

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 9 月 20 日 (20.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/105340 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 211/54 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)

C07D 209/86 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/323697

(22) 国際出願日: 2006 年 11 月 28 日 (28.11.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2006-065712 2006 年 3 月 10 日 (10.03.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人理化学研究所 (RIKEN) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 侯 召民 (HOU, Zhaomin) [CN/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 独立行政法人理化学研究所内 Saitama (JP). 劉 宇 (LIU, Yu) [CN/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 独立行政法人理化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

添付公開書類:

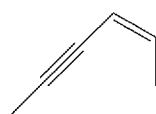
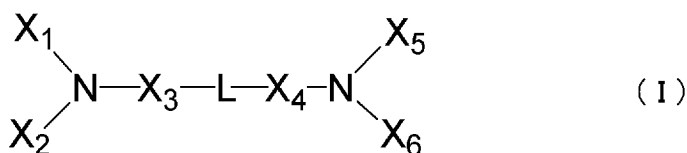
— 国際調査報告書

— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

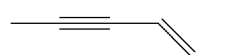
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOUND AND METHOD OF USING THE SAME, ORGANIC EL ELEMENT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE METHOD

(54) 発明の名称: 化合物およびその使用方法、有機 EL 素子ならびにその製造方法および使用方法



(II)



(III)

(57) Abstract: A compound represented by the following general formula (I) and a method of using the compound. Also provided is an organic EL element comprising a pair of electrodes and, sandwiched between the electrodes, a luminescent layer comprising a luminescent material. The luminescent material comprises the compound. Furthermore provided are a process for producing an organic EL element employing the compound and a method of using the organic EL element. The compound is a novel one which can emit a

white light when used as the only luminescent ingredient. General formula (I) [In the general formula (I), X₁, X₂, X₅, and X₆ each independently represents (un)substituted aryl or a monovalent aromatic heterocyclic group, provided that X₁ and X₅ may be bonded to X₂ and X₆, respectively, to form a ring; X₃ and X₄ each independently represents (un)substituted arylene or a divalent aromatic heterocyclic group; and L represents either of the following groups: (II) (III).]

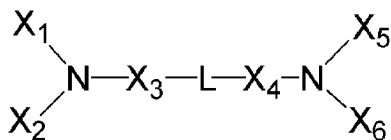
/ 続葉有 /



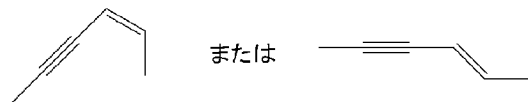
(57) 要約:

本発明は、下記一般式(I)で表される化合物および前記化合物の使用方法に関する。更に、本発明は、一対の電極と、該電極間に発光性材料を含む発光層とを有する有機EL素子に関する。前記発光性材料は、前記化合物を含む。更に、本発明は、前記化合物を使用した有機EL素子の製造方法および使用方法に関する。本発明により、単一の発光成分により白色発光を達成し得る新規化合物を提供することができる。

一般式 (I)



[一般式(I)において、 X_1 、 X_2 、 X_5 および X_6 は、それぞれ独立に、置換または無置換のアリール基または一価の芳香族複素環基であり、 X_1 と X_2 および X_5 と X_6 は、更に結合して環を形成してもよく、 X_3 および X_4 は、それぞれ独立に、置換または無置換のアリーレン基または二価の芳香族複素環基を表し、Lは、



である。]

明 細 書

化合物およびその使用方法、有機EL素子ならびにその製造方法および使用方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機EL素子に使用される発光性材料として好適な化合物、前記化合物の使用方法、前記化合物を使用した白色発光し得る有機EL素子ならびにその製造方法および使用方法に関する。

背景技術

[0002] 有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子は、低電力で高輝度を得ることができ、長寿命である等の利点を有するため、近年、ディスプレイや照明への適用が進められている。

[0003] 有機EL材料としては、青色発光、赤色発光、緑色発光するものは知られているが、白色発光するものは少なかった。そのため、従来は、白色発光する有機EL素子を得るために、青色発光化合物、赤色発光化合物および緑色発光化合物を混合し、三色を混色することにより白色を表現していた(Xie, Z. Y.; Huang, J. S.; Li, Y. Q.; Shen, J. C. Appl. Phys. Lett. 1999, 74, 641-643.; Kido, J.; Shionoya, H.; Nagai, K. Appl. Phys. Lett. 1995, 67, 2281-2283.; Liu, Y.; Guo, J. H.; Zhang, H. D.; Wang, Y. Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 182-184.参照)。

発明の開示

[0004] しかし、青色発光化合物、赤色発光化合物および緑色発光化合物を使用して白色を表現するためには、各化合物の発光強度等を考慮して、化合物の混合比を調整する必要があり、工程が煩雑となる。そのため、再現性や安定性の点で問題があった。

[0005] かかる状況下、本発明は、単一の発光成分により白色発光を達成し得る、新規化合物を提供することを目的とする。

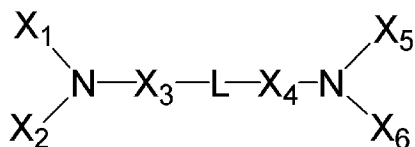
[0006] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定の共役エンイン化合物が、電圧印加により白色発光することを見出し、本発明を完成するに至

った。

[0007] 本発明は、下記一般式(I)で表される化合物に関する。

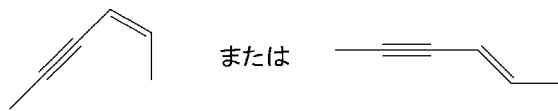
[化1]

一般式 (I)



[一般式(I)において、 X_1 、 X_2 、 X_5 および X_6 は、それぞれ独立に、置換または無置換のアリール基または一価の芳香族複素環基であり、 X_1 と X_2 および X_5 と X_6 は、更に結合して環を形成してもよく、 X_3 および X_4 は、それぞれ独立に、置換または無置換のアリーレン基または二価の芳香族複素環基を表し、Lは、

[化2]

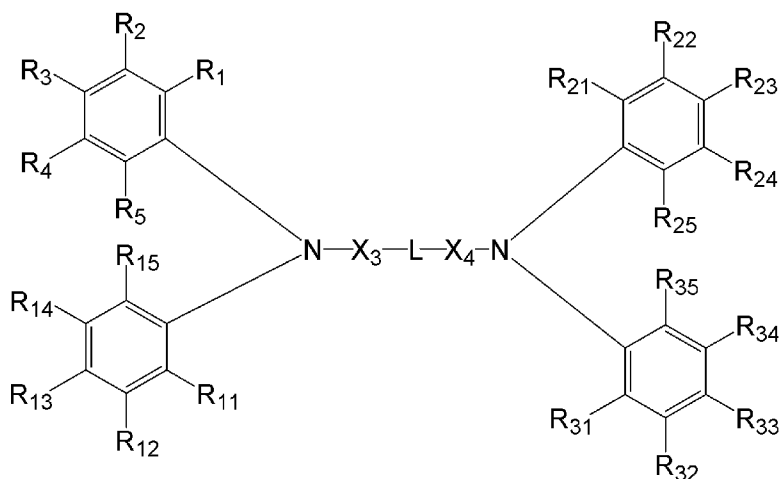


である。]

[0008] 前記化合物の好ましい態様は、下記一般式(II)で表される化合物である。

[化3]

一般式 (II)



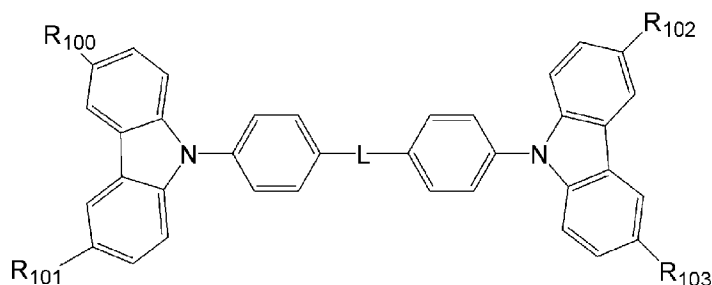
[一般式(II)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} および R は、それぞれ独立に、水素原子、置換または無置

換のアルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表し、 R_5 と R_{15} および R_{25} と R_{35} は、互いに結合してもよく、 L 、 X_3 および X_4 は、一般式(I)における定義と同義である。]

[0009] 前記化合物は、更に好ましくは下記一般式(III)で表される化合物である。

[化4]

一般式 (I I I)



[一般式(III)において、 R_{100} 、 R_{101} 、 R_{102} 、 R_{103} は、それぞれ独立に、置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基またはアリール基であり、 L は一般式(I)における定義と同義である]

[0010] 更に、本発明は、一対の電極と、該電極間に発光性材料を含む発光層とを有する有機EL素子に関する。前記発光性材料は、本発明の化合物を含む。

[0011] 更に、本発明は、本発明の有機EL素子を白色発光体として使用する方法に関する。

[0012] 更に、本発明は、一対の電極と、該電極間に発光性材料を含む発光層を有する有機EL素子の製造方法に関する。前記製造方法では、前記発光性材料として本発明の化合物を使用する。

[0013] 更に、本発明は、本発明の化合物を、一対の電極間に発光性材料を含む発光層を有する有機EL素子において、前記発光性材料として使用する方法に関する。

[0014] 本発明によれば、単一の発光成分により白色発光有機EL素子を実現することができる。

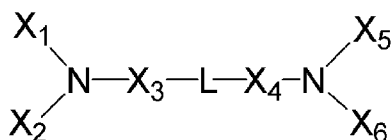
発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明について更に詳細に説明する。

[0016] 本発明は、下記一般式(I)で表される化合物に関する。

[化5]

一般式 (I)



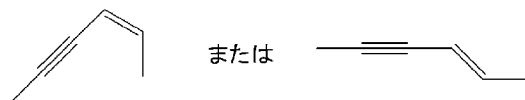
- [0017] 一般式(I)において、 X_1 、 X_2 、 X_5 および X_6 は、それぞれ独立に、置換または無置換のアリール基または一価の芳香族複素環基である。 X_1 、 X_2 、 X_5 および X_6 は、互いに異なってもよく同一であつてもよいが、合成の容易性等を考慮すると、すべて同一であることが好ましい。前記アリール基の炭素数は、例えば6～18、好ましくは6～14の範囲である。前記アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基を挙げることができる。
- [0018] 前記一価の芳香族複素環基は、例えば、5～6員の芳香族複素環基であり、その具体例としては、チオフェン、ピリジンを挙げることができる。有機EL素子に適用した際に良好な白色発光性を得るためには、 X_1 、 X_2 、 X_5 および X_6 は、フェニル基またはナフチル基であることが好ましい。なお、一般式(I)において、 X_1 と X_2 および X_5 と X_6 は、更に結合して環を形成してもよい。特に、 X_1 と X_2 および X_5 と X_6 は、更に結合してカルバゾール環を形成することが好ましい。
- [0019] 前記アリール基または一価の芳香族複素環基が置換されている場合、置換基の個数、置換位置、および置換基の種類は特に限定されないが、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アリール基を挙げることができる。その具体例および好ましい例については、一般式(II)における R_1 等について後述する通りである。置換基の位置は、Nに対してオルト位またはパラ位であることが好ましく、その個数は、好ましくは0～8個、より好ましくは0～4個である。
- [0020] 一般式(I)において、 X_3 および X_4 は、それぞれ独立に、置換または無置換のアリーレン基または二価の芳香族複素環基を表す。 X_3 および X_4 は、お互いに異なってもよいが、合成の容易性等の観点からは同一であることが好ましい。前記アリーレン基の炭素数は、例えば6～18、好ましくは6～14である。前記アリーレン基の具体例としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基を挙げることができる。
- [0021] 前記二価の芳香族複素環基は、例えば、5～6員の芳香族複素環基であり、その

具体例としては、チオフェン、ピリジンを挙げることができる。有機EL素子に適用した際に良好な白色発光性を得るためには、 X_3 および X_4 は、フェニレン基であることが好ましい。

[0022] 前記アリーレン基または二価の芳香族複素環基が置換されている場合、置換基の個数、置換位置、および置換基の種類は特に限定されないが、置換基は、アルキル基が好ましい。その具体例および好ましい例については、一般式(II)における R_1 等について後述する通りである。置換基の位置は、対称な位置であることが好ましく、その個数は、好ましくは0～4個、より好ましくは0～2個である。

[0023] 本発明の化合物は、二重結合と三重結合を含む下記連結基Lを有する。

[0024] [化6]



[0025] このように、本発明の化合物は、主鎖上に二重結合と三重結合を同時に有する共役エンイン構造を有し、主鎖に沿って π 電子が広がっているため、分子全体にわたって π 電子による共役が可能であり、特異な光機能性を発現し、電圧印加により高輝度で発光することができる。

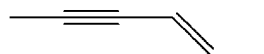
[0026] 一般式(I)において、前記Lが、

[化7]



である場合はシス体であり、前記Lが

[化8]

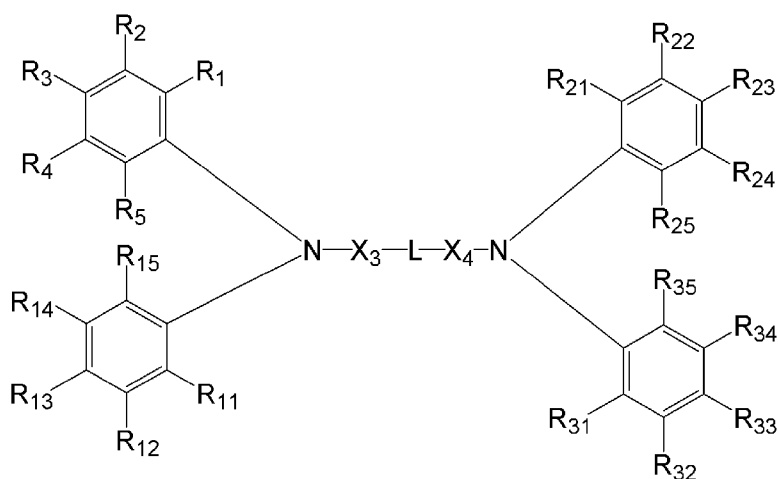


である場合はトランス体である。本発明の化合物は、シス体であってもトランス体であっても電圧印加により良好に発光し得るが、発光の安定性の点ではトランス体が好ましい。

[0027] 本発明の化合物の好ましい態様は、下記一般式(II)で表される化合物である。

[化9]

一般式 (I I)



[0028] 一般式(II)において、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{31}, R_{32}, R_{33}, R_{34}, R_{35}$ および R_{35} は、それぞれ独立に、水素原子、置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。アルキル基は、例えば、炭素数1～20、好ましくは1～4の直鎖または分岐のアルキル基であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基を挙げることができる。アルコキシ基は、炭素数1～8、好ましくは1～4の直鎖または分岐のアルコキシ基であり、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基を挙げることができる。アリール基の炭素数は、例えば6～18、好ましくは6～14である。その具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基を挙げることができる。

また、後述するように、本発明の化合物は、有機EL素子中の発光層における発光性材料として使用した場合に、白色発光する性質を有し、この発光性は、置換基の位置および大きさによって分子間距離を制御することにより調整することができる。良好な白色発光性を得るためには、 $R_3, R_{13}, R_{23}, R_{33}$ に置換基を有することが好ましく、好ましい置換基としては、*t*-ブチル基を挙げることができる。

[0029] 一般式(II)において、 R_5 および R_{15} と R_{25} および R_{35} は、互いに結合してもよい。特に、 R_5 と R_{15} および R_{25} と R_{35} は、互いに結合して、それらが結合するベンゼン環とともにカルバゾール環を形成することが好ましい。

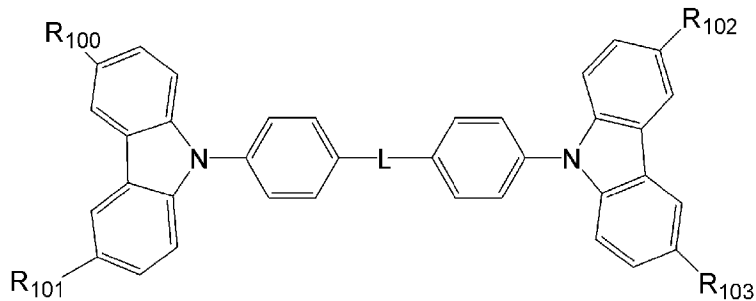
[0030] 一般式(II)において、 L, X_3 および X_4 は、一般式(I)における定義と同義であり、そ

の詳細は、先に一般式(I)について説明した通りである。

[0031] 本発明の化合物の更に好ましい態様は、下記一般式(III)で表される化合物である。

[0032] [化10]

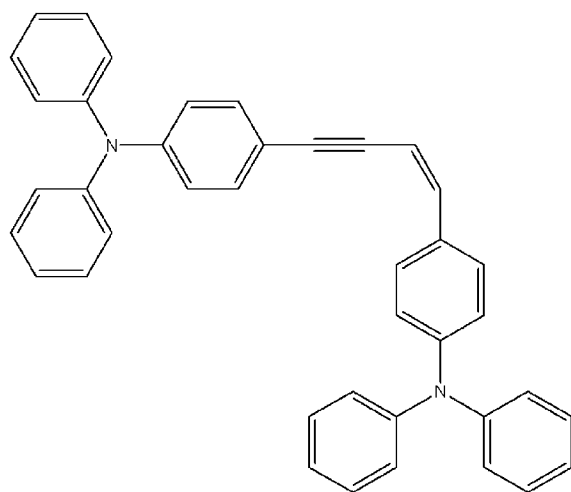
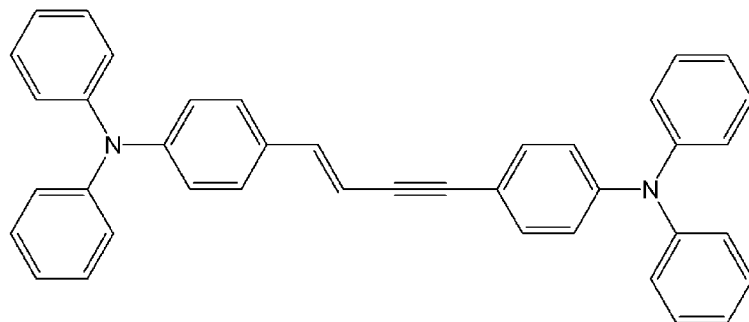
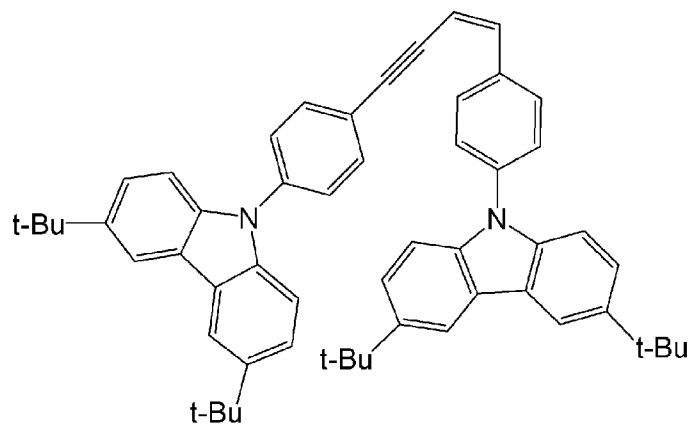
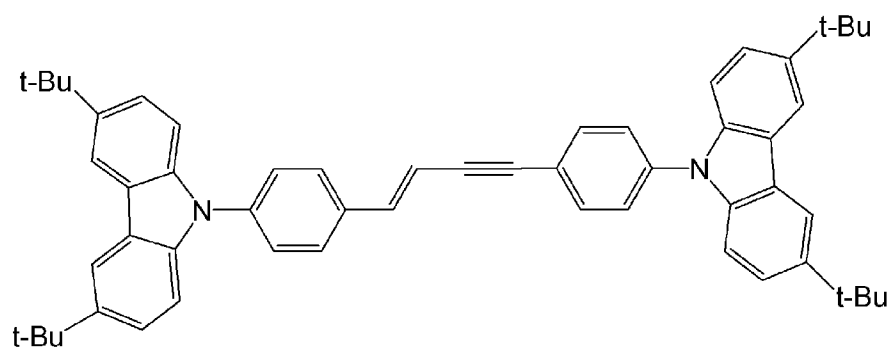
一般式 (III)



[0033] 一般式(III)において、R₁₀₀、R₁₀₁、R₁₀₂、R₁₀₃は、それぞれ独立に、置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基またはアリール基である。その詳細は、先に一般式(II)のR₁等について説明した通りである。また、一般式(III)において、Lは一般式(I)における定義と同義であり、その詳細は、先に一般式(I)について説明した通りである。

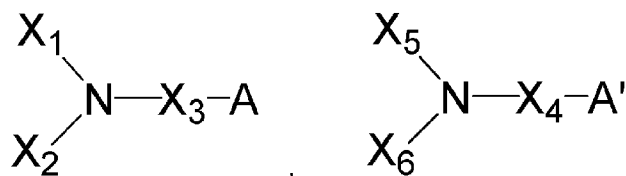
[0034] 本発明の化合物の具体例を以下に示す。但し、本発明の化合物は、下記具体例に示す化合物に限定されるものではない。

[0035] [化11]



[0036] 本発明の化合物の合成方法は、特に限定されず、例えば、下記化合物：

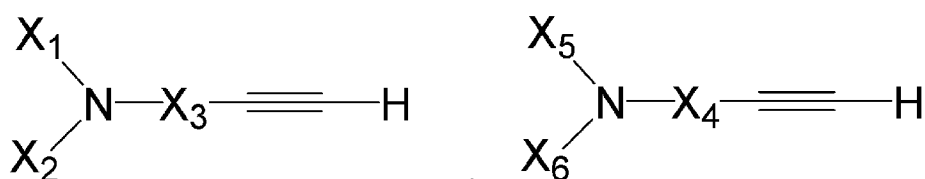
[化12]



[式中、AおよびA'は、ハロゲン原子、水酸基等の反応性基であり、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 は前記と同義である。]

の末端にエチニル基を導入した下記化合物:

[化13]



[式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 は前記と同義である。]

を、二量化することによって得ることができる。上記原料化合物は、公知の方法で合成可能であり、また市販品として入手可能なものもある。

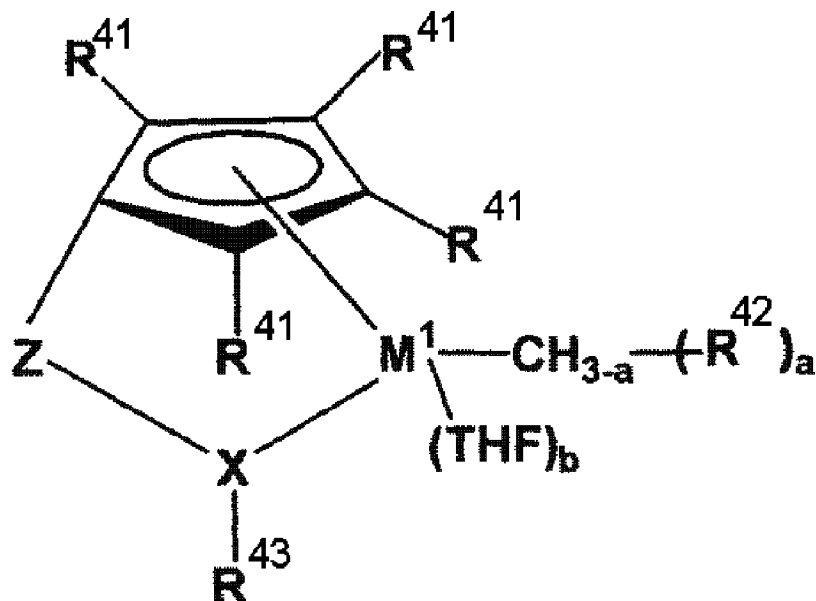
[0037] 上記二量化を行う反応条件は、特に限定されない。上記二量化は、例えば不活性雰囲気下で行うことができる。溶媒を用いる場合には溶媒の種類は特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、テトラヒドロフランやジエチルエーテルなどのエーテル類などを適宜選択することができ、好ましくはベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類を用いることができる。

[0038] 反応温度は特に限定されないが、例えば室温から溶媒の還流温度までの範囲、好ましくは室温(25℃程度)～110℃で行うことができる。反応時間は特に限定されないが、例えば15分～24時間、好ましくは15分～7時間程度で行うことができる。

[0039] 前記二量化において、シス体またはトランス体のいずれかを選択的に合成するためには、立体選択性に優れた触媒を使用することが好ましい。シス選択性に優れた触媒としては、下記一般式(IV)で表される錯体を挙げることができる。

[化14]

一般式 (IV)



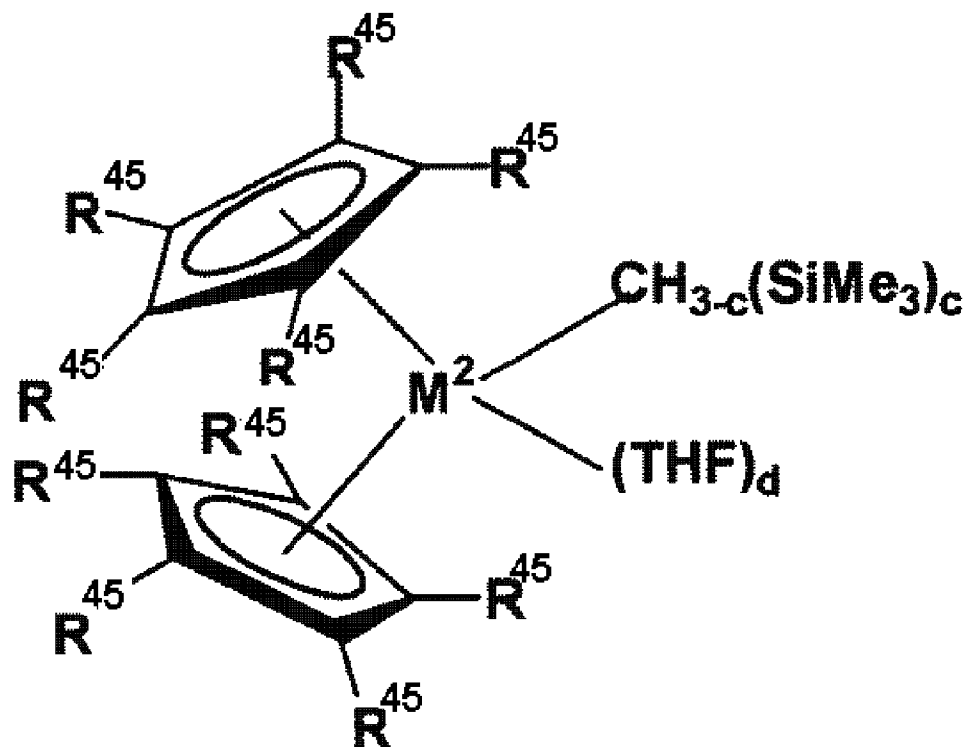
[一般式(IV)において、 R^{41} はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を示し; R^{42} はトリアルキルシリル基を示し; a は1または2を示し;THFはテトラヒドロフラン配位子を示し; b は0~2の範囲の整数を示し; M^1 は希土類元素を示し; X はNまたはPを示し; R^{43} は置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいアルキル基を示し; Z はジアルキルシリレン基を示す。]

[0040] 一般式(IV)において、 R^{41} が示すアルキル基としては、例えば、炭素数1~6程度の直鎖または分枝鎖のアルキル基を挙げることができ、好ましくは炭素数1~4程度の直鎖または分枝鎖のアルキル基であることができる。 R^{41} が示すアルキル基は互いに異なってもよいが、 R^{41} が全て同一のアルキル基であることが好ましい。アルキル基は、好ましくはメチル基であり、 R^1 がいずれもメチル基であることが最も好ましい。

[0041] R^{42} が示すトリアルキルシリル基におけるアルキル基は上記の R^{41} について説明したものと同様である。 R^{42} が示すトリアルキルシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基などを挙げることができる。 a は1または2を示すが、 a が1または2のいずれであるかは一般的には M^1 の種類や R^{43} の性質などにより適宜決定される。 Z が示すジアルキルシリレン基におけるアルキル基も上記の R^{41} について説明したものと同様である。 Z が示すジアルキルシリレン基は、好ましくは、ジメチルシリレン基などであることができる。

- [0042] 一般式(IV)において、 M^1 は希土類元素、すなわちスカンジウム、イットリウム、及びランタノイドに含まれる15種類の元素のいずれかを示すが、これらのうちイッテルビウムまたはルテチウムが好ましい。最も好ましいものはルテチウムである。また、一般式(IV)においてTHFはテトラヒドロフラン配位子を示すが、テトラヒドロフラン配位子の個数は0～2個の間であり、この個数は M^1 の種類や R^3 の種類などに応じて適宜選択される。
- [0043] XはN(窒素原子)またはP(リン原子)のいずれかを示す。 R^{43} は置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいアルキル基を示す。 R^{43} が示すアリール基としてはフェニル基が好ましい。前記アリール基が置換基を有する場合には、置換基の個数、置換位置、及び置換基の種類は特に限定されないが、置換基がアルキル基であることが好ましい。前記アリール基がフェニル基である場合には、無置換のフェニル基のほか、1～3個程度 of アルキル基を有するフェニル基が好ましい。 R^{43} が示すアルキル基としては、炭素数1～12程度の直鎖、分枝鎖、環状、またはそれらの組み合わせであるアルキル基が好ましく、より好ましいものは炭素数5～7程度の環状アルキル基である。
- [0044] XがNである場合には R^{43} は、置換基を有していてもよいアリール基、好ましくは置換基を有していてもよいフェニル基、例えば無置換フェニル基、p-トリル基、2, 6-ジメチル-4-tert-ブチルフェニル基などであることができる。XがPである場合には、 R^{43} は、置換基を有していてもよいアルキル基、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数5～7程度の環状アルキル基、例えばシクロヘキシル基などであることができる。
- [0045] また、前記二量化において好適に使用されるトランス選択性に優れた触媒としては、下記一般式(V)で表される錯体を挙げることができる。
- [0046] [化15]

一般式 (V)



[一般式(V)において、 R^{45} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示し； c は1または2を示し；THFはテトラヒドロフラン配位子を示し； d は0または1を示し； M^2 はランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムまたはサマリウムを示す。]

[0047] 一般式(V)において、 R^{45} が示すアルキル基としては、例えば、炭素数1～6程度の直鎖または分枝鎖のアルキル基を挙げることができ、好ましくは炭素数1～4程度の直鎖または分枝鎖のアルキル基であることができる。 R^{45} が示すアルキル基は互いに異なってもよいが、 R^{45} が全て同一のアルキル基であることが好ましい。アルキル基は、好ましくはメチル基であり、 R^5 がいずれもメチル基であることが最も好ましい。 R^{45} が示すアリール基としては、例えば、フェニル基が好ましい。前記アリール基が置換基を有する場合には、置換基の個数、置換位置、及び置換基の種類は特に限定されないが、置換基がアルキル基であることが好ましい。前記アリール基がフェニル基である場合には、無置換のフェニル基のほか、1～3個程度のアルキル基を有するフェニル基が好ましい。

- [0048] cは1または2を示すが、cが1または2のいずれであるかは一般的にはTHF、すなわちテトラヒドロフラン配位子の個数dに関係し、例えば、cが2のときdは0であり、cが1のときdは1である。
- [0049] 一般式(V)において、 M^2 はランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムまたはサマリウムのいずれかの希土類元素を示すが、これらのうちランタンまたはセリウムが好ましい。最も好ましいものはランタンである。
- [0050] 触媒として用いる一般式(IV)及び(V)の錯体の使用量は特に限定されないが、例えば、前述の末端にエチニル基を導入した化合物1モル(異なる化合物を使用する場合には合計量)に対して例えば0.001~0.10モル、好ましくは0.02~0.05モル程度とすることができ、反応液中の濃度としては例えば0.001~1モル/L、好ましくは0.01~0.1モル/L程度とすることができる。前記一般式(IV)および(V)で表される錯体の合成方法等の詳細については、特開2004-263072号公報を参照することができる。また、前記二量化反応終了後、カラムクロマトグラフィー等の公知の精製工程を行うことができる。目的物が合成されたことは、例えば質量分析、NMR等の公知の方法で確認することができる。
- [0051] 本発明の化合物は、固体状態(キャストフィルム)および溶液中では紫外線照射により青色蛍光を示し、一方、有機EL素子中の発光層において単独の発光成分として使用した場合に白色発光する。これは、本発明の化合物が、化合物自体は青色発光するが、電圧印加により励起して集合体(エキサイマー)が形成されると、分子間相互作用により長波長シフトが起こるためと考えられる。即ち、長波長シフトした集合体の中には、赤色発光するエキサイマーと緑色発光するエキサイマーが存在するため、発光層内では化合物自体の青色発光とエキサイマーによる赤色発光および緑色発光が同時に生じ、結果的に白色発光する発光層が得られると考えられる。この発光層は、各原色を発光する複数の材料を混ぜ合わせることによって作製された発光層に比べ、白色発光の再現性および安定性に優れるという利点を有する。本発明の化合物は、この特徴的な発光性を利用して、光機能性材料として用いることができ、好ましくは、有機EL素子用化合物として用いることができる。有機EL素子用化合物としての適用の詳細は、本発明の有機EL素子について後述する通りである。

- [0052] 更に、本発明は、一対の電極と、該電極間に発光性材料を含む発光層とを有する有機EL素子に関する。前記発光性材料には、本発明の化合物が含まれる。更に、前記発光性材料は、本発明の化合物からなることもできる。前記発光層は、本発明の化合物以外の発光成分を使用することなく、前記電極間に電圧を印加することにより、高輝度で白色発光することができる。
- [0053] 更に、本発明は、一対の電極と、該電極間に発光性材料を含む発光層を有する有機EL素子の製造方法に関する。前記製造方法では、前記発光性材料として本発明の化合物を使用する。
- [0054] 更に、本発明は、本発明の有機EL素子を白色発光体として使用する方法に関する。前記電極間に電圧を印加することにより、前記発光層を白色発光させることができる。
- [0055] 本発明の有機EL素子における電極は、正極と負極からなる。前記正極は、特に限定されないが、通常、発光層の光を外に取り出すために、透明電極が用いられる。透明電極としては、例えば、ITO (Indium-Tin-Oxide) 電極を用いることができる。ITO電極は、例えばガラス基板上に真空蒸着等の公知の方法でITOをコーティングすることによって作製することができ、市販品としても入手可能である。また、前記負極は、特に限定されず、例えば、フッ化リチウム／アルミニウム電極を用いることができる。前記正極および負極の厚さは、特に限定されず、例えば50～400nm、好ましくは100～300 nmとすることができる。前記正極および負極の抵抗値は、例えば5～50 Ω 、好ましくは10～30 Ω とすることができる。
- [0056] 本発明の有機EL素子は、前記一対の電極の間に、本発明の化合物を含有する発光層を有する。前記発光層は、真空蒸着法、キャストフィルム法等の公知の方法で形成することができ、中でも、作業性等を考慮すると、真空蒸着法を用いることが好ましい。
- [0057] 前記発光層は、本発明の化合物を含み、好ましくは本発明の化合物からなるものである。但し、前記発光層は、有機EL素子の発光層に通常使用される他の成分を含むこともできる。前記発光層が他の成分を含む場合、該発光層中の本発明の化合物の含有量は、95質量%以上であることが好ましい。前記発光層の厚さは、例えば2

0～40nm、好ましくは30～40nmである。

[0058] 本発明の有機EL素子の層構成は、特に限定されるものではないが、例えば、正極／発光層／負極がこの順に積層された構成、正極／正孔注入層／発光層／負極がこの順に積層された構成を挙げることができる。本発明の有機EL素子は、正孔注入層を含まない場合でも高輝度で白色発光し得るが、発光効率を更に高めるために、正極と発光層との間に、正孔注入層を有することもできる。前記正孔注入層は、電圧印加時に正極から正孔を注入できるものであれば特に限定されず、例えば、正孔輸送材料として、4, 4'-ビス(1-ナフチルフェニルアミノ)ビフェニル(NPB)、N,N-ジフェニル-N,N'-ビスm-トリルベンジジン(TPD)等を含むものであることができる。前記正孔注入層は、真空蒸着等の公知の成膜法によって形成することができる。

[0059] 本発明の有機EL素子の層構成は、上記態様に限定されるものではなく、例えば、正極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／負極、正極／正孔注入層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／負極がこの順に積層されている構成等の公知の層構成を取ることもでき、その場合、公知の電子輸送層および正孔阻止層を用いることができる。

[0060] 本発明の有機EL素子は、電圧印加により白色発光し得るものであり、その発光ピーク波長は、例えば400～700nm、好ましくは450～650nmである。本発明の有機EL素子は、例えば30V以下、好ましくは5～20V、更に好ましくは7～15Vの電圧で発光することができる。本発明の有機EL素子の発光輝度は、例えば15Vの電圧印加時に800cd/m²以上、好ましくは1000cd/m²以上、更に好ましくは1300cd/m²以上あることができる。なお、CIE色座標では、(0.33,0.33)が純白であると定義されており、本発明の有機EL素子は、純白に近い白色を発光し得る。

[0061] 本発明の有機EL素子は、高輝度で白色発光し得るため、例えば、白色照明装置の光源として、更に、有機ELディスプレイの白色光源として好適である。

実施例

[0062] 以下に、実施例に基づき本発明を更に説明する。但し、本発明は実施例に示す態様に限定されるものではない。

[合成例1]

1. 3,6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾールの合成

9-H-カルバゾール(3.3 g, 20 mmol)、100 ml のニトロメタンおよび ZnCl_2 (8.1 g, 60 mmol)を、窒素雰囲気下で三つ口フラスコに添加した。2-クロロ-2-メチルプロパン(6.5 ml, 60 mmol)を攪拌しながら滴下した。混合物を室温で5時間攪拌し、次いで100mlの水で加水分解した。生成物を CH_2Cl_2 (3 x 60 ml)で抽出した。有機層を水(2 x 150 ml)で洗浄し、 MgSO_4 で乾燥させ、次いで真空下で蒸発させ、5.2 g (94 %)のオフホワイト(off-white)の固体を得た。この固体を質量分析およびNMR分析し、目的物であることを確認した。

[0063] MS: m/z 279 (M^+). Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}$: C, 85.97; H, 9.02; N, 5.01. Found: C, 85.87; H, 8.94; N, 4.99. ^1H NMR (CDCl_3 , 25 ° C, ppm): δ 8.07 (d, $J = 1.94$ Hz, 2 H), 7.83 (s b, 1H), 7.49 (dd, $J = 8.46, 1.93$ Hz, 2H), 7.33 (dd, $J = 5.56, 0.49$ Hz, 2 H), 1.44 (s, 18H).

[0064] [合成例2]

9-(4-ブロモフェニル)-3, 6-ジ-tert-ブチル-9H-カルバゾールの合成

合成例1で得た化合物(4.2 g, 15 mmol)、1,4-ジブロモベンゼン(11.8 g, 50 mmol)、 K_2CO_3 (8.3 g, 60 mmol)、銅粉末(0.64 g, 10 mmol)、および18-クラウン(crown)-6(1.3g, 5 mmol)を含む o -ジクロロベンゼン(80 ml)を、30分間攪拌下窒素で脱気した(Zhan, X. W.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B.; Huang, W. T.; Gong, Q. H. Chem. Mater. 2001, 13, 1540-1544. 参照)。反応混合物を、窒素下で12時間還流させた。未精製混合物を濾過し、残渣を CHCl_3 (3 x 10 ml)で洗浄した。集めた濾液を蒸発乾燥させた。残渣を、フラッシュカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、50%ヘキサン含有 CH_2Cl_2)で精製して白色固体(5.3 g, 82 %)を得た。この固体を質量分析およびNMR分析し、目的物であることを確認した。

[0065] MS: m/z 433 (M^+). Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{BrN}$: C, 71.89; H, 6.50; Br, 18.39; N, 3.22. Found: C, 71.72; H, 6.55; Br, 18.22 N, 3.27. ^1H NMR (CDCl_3 , 25 ° C, ppm): δ 8.12 (d, $J = 1.94$ Hz, 2H), 7.69 (dd, $J = 6.33, 1.98$ Hz, 2H), 7.45 (dd, $J = 9.10, 1.98$ Hz, 2H), 7.43 (dd, $J = 6.73, 1.98$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 1.46 (s, 18H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 25 ° C, ppm): δ 31.98, 34.70, 108.99, 116.30, 120.20, 123.61, 1

25.82, 128.21, 132.94, 137.24, 138.91, 143.12.

[0066] [合成例3]

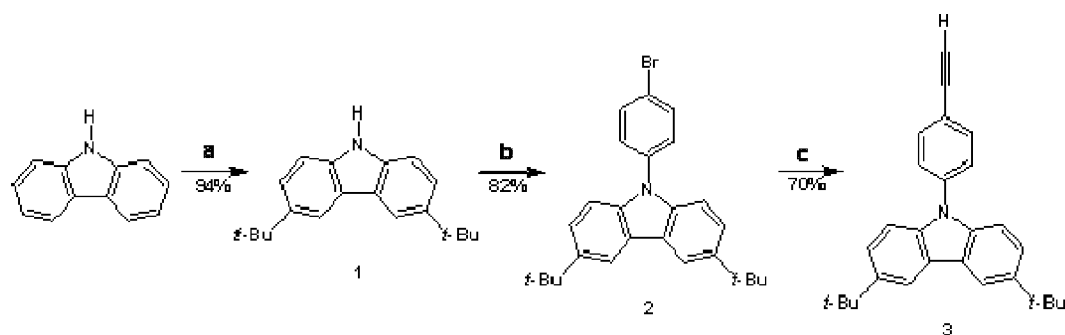
3, 6-ジ-tert-ブチル-9-(4-エチニル-フェニル)-9H-カルバゾールの合成

合成例2で得た化合物(4.3 g, 10 mmol)を含む乾燥ピペリジン(30 ml)に、2-メチル-3-ブチン-2-オール(1.26g, 15 mmol)を添加した。この溶液を30分間攪拌下窒素で脱気した後、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (70 mg, 0.1 mmol) およびCuI (47.5 mg, 0.25mmol)を添加した。次いで、反応混合物を、10時間窒素下で還流させた。反応完了後、未精製混合物を室温で濾過し、沈殿物をジエチルエーテルですすぎ洗いし、集めた濾液を蒸発乾燥させた。次いで、残渣を50mlの2-プロパノールへ溶解し、そこで粉末状にしたKOH (1.5 g, 25 mmol)を添加した(Lee, S. H.; Nakamura, T.; Tsutsui, T. Org. Lett. 2001, 3, 2005-2007. およびTakahashi, S.; Kuroyama, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. Synthesis 1980, 627-630.参照)。混合物を2時間、強く攪拌しながら窒素下で還流させた。加水分解後、生成物をジエチルエーテルで抽出し、 MgSO_4 で乾燥させ、蒸発乾燥させた。残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、10 %酢酸エチル含有石油エーテル)で精製し、白色固体(2.65 g, 70 %)を得た。この固体を質量分析およびNMR分析し、目的物であることを確認した。

[0067] MS: m/z 379 (M^+). Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}$: C, 88.61; H, 7.70; N, 3.69. Found: C, 88.45; H, 7.56; N, 3.76. ^1H NMR (CDCl_3 , 25 ° C, ppm): δ 8.15 (d, J = 1.93 Hz, 2 H), 7.68 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.45 (dd, J = 8.69, 1.94 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 3.14 (s, 1H), 1.46 (s, 18H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 25 ° C, ppm): δ 31.98, 34.71, 77.90, 83.07, 109.15, 116.28, 120.20, 123.59, 126.29, 126.29, 133.56, 138.61, 143.21.

[0068] 上記反応スキームを以下に示す。

[化16]



(a) *t*-Bu-Cl, ZnCl₂; (b) 1,4-Dibromobenzene, K₂CO₃, Cu, 18-Crown-6;
(c) 2-Methyl-3-buten-2-ol, CuI, Pd(PPh₃)₂Cl₂, KOH

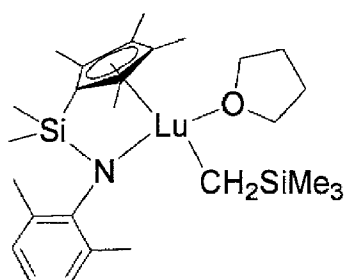
[0069] [合成例4]

3,6-ジ-tert-ブチル-9-(4-[4-[4-(3,6-ジ-tert-ブチル-カルバゾール-9-イル)-フェニル]-Z-ブト-1-エン-3-イニル]-フェニル)(シス体)の合成

グローブボックス(glovebox)において、以下に示す触媒1(0.038 g, 0.05 mmol)のベンゼン溶液 (3 mL)を、シュレンクチューブ (Schlenk tube) 中の合成例3で得た化合物(0.38 g, 1 mmol)のベンゼン溶液へ添加した(Nishiura, M.; Hou, Z.; Wakatsuki, Y.; Yamaki, T.; Miyamoto, T. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 1184-1185. 参照)。チューブを外へ取り出し、混合物を80°C(油浴)で5時間攪拌した。反応混合物を室温に冷却すると、黄色の沈殿物が形成された。ベンゼン溶媒を減圧下で除去した後、残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、CH₂Cl₂)で精製し、黄色固体(0.37 g, 98%)を得た。この固体を質量分析およびNMR分析し、目的物のシス体が99%超の選択性で得られたことを確認した。なお、シス選択性は、¹H NMRおよび¹³C NMRのピークの積分比から算出した。

[0070] [化17]

触媒 1 : Me₂Si (C₅Me₄) (NC₆H₃Me₂-2, 6) Lu (CH₂SiMe₃) (THF)



[0071] MS: *m/z* 758 (M⁺). Anal. Calcd for C₅₆H₅₈N₂: C, 88.61; H, 7.70; N, 3.69. Found: C,

88.49; H, 7.44; N, 3.86. ^1H NMR (CDCl_3 , 25°C , ppm): δ 8.18 (d, $J = 8.46$ Hz, 2 H), 8.13 (s, 4H), 7.70 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.48–7.36 (m, 8H), 6.83 (d, $J = 12.80$ Hz, 1H), 6.04 (d, $J = 11.84$ Hz, 1H), 1.46 (s, 36H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 25°C , ppm): δ 32.07, 34.81, 88.87, 95.90, 107.56, 109.18, 116.20, 121.45, 123.49, 123.56, 126.12, 126.34, 130.01, 132.75, 134.91, 137.80, 138.10, 138.24, 138.75, 143.02.

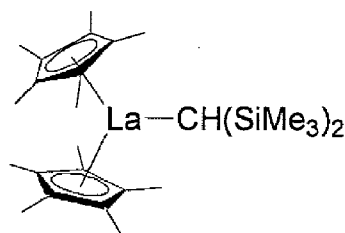
[0072] [合成例5]

3,6-ジ-tert-ブチル-9-(4-[4-(3,6-ジ-tert-ブチル-カルバゾール-9-イル)-phenyl]-E-プト-1-エン-3-イニル]-フェニルphenyl)(トランス体)の合成

グローブボックスにおいて、以下に示す触媒2(0.03 g, 0.05 mmol)のトルエン溶液(3 mL)を、5分間強く攪拌しながら、フラスコ中の合成例3で得た化合物(0.38 g, 1 mmol)のトルエン溶液(2 mL)に添加したところ、黄色の沈殿物が形成された(Heeres, H. J.; Teuben, J. H. Organometallics 1991, 10, 1980–1986. 参照)。トルエン溶媒を減圧下で除去した後、残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、 CH_2Cl_2)で精製し、黄色固体(0.37 g, 98 %)を得た。この固体を質量分析およびNMR分析し、目的物のトランス体が99%超の選択性で得られたことを確認した。

[0073] [化18]

触媒2 : $\text{Cp}^*_2\text{LaCH}(\text{SiMe}_3)_2$

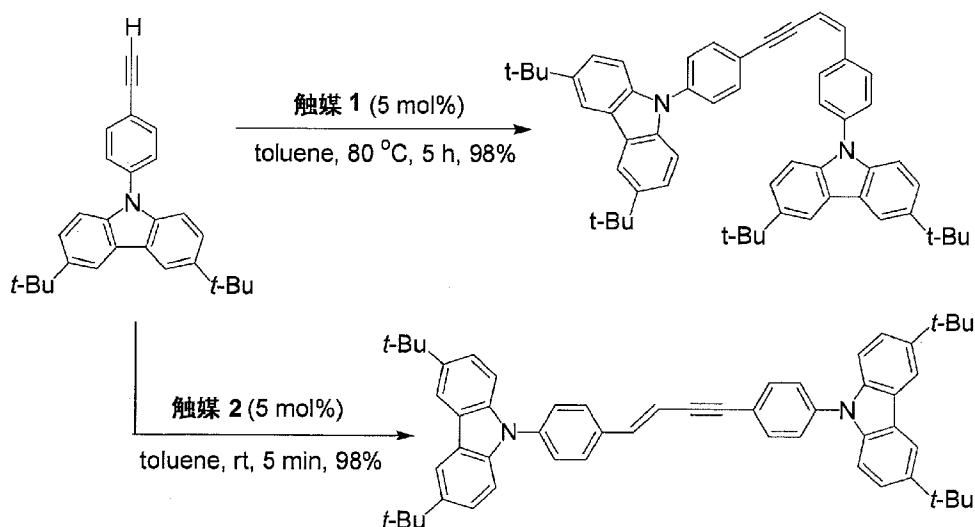


[0074] MS: m/z 758 (M^+). Anal. Calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{58}\text{N}_2$: C, 88.61; H, 7.70; N, 3.69. Found: C, 88.40; H, 7.49; N, 3.81. ^1H NMR (CDCl_3 , 25°C , ppm): δ 8.13 (s, 4H), 7.70 (d, $J = 8.46$ Hz, 2H), 7.65 (d, $J = 8.46$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 8.46$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 8.46$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.39 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.18 (d, $J = 16.19$ Hz, 1H), 6.51 (d, $J = 15.94$ Hz, 1H), 1.47 (s, 36H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 25°C , ppm): δ 31.99, 34.74, 89.63, 91.72, 108.45, 109.22, 116.28, 121.70, 123.57, 123.70, 126

.38, 126.70, 127.61, 132.94, 134.74, 138.11, 138.48, 138.91, 140.53, 143.14.

[0075] 上記反応スキームを以下に示す。

[化19]

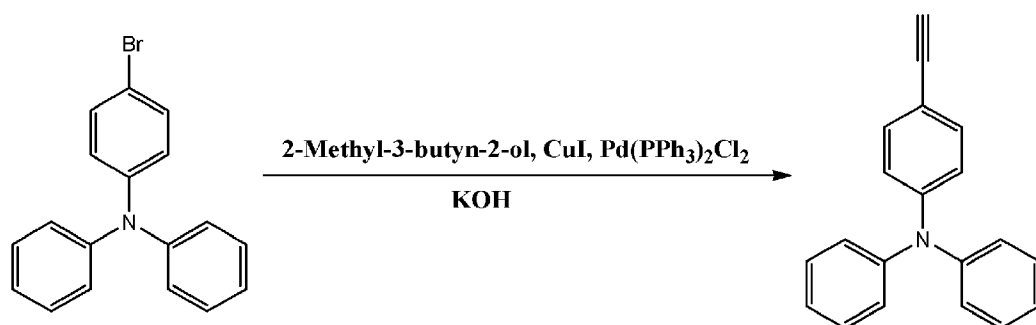


[0076] [合成例6]

(4-エチニルフェニル)ジフェニルアミンの合成

以下の反応スキームに従い、(4-エチニルフェニル)ジフェニルアミンを合成した。

[化20]



まず、市販の原料化合物 (3.23 g, 10 mmol)を含む乾燥ピペリジン(30 ml)に、2-メチル-3-ブチン-2-オール(1.26g, 15 mmol)を添加した。この溶液を30分間攪拌下窒素で脱気した後、 $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (70 mg, 0.1 mmol) およびCuI (47.5 mg, 0.25mmol)を添加した。次いで、反応混合物を、10時間窒素下で還流させた。反応完了後、未精製混合物を室温で濾過し、沈殿物をジエチルエーテルですすぎ洗いし、集めた濾液を

蒸発乾燥させた。次いで、残渣を50mlの2-プロパノールへ溶解し、そこで粉末状にしたKOH (1.5 g, 25 mmol)を添加した。混合物を2時間、強く攪拌しながら窒素下で還流させた。加水分解後、生成物をジエチルエーテルで抽出し、 MgSO_4 で乾燥させ、蒸発乾燥させた。残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、10 %酢酸エチル含有石油エーテル)で精製し、白色固体(1.88 g, 70 %)を得た。この固体を質量分析およびNMR分析し、目的物であることを確認した。

[0077] ^1H NMR (CDCl_3 , 25 ° C, ppm): δ 7.29 (d, J = 8.70 Hz, 2H), 7.22 (t, J = 7.49 Hz, 4H), 7.07 (d, J = 7.85 Hz, 4H), 7.02 (t, J = 7.37 Hz, 2H), 6.94 (d, J = 8.70 Hz, 2H), 2.96 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 25 ° C, ppm): δ 76.25, 83.84, 114.68, 121.91, 123.46, 124.86, 129.25, 132.88, 146.91, 148.11.

[0078] [合成例7]

ビス(4, 4-トリフェニルアミン)-Z-ブテン3-イニル(シス体)の合成

グローブボックス(glovebox)において、上記触媒1(0.038g, 0.05 mmol)のベンゼン溶液 (3 mL)を、シュレンクチューブ (Schlenk tube) 中の合成例6で得た化合物(0.27 g, 1 mmol)のベンゼン溶液へ添加した。チューブを外へ取り出し、混合物を80°C(油浴)で5時間攪拌した。反応混合物を室温に冷却すると、黄色の沈殿物が形成された。ベンゼン溶媒を減圧下で除去した後、残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、 CH_2Cl_2)で精製し、黄色固体(0.26 g, 98 %)を得た。この固体を質量分析およびNMR分析し、目的物のシス体が99%超の選択性で得られたことを確認した。なお、シス選択性は、 ^1H NMRおよび ^{13}C NMRのピークの積分比から算出した。合成例7で得たシス体の溶液状態(10^{-5} モル/L CH_2Cl_2 溶液)での光ルミネッセンススペクトルを図9に示す。

[0079] ^1H NMR (CDCl_3 , 25 ° C, ppm): δ 7.74 (d, J = 8.94 Hz, 2H), 7.15–7.26 (m, 10H), 6.92–7.04 (m, 14H), 6.88 (d, J = 8.94 Hz, 2H), 6.48 (d, J = 11.84 Hz, 1H), 5.70 (d, J = 11.84 Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 25 ° C, ppm): δ 88.13, 96.39, 105.35, 116.31, 122.21, 122.44, 123.26, 123.56, 124.80, 125.00, 129.30, 129.38, 129.68, 130.82, 132.26, 137.17, 147.11, 147.38, 147.83, 147.87.

[0080] [合成例8]

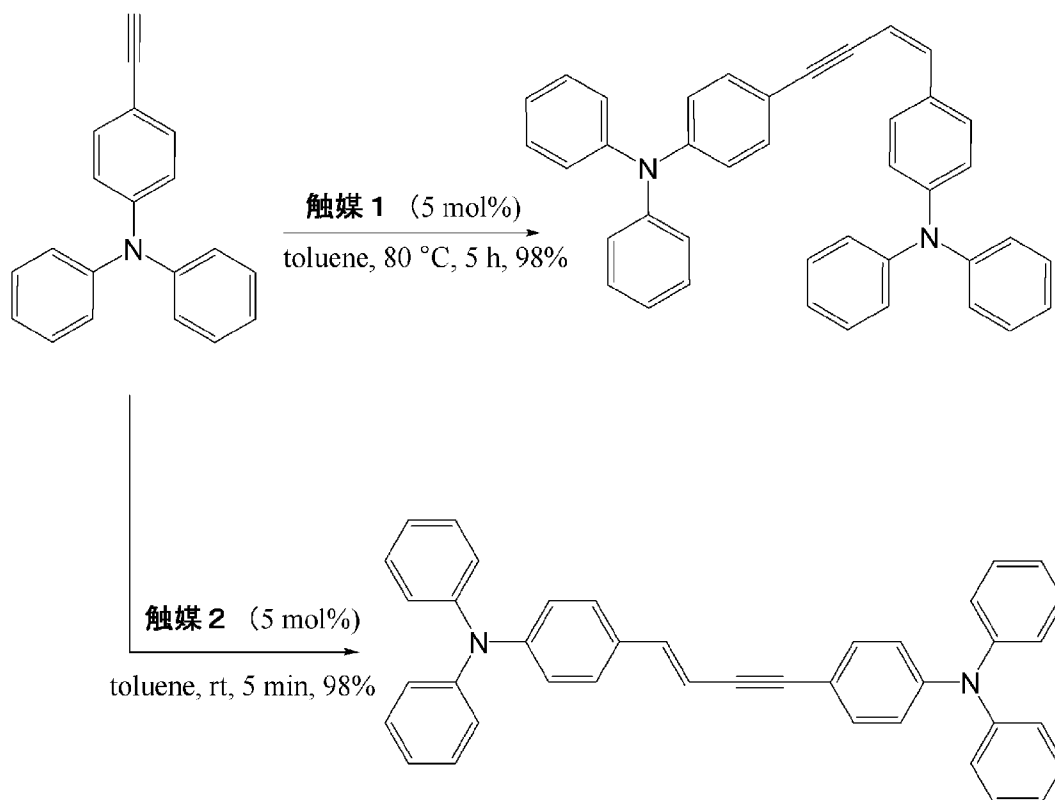
ビス(4, 4-トリフェニルアミン)-Z-ブテン3-イニル(トランス体)の合成

グローブボックスにおいて、上記触媒2(0.03 g, 0.05 mmol)のトルエン溶液(3 mL)を、5分間強く攪拌しながら、フラスコ中の合成例6で得た化合物(0.27g, 1 mmol)のトルエン溶液(2 mL)に添加したところ、黄色の沈殿物が形成された(Heeres, H. J.; Teuben, J. H. Organometallics 1991, 10, 1980-1986. 参照)。トルエン溶媒を減圧下で除去した後、残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、 CH_2Cl_2)で精製し、黄色固体(0.26 g, 98 %)を得た。この固体を質量分析およびNMR分析し、目的物のトランス体が99%超の選択性で得られたことを確認した。合成例8で得たトランス体の溶液状態(10^{-5} モル/L CH_2Cl_2 溶液)での光ルミネッセンススペクトルを図10に示す。

[0081] ^1H NMR (CDCl_3 , 25°C , ppm): δ 7.24–7.31 (m, 12H), 6.96–7.11 (m, 16H), 6.92 (d, $J = 16.19$ Hz, 1H), 6.24 (d, $J = 16.19$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 25°C , ppm): δ 88.75, 91.74, 106.18, 116.49, 122.33, 122.89, 123.30, 123.46, 124.75, 124.92, 127.08, 129.31, 129.35, 130.36, 132.33, 139.94, 147.18, 147.30, 147.65, 148.10.

[0082] 上記反応スキームを以下に示す。

[0083] [化21]



[0084] [実施例1]

シス体およびトランス体の発光特性の評価

合成例4で得たシス体の溶液状態 (10^{-5} モル/L CH_2Cl_2 溶液) および固体状態 (60 nm真空蒸着フィルム) での紫外可視吸収スペクトルおよび光ルミネッセンススペクトルを図1に示す。合成例5で得たトランス体の溶液状態 (10^{-5} モル/L CH_2Cl_2 溶液) および固体状態 (60nm真空蒸着フィルム) での紫外可視吸収スペクトルおよび光ルミネッセンススペクトルを図2に示す。図1および図2に示すように、固体状態および溶液状態において、吸収パターンの大きな違いはなかった。このことから、シス体、トランス体のいずれにおいても、固体状態と溶液状態では基底状態はほぼ同様であり、固体状態において、基底状態では顕著な分子間相互作用はないことが示唆される。溶液状態において、波長365nmの紫外光を照射すると、シス体、トランス体とも、比較的シャープな発光ピークの強い青色蛍光を示した ($\lambda_{\text{max}} = 455\text{nm}$ 、発光量子収率: 70% (シス体)、75% (トランス体))。しかし、固体状態の光ルミネッセンス (PL) スペクトルは、455nmの強い発光に加えて、510~520nmの非常に幅広い範囲で発光を示し、600nmまでテーリング(tailed)した(tailed)。これは、わずかに集合体(エキサイマー)が形成されたためと考えられる (Zhang, Z.-B.; Fujiki, M.; Tang, H.-Z.; Motonaga, M.; Torimitsu, K. *Macromolecules* 2002, 35, 1988-1990. および Takihana, Y.; Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Masuda, T. *Macromolecules* 2004, 37, 7578-7583. 参照)。

[0085] [実施例2]

有機EL素子1の作製

厚さ2mmのガラス基板上にITO膜が製膜されたシート抵抗 $20\ \Omega/\text{cm}^2$ の正極は市販のものを使用した。この正極を、洗浄剤溶液中で超音波処理して洗浄し、アセトンですすぎ洗いし、イソプロパノール中で煮沸し、メタノール、次いで脱イオン水ですすぎ洗いした。各洗浄工程の間に、正極を真空オーブン中で乾燥させた。その後、ITO膜上に合成例5で得たトランス体、次いでフッ化リチウム／アルミニウム合金を順次真空蒸着し、有機EL素子(以下、有機EL素子1という)を形成した。蒸着前に、蒸着材料を昇華により精製した。前記シス体からなる発光層の厚さは60nm、フッ化リチウム／アルミニウム合金からなる負極の厚さは200nmであった。

[0086] [実施例3]

有機EL素子2の作製

合成例4で合成したシス体を用いて発光層を形成した以外は実施例2と同様の操作を行い、有機EL素子(以下、有機EL素子2という)を作製した。

[0087] [実施例4]

有機EL素子3の作製

発光層の厚さを40nmに変更し、正極と発光層との間に4, 4'-ビス(1-ナフチルフェニルアミノ)ビフェニル(NPB)を厚さ30nmで蒸着して正孔注入層を形成した以外は、実施例2と同様の操作を行い、有機EL素子(以下、有機EL素子3という)を作製した。

[0088] [実施例5]

有機EL素子4の作製

発光層の厚さを40nmに変更し、正極と発光層との間に4, 4'-ビス(1-ナフチルフェニルアミノ)ビフェニル(NPB)を厚さ30nmで蒸着して正孔注入層を形成した以外は、実施例3と同様の操作を行い、有機EL素子(以下、有機EL素子4という)を作製した。

有機EL素子1～4の概略図を図3に示す。

[0089] 有機EL素子の評価

有機EL素子1～4について、ELスペクトル、輝度、CIE色座標、および電流－電圧－輝度特性を、Photo Research PR650分光光度計を用いた高速走査システムおよびコンピュータ制御されたプログラム可能な直流電源(computer-controlled, programmable, direct-current (DC) source)を用いて測定した。電圧印加時のELスペクトルを図4に示す。輝度－電圧および電流－電圧特性は、大気中室温で測定した。結果を下記表1に示す。電流－電圧－輝度特性を図5(有機EL素子1)、図6(有機EL素子2)、図7(有機EL素子3)、および図8(有機EL素子4)に示す。

[0090] [表1]

	発光開始電圧 (V)	印加電圧 15V での 1931CIE		電流効率 (Max. Current efficiency) (cd/A)	最高輝度 (Max. brightness) (cd/m ²)
		X	Y		
素子 1	9.5	0.29	0.30	0.57	422
素子 2	9	0.23	0.26	0.54	545
素子 3	7	0.32	0.33	2.07	1395
素子 4	7.5	0.24	0.28	1.64	1071

[0091] 図1および図2に示す固体状態のPLスペクトルと比較すると、図4に示す有機EL素子1および2のELスペクトルでは、ピークが顕著にブロードになり、510～590nm付近の長波長側の発光が強くなった。これは、電圧印加により集合体(エキサイマー)が形成されたためと考えられる。表1に示すように、有機EL素子1～4において、電極間に電圧を印加し、印加電圧を徐々に上げたところ、表1に示す発光開始電圧から発光層が強く白色発光した。図4に示すように、有機EL素子1～4は、化合物自体による455nm付近の青色発光と、長波長側のエキサイマーによる緑色発光(510nm付近)および橙赤色発光(590nm付近)の結果、白色発光したものと考えられる。特に、有機EL素子3は、16.5Vにおいて最高輝度1395cd/m²に達した。これは、現在知られている単一発光性材料からなる白色発光有機EL素子よりも高い値である。また、正孔注入層を有さない有機EL素子1および2も、発光効率は若干低くなるが、同様に白色発光した。このことから、合成例4で得たシス体および合成例5で得たトランス体のみが、白色EL発光源であることがわかる。更に、表1に示すように、これらの素子から発光された白色光のCIE座標は、純粋な白のCIE座標(0.33,0.33)に非常に近かった。

産業上の利用可能性

[0092] 本発明の有機EL素子は、白色照明装置の光源および有機ELディスプレイの白色光源として好適である。

図面の簡単な説明

[0093] [図1]合成例4で得たシス体の溶液状態および固体状態での紫外可視吸収スペクト

ルおよび光ルミネッセンススペクトルを示す。

[図2]合成例5で得たトランス体の溶液状態および固体状態での紫外可視吸収スペクトルおよび光ルミネッセンススペクトルを示す。

[図3]有機EL素子1～4の概略図である。

[図4]有機EL素子1～4の電圧印加時のELスペクトルを示す。

[図5]有機EL素子1の電流－電圧－輝度特性を示す。

[図6]有機EL素子2の電流－電圧－輝度特性を示す。

[図7]有機EL素子3の電流－電圧－輝度特性を示す。

[図8]有機EL素子4の電流－電圧－輝度特性を示す。

[図9]合成例7で得たシス体の溶液状態での光ルミネッセンススペクトルを示す。

[図10]合成例8で得たトランス体の溶液状態での光ルミネッセンススペクトルを示す。

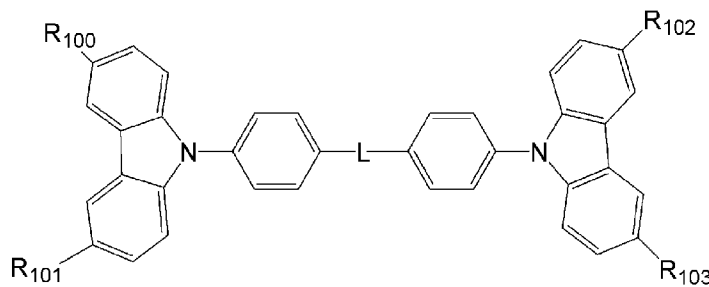
R_4 、 R_{25} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} および R_{35} は、それぞれ独立に、水素原子、置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表し、 R_5 と R_{15} および R_{25} と R_{35} は、互いに結合してもよく、 L 、 X_3 および X_4 は、一般式(I)における定義と同義である。]

[3] 前記 X_3 および X_4 は、それぞれ独立に、置換または無置換のフェニレン基を表す、請求項1または2に記載の化合物。

[4] 下記一般式(III)で表される、請求項1～3のいずれか1項に記載の化合物。

[化4]

一般式 (I I I)



[一般式(III)において、 R_{100} 、 R_{101} 、 R_{102} 、 R_{103} は、それぞれ独立に、置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基またはアリール基であり、 L は一般式(I)における定義と同義である]

[5] 一対の電極と、該電極間に発光性材料を含む発光層とを有する有機EL素子であって、前記発光性材料は、請求項1～4のいずれか1項に記載の化合物を含む、前記有機EL素子。

[6] 前記発光性材料は、請求項1～4のいずれか1項に記載の化合物からなる、請求項5に記載の有機EL素子。

[7] 前記電極間に、正孔注入層を更に有する、請求項5または6に記載の有機EL素子。

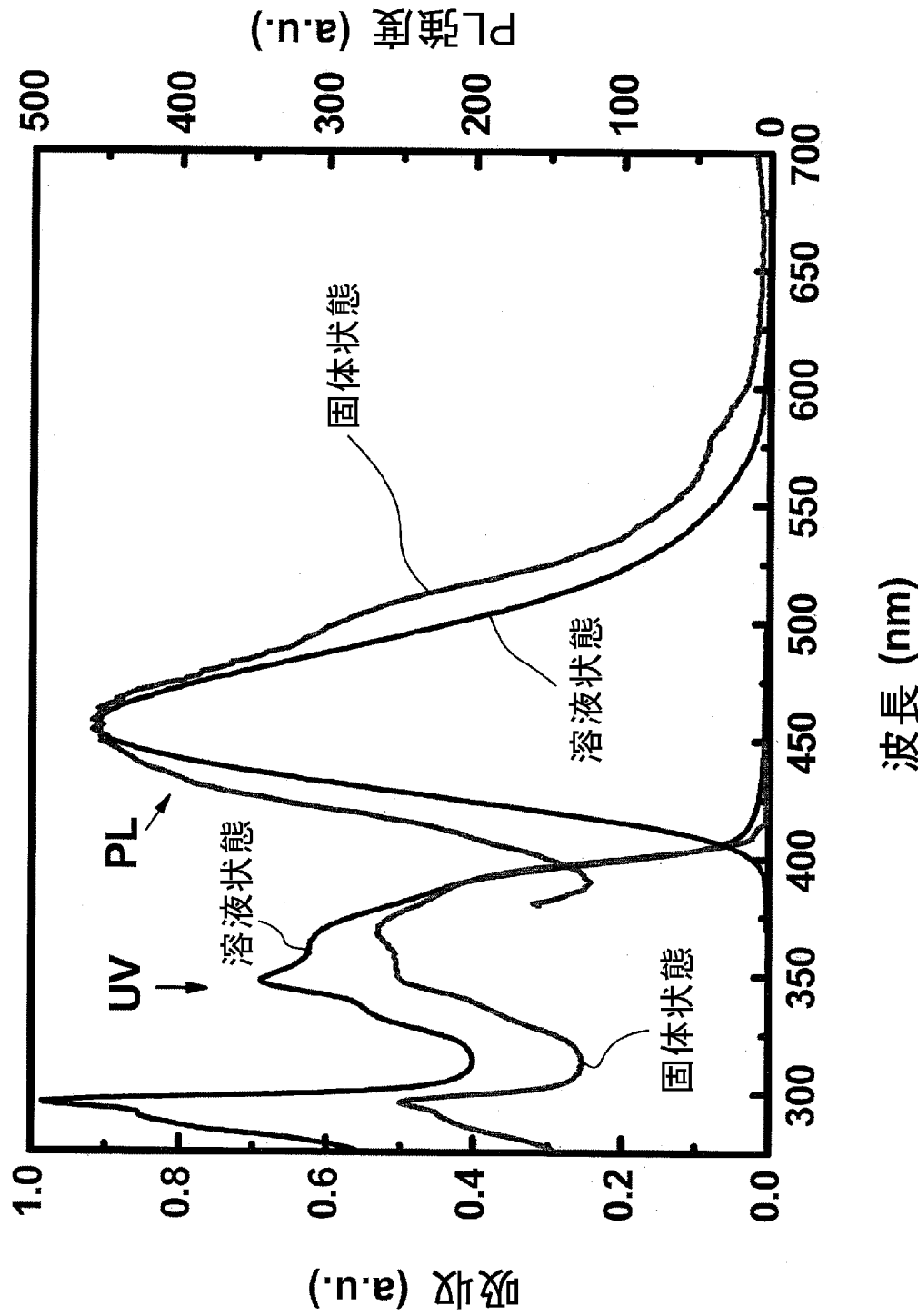
[8] 前記発光層は、前記電極間に電圧を印加することにより白色発光する、請求項5～7のいずれか1項に記載の有機EL素子。

[9] 請求項5～7のいずれか1項に記載の有機EL素子を白色発光体として使用する方

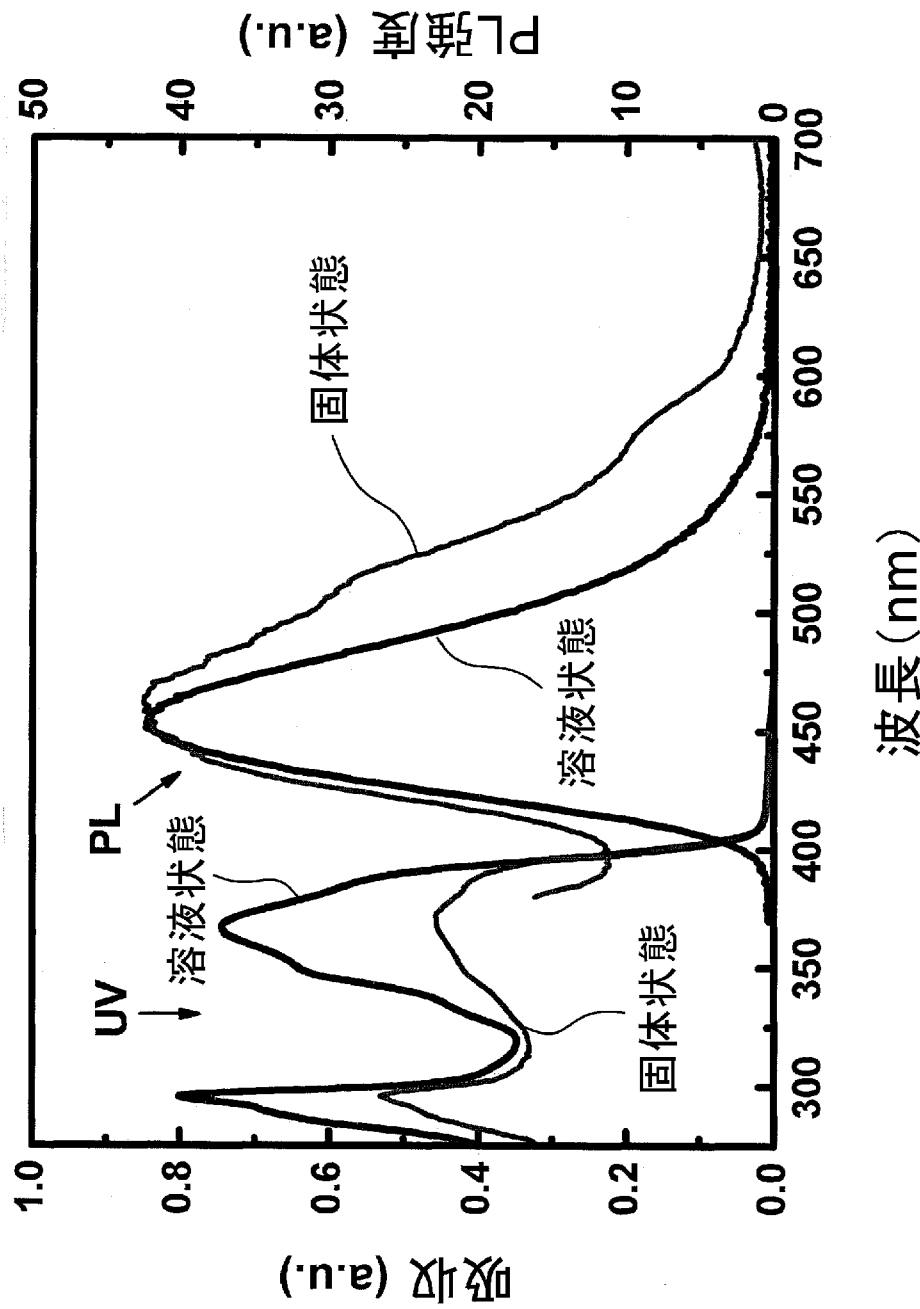
[10] 前記電極間に電圧を印加することにより、前記発光層を白色発光させることを含む請求項9に記載の方法。

- [11] 一対の電極と、該電極間に発光性材料を含む発光層を有する有機EL素子の製造方法であって、
前記発光性材料として請求項1～4のいずれか1項に記載の化合物を使用する、前記製造方法。
- [12] 請求項1～4のいずれか1項に記載の化合物を、一対の電極間に発光性材料を含む発光層を有する有機EL素子において、前記発光性材料として使用する方法。

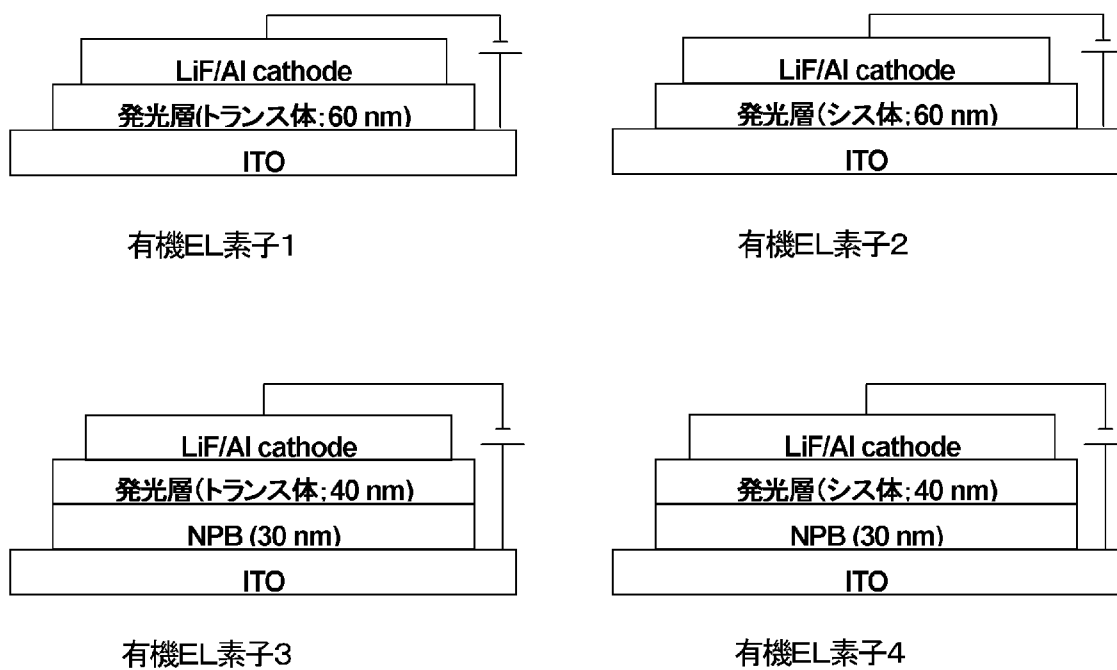
[図1]



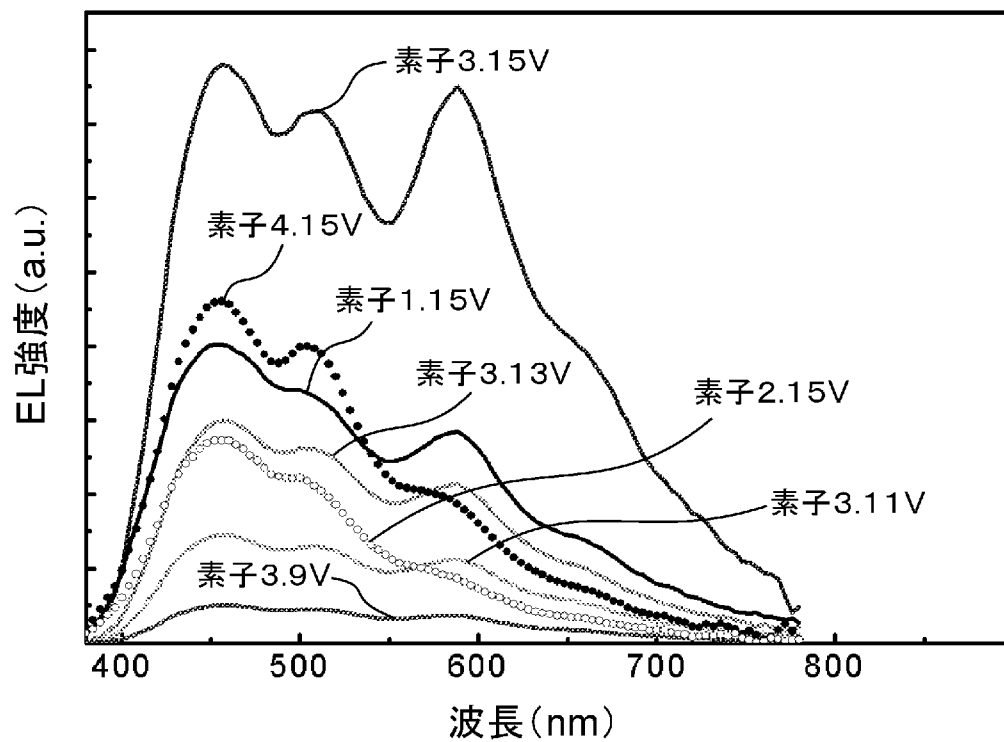
[図2]



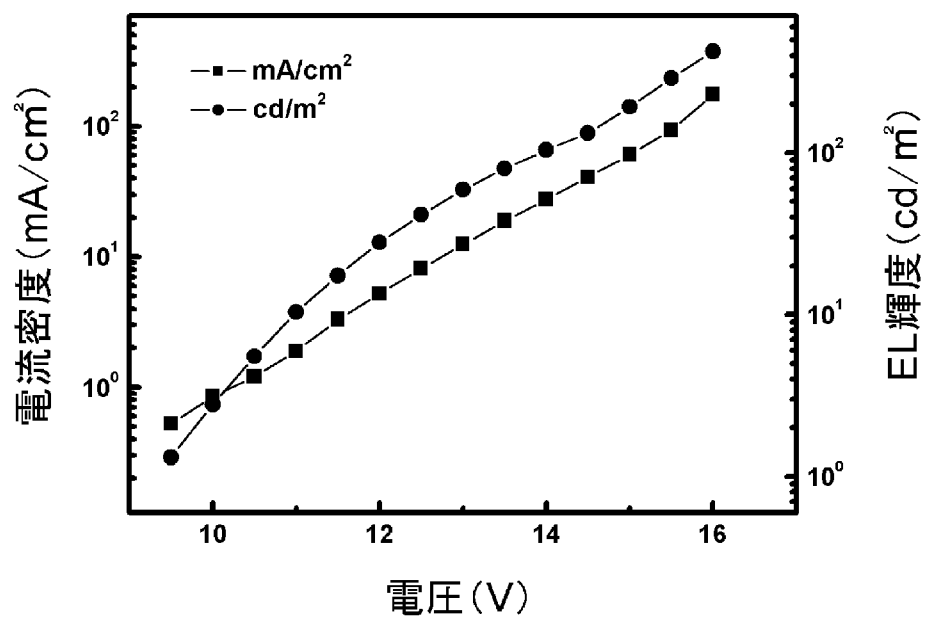
[図3]



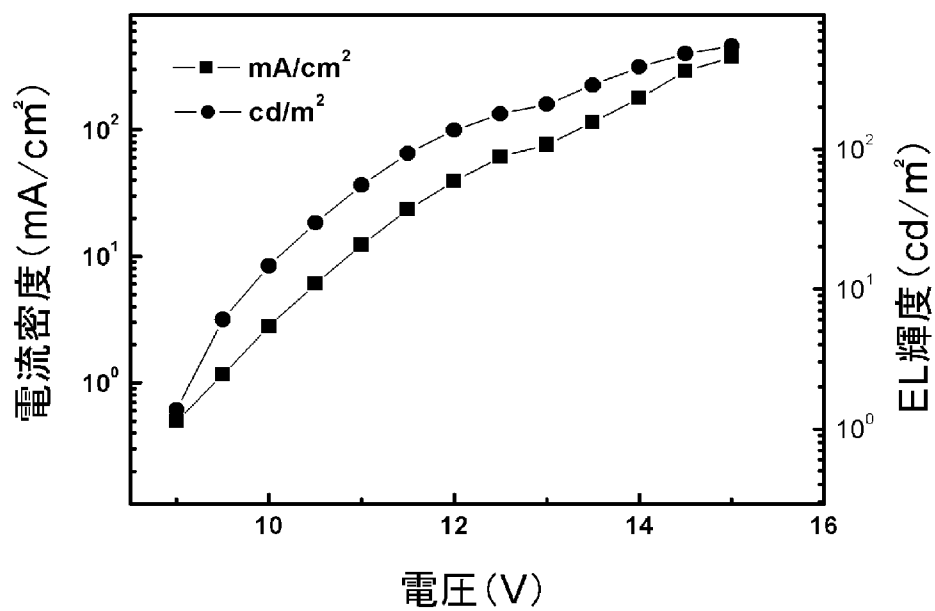
[図4]



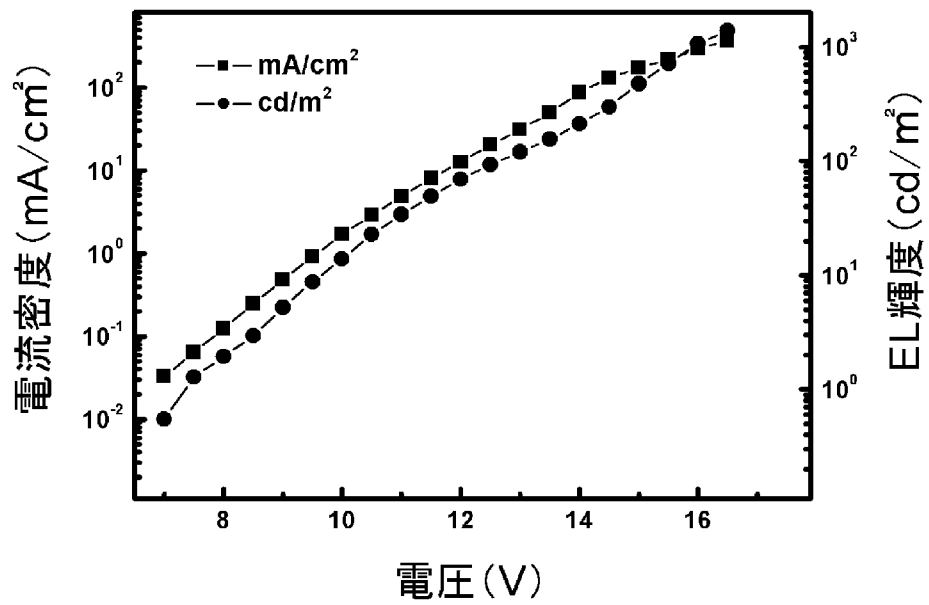
[図5]



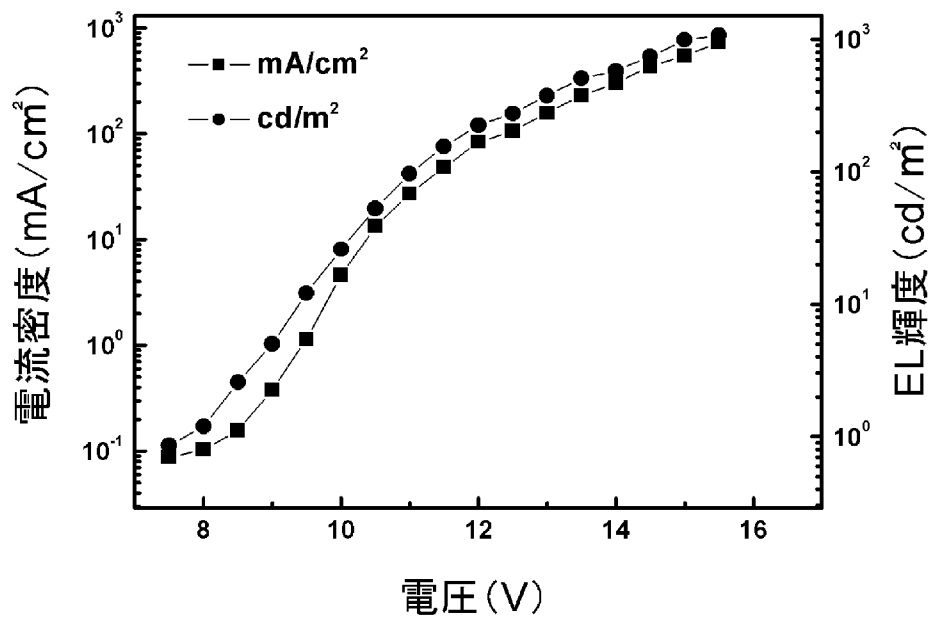
[図6]



[図7]

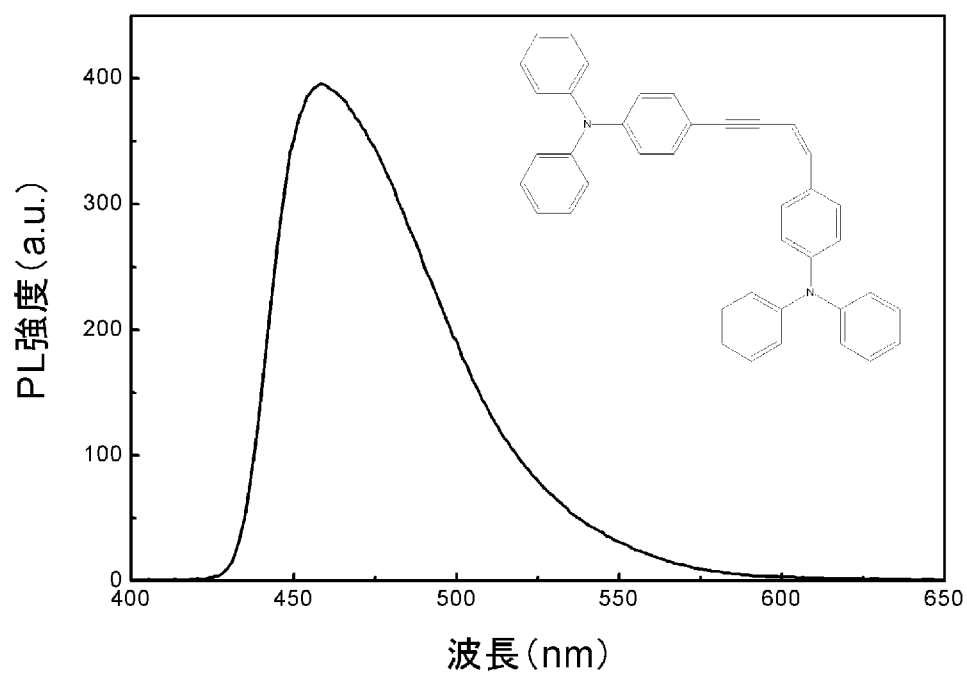


[図8]

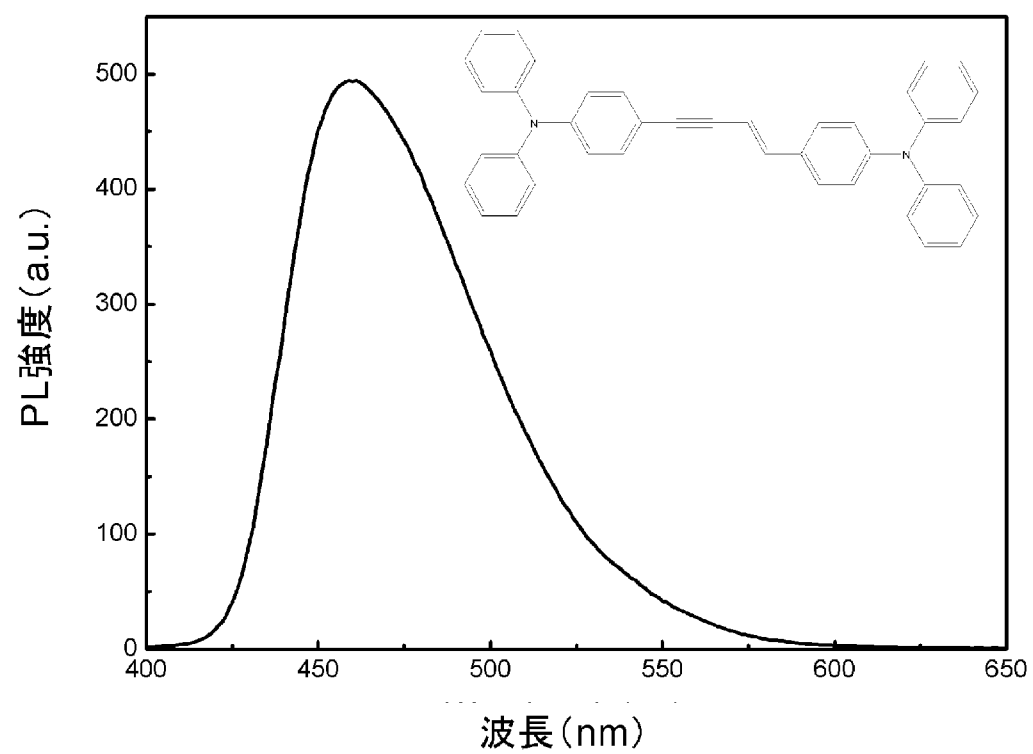


6/6

[図9]



[図10]



PCT

紙面による写し(注意 提出用では有りません)

VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て(規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)) 氏名(姓名)	本国際出願 に関し、 独立行政法人理化学研究所 R I K E N は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のよう に開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1(i)	開示の種類:	刊行物
VIII-5-1(ii)	開示の日付:	2005年 11月 28日 (28.11.2005)
VIII-5-1(iii)	開示の名称:	理研シンポジウム モレキュラー・アンサンブル2005 講演要旨集
VIII-5-1(iv)	開示の場所:	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/323697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C211/54(2006.01)i, C07D209/86(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i,
H01L51/50(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C211/54, C07D209/86, C09K11/06, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-185883 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 02 July, 2004 (02.07.04), (Family: none)	1-12
A	JP 2005-347160 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 15 December, 2005 (15.12.05), (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 December, 2006 (15.12.06)

Date of mailing of the international search report
26 December, 2006 (26.12.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C211/54(2006.01)i, C07D209/86(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C211/54, C07D209/86, C09K11/06, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CA(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-185883 A（東洋インキ製造株式会社）2004.07.02 （ファミリーなし）	1-12
A	JP 2005-347160 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2005.12.15 （ファミリーなし）	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 5 . 1 2 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 2 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉良 優子

4 H

3 0 3 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3443