

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5159164号
(P5159164)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月21日(2012.12.21)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 13/62	(2006.01)	C07C 13/62	C S P
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	B
C09K 11/06	(2006.01)	C09K 11/06	6 1 O
		C09K 11/06	6 4 5
		C09K 11/06	6 5 O

請求項の数 6 (全 43 頁)

(21) 出願番号

特願2007-127794 (P2007-127794)

(22) 出願日

平成19年5月14日 (2007.5.14)

(65) 公開番号

特開2008-280312 (P2008-280312A)

(43) 公開日

平成20年11月20日 (2008.11.20)

審査請求日

平成22年5月14日 (2010.5.14)

(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 敏介

(74) 代理人 100110870

弁理士 山口 芳広

(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 齋藤 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

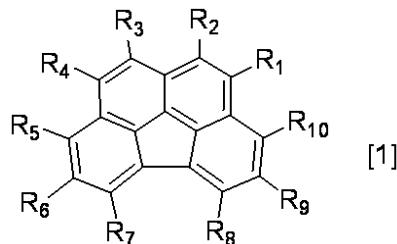
(54) 【発明の名称】ベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体及びこれを用いた有機発光素子

(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、ベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体。

【化 1】



10

(式 [1]において、R₁乃至R₄及びR₆乃至R₉は、それぞれ水素原子を表す。R₅及びR₁₀は、それぞれ水素原子、ナフチル基、フェナントリル基、ピレニル基、クリセニル基、フルオレニル基、フルオランテニル基及びベンゾフルオランテニル基のいずれかから選ばれる二環以上からなる縮合多環基、又はキノリル基、イソキノリル基、ナフチリジニル基、アザフルオレニル基、アザフルオランテニル基及びアザベンゾフルオランテニル基のいずれかから選ばれる二環以上からなる縮合多環複素環基を表す。ただし、R₅及びR₁₀のいずれかが二環以上からなる縮合多環基又は二環以上からなる縮合多環複素環基である。尚、二環以上からなる縮合多環基及び二環以上からなる縮合多環複素環基は、炭素数 1

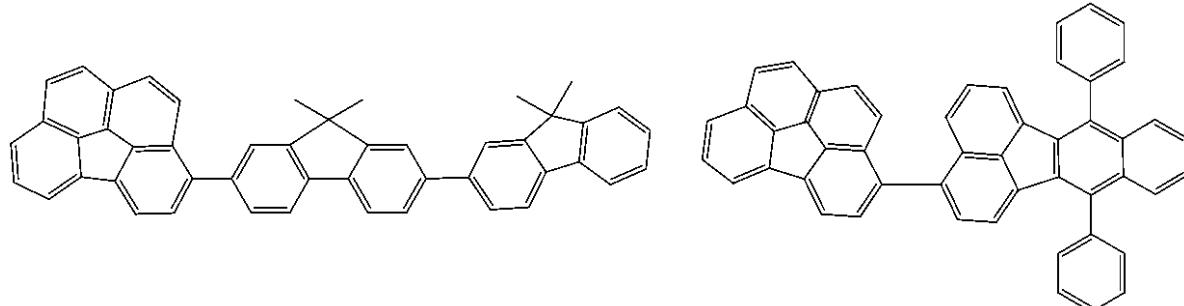
20

以上 4 以下のアルキル基又はアリール基をさらに有してもよい。)

【請求項 2】

下記式で示される化合物のいずれかであることを特徴とする、請求項 1 に記載のベンゾ [g h i] フルオランテン誘導体。

【化 2】



10

【請求項 3】

陽極及び陰極からなる一対の電極と、前記一対の電極間に挟持される有機化合物層と、
からなり、前記陽極及び前記陰極のいずれかが透明又は半透明である有機発光素子において、
前記有機化合物層が請求項 1 又は 2 に記載のベンゾ [g h i] フルオランテン誘導体
を含有することを特徴とする、有機発光素子。

【請求項 4】

20

前記ベンゾ [g h i] フルオランテン誘導体を含有する層が発光層であることを特徴とする、
請求項 3 に記載の有機発光素子。

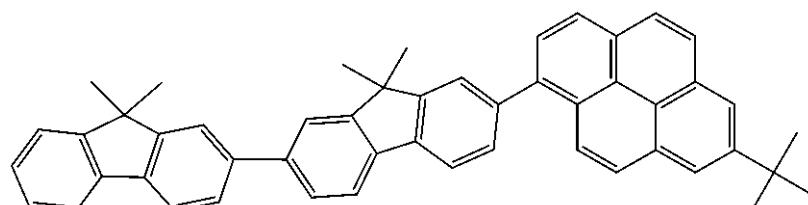
【請求項 5】

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 4 に記載の有
機発光素子。

【請求項 6】

前記ホストが、下記式

【化 3】

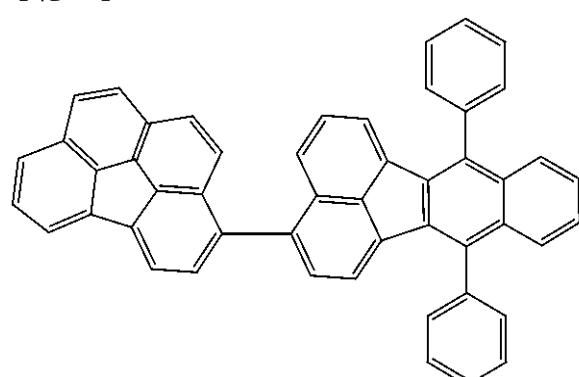


30

で示される化合物であり、

前記ゲストが、下記式

【化 4】



40

で示される化合物であ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】

50

【0001】

本発明は、有機発光素子に関するものであり、さらに詳しくは、ベンゾフルオランテン誘導体を使用した有機発光素子に関する。

【背景技術】**【0002】**

有機発光素子は、陽極と陰極間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟持させた素子である。また有機発光素子は、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光を放射する。

【0003】

1987年のコダック社の研究（非特許文献1）では、機能分離型2層構成の素子について報告されている。具体的には、陽極としてITOを、陰極としてマグネシウムと銀の合金を、電子輸送材料及び発光材料としてアルミニウムキノリノール錯体を、ホール輸送材料としてトリフェニルアミン誘導体をそれぞれ用いた素子が報告されている。この機能分離型2層構成の素子においては、10V程度の印加電圧において $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 程度の発光が報告されている。10

【0004】

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。しかしながら、有機発光素子は、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。また、フルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合、現状では更なる長寿命、高変換効率かつ高色純度の青、緑、赤色発光が必要である。これらの課題を解決するために種々の提案がなされている。20

【0005】

ここで、これらの課題を解決するために、有機発光素子の材料としてベンゾフルオランテン誘導体が提案されている。特許文献1乃至3ではベンゾ[*k*]フルオランテン誘導体を使用した有機発光素子について報告されている。また、特許文献4では、無置換のベンゾ[*ghi*]フルオランテンは分子間相互作用が大きく発光材料には用いることが好ましくないこと、会合体を形成しやすい第二のホスト材料として無置換のインデノクリセンを使用していることが報告されている。また、特許文献4では、同様に会合体を形成しやすい第二のホスト材料として、1位と6位の位置に無置換のベンゼン環を導入したベンゾ[*ghi*]フルオランテンを使用した例が報告されている。30

【0006】

【特許文献1】特開平10-189247号公報

【特許文献2】特開2005-68087号公報

【特許文献3】特開2005-272805号公報

【特許文献4】米国特開2004-0076853号公報

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

【非特許文献2】Steaven L. Murov, Ian Carmichael, Gordon L. Hug, Handbook of Photochemistry (1993年)40

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本発明は、この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り、その目的は、高効率、高輝度、かつ高寿命である有機発光素子用化合物及び該化合物を用いた有機発光素子を提供することにある。さらに本発明の他の目的は、製造が容易かつ比較的安価に作製可能な有機発光素子を提供することにある。

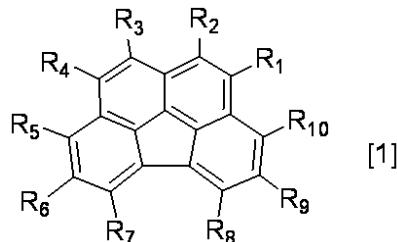
【課題を解決するための手段】**【0008】**

50

本発明のベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体は、下記一般式[1]で表されることを特徴とする。

【0009】

【化1】



10

(式[1]において、R₁乃至R₄及びR₆乃至R₉は、それぞれ水素原子を表す。R₅及びR₁₀は、それぞれ水素原子、ナフチル基、フェナントリル基、ピレニル基、クリセニル基、フルオレニル基、フルオランテニル基及びベンゾフルオランテニル基のいずれかから選ばれる二環以上からなる縮合多環基、又はキノリル基、イソキノリル基、ナフチリジニル基、アザフルオレニル基、アザフルオランテニル基及びアザベンゾフルオランテニル基のいずれかから選ばれる二環以上からなる縮合多環複素環基を表す。ただし、R₅及びR₁₀のいずれかが二環以上からなる縮合多環基又は二環以上からなる縮合多環複素環基である。尚、二環以上からなる縮合多環基及び二環以上からなる縮合多環複素環基は、炭素数1以上4以下のアルキル基又はアリール基をさらに有してもよい。)

20

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、高効率、高輝度、かつ高寿命である有機発光素子用化合物及び該化合物を用いた有機発光素子を提供することができる。また本発明によれば、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ことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明に関して詳細に説明する。

【0013】

まず本発明のベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体について詳細に説明する。

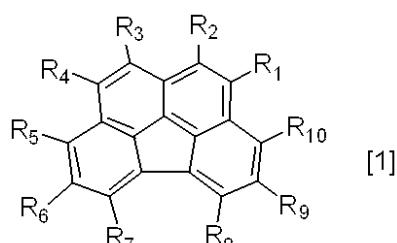
30

【0014】

本発明のベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体は、下記一般式[1]で示されることを特徴とする。

【0015】

【化3】



40

【0016】

式[1]において、R₁乃至R₁₀は、それぞれ水素原子、炭素数2乃至20のアルキル基、アラルキル基、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、シリル基、置換アミノ基、二環以上からなる置換あるいは無置換のアリール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。

【0017】

式[1]において、好ましくは、R₅及びR₁₀のいずれかが二環以上からなる置換あるいは無置換のアリール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

50

である。このとき、 R_5 及び R_{10} はそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。

【0018】

R_1 乃至 R_{10} で表される炭素数2乃至20のアルキル基として、エチル基、エチル-d5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-プロピル-d7基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ブチル-d9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。

【0019】

R_1 乃至 R_{10} 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。

【0020】

R_1 乃至 R_{10} 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_{10} で表されるシリル基として、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基が挙げられるが、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_{10} で表される二環以上からなるアリール基とは、以下に示す置換基のいずれかをいう。

- (1) 複数のベンゼン環が任意の位置で結合して構成されている置換基
- (2) 縮合多環芳香族基
- (3) 縮合多環芳香環に1以上のベンゼン環が任意の位置で結合して構成されている置換基

上記(1)の置換基の例としては、ビフェニル基、ターフェニル基等が挙げられる。

上記(2)の具体例の例としては、ナフチル基、ナフチル-d7基、アセナフチレニル基、アントリル基、アントリル-d9基、フェナントリル基、フェナントリル-d9基、ピレニル基、ピレニル-d9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、ベンゾアントリル-d11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、トリフェニレニル基、ペリレニル基、ペリレニル-d-11、フルオランテニル基、ベンゾ[k]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。

10

20

20

30

40

50

上記(3)は、具体的には、上記(2)の具体例として挙げられる縮合多環芳香族基に、ベンゼン環又は上記(1)で挙げられる置換基が結合して構成される置換基をいう。

【0023】

R₁乃至R₁₀で表される縮合複素環基として、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル-d₇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、ジベンゾフリル-d₇基、キノリル基、キノリル-d₆基、イソキノリル基、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、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。

10

【0024】

上記のアルケニル基、アルキニル基、アリール基、縮合多環複素環基がさらに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、ビフェニル基、フルオレニル基、ビフルオレニル基等のアリール基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基等の複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジアニソリルアミノ基等の置換アミノ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0025】

R₁乃至R₁₀は、それぞれ同じであっても異なっていてもよい。ただしR₁乃至R₁₀の少なくとも一つは、炭素数2乃至20のアルキル基、二環以上からなる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縮合多環複素環基から選ばれる基を表す。

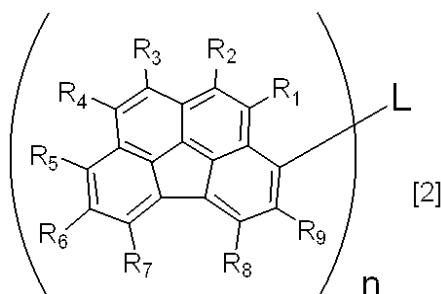
20

【0026】

また、本発明のベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体の他の実施形態として、下記一般式[2]で示される化合物が挙げられる。

【0027】

【化4】



30

式[2]において、nは2乃至4の整数を表す。

【0028】

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、アルキン及び置換あるいは無置換の芳香環のいずれかから誘導される2価乃至4価の連結基を表す。

40

【0029】

Lで表されるアルカンから誘導される連結基として、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。

【0030】

Lで表されるアルケンから誘導される連結基として、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。

【0031】

Lで表されるアルキンから誘導される連結基として、エチニレン基、ブタジニレン基等が挙げられる。

【0032】

50

Lで表される芳香環から誘導される連結基として、フェニレン基、ビフェニレン基、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、5-フェニル-1,1':3',1'''-ターフェニルに由来する2乃至4価の置換基等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0033】

上記のアルカン、アルケン及び芳香環のいずれかから誘導される連結基がさらに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、ピリジル基等の複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジアニソリルアミノ基等の置換アミノ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。 10

【0034】

R₁乃至R₉は、それぞれ水素原子、炭素数2乃至20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、シリル基、置換アミノ基、二環以上からなる置換あるいは無置換のアリール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。

【0035】

R₁乃至R₉で表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、置換アミノ基、アリール基及び複素環基、並びに上記のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、二環以上からなるアリール基及び縮合多環複素環基がさらに有してもよい置換基の具体例は、一般式[1]で示されるベンゾ[g h i]フルオランテン誘導体におけるR₁乃至R₁₀で表される置換基の具体例と同様である。 20

【0036】

R₁乃至R₉は、それぞれ同じであっても異なっていてもよい。

【0037】

また一般式[1]及び[2]のベンゾ[g h i]フルオランテン誘導体において、置換基に存在する水素原子は、重水素で置き換わっていてもよい。

【0038】

本発明のベンゾ[g h i]フルオランテン誘導体は、その主骨格であるベンゾ[g h i]フルオランテン骨格が高い電子親和性を示す。このため、本発明のベンゾ[g h i]フルオランテン誘導体はLUMOレベルが深く(電子親和力が大きい)、電子受容性が高いことに特徴のある材料である。 30

【0039】

本発明のベンゾ[g h i]フルオランテン誘導体のうち、R₅又はR₁₀の位置にベンゾ[k]フルオランテンが置換されている化合物を例にとって、当該化合物について分子軌道計算を行うと、以下のことが判明する。即ち、ベンゾ[k]フルオランテニル基が置換されることにより、化合物自体のLUMO軌道はベンゾ[g h i]フルオランテン骨格を中心にベンゾ[k]フルオランテニル基のアセナフチレン部位まで広がることが判明する。このため、LUMOレベルがより深くなり電子トラップ性が向上される。一方、化合物自体のHOMO軌道は、ベンゾ[k]フルオランテン骨格を中心にベンゾ[g h i]フルオランテンの結合位置を含むナフタレン部位まで広がることが判明する。この計算結果から、ベンゾ[g h i]フルオランテンからベンzo[k]フルオランテンのLUMO軌道の広がりにより、ベンzo[g h i]フルオランテン誘導体の分子全体の電子トラップ性が大きいことが示唆される。尚、この電子トラップ性が大きくなる効果は、無置換のベンzo[g h i]フルオランテンよりも蛍光量子収率が高い化合物に由来する骨格を導入しても、ベンzo[k]フルオランテン骨格を導入するのと同様に発現する。無置換のベンzo[g h i]フルオランテンよりも蛍光量子収率が高い化合物の具体例については後述する。 40

【0040】

また、本発明のベンzo[g h i]フルオランテン誘導体を有機発光素子の発光層の構成材料として用いる場合、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 50

の発光量子収率が大きいことが望ましい。

【0041】

しかし、無置換のベンゾ[ghi]フルオランテンの蛍光量子収率は低い。そこで、蛍光量子収率を向上させるためにベンゾ[ghi]フルオランテン骨格に何らかの置換基を導入する必要がある。また、導入する置換基の種類によっては蛍光量子収率が大幅に向上升し、有機発光素子の発光効率を向上させることができる。

【0042】

ところで、非特許文献2によれば、無置換のベンゾ[ghi]フルオランテ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。

【0043】

【表1】

化合物	蛍光量子収率
ベンゾ[ghi]フルオランテン	0.30
p-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]フルオレラテン	1.0
ピレン	0.65
ペリレン	0.75
ベンゼン	0.06
トリフェニルアミン	0.045

10

20

【0044】

この表から、ベンゾ[ghi]フルオランテンの蛍光量子収率を向上させるためには、一般式(1)中のR₁乃至R₁₀又は一般式(2)中のR₁乃至R₉で表される二環以上からなるアリール基として定義される置換基を導入すればよいことが分かる。一方、この表から、ベンゼンやアミンを導入しても、ベンゾ[ghi]フルオランテンの蛍光量子収率を向上させる効果はかなり小さいことが分かる。このため、ベンゾ[ghi]フルオランテン骨格にベンゼンやジフェニルアミノ基が導入されているベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体は、発光材料には適していない。

30

【0045】

特にアリールアミン等の第三級アミンは酸化されやすいことから、酸素に対して不安定な化合物である。このため、第三級アミンに由来する置換基は、ベンゾ[ghi]フルオランテン骨格に導入する置換基として適切ではない。

【0046】

また、一般式[1]のベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体において、好ましくは、R₅及びR₁₀のいずれかに置換基を導入する。これは、一般式[1]のベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体において、R₅及びR₁₀の位置は反応性が高いことから、R₅及びR₁₀の位置に置換基を導入することで化学的安定性を向上させるためである。

40

【0047】

R₅及びR₁₀のいずれかの位置に導入する置換基として、好ましくは、ピレニル基、フルオランテニル基等の縮合多環芳香族基又は縮合多環複素環基である。縮合多環芳香族基及び縮合多環複素環基は、上述したようにベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体の分子自体の蛍光量子収率を向上させる置換基である。このため、R₅及びR₁₀のいずれかに縮合多環芳香族基又は縮合多環複素環基が置換することにより蛍光量子収率の改善効果が大きくなる。

【0048】

また、一般式[2]で表されるベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体において、Lで表される連結基として、好ましくは、縮合多環基芳香族基又は縮合多環複素環基から誘導

50

される連結基を導入する。こうすることで、ペリ位による立体障害、回転束縛に対する効果が得られ、一般式 [1] で表されるベンゾ [g h i] フルオランテン誘導体と同様に化学的安定性を向上させることができる。また、縮合多環基芳香族基又は縮合多環複素環基から誘導される連結基を導入することで、ベンゾ [g h i] フルオランテン誘導体自体の蛍光量子収率が向上する。

【 0 0 4 9 】

また t e r t - ブチル基等といった嵩高い置換基を導入することによって、立体障害が起こり、分子間の縮合環芳香族基同士の相互作用に起因する濃度消光が抑制される。

【 0 0 5 0 】

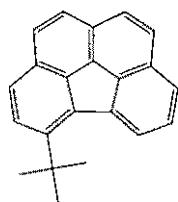
本発明のベンゾ [g h i] フルオランテン誘導体の具体的な構造式を以下に示す。但し、これらは代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるものではない。尚、以下に列挙される構造式のうち、102、105、115、116、125、126、131～135、201～207、209、211、213、216及び301～374が本発明に含まれる。

【 0 0 5 1 】

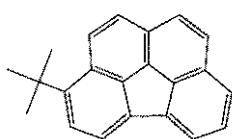
10

【化5】

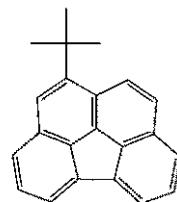
[化合物例1]



001

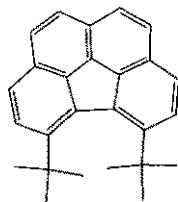


002

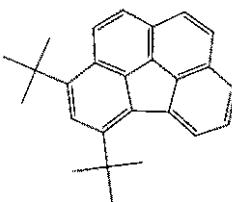


003

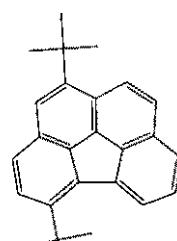
10



004

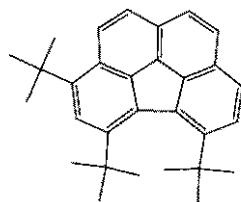


005

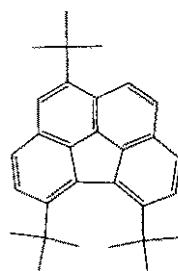


006

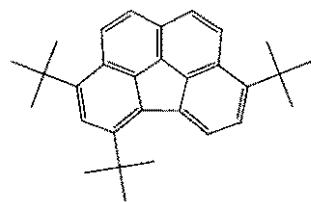
20



007

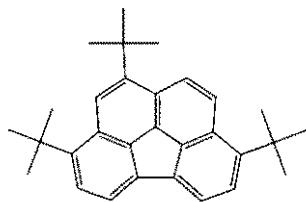


008

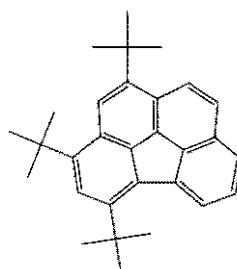


009

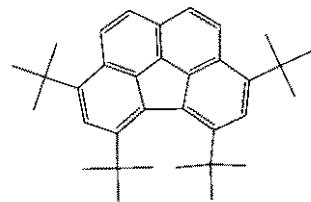
30



010



011

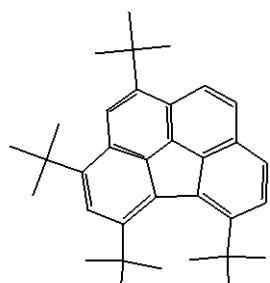


012

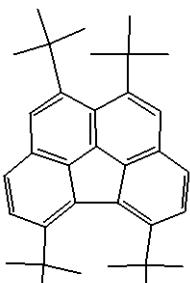
40

【0052】

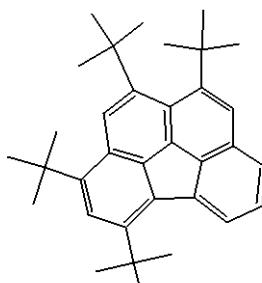
【化6】



013

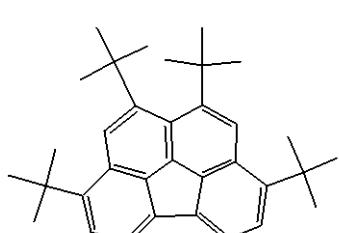


014

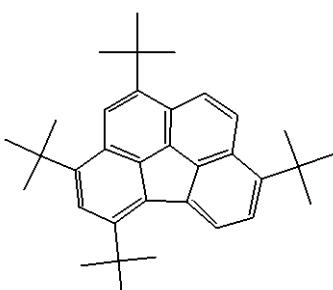


015

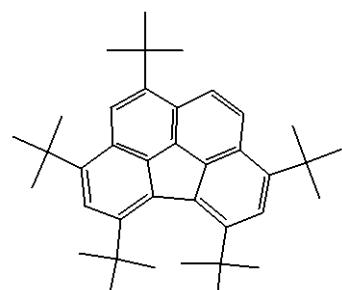
10



016

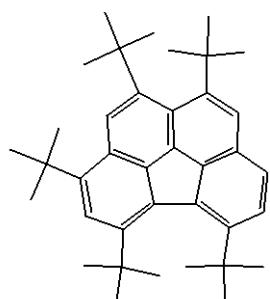


017

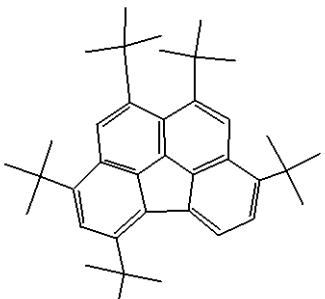


018

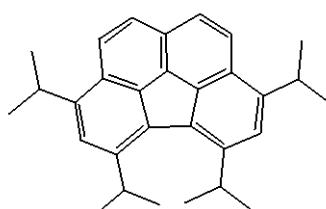
20



019

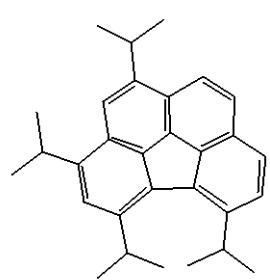


020

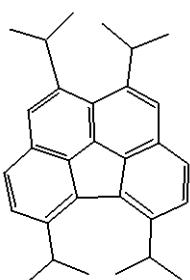


021

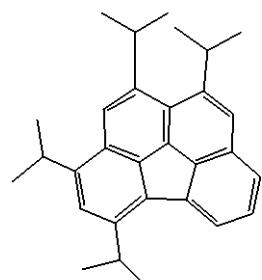
30



022



023

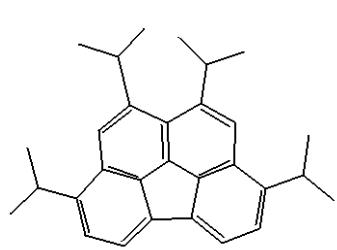


024

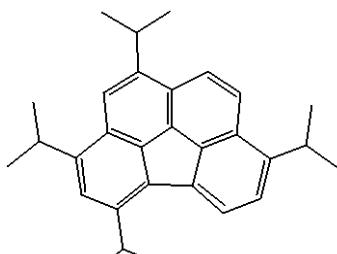
40

【0053】

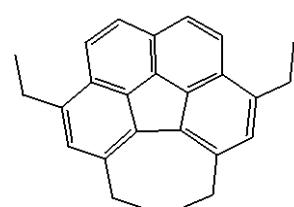
【化7】



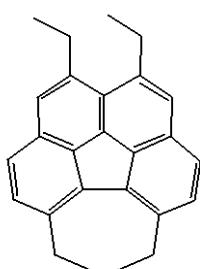
025



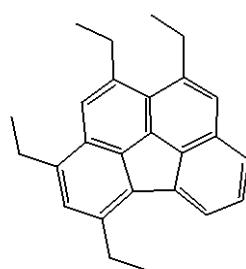
026



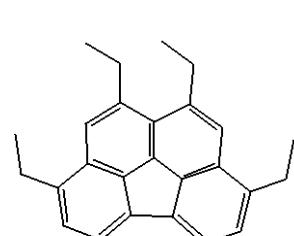
027



028



029

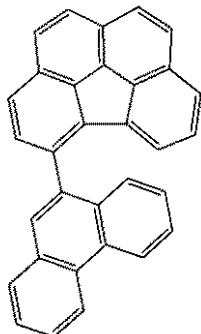


030

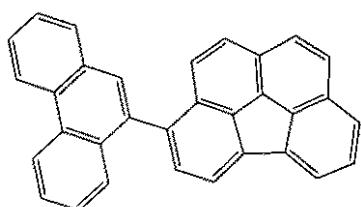
【0054】

【化8】

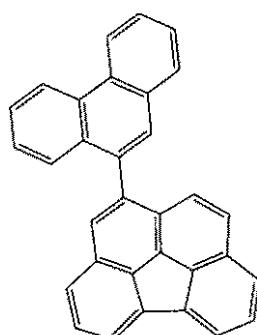
[化合物例2]



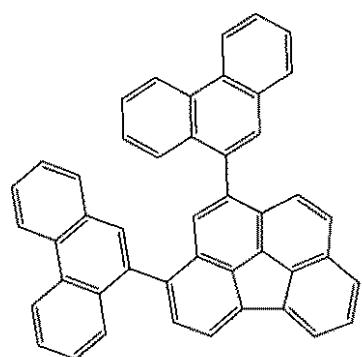
101



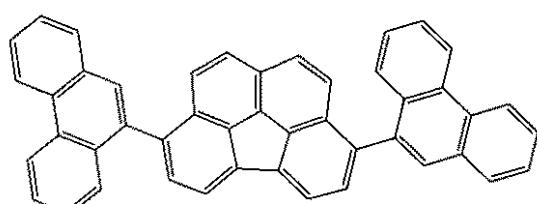
102



103



104



105

【0055】

10

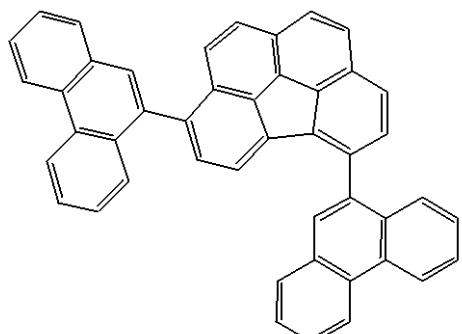
20

30

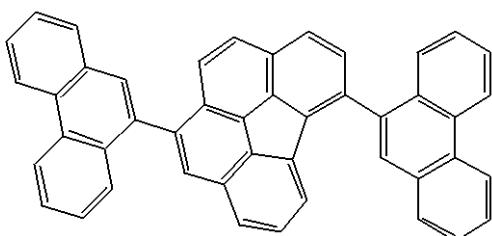
40

50

【化 9】

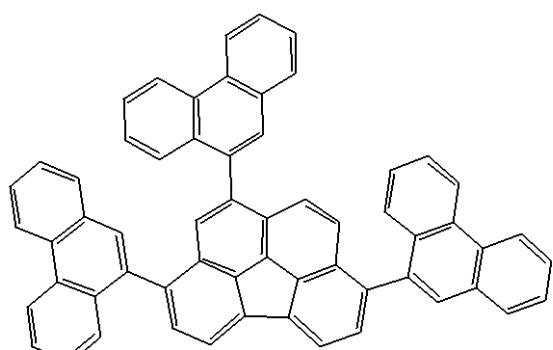


106

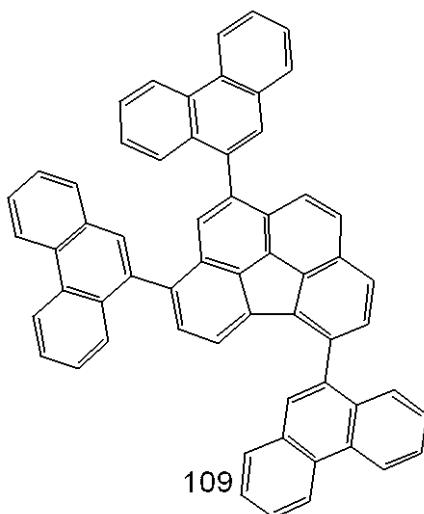


107

10

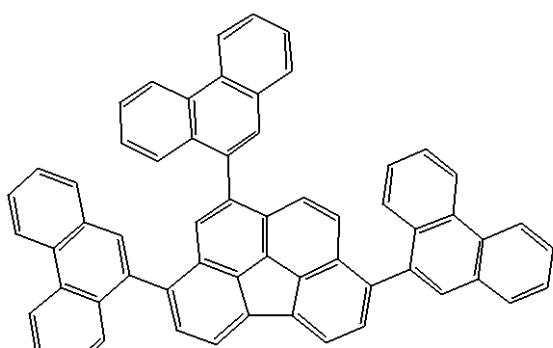


108

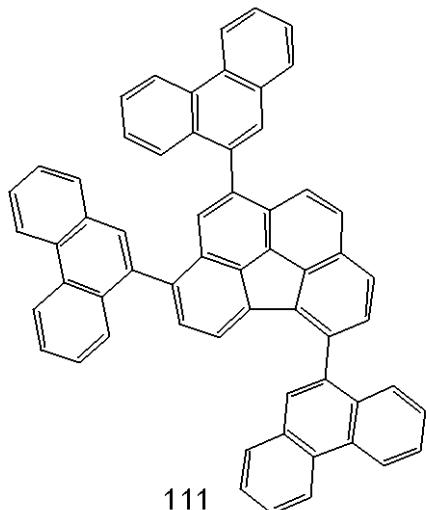


109

20



110

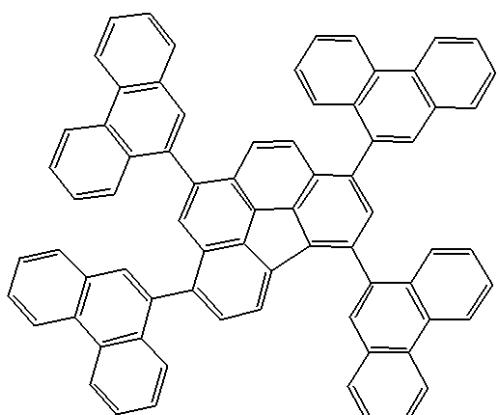


111

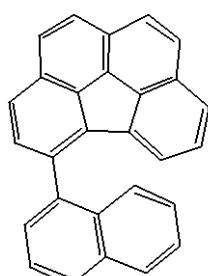
40

【 0 0 5 6 】

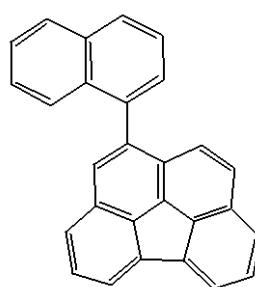
【化 10】



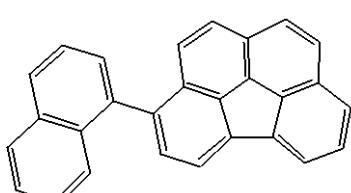
112



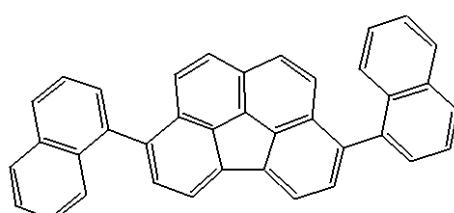
113



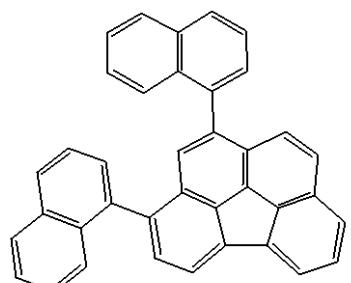
114



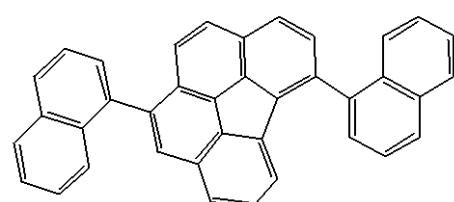
115



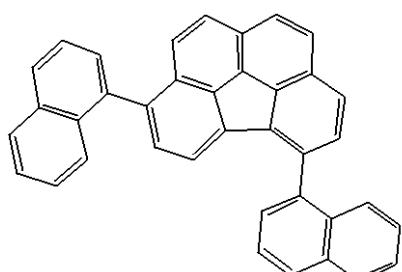
116



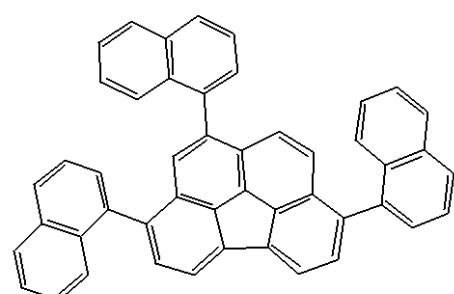
117



118



119



120

【0057】

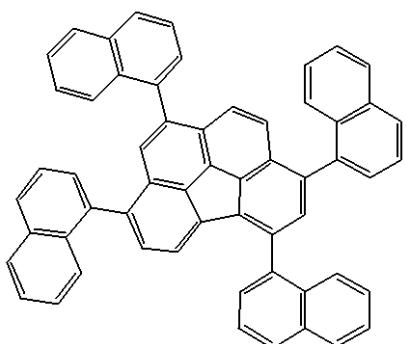
10

20

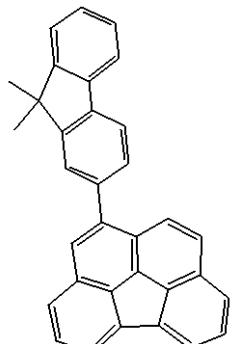
30

40

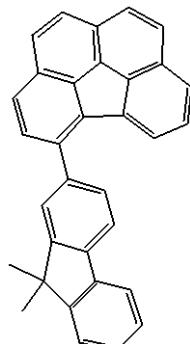
【化 1 1】



121

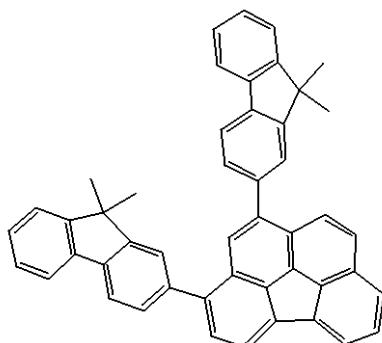


122

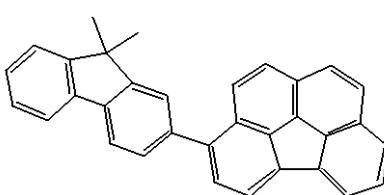


123

10

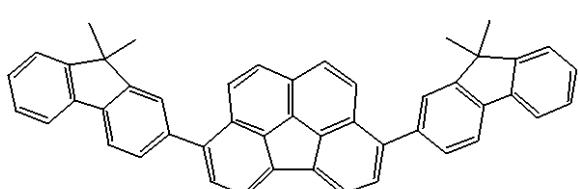


124

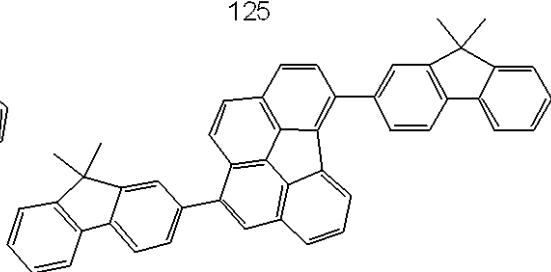


125

20

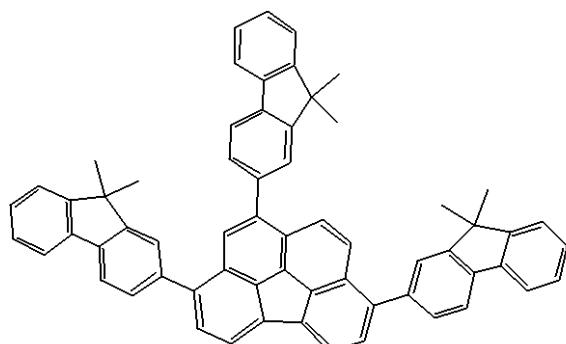


126

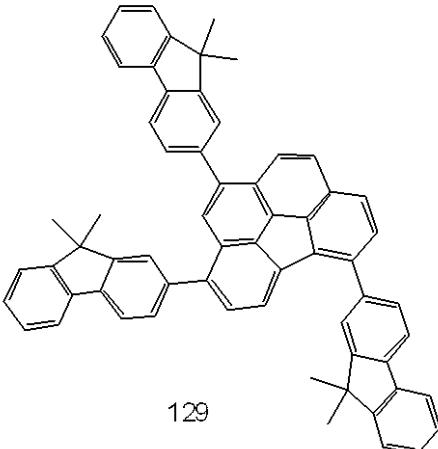


127

30



128

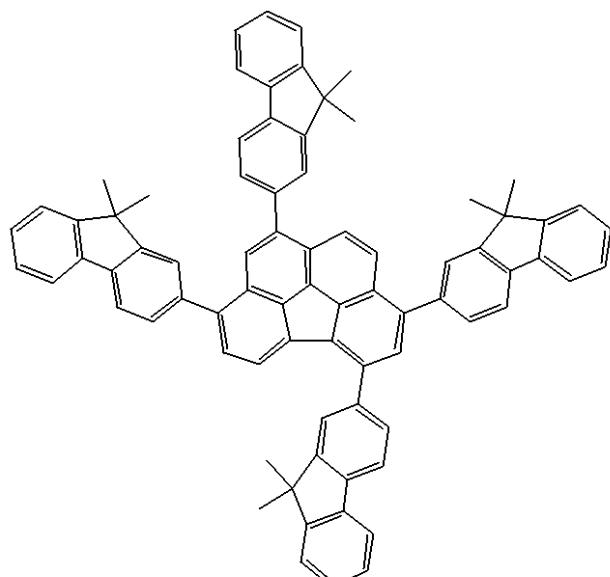


129

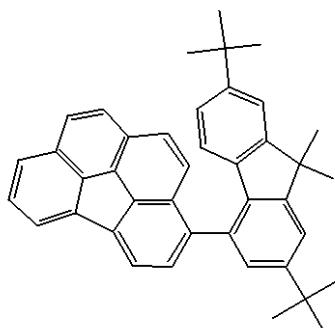
40

[0 0 5 8]

【化 1 2】

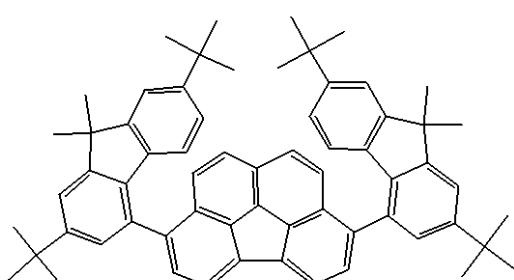


130

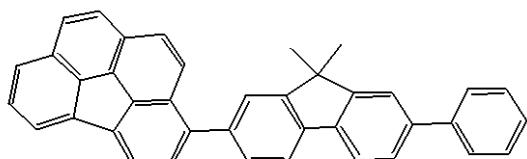


131

10

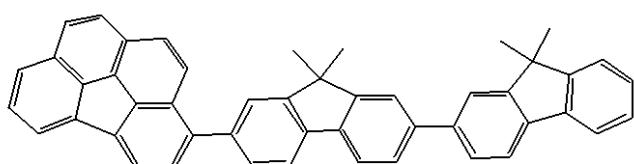


132

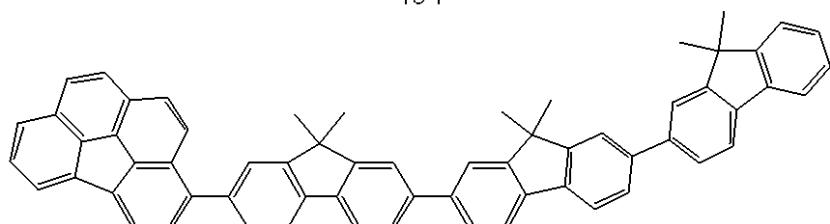


133

20



134



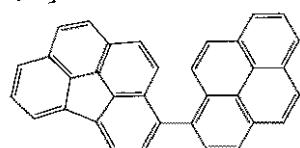
135

30

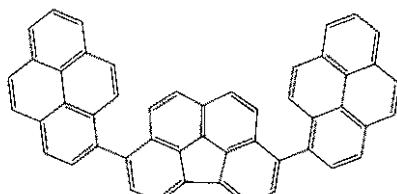
【 0 0 5 9 】

【化 1 3】

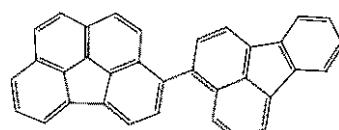
[化合物例3]



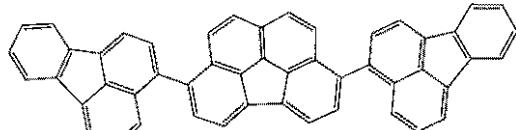
201



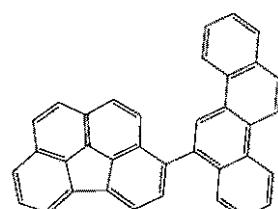
202



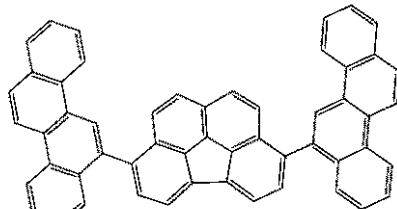
203



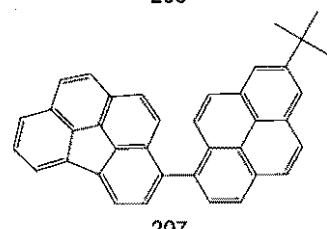
204



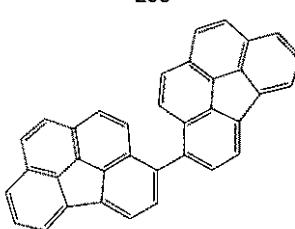
205



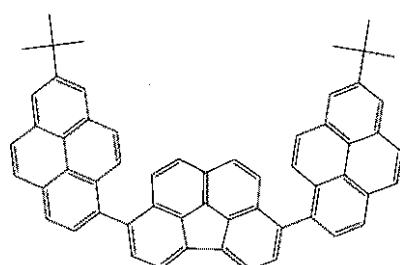
206



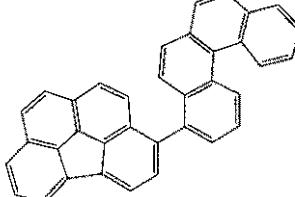
207



208



209



210

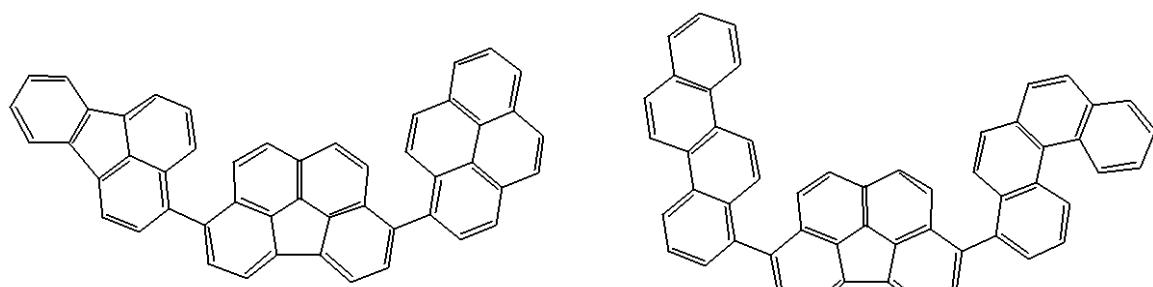
【0060】

10

20

30

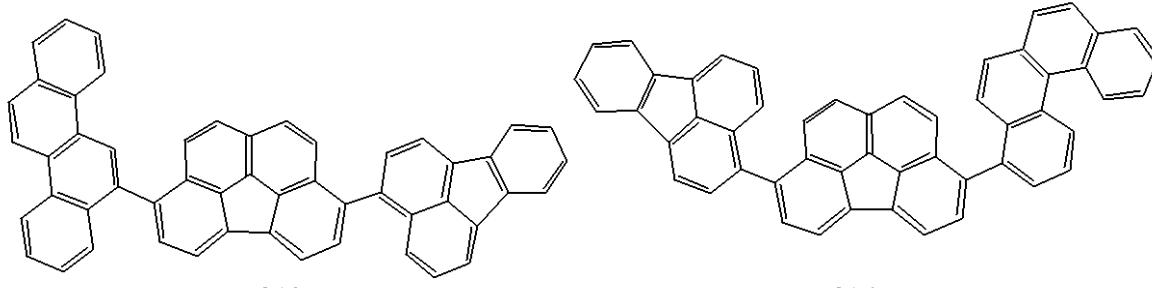
【化 14】



211

212

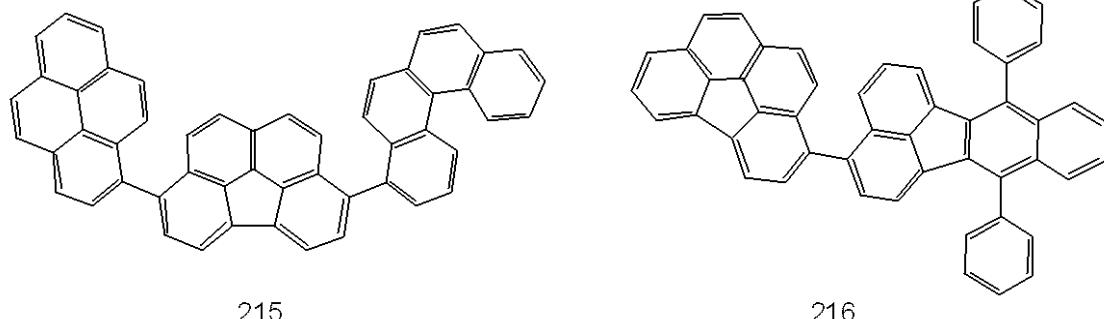
10



213

214

20



215

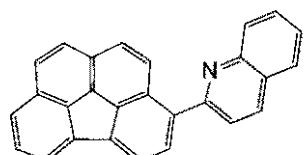
216

【0061】

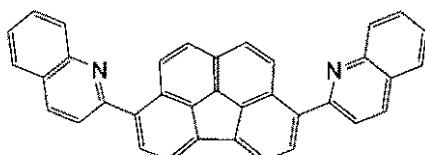
30

【化15】

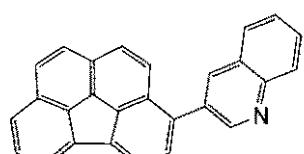
[化合物例4]



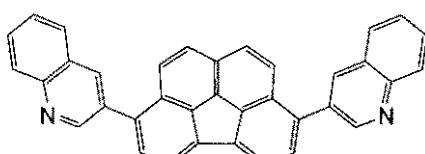
301



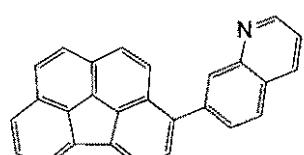
302



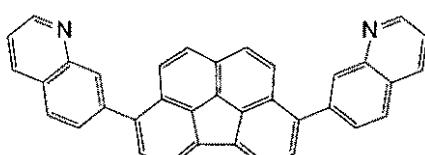
303



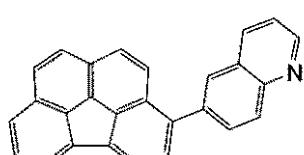
304



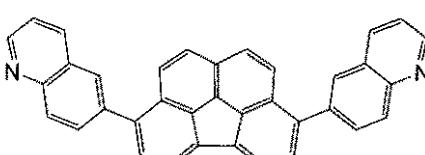
305



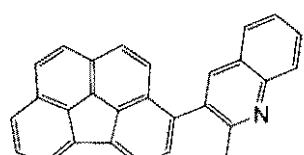
306



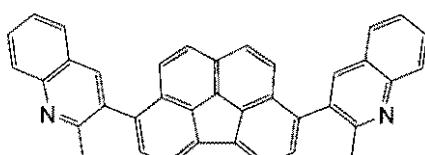
307



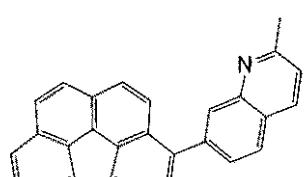
308



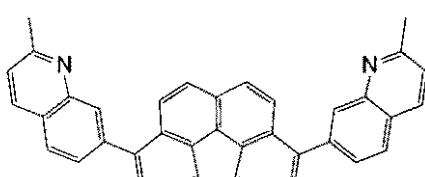
309



310



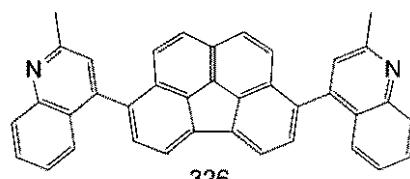
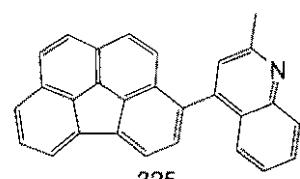
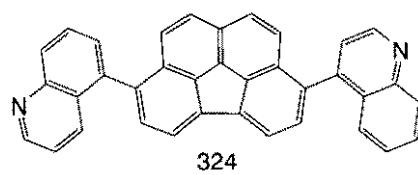
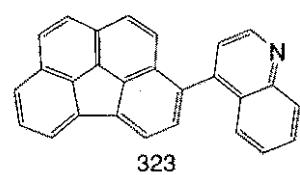
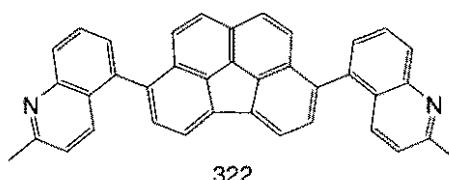
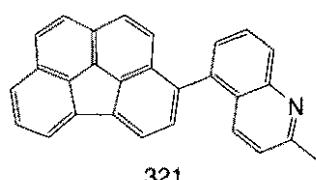
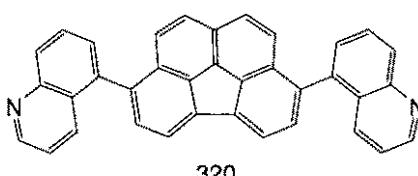
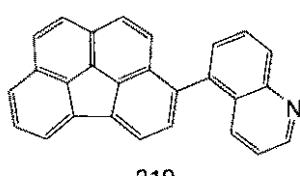
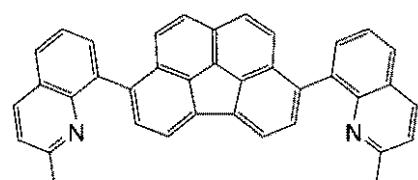
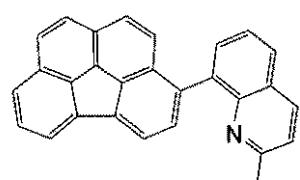
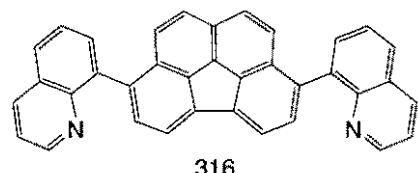
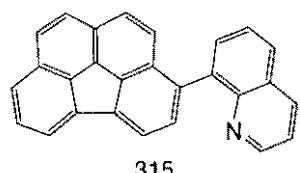
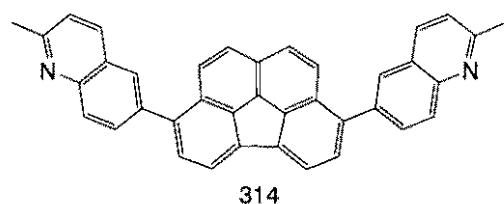
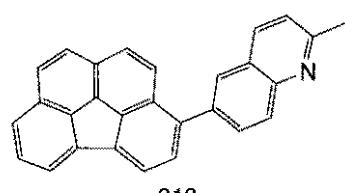
311



312

【0062】

【化 16】



10

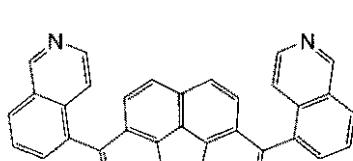
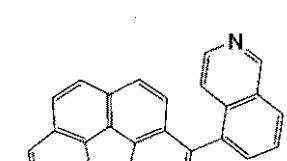
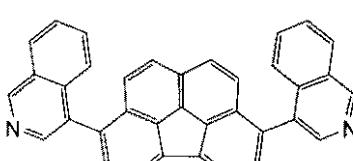
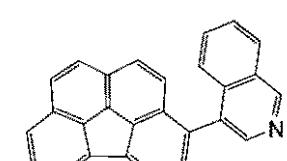
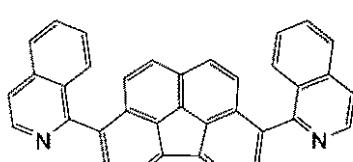
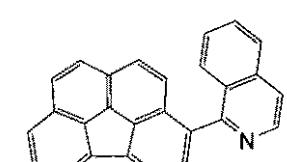
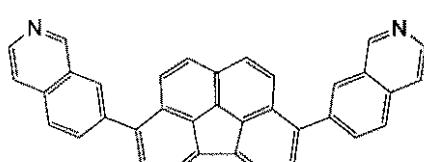
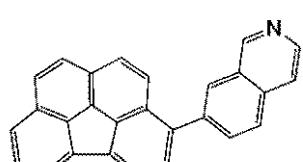
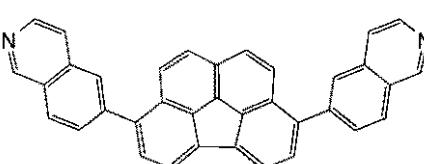
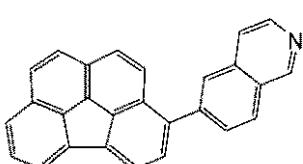
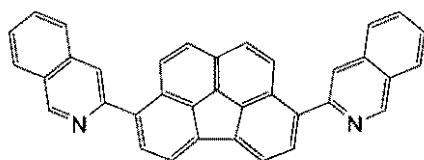
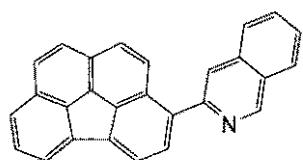
20

30

40

【0063】

【化17】



10

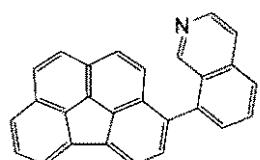
20

30

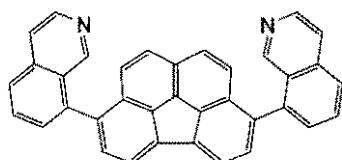
40

【0064】

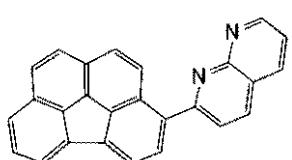
【化 18】



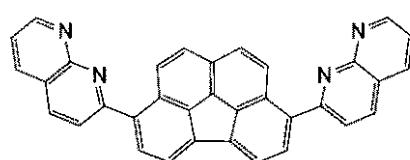
339



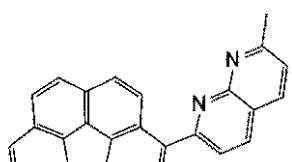
340



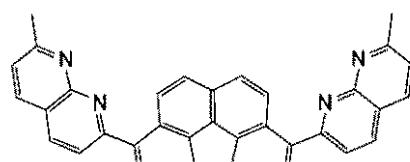
341



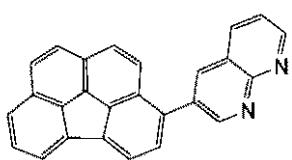
342



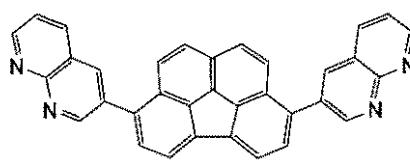
343



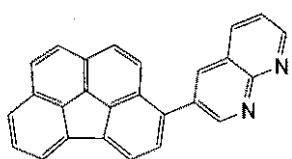
344



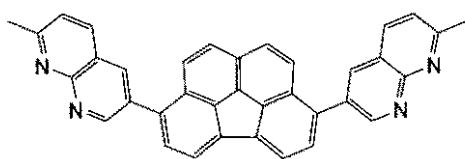
345



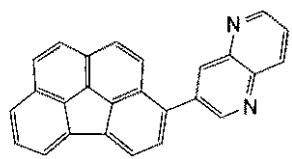
346



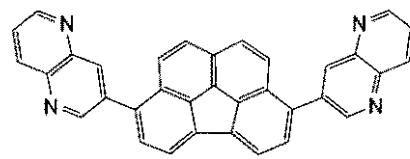
347



348



349



350

10

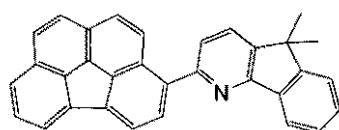
20

30

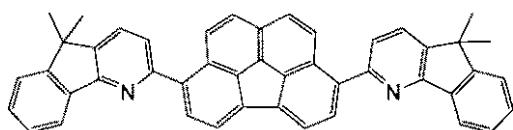
40

【0065】

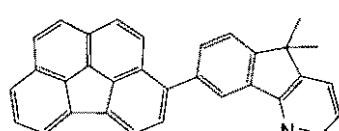
【化19】



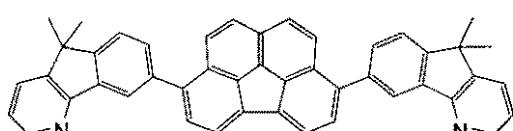
351



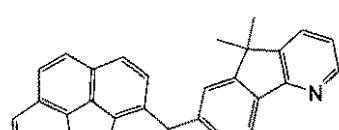
352



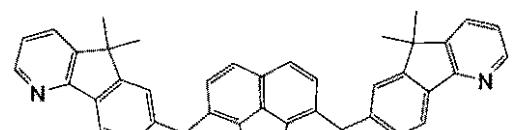
353



354



355



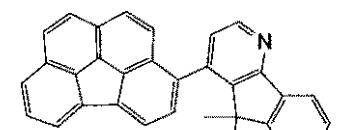
356

10

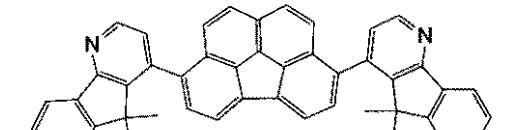
20

30

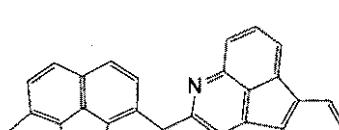
40



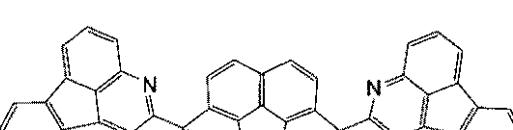
357



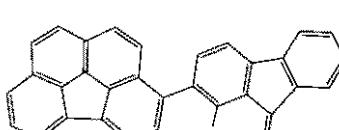
358



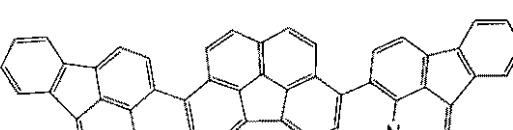
359



360

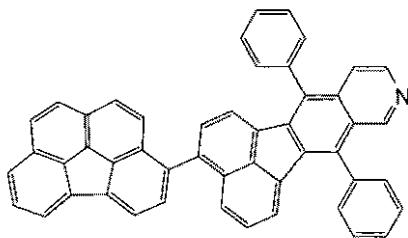
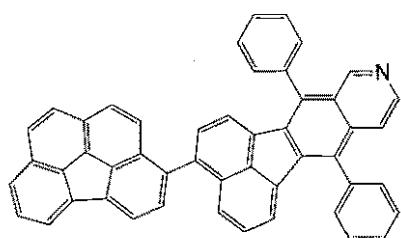
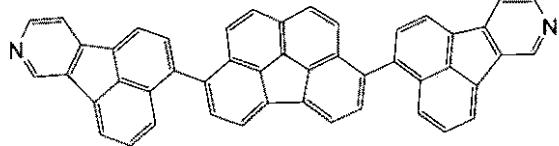
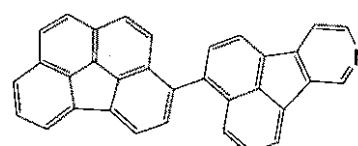
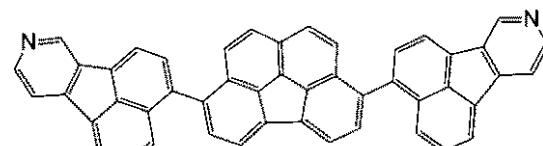
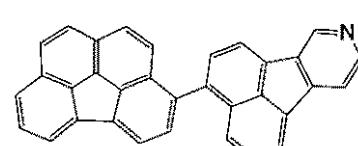
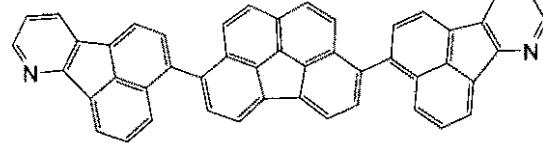
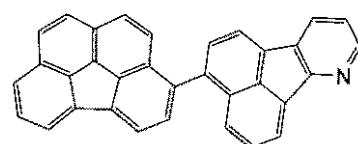
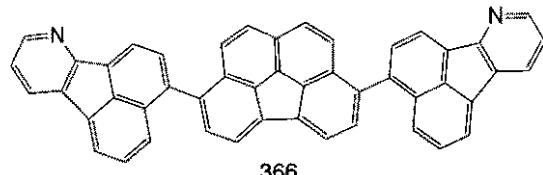
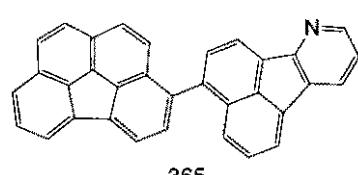
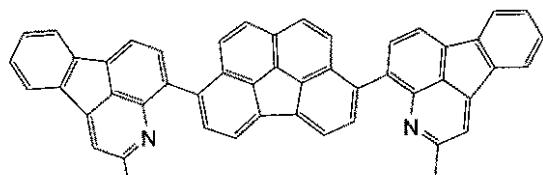
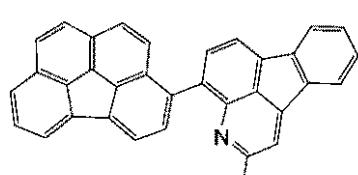


361



362

【化 2 0】



10

20

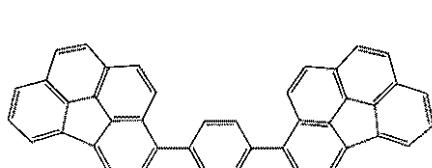
30

40

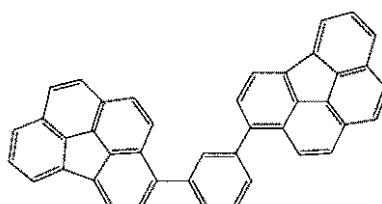
【0067】

【化 2 1】

[化合物例5]

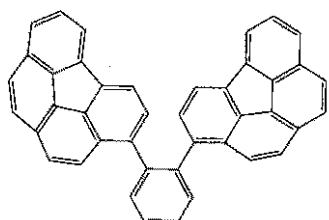


401

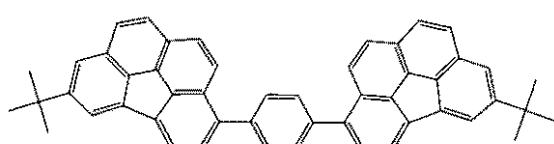


402

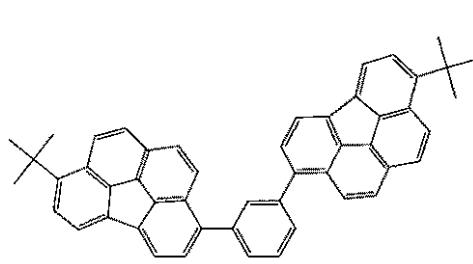
10



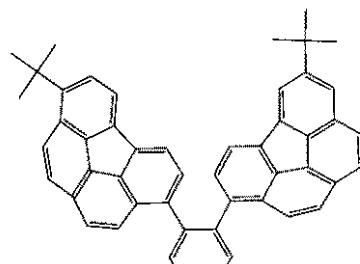
403



404

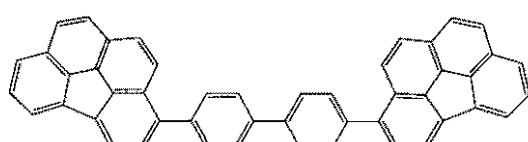


405



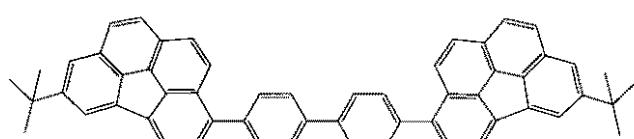
406

20



407

30

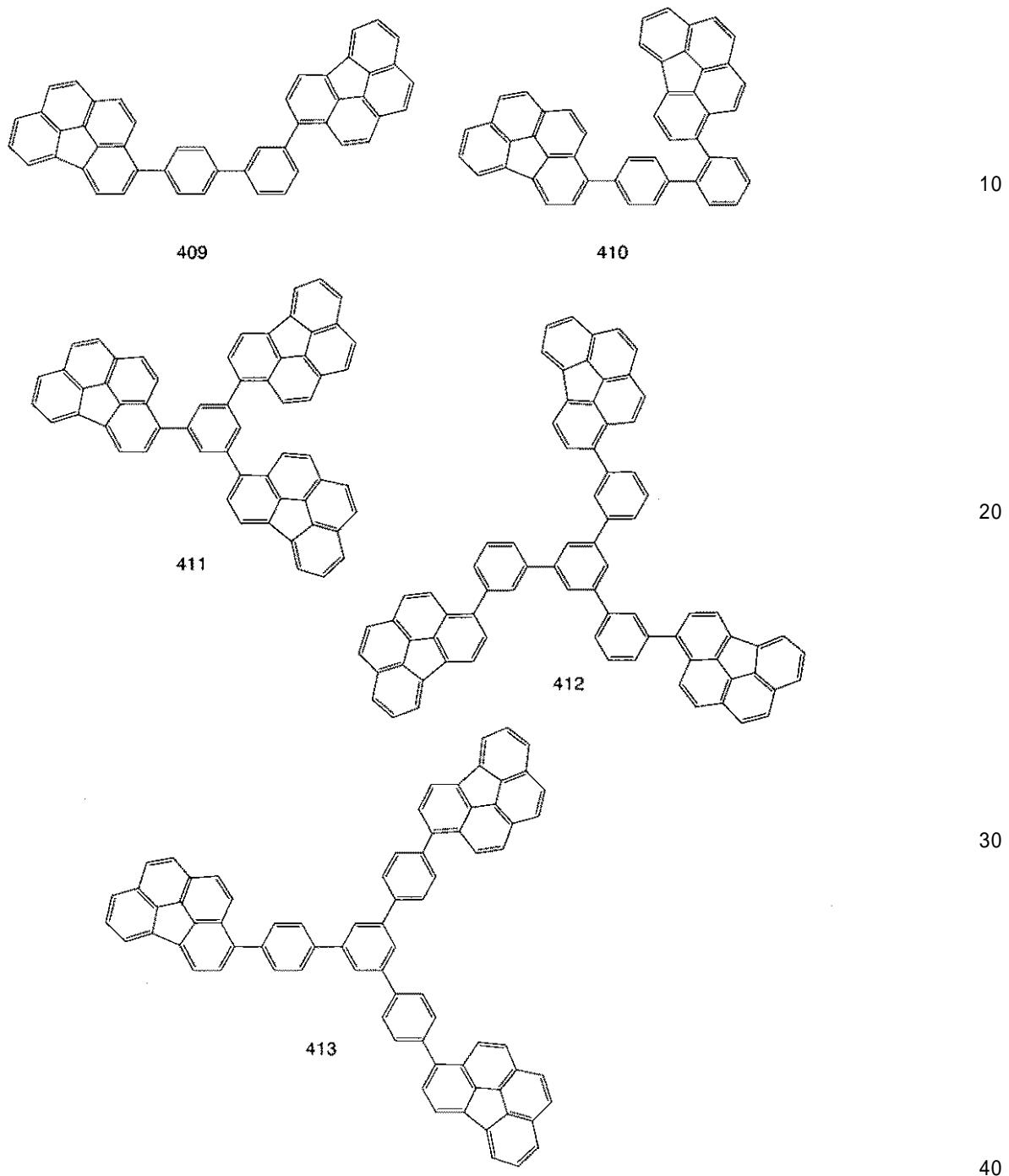


408

40

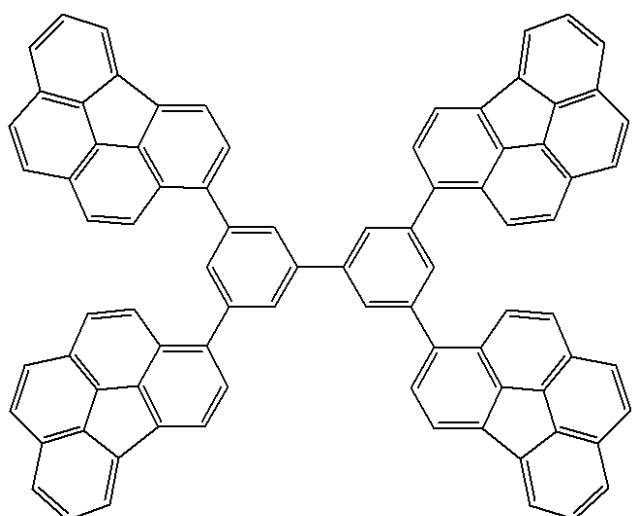
【0068】

【化 2 2】



【0069】

【化 2 3】



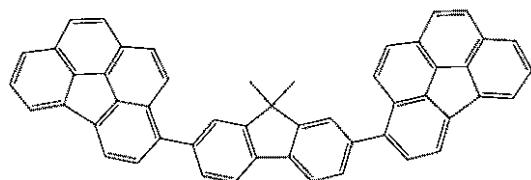
10

414

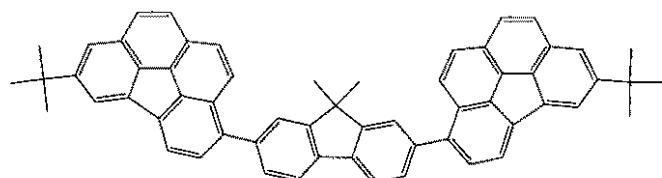
【 0 0 7 0 】

【化 2 4】

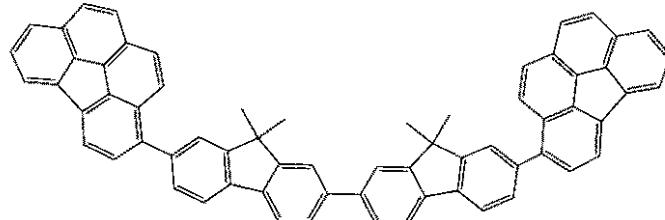
[化合物例6]



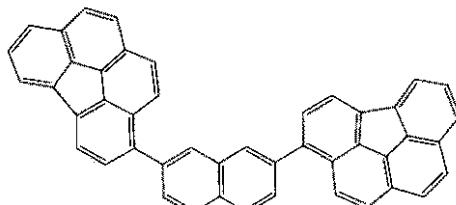
501



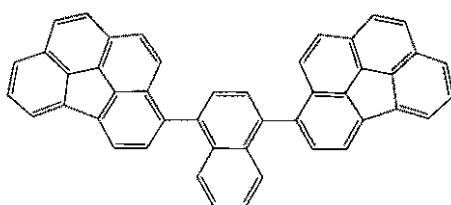
502



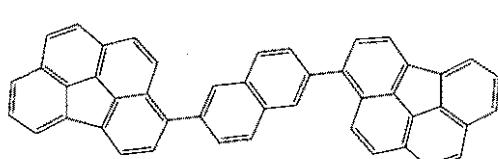
503



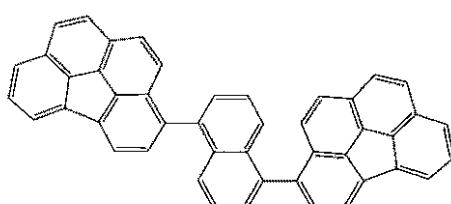
504



505



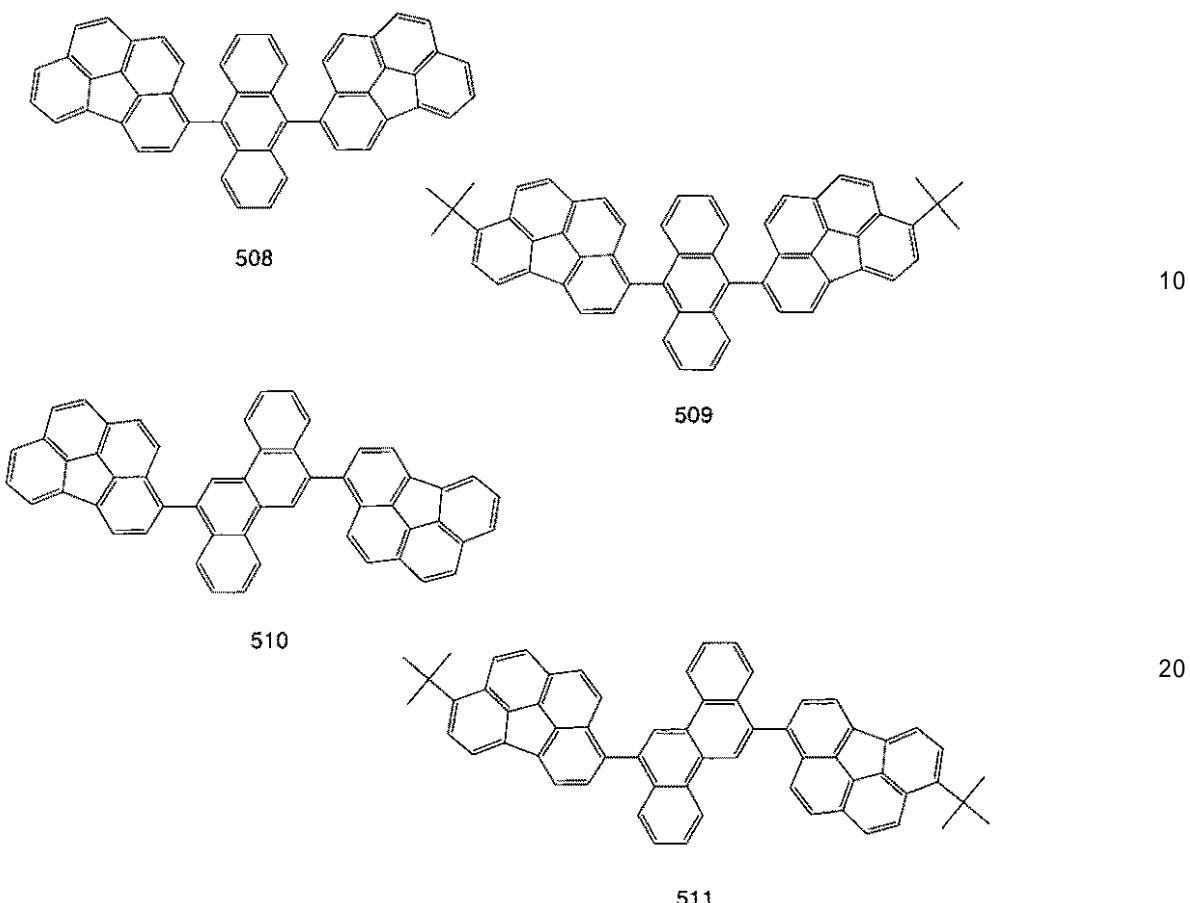
506



507

【 0 0 7 1 】

【化 2 5】



【 0 0 7 2 】

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 3 】

本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、この一対の電極間に挟持される少なくとも1層の有機化合物を含む層とからなる。また、陽極及び陰極のいずれかが透明又は半透明である。

【 0 0 7 4 】

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 5 】

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化合物を混合して構成される場合にも有用である。

【 0 0 7 6 】

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。

【 0 0 7 7 】

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て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效地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。

【0078】

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。

【0079】

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。

【0080】

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。

【0081】

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。

【0082】

本発明のベンゾ[ghi]フルオランテ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、ベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体を発光層のゲストに用いた有機発光素子は、優れた効果を奏する。即ち、適切な分子修飾によって、発光ピークが430nm以上470nm以下を示す青色発光色相を呈する。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。

【0083】

本発明の有機発光素子は、好ましくは、発光層3、電子輸送層6又はホール輸送層7が本発明のベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体を少なくとも一種類含有する。より好ましくは、発光層3が本発明のベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体を含有する。また、発光層3は、好ましくは、ホストとゲストとから構成される。

【0084】

上記のベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体を、発光層を構成する有機発光素子用材料として使用する場合、単独で使用したり、ドーパント(ゲスト)材料又はホスト材料として使用したりすることができる。

【0085】

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・ホールの輸送。
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

20

30

40

50

【0086】

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。

【0087】

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。

【0088】

そこで、本発明のベンゾ [g h i] フルオランテン誘導体を、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。

【0089】

また、通電による発光劣化の具体的な原因の一つとして、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ている。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、有機発光材料は高いガラス転移温度を有することが望まれている。ここで本発明のベンゾ [g h i] フルオランテン誘導体は高いガラス転移温度を有するので、有機発光素子の高耐久化が期待できる。

【0090】

一般式 [1] 及び [2] で示されるベンゾ [g h i] フルオランテン化合物を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。

【0091】

一般式 [1] 及び [2] で示されるベンゾ [g h i] フルオランテン化合物をドーパント（ゲスト）として使用する場合、ホスト材料に対するドーパントの濃度は 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。ドーパント材料はホスト材料からなる層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材料層の領域があつてもよい。

【0092】

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、一般式 [1] 及び [2] で示されるベンゾ [g h i] フルオランテン誘導体を用いる。また、このベンゾ [g h i] フルオランテン誘導体に加えて、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と一緒に使用してもよい。

【0093】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

【0094】

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、ピラゾロン誘導体、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、フタロシアニン誘導体、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。

【0095】

発光性材料としては、上記のベンゾ [g h i] フルオランテン誘導体の他に、以下に示

10

20

30

40

50

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（フェニレンビニレン）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（チエニレンビニレン）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。

10

【0096】

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。

20

【0097】

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。

【0098】

陽極材料としては、仕事関数がな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、タンゲ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。

30

【0099】

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、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。

【0100】

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。

40

【0101】

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。

50

【0102】

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。

【0103】

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構成（基板側から光を取り出す構成）及び、トップエミッション（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。

【0104】

本発明の有機発光素子において、ベンゾ[ghi]フルオランテ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ますので好ましい。また、適当な溶媒に溶解させて公知の塗布法（例えば、スピンドルティング、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、適当な接着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

10

【0105】

上記接着樹脂としては、広範囲な接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。

20

【実施例】

【0106】

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。尚、後述する実施例のうち、実施例2及び実施例5が本発明に含まれる。

30

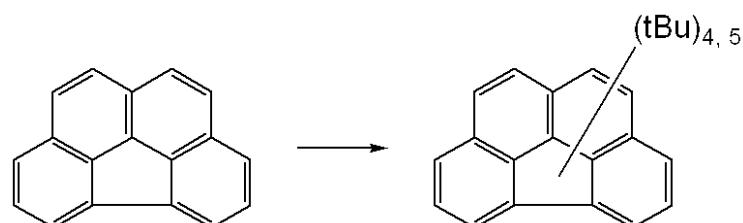
【0107】

<実施例1>ベンゾ[ghi]フルオランテンのtert-ブチル置換体の製造法

本発明の有機発光素子で使用されるtert-ブチル基4置換のベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体及びtert-ブチル基5置換のベンゾ[ghi]フルオランテン誘導体は、例えば以下に説明するような方法により製造できる。

【0108】

【化26】



40

【0109】

アルゴン雰囲気下、ベンゾフルオランテン200mg(0.88mmol)をtert-ブチルクロライド20mlに溶解させた。この溶液に塩化アルミニウム20mg(0.12mmol)を加え、49℃で3時間加熱攪拌した。HPLC(高速液体クロマトグラフィー)により原料の消失を確認しながら、さらにtert-ブチルクロライド5ml、塩化アルミニウム60mg(0.36mmol)を追加した。原料の消失を確認後室温ま

50

で冷却し、飽和重曹水 100 ml 中へ注ぎ、酢酸エチルで抽出した。抽出した有機層を水、飽和食塩水の順で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥後濃縮することで、黄色のオイル状混合物を得た。次にそのオイル物質をカラムクロマトグラフィーで精製した。これにより、tert-ブチル基 4 置換体が主たる成分であるフラクション (Fr 1) 170 mg と tert-ブチル基 5 置換体が主たる成分であるフラクション (Fr 2) 190 mg を得た。

【0110】

Fr 1について、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、主成分である tert-ブチル基 4 置換ベンゾフルオランテンのM+である450.3が確認された。一方で、Fr 2について同様に分析を行ったところ、主成分である tert-ブチル基 5 置換ベンゾフルオランテンのM+である506.4が確認された。
10

【0111】

HPLCにより、Fr 1中のtert-ブチル基 4 置換体の含有率は73.2%、tert-ブチル基 5 置換体の含有率は18.3%であることを確認した。一方、Fr 2中のtert-ブチル基 4 置換体の含有率は18.9%、tert-ブチル基 5 置換体の含有率は66.4%であった。

【0112】

<実施例2> [例示化合物No.216の製造方法]

本発明の例示化合物216は、例えば以下に説明するような方法により製造できる。

20

【0113】

(1) 中間体化合物1(5-クロロベンゾ[ghi]フルランテン)の合成

2-クロロ-5-メトキシアニリンを出発原料として、下記反応式[1]で示される方法で、1-クロロ-2-ヨード-4-メトキシベンゼンを得た。このとき、Journal of Organic Chemistry 1983, 48, 4396に記載の合成法を参考にした。
30

【0114】

【化27】



【0115】

次に、1-クロロ-2-ヨード-4-メトキシベンゼンを出発原料として、下記反応式[2]で示される方法で、4-クロロ-1-メトキシベンゾ[ghi]フェナンスレンを得た。このとき、Journal of Organic Chemistry 1991, 56, 3769に記載の合成法を参考にした。

【0116】

【化28】



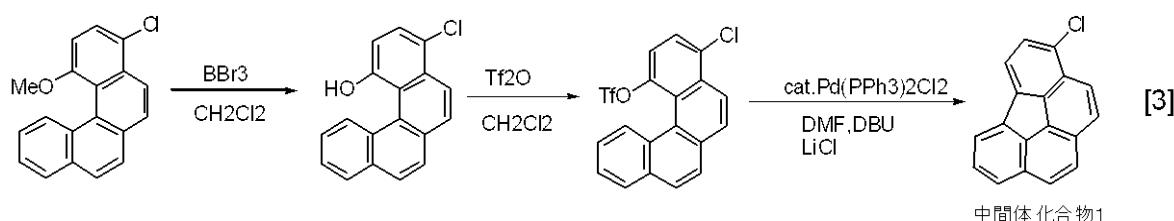
【0117】

次に、4-クロロ-1-メトキシベンゾ[ghi]フェナンスレンを出発原料として、下記反応式[3]で示される方法で、中間体化合物1(5-クロロベンゾ[ghi]フルランテン)を得た。このとき、Tetrahedron Letters 2000, 41, 285に記載の合成法を参考にした。
40

50

【0118】

【化29】



【0119】

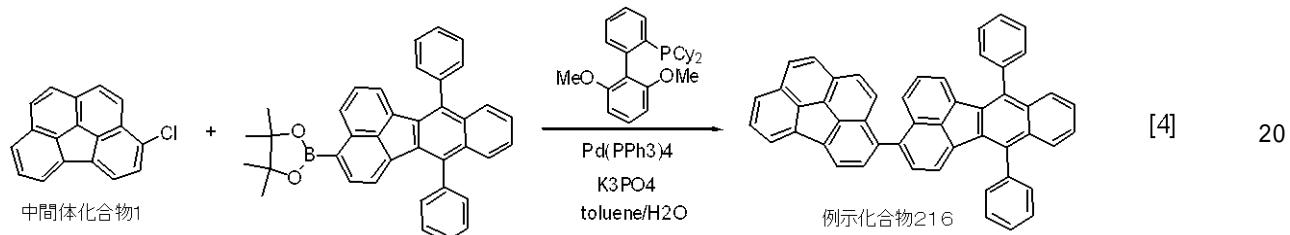
(2) 例示化合物 No. 216 の合成

10

上記反応式 [3] で得られた中間体化合物 1 (5-クロロベンゾ[ghi]フルランテン) を出発原料として、下記反応式 [4] で示される方法で例示化合物 No. 216 の合成を行なった。このとき、Journal of American Chemical Society 2005, 127, 4685 に記載の合成法を参考にした。

【0120】

【化30】



【0121】

以下に例示化合物 216 の合成の詳細を示す。

【0122】

窒素気流下、50mL 反応容器に、以下の試薬、溶媒を順次加えた。

【0123】

5-クロロベンゾ[ghi]フルランテン：112mg (0.43mmol)

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：185mg (0.345mmol)

30

ジシクロヘキシリル(2',6'-ジメトキシビフェニ-2-イル)fosfin：9.4mg (0.024mmol)

リン酸三カリウム：122mg (0.57mmol)

トルエン：20mL

水：2mL

酢酸パラジウム：2.6mg (0.012mmol)

【0124】

次に、この反応溶液を加熱還流下12時間攪拌した後、室温まで冷却し水を加え攪拌を停止した。次に、トルエンを加え有機層を分離し水で2回洗浄後、溶媒を減圧留去した。このように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：50g、展開溶媒：トルエン/ヘプタン=1/4)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 216 を淡黄色結晶として110mg 得た。

40

【0125】

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628.2を確認した。

【0126】

¹H-NMR(CDCl₃)：(ppm)=8.20(d, 1H, J=7.32Hz)

50

) , 8 . 1 6 (d , 1 H , J = 6 . 8 6 H z) , 7 . 9 9 (d , 1 H , J = 8 . 6 9 H z) , 7 . 9 5 (d , 1 H , J = 8 . 2 3 H z) , 7 . 9 0 (d , 1 H , J = 8 . 6 9 H z) , 7 . 7 8 (d , 1 H , J = 8 . 6 9 H z) , 7 . 7 3 - 7 . 5 9 (m , 1 7 H) , 7 . 5 1 (d , 1 H , J = 7 . 3 2 H z) , 7 . 4 4 - 7 . 4 0 (m , 2 H) , 6 . 7 7 (d , 1 H , J = 7 . 3 2 H z) , 6 . 6 5 (d , 1 H , J = 6 . 8 6)

【 0 1 2 7 】

例示化合物 N o . 2 1 6 について、トルエン溶液 ($1 . 0 \times 1 0^{-5}$ mol / L) の発光 (PL) スペクトルを測定した結果、図 6 に示すスペクトルが得られた。このスペクトルから、例示化合物 N o . 2 1 6 の発光ピークは 4 5 6 nm、半値幅は 6 7 nm であり、青色の発光を示すことが分かった。

10

【 0 1 2 8 】

次に、例示化合物 N o . 2 1 6 のトルエン溶液における発光量子収率を求めた。具体的には、例示化合物 N o . 2 1 6 について濃度 $1 0^{-6}$ mol / 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、345 nm での吸光度を測定した。さらに、蛍光分光光度計 (F-4500、(株)日立製作所社製) を用い、345 nm を励起波長としたときの発光面積を測定した。吸光度と発光面積を用いて、ジフェニルアントラセンを 0 . 9 5 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。

【 0 1 2 9 】

また、本実施例の(2)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 2 と同様の方法により以下に示す例示化合物を合成することができる。

20

(例示化合物 134) : 4,4,5,5-テトラメチル-2-(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 201) : 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

(例示化合物 203) : 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

30

(例示化合物 205) : 2-(クリセン-6-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 207) : 2-(7-tert-ブチルピレン-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 208) : 2-(ベンゾ[ghi]-フルオランテン-5-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2,-ジオキサボロラン

【 0 1 3 0 】

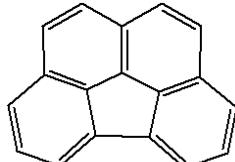
<比較例 1>

下記式に示される化合物 A-0 について、実施例 2 と同様の方法で発光量子収率を求めた。結果を表 2 に示す。

40

【 0 1 3 1 】

【 化 3 1 】



化合物 A-0

【 0 1 3 2 】

50

【表2】

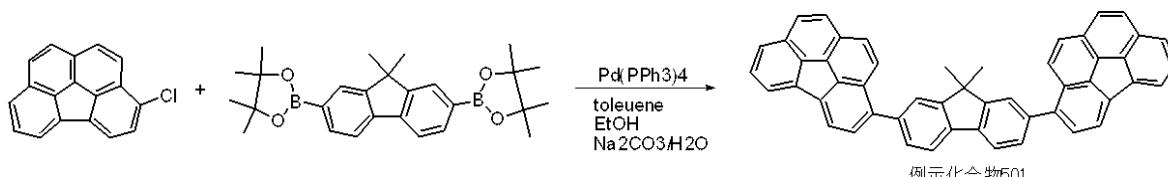
	使用化合物	相対量子収率
実施例2	例示化合物No. 216	0.77
比較例1	化合物A-0	0.20

【0133】

<実施例3> [例示化合物No. 501の製造方法]

【0134】

【化32】



【0135】

窒素気流下、50mL反応容器に以下の試薬を、トルエン15mL、エタノール8mL及び10%炭酸ナトリウム水溶液6mLからなる混合溶媒に懸濁させた。

【0136】

5-クロロベンゾ[ghi]フルランテン：300mg (1.15mmol)
2,2-(9,9'-ジメチル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2,-ジオキサボロラン)：257mg (0.57mmol)
テトラキストリフェニルfosfinパラジウム：66mg (0.06mmol)

【0137】

この溶液を加熱還流下4時間攪拌し、次いで室温まで冷却した後、水を添加して反応を停止させた。次に有機層を分離した後、水で有機層を2回洗浄した。この後、溶媒を減圧留去した。このようにして得られた残渣について、MALDI-TOF MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)で分子量を測定した。その結果、例示化合物No. 501のM⁺である642.2を確認した。

【0138】

また、本実施例の2,2-(9,9'-ジメチル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)-ビス(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3と同様な方法で以下に示す例示化合物を合成することができる。

(例示化合物No. 401) : 1,4-ビフェニルボロン酸
(例示化合物No. 407) : ビフェニル-4,4'-ジイルボロン酸
(例示化合物No. 504) : 2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2,-ジオキサボロラン-2-イル)ナフタレン
(例示化合物No. 506) : 2,6-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2,-ジオキサボロラン-2-イル)ナフタレン
(例示化合物No. 505) : ナフタレン-1,4-ジボロン酸
(例示化合物No. 507) : ナフタレン-1,5-ジボロン酸
(例示化合物No. 508) : アントラセン-9,10-ジボロン酸
(例示化合物No. 510) : クリセン-6,12-ジボロン酸

【0139】

<実施例4>

図2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。

【0140】

ガラス基板(基板1)上に、陽極2として酸化錫インジウム(ITO)をスパッタ法に

10

30

40

50

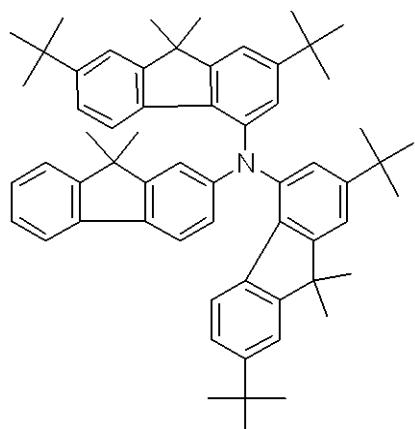
て膜厚 120 nm で成膜した。次に ITO を成膜したガラス基板をアセトン、イソプロピルアルコール (IPA) で順次超音波洗浄し、次いで IPA で煮沸洗浄後乾燥した。さらに、UV / オゾン洗浄した。このように処理を施したガラス基板を透明導電性支持基板として使用した。

【0141】

正孔輸送性材料として下記式で示される化合物 A1 を溶質とする 0.1 重量 % のクロロホルム溶液と、発光性材料として tert - ブチル基 4 置換体が主たる成分である Fr1 を溶質とする 0.1 重量 % のクロロホルム溶液をそれぞれ調製した。それぞれ調製した溶液を体積比 [化合物 A1] : [Fr1] = 75 : 25 で混合した。

【0142】

【化33】



化合物 A1

【0143】

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 秒スピノートを行い、膜を形成した。この後 10 分間、80 の条件化で真空オーブンにより乾燥し、薄膜中の溶剤を完全に除去し、ホール輸送層 5 を製膜した。

【0144】

さらに電子輸送層 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厚 25 nm で形成した。蒸着の条件として、蒸着時の真空中度を 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度を 0.1 ~ 0.2 nm / sec とした。

【0145】

次に、先ほどの有機層の上にフッ化リチウム (LiF) を、真空蒸着法により膜厚 0.5 nm で形成し、さらにアルミニウム膜を、真空蒸着法により膜厚 100 nm で設けて電子注入電極（陰極 4）とした。蒸着の条件として、蒸着時の真空中度を 1.0×10^{-4} Pa、各々の成膜速度をフッ化リチウムについて 0.05 nm / sec、アルミニウムについて 1.0 ~ 1.2 nm / sec とした。

【0146】

次に、有機発光素子が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。

【0147】

得られた有機発光素子について、ITO 電極（陽極 2）を正極、A1 電極（陰極 4）を負極にして、6 V の印加電圧をかけたところ、 300 cd/m^2 の青色の発光が観測された。

【0148】

< 実施例 5 >

10

20

30

40

50

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。

【0149】

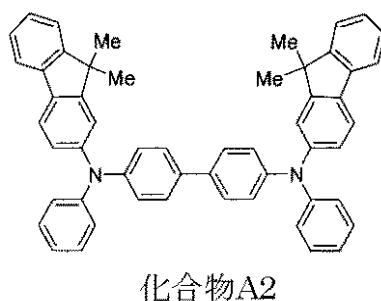
ガラス基板(基板1)上に、陽極2として酸化錫インジウム(ITO)をスパッタ法にて膜厚120nmで成膜した。次にITOを成膜したガラス基板をアセトン、イソプロピルアルコール(IPA)で順次超音波洗浄し、次いでIPAで煮沸洗浄後乾燥した。さらに、UV/オゾン洗浄した。このように処理を施したガラス基板を透明導電性支持基板として使用した。

【0150】

ホール注入材料として、下記式で示される化合物A2を溶質とする、濃度0.1重量%のクロロホルム溶液を調製した。

【0151】

【化34】



10

20

【0152】

この溶液を上記のITO電極上に滴下し、最初に500RPMの回転で10秒、次に1000RPMの回転で40秒スピノコートを行い、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によりホール注入層7を成膜した。

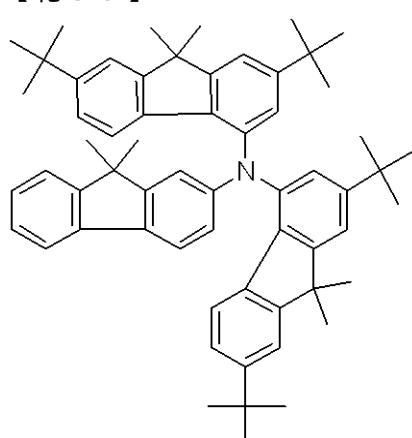
【0153】

次に、ホール注入層7の上にホール輸送層5として、下記式で示される化合物A1を真空蒸着法にて膜厚15nmで形成した。

30

【0154】

【化35】



40

化合物A1

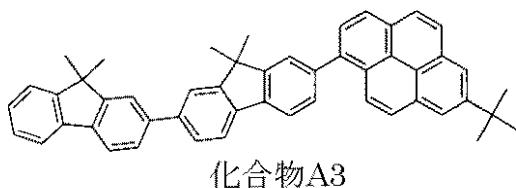
【0155】

その上に、例示化合物No.216と、下記式で示される化合物A3を重量比2:98となるように共蒸着して発光層3を設けた。このとき発光層3の膜厚を30nmとした。また蒸着時の真空度を 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度を0.1nm/sec以上0.2nm/sec以下とした。

50

【0156】

【化36】



10

【0157】

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厚30nmで形成した。このとき蒸着時の真空中度を 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度を0.1nm/sec以上0.2nm/sec以下とした。

【0158】

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厚0.5nmで形成した。このとき蒸着時の真空中度を 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度を0.01nm/secとした。次に、真空蒸着法により厚さ100nmのアルミニウム膜を設けた。このとき蒸着時の真空中度を 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度を0.5nm/sec以上1.0nm/sec以下とした。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。

20

【0159】

次に、有機発光素子が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。

【0160】

以上のようにして有機発光素子を得た。

【0161】

得られた素子について、ITO電極(陽極2)を正極、A1電極(陰極4)を負極にして、4.3Vの電圧を印加した。その結果、発光効率6.0cd/Aの青色発光が観測された。また、CIE色度はx=0.15, y=0.20の青色の発光が観測された。

30

【0162】

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。その結果、初期輝度5239cd/m²に対して100時間経過後の輝度は4557cd/m²であり輝度劣化は小さかった。

【図面の簡単な説明】

【0163】

【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。

40

【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No.216のトルエン溶液(1.0×10^{-5} mol/L)のPLスペクトルを示す図である。

【符号の説明】

【0164】

1 基板

2 陽極

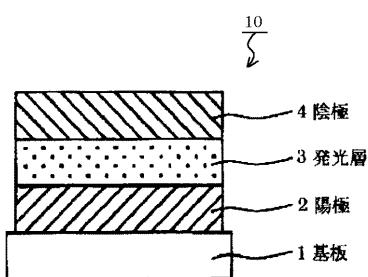
3 発光層

4 陰極

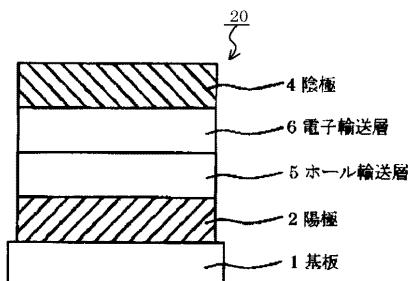
50

- 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

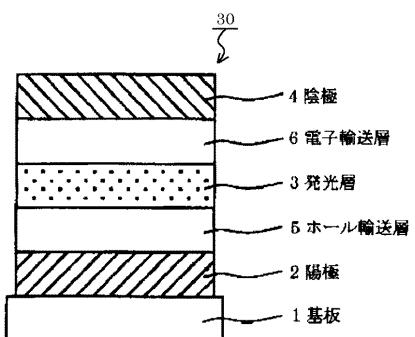
【図 1】



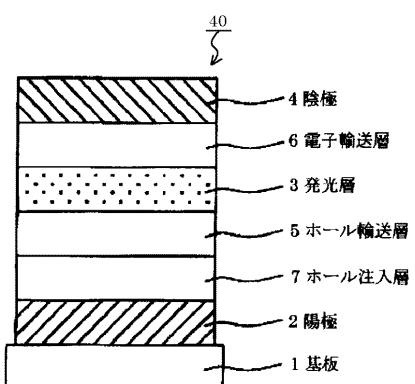
【図 2】



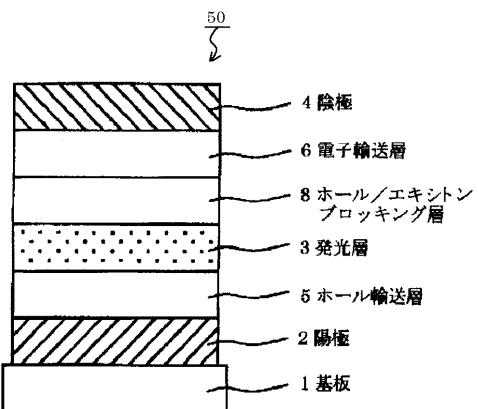
【図 3】



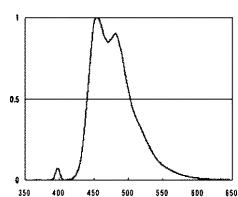
【図 4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 井川 悟史

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 滝口 隆雄

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 高橋 直子

(56)参考文献 米国特許出願公開第2004/0076853(US,A1)

特開平10-189247(JP,A)

特開2005-068087(JP,A)

特開2005-272805(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 13/62

C09K 11/06

H01L 51/50

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)