

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-99464
(P2004-99464A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07F 5/02	C07F 5/02 A	3K007
C09K 11/06	C09K 11/06 660	4H048
H05B 33/12	C09K 11/06 690	
H05B 33/14	H05B 33/12 C	
H05B 33/22	H05B 33/14 B	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-260401 (P2002-260401)	(71) 出願人 801000061 財団法人大阪産業振興機構 大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか内
(22) 出願日 平成14年9月5日(2002.9.5)	(74) 代理人 110000040 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
特許法第30条第1項適用申請有り 平成14年3月11日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第81春季年会 講演予稿集1」に発表	(72) 発明者 城田 靖彦 大阪府豊中市大黒町3-5-7
	(72) 発明者 奥本 健二 大阪府豊中市宮山町4-1-32
	(72) 発明者 土井 秀軽 大阪市平野区長吉長原2-5-14

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体およびそれを用いた有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】優れた熱安定性および高い発光特性を示し、作製が容易な白色発光有機EL素子およびそれに用いることができる新規有機化合物を提供する。

【解決手段】有機EL素子の発光層を二層以上の積層構造とし、それら各層がそれぞれ異なる色の発光を示すことにより素子全体として白色発光を示すように構成する。具体的には、例えば、下記化合物A-1およびA-3をそれぞれ含有する青色発光層と橙色発光層とを積層させることにより白色発光を得る。化合物A-1およびA-3を含む本発明の新規ビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体は、発光性能および熱安定性に優れているから、一般的な有機EL素子用材料として用いることもできる。さらに、電子輸送能および正孔輸送能等に優れているから、両極性薄膜トランジスタ等に広く使用することも可能である。

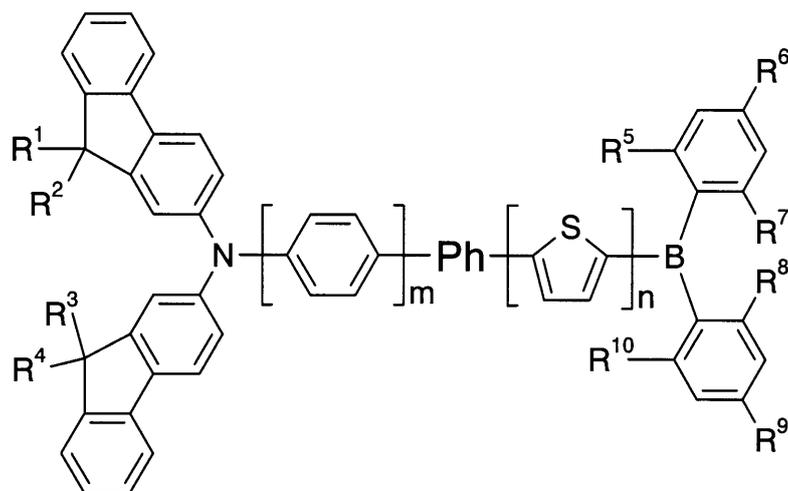
【化4】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体。

【化 1】



(1)

10

20

ただし、式中、

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基であり、

$R^5 \sim R^{10}$ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基であり、

Ph は m - フェニレン基または p - フェニレン基であり、

m は 0 または 1 であり、

n は 0 から 3 までの整数であり、

そして、 $R^1 \sim R^{10}$ がすべてメチル基であり、m が 0 であり、Ph が p - フェニレン基である場合は、n は 0、2 または 3 である。

30

【請求項 2】

式(1)において、

$R^1 \sim R^4$ が、それぞれ、水素、メチル基、エチル基、n - プロピル基、sec - プロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、メトキシ基、またはエトキシ基であり、

$R^5 \sim R^{10}$ が、それぞれ、メチル基、エチル基、n - プロピル基、sec - プロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、メトキシ基、またはエトキシ基である、

請求項 1 に記載のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体。

40

【請求項 3】

$R^1 \sim R^{10}$ がすべてメチル基である請求項 1 に記載のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体。

【請求項 4】

m が 0 であり、Ph が p - フェニレン基である請求項 1 から 3 のいずれかに記載のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体。

【請求項 5】

n が 0 である請求項 4 に記載のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体。

【請求項 6】

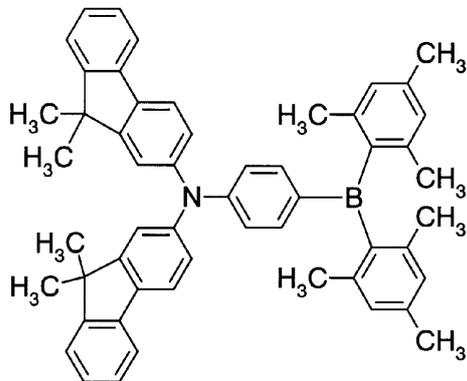
50

n が 3 である請求項 4 に記載のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体。

【請求項 7】

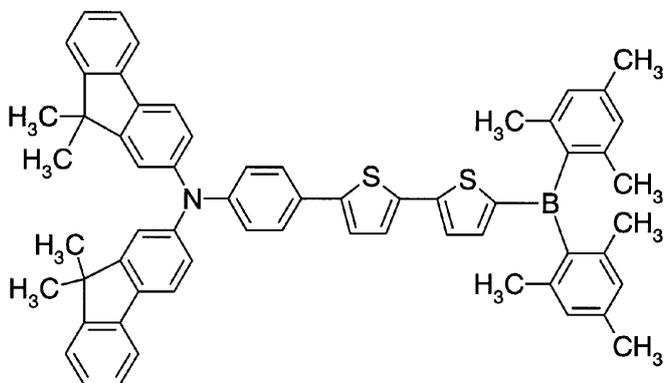
下記式 A-1 から A-5 のいずれかで表される請求項 1 に記載のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体。

【化 2】



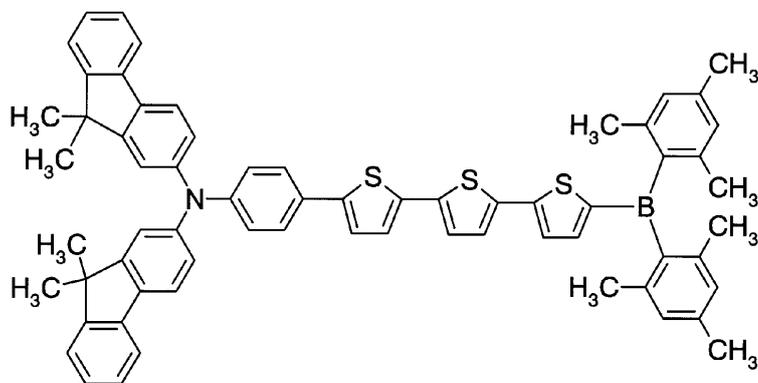
A-1

10



A-2

20

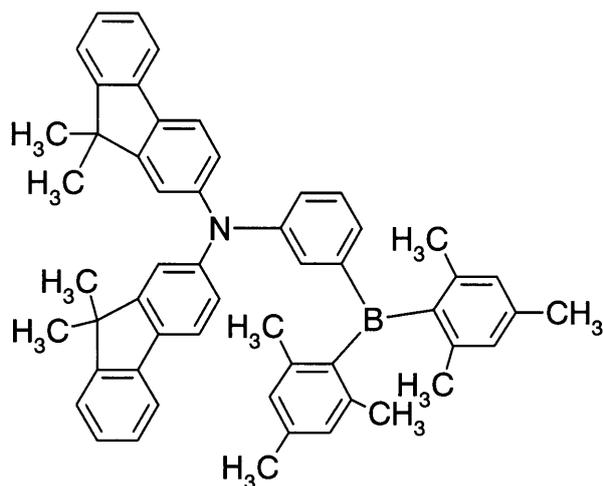


A-3

30

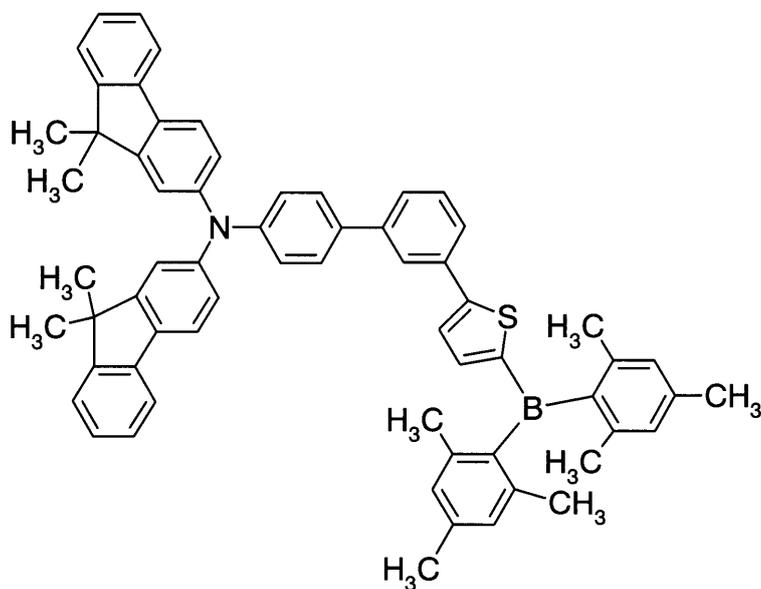
40

【化 3】



10

A-4



20

30

A-5

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体を少なくとも一種類含む有機 EL 素子。

40

【請求項 9】

ビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体が、発光材料、電子輸送材料および正孔輸送材料からなる群から選択される少なくとも一つである請求項 8 に記載の有機 EL 素子。

【請求項 10】

発光層を含む有機 EL 素子であって、前記発光層が二層以上の積層構造を有し、それら各層がそれぞれ異なる色の発光を示すことにより素子全体として白色発光を示すことを特徴とする有機 EL 素子。

【請求項 11】

50

発光層が青色発光層と橙色発光層との積層構造を有する請求項 10 に記載の有機 EL 素子。

【請求項 12】

青色発光層が、請求項 5 に記載のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体を含む請求項 11 に記載の有機 EL 素子。

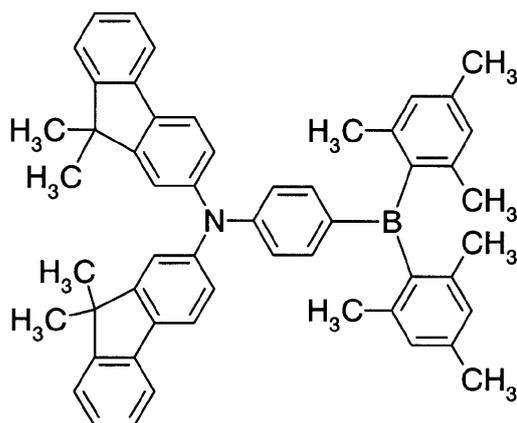
【請求項 13】

橙色発光層が、請求項 6 に記載のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体を含む請求項 11 または 12 に記載の有機 EL 素子。

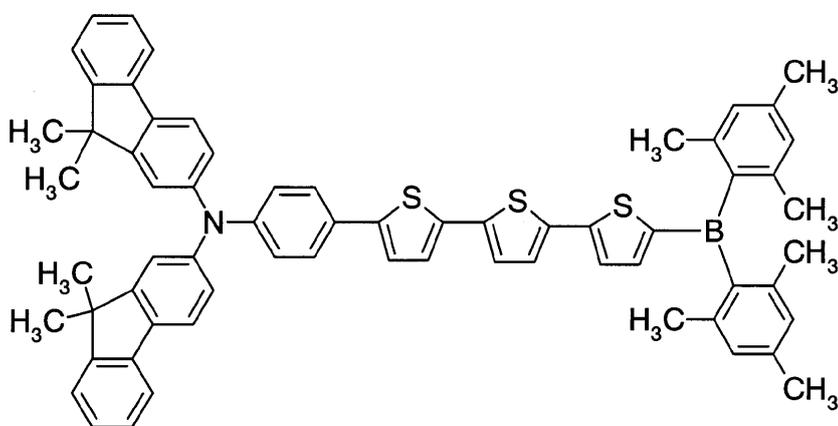
【請求項 14】

青色発光層が、4-ジメチルボリル-N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノベンゼン(下記式 A-1 で表される化合物)を含み、橙色発光層が、5-[4-[ビス(9,9-ジメチルフルオレニル)-アミノ]フェニル]-5''-(ジメチルボリル)-2,2':5',2''-ターチオフェン(下記式 A-3 で表される化合物)を含む、請求項 11 に記載の有機 EL 素子。

【化 4】



A-1



A-3

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体およびそれを用いた有機 EL 素子に関する。

【0002】

10

20

30

40

50

【従来の技術】

エレクトロルミネッセンス素子（以下、「EL素子」という場合がある）は、ディスプレイや屋内照明、レーザー光源など様々な用途への応用が期待されている素子である。EL素子用材料としては無機物質と有機物質の両方が検討されているが、近年、特に、有機物質を用いる有機EL素子の開発が活発に行われている。有機物質は無機物質に比べて多様な化学修飾が可能であるため、適切な分子設計により、EL素子が必要とする物性および機能を発現することができると考えられる。

【0003】

有機EL素子は、一般に、有機固体薄膜を二つの電極ではさんだ構造をもち、その動作原理は以下のように説明される。すなわち、直流電圧印加により陽極から正孔が、陰極から電子がそれぞれ有機層に注入され、有機層中で再結合し、その際に生じる励起種から発光が得られる。

10

【0004】

有機EL素子が示す発光には様々な色の発光があるが、その中でも白色発光は実用上重要な発光であり、優れた特性を有する白色発光有機EL素子が求められている。特に、有機EL素子を屋内照明および液晶ディスプレイのバックライト等に応用するためには、その素子が高い発光効率の白色発光を示すことが必要である。

【0005】

EL素子により白色発光を得るための方法の一つとして、青色、緑色および赤色の発光をそれぞれ示す微細なEL素子を並置する方法がある。この方法は、白色発光を高い発光効率で得ることができるが、微細なEL素子を並置する工程が煩雑であるという問題がある。

20

【0006】

白色発光を得るためのもう一つの方法として、青色、緑色および赤色の発光をそれぞれ示す発光性色素を、発光を示す有機層（以下「発光層」という）中に適切な割合で混合（ドーピング）する方法がある（例えば、非特許文献1および2参照）。しかし、この方法は、前記適切な割合を得るためにドーピング濃度を精度良く制御することが困難であるという問題がある。

【0007】**【非特許文献1】**

J. Kido, M. Kimura, K. Nagai, Science, 1995, 267, p. 1332.

30

【非特許文献2】

R. S. Deshpande, V. Bulovic, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 1999, 75, p. 888.

【0008】

以上の理由から、高い発光効率を有し、しかも作製が容易な白色発光有機EL素子の開発が必要とされている。

【0009】**【発明が解決しようとする課題】**

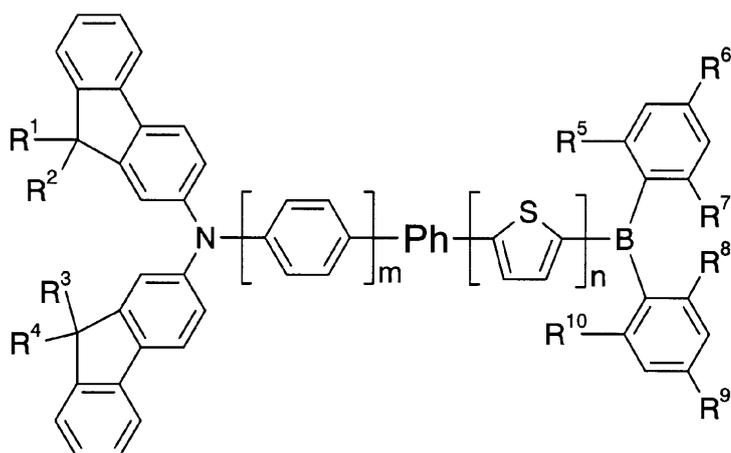
したがって、本発明の目的は、例えば、高い発光効率を有し、しかも作製が容易な白色発光有機EL素子に使用可能な有機化合物を提供すること、およびそれを用いた白色発光有機EL素子を提供することである。

40

【0010】**【課題を解決するための手段】**

前記課題を解決するために、本発明の有機化合物は、下記一般式(1)で表されるビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体である。

【化5】



(1)

10

ただし、式中、

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基であり、

$R^5 \sim R^{10}$ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基であり、

Ph は m - フェニレン基または p - フェニレン基であり、

20

m は 0 または 1 であり、

n は 0 から 3 までの整数であり、

そして、 $R^1 \sim R^{10}$ がすべてメチル基であり、m が 0 であり、Ph が p - フェニレン基である場合は、n は 0、2 または 3 である。

【0011】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施形態について説明する。

【0012】

[ビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体] まず、本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体(前記式(1)の化合物)について説明する。

30

【0013】

有機 EL 素子の発光材料は、以下のような条件を満たす必要がある。

1. 正孔および電子注入に対する適切な HOMO および LUMO エネルギーレベルを有すること。

2. 生成するカチオンラジカルとアニオンラジカルがともに安定なバイポーラー性を有すること。

3. 高い発光量子収率を有していること。

4. 均質で安定なアモルファス薄膜を容易に形成すること。

本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体は、上記のような条件を満たすため、有機 EL 素子用発光材料として適する。また、これまで有機 EL 素子用発光材料として広く用いられてきたトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Alq3 と呼ぶことがある、Aziz et al. Science, 283号, 1999年, 1900)と比較しても、カチオンラジカル種の安定性および蛍光量子収率等は優れている。

40

【0014】

さらに、白色発光、青、緑、黄、赤などを含む、マルチカラーディスプレイの開発のためには、発光材料の発光色の制御が必要である。本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体は、有機 EL 素子用の発光材料として優れた特性を示し、化合物によってさまざまな発光色を得ることができる。これは、N 原子と B 原子を

50

繋ぐベンゼン環およびチオフェン環の数により鎖長を調節し、分子全体の共役長を制御できるからである。また、本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体は、ベンゼン環およびチオフェン環の数のみならず、その結合位置(p-位またはm-位)により共役長を制御することも可能である。

【0015】

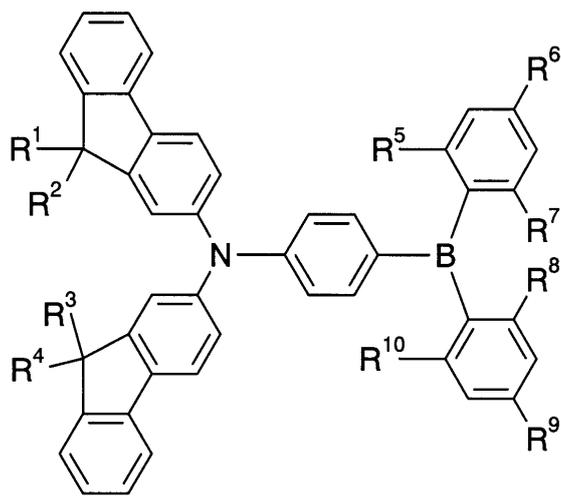
本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体(前記式(1)の化合物)の合成方法は特に限定されないが、例えば、以下に示すような方法により合成することができる。

【0016】

m = 0、n = 0でPhがp-フェニレンの化合物、すなわち下記一般式(2)で表される化合物は、例えば下記スキーム1および2にしたがって合成することができる。

10

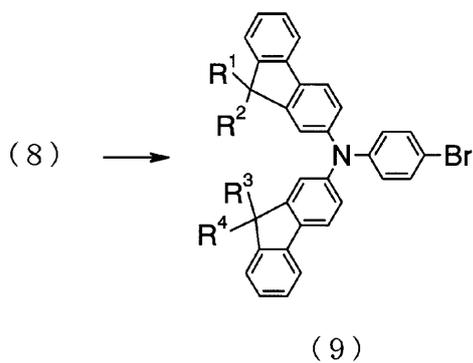
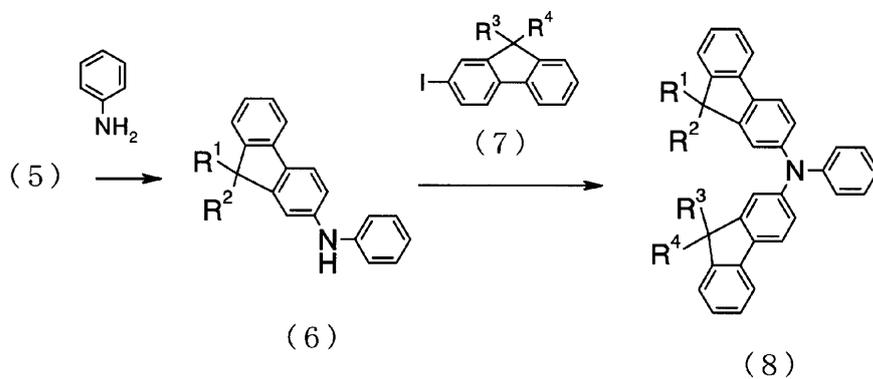
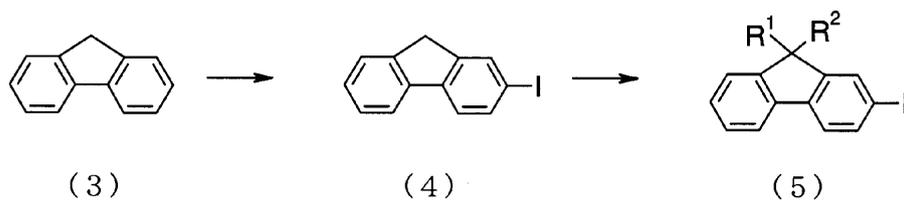
【化6】



(2)

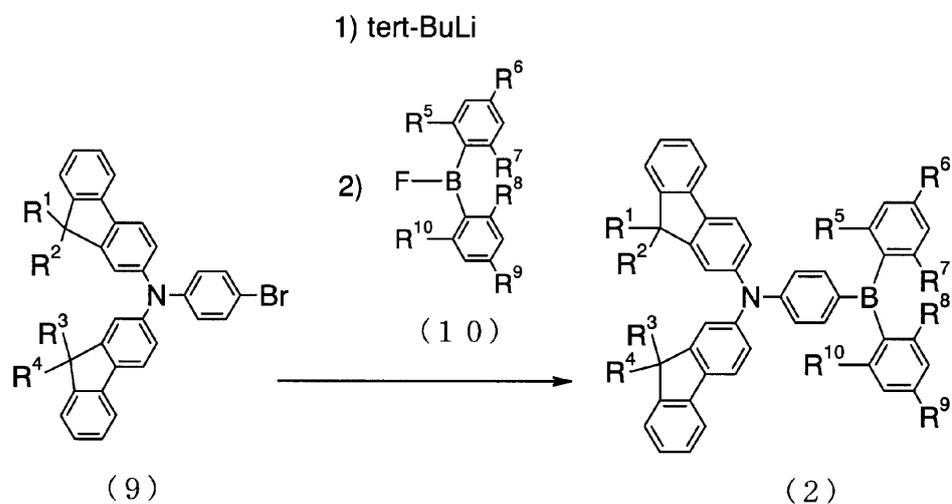
20

【化7】



スキーム 1

【化 8】



スキーム 2

【 0 0 1 7 】

以下、前記スキーム 1 および 2 について説明する。すなわち、まず、フルオレン（前記式（3））を準備し、次に、これをヨウ素化して、2-ヨードフルオレン（前記式（4））を得る。ヨウ素化の方法は特に限定されないが、例えばヨウ素、オルト過ヨウ素酸および硫酸の存在下、酢酸溶媒中で行うことができる。

【0018】

次に、2-ヨードフルオレン（4）の9位に置換基 R^1 および R^2 を順次導入して化合物（5）とする。 R^1 および R^2 は前記式（1）で定義した通りである。 R^1 および R^2 の導入方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができるが、アルキル基の場合は、例えば、9位の水素をブチルリチウムにより脱離させてカルボアニオンを生成させ、次に、対応するヨウ化アルキルを加えて導入することができる。アルコキシ基の場合は、ベンジル位のアルコキシ化に通常用いられる方法、例えばハロゲン化の後アルコールシス反応させる方法等を使用することができる。また、 R^1 と R^2 が同種の置換基である場合は、一段階で導入することができる。

10

【0019】

そして、化合物（5）とアニリンとをカップリング反応させて、一般式（6）で表されるアミンを得る。このカップリング反応の方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができるが、例えば、以下のようにして行うことができる。すなわち、まず、式（5）の2-ヨードフルオレン誘導体およびアニリンと、炭酸カリウム、銅粉および18-クラウン-6等の触媒と、メシチレン等の溶媒とを混合し、窒素雰囲気下で加熱攪拌する。反応温度および反応時間は特に限定されないが、例えば170で10時間反応させる。そして、溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、再結晶して、式（6）のアミンを得る。

20

【0020】

さらに、もう一度同様の方法で、アミン（7）と2-ヨードフルオレン誘導体（7）とをカップリング反応させて、N,N-ビス（2-フルオレニル）アニリン誘導体（8）を得る。化合物（7）において、 R^3 および R^4 は前記式（1）で定義した通りであり、化合物（5）と同様の方法により得ることができる。また、化合物（5）と（7）とが同一の化学式で表される場合は、アニリンとの一段階カップリング反応により化合物（8）を得ることができる。

【0021】

そして、化合物（8）をプロモ化してN,N-ビス（2-フルオレニル）-4-プロモアニリン誘導体（9）を得る。プロモ化の方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

30

【0022】

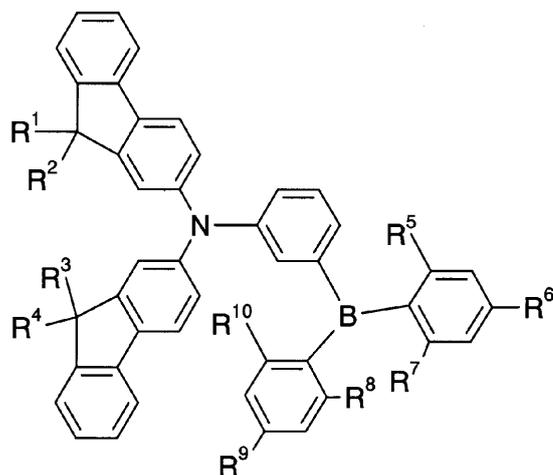
さらに、N,N-ビス（2-フルオレニル）-4-プロモアニリン誘導体（9）にtert-ブチルリチウム等のリチオ化試薬を加え、ジフェニルボリルフルオライド誘導体（10）とカップリング反応させる。反応溶媒等は特に限定されないが、例えばTHF（テトラヒドロフラン）等を用いて窒素雰囲気下で反応を行なう。反応温度および反応時間も特に限定されず、置換基 $R^1 \sim R^{10}$ の種類により適宜選択することができるが、例えばマイナス78でリチオ化試薬および化合物（10）を加えた後、室温に戻して8時間ほど攪拌する。そして、反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび再結晶法等により精製して目的化合物（2）を得ることができる。

40

【0023】

また、 $m = 0$ 、 $n = 0$ でPhがm-フェニレンの化合物、すなわち下記一般式（11）で表される化合物は、例えば以下のようにして合成することができる。

【化9】



(11)

10

【0024】

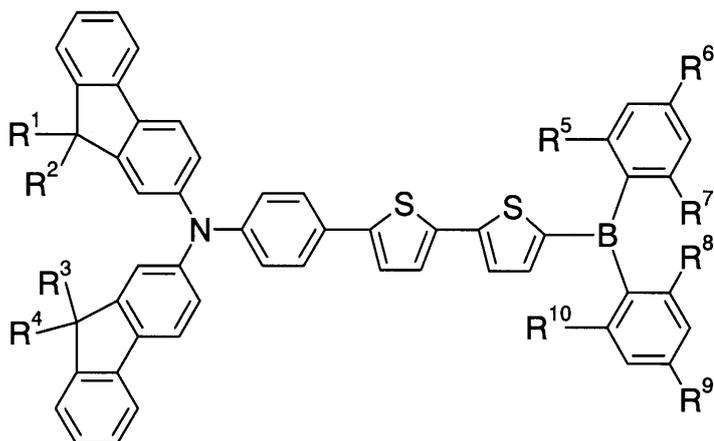
すなわち、前記スキーム1で、化合物(5)および(7)とアニリンとのカップリング反応の際、アニリンに代えて3-プロモアニリンを用いると、N,N-ビス(2-フルオレニル)アニリン誘導体(8)の代わりにN,N-ビス(2-フルオレニル)-3-プロモアニリン誘導体を得ることができる。これを化合物(9)に代えて用い、前記スキーム2と同様の反応を行なうと、目的化合物(11)を得ることができる。

20

【0025】

次に、 $m = 0$ 、 $n = 2$ でPhがp-フェニレンの化合物、すなわち下記一般式(12)で表される化合物は、例えば以下のようにして合成することができる。

【化10】



(12)

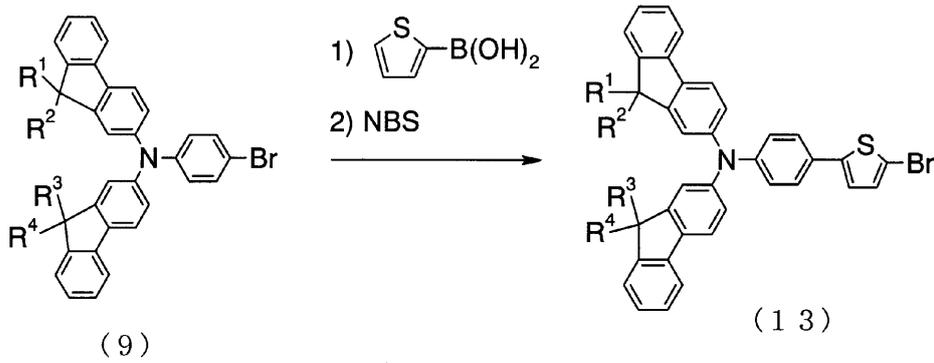
30

【0026】

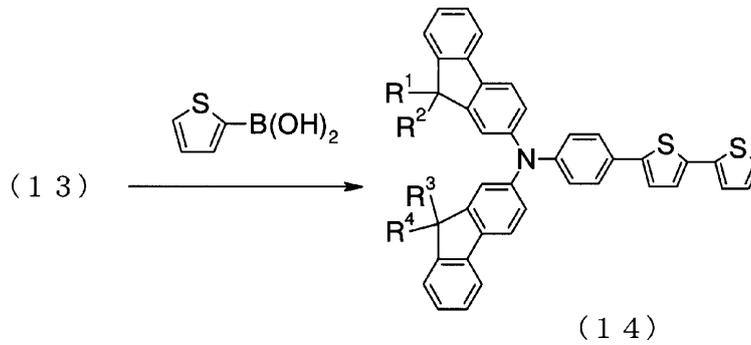
すなわち、まず、N,N-ビス(2-フルオレニル)-4-プロモアニリン誘導体(9)を、前記スキーム1にしたがって合成する。次に、化合物(9)から、下記スキーム3にしたがって目的化合物(12)を合成する。

【化11】

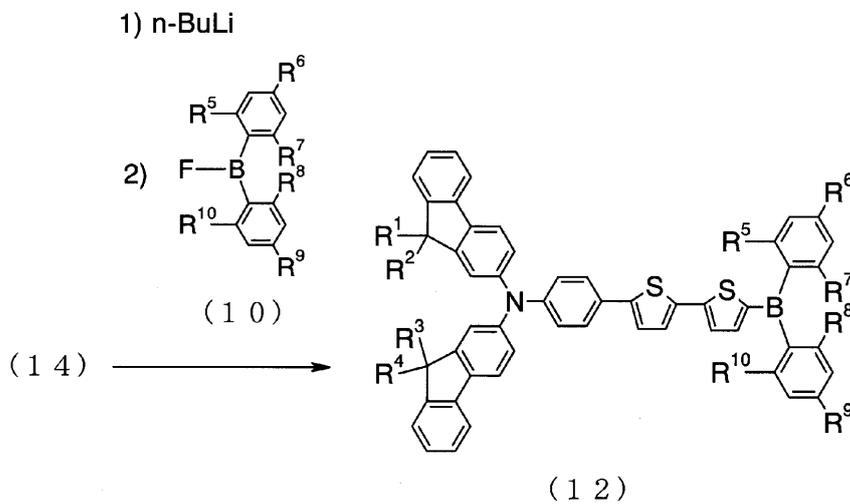
40



10



20



30

スキーム3

【0027】

以下、前記スキーム3について説明する。すなわち、まず、N,N-ビス(2-フルオレニル)-4-プロモアニリン誘導体(9)を、2-チエニルボロン酸とスズキカップリング反応させ、続いてNBS等でプロモ化して、2-[4-[ビス(2-フルオレニル)アミノ]フェニル]-5-プロモチオフェン誘導体(13)を得る。次に、化合物(13)をさらに2-チエニルボロン酸とスズキカップリング反応させ、化合物(14)を得る。そして、化合物(14)にn-ブチルリチウム等を加え、続いてジフェニルボリルフルオリド誘導体(10)とカップリングさせる。(14)と(10)との反応では、溶媒等は特に限定されないが、例えばTHF(テトラヒドロフラン)等を用いて窒素雰囲気下で反応を行なう。反応温度および反応時間も特に限定されず、置換基R¹~R¹⁰の種類により適宜選択することができるが、例えばマイナス78℃でリチオ化試薬および化合物(10)を加えた後、室温に戻して14時間ほど攪拌する。そして、反応生成物をシリカゲ

40

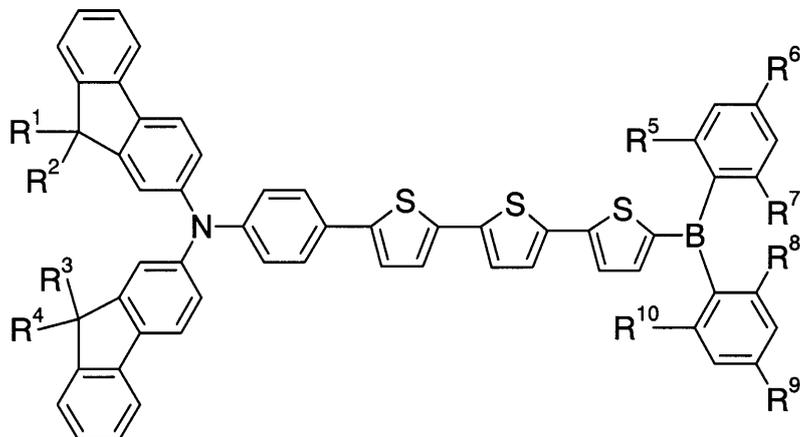
50

ルカラムクロマトグラフィーおよび再結晶法等により精製して目的化合物(12)を得ることができる。

【0028】

次に、 $m = 0$ 、 $n = 3$ でPhがp-フェニレンの化合物、すなわち下記一般式(15)で表される化合物は、例えば以下のようにして合成することができる。

【化12】



(15)

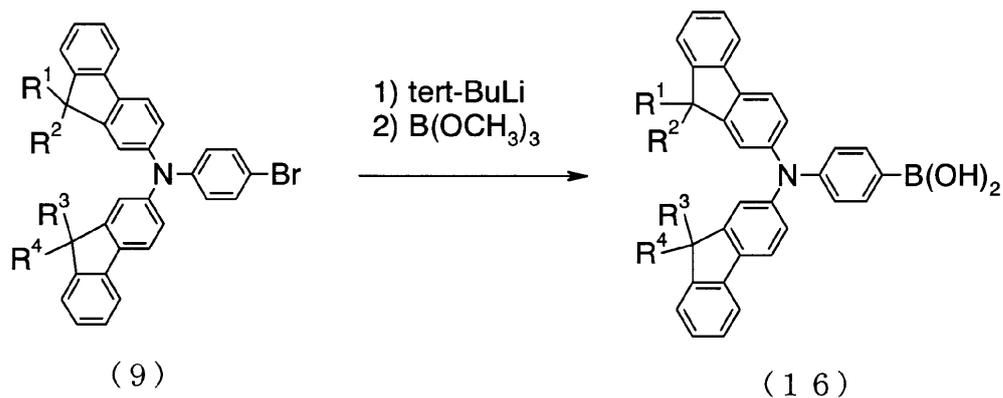
10

20

【0029】

すなわち、まず、N,N-ビス(2-フルオレニル)-4-ブロモアニリン誘導体(9)を、前記スキーム1にしたがって合成する。次に、化合物(9)から、下記スキーム4および5にしたがって目的化合物(15)を合成する。

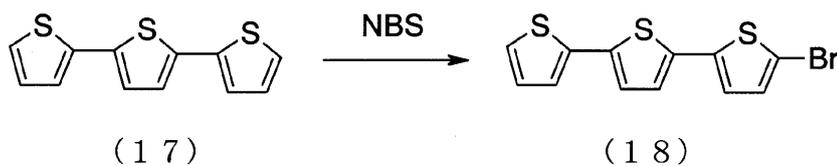
【化13】



(9)

(16)

30



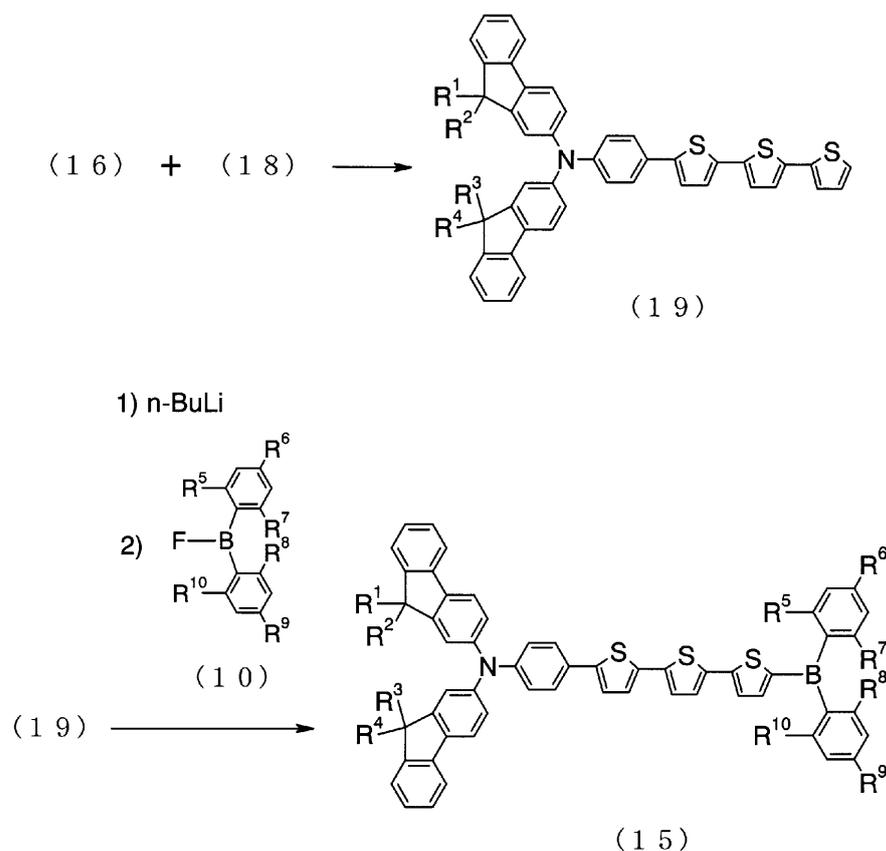
(17)

(18)

40

スキーム4

【化14】



10

20

スキーム5

【0030】

以下、前記スキーム4および5について説明する。すなわち、まず、N,N-ビス(2-フルオレニル)-4-プロモアニリン誘導体(9)にtert-ブチルリチウム等を加え、続いてホウ酸トリメチルを加えて、4-[N,N-ビス(2-フルオレニル)アミノフェニル]ホウ酸誘導体(16)を得る。一方、ターチオフェン(17)をNBS等でプロモ化して、2-プロモ-2',5'-ターチオフェン(18)を得る。次に、化合物(16)と(18)とをスズキカップリング反応させ、化合物(19)を得る。そして、化合物(19)にn-ブチルリチウム等を加え、続いてジフェニルポリルフルオライド誘導体(10)とカップリングさせる。(19)と(10)との反応では、溶媒等は特に限定されないが、例えばTHF(テトラヒドロフラン)等を用いて窒素雰囲気下で反応を行なう。反応温度および反応時間も特に限定されず、置換基R¹~R¹⁰の種類により適宜選択することができるが、例えばマイナス78℃でリチオ化試薬および化合物(10)を加えた後、室温に戻して8時間ほど攪拌する。そして、反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび再結晶法等により精製して目的化合物(15)を得ることができる。

30

40

【0031】

以上、本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体の合成方法を例示した。上記以外の構造を有する本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体も、上記の方法に準じて合成することができる。また、本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体は、この方法に限定されず、他の方法によっても合成することができる。

【0032】

本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体(前記式(1))においては、

R¹~R⁴が、それぞれ、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、sec-プロピ

50

ル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシ基、またはエトキシ基であり、

$R^5 \sim R^{10}$ が、それぞれ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*sec*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシ基、またはエトキシ基であることが好ましく、

$R^1 \sim R^4$ がすべてメチル基であることが特に好ましい。

【0033】

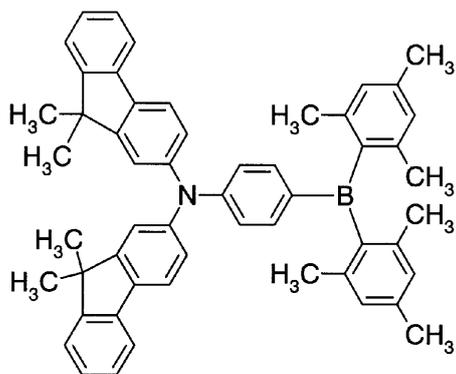
本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体の中では、例えば、*m*が0であり、*Ph*が*p*-フェニレン基であるものがEL素子用材料として好ましい。その中でも、特に、*n*が0であるものは青色発光材料等として好ましく用いることができ、*n*が3であるものは橙色発光材料等として好ましく用いることができる。なお、これら以外のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体もEL素子用材料等に好ましく用いることができる。

10

【0034】

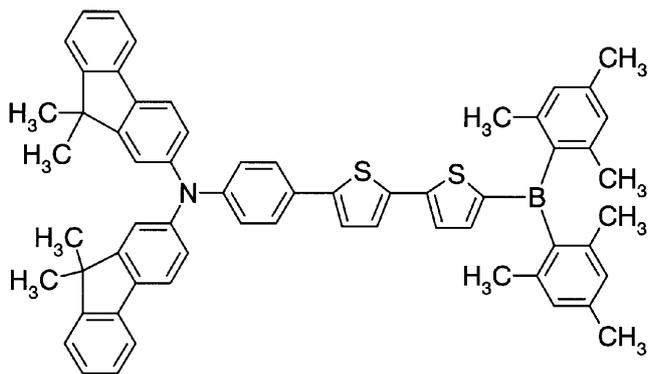
本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体のうち特に好ましい誘導体の具体例としては、例えば、下記式A-1からA-5のいずれかで表される誘導体がある。

【化15】



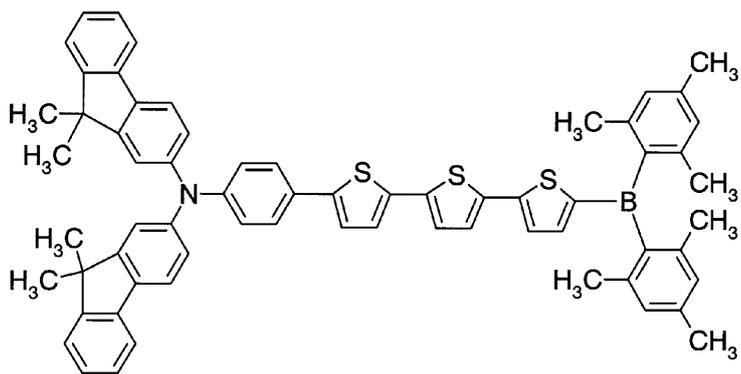
A-1

10



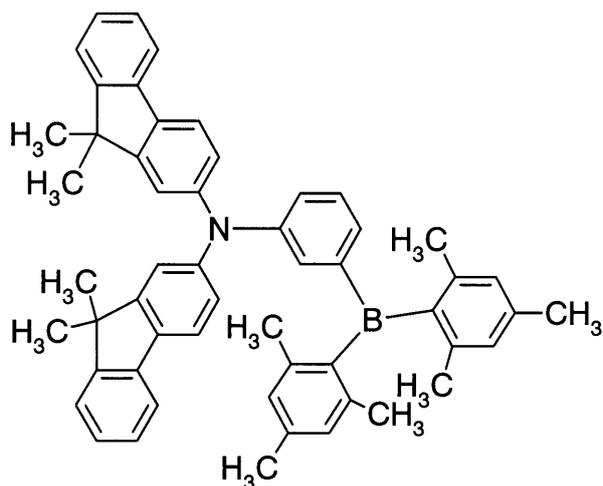
A-2

20



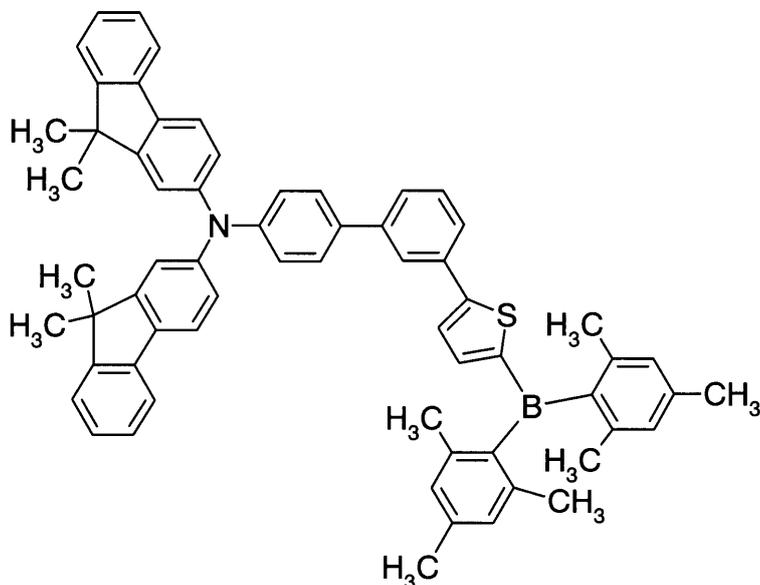
A-3

30



10

A-4



20

30

A-5

【0035】

本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体は、例えば白色発光有機EL素子用材料として用いることができるが、白色発光有機EL素子用に限定されず、一般的な有機EL素子用材料として用いても良い。前記一般的な有機EL素子は、前記式(1)で表される本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体を少なくとも一種類含む。この有機EL素子においては、ビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体が、発光材料、電子輸送材料および正孔輸送材料からなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。

40

【0036】

さらに、本発明の本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルボリル-アレーン誘導体は、発光性能のみならず、電子輸送能および正孔輸送能等に優れている両極性化合物であることから、両極性有機薄膜トランジスタ等に広く使用することも可能である。

【0037】

50

[有機EL素子]

次に、本発明の有機EL素子、主として白色発光有機EL素子について説明する。

【0038】

本発明の白色発光有機EL素子は、発光層を含む有機EL素子であって、前記発光層が二層以上の積層構造を有し、それら各層がそれぞれ異なる色の発光を示すことにより素子全体として白色発光を示すことを特徴とする。この構成を有することにより、本発明の白色発光有機EL素子は、高い発光効率を有する。しかも、従来の白色発光有機EL素子のように、微細なEL素子を並置する工程が煩雑であるという問題や、ドーピング濃度を精度良く制御することが困難であるという問題がなく、作製が容易である。

【0039】

本発明の白色発光有機EL素子は、発光層が青色発光層と橙色発光層との積層構造を有することが好ましい。この構成を有することにより、正孔と電子の再結合が青色発光層内および橙色発光層内の両方で起こり、両方の層からの発光が得られる。このため、青色発光層からの青色発光と橙色発光層からの橙色発光が合わさり、白色発光が観察される。

【0040】

前記白色発光有機EL素子は、青色発光層が、本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体のうち、mが0であり、Phがp-フェニレン基であり、nが0であるものを含むことがより好ましい。また、前記白色発光有機EL素子は、橙色発光層が、本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体のうち、mが0であり、Phがp-フェニレン基であり、nが3であるものを含むことがより好ましい。

【0041】

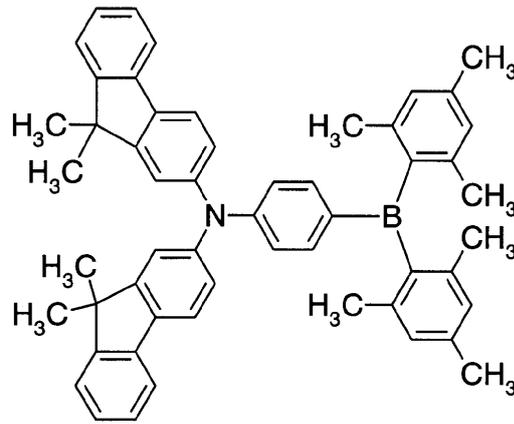
前記白色発光有機EL素子は、例えば、青色発光層が、4-ジメシチルポリル-N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノベンゼン(前記式A-1で表される化合物)を含み、橙色発光層が、5-[4-[ビス(9,9-ジメチルフルオレニル)-アミノ]フェニル]-5'--(ジメシチルポリル)-2,2':5',2''-ターチオフェン(前記式A-3で表される化合物)を含むことが特に好ましい。式A-1で示される化合物は、高い蛍光量子収率の青色発光を示し、式A-3で示される化合物は、高い蛍光量子収率の橙色発光を示す。

【化17】

10

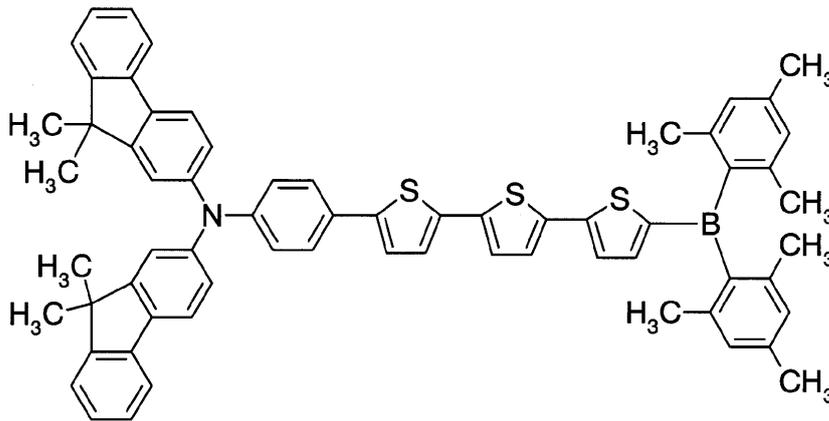
20

30



A-1

10



A-3

20

【0042】

30

本発明の有機EL素子の形態は特に限定されないが、例えば、図1～図6の各図に示す形態が可能である。なお、図中には特に示していないが、白色発光有機EL素子の場合は、前記の通り発光層は積層構造を有する。

【0043】

図1に、本発明のEL素子の一例を示す。このEL素子は、基板1の上に、陽極2、発光層3および陰極4がこの順番で積層されている。陽極2および陰極4には、それぞれ導線9が接続されており、導線9の他端は電源（図示せず）に接続されている。

【0044】

図2に、本発明のEL素子のその他の一例を示す。このEL素子は、基板1の上に、陽極2、正孔輸送層5、発光層3および陰極4がこの順番で積層されている。それ以外は図1のEL素子と同様である。

40

【0045】

図3に、本発明のEL素子のさらにその他の一例を示す。このEL素子は、基板1の上に、陽極2、正孔注入層6、正孔輸送層5、発光層3および陰極4がこの順番で積層されている。それ以外は図1のEL素子と同様である。

【0046】

図4に、本発明のEL素子のさらにその他の一例を示す。このEL素子は、基板1の上に、陽極2、正孔輸送層5、発光層3、電子輸送層7および陰極4がこの順番で積層されている。それ以外は図1のEL素子と同様である。

【0047】

50

図 5 に、本発明の E L 素子のさらにその他の一例を示す。この E L 素子は、基板 1 の上に、陽極 2、正孔輸送層 5、発光層 3、正孔阻止層 8、電子輸送層 7 および陰極 4 がこの順番で積層されている。それ以外は図 1 の E L 素子と同様である。

【0048】

図 6 に、本発明の E L 素子のさらにその他の一例を示す。この E L 素子は、基板 1 の上に、陽極 2、正孔注入層 6、正孔輸送層 5、発光層 3、電子輸送層 7 および陰極 4 がこの順番で積層されている。それ以外は図 1 の E L 素子と同様である。

【0049】

上記各 E L 素子において、陽極 2 は特に限定されないが、例えば、ITO により形成された透明電極等が好ましい。陰極 4 も特に限定されないが、例えば、マグネシウム - 銀合金電極、アルミニウム電極、カルシウム電極、リチウム / アルミニウム積層電極、またはフッ化リチウム / アルミニウム積層電極等が好ましい。基板 1 も特に限定されないが、例えばガラスが好ましく、また、PET フィルム等も使用可能である。

10

【0050】

前記各層に含まれる物質のうち、本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体以外で好ましい物質としては、例えば、下記の物質がある。なお、以下に記載する学術文献は、すべて本発明者らの発明に係る文献である。

【0051】

正孔輸送材料としては、例えばトリアリールアミン誘導体が好ましく、より好ましくは、4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下、略して「m-MTDA TA」と呼ぶことがある)[Chem. Lett., 1989, 1145.]や、

20

4, 4', 4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下、略して「1-TNATA」と呼ぶことがある)および4, 4', 4''-トリス(2-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下、略して「2-TNATA」と呼ぶことがある)[J. Lumin., 72-74, 985 (1997).]や、

4, 4', 4''-トリス[ピフェニル-2-イル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(以下、略して「o-PTDA TA」と呼ぶことがある)、4, 4', 4''-トリス[ピフェニル-3-イル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(以下、略して「m-PTDA TA」と呼ぶことがある)および4, 4', 4''-トリス[ピフェニル-4-イル(3-メチルフェニル)アミノ]トリフェニルアミン(以下、略して「p-PMTDA TA」と呼ぶことがある)[Synth. Met., 111, 387

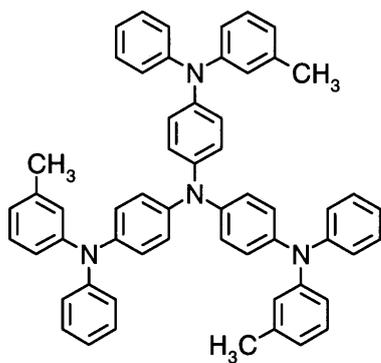
30

(2000)]や、

4, 4', 4''-トリス[9, 9-ジメチル-2-フルオレニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(以下、略して「TFATA」と呼ぶことがある)[Chem. Lett., 2000, 1834.]等である。以下に、上記各化合物の構造式を示す。

【0052】

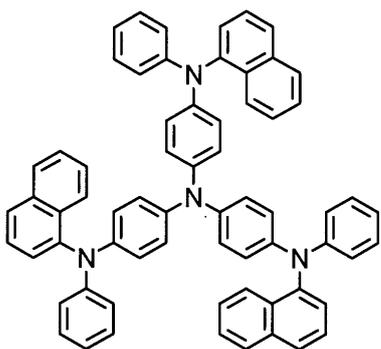
【化18】



10

m-MTDATA

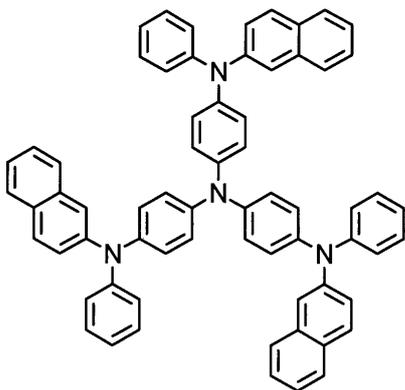
【化 1 9】



20

1-TNATA

【化 2 0】

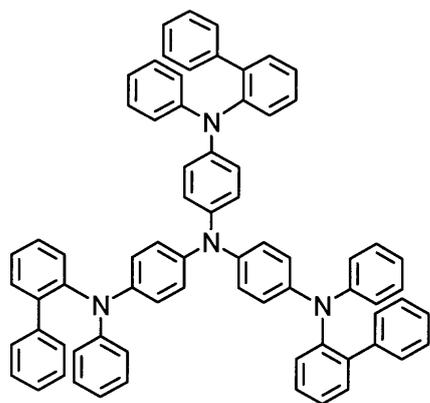


30

2-TNATA

【化 2 1】

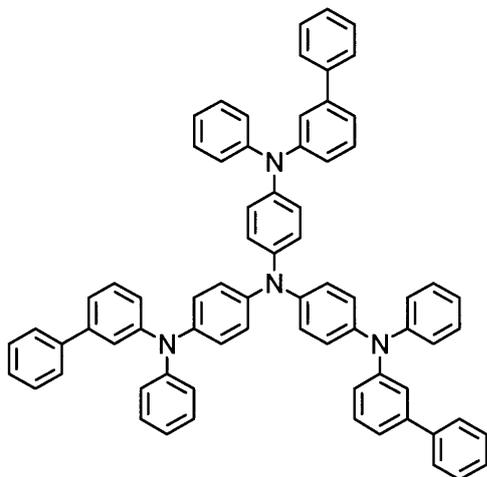
40



10

o-PTDATA

【化 2 2】

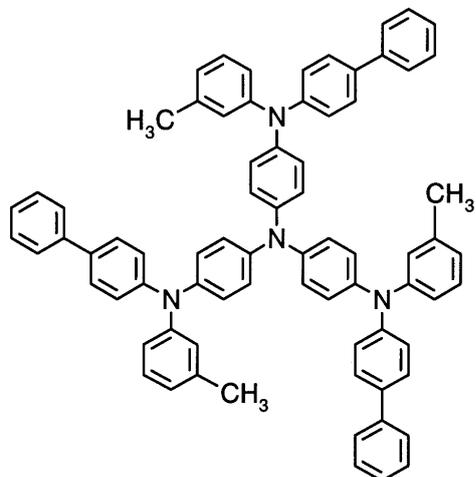


20

m-PTDATA

30

【化 2 3】

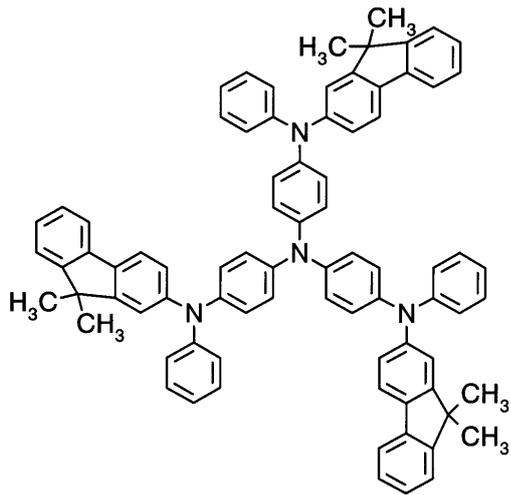


40

p-PMTDATA

【化 2 4】

50

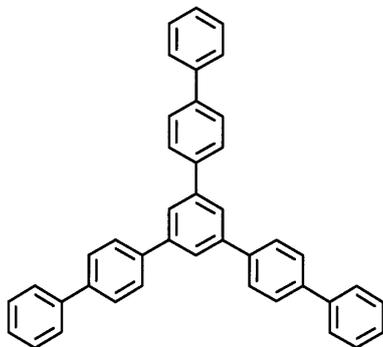
**TFATA**

【0053】

ホールプロッキング材料（正孔阻止材料）としては、例えばトリフェニルベンゼン誘導体が好ましく、より好ましくは1,3,5-トリス（4-ビフェニリル）ベンゼン（以下、略してTBBと呼ぶことがある）、1,3,5-トリス（4-フルオロビフェニル-4'-イル）ベンゼン（以下、略してF-TBBと呼ぶことがある）、1,3,5-トリス（9,9-ジメチルフルオレン-2-イル）ベンゼン（以下、略してTFBと呼ぶことがある）および1,3,5-トリス〔4-（9,9-ジメチルフルオレン-2-イル）フェニル〕ベンゼン（以下、略してTFPBと呼ぶことがある）[Yasuhiko Shirota, Motoi Kinoshita, Kenji Okumoto, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 4464（2002）pp. 203-210, 2002.] 等である（なお、F-TBBについては、Kenji Okumoto and Yasuhiko Shirota, Appl. Phys. Lett., 79（2001）pp. 1231-1233. にも記載されている。）。以下に、上記各化合物の構造式を示す。

【0054】

【化25】

**TBB**

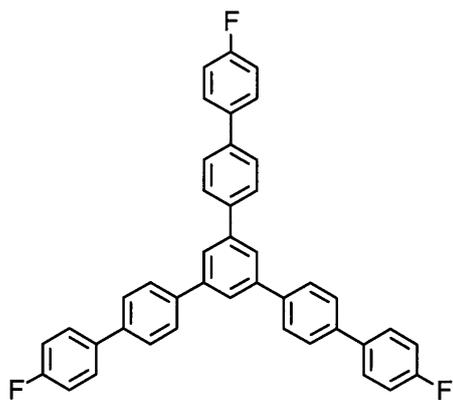
【化26】

10

20

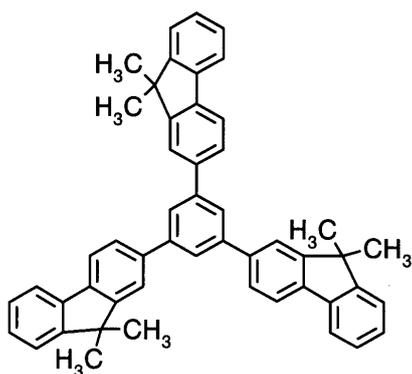
30

40

**F-TBB**

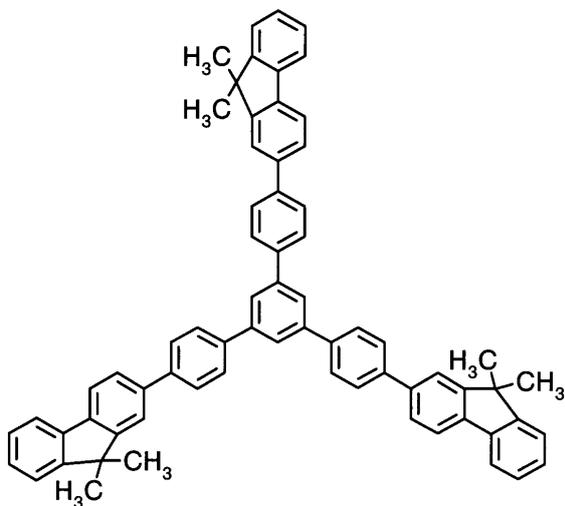
10

【化 2 7】

**TFB**

20

【化 2 8】

**TFPB**

30

40

【0055】

電子輸送材料として好ましいのは、例えば、
 トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、略して「Alq3」と呼ぶことがある)
)や、

1,3,5-トリス(4-ターシャリーブチルフェニル 1,3,4-オキサジアゾリル)
)ベンゼン(以下、略して「TPOB」と呼ぶことがある)[J. Lumin., 7

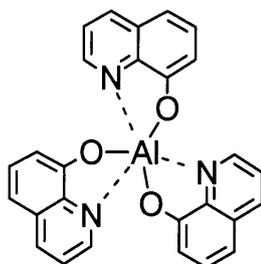
50

2-74, 985 (1997).] や、
 化合物 1, 3, 5 - トリス [5 - (ジメシチルボリル) - 2 - チエニル] ベンゼン (以下、略して「TMB-TB」と呼ぶことがある) [Chem. Lett., 2001, 614.] や、
 5, 5' - ビス (ジメシチルボリル) - 2, 2' - ビチオフェン (以下、略して「BMB-2T」と呼ぶことがある) および 5, 5'' - ビス (ジメシチルボリル) - 2, 2' : 5', 2'' - ターチオフェン (以下、略して「BMB-3T」と呼ぶことがある) [J. Am. Chem. Soc., 120, 9714 (1999).] 等である。
 以下に上記各化合物の構造式を示す。

【0056】

10

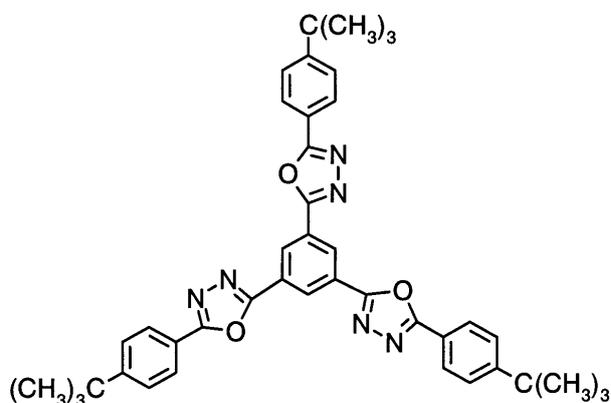
【化29】



Alq3

20

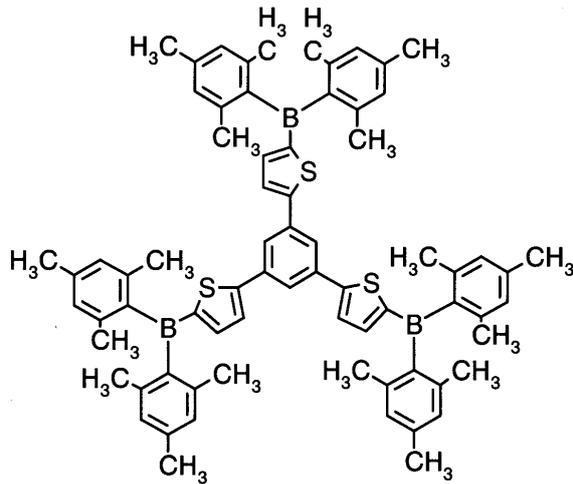
【化30】



TPOB

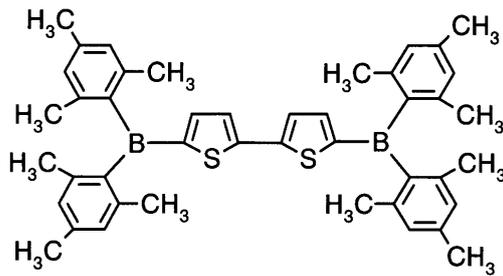
30

【化31】

**TMB-TB**

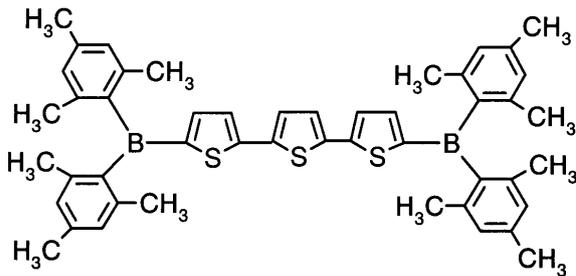
10

【化 3 2】

**BMB-2T**

20

【化 3 3】

**BMB-3T**

30

【0057】

前記各図のEL素子の製造方法は特に限定されず、基板1の上に、各構成要素を、公知の方法により順番に積層させて製造することができる。積層方法は特に限定されないが、発光層3、正孔輸送層5、正孔注入層6、電子輸送層7および正孔阻止層8に対しては、例えば、真空蒸着法（熱蒸着法）、スピнкаスト法によるコーティング（スピコート法）、ソルベントキャスト法、または熔融状態を冷却する方法等が好ましい。本発明のビス（2-フルオレニル）アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体は優れた熱安定性を有しているため、特に、熱蒸着法またはスピコート法により透明で均質なアモルファス薄膜を製膜することができる。陽極2および陰極4の積層方法も特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

40

【0058】

本発明の白色発光有機EL素子の使用方法は特に限定されないが、高い発光効率で白色発光を示すから、例えば、屋内照明および液晶ディスプレイのバックライト等に適している

50

。

【0059】

また、本発明における白色発光有機EL素子以外の有機EL素子の使用方法は特に限定されないが、ディスプレイ、屋内照明およびレーザー光源等、様々な用途に好ましく使用することができる。

【0060】

【実施例】

次に、本発明の実施例について説明する。

【0061】

[測定法]

核磁気共鳴(NMR)スペクトルは、商品名Inova-750(Varian社、¹H測定時750MHz)または商品名Inova-600(Varian社、¹H測定時600MHz)を用いて測定した。ケミカルシフトは百万分率(ppm)で表している。内部標準0ppmには、テトラメチルシラン(TMS)を用いた。結合定数(J)は、ヘルツで示しており、略号s、d、t、q、mおよびbrは、それぞれ、一重線(singlet)、二重線(doublet)、三重線(triplet)、四重線(quartet)、多重線(multiplet)および広幅線(broad)を表す。質量分析(MS)は、商品名RP(Voyager社)を用い、MALDI-TOF/MS法により行った。元素分析は、商品名MT-5(柳本製作所)を用いて行った。カラムクロマトグラフィー分離には、シリカゲル(商品名ワコーゲルC-300、和光純薬工業株式会社)またはアルミナ(商品名Aluminium oxide 90 active basic(0.063-0.200)、Merck社)を用いた。すべての化学物質は、試薬級であり、東京化成工業株式会社、和光純薬工業株式会社、ナカライテスク株式会社、関東化学株式会社およびAldrich社から購入した。なお、以下のデータにおいて、融点はすべて未補正值である。

10

20

【0062】

[合成]

下記の物質(前記式A-1~A-5で表される化合物)を合成し、機器分析によりキャラクタリゼーションした。すなわち、

4-ジメチルポリル-N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノベンゼン(化合物A-1)、

30

5-[4-[ビス(9,9-ジメチルフルオレニル)-アミノ]フェニル]-5'-(ジメチルポリル)-2,2'-ピチオフェン(化合物A-2)、

5-[4-[ビス(9,9-ジメチルフルオレニル)-アミノ]フェニル]-5''-(ジメチルポリル)-2,2':5',2''-ターチオフェン(化合物A-3)、

3-ジメチルポリル-N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノベンゼン(化合物A-4)、および

3-(3-ジメチルポリルチエニル)-N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノベンゼン(化合物A-5)

を合成し、それぞれ物性を測定した。具体的な合成方法を以下に示す。

40

【0063】

[合成例1:A-1の合成]

(1-a:2-ヨードフルオレンの合成)

窒素置換中、フルオレン 150 g (0.9 mol) とヨウ素 120 g (0.47 mol) を、オルト過ヨウ素酸 30 g、酢酸 225 ml、conc. H₂SO₄ 5.6 ml 混合溶液に溶かし、75~85 で、4時間攪拌した。反応終了後、溶媒をデカンテーションにより留去した。その後トルエンによりデカンテーション後の沈殿物を抽出し、5%亜硫酸水素ナトリウムで洗浄した。これをベーシックアルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒トルエン)および、トルエンからの再結晶により精製した(収量 180 g、収率 69%)。

50

【0064】

(1-b: 9, 9-ジメチル-2-ヨードフルオレンの合成)

まず、2-ヨードフルオレン 88 g (0.3 mol) を、DMSO 500 ml と THF 100 ml との混合溶媒に加えた。次に、この混合物を水浴にかけ、カリウム tert-ブトキシド 38 g (0.35 mol) を加え 20 分間攪拌した。その後、ヨウ化メチル 58 g (0.35 mol) を加え、20 分間反応させた。さらに、もう一度同量のカリウム tert-ブトキシドおよびヨウ化メチルを順次加えて同様の操作を行ない、反応させた。反応後、THF を留去し、反応溶液から生成物をトルエンで抽出し、水と振とうした。有機層を取り出し、トルエンを留去後、160、1 mmHg において、減圧蒸留することにより目的物を得た (収量 90 g 収率 93 %)。 10

【0065】

(1-c: N, N-ビス(9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル)アニリンの合成)

2-ヨード-9, 9-ジメチルフルオレン 104.0 g (0.32 mol)、アニリン 12.8 g (0.13 mol)、 K_2CO_3 103.5 g (0.75 mol)、銅 20.5 g (0.32 mol) および 18-crown-6 3 g (0.011 mol) を、窒素置換中 170 において、10 時間還流した。その後、トルエンで抽出し、水で洗浄した後、溶媒を留去した。これを、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒トルエン:ヘキサン) および再沈殿 (トルエン:ヘキサン)、再結晶 (トルエン:ヘキサン) により精製し、目的化合物を得た (収量 40 g、収率 82 %)。この化合物の物性値を以下に示す。 20

【0066】

TOF-MS : m/e = 477 (M⁺) . 融点 203 .
 元素分析 : 実測値 (%) H ; 6.55, C ; 90.38, N 2.93
 計算値 (%) H ; 6.54, C ; 90.53, N ; 2.93 .
¹H NMR (750 MHz, THF-d₈) : (ppm) 7.74 (2H, d), 7.72 (2H, d), 7.49 (2H, d), 7.35-7.30 (6H, m), 7.27 (2H, t), 7.17 (2H, d), 7.07 (1H, t), 7.04 (2H, d), 1.41 (12H, s) . 30

【0067】

(1-d: N, N-ビス(9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル)-4-プロモアニリンの合成) N, N-ビス(9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル)アニリンをクロロホルムに溶かし、攪拌しながら NBS を 1.1 当量入れ、約 30 分間反応させた。そして、反応溶液を水で洗浄した後、シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒トルエン:ヘキサン) を行い、溶媒を留去した。その後、GPC または、再結晶 (トルエン:ヘキサン) および、再沈殿 (トルエン:ヘキサン) により精製して、目的物を得た (収率 88 %)。

【0068】

(1-e: 4-ジメシチルボリル-N, N-ビス(9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル)アニリン (A-1) の合成) 40

まず、反応用のガラス器具を準備し、すべて十分に乾燥させた。一方、乾燥アルミナで脱水した THF を準備し、これに、N, N-ビス(9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル)-4-プロモアニリン 4.0 g (7.2 mmol) を溶かした。さらに、この溶液を -78 に冷却し、その温度で tert-ブチルリチウム ヘプタン溶液を 6.8 ml (10.8 mmol) 滴下し、1 時間攪拌した。次に -78 で、ジメシチルボリルフルオライドを 4.3 g (16.4 mmol) THF に溶かした後、反応溶液に滴下した。その後、常温に戻しながら一晩攪拌した。反応溶液を少量の水と振った後、溶媒を留去し、シリカゲルクロマトグラフィー (トルエン:ヘキサン = 1:5) および再結晶 (THF:エタノール) により精製し、目的物を白色固体として得た (収量 2.5 g、収率 48 %)。この化合物の物性値を以下に示す。 50

【0069】

TOF-MS : $m/e = 725 (M^+)$.

元素分析 : 実測値 (%) H ; 7.14, C ; 89.13, N ; 1.96
 計算値 (%) H ; 7.22, C ; 89.36, N ; 1.93, B ; 1.49.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF- d_8) : (ppm) = 7.68 (2H, d), 7.67 (2H, d), 7.40 (2H, d), 7.34 (2H, s), 7.27 (2H, t), 7.22 (2H, t), 7.17 (2H, d), 6.78 (4H, s), 2.25 (6H, s), 2.07 (12H, s).

10

【0070】

[合成例2 : A-2の合成]

(2-a : 5-[2, 2'-ピチオフエン]ボロン酸の合成)

2, 2'-ピチオフエン (10 g, 40 mmol) を THF 中、0、窒素雰囲気下において n-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1.6 M, 37.5 ml) でリチウム化した後、ホウ酸トリメチル (8.3 g, 80 mmol) を加え、水により加水分解することで目的物を得た。この化合物は精製なしでつぎの反応に用いた。

【0071】

(2-b : 2-[N, N-ビス(9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]-5, 5'-ピチオフエンの合成) 20

触媒としてのテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.5 g, 0.4 mmol) 存在下、N, N-ビス(9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル)-4-プロモアニリン (2.0 g, 3.5 mmol) と 5-[2, 2'-ピチオフエン]ボロン酸 (2.0 g, 9.4 mmol) とのスズキカップリング反応を THF / 2N (1 M) 炭酸カリウム水溶液の混合溶液中で、70において8時間、窒素雰囲気下で行なった。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して目的物を得た (収率 1.5 g、収率 66%)。融点 220。

【0072】

(2-c : 2-[4-[ビス(9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノ]フェニル]-2'-ジメチルボリル-5, 5'-ピチオフエン(A-2)の合成) 30

まず、反応用のガラス器具を準備し、すべて十分に乾燥させた。一方、乾燥アルミナで脱水した THF 50 ml を準備し、これに、窒素雰囲気下で N, N-ビス(9, 9-ジメチル-フルオレン-2-イル)-4-(2, 2'-ピチオフエン-5-イル)アニリン 1.3 g (2.0 mmol) を溶かした。そして、この溶液を -78 に冷却し、この温度で 1.6 M n-ブチルリチウムヘキサン溶液を 5.0 ml 滴下し、1時間攪拌した。次に、ジメチルボリルフルオリド 2.68 g (10 mmol) を、10 ml の THF に溶かした後、-78 で前記反応溶液に滴下した。その後、常温に戻しながら8時間攪拌した。反応物をトルエンで抽出し、シリカゲルクロマトグラフィー (トルエン : ヘキサン = 1 : 10) および、再結晶 (THF : エタノール) により精製し、目的物を黄色固体として得た (収量 460 mg、収率 26%)。この化合物の物性値を以下に示す。 40

【0073】

TOF-MS : $m/e = 889 (M^+)$.

元素分析 : 実測値 (%) C, 83.74; H, 6.50; N, 1.52; S, 6.98; 計算値 (%) C, 83.66; H, 6.34; N, 1.53; B, 1.21; S, 7.21.

$^1\text{H-NMR}$ (750 MHz, THF- d_8) : (ppm) = 7.69 - 7.61 (4H, m), 7.55 (2H, d), 7.40 (3H, d), 7.36 - 7.28 (5H, m), 7.26 (2H, t), 7.21 (2H, t) 50

), 7.16 (2H, d), 7.08 (2H, d), 6.81 (4H, s),
2.27 (6H, s), 2.15 (12H, s), 1.40 (12H, s)
).

【0074】

〔合成例3：A-3の合成〕

(3-a：4-[N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノフェニル]ポロン酸の合成)

まず、N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)-4-プロモアニリンを合成例1と同様にして合成した。次に、このN,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)-4-プロモアニリン 8.3 g (0.015 mol) を100 mlのTHFに溶かして攪拌し、-78でtert-ブチルリチウムを12 ml (0.019 mol) 滴下した。さらに、ホウ酸トリメチルを5.2 g (0.05 mol) 滴下した。その後、室温に戻し一晩中攪拌させた。反応溶液をエーテルで抽出し、塩酸水溶液、重曹水で中和した後、溶媒を留去して目的物を得た。この化合物は、精製せずそのまま次の反応に用いた。

【0075】

(3-b：2-[4-[ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノ]フェニル]-2',5'-ターチオフェンの合成)

まず、ターチオフェンを定法に従ってプロモ化し、2-プロモ-2',5'-ターチオフェンを得た。次に、4-[N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノフェニル]ポロン酸 2.1 g (4.0 mmol) をTHF 70 mlに溶かし、その溶液を、2-プロモ-2',5'-ターチオフェン 1.1 g (3.2 mmol) を溶解させたTHF溶液に滴下した。さらに、この溶液中に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 1.2 g (1 mmol) を溶かしたTHF溶液100 mlを滴下し、続いて2N(1M)の炭酸カリウム水溶液50 mlを滴下した。そして、70で8時間還流した後、一晩中室温で攪拌した。反応溶液の析出物をろ過した後、分液ロートにより水相を分離し、THFを留去した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒トルエン：ヘキサン)、再沈殿(トルエン：ヘキサン)および再結晶(トルエン：ヘキサン)により精製して目的物を得た(収量 890 mg、収率 38%)。

【0076】

(3-c：5-[4-[ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノ]フェニル]-5',5'-ジメチルポリル-2,2':5',2''-ターチオフェン(A-3)の合成)

まず、反応用のガラス器具を準備し、すべて十分に乾燥させた。次に、2-[4-[ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノ]フェニル]-2',5'-ターチオフェン700 mg (0.97 mmol) を、乾燥アルミナで脱水したTHFに溶かした。さらに、-78で、この溶液中にn-ブチルリチウムヘキサン溶液を1.5 ml (2.4 mmol) 滴下し、1時間攪拌した。次に-78でジメチルポリルフルオライドを400 mg (1.2 mmol) のTHFに溶かした後、前記反応溶液に滴下した。その後、常温に戻しながら一晩攪拌した。そして、前記反応溶液に少量の水を加えて反応を終了させ、生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(トルエン：ヘキサン=1：10)およびGPCにより精製し、目的物を橙色固体として得た(反応収率 20%)。この化合物の物性値を以下に示す。

【0077】

TOF-MS : 972 (M⁺).

元素分析 : 実測値(%) H ; 6.06, C ; 81.26, N ; 1.44, S ; 9.83 計算値(%) H ; 6.01, C ; 81.54, N ; 1.44, B ; 1.11, S ; 9.90.

¹H NMR (600 MHz, THF-d₈) : (ppm) = 7.68 (2H, d), 7.67 (2H, d), 7.41 (3H, m), 7.34 (1

10

20

30

40

50

H, d), 7.32 (3H, m), 7.29 (1H, d), 7.27 (2H, t), 7.22 (3H, m), 7.20 (1H, d), 7.16 (2H, d), 7.09 (2H, d), 6.82 (4H, s), 2.27 (6H, s), 2.14 (12H, s), 1.40 (12H, s).

【0078】

〔合成例4：A-4の合成〕

(4-a：3-ブロモ-N, N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノベンゼンの合成)

まず、2-ヨード-9,9-ジメチルフルオレンを合成例1と同様にして合成した。次に、3-ブロモアニリン 5.8 g (33.1 mmol)、2-ヨード-9,9-ジメチルフルオレン 24.5 g (75.6 mmol)、 K_2CO_3 83.5 g (604.8 mmol)、Cu 19.1 g (302.4 mmol) および、18-crown-6 2 g (7.6 mmol) を、メシチレン中170 で9h反応させた。メシチレンを留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン：ヘキサン = 1：4) および、再結晶(トルエン：ヘキサン)により精製して目的物を得た(収量 2.1 g (3.5 mmol)、収率 10%)

【0079】

(4-b：3-ジメチルボリル-N, N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノベンゼン(A-4)の合成)

まず、反応用のガラス器具を準備し、すべて十分に乾燥させた。次に、3-ブロモ-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノベンゼン 2.0 g (3.6 mmol) を、乾燥アルミナで脱水したTHFに溶かした。さらに、-78 で、この溶液中にtert-ブチルリチウムヘプタン溶液を3.4 ml (5.4 mmol) を滴下し、1時間攪拌した。次に-78 で、ジメチルボリルフルオライドを2.7 g (10.0 mmol)、THFに溶かした後、反応溶液に滴下した。その後、常温に戻しながら一晩攪拌した。生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン：ヘキサン = 1：4) および、再結晶(エタノール)により精製して目的物を得た(収量 920 mg、収率 35%)。この化合物の物性値を以下に示す。

【0080】

TOF-MS : $m/e = 725 (M^+)$.

元素分析 : 実測値(%) H ; 7.44, C ; 89.10, N ; 1.97
計算値(%) H ; 7.22, C ; 89.36, N ; 1.93, B ; 1.49.

1H -NMR (600 MHz, THF- d_8) : (ppm) = 7.64 (2H, d), 7.59 (2H, d), 7.38 (2H, d), 7.32 (1H, s), 7.29 (2H, d), 7.25 (2H, t), 7.20 (4H, m), 7.15 (1H, t), 6.71 (4H, s), 2.16 (6H, s), 2.00 (12H, s), 1.35 (12H, s).

【0081】

〔合成例5：A-5の合成〕

(5-a：N, N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)-3'-チエニルピフェニル-4-イルアミンの合成)

まず、ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アミノフェニルボロン酸(5.2 g、10 mmol)、メタヨードブロモベンゼン(0.28 g、10 mmol)、触媒としてのテトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0.7 g)、および Na_2CO_3/H_2O (2 g/20 ml)を含むDME(300 ml)溶液を24 h、窒素雰囲気下で還流攪拌した。続いて2-チオフェンボロン酸(0.13 g、10 mmol)を加え、24 h、窒素雰囲気下で還流攪拌した。生成物をシリカゲルカ

ラムクロマトグラフィーにより精製して、目的物であるN, N - ビス(9, 9 - ジメチルフルオレン - 2 - イル) - 3' - チエニルビフェニル - 4 - イルアミンを得た(収量1.5 g (2.4 mmol)、収率24%)。

【0082】

(5 - b : 3 - (3 - ジメシチルボリルチエニル) - N, N - ビス(9, 9 - ジメチルフルオレン - 2 - イル)アミノベンゼン (A - 5)の合成)

- 78度、窒素雰囲気下で、N, N - ビス(9, 9 - ジメチルフルオレン - 2 - イル) - 3' - チエニルビフェニル - 4 - イルアミン(1.5 g、2.4 mmol)を含むTHF溶液にn - ブチルリチウム(1.6 M、2.5 ml)を加え、30 min攪拌したのち、ジメシチルボロンフルオライド(0.78 g、2.9 mmol)を加え、室温で12 h攪拌した。生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、GPCおよびTHF/EtOHからの再結晶法により精製して目的物を得た(収量0.51 g (0.58 mmol)、収率24%)。この化合物の物性値を以下に示す。

【0083】

TOF - MS : m / e = 884 (M⁺) .

元素分析 : 実測値 (%) H, 6.56 ; C, 86.91 ; N, 1.66 ; S, 3.64 , 計算値 (%) H, 6.61 ; C, 86.95 , N, 1.58 ; B, 1.22 ; S, 3.63 .

¹H NMR (600 MHz, THF d₈) : (ppm) 7.98 (1 H, s), 7.67 (4 H, m), 7.65 (2 H, d) 7.60 (3 H, m), 7.41 (4 H, m), 7.26 (2 H, t), 7.21 (3 H, m), 7.09 (2 H, d), 2.27 (6 H, s), 2.13 (12 H, s), 1.40 (12 H, s) .

【0084】

[分子特性および熱物性]

以下の条件により、合成した化合物の分子特性および熱物性を測定した。

1) サイクリックボルタンメトリーは、化合物(2 × 10⁻³ M または 1 × 10⁻³ M)および過塩素酸テトラ - n - ブチルアンモニウム(10⁻¹ M)のTHF溶液を用いて測定した。作用電極には白金板を、対電極には白金電極を、参照電極にはAg / Ag⁺(0.01 M)を用いた。掃引速度は500 mV s⁻¹とした。

2) 電子吸収スペクトルは、化合物(約10⁻⁵ M)のTHF溶液を用いて測定した。

3) 蛍光スペクトルは、化合物のTHF溶液を用いて測定した。標準試薬には、硫酸キニネを0.5 M硫酸に溶かした溶液を用いた。

4) 示差走査熱量測定は、昇温速度5 min⁻¹で行なった。

これらの結果をまとめて表1に示す。

【0085】

表1 合成した化合物のガラス転移温度(T_g)、還元電位(E_{1/2}^{red} / V vs. Ag / Ag⁺)、酸化電位(E_{1/2}^{ox} / V vs. Ag / Ag⁺)、吸収極大波長(λ_{a, max})、モル吸光係数(log)、蛍光極大波長(λ_{f, max})および蛍光量子収率(φ_f)

【表1】

化合物	Tg/°C	$E_{1/2}^{red}/V$ vs. Ag/Ag ⁺	$E_{1/2}^{ox}/V$ vs. Ag/Ag ⁺	$\lambda_{a,max}/nm$ (log ϵ)	$\lambda_{f,max}/nm$ (Φ_f)
A-1	129	-2.35	0.65	402 (4.6)	505 (0.45)
A-2	139	-1.95	0.48	446 (4.7)	566 (0.23)
A-3	131	-1.87	0.47	457 (4.6)	582 (0.14)
A-4	107	-2.28	0.61	334 (4.6)	535 (0.06)
A-5	142	-2.09	0.57	371 (4.6)	464 (0.12)

10

【0086】

表1から分かる通り、合成した化合物A-1~A-5は、比較的高いガラス転移温度を示すため、熱安定性に優れ、有機EL素子等への使用に適している。さらに、適切な酸化電位および還元電位を示すため、電子輸送材料および正孔輸送材料として適している。また、特にA-1~A-3は、高い蛍光量子収率を示すため、発光材料として適している。

【0087】

〔EL素子〕

次に、本発明のビス(2-フルオレニル)アミノ-ジフェニルポリル-アレーン誘導体を用いて有機EL素子を作製し、その性能を評価した。

20

【0088】

〔白色発光有機EL素子〕

前記化合物A-1およびA-3を用いて白色発光有機EL素子を作製し、その性能の評価を行なった。

【0089】

以下の手順により、図5に示す構造を有するEL素子を作製した。すなわち、まず、ガラス基板1の上にITOガラス電極により陽極2が形成されている基盤を準備した。次に、陽極2の上に、前記化合物m-MTDATAを真空蒸着法により厚さ50nm(500オングストローム)となるように堆積させ、正孔輸送層5を形成した。このとき、正孔輸送層5の一部がガラス基板1の表面に接触するようにした。そして、正孔輸送層5の上に、前記化合物A-1およびA-3を、この順番でそれぞれ厚さ10nm(100オングストローム)、真空蒸着法により堆積させ、発光層3を形成した。次に、発光層3の上に、前記化合物F-TBBを真空蒸着法により厚さ20nm(200オングストローム)となるように堆積させ、正孔阻止層8を形成した。さらに、正孔阻止層8の上に、前記化合物Alq3を真空蒸着法により厚さ10nm(100オングストローム)となるように堆積させ、電子輸送層7(電子輸送性発光層)を形成した。そして、電子輸送性発光層7の上に、フッ化リチウム/アルミニウムよりなる面積4平方ミリメートルの電極を形成して陰極4(背面電極)とし、EL素子を作製した。

30

【0090】

このようにして作製したEL素子に電圧を印可したところ、3V以上の電圧印加により、白色の発光を示した。CIE1931色度座標は、(x, y) = (0.35, 0.42)であった。図7に、6ボルトの電圧を印加したときの、室温・大気下における発光スペクトルを示す。

40

【0091】

図7から分かる通り、上記EL素子が示した発光スペクトルは、化合物A-1の蛍光に帰属される青色発光と、化合物A-3の蛍光に帰属される橙色発光とが重ね合わされたものである。そして、それら両発光の重ね合わせの結果得られる発光色は白色である。

【0092】

さらに、このEL素子の電圧-輝度特性および電圧-電流密度特性を測定した。図8にその結果を示す。同図から分かる通り、最高輝度は11Vで16600 cd m⁻²、3

50

0.0 cd m⁻² 発光時における発光効率は 1.2 lm W⁻¹、量子収率は 0.9% であり、高輝度・高効率の純白色発光が得られた。

【0093】

〔青色、黄緑色および橙色発光有機 EL 素子〕

前記化合物 A - 1、A - 2 および A - 3 をそれぞれ用いて、青色、黄緑色および橙色発光有機 EL 素子を作製し、性能を評価した。

【0094】

発光層 3 として化合物 A - 1 および A - 3 を 10 nm (100 オングストローム) ずつ積層させる代わりに化合物 A - 1 を 20 nm (200 オングストローム) 積層させることと、前記化合物 F - T B B に代えて前記化合物 B M B - 2 T を積層させること以外は前記白色発光有機 EL 素子と同様にして青色発光有機 EL 素子を作製した。

10

【0095】

また、化合物 A - 1 に代えて A - 2 を積層させる以外は上記青色発光有機 EL 素子と同様にして黄緑色発光有機 EL 素子を作製した。

【0096】

さらに、化合物 A - 1 に代えて A - 3 を積層させる以外は上記青色発光有機 EL 素子と同様にして橙色発光有機 EL 素子を作製した。

【0097】

上記青色、黄緑色および橙色発光有機 EL 素子について発光開始電圧、最高輝度、発光効率および外部量子収率を測定した。表 2 にその結果を示す。

20

【表 2】

素子	発光開始 電圧 (V) ^{a)}	最高輝度 (cd m ⁻²) ^{b)}	発光効率 (lm W ⁻¹) ^{b)}	外部量子収率 (%) ^{b)}
青	3.4	13,800 (9 V)	1.8	1.6
黄緑	2.2	28,200 (11V)	2.6	1.1
橙色	3.0	16,600 (10 V)	0.92	0.53

^{a)} 0.1 cd m⁻² ^{b)} 300 cd m⁻²

30

【0098】

表 2 から分かる通り、本実施例の青色、黄緑色および橙色発光有機 EL 素子は、最高輝度、発光効率および外部量子収率の全てにおいて高い値を示し、高輝度・高効率の発光を得ることができた。

40

【0099】

以上、実施例に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

【0100】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明によれば、高い発光効率を有し、しかも作製が容易な白色発光有機 EL 素子を提供することができる。本発明の白色発光有機 EL 素子は、高い発光効率で白色発光を示すから、例えば、屋内照明および液晶ディスプレイのバックライト等に適用しており、その工業的価値は多大である。また、本発明のビス(2-フルオレニル)アミ

50

ノ - ジフェニルポリル - アレーン誘導体は、発光性能および熱安定性に優れているから、前記白色発光有機EL素子用材料としてのみならず、一般的な有機EL素子用材料として用いることもできる。さらに、本発明の本発明のビス(2 - フルオレニル)アミノ - ジフェニルポリル - アレーン誘導体は、発光性能のみならず、電子輸送能および正孔輸送能等に優れている両極性化合物であることから、両極性有機薄膜トランジスタ等に広く使用することも可能であり、その工業的価値は多大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子のその他の一例を示す断面図である。

【図3】本発明の有機EL素子のさらにその他の一例を示す断面図である。

【図4】本発明の有機EL素子のさらにその他の一例を示す断面図である。

【図5】本発明の有機EL素子のさらにその他の一例を示す断面図である。

【図6】本発明の有機EL素子のさらにその他の一例を示す断面図である。

【図7】本発明のEL素子の発光スペクトルの一例を示すグラフである。

【図8】本発明の有機EL素子の電圧 - 輝度特性および電圧 - 電流密度特性の一例を示すグラフである。

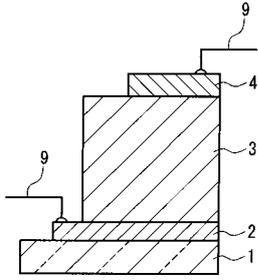
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極(背面電極)
- 5 正孔輸送層
- 6 正孔注入層
- 7 電子輸送層
- 8 正孔阻止層
- 9 導線

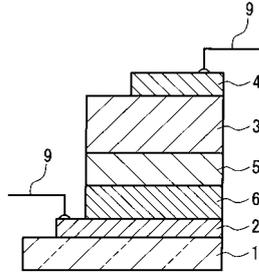
10

20

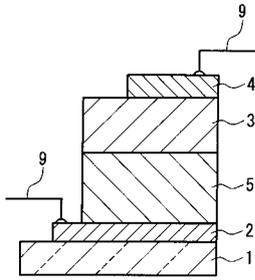
【図1】



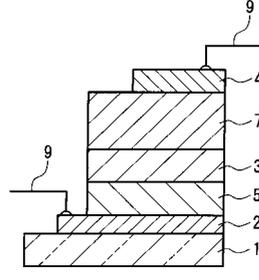
【図3】



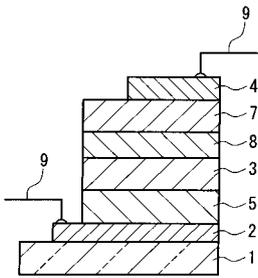
【図2】



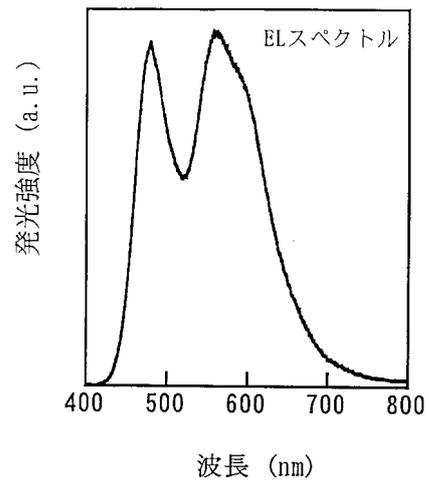
【図4】



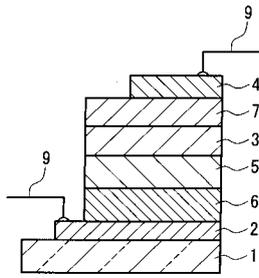
【図5】



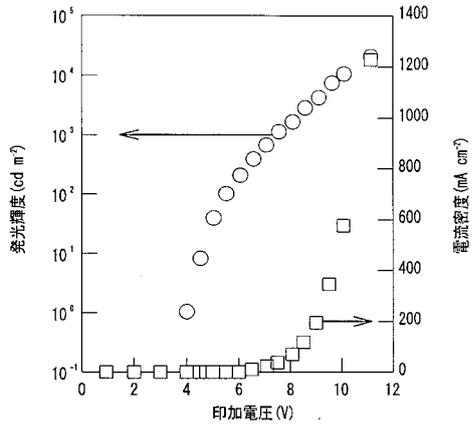
【図7】



【図6】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/22

B

H 0 5 B 33/22

D

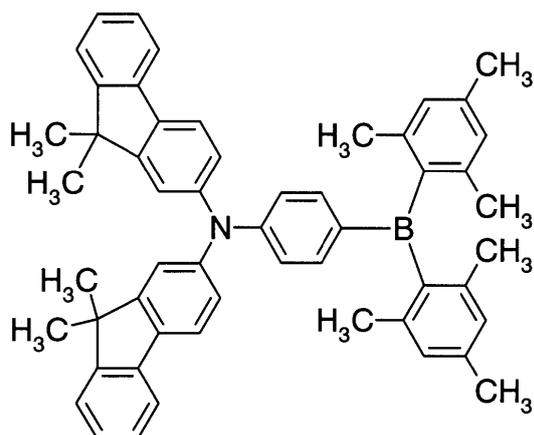
(72)発明者 木下 基

八王子市大和田町 2 - 5 - 1 9 コニカ大和田寮内

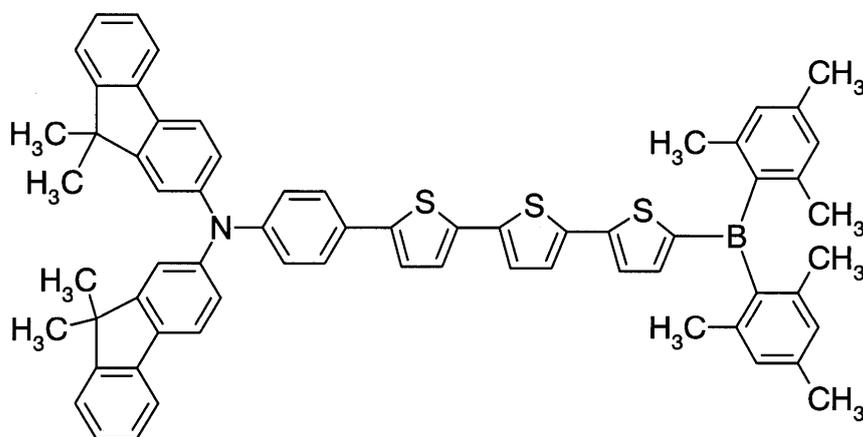
Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB18 DA06 DB03

4H048 AA01 AB92 VA30 VA42 VA75

【要約の続き】



A-1



A-3

【選択図】 なし