

(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2010-56526  
(P2010-56526A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)  
H 0 1 L 51/50 (2006.01) H 0 5 B 33/14 B 3 K 1 0 7

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2009-149070 (P2009-149070)  
(22) 出願日 平成21年6月23日 (2009. 6. 23)  
(31) 優先権主張番号 特願2008-197970 (P2008-197970)  
(32) 優先日 平成20年7月31日 (2008. 7. 31)  
(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 100090538  
弁理士 西山 恵三  
(74) 代理人 100096965  
弁理士 内尾 裕一  
(72) 発明者 田上 慶  
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 岩脇 洋伸  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
ノン株式会社内

最終頁に続く

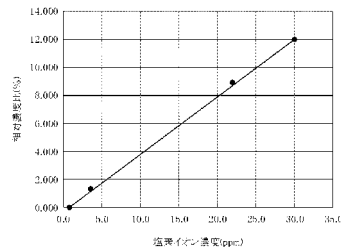
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子および画像表示装置および撮像装置

(57) 【要約】

【課題】 長時間駆動してもの発光輝度の減衰が少ない有機エレクトロルミネセンス素子を提供する。

【解決手段】 電極間に配置される有機化合物層が有する有機化合物に対して、この有機化合物のハロゲン原子の濃度が、燃焼イオンクロマトグラフィー法で1 ppm以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子を提供する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

陽極と陰極と、前記陽極と陰極との間に有機化合物を有する発光層と前記発光層とは別の有機化合物層とを有し、前記陽極と陰極から前記発光層へ電荷を注入することで前記発光層が発光する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記発光層はホスト材料とゲスト材料とを有し、

前記ホスト材料及び前記ゲスト材料は炭素および水素のみから構成される有機化合物であり、

前記ホスト材料はアルキル基を有する芳香環を有する化合物であり、

前記発光層および前記別の有機化合物層に含まれるハロゲン原子の総濃度は、燃烧イオンクロマトグラフィー法で 1 p p m 以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

## 【請求項 2】

前記ハロゲン原子は塩素原子であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 3】

前記芳香環は、ピレン環であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を表示部に有することを特徴とする画像表示装置。

20

## 【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を表示部に有し、撮像部を有することを特徴とする撮像装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子およびそれを有する画像表示装置および撮像装置に関する。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子における最近の進捗は著しく、低消費電力で高輝度、発光波長の多様化による色再現範囲の拡大、高速応答性、軽量化・薄型化が可能である等の可能性から、ディスプレイや照明といった広汎な用途が示されている。

## 【0003】

有機エレクトロルミネッセンス素子の輝度が経時的に低下するがその原因は、有機化合物の純度が低い為であることが知られている。

## 【0004】

特許文献 1 には、少なくとも 1 つの有機化合物層をハロゲン含有化合物からなる不純物の濃度が 1 0 0 0 p p m 未満の有機化合物材料で形成した有機エレクトロルミネッセンス素子が記載されている。更には不純物の濃度が 5 0 0 p p m 未満の有機化合物材料で形成した有機エレクトロルミネッセンス素子が記載されている。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 1 7 5 8 8 5 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、これら技術をもってしても長時間駆動時の耐久性に関しては、まだ十分

50

に確保されているとはいいい難い。

【課題を解決するための手段】

【0007】

よって本発明は、

陽極と陰極と、前記陽極と陰極との間に有機化合物を有する発光層と前記発光層とは別の有機化合物層とを有し、前記陽極と陰極から前記発光層へ電荷を注入することで前記発光層が発光する有機エレクトロルミネセンス素子において、

前記発光層はホスト材料とゲスト材料とを有し、

前記ホスト材料及び前記ゲスト材料は炭素および水素のみから構成される有機化合物であり、

前記ホスト材料はアルキル基を有する芳香環を有する化合物であり、

前記発光層および前記別の有機化合物層に含まれるハロゲン原子の総濃度は、燃焼イオンクロマトグラフィー法で1ppm以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子を提供する。

【発明の効果】

【0008】

本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は、高効率で高輝度な光出力性能を有するだけでなく、長時間駆動しても発光輝度の減衰が少ない素子である。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】塩素イオン濃度と塩素置換体相対濃度比の関係を示したグラフである。

【図2】粉末と蒸着膜中に含有される塩素置換体濃度比の関係を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

有機エレクトロルミネセンス素子とは、陽極と陰極とその間に配置する有機化合物からなる発光層を構成要素として少なくとも有する。陽極と陰極とから発光層へキャリア、すなわち正孔と電子といった電荷が発光層へ供給され、それらが再結合する結果発光層が発する発光材料が励起し、励起された発光材料が基底状態になる際に光が放出される。

【0011】

本発明は、長時間にわたり連続して発光させても発光輝度が減衰しにくい有機エレクトロルミネセンス素子を提供することを目的としている。

【0012】

そのために本発明者は次のことに注目した。はじめに発光層を電子トラップ型とすることである。電子トラップ型の発光層とは、発光層が重量的に主成分であるホスト材料と副成分であるゲスト材料とから少なくとも構成される発光層において、陰極から供給される電子がゲスト材料に多く供給されるタイプの発光層のことを指す。参考までに電子トラップ型の発光層に対して、ホールトラップ型の発光層やバイポーラ型の発光層を挙げることが出来る。ホールトラップ型の発光層は、陽極から供給される正孔がゲスト材料に多く供給されるタイプの発光層である。バイポーラ型の発光層は電子及び正孔がゲスト材料に多く供給されるタイプの発光層である。

【0013】

電子トラップ型の発光層とすることでホールトラップ型の発光層よりも長時間にわたる連続発光に対して発光輝度が減衰しにくい。そして電子トラップ型の発光層とするための条件の一つとしては、ホスト材料およびゲスト材料が何れも炭素原子と水素原子とからのみ構成されることが挙げられる。その一例として、ホストゲスト材料もゲスト材料も窒素原子や酸素原子を有さないことが挙げられる。

【0014】

ホスト材料およびゲスト材料を炭素原子と水素原子のみから構成することで、ゲスト材料のLUMOはホスト材料のLUMOよりも深くすることが可能である。すなわち真空順位から遠くすることが可能になる。その結果陽極から発光層へ供給される電子がホスト材

10

20

30

40

50

料よりもゲスト材料へたまりやすくなる。

【0015】

また本発明者は長時間にわたり連続して発光させても発光輝度が減衰しにくい有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するにあたり、ホスト材料のアモルファス性に注目した。

【0016】

すなわち本発明者が次に注目したことは、ホスト材料がアルキル基を有することである。

【0017】

本発明者は発光層が結晶化することを防ぐことが重要であることに気付いた。そして主成分であるホスト材料の結晶化を防ぐ為にホスト材料にかさ高い置換基を設ける工夫を施すことが重要であることに気付いた。より具体的にはホスト材料に置換基としてアルキル基を設けるという工夫を施した。アルキル基としてより好ましくはイソプロピル基、ターシャリブチル基、ノルマルブチル基、アダマンチル基等である。より好ましくはターシャリブチル基である。更にホスト材料は芳香環を有する化合物で具体的にはピレン環やフルオレン環を有する化合物である。そしてこのアルキル基をピレン環が有する構成が好ましい。

10

【0018】

その上で本発明者が更に注目したことは、発光層中のハロゲン原子の濃度を、燃焼イオンクロマトグラフィー法で1ppm以下とすることである。このような条件とすることで見出した。これはハロゲン原子がゲスト材料に分解等の悪影響を与える可能性があるからである。

20

【0019】

なお燃焼イオンクロマトグラフィーとはCombustion Ion Chromatography法と訳される。

【0020】

ハロゲン原子は発光層において1ppm以下であることが好ましいことは上述した通りである。しかしながら本発明においてハロゲン原子の濃度は発光層に対してのみならず、発光層を含む有機化合物層が有する有機化合物の全てに対して規定されることが望ましい。すなわち発光層を含む有機化合物層が有する有機化合物の全てに対する濃度が、すなわち総濃度が1ppm以下であることが好ましい。

30

【0021】

というのもハロゲン原子は主として発光層に含まれるがその濃度は陽極と陰極の間に配置される有機化合物層が有する有機化合物の全てに対して測定することがより簡便で合理的であるからである。

【0022】

有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極と陰極の間には発光層と、この発光層とは別の有機化合物層が設けられる場合がある。例えば有機エレクトロルミネッセンスディスプレイをまず分解する。次にこれら層を構成する有機化合物を溶媒に溶解させ、溶液をカラムクロマトグラフィー等の分離手段を用い各有機化合物毎に分離する。そこからハロゲン原子の濃度を特定する。このような手法が簡便で合理的である。

40

【0023】

仮に発光層にはハロゲン原子が殆ど含まれておらず、別の有機化合物層に多く含まれて、その結果発光層および別の有機化合物層が有する有機化合物に対するハロゲン原子の濃度が1ppmを超える場合は本発明には含まれない。一方で発光層にはハロゲン原子が殆ど含まれておらず、別の有機化合物層にも多く含まれておらずその結果発光層および別の有機化合物層が有する有機化合物に対するハロゲン原子の濃度が1ppm以下である場合は本発明の範囲に含まれる。というのもハロゲン原子が別の層から発光層へ移動してゲスト材料に悪影響を与える可能性があるからである。もちろんその場合もホスト材料がアル

50

キル基を有しておりハロゲン原子は宿主材料のハロゲン置換体に由来することが前提である。

【0024】

発光層に含まれるハロゲン原子は、宿主材料のハロゲン置換体に由来する。ハロゲン原子の濃度は次のような原子の総量である。すなわち宿主材料のハロゲン置換体が有するハロゲン原子や、宿主材料のハロゲン置換体が分解した化合物が有するハロゲン原子や、アルキル化を有する宿主材料を合成するための原料が有するハロゲン原子あるいはハロゲン原子単体である。

【0025】

これらハロゲン原子は本来発光層に含めたくないものである。宿主材料はアルキル化  
10  
する際にハロゲンを使用する。

【0026】

炭素と水素のみから構成される宿主材料およびゲスト材料を用い、且つ宿主材料がアルキル基を有する本発明において、発光層にハロゲン原子を少なくすることが発光輝度が経時的に減少していくことを防ぐのに顕著な効果を示すことを本発明者は確認した。

【0027】

宿主材料を得るに際してアルキル基を芳香環に導入するには、その一例としてフリーデルクラフツ反応を採用する場合がある。

【0028】

フリーデルクラフツ反応においてはルイス酸やハロゲン系溶媒やハロゲン化アルキルを用いる。この際ハロゲン置換体が合成される。より具体的にはアルキル基と芳香環とを有する有機化合物の、芳香環にハロゲンが結合したハロゲン置換体が合成される。  
20

【0029】

したがって有機化合物材料中にこのハロゲン置換体等のハロゲン原子を含みうる物質が混入するので、これを除去精製することが好ましい。

【0030】

このようなハロゲン置換体等が含まれていない有機化合物材料により得られる有機エレクトロルミネッセンス素子は、長時間駆動しても発光輝度の減衰が少ない素子である。

【0031】

発光輝度の減衰の程度は発光の相対強度比を用いて評価する。相対強度比とは、有機エ  
30  
レクトロルミネッセンス素子の初期の発光輝度に対する所定時間後の発光輝度の比である。

【0032】

本発明では有機エレクトロルミネッセンス素子  $100 \text{ mA/cm}^2$  の条件で定電流駆動させた場合の、初期すなわち0時間時の輝度とそこから100時間後の輝度との比を相対強度比とする。

【0033】

ところで、本発明においてハロゲン原子の濃度測定の際に、高速液体クロマトグラフィー法による評価を用いることが出来ない。高速液体クロマトグラフィー法でハロゲン原子の濃度が  $500 \text{ ppm}$  以下であると検出された有機化合物材料を発光層に用いて有機エ  
40  
レクトロルミネッセンス素子を得ても相対強度比が高い値を示さないことを見出した。このことについては比較例にて後述する。

【0034】

なお後述する実施例2において有機化合物材料に含まれるハロゲン原子の総濃度は  $0.9 \text{ ppm}$  であり、 $1.0 \text{ ppm}$  における実験結果は示していない。

【0035】

しかしながら種々の実験を踏まえた結果、有機エレクトロルミネッセンス素子が高い相対強度比を有するためには、ハロゲン原子の総濃度が  $1 \text{ ppm}$  以下であることが必要であることを本発明者は確認した。

【0036】

10

20

30

40

50

そして後述する比較例 1 において示すように、有機化合物材料に含まれるハロゲン原子の総濃度が 3 . 6 p p m であるものは相対強度比が 0 . 8 に満たない。

【 0 0 3 7 】

さらに後述する参考例 ( 表 2 参照 ) に記載があるように、塩素イオンの総濃度が 5 0 0 p p m である場合、その有機エレクトロルミネッセンス素子は相対強度比が 0 . 1 をはるかに下回ることが分かった。このことは非常に相対強度比の低い素子である。

【 0 0 3 8 】

有機エレクトロルミネッセンス素子を製造するにあたり、事前に燃焼イオンクロマトグラフィーによる測定結果から得られる検量線を用意しても良い。検量線を利用することでハロゲン原子が総濃度 1 p p m 以下となるある製造条件を設定できる。その結果製造時に有機エレクトロルミネッセンス素子を検品せずにする。

10

【 0 0 3 9 】

検量線は燃焼イオンクロマトグラフィーと高速液体クロマトグラフィーとから得ることが出来る。そして燃焼イオンクロマトグラフィーを用いずに高速液体クロマトグラフィーを用いるだけでも検量線と併せて利用すれば絶対量を測定することが出来る。

【 0 0 4 0 】

燃焼イオンクロマトグラフィー法は高速液体クロマトグラフィー法で濃度検出の限界がある場合にそれを補うことが出来る。

【 0 0 4 1 】

高速液体クロマトグラフィーは、濃度を相対濃度比で表す。高速液体クロマトグラフィーは試料の吸光度を利用した測定や、フォトルミネッセンスを利用した測定を行う測定法である。この場合その試料の光吸収特性あるいは発光特性に影響されてしまう。その結果試料の絶対量を測定することには限界がある。特に微量の試料の濃度を測定する場合、その試料の光吸収特性や発光特性が低い場合、その濃度を測定することは相当困難である。

20

【 0 0 4 2 】

これに対して燃焼イオンクロマトグラフィーは試料を燃焼させ元素レベルにまで分解しその絶対量を測定することが出来るので微量の試料の絶対量を測定することが出来る。

【 0 0 4 3 】

このことから次のような工夫が出来る。

【 0 0 4 4 】

即ち高速液体クロマトグラフィーで測定した相対濃度と燃焼イオンクロマトグラフィーで測定した絶対濃度とから検量線を得た上で、測定したい試料の相対濃度を高速液体クロマトグラフィーにより測定し、検量線から試料の絶対濃度を求めることができる。すなわち検量線を一度得てしまえばその後は高速液体クロマトグラフィーのみで測定するだけで絶対量を求めることが出来る。

30

【 0 0 4 5 】

もちろん検量線を用いなくとも燃焼イオンクロマトグラフィーのみから試料の絶対濃度を求めることも出来る。

【 0 0 4 6 】

このような知見から有機エレクトロルミネッセンス素子にとって、ハロゲン原子の総濃度の上限を 1 p p m であると正確に特定することが出来た。

40

【 0 0 4 7 】

なおハロゲン原子の総濃度の下限値は燃焼イオンクロマトグラフィーの検出限界即ち 0 . 0 1 p p m である。本発明においてハロゲン原子の濃度の下限値は、ハロゲン原子が含まれていることを前提にしており 0 ではない。

【 0 0 4 8 】

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層が有する宿主材料は上述したように芳香環とアルキルとが結合した部分構造を有した有機化合物である。

【 0 0 4 9 】

その具体例は以下の式 ( 1 ) ないし式 ( 3 ) の 3 種である。

50

【 0 0 5 0 】

【 化 1 】



【 0 0 5 1 】

[ R は、上述したアルキル基のほかに炭素数 1 から 6 の直鎖及び分岐アルキル基から選ばれる。芳香族である Ar は、上述したピレン環、フルオレン環のほかに、フェニル環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、フェナンスレン環、ピセン環、クリセン環、ペリレン環、テリレン環、クアテリレン環、ベンゾピレン環、ベンゾフルオレン環、ジベンゾフルオレン環、フルオランテン環、ベンゾフルオランテン環、インデノクリセン環、ベンゾインデノクリセン環、から選ばれ、単結合を一つ介して複数の環が結合しあっても良い。n は、1 から 10 の整数を表す。]

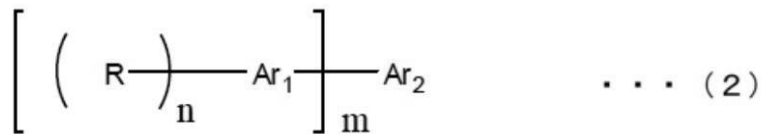
10

【 0 0 5 2 】

また、一般式 ( 2 ) に示す化合物が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

【 化 2 】



20

【 0 0 5 4 】

[ R は、上述したアルキル基のほかに炭素数 1 から 6 の直鎖及び分岐アルキル基から選ばれる。芳香族である Ar<sub>1</sub> は、上述したピレン環、フルオレン環のほかに、フェニル環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環、クリセン環、ペリレン環、ベンゾピレン環、ベンゾフルオレン環、ジベンゾフルオレン環、フルオランテン環、ベンゾフルオランテン環、インデノクリセン環、ベンゾインデノクリセン環、から選ばれる。芳香族である Ar<sub>2</sub> は、上述したピレン環、フルオレン環のほかに、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環、クリセン環、ペリレン環、ベンゾピレン環、ベンゾフルオレン環、ジベンゾフルオレン環、フルオランテン環、ベンゾフルオランテン環、インデノクリセン環、ベンゾインデノクリセン環、から選ばれ、単結合を一つ介して複数の環が結合しあっても良い。n は、1 から 10 の整数を表し、m は、1 から 3 の整数である。]

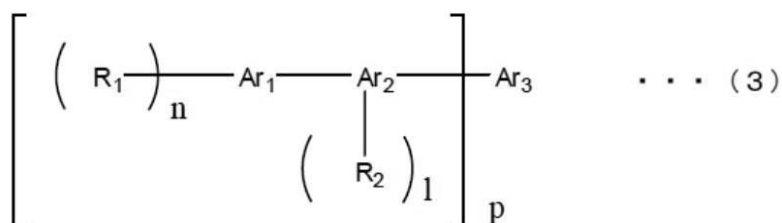
30

【 0 0 5 5 】

また、一般式 ( 3 ) に示す化合物が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

【 化 3 】



40

【 0 0 5 7 】

[ R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、上述したアルキル基のほかに炭素数 1 から 6 の直鎖及び分岐アルキル基からそれぞれ独立に選ばれる。芳香族である Ar<sub>1</sub> 及び Ar<sub>2</sub> は、上述したピレン環

50

、フルオレン環のほかに、フェニル環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環、クリセン環、ペリレン環、ベンゾピレン環、ベンゾフルオレン環、ジベンゾフルオレン環、フルオランテン環、ベンゾフルオランテン環、インデノクリセン環、ベンゾインデノクリセン環、からそれぞれ独立に選ばれる。芳香族である Ar<sup>3</sup> は、上述したピレン環、フルオレン環のほかに、フェニル環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環、クリセン環、ペリレン環、ベンゾピレン環、ベンゾフルオレン環、ジベンゾフルオレン環、フルオランテン環、ベンゾフルオランテン環、インデノクリセン環、ベンゾインデノクリセン環、から選ばれ、単結合を一つ介して複数の環が結合しあっても良い。n は、1 から 10 の整数を表し、l は、0 から 10 の整数を表し、p は、1 から 3 の整数を表す。]

10

## 【0058】

ホスト材料となるアルキル基を有する芳香環を有する有機化合物を高純度にするための精製法としては、特に制約はない。

## 【0059】

具体的には昇華精製法、再結晶法、再沈殿法、カラム精製法、吸着法、ゾーンメルティング法等が挙げられる。さらには、これらの精製法を組み合わせることもできる。ゾーンメルティング法 (zone melting method) とは、固体状態および液体状態で不純物濃度にかかなりの違いがある場合に、加熱融解及び再冷却することで、不純物濃度を部分的に勾配を作り分離する方法である。

20

## 【0060】

これら精製法は、有機化合物の性質や構造によって、適宜選択すればよく、好ましくは昇華精製法、再結晶法、カラム精製法である。

## 【0061】

燃焼イオンクロマトグラフィー法は、はじめに有機化合物を固体の状態に燃焼分解する。そして発生したガスを吸収液 (たとえば超純水) に吸収させ、その吸収液をイオンクロマトグラフィーで分析する。このようにして有機化合物中に含まれていた微量のハロゲンや硫黄をイオンとして測定し検出する。燃焼イオンクロマトグラフィー法による測定には、試料燃焼装置とイオンクロマトグラフィー分析装置とを備えた装置を用いる。

## 【0062】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、上述したように一対の電極である陽極と陰極とその間に配置する有機化合物からなる発光層を構成要素として少なくとも有する。一対の電極と有機化合物層の具体的な積層関係は種々あり、それを下記に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

第一の形態： 陽極 / 発光層 / 陰極

第二の形態： 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 陰極

第三の形態： 陽極 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極

第四の形態： 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極

第五の形態： 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

第六の形態： 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

第七の形態： 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極

40

第八の形態： 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極

第九の形態： 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

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、上記第九の形態がより好ましい。

## 【0063】

また、上記形態はあくまでごく基本的な素子構成であり、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の構成はこれらに限定されるものではない。

## 【0064】

例えば、電極と有機化合物層との界面に絶縁性層、接着層又は干渉層を設ける等の多様な層構成をとることができる。

## 【0065】

50

さらには、陽極、陰極のいずれか一方の電極、または、両方の電極が、透明または半透明であってもよい。従って、光取り出し方向もいずれか一方の電極側、もしくは両方向からでもよい。

【0066】

また一方の電極を光取り出し側に配置し、他方の電極を光反射側に配置する場合、この他方の電極は透明電極と光反射層とから構成された積層体であっても良い。より具体的には透明電極がITOで光反射層が銀やアルミニウムである。

【0067】

また本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は駆動トランジスタやスイッチングトランジスタと接続されていても良い。

10

【0068】

また本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は画素として面内に複数配置されていてもよい。その場合複数の画素である有機エレクトロルミネッセンス素子群を表示領域とする画像表示装置が好ましく提供される。

【0069】

また本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は画素として面内に複数配置されていてもよい。その場合複数の画素である有機エレクトロルミネッセンス素子群を表示領域とする表示部と撮像レンズ等の撮像部とを有する撮像装置が好ましく提供される。

【0070】

撮像装置とはより具体的にはデジタルカメラである。デジタルカメラはスチルカメラやビデオカメラである。

20

【実施例】

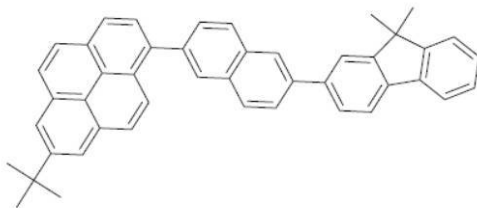
【0071】

(ホスト材料の合成及び精製)

下記化合物1を下記に示す合成スキームに従い中間体1および中間体2を経由して合成した。

【0072】

【化4】



化合物1

30

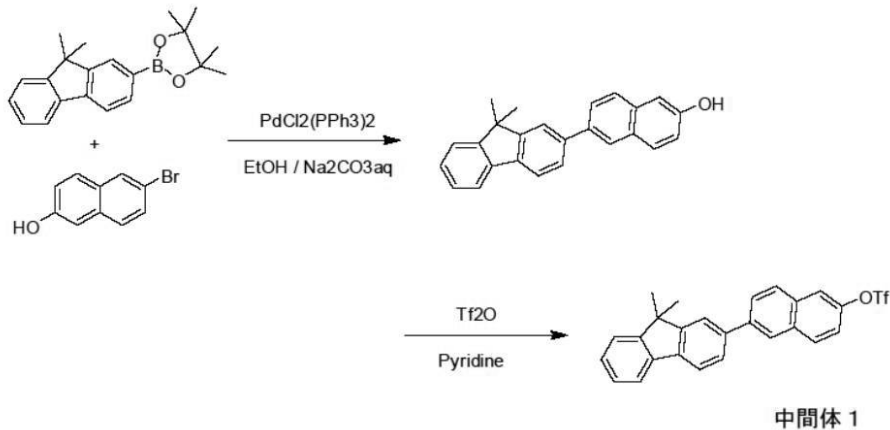
【0073】

(中間体1の合成)

【0074】

40

## 【化5】



10

## 【0075】

反応容器内に、6-ブロモ-2-ナフトール：3.17 g (14.2 mmol)、2-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボラン：5.00 g (15.6 mmol)、エタノール：96.0 ml、炭酸ナトリウム：6.78 g (21.3 mmol)、水：48.0 ml、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>：30 mg (14.2 × 10<sup>-3</sup> mmol)を仕込んだ。その後、還流攪拌を4時間行い、冷却後、水を投入し、ろ過し粗結晶を得た。得られた、粗結晶を、水、ヘプタンによる洗浄を行うことで、フルオレニルナフトールを収量3.94 g、収率82.5%で得た。

20

## 【0076】

次に、反応容器内に、フルオレニルナフトール：10.5 g (31.2 mmol)、ピリジン：100 mlを仕込み、氷浴下、トリフルオロメタンスルホン酸無水物：15.5 mmol (93.6 mmol)を滴下した。その後、3時間攪拌し、反応液を氷水中に投入し、ろ過を行った。得られた、粗結晶を、メタノールで洗浄し、中間体1を収量6.99 g、収率：64.7%で得た。

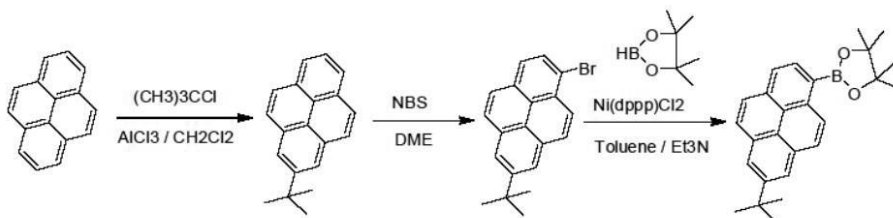
## 【0077】

(中間体2の合成)

30

## 【0078】

## 【化6】



中間体 2

40

## 【0079】

反応容器内に、ピレン：50.0 g (0.25 mol)、t-ブチルクロライド：27.6 g (0.30 mol)、塩化メチレン：200 mlを仕込んで、0 に冷却した。次に、塩化アルミニウム：35.3 g (0.27 mol)を投入し、室温で2時間攪拌した。次に、氷水と塩化メチレンを加え、有機層を抽出し、さらに水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、再結晶を行い、収量33 g、収率51%でt-ブチルピレン結晶を得た。

## 【0080】

次に、反応容器内に、t-ブチルピレン：25.0 g (0.10 mol)、DME (1,2-ジメトキシエタン)：250 mlを投入し、0 に冷却した。次に、NBSをt-

50

ブチルピレンに対し、4当量加え、室温で一晩攪拌後、ろ過し、再結晶を行い、プロモ - t - ブチルピレンの結晶を収量 29.5 g、収率 90% で得た。

【0081】

次に、反応容器内に、窒素雰囲気下、プロモ - t - ブチルピレン：27.0 g (0.08 mol)、4,4,5,5-テトラメチル-1,2,3-ジオキサボラン：26.0 g (0.20 mol)、トリエチルアミン：40.0 g (0.40 mol)、Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>：3.5 g (6.45 mmol) を投入し、100 で加熱攪拌を行った。その後、冷却し、トルエンと水を投入後、有機層を抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮を行った。次に、アセトン、メタノールで洗浄を行い、ろ過することで、中間体 2 を収量 22.0 g、収率 72.0%、純度 99.6% (HPLC: UV 230 nm) で得た。

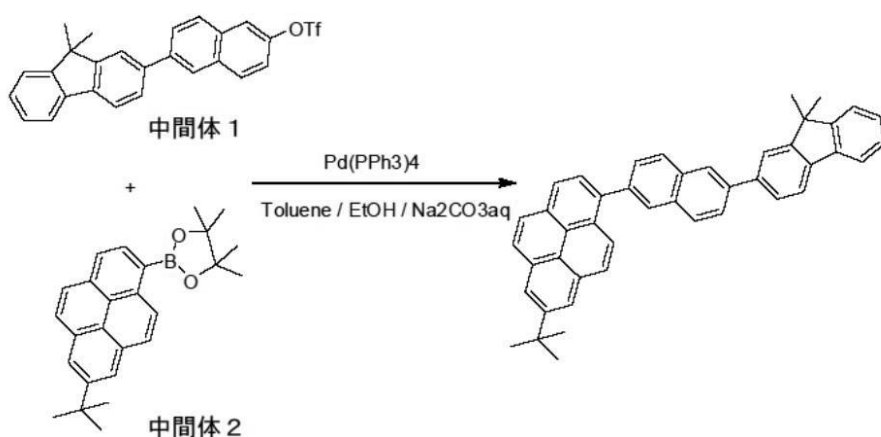
10

【0082】

(化合物 1 の合成)

【0083】

【化 7】



20

化合物 1

【0084】

30

反応容器内に、中間体 1：8.45 g (18.0 mmol)、中間体 2：7.63 g (19.8 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>：0.63 g (0.54 mmol)、炭酸ナトリウム：3.82 g (36.1 mmol)、トルエン：126.8 ml、エタノール：25.4 ml、水：25.4 ml を仕込んで、1時間還流攪拌を行った。その後、冷却し、エタノールを投入し、ろ過を行い、粗結晶を得た。得られた粗結晶を、水で洗浄し、カラム精製することで、化合物 1 を収量 6.16 g、収率 72.8% で得た。さらに、得られた化合物 1 を昇華精製した。

【0085】

NMR 測定により構造を確認した。ピークの帰属を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (ppm) = 8.25 - 8.21 (m, 5H), 8.12 - 8.10 (m, 4H), 8.07 - 8.01 (m, 3H), 7.91 (dd, 1H), 7.87 (d, 1H), 7.84 - 7.76 (m, 4H), 7.48 (d, 1H), 7.40 - 7.33 (m, 2H), 1.60 (s, 6H), 1.59 (s, 9H) なお NMR の感度からは極めて微量に含まれているハロゲン原子、すなわち塩素原子の存在は確認できない。

40

【0086】

(化合物 1 のハロゲン置換体の特定)

次に昇華精製後であって NMR で炭化水素の骨格が確認できた化合物 1 を高速液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計 (LC/MS/MS) (英語表記: Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectromet

50

ry)

によって分析した。その結果上記合成及び精製によって得られる化合物 1 には、ハロゲン置換体が存在していることを確認し、そのハロゲン置換体とは塩素原子がピレン部位に結合していることを確認した。

【0087】

高速液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計とは、高速液体クロマトグラフと、MS/MS測定が可能なタンデム質量分析計を直結した装置である。またMS/MS(マスマス)法とは、第一の分析系で取り出したフラグメントを第二の分析系で測定することで、分子量が更に小さなフラグメントを検出でき、試料の構造解析を容易に行うことができる質量分析法である。使用した高速液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計については、

10

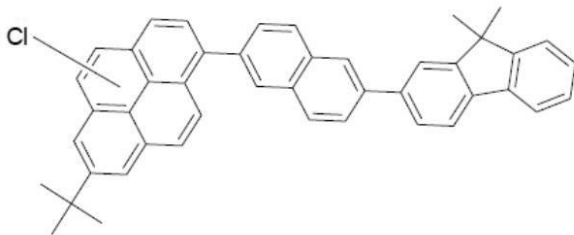
Agilent社製の高速液体クロマトグラフ装置Agilent1100、ThermoFisherScientific社製のタンデム質量分析装置LTQOrbitrapXLを直結した装置を用いた。

【0088】

ハロゲン置換体の構造を以下の化合物 2 で示す。

【0089】

【化 8】



20

化合物 2

【0090】

(ハロゲン原子濃度の測定)

ハロゲン置換体としての塩素置換体の含有量を、高速液体クロマトグラフィー法で測定し、ハロゲン原子濃度としての塩素イオン濃度の測定を燃焼イオンクロマトグラフィー法により行った。

30

【0091】

はじめに高速液体クロマトグラフィー法により相対濃度比を算出した。

【0092】

高速液体クロマトグラフィー法には、日本分光社製LC-2000plusシリーズ(検出器:UV-2075、PL-2025)を使用した。

【0093】

高速液体クロマトグラフィー法では、化合物 1 中に含有される化合物 2 が、含有量が極微量であるため吸光光度検出器(UV/VIS検出器)では検出されず、発光検出器(PL検出器)でのみ検出された。従って、式(4)に示し相対濃度比の算出を行った。

40

相対濃度比(%) = [面積 PL(化合物 2) / 面積 UV(化合物 1)] × 100

・式(4)

測定試料は、試料 1 mg / 5 ml クロロホルムの溶液を調製して行った。

尚、高速液体クロマトグラフィー法では、吸光光度検出器: 254 nm、発光検出器: 励起波長 354 nm、発光波長 416 nm の条件で測定を行った。

【0094】

次に燃焼イオンクロマトグラフィー法では、初めに検量線を作成した。

【0095】

使用装置は、ダイアインスツルメンツ社製自動試料燃焼装置AQF-100と、ダイオ

50

ネクス社製イオンクロマトグラフICS-1500を組み合わせでシステム化した装置である。まず、吸収液として濃度30ppmの過酸化水素水を超純水で希釈したものを使用し、内標イオンとして臭素(臭化ナトリウム)を用い、塩化ナトリウムを用いて塩素イオンの検量線の作成した。次に、試料30mgの測定を行い、最後にブランクの塩素イオン濃度を差し引いて、試料中に含有される有機化合物に結合していた塩素イオン濃度の算出を行った。

【0096】

高速液体クロマトグラフィー法により算出した、化合物1中に含有される塩素置換体(化合物2)の相対濃度比を縦軸に、燃焼イオンクロマトグラフィー法により測定した塩素イオン濃度の結果を横軸にとったグラフを検量線として得た。それを図1に示す。

10

【0097】

上記図1より、塩素イオン濃度と相対濃度比に直線関係があることがわかる。

【0098】

(粉体と蒸着膜のそれぞれに含まれる塩素置換体の濃度の測定)

昇華精製して得られた化合物1に含まれる塩素置換体(化合物2)の濃度を高速液体クロマトグラフィーにより式(1)に示す相対濃度比の測定を行った。この場合化合物1は紛体である。

【0099】

またこの紛体の化合物1の測定とは別に、昇華精製した化合物1を蒸着により成膜した。そしてその蒸着膜中における化合物2の濃度を高速液体クロマトグラフィー法により測定した。

20

【0100】

蒸着膜の作製には、有機エレクトロルミネッセンス素子の有機化合物層を作製する蒸着機(ULVAC社製EBH-6)を用いた。

【0101】

75mm×75mmガラス基板上に、蒸着速度を1.0/secで、厚さが600になるように成膜を行った。作製した蒸着膜を、2.0mlのクロロホルムに溶解させ、高速液体クロマトグラフィー法で式(1)に示す相対濃度比の測定を行った。その結果を、表1および図2に示す。尚、それぞれの相対濃度比の測定を行う際、上記塩素置換体濃度の測定の項目で示した条件と同じ条件、即ち吸光光度検出器:254nm、発光検出器:励起波長354nm、発光波長416nmの条件で高速液体クロマトグラフィー法による測定を行った。

30

【0102】

紛体の化合物1も蒸着膜として形成された化合物1もそれぞれサンプル1、サンプル2、サンプル3の3サンプルの測定した。

【0103】

サンプル1とサンプル2とサンプル3の違いは、化合物1中に含まれる化合物2の含有量の違いによるものである。そしてこれらに含まれる塩素置換体の相対濃度比を紛体の状態と蒸着膜の状態のそれぞれにおいて測定した。

【0104】

40

【表1】

表1 塩素置換体相対濃度比

	粉体(%)	蒸着膜(%)
サンプル1	未検出	未検出
サンプル2	0.056	0.060
サンプル3	1.265	1.280

【0105】

表1より、粉末サンプル中の塩素置換体の相対濃度比と、蒸着膜中の塩素置換体の相対濃度比は変化していないことが確認できた。

【0106】

50

図2は横軸が蒸着膜における塩素置換体の相対濃度比であり、縦軸は紛体における塩素置換体の相対濃度比として表1に示す3サンプルの関係を示すグラフである。このグラフより3つのサンプルの間で直線関係が得られている。

【0107】

以上のことより、昇華精製した粉末サンプル中に含有されている塩素置換体は蒸着膜中ほぼ変わらぬ濃度で含まれていることを確認した。

【0108】

したがってここで得られる検量線をもちいれば、分解した有機エレクトロルミネッセンス素子から回収及び精製した有機化合物に含まれるハロゲン置換体の濃度を測定することが出来る。

10

【0109】

(実施例1)

上記の第九の形態の青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を以下に示す方法で作製した。

【0110】

ガラス基板上に、スパッタ法により酸化錫インジウム(I TO)を成膜して陽極を形成した。このとき陽極の厚さを120nmとした。次に、この陽極付基板をアセトン、イソプロピルアルコール(IPA)で順次超音波洗浄し、次いで純水で洗浄後乾燥した。次に、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。

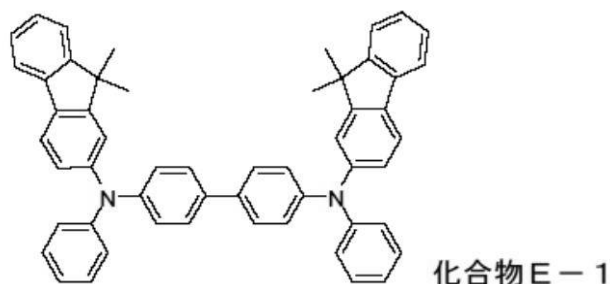
20

【0111】

次に、正孔注入材料として下記に示されるハロゲン置換体を含む化合物E-1とクロロホルムとを混合し、濃度0.1重量%のクロロホルム溶液を調製した。

【0112】

【化9】



30

【0113】

このクロロホルム溶液を陽極上に滴下し、最初に回転数500rpmで10秒、次に回転数1000rpmで40秒スピコートを行うことで、膜形成を行った。その後80の真空オープンで10分間乾燥し、薄膜中の溶剤を完全に除去することにより正孔注入層を成膜した。このとき正孔注入層の厚さは15nmであった。

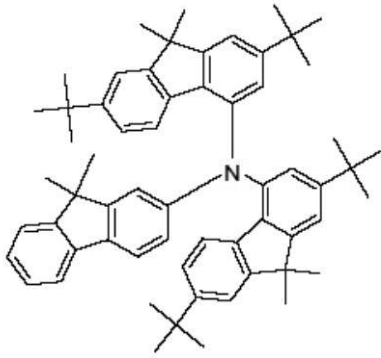
【0114】

40

次に、正孔注入層上に、真空蒸着法により下記に示されるハロゲン置換体を含む化合物E-2を成膜し、正孔輸送層を形成した。このとき正孔輸送層の厚さ15nmとした。

【0115】

## 【化10】



10

## 化合物E-2

## 【0116】

次に、正孔輸送層上に、真空蒸着法によりハロゲン置換体を含含有していないゲスト材料（発光材料）である下記に示されるE-3と、ホスト材料である化合物1とを、重量比が5：95となるように共蒸着して発光層を形成した。このとき発光層の厚さを30nm、蒸着時の真空度を $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度を0.1nm/sec以上0.2nm/sec以下の条件で成膜を行った。ホスト材料もゲスト材料も炭素と水素のみから構成されている。

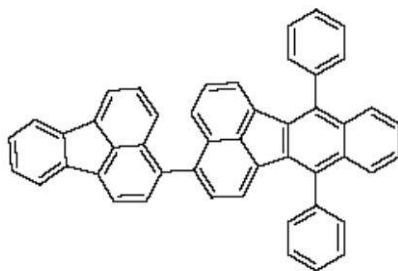
20

## 【0117】

なお化合物1のHOMOとLUMOはそれぞれ次の値である。HOMO：5.72、LUMO：2.70。また化合物E-3のHOMOとLUMOはそれぞれ次の値である。HOMO：5.87、LUMO：3.06。

## 【0118】

## 【化11】



30

## 化合物E-3

40

## 【0119】

次に、発光層上に真空蒸着法によりハロゲン置換体を含含有していない2,9-ビス[2-(9,9'-ジメチルフルオレニル)]-1,10-フェナントロリンを成膜し電子輸送層を形成した。このとき電子輸送層の厚さを30nm、蒸着時の真空度を $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度を0.1nm/sec乃至0.2nm/secの条件で成膜を行った。

## 【0120】

次に、電子輸送層上に、真空蒸着法によりフッ化リチウム(LiF)を成膜し電子注入層を形成した。このとき電子注入層の厚さを0.5nm、蒸着時の真空度を $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度を0.01nm/secの条件で成膜を行った。次に、真空蒸着法に

50

よりアルミニウム膜を形成し陰極を形成した。このとき陰極の厚さを150nm、蒸着時の真空度を $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度を0.5nm/sec乃至1.0nm/secの条件で成膜を行った。

【0121】

次に、水分の吸着によって素子劣化が起こらないように、乾燥空気雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止した。以上のようにして有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。

【0122】

この有機エレクトロルミネッセンス素子を分解し、陽極と陰極の間に配置されている有機化合物層を回収し、そのハロゲン原子の総濃度を検量線を用いて測定したところ検出されなかった。

【0123】

(実施例2および比較例1乃至3)

実施例2および比較例1乃至3は、実施例1と異なる点はホスト材料である化合物1中に含有するハロゲン置換体である化合物2の含有量が異なることである。それ以外は実施例1と同じである。

【0124】

尚、参考例としては、実施例及び比較例と同様の積層構成の有機エレクトロルミネッセンス素子において、塩素イオン濃度が500ppm含有した場合を予測すると、相対輝度比は極端に低く、0.01をはるかに下回ると考えられる。

【0125】

表2に示す塩素イオン濃度が検量線から得られた濃度である。

【0126】

【表2】

表2 塩素イオン濃度と各有機エレクトロルミネッセンス素子特性の関係

	塩素イオン濃度 (ppm)	相対濃度比 (%)	@ 2000cd/m <sup>2</sup>		相対輝度比 L/Lo
			電流効率 (cd/A)	外部量子効 率 (%)	
実施例1	未検出	未検出	9.04	5.9	0.90
実施例2	0.9	0.04	9.09	5.9	0.90
比較例1	3.6	1.29	8.81	5.8	0.81
比較例2	21.9	8.93	8.40	5.7	0.60
比較例3	30.0	11.88	9.31	5.9	0.55

【0127】

ここでL/Loとは、作製した有機エレクトロルミネッセンス素子を定電流連続駆動(100mA/cm<sup>2</sup>)させたときの、100時間後の初期輝度に対する相対輝度比を表した数値である。従って、数値が1.0に近いほど、劣化し難いということになる。

【0128】

これら結果から、実施例1及び実施例2は、初期効率と相対輝度比が同等であった。また相対輝度比が0.9以上と顕著に高い結果となった。

【0129】

それと比較して、比較例1、比較例2、比較例3は、初期効率が低く、相対輝度比も0.9に満たない低い値となった。

【0130】

参考例、即ち塩素イオン濃度が500ppmの場合は、表2には示さないが実施例1乃至2、比較例1乃至3より、相対輝度比が0.01をはるかに下回る極端に低い値となった。

【0131】

(実施例3)

(化合物3の合成)

下記構造式の化合物3を合成した。

10

20

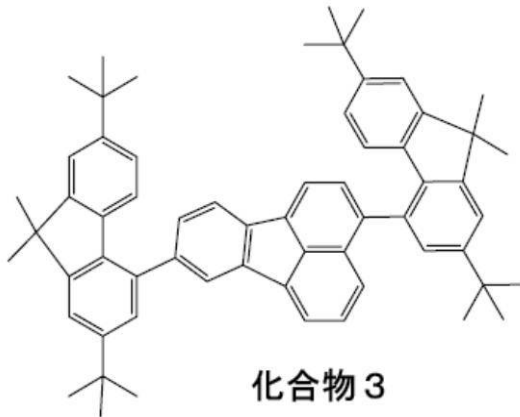
30

40

50

【 0 1 3 2 】

【 化 1 2 】



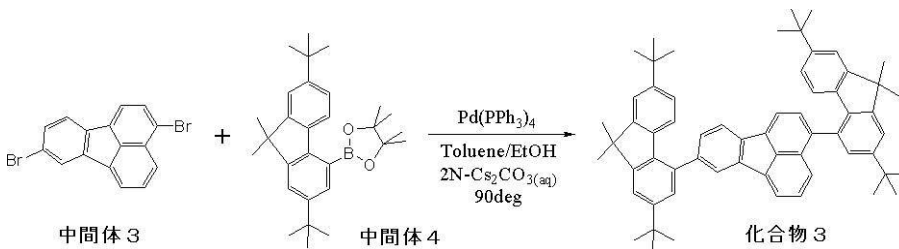
10

【 0 1 3 3 】

反応スキームは以下のとおりである。

【 0 1 3 4 】

【 化 1 3 】



20

【 0 1 3 5 】

反応容器内に中間体 3 : 500 mg ( 1.39 mmol )、中間体 4 : 1.28 g ( 3.06 mmol ) トルエン ( 80 ml ) 炭酸セシウム水溶液 ( 炭酸セシウム 2 g、蒸留水 15 ml ) エタノール ( 40 ml )、Pd ( PPh<sub>3</sub> )<sub>4</sub> : 321 mg、( 0.278 mmol ) 液を 90 に加熱し同温で 5 時間攪拌した。室温まで冷却し、トルエンで抽出し、有機層をカラムクロマトグラフィー ( 移動層 ; トルエン : ヘプタン = 1 : 3 ) で精製し、化合物 3 を収量 780 mg、収率 69% で得た。さらに、得られた化合物 3 の昇華精製を行った。

30

【 0 1 3 6 】

NMR 測定により構造を確認した。ピークの帰属を以下に示す。

<sup>1</sup>H - NMR ( 500 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) : ( ppm ) = 8.10 ( br, 3 ), 7.93 ( d, 1H, J = 7.0 Hz ), 7.73 ( d, 1H, J = 7.0 Hz ), 7.62 - 7.33 ( m, 9H ), 7.11 ( br, 1H ), 7.02 ( br, 1H ), 6.84 ( br, 1H ), 6.38 ( br, 1H ), 1.60 ( s, 3H ), 1.58 ( s, 3H ), 1.57 ( br, 6H ), 1.44 ( s, 9H ), 1.43 ( s, 9H ), 1.30 ( br, 6H ), 1.25 ( br, 6H )

40

【 0 1 3 7 】

( ハロゲン濃度の測定 )

ハロゲン原子の含有比率の測定を、実施例 1 と同様の方法で燃焼イオンクロマトグラフィー法により行った。その結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 8 】

本実施例では発光層と電子輸送層の間に化合物 3 をホールブロック層として形成した。それ以外は実施例 1 と同じ青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【 0 1 3 9 】

ホールブロック層の厚さは 10 nm である。ホール部らロック層の形成に際しては蒸着

50

時の真空度を  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度を  $0.1 \text{ nm/sec}$  以上  $0.2 \text{ nm/sec}$  以下の条件とした。

【0140】

(実施例4)

本実施例はホールブロック層中のハロゲン原子の濃度が実施例3の青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子と異なる。それ以外は実施例3と同様である。その結果を表3に示す。

【0141】

【表3】

表3 化合物3:ハロゲンイオン濃度と各有機エレクトロルミネッセンス素子特性の関係

	塩素イオン濃度 (ppm)	臭素イオン濃度 (ppm)	@2000cd/m <sup>2</sup>		相対輝度比 (L/L <sub>0</sub> )
			電流効率 (cd/A)	外部量子効率 (%)	
実施例3	0.2	0.5	9.5	6.2	0.90
実施例4	0.4	0.5	9.1	6.2	0.90
比較例4	3.8	3.5	8.9	5.9	0.78
比較例5	4.9	2.3	9.4	5.8	0.79
比較例6	1.6	68.2	8.8	5.8	0.10

10

【0142】

これら結果から、実施例3及び実施例4は、初期効率と相対輝度比が同等であった。また相対輝度比が高い結果となった。

【0143】

それと比較して、比較例4、比較例5、比較例6は、初期効率が低く、相対輝度比も低い値となった。

20

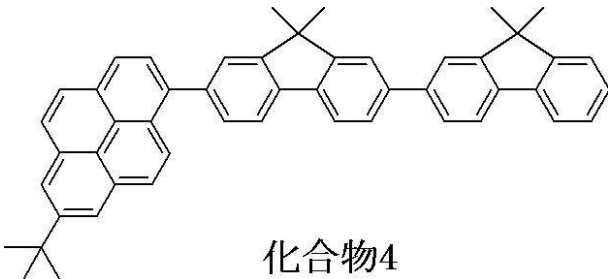
【0144】

(実施例5)

下記構造の化合物4を合成した。

【0145】

【化14】



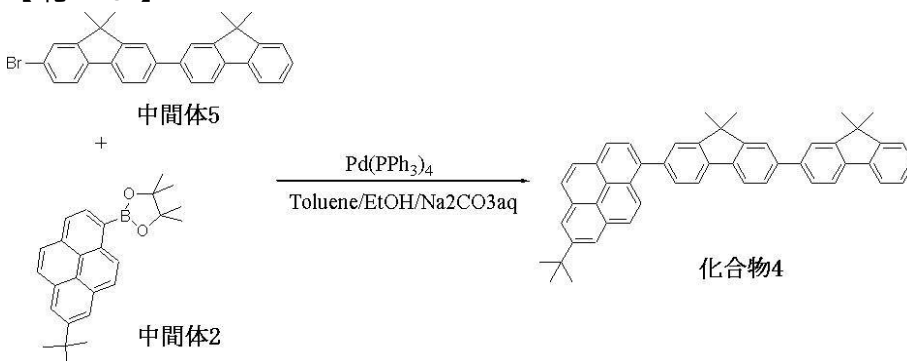
30

【0146】

また反応スキームを以下に示す。

【0147】

【化15】



40

【0148】

50

【化合物4の合成】

反応容器内に中間体5を698mg(1.5mmol)、中間体2:576mg, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:100mg、炭酸ナトリウム水溶液(炭酸ナトリウム3.2g、蒸留水15ml)、トルエン15ml、エタノール7.5mlを仕込んだ。そして窒素気流下、80℃で8時間攪拌を行った。反応終了後、反応液をトルエンで抽出し、有機層をカラムクロマトグラフィー(移動層;トルエン)で精製した後、再結晶を行い、化合物4を収量570mg、収率59.1%で得た。さらに、得られた化合物4の昇華精製を行った。

【0149】

NMR測定により構造を確認した。ピークの帰属を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>): (ppm) = 8.27(d, 1H), 8.23(m, 3H), 8.01(s, 2H), 8.04(m, 2H), 7.94(d, 1H), 7.90(d, 1H), 7.83(d, 1H), 7.79-7.65(m, 7H), 7.48(m, 1H), 7.36(m, 2H), 1.67(s, 6H), 1.60(s, 9H), 1.59(s, 6H)

【0150】

(ハロゲン濃度の測定)

ハロゲンの含有比率の測定を、実施例1と同様に燃焼イオンクロマトグラフィー法により行った。その結果を表4に示す。

【0151】

ホスト材料である化合物1に代えて化合物4を用いた以外は、実施例1と同様の方法により青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【0152】

(比較例7)

ホスト材料である化合物1を化合物4に代え、化合物4中に含有するハロゲン原子の含有量が違うサンプルを用いた以外は、実施例5と同様にして青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【0153】

表4に実施例5と比較例7の各測定結果を示す。

【0154】

【表4】

表4 化合物4:ハロゲン濃度と各有機エレクトロルミネッセンス素子特性の関係

	塩素イオン濃度 (ppm)	臭素イオン濃度 (ppm)	@2000cd/m <sup>2</sup>		相対輝度比 (L/Lo)
			電流効率 (cd/A)	外部量子効率 (%)	
実施例5	0.8	未検出	6.9	4.6	0.88
比較例7	3.3	28.5	6.0	4.3	0.74

【0155】

これら結果から、実施例5は、相対輝度比が高い結果となった。

それと比較して、比較例7は、初期効率が低く、相対輝度比も低い値となった。

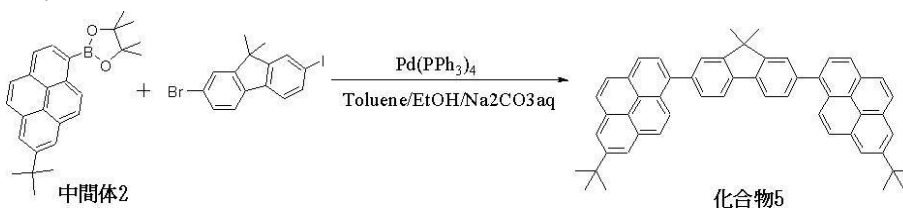
【0156】

(実施例6)

実施例6では下記構造の化合物5を合成した。反応スキームを以下に示す。

【0157】

【化16】



10

20

30

40

50

## 【0158】

(化合物5の合成)

反応容器内に2-ブロモ-7-ヨード-9,9ジメチルフルオレン:600mg(1.50mmol)、中間体2:1.17g(3.04mmol)、トルエン(60ml)、炭酸ナトリウム水溶液(炭酸ナトリウム1.5g、蒸留水30ml)、エタノール(30ml)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:80mg(0.067mmol)液を80℃に加熱し同温で19時間攪拌した。反応終了後、反応液をトルエンで抽出し、有機層をカラムクロマトグラフィー(移動層;トルエン:ヘプタン=1:4)で精製し、化合物5を収量450mg、収率20.9%で得た。さらに、得られた化合物5の昇華精製を行った。

## 【0159】

NMR測定により構造を確認した。ピークの帰属を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>): (ppm) = 8.29(d, 2H), 8.24-8.22(m, 4H), 8.10(s, 4H), 8.07(d, 2H), 8.05(d, 2H), 8.00(d, 2H), 7.76(s, 2H), 7.69(dd, 2H), 1.69(s, 6H), 1.60(s, 18H), 1.50(d, 2H)

## 【0160】

(ハロゲン濃度の測定)

ハロゲン原子の含有比率の測定を、実施例1と同様に燃焼イオンクロマトグラフィー法により行った。その結果を表5に示す。

## 【0161】

ホスト材料である化合物1に代えて化合物5を用いた以外は、実施例1と同様に青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

## 【0162】

(比較例8)

化合物5中に含有するハロゲン原子の含有量が違うサンプルを用いた以外は、実施例6と同様に青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

## 【0163】

表5に実施例6と比較例8の各測定結果を示す。

## 【0164】

## 【表5】

表5 化合物5:ハロゲン濃度と各有機エレクトロルミネッセンス素子特性の関係

	塩素イオン濃度 (ppm)	臭素イオン濃度 (ppm)	@2000cd/m <sup>2</sup>		相対輝度比 (L/L <sub>0</sub> )
			電流効率 (cd/A)	外部量子効率 (%)	
実施例6	0.5	未検出	7.9	4.8	0.94
比較例8	4.4	12.6	7.9	4.7	0.60

## 【0165】

これら結果から、実施例6は、相対輝度比が0.9以上と非常に高い結果となった。

それと比較して、比較例8は、初期効率が低く、相対輝度比も低い値となった。

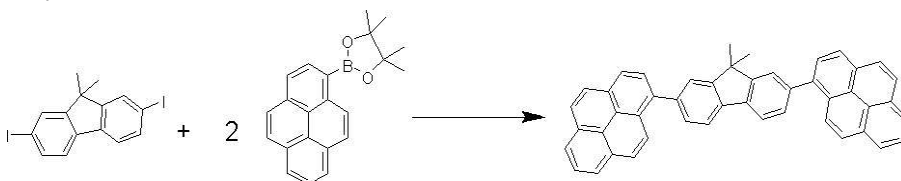
## 【0166】

(実施例7)

実施例7で使用する下記構造の化合物6を合成した。反応スキームを以下に示す。

## 【0167】

## 【化17】



## 【0168】

(化合物6の合成)

窒素雰囲気下、5Lの反応容器に中間体6(130g、0.29mol、1.0eq)

10

20

30

40

50

、中間体 7 ( 2 1 0 g、0 . 6 4 m o l、2 . 2 e q )、トルエン ( 2 . 6 L )、エタノール ( 0 . 4 3 L )、炭酸ナトリウム水溶液 ( 炭酸ナトリウム 7 7 . 2 g、イオン交換水 0 . 4 6 m l )、Pd ( P P h <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> ( 2 . 0 g、2 . 9 1 m m o l、0 . 0 1 e q ) を加え還流温度で加熱攪拌し 5 . 5 時間攪拌した。反応終了後、放冷しろ過を行い、その後、水、アセトン、トルエンの順で洗浄することで、灰色固体 ( 1 5 7 g、収率 9 0 . 8 % ) を得た。

【 0 1 6 9 】

次に、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、さらにトルエンによるスラリー洗浄を行うことで、化合物 6 の白色固体 ( 1 1 9 g、収率 6 8 . 4 % ) が得られ、最後に昇華精製を行った。

10

【 0 1 7 0 】

NMR 測定により構造を確認した。ピークの帰属を以下に示す。

<sup>1</sup>H - NMR ( 5 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) : ( p p m ) = 8 . 3 2 ( d , 2 H ) , 8 . 2 8 ( d , 2 H ) , 8 . 2 2 ( d , 2 H ) , 8 . 2 0 ( d , 2 H ) , 8 . 1 5 - 8 . 0 8 ( m , 8 H ) , 8 . 0 4 ( d , 2 H ) , 8 . 0 1 ( d , 2 H ) , 7 . 7 7 ( s , 2 H ) , 7 . 7 0 - 7 . 6 8 ( d , 2 H ) , 1 . 6 9 ( s , 6 H )

【 0 1 7 1 】

( ハロゲン濃度の測定 )

ハロゲン原子の含有比率の測定を、実施例 1 と同様の方法で燃焼イオンクロマトグラフィー法により行った。その結果を表 6 に示す。

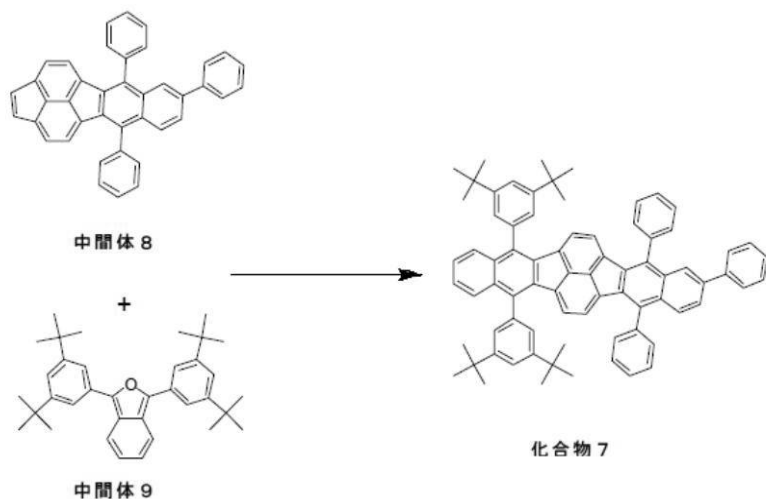
20

【 0 1 7 2 】

実施例 7、比較例 9 ~ 1 1 で使用する緑色発光ドーパントの化合物 7、化合物 8 を合成した。反応スキームを以下に示す。

【 0 1 7 3 】

【 化 1 8 】



30

【 0 1 7 4 】

( 化合物 7 の合成 )

アルゴン雰囲気下、5 0 0 m L の反応容器に中間体 8 ( 1 8 . 3 g、3 6 . 2 m m o l、1 . 0 e q )、中間体 9 ( 2 3 . 3 g、4 7 . 1 m m o l、1 . 3 e q )、脱水トルエン ( 2 0 0 m L ) を加えバス温 1 0 0 で 1 時間攪拌した後、TsOH · H<sub>2</sub>O ( 1 . 3 8 g、7 2 . 4 m m o l、0 . 2 e q ) を添加し、バス温 1 0 0 でさらに 2 時間攪拌した。その後、加熱を停止し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、黒色固体 ( 3 9 . 6 g、LC 純度 9 9 . 7 % ) を得た。

40

【 0 1 7 5 】

次に、黒色固体 ( 3 9 . 6 g )、ガレオンアース ( 活性白土 ) ( 3 9 . 6 g ) に脱水トルエン ( 1 . 6 L ) を加えて、1 時間還流攪拌し、放冷後ろ過し、橙色溶液 ( LC 純度 9

50

9.7%)を得た。得られた橙色溶液をシリカゲル(400g)を用いて吸着処理し、アルミナカラムクロマトグラフィーにより精製し、黄色固体である化合物7(38.9g、LC純度99.8%)が得られ、最後に昇華精製を行った。

【0176】

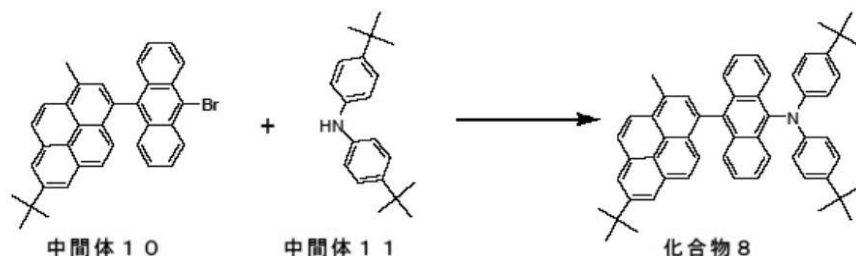
NMR測定により構造を確認した。ピークの帰属を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>): (ppm) = 7.72(s, 1H), 7.60-7.49(m, 18H), 7.38-7.31(m, 9H), 6.29-6.22(m, 4H), 1.37(s, 36H)

【0177】

【化19】

10



【0178】

(化合物8の合成)

20

窒素雰囲気下、酢酸パラジウム344mg(1.53mmol)、トリ-*o*-トリルホスフィン1.86g(6.12mmol)をキシレン30mlに溶解させ、15分室温で攪拌した。キシレン100mlを加え、中間体10 10g(21.9mmol)を加え、50℃に加熱したオイルバス上で5分攪拌した。中間体11 4.39g(26mmol)をキシレン30mlに溶解させ滴下し、続いてtert-ブトキシドナトリウム4.63g(48.2mmol)を加えた。130℃に加熱したオイルバス上で約5時間、加熱攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、水100mlを加え、水層と有機層を分離し、さらに水層をトルエン及び酢酸エチルで抽出し、前の有機層とあわせ硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:ヘプタン=1:3)で精製して、化合物8を8.7g得た。

30

【0179】

NMR測定により構造を確認した。ピークの帰属を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>): (ppm) = 8.37(d, 1H), 8.28(sd, 3H), 8.21(d, 1H), 8.16(s, 1H), 7.90(s, 1H), 7.76(d, 1H), 7.42-7.31(m, 5H), 7.20-7.10(m, 10H), 3.05(s, 3H), 1.59(s, 9H), 1.31(s, 9H), 1.28(s, 9H)

実施例7では、上記の第六の形態の緑色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を以下に示す方法で作製した。

【0180】

40

陽極から正孔注入層までは、実施例1と同様の方法で作製した。そして発光層としてハロゲン含有していない緑色発光のゲスト材料(発光材料)である下記に示される化合物7と、ホスト材料である化合物6とを、重量比が2:98となるように共蒸着して厚さ50nmの発光層とした。電子輸送層として、2,9-ビス[2-(9,9'-ジメチルフルオレニル)]-1,10-フェナントロリンを蒸着して厚さ40nmとし、電子注入層及び陰極は、実施例1と同様の方法で作製した。

【0181】

比較例9では、ハロゲン含有量が違う化合物6を用いた以外は、実施例7と同じである。比較例10では、ゲスト材料としてハロゲン含有していない緑色発光の化合物8を用いた以外は、実施例7と同じである。比較例11では、ゲスト材料としてハロゲンを含有

50

していない緑色発光の化合物 8、ホスト材料としてハロゲン含有量が違う化合物 6 を用いた以外は、実施例 7 と同じである。

【 0 1 8 2 】

尚、ハロゲン含有量の測定は、実施例 1 と同様の方法で行った。

また、化合物 6 は、HOMO : 5 . 7 5、LUMO : 2 . 8 3、化合物 7 は、HOMO : 5 . 7 7、LUMO : 3 . 3 3、化合物 8 は、HOMO : 5 . 5 1、LUMO : 3 . 0 1 である。

【 0 1 8 3 】

表 6 に実施例 7 と比較例 9、比較例 10、比較例 11 の各測定結果を示す。

【 0 1 8 4 】

【表 6】

表6 化合物6:ハロゲン濃度と各有機エレクトロルミネッセンス素子特性の関係

	ゲスト材料	ホスト材料	ホスト材料中ハロゲン濃度 (ppm)		@4000cd/m2		相対輝度比 (L/L0)
			塩素イオン濃度	臭素イオン濃度	電流効率 (cd/A)	外部量子効率 (%)	
実施例7	化合物7	化合物6	0.8	0.0	19.7	5.4	0.96
比較例9	化合物7	化合物6	0.3	5.5	19.0	5.2	0.85
比較例10	化合物8	化合物6	0.8	0.0	14.2	4.0	0.84
比較例11	化合物8	化合物6	0.3	5.5	14.2	4.0	0.83

【 0 1 8 5 】

これら結果から、実施例 7 は、相対輝度比が 0 . 9 以上と非常に高い結果となった。それと比較して、比較例 9、比較例 10、比較例 11 は、相対輝度比が低い値となった。

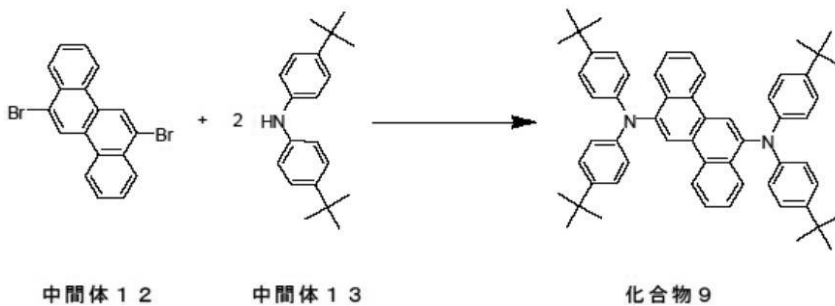
【 0 1 8 6 】

(実施例 8)

実施例 8 で使用する下記構造の化合物 9 を合成した。反応スキームを以下に示す。

【 0 1 8 7 】

【化 2 0】



【 0 1 8 8 】

(化合物 9 の合成)

窒素雰囲気下、中間体 1 2 0 . 8 5 g ( 2 . 2 m m o l )、中間体 1 3 1 . 3 0 g ( 4 . 6 m m o l )、Pd ( d b a ) 2 3 8 . 4 m g ( 0 . 0 7 m m o l )、ペンタフェニル (ジ - ターシャリーブチルフォスフィノ) フェロセン 9 6 . 5 m g ( 0 . 1 4 m m o l )、ナトリウムターシャリーブトキシド 0 . 7 1 g ( 7 . 4 0 m m o l ) を、トルエン 8 0 m l に溶解させ、8 0 で 2 3 時間攪拌した。その後、冷却し、塩化アンモニウム水溶液で分液した。次に、シリカゲルカラムクロマトグラフィー精製、キシレン再結晶、トルエン再結晶の順に行い、化合物 9 を 0 . 4 7 g 得た。

【 0 1 8 9 】

NMR 測定により構造を確認した。ピークの帰属を以下に示す。

<sup>1</sup>H - NMR ( 4 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) : ( p p m ) = 8 . 5 7 ( s d , 4 H ) , 8 . 1 4 ( d , 2 H ) , 7 . 5 9 ( t , 2 H ) , 7 . 4 8 ( t , 2 H ) , 7 . 2 0 ( d , 8 H ) , 7 . 0 6 ( d , 8 H ) , 1 . 2 9 ( s , 3 6 H )

また、化合物 9 は、HOMO : 5 . 4 8、LUMO : 2 . 7 0 であった。

【 0 1 9 0 】

10

20

30

40

50

実施例 8、比較例 1 2 では、化合物 1 中に含有するハロゲン原子の含有量が違うサンプルを用いた以外は、実施例 1 と同様にして青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。また、比較例 1 3 では、ゲスト材料として、ハロゲン原子を含有しない化合物 9 を使い、ホスト材料として、実施例 8 と同じ化合物 1 を用いた以外は、実施例 1 と同様の青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。比較例 1 4 では、ゲスト材料として、ハロゲン原子を含有しない化合物 9 を使い、ホスト材料として、比較例 1 2 と同じ化合物 1 を用いた以外は、実施例 1 と同様の青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【 0 1 9 1 】

【 表 7 】

表7 ハロゲン濃度と各有機エレクトロルミネッセンス素子特性の関係

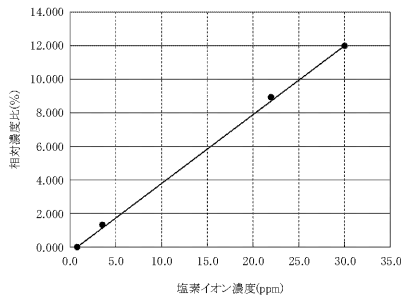
	ゲスト材料	ホスト材料	ホスト材料中ハロゲン濃度 (ppm)		@2000cd/m <sup>2</sup>		相対輝度比 (L/Lo)
			塩素イオン濃度	臭素イオン濃度	電流効率 (cd/A)	外部量子効率 (%)	
実施例8	化合物E-3	化合物1	0.8	0.0	9.1	5.9	0.90
比較例12	化合物E-3	化合物1	3.7	0.0	8.8	5.8	0.81
比較例13	化合物9	化合物1	0.8	0.0	6.2	4.7	0.20
比較例14	化合物9	化合物1	3.7	0.0	6.1	4.5	0.20

10

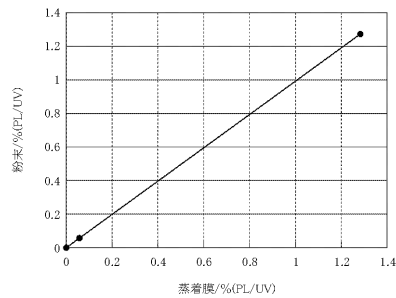
【 0 1 9 2 】

これら結果から、実施例 8 は、相対輝度比が 0 . 9 以上と非常に高い結果となった。それと比較して、比較例 1 2、比較例 1 3、比較例 1 4 は、相対輝度比が低い値となった。

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 平岡 美津穂  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 大類 博揮  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 板橋 真澄  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 村椿 方規  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (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

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC02 CC03 CC22 DD53 DD58 DD68 DD69  
FF14