

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6016511号
(P6016511)

(45) 発行日 平成28年10月26日(2016.10.26)

(24) 登録日 平成28年10月7日(2016.10.7)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 255/51	(2006.01)	C07C	255/51	C S P
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/14	B
C09K 11/06	(2006.01)	C09K	11/06	6 1 O
C07D 235/18	(2006.01)	C09K	11/06	6 5 O

C09K 11/06

C09K 11/06

C09K 11/06

請求項の数 11 (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2012-174880 (P2012-174880)

(22) 出願日

平成24年8月7日(2012.8.7)

(65) 公開番号

特開2014-34520 (P2014-34520A)

(43) 公開日

平成26年2月24日(2014.2.24)

審査請求日

平成27年6月30日(2015.6.30)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100126240

弁理士 阿部 琢磨

(74) 代理人 100124442

弁理士 黒岩 創吾

(72) 発明者 田上 慶

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 大類 博揮

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

最終頁に続く

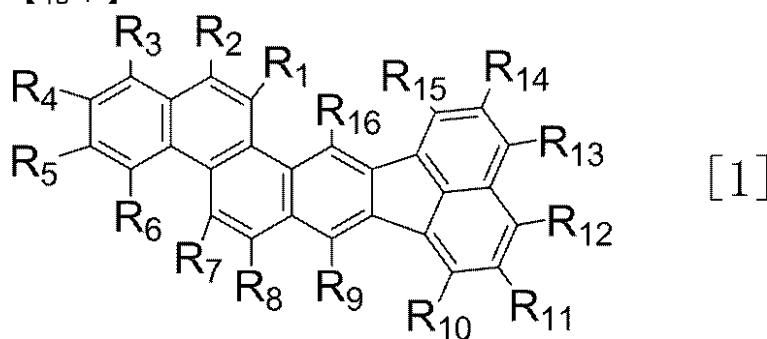
(54) 【発明の名称】新規縮合多環化合物、それを有する有機発光素子、表示装置、画像情報処理装置、照明装置及び画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式[1]で示されることを特徴とする縮合多環化合物。

【化 1】



10

[式[1]中、R1乃至R16は水素原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基からそれぞれ独立に選ばれる基を示す。]

【請求項 2】

前記R2、前記R4、前記R8、前記R12、前記R13のうちの少なくとも2つが電子吸引性の置換基であることを特徴とする請求項1に記載の縮合多環化合物。

20

【請求項 3】

前記アルキル基、前記アリール基、前記複素環基が置換基を有する場合、前記置換基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシル基、フェノキシ基、シアノ基、ハロゲン原子のいずれかであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の縮合多環化合物。

【請求項 4】

一対の電極と前記一対の電極の間に配置されている有機化合物層とを有する有機発光素子であって、前記有機化合物層は、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の縮合多環化合物を有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 5】

10

前記有機化合物層は、ホストとゲストとを有する発光層であり、

前記ゲストが、前記縮合多環化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の有機発光素子。

【請求項 6】

前記有機化合物層は、複数のゲストを有する発光層であり、

前記複数のゲストのうちの少なくとも一つは、前記縮合多環化合物であり、

白色を発することを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の有機発光素子。

【請求項 7】

複数の画素を有し、前記複数の画素のうち少なくともひとつは、請求項 4 乃至 6 のいずれか一項に記載の有機発光素子と前記有機発光素子に接続されている能動素子とを有することを特徴とする表示装置。

20

【請求項 8】

画像情報を入力する入力部と、画像を表示する表示部とを有し、前記表示部は、請求項 7 に記載の表示装置であることを特徴とする画像情報処理装置。

【請求項 9】

請求項 4 乃至 6 のいずれか一項に記載の有機発光素子と前記有機発光素子に接続されている A C / D C コンバーター回路とを有することを特徴とする照明装置。

【請求項 10】

感光体と、前記感光体の表面を帯電させる帯電手段と、前記感光体を露光して静電潜像を形成するための露光手段と、前記感光体の表面に形成された静電潜像を現像するための現像手段とを有する画像形成装置であって、

30

前記露光手段は、請求項 4 乃至 6 のいずれか一項に記載の有機発光素子を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 11】

感光体を露光するための露光手段であって、

前記露光手段は、請求項 4 乃至 6 のいずれか一項に記載の有機発光素子を有し、

前記有機発光素子は、列を形成して配置されていることを特徴とする露光手段。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

40

本発明は、新規縮合多環化合物、それを有する有機発光素子、表示装置、画像情報処理装置、照明装置及び画像形成装置に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

有機発光素子は、一対の電極の間に配置されている蛍光性又は燐光性有機化合物を含む有機化合物層に、各電極から電子及びホール（正孔）を注入することにより、蛍光性又は燐光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態に戻る際に放射される光を利用する素子である。

【0 0 0 3】

最近の有機発光素子においては、低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性

50

、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることから、広汎な用途への可能性が示唆されている。

【0004】

特許文献1には、有機EL素子用化合物としてナフト[2,3-k]フルオランテンが記載されている。また、特許文献2には、有機電界発光素子の発光材料としてナフトフルオランテンが記載されている。

【0005】

特許文献1に記載のナフト[2,3-k]フルオランテンは、発光波長のピークが470 nmであり、青色としては長波側にあるので、青色発光材料として好ましくない化合物である。

10

【0006】

特許文献2に記載のナフトフルオランテンは、発光波長の第二のピークが第一のピークに対する差が小さい化合物であり、その結果発光の色純度が低い化合物である。

【0007】

上記特許文献に記載の有機化合物とそれを有する有機発光素子は実用化という観点から更なる改善の余地がある。

【0008】

具体的には実用化のためには、更なる高輝度の光出力あるいは高変換効率が必要である。さらにはフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合、求められる有機発光素子には色純度が良く高効率の青色発光が必要となるが、これらの問題に関してもまだ十分でない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2005-53806号 公報

【特許文献2】特開平10-294177号 公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、色純度が高く、発光効率が高い青色を発する新規縮合多環化合物を提供することを目的とする。そして、本発明は、それを有する有機発光素子、表示装置、画像情報処理装置、照明装置及び画像形成装置を提供することを目的とする。

30

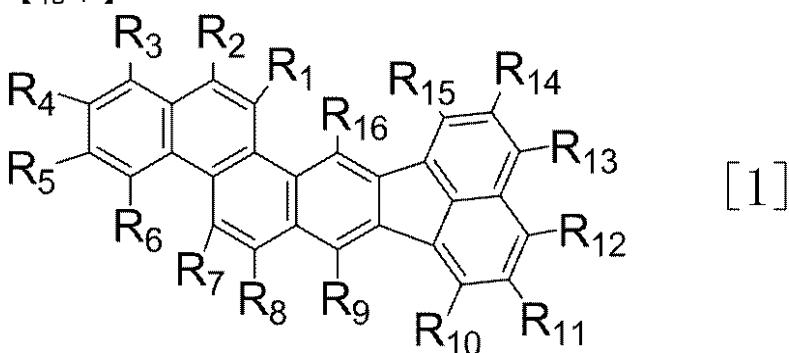
【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、下記一般式[1]で示されることを特徴とする縮合多環化合物を提供する。

【0012】

【化1】



40

【0013】

[式中、R1乃至R16は、水素原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基からそれぞれ独立に選ばれる基を示す。]

50

【0014】

さらに、本発明は、一対の電極と前記一対の電極の間に配置されている有機化合物層とを有する有機発光素子であって、

前記有機化合物層は、一般式 [1] のアセナフト [1, 2 - b] クリセン化合物を有することを特徴とする有機発光素子に関する。

【0015】

さらに、本発明は、複数の画素を有し、前記複数の画素のうち少なくともいずれか一つは、前記有機発光素子と上記有機発光素子に接続されている能動素子とを有することを特徴とする表示装置に関する。

【0016】

10

さらに、本発明は、画像情報を入力するための入力部と、画像を表示するための表示部とを有し、前記表示部が、前記表示装置であることを特徴とする画像情報処理装置に関する。

【0017】

さらに、本発明は、前記有機発光素子と前記有機発光素子に駆動電圧を供給するための A/D コンバーター回路を有することを特徴とする照明装置に関する。

【0018】

さらに、本発明は、感光体と前記感光体の表面を帯電するための帯電手段と、前記感光体を露光して静電潜像を形成するための露光手段と、前記感光体の表面に形成された静電潜像を現像するための現像器とを有する画像形成装置であって、

20

前記露光手段は、前記有機発光素子を有することを特徴とする画像形成装置に関する。

【0019】

さらに本発明は、感光体を露光するための露光手段であって、前記露光手段は、前記有機発光素子を有し、前記有機発光素子は、列を形成して配置されている露光手段であることを特徴とする画像形成装置に関する。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、色純度が高く、発光効率が高い青色を発する新規縮合多環化合物を提供できる。そして、それを有する高発光効率、長寿命な有機発光素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

30

【0021】

【図1】本発明の有機発光素子とこの有機発光素子に接続されている能動素子とを有する表示装置の一例を示す断面模式図である。

【図2】例示化合物 D16 及び比較化合物 R1 のフォトルミネッセンスのスペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

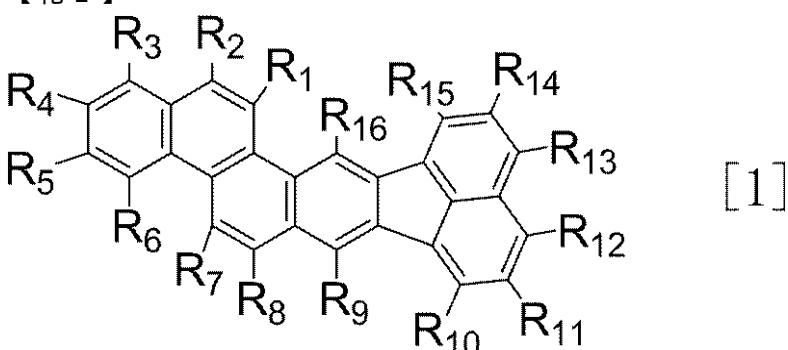
【0022】

本発明は、下記式 [1] で示されることを特徴とする縮合多環化合物である。

【0023】

【化2】

40



【0024】

50

[式中、R₁乃至R₁₆は水素原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基からそれぞれ独立に選ばれる基を示す。]

【0025】

本発明の縮合多環化合物は、アセナフト[1,2-b]クリセン化合物とも呼ばれる。以下、本実施形態においては、本発明の縮合多環化合物をアセナフト[1,2-b]クリセン化合物とも呼ぶ。

【0026】

式[1]において、R₂、R₄、R₈、R₁₂、R₁₃のうちの少なくとも2つが電子吸引性の置換基であることが好ましい。

10

【0027】

上記式[1]において、置換あるいは無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基、iso-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、iso-ペンチル基、ネオペンチル基、tert-オクチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、パフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、パフルオロプロピル基、4-フルオロブチル基、パフルオロブチル基、5-フルオロペンチル基、6-フルオロヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、4-フルオロシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

20

【0028】

上記式[1]において、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、トリフェニル基、ベリレニル基が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0029】

上記式[1]において、複素環基としては、例えば、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピリダジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、フタラジニル基、フェナントロリル基、フェナジニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、シクロアジル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾチアジアゾリルが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

30

【0030】

上記式[1]において、上記置換基、即ちアルキル基、アリール基、複素環基が有する置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の如きアルキル基、ベンジル基の如きアラルキル基、フェニル基、ビフェニル基の如きアリール基、ピリジル基、ピロリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基の如き複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基の如きアミノ基、メトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基、フェノキシル基の如きアルコキシル基、シアノ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の如きハロゲン原子などが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

40

【0031】

上記式[1]において電子吸引性の置換基として、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、ハロゲン化アルキル基、アシリル基、アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、ハロゲン化アルコキシ基、スルホニルオキシ基、ハロゲン化アルキルチオ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、オキサ

50

ゾロピリジル基、ハロゲン原子が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0032】

本実施形態において、基本骨格とは、縮環のみで形成された構造を指す。本発明のアセナフト[1,2-b]クリセン化合物では、式[1]におけるR₁乃至R₁₆のすべてが水素原子である化合物の構造が、本発明の基本骨格に相当する。

【0033】

有機発光素子の発光効率を高めるためには、発光中心そのものである有機化合物の発光量子収率が高いことが好ましい。

【0034】

量子収率が高い有機化合物は以下の2つを備えていることが好ましい。

10

1. 振動子強度が高いこと

2. 発光に関わる骨格が有する振動部分が少ないこと

1の条件を満たすことは、振動子強度が高いことは、量子収率が高いことにつながるので好ましい。

【0035】

振動子強度が高い骨格は、分子の発光にかかる骨格の対称性が高い。ただし、高対称性分子特有の禁制遷移条件では発光しなくなる場合もある。

【0036】

また、共役面の長い方向を軸として、さらに共役を伸ばすことによって分子の双極子モーメントが大きくなり振動子強度が向上する。

20

【0037】

本発明のアセナフト[1,2-b]クリセン化合物は、ナフト[1,2-k]フルオランテンの10位から11位に共役を伸ばす方向に縮環を有する構造である。

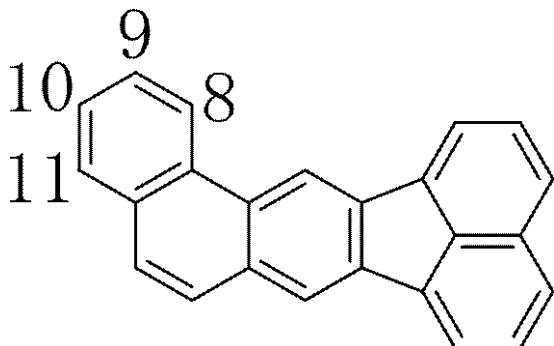
【0038】

この構造により、本発明の[1,2-b]クリセン化合物は、ナフト[1,2-k]フルオランテンに対して更に双極子モーメントが大きいので、ナフト[1,2-k]フルオランテンよりも振動子強度が高い構造である。

【0039】

【化3】

30



ナフト[1,2-k]フルオランテン

40

【0040】

ナフト[1,2-k]フルオランテン骨格の8位から9位、9位から10位、10位から11位にベンゼン環を縮合させた構造とナフト[2,3-k]フルオランテン骨格及びアセナフト[1,2-b]クリセン骨格の振動子強度の計算を行った。

【0041】

密度汎関数法(Density Functional Theory)を用いて、B3LYP/6-31G*レベルでの量子化学計算を用いた。

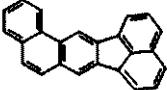
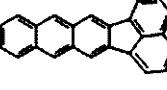
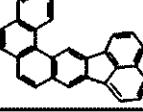
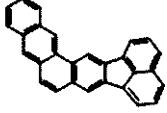
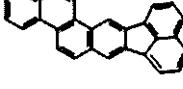
【0042】

その結果を表1に示す。

50

【0043】

【表1】

	構造式	振動子強度
ナフト[1,2-k]フルオランテン		0.140
ナフト[2,3-k]フルオランテン		0.236
フェナントロ[3,4-k]フルオランテン		0.199
アセナフト[1,2-b]テトラフェン		0.046
アセナフト[1,2-b]クリセン		0.252

【0044】

本発明のアセナフト[1,2-b]クリセン骨格は、ナフト[1,2-k]フルオランテン骨格にベンゼン環を縮合させた3つの構造の中で最も振動子強度が高く、さらにナフト[2,3-k]フルオランテンよりも振動子強度が高い。

【0045】

2の条件を満たすことは、発光に関わる骨格に回転構造を有さないことで、回転振動による量子収率の低下を抑制することができるので、好ましい。

【0046】

本発明のアセナフト[1,2-b]クリセン化合物の基本骨格は、回転構造を有していないので、回転振動による量子収率の低下を抑制することができる。

【0047】

一方、有機ELディスプレイとして青色発光に適した材料に求められる物性値として、発光材料の発光ピークが460nm以下であることが好ましく、特に色純度の良い青色発光材料の発光ピークとして450nm以下であることがより好ましい。

【0048】

本発明の縮合多環化合物が有する基本骨格のアセナフト[1,2-b]クリセン骨格に置換基を設ける位置及び置換基の種類を適切に選ぶことによって450nm以下の発光ピークを有する青色発光材料を提供することができる。

【0049】

また、本発明の縮合多環化合物の基本骨格は、平面性が高く、無置換であると分子間スタッツによるエキシマが生成し易い。

【0050】

そこで、本発明の縮合多環化合物は、エキシマの抑制するために、一般式[1]で示されるR2、R4、R8、R12、R13にアリール基、複素環基、アルキル基といった置換基を設けることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0051】

本発明は、以上の考察のもとに分子設計し発明がなされたものである。

【0052】

本発明の縮合多環化合物は、色純度が高く、量子収率が高いので、有機発光素子の発光材料に好ましく用いることができる。

【0053】

特に、青色を発する発光材料に用いることが好ましい。

【0054】

本実施形態において、青色領域の光とは、425 nm以上460 nm以下の発光である。

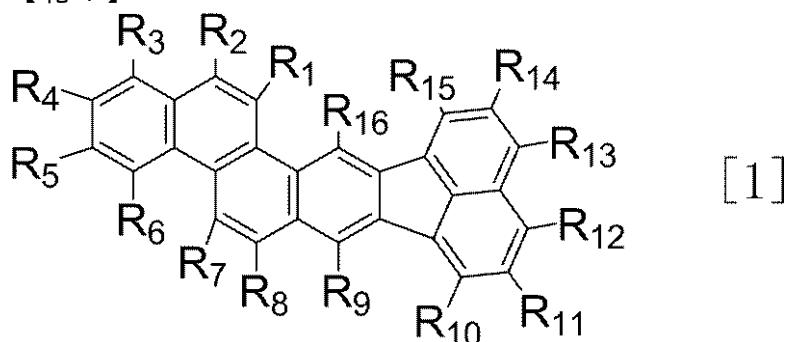
10

【0055】

以下、本発明のアセナフト[1,2-b]クリセン化合物の具体的な構造式を例示する。

【0056】

【化4】



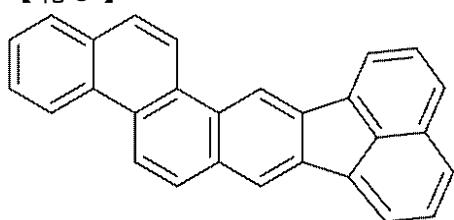
20

【0057】

下記式D1乃至D3は式[1]において、R1乃至R16は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基から選ばれた化合物例である。

【0058】

【化5】

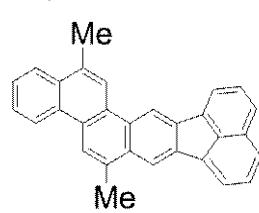


30

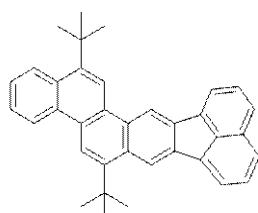
D1

【0059】

【化6】



D2



D3

【0060】

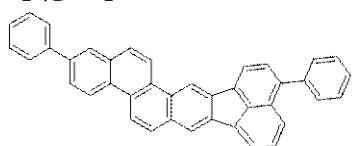
下記式D4乃至D11は一般式[1]において、R1乃至R16のうち2つが無置換の

50

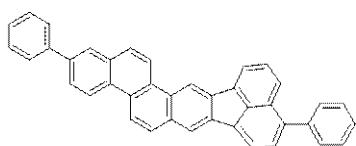
アリール基である化合物例である。

【0061】

【化7】



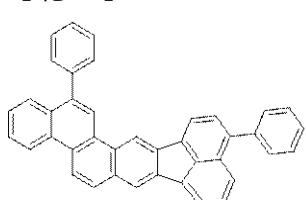
D4



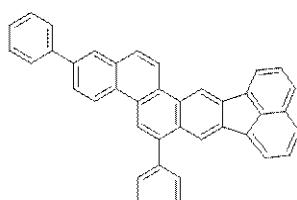
D5

【0062】

【化8】



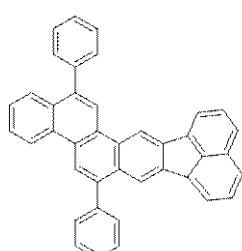
D6



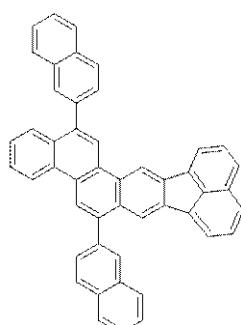
D7

【0063】

【化9】



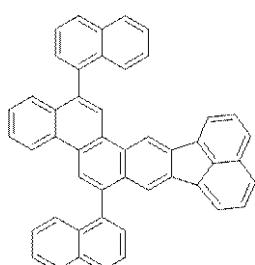
D8



D9

【0064】

【化10】



D10

【0065】

本発明に係るアセナフト[1,2-b]クリセン化合物は、下記式[2]で示される縮合多環化合物であることが好ましい。

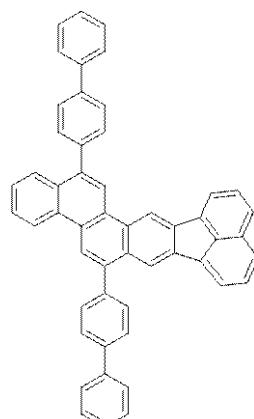
【0066】

10

20

30

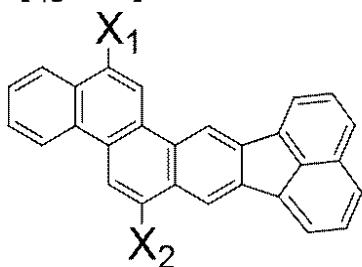
40



D11

50

【化11】



[2]

【0067】

式[2]において、X₁およびX₂は、水素原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基からそれぞれ独立に選ばれる基である。 10

【0068】

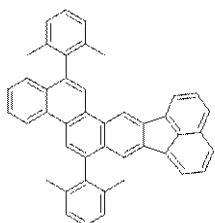
アルキル基、アリール基、複素環基が有してよい置換基は、式[1]における置換基が有してよい置換基と同様である。

【0069】

下記D12乃至D15は、式[2]において、X₁及びX₂は、メチル基、ブチル基の如きアルキル基で置換されたアリール基である化合物例である。

【0070】

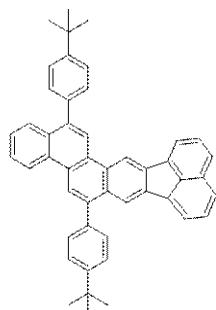
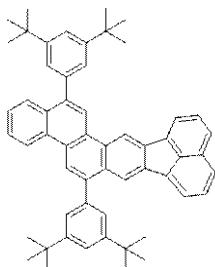
【化12】



D12

【0071】

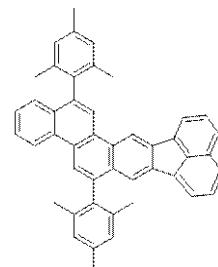
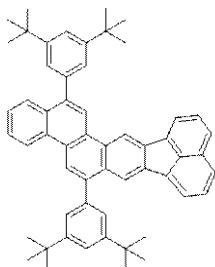
【化13】



D13

20

30



D14

【0072】

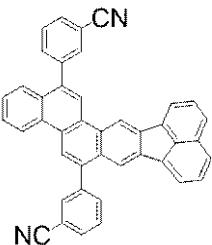
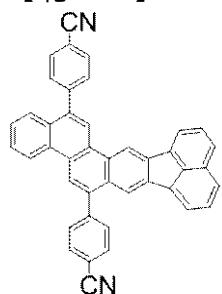
下記式D16乃至D21は式[2]において、X₁及びX₂は、シアノ基及び、メチル基の如きアルキル基で置換されたアリール基である化合物例である。

【0073】

D15

40

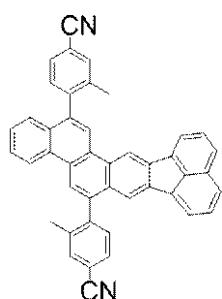
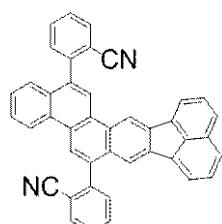
【化14】



10

【0074】

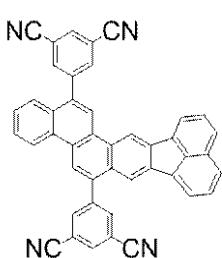
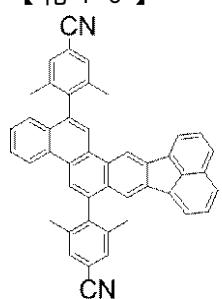
【化15】



20

【0075】

【化16】



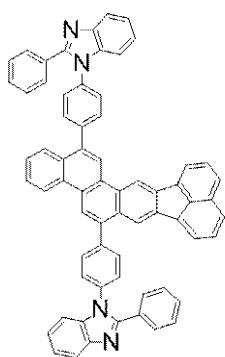
30

【0076】

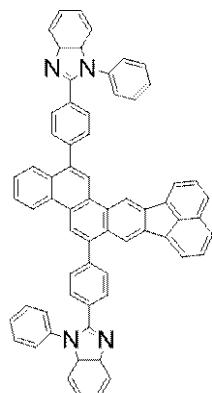
下記式D22乃至D29は、式[2]において、X1及びX2は、置換あるいは無置換の複素環基である化合物例である。

【0077】

【化17】



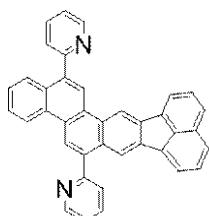
D22



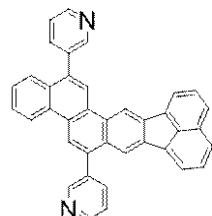
D23

【0078】

【化18】



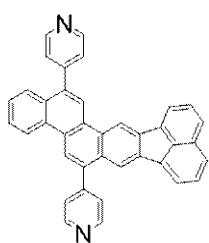
D24



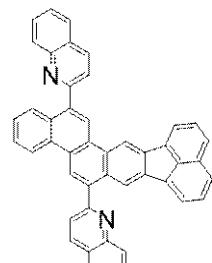
D25

【0079】

【化19】



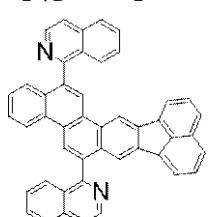
D26



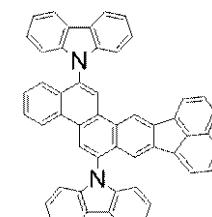
D27

【0080】

【化20】



D28



D29

【0081】

本発明の縮合多環化合物は、下記式[3]または式[4]で示される化合物であることが好ましい。

【0082】

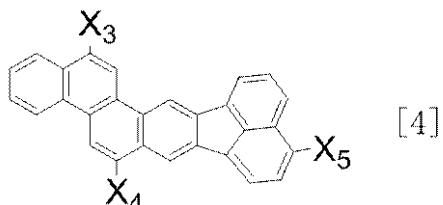
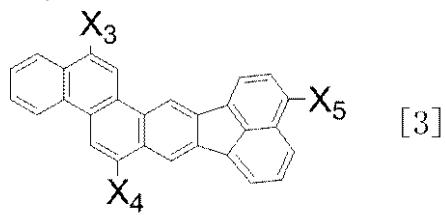
10

20

30

40

【化21】



【0083】

式[3]および式[4]において、X3乃至X5は、水素原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基からそれぞれ独立に選ばれる基を示す。 10

【0084】

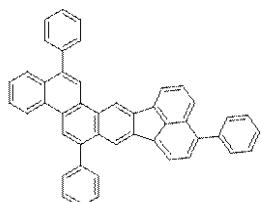
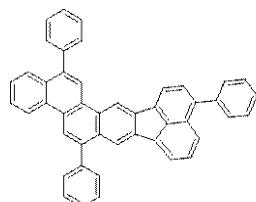
アルキル基、アリール基、複素環基が有してよい置換基は、式[1]における置換基が有してよい置換基と同様である。

【0085】

下記式D30およびD31は、式[3]または[4]において、X3乃至X5は無置換のアリール基である化合物例である。

【0086】

【化22】



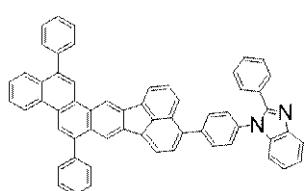
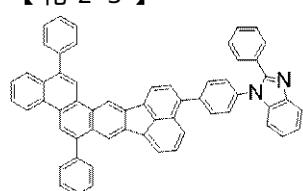
20

【0087】

下記式D32およびD33は、式[3]または[4]において、X3及びX4は、無置換のアリール基であり、X5は置換あるいは無置換の複素環基である化合物例である。

【0088】

【化23】



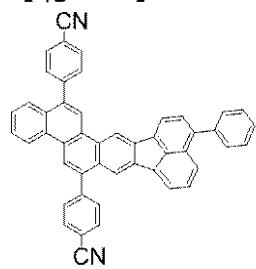
30

【0089】

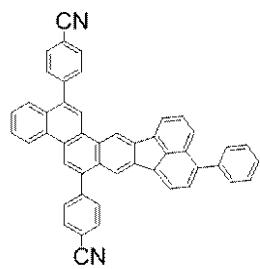
下記式D34乃至D51は、式[3]または[4]において、X3及びX4は、シアノ基、メチル基で置換されたアリール基であり、X5がメチル基で置換されたアリール基及び無置換のアリールである化合物例である。 40

【0090】

【化24】



D34

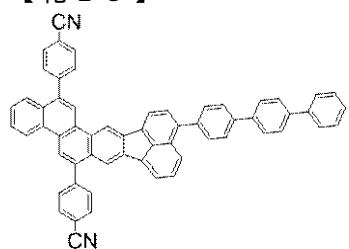


D35

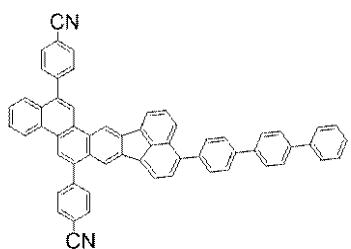
10

【0091】

【化25】



D36

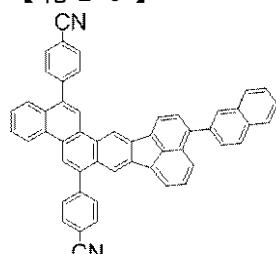


D37

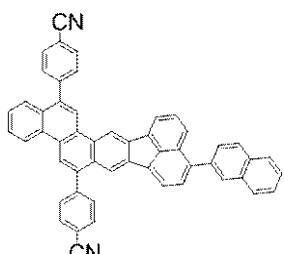
20

【0092】

【化26】



D38

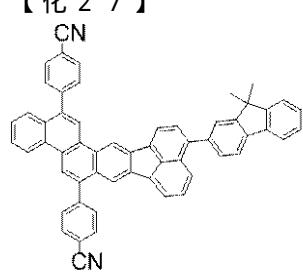


D39

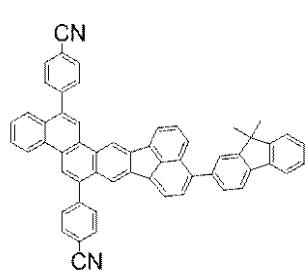
30

【0093】

【化27】



D40

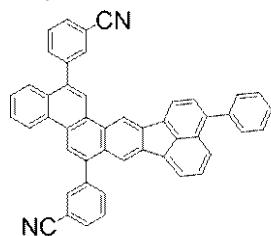


D41

40

【0094】

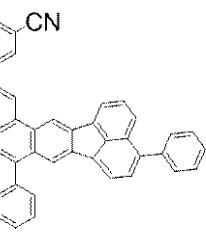
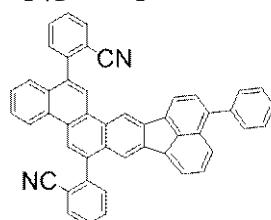
【化 2 8】



D42

【0 0 9 5】

【化 2 9】



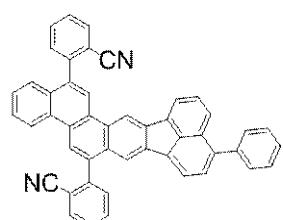
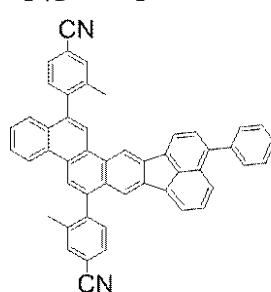
D43

10

D44

【0 0 9 6】

【化 3 0】

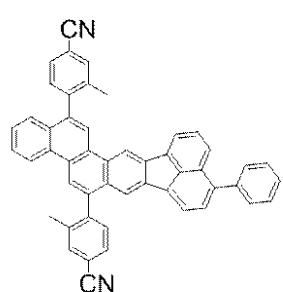
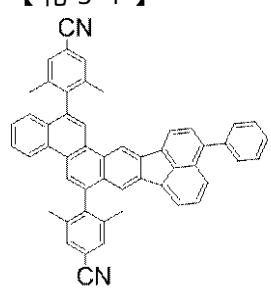


D45

20

【0 0 9 7】

【化 3 1】

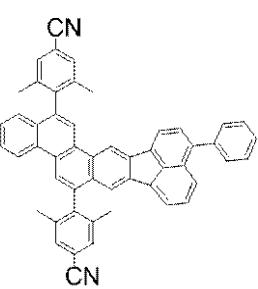


D47

30

【0 0 9 8】

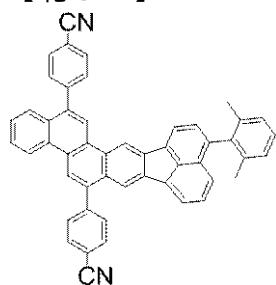
【化 3 2】



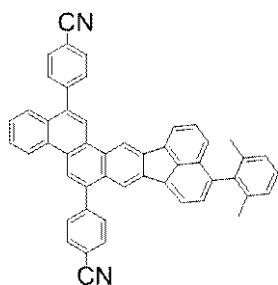
D49

40

【化32】



D50



D51

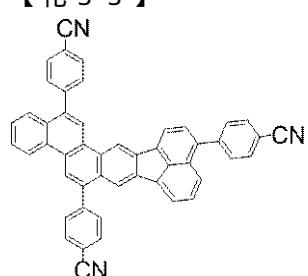
10

【0099】

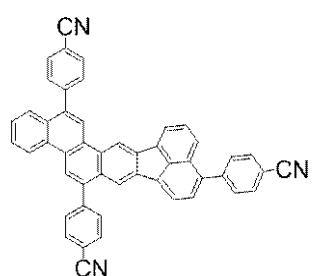
下記式D52乃至D69は、式[3]または[4]において、X3乃至X5は、シアノ基、メチル基で置換されたアリール基である化合物例である。

【0100】

【化33】



D52

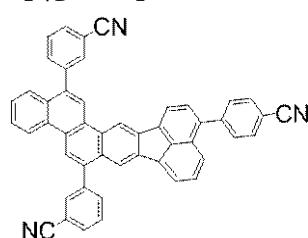


D53

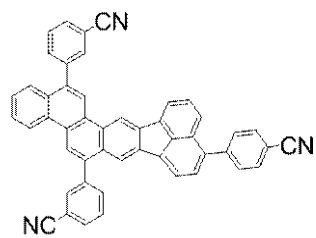
20

【0101】

【化34】



D54

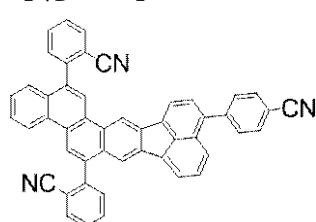


D55

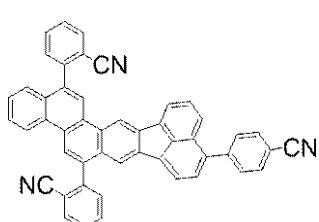
30

【0102】

【化35】



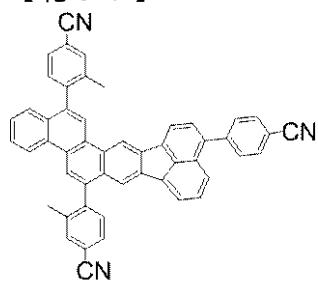
D56



40

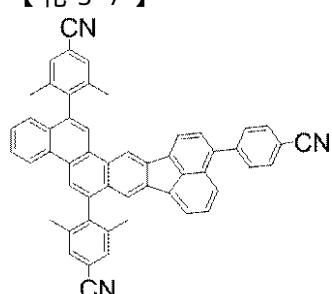
【0103】

【化36】



【0104】

【化37】

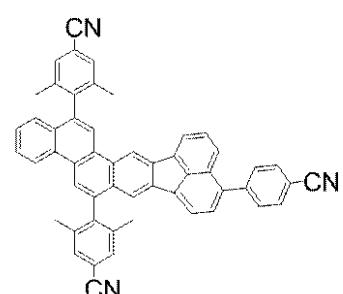
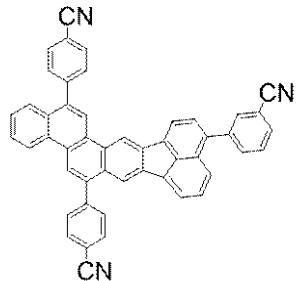


10



【0105】

【化38】

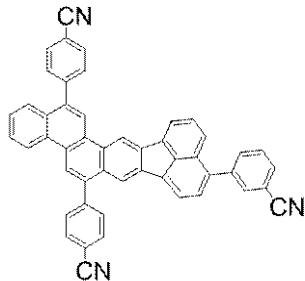
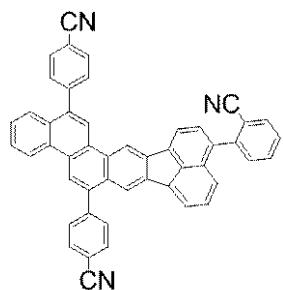


20



【0106】

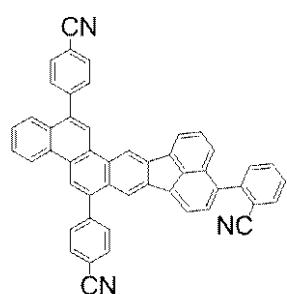
【化39】



30

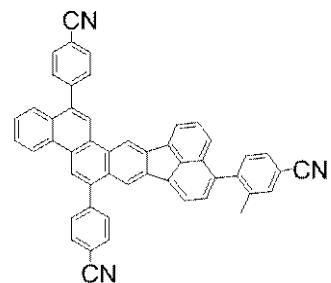
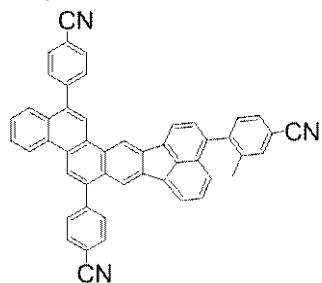


【0107】



40

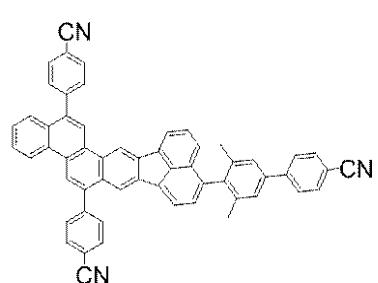
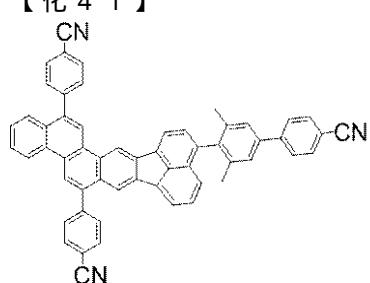
【化40】



10

【0108】

【化41】



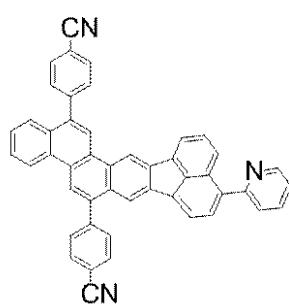
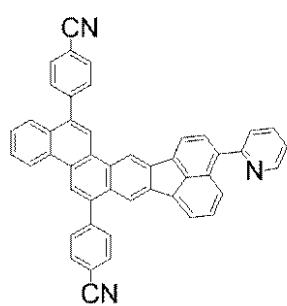
20

【0109】

下記式D70乃至D81は、式[3]または[4]において、X3及びX4は、シアノ基、メチル基で置換されたアリール基であり、X5が置換あるいは無置換の複素環基である化合物例である。

【0110】

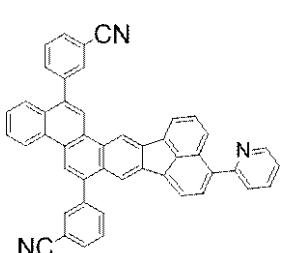
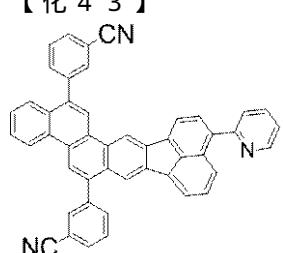
【化42】



30

【0111】

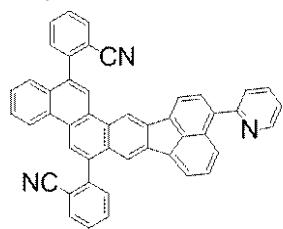
【化43】



40

【0112】

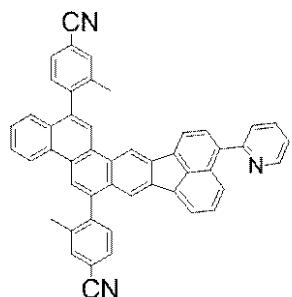
【化44】



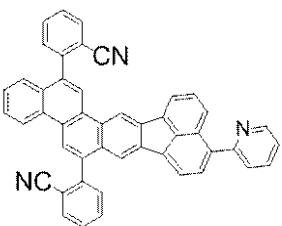
D74

【0113】

【化45】

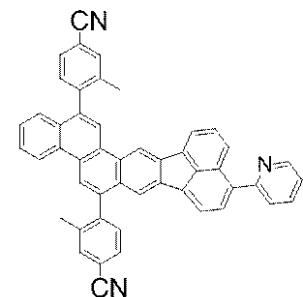


D76



D75

10

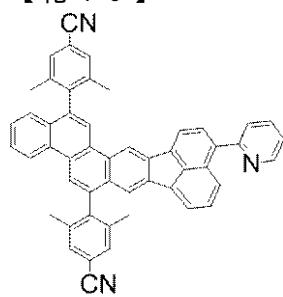


D77

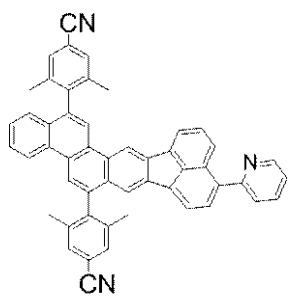
20

【0114】

【化46】



D78

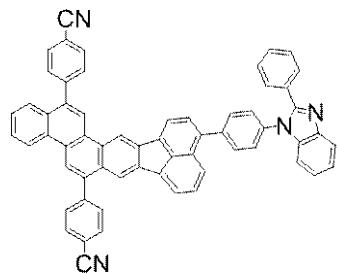


D79

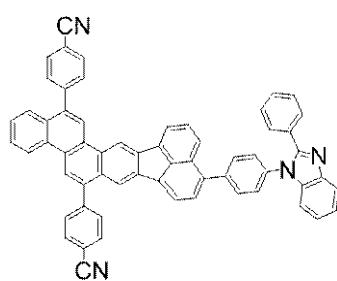
30

【0115】

【化47】



D80



D81

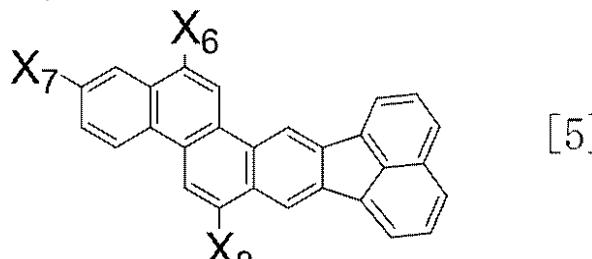
40

【0116】

本発明の縮合多環化合物は、下記式[5]で示される化合物であることが好ましい。

【0117】

【化48】



【0118】

式 [5]において、X6乃至X8は、水素原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基からそれぞれ独立に選ばれる基を示す。

【0119】

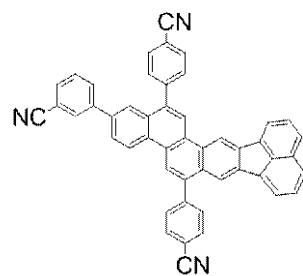
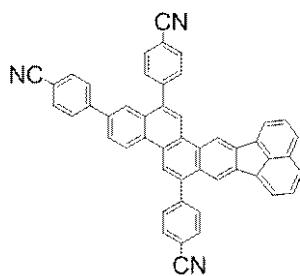
前記アルキル基、前記アリール基、前記複素環基が有してよい置換基は、式 [1]における置換基が有してよい置換基と同様である。

【0120】

下記式D82乃至D91は、式 [5]において、X6及びX8は、シアノ基、メチル基で置換されたアリール基であり、X7がシアノ基、トリフルオロメチル基で置換されたアリール基であり、アルキル基、シアノ基である化合物例である。

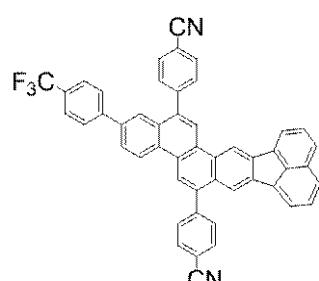
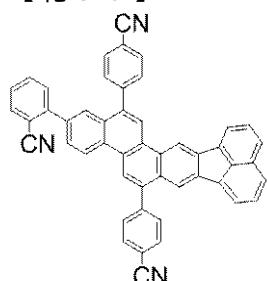
【0121】

【化49】



【0122】

【化50】



【0123】

10

10

20

20

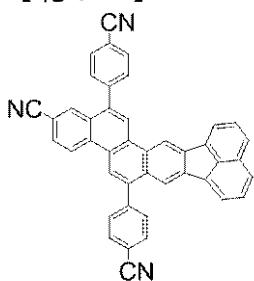
30

30

40

40

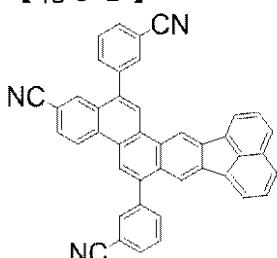
【化 5 1】



D86

【0 1 2 4】

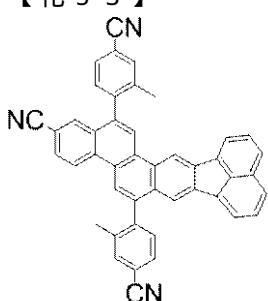
【化 5 2】



D88

【0 1 2 5】

【化 5 3】



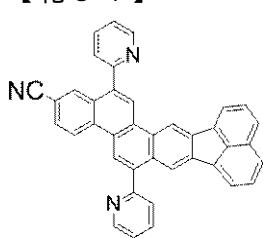
D90

【0 1 2 6】

下記式 D 9 2 および D 9 3 は、式 [5]において、X 6 及び X 8 は、複素環基であり、X 7 がシアノ基である化合物例である。

【0 1 2 7】

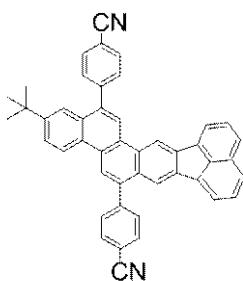
【化 5 4】



D92

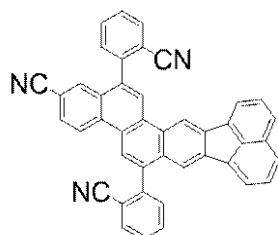
【0 1 2 8】

本発明の縮合多環化合物は、下記式 [6] または一般式 [7] で示される化合物であることが好ましい。



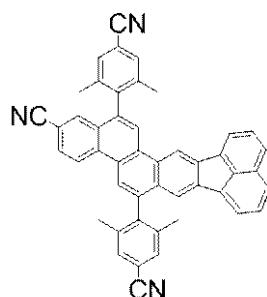
D87

10



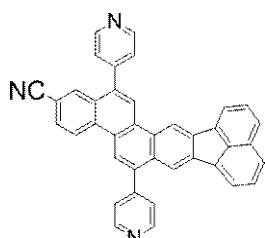
D89

20



D91

30

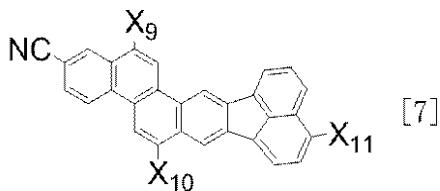
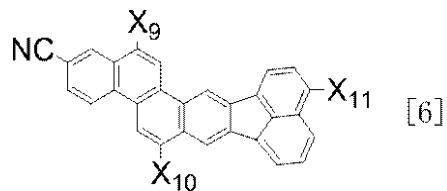


D93

40

【0129】

【化55】



【0130】

式[6]および式[7]において、X9乃至X11は、水素原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基からそれぞれ独立に選ばれる基を示す。 10

【0131】

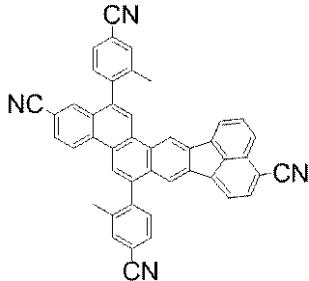
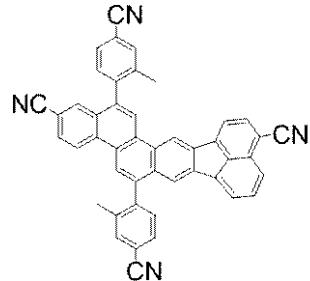
アルキル基、アリール基、複素環基が有してよい置換基は、式[1]における置換基が有してよい置換基と同様である。

【0132】

下記D94およびD95は、式[6]または[7]において、X9及びX10は、シアノ基、メチル基で置換されたアリール基であり、X11がシアノ基である化合物例である。 20

【0133】

【化56】



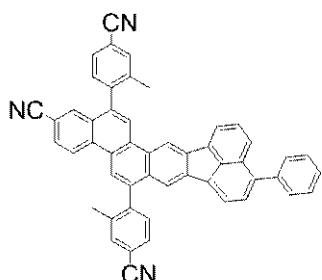
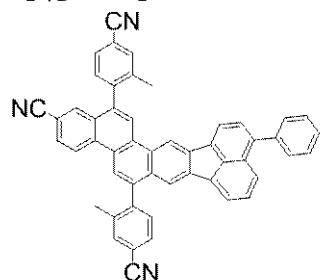
【0134】

30

下記D式96乃至D103は、式[6]または[7]において、X9及びX10は、シアノ基、メチル基で置換されたアリール基であり、X11が無置換及びアルキル基で置換されたアリール基である化合物例である。

【0135】

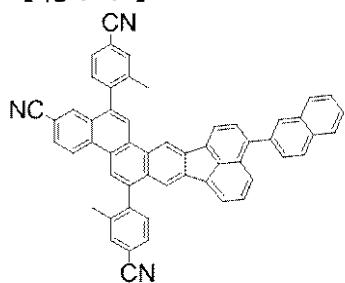
【化57】



【0136】

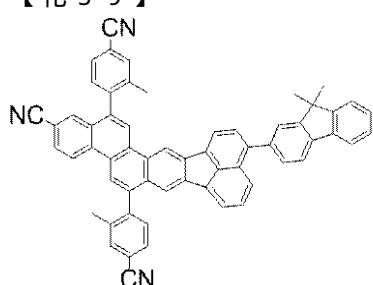
40

【化 5 8】



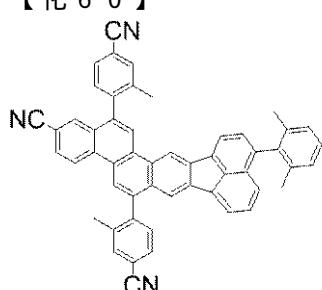
【0 1 3 7】

【化 5 9】



【0 1 3 8】

【化 6 0】

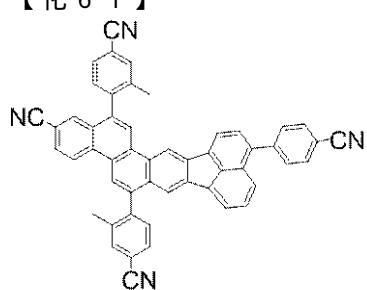


【0 1 3 9】

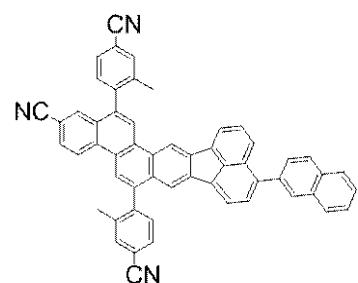
下記式D104乃至D115は、式[6]または[7]において、X9乃至X11は、シアノ基、メチル基、トリフルオロメチル基で置換されたアリール基である化合物例である。

【0 1 4 0】

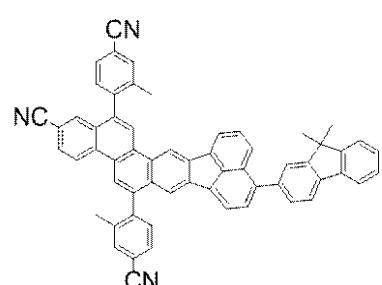
【化 6 1】



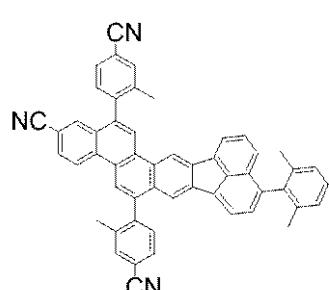
【0 1 4 1】



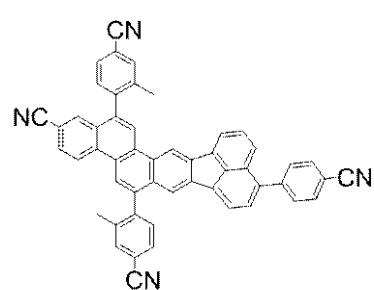
10



20

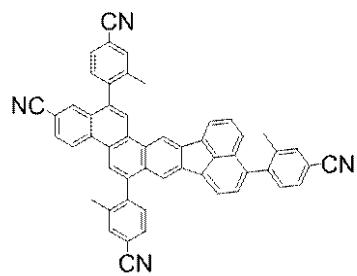
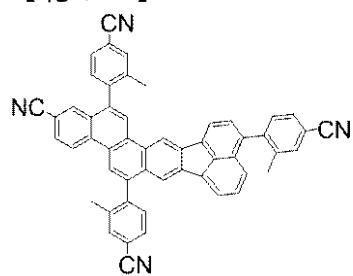


30



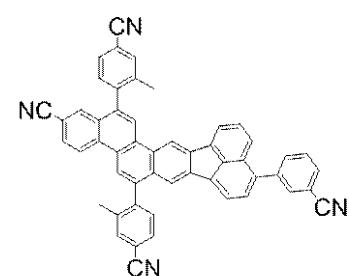
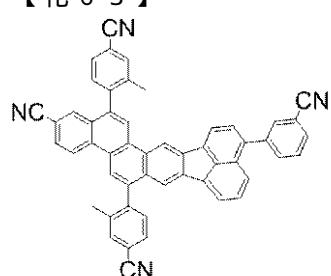
40

【化62】



【0 1 4 2】

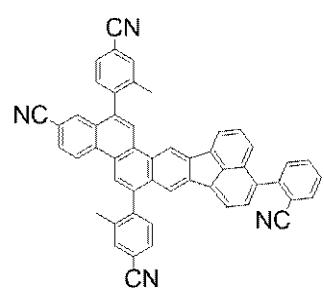
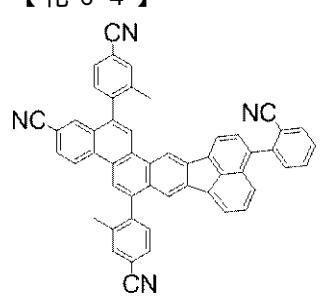
【化63】



10

【0 1 4 3】

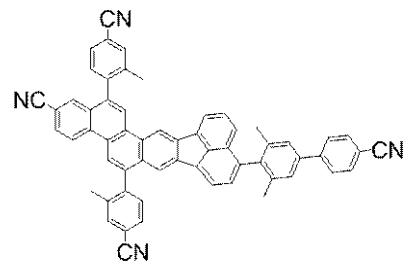
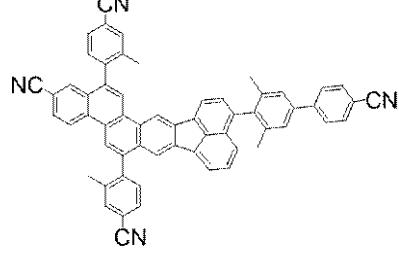
【化64】



20

【0 1 4 4】

【化65】

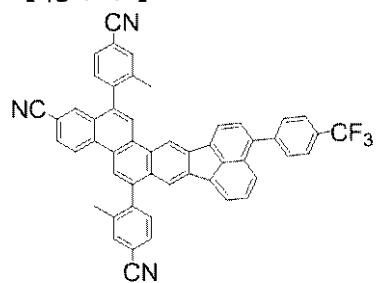
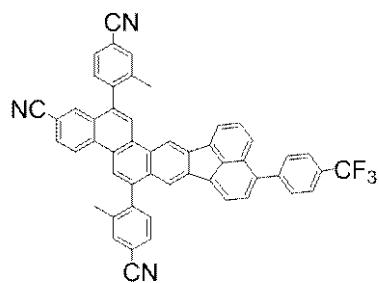


30

【0 1 4 5】

40

【化66】

D114
【0146】

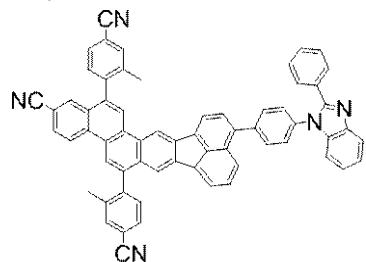
D115

10

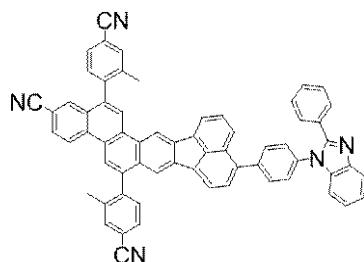
下記式D116およびD117は、式[6]または式[7]において、X9及びX10は、シアノ基、メチル基で置換されたアリール基であり、X11が置換あるいは無置換の複素環基である化合物例である。

【0147】

【化67】



D116



D117

20

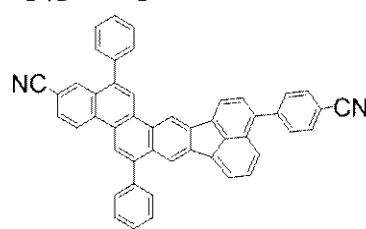
【0148】

下記式D118乃至D121は、式[6]または式[7]において、X9及びX10は、無置換及びアルキル基で置換されたアリール基であり、X11がシアノ基で置換されたアリール基である化合物例である。

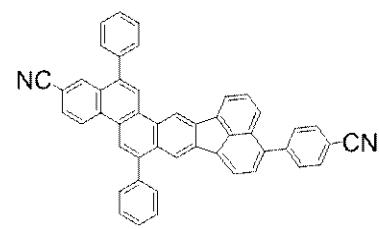
【0149】

30

【化68】



D118

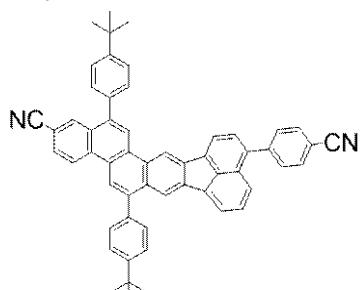


D119

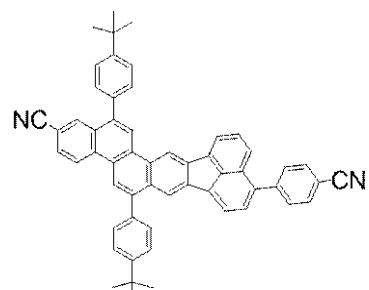
40

【0150】

【化69】



D120



D121

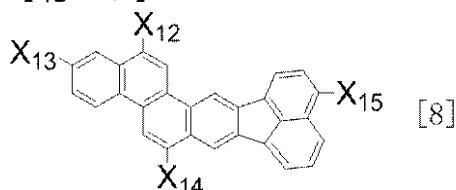
10

【0151】

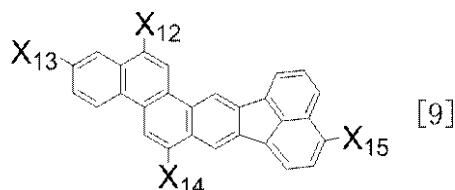
本発明の縮合多環化合物は下記式[8]または式[9]で示される化合物であることが好ましい。

【0152】

【化70】



[8]



[9]

20

【0153】

式[8]及び[9]においてX12乃至X15は、水素原子、シアノ基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基からそれぞれ独立に選ばれる基を示す。

【0154】

アルキル基、アリール基、複素環基が有してよい置換基は、一般式[1]における置換基が有してよい置換基と同様である。

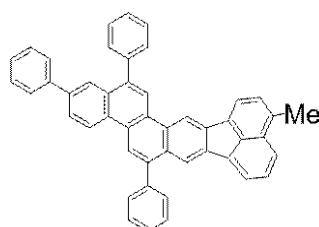
【0155】

下記式D122乃至D125は、式[8]または式[9]において、X12乃至X14は、無置換のアリール基であり、X15はアルキル基である化合物例である。

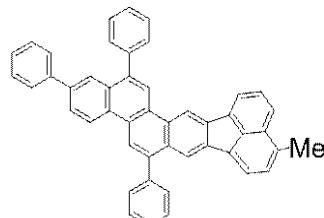
30

【0156】

【化71】



D122

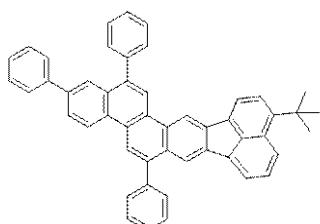


D123

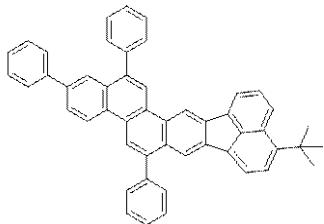
40

【0157】

【化72】



D124



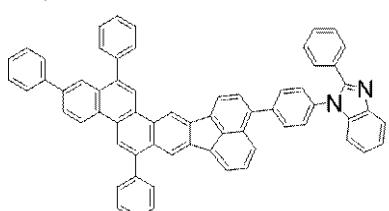
D125

【0158】

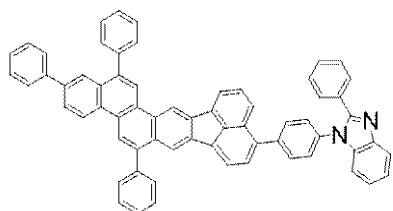
下記式D126乃至D129は、式[8]または式[9]において、X12乃至X14は、無置換またはシアノ基に置換されたアリール基であり、X15は置換あるいは無置換の複素環基である化合物例である。

【0159】

【化73】



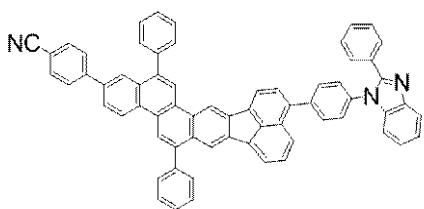
D126



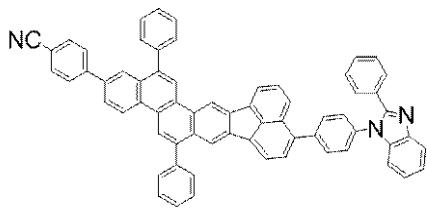
D127

【0160】

【化74】



D128



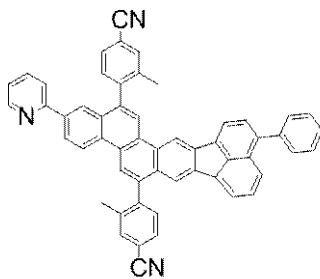
D129

【0161】

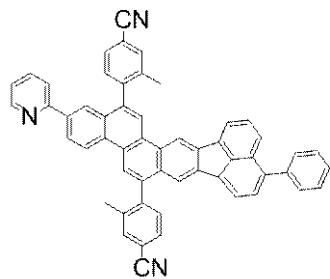
下記式D130およびD131は、式[8]または式[9]において、X12及びX14は、シアノ基、メチル基に置換されたアリール基であり、X13及びX15は無置換のアリール基、無置換の複素環基である化合物例である。

【0162】

【化75】



D130



D131

【0163】

(合成ルートの説明)

式[1]で示される縮合多環化合物は、以下に示す合成ルート1乃至3のように合成す

10

20

30

40

50

ることが可能である。

【0164】

合成ルート1、合成ルート3の合成法では置換基Arによって異性体が生じるが、この異性体はArが同じであれば、ほとんど発光特性に差がないため、再結晶などで単離して使用しても良いし、混合したまま用いても良い。

【0165】

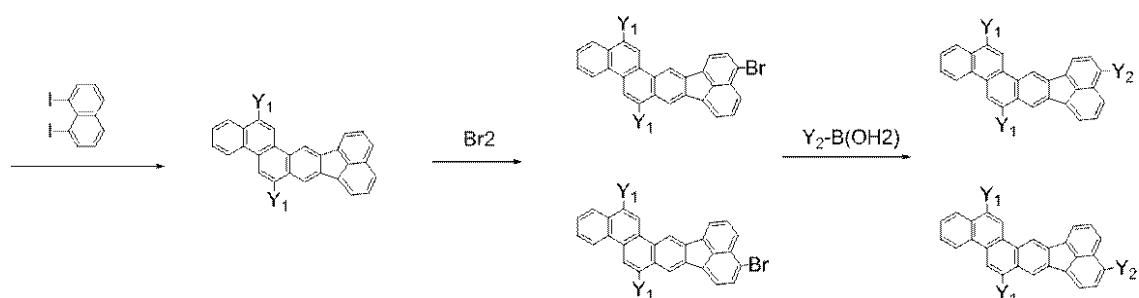
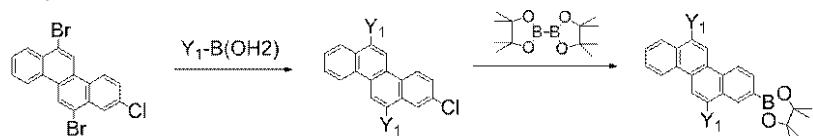
混合することで発光特性が単体に対して特に低下することはないため、混合比は特に限定されない。また、混合して用いた際は、結晶性を抑えるために、濃度消光の抑制などの効果を期待することもできる。

【0166】

合成ルート1

【0167】

【化76】

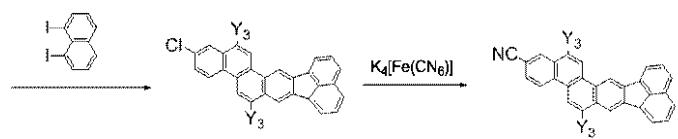
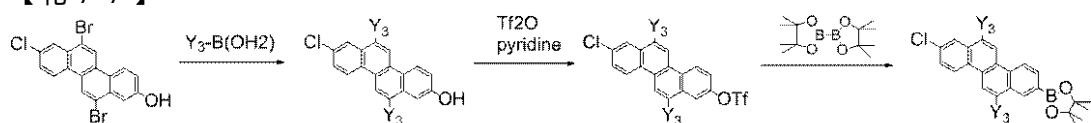


【0168】

合成ルート2

【0169】

【化77】



【0170】

合成ルート3

【0171】

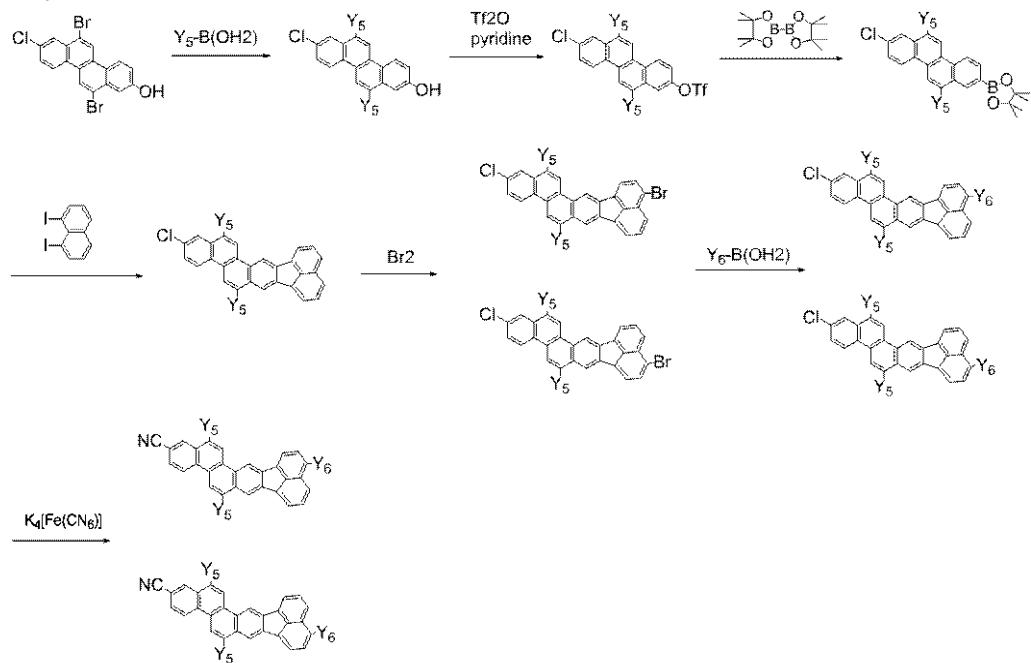
10

20

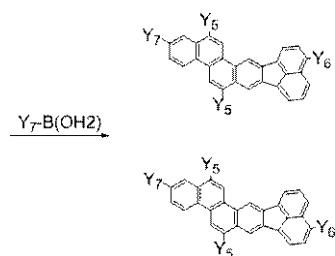
30

40

【化78】



or



【0172】

合成ルート1から得られる有機化合物の例を以下に示した。表2に2置換の有機化合物、表3に3置換の有機化合物例を示した。

【0173】

10

20

30

【表2】

	Y1	Y2	合成化合物	
合成例1	Me—			
合成例2				
合成例3				10
合成例4				
合成例5				
合成例6				20
合成例7				
合成例8				
合成例9				30

【0 1 7 4】

【表3】

	Y1	Y2	合成化合物	
合成例10				
合成例11				
合成例12				
合成例13				
合成例14				
合成例15				
合成例16				
合成例17				
合成例18				

10

20

30

【0175】

合成ルート2から得られる有機化合物の例を表4に示した。

【0176】

【表4】

	Y3	Y4	合成化合物
合成例19			
合成例20			
合成例21			
合成例22			
合成例23			
合成例24			
合成例25			
合成例26			
合成例27			

【0177】

合成ルート3から得られる有機化合物の例を下記表5に示した。

【0178】

【表5】

	Y5	Y6	Y7	合成化合物	
合成例28					
合成例29					
合成例30					
合成例31					
合成例32					
合成例33					
合成例34					
合成例35					
合成例36					

【0179】

(本実施形態に係る有機発光素子の説明)

次に本実施形態に係る有機発光素子を説明する。

【0180】

本実施形態に係る有機発光素子は一対の電極である陽極と陰極と、それらの間に配置される有機化合物層とを有し、この有機化合物層が一般式 [1] で示される有機化合物を有する素子である。

【0181】

本実施形態に係る有機発光素子が有する有機化合物層は、単層であっても複数層であつても構わない。

【0182】

ここで、複数層とは、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、エキシトンブロック層から適宜選択される層である。もちろん、前記群の中から複数を選択し、それらを組み合わせて用いることができる。

【0183】

本実施形態に係る有機発光素子の構成は、これらに限定されるものではない。例えば、電極と有機化合物層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける、電子輸送層又は正孔輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる二層から構成されるなど多様な層構成

10

20

30

40

50

をとることができる。

【0184】

その場合の素子形態は、基板側の電極から光を取り出すトップエミッション方式でも、基板と逆側から光を取り出すボトムエミッション方式でも良く、両面取り出しの構成でも使用することができる。

【0185】

本実施形態に係る有機発光素子は、本発明に係る有機化合物を発光層に有することが好ましい。

【0186】

本実施形態に係る有機発光素子の発光層のホストの濃度は、発光層の全体量に対して、
50 wt %以上99.9 wt %以下であり、好ましくは80 wt %以上99.5 wt %以下である。

10

【0187】

本実施形態に係る有機発光素子の発光層のホストに対するゲストの濃度は、0.1 wt %以上30 wt %以下であることが好ましく、0.5 wt %以上10 wt %以下であることがより好ましい。さらに、発光層は単層であっても積層であっても良い。

【0188】

また、発光層は積層される形態に限られず、横並びに配置されてもよい。横並びとは、配置された発光層はいずれも正孔輸送層および電子輸送層等の隣接層に接するように配置されることである。

20

【0189】

また、発光層は、ひとつの発光層の中に複数の色を発する発光材料を有する形態でもよい。その場合、発光材料はそれぞれドメインを形成する形態でもよい。

【0190】

本実施形態に係る有機発光素子は、複数の発光材料を発光層に有することで、白色を発する有機発光素子であってもよい。

【0191】

ここで、本実施形態において、ホストとは、発光層を構成する化合物の中で最も重量比が大きい化合物である。そして、ゲストとは、発光層を構成する化合物の中でホストよりも重量比が小さく、主な発光をする化合物である。ゲストは、ドーパントとも呼ばれる。

30

【0192】

さらにアシストとは、発光層を構成する化合物の中でホストよりも重量比が小さく、ゲストの発光を助ける化合物である。アシストは、第二ホストとも呼ばれる。

【0193】

本実施形態に係る有機発光素子は本発明に係る化合物以外にも、必要に応じて従来公知の正孔注入性材料あるいは輸送性材料あるいはホスト材料あるいはゲスト材料あるいは電子注入性材料あるいは電子輸送性材料を一緒に使用することができる。これら材料は、低分子であっても高分子であってもよい。

【0194】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

40

【0195】

正孔注入性材料あるいは正孔輸送性材料としては、正孔移動度が高い材料であることが好ましい。正孔注入性能あるいは正孔輸送性能を有する低分子系材料及び高分子系材料としては、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、ポリ(ビニルカルバゾール)、ポリ(チオフエン)、その他導電性高分子が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0196】

ホストとしては、トリアリールアミン誘導体、フェニレン誘導体、縮合環芳香族化合物(例えばナフタレン誘導体、フェナントレン誘導体、フルオレン誘導体、クリセン誘導体

50

、など)、有機金属錯体[例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、有機ベリリウム錯体、有機イリジウム錯体、有機プラチナ錯体等]およびポリ(フェニレンビニレン)誘導体、ポリ(フルオレン)誘導体、ポリ(フェニレン)誘導体、ポリ(チエニレンビニレン)誘導体、ポリ(アセチレン)誘導体の如き高分子誘導体が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0197】

電子注入性材料あるいは電子輸送性材料としては、ホール注入性材料あるいはホール輸送性材料のホール移動度とのバランスを考慮し選択される。

【0198】

電子注入性能あるいは電子輸送性能を有する材料としては、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、有機アルミニウム錯体が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。 10

【0199】

陽極材料としては、仕事関数がなるべく大きなものがよい。例えば、金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム、タングステンの如き金属単体あるいはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)、酸化亜鉛インジウムの如き金属酸化物である。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンの如き導電性ポリマーでもよい。 20

【0200】

これらの電極物質は単独で使用してもよいし複数併用して使用してもよい。また、陽極は一層構成でもよく、多層構成でもよい。

【0201】

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さなものがよい。例えば、リチウムの如きアルカリ金属、カルシウムの如きアルカリ土類金属、アルミニウム、チタニウム、マンガン、銀、鉛、クロムの如き金属単体が挙げられる。あるいはこれら金属単体を組み合わせた合金も使用することができる。例えば、マグネシウム-銀、アルミニウム-リチウム、アルミニウム-マグネシウムが使用できる。酸化錫インジウム(ITO)の如き金属酸化物の利用も可能である。これらの電極物質は単独で使用してもよいし、複数併用して使用してもよい。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成でもよい。 30

【0202】

本実施形態に係る有機発光素子において、本実施形態に係る有機化合物を含有する層及びその他の有機化合物からなる層は、以下に示す方法により形成される。

【0203】

例えば、真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング法、プラズマあるいは、適当な溶媒に溶解させてスピンドルティング、ディッピング、キャスト法、LB法、インクジェット法の如き公知の塗布法により層を形成する。

【0204】

ここで真空蒸着法や溶液塗布法によって層を形成すると、結晶化が起こりにくく経時安定性に優れる。また塗布法で形成する場合は、適当なバインダー樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。 40

【0205】

上記バインダー樹脂としては、ポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、尿素樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0206】

また、これらバインダー樹脂は、ホモポリマー又は共重合体として1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。さらに必要に応じて、公知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤の如き添加剤を併用してもよい。 50

【0207】

(本実施形態に係る有機発光素子の用途)

本実施形態に係る有機発光素子は、表示装置や照明装置の構成部材として用いることができる。他にも電子写真方式の画像形成装置の露光光源や液晶表示装置のバックライト、照明の如き用途がある。有機発光素子はさらにカラーフィルターを有していてよい。

【0208】

本実施形態に係る表示装置は、本実施形態に係る有機発光素子を複数の画素を有する表示部に有する。

【0209】

そして、この画素は本実施形態に係る有機発光素子と能動素子とを有している。能動素子の一例として発光輝度を制御するためのスイッチング素子が挙げられ、スイッチング素子の一例としてTFT素子が挙げられる。

10

【0210】

この有機発光素子の陽極または陰極とTFT素子のドレイン電極またはソース電極とが接続されている。表示装置はパーソナルコンピュータ（PC）の画像表示装置として用いることができる。TFT素子は基板の絶縁性表面に設けられている。

【0211】

表示装置は、エリアCCD、リニアCCD、メモリーカードからの画像情報を入力する入力部を有し、入力された画像を表示部に表示する画像情報処理装置でもよい。

【0212】

また、画像情報処理装置や画像形成装置が有する表示部は、タッチパネル機能を有していてもよい。また表示装置はマルチファンクションプリンタの表示部に用いられてもよい。

20

【0213】

照明装置は例えば室内を照明する装置である。照明装置は白色、昼白色、その他青か赤のいずれの波長の光を発光するものであってよい。

【0214】

本実施形態に係る照明装置は、本実施形態に係る有機発光素子とそれに接続されているAC/DCコンバーター回路を有している。照明装置はカラーフィルターを有してもよい。

30

【0215】

本実施形態に係るAC/DCコンバーター回路は、交流電圧を直流電圧に変換する回路である。

【0216】

本実施形態に係る画像形成装置は、感光体とこの感光体の表面を帯電させる帯電手段と、感光体を露光して静電潜像を形成するための露光手段と、感光体の表面に形成された静電潜像を現像するための現像器とを有する画像形成装置であって、露光手段は、本実施形態の有機発光素子を有する。

【0217】

露光手段としては、例えば本実施形態に係る有機発光素子を有する露光機が挙げられる。露光機が有する有機発光素子は、列を形成して並んでいてもよいし、露光機の露光面全体が発光する形態でもよい。

40

【0218】

次に、本実施形態に係る有機発光素子を使用した表示装置について図1を用いて説明する。

【0219】

図1は、本実施形態に係る有機発光素子と、有機発光素子に接続するスイッチング素子の一例であるTFT素子とを示した表示装置の断面模式図である。図1では有機発光素子とTFT素子との組が2組図示されている。構造の詳細を以下に説明する。

【0220】

50

この表示装置は、ガラスの如き基板1とその上部にTFT素子又は有機化合物層を保護するための防湿膜2が設けられている。また、符号3は金属のゲート電極3である。符号4はゲート絶縁膜4であり、符号5は半導体層である。

【0221】

TFT素子8は、半導体層5とドレイン電極6とソース電極7とを有している。TFT素子8の上部には絶縁膜9が設けられている。コンタクトホール10を介して有機発光素子の陽極11とソース電極7とが接続されている。表示装置はこの構成に限られず、陽極または陰極のうちいずれか一方とTFT素子ソース電極またはドレイン電極のいずれか一方とが接続されればよい。

【0222】

有機化合物層12は図1では多層の有機化合物層を1つの層の如く図示をしている。陰極13の上には有機発光素子の劣化を抑制するための第一の保護層14や第二の保護層15が設けられている。

【0223】

本実施形態に係る表示装置はトランジスタに代えてスイッチング素子としてMIM素子を用いることもできる。

【0224】

本実施形態に係る有機発光素子が有する能動素子は、Si基板の如き基板に直接形成されていてもよい。基板に直接とは、Si基板の如き基板自体を加工してトランジスタを有することである。

【0225】

これらの構成は精細度によって選択され、たとえば1インチでQVGA程度の精細度の場合は、Si基板に直接能動素子を設けることが好ましい。直接設ける能動素子は、トランジスタが好ましい。

【0226】

本実施形態に係る有機発光素子を用いた表示装置を駆動することにより、良好な画質で、長時間表示にも安定な表示が可能になる。

【0227】

また、本発明のアセナフト[1,2-b]クリセン化合物は、有機発光素子だけでなく、生体内部標識やフィルターフィルムに使用することができる。

【実施例】

【0228】

<実施例1> [例示化合物D16の合成]

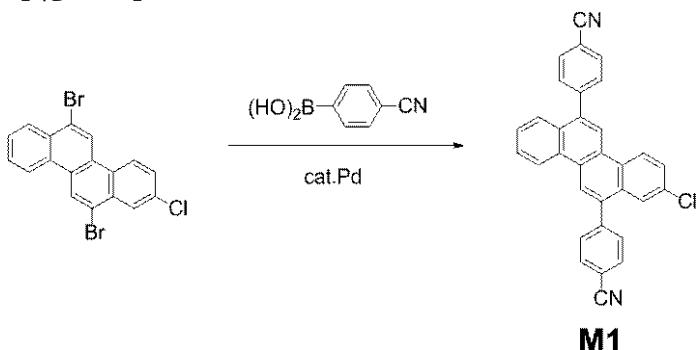
本実施形態に係る例示化合物D16は、以下の方法により合成した。

【0229】

(1) 中間体化合物M1の合成

【0230】

【化79】



【0231】

窒素雰囲気下、5Lセパラブルフラスコに6.12-ジブロモ-2-クリセンの45.0g(107mmol)、4-シアノフェニルボラン酸の33.0g(225mmol)

10

20

30

40

50

、炭酸ナトリウムの68.1g(642mmol)、トルエンの2700mL、エタノールの450mL、水の450mL、テトラキストリフェニルfosfinパラジウムの3.71g(3.21mmol)を順次添加し、温度70 加熱還流下にて5時間攪拌した。

【0232】

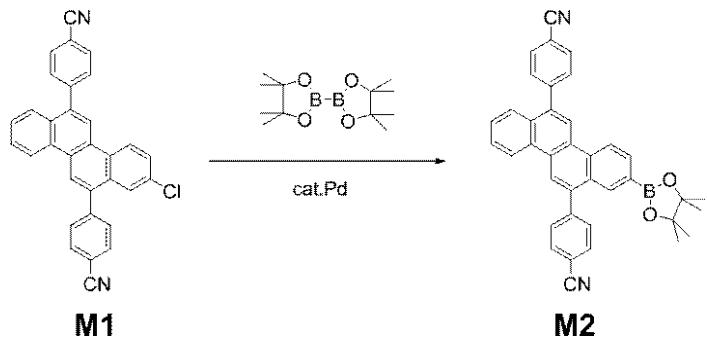
室温まで放冷後、ろ過を行い、得られたろ物を水、アセトンで洗浄した後、結晶を減圧乾燥し、中間体化合物M1を43.5g(収率87.3%)得た。

【0233】

(2) 中間体化合物M2の合成

【0234】

【化80】



10

【0235】

窒素雰囲気下、8Lセパラブルフラスコに中間体化合物M1の42.8g(92.1mmol)、ビス-ジオキサボロランの46.8g(184mmol)、酢酸カリウムの27.1g(276mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウムの1.59g(2.76mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2,6-ジメトキシビフェニルの2.72g(6.63mmol)を1,4-ジオキサンの4400mL中に入れ、温度100まで加熱した後、その温度下で10時間攪拌を行った。

【0236】

室温まで冷却した後に水4400mLを加え、2時間攪拌を行った後、ろ過を行った。得られたろ物を水、メタノールでスラリー洗浄を行い、中間体化合物M2の粗結晶を得た。

20

【0237】

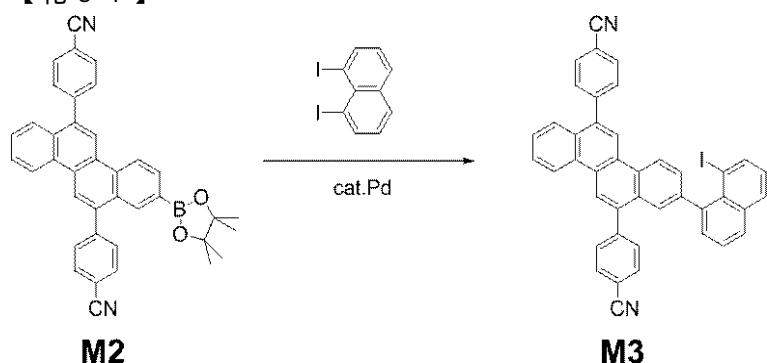
得られた粗結晶をクロロベンゼン4500mLに溶解させた溶液をカラムクロマトグラフィー(クロロベンゼン/酢酸エチル=100/1)にて精製後、トルエンで加熱スラリー洗浄を行い、結晶を減圧乾燥し、白色結晶の中間体化合物M2を32.2g(収率62.9%)得た。

【0238】

(3) 中間体化合物M3の合成

【0239】

【化81】



40

【0240】

50

窒素雰囲気下、3 L 三口フラスコに中間体化合物M2の11.3 g (20.3 mmol)、1,8ジナフタレンの9.3 g (24.4 mmol)、炭酸ナトリウムの8.6 g (81.2 mmol)、テトラキストリフェニルfosfinパラジウムの1.17 g (1.02 mmol)をDMSOの1130 mL中に入れ、温度80まで加熱した後、その温度下で2時間攪拌を行った。

【0241】

温度60まで冷却した後に水1130 mLを加え、1時間攪拌を行った後、ろ過を行った。得られたろ物を水、メタノールでスラリー洗浄を行い、中間体化合物M3の粗結晶を得た。

【0242】

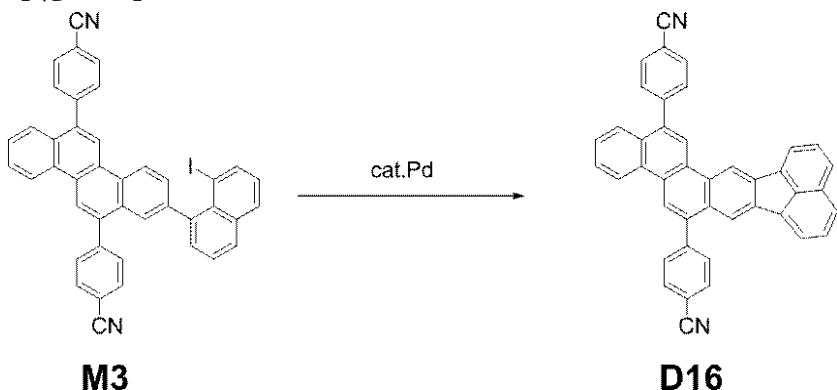
得られた粗結晶をクロロベンゼン3840 mLに溶解させた溶液をカラムクロマトグラフィー(クロロベンゼン)にて精製後、トルエンで加熱スラリー洗浄を行い、結晶を減圧乾燥し、黄色結晶の中間体化合物M3を9.50 g (収率78.2%)を得た。

【0243】

(4) 例示化合物D16の合成

【0244】

【化82】



【0245】

窒素雰囲気下、2 L 三口フラスコに中間体化合物M3の9.40 g (13.8 mmol)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンの6.4 g (41.3 mmol)、テトラキストリフェニルfosfinパラジウムの0.80 g (0.68 mmol)をN,N-ジメチルホルムアミドの1000 mL中に入れ、温度136まで加熱した後、その温度下で2時間攪拌を行った。

【0246】

温度100まで放冷した後にろ過を行った。室温まで放冷した後に水500 mLを加え、1時間攪拌を行った後、ろ過を行った。得られたろ物を水、メタノールでスラリー洗浄を行った後、クロロベンゼンで加熱スラリー洗浄を行い、結晶を減圧乾燥し、黄色結晶の例示化合物D16を5.84 g (収率78.2%)を得た。

【0247】

質量分析法により、この化合物のM⁺である544を確認した。

【0248】

また、NMR測定により、この化合物の構造を確認した。

¹H-NMR(CDC1₃): (ppm) = 9.32 (s, 1H), 8.86 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 8.79 (s, 1H), 8.66 (s, 1H), 8.34 (s, 1H) 8.20 (d, 1H, J = 6.8 Hz), 7.98 - 7.83 (m, 12H), 7.78 - 7.62 (m, 4H)

【0249】

例示化合物D16の1.0 × 10⁻⁶ mol/Lにおけるトルエン溶液の発光スペクトルは、日立製F-5400を用いて、399 nmの励起波長においてフォトルミネッセンスの測定を行った。その結果、発光ピーク429 nmに最大強度を有する青色発光スペク

10

20

30

40

50

トルであった。

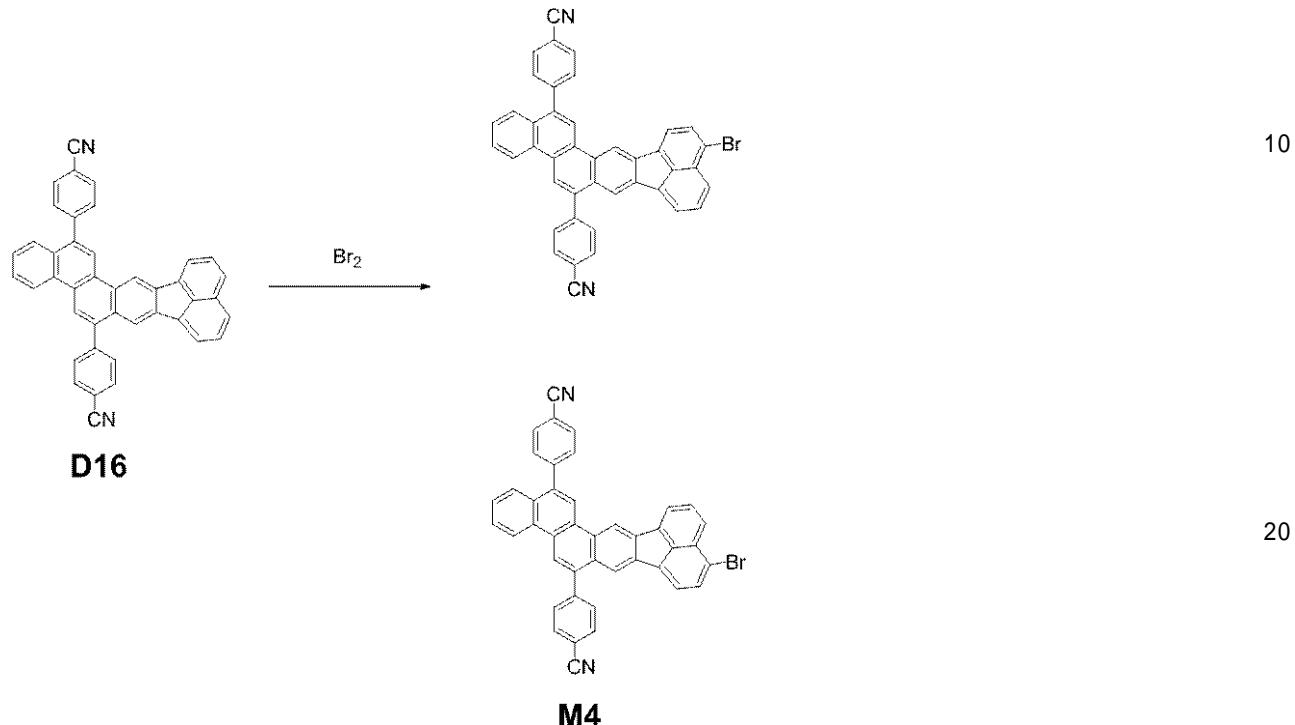
【0250】

<実施例2> [例示化合物D50、51の合成]

(1) 中間体化合物M4の合成

【0251】

【化83】



【0252】

窒素雰囲気下、10Lセパラブルフラスコに例示化合物D17の5.3g(9.52mmol)を塩化メチレンの5300mL中に入れ、攪拌溶解させた後、臭素の16.2g(104mmol)を塩化メチレンで溶解した溶液を滴下して加え、室温で10時間攪拌した。

30

【0253】

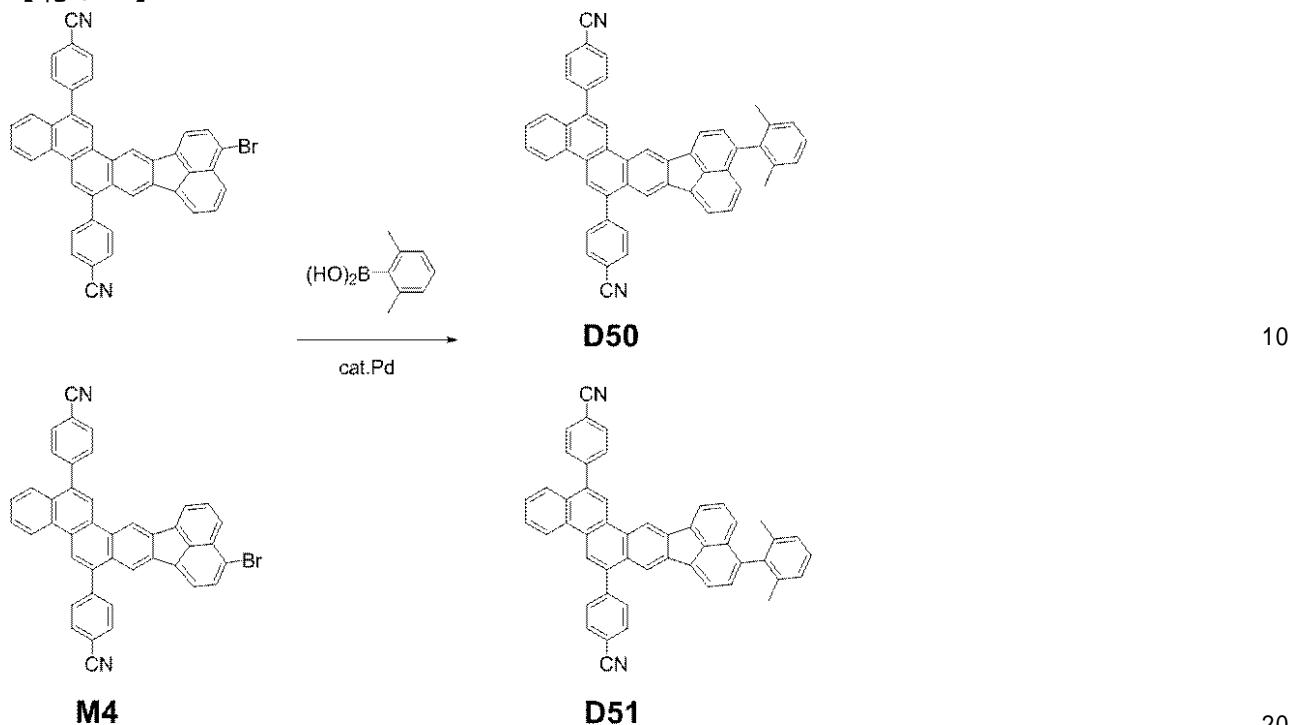
チオ硫酸ナトリウム溶液を加え1時間攪拌した後にろ過を行った。得られたろ物を水、メタノールでスラリー洗浄を行った後、塩化メチレンで加熱スラリー洗浄を行い、結晶を減圧乾燥し、黄色結晶の中間体化合物M4を4.67g(収率77.2%)を得た。

【0254】

(2) 例示化合物D50、51の合成

【0255】

【化 8 4】



【0256】

窒素雰囲気下、1 L 三口フラスコにM 4 の 1 . 0 0 g (1 . 5 8 m m o l) 、 2 , 6 -ジメチルフェニルボラン酸の 0 . 2 8 g (1 . 8 9 m m o l) 、 リン酸カリウムの 4 . 0 2 g (1 8 . 9 m m o l) 、 N , N - ジメチルホルムアミドの 5 0 0 mL 、 テトラキストリフェニルfosfinパラジウムの 0 . 1 8 g (0 . 1 6 m m o l) を順次添加し、温度 1 0 0 まで加熱した後、その温度下で 1 1 時間攪拌を行った。

【0257】

温度 8 0 になるまで放冷した後、ろ過を行った。得られたろ物を水、メタノールでスラリー洗浄を行った後、クロロベンゼンで加熱スラリー洗浄を行い、例示化合物 D 5 0 、 5 1 の粗結晶を得た。

30

【0258】

得られた粗結晶をクロロベンゼン 6 0 mL に溶解させた溶液をカラムクロマトグラフィー（クロロベンゼン）にて精製後、トルエンで加熱スラリー洗浄を行い、結晶を減圧乾燥し、黄色結晶の例示化合物 D 5 0 、 5 1 を 0 . 1 0 g (収率 3 3 . 3 %) 得た。

【0259】

質量分析法により、この化合物の M⁺ である 6 5 8 を確認した。また、NMR 測定により、例示化合物 D 5 0 と D 5 1 の混合比が 1 : 1 であることを確認した。

¹H - NMR (CDCl₃) : (ppm) = 9 . 3 4 (s , 2 H) , 8 . 8 7 (d , 2 H , J = 8 . 8 Hz) , 8 . 8 0 (s , 2 H) , 8 . 6 7 (s , 1 H) , 8 . 6 6 (s , 1 H) , 8 . 3 5 (s , 1 H) , 8 . 3 3 (s , 1 H) , 8 . 1 9 (d , 1 H , J = 6 . 8 Hz) , 8 . 1 2 (d , 1 H , J = 6 . 8 Hz) , 8 . 0 4 (d , 1 H , J = 6 . 8 Hz) , 7 . 9 7 - 7 . 8 4 (m , 2 0 H) , 7 . 7 7 (t , 2 H , J = 6 . 8 Hz) , 7 . 6 6 - 7 . 3 8 (m , 8 H) , 7 . 2 9 (t , 2 H , J = 6 . 8 Hz) , 7 . 2 0 (d , 3 H , J = 6 . 8 Hz) , 1 . 9 9 (s , 6 H) , 1 . 9 8 (s , 6 H)

40

【0260】

例示化合物 D 5 0 、 5 1 の混合物の 1 . 0 × 1 0⁻⁶ mol / L におけるトルエン溶液の発光スペクトルは、日立製 F - 5 4 0 0 を用いて、4 0 3 nm の励起波長において蛍光スペクトルの測定を行った。その結果、発光ピーク 4 3 3 nm に最大強度を有する青色発光スペクトルであった。

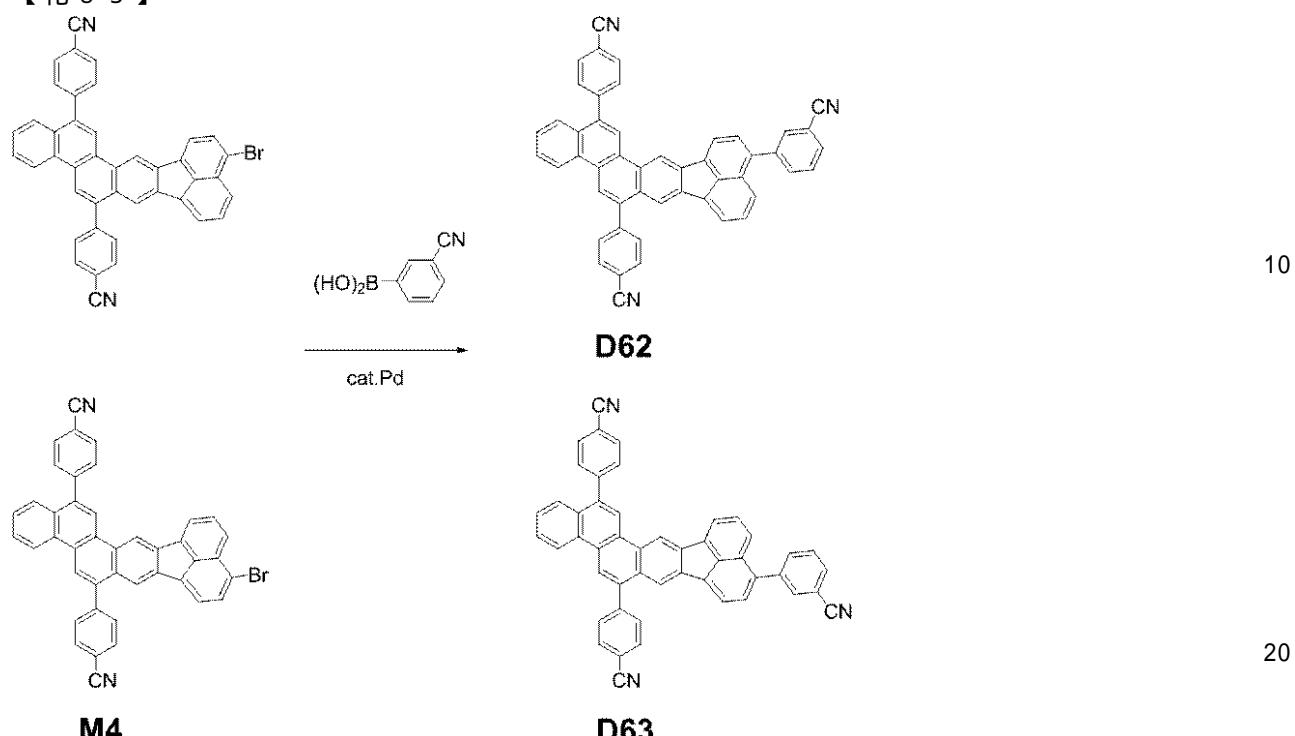
【0261】

50

<実施例3> [例示化合物D62、63の合成]

【0262】

【化85】



【0263】

窒素雰囲気下、100mL三口フラスコにM4の0.12g(0.19mmol)、3-シアノフェニルボラン酸の0.33g(mmol)、リン酸カリウムの0.12g(0.57mmol)、N,N-ジメチルホルムアミドの30mL、テトラキストリフェニルfosfinパラジウムの0.01g(0.01mmol)を順次添加し、温度100まで加熱した後、その温度下で6時間攪拌を行った。

【0264】

温度80になるまで放冷した後、ろ過を行った。得られたろ物を水、メタノールでスラリー洗浄を行った後、クロロベンゼンで加熱スラリー洗浄を行い、例示化合物D62、63の粗結晶を得た。

【0265】

得られた粗結晶をクロロベンゼン80mLに溶解させた溶液をカラムクロマトグラフィー(クロロベンゼン)にて精製後、トルエンで加熱スラリー洗浄を行い、結晶を減圧乾燥し、黄色結晶の例示化合物D62、63を0.02g(収率16.1%)得た。

【0266】

質量分析法により、この化合物のM⁺である655を確認した。また、NMR測定により、例示化合物D62とD63の混合比が1:1であることを確認した。

¹H-NMR(CDC13): (ppm)=9.36(s, 1H), 9.35(s, 1H), 8.87(d, 2H, J=8.0Hz), 8.80(s, 2H), 8.68(s, 2H), 8.37(s, 1H), 8.36(s, 1H), 8.27(d, 1H, J=7.2Hz), 8.25(d, 1H, J=7.2Hz), 8.04-7.84(m, 26H), 7.80-7.61(m, 12H)

【0267】

例示化合物D62、63の混合物の1.0×10⁻⁶mol/Lにおけるトルエン溶液の発光スペクトルは、日立製F-5400を用いて、407nmの励起波長において蛍光スペクトルの測定を行った結果、発光ピーク441nmに最大強度を有する青色発光スペクトルであった。

【0268】

50

30

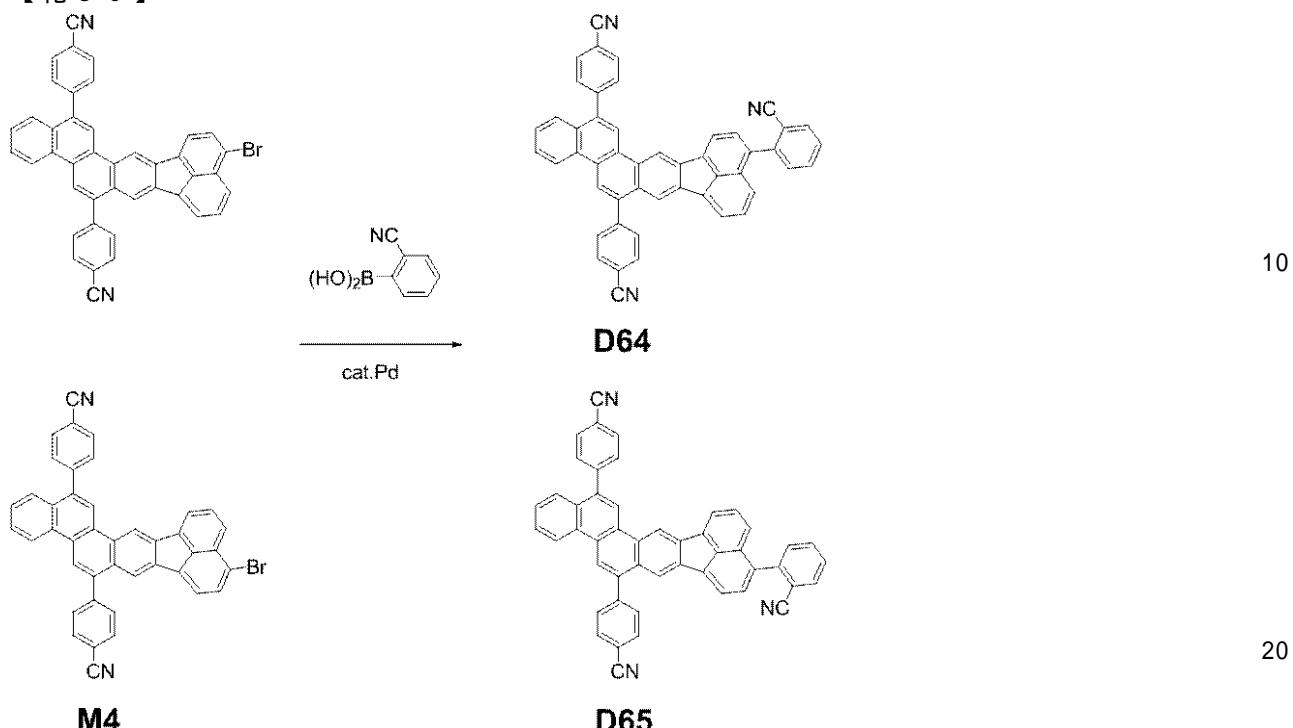
40

50

<実施例4> [例示化合物D64、65の合成]

【0269】

【化86】



【0270】

窒素雰囲気下、1L三口フラスコにM4の1.00g(1.58mmol)、2-シアノフェニルボラン酸の0.28g(1.89mmol)、リン酸カリウムの2.01g(9.47mmol)、N,N-ジメチルホルムアミドの500mL、テトラキストリフェニルfosfinパラジウムの0.18g(0.16mmol)を順次添加し、温度100まで加熱した後、その温度下で1時間攪拌を行った。

【0271】

温度80になるまで放冷した後、ろ過を行った。得られたろ物を水、メタノールでスラリー洗浄を行い、例示化合物D64、65の粗結晶を得た。

30

【0272】

得られた粗結晶をクロロベンゼン630mLに溶解させた溶液をカラムクロマトグラフィー(クロロベンゼン)にて精製後、トルエンで加熱スラリー洗浄を行い、結晶を減圧乾燥し、黄色結晶の例示化合物D64、65を0.36g(収率34.4%)得た。

【0273】

質量分析法により、この化合物のM⁺である655を確認した。また、NMR測定により、例示化合物D64とD65の混合比が1:1であることを確認した。

【0274】

¹H-NMR(CDC1₃):(ppm)=9.32(s,2H),8.70(d,2H,J=8.4Hz),8.78(s,2H),8.67(s,2H),8.35(s,1H),8.33(s,1H),8.25(d,1H,J=6.8Hz),8.20(d,1H,J=6.8Hz),8.04(d,2H,J=6.8Hz),7.98-7.83(m,20H),7.80-7.57(m,16H)

40

【0275】

例示化合物D64、65の混合物の1.0×10⁻⁶mol/Lにおけるトルエン溶液の発光スペクトルは、日立製F-5400を用いて、406nmの励起波長において蛍光スペクトルの測定を行った。その結果、発光ピーク441nmに最大強度を有する青色発光スペクトルであった。

【0276】

50

<実施例5> [例示化合物D 8 0、8 1の合成]

(1) 中間体化合物M 5の合成

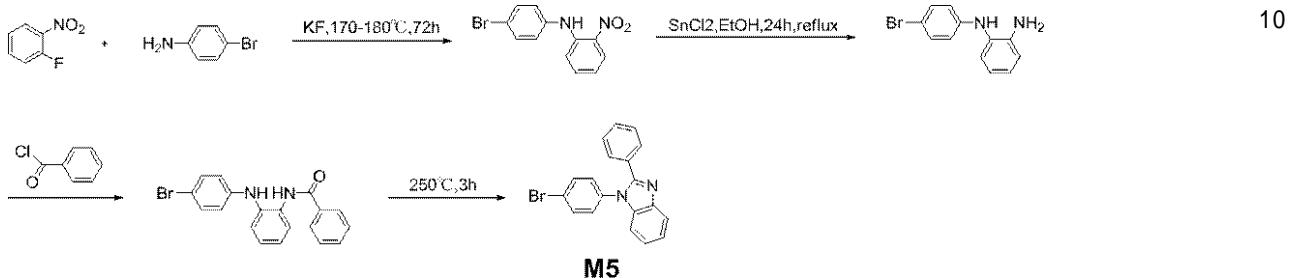
下記の合成ルート4に示すように、非特許文献Chemistry of Materials, 2009, 21(12), 2452に記載の方法で中間体化合物M 5を30g合成した。

【0277】

合成ルート4

【0278】

【化87】

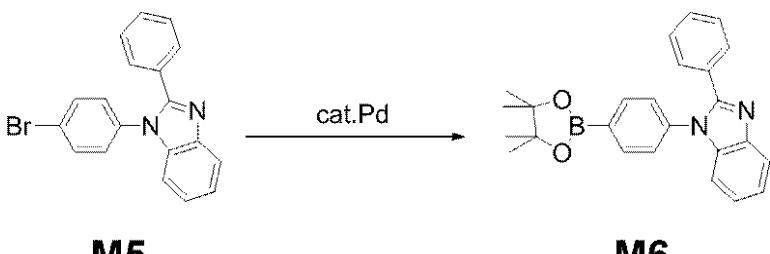


【0279】

(2) 中間体化合物M 6の合成

【0280】

【化88】



【0281】

窒素雰囲気下、300mL三口フラスコに中間体化合物M 5の5.0g(14.3mmol)、ビス-ジオキサボロランの4.0g(15.8mmol)、酢酸カリウムの4.2g(42.8mmol)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリドジクロロメタン付加物の0.58g(0.71mmol)、をN,N-ジメチルホルムアミドの100mL中に入れ、温度80まで加熱した後、その温度下で4時間攪拌を行った。

【0282】

室温まで冷却した後に水100mLを加え、1時間攪拌を行った後、ろ過を行った。得られたろ物を水でスラリー洗浄を行い、中間体化合物M 2の粗結晶を得た。

【0283】

得られた粗結晶をトルエンに溶解させた溶液をカラムクロマトグラフィー(トルエン/酢酸エチル=4/1)にて精製後、トルエン/ヘプタン=4:1の混合溶媒で再結晶を行い、結晶を減圧乾燥し、中間体化合物M 6を4.12g(収率72.7%)を得た。

【0284】

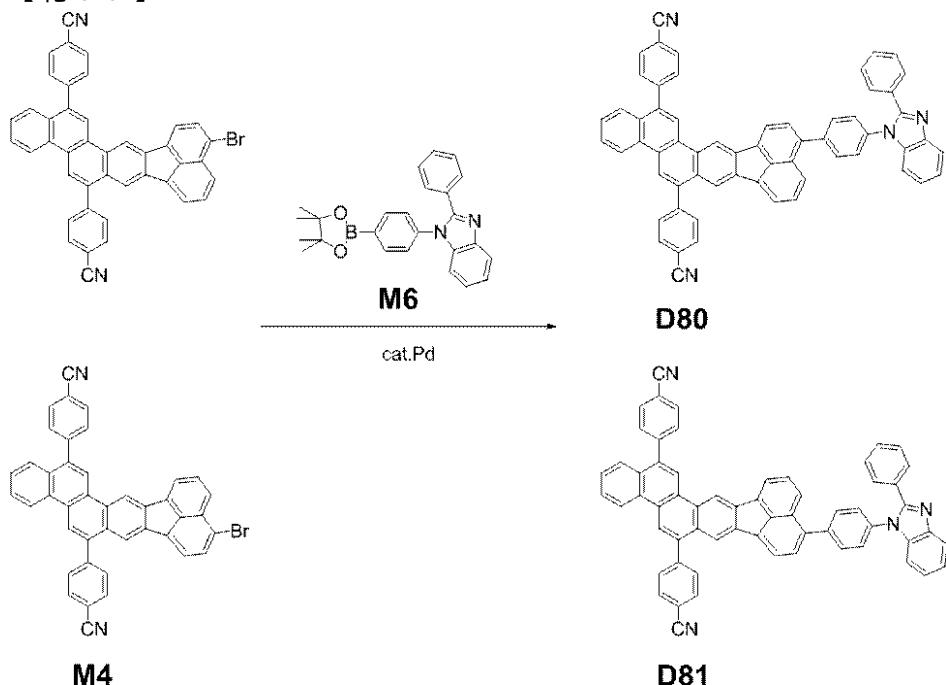
(s3) 例示化合物D 8 0、8 1の合成

【0285】

30

40

【化89】



【0286】

窒素雰囲気下、1L三口フラスコにM4の0.11g(0.17mmol)、M6の0.08g(0.21mmol)、リン酸カリウムの0.11g(0.52mmol)、N,N-ジメチルホルムアミドの11mL、テトラキストリフェニルfosfinパラジウムの0.01g(0.01mmol)を順次添加し、温度100まで加熱した後、その温度下で4時間攪拌を行った。

【0287】

室温まで放冷後、クロロホルムを加えて、水で3回洗浄した。この有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後この溶液をろ過し、得られたろ液を濃縮して例示化合物D80、81の粗結晶を得た。

【0288】

得られた粗結晶をカラムクロマトグラフィー(トルエン/酢酸エチル=10/1)にて精製後、メタノールで加熱スラリー洗浄を行い、結晶を減圧乾燥し、黄色結晶の例示化合物D80、81を0.091g(収率63.6%)得た。

【0289】

質量分析法により、この化合物のM⁺である822を確認した。また、NMR測定により、例示化合物D80とD81の混合比が1:1であることを確認した。

¹H-NMR(CDC1₃): (ppm)=9.38(s, 1H), 9.37(s, 1H), 8.88(d, 2H, J=8.8Hz), 8.82(s, 1H), 8.81(s, 1H), 8.69(s, 2H), 8.38(s, 1H), 8.37(s, 1H), 8.29(d, 1H, J=6.8Hz), 8.26(d, 1H, J=6.8Hz) 8.07-7.64(m, 38H), 7.51(d, 2H, J=8.8Hz), 8.50(d, 2H, J=8.8Hz), 7.44-7.32(m, 14H)

【0290】

例示化合物D80、81の混合物の1.0×10⁻⁶mol/Lにおけるトルエン溶液の発光スペクトルは、日立製F-5400を用いて、408nmの励起波長において蛍光スペクトルの測定を行った。その結果、発光ピーク443nmに最大強度を有する青色発光スペクトルであった。

【0291】

<実施例6>

例示化合物D36、37の合成

10

20

30

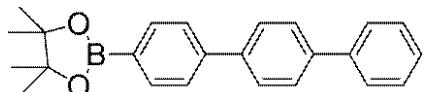
40

50

実施例 2 で用いられる 2 , 6 - ジメチルフェニルボラン酸を M 7 に変更した以外は実施例 2 と同様の反応、精製を行った。

【0292】

【化90】



M7

【0293】

例示化合物 D 36 、 37 の混合物の 1.0×10^{-6} mol / L におけるトルエン溶液の発光スペクトルは、日立製 F - 5400 を用いて、410 nm の励起波長においてフォトルミネッセンスの測定を行った結果、発光ピーク 445 nm に最大強度を有する青色発光スペクトルであった。

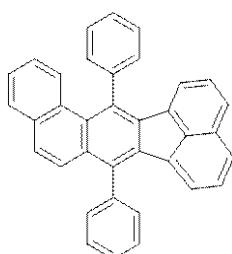
【0294】

< 比較例 1 >

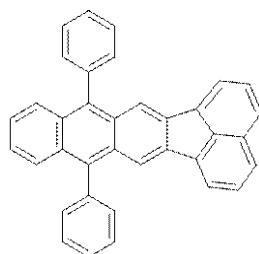
比較例として化合物 R 1 、 R 2 を合成してフォトルミネッセンス、吸収スペクトルの測定を基に量子収率の比較を行った。吸収スペクトルは日本分光製 UV - 570 を用いた。量子収率は例示化合物 16 を 1.0 として相対的な強度を出した。結果を表 6 に示す。

【0295】

【化91】



R1



R2

【0296】

【表6】

	発光波長(nm)	量子収率
例示化合物D16	429	1.00
例示化合物D50,51	433	1.02
例示化合物D62,63	441	1.05
例示化合物D64,65	441	1.04
例示化合物D80,81	443	1.06
比較化合物R1	430	0.98
比較化合物R2	459	1.06

【0297】

比較化合物 R 1 と本発明の例示化合物 5 種の量子収率を比較すると、本発明の例示化合物はいずれも比較化合物 R 1 より高い値である。

【0298】

さらに、図 2 に示すように比較化合物 R 1 と本発明の例示化合物 D 16 のフォトルミネッセンスのスペクトルを比較すると、第一のピークと第二のピークの高さ比が、比較化合物 R 1 は 0.9 に対して本発明の例示化合物 D 16 は 0.7 と低く、第二のピーク以降のピークの高さ比も同様に低い。

10

20

30

40

50

【 0 2 9 9 】

すなわち、本発明の例示化合物D16は、青色発光波長の領域のピークが最も高く、青色発光波長以外の領域のピークが低い。

【 0 3 0 0 】

これは、本発明の例示化合物D16が比較化合物R1と比べて青色発光波長の領域に強い強度を有することを示している。

【 0 3 0 1 】

ここで、第一のピークとは、発光スペクトルの中で最も強度が高いピークを示す。その後強度が高い順に第二のピーク、第三のピークと呼ぶ。

【 0 3 0 2 】

次に比較化合物R2の発光ピーク波長と本発明の例示化合物D16の発光ピーク波長とを比較すると、比較化合物R2のピーク波長は459nmであるのに対して例示化合物D16のピーク波長は429nmであり、本発明の例示化合物D16の方が発光ピーク波長が短い。

【 0 3 0 3 】

本発明の縮合多環化合物は、比較化合物R2と比べて基本骨格自体が発する発光波長が短波である。そのため、置換基を設けるが青色発光を維持する場合でも、置換基を選択する自由度が高い。

【 0 3 0 4 】

具体的な例として、本発明の例示化合物D16にアリール基、複素環基が置換された、表6に示される4種の例示化合物が挙げられる。これらは、全て最大発光波長450nm以下で発光している。

【 0 3 0 5 】

すなわち、本発明の縮合多環化合物は、基本骨格自体で青色領域の光を発する。さらに、置換基を設ける位置及び置換基の種類を適切に選ぶことによって450nm以下の青色の発光を呈し、かつ高い量子収率を達成できる。

【 0 3 0 6 】**< 実施例 7 - 1 3 >**

本実施例では、基板上に順次陽極、正孔輸送層、発光層、正孔・エキシトンプロッキング層、電子輸送層、陰極を以下に示す方法で有機発光素子を作製した。

【 0 3 0 7 】

ガラス基板上に、陽極としてITOをスパッタ法にて膜厚100nmで製膜したものを透明導電性支持基板(ITO基板)として使用した。

【 0 3 0 8 】

このITO基板上に、以下に示す有機化合物層及び電極層を、 10^{-5} Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着によって連続的に製膜した。このとき対向する電極面積は3mm²になるように作製した。ゲスト材料が2種類存在するのは、置換位置の異なる異性体の約1:1の混合である。

ホール注入層(70nm) G1

ホール輸送層(45nm) G2

発光層(20nm) ホストG3、ゲスト：表7に示した例示化合物(重量比1%)

ホール・エキシトンプロッキング層(5nm) G4

電子輸送層(20nm) G5

金属電極層1(1nm) LiF

金属電極層2(100nm) Al

【 0 3 0 9 】

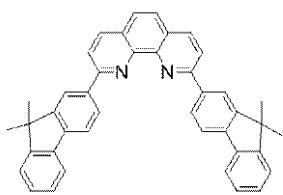
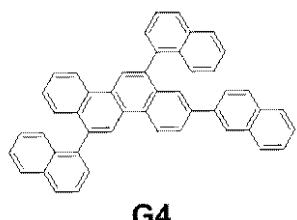
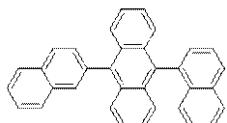
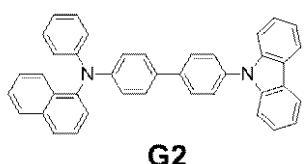
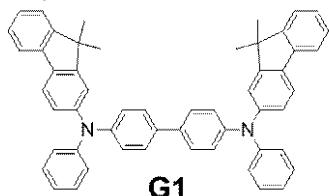
10

20

30

40

【化92】



【0310】

E L 素子の特性は、電流電圧特性をヒューレットパッカード社製・微小電流計 4140 B で測定し、発光輝度はトポコン社製 BM7 で測定した。

【0311】

実施例 7 乃至 13 の E L 素子特性を表 7 に示す。

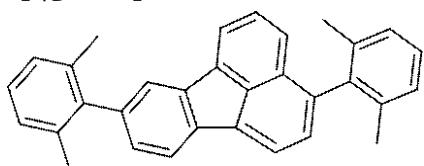
【0312】

<実施例 14、15>

本実施例では、ホール・エキシトンブロッキング層として G6 を用いた以外は実施例 7 乃至 13 に示した方法と同様な方法で有機発光素子を作製した。

【0313】

【化93】

**G6**

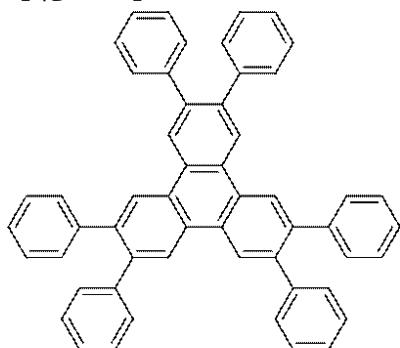
【0314】

<実施例 16、17>

本実施例では、ホール・エキシトンブロッキング層として G7 を用いた以外は実施例 7 乃至 13 に示した方法と同様な方法で有機発光素子を作製した。

【0315】

【化94】

**G7**

10

20

30

40

50

【0316】

比較例2、3

本実施例では、発光層のゲスト材料として比較化合物R1、R2を用いた以外は実施例7乃至13に示した方法と同様な方法で有機発光素子を作製した。

【0317】

EL素子の特性は、電流電圧特性をヒューレットパッカード社製・微小電流計4140Bで測定し、発光輝度はトポコン社製BM7で測定した。

【0318】

比較例2及び3のEL素子特性を表7に示す。

【0319】

【表7】

	ゲスト	ホール・エキシトン ブロッキング層	外部量子効率 @10mA/cm ²	CIE 色度 (X, Y)
実施例7	D16	G4	3.6	(0.16,0.06)
実施例8	D24	G4	3.5	(0.16,0.08)
実施例9	D27	G4	3.8	(0.15,0.12)
実施例10	D36, D37	G4	5.2	(0.15,0.13)
実施例11	D50, D51	G4	4.6	(0.15,0.07)
実施例12	D64, D65	G4	4.9	(0.15,0.11)
実施例13	D70, D71	G4	5.0	(0.15,0.12)
実施例14	D16	G6	6.1	(0.15,0.07)
実施例15	D80, D81	G6	6.2	(0.15,0.10)
実施例16	D62, D63	G7	6.8	(0.15,0.11)
実施例17	D80, D81	G7	6.7	(0.15,0.11)
比較例2	R1	G4	2.6	(0.16,0.06)
比較例3	R2	G4	4.0	(0.15,0.20)

【0320】

<結果と考察>

本発明の有機化合物は、高い量子収率と青色発光を呈する新規化合物であり、優れた色純度で高輝度な有機発光素子を提供することができる。

【符号の説明】

【0321】

8 T F T 素子

1 1 陽極

1 2 有機化合物層

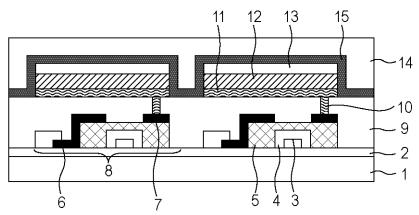
1 3 陰極

10

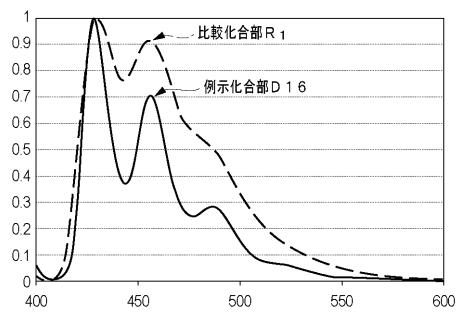
20

30

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 235/18

(72)発明者 岩脇 洋伸
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72)発明者 板橋 真澄
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72)発明者 高橋 哲生
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72)発明者 怒 健一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72)発明者 石井 隆司
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72)発明者 村椿 方規
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 早川 裕之

(56)参考文献 国際公開第2010/071224 (WO, A1)
国際公開第2010/067757 (WO, A1)
国際公開第2010/123153 (WO, A1)
特開平10-294177 (JP, A)
特開2005-053806 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 C 2 5 5 / 5 1
C 0 7 D 2 3 5 / 1 8
C 0 9 K 1 1 / 0 6
H 0 1 L 5 1 / 5 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)