

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年5月10日(10.05.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/065589 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 211/61 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07F 7/10 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/077698
- (22) 国際出願日: 2012年10月26日(26.10.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-242568 2011年11月4日(04.11.2011) JP
- (71) 出願人: JNC株式会社(JNC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町二丁目
2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小野 洋平(ONO Yohei); 〒2908551 千葉県
市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学
株式会社 市原研究所内 Chiba (JP). 枝連 一志
(SHIREN Kazushi); 〒2908551 千葉県市原市五井海
岸5番地の1 JNC石油化学株式会社 市原
研究所内 Chiba (JP). 影山 明子(KAGEYAMA
Akiko); 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地
の1 JNC石油化学株式会社 市原研究所内
Chiba (JP).
- (74) 代理人: 小林 浩, 外(KOBAYASHI Hiroshi et al.);
〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目8番7号

福岡ビル9階 阿部・井窪・片山法律事務所
Tokyo (JP).

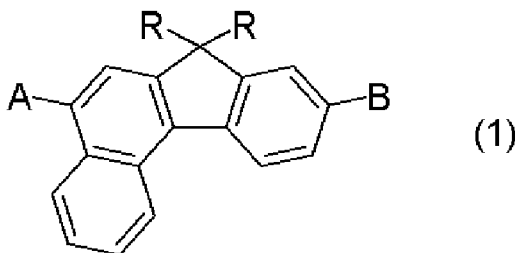
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

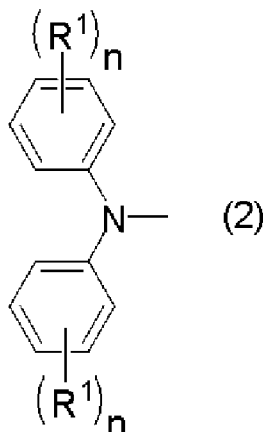
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BENZOFLUORENE COMPOUND, MATERIAL FOR LIGHT EMITTING LAYERS USING SAID COMPOUND, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

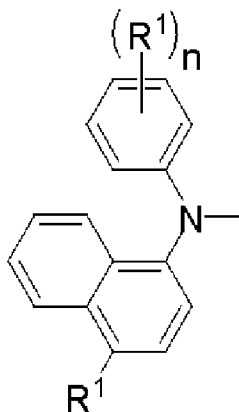
(54) 発明の名称: ベンゾフルオレン化合物、該化合物を用いた発光層用材料および有機電界発光素子



(1)



(2)



(3)

(57) Abstract: An element, for example, an organic electro-
luminescent element having excellent service life character-
istics is provided by using a benzofluorene compound rep-
resented by general formula (1), wherein a benzofluorene
ring is substituted by an N,N-diphenylamino group and an
N-naphthyl-N-phenylamino group, as a material for a light
emitting layer of the organic electroluminescent element. (In
general formula, R represents an alkyl group having 1-6 car-
bon atoms, or the like; one of A and B represents a group
represented by general formula (2), and the other represents
a group represented by general formula (3); R¹ represents a
hydrogen atom, a silyl group which is substituted by an al-
kyl group having 1-4 carbon atoms, or the like; and n rep-
resents an integer of 0-5.)

(57) 要約: 下記一般式(1)で表される、ベン
ゾフルオレン環がN,N-ジフェニルアミノ基
およびN-ナフチル-N-フェニルアミノ基で
置換されたベンゾフルオレン化合物を、例えば
有機電界発光素子の発光層用の材料として用い
ることで、優れた寿命特性を有する素子を提供
する。(上記一般式中、Rは炭素数1~6のアル
キルなどであり、AおよびBのいずれか一方
は上記一般式(2)で表される基であり、もう
一方は上記一般式(3)で表される基であり、
R¹は水素原子または炭素数1~4のアルキルで

置換されているシリルなどであり、nは0~5の整数である。)

WO 2013/065589 A1

明 細 書

発明の名称：

ベンゾフルオレン化合物、該化合物を用いた発光層用材料および有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、ベンゾフルオレン化合物、該化合物を用いた発光層用材料および有機電界発光素子に関する。

背景技術

[0002] 有機電界発光素子は、自己発光型の発光素子であり、表示用または照明用の発光素子として期待されている。従来、電界発光する発光素子を用いた表示装置は、省電力化や薄型化が可能なことから、種々研究され、さらに、有機材料からなる有機電界発光素子は、軽量化や大型化が容易なことから活発に検討されてきた。特に、光の三原色の一つである青色をはじめとする発光特性を有する有機材料の開発、および正孔、電子などの電荷輸送能（半導体や超電導体となる可能性を有する）を備えた有機材料の開発については、高分子化合物、低分子化合物を問わずこれまで活発に研究されてきた。

[0003] 有機電界発光素子は、陽極および陰極からなる一对の電極と、当該一对の電極間に配置され、有機化合物を含む一層または複数の層とからなる構造を有する。有機化合物を含む層には、発光層や、正孔、電子などの電荷を輸送または注入する電荷輸送／注入層があるが、当該有機化合物としては種々の有機材料が開発されている（例えば、国際公開第2004/061047号パンフレット、国際公開第2004/061048号パンフレット（特表2006-512395号公報）、国際公開第2005/056633号パンフレット：特許文献1、2および3を参照）。

[0004] しかし、これらの特許文献の実施例には、ベンゾフルオレンの高分子化合物しか開示されてない。また、例えば、国際公開第2003/051092号パンフレット（特表2005-513713号公報）には、アリーール置換アミノを有するジベンゾフルオレン化合物が示されている（特許文献4を参照）。しかしながら、当該

文献にはその構造式のみが開示されていて、その具体的な特性は報告されていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2004/061047号パンフレット

特許文献2：国際公開第2004/061048号パンフレット（特表2006-512395号公報）

特許文献3：国際公開第2005/056633号パンフレット

特許文献4：国際公開第2003/051092号パンフレット（特表2005-513713号公報）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

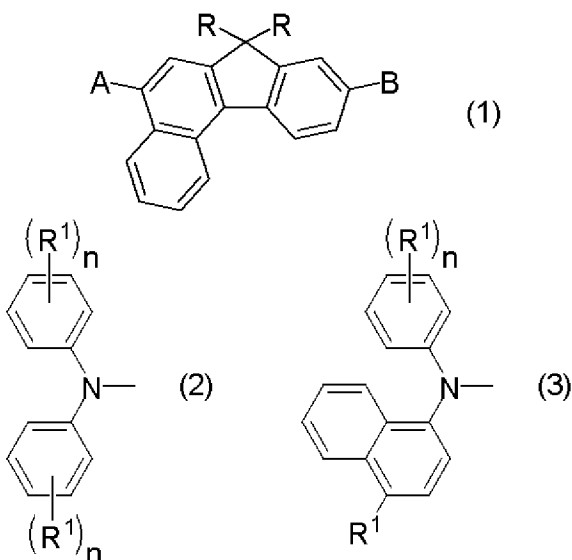
[0006] しかしながら、上述する有機材料を用いても素子寿命などに関して十分な性能を有する有機電界発光素子は、未だ得られていない。このような状況下、素子寿命などにおいてさらに性能のよい有機電界発光素子、すなわち、該素子を得ることができる化合物の開発が望まれている。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、下記一般式（1）で表されるベンゾフルオレン化合物を見出し、その製造に成功した。また、このベンゾフルオレン化合物を含有する層を一对の電極間に配置して有機電界発光素子を構成することにより、素子寿命などにおいて改善された有機電界発光素子が見出され、本発明を完成させた。すなわち本発明は、以下のようなベンゾフルオレン化合物を提供する。

[0008] [1] 下記一般式（1）で表されるベンゾフルオレン化合物。

[化9]



上記一般式中、

Rは、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル、炭素数3～6のシクロアルキル、炭素数1～4のアルキルで置換されていてもよい炭素数6～24のアリール、または炭素数1～4のアルキルで置換されていてもよい炭素数2～24のヘテロアリールであり、

AおよびBのいずれか一方は上記一般式(2)で表される基であり、もう一方は上記一般式(3)で表される基であり、

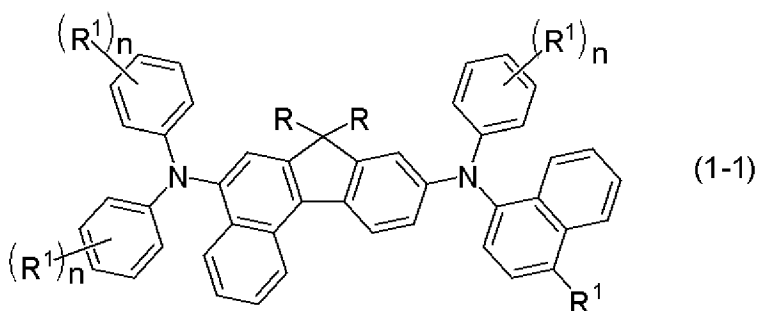
R¹は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル、炭素数3～6のシクロアルキル、炭素数6～10のアリール、または炭素数1～4のアルキルで置換されているシリルであり、

nは、それぞれ独立して、0～5の整数であり、そして、

上記一般式(1)で表される化合物における少なくとも1つの水素が重水素で置換されていてもよい。

[0009] [2] 下記一般式(1-1)で表される、上記[1]に記載するベンゾフルオレン化合物。

[化10]



上記一般式（１－１）中、

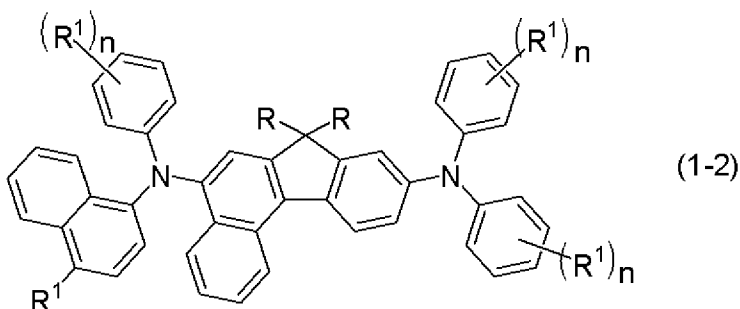
Rは、それぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル、炭素数３～６のシクロアルキル、または炭素数１～４のアルキルで置換されていてもよい炭素数６～１２のアリールであり、

R¹は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数１～６のアルキル、炭素数３～６のシクロアルキル、炭素数６～１０のアリール、または炭素数１～４のアルキルで置換されているシリルであり、そして、

nは、それぞれ独立して、０～５の整数である。

[0010] [３] 下記一般式（１－２）で表される、上記[１]に記載するベンゾフルオレン化合物。

[化11]



上記一般式（１－２）中、

Rは、それぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル、炭素数３～６のシクロアルキル、または炭素数１～４のアルキルで置換されていてもよい炭素数６～１２のアリールであり、

R¹は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数１～６のアルキル、炭素数３～６のシクロアルキル、炭素数６～１０のアリール、または炭

素数 1～4 のアルキルで置換されているシリルであり、そして、

n は、それぞれ独立して、0～5 の整数である。

[0011] [4] R は、それぞれ独立して、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、フェニルまたはナフチルであり、

R¹ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、フェニル、ナフチル、トリメチルシリル、トリエチルシリルまたはジメチルモノ t-ブチルシリルであり、そして、

n は、それぞれ独立して、0～2 の整数である、

上記 [2] または [3] に記載するベンゾフルオレン化合物。

[0012] [5] R は、それぞれ独立して、メチル、エチル、イソプロピル、s-ブチル、t-ブチル、またはフェニルであり、

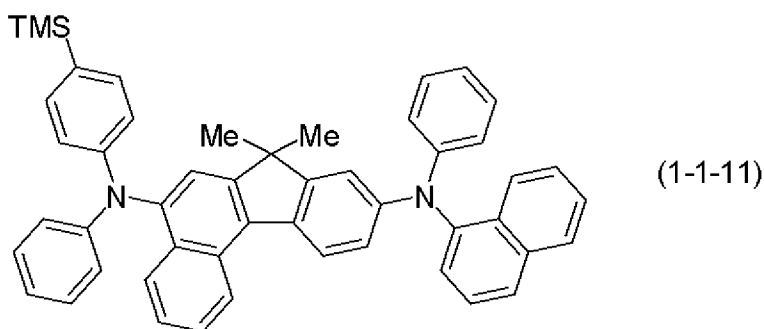
R¹ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、メチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、フェニルまたはトリメチルシリルであり、そして、

n は、それぞれ独立して、0～2 の整数である、

上記 [2] または [3] に記載するベンゾフルオレン化合物。

[0013] [6] 下記式 (1-1-11) で表される、上記 [1] に記載するベンゾフルオレン化合物。

[化12]

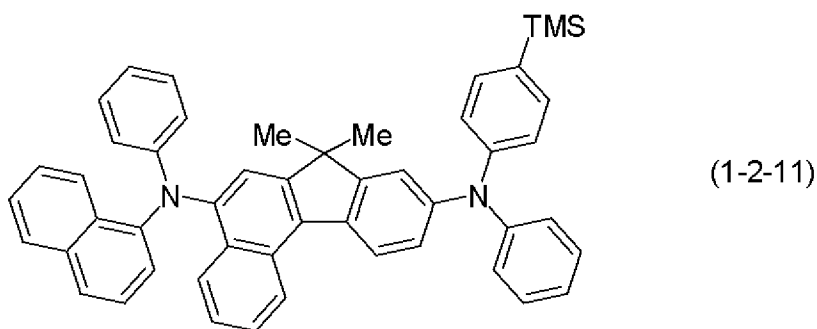


上記式中、TMSはトリメチルシリルを表す。

[0014] [7] 下記式 (1-2-11) で表される、上記 [1] に記載するベンゾ

フルオレン化合物。

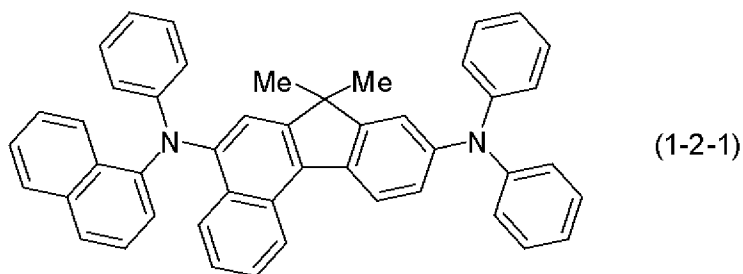
[化13]



上記式中、TMSはトリメチルシリルを表す。

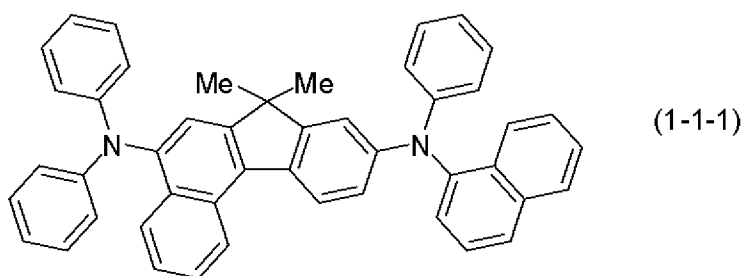
[0015] [8] 下記式(1-2-1)で表される、上記[1]に記載するベンゾフルオレン化合物。

[化14]



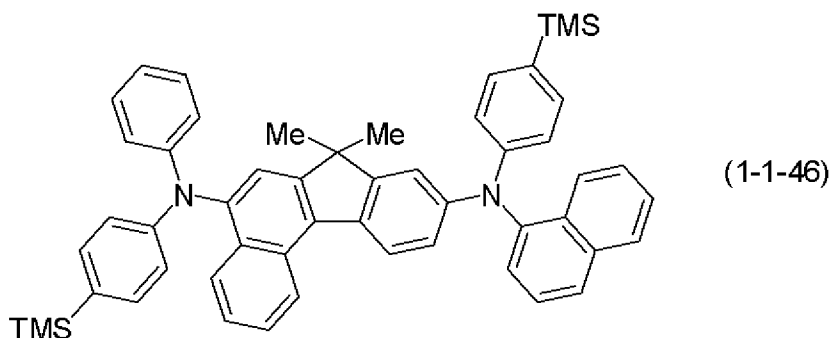
[0016] [9] 下記式(1-1-1)で表される、上記[1]に記載するベンゾフルオレン化合物。

[化15]



[0017] [10] 下記式(1-1-46)で表される、上記[1]に記載するベンゾフルオレン化合物。

[化16]



[0018] [11] 発光素子の発光層用材料であって、上記[1]ないし[10]のいずれかに記載するベンゾフルオレン化合物を含有する発光層用材料。

[0019] [12] 陽極および陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に配置され、上記[11]に記載する発光層用材料を含有する発光層とを有する、有機電界発光素子。

[0020] [13] さらに、前記陰極と該発光層との間に配置される電子輸送層および／または電子注入層を有し、該電子輸送層および電子注入層の少なくとも1つは、キノリノール系金属錯体、ピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ボラン誘導体およびベンゾイミダゾール誘導体からなる群から選択される少なくとも1つを含有する、上記[12]に記載する有機電界発光素子。

[0021] [14] 前記電子輸送層および／または電子注入層が、さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体および希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも1つを含有する、上記[13]に記載の有機電界発光素子。

[0022] [15] 上記[12]ないし[14]のいずれかに記載する有機電界発光素子を備えた表示装置。

[0023] [16] 上記[12]ないし[14]のいずれかに記載する有機電界発光素子を備えた照明装置。

発明の効果

[0024] 本発明の好ましい態様によれば、例えば、発光層用材料として優れた特性を有するベンゾフルオレン化合物を提供することができる。また、素子寿命などの特性について改善された有機電界発光素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本実施形態に係る有機電界発光素子を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0026] 1. 一般式(1)で表されるベンゾフルオレン化合物

本発明のベンゾフルオレン化合物について詳細に説明する。本発明に係るベンゾフルオレン化合物は、上記一般式(1)で表されるベンゾフルオレン化合物である。なお、上記一般式(1-1)および(1-2)で表されるベンゾフルオレン化合物は、上記一般式(1)で表されるベンゾフルオレン化合物の1つの態様であり、それぞれの式におけるR同士またはR'同士が対応している。

[0027] 一般式(1)のRにおける「炭素数1~6のアルキル」としては、直鎖および分枝鎖のいずれでもよい(炭素数1~6の直鎖アルキルまたは炭素数3~6の分枝鎖アルキル)。好ましくは、炭素数1~4のアルキル(炭素数3~4の分枝鎖アルキル)である。

[0028] 具体的な「アルキル」としては、メチル(Me)、エチル(Et)、n-プロピル、イソプロピル(i-Pr)、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル(t-Bu)、n-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、t-ペンチル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、4-メチル-2-ペンチル、3,3-ジメチルブチル、2-エチルブチルなどがあげられる。

[0029] 一般式(1)のRにおける「炭素数3~6のシクロアルキル」としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、または、シクロヘプチルなどがあげられる。

[0030] 一般式(1)のRにおける「炭素数6~24のアリール」としては、好ましくは炭素数6~16のアリールであり、より好ましくは炭素数6~12の

アリールである。

[0031] 具体的な「アリール」としては、単環系アリールであるフェニル、(o-, m-, p-)トリル、(2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-, 3, 5-)キシリル、メシチル、(o-, m-, p-)クメニル、二環系アリールである(2-, 3-, 4-)ビフェニリル、縮合二環系アリールである(1-, 2-)ナフチル、三環系アリールであるテルフェニリル(m-テルフェニル-2'-イル、m-テルフェニル-4'-イル、m-テルフェニル-5'-イル、o-テルフェニル-3'-イル、o-テルフェニル-4'-イル、p-テルフェニル-2'-イル、m-テルフェニル-2-イル、m-テルフェニル-3-イル、m-テルフェニル-4-イル、o-テルフェニル-2-イル、o-テルフェニル-3-イル、o-テルフェニル-4-イル、p-テルフェニル-2-イル、p-テルフェニル-3-イル、p-テルフェニル-4-イル)、縮合三環系アリールである、アセナフチレン-(1-, 3-, 4-, 5-)イル、フルオレン-(1-, 2-, 3-, 4-, 9-)イル、フェナレン-(1-, 2-)イル、(1-, 2-, 3-, 4-, 9-)フェナントリル、四環系アリールであるクアテルフェニリル(5'-フェニル-m-テルフェニル-2-イル、5'-フェニル-m-テルフェニル-3-イル、5'-フェニル-m-テルフェニル-4-イル、m-クアテルフェニル)、縮合四環系アリールであるトリフェニレン-(1-, 2-)イル、ピレン-(1-, 2-, 4-)イル、ナфтаセン-(1-, 2-, 5-)イル、縮合五環系アリールであるペリレン-(1-, 2-, 3-)イル、ペンタセン-(1-, 2-, 5-, 6-)イルなどがあげられる。

[0032] 一般式(1)のRにおける「炭素数2~24のヘテロアリール」としては、好ましくは炭素数2~20のヘテロアリールであり、より好ましくは炭素数2~15のヘテロアリールであり、特に好ましくは炭素数2~10のヘテロアリールである。また、「ヘテロアリール」としては、例えば環構成原子として炭素以外に酸素、硫黄および窒素から選ばれるヘテロ原子を1ないし5個含有する複素環基などがあげられ、例えば、芳香族複素環基などがあげ

られる。

[0033] 「複素環基」としては、例えば、ピロリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、トリアジニル、インドリル、イソインドリル、1H-インダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、1H-ベンゾトリアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリル、キナゾリル、キノキサリニル、フタラジニル、ナフチリジニル、プリニル、プテリジニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェノキサジニル、フェノチアジニル、フェナジニル、インドリジニルなどがあげられ、イミダゾリル、ピリジル、カルバゾリルなどが好ましい。

[0034] 「芳香族複素環基」としては、例えば、フリル、チエニル、ピロリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサジアゾリル、フラザニル、チアジアゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、トリアジニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ベンゾ[b]チエニル、インドリル、イソインドリル、1H-インダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、1H-ベンゾトリアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリル、キナゾリル、キノキサリニル、フタラジニル、ナフチリジニル、プリニル、プテリジニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェノキサジニル、フェノチアジニル、フェナジニル、フェノキサチエニル、チアントレニル、インドリジニルなどがあげられ、チエニル、イミダゾリル、ピリジル、カルバゾリルなどが好ましい。

[0035] Rにおける「アリール」または「ヘテロアリール」は炭素数1~4のアルキルで置換されていてもよく、この場合の置換基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチルがあげられ、メチルが好ましい。置換基の数は、例えば、最大置換可能な数であり、好ましくは1~3個、より好ましくは1~2個、さらに好

ましくは1個であるが、「置換基」がないのが好ましい。

[0036] 一般式(2)または一般式(3)におけるR¹は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル、炭素数3～6のシクロアルキル、炭素数6～10のアリール、および炭素数1～4のアルキルで置換されているシリルからなる群から選択され、これらのうちの「アルキル」、「シクロアルキル」、「アリール」については、上述するものと同じものがあげられる。

[0037] 一般式(2)または一般式(3)のR¹における「炭素数1～4のアルキルで置換されているシリル」としては、シリル基における3つの水素が、それぞれ独立して、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチルなどで置換されているものが挙げられる。

[0038] 具体的な「置換シリル」としては、トリメチルシリル(TMS)、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリイソプロピルシリル、トリブチルシリル、トリs-ブチルシリル、トリt-ブチルシリル、エチルジメチルシリル、プロピルジメチルシリル、イソプロピルジメチルシリル、ブチルジメチルシリル、s-ブチルジメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、プロピルジエチルシリル、イソプロピルジエチルシリル、ブチルジエチルシリル、s-ブチルジエチルシリル、t-ブチルジエチルシリル、メチルジプロピルシリル、エチルジプロピルシリル、ブチルジプロピルシリル、s-ブチルジプロピルシリル、t-ブチルジプロピルシリル、メチルジイソプロピルシリル、エチルジイソプロピルシリル、ブチルジイソプロピルシリル、s-ブチルジイソプロピルシリル、t-ブチルジイソプロピルシリルなどが挙げられる。

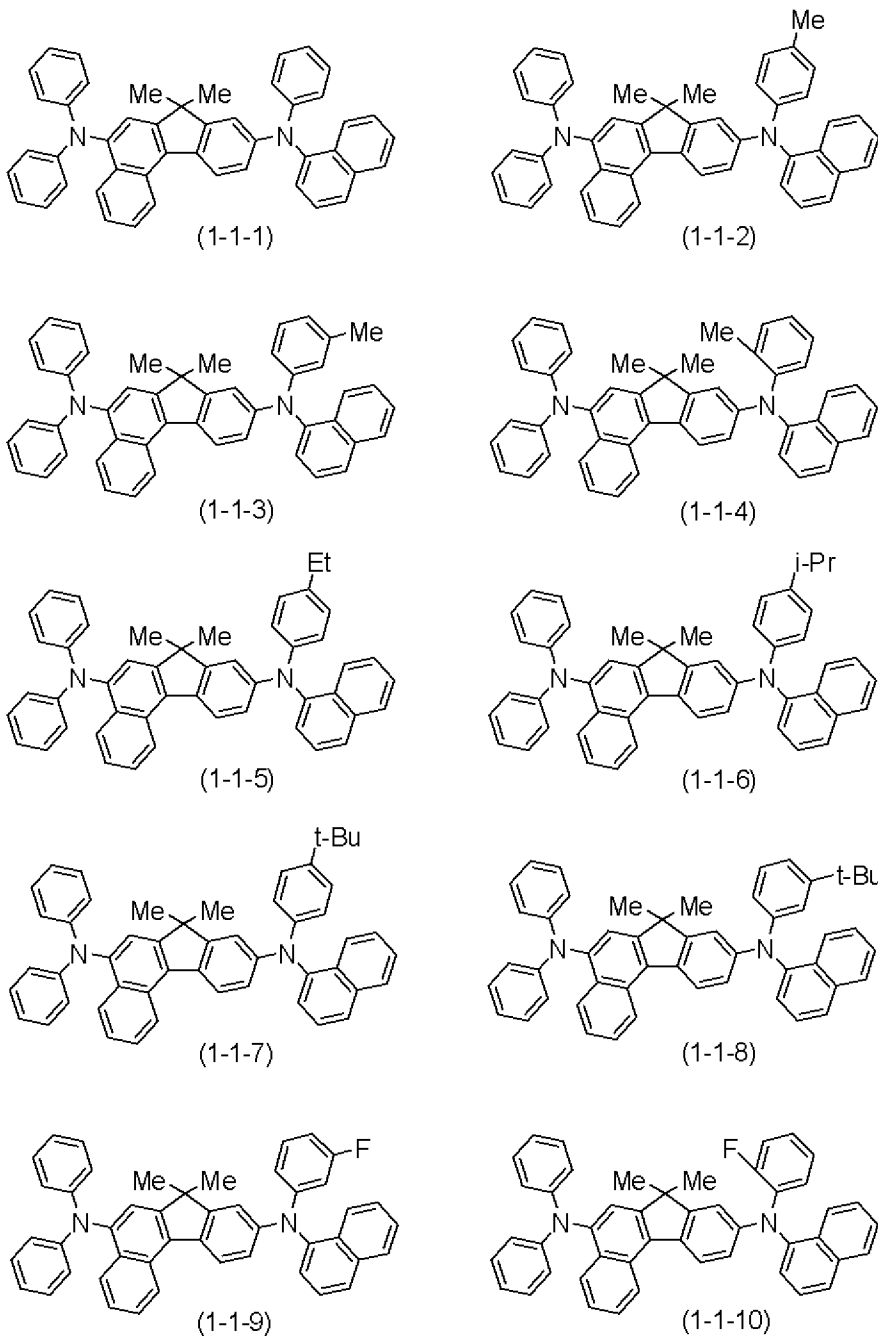
[0039] 一般式(2)または一般式(3)におけるnはそれぞれ独立して0～5の整数であるが、好ましいnは0～3の整数、より好ましいnは0～2の整数、さらに好ましいnは0である。

[0040] また、一般式(1)で表される化合物を構成する、ベンゾフルオレン環における水素原子、ベンゾフルオレン環に置換するR基、一般式(2)で表さ

れる基、一般式（３）で表される基、さらにはこれらへの置換基 R^1 における水素原子の全てまたは一部が重水素であってもよい。

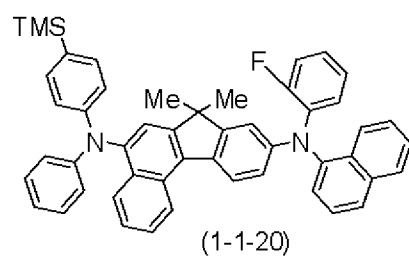
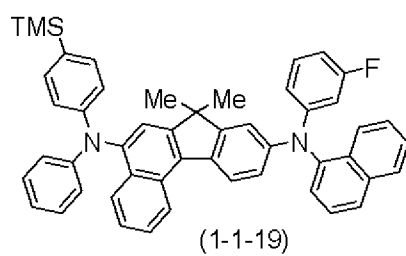
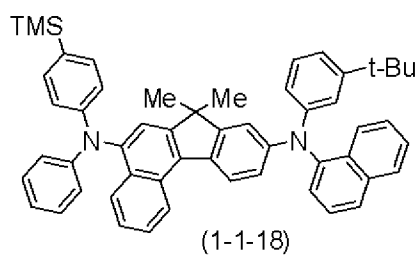
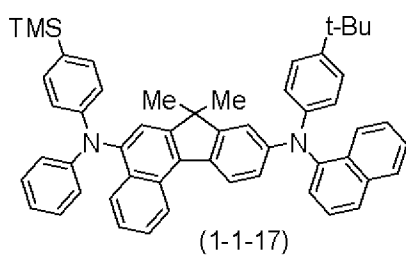
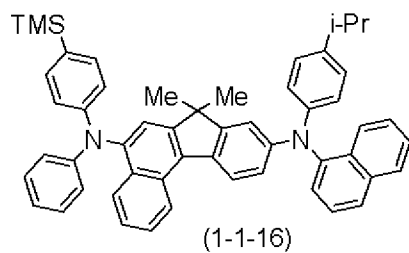
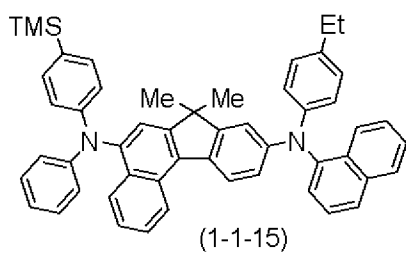
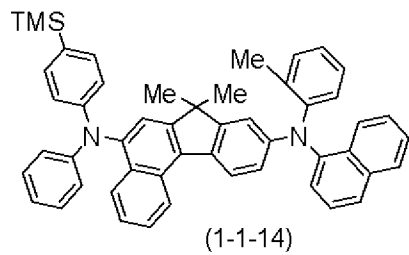
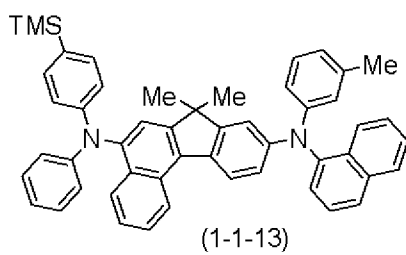
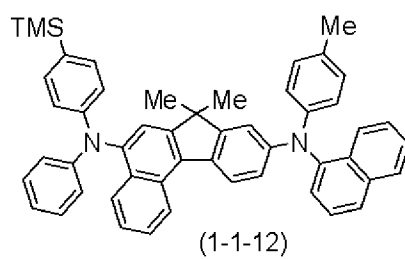
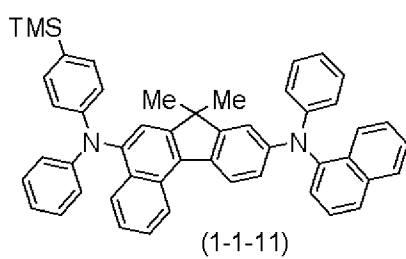
[0041] 上記一般式（１）で表される化合物の具体例としては、例えば、下記式（１－１－１）～式（１－１－４６）や下記式（１－２－１）～式（１－２－４６）で表される化合物があげられる。

[0042] [化17]



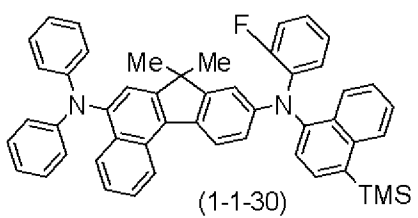
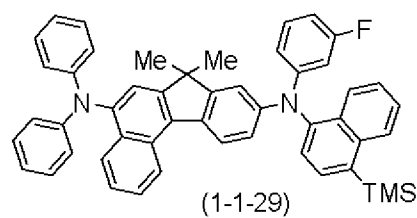
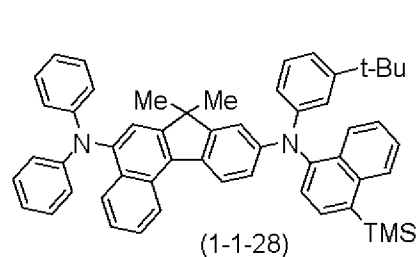
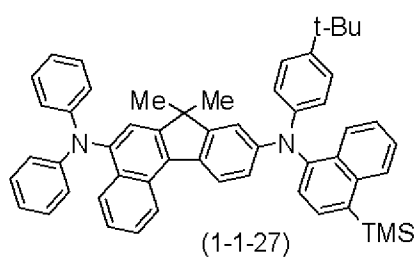
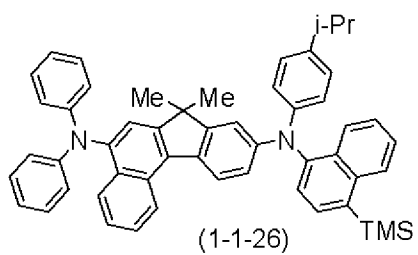
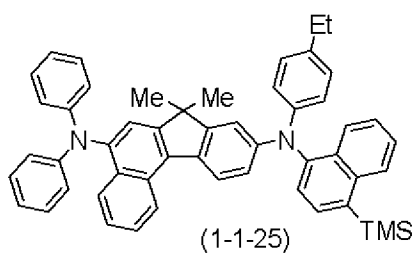
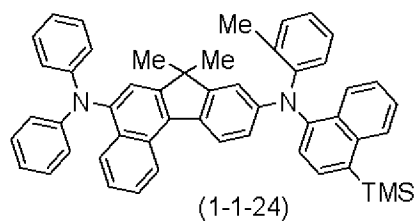
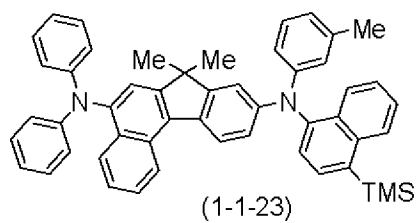
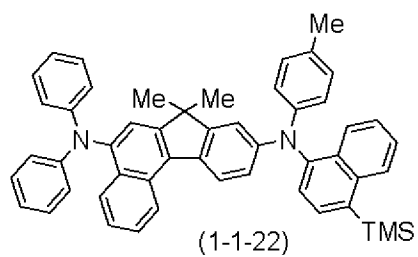
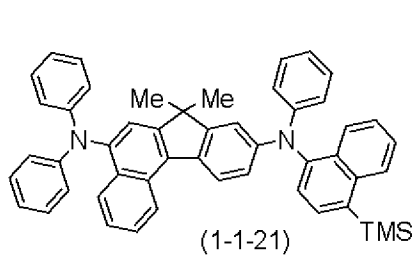
[0043]

[化18]



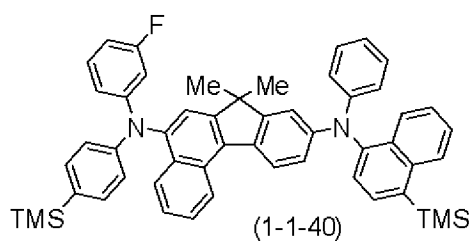
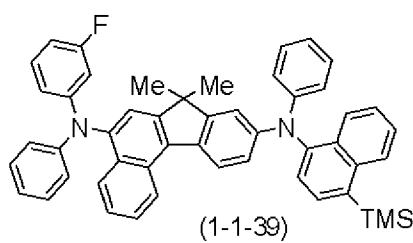
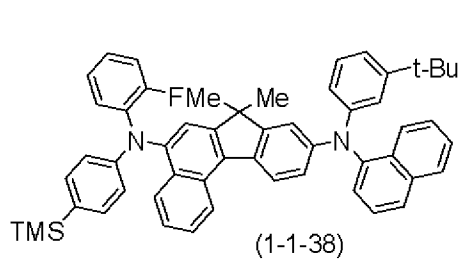
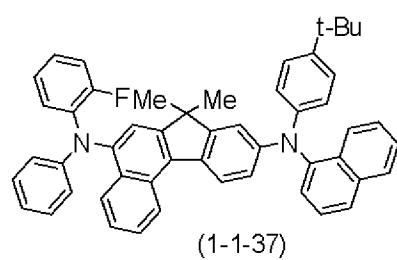
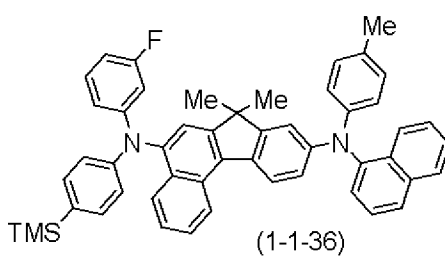
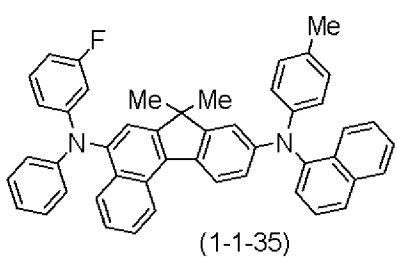
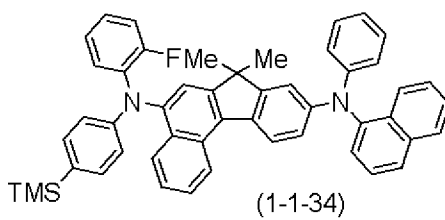
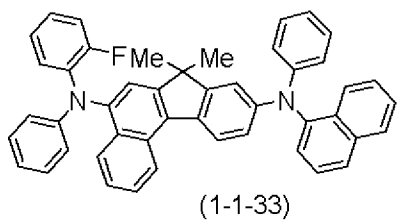
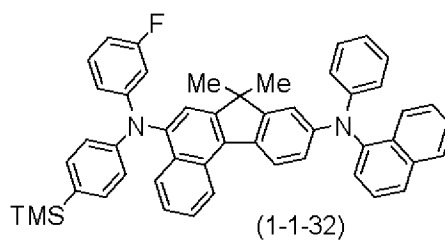
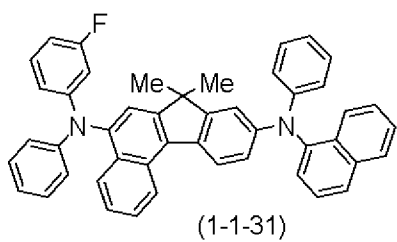
[0044]

[化19]



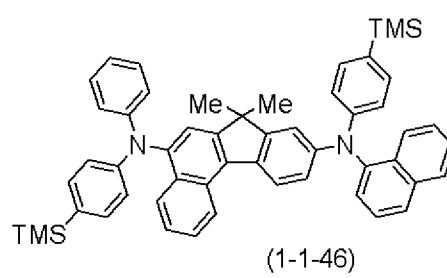
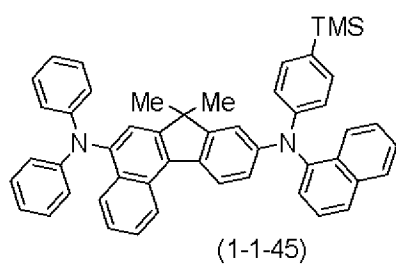
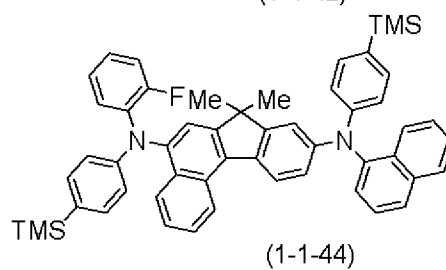
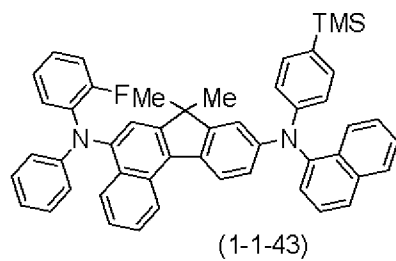
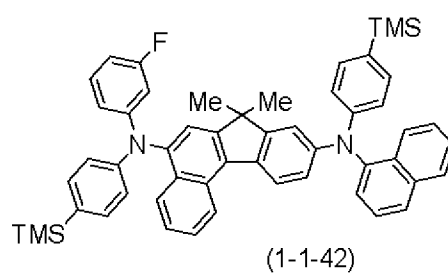
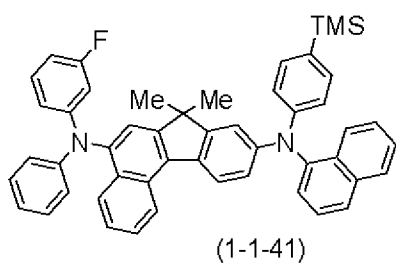
[0045]

[化20]



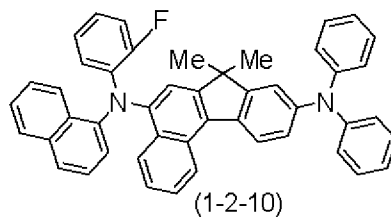
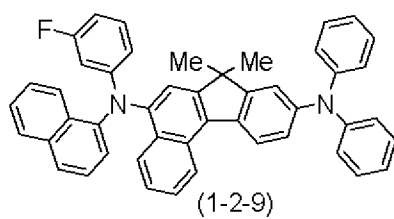
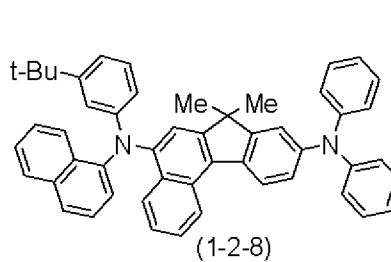
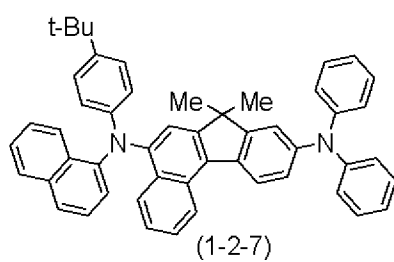
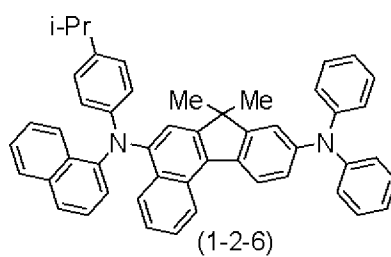
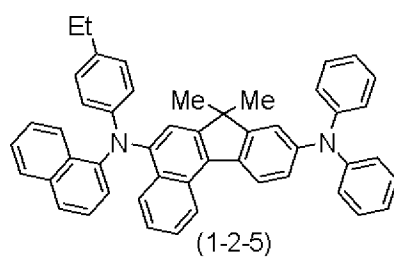
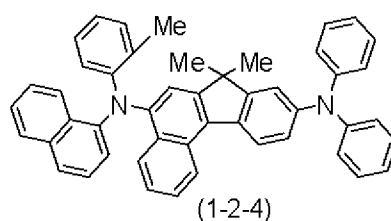
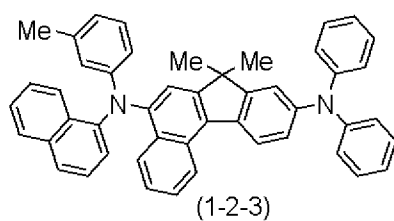
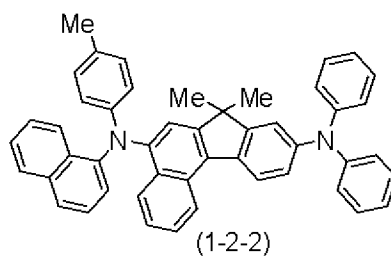
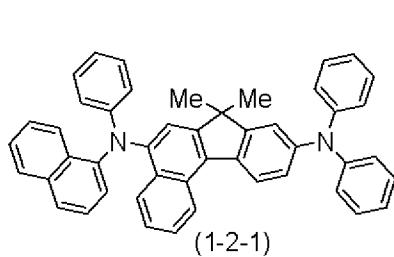
[0046]

[化21]



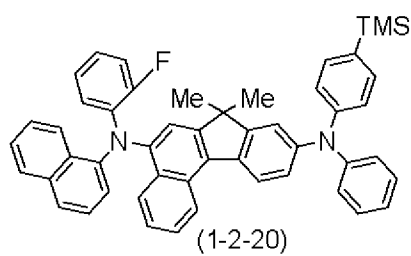
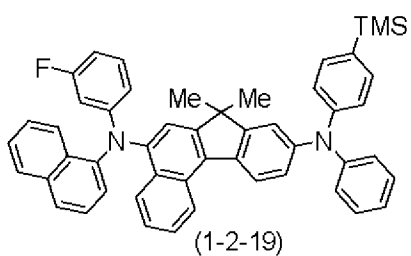
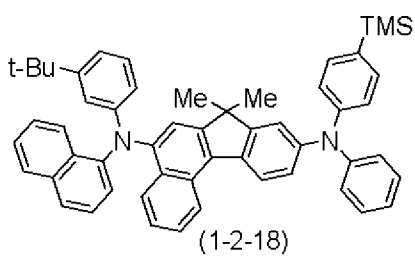
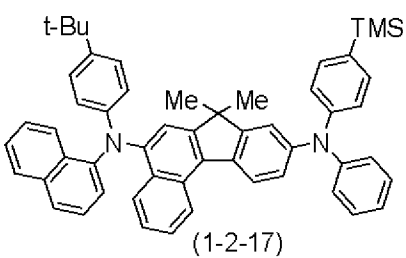
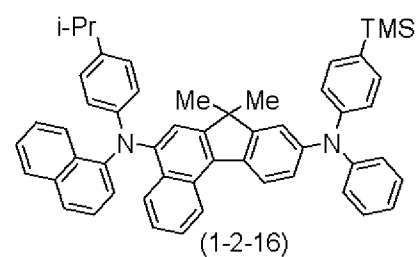
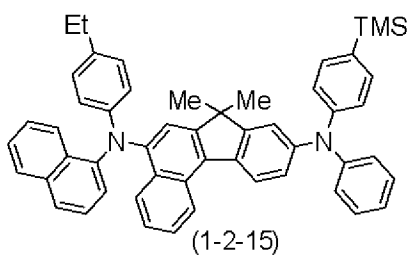
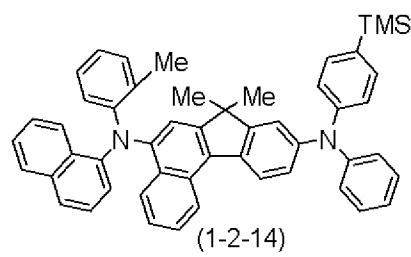
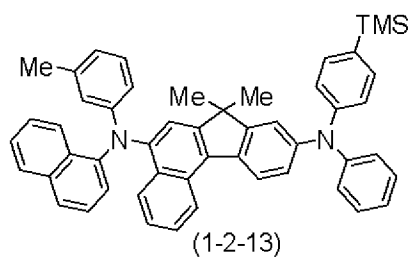
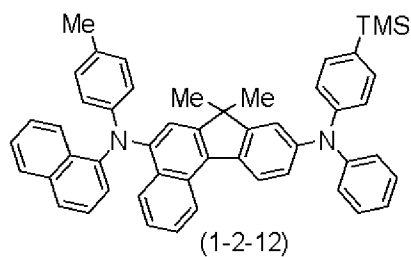
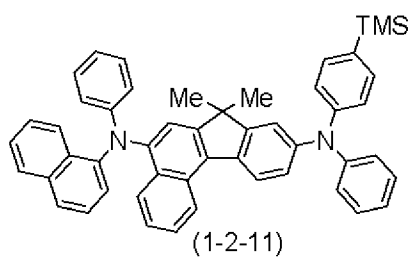
[0047]

[化22]



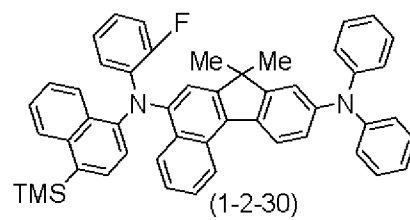
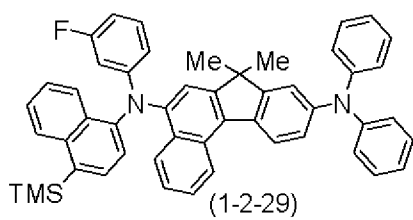
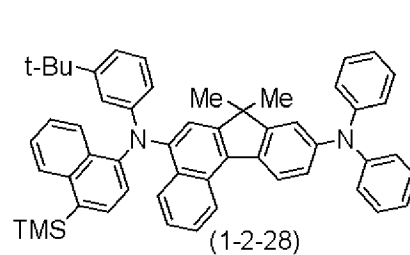
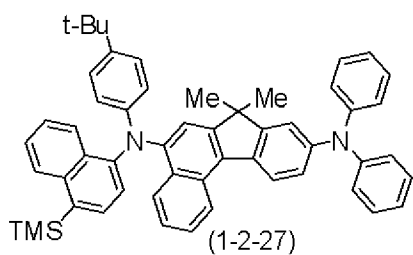
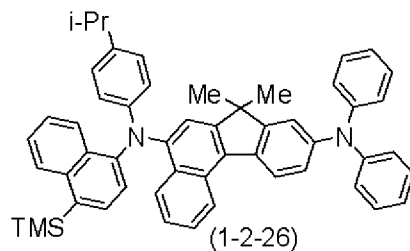
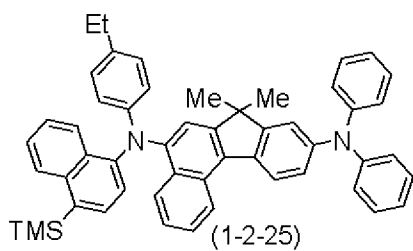
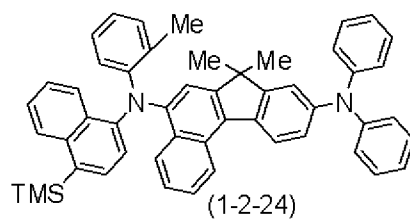
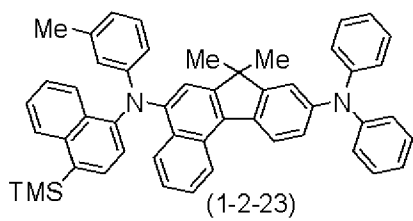
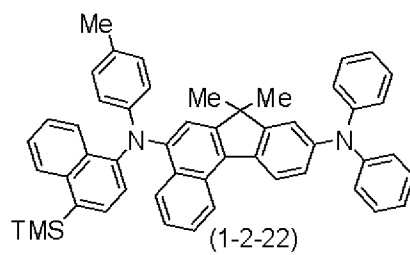
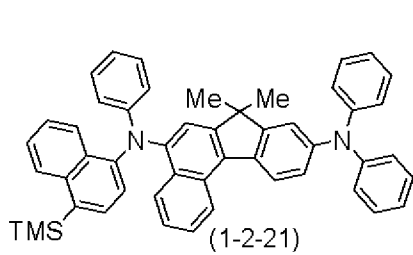
[0048]

[化23]



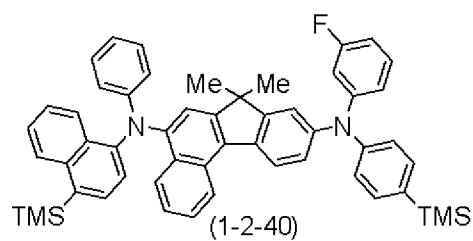
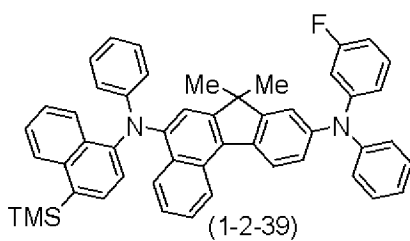
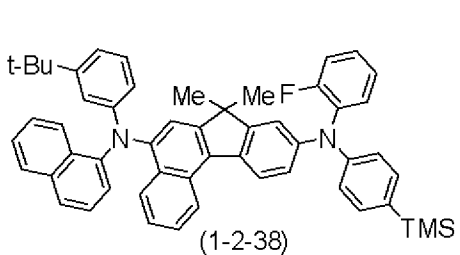
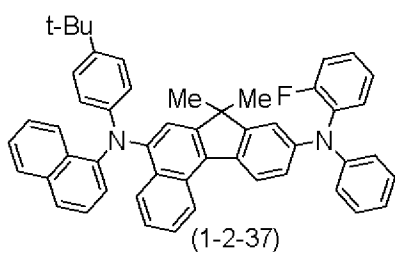
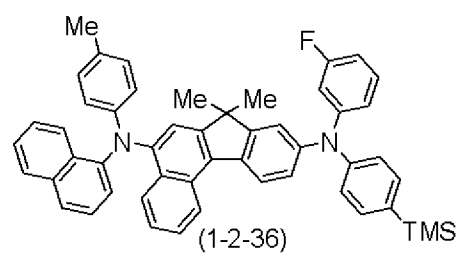
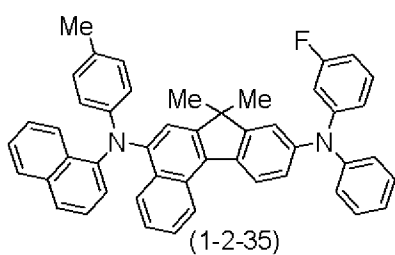
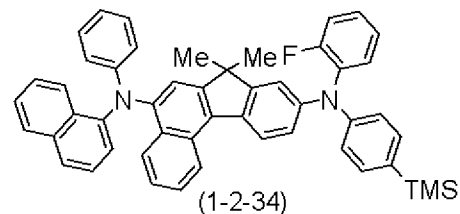
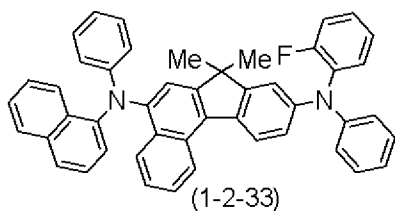
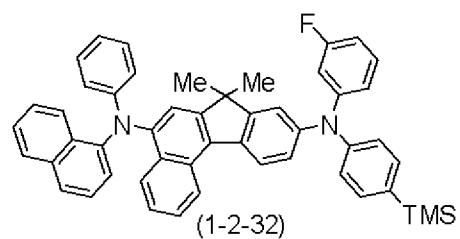
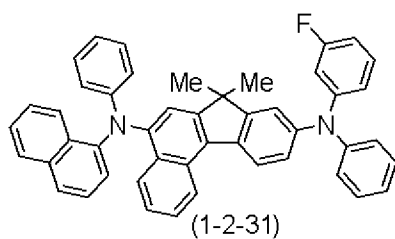
[0049]

[化24]



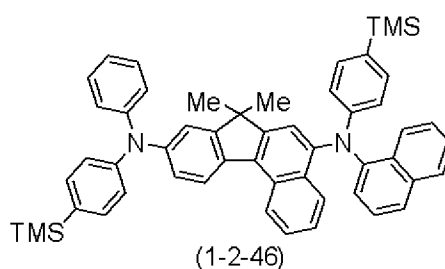
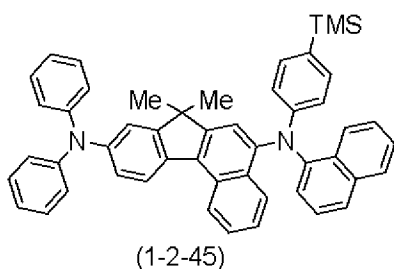
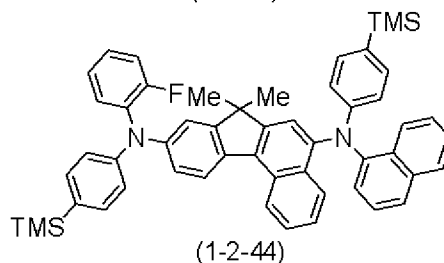
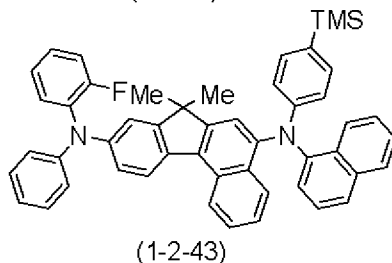
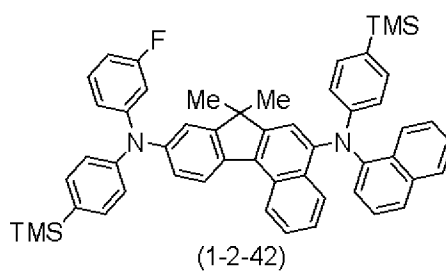
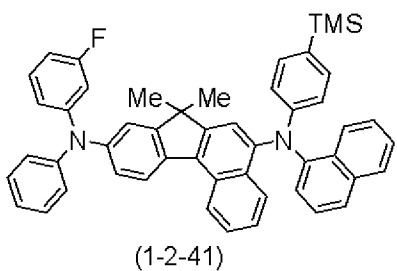
[0050]

[化25]



[0051]

[化26]

[0052] 2. ベンゾフルオレン化合物の製造方法

一般式（１）で表されるように、ベンゾフルオレン骨格の一方にN，N－ジフェニルアミノ基が、もう一方にN－ナフチル－N－フェニルアミノ基が結合した化合物は、Buchwald－Hartwig反応またはUllmann反応などの既存の反応を利用して製造することができる。ただし、一般式（１）で表される化合物は非対称の化合物であり、製造にあたっては、反応性置換基の活性の違いを利用して選択的な反応を用いたり、精製分離技術などを利用することが好ましい。

[0053] Buchwald－Hartwig反応は、塩基の存在下、パラジウム触媒を用いて、芳香族ハライドと、一級芳香族アミンもしくは二級芳香族アミンとをカップリングする方法である。この方法により一般式（１）で表される化合物を得る反応経路の具体例は下記の通りである（スキーム１および２）。

[0054] スキーム１の第一段目に示した反応は鈴木カップリングであり、反応させ

る2つの化合物におけるY基とX¹基とが選択的に反応するように、X¹基とX²基とを異なる反応活性の基にする。原料の入手のしやすさを考慮すると、例えば、X¹基がトリフラート、X²基が塩素である化合物が好ましい。また、反応させる2つの化合物におけるX¹基とY基とを相互に入れ替えても反応させることができる。この場合にはベンゾアートに置換するY基およびX²基の反応活性がY基>X²基となるようにする。さらに、この第一段目の反応において、鈴木カップリングではなく根岸カップリングを用いることもでき、この場合には、Y基を有する化合物としてボロン酸やボロン酸エステルの代わりに塩化亜鉛錯体を用いる。また、この根岸カップリングの場合も上記と同様に、X¹基とY基とを相互に入れ替えても（すなわち、ベンゾアートの塩化亜鉛錯体を用いる）反応させることができる。さらには、スキーム1ではカップリング反応の後に五員環を形成するために、ベンゼン環のカップリングさせる炭素の隣に予め-COOR²を置換させた原料を用いているが、ナフタレン環の2位（カップリングさせる炭素の隣）に-COOR²を置換させた原料を用いることもできる。なお、スキーム1で説明する芳香族ハライドの合成方法に関しては、例えば国際公開第2005/056633号パンフレットが参考になる。

[0055] スキーム1の第三段目までの反応によりベンゾフルオレンのモノハロゲン体が得られる。次いで、第四段目のハロゲン化反応まで行うことでベンゾフルオレンのジハロゲン体が得られ、後述するスキーム2に用いることができる。なお、上述するようにX²基（例えば塩素）の反応活性が低いため、X³基にはこれよりも高い反応活性の基を導入する理由から、第四段目で用いるハロゲン化剤としては例えば臭素化剤またはヨウ素化剤が好ましくヨウ素化剤がより好ましい。

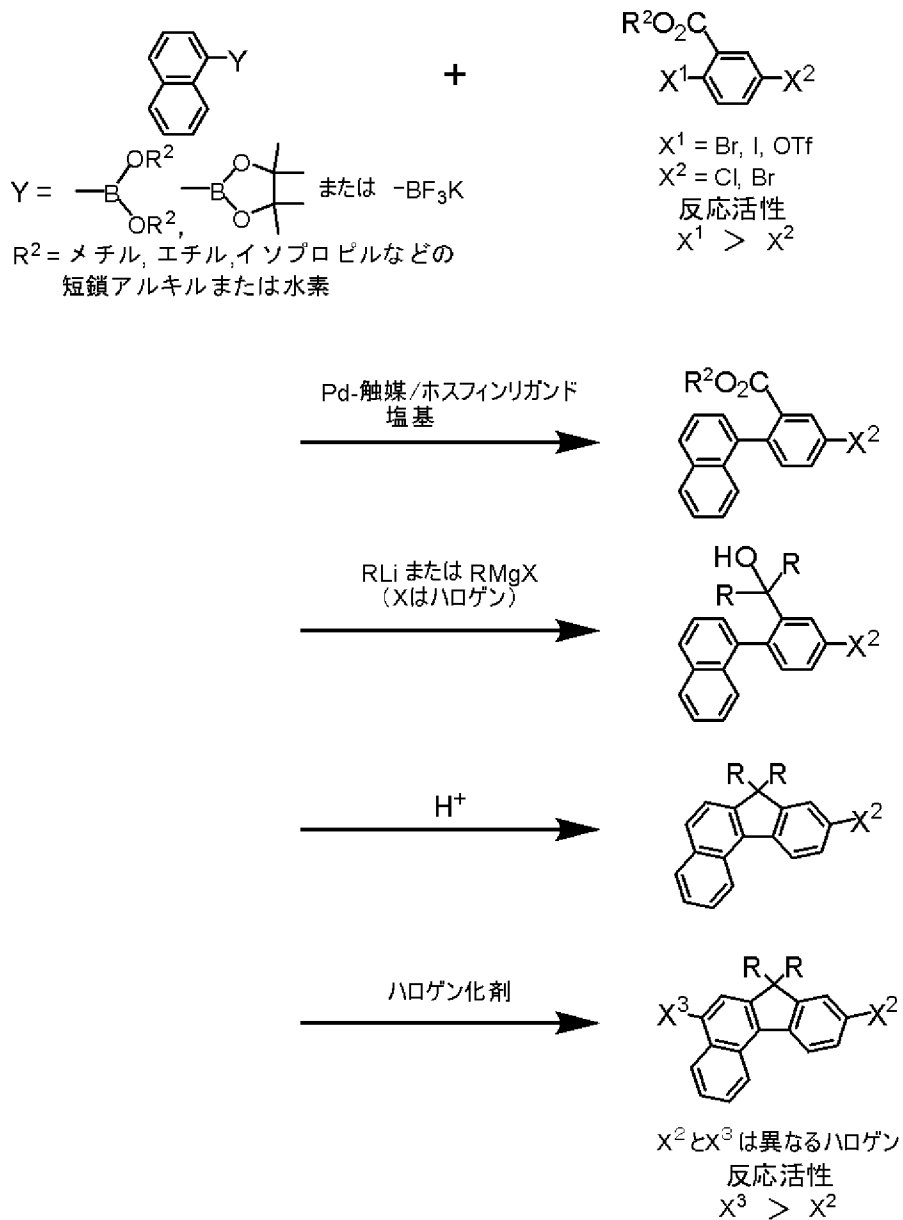
[0056] スキーム2は、ベンゾフルオレン骨格に一般式(1)で表される化合物において、まず、X³基側にN,N-ジフェニルアミノ基を反応させ、次いで、X²基側にN-ナフチル-N-フェニルアミノ基をさせる方法である。この場合、一般式(1-1)で表される化合物が合成されるが、N,N-ジフェニ

ルアミノ基とN-ナフチル-N-フェニルアミノ基の反応順序を入れ替えることで、一般式(1-2)で表される化合物も合成できる。

[0057] 各スキーム中のR、R¹およびnは、それぞれ一般式(1)中で用いられるものに対応する。

[0058] [化27]

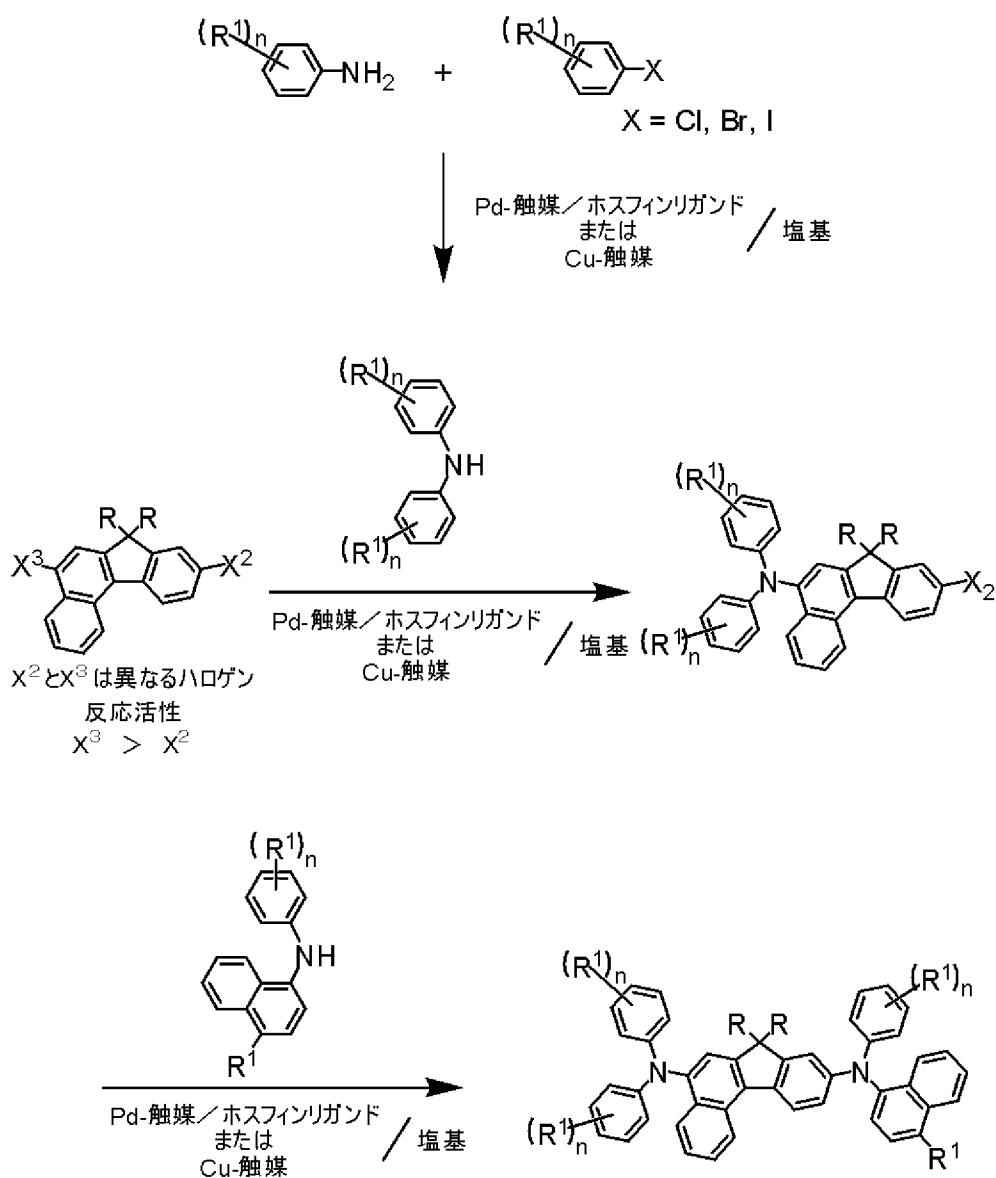
(スキーム1)
芳香族モノ、ジハライドの合成



[0059]

[化28]

(スキーム2)



一般式(1-1)の化合物

[0060] 以上の反応で用いられるパラジウム触媒の具体例は、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) : $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド : $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、酢酸パラジウム(II) : $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0) : $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0)クロロホルム錯体 : $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$

、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）： $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、 $\text{PdCl}_2\{\text{P}(\text{t-Bu})_2-(\text{p-NMe}_2-\text{Ph})\}_2$ 、ジクロロビス（トリ-*o*-トリルホスフィン）パラジウム（II）などである。

[0061] 反応を促進させるため、場合によりこれらのパラジウム化合物にホスフィン化合物を加えてもよい。そのホスフィン化合物の具体例は、トリ（*t*-ブチル）ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、1-（N，N-ジメチルアミノメチル）-2-（ジ*t*-ブチルホスフィノ）フェロセン、1-（メトキシメチル）-2-（ジ*t*-ブチルホスフィノ）フェロセン、1，1'-ビス（ジ*t*-ブチルホスフィノ）フェロセン、2，2'-ビス（ジ*t*-ブチルホスフィノ）-1，1'-ビナフチル、2-メトキシ-2'-（ジ*t*-ブチルホスフィノ）-1，1'-ビナフチル、1，1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン、ビス（ジフェニルホスフィノ）ビナフチル、4-ジメチルアミノフェニルジ*t*-ブチルホスフィン、フェニルジ*t*-ブチルホスフィンなどである。

[0062] この反応で用いられる塩基の具体例は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、ナトリウムエトキシド、ナトリウム*t*-ブトキシド、酢酸ナトリウム、リン酸三カリウム、フッ化カリウムなどである。

[0063] さらに、この反応で用いられる溶媒の具体例は、ベンゼン、1，2，4-トリメチルベンゼン、トルエン、キシレン、N，N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、1，4-ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどである。これらの溶媒は、反応させる芳香族ハライド、トリフラート、芳香族ボロン酸エステルおよび芳香族ボロン酸の構造に応じて適宜選択できる。溶媒は単独で用いてもよく、混合溶媒として用いてもよい。

[0064] またUllmann反応は、塩基の存在下、銅触媒を用いて、芳香族ハライドと一級芳香族アミンもしくは二級芳香族アミンとをカップリングする方法である。Ullmann反応で用いられる銅触媒の具体例は、銅粉、塩化

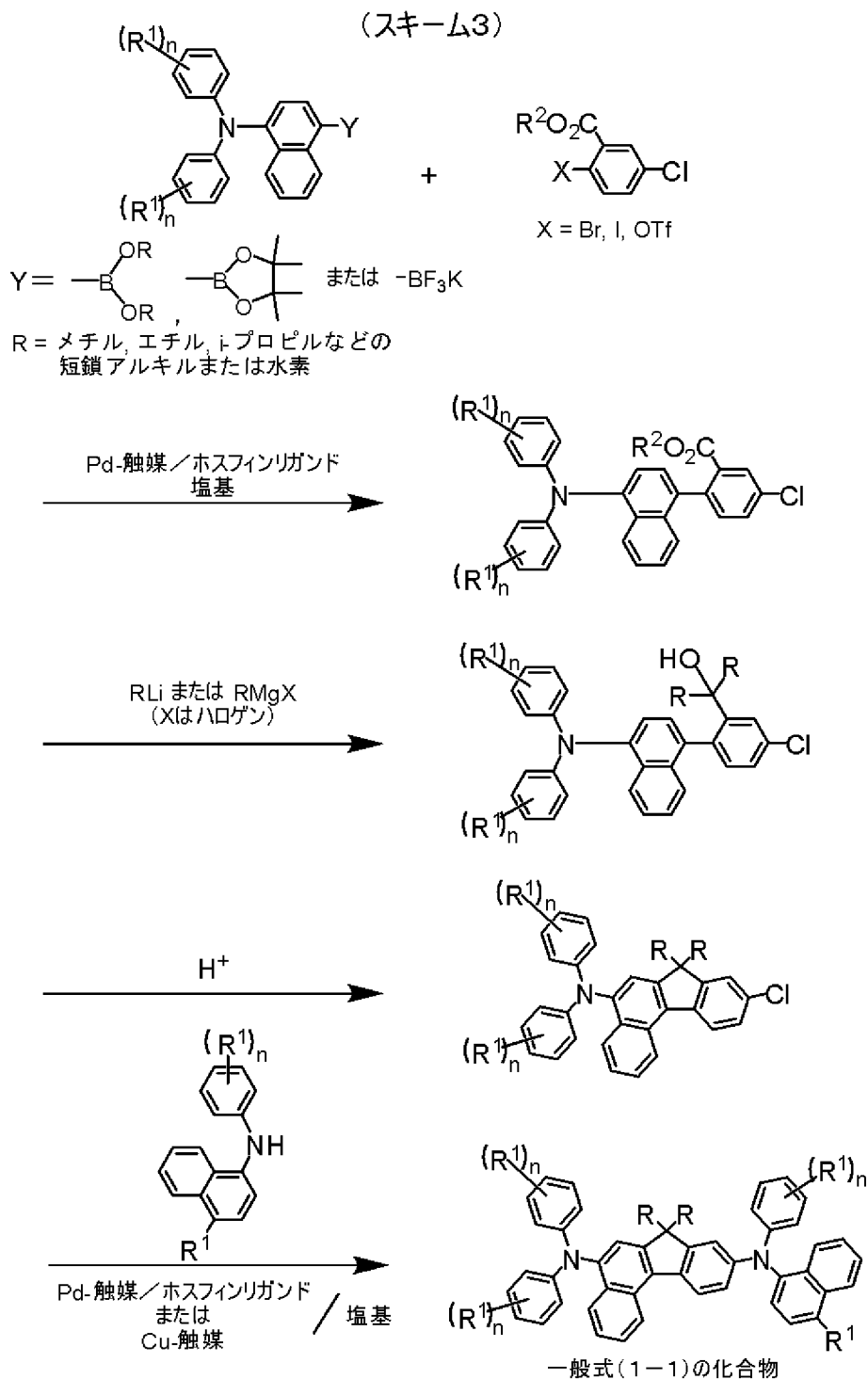
銅、臭化銅またはヨウ化銅などである。また、この反応で用いられる塩基の具体例は、Buchwald-Hartwig反応と同じものから選択することができる。さらに、Ullmann反応で用いられる溶媒の具体例は、ニトロベンゼン、ジクロロベンゼン、N, N-ジメチルホルムアミドなどである。

[0065] また、一般式(1)で表される化合物は、以下の反応を利用しても製造することができる(スキーム3)。なお、スキーム3の第一段目に示した反応は鈴木カップリングであり、反応させる2つの化合物におけるX基とY基とを交互に入れ替えても反応させることができる。さらに、この第一段目の反応において、鈴木カップリングではなく根岸カップリングを用いることもでき、この場合には、Y基を有する化合物としてボロン酸やボロン酸エステルの代わりに塩化亜鉛錯体を用いる。また、この根岸カップリングの場合も上記と同様に、X基とY基とを交互に入れ替えても反応させることができる。なお、各スキーム中のR、R¹およびnは、それぞれ一般式(1)中で用いられるものに対応する。

[0066] スキーム2と同様に、例として一般式(1-1)で表される化合物の合成例を示したが、出発原料のトリアリールアミン誘導体を適宜変更することにより一般式(1-2)で表される化合物も合成できる。

[0067]

[化29]



[0068] また、本発明の化合物には、少なくとも一部の水素原子が重水素で置換されているものも含まれるが、このような化合物は所望の箇所が重水素化された原料を用いることで、上記と同様に合成することができる。

[0069] 3. 有機電界発光素子

本発明に係るベンゾフルオレン化合物は、例えば、有機電界発光素子の材料として用いることができる。

この実施形態に係る有機電界発光素子について図面に基づいて詳細に説明する。図１は、本実施形態に係る有機電界発光素子を示す概略断面図である。

[0070] <有機電界発光素子の構造>

図１に示された有機電界発光素子１００は、基板１０１と、基板１０１上に設けられた陽極１０２と、陽極１０２の上に設けられた正孔注入層１０３と、正孔注入層１０３の上に設けられた正孔輸送層１０４と、正孔輸送層１０４の上に設けられた発光層１０５と、発光層１０５の上に設けられた電子輸送層１０６と、電子輸送層１０６の上に設けられた電子注入層１０７と、電子注入層１０７の上に設けられた陰極１０８とを有する。

[0071] なお、有機電界発光素子１００は、作製順序を逆にして、例えば、基板１０１と、基板１０１上に設けられた陰極１０８と、陰極１０８の上に設けられた電子注入層１０７と、電子注入層１０７の上に設けられた電子輸送層１０６と、電子輸送層１０６の上に設けられた発光層１０５と、発光層１０５の上に設けられた正孔輸送層１０４と、正孔輸送層１０４の上に設けられた正孔注入層１０３と、正孔注入層１０３の上に設けられた陽極１０２とを有する構成としてもよい。

[0072] 上記各層すべてがなくてはならないわけではなく、最小構成単位を陽極１０２と発光層１０５と陰極１０８とからなる構成として、正孔注入層１０３、正孔輸送層１０４、電子輸送層１０６および電子注入層１０７は任意に設けられる層である。また、上記各層は、それぞれ単一層からなってもよいし、複数層からなってもよい。

[0073] 有機電界発光素子を構成する層の態様としては、上述する「基板／陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極」の構成態様の他に、「基板／陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極」、「基板／陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極」、

陰極」、「基板／陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極」、「基板／陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極」、「基板／陽極／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極」、「基板／陽極／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極」、「基板／陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極」、「基板／陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極」、「基板／陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／陰極」、「基板／陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極」、「基板／陽極／正孔注入層／発光層／陰極」、「基板／陽極／正孔輸送層／発光層／陰極」、「基板／陽極／発光層／電子輸送層／陰極」、「基板／陽極／発光層／電子注入層／陰極」、「基板／陽極／発光層／陰極」の構成態様であってもよい。

[0074] <有機電界発光素子における基板>

基板101は、有機電界発光素子100の支持体となるものであり、通常、石英、ガラス、金属、プラスチックなどが用いられる。基板101は、目的に応じて板状、フィルム状またはシート状に形成され、例えば、ガラス板、金属板、金属箔、プラスチックフィルムまたはプラスチックシートなどが用いられる。なかでも、ガラス板、およびポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂製の板が好ましい。ガラス基板であれば、ソーダライムガラスや無アルカリガラスなどが用いられ、また、厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、例えば、0.2mm以上あればよい。厚さの上限値としては、例えば、2mm以下、好ましくは1mm以下である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、 SiO_2 などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用することができる。また、基板101には、ガスバリア性を高めるために、少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜などのガスバリア膜を設けてもよく、特にガスバリア性が低い合成樹脂製の板、フィルムまたはシートを基板101として用いる場合にはガスバリア膜を設けるのが好ましい。

。

[0075] <有機電界発光素子における陽極>

陽極 102 は、発光層 105 へ正孔を注入する役割を果たすものである。
なお、陽極 102 と発光層 105 との間に正孔注入層 103 および／または正孔輸送層 104 が設けられている場合には、これらを介して発光層 105 へ正孔を注入することになる。

[0076] 陽極 102 を形成する材料としては、無機化合物および有機化合物があげられる。無機化合物としては、例えば、金属（アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、クロムなど）、金属酸化物（インジウムの酸化物、スズの酸化物、インジウムスズ酸化物（ITO）など）、ハロゲン化金属（ヨウ化銅など）、硫化銅、カーボンブラック、ITO ガラスやネサガラスなどがあげられる。有機化合物としては、例えば、ポリ（3-メチルチオフェン）などのポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどがあげられる。その他、有機電界発光素子の陽極として用いられている物質の中から適宜選択して用いることができる。

[0077] 透明電極の抵抗は、発光素子の発光に十分な電流が供給できさえすれば特に限定されないが、発光素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば、 $300\ \Omega/\square$ 以下の ITO 基板であれば素子電極として機能するが、現在では $10\ \Omega/\square$ 程度の基板の供給も可能になっていることから、例えば $100\sim5\ \Omega/\square$ 、好ましくは $50\sim5\ \Omega/\square$ の低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITO の厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常 $100\sim300\text{ nm}$ の間で用いられることが多い。

[0078] <有機電界発光素子における正孔注入層、正孔輸送層>

正孔注入層 103 は、陽極 102 から移動してくる正孔を、効率よく発光層 105 内または正孔輸送層 104 内に注入する役割を果たすものである。
正孔輸送層 104 は、陽極 102 から注入された正孔または陽極 102 から正孔注入層 103 を介して注入された正孔を、効率よく発光層 105 に輸送する役割を果たすものである。正孔注入層 103 および正孔輸送層 104 は

、それぞれ、正孔注入・輸送材料の一種または二種以上を積層、混合するか、正孔注入・輸送材料と高分子結着剤の混合物により形成される。また、正孔注入・輸送材料に塩化鉄（III）のような無機塩を添加して層を形成してもよい。

[0079] 正孔注入・輸送性物質としては電界を与えられた電極間において正極からの正孔を効率よく注入・輸送することが必要で、正孔注入効率が高く、注入された正孔を効率よく輸送することが望ましい。そのためにはイオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが好ましい。

[0080] 正孔注入層 103 および正孔輸送層 104 を形成する材料としては、光導電材料において、正孔の電荷輸送材料として従来から慣用されている化合物、p 型半導体、有機電界発光素子の正孔注入層および正孔輸送層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。それらの具体例は、カルバゾール誘導体（N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなど）、ビス（N-アリールカルバゾール）またはビス（N-アルキルカルバゾール）などのビスカルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体（芳香族第3級アミノを主鎖あるいは側鎖に持つポリマー、1,1'-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（3-メチルフェニル）-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-4,4'-ジアミノビフェニル（以下、NPDと略記する。）、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（3-メチルフェニル）-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン、4,4',4''-トリス（3-メチルフェニル（フェニル）アミノ）トリフェニルアミンなどのトリフェニルアミン誘導体、スターバーストアミン誘導体など）、スチルベン誘導体、フタロシアニン誘導体（無金属、銅フタロシアニンなど）、ピラゾリン誘導体、ヒドラゾ

ン系化合物、ベンゾフラン誘導体やチオフェン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ポルフィリン誘導体などの複素環化合物、ポリシランなどである。ポリマー系では上記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾールおよびポリシランなどが好ましいが、発光素子の作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。

[0081] また、有機半導体の導電性は、そのドーピングにより、強い影響を受けることも知られている。このような有機半導体マトリックス物質は、電子供与性の良好な化合物、または電子受容性の良好な化合物から構成されている。電子供与物質のドーピングのために、テトラシアノキノンジメタン (TCNQ) または 2, 3, 5, 6-テトラフルオロテトラシアノー 1, 4-ベンゾキノンジメタン (F4TCNQ) などの強い電子受容体が知られている (例えば、文献「M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 73(22), 3202-3204(1998)」および文献「J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 73 (6), 729-731 (1998)」を参照)。これらは、電子供与型ベース物質 (正孔輸送物質) における電子移動プロセスによって、いわゆる正孔を生成する。正孔の数および移動度によって、ベース物質の伝導性が、かなり大きく変化する。正孔輸送特性を有するマトリックス物質としては、例えばベンジジン誘導体 (TPD など) またはスターバーストアミン誘導体 (TDATA など)、あるいは、特定の金属フタロシアニン (特に、亜鉛フタロシアニン $ZnPC$ など) が知られている (特開 2005-167175 号公報)。

[0082] <有機電界発光素子における発光層>

発光層 105 は、電界を与えられた電極間において、陽極 102 から注入された正孔と、陰極 108 から注入された電子とを再結合させることにより発光するものである。発光層 105 を形成する材料としては、正孔と電子との再結合によって励起されて発光する化合物 (発光性化合物) であればよく、安定な薄膜形状を形成することができ、かつ、固体状態で強い発光 (蛍光

および／または蛍光) 効率を示す化合物であるのが好ましい。

[0083] 発光層は単一層でも複数層からなってもどちらでもよく、それぞれ発光材料(ホスト材料、ドーパント材料)により形成され、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。すなわち、発光層の各層において、ホスト材料もしくはドーパント材料のみが発光してもよいし、ホスト材料とドーパント材料がともに発光してもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパントの使用量はドーパントによって異なり、そのドーパントの特性に合わせて決めれば良い。ドーパントの使用量の目安は、好ましくは発光材料全体の0.001～50重量%であり、より好ましくは0.1～10重量%であり、さらに好ましくは1～5重量%である。ドーピング方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着してもよい。

[0084] ホスト材料としては、特に限定されるものではないが、以前から発光体として知られていたアントラセンやピレンなどの縮合環誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムをはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ピロロピロール誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体が好適に用いられる。

[0085] その他、ホスト材料としては、化学工業2004年6月号13頁、および、それにあげられた参考文献などに記載された化合物などの中から適宜選択して用いることができる。

[0086] ホスト材料の使用量は、好ましくは発光材料全体の50～99.999重

量%であり、より好ましくは80～99.95重量%であり、さらに好ましくは90～99.9重量%である。

[0087] また、ドーパント材料としては、上記一般式(1)のベンゾフルオレン化合物を用いることができ、特に上記一般式(1-1)や上記一般式(1-2)で表される化合物、さらには上記式(1-1-1)～式(1-1-40)や上記式(1-2-1)～式(1-2-40)で表される化合物を用いることが好ましい。上記一般式(1)で表されるベンゾフルオレン化合物のドーパント材料としての使用量は、好ましくは発光材料全体の0.001～50重量%であり、より好ましくは0.05～20重量%であり、さらに好ましくは0.1～10重量%である。ドーピング方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着してもよい。

[0088] また、その他のドーパント材料も同時に使用できる。その他のドーパント材料としては、特に限定されるものではなく、既知の化合物を用いることができ、所望の発光色に応じて様々な材料の中から選択することができる。具体的には、例えば、フェナンスレン、アントラセン、ピレン、テトラセン、ペンタセン、ペリレン、ナフトピレン、ジベンゾピレンおよびルブレンなどの縮合環誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン誘導体、チオフェン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体(特開平1-245087号公報)、ビススチリルアリーレン誘導体(特開平2-247278号公報)、ジアザインダセン誘導体、フラン誘導体、ベンゾフラン誘導体、フェニルイソベンゾフラン、ジメシチルイソベンゾフラン、ジ(2-メチルフェニル)イソベンゾフラン、ジ(2-トリフルオロメチルフェニル)イソベンゾフラン、フェニルイ

ソベンゾフランなどのイソベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、7-ジアルキルアミノクマリン誘導体、7-ピペリジノクマリン誘導体、7-ヒドロキシクマリン誘導体、7-メトキシクマリン誘導体、7-アセトキシクマリン誘導体、3-ベンゾチアゾリルクマリン誘導体、3-ベンゾイミダゾリルクマリン誘導体、3-ベンゾオキサゾリルクマリン誘導体などのクマリン誘導体、ジシアノメチレンピラン誘導体、ジシアノメチレンチオピラン誘導体、ポリメチン誘導体、シアニン誘導体、オキソベンゾアンスラセン誘導体、キサントゲン誘導体、ローダミン誘導体、フルオレセイン誘導体、ピリリウム誘導体、カルボスチリル誘導体、アクリジン誘導体、オキサジン誘導体、フェニレンオキサイド誘導体、キナクリドン誘導体、キナゾリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、フロピリジン誘導体、1, 2, 5-チアジアゾロピレン誘導体、ピロメテン誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、スクアリリウム誘導体、ビオラントロン誘導体、フェナジン誘導体、アクリドン誘導体およびデアザフラビン誘導体などがあげられる。

[0089] 発色光ごとに例示すると、青～青緑色ドーパント材料としては、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、トリフェニレン、ペリレン、フルオレン、インデンなどの芳香族炭化水素化合物やその誘導体、フラン、ピロール、チオフェン、シロール、9-シラフルオレン、9, 9'-スピロビシラフルオレン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、インドール、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、イミダゾピリジン、フェナントロリン、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、チオキサントゲンなどの芳香族複素環化合物やその誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、クマリン誘導体、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体およびその金属錯体およびN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンに代表される芳香族アミン誘導体などがあげられる。

[0090] また、緑～黄色ドーパント材料としては、クマリン誘導体、フタルイミド誘導体、ナフタルイミド誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、アクリドン誘導体、キナクリドン誘導体およびルブレンなどのナフタセン誘導体などがあげられ、さらに上記青～青緑色ドーパント材料として例示した化合物に、アリール、ヘテロアリール、アリールビニル、アミノ、シアノなど長波長化を可能とする置換基を導入した化合物も好適な例としてあげられる。

[0091] さらに、橙～赤色ドーパント材料としては、ビス（ジイソプロピルフェニル）ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのナフタルイミド誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とするEu錯体などの希土類錯体、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピランやその類縁体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ローダミン化合物、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体、フェノキサジン誘導体、オキサジン誘導体、キナゾリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、スクアリリウム誘導体、ビオラントロン誘導体、フェナジン誘導体、フェノキサゾン誘導体およびチアジアゾロピレン誘導体などあげられ、さらに上記青～青緑色および緑～黄色ドーパント材料として例示した化合物に、アリール、ヘテロアリール、アリールビニル、アミノ、シアノなど長波長化を可能とする置換基を導入した化合物も好適な例としてあげられる。さらに、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（III）に代表されるイリジウムや白金を中心金属とした燐光性金属錯体も好適な例としてあげられる。

[0092] 本発明の発光層用材料に適したドーパント材料としては、上述するドーパント材料の中でも、上記一般式（1）で表されるベンゾフルオレン化合物が最適であり、同時に使用できるドーパント材料としては、ペリレン誘導体、ボラン誘導体、アミン含有スチリル誘導体、芳香族アミン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、イリジウム錯体または白金錯体が好ましい。

[0093] ペリレン誘導体としては、例えば、3, 10-ビス(2, 6-ジメチルフェニル)ペリレン、3, 10-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ペリレン、3, 10-ジフェニルペリレン、3, 4-ジフェニルペリレン、2, 5, 8, 11-テトラ-*t*-ブチルペリレン、3, 4, 9, 10-テトラフェニルペリレン、3-(1'-ピレニル)-8, 11-ジ(*t*-ブチル)ペリレン、3-(9'-アントリル)-8, 11-ジ(*t*-ブチル)ペリレン、3, 3'-ビス(8, 11-ジ(*t*-ブチル)ペリレニル)などがあげられる。

また、特開平11-97178号公報、特開2000-133457号公報、特開2000-26324号公報、特開2001-267079号公報、特開2001-267078号公報、特開2001-267076号公報、特開2000-34234号公報、特開2001-267075号公報、および特開2001-217077号公報などに記載されたペリレン誘導体を用いてもよい。

[0094] ボラン誘導体としては、例えば、1，8-ジフェニル-10-（ジメシチルボリル）アントラセン、9-フェニル-10-（ジメシチルボリル）アントラセン、4-（9'-アントリル）ジメシチルボリルナフタレン、4-（10'-フェニル-9'-アントリル）ジメシチルボリルナフタレン、9-（ジメシチルボリル）アントラセン、9-（4'-ビフェニリル）-10-（ジメシチルボリル）アントラセン、9-（4'-（N-カルバゾリル）フェニル）-10-（ジメシチルボリル）アントラセンなどがあげられる。

また、国際公開第2000/40586号パンフレットなどに記載されたボラン誘導体を用いてもよい。

[0095] アミン含有スチリル誘導体としては、例えば、N， N， N' ， N' -テトラ（４-ビフェニル）-４、 ４'-ジアミノスチルベン、 N， N， N' ， N' -テトラ（１-ナフチル）-４、 ４'-ジアミノスチルベン、 N， N， N' ， N' -テトラ（２-ナフチル）-４、 ４'-ジアミノスチルベン、 N， N' -ジ（２-ナフチル）-N， N' -ジフェニル-４、 ４'-ジアミノスチルベン、 N， N' -ジ（９-フェナントリル）-N， N' -ジフェニル-４、 ４'-ジアミノスチルベン、 ４、 ４'-ビス〔４''-ビス（ジフェニ

ルアミノ) スチリル] - ビフェニル、1, 4 - ビス [4' - ビス (ジフェニルアミノ) スチリル] - ベンゼン、2, 7 - ビス [4' - ビス (ジフェニルアミノ) スチリル] - 9, 9 - ジメチルフルオレン、4, 4' - ビス (9 - エチル - 3 - カルバゾビニレン) - ビフェニル、4, 4' - ビス (9 - フェニル - 3 - カルバゾビニレン) - ビフェニルなどがあげられる。また、特開2003-347056号公報、および特開2001-307884号公報などに記載されたアミン含有スチリル誘導体を用いてもよい。

[0096] 芳香族アミン誘導体としては、例えば、N, N, N, N - テトラフェニルアントラセン - 9, 10 - ジアミン、9, 10 - ビス (4 - ジフェニルアミノ - フェニル) アントラセン、9, 10 - ビス (4 - ジ (1 - ナフチルアミノ) フェニル) アントラセン、9, 10 - ビス (4 - ジ (2 - ナフチルアミノ) フェニル) アントラセン、10 - ジ - p - トリルアミノ - 9 - (4 - ジ - p - トリルアミノ - 1 - ナフチル) アントラセン、10 - ジフェニルアミノ - 9 - (4 - ジフェニルアミノ - 1 - ナフチル) アントラセン、10 - ジフェニルアミノ - 9 - (6 - ジフェニルアミノ - 2 - ナフチル) アントラセン、[4 - (4 - ジフェニルアミノ - フェニル) ナフタレン - 1 - イル] - ジフェニルアミン、[6 - (4 - ジフェニルアミノ - フェニル) ナフタレン - 2 - イル] - ジフェニルアミン、4, 4' - ビス [4 - ジフェニルアミノナフタレン - 1 - イル] ビフェニル、4, 4' - ビス [6 - ジフェニルアミノナフタレン - 2 - イル] ビフェニル、4, 4'' - ビス [4 - ジフェニルアミノナフタレン - 1 - イル] - p - テルフェニル、4, 4'' - ビス [6 - ジフェニルアミノナフタレン - 2 - イル] - p - テルフェニルなどがあげられる。

また、特開2006-156888号公報などに記載された芳香族アミン誘導体を用いてもよい。

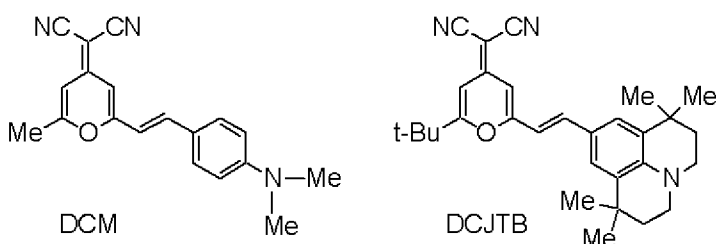
[0097] クマリン誘導体としては、クマリン - 6、クマリン - 3 3 4 などがあげられる。

また、特開2004-43646号公報、特開2001-76876号公報、および特開平6-298

758号公報などに記載されたクマリン誘導体を用いてもよい。

[0098] ピラン誘導体としては、下記のDCM、DCJTBなどがあげられる。

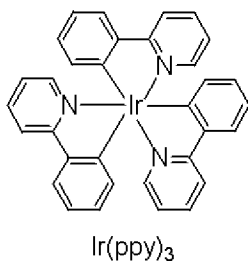
[化30]



また、特開2005-126399号公報、特開2005-097283号公報、特開2002-234892号公報、特開2001-220577号公報、特開2001-081090号公報、および特開2001-052869号公報などに記載されたピラン誘導体を用いてもよい。

[0099] イリジウム錯体としては、下記のIr(ppy)₃などがあげられる。

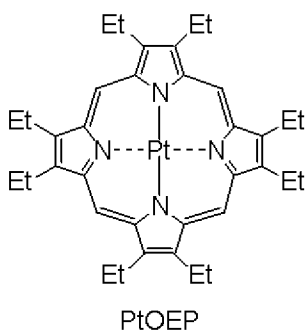
[化31]



また、特開2006-089398号公報、特開2006-080419号公報、特開2005-298483号公報、特開2005-097263号公報、および特開2004-111379号公報などに記載されたイリジウム錯体を用いてもよい。

[0100] 白金錯体としては、下記のPtOEPなどがあげられる。

[化32]



また、特開2006-190718号公報、特開2006-128634号公報、特開2006-093542

号公報、特開2004-335122号公報、および特開2004-331508号公報などに記載された白金錯体を用いてもよい。

[0101] その他、ドーパントとしては、化学工業2004年6月号13頁、および、それにあげられた参考文献などに記載された化合物などの中から適宜選択して用いることができる。

[0102] <有機電界発光素子における電子注入層、電子輸送層>

電子注入層107は、陰極108から移動してくる電子を、効率よく発光層105内または電子輸送層106内に注入する役割を果たすものである。電子輸送層106は、陰極108から注入された電子または陰極108から電子注入層107を介して注入された電子を、効率よく発光層105に輸送する役割を果たすものである。電子輸送層106および電子注入層107は、それぞれ、電子輸送・注入材料の一種または二種以上を積層、混合するか、電子輸送・注入材料と高分子結着剤の混合物により形成される。

[0103] 電子注入・輸送層とは、陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送することを司る層であり、電子注入効率が高く、注入された電子を効率よく輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが好ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たす場合には、電子輸送能力がそれ程高くなくても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料と同等に有する。したがって、本実施形態における電子注入・輸送層は、正孔の移動を効率よく阻止できる層の機能も含まれてもよい。

[0104] 電子輸送層および電子注入層に用いられる材料としては、光導電材料において電子伝達化合物として従来から慣用されている化合物、有機電界発光素子の電子注入層および電子輸送層に使用されている公知の化合物の中から任意に選択して用いることができる。

[0105] 具体的には、ピリジン誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、

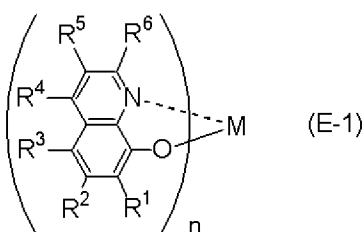
フェナントロリン誘導体、ペリノン誘導体、クマリン誘導体、ナフタルイミド誘導体、アントラキノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ペリレン誘導体、チオフェン誘導体、チアジアゾール誘導体、キノキサリン誘導体、キノキサリン誘導体のポリマー、ベンザゾール類化合物、ピラゾール誘導体、パーフルオロ化フェニレン誘導体、トリアジン誘導体、ピラジン誘導体、イミダゾピリジン誘導体、ボラン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアジアゾール誘導体、キノリン誘導体、アルダジン誘導体、カルバゾール誘導体、インドール誘導体、リンオキサイド誘導体、ビススチリル誘導体などがあげられる。また、オキサジアゾール誘導体（1, 3-ビス〔（4-tert-ブチルフェニル）1, 3, 4-オキサジアゾリル〕フェニレンなど）、トリアゾール誘導体（N-ナフチル-2, 5-ジフェニル-1, 3, 4-トリアゾールなど）、ベンゾキノリン誘導体（2, 2'-ビス（ベンゾ[h]キノリン-2-イル）-9, 9'-スピロビフルオレンなど）、ベンゾイミダゾール誘導体（トリス（N-フェニルベンゾイミダゾール-2-イル）ベンゼンなど）、ビピリジン誘導体、テルピリジン誘導体（1, 3-ビス（4'-（2, 2': 6' 2''-テルピリジニル））ベンゼンなど）、ナフチリジン誘導体（ビス（1-ナフチル）-4-（1, 8-ナフチリジン-2-イル）フェニルホスフィンオキサイドなど）などがあげられる。これらの材料は単独でも用いられるが、異なる材料と混合して使用しても構わない。

[0106] また、電子受容性窒素を有する金属錯体を用いることもでき、例えば、キノリノール系金属錯体やヒドロキシフェニルオキサゾール錯体などのヒドロキシアゾール錯体、アゾメチン錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体およびベンゾキノリン金属錯体などがあげられる。これらの材料は単独でも用いられるが、異なる材料と混合して使用しても構わない。

[0107] 上述した材料の中でも、キノリノール系金属錯体、ピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ボラン誘導体またはベンゾイミダゾール誘導体が好ましい。

[0108] キノリノール系金属錯体は、下記一般式（E-1）で表される化合物である。

[化33]



式中、 $R^1 \sim R^6$ は水素または置換基であり、 M はLi、Al、Ga、BeまたはZnであり、 n は1～3の整数である。

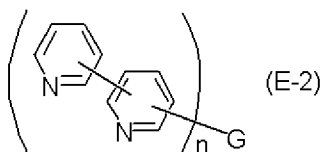
[0109] キノリノール系金属錯体の具体例としては、8-キノリノールリチウム、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（4-メチル-8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（3, 4-ジメチル-8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（4, 5-ジメチル-8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（4, 6-ジメチル-8-キノリノラート）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（フェノラート）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（2-メチルフェノラート）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（3-メチルフェノラート）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（4-メチルフェノラート）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（2-フェニルフェノラート）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（3-フェニルフェノラート）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（4-フェニルフェノラート）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（2, 3-ジメチルフェノラート）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（2, 6-ジメチルフェノラート）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（3, 4-ジメチルフェノラート）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（3, 5-ジメチルフェノラート）アルミニウム、ビス（2-メチル

ー8ーキノリノラート) (3, 5ージートーブチルフェノラート) アルミニウム、ビス(2ーメチルー8ーキノリノラート) (2, 6ージフェニルフェノラート) アルミニウム、ビス(2ーメチルー8ーキノリノラート) (2, 4, 6ートリフェニルフェノラート) アルミニウム、ビス(2ーメチルー8ーキノリノラート) (2, 4, 6ートリメチルフェノラート) アルミニウム、ビス(2ーメチルー8ーキノリノラート) (2, 4, 5, 6ーテトラメチルフェノラート) アルミニウム、ビス(2ーメチルー8ーキノリノラート) (1ーナフトラート) アルミニウム、ビス(2ーメチルー8ーキノリノラート) (2ーナフトラート) アルミニウム、ビス(2, 4ージメチルー8ーキノリノラート) (2ーフェニルフェノラート) アルミニウム、ビス(2, 4ージメチルー8ーキノリノラート) (3ーフェニルフェノラート) アルミニウム、ビス(2, 4ージメチルー8ーキノリノラート) (4ーフェニルフェノラート) アルミニウム、ビス(2, 4ージメチルー8ーキノリノラート) (3, 5ージメチルフェノラート) アルミニウム、ビス(2, 4ージメチルー8ーキノリノラート) (3, 5ージートーブチルフェノラート) アルミニウム、ビス(2ーメチルー8ーキノリノラート) アルミニウムー μ ーオキソービス(2ーメチルー8ーキノリノラート) アルミニウム、ビス(2, 4ージメチルー8ーキノリノラート) アルミニウムー μ ーオキソービス(2, 4ージメチルー8ーキノリノラート) アルミニウム、ビス(2ーメチルー4ーエチルー8ーキノリノラート) アルミニウムー μ ーオキソービス(2ーメチルー4ーエチルー8ーキノリノラート) アルミニウム、ビス(2ーメチルー4ーメトキシー8ーキノリノラート) アルミニウムー μ ーオキソービス(2ーメチルー4ーメトキシー8ーキノリノラート) アルミニウム、ビス(2ーメチルー5ーシアノー8ーキノリノラート) アルミニウムー μ ーオキソービス(2ーメチルー5ーシアノー8ーキノリノラート) アルミニウム、ビス(2ーメチルー5ートリフルオロメチルー8ーキノリノラート) アルミニウムー μ ーオキソービス(2ーメチルー5ートリフルオロメチルー8ーキノリノラート) アルミニウム、ビス(10ーヒドロキシベンゾ[h]キノリン) ベ

リリウムなどがあげられる。

[0110] ピリジン誘導体は、下記一般式（E-2）で表される化合物である。

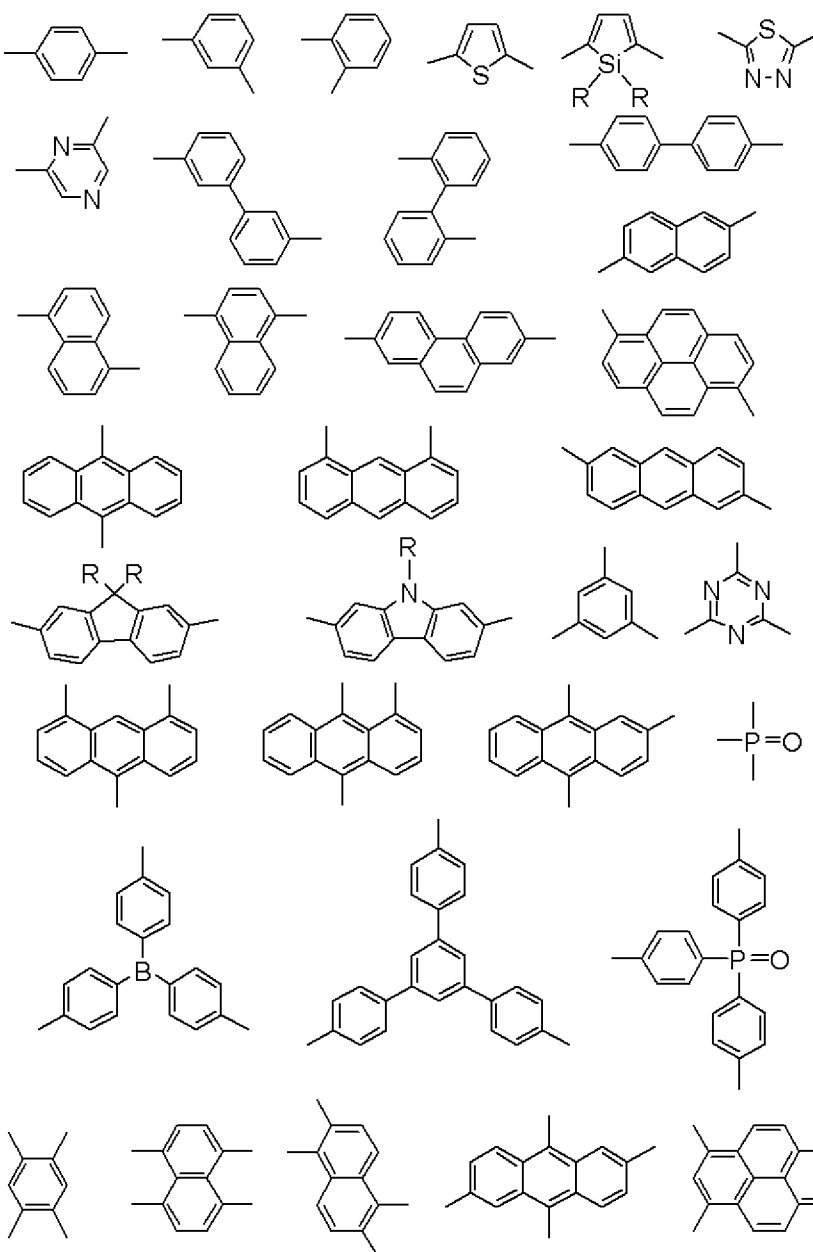
[化34]



式中、Gは単なる結合手またはn価の連結基を表し、nは2～8の整数である。また、ピリジンーピリジンまたはピリジンーGの結合に用いられない炭素原子は置換されていてもよい。

[0111] 一般式（E-2）のGとしては、例えば、以下の構造式のものがあげられる。なお、下記構造式中のRは、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、イソプロピル、シクロヘキシル、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、ビフェニリルまたはテルフェニリルである。

[化35]

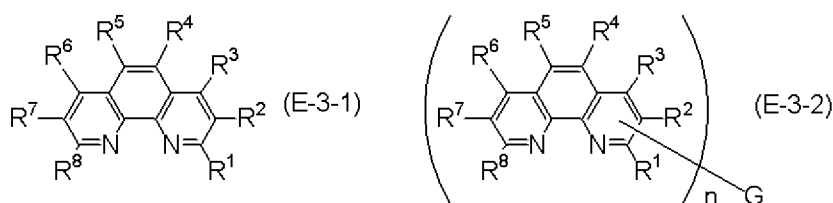


[0112] ピリジン誘導体の具体例としては、2, 5-ビス(2, 2'-ビピリジン-6-イル)-1, 1-ジメチル-3, 4-ジフェニルシロール、2, 5-ビス(2, 2'-ビピリジン-6-イル)-1, 1-ジメチル-3, 4-ジメシチルシロール、2, 5-ビス(2, 2'-ビピリジン-5-イル)-1, 1-ジメチル-3, 4-ジフェニルシロール、2, 5-ビス(2, 2'-ビピリジン-5-イル)-1, 1-ジメチル-3, 4-ジメシチルシロール、9, 10-ジ(2, 2'-ビピリジン-6-イル)アントラセン、9, 1

0-ジ (2, 2'-ビピリジン-5-イル) アントラセン、9, 10-ジ (2, 3'-ビピリジン-6-イル) アントラセン、9, 10-ジ (2, 3'-ビピリジン-5-イル) アントラセン、9, 10-ジ (2, 3'-ビピリジン-6-イル) -2-フェニルアントラセン、9, 10-ジ (2, 3'-ビピリジン-5-イル) -2-フェニルアントラセン、9, 10-ジ (2, 2'-ビピリジン-6-イル) -2-フェニルアントラセン、9, 10-ジ (2, 2'-ビピリジン-5-イル) -2-フェニルアントラセン、9, 10-ジ (2, 4'-ビピリジン-6-イル) -2-フェニルアントラセン、9, 10-ジ (2, 4'-ビピリジン-5-イル) -2-フェニルアントラセン、9, 10-ジ (3, 4'-ビピリジン-6-イル) -2-フェニルアントラセン、9, 10-ジ (3, 4'-ビピリジン-5-イル) -2-フェニルアントラセン、3, 4-ジフェニル-2, 5-ジ (2, 2'-ビピリジン-6-イル) チオフェン、3, 4-ジフェニル-2, 5-ジ (2, 3'-ビピリジン-5-イル) チオフェン、6' 6"-ジ (2-ピリジル) 2, 2' : 4' , 4" : 2" , 2" ' -クアテルピリジンなどがあげられる。

[0113] フェナントロリン誘導体は、下記一般式 (E-3-1) または (E-3-2) で表される化合物である。

[化36]



式中、 $R^1 \sim R^8$ は水素または置換基であり、隣接する基は互いに結合して縮合環を形成してもよく、 G は単なる結合手または n 個の連結基を表し、 n は2～8の整数である。また、一般式 (E-3-2) の G としては、例えば、ビピリジン誘導体の欄で説明したものと同一ものがあげられる。

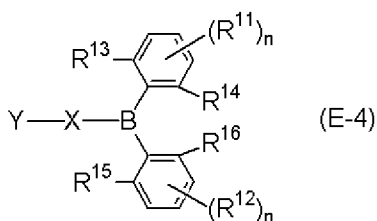
[0114] フェナントロリン誘導体の具体例としては、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、9, 10-ジ (1, 10-フェナントロリン-2-イ

ル) アントラセン、2, 6-ジ (1, 10-フェナントロリン-5-イル) ピリジン、1, 3, 5-トリ (1, 10-フェナントロリン-5-イル) ベンゼン、9, 9'-ジフルオロビス (1, 10-フェナントロリン-5-イル)、バソクプロインや1, 3-ビス (2-フェニル-1, 10-フェナントロリン-9-イル) ベンゼンなどがあげられる。

[0115] 特に、フェナントロリン誘導体を電子輸送層、電子注入層に用いた場合について説明する。長時間にわたって安定な発光を得るには、熱的安定性や薄膜形成性に優れた材料が望まれ、フェナントロリン誘導体の中でも、置換基自身が三次元的立体構造を有するか、フェナントロリン骨格とのあるいは隣接置換基との立体反発により三次元的立体構造を有するもの、あるいは複数のフェナントロリン骨格を連結したものが好ましい。さらに、複数のフェナントロリン骨格を連結する場合、連結ユニット中に共役結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香複素環を含んでいる化合物がより好ましい。

[0116] ボラン誘導体は、下記一般式 (E-4) で表される化合物であり、詳細には特開2007-27587号公報に開示されている。

[化37]

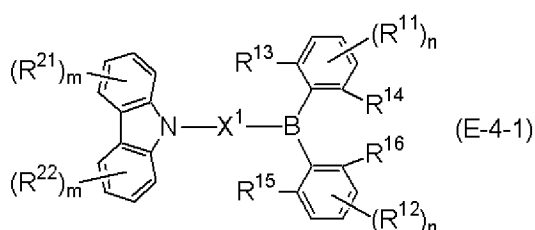


式中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素、アルキル、置換されていてもよいアリール、置換シリル、置換されていてもよい窒素含有複素環、またはシアノの少なくとも一つであり、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル、または置換されていてもよいアリールであり、 X は、置換されていてもよいアリーレンであり、 Y は、置換されていてもよい炭素数16以下のアリール、置換ボリル、または置換されていてもよいカルバゾールであり、そして、 n はそれぞれ独立して0~3の整数であ

る。

[0117] 上記一般式（E-4）で表される化合物の中でも、下記一般式（E-4-1）で表される化合物、さらに下記一般式（E-4-1-1）～（E-4-1-4）で表される化合物が好ましい。具体例としては、9-〔4-（4-ジメシチルボリルナフタレン-1-イル）フェニル〕カルバゾール、9-〔4-（4-ジメシチルボリルナフタレン-1-イル）ナフタレン-1-イル〕カルバゾールなどがあげられる。

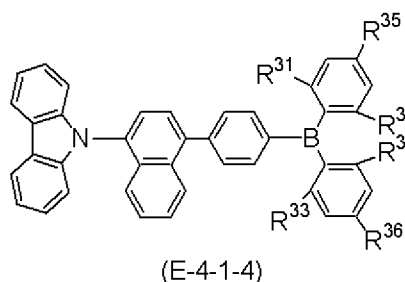
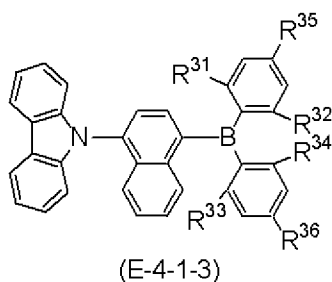
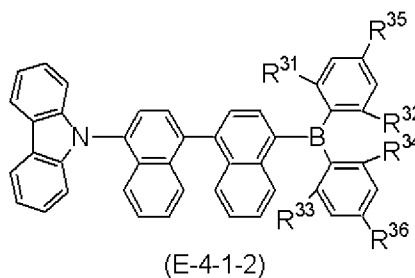
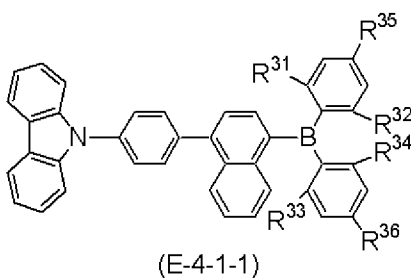
[化38]



式中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素、アルキル、置換されていてもよいアリール、置換シリル、置換されていてもよい窒素含有複素環、またはシアノの少なくとも一つであり、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル、または置換されていてもよいアリールであり、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素、アルキル、置換されていてもよいアリール、置換シリル、置換されていてもよい窒素含有複素環、またはシアノの少なくとも一つであり、 X^1 は、置換されていてもよい炭素数20以下のアリーレンであり、 n はそれぞれ独立して0～3の整数であり、そして、 m はそれぞれ独立して0～4の整数である。

[0118]

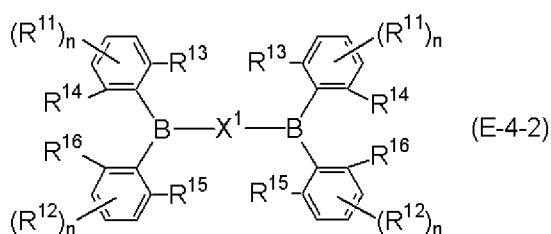
[化39]



各式中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して、メチル、イソプロピルまたはフェニルのいずれかであり、そして、 R^{35} および R^{36} は、それぞれ独立して、水素、メチル、イソプロピルまたはフェニルのいずれかである。

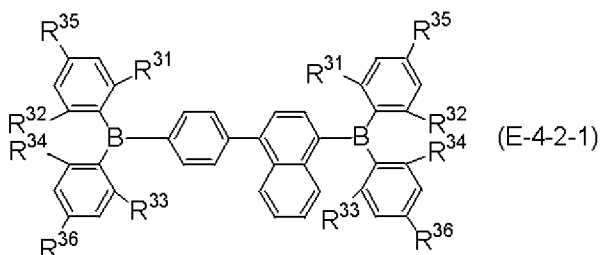
[0119] 上記一般式(E-4)で表される化合物の中でも、下記一般式(E-4-2)で表される化合物、さらに下記一般式(E-4-2-1)で表される化合物が好ましい。

[化40]



式中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素、アルキル、置換されていてもよいアリール、置換シリル、置換されていてもよい窒素含有複素環、またはシアノの少なくとも一つであり、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル、または置換されていてもよいアリールであり、 X^1 は、置換されていてもよい炭素数20以下のアリーレンであり、そして、 n はそれぞれ独立して0～3の整数である。

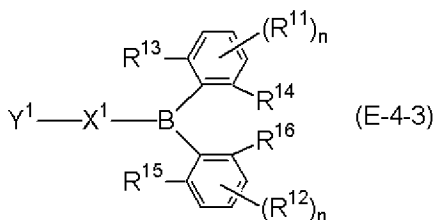
[0120] [化41]



式中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して、メチル、イソプロピルまたはフェニルのいずれかであり、そして、 R^{35} および R^{36} は、それぞれ独立して、水素、メチル、イソプロピルまたはフェニルのいずれかである。

[0121] 上記一般式(E-4)で表される化合物の中でも、下記一般式(E-4-3)で表される化合物、さらに下記一般式(E-4-3-1)または(E-4-3-2)で表される化合物が好ましい。

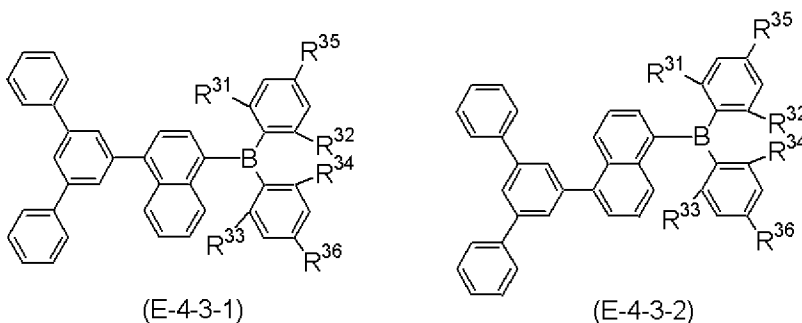
[化42]



式中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素、アルキル、置換されていてもよいアリール、置換シリル、置換されていてもよい窒素含有複素環、またはシアノの少なくとも一つであり、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル、または置換されていてもよいアリールであり、 X^1 は、置換されていてもよい炭素数10以下のアリーレンであり、 Y^1 は、置換されていてもよい炭素数14以下のアリールであり、そして、 n はそれぞれ独立して0～3の整数である。

[0122]

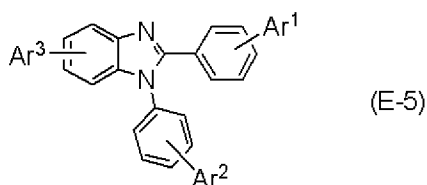
[化43]



各式中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して、メチル、イソプロピルまたはフェニルのいずれかであり、そして、 R^{35} および R^{36} は、それぞれ独立して、水素、メチル、イソプロピルまたはフェニルのいずれかである。

[0123] ベンゾイミダゾール誘導体は、下記一般式（E-5）で表される化合物である。

[化44]



式中、 $Ar^1 \sim Ar^3$ はそれぞれ独立に水素または置換されてもよい炭素数6～30のアリールである。特に、 Ar^1 が置換されてもよいアントリルであるベンゾイミダゾール誘導体が好ましい。

[0124] 炭素数6～30のアリールの具体例は、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、アセナフチレン-1-イル、アセナフチレン-3-イル、アセナフチレン-4-イル、アセナフチレン-5-イル、フルオレン-1-イル、フルオレン-2-イル、フルオレン-3-イル、フルオレン-4-イル、フルオレン-9-イル、フェナレン-1-イル、フェナレン-2-イル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、9-フェナントリル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、フルオランテン-1-イル、フルオランテン-2-イル、フルオランテン-3-イル、フルオランテン-7-イル、フルオランテン-8-イル、

トリフェニレン-1-イル、トリフェニレン-2-イル、ピレン-1-イル、ピレン-2-イル、ピレン-4-イル、クリセン-1-イル、クリセン-2-イル、クリセン-3-イル、クリセン-4-イル、クリセン-5-イル、クリセン-6-イル、ナфтаセン-1-イル、ナфтаセン-2-イル、ナфтаセン-5-イル、ペリレン-1-イル、ペリレン-2-イル、ペリレン-3-イル、ペンタセン-1-イル、ペンタセン-2-イル、ペンタセン-5-イル、ペンタセン-6-イルである。

[0125] ベンゾイミダゾール誘導体の具体例は、1-フェニル-2-(4-(10-フェニルアントラセン-9-イル)フェニル)-1H-ベンゾ[d]イミダゾール、2-(4-(10-(ナфтаレン-2-イル)アントラセン-9-イル)フェニル)-1-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール、2-(3-(10-(ナфтаレン-2-イル)アントラセン-9-イル)フェニル)-1-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール、5-(10-(ナфтаレン-2-イル)アントラセン-9-イル)-1,2-ジフェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール、1-(4-(10-(ナфтаレン-2-イル)アントラセン-9-イル)フェニル)-2-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール、2-(4-(9,10-ジ(ナфтаレン-2-イル)アントラセン-2-イル)フェニル)-1-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール、1-(4-(9,10-ジ(ナфтаレン-2-イル)アントラセン-2-イル)フェニル)-2-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール、5-(9,10-ジ(ナфтаレン-2-イル)アントラセン-2-イル)-1,2-ジフェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾールである。

[0126] 電子輸送層または電子注入層には、さらに、電子輸送層または電子注入層を形成する材料を還元できる物質を含んでいてもよい。この還元性物質は、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金

属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体および希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも1つを好適に使用することができる。

[0127] 好ましい還元性物質としては、Na（仕事関数2.36 eV）、K（同2.28 eV）、Rb（同2.16 eV）またはCs（同1.95 eV）などのアルカリ金属や、Ca（同2.9 eV）、Sr（同2.0～2.5 eV）またはBa（同2.52 eV）などのアルカリ土類金属が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性物質は、K、RbまたはCsのアルカリ金属であり、さらに好ましくはRbまたはCsであり、最も好ましいのはCsである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子輸送層または電子注入層を形成する材料への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9 eV以下の還元性物質として、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRb、またはCsとNaとKとの組み合わせが好ましい。Csを含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子輸送層または電子注入層を形成する材料への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

[0128] <有機電界発光素子における陰極>

陰極108は、電子注入層107および電子輸送層106を介して、発光層105に電子を注入する役割を果たすものである。

[0129] 陰極108を形成する材料としては、電子を有機層に効率よく注入できる物質であれば特に限定されないが、陽極102を形成する材料と同様のものを用いることができる。なかでも、スズ、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金、鉄、亜鉛、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムおよびマグネシウムなどの金属またはそれらの合金（マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、フッ化リチウム／アルミニウムなどのアルミニウム－リチウム合金など）などが好ましい。電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためには、リチウム、ナト

リウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかしながら、これらの低仕事関数金属は一般に大気中で不安定であることが多い。この点を改善するために、例えば、有機層に微量のリチウム、セシウムやマグネシウムをドーピングして、安定性の高い電極を使用する方法が知られている。その他のドーパントとしては、フッ化リチウム、フッ化セシウム、酸化リチウムおよび酸化セシウムのような無機塩も使用することができる。ただし、これらに限定されるものではない。

[0130] さらに、電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウムおよびインジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニアおよび窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子化合物などを積層することが、好ましい例としてあげられる。これらの電極の作製法も、抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティングおよびコーティングなど、導通を取ることができれば特に制限されない。

[0131] <各層で用いてもよい結着剤>

以上の正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層および電子注入層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル樹脂、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

[0132] <有機電界発光素子の作製方法>

有機電界発光素子を構成する各層は、各層を構成すべき材料を蒸着法、抵

抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、印刷法、スピンコート法またはキャスト法、コーティング法などの方法で薄膜とすることにより、形成することができる。このようにして形成された各層の膜厚については特に限定はなく、材料の性質に応じて適宜設定することができるが、通常 $2\text{ nm} \sim 5000\text{ nm}$ の範囲である。膜厚は通常、水晶共振式膜厚測定装置などで測定できる。蒸着法を用いて薄膜化する場合、その蒸着条件は、材料の種類、膜の目的とする結晶構造および会合構造などにより異なる。蒸着条件は一般的に、ボート加熱温度 $+50 \sim +400^\circ\text{C}$ 、真空度 $10^{-6} \sim 10^{-3}\text{ Pa}$ 、蒸着速度 $0.01 \sim 50\text{ nm/秒}$ 、基板温度 $-150 \sim +300^\circ\text{C}$ 、膜厚 $2\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で適宜設定することが好ましい。

[0133] 次に、有機電界発光素子を作製する方法の一例として、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／ホスト材料とドーパント材料からなる発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極からなる有機電界発光素子の作製法について説明する。適当な基板上に、陽極材料の薄膜を蒸着法などにより形成させて陽極を作製した後、この陽極上に正孔注入層および正孔輸送層の薄膜を形成させる。この上にホスト材料とドーパント材料を共蒸着し薄膜を形成させて発光層とし、この発光層の上に電子輸送層、電子注入層を形成させ、さらに陰極用物質からなる薄膜を蒸着法などにより形成させて陰極とすることにより、目的の有機電界発光素子を得られる。なお、上述の有機電界発光素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

[0134] このようにして得られた有機電界発光素子に直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として印加すればよく、電圧 $2 \sim 40\text{ V}$ 程度を印加すると、透明または半透明の電極側（陽極または陰極、および両方）より発光が観測できる。また、この有機電界発光素子は、パルス電流や交流電流を印加した場合にも発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

[0135] <有機電界発光素子の応用例>

また、本発明は、有機電界発光素子を備えた表示装置または有機電界発光

素子を備えた照明装置などにも応用することができる。

有機電界発光素子を備えた表示装置または照明装置は、本実施形態にかかる有機電界発光素子と公知の駆動装置とを接続するなど公知の方法によって製造することができ、直流駆動、パルス駆動、交流駆動など公知の駆動方法を適宜用いて駆動することができる。

[0136] 表示装置としては、例えば、カラーフラットパネルディスプレイなどのパネルディスプレイ、フレキシブルカラー有機電界発光（EL）ディスプレイなどのフレキシブルディスプレイなどがあげられる（例えば、特開平10-335066号公報、特開2003-321546号公報、特開2004-281086号公報など参照）。また、ディスプレイの表示方式としては、例えば、マトリクスおよび／またはセグメント方式などがあげられる。なお、マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

[0137] マトリクスとは、表示のための画素が格子状やモザイク状など二次元的に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状やサイズは用途によって決まる。例えば、パソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300 μ m以下の四角形の画素が用いられ、また、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法としては、線順次駆動方法やアクティブマトリックスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリックスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

[0138] セグメント方式（タイプ）では、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させることになる。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器など

の動作状態表示および自動車のパネル表示などがあげられる。

[0139] 照明装置としては、例えば、室内照明などの照明装置、液晶表示装置のバックライトなどがあげられる（例えば、特開２００３－２５７６２１号公報、特開２００３－２７７７４１号公報、特開２００４－１１９２１１号公報など参照）。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板および標識などに使用される。特に、液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトとしては、従来方式のものが蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であることを考えると、本実施形態に係る発光素子を用いたバックライトは薄型で軽量が特徴になる。

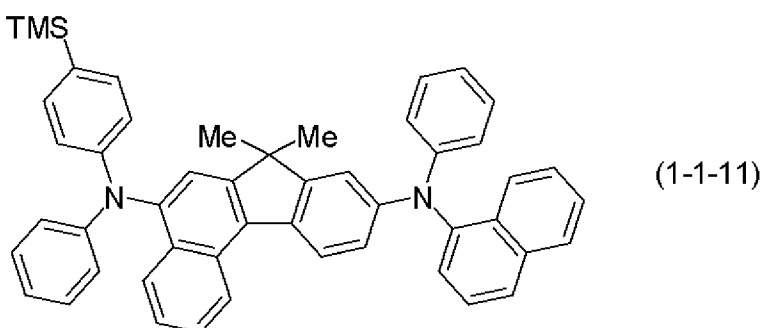
実施例

[0140] ＜ベンゾフルオレン化合物の合成例＞

以下、式（１－１－１１）、式（１－２－１１）、式（１－１－１）、式（１－２－１）および式（１－１－４６）で表される化合物の合成例について説明する。

[0141] [合成例１] 化合物（１－１－１１）の合成

[化45]



[0142] ＜メチル ５－クロロ－２－（ナフタレン－１－イル）ベンゾアートの合成＞

窒素雰囲気下、１－ナフタレンボロン酸（３８．０ｇ）、メチル ２－ブ
ロモ－５－クロロベンゾアート（５０．０ｇ）、Pd（PPh₃）₄（２．３

g)、リン酸カリウム(85.0 g)、トルエン(500 ml)、2-プロパノール(150 ml)および水(50 ml)の入ったフラスコを窒素雰囲気下、還流温度で2時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水を加え分液し、溶媒を減圧留去した。得られた油状物質をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン混合溶媒)で精製した。この際、「有機化学実験のてびき(1)―物質取扱法と分離精製法―」株式会社化学同人出版、94頁に記載の方法を参考にして、展開液中のトルエンの比率を徐々に増加させて目的物を溶出させた。溶出液を減圧留去し、メチル 5-クロロ-2-(ナフタレン-1-イル)ベンゾアート(58.3 g)を得た。

[0143] <2-(5-クロロ-2-(ナフタレン-1-イル)フェニルプロパン-2-オール)の合成>

窒素雰囲気下、メチル 5-クロロ-2-(ナフタレン-1-イル)ベンゾアート(58.0 g)を溶解したTHF(250 ml)溶液を氷浴で冷却し、その溶液に、メチルマグネシウムブロミドTHF溶液(1.1 M、300 ml)を滴下した。滴下終了後、氷浴を外し、30℃で3時間攪拌した。その後、氷浴で冷却し、塩化アンモニウム水溶液を加え、反応を停止し、約半量のTHFを減圧留去した。この溶液に酢酸エチルを加え、分液した後、溶媒を減圧留去した。得られた固体を活性アルミナカラムクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン混合溶媒)で精製した。この際、展開液中のトルエンの比率を徐々に増加させて目的物を溶出させた。次いで、溶出液を減圧留去した後、得られた固体をヘプタンで洗浄し、2-(5-クロロ-2-(ナフタレン-1-イル)フェニルプロパン-2-オール(43.0 g)を得た。

[0144] <9-クロロ-7,7-ジメチル-7H-ベンゾ[c]フルオレンの合成>

窒素雰囲気下、三臭化ホウ素ジエチルエーテル錯体(29.0 g)およびクロロホルム(400 ml)の入ったフラスコを氷浴で冷却し、そこに2-(5-クロロ-2-(ナフタレン-1-イル)フェニルプロパン-2-オール

ル（43.0 g）のクロロホルム溶液を滴下した。滴下終了後、氷浴を外し、室温で1時間攪拌した後、水を加え反応を停止した。次いで、炭酸水素ナトリウムを加え中和し、分液を行い、溶媒を減圧留去することで9-クロロ-7, 7-ジメチル-7H-ベンゾ[c]フルオレン（41.3 g）を得た。

[0145] <9-クロロ-5-ヨード-7, 7-ジメチル-7H-ベンゾ[c]フルオレンの合成>

9-クロロ-7, 7-ジメチル-7H-ベンゾ[c]フルオレン（41.3 g）、ヨウ素（3.9 g）、オルト過ヨウ素酸（2.6 g）、酢酸（200 ml）および硫酸（4 ml）の入ったフラスコを、窒素雰囲気下、100℃で4時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加え、反応を停止し、更に酢酸エチルを加えて分液した。溶媒を減圧留去し、得られた油状物質をシリカゲルショートカラム（展開液：トルエン）で精製した。更にシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：ヘプタン）で精製し、9-クロロ-5-ヨード-7, 7-ジメチル-7H-ベンゾ[c]フルオレン（8.1 g）を得た。

[0146] <9-クロロ-7, 7-ジメチル-N-フェニル-N-（4-（トリメチルシリル）フェニル）-7H-ベンゾ[c]フルオレン-5-アミンの合成>

N-フェニル-4-（トリメチルシリル）アニリン（0.67 g）、9-クロロ-5-ヨード-7, 7-ジメチル-7H-ベンゾ[c]フルオレン（4.0 g）、ジクロロビス（トリ-*o*-トリルホスフィン）パラジウム（I）（0.4 g）、ナトリウム-*t*-ブトキシド（0.50 g）および1, 2, 4-トリメチルベンゼン（30 ml）の入ったフラスコを窒素雰囲気下、140℃で6時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加え分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルクロマトグラフィー（展開液：トルエン／ヘプタン／酢酸エチル／トリエチルアミン＝5／95／1／1（容量比））で精製した。溶媒を減圧留去した後、得られた固体をヘプタンから再結晶して、9-クロロ-7, 7-ジメチル-N-フェニ

ルーN-(4-(トリメチルシリル)フェニル)-7H-ベンゾ[c]フルオレン-5-アミン(3.2g)を得た。

[0147] <化合物(1-1-11)の合成>

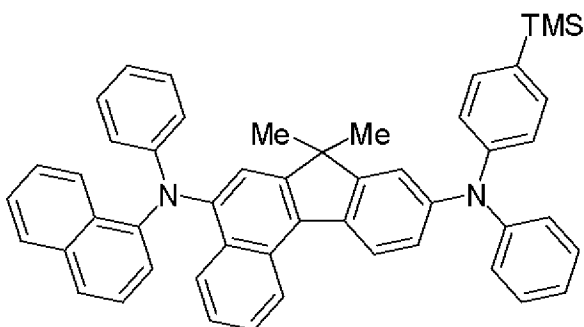
N-フェニルナフタレン-1-アミン(0.81g)、9-クロロ-7,7-ジメチル-N-フェニル-N-(4-(トリメチルシリル)フェニル)-7H-ベンゾ[c]フルオレン-5-アミン(1.6g)、Pd(dba)₂(0.02g)、4-(ジ-*t*-ブチルホスフィノ)-N,N-ジメチルアニリン(0.03g)、ナトリウム-*t*-ブトキシド(0.5g)および1,2,4-トリメチルベンゼン(15ml)の入ったフラスコを窒素雰囲気下、150℃で2時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加え分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルクロマトグラフィー(展開液:トルエン/ヘプタン/酢酸エチル/トリエチルアミン=5/95/3/1(容量比))で精製した。溶媒を減圧留去した後、得られた油状物質にヘプタンを加えることで生じた沈殿を採取し、更にメタノールで洗浄することで、式(1-1-11)で表される化合物、7,7-ジメチル-N⁹-(ナフタレン-1-イル)-N⁵,N⁹-ジフェニル-N⁵-(4-(トリメチルシリル)フェニル)-7H-ベンゾ[c]フルオレン-5,9-ジアミン(1.3g)を得た。

[0148] NMR測定により式(1-1-11)で表される化合物の構造を確認した。

¹H-NMR(CDCI₃): δ=8.64(d, 1H)、8.09(d, 1H)、8.03(d, 1H)、7.97(d, 1H)、7.90(d, 1H)、7.79(d, 1H)、6.90-7.55(m, 23H)、1.36(s, 6H)、0.22(s, 9H)。

[0149] [合成例2] 化合物(1-2-11)の合成

[化46]



(1-2-11)

[0150] <9-クロロ-7, 7-ジメチル-N-(ナフタレン-1-イル)-N-フェニル-7H-ベンゾ[c]フルオレン-5-アミンの合成>

N-フェニルナフタレン-1-アミン (1.1 g)、9-クロロ-5-ヨード-7, 7-ジメチル-7H-ベンゾ[c]フルオレン (2.0 g)、ジクロロビス(トリ-*o*-トリルホスフィン)パラジウム(II) (0.2 g)、ナトリウム-*t*-ブトキシド (0.7 g) および 1, 2, 4-トリメチルベンゼン (20 ml) の入ったフラスコを窒素雰囲気下、140℃で12時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加え分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルクロマトグラフィー(展開液: トルエン/ヘプタン/酢酸エチル=9/90/1(容量比))で精製した。溶媒を減圧留去した後、得られた固体をヘプタンで洗浄して、9-クロロ-7, 7-ジメチル-N-(ナフタレン-1-イル)-N-フェニル-7H-ベンゾ[c]フルオレン-5-アミン (1.0 g) を得た。

[0151] <化合物(1-2-11)の合成>

N-フェニル-4-(トリメチルシリル)アニリン (0.53 g)、9-クロロ-7, 7-ジメチル-N-(ナフタレン-1-イル)-N-フェニル-7H-ベンゾ[c]フルオレン-5-アミン (1.0 g)、Pd(dba)₂ (0.02 g)、4-(ジ-*t*-ブチルホスフィノ)-N,N-ジメチルアニリン (0.03 g)、ナトリウム-*t*-ブトキシド (0.5 g) および 1, 2, 4-トリメチルベンゼン (15 ml) の入ったフラスコを窒素雰囲気下、150℃で4時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加え分液した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルクロマトグ

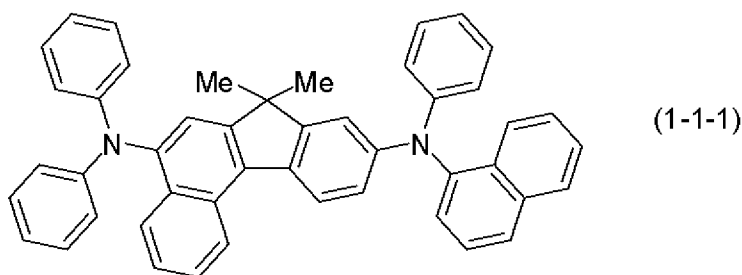
ラフィー（展開液：トルエン／ヘプタン／酢酸エチル／トリエチルアミン＝5／95／2／1（容量比））で精製した。溶媒を減圧留去した後、得られた油状物質をエタノールに溶かし、水を加えることで再沈殿を行い、式（1-2-11）で表される化合物、7,7-ジメチル-N⁵-(ナフタレン-1-イル)-N⁹,N⁹-ジフェニル-N⁹-(4-(トリメチルシリル)フェニル)-7H-ベンゾ[c]フルオレン-5,9-ジアミン（0.9 g）を得た。

[0152] NMR測定により式（1-2-11）で表される化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 8.67 (d, 1H)、8.15 (t, 2H)、8.08 (d, 1H)、7.88 (d, 1H)、7.68 (d, 1H)、7.55 (t, 1H)、7.47 (t, 1H)、7.00–7.40 (m, 19H)、6.87 (m, 1H)、6.74 (m, 1H)、1.32 (s, 6H)、0.26 (s, 9H)。

[0153] [合成例3] 化合物（1-1-1）の合成

[化47]



[0154] <N,N'-ジフェニル-4-(トリメチルシリル)ナフタレン-1-アミンの合成>

Organometallics 2009, 28, 3004–3011 に記載の合成法にて合成した（4-ブロモナフタレン-1-イル）トリメチルシラン（167.5 g）、ジフェニルアミン（101.5 g）、酢酸パラジウム（0.03 g）、トリ-tert-ブチルホスフィン（0.12 g）、ナトリウム-tert-ブトキシド（69.2 g）およびo-キシレン（180

0 ml) の入ったフラスコを窒素雰囲気下、還流温度で8時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、シリカゲルを敷いた桐山ロートを用い、吸引濾過にて塩分を除去した。濾液を減圧留去し得られた固体をヘプタン／トルエン混合溶媒から再結晶し、N, N-ジフェニル-4-(トリメチルシリル)ナフタレン-1-アミン (180.0 g) を得た。

[0155] <4-ブロモ-N, N-ジフェニルナフタレン-1-アミンの合成>

窒素雰囲気下、N, N-ジフェニル-4-(トリメチルシリル)ナフタレン-1-アミン (176.4 g) およびクロロホルム (2700 ml) の入ったフラスコを氷浴にて冷却しながら攪拌し、そこにN-ブロモコハク酸イミド (101.5 g) を加えた。その後、室温まで昇温し、更に1時間攪拌し反応を停止した。反応液を吸引濾過にて濾別し、濾液の溶媒を減圧留去した。得られた固体をヘプタン／トルエン混合溶媒から再結晶し、4-ブロモ-N, N-ジフェニルナフタレン-1-アミン (128.0 g) を得た。

[0156] <N, N-ジフェニル-4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)ナフタレン-1-アミンの合成>

4-ブロモ-N, N-ジフェニルナフタレン-1-アミン (47.0 g)、ビスピナコラートジボラン (48.0 g)、Pd(dppf)Cl₂ (3.0 g)、酢酸カリウム (37.0 g) およびシクロペンチルメチルエーテル (300 ml) の入ったフラスコを、窒素雰囲気下、還流温度で4時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加え、分液した。溶媒を減圧留去し、得られた固体をトルエンに溶かし、シリカゲルショートカラムを行った。再び溶媒を減圧留去し、得られた固体をヘプタンで洗浄して、N, N-ジフェニル-4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)ナフタレン-1-アミン (50.0 g) を得た。

[0157] <メチル 5-クロロ-2-(4-(ジフェニルアミノ)ナフタレン-1-イル)ベンゾアートの合成>

N, N-ジフェニル-4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2

ージオキサボロラン-2-イル)ナフタレン-1-アミン (50.0 g)、メチル2-ブロモ-5-クロロベンゾアート (26.4 g)、Pd (PPh₃)₄ (1.3 g)、リン酸カリウム (47.0 g)、キシレン (370 ml)、2-プロパノール (100 ml) および水 (30 ml) の入ったフラスコを、窒素雰囲気下、還流温度で2時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加え、分液した。溶媒を減圧留去し、得られた油状物質をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン混合溶媒) で精製し、メチル 5-クロロ-2- (4- (ジフェニルアミノ) ナフタレン-1-イル) ベンゾアート (49.0 g) を得た。この際、展開液中のトルエンの比率を徐々に増加させて目的物を溶出させた。

[0158] <2- (5-クロロ-2- (4- (ジフェニルアミノ) ナフタレン-1-イル) フェニル) プロパン-2-オール の合成>

窒素雰囲気下、メチル 5-クロロ-2- (4- (ジフェニルアミノ) ナフタレン-1-イル) ベンゾアート (49.0 g) を溶解したTHF (250 ml) 溶液を水浴で冷却し、その溶液に、メチルマグネシウムブロミドTHF溶液 (1.0 M、295 ml) を滴下した。滴下終了後、水浴を外し、30℃で4時間攪拌した。その後、氷浴で冷却し、塩化アンモニウム水溶液を加え、反応を停止し、約半量のTHFを減圧留去した。この溶液に酢酸エチルを加え、分液した後、溶媒を減圧留去した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン/ヘプタン混合溶媒) で精製し、2- (5-クロロ-2- (4- (ジフェニルアミノ) ナフタレン-1-イル) フェニル) プロパン-2-オール (38.0 g) を得た。この際、展開液中のトルエンの比率を徐々に増加させて目的物を溶出させた。

[0159] <9-クロロ-7, 7-ジメチル-N, N-ジフェニル-7H-ベンゾ [c] フルオレン-5-アミンの合成>

窒素雰囲気下、三臭化ホウ素ジエチルエーテル錯体 (16.3 g) およびクロロホルム (200 ml) の入ったフラスコを氷浴で冷却し、そこに2- (5-クロロ-2- (4- (ジフェニルアミノ) ナフタレン-1-イル) フ

エニル) プロパン-2-オール (38.0 g) のクロロホルム溶液を滴下した。滴下終了後、氷浴を外し、室温で1時間攪拌した後、水を加え反応を停止した。次いで、炭酸水素ナトリウムを加え中和し、分液を行い、溶媒を減圧留去した。得られた固体をヘプタンで洗浄し、9-クロロ-7, 7-ジメチル-N, N-ジフェニル-7H-ベンゾ [c] フルオレン-5-アミン (31.5 g) を得た。

[0160] <化合物 (1-1-1) の合成>

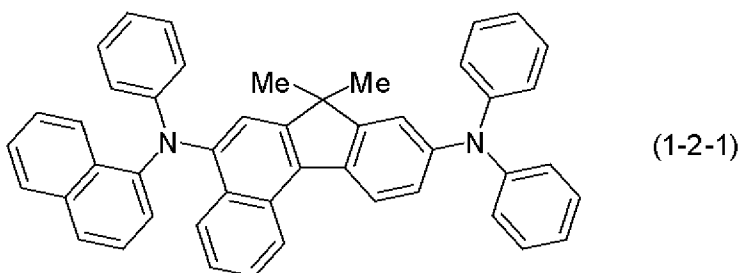
9-クロロ-7, 7-ジメチル-N, N-ジフェニル-7H-ベンゾ [c] フルオレン-5-アミン (10.0 g)、N-フェニルナフタレン-1-アミン (5.9 g)、Pd (dba)₂ (0.15 g)、4-(ジ-*t*-ブチルホスフィノ)-N, N-ジメチルアニリン (0.2 g)、ナトリウム-*t*-ブトキシド (3.2 g) およびキシレン (100 ml) の入ったフラスコを、窒素雰囲気下、還流温度で2時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水、酢酸エチルおよびクロロベンゼンを加え、分液した。溶媒を減圧留去し、得られた固体加熱したクロロベンゼンに溶かし、シリカゲルショートカラムを行なった。溶媒を減圧留去し、得られた固体をクロロベンゼンから再結晶し、式 (1-1-1) で表される化合物、7, 7-ジメチル-N⁹-(ナフタレン-1-イル)-N⁵, N⁵, N⁹-トリフェニル-7H-ベンゾ [c] フルオレン5, 9-ジアミン (12.1 g) を得た。

[0161] NMR測定により式 (1-1-1) で表される化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 8.62 (m, 1H)、8.00-8.11 (m, 2H)、7.96 (d, 1H)、7.89 (d, 1H)、7.78 (d, 1H)、7.30-7.55 (m, 8H)、6.85-7.25 (m, 16H)、1.35 (s, 6H)。

[0162] [合成例4] 化合物 (1-2-1) の合成

[化48]



[0163] <化合物（１－２－１）の合成>

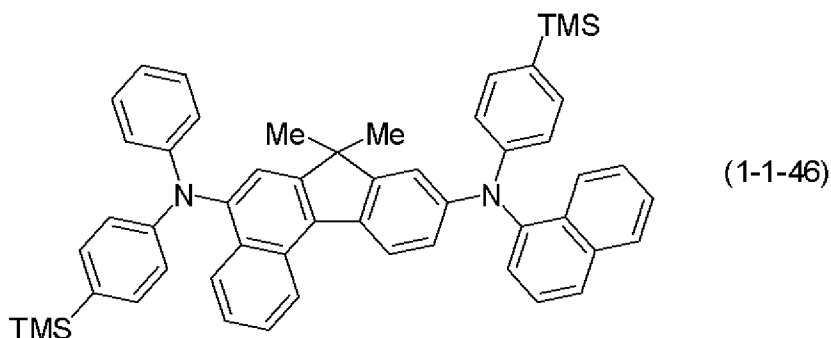
7, 7-ジメチル-N⁵-(ナフタレン-1-イル)-N⁵, N⁹-ジフェニル-N⁹-(4-(トリメチルシリル)フェニル)-7H-ベンゾ[c]フルオレン-5, 9-ジアミン (0.2 g) およびトルエン (5 ml) の入ったフラスコを室温で攪拌し、そこにトリフルオロメタンスルホン酸を一滴滴下した。1分程度攪拌後、トリエチルアミンを加え中和した。反応液の溶媒を減圧留去し、シリカゲルクロマトグラフィー（展開液：トルエン／ヘプタン／酢酸エチル＝5／95／1（容量比））で精製し、式（1-2-1）で表される化合物、7, 7-ジメチル-N⁵-(ナフタレン-1-イル)-N⁵, N⁹, N⁹-トリフェニル-7H-ベンゾ[c]フルオレン5, 9-ジアミン (0.1 g) を得た。

[0164] NMR測定により式（1-2-1）で表される化合物の構造を確認した。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 8.67 (d, 1H)、8.15 (m, 2H)、8.08 (d, 1H)、7.88 (d, 1H)、7.67 (d, 1H)、7.55 (t, 1H)、7.47 (t, 1H)、7.00–7.38 (m, 20H)、6.86 (m, 1H)、6.74 (m, 1H)、1.32 (s, 6H)。

[0165] [合成例5] 化合物（1-1-46）の合成

[化49]



[0166] <5-ブロモ-7, 7-ジメチル-7H-ベンゾ [c] フルオレンの合成>

窒素雰囲気下、7, 7-ジメチル-7H-ベンゾ [c] フルオレン (10.0 g)、N-ブロモコハク酸イミド (7.3 g) および酢酸 (200 ml) の入ったフラスコを70℃で1時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液、次いで酢酸エチルを加えて分液した。有機層の溶媒を減圧留去し、得られた固体をメタノールで洗浄後、ヘプタン、次いで酢酸エチル/エタノール混合溶媒から再結晶することで、5-ブロモ-7, 7-ジメチル-7H-ベンゾ [c] フルオレン (11.0 g) を得た。

[0167] <5-ブロモ-9-ヨード-7, 7-ジメチル-7H-ベンゾ [c] フルオレンの合成>

5-ブロモ-7, 7-ジメチル-7H-ベンゾ [c] フルオレン (11.0 g)、ヨウ素 (3.4 g)、ヨウ素酸 (3.0 g)、酢酸 (200 ml) および硫酸 (4 ml) の入ったフラスコを、窒素雰囲気下、120℃で2時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加え、反応を停止し、次いで使用した硫酸を中和できる量の炭酸ナトリウムを加えた。更にトルエンおよび水を加えて分液し、有機層の溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: ヘプタン) で精製した。溶媒を減圧留去し、得られた油状物質にヘプタンを加えることで再沈殿させ、5-ブロモ-9-ヨード-7, 7-ジメチル-7H-ベンゾ [c] フルオレン (10.0 g) を得た。

[0168] <5-ブロモ-7, 7-ジメチル-N-(ナフタレン-1-イル)-N-(

4-（トリメチルシリル）フェニル）-7H-ベンゾ [c] フルオレン-9-アミンの合成＞

窒素雰囲気下、5-ブロモ-9-ヨード-7,7-ジメチル-7H-ベンゾ [c] フルオレン（5.0 g）、N-（4-（トリメチルシリル）フェニル）ナフタレン-1-アミン（3.2 g）、 $(PdCl_2(o-tolyl)_3)_2$ （0.3 g）、ナトリウム-*t*-ブトキシド（1.6 g）および1,2,4-トリメチルベンゼン（50 ml）の入ったフラスコを、90℃で6時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加え分液した。有機層の溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：トルエン／ヘプタン／トリエチルアミン＝5／94／1（容量比））で精製し、5-ブロモ-7,7-ジメチル-N-（ナフタレン-1-イル）-N-（4-（トリメチルシリル）フェニル）-7H-ベンゾ [c] フルオレン-9-アミン（6.0 g）を得た。

[0169] <7,7-ジメチル-N⁹-（ナフタレン-1-イル）-N⁵-フェニル-N⁹-（4-（トリメチルシリル）フェニル）-7H-ベンゾ [c] フルオレン-5,9-ジアミンの合成＞

窒素雰囲気下、5-ブロモ-7,7-ジメチル-N-（ナフタレン-1-イル）-N-（4-（トリメチルシリル）フェニル）-7H-ベンゾ [c] フルオレン-9-アミン（6.0 g）、アニリン（0.8 g）、 $Pd(dba)_2$ （0.04 g）、4-（ジ-*t*-ブチルホスフィノ）-N,N-ジメチルアニリン（0.04 g）、ナトリウム-*t*-ブトキシド（1.0 g）およびキシレン（50 ml）の入ったフラスコを、80℃で1時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水および酢酸エチルを加えて分液した。有機層の溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：トルエン／ヘプタン／トリエチルアミン混合溶媒）で精製し、7,7-ジメチル-N⁹-（ナフタレン-1-イル）-N⁵-フェニル-N⁹-（4-（トリメチルシリル）フェニル）-7H-ベンゾ [c] フルオレン-5,9-ジアミン（4.3 g）を得た。この際、展開液中のトルエンの比率を徐々に増加

させて目的物を溶出させた。

[0170] <化合物(1-1-46)の合成>

7, 7-ジメチル-N⁹-(ナフタレン-1-イル)-N⁵-フェニル-N⁹-(4-(トリメチルシリル)フェニル)-7H-ベンゾ[c]フルオレン-5, 9-ジアミン(4.3 g)、(4-ブロモフェニル)トリメチルシラン(1.7 g)、Pd(dba)₂(0.04 g)、4-(ジ-*t*-ブチルホスフィノ)-N,N-ジメチルアニリン(0.03 g)、ナトリウム-*t*-ブトキシド(0.9 g)およびキシレン(40 ml)の入ったフラスコを、窒素雰囲気下、80℃で1時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水、酢酸エチルを加えて、分液した。有機層の溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液: トルエン/ヘプタン/トリエチルアミン=5/94/1(容量比))で精製し、更に活性炭カラムクロマトグラフィー(展開液: トルエン/ヘプタン/トリエチルアミン=20/80/1(容量比))で精製した。溶媒を減圧留去し、得られた油状物質にエタノールを加えることで析出した固体を採取し、式(1-1-46)で表される化合物、7, 7-ジメチル-N⁹-(ナフタレン-1-イル)-N⁵-フェニル-N⁵, N⁹-ビス(4-(トリメチルシリル)フェニル)-7H-ベンゾ[c]フルオレン-5, 9-ジアミン(4.1 g)を得た。

[0171] NMR測定により式(1-1-46)で表される化合物の構造を確認した。

¹H-NMR(CDCl₃): δ=8.64(m, 1H)、8.09(m, 1H)、8.03(m, 1H)、7.96(d, 1H)、7.90(d, 1H)、7.80(d, 1H)、7.38-7.56(m, 5H)、7.26-7.37(m, 7H)、7.19(m, 2H)、6.90-7.18(m, 8H)、0.24(s, 9H)、0.22(s, 9H)。

[0172] 原料の化合物を適宜選択することにより、上記の合成例に準じた方法で、他のベンゾフルオレン化合物を合成することができる。

[0173] <電界発光素子に用いた場合の特性>

以下、本発明をさらに詳細に説明するために、本発明の化合物を用いた有機EL素子の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0174] 実施例1～4および比較例1に係る電界発光素子を作製し、それぞれ、発光を確認した後、 30 mA/cm^2 の定電流で駆動した際に輝度が初期値の90%以上を保持する時間(hr)を測定した。以下、実施例および比較例について詳細に説明する。

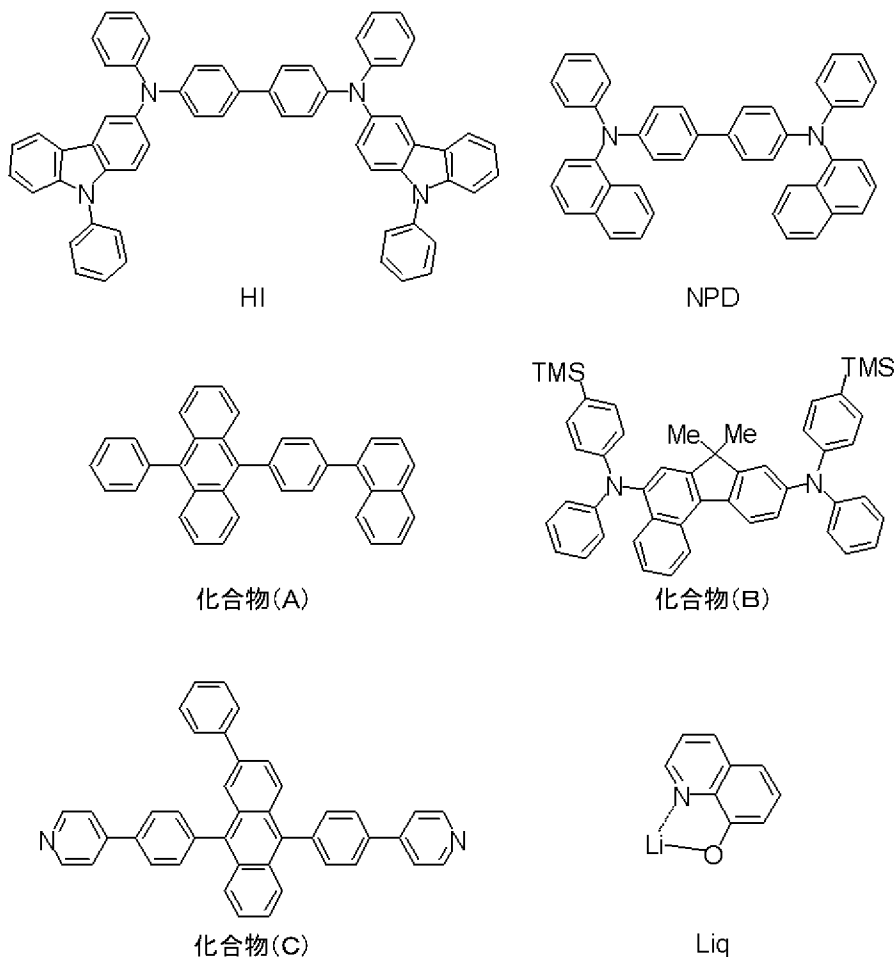
[0175] 作製した実施例1～4および比較例1に係る素子における、各層の材料構成を下記表1に示す。なお、すべてにおいて陰極を8-キノリノールリチウム(Liq)/マグネシウムと銀の共蒸着物で構成した。

[表1]

	正孔注入層 (40nm)	正孔輸送層 (25nm)	発光層(25nm)		電子輸送層 (20nm)
			ホスト (95%)	ドーパント (5%)	
実施例1	H I	N P D	化合物 (A)	化合物 (1-1-11)	化合物 (C)
実施例2	H I	N P D	化合物 (A)	化合物 (1-2-11)	化合物 (C)
実施例3	H I	N P D	化合物 (A)	化合物 (1-1-1)	化合物 (C)
実施例4	H I	N P D	化合物 (A)	化合物 (1-2-1)	化合物 (C)
比較例1	H I	N P D	化合物 (A)	化合物 (B)	化合物 (C)

[0176] 表1において、「H I」は N^4 , $N^{4'}$ -ジフェニル- N^4 , $N^{4'}$ -ビス(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン、「N P D」は N^4 , $N^{4'}$ -ジ(ナフタレン-1-イル)- N^4 , $N^{4'}$ -ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン、化合物(A)は9-(4-(ナフタレン-1-イル)フェニル)-10-フェニルアントラセン、化合物(B)は7, 7-ジメチル- N^5 , N^9 -ジフェニル- N^5 , N^9 -ビス(4-(トリメチルシリル)フェニル)-7H-ベンゾ[c]フルオレン-5, 9-ジアミン、化合物(C)は4, 4'-((2-フェニルアントラセン-9, 10-ジイル)ビス(4, 1-フェニレン))ジピリジンである。陰極に用いた「Liq」と共に以下に化学構造を示す。

[0177] [化50]



[0178] <実施例1>

<化合物(1-1-11)を発光層に用いた素子>

スパッタリングにより180nmの厚さに製膜したITOを150nmまで研磨した、26mm×28mm×0.7mmのガラス基板（（株）オプトサイエンス製）を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置（昭和真空（株）製）の基板ホルダーに固定し、HIを入れたモリブデン製蒸着用ボート、NPDを入れたモリブデン製蒸着用ボート、化合物(A)を入れたモリブデン製蒸着用ボート、化合物(1-1-11)を入れたモリブデン製蒸着用ボート、化合物(C)を入れたモリブデン製蒸着用ボート、Liqを入れたモリブデン製蒸着用ボート、マグネシウムを入れたモリブデン製蒸着用ボートおよび銀を入れたタングステン製蒸着用ボートを装着した。

[0179] 透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を5×

10^{-4} Paまで減圧し、まず、HIが入った蒸着用ボートを加熱して膜厚40 nmになるように蒸着して正孔注入層を形成し、次いで、NPDが入った蒸着用ボートを加熱して膜厚25 nmになるように蒸着して正孔輸送層を形成した。次に、化合物(A)が入った蒸着用ボートと化合物(1-1-11)の入った蒸着用ボートを同時に加熱して膜厚25 nmになるように蒸着して発光層を形成した。化合物(A)と化合物(1-1-11)の重量比がおおよそ95対5になるように蒸着速度を調節した。次に、化合物(C)の入った蒸着用ボートを加熱して膜厚20 nmになるように蒸着して電子輸送層を形成した。以上の蒸着速度は0.01~1 nm/秒であった。

[0180] その後、Li qが入った蒸着用ボートを加熱して膜厚1 nmになるように0.01~0.1 nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、マグネシウムの入ったボートと銀の入ったボートを同時に加熱して膜厚100 nmになるように蒸着して陰極を形成した。このとき、マグネシウムと銀の原子数比が10対1となるように蒸着速度を調節し、蒸着速度が0.1 nmから10 nmになるように陰極を形成し有機電界発光素子を得た。

[0181] ITO電極を陽極、マグネシウム/銀電極を陰極として、直流電圧を印加すると、波長約457 nmの青色発光が得られた。また、30 mA/cm²の定電流駆動試験を実施したところ、初期値の90%以上の輝度を保持する時間は80時間であった。

[0182] <実施例2>

<化合物(1-2-11)を発光層に用いた素子>

化合物(1-1-11)を化合物(1-2-11)に替えた以外は実施例1に準じた方法で有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、マグネシウム/銀電極を陰極として、直流電圧を印加すると、波長約460 nmの青色発光が得られた。また、30 mA/cm²の定電流駆動試験を実施したところ、初期値の90%以上の輝度を保持する時間は68時間であった。

[0183] <実施例3>

<化合物(1-1-1)を発光層に用いた素子>

化合物（１－１－１１）を化合物（１－１－１）に替えた以外は実施例１に準じた方法で有機ＥＬ素子を得た。ＩＴＯ電極を陽極、マグネシウム／銀電極を陰極として、直流電圧を印加すると、波長約４６０ｎｍの青色発光が得られた。また、３０ｍＡ／ｃｍ^２の定電流駆動試験を実施したところ、初期値の９０％以上の輝度を保持する時間は７５時間であった。

[0184] ＜実施例４＞

＜化合物（１－２－１）を発光層に用いた素子＞

化合物（１－１－１１）を化合物（１－２－１）に替えた以外は実施例１に準じた方法で有機ＥＬ素子を得た。ＩＴＯ電極を陽極、マグネシウム／銀電極を陰極として、直流電圧を印加すると、波長約４６０ｎｍの青色発光が得られた。また、３０ｍＡ／ｃｍ^２の定電流駆動試験を実施したところ、初期値の９０％以上の輝度を保持する時間は９４時間であった。

[0185] ＜比較例１＞

化合物（１－１－１１）を化合物（Ｂ）に替えた以外は実施例１に準じた方法で有機ＥＬ素子を得た。ＩＴＯ電極を陽極、マグネシウム／銀電極を陰極として、直流電圧を印加すると、波長約４５８ｎｍの青色発光が得られた。また、３０ｍＡ／ｃｍ^２の定電流駆動試験を実施したところ、初期値の９０％以上の輝度を保持する時間は４８時間であった。

[0186] 以上の結果を表２にまとめた。

[表２]

	ドーパント	初期値の９０％以上の 輝度を保持する時間（ｈｒ）
実施例１	化合物 (1-1-11)	80
実施例２	化合物 (1-2-11)	68
実施例３	化合物 (1-1-1)	75
実施例４	化合物 (1-2-1)	94
比較例１	化合物 (Ｂ)	48

[0187] 実施例５および比較例２に係る電界発光素子を作製し、それぞれ、発光を

確認した後、 $30 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流で駆動した際に輝度が初期値の90%以上を保持する時間(hr)を測定した。

[0188] 作製した実施例5および比較例2に係る素子における、各層の材料構成を下記表3に示す。なお、すべてにおいて陰極を8-キノリノールリチウム(Liq)/マグネシウムと銀の共蒸着物で構成した。

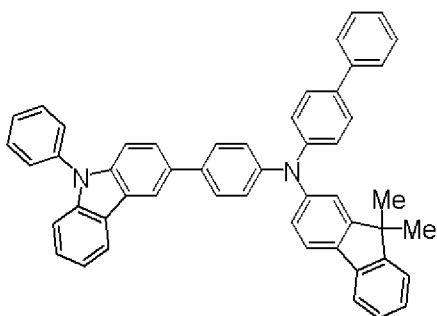
[表3]

	正孔注入層 (40nm)	正孔輸送層 (30nm)	発光層(20nm)		電子輸送層 (30nm)
			ホスト (95%)	ドーハント (5%)	
実施例5	H1	HT	化合物 (D)	化合物 (1-1-46)	化合物 (E)
比較例2	H1	HT	化合物 (D)	化合物 (B)	化合物 (E)

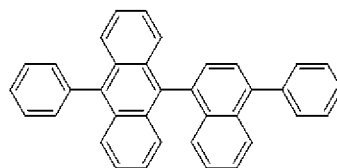
[0189] 表3において、HTはN-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-9,9-ジメチル-N-(4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル)-9H-フルオレン-2-アミン、化合物(D)は9-フェニル-10-(4-フェニルナフタレン-1-イル)アントラセン、化合物(E)は2-(4-(9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン-2-イル)フェニル)-1-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾールである。以下に化学構造を示す。

[0190]

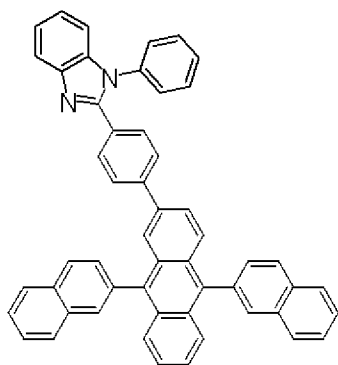
[化51]



HT



化合物(D)



化合物(E)

[0191] <実施例5>

<化合物(1-1-46)を発光層に用いた素子>

スパッタリングにより180nmの厚さに製膜したITOを150nmまで研磨した、26mm×28mm×0.7mmのガラス基板((株)オプトサイエンス製)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(昭和真空(株)製)の基板ホルダーに固定し、HIを入れたモリブデン製蒸着用ボート、HTを入れたモリブデン製蒸着用ボート、化合物(D)を入れたモリブデン製蒸着用ボート、化合物(1-1-46)を入れたモリブデン製蒸着用ボート、化合物(E)を入れたモリブデン製蒸着用ボート、Liqを入れたモリブデン製蒸着用ボート、マグネシウムを入れたモリブデン製蒸着用ボートおよび銀を入れたタングステン製蒸着用ボートを装着した。

[0192] 透明支持基板のITO膜の上に順次、下記各層を形成した。真空槽を 5×10^{-4} Paまで減圧し、まず、HIが入った蒸着用ボートを加熱して膜厚40nmになるように蒸着して正孔注入層を形成し、次いで、HTが入った蒸

着用ボートを加熱して膜厚 30 nm になるように蒸着して正孔輸送層を形成した。次に、化合物 (D) が入った蒸着用ボートと化合物 (1-1-46) の入った蒸着用ボートを同時に加熱して膜厚 20 nm になるように蒸着して発光層を形成した。化合物 (D) と化合物 (1-1-46) の重量比がおよそ 95 対 5 になるように蒸着速度を調節した。次に、化合物 (E) の入った蒸着用ボートと Liq の入った蒸着用ボートを同時に加熱して膜厚 30 nm になるように蒸着して電子輸送層を形成した。化合物 (E) と Liq の重量比がおよそ 1 対 1 になるように蒸着速度を調節した。各層の蒸着速度は 0.01 ~ 1 nm/秒であった。

[0193] その後、Liq が入った蒸着用ボートを加熱して膜厚 1 nm になるように 0.01 ~ 0.1 nm/秒の蒸着速度で蒸着した。次いで、マグネシウムの入ったボートと銀の入ったボートを同時に加熱して膜厚 100 nm になるように蒸着して陰極を形成した。この時、マグネシウムと銀の原子数比が 10 対 1 となるように蒸着速度を調節し、蒸着速度が 0.1 ~ 10 nm/秒になるように陰極を形成し有機電界発光素子を得た。

[0194] ITO 電極を陽極、Liq/マグネシウムと銀の共蒸着物からなる電極を陰極として、直流電圧を印加すると、波長約 455 nm の青色発光が得られた。また、30 mA/cm² の定電流駆動試験を実施したところ、初期値の 90% 以上の輝度を保持する時間は 103 時間であった。

[0195] <比較例 2>

化合物 (1-1-46) を化合物 (B) に替えた以外は実施例 5 に準じた方法で有機 EL 素子を得た。ITO 電極を陽極、Liq/マグネシウムと銀の共蒸着物からなる電極を陰極として、直流電圧を印加すると、波長約 455 nm の青色発光が得られた。また、30 mA/cm² の定電流駆動試験を実施したところ、初期値の 90% 以上の輝度を保持する時間は 78 時間であった。

[0196] 以上の結果を表 4 にまとめた。

[表4]

	ドーパント	初期値の90%以上の 輝度を保持する時間 (h r)
実施例 5	化合物 (1-1-46)	103
比較例 2	化合物 (B)	78

[0197] 上述した実施例および比較例に係る電界発光素子の性能評価から分かるように、実施例に係る電界発光素子は、比較例に係る電界発光素子よりも寿命特性が向上している。

産業上の利用可能性

[0198] 本発明の好ましい態様によれば、素子寿命が優れた有機電界発光素子、それを備えた表示装置およびそれを備えた照明装置などを提供することができる。

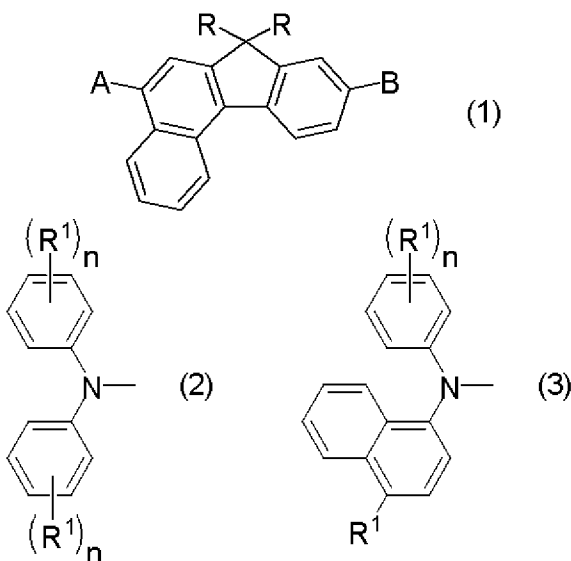
符号の説明

[0199] 100 有機電界発光素子
101 基板
102 陽極
103 正孔注入層
104 正孔輸送層
105 発光層
106 電子輸送層
107 電子注入層
108 陰極

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるベンゾフルオレン化合物。

[化1]



上記一般式中、

R は、それぞれ独立して、炭素数 1～6 のアルキル、炭素数 3～6 のシクロアルキル、炭素数 1～4 のアルキルで置換されていてもよい炭素数 6～24 のアリール、または炭素数 1～4 のアルキルで置換されていてもよい炭素数 2～24 のヘテロアリールであり、

A および B のいずれか一方は上記一般式（２）で表される基であり、もう一方は上記一般式（３）で表される基であり、

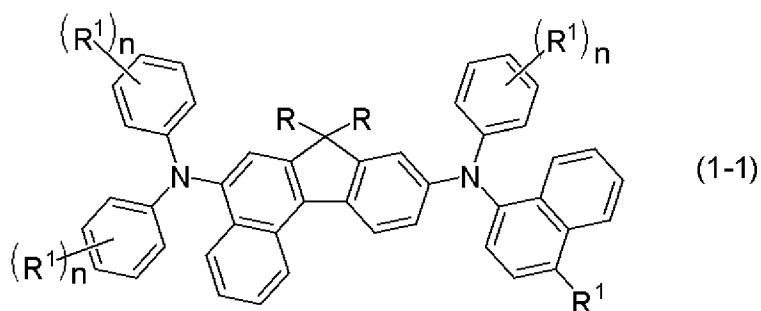
R^1 は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数 1～6 のアルキル、炭素数 3～6 のシクロアルキル、炭素数 6～10 のアリール、または炭素数 1～4 のアルキルで置換されているシリルであり、

n は、それぞれ独立して、0～5 の整数であり、そして、

上記一般式（１）で表される化合物における少なくとも 1 つの水素が重水素で置換されていてもよい。

[請求項2] 下記一般式（１－１）で表される、請求項 1 に記載するベンゾフルオレン化合物。

[化2]



上記一般式（１－１）中、

Rは、それぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル、炭素数３～６のシクロアルキル、または炭素数１～４のアルキルで置換されていてもよい炭素数６～１２のアリールであり、

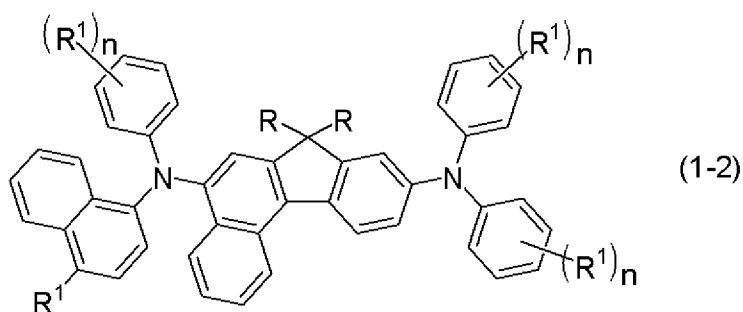
R¹は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数１～６のアルキル、炭素数３～６のシクロアルキル、炭素数６～１０のアリール、または炭素数１～４のアルキルで置換されているシリルであり、そして、

nは、それぞれ独立して、０～５の整数である。

[請求項3]

下記一般式（１－２）で表される、請求項１に記載するベンゾフルオレン化合物。

[化3]



上記一般式（１－２）中、

Rは、それぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル、炭素数３～６のシクロアルキル、または炭素数１～４のアルキルで置換されていてもよい炭素数６～１２のアリールであり、

R¹は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数１～６

のアルキル、炭素数 3～6 のシクロアルキル、炭素数 6～10 のアール、または炭素数 1～4 のアルキルで置換されているシリルであり、そして、

n は、それぞれ独立して、0～5 の整数である。

[請求項4] R は、それぞれ独立して、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、フェニルまたはナフチルであり、

R¹ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、フェニル、ナフチル、トリメチルシリル、トリエチルシリルまたはジメチルモノ t-ブチルシリルであり、そして、

n は、それぞれ独立して、0～2 の整数である、

請求項 2 または 3 に記載するベンゾフルオレン化合物。

[請求項5] R は、それぞれ独立して、メチル、エチル、イソプロピル、s-ブチル、t-ブチル、またはフェニルであり、

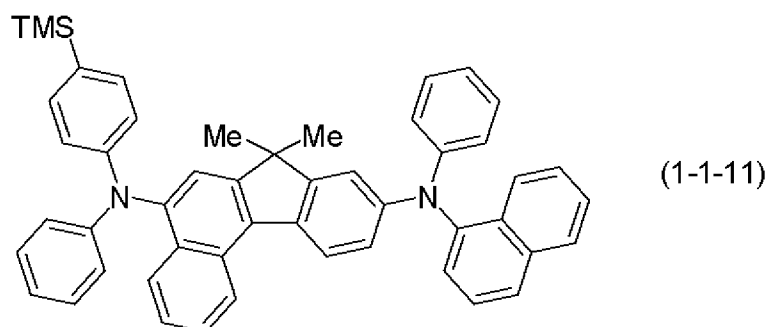
R¹ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、メチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、フェニルまたはトリメチルシリルであり、そして、

n は、それぞれ独立して、0～2 の整数である、

請求項 2 または 3 に記載するベンゾフルオレン化合物。

[請求項6] 下記式 (1-1-11) で表される、請求項 1 に記載するベンゾフルオレン化合物。

[化4]

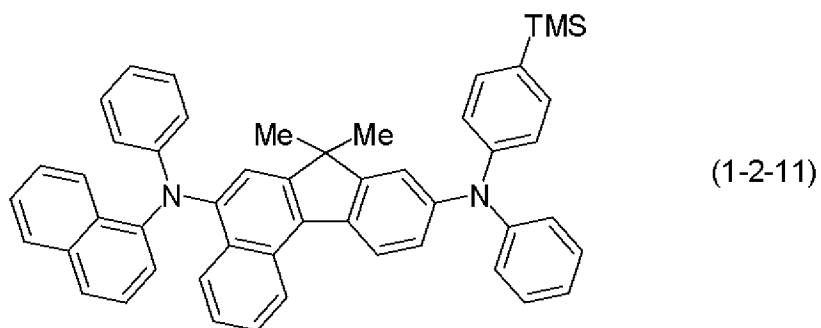


上記式中、TMSはトリメチルシリルを表す。

[請求項7]

下記式(1-2-11)で表される、請求項1に記載するベンゾフルオレン化合物。

[化5]

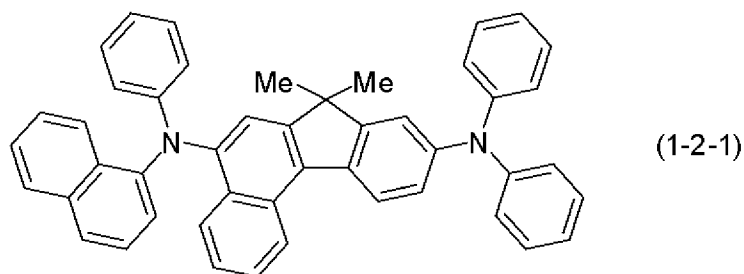


上記式中、TMSはトリメチルシリルを表す。

[請求項8]

下記式(1-2-1)で表される、請求項1に記載するベンゾフルオレン化合物。

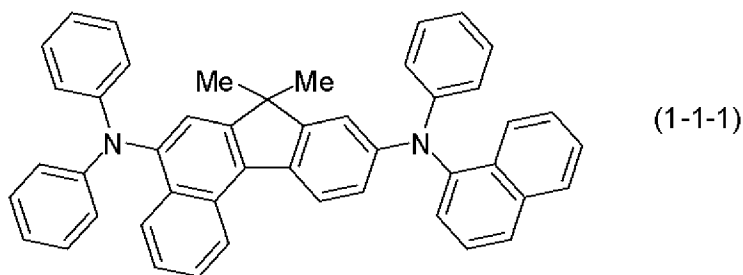
[化6]



[請求項9]

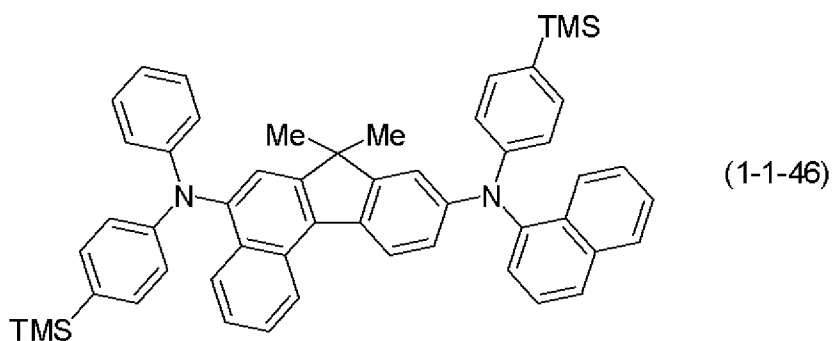
下記式(1-1-1)で表される、請求項1に記載するベンゾフルオレン化合物。

[化7]



[請求項10] 下記式（1-1-46）で表される、請求項1に記載するベンゾフルオレン化合物。

[化8]



[請求項11] 発光素子の発光層用材料であって、請求項1ないし10のいずれかに記載するベンゾフルオレン化合物を含有する発光層用材料。

[請求項12] 陽極および陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に配置され、請求項11に記載する発光層用材料を含有する発光層とを有する、有機電界発光素子。

[請求項13] さらに、前記陰極と該発光層との間に配置される電子輸送層および／または電子注入層を有し、該電子輸送層および電子注入層の少なくとも1つは、キノリノール系金属錯体、ピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ボラン誘導体およびベンゾイミダゾール誘導体からなる群から選択される少なくとも1つを含有する、請求項12に記載する有機電界発光素子。

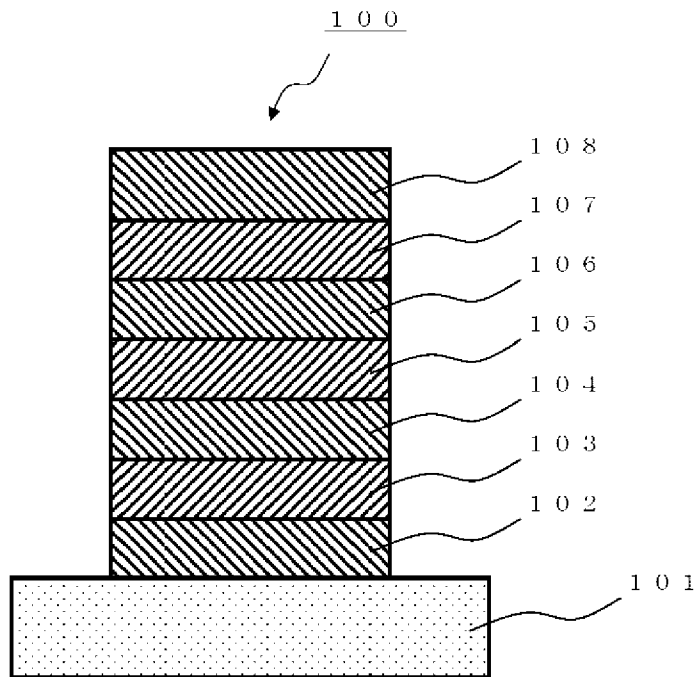
[請求項14] 前記電子輸送層および／または電子注入層が、さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金

属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体および希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも1つを含有する、請求項13に記載の有機電界発光素子。

[請求項15] 請求項12ないし14のいずれかに記載する有機電界発光素子を備えた表示装置。

[請求項16] 請求項12ないし14のいずれかに記載する有機電界発光素子を備えた照明装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C211/61(2006.01)i, C07F7/10(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C211/61, C07F7/10, C09K11/06, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-37838 A (Chisso Corp.), 24 February 2011 (24.02.2011), claims; paragraphs [0145] to [0237] (Family: none)	1-16
A	JP 2008-214271 A (Tosoh Corp.), 18 September 2008 (18.09.2008), claims; paragraphs [0043] to [0076] (Family: none)	1-16
A	JP 2005-513713 A (Canon Inc.), 12 May 2005 (12.05.2005), claims; paragraphs [0039] to [0062] & AU 2002360530 A1 & TW 576863 B & US 2003/0143422 A1 & WO 2003/051092 A1	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 December, 2012 (21.12.12)Date of mailing of the international search report
15 January, 2013 (15.01.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077698

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0000006 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, DANKOOK UNIVERSITY), 03 January 2011 (03.01.2011), claims; paragraphs [0047] to [0129]; compounds 2, 8 (Family: none)	1-16
A	KR 10-2010-0112903 A (LG CHEMICAL LTD.), 20 October 2010 (20.10.2010), claims; compounds 1-1-43, 1-2-45; paragraphs [0112] to [0291] (Family: none)	1-16
P, A	JP 2011-219461 A (JNC Corp.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims; paragraph [0055]; compounds (1-36), (1-37); paragraphs [0060] to [0072], [0144] to [0192] (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C211/61 (2006.01)i, C07F7/10 (2006.01)i, C09K11/06 (2006.01)i, H01L51/50 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C211/61, C07F7/10, C09K11/06, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), CPlus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-37838 A (チッソ株式会社) 2011.02.24, (特許請求の範囲, [0145]-[0237]) (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2008-214271 A (東ソー株式会社) 2008.09.18, (特許請求の範囲, [0043]-[0076]) (ファミリーなし)	1-16

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小久保 敦規

4 H

4 5 1 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-513713 A (キヤノン株式会社) 2005. 05. 12, (特許請求の範囲, [0039]-[0062]) & AU 2002360530 A1 & TW 576863 B & US 2003/0143422 A1 & WO 2003/051092 A1	1-16
A	KR 10-2011-0000006 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, DANKOOK UNIVERSITY) 2011. 01. 03, (特許請求の範囲, [0047]-[0129] 化合物 2, 8) (ファミリーなし)	1-16
A	KR 10-2010-0112903 A (LG CHEMICAL LTD.) 2010. 10. 20, (特許請求の範囲, 化合物 1-1-43, 1-2-45, [0112]-[0291]) (ファミリーなし)	1-16
P, A	JP 2011-219461 A (JNC 株式会社) 2011. 11. 04, (特許請求の範囲, [0055] 化合物 (1-36), (1-37), [0060]-[0072], [0144]-[0192]) (ファミリーなし)	1-16