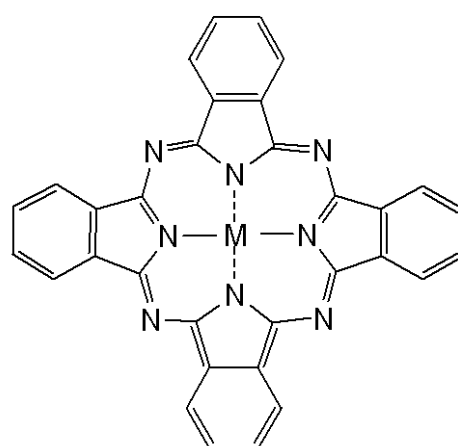
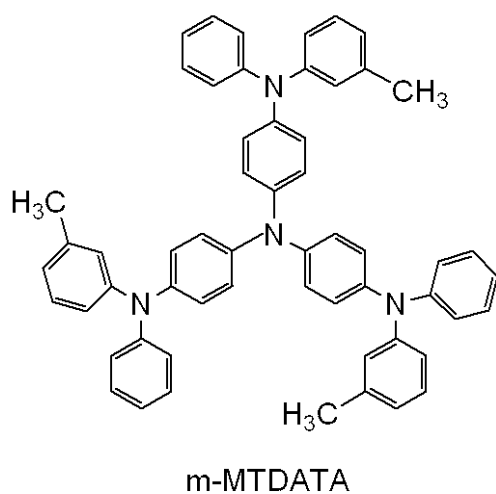
【 0 0 9 8 】

【 化 3 4 】

ホール輸送性化合物

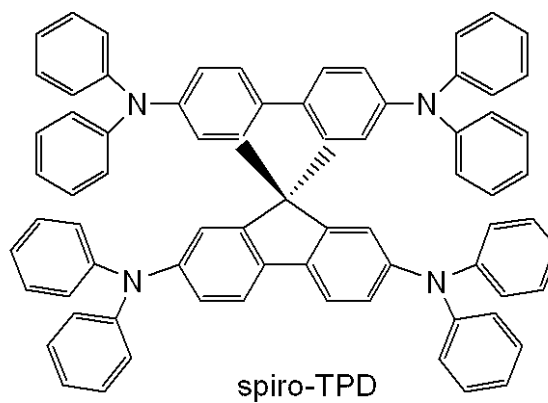
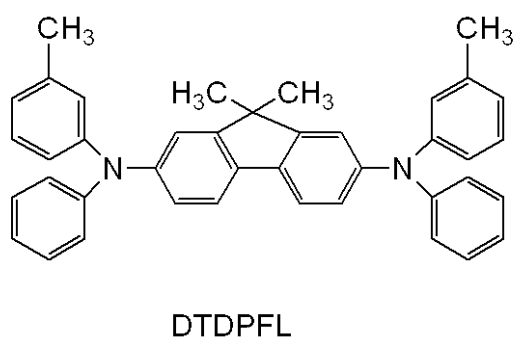


10

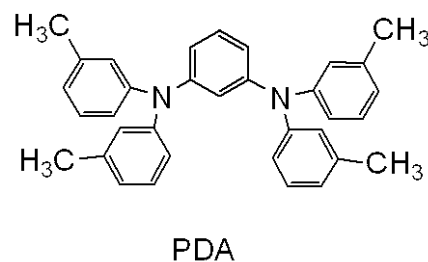
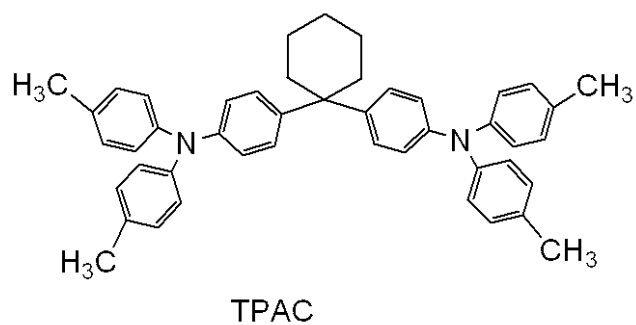


M : Cu, Mg, AlCl, TiO, SiCl₂, Zn, Sn,
MnCl, GaCl, etc

20



30

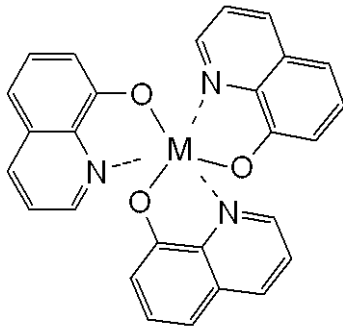


40

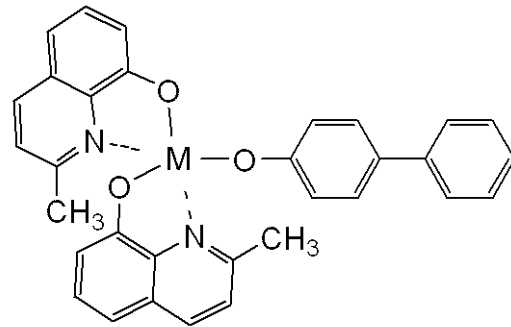
【 0 0 9 9 】

【化 3 5】

電子輸送性発光材料

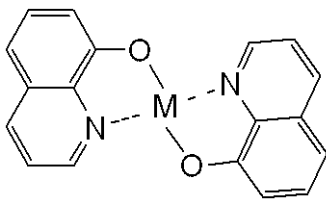


M : Al , Ga

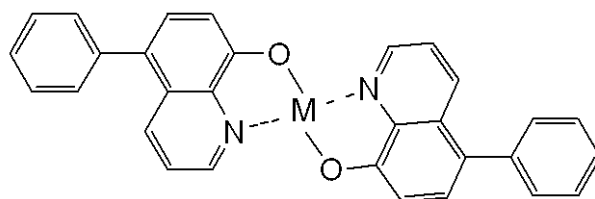


M : Al , Ga

10

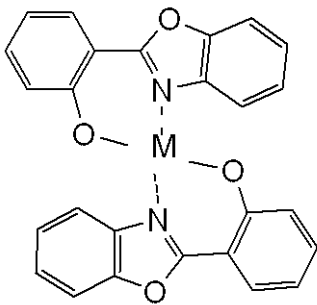


M : Zn , Mg , Be

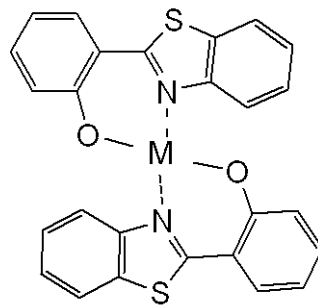


M : Zn , Mg , Be

20

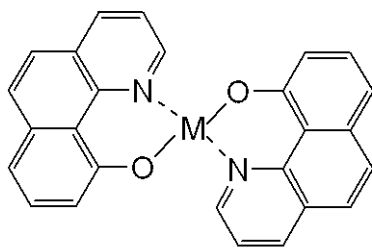
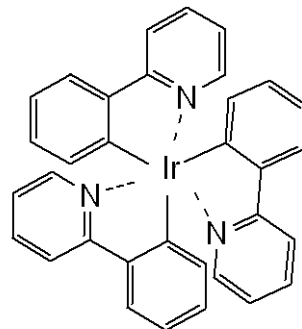


M : Zn , Mg , Be

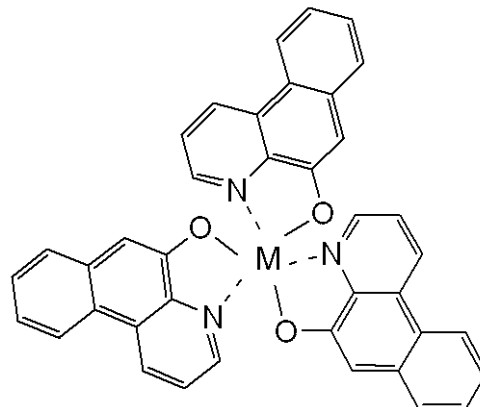


M : Zn , Mg , Be

30



M : Zn , Mg , Be

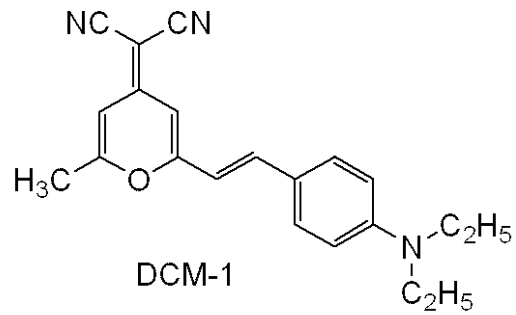
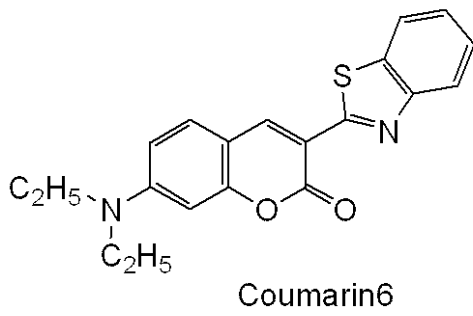


M : Al , Ga

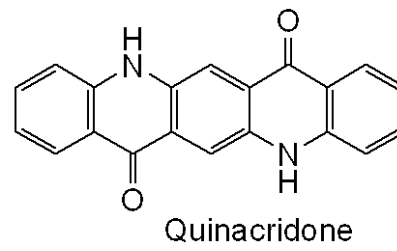
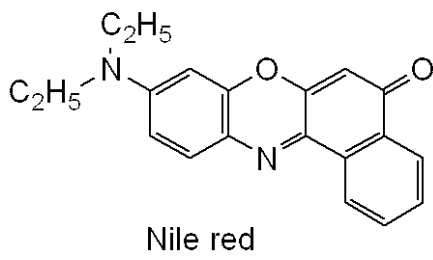
40

【 0 1 0 0 】

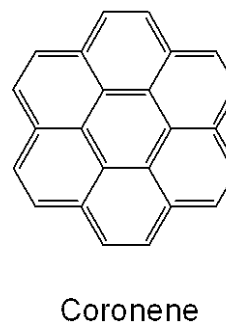
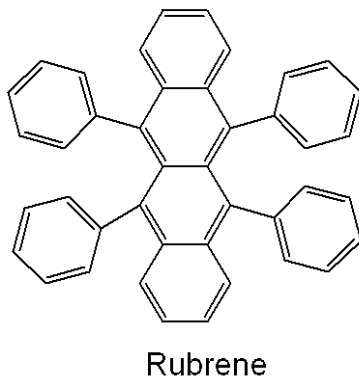
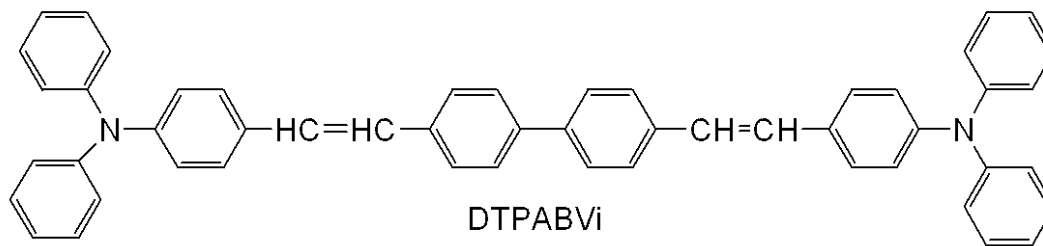
【化 3 6】
発光材料



10



20

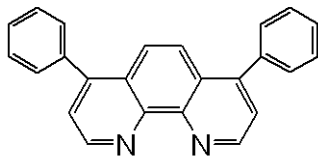


30

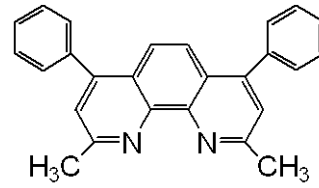
【 0 1 0 1 】

【化 3 7】

発光層マトリックス材料および電子輸送材料

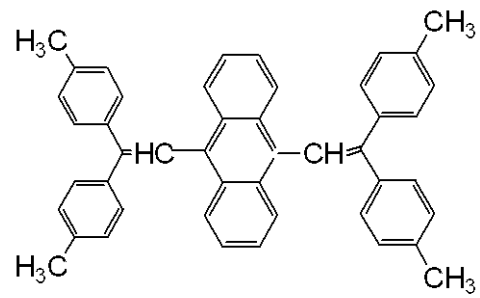
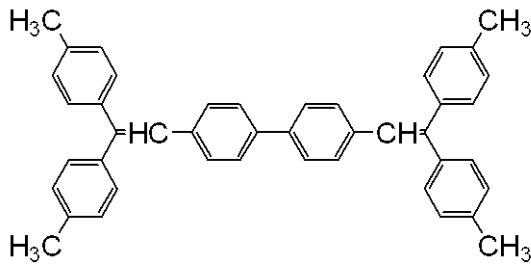


BPhen

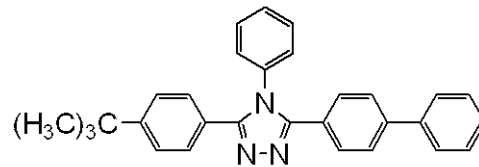
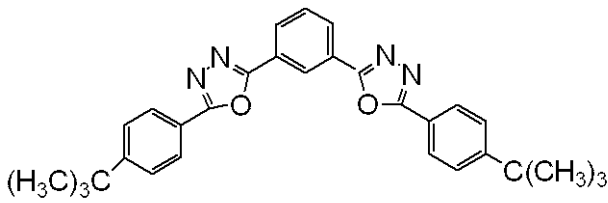


BCP

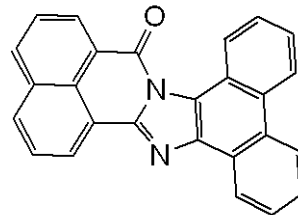
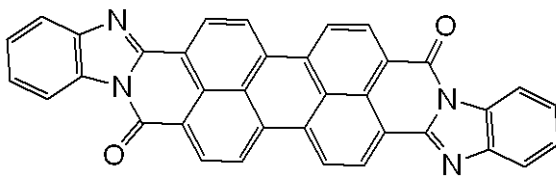
10



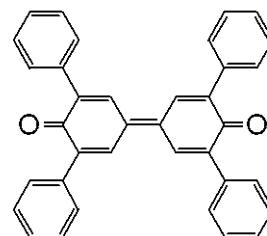
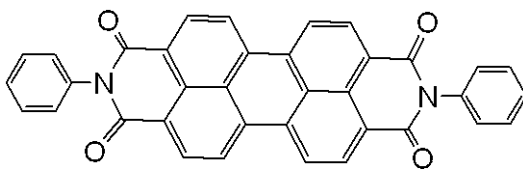
20



30



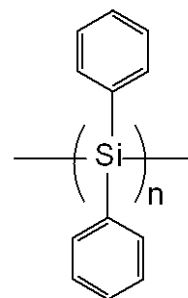
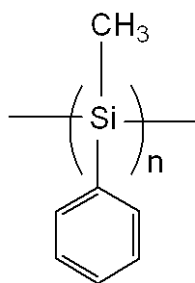
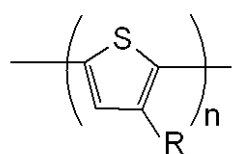
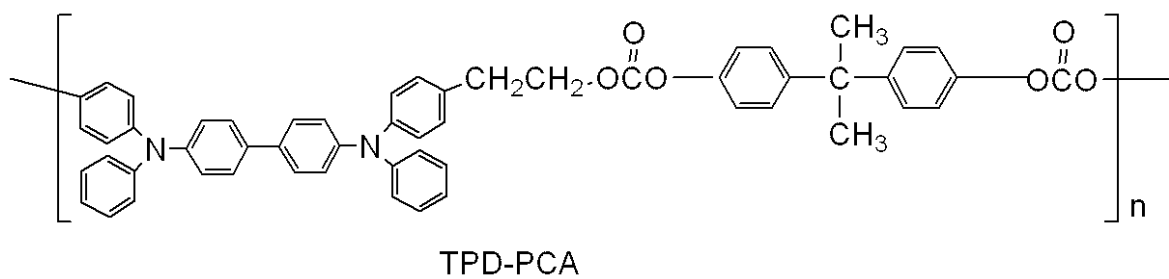
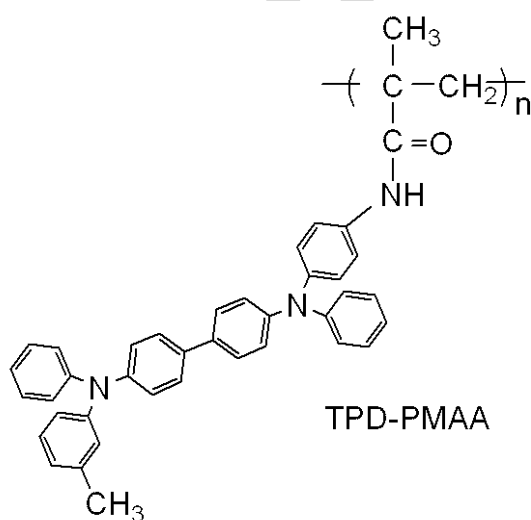
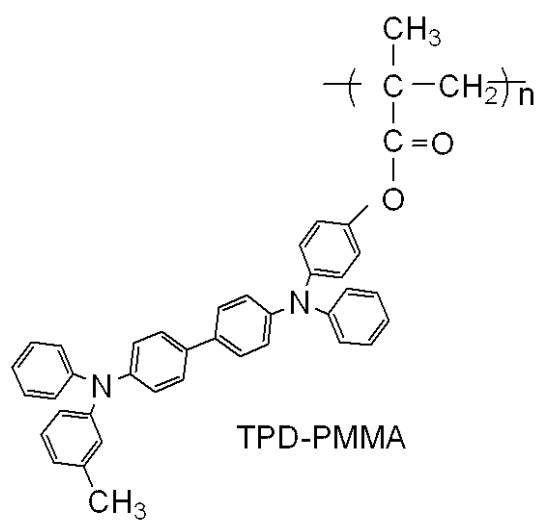
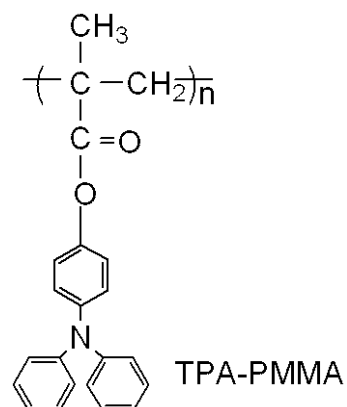
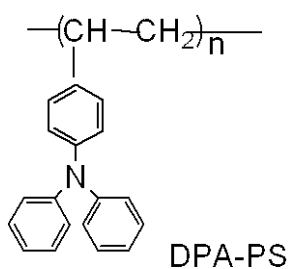
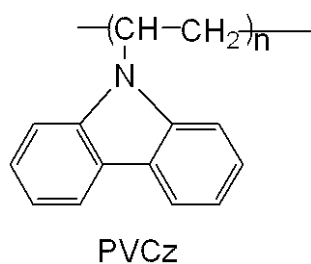
40



【 0 1 0 2 】

【化 3 8】

ポリマー系ホール輸送性材料



10

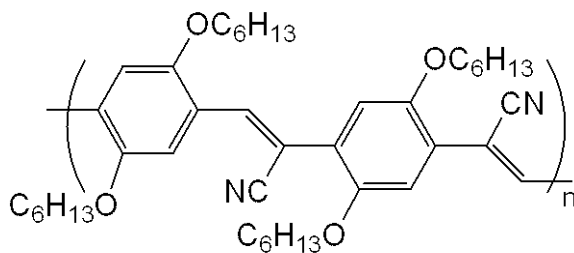
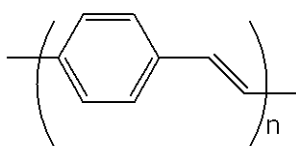
20

30

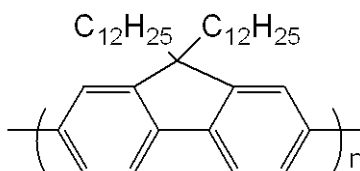
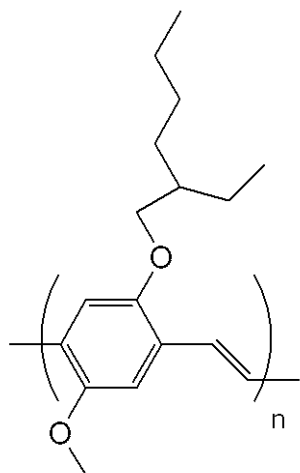
40

【化 3 9】

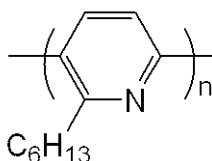
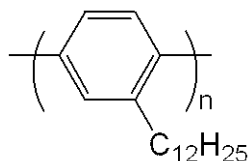
ポリマー系発光材料および電荷輸送性材料



10



20



【0104】

本発明の有機発光素子において、一般式〔I〕で示されるフルオレン化合物を含有する層および他の有機化合物を含有する層は、一般には真空蒸着法あるいは、適当な溶媒に溶解させて塗布法により薄膜を形成する。特に塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

30

【0105】

上記結着樹脂としては、広範囲な結着性樹脂より選択でき、たとえば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、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、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。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。

40

【0106】

陽極材料としては、仕事関数になるべく大きなものがよく、例えば、金、白金、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム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てもよく、複数併用することもできる。

【0107】

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さなものがよく、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、錫、

50

【 0 1 0 8 】

【 0 1 0 9 】

10

【 实施例 】

【 0 1 1 0 】

【 0 1 1 1 】

20

【 0 1 1 2 】

【化 4 0】

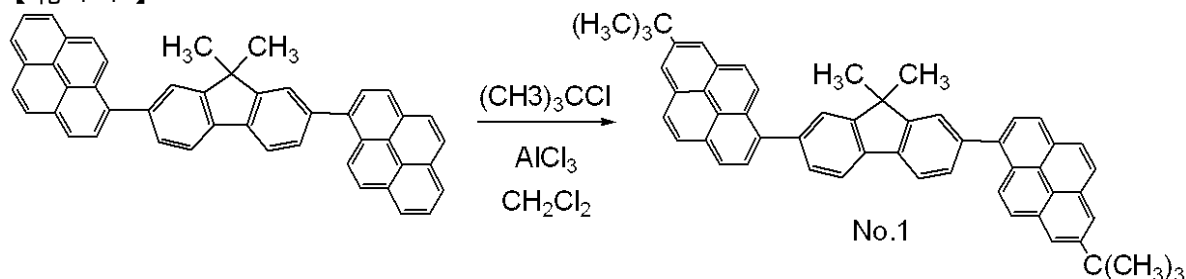


【 0 1 1 3 】

40

【 0 1 1 4 】

【化 4 1】



【 0 1 1 5 】

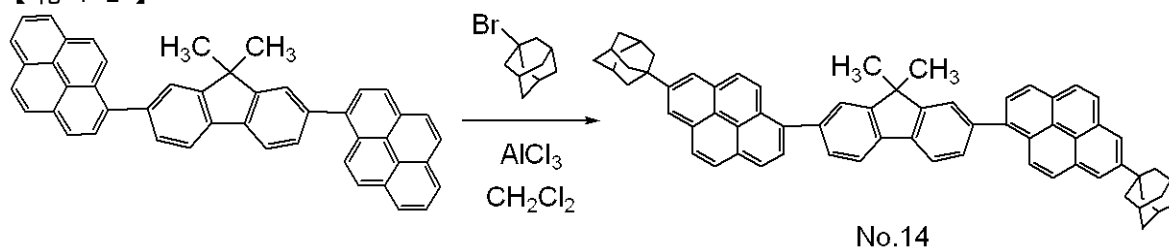
500 ml三口フラスコに、化合物[3]、3.51 g (5.89 mmol)、tert-ブチルクロライド1.64 g (17.67 mmol)、ジクロロメタン200 mlを入れ、0 で攪拌下、塩化アルミニウム1.71 g (13.0 mmol)を少量ずつ添加した。0 で30分攪拌した後、室温に昇温し5時間攪拌した。反応後、有機層を水200 mlにあけ、クロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(ヘキサン+トルエン混合展開溶媒)で精製し、例示化合物No. 1(白色結晶)3.53 g(収率84%)を得た。

【 0 1 1 6 】

< 合成例 2 [例示化合物 No. 14 の合成] >

【 0 1 1 7 】

【化 4 2】



【 0 1 1 8 】

500 ml三口フラスコに、化合物[3]、1.50 g (2.52 mmol)、1-ブロモアダマンタン1.61 g (7.55 mmol)、ジクロロメタン100 mlを入れ、0 で攪拌下、塩化アルミニウム0.70 g (5.30 mmol)を少量ずつ添加した。0 で30分攪拌した後、室温に昇温し5時間攪拌した。反応後、有機層を水200 mlにあけ、クロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(ヘキサン+トルエン混合展開溶媒)で精製し、例示化合物No. 14(白色結晶)1.42 g(収率65%)を得た。

【 0 1 1 9 】

< 実施例 1 >

図 2 に示す構造の素子を作成した。

【 0 1 2 0 】

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120 nm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IPAで煮沸洗浄後乾燥した。さらに、UV/オ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。

【 0 1 2 1 】

透明導電性支持基板の上に下記構造式で示される化合物のクロロホルム溶液をスピンコート法により30 nmの膜厚で成膜しホール輸送層 5 を形成した。

【 0 1 2 2 】

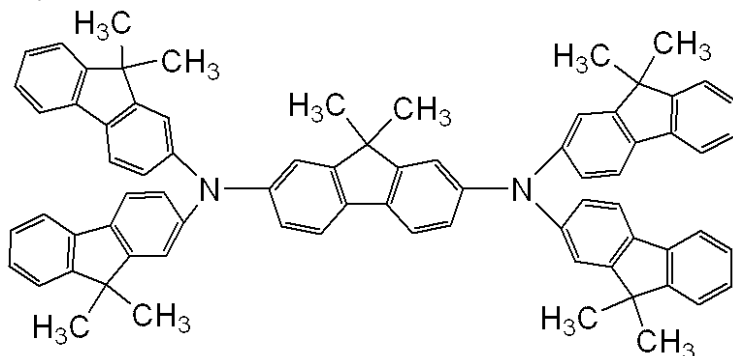
10

20

30

40

【化 4 3】



10

【 0 1 2 3 】

さらに例示化合物 No. 1 で示されるフルオレン化合物を真空蒸着法により 50 nm の膜厚で成膜し電子輸送層 6 を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は 0.2 ~ 0.3 nm/sec の条件で成膜した。

【 0 1 2 4 】

次に、陰極 4 として、アルミニウムとリチウム（リチウム濃度 1 原子%）からなる蒸着材料を用いて、上記有機層の上に真空蒸着法により厚さ 50 nm の金属層膜を形成し、さらに真空蒸着法により厚さ 150 nm のアルミニウム層を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は 1.0 ~ 1.2 nm/sec の条件で成膜した。

20

【 0 1 2 5 】

さらに、窒素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。

【 0 1 2 6 】

この様にして得られた素子に、ITO 電極（陽極 2）を正極、Al-Li 電極（陰極 4）を負極にして、4 V の直流電圧を印加する 38.5 mA/cm^2 の電流密度で電流が素子に流れ、 900 cd/m^2 の輝度で青色の発光が観測された。

【 0 1 2 7 】

さらに、電流密度を 50.0 mA/cm^2 に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 1000 cd/m^2 から 100 時間後 950 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

【 0 1 2 8 】

< 実施例 2 ~ 4 >

例示化合物 No. 1 に代えて、表 2 に示す化合物を用いた他は実施例 1 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 9 】

< 比較例 1 ~ 2 >

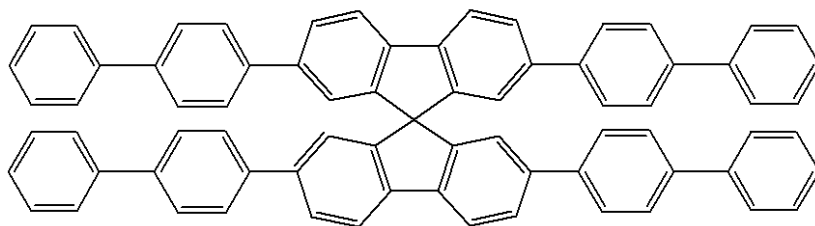
例示化合物 No. 1 に代えて、下記構造式で示される化合物を用いた他は実施例 1 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 0 】

【化 4 4】

比較化合物 No. 1

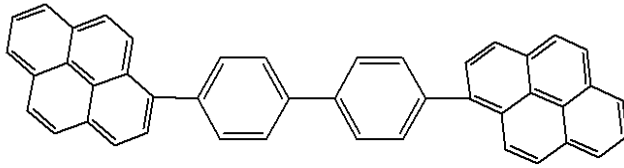
40



【 0 1 3 1 】

【化 4 5】

比較化合物 No. 2



【 0 1 3 2 】

【表 1】

例No.	例示化合物 No.	初期		耐久		
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	電流密度 (mA/cm ²)	初期輝度 (cd/m ²)	100時間後輝度 (cd/m ²)
実施例1	1	4	900	50.0	1000	950
2	2	4	890	50.0	980	940
3	7	4	870	50.0	950	890
4	12	4	850	50.0	910	860
比較例1	比較1	4	400	50.0	450	200
2	比較2	4	380	50.0	400	150

【 0 1 3 3 】

< 実施例 5 >

図 3 に示す構造の素子を作成した。

【 0 1 3 4 】

実施例 1 と同様に、透明導電性支持基板上にホール輸送層 5 を形成した。

【 0 1 3 5 】

さらに例示化合物 No. 1 で示されるフルオレン化合物を真空蒸着法により 20 nm の膜厚で成膜し発光層 3 を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は 0.2 ~ 0.3 nm/sec の条件で成膜した。

【 0 1 3 6 】

さらにバソフェナントロリン (Bpen) を真空蒸着法により 40 nm の膜厚で成膜し電子輸送層 6 を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は 0.2 ~ 0.3 nm/sec の条件で成膜した。

【 0 1 3 7 】

次に、実施例 1 と同様にして、陰極 4 を形成後、封止した。

【 0 1 3 8 】

この様にして得られた素子に、ITO 電極 (陽極 2) を正極、Al-Li 電極 (陰極 4) を負極にして、4 V の直流電圧を印加すると 70.0 mA/cm^2 の電流密度で電流が素子に流れ、 11000 cd/m^2 の輝度で青色の発光が観測された。

【 0 1 3 9 】

さらに、電流密度を 100.0 mA/cm^2 に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 13000 cd/m^2 から 100 時間後 11000 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

【 0 1 4 0 】

< 実施例 6 ~ 8 >

例示化合物 No. 1 に代えて、表 2 に示す化合物を用いた他は実施例 5 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 4 1 】

< 比較例 3、4 >

例示化合物 No. 1 に代えて、比較化合物 No. 1、2 を用いた他は実施例 5 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 4 2 】

【表 2】

例No.	例示化合物 No.	初期		耐久		
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	電流密度 (mA/cm ²)	初期輝度 (cd/m ²)	100時間後輝度 (cd/m ²)
実施例5	1	4	11000	100.0	13000	11000
6	3	4	10000	100.0	11000	10000
7	7	4	9500	100.0	8700	7500
8	12	4	11000	100.0	13000	11000
比較例3	比較1	4	1800	100.0	2000	900
4	比較2	4	4500	100.0	5000	2100

10

【 0 1 4 3 】

< 実施例 9 >

図 3 に示す構造の素子を作成した。

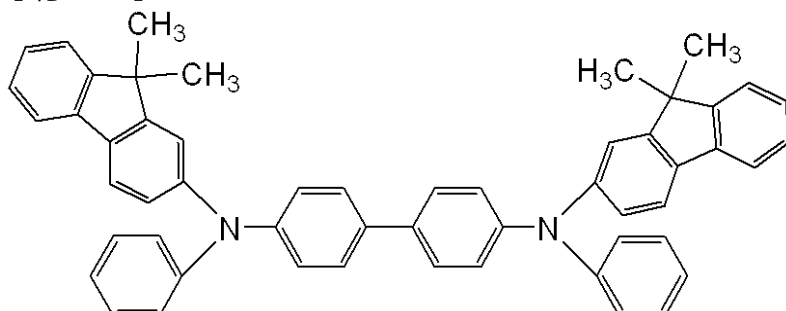
【 0 1 4 4 】

実施例 1 と同様な透明導電性支持基板上に、下記構造式で示される化合物のクロロホルム溶液をスピンコート法により 20 nm の膜厚で成膜しホール輸送層 5 を形成した。

20

【 0 1 4 5 】

【化 4 6】



30

【 0 1 4 6 】

さらに例示化合物 No. 1 で示されるフルオレン化合物および例示化合物 No. AA-6 で示されるアリールアミン化合物（重量比 100 : 1）を真空蒸着法により 20 nm の膜厚で成膜し発光層 3 を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は 0.2 ~ 0.3 nm / sec の条件で成膜した。

【 0 1 4 7 】

次に、実施例 5 と同様にして、電子輸送層 6、陰極 4 を形成後、封止した。

【 0 1 4 8 】

この様にして得られた素子に、ITO 電極（陽極 2）を正極、Al-Li 電極（陰極 4）を負極にして、4 V の直流電圧を印加すると 75.0 mA / cm² の電流密度で電流が素子に流れ、13000 cd / m² の輝度で純青色の発光が観測された。

40

【 0 1 4 9 】

さらに、電流密度を 80 mA / cm² に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 15000 cd / m² から 100 時間後 12000 cd / m² と輝度劣化は小さかった。

【 0 1 5 0 】

< 実施例 10 ~ 19 >

例示フルオレン化合物 No. 1 および例示アリールアミン化合物 No. AA-6 を表 3 に示すものに代えた他は実施例 9 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表

50

3 に示す。

【 0 1 5 1 】

< 比較例 5、6 >

例示化合物 No. 1 に代えて、比較化合物 No. 1、2 を用いた他は実施例 9 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 5 2 】

【表 3】

例No.	例示化合物 No.	例示アリールアミン (アセチレン) 化合物 No.	初期		耐久		
			印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	電流密度 (mA/cm ²)	初期輝度 (cd/m ²)	100時間後 輝度 (cd/m ²)
実施例9	1	AA-6	4	13000	80.0	15000	12000
10	1	AA-11	4	13500	80.0	15200	12600
11	1	AA-15	4	11500	80.0	13000	10100
12	1	AA-25	4	10200	80.0	11900	10000
13	1	AA-39	4	12800	80.0	13800	11200
14	1	AA-50	4	11000	80.0	12200	10800
15	1	AC-1	4	16200	80.0	19000	16000
16	7	AA-15	4	13300	80.0	15100	13500
17	7	AA-53	4	12200	80.0	14100	12200
18	12	AC-1	4	16500	80.0	17800	16100
19	26	AA-10	4	13500	80.0	14300	12500
比較例5	比較1	AA-6	4	4000	80.0	4500	1800
6	比較2	AA-6	4	3000	80.0	3500	1000

10

20

【 0 1 5 3 】

< 実施例 20 >

図 7 に示す構造の素子を作成した。

30

【 0 1 5 4 】

実施例 1 と同様な透明導電性支持基板の上に、ポリ - N - ビニルカルバゾール (重量平均分子量 = 63、000) 1.00 g をクロロホルム 80 ml に溶解した溶液をスピンコート法 (回転数 = 2000 rpm) により 110 nm の膜厚に成膜し有機層 (ホール輸送層 5) を形成した。

【 0 1 5 5 】

次に例示化合物 No. 1 で示されるフルオレン化合物を 0.050 g をトルエン 50 ml に溶解した溶液をスピンコート法 (回転数 = 2000 rpm) により 120 nm の膜厚に成膜し有機層 (発光層 3) を形成した。

【 0 1 5 6 】

次に、実施例 1 と同様にして、陰極 4 を形成後、封止した。

40

【 0 1 5 7 】

この様にして得られた素子に、ITO 電極 (陽極 2) を正極、Al - Li 電極 (陰極 4) を負極にして、4 V の直流電圧を印加すると 35.5 mA/cm² の電流密度で電流が素子に流れ、2200 cd/m² の輝度で青色の発光が観測された。

【 0 1 5 8 】

さらに、窒素雰囲気下で電流密度を 50.0 mA/cm² に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 4100 cd/m² から 100 時間後 3100 cd/m² と輝度劣化は小さかった。

【 0 1 5 9 】

50

< 実施例 21 ~ 23 >

例示化合物 No. 1 に代えて、表 4 に示す化合物を用いた他は実施例 20 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 6 0 】

< 比較例 7、8 >

例示化合物 No. 1 に代えて、比較化合物 No. 1、2 を用いた他は実施例 20 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 6 1 】

【表 4】

例No.	例示化合物 No.	初期		耐久		
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	電流密度 (mA/cm ²)	初期輝度 (cd/m ²)	100時間後輝度 (cd/m ²)
実施例20	1	4	2200	50.0	4100	3100
21	12	4	2000	50.0	4000	3200
22	16	4	2100	50.0	4200	3300
23	25	4	2040	50.0	4090	3100
比較例7	比較1	4	750	50.0	800	400
8	比較2	4	620	50.0	710	310

10

20

【図面の簡単な説明】

【 0 1 6 2 】

【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】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 3】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 4】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 5】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 6】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 7】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

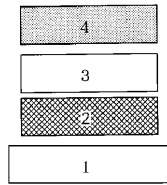
【符号の説明】

30

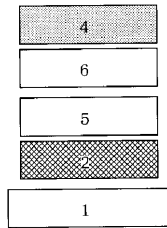
【 0 1 6 3 】

- 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
- 7 ホール注入層
- 8 ホール / エキシトンブロッキング層

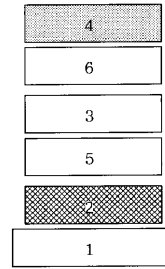
【図 1】



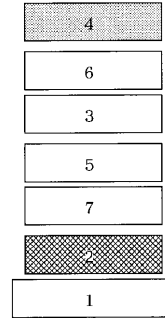
【図 2】



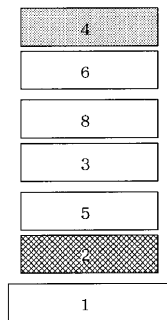
【図 3】



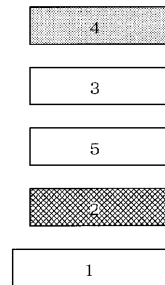
【図 4】



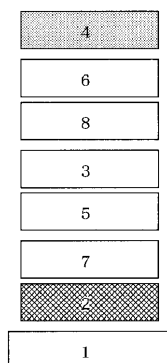
【図 5】



【図 7】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
	C 0 9 K 11/06	6 6 0
	C 0 9 K 11/06	6 9 0
	H 0 5 B 33/14	B
	H 0 5 B 33/22	B

(72)発明者 沖中 啓二
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 鈴木 幸一
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

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB12 DB03 FA01
4H006 AA01 AA03 AB91
4H049 VN01 VP02 VQ08 VR24 VU25

专利名称(译)	苋化合物和使用其的有机发光装置		
公开(公告)号	JP2005325097A	公开(公告)日	2005-11-24
申请号	JP2005108186	申请日	2005-04-05
[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	山田直樹 齊藤章人 沖中啓二 鈴木幸一 妹尾章弘		
发明人	山田 直樹 齊藤 章人 沖中 啓二 鈴木 幸一 妹尾 章弘		
IPC分类号	H01L51/50 C07C13/465 C07C13/567 C07C13/66 C07C211/54 C07C211/61 C07C255/49 C07F7/08 C09K11/06 H01J1/62 H01J63/04 H01L51/00 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C07C13/567 C07C211/61 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1048 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/185 C09K2211/186 C09K2211/188 H01L51/0039 H01L51/0054 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L2251/308 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	C07C13/66.CSP C07F7/08.C C09K11/06.610 C09K11/06.620 C09K11/06.625 C09K11/06.660 C09K11/06.690 H05B33/14.B H05B33/22.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB12 3K007/DB03 3K007/FA01 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB91 4H049/VN01 4H049/VP02 4H049/VQ08 4H049/VR24 4H049/VU25 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC45 3K107/DD59 3K107/DD74 3K107/DD78		
代理人(译)	渡边圭佑 山口 芳広		
优先权	2004117020 2004-04-12 JP		
其他公开文献	JP4065547B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种具有新颖的取代基的苋化合物以及使用该化合物的有机发光元件。以下通式[I]表示的苋化合物：（式中，在1位或4位的苋基上键合有2个pyr基。R1及R2表示H，取代或未取代的烷基等，R3 并且，R4表示H，取代或未取代的烷基，芳基等，R5和R6表示异丙基，金刚烷基，三甲基甲硅烷基等。a和b是 1到3，c，d是1到9，q是1到10的整数。）[选择图]无



[1]