

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年5月5日(05.05.2011)

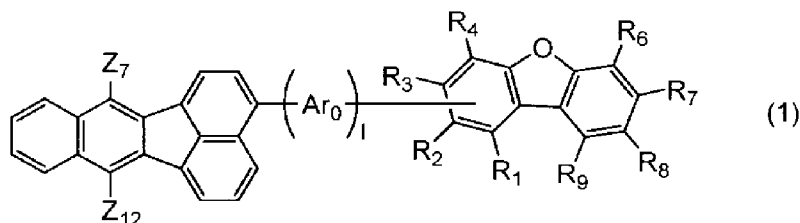
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/052186 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 307/91 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/006317
- (22) 国際出願日: 2010年10月26日(26.10.2010)
- (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 2009-245865 2009年10月26日(26.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 水木由美子 (MIZUKI, Yumiko) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 舟橋正和 (FU-NAHASHI, Masakazu) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺喜平, 外 (WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番 芝信神田ビル3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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FLUORANTHENE COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称: フルオランテン化合物及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) Abstract: A fluoranthene compound represented by general formula (1) [wherein Z_7 and Z_{12} are each aryl or heteroaryl; Ar_0 is a single bond, aryl, or heteroaryl; R_1 to R_4 and R_6 to R_9 are each independently a hydrogen atom, alkyl, cycloalkyl, aryl, heteroaryl, or the like; and I is an integer of 1 to 4].

(57) 要約: 下記式(1)で表されるフルオランテン化合物。[式中、 Z_7 及び Z_{12} は、アリール基又はヘテロアリール基であり、 Ar_0 は、単結合、アリール基又はヘテロアリール基であり、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_6 \sim R_9$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基等であり、 I は、1～4の整数である。]

WO 2011/052186 A1

明 細 書

発明の名称：

フルオランテン化合物及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は、フルオランテン化合物、及びそれを含む有機エレクトロルミネッセンス材料含有溶液、並びにそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。さらに詳しくは、高い発光効率を有し長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子が作製可能なフルオランテン化合物に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）素子は、電界を印加することにより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。このような有機ＥＬ素子は、陽極と陰極とからなる一対の電極と、この電極の間に有機発光媒体を備える。

[0003] 有機発光媒体は、各機能を有する層の積層体によって構成されており、例えば、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び電子注入層をこの順に積層した積層体である。

[0004] 発光層の発光材料として、各色（例えば、赤、緑及び青）で発光する材料が開発されている。例えば、フルオランテン化合物が、青色発光材料として特許文献１及び特許文献２に開示されている。

しかしながら、特許文献１及び特許文献２に開示されているフルオランテン化合物は、発光効率及び寿命の点で十分ではないという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開平１０－１８９２４７号公報

特許文献２：特開２００５－０６８０８７号公報

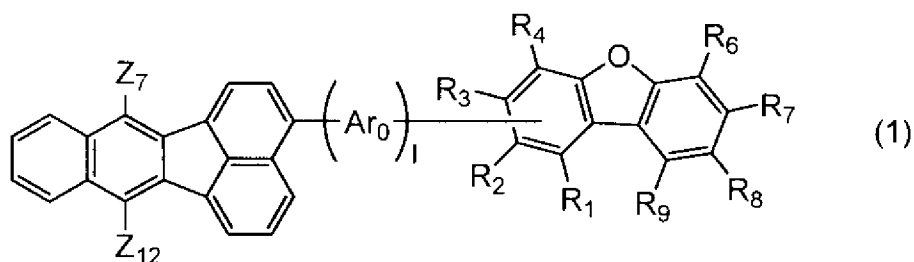
発明の概要

[0006] 本発明は、発光効率が高くかつ寿命が長い有機EL素子が作製可能なフルオランテン化合物を提供することを目的とする。

[0007] 本発明によれば、以下のフルオランテン化合物等が提供される。

1. 下記式（1）で表されるフルオランテン化合物。

[化1]



（式中、 Z_7 及び Z_{12} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。

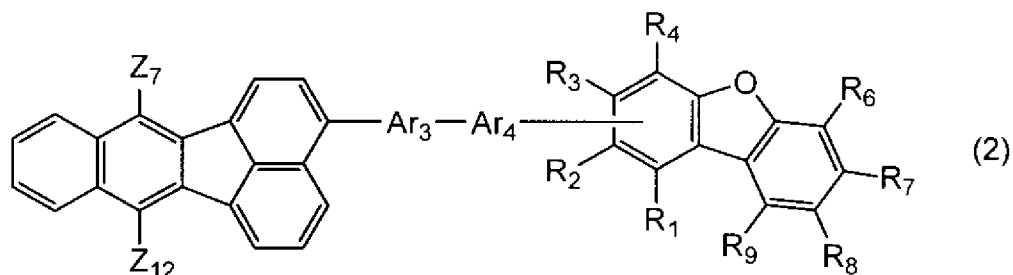
Ar_0 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基であり、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_6 \sim R_9$ のいずれか1つと結合する連結基である。

$R_1 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_9$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、又は置換シリル基であるか、又は R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 、 R_3 と R_4 、 R_6 と R_7 、 R_7 と R_8 、並びに R_8 と R_9 は、それぞれ互いに結合して、飽和もしくは不飽和の環状構造を形成する。前記環状構造はさらに置換基を有してもよい。

l は、1～4の整数であり、 l が2以上の場合、複数の Ar_0 はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに隣接する Ar_0 の置換基同士が架橋してもよい。）

2. 下記式（2）で表される1に記載のフルオランテン化合物。

[化2]



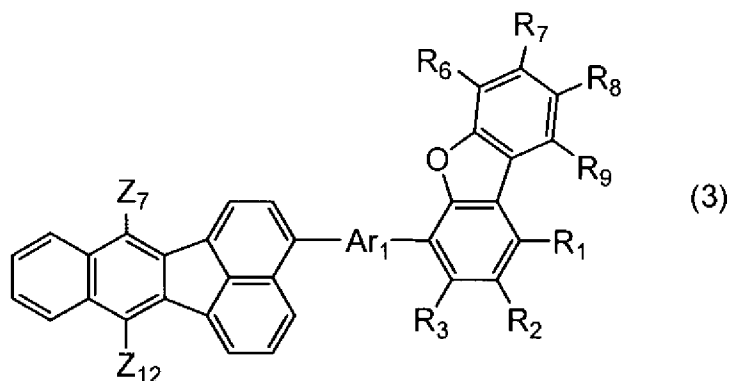
(式中、 Z_7 、 Z_{12} 、 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_9$ は、式(1)と同様である。

Ar_3 及び Ar_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基であり、 Ar_4 は、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_6 \sim R_9$ のいずれか1つと結合する連結基である。

(Ar_3 の置換基と Ar_4 の置換基が架橋してもよい。)

3. 下記式(3)で表される1に記載のフルオランテン化合物。

[化3]

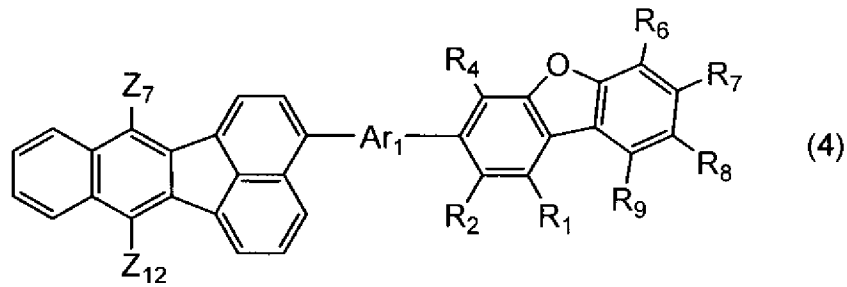


(式中、 Z_7 、 Z_{12} 、 $R_1 \sim R_3$ 、及び $R_6 \sim R_9$ は、式(1)と同様である。

Ar_1 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。)

4. 下記式(4)で表される1に記載のフルオランテン化合物。

[化4]

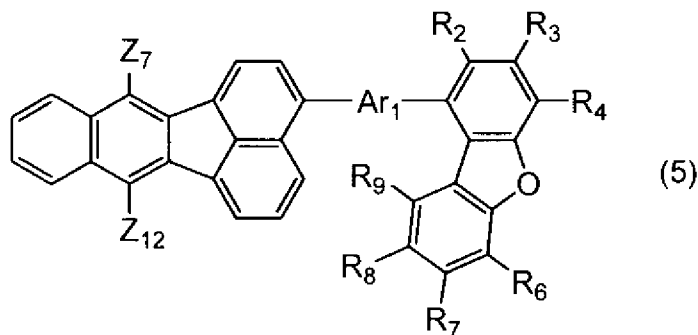


(式中、 Z_7 、 Z_{12} 、 R_1 、 R_2 、 R_4 、及び $R_6 \sim R_9$ は、式(1)と同様である。

Ar_1 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。)

5. 下記式(5)で表される1に記載のフルオランテン化合物。

[化5]

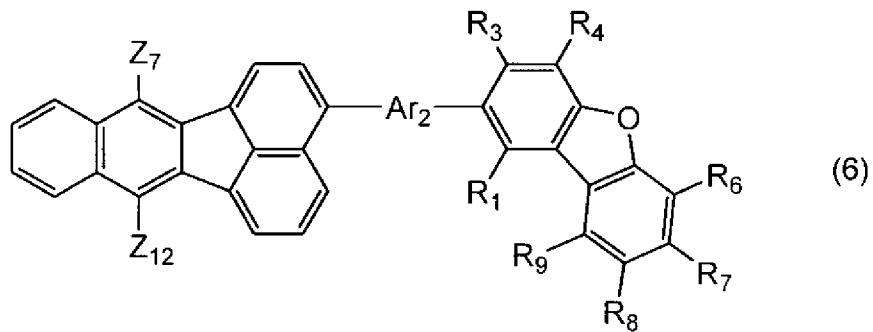


(式中、 Z_7 、 Z_{12} 、 $R_2 \sim R_4$ 、及び $R_6 \sim R_9$ は、式(1)と同様である。

Ar_1 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。)

6. 下記式(6)で表される1に記載のフルオランテン化合物。

[化6]



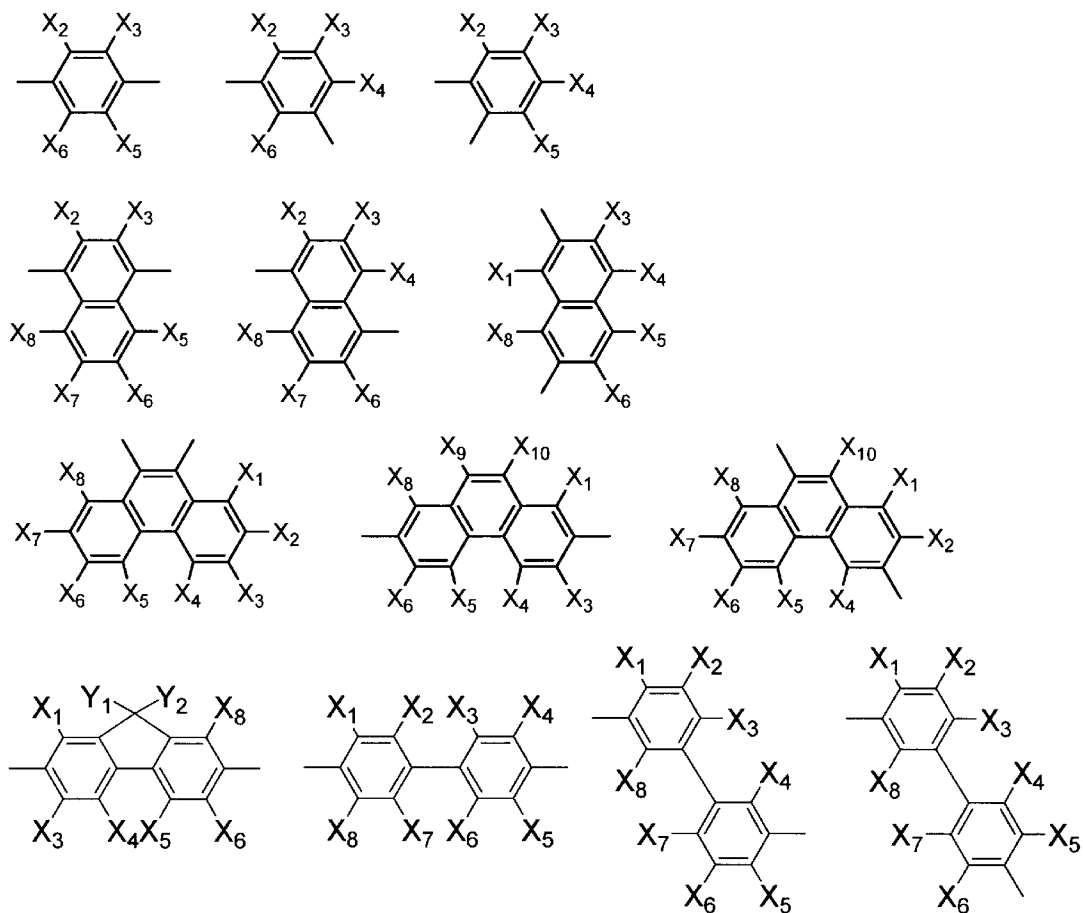
(式中、 Z_7 、 Z_{12} 、 R_1 、 R_3 、 R_4 、及び $R_6 \sim R_9$ は、式(1)と同様である。

Ar_2 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。)

7. Ar_2 が、単結合、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基、又は下記式で表される連結基のいずれかであり、

Ar_2 が単結合の場合、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_9 の少なくとも1つが、アルキル基、シクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、又は置換シリル基である6に記載のフルオランテン化合物。

[化7]



(式中、 $X_1 \sim X_{10}$ 、 Y_1 及び Y_2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、又は置換シリル基である。)

8. Z_7 及び Z_{12} が、それぞれ独立にフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、9, 9'-ジメチルフルオレニル基、ジエチルフルオレニル基、ジプロピルフルオレニル基、ジイソプロピルフルオレニル基、ジブチルフルオレニル基、ジフェニルフルオレニル基、又はフェナントリル基である1~7のいずれかに記載のフルオランテン化合物。

9. 一对の電極間に少なくとも発光層を含む1層又は複数層からなる有機化合物層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記有機化合物層の少なくとも1層が1~8のいずれかに記載のフルオラ

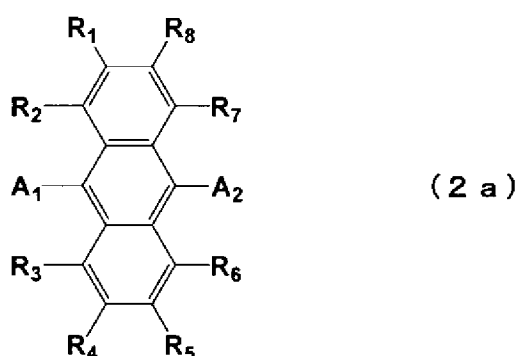
ンテン化合物を少なくとも１種含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

１０．前記発光層が前記フルオランテン化合物を含む９に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

１１．前記発光層中の前記フルオランテン化合物の含有量が０．０１～２０質量％である１０に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

１２．前記発光層が、さらにアントラセン中心骨格を有する下記式（２ａ）で表される化合物を含む１０又は１１に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化８]



（式中、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～２０の芳香族環から誘導される基である。前記芳香族環は１又は２以上の置換基で置換されていてもよい。

前記置換基は、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～５０のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数１～５０のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数３～５０のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数１～５０のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数６～５０のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成原子数５～５０のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の環形成原子数５～５０のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数１～５０のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又はヒドロキシル基である。

前記芳香族環が2以上の置換基で置換されている場合、前記置換基は同一であっても異なってもよく、隣接する置換基同士は互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成していてもよい。

$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又はヒドロキシル基である。)

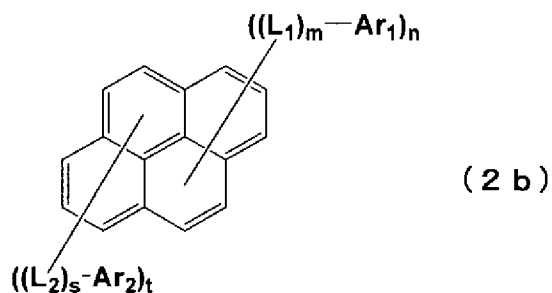
13. A_1 と A_2 が互いに異なる置換基である12に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

14. A_1 及び A_2 の少なくとも1つが、置換もしくは無置換の環形成原子数10～30の縮合環基を有する置換基である12に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

15. 置換もしくは無置換の環形成原子数10～30の縮合環基が、置換もしくは無置換のナフタレン環である14に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

16. 前記発光層が、さらにピレン中心骨格を有する下記式(2b)で表される化合物を含む10又は11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化9]



(式中、 $A r_1$ 及び $A r_2$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基である。

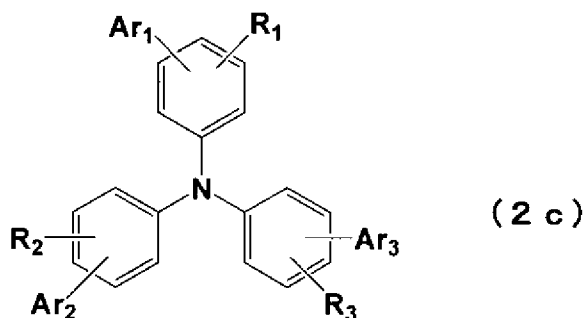
L_1 及び L_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフタレニレン基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基、又は置換もしくは無置換のジベンゾシロリレン基である。

m は0～2の整数、 n は1～4の整数、 s は0～2の整数、 t は0～4の整数である。

L_1 又は $A r_1$ は、ピレンの1～5位のいずれかに結合し、 L_2 又は $A r_2$ はピレンの6～10位のいずれかに結合する。)

17. 前記発光層が、さらにトリフェニルアミン骨格を有する下記式(2c)で表される化合物を含む10又は11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化10]



(式中、 $A r_1$ 、 $A r_2$ 及び $A r_3$ は、それぞれ独立に、アントラセン構造を有する基、フェナントレン構造を有する基、又はピレン構造を有する基である

。

R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基である。）

18. 前記発光層が、さらに下記式(2d)で表される化合物を含む10又は11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化11]



(式中、 Ar_{11} 、 Ar_{21} 及び Ar_{31} は、それぞれ独立に、環形成炭素数6～50のアリール基である。

前記アリール基は1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

Ar_{11} 、 Ar_{21} 、 Ar_{31} 及びこれらのアリール基が有する置換基の少なくとも1つは、環形成炭素数10～20の縮環アリール構造又は環形成炭素数6～20の縮環ヘテロアリール構造を有する。

Ar は、芳香族環又は複素芳香環から誘導される3価の基である。）

19. 有機エレクトロルミネッセンス材料である1～8のいずれかに記載のフルオランテン化合物、及び溶媒とを含有する有機エレクトロルミネッセンス材料含有溶液。

20. 前記有機エレクトロルミネッセンス材料が、ホスト材料及びドーパント材料とを含み、

前記ドーパント材料が、1～8のいずれかに記載のフルオランテン化合物であり、

前記ホスト材料が、12の式(2a)で表される化合物、16の式(2b)で表される化合物、17の式(2c)で表される化合物、及び18の式(2d)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種である19に記載の有機エレクトロルミネッセンス材料含有溶液。

[0008] 本発明によれば、発光効率が高くかつ寿命が長い有機EL素子が作製可能

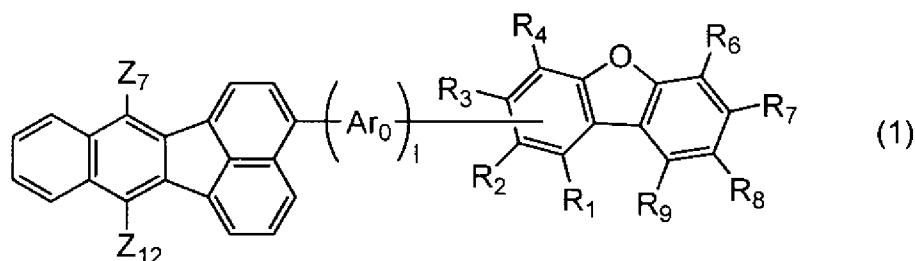
なフルオランテン化合物を提供することができる。

また、本発明によれば、発光効率が高くかつ寿命が長い有機EL素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明のフルオランテン化合物は、下記式(1)で表される。

[化12]



式中、 Z_7 及び Z_{12} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。

Ar_0 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基であり、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_6 \sim R_9$ のいずれか1つと結合する連結基である。尚、 Ar_0 と結合する $R_1 \sim R_4$ 及び $R_6 \sim R_9$ のいずれか1つが水素の場合、 Ar_0 とジベンゾフラン骨格との結合は単結合である。

$R_1 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_9$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、又は置換シリル基であるか、又は R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 、 R_3 と R_4 、 R_6 と R_7 、 R_7 と R_8 、並びに R_8 と R_9 は、それぞれ互いに結合して、飽和もしくは不飽和の環状構造を形成する。前記環状構造はさらに置換基を有してもよい。

l は、1～4の整数であり、 l が2以上の場合、複数の Ar_0 はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに隣接する Ar_0 の置換基同士が架橋してもよい。

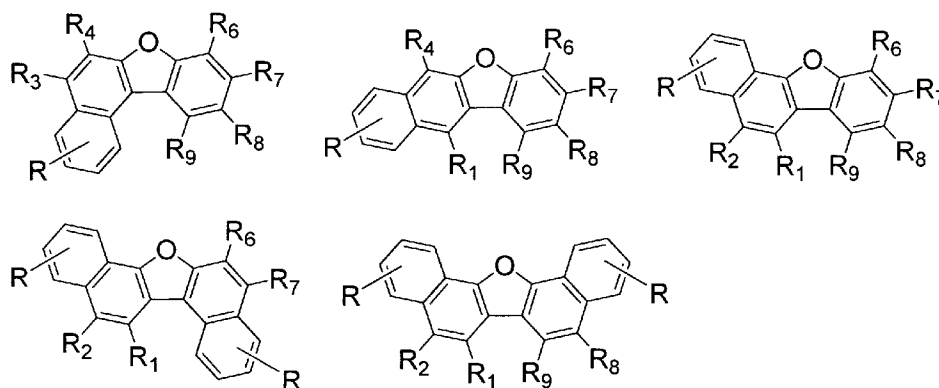
[0010] 従来知られているベンゾフルオランテン化合物では、発光に主に関与するベンゾフルオランテン骨格は共役長が長く、且つ平面性が高いのでスタッキングしやすく、それが発光効率の低下を招いているおそれがある。

これに対して本発明のフルオランテン化合物では、ベンゾフルオランテン骨格周辺に酸素原子を有するジベンゾフラン骨格を導入することによってスタッキングによる会合防止に効果があり、発光効率を向上させているものと考えられる。

[0011] 上述の通り、ジベンゾフラン部の R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 、 R_3 と R_4 、 R_6 と R_7 、 R_7 と R_8 、並びに R_8 と R_9 は、それぞれ互いに結合して、飽和もしくは不飽和の環状構造を形成してもよい。

当該環状構造としては、以下が例示できる。

[化13]

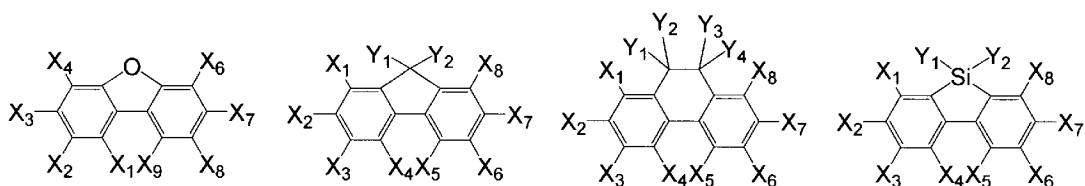


式中、 R は、水素原子、フッ素原子、置換シリル基、シアノ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、アルキル基又はシクロアルキル基である。

[0012] また、 A_{r0} が2以上の場合、互いに隣接する A_{r0} は、互いに同じでも異なってもよく、また A_{r0} 同士がいずれかの置換基を介して架橋してもよく、 A_{r0} の置換基同士が架橋してもよい。

例えば1が2であり、2つの A_{r0} が共にフェニレン基である場合、上記架橋構造として、以下が例示できる。

[化14]

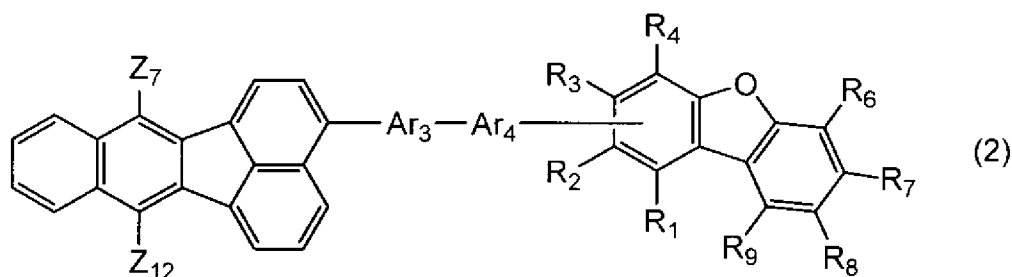


式中、 $X_1 \sim X_9$ 、及び $Y_1 \sim Y_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、置換シリル基、シアノ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、アルキル基又はシクロアルキル基であり、ベンゾフルオランテン骨格、又は $R_1 \sim R_4$ 及び $R_6 \sim R_9$ のいずれかとは、 $X_1 \sim X_9$ 、及び $Y_1 \sim Y_4$ において結合する。

尚、ベンゾフルオランテン骨格、又は $R_1 \sim R_4$ 及び $R_6 \sim R_9$ のいずれか1つとの結合に用いられる $X_1 \sim X_9$ 及び $Y_1 \sim Y_4$ が水素原子の場合、ベンゾフルオランテン骨格、又は $R_1 \sim R_4$ 及び $R_6 \sim R_9$ のいずれか1つとの結合は単結合である。また、 $X_1 \sim X_9$ 及び $Y_1 \sim Y_4$ と結合する $R_1 \sim R_4$ 及び $R_6 \sim R_9$ のいずれか1つが水素の場合、 $A r_0$ とジベンゾフラン骨格との結合は単結合である。

[0013] 式(1)で表されるフルオランテン化合物は、好ましくは下記式(2)、(3)、(4)、(5)又は(6)で表されるフルオランテン化合物である。

[0014] [化15]



式中、 Z_7 、 Z_{12} 、 $R_1 \sim R_4$ 、及び $R_6 \sim R_9$ は、式(1)と同様である。

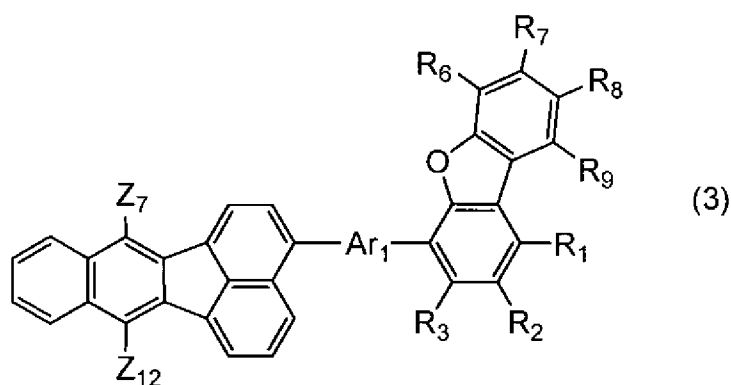
$A r_3$ 及び $A r_4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の

ヘテロアリール基であり、 Ar_4 は、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_6 \sim R_9$ のいずれか1つと結合する連結基である。

Ar_3 と Ar_4 がいずれかの置換基を介して架橋してもよく、 Ar_3 の置換基と Ar_4 の置換基が架橋してもよい。

尚、 Ar_3 と Ar_4 が Ar_3 と Ar_4 が形成する架橋構造と結合する $R_1 \sim R_4$ 及び $R_6 \sim R_9$ のいずれか1つが水素の場合、架橋構造とジベンゾフラン骨格との結合は単結合である。

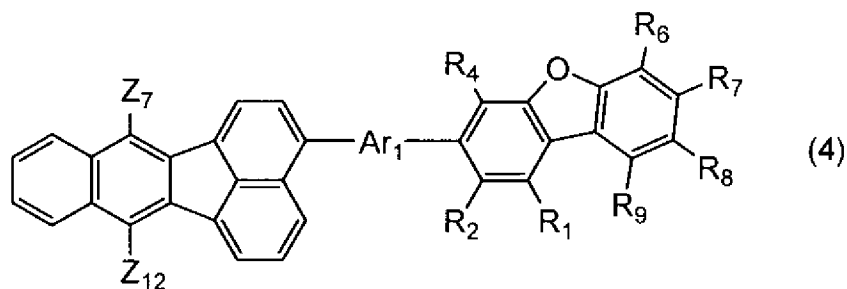
[0015] [化16]



式中、 Z_7 、 Z_{12} 、 $R_1 \sim R_3$ 、及び $R_6 \sim R_9$ は、式(1)と同様である。

Ar_1 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。

[0016] [化17]

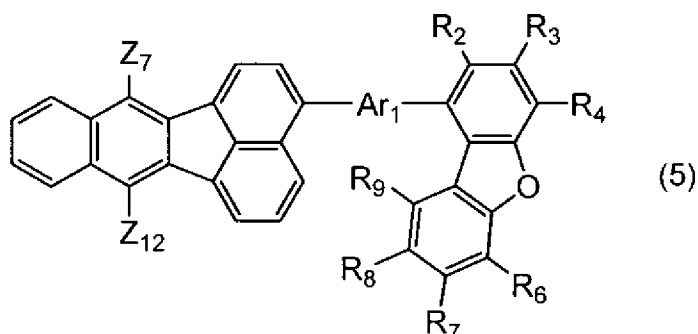


式中、 Z_7 、 Z_{12} 、 R_1 、 R_2 、 R_4 、及び $R_6 \sim R_9$ は、式(1)と同様である。

Ar_1 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール

基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。

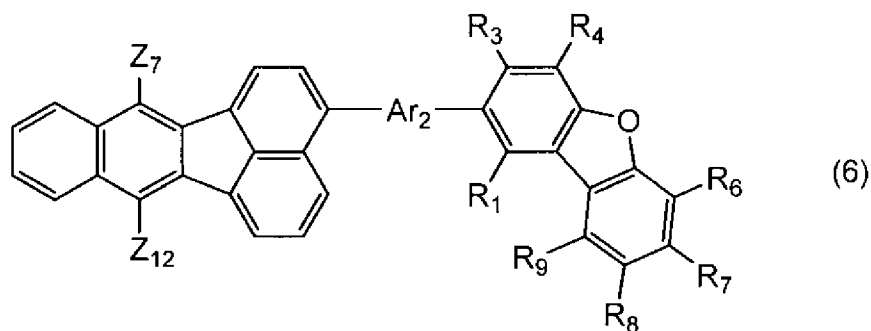
[0017] [化18]



式中、 Z_7 、 Z_{12} 、 $R_2 \sim R_4$ 、及び $R_6 \sim R_9$ は式(1)と同様である。

Ar_1 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。

[0018] [化19]



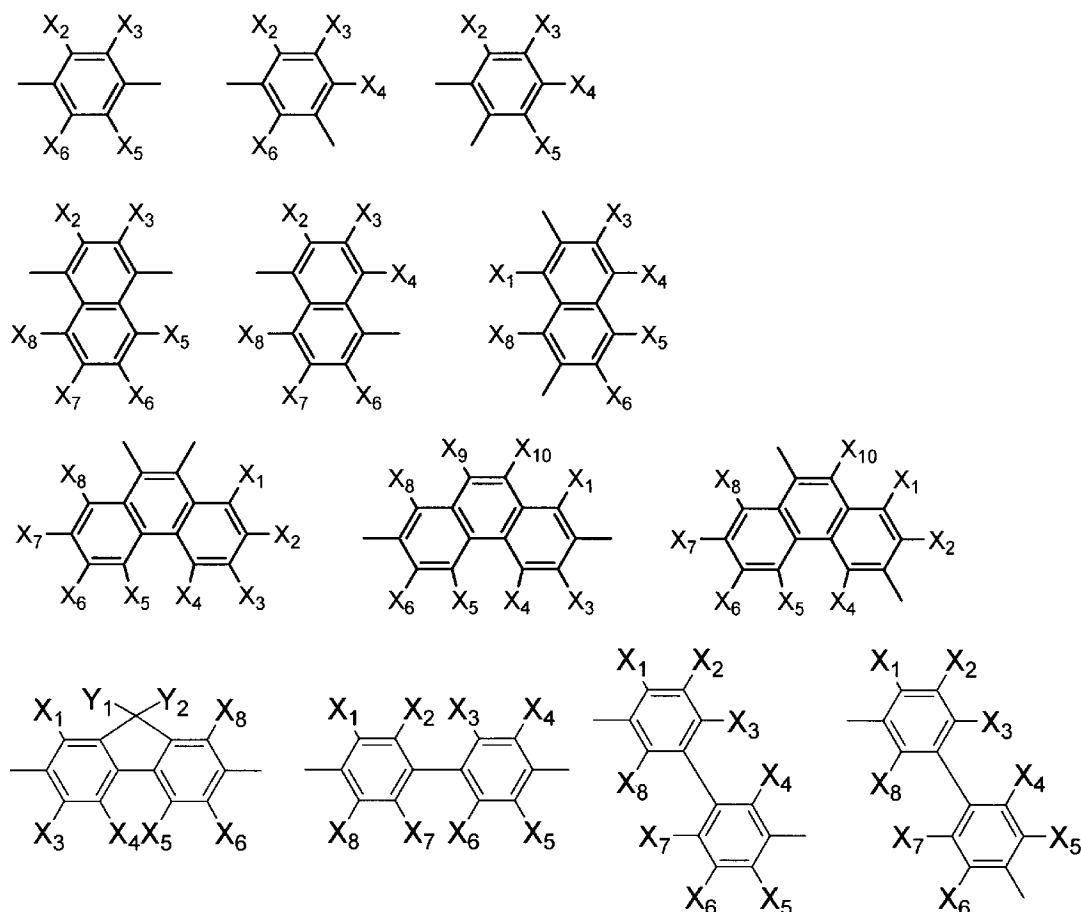
式中、 Z_7 、 Z_{12} 、 R_1 、 R_3 、 R_4 、及び $R_6 \sim R_9$ は、式(1)と同様である。

Ar_2 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。

[0019] 上記式(6)で表されるフルオランテン化合物は、好ましくは Ar_2 が、単結合、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基、又は下記式で表される連結基のいずれかであり、 Ar_2 が単結合の場合、 R_1 、

R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_9 の少なくとも1つが、アルキル基、シクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、又は置換シリル基である。

[化20]



式中、 $X_1 \sim X_{10}$ 、 Y_1 及び Y_2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、置換シリル基、シアノ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、アルキル基又はシクロアルキル基である。また、符号を有さない結合線は、フルオランテン骨格又はジベンゾフラン骨格との単結合を示す。

[0020] 式(6)で表されるフルオランテン化合物の A_{r2} が単結合であり、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_9 の少なくとも1つが、置換のアリール基、置換のヘテロアリール基、又は置換シリル基である場合において、これら置換基がさらに有する置換基は、好ましくは置換シリル基、アルキル基、シク

ロアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基である。

[0021] 以下、本発明のフルオランテン化合物の各置換基について説明する。

尚、本発明において、「アリール基」は、「芳香族化合物から水素原子を除くことにより導かれる基」を意味し、1価のアリール基のみならず、2価である「アリーレン基」等も含む。「ヘテロアリール基」についても同様である。

また、本発明において、「水素原子」は、重水素原子及び三重水素原子も含む。

[0022] Z_7 、 Z_{12} 及び $A_{r0} \sim A_{r4}$ の置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基は、好ましくは置換もしくは無置換の環形成炭素数5～20のアリール基であり、より好ましくは置換もしくは無置換の環形成炭素数5～14のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、ベンズアントリル基、ピレニル基、クリセニル基、フルオレニル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、ジエチルフルオレニル基、ジプロピルフルオレニル基、ジイソプロピルフルオレニル基、ジブチルフルオレニル基、ジフェニルフルオレニル基、ビフェニル基、トリフェニレリル基等が挙げられ、好ましくはフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ビフェニル基、及び9,9-ジメチルフルオレニル基である。

[0023] Z_7 、 Z_{12} 及び A_{r0} の置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基としては、好ましくは置換もしくは無置換の環形成原子数5～20のヘテロアリール基であり、より好ましくは置換もしくは無置換の環形成原子数5～14のヘテロアリール基であり、例えばピロリル基、ピラジニル基、ピリジニル基、インドリル基、イソインドリル基、フリル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基、カルバゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、オキサジアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、チオフェニル基、ベンゾチ

オフェニル基、ジベンゾチオフェニル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラロジニル基、ピペリジニル基等が挙げられ、好ましくはピラジニル基、ピリジニル基、キノリル基、イソキノリル基、ジベンゾフラニル基、及びベンゾオキサゾリル基である。

[0024] $R_1 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_9$ 、 $X_1 \sim X_{10}$ 及び $Y_1 \sim Y_4$ の置換もしくは無置換のアリール基としては、上述の置換もしくは無置換の環形成炭素数 5 ～ 50 のアリール基と同様の置換基が挙げられる。

また、 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_9$ 、 $X_1 \sim X_{10}$ 及び $Y_1 \sim Y_4$ の置換もしくは無置換のヘテロアリール基としては、上述の置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 50 のヘテロアリール基と同様の置換基が挙げられる。

[0025] $R_1 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_9$ 、 $X_1 \sim X_{10}$ 及び $Y_1 \sim Y_4$ のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基等が挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

[0026] $R_1 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_9$ 、 $X_1 \sim X_{10}$ 及び $Y_1 \sim Y_4$ のシクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられ、好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基である。

[0027] $R_1 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_9$ 、 $X_1 \sim X_{10}$ 及び $Y_1 \sim Y_4$ の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリイソプロピルシリル基等が挙げられ、好ましくはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基である。

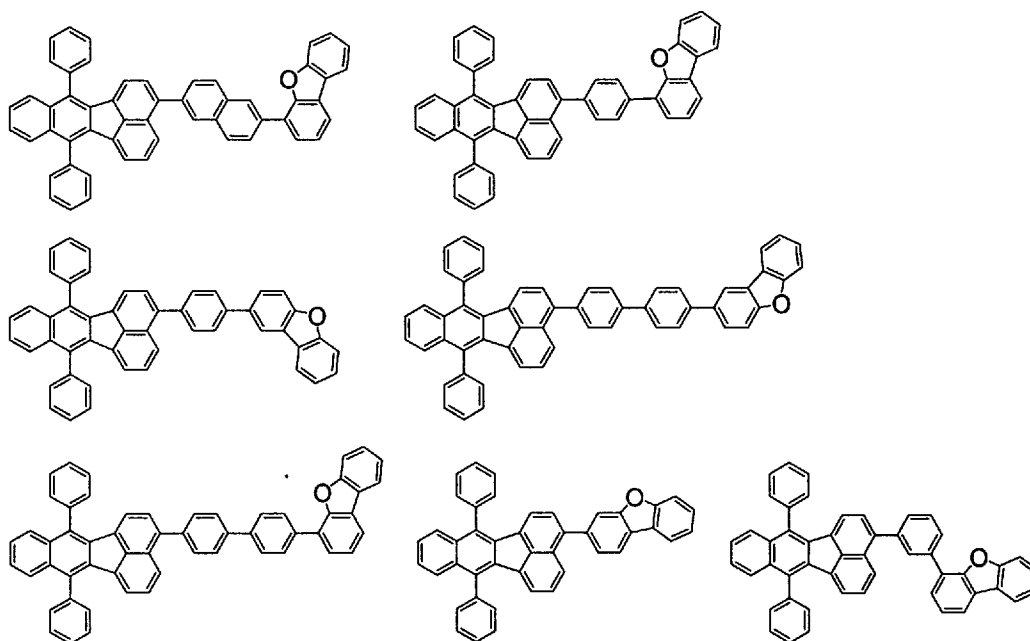
[0028] 上述のフルオランテン化合物の置換基にさらに置換する置換基（例えば、

置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基の置換基があり、
「置換または無置換」との表現における全ての置換基に適用される) として
は、例えばフッ素原子、置換シリル基、シアノ基、置換もしくは無置換のア
リール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、アルキル基、シクロア
ルキル基等が挙げられ、好ましくは置換シリル基、置換もしくは無置換のア
リール基、アルキル基、シクロアルキル基である。(置換が循環する)

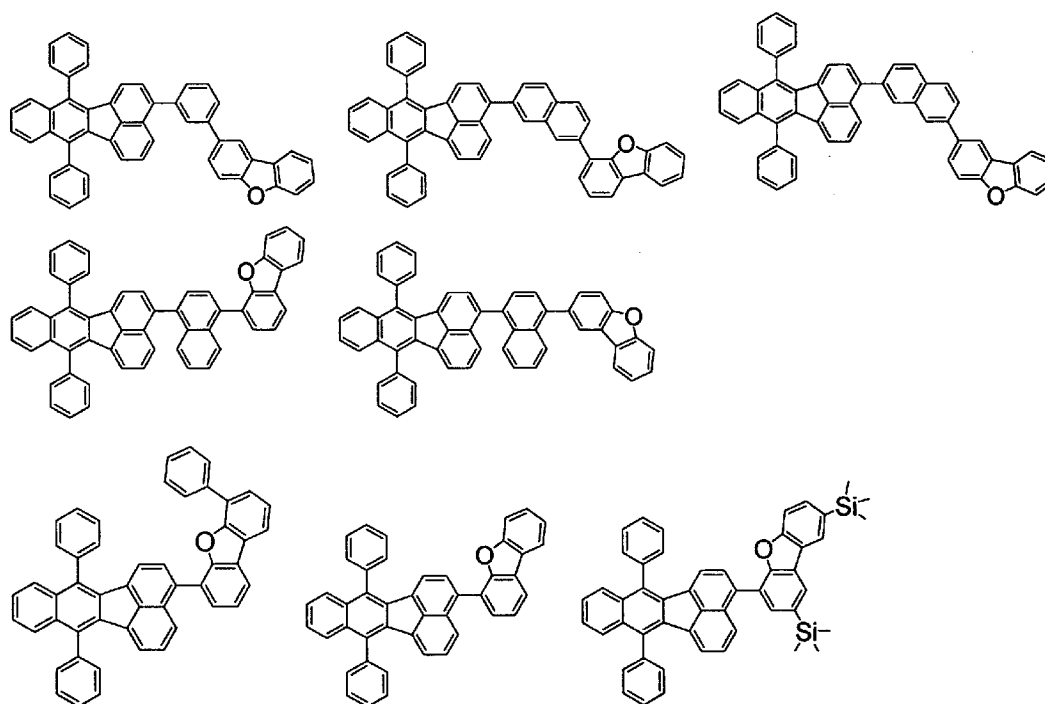
これら置換基の具体例は、上述の通りである。

[0029] 以下に本発明のフルオランテン化合物の具体例を示す。

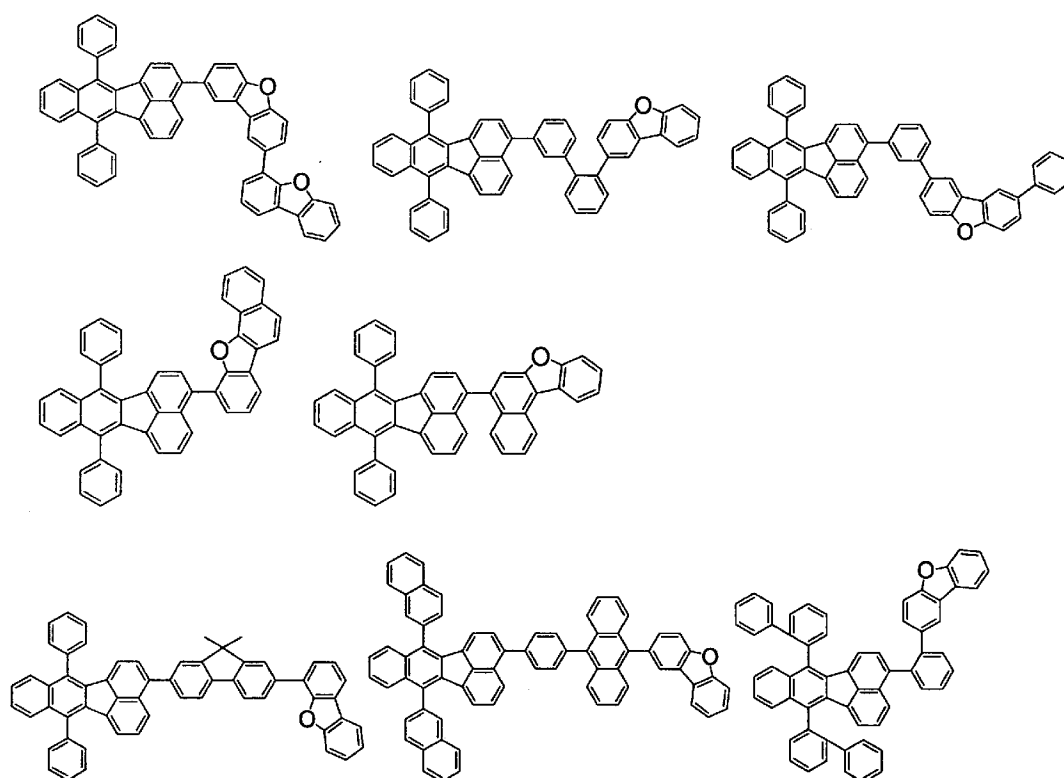
[化21]



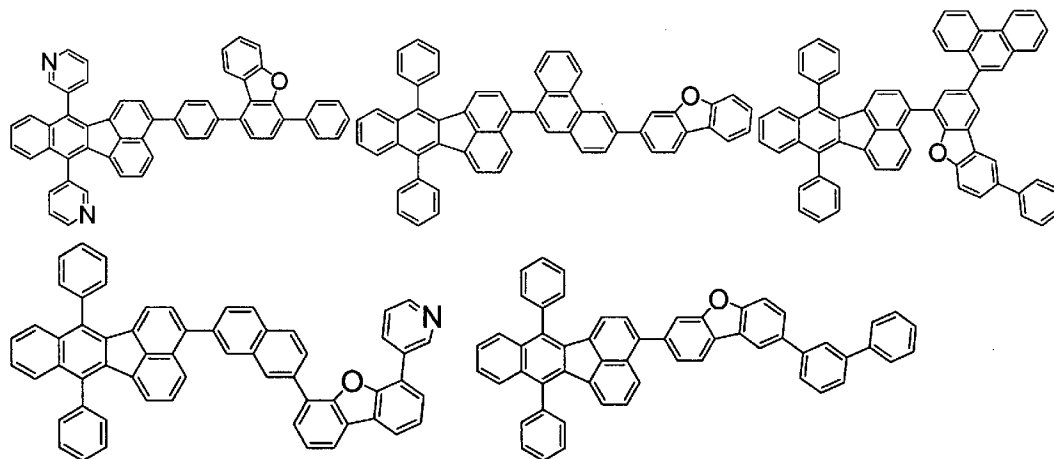
[化22]



[化23]



[1724]



[0030] 本発明のフルオランテン化合物は、例えばJ. Org. Chem. , 55, 4190, (1990)、J. Org. Chem. , 68, 883, (2003)や、炭素-炭素結合生成反応（鈴木、熊田-玉尾、S t i l l、園頭反応等）と環化反応により合成することができる。

[0031] 本発明のフルオランテン化合物は、有機ＥＬ素子用材料として用いると好ましく、有機ＥＬ素子用発光材料、特にドーピング材料として用いるとさらに好ましい。

[0032] 本発明の有機ＥＬ素子は、一対の電極に少なくとも発光層を含む１層又は複数層からなる有機化合物層が挟持されている有機エレクトロルミネセンス素子において、上記有機化合物層の少なくとも１層が、本発明のフルオランテン化合物を含む。

本発明の有機ＥＬ素子においては、好ましくは発光層がフルオランテン化合物を含み、発光層中に本発明のフルオランテン化合物が０．１～２０重量％含有されていると好ましく、０．５～２０重量％含有されているとさらに好ましく、１～１８重量％含有されていると特に好ましく、２．５～１５重量％含有されていると最も好ましい。

本発明のフルオランテン化合物を含む有機ＥＬ素子用材料を用いた有機ＥＬ素子は青色発光することができる。

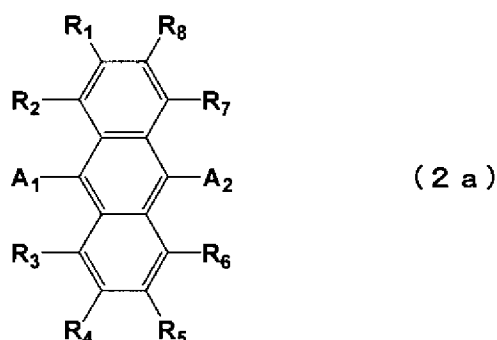
[0033] 本発明のフルオランテン化合物を有機EL素子の発光材料として用いる場

合、発光層がフルオランテン化合物を少なくとも１種と下記式（２ a）、（２ b）、（２ c）及び（２ d）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種とを含むと好ましく、下記式（２ a）、（２ b）、（２ c）及び（２ d）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種がホスト材料であると好ましい。

[0034] 以下、式（２ a）、（２ b）、（２ c）及び（２ d）で表される化合物について説明する。

一般式（２ a）

[化25]



[0035] 式（２ a）中、A₁及びA₂は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数６～２０の芳香族環から誘導される基である。前記芳香族環は１又は２以上の置換基で置換されていてもよい。前記置換基は置換もしくは無置換の核炭素数６～５０のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数１～５０のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数３～５０のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数１～５０のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数６～５０のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数５～５０のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数５～５０のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数１～５０のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基及びヒドロキシル基から選ばれる。前記芳香族環が２以上の置換基で置換されている場合、前記置換基は同一であっても異なってもよく、隣接

する置換基同士は互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成していてもよい。

$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基及びヒドロキシル基から選ばれる。

[0036] 一般式(2a)は、前記 A_1 と A_2 とが異なる基であると好ましい。

前記一般式(2a)において、 A_1 と A_2 の少なくとも1つは、置換もしくは無置換の核原子数10～30の縮合環基を有する置換基であると好ましい。

前記置換もしくは無置換の核原子数10～30の縮合環基が置換もしくは無置換のナフタレン環であると好ましい。

[0037] 一般式(2a)における $R_1 \sim R_8$ 及び前記芳香族環の置換基の置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基及びアリールチオ基は、それぞれ $-OY'$ 及び $-SY''$ と表され、 Y' 及び Y'' としては、前記 $R_1 \sim R_8$ 及び前記芳香族環の置換基の置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基と同様の例が挙げられる。

一般式(2a)における $R_1 \sim R_8$ 及び前記芳香族環の置換基の置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基は $-COOZ$ と表され、 Z としては、前記 $R_1 \sim R_8$ 及び前記芳香族環の置換基の置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基と同様の例が挙げられる。

[0038] 一般式(2a)における $R_1 \sim R_8$ 及び前記芳香族環の置換基のシリル基と

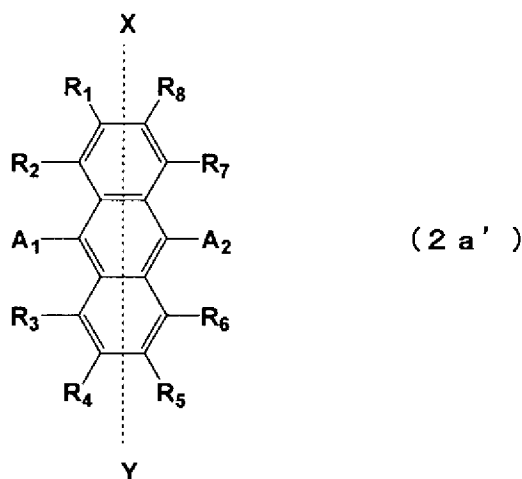
しては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

一般式（2 a）における $R_1 \sim R_8$ 及び前記芳香族環の置換基のハロゲン原子としては、フッ素等が挙げられる。

前記 $R_1 \sim R_8$ 及び前記芳香族環の置換基の示す基における置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基、アラルキル基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基等が挙げられる。

[0039] 一般式（2 a）で表されるアントラセン誘導体は下記一般式（2 a'）に示す構造を有する化合物であると好ましい。

[化26]



式（2 a'）中、 A_1 及び A_2 、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、一般式（2 a）と同じであり、同様の具体例が挙げられる。

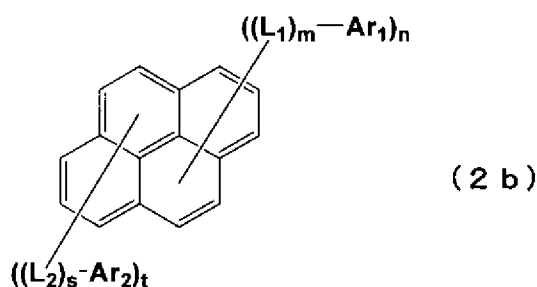
ただし、一般式（2 a'）において、中心のアントラセンの9位及び10位に、該アントラセン上に示すX-Y軸に対して対称型となる基が結合する場合はない。

[0040] 本発明の有機EL素子に用いられる一般式（2 a）で表されるアントラセン誘導体の具体例としては、特開2004-356033号公報[0043

〕～〔 0 0 6 3 〕に示されている分子中にアントラセン骨格を2個有するものや、国際公開第2 0 0 5 / 0 6 1 6 5 6号パンフレットの2 7 ～ 2 8 ページに示されているアントラセン骨格を1個有する化合物等、公知の各種アントラセン誘導体を挙げるることができる。

[0041] 一般式 (2 b)

[化27]



式 (2 b) 中、 $A r_1$ 及び $A r_2$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 5 0 のアリール基である。

L_1 及び L_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフタレニレン基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基、及び置換もしくは無置換のジベンゾシロリレン基から選ばれる。

m は 0 ～ 2 の整数、 n は 1 ～ 4 の整数、 s は 0 ～ 2 の整数、 t は 0 ～ 4 の整数である。

また、 L_1 又は $A r_1$ はピレンの 1 ～ 5 位のいずれかに結合し、 L_2 又は $A r_2$ はピレンの 6 ～ 1 0 位のいずれかに結合する。

[0042] 一般式 (2 b) における L_1 及び L_2 は、好ましくは置換もしくは無置換のフェニレン基及び置換もしくは無置換のフルオレニレン基から選ばれる。

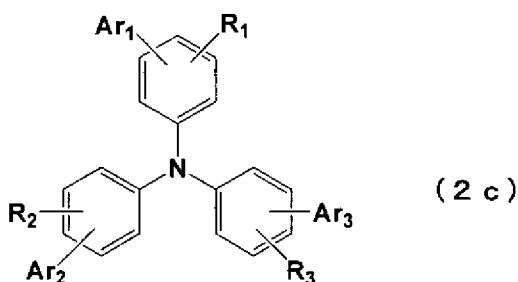
また、この置換基としては、前記芳香族基で挙げたものと同様のものが挙げられる。

一般式 (2 b) における m は、好ましくは 0 ～ 1 の整数である。一般式 (2 b) における n は、好ましくは 1 ～ 2 の整数である。一般式 (2 b) における s は、好ましくは 0 ～ 1 の整数である。

一般式 (2 b) における t は、好ましくは 0 ～ 2 の整数である。

[0043] 一般式 (2c)

[化28]



式 (2c) 中、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 は、それぞれ独立に、アントラセン構造を有する基、フェナントレン構造を有する基、ペリレン構造を有する基及びピレン構造を有する基から選ばれる。

R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

[0044] 一般式 (2c) における Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 は、好ましくは置換もしくは無置換のアントリルフェニル基、アントリル基、フェナントレニル基、ペリレニル基及びピレニル基から選ばれ、より好ましくはアルキル置換もしくは無置換のアントリルフェニル基、フェナントリル基及びピレニル基から選ばれ、特に好ましくはピレニル基及びフェナントリル基から選ばれる。

[0045] 一般式 (2c) における R_1 、 R_2 及び R_3 としては、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは炭素数 1～20、特に好ましくは炭素数 1～10 であり、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2～30、より好ましくは炭素数 2～20、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等が挙げられる）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2～30、より好ましくは炭素数 2～20、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる）、アリール基（好ましくは炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチル、アントラニル等が

挙げられる)、アミノ基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ等が挙げられる)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシ等が挙げられる)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ等が挙げられる)、ヘテロアリールオキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばピリジルオキシ、ピラジルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシ等が挙げられる)、アシル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等が挙げられる)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニル等が挙げられる)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等が挙げられる)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等が挙げられる)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等が挙げられる)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素

数 7 ～ 20、特に好ましくは炭素数 7 ～ 12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ等が挙げられる）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1 ～ 30、より好ましくは炭素数 1 ～ 20、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等が挙げられる）、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0 ～ 30、より好ましくは炭素数 0 ～ 20、特に好ましくは炭素数 0 ～ 12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等が挙げられる）、カルバモイル基（好ましくは炭素数 1 ～ 30、より好ましくは炭素数 1 ～ 20、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられる）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ～ 30、より好ましくは炭素数 1 ～ 20、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等が挙げられる）、アリールチオ基（好ましくは炭素数 6 ～ 30、より好ましくは炭素数 6 ～ 20、特に好ましくは炭素数 6 ～ 12 であり、例えばフェニルチオ等が挙げられる）、ヘテロアリールチオ基（好ましくは炭素数 1 ～ 30、より好ましくは炭素数 1 ～ 20、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオ等が挙げられる）、スルホニル基（好ましくは炭素数 1 ～ 30、より好ましくは炭素数 1 ～ 20、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばメシル、トシル等が挙げられる）、スルフィニル基（好ましくは炭素数 1 ～ 30、より好ましくは炭素数 1 ～ 20、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる）、ウレイド基（好ましくは炭素数 1 ～ 30、より好ましくは炭素数 1 ～ 20、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数 1 ～ 30、より好ましくは炭素数 1 ～ 20、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる）、ヒド

ロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる）、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、複素環基（好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは炭素数 1～12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル等が挙げられる）、置換もしくは無置換のシリル基（好ましくは炭素数 3～40、より好ましくは炭素数 3～30、特に好ましくは炭素数 3～24 であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる）等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。

一般式（2c）における置換基 R_1 、 R_2 及び R_3 は、好ましくはアルキル基及びアリール基から選ばれる。

[0046] 本発明の有機 EL 素子に用いられる一般式（2c）で表されるアミン誘導体の具体例としては、特開 2002-324678 号公報 [0079]～[0083] に示されているアミン誘導体等の公知の各種アミン誘導体を挙げることができる。

[0047] 一般式（2d）

[化29]



式（2d）中、 Ar_{11} 、 Ar_{21} 及び Ar_{31} は、それぞれ独立に、核炭素数 6～50 のアリール基を表す。前記アリール基は 1 又は 2 以上の置換基で置換されていてもよい。

Ar_{11} 、 Ar_{21} 、 Ar_{31} 及びこれらのアリール基が有する置換基の少なくとも 1 つは核炭素数 10～20 の縮環アリール構造又は核炭素数 6～20 の縮環ヘテロアリール構造を有する。

A_rは芳香族環又は複素芳香環から誘導される3価の基を表す。

[0048] 一般式(2d)のA_{r11}、A_{r21}及びA_{r31}の核炭素数6~50のアリール基は、好ましくは核炭素数が6~30、より好ましくは6~20、さらに好ましくは6~16である。これらのアリール基はさらに置換基を有していてもよい。

[0049] アリール基上の置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキシカルボキシ基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、複素環基、シリル基等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。

[0050] 一般式(2d)におけるA_{r11}、A_{r21}、A_{r31}及びこれらのアリール基が有する置換基の少なくとも1つが有する核炭素数10~20の縮環アリール構造としては、ナフタレン構造、アントラセン構造、フェナントレン構造、ピレン構造、ペリレン構造等が挙げられ、好ましくはナフタレン構造、アントラセン構造、ピレン構造、フェナントレン構造であり、より好ましくはフェナントレン構造、4環以上のアリール構造であり、特に好ましくはピレン構造である。

一般式(2d)におけるA_{r11}、A_{r21}、A_{r31}及びこれらのアリール基が有する置換基の少なくとも1つが有する核炭素数6~20の縮環ヘテロアリール構造としては、キノリン構造、キノキサリン構造、キナゾリン構造、アクリジン構造、フェナントリジン構造、フタラジン構造、フェナントロリ

ン構造等が挙げられ、好ましくは、キノリン構造、キノキサリン構造、キナゾリン構造、フタラジン構造、フェナントロリン構造である。

- [0051] 一般式（2 d）におけるA_rの芳香環から誘導される3価の基は、好ましくは炭素数6～30であり、より好ましくは6～20であり、さらに好ましくは炭素数6～16である。

一般式（2 d）におけるA_rの複素芳香環から誘導される3価の基は、好ましくはヘテロ原子として窒素原子、硫黄原子及び酸素原子から選ばれる原子を含み、より好ましくは窒素原子を含む。

- [0052] 本発明の有機EL素子において、発光層等の各有機層の形成は、真空蒸着、分子線蒸着法（MBE法）、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法や溶媒に解かした溶液のスピンコーティング、ディッピング、キャストリング、バーコート、ロールコート、フローコーティング、インクジェット等の塗布法が適用することができる。

特に、本発明のフルオランテン化合物を用いて有機EL素子を製造する場合、有機化合物層及び発光層は、蒸着ばかりでなく、湿式でも成膜できる。

有機化合物層の各層の膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られなくなるおそれがあり、逆に厚すぎると一定の光出力を得るために高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常、膜厚は5 nm～10 μmの範囲が適しているが、10 nm～0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

- [0053] 湿式成膜法の場合、有機EL素子用材料として本発明のフルオランテン化合物と、溶媒とを含有する有機EL材料含有溶液を用いることができ、この有機EL材料含有溶液は、本発明のフルオランテン化合物と、前記式（2 a）、（2 b）、（2 c）及び（2 d）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種とを含む有機EL材料含有溶液を用いると好ましい。

この場合、各層を形成する有機EL材料を、適切な溶媒に溶解又は分散させて有機EL材料含有溶液を調製し、薄膜を形成するが、その溶媒はいずれ

であってもよい。溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン、トリフルオロトルエン等のハロゲン系炭化水素系溶媒や、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、アニソール、ジメトキシエタン、等のエーテル系溶媒、メタノールやエタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、イソホロン、シクロヘキサノン、メチルヘキサノン、アセトフェノン等のケトン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、デカン、テトラリン等の炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶媒、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状炭酸エステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状炭酸エステル系溶媒等が挙げられる。なかでも、トルエン、ジオキサン等の炭化水素系溶媒やエーテル系溶媒が好ましい。また、これらの溶媒は一種を単独で使用しても二種以上を混合して用いてもよい。尚、使用し得る溶媒はこれらに限定されるものではない。

[0054] また、いずれの有機化合物層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂等が挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等が挙げられる。

本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

本発明の有機EL素子においては、好ましくは一対の電極の少なくとも一方の表面に、カルコゲニド層、ハロゲン化金属層及び金属酸化物層から選ばれる層を配置したものである。

[0055] (有機EL素子の構成)

以下、本発明の有機EL素子の素子構成について説明する。

(1) 有機EL素子の構成

本発明の有機EL素子の代表的な素子構成としては、

- (1) 陽極／発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- (3) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- (4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- (5) 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- (6) 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- (7) 陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
- (8) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- (9) 陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (10) 陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (11) 陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (12) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極
- (13) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極

等の構造を挙げることができる。

これらの中で通常(8)の構成が好ましく用いられる。

本発明のフルオランテン化合物は、上記のどの有機層に用いられてもよいが、これらの構成要素の中の発光帯域もしくは正孔輸送帯域に含有されてい

ることが好ましい。

[0056] (2) 透光性基板

本発明の有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルホン、ポリサルホン等を挙げることができる。

[0057] (3) 陽極

本発明の有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4.5eV以上の仕事関数を有することが効果的である。本発明に用いられる陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NESA)、金、銀、白金、銅等が適用できる。また、陽極としては、電子輸送層又は発光層に電子を注入する目的で、仕事関数の小さい材料が好ましい。

陽極はこれらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。

このように発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1 μ m、好ましくは10～200nmの範囲で選択される。

[0058] (4) 発光層

有機EL素子の発光層は以下の機能を併せ持つものである。即ち、

(1) 注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能

(2) 輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能

(3) 発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

がある。但し、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

[0059] この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。

ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態又は液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

本発明のフルオランテン化合物を発光層に用いる場合、本発明のフルオランテン化合物は、ドーパント材料とホスト材料のいずれにも使用できるが、特にドーパント材料として用いることが好ましい。

また、本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により発光層に、本発明のフルオランテン構造を有する化合物及び縮合環含有化合物からなる発光材料以外の他の公知の発光材料を含有させても良く、また本発明の発光材料を含む発光層に、他の公知の発光材料を含む発光層を積層しても良い。

さらに、発光層の膜厚は、好ましくは5～50nm、より好ましくは7～50nm、最も好ましくは10～50nmである。5nm未満では発光層形

成が困難となり、色度の調整が困難となる恐れがあり、50 nmを超えると駆動電圧が上昇する恐れがある。

[0060] (5) 正孔注入・輸送層（正孔輸送帯域）

正孔注入・輸送層は発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5 eV以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ であれば好ましい。

本発明のフルオランテン化合物を正孔輸送帯域に用いる場合、本発明のフルオランテン化合物単独で正孔注入、輸送層を形成してもよく、他の材料と混合して用いてもよい。

本発明のフルオランテン化合物と混合して正孔注入・輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入・輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

[0061] 具体例としては、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、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、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、シラザン誘導体、ポリシラン系、アニリン系共重合体等を挙げることができる。

[0062] 正孔注入・輸送層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

また、2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば、4,4'-ビス（N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ）ビフェニル（以下NPДと略

記する)、またトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下MTDATAと略記する)等を挙げることができる。

また発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。

正孔注入・輸送層は上述した化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入・輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmである。

[0063] (6) 電子注入層

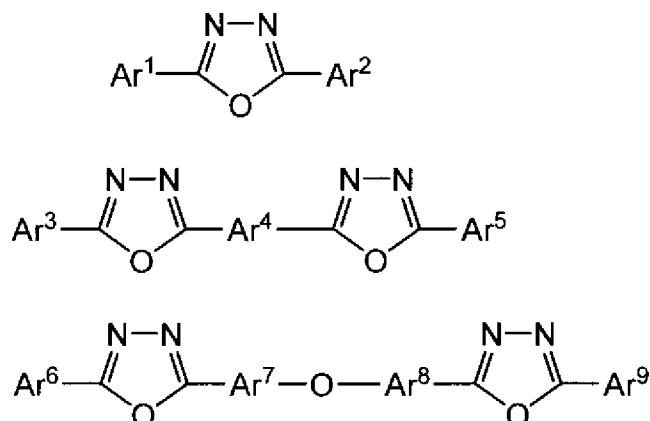
電子注入層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体が好適である。

上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。

例えば発光材料の項で記載したAlqを電子注入層として用いることができる。

[0064] 一方、オキサジアゾール誘導体としては、以下の一般式で表される電子伝達化合物が挙げられる。

[化30]



[0065] 式中、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁵、Ar⁶及びAr⁹は置換もしくは無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。またAr⁴、Ar⁷及びAr⁸は置換もしくは無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい。

この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。

[0066] 本発明の有機EL素子の好ましい形態に、電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有する素子がある。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。従って、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物又は希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Li（仕事関数：2.9 eV）、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）及びCs（仕事関数：1.95 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0～2.5 eV）、及び

Ba（仕事関数：2.52 eV）からなる群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属が挙げられる仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb及びCsからなる群から選択される少なくとも1つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb又はCsであり、最も好ましいのは、Csである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9 eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせることで含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

[0067] 本発明においては陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けても良い。この時、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも1つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲニド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲニドとしては、例えば、 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び Na_2O が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲニドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 、及び CaSe が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及び NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙

げられる。

[0068] また、電子輸送層を構成する半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及びZnの少なくとも1つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の1種単独又は2種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。尚、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

[0069] (7) 陰極

陰極としては、電子注入・輸送層又は発光層に電子を注入するため、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム・カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属等が挙げられる。

この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

ここで発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。

また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1 μ m、好ましくは50~200nmである。

[0070] (8) 絶縁層

有機EL素子は超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一対の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

絶縁層に用いられる材料としては例えば酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。

これらの混合物や積層物を用いてもよい。

[0071] (9) 有機EL素子の製造方法

以上例示した材料及び形成方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、及び必要に応じて電子注入層を形成し、さらに陰極を形成することにより有機EL素子を作製することができる。また陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

以下、透光性基板上に陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例を記載する。

まず適当な透光性基板上に陽極材料からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陽極を作製する。次にこの陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物（正孔注入層の材料）、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度 $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-7}\sim 10^{-3}\text{Torr}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm/秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

[0072] 次に、正孔注入層上に発光層を設ける発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピンコート法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により

形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

次に、この発光層上に電子注入層を設ける。正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

本発明の化合物は、発光帯域や正孔輸送帯域のいずれの層に含有させるかによって異なるが、真空蒸着法を用いる場合は他の材料との共蒸着をすることができる。また、スピコート法を用いる場合は、他の材料と混合することによって含有させることができる。

最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。

陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

これまで記載してきた有機EL素子の作製は一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

[0073] 本発明の有機EL素子の各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから1 μ mの範囲が好ましい。

尚、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、5～40Vの電圧を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに交流電圧を印加した場合には陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

[0074] (有機EL素子の応用)

本発明の有機EL素子は、低電圧であっても高発光効率が求められる製品に応用が可能である。応用例としては、表示装置、ディスプレイ、照明装置

、プリンター光源、液晶表示装置のバックライト等が挙げられ、標識、看板、インテリア等の分野にも適用できる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性のフラットパネルディスプレイが挙げられる。また、プリンター光源としては、レーザービームプリンタの光源として使用することができる。また、本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することもできる。照明装置やバックライトに関しては、本発明の有機EL素子を用いることで省エネルギー効果が期待できる。

実施例

[0075] 以下、本発明を実施例を基に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されない。

[0076] 合成例 1

[5-ブロモアセナフチレンの合成]

5-ブロモアセナフテン 25.4 g (107.3 mmol)、脱水ベンゼン 500 ml に、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノー1,4-ベンゾキノ (DDQ) 29.2 g (128.7 mmol) を加え、加熱還流下、6 時間攪拌した。さらに、反応混合物に DDQ 6.0 g (26.4 mmol) を加え、4 時間加熱攪拌した。放冷後、沈殿物を濾別し、クロロホルムで洗浄した。濾液を合わせて、10%水酸化ナトリウム水溶液、水で洗浄した。分液後、有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去した。減圧下、乾燥し、褐色の固体、5-ブロモアセナフチレン 13.0 g (収率 51.6%) を得た。

[0077] 合成例 2

[3-ブロモ-7,12-ジベンゾ[k]フルオランテンの合成]

1,3-ジフェニルイソベンゾフラン 14.9 g (55.2 mmol)、合成例 1 で調製した 5-ブロモアセナフチレン 12.8 g (55.2 mmol) のトルエン 50 ml の混合物を加熱還流下、16 時間攪拌した。溶媒を留去後、酢酸 1200 ml を加え、80℃に加熱した。この混合物に、48% HBr 水溶液 150 ml を加え、80℃にて 1 時間攪拌した。室温まで

冷却後、沈殿物を濾取し、メタノールで洗浄した。得られた黄色固体をトルエン200mlで再結晶化した。結晶を濾取し、黄色固体、3-ブロモ-7, 12-ジベンゾ [k] フルオランテン19.8g (収率: 74%) を得た。

[0078] 合成例 3

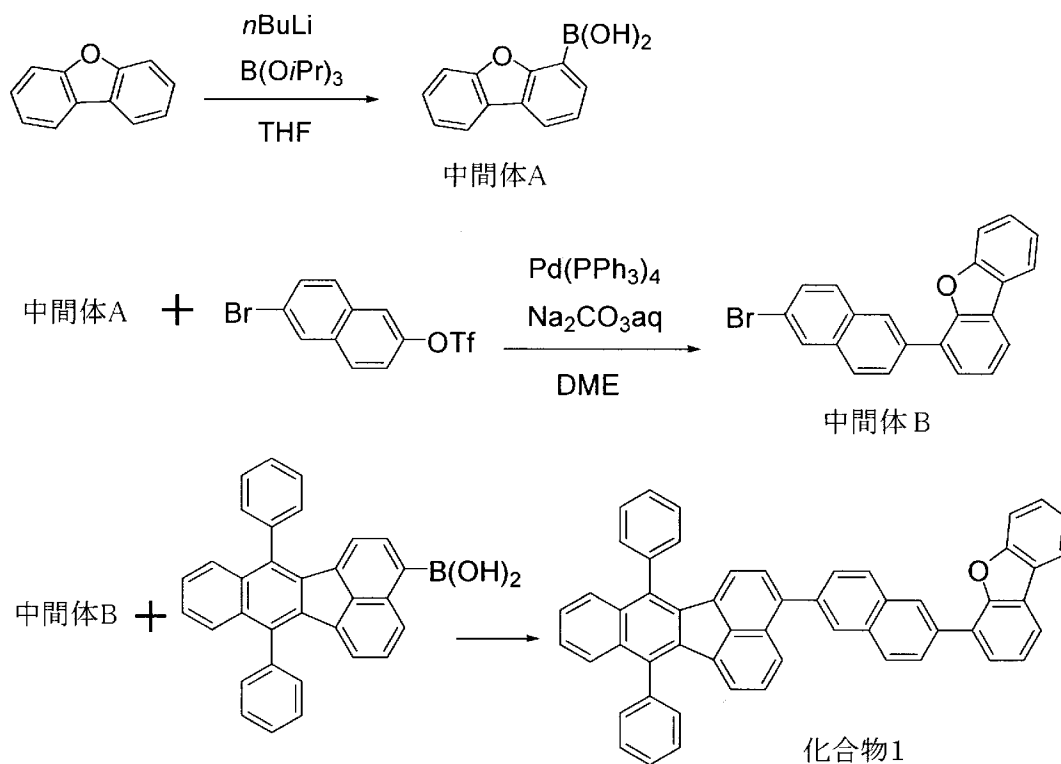
[7, 12-ジベンゾ [k] フルオランテン-3-イルボロン酸の合成]

合成例2で調製した3-ブロモ-7, 12-ジベンゾ [k] フルオランテン30.8g (64.0mmol) を脱水テトラヒドロフラン400ml、脱水トルエン300mlに溶解させ、-70℃に冷却し、n-ブチルリチウム44.6ml (70.4mmol) を滴下して1時間攪拌し、トリイソプリピルボロン酸エステル44.0ml (192mmol) を加え、2時間かけて室温まで昇温した。沈殿物を濾取し、トルエンで洗浄し、減圧下、乾燥し、黄色の固体7, 12-ジフェニルベンゾ [k] フルオランテン-3-イルボロン酸25.14g (収率88%) を得た。

[0079] 実施例 1

化合物1を下記スキームに従って合成した。

[化31]



[0080] [中間体Aの合成]

アルゴン気流下、500 mLのナスフラスコに、ジベンゾフラン20.5 g、脱水テトラヒドロフラン90 mLを入れ、 -68°C に冷却した後、*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液(1.57 M)77.3 mLを入れ、 -20°C に昇温して1時間攪拌した。再度 -68°C に冷却し、トリイソプロピルボロン酸エステルを83.4 mL滴下した後、徐々に昇温し、室温下5時間反応した。3 N塩酸、酢酸エチルを加えて分液、抽出した後、上水、飽和食塩水で有機層を洗浄、硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮して得られた粗生成物をトルエンで再結晶して得られた固体を減圧乾燥したところ16.1 gの白色固体を得た。FD-MS (フィールドディソープションマスペクトル) の分析により、白色固体を中間体Aと同定した。

[0081] [中間体Bの合成]

アルゴン気流下、中間体A4.0 g、トリフルオロメタンスルホン酸6-ブロモ-2-ナフチル7.1 g、テトラキス(トルフェニルホスフィン)パ

ラジウム (0) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ 660 mg、炭酸ナトリウム 6.0 g (上水 29 mL)、及びジメトキシエタンを入れ、還流にて 7 時間反応した。冷却後、反応溶液をろ過し、得られた固体をメタノール、上水で洗浄し、シリカゲルクロマトグラフィー (トルエン/ヘキサン (15/85)) で精製し、減圧乾燥したところ、3.0 g の白色固体を得た。FD-MS の分析により、白色固体を中間体 B と同定した。

[0082] [化合物 1 の合成]

中間体 B の合成において、中間体 A の代わりに合成例 3 で調製した 7, 12-ジフェニルベンゾ [k] フルオランテン-3-イルボロン酸を用い、トリフルオロメタンスルホン酸 6-ブロモ-2-ナフチルの代わりに中間体 B を用い、ジメトキシエタンの代わりにトルエン及びジメトキシエタンの混合溶媒を用いた他は同様にして反応を行い、化合物 1 を合成した。

得られた化合物 1 の FDMS、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長 λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長を以下に示す。

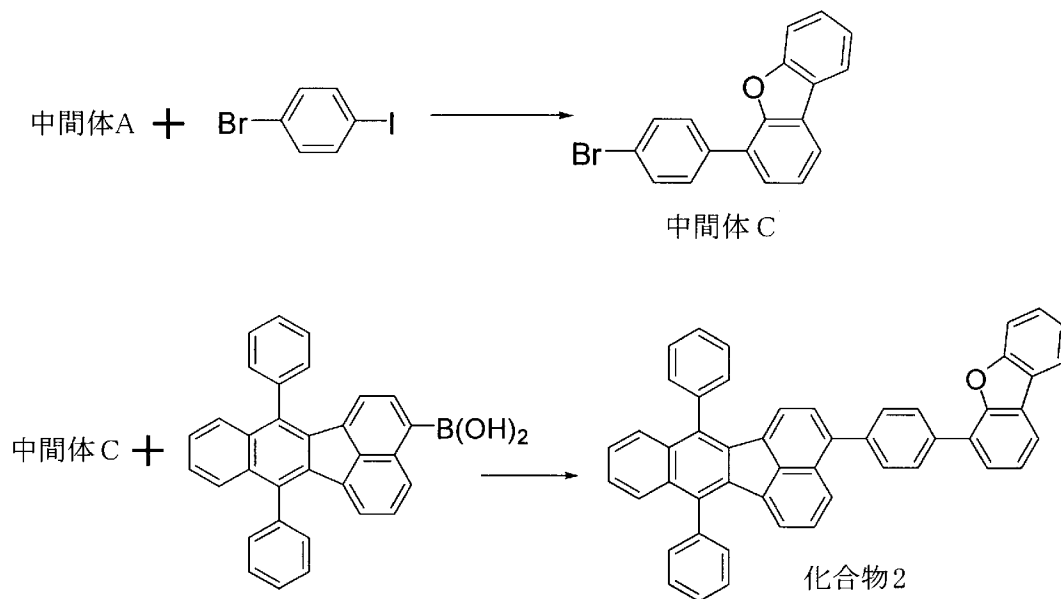
FDMS, calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{32}\text{O}_2=696$, found $m/z=696 (\text{M}^+)$

UV (PhMe); λ_{max} , 423 nm, FL (PhMe, $\lambda_{\text{ex}}=380 \text{ nm}$); λ_{max} , 441 nm

[0083] 実施例 2

化合物 2 を下記スキームに従って合成した。

[化32]



[0084] [中間体Cの合成]

実施例1の中間体Bの合成において、トリフルオロメタンスルホン酸6-ブロモ-2-ナフチルの代わりに1-ブロモ-4-ヨードベンゼンを用いた他は同様にして反応を行って、中間体Cを合成した。

FD-MSの分析により、中間体Cと同定した。

[0085] [化合物2の合成]

実施例1の中間体Bの合成において、中間体Aの代わりに7, 12-ジフェニルベンゾ[k]フルオランテン-3-イルボロン酸を用い、トリフルオロメタンスルホン酸6-ブロモ-2-ナフチルの代わりに中間体Cを用い、ジメトキシエタンの代わりにトルエン及びジメトキシエタンの混合溶媒を用いた他は同様にして反応を行って、化合物2を合成した。

得られた化合物2のFDMS、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長 λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長を示す。

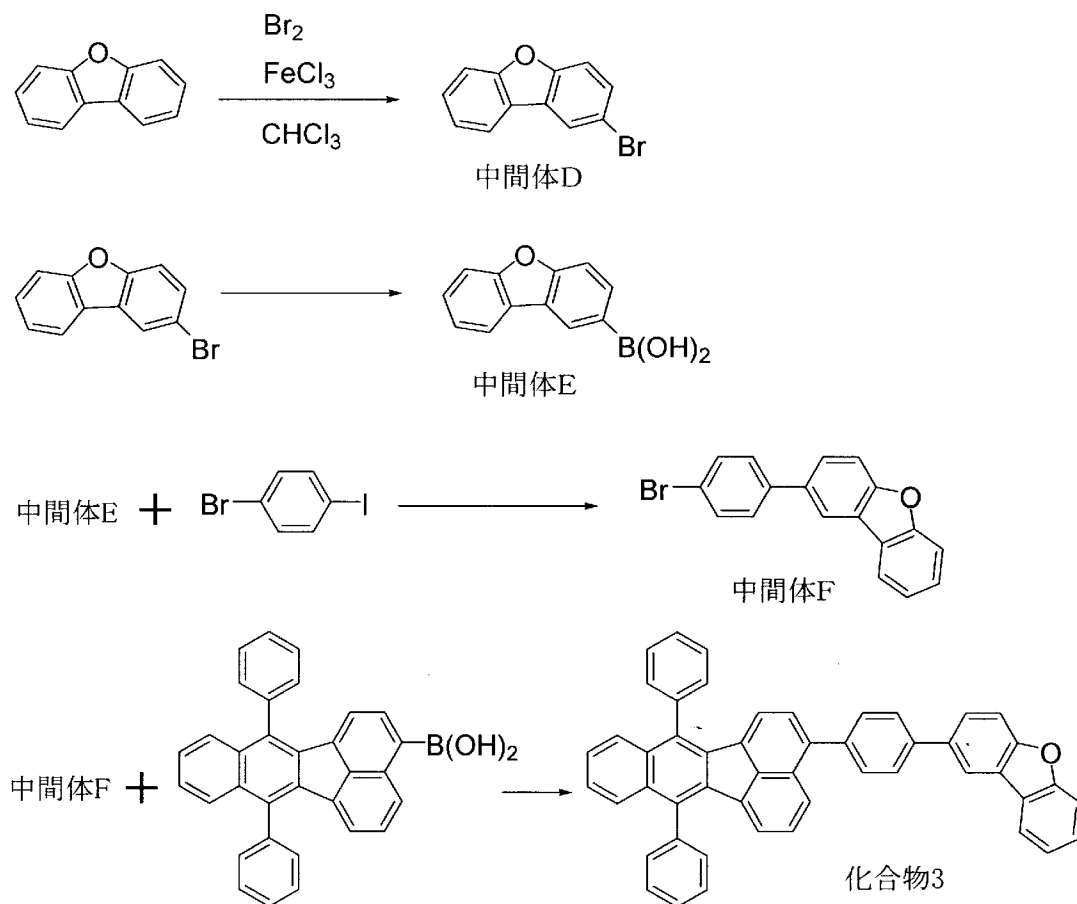
FDMS, calcd for C₅₀H₃₀O=646, found m/z=646 (M⁺)

UV(PhMe); λ_{max} , 422nm, FL(PhMe, λ_{ex} =380nm); λ_{max} , 439nm

[0086] 実施例3

化合物3を下記スキームに従って合成した。

[化33]



[0087] [中間体Dの合成]

アルゴン気流下、ジベンゾフラン 13.5 g、塩化鉄(III) 389 mg、脱水クロロホルム 135 m を入れ、140℃に冷却した後、臭素 12.9 g を30分かけて滴下し、徐々に室温まで昇温して5時間反応した。この反応液に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えて分液し、有機層を濃縮して得られた粗生成物をヘキサンに過熱溶解させ、結晶を析出させた後ろ過した。この再結晶を4回繰り返し、活性炭処理をし、得られた固体を減圧乾燥したところ、8.2 g の白色固体を得た。FD-MS の分析により、得られた白色固体を中間体Dと同定した。

[0088] [中間体Eの合成]

実施例1の中間体Aの合成において、ジベンゾフランの代わりに中間体Dを用いた他は同様にして反応を行って、中間体Eを合成した。

FD-MSの分析により、中間体Eと同定した。

[0089] [中間体Fの合成]

実施例1の中間体Bの合成において、中間体Aの代わりに中間体Eを用い、トリフルオロメタンスルホン酸6-ブロモ-2-ナフチルの代わりに1-ブロモ-4-ヨードベンゼンを用いた他は同様にして反応を行って、中間体Fを合成した。

FD-MS（フィールドディソープションマスペクトル）の分析により、中間体Fと同定した。

[0090] [化合物3の合成]

実施例1の中間体Bの合成において、中間体Aの代わりに7, 12-ジフェニルベンゾ[k]フルオランテン-3-イルボロン酸を用い、トリフルオロメタンスルホン酸6-ブロモ-2-ナフチルの代わりに中間体Fを用い、ジメトキシエタンの代わりにトルエン及びジメトキシエタンの混合溶媒を用いた他は同様にして反応を行って、化合物3を合成した。

得られた化合物3のFDMS、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長 λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長を示す。

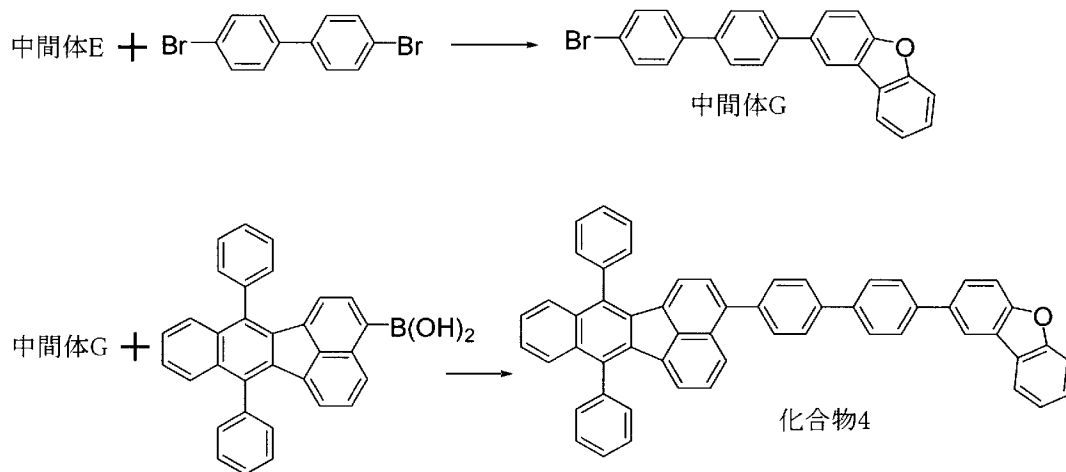
FDMS, calcd for C₅₀H₃₀O=646, found m/z=646 (M⁺)

UV (PhMe) ; λ_{max} , 422nm、FL (PhMe, λ_{ex} =378nm) ; λ_{max} , 439nm

[0091] 実施例4

化合物4を下記スキームに従って合成した。

[化34]



[0092] [中間体 G の合成]

実施例 1 の中間体 B の合成において、トリフルオロメタンスルホン酸 6-ブロモ-2-ナフチルの代わりに 4、4'-ジブロモビフェニルを用い、中間体 A の代わりに中間体 E を用いた他は同様にして反応を行って、中間体 G を合成した。

FD-MS の分析により、中間体 G と同定した。

[0093] [化合物 4 の合成]

実施例 1 の中間体 B の合成において、中間体 A の代わりに 7,12-ジフェニルベンゾ[k]フルオランテン-3-イルボロン酸を用い、トリフルオロメタンスルホン酸 6-ブロモ-2-ナフチルの代わりに中間体 G を用い、ジメトキシエタンの代わりにトルエン及びジメトキシエタンの混合溶媒を用いた他は同様にして反応を行って、化合物 4 を合成した。

得られた化合物 4 の FDMS、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長 λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長を示す。

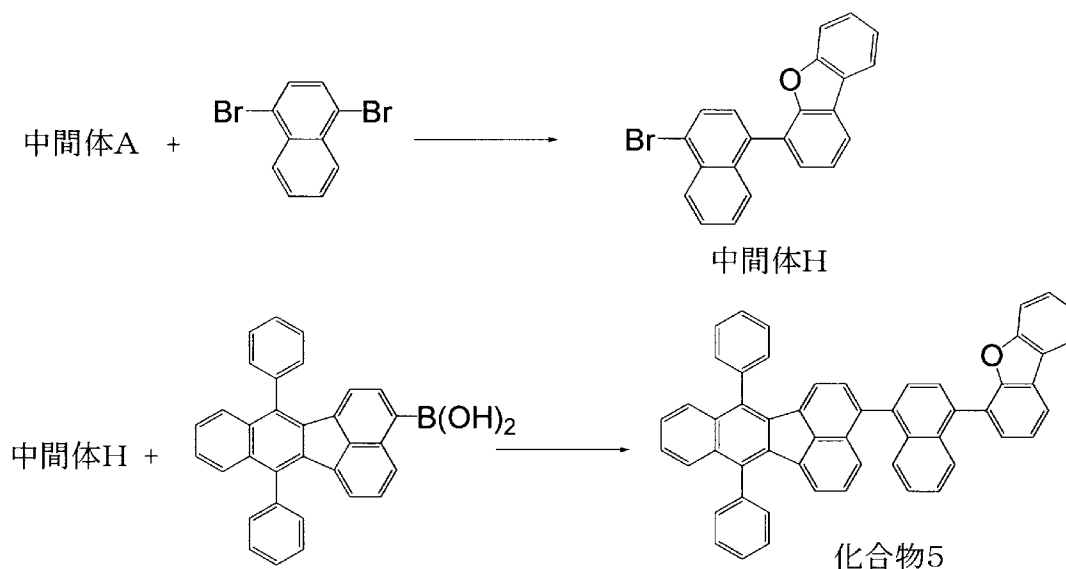
FDMS, calcd for C₅₆H₃₄O=722, found m/z=722 (M⁺)

UV (PhMe); λ_{max} , 423nm, FL (PhMe, λ_{ex} =380nm); λ_{max} , 440nm

[0094] 実施例 5

化合物 5 を下記スキームに従って合成した。

[化35]



[0095] [中間体Hの合成]

実施例1の中間体Bの合成において、トリフルオロメタンスルホン酸6-ブロモ-2-ナフチルの代わりに1,4-ジブロモナフタレンを用いた他は同様にして反応を行って、中間体Hを合成した。

FD-MSの分析により、中間体Hと同定した。

[0096] [化合物5の合成]

実施例1の中間体Bの合成において、中間体Aの代わりに7,12-ジフェニルベンゾ[k]フルオランテン-3-イルボロン酸を用い、トリフルオロメタンスルホン酸6-ブロモ-2-ナフチルの代わりに中間体Hを用い、ジメトキシエタンの代わりにトルエン、ジメトキシエタンの混合溶媒を用いた他は同様にして反応を行って、化合物5を合成した。

得られた化合物5のFDMS、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長 λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長を示す。

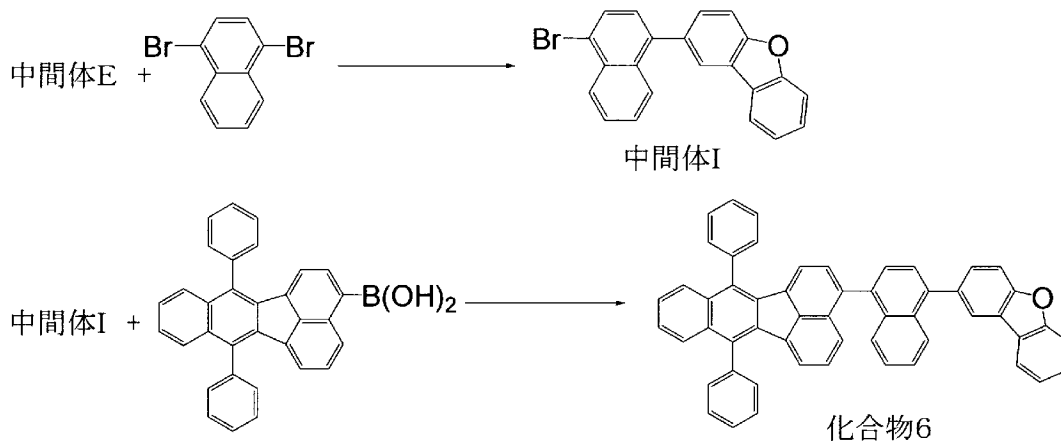
FDMS, calcd for $C_{54}H_{32}O=696$, found $m/z=696 (M^+)$

UV(PhMe); λ_{max} , 417nm, FL(PhMe, $\lambda_{ex}=375nm$); λ_{max} , 436nm

[0097] 実施例6

化合物6を下記スキームに従って合成した。

[化36]



[0098] [中間体 I の合成]

実施例 1 の中間体 B の合成において、中間体 A の代わりに中間体 E を用い、トリフルオロメタンスルホン酸 6-ブロモ-2-ナフチルの代わりに 1、4-ジブロモナフタレンを用いた他は同様にして反応を行って、中間体 I を合成した。

FD-MS の分析により、中間体 I と同定した。

[0099] [化合物 6 の合成]

実施例 1 の中間体 B の合成において、中間体 A の代わりに 7, 12-ジフェニルベンゾ[k]フルオランテン-3-イルボロン酸を用い、トリフルオロメタンスルホン酸 6-ブロモ-2-ナフチルの代わりに中間体 I を用い、ジメトキシエタンの代わりにトルエン、ジメトキシエタンの混合溶媒を用いた他は同様にして反応を行って、化合物 6 を合成した。

得られた化合物 6 の FDMS、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長 $\lambda_{\max}$ 、及び蛍光発光極大波長を示す。

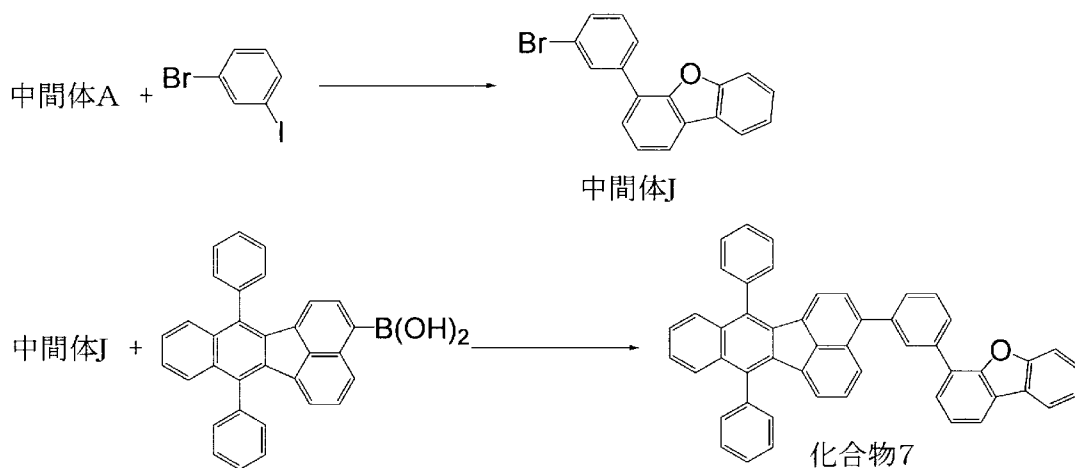
FDMS, calcd for $C_{54}H_{32}O=696$, found $m/z=696 (M^+)$

UV (PhMe); $\lambda_{\max}$, 417nm、FL (PhMe, $\lambda_{\text{ex}}=375\text{nm}$); $\lambda_{\max}$, 436nm

[0100] 実施例 7

化合物 7 を下記スキームに従って合成した。

[化37]



[0101] [中間体 J の合成]

実施例 1 の中間体 B の合成において、トリフルオロメタンスルホン酸 6-ブロモ-2-ナフチルの代わりに 1-ブロモ-3-ヨードベンゼンを用いた他は同様にして反応を行って、中間体 J を合成した。

FD-MS の分析により、中間体 J と同定した。

[0102] [化合物 7 の合成]

実施例 1 の中間体 B の合成において、中間体 A の代わりに 7, 12-ジフェニルベンゾ [k] フルオランテン-3-イルボロン酸を用い、トリフルオロメタンスルホン酸 6-ブロモ-2-ナフチルの代わりに中間体 J を用い、ジメトキシエタンの代わりにトルエン、ジメトキシエタンの混合溶媒を用いた他は同様にして反応を行って、化合物 7 を合成した。

得られた化合物 7 の FDMS、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長 λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長を示す。

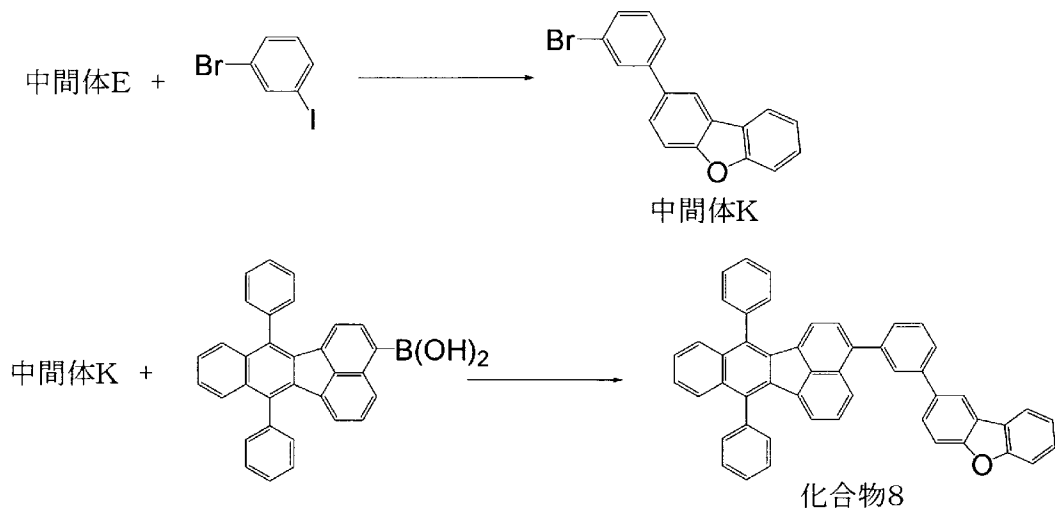
FDMS, calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{30}\text{O}=646$, found $m/z=646 (\text{M}^+)$

UV (PhMe); λ_{max} , 420nm, FL (PhMe, $\lambda_{\text{ex}}=375\text{nm}$); λ_{max} , 433nm

[0103] 実施例 8

化合物 8 を下記スキームに従って合成した。

[化38]



[中間体Kの合成]

実施例1の中間体Bの合成において、中間体Aの代わりに中間体Eを用い、トリフルオロメタンスルホン酸6-ブロモ-2-ナフチルの代わりに1-ブロモ-3-ヨードベンゼンを用いた他は同様にして反応を行って、中間体Kを合成した。

FD-MSの分析により、中間体Kと同定した。

[化合物8の合成]

実施例1の中間体Bの合成において、中間体Aの代わりに7,12-ジフェニルベンゾ[k]フルオランテン-3-イルボロン酸を用い、トリフルオロメタンスルホン酸6-ブロモ-2-ナフチルの代わりに中間体Kを用い、ジメトキシエタンの代わりにトルエン、ジメトキシエタンの混合溶媒を用いた他は同様にして反応を行って、化合物8を合成した。

得られた化合物8のFDMS、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長 λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長を示す。

FDMS, calcd for $C_{50}H_{30}O=646$, found $m/z=646 (M^+)$

UV(PhMe); λ_{max} , 420nm、FL(PhMe, $\lambda_{ex}=375nm$); λ_{max} , 434nm

[0104] 実施例9

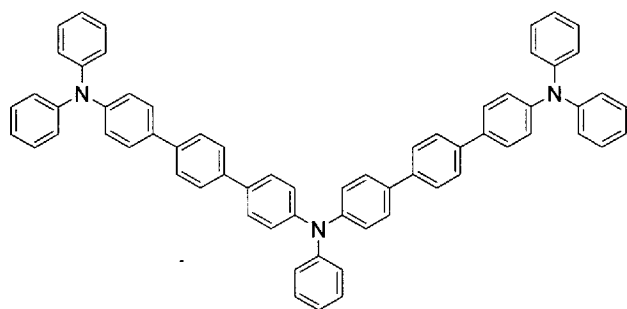
25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極(陽極)付きガラス

基板（ジオマテック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行った後、UVオゾン洗浄を30分間行った。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている

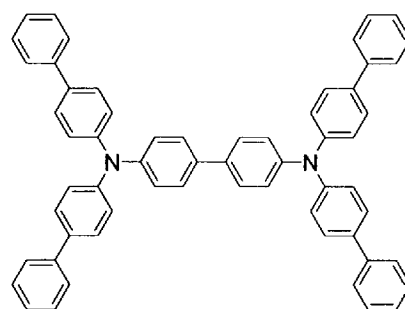
側の面上に前記透明電極を覆うようにして、正孔注入層として膜厚60nmの化合物A-1を蒸着により成膜した。A-1膜の成膜に続けて、このA-1膜上に正孔輸送層として膜厚20nmの化合物A-2を蒸着により成膜した。

このA-2膜上に膜厚40nmでホスト材料である化合物H-1とドーパント材料である実施例1で調製した化合物1を40:2の膜厚比で同時蒸着し成膜した。この膜上に電子輸送層として膜厚40nmで化合物A-3を蒸着により成膜した。次に、弗化リチウムを1nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを150nmの厚さに蒸着した。このアルミニウム／弗化リチウムは陰極として働く。このようにして有機EL素子を作製した。

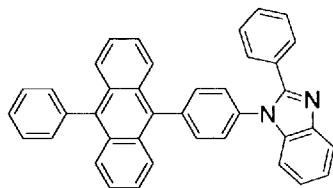
[0105] [化39]



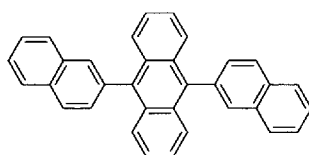
化合物A-1



化合物A-2



化合物A-3



化合物H-1

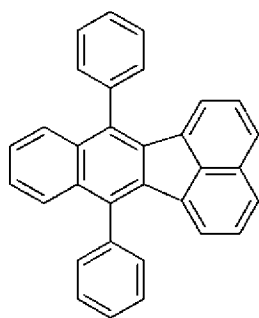
[0106] 作製した有機EL素子に通電試験を行ったところ、電流密度10mA/cm²にて、駆動電圧3.8V、発光ピーク波長（EL λ_{max}）452nm

、発光効率 8.2 cd/A であった。また、初期発光輝度を 1000 cd/m^2 として定電流駆動させたところ、半減寿命は 6800 時間以上であり、十分実用領域であることを確認した。結果を表 1 に示す。

[0107] 実施例 10～16 及び比較例 1

ドーパント材料として、化合物 1 の代わりに表 1 に示す化合物を用いた他は実施例 9 と同様にして有機 EL 素子を作製及び評価した。結果を表 1 に示す。

[化40]



化合物A

[0108]

[表1]

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 1
ホスト材料	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
ドープメント材料	化合物 1	化合物 2	化合物 3	化合物 4	化合物 5	化合物 6	化合物 7	化合物 8	化合物 A
駆動電圧 (V)	3.8	4.0	3.9	3.8	4.0	3.9	3.8	3.8	4.1
EL $\lambda_{\max}$ (nm)	452	450	450	451	446	447	444	445	446
発光効率 (cd/A)	8.2	7.8	7.9	8.0	7.6	7.6	7.5	7.5	2.0
寿命 (h)	6800<	5000<	5500<	6500<	4200<	4500<	4000<	4200<	2000>

産業上の利用可能性

[0109] 本発明のフルオランテン化合物を、有機EL素子用材料、特に有機EL素

子用発光材料として用いた有機EL素子は、発光効率が高く、寿命が長い。

本発明の有機EL素子は、実用性が高く、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として有用である。本発明のフルオランテン化合物は、有機EL素子の正孔注入・輸送材料、さらには電子写真感光体や有機半導体の電荷輸送材料としても用いることができる。

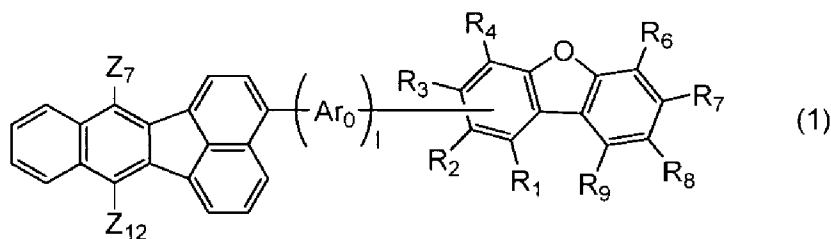
[0110] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献の内容を全てここに援用する。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるフルオランテン化合物。

[化41]



（式中、 Z_7 及び Z_{12} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。

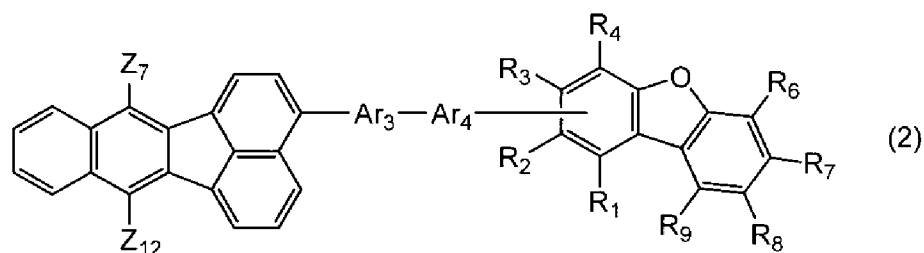
Ar_0 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基であり、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_6 \sim R_9$ のいずれか1つと結合する連結基である。

$R_1 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_9$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、又は置換シリル基であるか、又は R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 、 R_3 と R_4 、 R_6 と R_7 、 R_7 と R_8 、並びに R_8 と R_9 は、それぞれ互いに結合して、飽和もしくは不飽和の環状構造を形成する。前記環状構造はさらに置換基を有してもよい。

l は、1～4の整数であり、 l が2以上の場合、複数の Ar_0 はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに隣接する Ar_0 の置換基同士が架橋してもよい。）

[請求項2] 下記式（２）で表される請求項1に記載のフルオランテン化合物。

[化42]



(式中、 Z_7 、 Z_{12} 、 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_9$ は、式(1)と同様である。

。

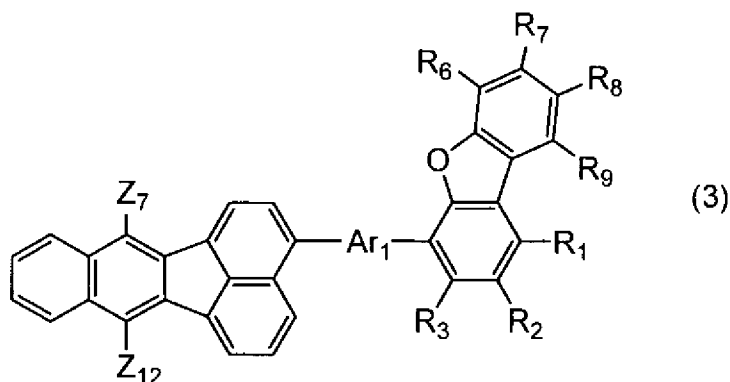
Ar_3 及び Ar_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基であり、 Ar_4 は、 $R_1 \sim R_4$ 及び $R_6 \sim R_9$ のいずれか1つと結合する連結基である。

(Ar_3 の置換基と Ar_4 の置換基が架橋してもよい。)

[請求項3]

下記式(3)で表される請求項1に記載のフルオランテン化合物。

[化43]



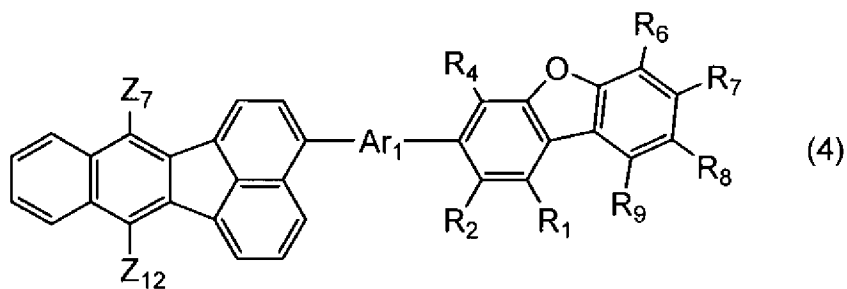
(式中、 Z_7 、 Z_{12} 、 $R_1 \sim R_3$ 、及び $R_6 \sim R_9$ は、式(1)と同様である。

Ar_1 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。)

[請求項4]

下記式(4)で表される請求項1に記載のフルオランテン化合物。

[化44]



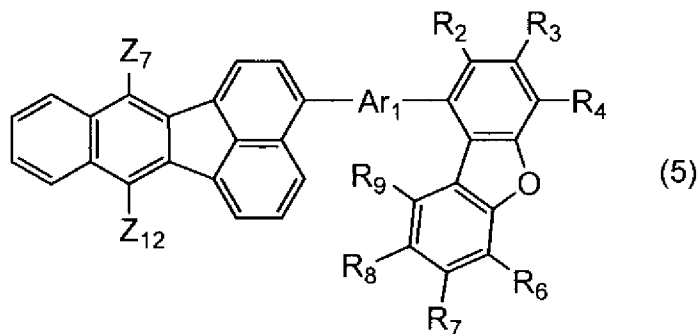
(式中、 Z_7 、 Z_{12} 、 R_1 、 R_2 、 R_4 、及び $R_6 \sim R_9$ は、式(1)と同様である。

Ar_1 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。)

[請求項5]

下記式(5)で表される請求項1に記載のフルオランテン化合物。

[化45]



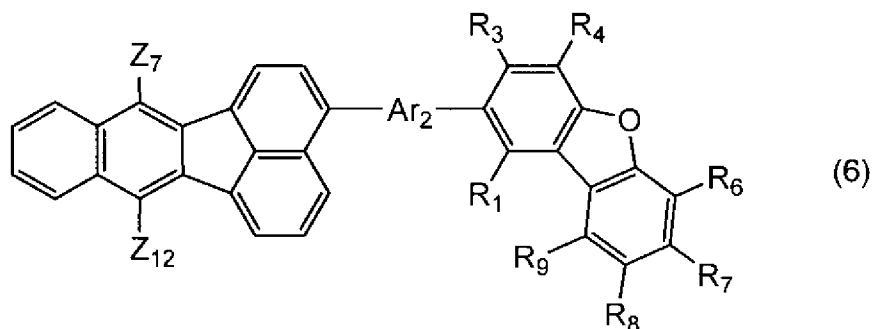
(式中、 Z_7 、 Z_{12} 、 $R_2 \sim R_4$ 、及び $R_6 \sim R_9$ は、式(1)と同様である。

Ar_1 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。)

[請求項6]

下記式(6)で表される請求項1に記載のフルオランテン化合物。

[化46]



(式中、 Z_7 、 Z_{12} 、 R_1 、 R_3 、 R_4 、及び $R_6 \sim R_9$ は、式(1)と同様である。

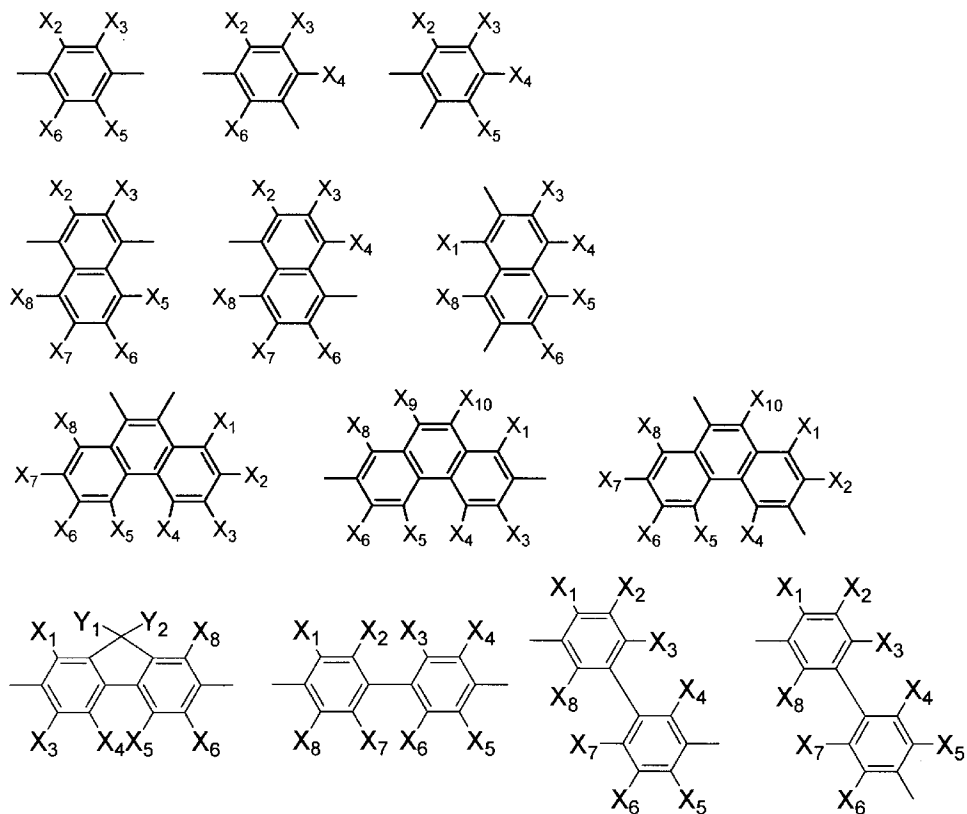
Ar_2 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。)

[請求項7]

Ar_2 が、単結合、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基、又は下記式で表される連結基のいずれかであり、

Ar_2 が単結合の場合、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_9 の少なくとも1つが、アルキル基、シクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、又は置換シリル基である請求項6に記載のフルオランテン化合物。

[化47]



(式中、 $X_1 \sim X_{10}$ 、 Y_1 及び Y_2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、又は置換シリル基である。)

[請求項8]

Z_7 及び Z_{12} が、それぞれ独立にフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、9, 9'-ジメチルフルオレニル基、ジエチルフルオレニル基、ジプロピルフルオレニル基、ジイソプロピルフルオレニル基、ジブチルフルオレニル基、ジフェニルフルオレニル基、又はフェナントリル基である請求項1～7のいずれかに記載のフルオランテン化合物。

[請求項9]

一対の電極間に少なくとも発光層を含む1層又は複数層からなる有機化合物層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機化合物層の少なくとも1層が請求項1～8のいずれかに記

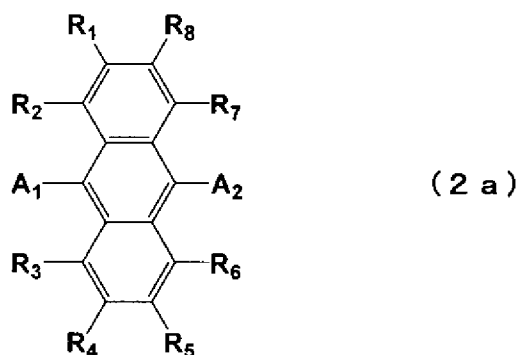
載のフルオランテン化合物を少なくとも１種含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項10] 前記発光層が前記フルオランテン化合物を含む請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項11] 前記発光層中の前記フルオランテン化合物の含有量が 0.01～20 質量%である請求項 10 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項12] 前記発光層が、さらにアントラセン中心骨格を有する下記式（2 a）で表される化合物を含む請求項 10 又は 11 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化48]



（式中、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～20 の芳香族環から誘導される基である。前記芳香族環は 1 又は 2 以上の置換基で置換されていてもよい。

前記置換基は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3～50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 6～50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5～50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5～50 のアリールチオ基、置換もしくは無置換

の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又はヒドロキシ基である。

前記芳香族環が 2 以上の置換基で置換されている場合、前記置換基は同一であっても異なってもよく、隣接する置換基同士は互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成していてもよい。

$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 50 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ～ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 50 のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又はヒドロキシ基である。)

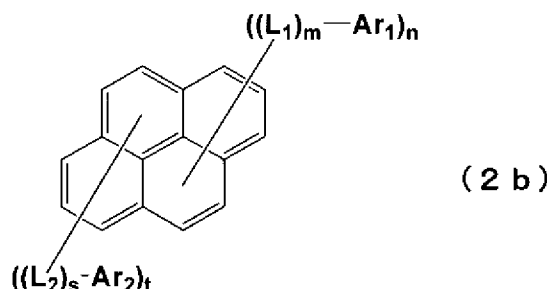
[請求項13] A_1 と A_2 が互いに異なる置換基である請求項 12 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項14] A_1 及び A_2 の少なくとも 1 つが、置換もしくは無置換の環形成原子数 10 ～ 30 の縮合環基を有する置換基である請求項 12 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項15] 置換もしくは無置換の環形成原子数 10 ～ 30 の縮合環基が、置換もしくは無置換のナフタレン環である請求項 14 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項16] 前記発光層が、さらにピレン中心骨格を有する下記式 (2b) で表される化合物を含む請求項 10 又は 11 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化49]



(式中、 $A r_1$ 及び $A r_2$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 50 のアリール基である。

L_1 及び L_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフタレニレン基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基、又は置換もしくは無置換のジベンゾシロリレン基である。

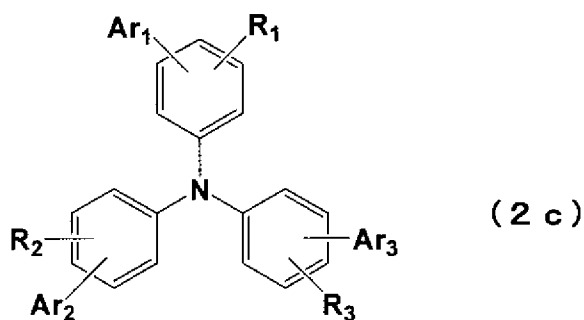
m は 0 ～ 2 の整数、 n は 1 ～ 4 の整数、 s は 0 ～ 2 の整数、 t は 0 ～ 4 の整数である。

L_1 又は $A r_1$ は、ピレンの 1 ～ 5 位のいずれかに結合し、 L_2 又は $A r_2$ はピレンの 6 ～ 10 位のいずれかに結合する。)

[請求項17]

前記発光層が、さらにトリフェニルアミン骨格を有する下記式 (2c) で表される化合物を含む請求項 10 又は 11 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化50]



(式中、 $A r_1$ 、 $A r_2$ 及び $A r_3$ は、それぞれ独立に、アントラセン構造を有する基、フェナントレン構造を有する基、又はピレン構造を

有する基である。

R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基である。
。)

[請求項18] 前記発光層が、さらに下記式(2d)で表される化合物を含む請求項10又は11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化51]



(式中、 Ar_{11} 、 Ar_{21} 及び Ar_{31} は、それぞれ独立に、環形成炭素数6～50のアリール基である。

前記アリール基は1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

Ar_{11} 、 Ar_{21} 、 Ar_{31} 及びこれらのアリール基が有する置換基の少なくとも1つは、環形成炭素数10～20の縮環アリール構造又は環形成炭素数6～20の縮環ヘテロアリール構造を有する。

Ar は、芳香族環又は複素芳香環から誘導される3価の基である。
)

[請求項19] 有機エレクトロルミネッセンス材料である請求項1～8のいずれかに記載のフルオランテン化合物、及び溶媒とを含有する有機エレクトロルミネッセンス材料含有溶液。

[請求項20] 前記有機エレクトロルミネッセンス材料が、ホスト材料及びドーパント材料とを含み、

前記ドーパント材料が、請求項1～8のいずれかに記載のフルオランテン化合物であり、

前記ホスト材料が、請求項12の式(2a)で表される化合物、請求項16の式(2b)で表される化合物、請求項17の式(2c)で表される化合物、及び請求項18の式(2d)で表される化合物から

選ばれる少なくとも１種である請求項１９に記載の有機エレクトロルミネッセンス材料含有溶液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/006317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D307/91(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)

C07D307/91, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/059713 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 22 May 2008 (22.05.2008), claims; compounds 8-6, 9-1 & US 2009/0015144 A1 & EP 2085371 A1 & KR 10-2009-0081390 A & CN 101595080 A	1-20
A	JP 2009-1499 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 January 2009 (08.01.2009), claims; compounds B81, B82, B119 (Family: none)	1-20
A	JP 2005-68087 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 17 March 2005 (17.03.2005), claims; compounds 31 to 35 (Family: none)	1-20



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

17 January, 2011 (17.01.11)

Date of mailing of the international search report

25 January, 2011 (25.01.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/006317

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2010/074087 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims; compounds 3-49, 3-50 (Family: none)	1-20
P, A	WO 2010/050779 A1 (GRACEL DISPLAY INC.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims; compound 64 & EP 2182039 A2 & KR 10-2010-0048210 A	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D307/91 (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. C07D307/91, C09K11/06, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2008/059713 A1（出光興産株式会社）2008.05.22, 特許請求の範囲, 化合物 8 - 6, 9 - 1 & US 2009/0015144 A1 & EP 2085371 A1 & KR 10-2009-0081390 A & CN 101595080 A	1-20
A	JP 2009-1499 A（三井化学株式会社）2009.01.08, 請求の範囲, 化合物 B 8 1, B 8 2, B 1 1 9 (ファミリーなし)	1-20

☒ 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 7 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

深谷 良範

4 P

3 8 5 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-68087 A (三井化学株式会社) 2005.03.17, 特許請求の範囲, 化合物 3 1 - 3 5 (ファミリーなし)	1-20
P, A	WO 2010/074087 A1 (出光興産株式会社) 2010.07.01, 請求の範囲, 化合物 3 - 4 9, 3 - 5 0 等 (ファミリーなし)	1-20
P, A	WO 2010/050779 A1 (GRACEL DISPLAY INC.) 2010.05.06, Claims, Compound 64 & EP 2182039 A2 & KR 10-2010-0048210 A	1-20