

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5142589号
(P5142589)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int. Cl. F I
C07C 13/62 (2006.01) C O 7 C 13/62 C S P
H01L 51/50 (2006.01) H O 5 B 33/14 B
C09K 11/06 (2006.01) C O 9 K 11/06 6 1 O
 C O 9 K 11/06 6 4 5

請求項の数 6 (全 53 頁)

(21) 出願番号 特願2007-140749 (P2007-140749)
 (22) 出願日 平成19年5月28日(2007.5.28)
 (65) 公開番号 特開2008-290999 (P2008-290999A)
 (43) 公開日 平成20年12月4日(2008.12.4)
 審査請求日 平成22年5月27日(2010.5.27)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 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 齊藤 章人
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

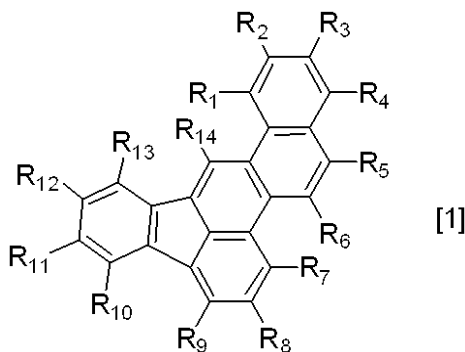
(54) 【発明の名称】 インデノクリセン誘導体及びそれを用いた有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式[1]で示されることを特徴とする、インデノクリセン誘導体。

【化1】



(一般式[1]において、R₁乃至R₁₄は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルケニル基、置換あるいは無置換のアルキニル基、炭化水素あるいは不飽和結合を有するヘテロ原子で構成される置換基を有するアリール基、無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基及び置換あるいは無置換の縮合多環複素環基から選ばれる置換基を表す。ただしR₁乃至R₁₄のいずれか一つは、炭化水素あるいは不飽和結合を有するヘテロ原子で構成さ

れる置換基を有するアリール基、無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基及び置換あるいは無置換の縮合多環複素環基から選ばれる置換基を表す。)

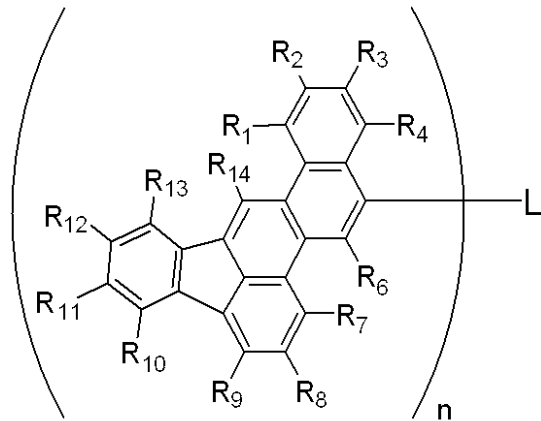
【請求項 2】

前記一般式 [1] において、 R_5 が、炭化水素あるいは不飽和結合を有するヘテロ原子で構成される置換基を有するアリール基、無置換のアリール基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基又は置換あるいは無置換の縮合多環複素環基であることを特徴とする、請求項 1 に記載のインデノクリセン誘導体。

【請求項 3】

下記一般式 [2] で示されることを特徴とする、請求項 1 に記載のインデノクリセン誘導体。

【化 2】



(一般式 [2] において、 n は 2 以上 4 以下の整数を表す。L は、単結合、又は置換あるいは無置換のアルカン、置換あるいは無置換のアルケン、アルキン、炭化水素あるいは不飽和結合を有するヘテロ原子で構成される置換基を有する芳香族環、無置換の芳香族環、置換あるいは無置換の複素環、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族環及び置換あるいは無置換の縮合多環複素環のいずれかから誘導される n 個の連結基を表す。 R_1 乃至 R_4 及び R_6 乃至 R_{14} は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルケニル基、置換あるいは無置換のアルキニル基、炭化水素あるいは不飽和結合を有するヘテロ原子で構成される置換基を有するアリール基、無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基及び置換あるいは無置換の縮合多環複素環基のいずれかから選ばれる置換基を表し、それぞれ同じであっても異なってもよい。)

【請求項 4】

陽極と陰極と、
 該陽極と該陰極との間に挟持される有機化合物からなる層と、から構成され、
 該陽極及び該陰極のいずれかが透明又は半透明な電極材料によって形成され、
 該有機化合物からなる層に、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のインデノクリセン誘導体が少なくとも 1 種含まれることを特徴とする、有機発光素子。

【請求項 5】

前記インデノクリセン誘導体が、発光層に含まれることを特徴とする、請求項 4 に記載の有機発光素子。

【請求項 6】

前記発光層が、ホストとゲストとから構成されることを特徴とする、請求項 5 に記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、インデノクリセン誘導体及びそれを用いた有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は、電極間に蛍光性又は燐光性有機化合物を含む薄膜が挟持されている素子である。また、各電極から電子及びホール（正孔）を注入することにより、蛍光性又は燐光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態に戻る際に、有機発光素子は光を放射する。有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は、低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、発光デバイスの薄型・軽量化が可能であることが挙げられる。このことから、有機発光素子は、広汎な用途への可能性を示唆している。

【0003】

しかしながら、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高変換効率が必要である。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体や湿気等による劣化等の耐久性の面で未だ多くの問題がある。さらにはフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合、色純度の良い青、緑、赤色発光が必要となるが、これらの問題に関してもまだ十分に解決したとは言えない。

【0004】

上述した課題を解決する方法として、縮合環芳香族化合物を有機発光素子の構成材料として使用することが提案されている。縮合環芳香族化合物を有機発光素子の構成材料として使用した例として特許文献1乃至5等が挙げられる。例えば、特許文献1では、発光材料として、クリセン骨格の5位及び6位にアリールアミンが置換されたクリセン誘導体が開示されている。特許文献2では、発光材料として、クリセンの2量体が開示されている。また、特許文献3では、無置換のインデノクリセンは分子間相互作用が大きく発光材料として使用するには不向きであるが、会合体を形成しやすいので第二のホストとして使用するのが向いていることが開示されている。また、特許文献4及び5では、発光材料として縮合多環基を有するトリアリールアミンが開示されているが、その縮合多環基の一例としてとしてインデノクリセン骨格が挙げられていることが開示されている。また、特許文献6では、インデノクリセン骨格と構造異性体の関係にあるナフトフルオランテン誘導体を構成材料として使用した有機発光素子が開示されている。

【0005】

【特許文献1】特開2006-256979号公報

【特許文献2】特開2006-52323号公報

【特許文献3】米国特開2004-0076853号公報

【特許文献4】米国特許第7101632号明細書

【特許文献5】特開2001-192652号公報

【特許文献6】特許第3731971号公報

【非特許文献1】Steaven L. Murov, Ian Carmichael, Gordon L. Hug, Handbook of Photochemistry, 1993年

【非特許文献2】Journal of Organic Chemistry 1987, 52, 5668

【非特許文献3】Journal of American Chemical Society 1989, 111, 3809

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上述したような従来技術の問題点を解決するためになされたものである。本発明の目的は、新規のインデノクリセン誘導体及びこのインデノクリセン誘導体を用いた有機発光素子を提供することにある。さらには製造が容易でかつ比較的安価に作製可能な有機発光素子を提供する事にある。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

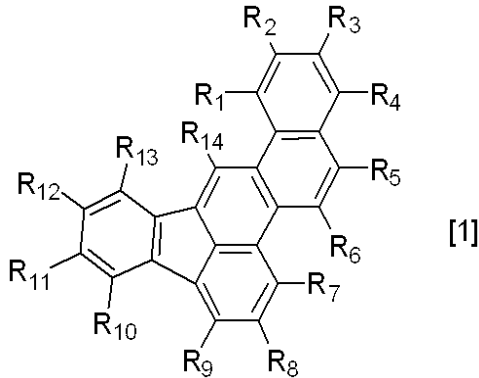
50

【 0 0 0 7 】

本発明者は、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明のインデノクリセン誘導体は、下記一般式 [1] で示されることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

【化 1】



10

(一般式 [1] において、R₁乃至R₁₄は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルケニル基、置換あるいは無置換のアルキニル基、炭化水素あるいは不飽和結合を有するヘテロ原子で構成される置換基を有するアリール基、無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基及び置換あるいは無置換の縮合多環複素環基から選ばれる置換基を表す。ただしR₁乃至R₁₄のいずれか一つは、炭化水素あるいは不飽和結合を有するヘテロ原子で構成される置換基を有するアリール基、無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基及び置換あるいは無置換の縮合多環複素環基から選ばれる置換基を表す。)

20

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明のインデノクリセン誘導体は、分子間相互作用が少なく、高い量子収率を有する。このため、本発明によれば、高効率で高輝度な光出力を有し、かつ、耐久性のある有機発光素子を提供できる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明に関して詳細に説明する。

【 0 0 1 1 】

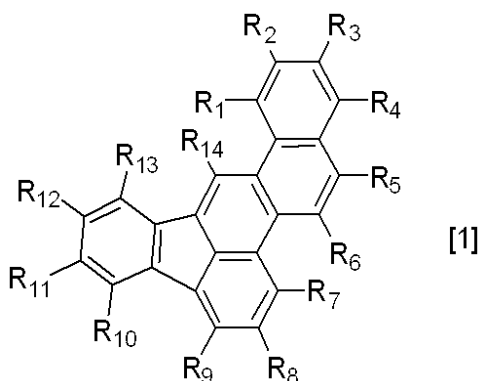
まず、本発明のインデノクリセン誘導体について説明する。

【 0 0 1 2 】

本発明のインデノクリセン誘導体は、下記一般式 [1] で示されることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

【化 2】



40

50

【 0 0 1 4 】

一般式 [1] において、 R_1 乃至 R_{14} は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルケニル基、置換あるいは無置換のアルキニル基、炭化水素あるいは不飽和結合を有するヘテロ原子で構成される置換基を有するアリール基、無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基及び置換あるいは無置換の縮合多環複素環基から選ばれる置換基を表す。

【 0 0 1 5 】

ただし R_1 乃至 R_{14} のいずれか一つは、炭化水素あるいは不飽和結合を有するヘテロ原子で構成される置換基を有するアリール基、無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基及び置換あるいは無置換の縮合多環複素環基から選ばれる置換基を表す。好ましくは、 R_5 が、炭化水素あるいは不飽和結合を有するヘテロ原子で構成される置換基を有するアリール基、無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基及び置換あるいは無置換の縮合多環複素環基から選ばれる置換基である。

10

【 0 0 1 6 】

R_1 乃至 R_{14} で表されるアルキル基として、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、*iso*-プロピル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*iso*-ペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-オクチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、パーフルオロプロピル基、4-フルオロブチル基、パーフルオロブチル基、5-フルオロペンチル基、6-フルオロヘキシル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、2-クロロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、4-クロロブチル基、5-クロロペンチル基、6-クロロヘキシル基、プロモメチル基、2-プロモエチル基、ヨードメチル基、2-ヨードエチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、4-フルオロシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、ベンジル基、2-フェニルエチル基、2-フェニルイソプロピル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、2-(1-ナフチル)エチル基、2-(2-ナフチル)エチル基、9-アントリルメチル基、2-(9-アントリル)エチル基、2-フルオロベンジル基、3-フルオロベンジル基、4-フルオロベンジル基、2-クロロベンジル基、3-クロロベンジル基、4-クロロベンジル基、2-プロモベンジル基、3-プロモベンジル基、4-プロモベンジル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

20

30

【 0 0 1 7 】

R_1 乃至 R_{14} で表されるアルケニル基として、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【 0 0 1 8 】

R_1 乃至 R_{14} で表されるアルキニル基として、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

40

【 0 0 1 9 】

R_1 乃至 R_{14} で表されるアリール基として、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 6-ジエチルフェニル基、メシチル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、ピフェニル基、4-ピリジルフェニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。特に、上述したアリール基は、炭化水素又は不飽和結合を有するヘテロ原子で構成される置換基を有しているものが好ましい。ここで、炭化水素とは、メチル基、エチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基

50

、フェニル基等のアリール基等の置換基をいう。また、不飽和結合を有するヘテロ原子で構成される置換基とは、ピリジル基等の複素環基をいう。

【0020】

R_1 乃至 R_{14} で表される複素環基として、ピリジル基、ピロリル基、ピピリジル基、メチルピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、ターピロリル基、チエニル基、ターチエニル基、プロピルチエニル基、フリル基オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0021】

R_1 乃至 R_{14} で表される縮合多環芳香族基として、ナフチル基、アセナフチレニル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、クリセニル基、ジベンゾクリセニル基、ベンゾアントリル基、ジベンゾアントリル基、ナフタセニル基、ピセニル基、ペンタセニル基、フルオレニル基、9,9-ジヒドロアントリル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、ベンゾフルオランテニル基、ベンゾフェナントリル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0022】

R_1 乃至 R_{14} で表される縮合多環複素環基として、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、ベンゾフリル基、イソベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、キノキサリニル基、ナフチリジニル基、キナゾリニル基、フェナントリジニル基、インドリジニル基、フェナジニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、ジアザフルオレニル基、アザフルオレニル基、アザフルオランテニル基、アザベンゾフルオランテニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0023】

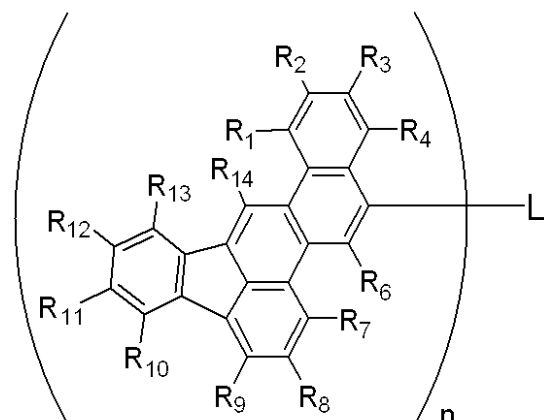
上記アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、縮合多環複素環基、縮合多環芳香族基及び複素環基が有してもよい置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、tert-ブチル基等のアルキル基、フェニル基、ピフェニル基等のアリール基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル等の複素環基、9,9-ジメチル-9H-フルオレニル基、9,9,9',9'-テトラメチル-9H-9H'-2,2'-ビフルオレニル基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0024】

また、本発明のインデノクリセン誘導体の他の実施形態として、下記一般式[2]で示されるインデノクリセン誘導体が挙げられる。

【0025】

【化3】



[2]

【0026】

一般式[2]において、 n は2以上4以下の整数を表す。

【0027】

一般式 [2] において、L は、単結合、又は置換あるいは無置換のアルカン、置換あるいは無置換のアルケン、アルキン、炭化水素あるいは不飽和結合を有するヘテロ原子で構成される置換基を有する芳香族環、無置換の芳香族環、置換あるいは無置換の複素環、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族環及び置換あるいは無置換の縮合多環複素環のいずれかから誘導される n 個の連結基を表す。

【 0 0 2 8 】

L で表されるアルカン由来の連結基として、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【 0 0 2 9 】

L で表されるアルケン由来の連結基として、ビニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

10

【 0 0 3 0 】

L で表される芳香族環由来の連結基として、フェニレン基、ビフェニレン基等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 1 】

L で表される複素環由来の連結基として、ピリジニレン基、ビピリジニレン基等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 2 】

L で表される縮合多環芳香族環由来の連結基として、フルオレニレン基、ビフルオレニレン基、ナフチレン基、アンスリレン基、クリセニレン基等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

20

【 0 0 3 3 】

L で表される縮合多環複素環由来の連結基として、アザフルオレニレン基、ジアザフルオレニレン基、ナフチリジニレン基等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 4 】

上述した連結基が有してもよい置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、tert-ブチル基等のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基等のアリール基、チエニル基、ピロリル基等の複素環基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。特に、上述した芳香族環は、炭化水素又は不飽和結合を有するヘテロ原子で構成される置換基を有しているものが好ましい。ここで、炭化水素とは、メチル基、エチル基、tert-ブチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基等の置換基をいう。また、不飽和結合を有するヘテロ原子で構成される置換基とは、ピリジル基等の複素環基をいう。

30

【 0 0 3 5 】

一般式 [2] において、R₁乃至R₄及びR₆乃至R₁₄は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルケニル基、置換あるいは無置換のアルキニル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基及び置換あるいは無置換の縮合多環複素環基のいずれかから選ばれる置換基を表す。

【 0 0 3 6 】

上記アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、縮合多環複素環基及び縮合多環芳香族基の具体例は、一般式 [1] 中のR₁乃至R₁₄と同様である。また、上記アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、縮合多環複素環基及び縮合多環芳香族基が有してもよい置換基の具体例も、一般式 [1] 中のR₁乃至R₁₄と同様である。

40

【 0 0 3 7 】

R₁乃至R₄及びR₆乃至R₁₄は、それぞれ同じであっても異なってもよい。また、異なるインデノクリセン骨格が有する同種の置換基は同じであっても異なってもよい。即ち、一般式 [2] に示されるそれぞれのインデノクリセン骨格中のR₁乃至R₄及びR₆乃至R₁₄のうち、同じ番号の置換基同士は同じであっても異なってもよい。

50

【 0 0 3 8 】

本発明のインデノクリセン誘導体は有機発光素子用材料として使用できる。特に、発光層を構成する材料として使用できる。発光層を構成する材料として本発明のインデノクリセン誘導体を使用すると、素子の発光効率が向上し、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さくなる。

【 0 0 3 9 】

ところで、インデノクリセン骨格の5位にベンゾ [k] フルオランテンが置換した化合物について分子軌道計算を行うと以下のことが示唆される。即ち、LUMO軌道は、インデノクリセン骨格を中心に、ベンゾ [k] フルオランテンのアセナフチレン部位まで広がることが示唆される。一方、HOMO軌道は、ベンゾ [k] フルオランテン骨格を中心に、インデノクリセンとの結合位置を含むナフタレン部位まで広がることが示唆される。このため、当該化合物においては、インデノクリセン骨格からベンゾ [k] フルオランテン骨格へLUMO軌道が広がることにより、電子トラップ性を向上するとともに、発光色が改善される。上述したLUMO軌道及びHOMO軌道の広がりの効果は、インデノクリセン骨格の5位に、ナフチル基、アセナフチレニル基、フェナントリル基、ピレニル基、アセフェナントリレニル基、ナフタセニル基、ピセニル基、ペンタセニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基、ベンゾフルオランテニル基、ベンゾフェナントリル基等の縮合多環芳香族基を導入しても同様に発現する。

10

【 0 0 4 0 】

一方、本発明のインデノクリセン誘導体において、インデノクリセン骨格に導入する置換基として、発光の量子収率を高くする置換基を導入することで、分子全体の量子収率が向上する。

20

【 0 0 4 1 】

ところで、非特許文献2によれば、無置換のインデノクリセンを含む種々の化合物の蛍光量子収率は、以下の表1に示す通りである。尚、無置換のインデノクリセンは、ジフェニルアントラセンを0.95とした値との比較から求めた実験値である。

【 0 0 4 2 】

【表1】

化合物	量子収率
インデノクリセン	0.39
パラターフェニル	0.77
フルオレン	0.68
フルオランテン	0.35
ベンゾ [k] フルオランテン	1.0
ピレン	0.65
ペリレン	0.75
ベンゼン	0.06
ビフェニル	0.15
トリフェニルアミン	0.045

30

40

【 0 0 4 3 】

表1に示すように、パラターフェニル、フルオレン、ベンゾ [k] フルオランテン、ピレン、ペリレンの量子収率は、無置換のインデノクリセンを上回っている。このため、これらの置換基をインデノクリセン骨格に導入することにより、蛍光の量子収率がより向上する。

【 0 0 4 4 】

このように、インデノクリセン骨格に、無置換のインデノクリセンよりも量子収率が高い骨格を置換基として導入することにより、発光効率が向上し発光材料として特に優れるものになる。

50

【 0 0 4 5 】

また、インデノクリセン骨格の5位の位置は反応性が高いので、この5位の位置に置換基を導入すると、化学的安定性をより向上させることができるので好ましい。さらに、この5位の位置に、蛍光の量子収率の高い骨格を置換基として導入すると、化学的安定性の向上だけでなく蛍光の量子収率を大幅に向上させることができるので、特に好ましい。

【 0 0 4 6 】

ところで、インデノクリセン骨格の5位の位置が置換された化合物で一般式[2]で表されるインデノクリセン誘導体においては、縮合多環芳香族基あるいは縮合多環複素環基からなる連結基Lを導入することで、ペリ位による立体障害、回転束縛に対する効果が得られる。その結果、化合物自体の化学的安定性を向上させることができるのみならず、インデノクリセン誘導体の分子全体の蛍光量子収率を向上させることができる。

10

【 0 0 4 7 】

一方、ベンゼン、ビフェニル、トリフェニルアミンは、いずれも無置換のインデノクリセン誘導体よりも量子収率は低いので、これらの置換基をインデノクリセン骨格に導入しても蛍光の量子収率は改善されないといえる。

【 0 0 4 8 】

特に、インデノクリセン骨格に導入する置換基の種類として、三級アミンの一つであるトリフェニルアミンは、蛍光量子収率が極めて低く、また置換基自体が酸素に対して不安定であるため、置換基として適切ではない。

【 0 0 4 9 】

ただし、ベンゼン、ビフェニルは無置換のインデノクリセン誘導体よりも量子収率は低いですが、一般式[2]で表されるインデノクリセン誘導体における連結基Lとして導入しても差し支えない。これは、ベンゼンやビフェニルを連結基Lとして導入すると、これらの連結基を介してインデノクリセン骨格部位が2つ以上結合することになるため、インデノクリセン単体よりも格段に量子収率が向上するからである。

20

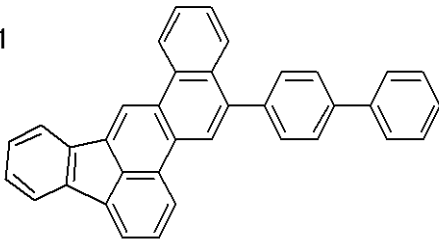
【 0 0 5 0 】

以下、本発明のインデノクリセン誘導体の具体的な構造式を示す。但し、これらは代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるものではない。

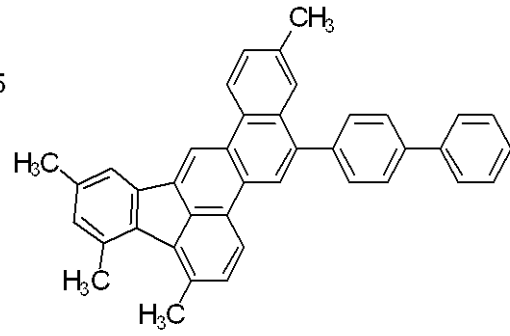
【 0 0 5 1 】

【化4】

101

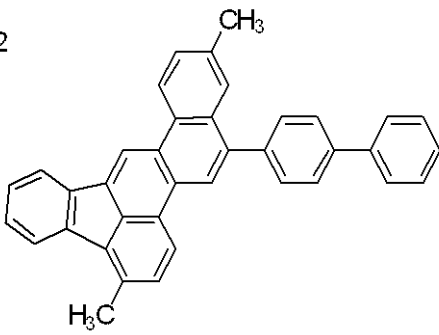


105

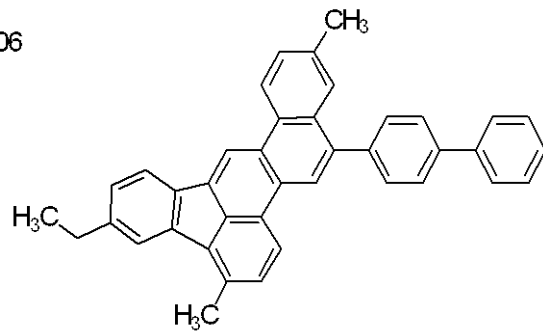


10

102

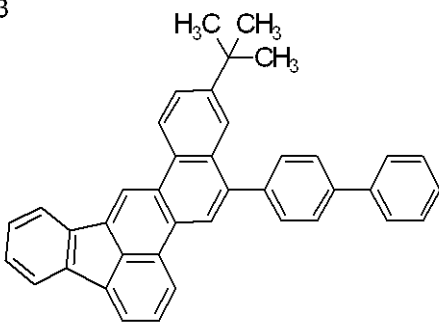


106

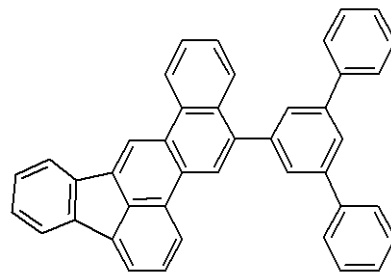


20

103

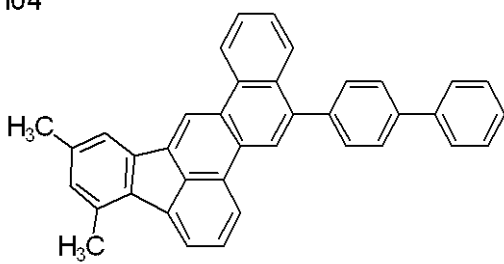


107

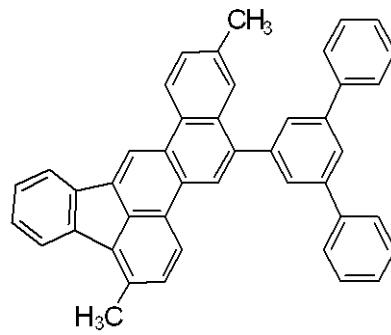


30

104



108

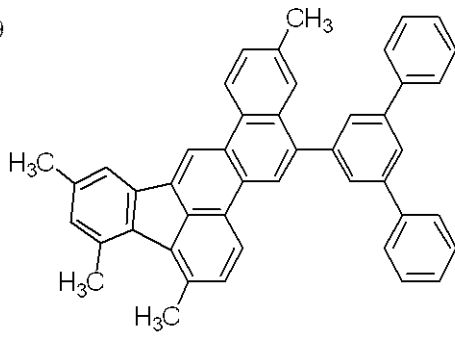


40

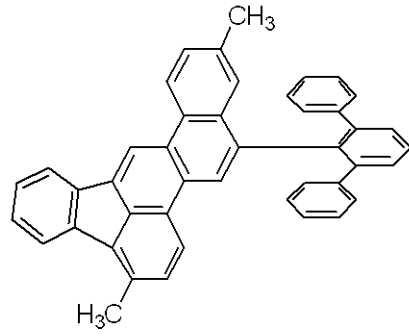
【0052】

【化5】

109

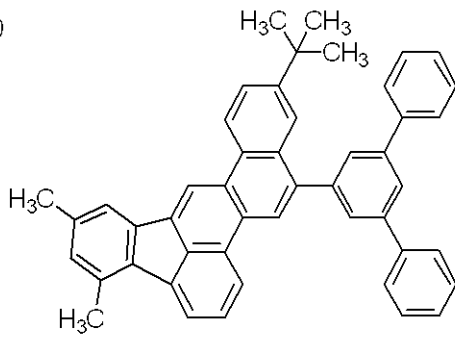


112

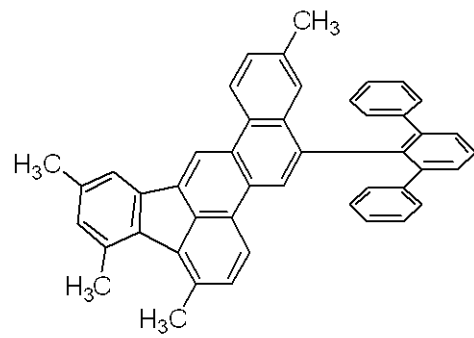


10

110

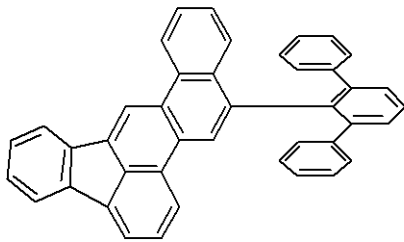


113

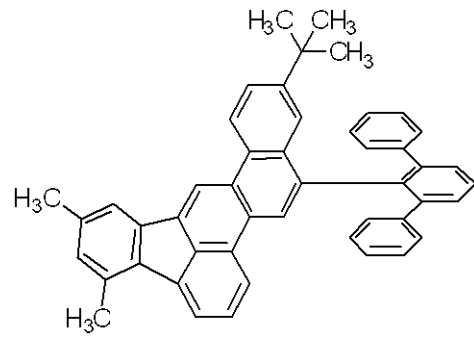


20

111



114

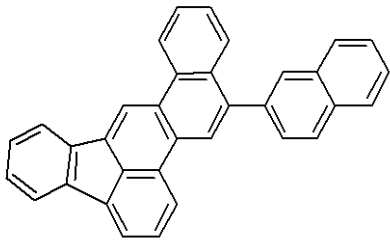


30

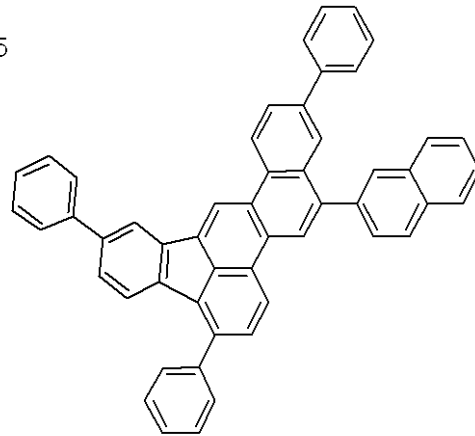
【0053】

【化 6】

201

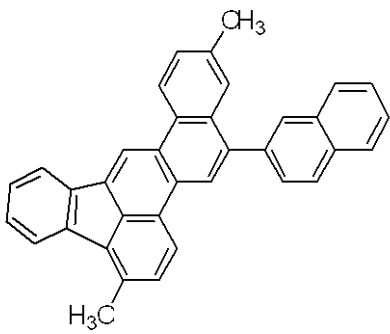


205

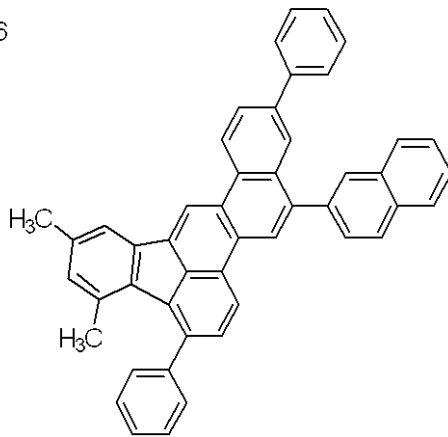


10

202

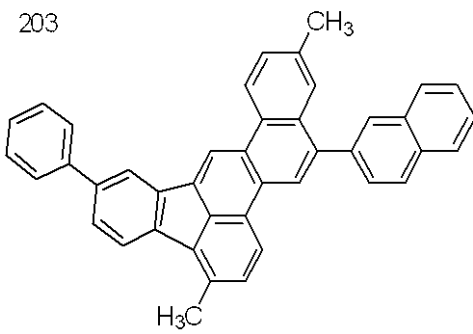


206

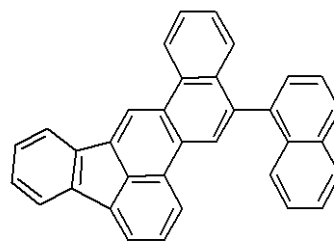


20

203

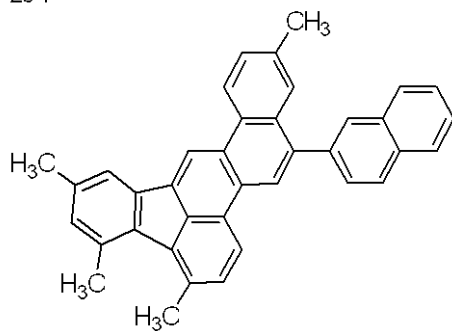


207

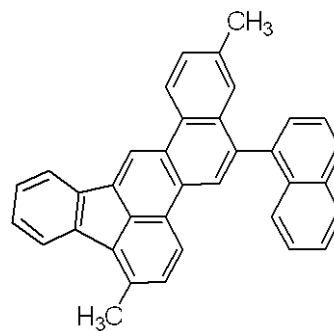


30

204



208

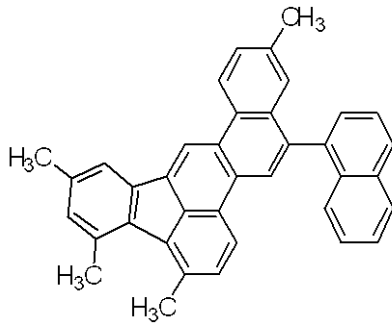


40

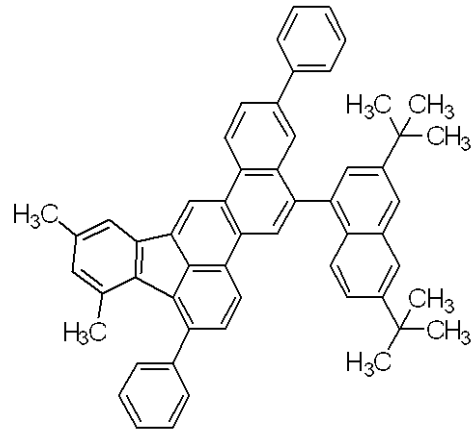
【 0 0 5 4 】

【化7】

209

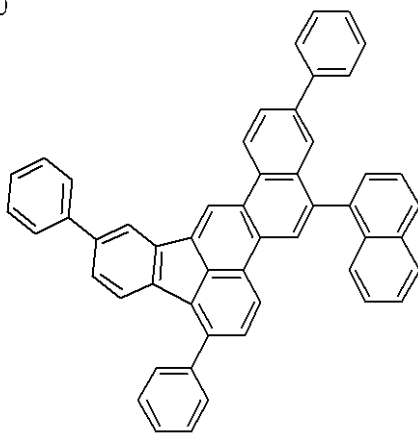


213

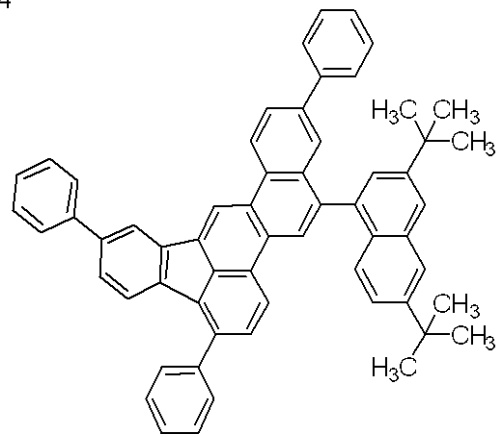


10

210

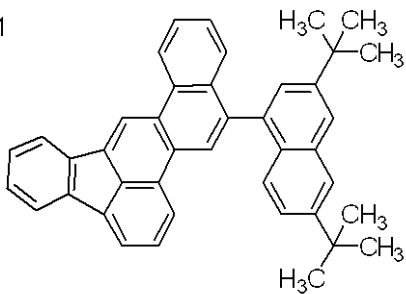


214

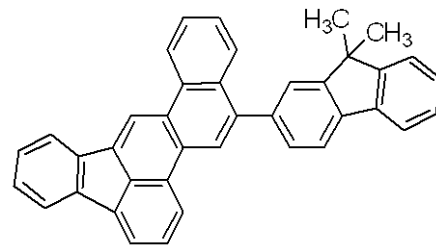


20

211

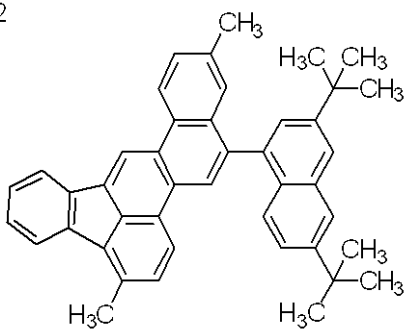


215

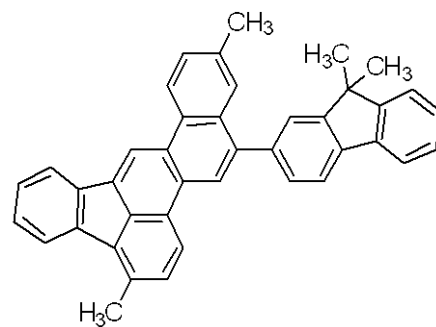


30

212

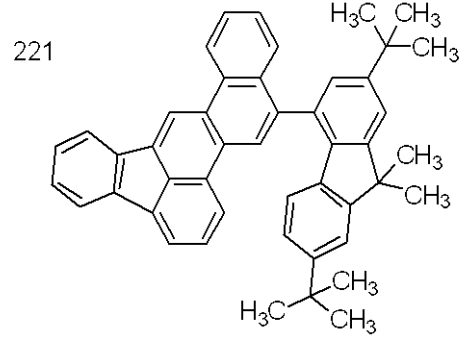
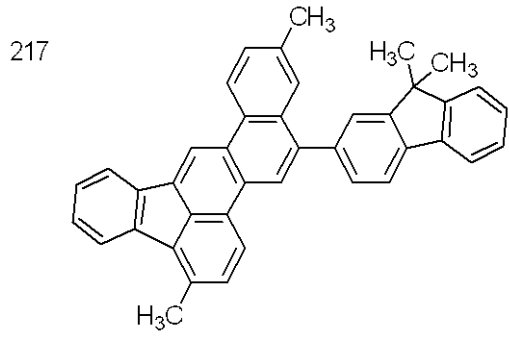


216

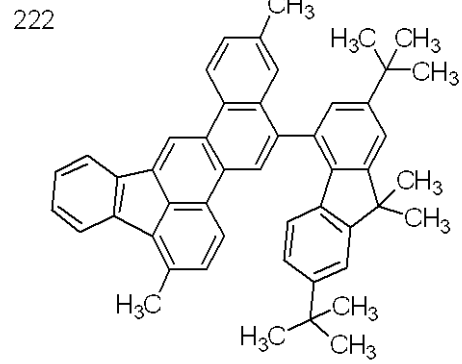
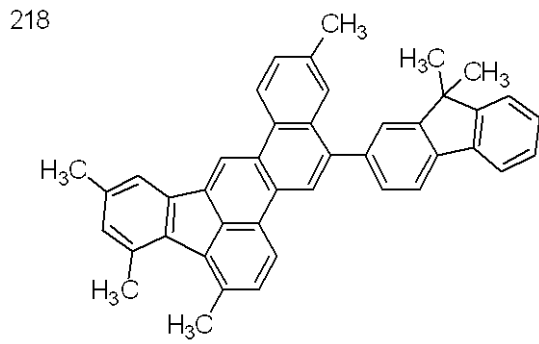


40

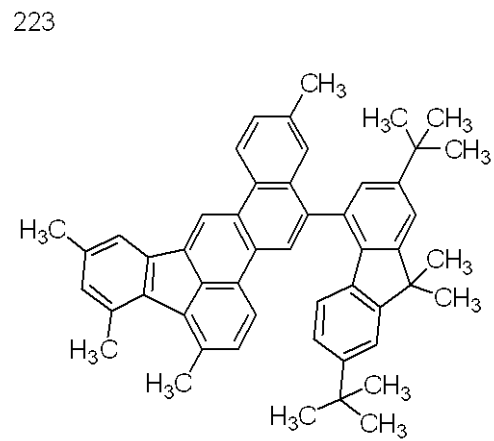
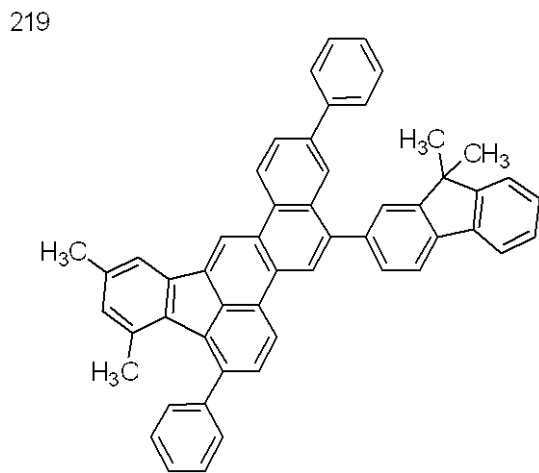
【化 8】



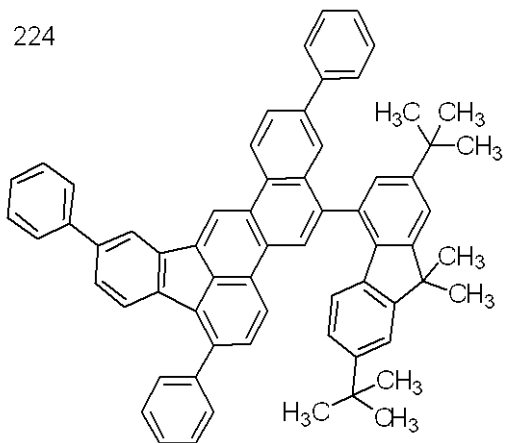
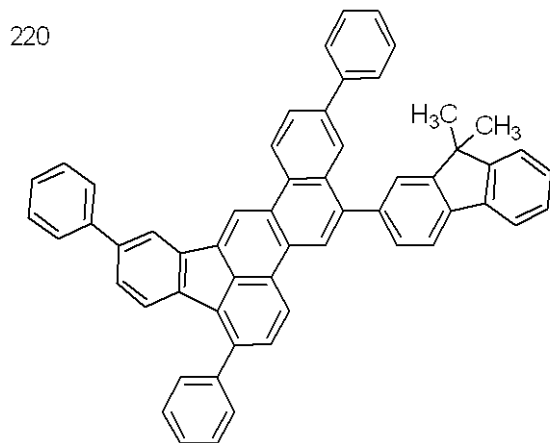
10



20



30



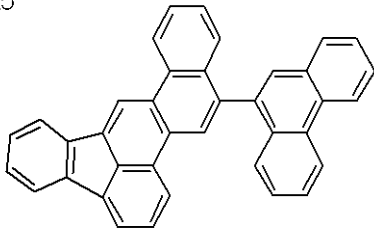
40

【 0 0 5 6 】

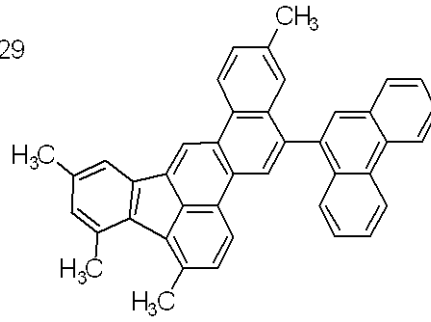
50

【化 9】

225

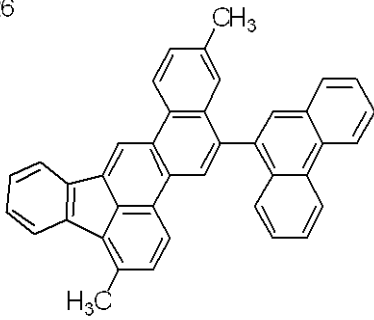


229

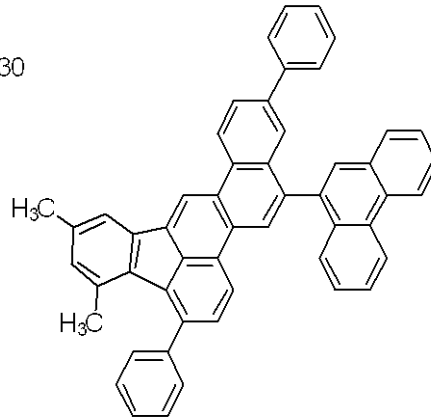


10

226

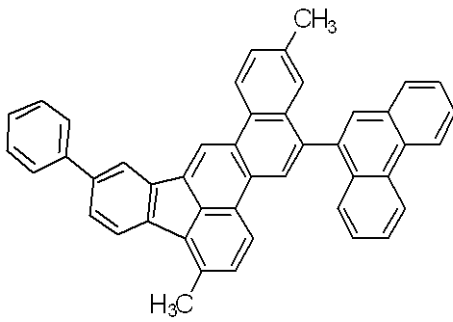


230

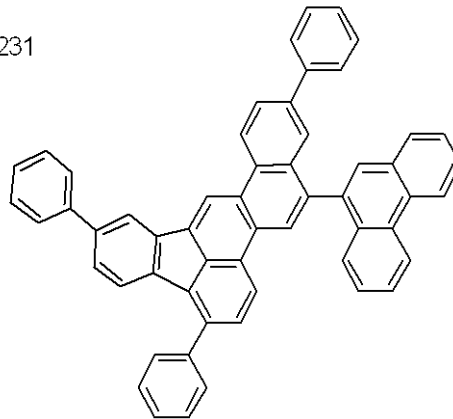


20

227

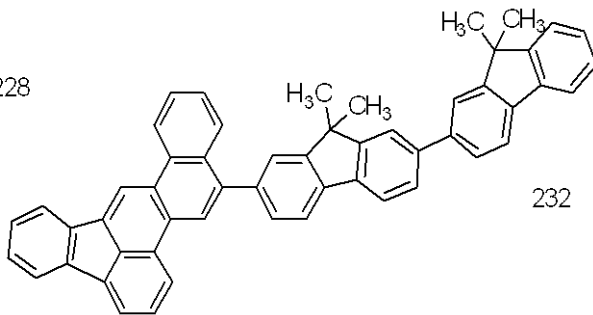


231

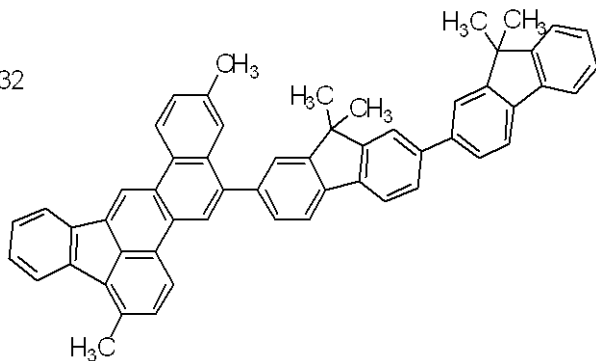


30

228



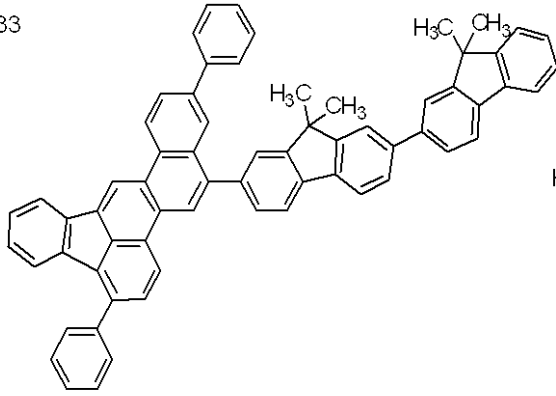
232



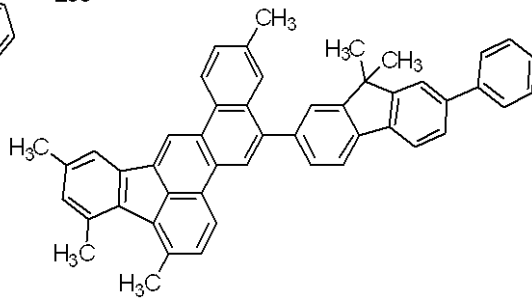
40

【化 1 0】

233

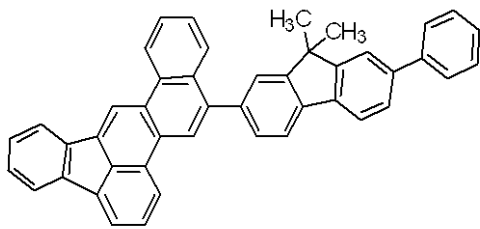


235

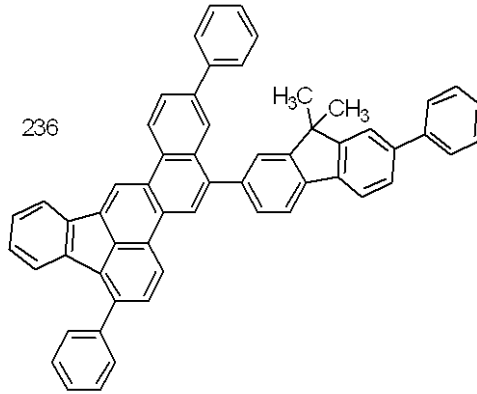


10

234

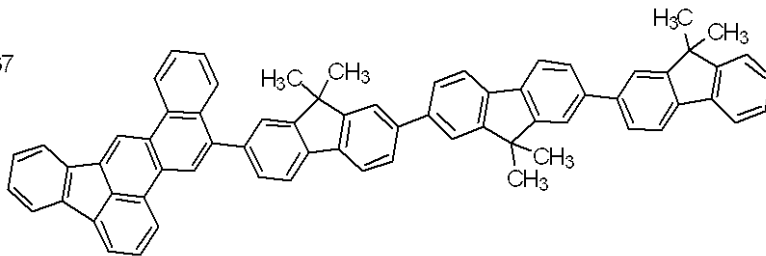


236



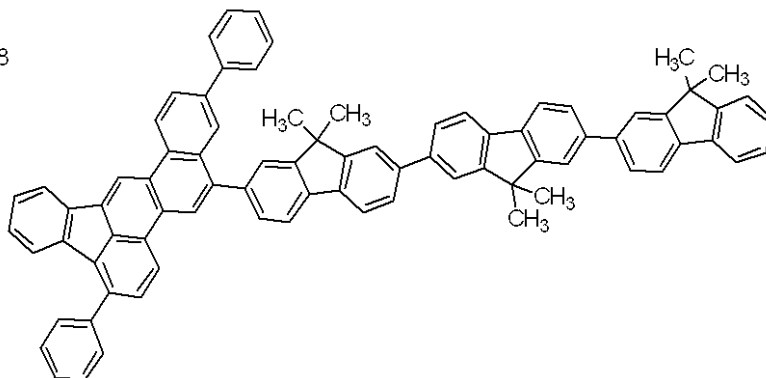
20

237



30

238

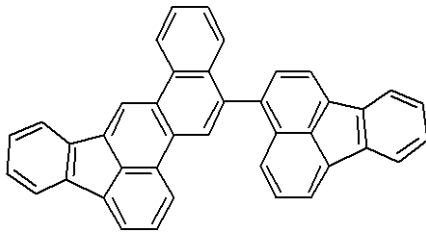


40

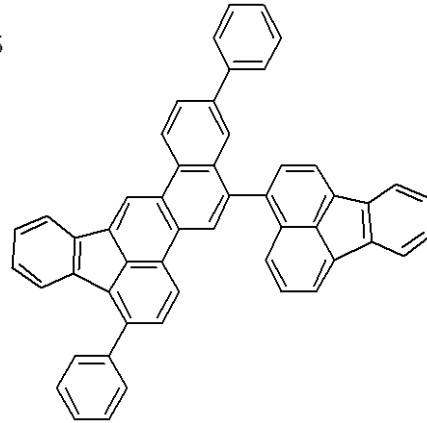
【 0 0 5 8】

【化 1 1】

301

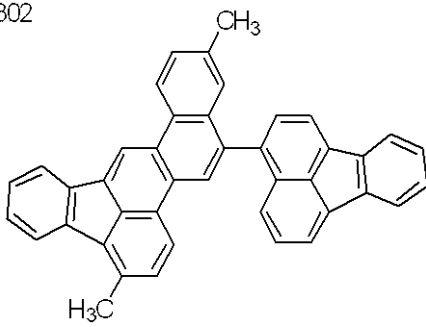


305

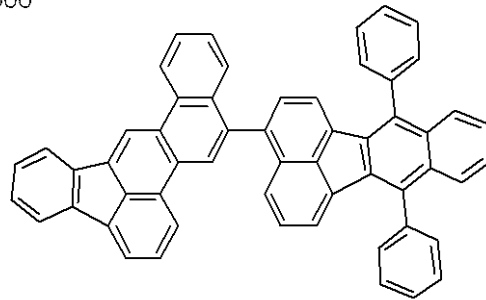


10

302

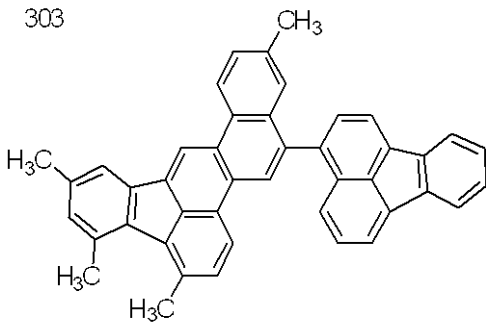


306

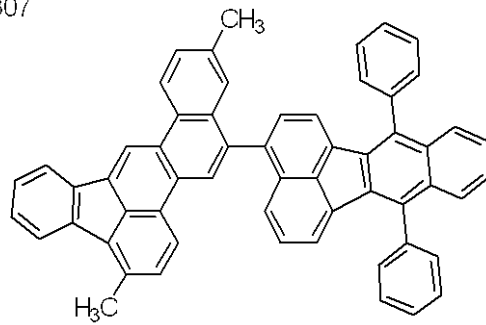


20

303

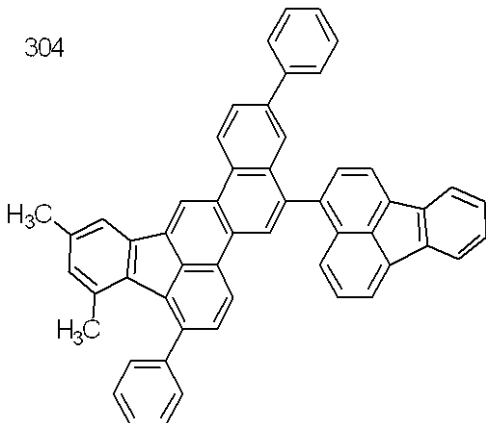


307

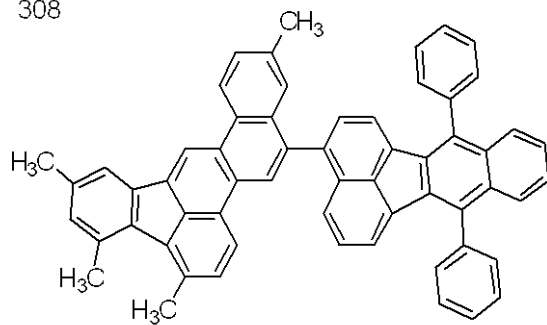


30

304



308

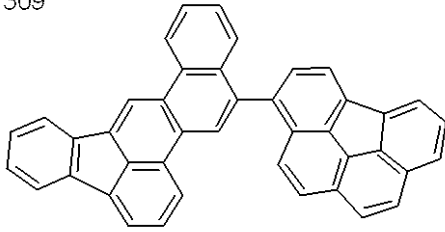


40

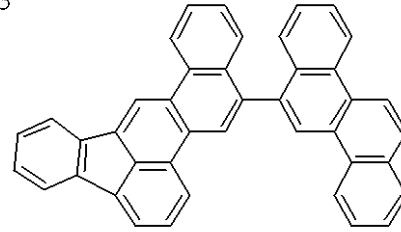
【 0 0 5 9 】

【化 1 2】

309

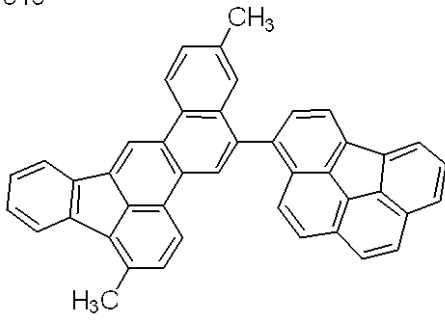


313

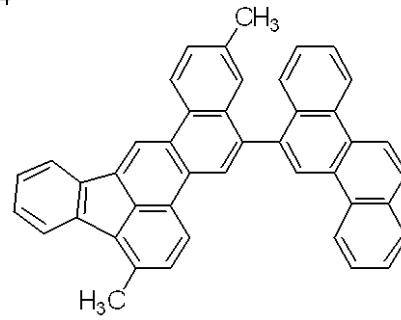


10

310

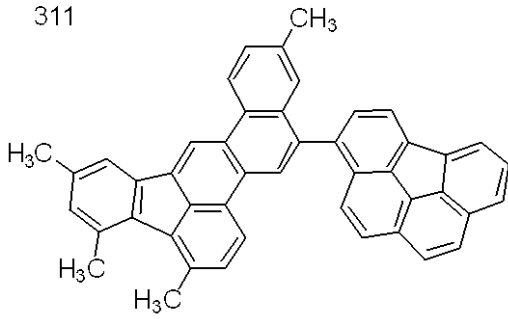


314

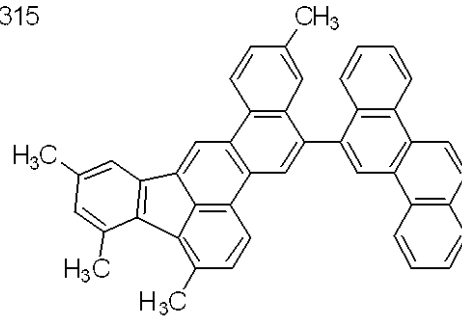


20

311

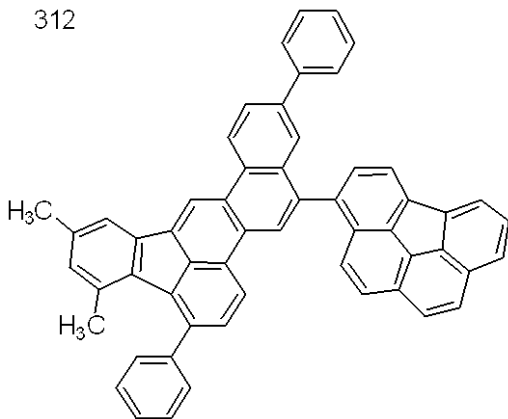


315

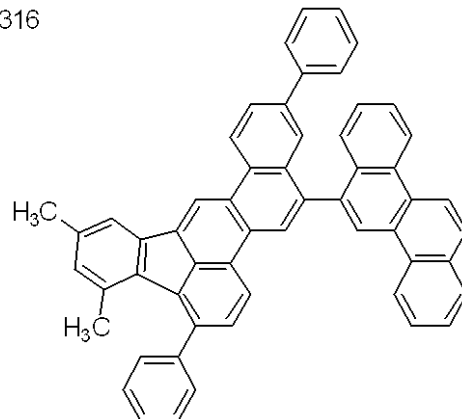


30

312



316

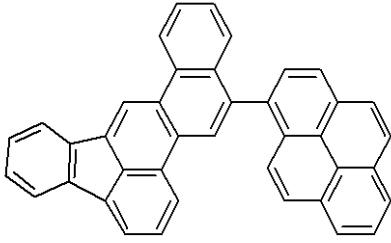


40

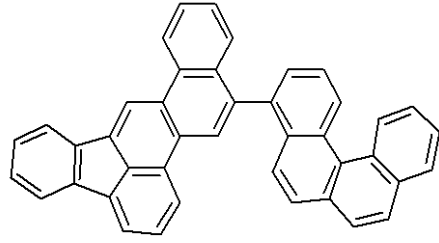
【 0 0 6 0 】

【化 1 3】

317

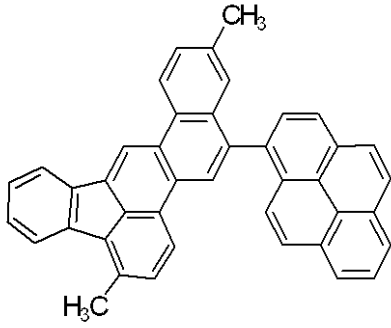


321

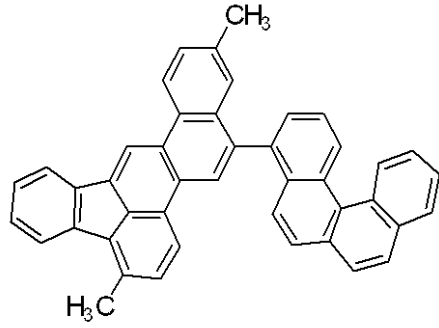


10

318

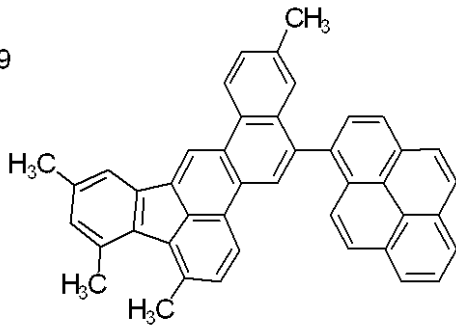


322

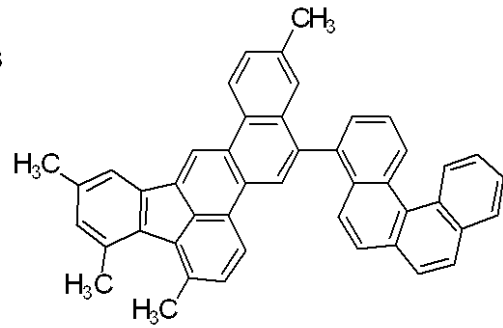


20

319

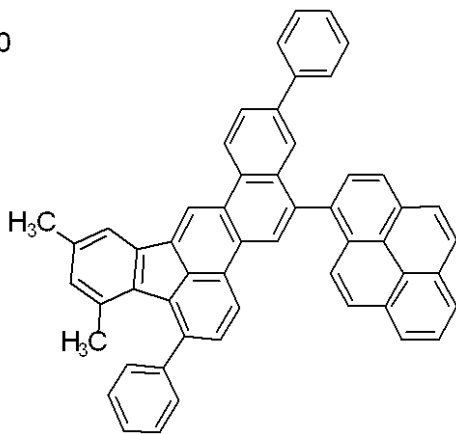


323

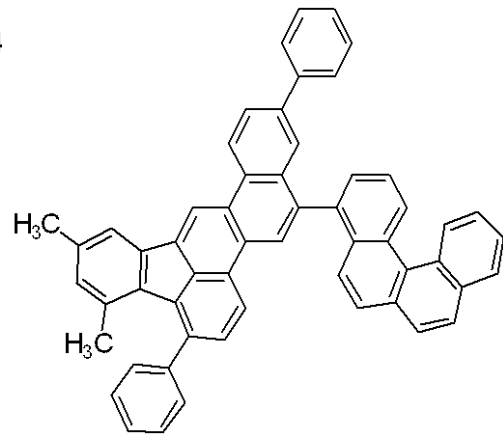


30

320



324

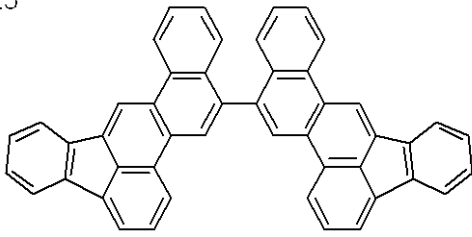


40

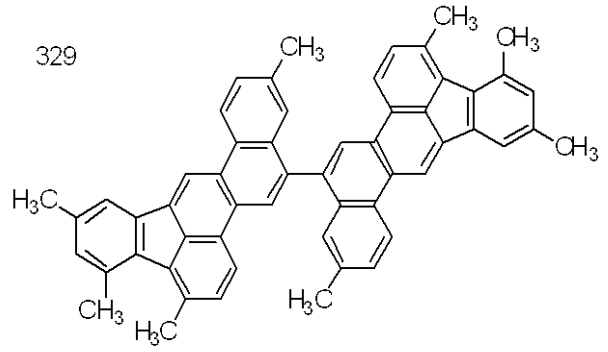
【 0 0 6 1】

【化 1 4】

325

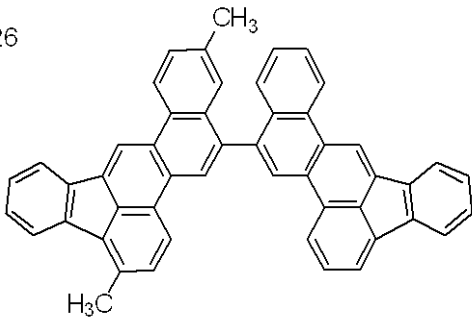


329

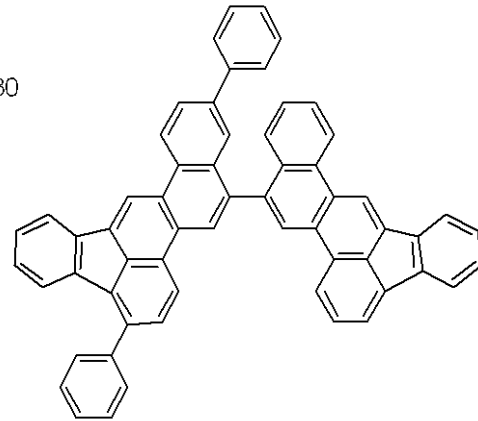


10

326

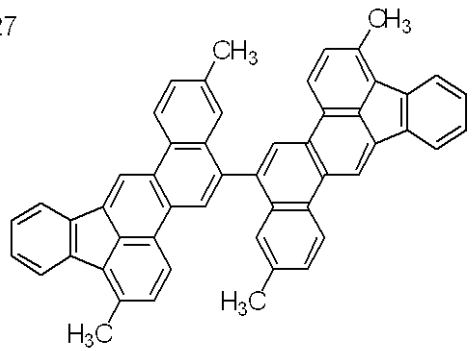


330

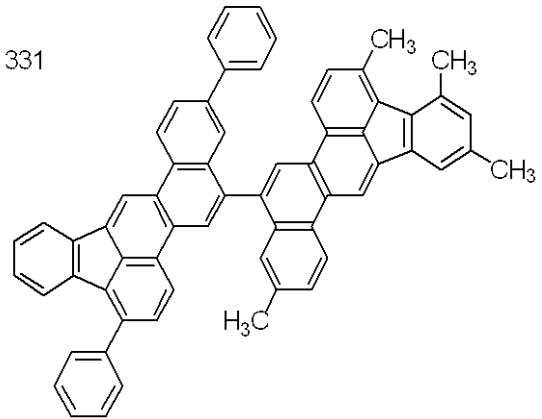


20

327

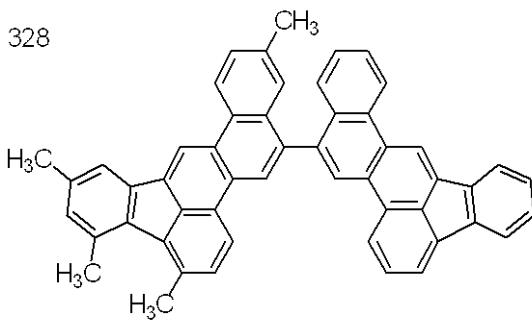


331

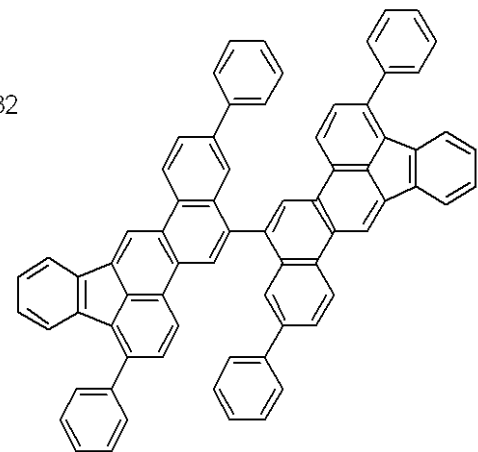


30

328



332

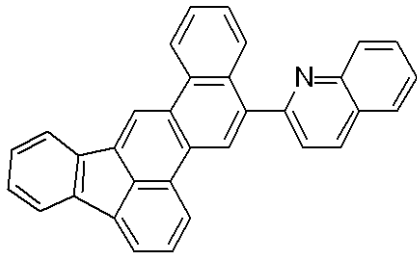


40

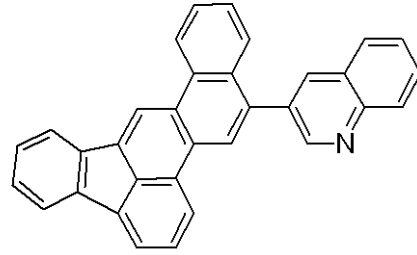
【 0 0 6 2 】

【化 1 5】

401

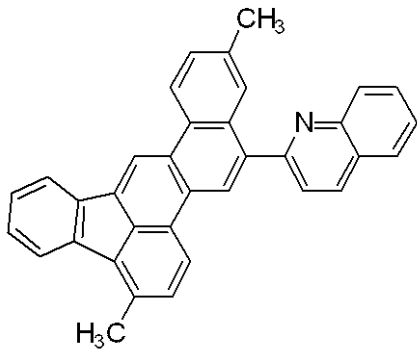


404

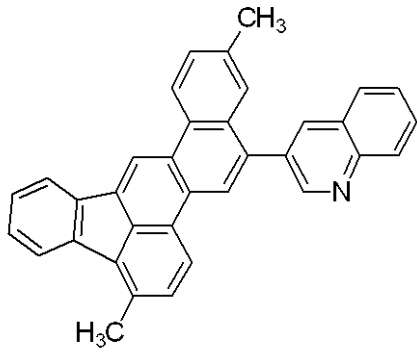


10

402

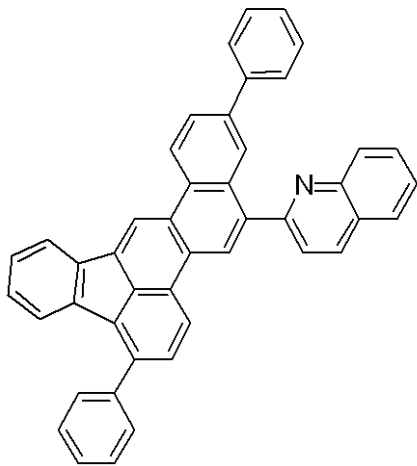


405

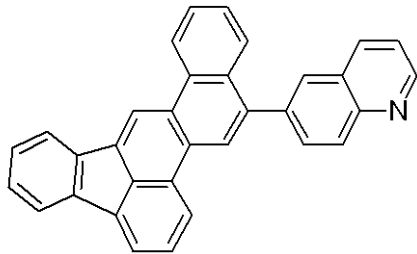


20

403



406

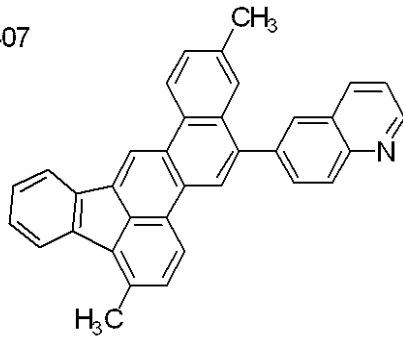


30

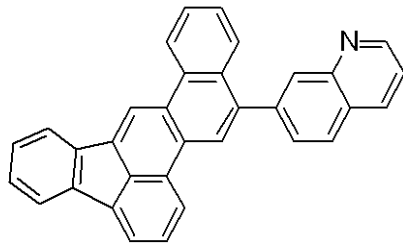
【 0 0 6 3 】

【化 1 6】

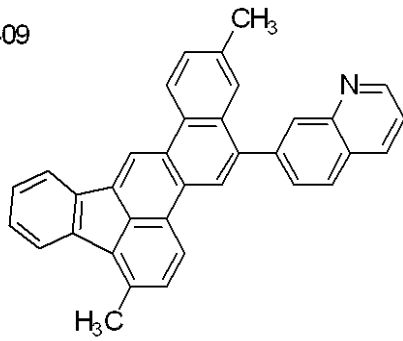
407



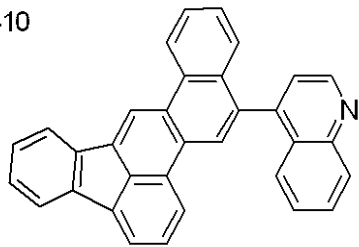
408



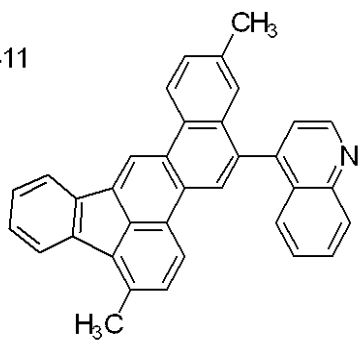
409



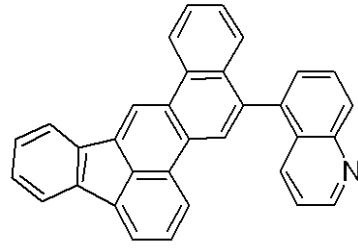
410



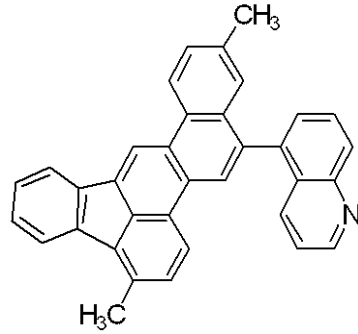
411



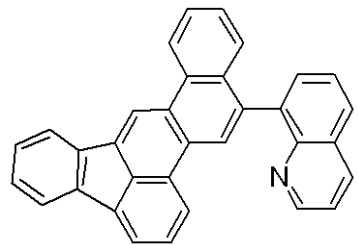
412



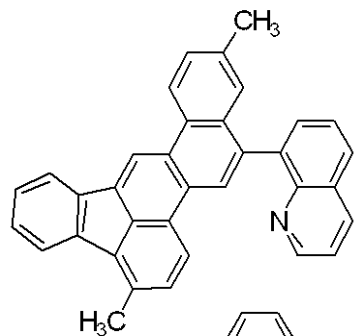
413



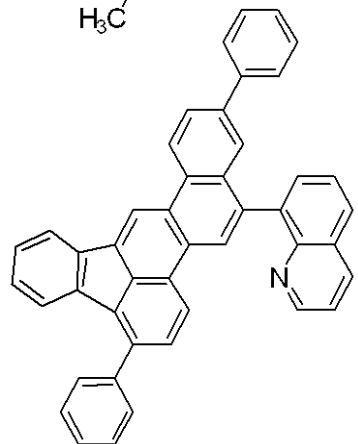
414



415



416



【 0 0 6 4】

10

20

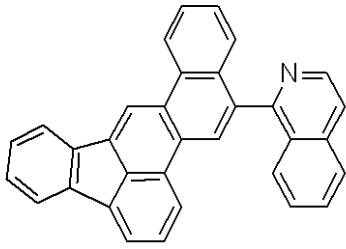
30

40

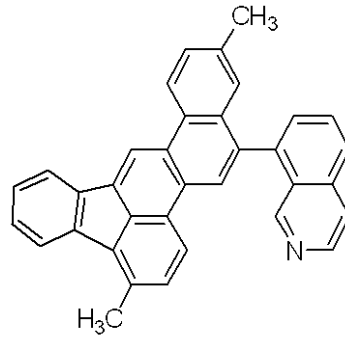
50

【化 1 7】

417

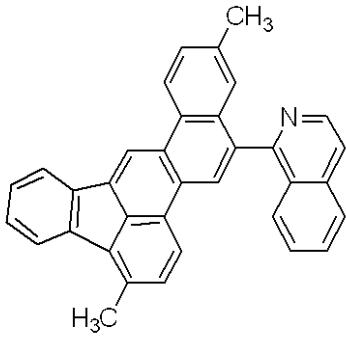


422

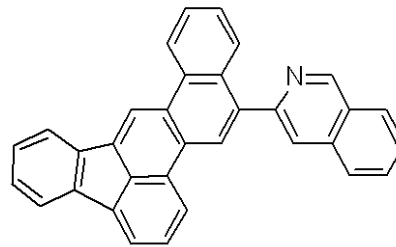


10

418

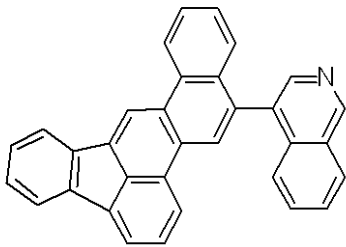


423

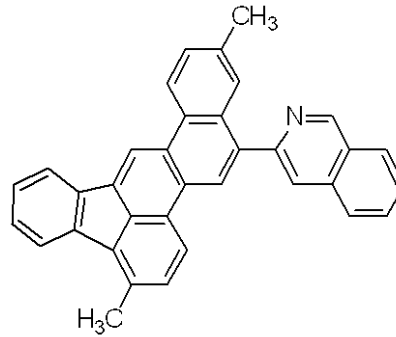


20

419

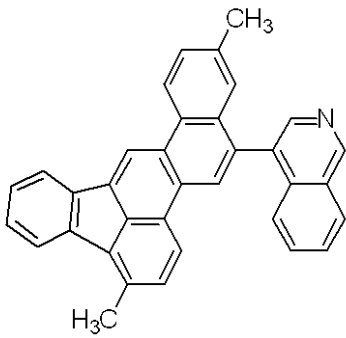


424

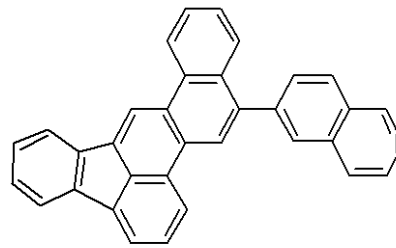


30

420

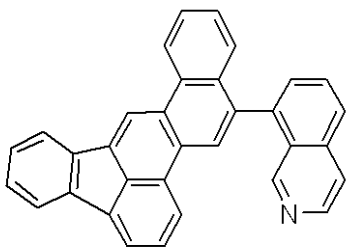


425

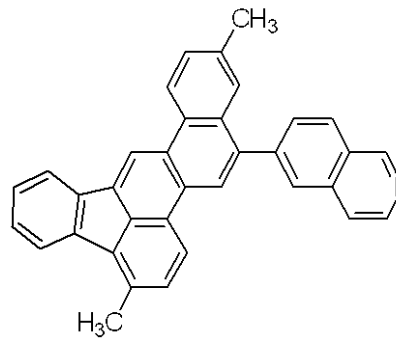


40

421

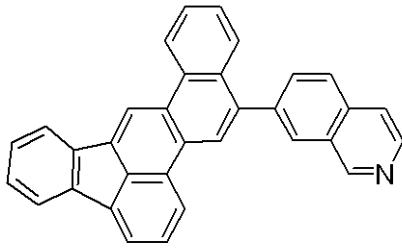


426

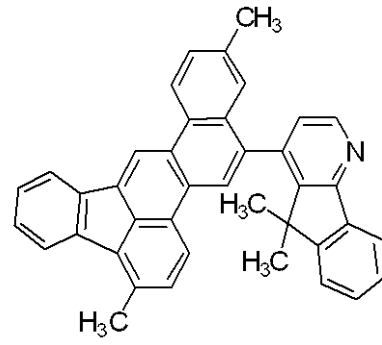


【化 1 8】

427

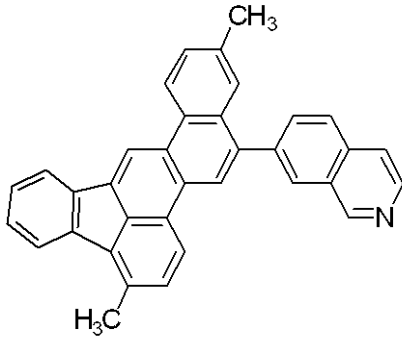


432

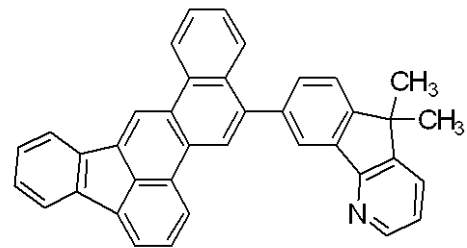


10

428

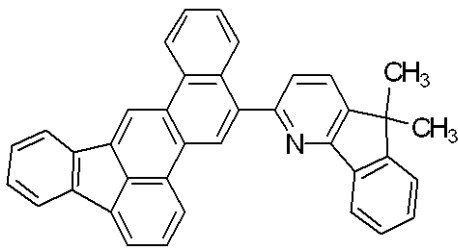


433

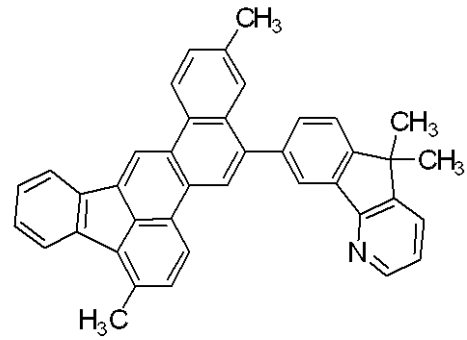


20

429

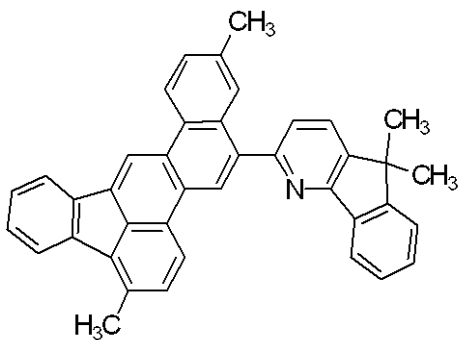


434

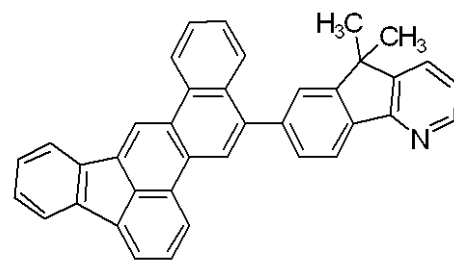


30

430

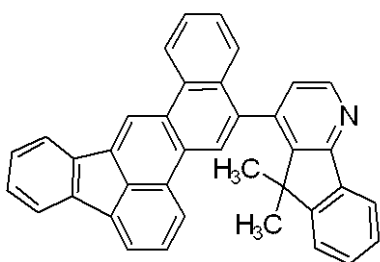


435

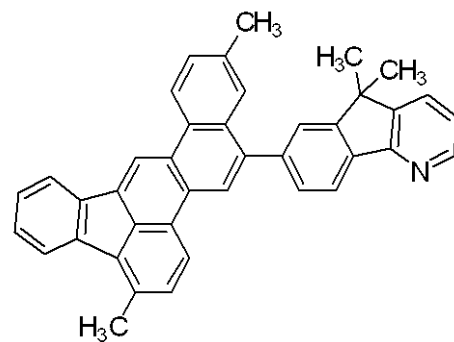


40

431

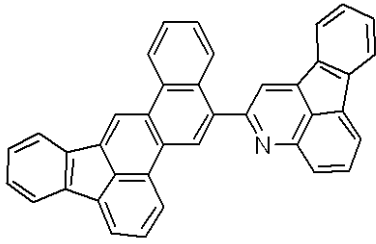


436

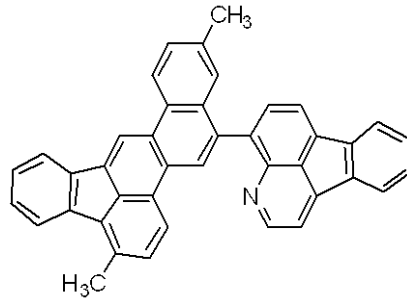


【化 1 9】

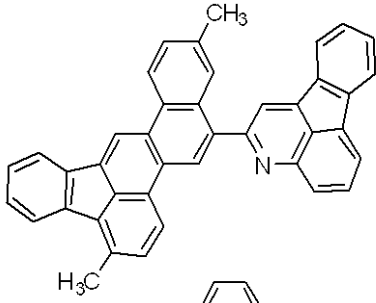
501



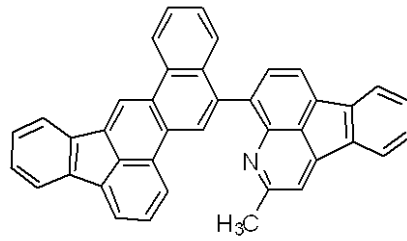
505



502

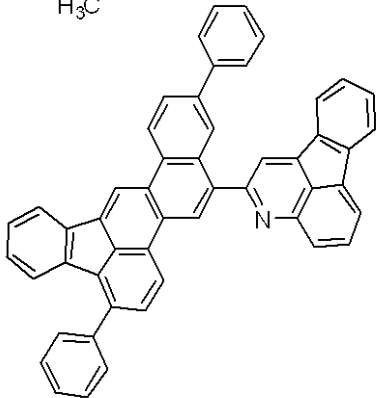


506

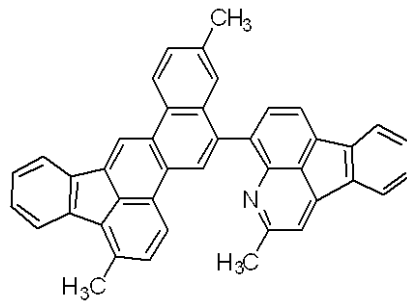


10

503

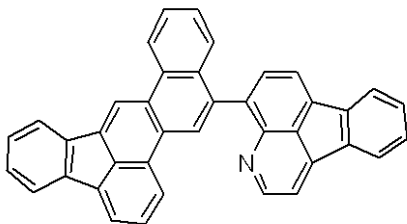


507

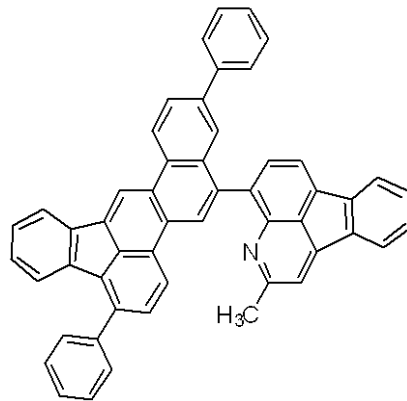


20

504



508

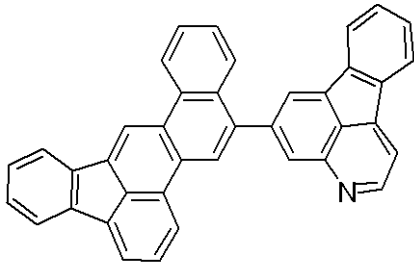


30

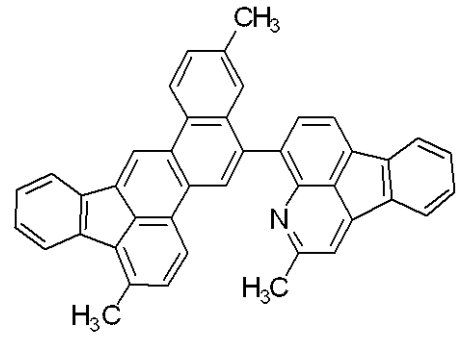
【 0 0 6 7 】

【化 2 0】

509

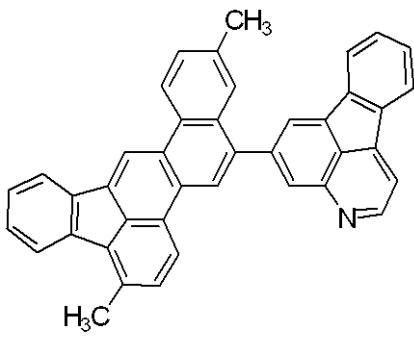


514

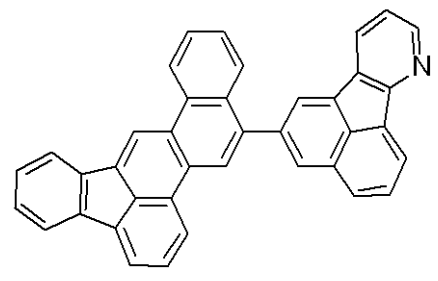


10

510

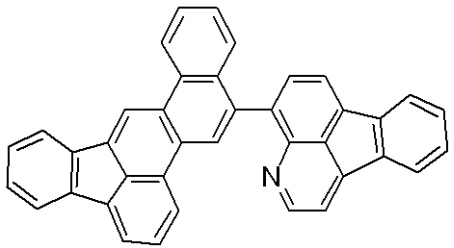


515

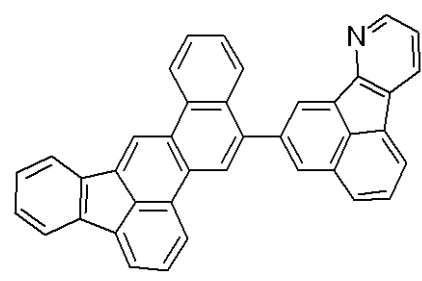


20

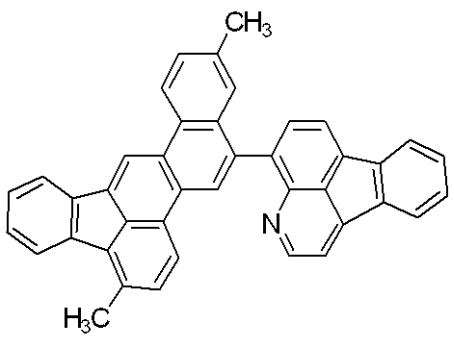
511



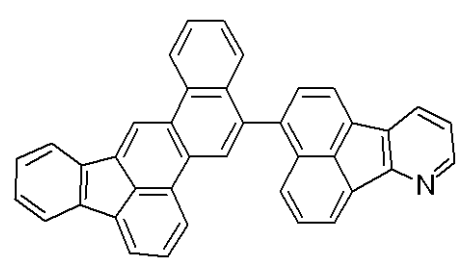
516



512

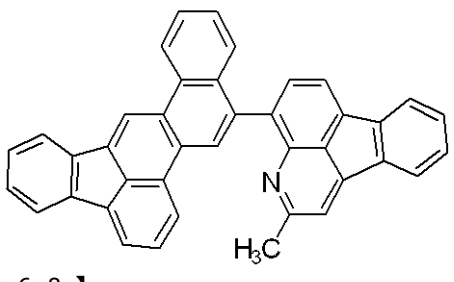


517

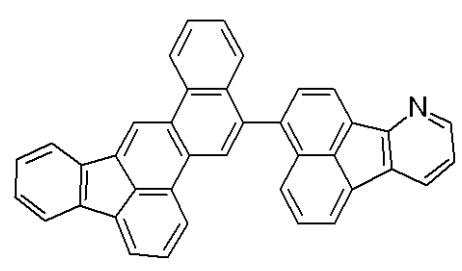


30

513



518

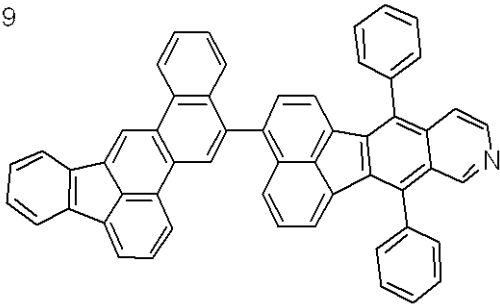


40

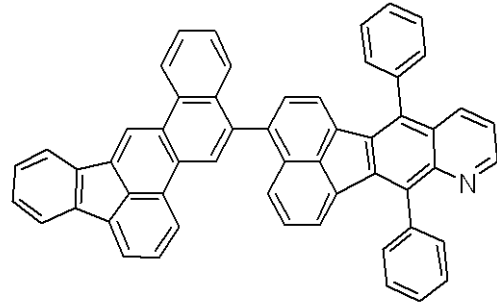
【 0 0 6 8】

【化 2 1】

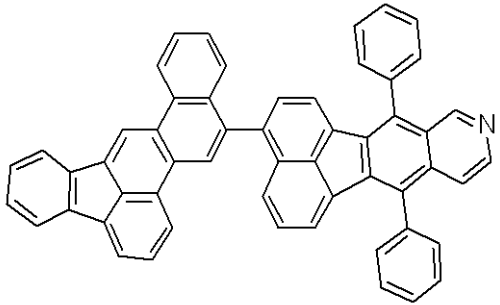
519



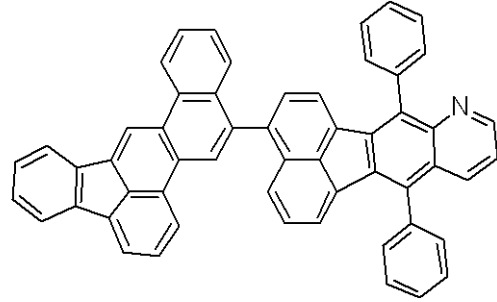
523



520

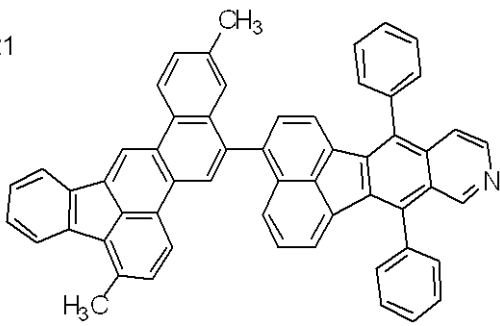


524

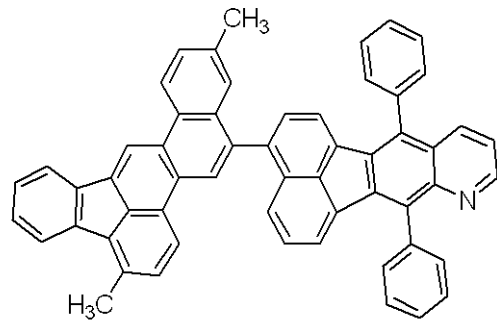


10

521

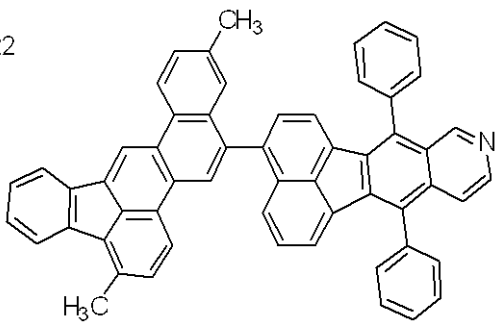


525

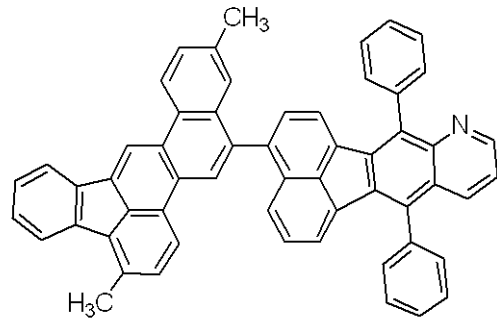


20

522



526

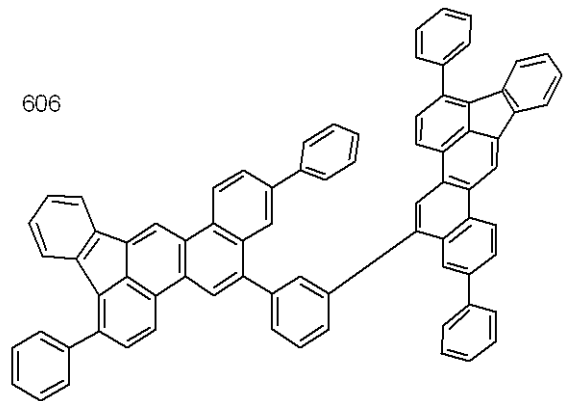
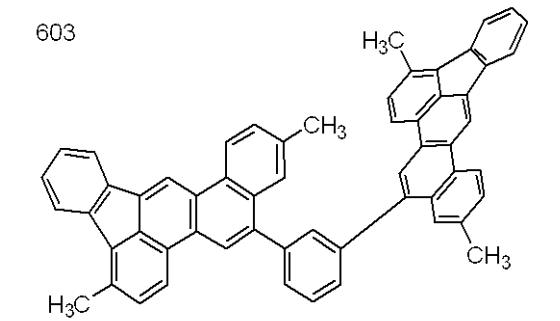
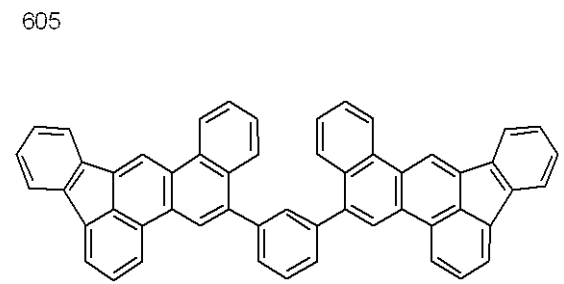
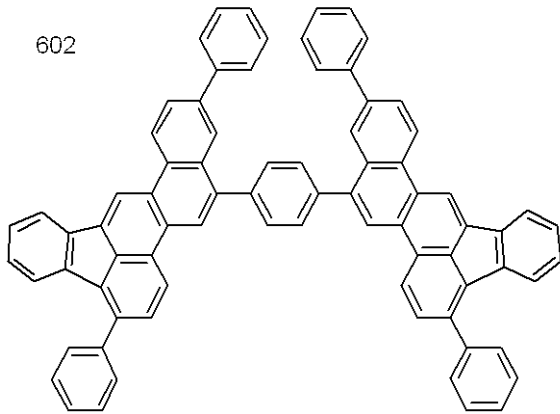
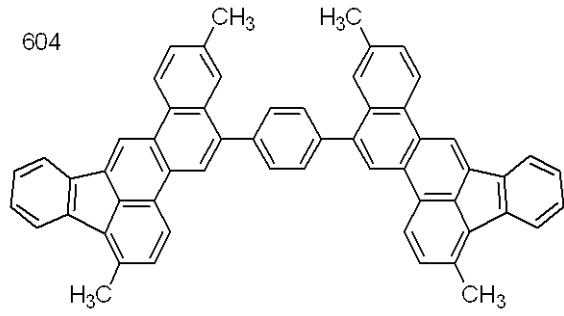
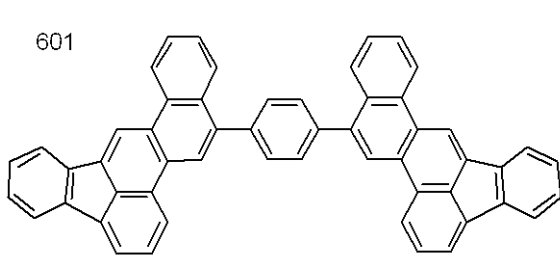


30

40

【 0 0 6 9 】

【化 2 2】



10

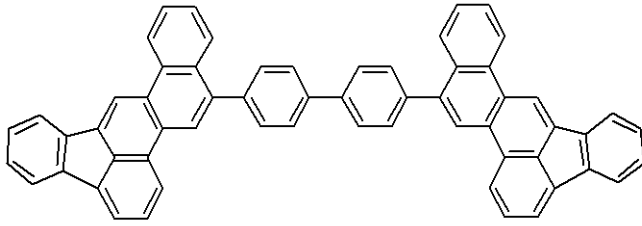
20

30

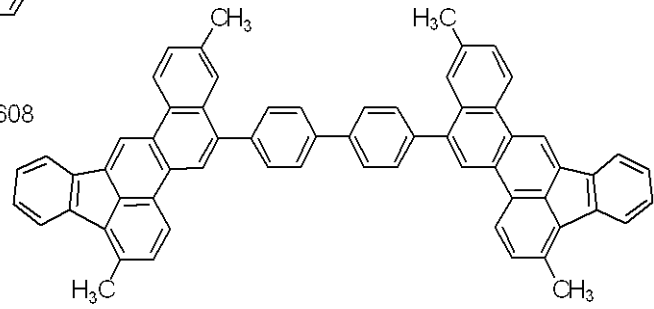
【 0 0 7 0 】

【化 2 3】

607

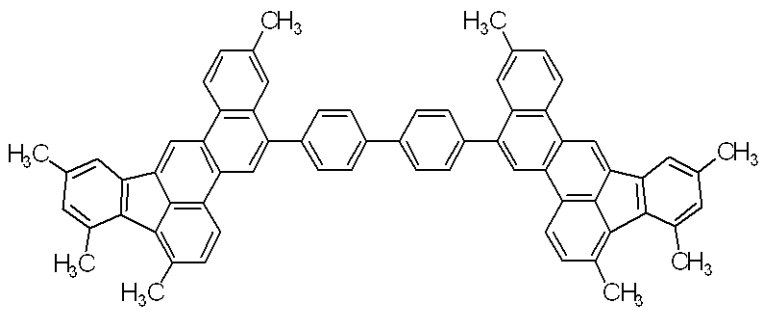


608



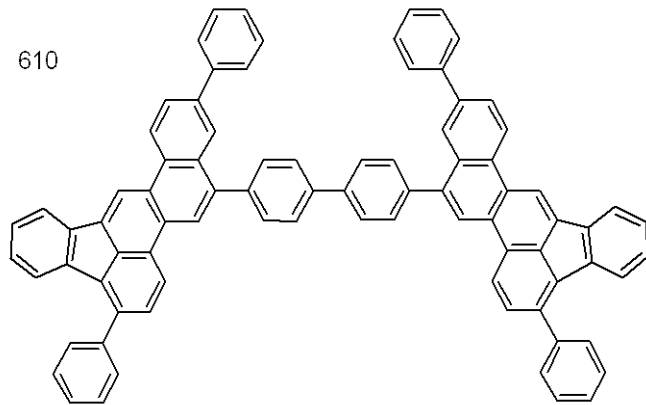
10

609



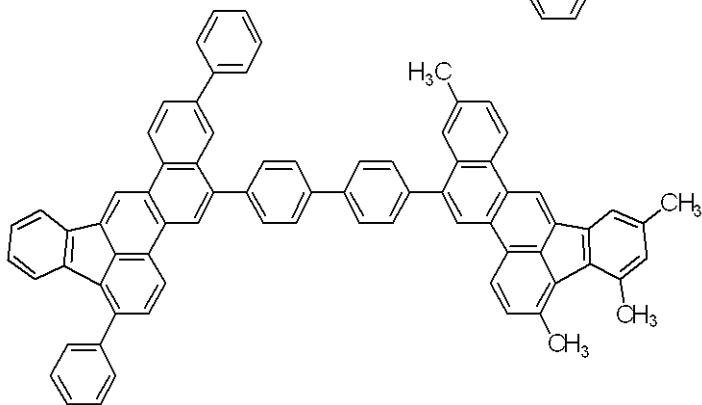
20

610



30

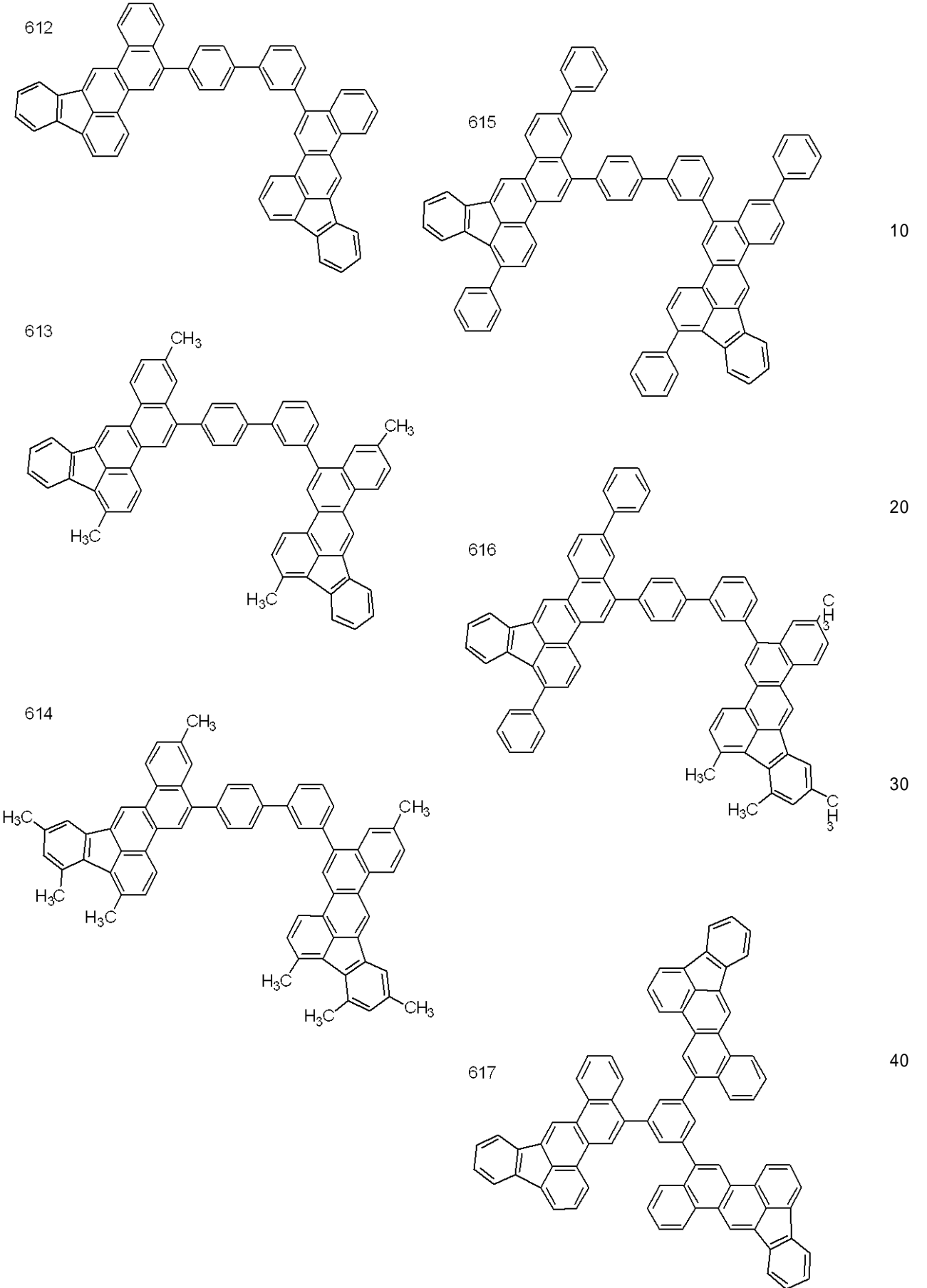
611



40

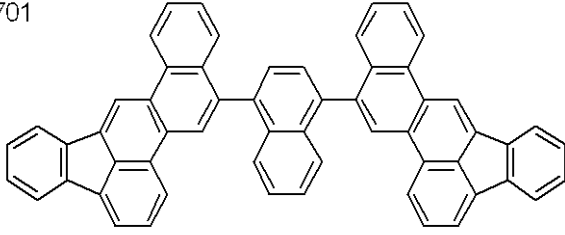
【 0 0 7 1 】

【化 2 4】

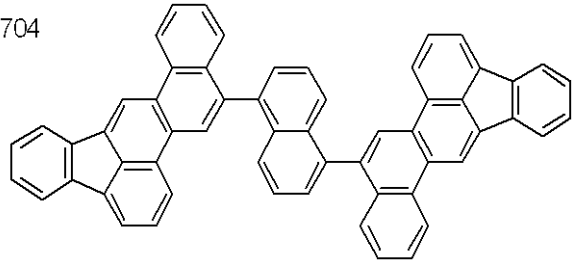


【化 2 5】

701

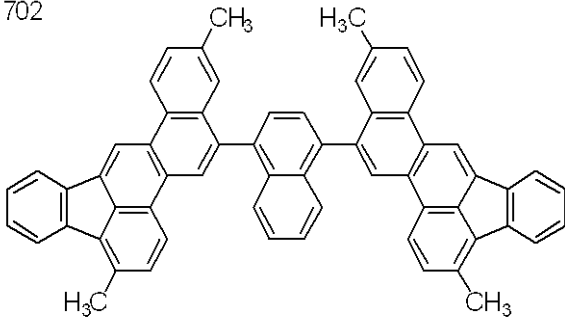


704

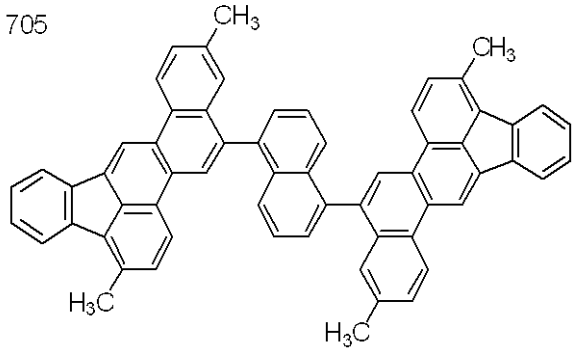


10

702

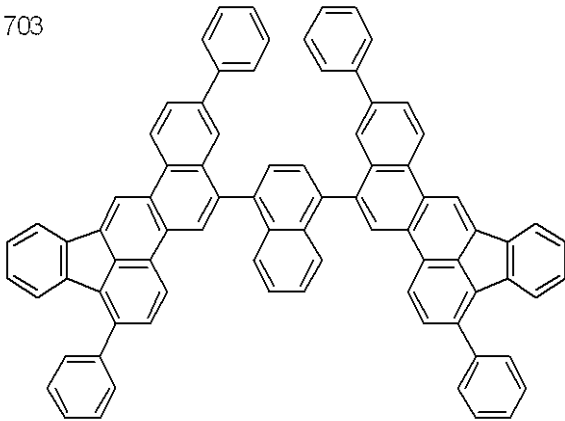


705

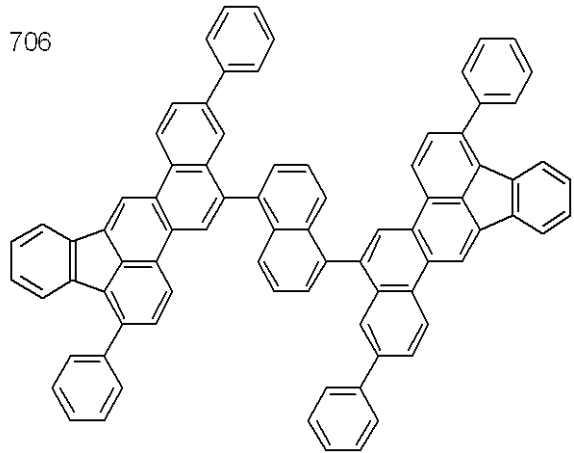


20

703



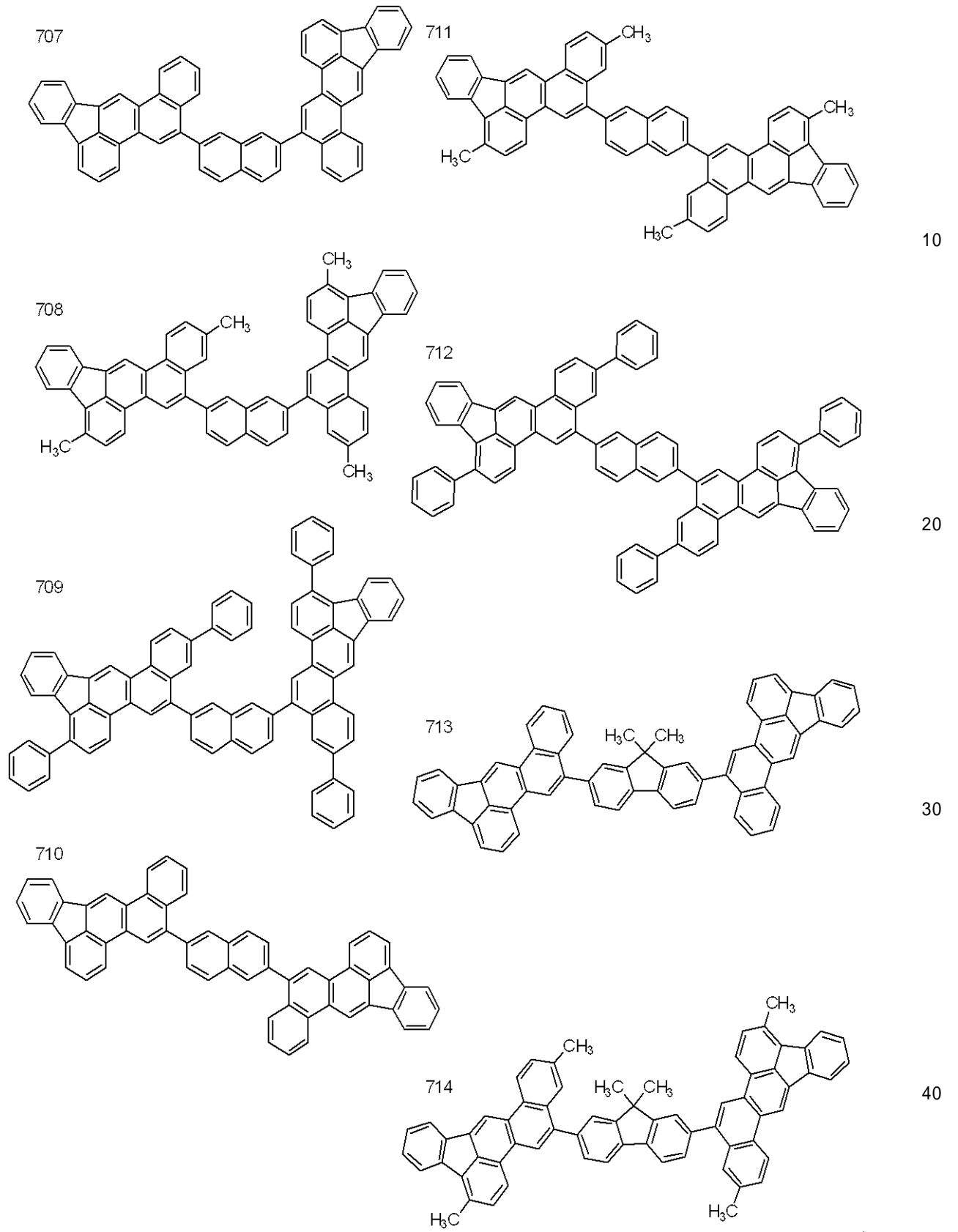
706



30

【 0 0 7 3 】

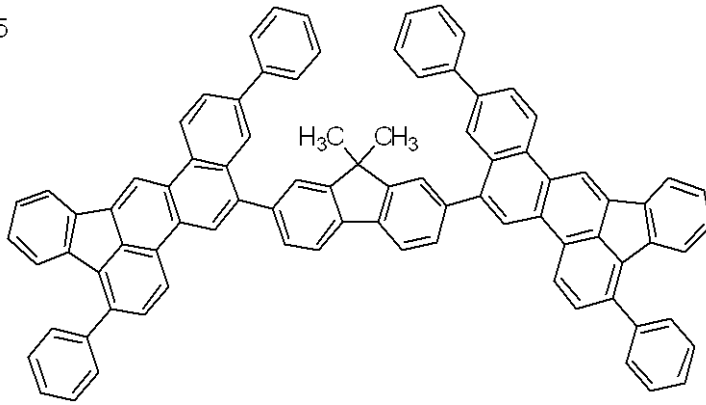
【化 2 6】



【 0 0 7 4 】

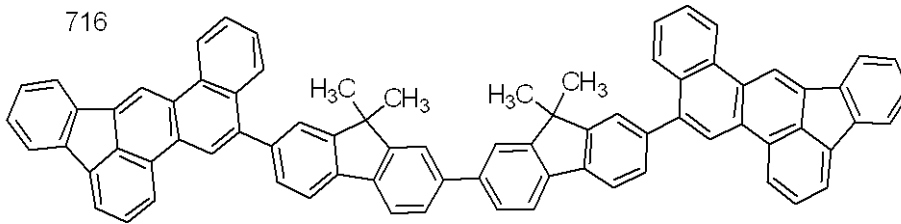
【化 2 7】

715



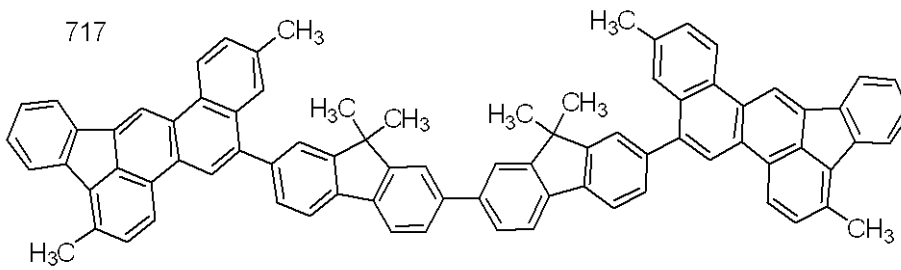
10

716



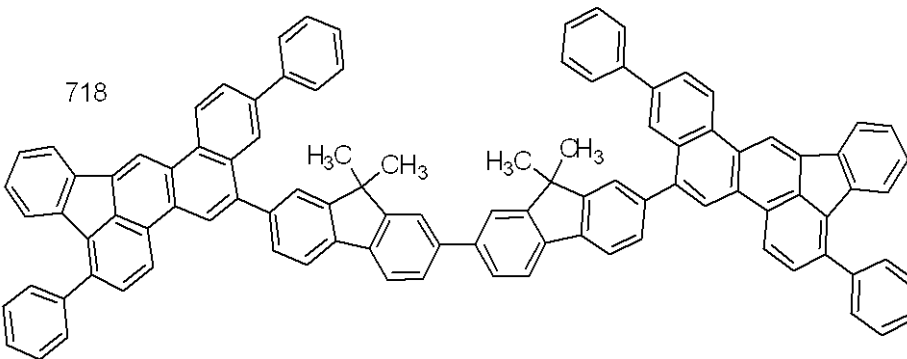
20

717



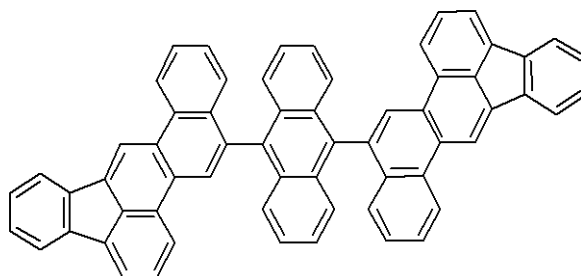
30

718



40

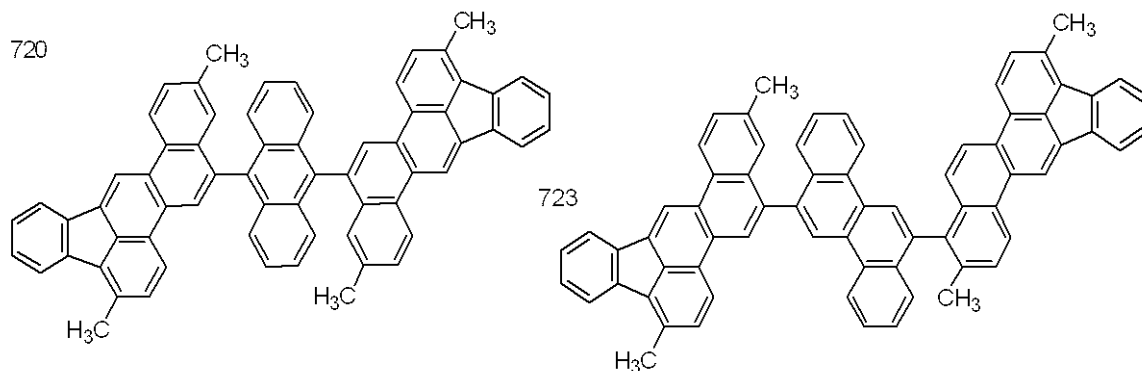
719



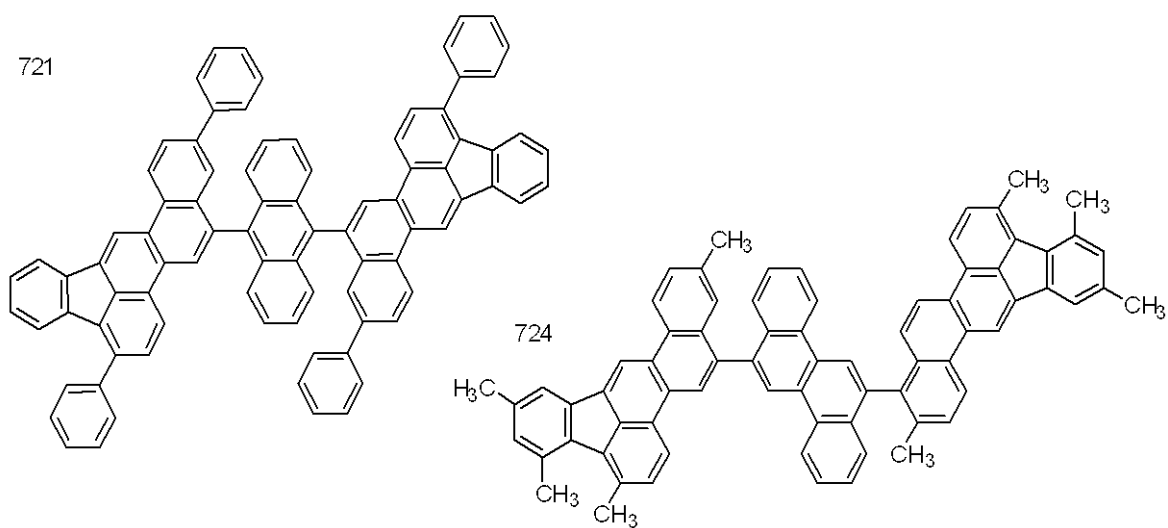
【 0 0 7 5】

50

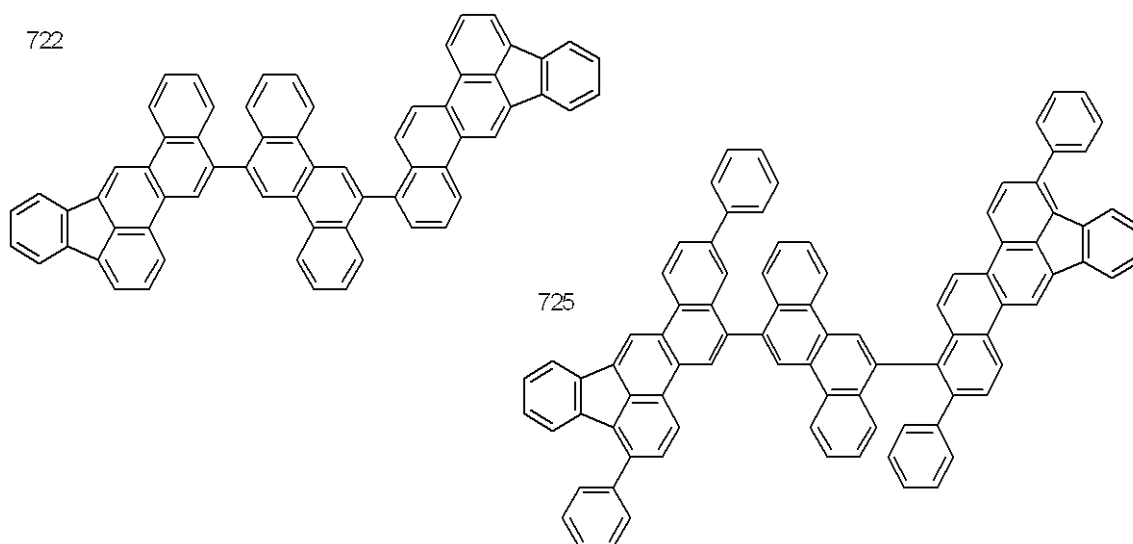
【化 2 8】



10



20



30

40

【 0 0 7 6 】

次に、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

【 0 0 7 7 】

本発明の有機発光素子は、陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持される有機化合物からなる層と、から構成される。また、該陽極及び該陰極のいずれかが透明又は半透明な電極材料によって形成される。

【 0 0 7 8 】

以下、図面を参照しながら本発明の有機発光素子についてより詳細に説明する。

【 0 0 7 9 】

50

図1は、本発明の有機発光素子における第一の実施形態を示す断面図である。図1の有機発光素子10は、基板1上に、陽極2、発光層3及び陰極4が順次設けられている。この有機発光素子10は、発光層3が、ホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能を全て有する有機化合物で構成されている場合に有用である。また、ホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能のいずれかの特性を有する有機化合物を混合して構成される場合にも有用である。

【0080】

図2は、本発明の有機発光素子における第二の実施形態を示す断面図である。図2の有機発光素子20は、基板1上に、陽極2、ホール輸送層5、電子輸送層6及び陰極4が順次設けられている。この有機発光素子20は、ホール輸送性及び電子輸送性のいずれかを備える発光性の化合物と電子輸送性のみ又はホール輸送性のみを備える有機化合物とを組み合わせて用いる場合に有用である。また、有機発光素子20は、ホール輸送層5又は電子輸送層6が発光層を兼ねている。

【0081】

図3は、本発明の有機発光素子における第三の実施形態を示す断面図である。図3の有機発光素子30は、図2の有機発光素子20において、ホール輸送層5と電子輸送層6との間に発光層3を挿入したものである。この有機発光素子30は、キャリア輸送と発光の機能を分離したものであり、ホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した有機化合物を適宜組み合わせる用いることができる。このため、極めて材料選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の有機化合物が使用できるので、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層3にキャリアあるいは励起子を有効に閉じこめて有機発光素子30の発光効率の向上を図ることも可能になる。

【0082】

図4は、本発明の有機発光素子における第四の実施形態を示す断面図である。図4の有機発光素子40は、図3の有機発光素子30において、陽極2とホール輸送層5との間にホール注入層7を設けたものである。この有機発光素子40は、ホール注入層7を設けたことにより、陽極2とホール輸送層5との間の密着性が改善され、又はホールの注入性が改善されるので低電圧化に効果的である。

【0083】

図5は、本発明の有機発光素子における第五の実施形態を示す断面図である。図5の有機発光素子50は、図3の有機発光素子30において、ホール又は励起子(エキシトン)が陰極4側に抜けることを阻害する層(ホール/エキシトンブロッキング層8)を、発光層3と電子輸送層6との間に挿入したものである。イオン化ポテンシャルの非常に高い化合物をホール/エキシトンブロッキング層8として用いることにより、有機発光素子50の発光効率が向上する。

【0084】

ただし、図1乃至図5はあくまでごく基本的な素子構成であり、本発明の有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける、ホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる2層から構成される等多様な層構成をとることができる。

【0085】

本発明の有機発光素子は、図1乃至図5のいずれの形態でも使用することができる。

【0086】

本発明の有機発光素子において、本発明のインデノクリセン誘導体は、有機化合物からなる層に少なくとも1種含まれる。ここで有機化合物からなる層とは、具体的には、図1乃至図5で示される発光層3、ホール輸送層5、電子輸送層6、ホール注入層7又はホール/エキシトンブロッキング層8である。本発明のインデノクリセン誘導体は、好ましくは、発光層3、電子輸送層6又はホール輸送層7に含まれる。より好ましくは、発光層3に含まれる。尚、本発明のインデノクリセン誘導体は、単一の層のみに含まれていてもよいし、複数の層に含まれていてもよい。また、一つの層に含まれる本発明のインデノクリ

10

20

30

40

50

セン誘導体は、1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

【0087】

また、発光層3は、本発明のインデノクリセン誘導体のみで構成されていてもよいが、好ましくは、ホストとゲストとから構成される。

【0088】

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

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

10

【0089】

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

【0090】

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

20

【0091】

そこで、本発明のインデノクリセン誘導体を、特に発光層のホスト又はゲストとして用いると、有機発光素子の色純度がよくなり、発光効率がよくなり、長い期間高輝度を保持し、通電劣化が小さくなる。

【0092】

通電による発光劣化の原因として、インデノクリセン誘導体に見られる分子骨格の強さの他に、特に発光層のホストとして使用した場合に起こり得る発光層の薄膜形状の劣化による発光劣化が考えられる。この薄膜形状の劣化は、駆動環境の温度、素子駆動時の発熱等による有機薄膜の結晶化に起因すると考えられる。これは、材料のガラス転移温度の低さに由来すると考えられる。このため有機発光素子に使用される材料は高いガラス転移温度を有することが望まれる。ここで、本発明のインデノクリセン誘導体は、高いガラス転移温度を有するので、有機発光素子の耐久性を高くすることができる。

30

【0093】

本発明のインデノクリセン化合物を発光層のホストとして使用する場合、その含有量は、発光層を構成する材料の全重量に対して20重量%乃至99.9重量%である。

【0094】

本発明のインデノクリセン化合物を発光層のゲスト(ドーパント)として使用する場合、ホストに対するゲストの濃度は0.01重量%乃至80重量%、好ましくは、1重量%乃至40重量%である。ゲストはホストからなる層の全体に均一に含まれてもよく、濃度勾配を有して含まれてもよい。またある領域に部分的に含ませることでドーパント材料を含まないホストからなる層の領域があってもよい。

40

【0095】

一方で、本発明のインデノクリセン誘導体を発光層のホストとして使用するにしても、また発光層のゲストとして使用するにしても、ホストのエネルギーギャップは、ゲストのエネルギーギャップより広いほうが好ましい。

【0096】

本発明の有機発光素子は、特に発光層を構成する材料として、本発明のインデノクリセン誘導体を用いる。また、このインデノクリセン誘導体に加えて、必要に応じてこれまで知られている低分子系及びポリマー系のホール輸送性材料、発光性材料あるいは電子輸送性材料等を一緒に使用してもよい。

50

【0097】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

【0098】

正孔（ホール）注入輸送性材料としては、陽極からのホールの注入を容易にし、また注入されたホールを発光層に輸送する優れたモビリティを有することが好ましい。正孔注入輸送性能を有する低分子及び高分子系材料としては、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、オキサゾール誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、フタロシアン誘導体、ポルフィリン誘導体、及びポリ（ビニルカルバゾール）、ポリ（シリレン）、ポリ（チオフェン）、その他導電性高分子が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

10

【0099】

発光性材料としては、本発明のインデノクリセン誘導体の他に、以下に示す化合物が挙げられる。具体的には、多環縮合芳香族化合物（例えばナフタレン誘導体、フェナントレン誘導体、フルオレン誘導体、ピレン誘導体、テトラセン誘導体、コロネン誘導体、クリセン誘導体、ペリレン誘導体、9,10-ジフェニルアントラセン誘導体、ルブレン等）、キナクリドン誘導体、アクリドン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、ナイルレッド、ピラジン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、スチルベン誘導体、有機金属錯体（例えば、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、有機ベリリウム錯体）及びポリ（フェニレンピニレン）誘導体、ポリ（フルオレン）誘導体、ポリ（フェニレン）誘導体、ポリ（チエニレンピニレン）誘導体、ポリ（アセチレン）誘導体等の高分子誘導体が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

20

【0100】

電子注入輸送性材料としては、陰極からの電子の注入を容易にし、注入された電子を発光層に輸送する機能を有するものから任意に選ぶことができる。また、ホール輸送材料のキャリア移動度とのバランス等を考慮し選択される。電子注入輸送性能を有する材料としては、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フルオレノン誘導体、アントロン誘導体、フェナントロリン誘導体、有機金属錯体等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

30

【0101】

次に本発明の有機発光素子を構成するその他の部材について説明する。

【0102】

陽極材料としては、仕事関数ができるべく大きなものがよい。例えば、金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム、タングステン等の金属単体又はこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は単独で用いてもよいし、複数併用してもよい。また、陽極は一層構成でもよく、多層構成でもよい。

40

【0103】

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さなものがよい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、ルテニウム、チタニウム、マンガン、イットリウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体が挙げられる。また、これらの金属を組み合わせて合金にしてもよい。例えば、リチウム-インジウム、ナトリウム-カリウム、マグネシウム-銀、アルミニウム-リチウム、アルミニウム-マグネシウム、マグネシウム-インジウム等の合金が使用できる。また、酸化錫インジウム（ITO）等の金属酸化物の利用も可能である。これらの電極物質は単独で用いてもよいし

50

、複数併用してもよい。また、陰極は一層構造でもよく、多層構造でもよい。

【0104】

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

【0105】

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

【0106】

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

【0107】

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

【0108】

本発明の有機発光素子において、本発明のインデノクリセン化合物を含有する層及びその他の有機化合物からなる層は、以下に示す方法により形成される。一般には真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング、プラズマを用いて作製する。特に、真空蒸着法や溶液塗布法等によって形成した層は、結晶化等が起こりにくく経時安定性に優れているので好ましい。また、適当な溶媒に溶解させて公知の塗布法(例えば、スピンコーティング、ディッピング、キャスト法、LB法、インクジェット法等)により薄膜を形成してもよい。特に塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせることで膜を形成することもできる。

【0109】

上記結着樹脂としては、広範囲な結着性樹脂より選択できる。例えば、ポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独又は共重合体ポリマーとして1種又は2種以上混合してもよい。さらに必要に応じて、公知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を併用してもよい。

【実施例】

【0110】

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

【0111】

<実施例1> [例示化合物No. 306の製造方法]

【0112】

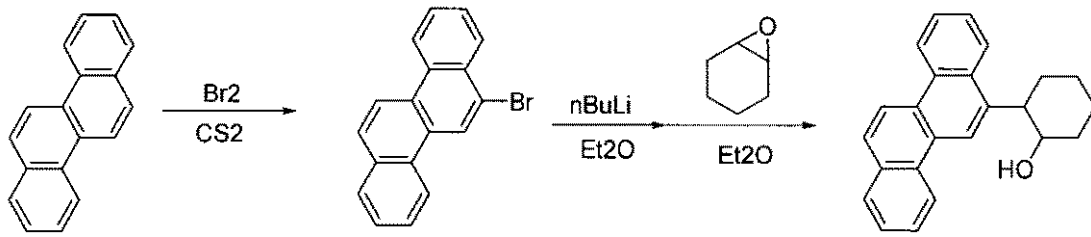
10

20

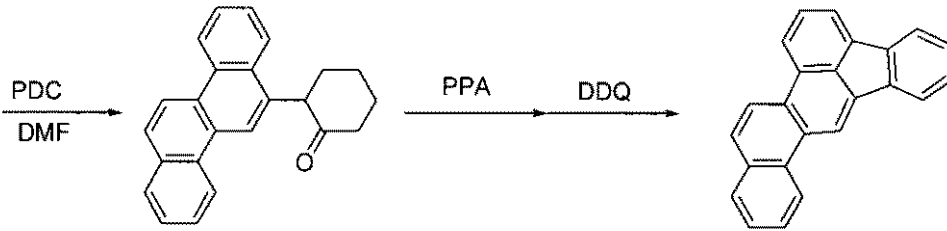
30

40

【化 2 9】

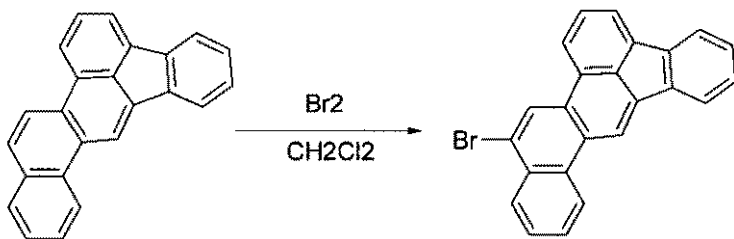


10



【中間体 1-1】

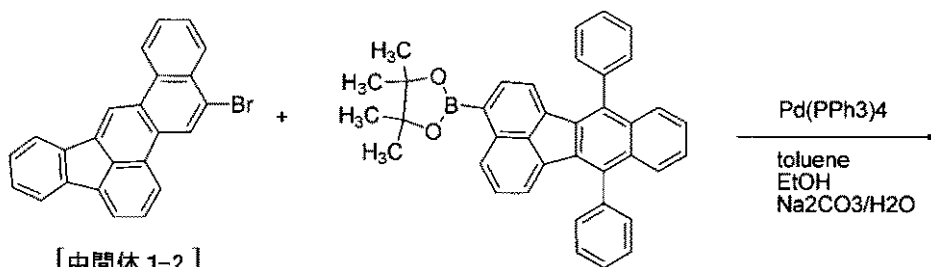
20



【中間体 1-1】

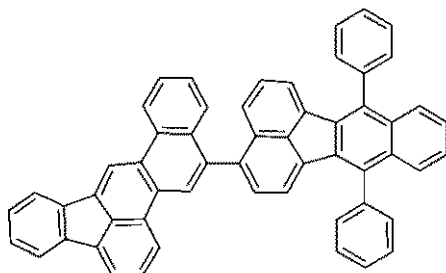
【中間体 1-2】

30



【中間体 1-2】

40



例示化合物 No. 306

【0113】

(1) 中間体 1-1 (インデノ[1,2,3-hi]クリセン) の合成

はじめに、クリセンを出発原料として、非特許文献 2 を参考にして、中間体 1-1 (インデノ[1,2,3-hi]クリセン) を得た。

(2) 中間体 1-2 (5-プロモインデノ[1,2,3-hi]クリセン) の合成

50

次に、(1)で得られた中間体1-1(インデノ[1,2,3-hi]クリセン)を出発原料として、非特許文献3に記載の合成法を参考にして、中間体1-2(5-プロモインデノ[1,2,3-hi]クリセン)を得た。

(3)例示化合物No.306の合成

窒素雰囲気にした反応容器に、以下に示す試薬、溶媒を仕込み反応溶液を懸濁させた。

中間体1-2:93mg(0.24mmol)

2-(7,12-ジフェニルベンゾ[k]フルオランテン-3-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン:142mg(0.27mmol)

テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム:14mg(0.01mmol)

トルエン:20mL

エタノール:10mL

10%炭酸ナトリウム水溶液:8mL

10

【0114】

次に、この反応溶液を加熱還流しながら3時間攪拌した。その後、反応溶液を室温まで冷却し水を添加して反応を停止させた。有機層を分液操作で分離し、次いで水で有機層を2回洗浄した。次に、溶媒を減圧留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒は、トルエン:ヘプタン=1:1)で精製することにより、例示化合物No.306を124mg得た。

【0115】

MALDI-TOF MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)により、この化合物のM⁺である704.2を確認した。

20

【0116】

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。

¹H-NMR(CDC1₃):(ppm)=9.31(s,1H),9.04(d,1H,J=8.69Hz),8.68(s,1H),8.43(d,1H,J=8.23Hz),8.17-8.15(m,1H),8.02(d,1H,J=6.86Hz),7.98-7.96(m,1H),7.77-7.60(m,15H),7.52-7.42(m,5H),7.35(d,1H,J=8.23Hz),7.17(d,2H,J₁=8.46Hz,J₂=7.09),6.78(d,1H,J=7.32Hz),6.63(d,1H,J=6.40)

30

【0117】

例示化合物No.306のトルエン溶液(1.0×10⁻⁵mol/L)中の発光スペクトル(PLスペクトル)を測定した結果、図6に示されるPLスペクトルが得られた。このPLスペクトルは、発光ピーク454nm、半値幅62nmの青色発光スペクトルであった。

【0118】

以下に示す方法で、例示化合物No.306の量子収率を評価した。

【0119】

まず濃度10⁻⁶mol/lのトルエン溶液を調製し、分光光度計(U-3310、(株)日立製作所社製)を用い、波長345nmでの当該溶液の吸光度を測定した。次に、蛍光分光光度(F-4500、(株)日立製作所社製)を用い、波長345nmを励起波長としたときの当該溶液の発光スペクトルを測定した。発光スペクトルのピーク面積及び吸光度から、ジフェニルアントラセンを0.95とした場合の発光量子収率の相対値を求めた。結果を表2に示す。

40

【0120】

また、実施例1(3)において、2-(7,12-ジフェニルベンゾ[k]-フルオランテン-3-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランの代わりに以下の化合物を用いる。これ以外は実施例1と同様にして、下記例示化合物を合成できる。

(例示化合物101):ピフェニル-4-イル-ボロン酸

50

(例示化合物201) : ナフタレン-2-イル-ボロン酸

(例示化合物207) : ナフタレン-1-イル-ボロン酸

(例示化合物215) : 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-ジオキサボロラン

(例示化合物228) : 4,4,5,5-テトラメチル2-イル-(9,9,9',9'-テトラメチル-9H-9H'-2,2'-ビフルオレン-7-イル)-1,3,2-ジオキサボロラン

(例示化合物301) : 2-(フルオランテン-3-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン

(例示化合物317) : 4,4,5,5-テトラメチル-2-(ピレン-1-イル)-1,3,2-ジオキサボロラン

10

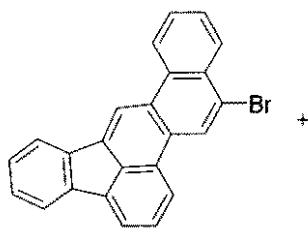
(例示化合物321) : 2-(ベンゾ[C]フェナンスレン-4-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン

【0121】

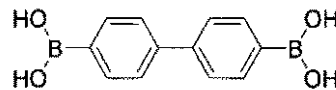
<実施例2> [例示化合物No. 607の製造方法]

【0122】

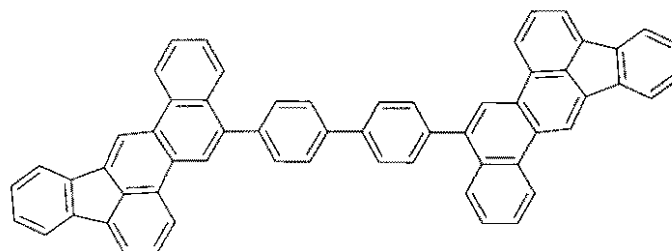
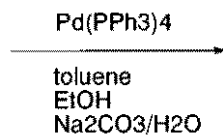
【化30】



【中間体1-2】



20



例示化合物No. 607

30

【0123】

窒素雰囲気にした反応容器に、以下の試薬、溶媒を仕込み反応溶液を懸濁させた。

【0124】

中間体1-2 : 305 mg (0.80 mmol)

ビフェニル-4,4'-ジボロラン酸 : 92 mg (0.38 mmol)

テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム : 44 mg (0.04 mmol)

トルエン : 9 mL

エタノール : 9 mL

10%炭酸ナトリウム水溶液 : 6 mL

40

【0125】

次に、この反応溶液を加熱還流しながら3時間攪拌した。この後、反応溶液を室温まで冷却し、水を添加して反応を停止させた。次に、溶液を濾過し、得られた固形物をアルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロベンゼン)で精製した後、さらにクロロベンゼンでスラリー洗浄を行い、これを濾取することで例示化合物No. 607を200 mg得た。

【0126】

MALDI-TOF MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)により

50

、この化合物のM⁺である754.2を確認した。

【0127】

例示化合物No. 607のトルエン溶液(1.0 × 10⁻⁵ mol/L)のPLスペクトルを測定した結果、図7に示すPLスペクトルが得られた。このPLスペクトルは、発光ピーク441 nm、半値幅74 nmの青色発光スペクトルであった。

【0128】

実施例1と同様の方法で、例示化合物No. 607の量子収率を評価した。結果を表2に示す。

【0129】

また、実施例2において、ピフェニル-4,4'-ジボロン酸の代わりに以下の化合物を用いる以外は実施例2と同様にして、下記例示化合物を合成できる。

(例示化合物601) : 1,4-フェニルジボロン酸

(例示化合物605) : 1,3-フェニルジボロン酸

(例示化合物612) : ピフェニル-3,4'-ジボロン酸

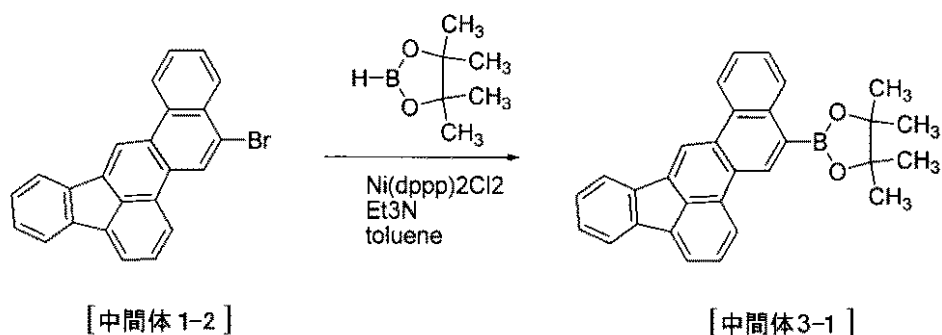
(例示化合物617) : ベンゼン-1,3,5-トリルトリボロン酸

【0130】

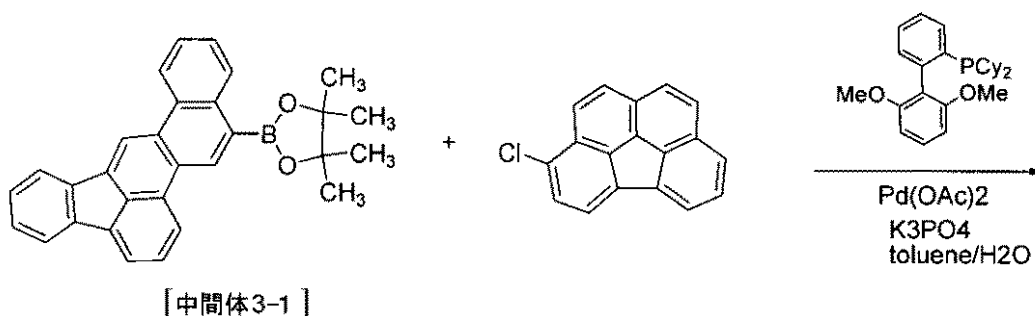
<実施例3> [例示化合物No. 309の製造方法]

【0131】

【化 3 1】



10



20

30

【 0 1 3 2 】

(1) 中間体 3 - 1 (2 - (インデノ [1 , 2 , 3 - h i] クリセン - 5 - イル) - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン) の合成

【 0 1 3 3 】

100 mL 反応容器に、以下の試薬、溶媒を仕込んだ。

中間体 1 - 2 : 1.0 g (2.62 mmol)

ビス (ジフェニルフォスフィノプロパン) ジクロロニッケル : 0.57 g (1.05 mmol)

40

【 0 1 3 4 】

次に、反応容器内を窒素置換した。この窒素置換を 10 回繰り返した後、窒素気流下で以下に示す試薬、溶媒を反応容器内に順次仕込んだ。

【 0 1 3 5 】

トルエン : 50 mL

トリエチルアミン : 0.8 g (7.87 mmol)

4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン 1.0 g : (7.87 mmol)

50

【 0 1 3 6 】

次に、バスの温度を100℃まで加熱し、この温度で4.5時間反応溶液を加熱攪拌した。この後、室温まで放冷し10℃以下で水を加えて反応を停止させた。次に、クロロホルムを加えて有機層を分液操作で分離し、有機層を飽和食塩水で3回、水で1回洗浄した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣にトルエン/メタノールの混合溶媒を加え、再度溶媒を留去して結晶化を行なった。得られた粗結晶にクロロベンゼン/メタノールを加え、再結晶を行なうことで中間体3-1を白色固体として670mg得た。

【 0 1 3 7 】

(2) 例示化合物No. 309の合成

窒素雰囲気下、反応容器に以下の試薬、溶媒を仕込んだ。

中間体3-1 : 200mg (0.47mmol)

5-クロロベンゾ[ghi]フルオランテン : 146mg (0.56mmol)

ジシクロヘキシル(2',6'-ジメトキシビフェニ-2-イル)フォスフィン : 7.7mg (0.02mmol)

リン酸三カリウム : 198mg (0.93mmol)

トルエン : 20mL

水 : 2mL

酢酸パラジウム : 2.1mg (0.01mmol)

【 0 1 3 8 】

次に、この反応溶液を加熱還流しながら2時間攪拌した。この後、室温まで冷却し水を加え反応を停止させた。次に、トルエンを加え有機層を分液操作で分離した後、有機層を水で2回洗浄した。次に、溶媒を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル : 200g、移動相 : トルエン/ヘプタン = 1/3)により精製した。次に、トルエン/メタノールの混合溶媒によるスラリー洗浄を行うことにより、例示化合物No. 309を淡黄色結晶として80mg得た。

【 0 1 3 9 】

MALDI-TOF MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)により、この化合物のM⁺である526.1を確認した。

【 0 1 4 0 】

NMR測定により、図8に示すスペクトルが得られ、この化合物の構造を確認した。

【 0 1 4 1 】

例示化合物No. 309のトルエン溶液(1.0 × 10⁻⁵mol/L)のPLスペクトルを測定した結果、図9に示すPLスペクトルが得られた。このPLスペクトルは、発光ピーク450nm、半値幅71nmの青色発光スペクトルであった。また、実施例1と同様の方法で量子収率を評価した。結果を表2に示す。

【 0 1 4 2 】

また、実施例3(2)において、5-クロロベンゾ[ghi]フルオランテンの代わりに以下の化合物を用いる以外は実施例3と同様にして、下記例示化合物を合成できる。

(例示化合物No. 325) : 5-ブromoイデノ[1,2,3-hi]クリセン

(例示化合物No. 401) : 2-クロロキノリン

(例示化合物No. 404) : 3-クロロキノリン

(例示化合物No. 406) : 6-クロロキノリン

(例示化合物No. 408) : 7-クロロキノリン

(例示化合物No. 410) : 4-クロロキノリン

(例示化合物No. 412) : 5-クロロキノリン

(例示化合物No. 414) : 8-クロロキノリン

(例示化合物No. 417) : 1-クロロイソキノリン

(例示化合物No. 419) : 4-クロロイソキノリン

(例示化合物No. 421) : 8-クロロイソキノリン

(例示化合物No. 423) : 3-クロロイソキノリン

10

20

30

40

50

(例示化合物No. 425) : 6 - クロロイソキノリン

(例示化合物No. 427) : 7 - クロロイソキノリン

(例示化合物No. 429) : 2 - クロロ - 5 , 5' - ジメチル - 5 H - インデノ [1 , 2 - b] ピリジン

(例示化合物No. 431) : 4 - クロロ - 5 , 5' - ジメチル - 5 H - インデノ [1 , 2 - b] ピリジン

(例示化合物No. 433) : 8 - ブロモ - 5 , 5' - ジメチル - 5 H - インデノ [1 , 2 - b] ピリジン

(例示化合物No. 435) : 7 - ブロモ - 5 , 5' - ジメチル - 5 H - インデノ [1 , 2 - b] ピリジン

10

(例示化合物No. 501) : 2 - クロロインドノ [1 , 2 , 3 - d e] キノリン

(例示化合物No. 519) : 3 - ブロモ - 7 , 12 - ジフェニルアセナフト [1 , 2 - g] イソキノリン

(例示化合物No. 520) : 4 - ブロモ - 7 , 12 - ジフェニルアセナフト [1 , 2 - g] イソキノリン

【 0 1 4 3 】

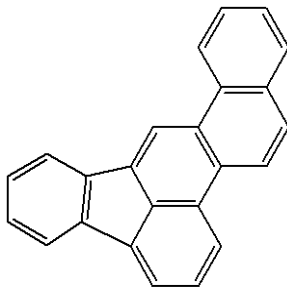
< 比較例 1 >

下記に示す化合物 A - 0 について、実施例 1 と同様の方法で、量子収率を評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 4 4 】

20

【 化 3 2 】



化合物 A - 0

30

【 0 1 4 5 】

【 表 2 】

	試料	相対量子収率
実施例 1	例示化合物No. 306	0.85
実施例 2	例示化合物No. 607	0.73
実施例 3	例示化合物No. 309	0.58
比較例 1	化合物 A - 0	0.39

40

【 0 1 4 6 】

表 1 に示すように、本発明のインドノクリセン誘導体は、置換基を有さないインドノクリセン (化合物 A - 0) と比較して、量子収率が高くなっている。このため、インドノクリセン骨格にインドノクリセン骨格よりも量子収率の高い骨格構造を置換基として導入することで量子収率の大幅に向上できることが分かった。

【 0 1 4 7 】

また、実施例 3 ではインドノクリセン骨格より量子収率の低い置換基 (ベンゾ [g h i] フルオランテン) を置換基として導入されている。しかしこの場合でも、ペリ位 - ペリ位の結合構成を形成させることができる置換基が導入されている。これにより、インドノ

50

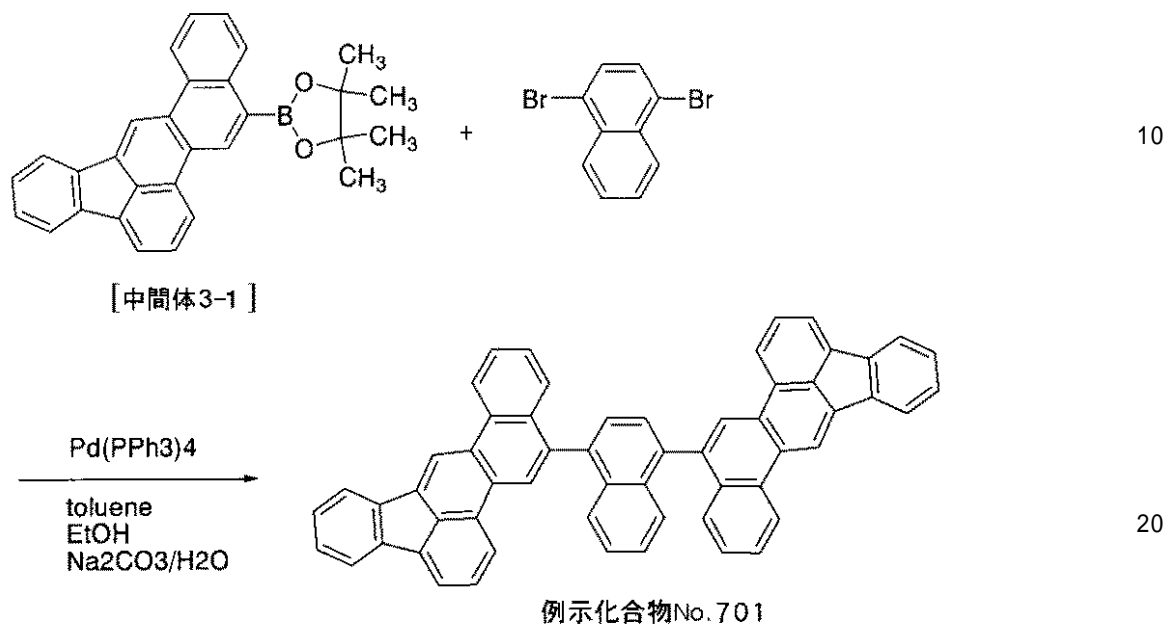
クリセン誘導体の量子収率を向上させることができることがわかった。

【0148】

<実施例4> [例示化合物No.701の製造方法]

【0149】

【化33】



【0150】

窒素雰囲気にした反応容器に、以下の試薬、溶媒を仕込み反応溶液を懸濁させた。

中間体3-1：277mg(0.65mmol)

1,4-ジブロモナフタレン：88mg(0.34mmol)

テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム：36mg(0.03mmol)

トルエン：30mL

エタノール：15mL

10%炭酸ナトリウム水溶液：12mL

【0151】

次に、この反応溶液を加熱還流しながら2時間攪拌した後、室温まで冷却し水を添加して反応を停止させた。次に、有機層を分液操作で分離した後、水で有機層を2回洗浄した。この後、溶媒を減圧留去して得られた残渣について、アルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒は、クロロベンゼン：酢酸エチル=1：1)で精製した。次に、メタノール/トルエン混合液によるスラリー洗浄を行い、これを濾取することにより、例示化合物No.701を白色結晶として149mg得た。

【0152】

MALDI-TOF MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)により、この化合物のM⁺である728.2を確認した。

【0153】

NMR測定により、例示化合物No.701の構造を確認した。ピークの帰属を以下に示す。

¹H-NMR(CDCl₃): (ppm) = 9.40(s, 2H), 9.13(dd, 2H, J₁ = 8.46 Hz, J₂ = 1.14), 8.93(s, 1H), 8.89(s, 1H), 8.62(d, 1H, J = 7.59 Hz), 8.57(d, 1H, J = 8.39 Hz), 8.23-8.20(m, 2H), 8.08(d, 2H, J = 6.86 Hz), 8.02-8.00(m, 2H), 7.86-7.81(m, 8H), 7.67(dd

10

20

30

40

50

, 2 H, J 1 = 6.40 Hz, J 2 = 3.20), 7.63 - 7.57 (m, 2 H), 7.54 - 7.47 (m, 4 H), 7.32 (dd, 2 H, J 1 = 6.40 Hz, J 2 = 3.20)

【0154】

例示化合物 No. 701 のトルエン溶液 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) の PL スペクトルを測定した結果、図 10 に示す PL スペクトルが得られた。この PL スペクトルは、発光ピーク 438 nm、半値幅 70 nm の色純度の優れた青色発光スペクトルであった。

【0155】

また、実施例 4 において、1,4-ジブROMONAFタレンの代わりに以下の化合物を用いる以外は実施例 4 と同様にして、下記例示化合物を合成できる。

(例示化合物 704) : 1,5-ジブROMONAFタレン

(例示化合物 707) : 2,7-ジブROMONAFタレン

(例示化合物 713) : 2-ブROMO-7-ヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン

(例示化合物 716) : 7,7'-ジブROMO-9,9,9',9'-テトラメチル-9H-9H'-2,2'-ビフルオレン

(例示化合物 719) : 9,10-ジブROMOアントラセン

(例示化合物 722) : 6,12-ジブROMOKリセン

【0156】

<実施例 5>

図 4 に示す構造の有機発光素子を以下に示す方法で作製した。

【0157】

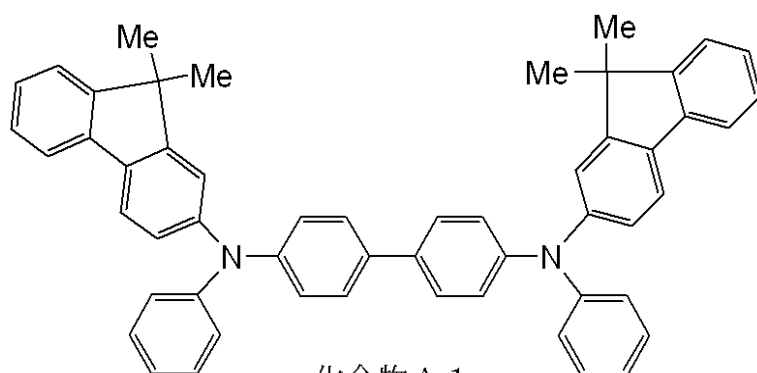
ガラス基板 (基板 1) に、陽極 2 として酸化錫インジウム (ITO) をスパッタ法にて膜厚 120 nm で成膜した。次に、これをアセトン、イソプロピルアルコール (IPA) で順次超音波洗浄し、次いで純水で洗浄後乾燥した。さらに、UV/オゾン洗浄した。以上に示す通りに処理を行った基板を透明導電性支持基板として使用した。

【0158】

次に、正孔注入材料として、下記式で示される化合物 A1 の濃度が 0.1 重量% のクロロホルム溶液を調製した。

【0159】

【化 34】



【0160】

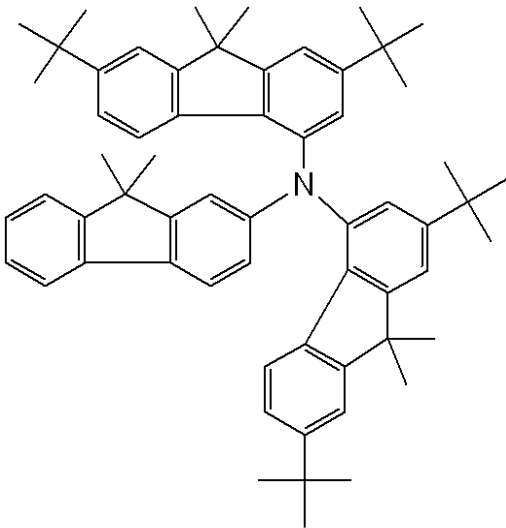
この溶液を上記の ITO 電極上に滴下し、最初に 500 RPM の回転で 10 秒、次に 1000 RPM の回転で 40 秒 スピンコートを行い、膜を形成した。この後、80 の真空オーブンで 10 分間乾燥し、薄膜中の溶剤を完全に除去することで、ホール注入層 7 を製膜した。

【0161】

次に、ホール注入層 7 の上にホール輸送層 5 として、下記化合物 A2 を真空蒸着法にて膜を形成した。このとき蒸着時の真空度を $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、成膜速度を 0.1 nm/s 以上 0.2 nm/s 以下として、ホール輸送層 5 の膜厚を 15 nm とした。

【 0 1 6 2 】

【 化 3 5 】



10

化合物 A 2

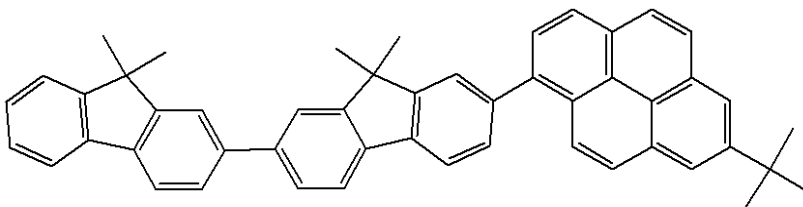
【 0 1 6 3 】

次に、発光層 3 として、ホストである下記式に示される化合物 A 3 と、ゲストである例示化合物 No. 306 とを、重量比が 98 : 2 となるように共蒸着して膜を形成した。このとき、蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は 0.1 nm/sec 以上 0.2 nm/sec 以下として、発光層 3 の膜厚を 30 nm とした。

20

【 0 1 6 4 】

【 化 3 6 】



30

化合物 A 3

【 0 1 6 5 】

次に、電子輸送層 6 として、2,9-ビス[2-(9,9'-ジメチルフルオレニル)]-1,10-フェナントロリンを、真空蒸着法にて膜を形成した。このとき、蒸着時の真空度を 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度を 0.1 nm/sec 以上 0.2 nm/sec 以下として、電子輸送層の膜厚を 30 nm とした。

【 0 1 6 6 】

40

次に、フッ化リチウム (LiF) を電子輸送層 6 の上に、真空蒸着法により膜を形成した。このとき、蒸着時の真空度を 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度を 0.01 nm/sec 、膜厚を 0.5 nm とした。次に、真空蒸着法によりアルミニウム膜を形成した。このとき、蒸着時の真空度を 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度を 0.5 nm/sec 以上 1.0 nm/sec 以下、膜厚を 100 nm とした。ここで、フッ化リチウム膜及びアルミニウム膜は電子注入電極 (陰極 4) として機能する。

【 0 1 6 7 】

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、有機発光素子を得た。

50

【0168】

この様にして得られた素子について、素子の特性を評価した。具体的には、ITO電極（陽極2）を正極、A1電極（陰極4）を負極にして、4.3Vの印加電圧をかけた。その結果、発光効率7.3cd/Aの青色発光が観測された。また、CIE色度が $x = 0.15$, $y = 0.16$ の青色の発光が観測された。

【0169】

さらに、この素子に窒素雰囲気下、電流密度を100mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度が6307cd/m²であるのに対して、100時間後の輝度は5135cd/m²であり輝度劣化は小さかった。

【0170】

<実施例6>

実施例5において、発光層3のゲストとして、例示化合物No.306の代わりに、例示化合物No.309を用い、ホストとゲストの重量比が95:5となるように共蒸着して発光層3の薄膜を形成した以外は、実施例5と同様の方法により素子を作製した。

【0171】

得られた素子について、実施例5と同様の方法で素子の特性を評価した。その結果、4.3Vの印加電圧をかけたときに、電流効率6.1cd/Aの発光が観測された。また、CIE色度が $x = 0.16$, $y = 0.23$ の青色の発光が観測された。

【0172】

さらに、この素子に窒素雰囲気下、電流密度を100mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度が5527cd/m²であるのに対して、100時間後の輝度は4675cd/m²であり輝度劣化は小さかった。

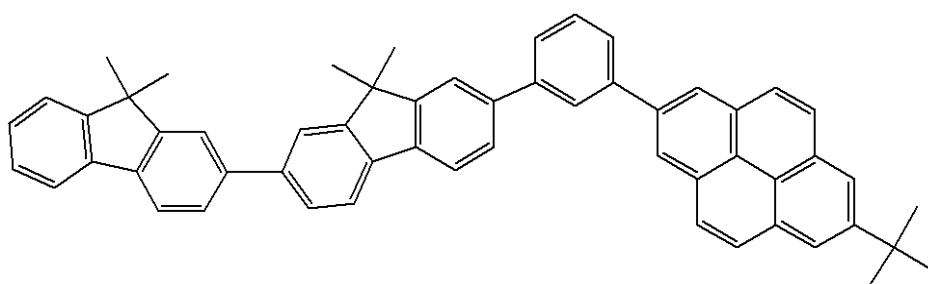
【0173】

<実施例7>

実施例5において、発光層3のゲストとして、例示化合物No.306の代わりに、例示化合物No.701を用い、発光層3のホストとして化合物A3の代わりに下記化合物A4を用いた。また、ホストとゲストの重量比が95:5となるように共蒸着して発光層3の薄膜を形成した以外は、実施例5と同様の方法により素子を作製した。

【0174】

【化37】



化合物A4

【0175】

得られた素子について、実施例5と同様の方法で素子の特性を評価した。その結果、4.8Vの印加電圧をかけたときに、電流効率5.1cd/Aの発光が観測された。また、CIE色度が $x = 0.16$, $y = 0.14$ の青色の発光が観測された。

【0176】

さらに、この素子に窒素雰囲気下、電流密度を100mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度が4341cd/m²であるのに対して、50時間後の輝度は3300cd/m²であり輝度劣化は小さかった。

【0177】

以上のように、本発明のインデノクリセン誘導体を含有する有機発光素子は、低い印加電圧で高輝度な発光が得られ、耐久性にも優れている。特に、インデノクリセン誘導体を

10

20

30

40

50

発光層のゲストに用いた有機発光素子は、青色発光の有機発光素子として優れた効果を奏する。即ち、適切な分子修飾を行うことによって、発光ピークが430nm以上470nm以下の青色発光色相を呈することが示された。しかも、低い印加電圧で高輝度な発光が得られ、耐久性にも優れていることも示された。

【図面の簡単な説明】

【0178】

【図1】本発明の有機発光素子における第一の実施形態を示す断面図である。

【図2】本発明の有機発光素子における第二の実施形態を示す断面図である。

【図3】本発明の有機発光素子における第三の実施形態を示す断面図である。

【図4】本発明の有機発光素子における第四の実施形態を示す断面図である。

【図5】本発明の有機発光素子における第五の実施形態を示す断面図である。

【図6】例示化合物306のトルエン溶液(1.0×10⁻⁵mol/L)のPLスペクトルを示す図である。

【図7】例示化合物607のトルエン溶液(1.0×10⁻⁵mol/L)のPLスペクトルを示す図である。

【図8】例示化合物309の¹H-NMR(CDC1₃)スペクトルを示す図である。

【図9】例示化合物309のトルエン溶液(1.0×10⁻⁵mol/L)のPLスペクトルを示す図である。

【図10】例示化合物701のトルエン溶液(1.0×10⁻⁵mol/L)のPLスペクトルを示す図である。

【符号の説明】

【0179】

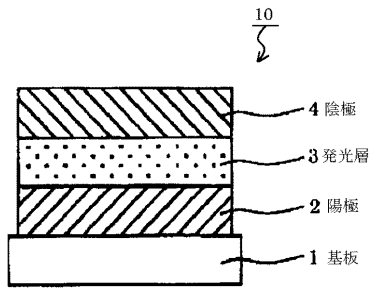
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 ホール輸送層
- 6 電子輸送層
- 7 ホール注入層
- 8 ホール/エキシトンブロッキング層
- 10, 20, 30, 40, 50 有機発光素子

10

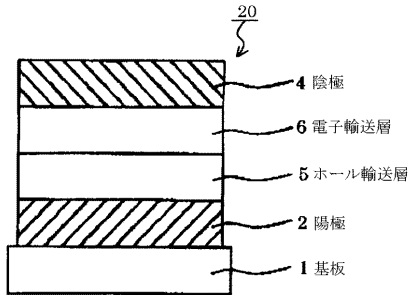
20

30

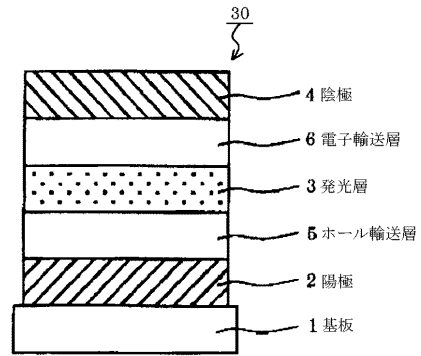
【図1】



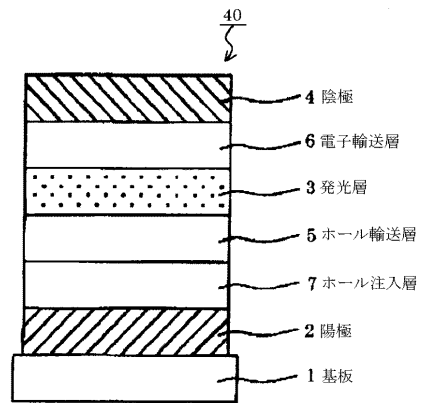
【図2】



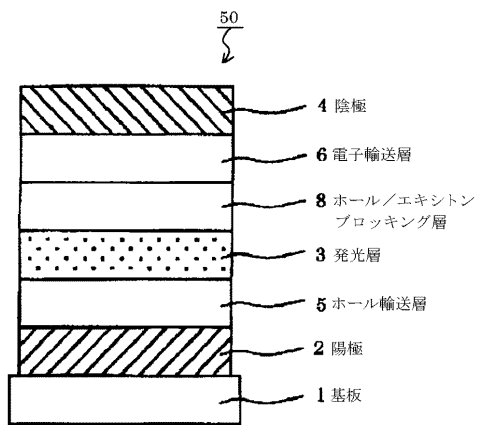
【図3】



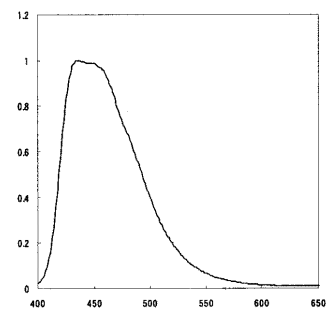
【図4】



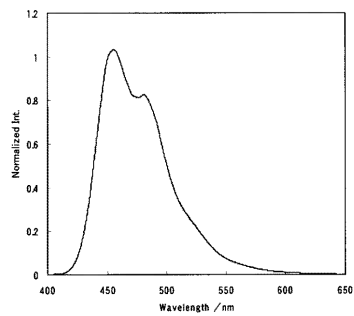
【図5】



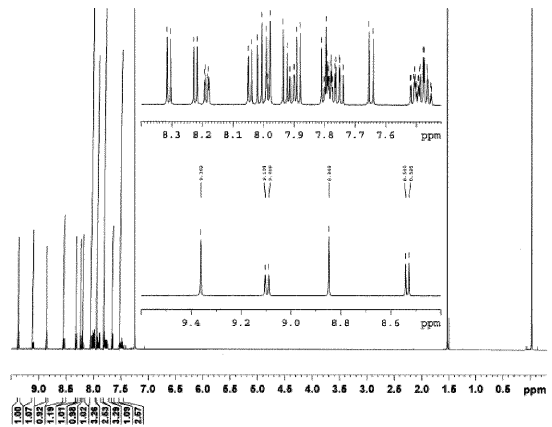
【図7】



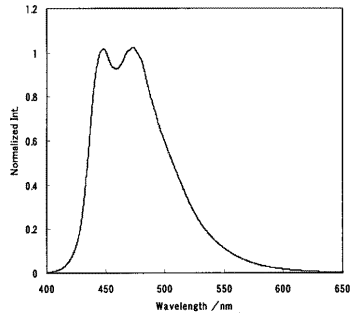
【図6】



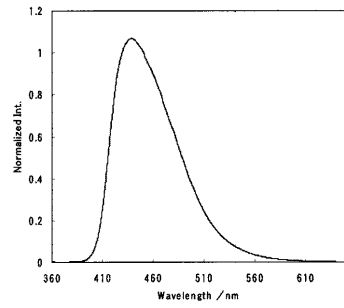
【図8】



【 9 】



【 10 】



フロントページの続き

- (72)発明者 根岸 千花
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 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
- (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 岡田 伸二郎
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 松澤 優子

- (56)参考文献 特開平10-189247(JP,A)
特開平10-294177(JP,A)
米国特許出願公開第2004/76853(US,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|-------------|-------|
| C07C | 13/62 |
| C09K | 11/06 |
| H01L | 51/50 |
| CA/REGISTRY | (STN) |