(19) 日本国特許庁 (JP)			(12) 特許公			公 報(62)		(11)特許番号		
								特許	第6071390号 (P6071390)	
(45)発行日	平成29	年2月1日(2017.2.	1)				(24)登録日	平成29年1月13	3日 (2017.1.13)	
(51) Int.Cl.			FΙ							
HO1L	51/50	(2006.01)	E.	105B	33/14	ŀ	В			
HO5B	33/12	(2006.01)	F.	105B	33/12	2	С			
HO5B	33/08	(2006.01)	F.	105B	33/12	2	В			
C07C	15/ 38	(2006.01)	H.	105B	33/08	3				
C07C	15/20	(2006.01)	H	105B	33/22	2	В			
						請	求項の数 15	(全 59 頁)	最終頁に続く	
(21) 出願番号		特願2012-220406	6 (P2012-22	20406)	(73)特調	許権者	000001007			
(22) 出願日		平成24年10月2日	(2012.10.	2)		4	ヤノン株式	会社		
(65)公開番号		特開2014-73966	(P2014-739	966A)		亰	東京都大田区	下丸子3丁目3	30番2号	
(43)公開日		平成26年4月24日	(2014.4.2	24)	(74) 代現	運人 1	00126240			
審査請求	E	平成27年9月26日	(2015.9.2	26)		ŧ	▶理士 阿部	琢磨		
					(74) 代現	運人 1	00124442			
						ŧ	P理士 黒岩	創吾		
					(72) 発問	明者 銷	₩谷 淳			
						亰	東京都大田区	下丸子3丁目3	30番2号キヤ	
						/	/ン株式会社	内		
					(72) 発問	明者 多	そ部 滋幹			
						,	東京都大田区	下丸子3丁目3	30番2号キヤ	
						/	ン株式会社	内		
								肙	最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】新規有機化合物、それを有する有機発光素子及び表示装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ー対の電極と、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、下記一般式(1)で示される有機化合物を有することを特徴とす る有機発光素子。

【化1】



(1)

式(1)において、 R₁乃至 R₂は、水素原子または下記 A で示される群または下記 B 20

で示される群からそれぞれ独立に選ばれる。

ただし、 R₁ および R₂ の少なくともいずれかは、前記 A で示される群または前記 B で 示される群から選ばれる。

前記 A において R _{1 1} および R _{1 2} は前記 B で示される群からそれぞれ独立に選ばれる。



30

20





前記Aで示される群または前記Bで示される群の置換基は、R₁1およびR₁₂以外の 置換位置に、ハロゲン原子、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 ルコキシ基、シリル基またはシアノ基を有してもよい。

<u>ただし、一般式(1)で示される有機化合物から下記構造式で示される化合物を除く。</u> 【化4】

【請求項2】

前記 B で示される群の置換基は、ターシャリーブチル基<u>を</u>有することを特徴とする請求 項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項3】

前記有機化合物層は、発光層を有し、

前記発光層は、ホストと、ゲストとを有し、前記ホストが前記一般式(1)で示される 有機化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機発光素子。

【請求項4】

<u>前記ゲストは、燐光発光材料であることを特徴とする請求項3に記載の有機発光素子。</u> 【請求項5】

前記燐光発光材料が、イリジウム錯体であることを特徴とする請求項4に記載の有機発 50

30

光素子。

【請求項6】

<u>前記燐光発光材料が、Ir(ppy)3またはIr(piq)3であることを特徴とす</u> る請求項4または5に記載の有機発光素子。

(4)

【請求項7】

前記発光層は、アシスト<u>を</u>さらに有することを特徴とする請求項<u>3乃至6のいずれか一</u> 項に記載の有機発光素子。

【請求項8】

前記発光層と積層して配置される別の発光層を更に有し、前記別の発光層は前記発光層 が発する発光色とは異なる色を発する発光層であり、

10

20

白色を発光することを特徴とする請求項<u>3乃至7のいずれか一項に</u>記載の有機発光素子

【請求項9】

前記有機化合物層は、発光部を有し、前記発光部は、複数の発光材料を有し、 前記複数の発光材料は、互いに異なる発光色を発する発光材料であり、

白色を発することを特徴とする請求項1または2に記載の有機発光素子。

【請求項10】

複数の画素を有し、前記複数の画素の少なくともいずれ<u>か</u>は請求項1乃至<u>9</u>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。
- 【請求項11】

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、請求項<u>10</u>に記載の表示装置を有することを特徴とする画像情報処理装置。

___。 【請求項12】

基板をさらに有し、

前記基板に前記能動素子が設けられていることを特徴とする請求項<u>10</u>に記載の表示装置。

【請求項13】

請求項1乃至<u>9</u>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駆動電圧を ³⁰ 供給するためのコンバーター回路とを有する照明装置。

【請求項14】

感光体と、前記感光体を帯電するための帯電部と、前記感光体を露光するための露光部 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、

前記露光部は、請求項1乃至<u>9</u>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15】

感光体を露光するための露光機であって、

前記露光機は、請求項1乃至<u>9</u>のいずれか一項に記載の有機発光素子を有し、前記有機 ⁴⁰ 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機。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、新規な有機化合物、並びにこれを有する有機発光素子及び表示装置に関する

【背景技術】

[0002]

有機発光素子(有機エレクトロルミネッセンス素子、あるいは有機EL素子とも呼ぶ) は、一対の電極とこれら電極間に配置される有機化合物層とを有する電子素子である。 (5)

[0003]

これら一対の電極から電子及び正孔を注入することにより、有機化合物層中の発光性有 機化合物の励起子を生成し、該励起子が基底状態に戻る際に、有機発光素子は光を放出す る。

[0004]

有機発光素子の最近の進歩は著しく、低駆動電圧、多様な発光波長、高速応答性、発光 デバイスの薄型化・軽量化が可能であることが挙げられる。

[0005]

ところで、現在までに有機発光素子に適した化合物の創出が盛んに行われている。高性 能の有機発光素子を提供するにあたり、素子寿命特性の優れた化合物の創出が重要である 10 からである。

[0006]

これまでに創出された化合物として、クリセンの3位、もしくは9位にアリール基が置 換されている化合物の例としては、たとえば特許文献1に中間体として記載されている下 記化合物1-Aまたは特許文献2に記載されている下記化合物1-Bがあり、クリセンの 2位もしくは8位の置換されている化合物として文献3に記載されている下記化合物1-Cがある。

1 - A

[0007]

【化1】



20

30





10

30

40

この化合物1-Aは、本発明者らが調べたところ後述するように、4位にも置換基を有 20 するために、有機発光素子に用いた場合、素子寿命が短い。 この化合物1-Bは、本発明者らが調べたところ後述するように、6位もしくは12位 にも置換基を有するため、有機発光素子に用いた場合、素子寿命が短い。 この化合物1-Cは、本発明者らが調べたところ後述するように、2位もしくは8位に 置換基を有するため、有機発光素子に用いた場合、素子寿命が短い。 【先行技術文献】 【特許文献】

1 - C

[0011]

[0010]

【 特 許 文 献 1 】 国 際 公 開 第 2 0 0 0 / 0 5 6 6 9 1 号

【特許文献 2 】米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 1 6 2 6 9 3 号明細書 【非特許文献】

[0012]

【非特許文献1】C. S. MARVEL AND W. J. PEPPEL、Journal Of the American Chemical Society (1939), 61 895 7.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかし特許文献1または2、非特許文献1に記載の化合物が有する構造では、有機発光 素子に用いた場合に、高い素子寿命特性は得られない。

【0014】

本発明の目的は、有機発光素子に用いた場合に、素子寿命特性の良い、有機化合物を提供することである。そして、それを有する素子寿命が長い有機発光素子を提供することを 目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

<u>そこで、</u>本発明は、<u>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</u> を有する有機発光素子であって、前記有機化合物層は、下記一般式(1)で示される有機 化合物有することを特徴とする有機発光素子を提供する。

【0016】

【化5】



10

(1)

[0017]

式(1)において、R₁乃至R₂は、水素原子またはAで示される群またはBで示される群からそれぞれ独立に選ばれる。

ただし、 R₁ および R₂ の少なくともいずれかは、 A で示される群または B で示される 群から選ばれる。

Aで示される群およびBで示される群は、置換あるいは無置換のアリール基または置換 あるいは無置換の複素環基である。

20

<u>ただし、一般式(1)で示される有機化合物から下記構造式で示される化合物を除く。</u> 【化6】



30

40

【発明の効果】

[0018**]**

本発明によれば、化合物として安定性の高い有機化合物を提供できる。そして、素子寿 命が長い有機発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本実施形態に係る有機発光素子と、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。

【発明を実施するための形態】

[0020]

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を有する 有機発光素子であって、前記有機化合物層は、下記一般式(1)で示される有機化合物を 有することを特徴とする有機発光素子である。

[0021]

【化7】



10

(1)

【0022】

式(1)において、R₁乃至R₂は、水素原子または下記Aで示される群または下記B で示される群からそれぞれ独立に選ばれる。

【0023】

ただし、 R <u>1</u> および R <u>2</u> の少なくともいずれかは、前記 A で示される群または前記 B で 示される群から選ばれる。

【0024】



[0025]





[0026]

前記Aで示される群または前記Bで示される群の置換基は、R₁1およびR₁₂以外の 置換位置に、ハロゲン原子、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 ルコキシ基、シリル基またはシアノ基を有してもよい。

<u>ただし、一般式(1)で示される有機化合物から下記構造式で示される化合物を除く。</u> 【化 8 】



[0027]

前記Aで示される群をA、前記Bで示される群をBと表す。

【0028】

AおよびBが有するハロゲン原子として、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【0029】

A および B が有するアルキル基として、例えばメチル基、エチル基、ノルマルプロピル 基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基、セカンダリーブチル基 、オクチル基、シクロヘキシル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基等が挙げら れる。

[0030]

AおよびBが有するアルコキシ基として、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ 基、2-エチル-オクチルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。 [0031]

ところで本実施形態に係る有機化合物において、基本骨格に置換基を設けることによっ て膜性が向上するが、あまり多く置換基を設けると昇華性が低下する。

[0032]

またこの観点からすれば、式(1)中のR╷またはRっは、-B、-A-Bであること が好ましい。すなわち、Bで示される群から選ばれる置換基のみ、またはAで示される群 から選ばれる置換基とBで示される群から選ばれる置換基の複合基である。

[0033]

10

本実施形態における基本骨格は、無置換のクリセンと同じ構造式で示される骨格である 。クリセン骨格と呼ぶこともできる。

[0034]

次に、本実施形態に係る有機化合物の合成方法を説明する。本実施形態に係る有機化合 物は、例えば、下記に示す反応スキームに従って合成される。

[0035]

【化8】



[0036]

上記合成スキームにて示されるように、本実施形態に係る有機化合物は合成される。 [0037]

次に、本実施形態に係る有機化合物の基本骨格の性質を説明する。

[0038]

本発明者らは、式(1)に示される有機化合物を発明するにあたり、基本骨と置換基の 置換位置に注目した。具体的には、クリセン骨格の3位、もしくは9位のみに置換基を有 40 することで高い素子寿命特性を有する。

[0039]

次に、本発明の有機化合物に類似する構造を有する比較化合物を比較対照して挙げなが ら、本発明に係る有機化合物の性質を説明する。具体的には、比較対象化合物として下記 式(2)、(3)、(4)にそれぞれ示される化合物とを挙げる。

[0040]

【化 9】



(2)

【 0 0 4 1 】 【 化 1 0 】



30

10

20



40



[0043]

ここで本発明に係る有機化合物は、式(1)で示されるクリセン骨格の3位にクリセン を有する下記式(5)、クリセン骨格の3位と9位にフェニル基を有する下記式(6)に 示される化合物である。

[0044]



10

20

(5)



(6)

[0046]

ここで発明者らは、式(2)、(3)で示される有機化合物は、式(5)、(6)の有 機化合物に対して、クリセン骨格における置換基の置換位置によって分子の安定性が低下 することに気が付いた。

【0047】

本発明の推定するためにクリセン骨格とアリール基との結合の二面角の計算を行った。 計算手法は、密度汎関数法(Density Functional Theory)を 用いて、 B3LYP/6-31G*レベルでの量子科学計算を用いた。その結果を表1に 示す。

【0048】

【表1】

名前	構造式	二面角(°)	結合距離(Å)
1位フェニル基(7位フェニル基)		58	1.492
2位フェニル基(8位フェニル基)		38	1.484
3位フェニル基(9位フェニル基)		38	1.485
4位フェニル基(10位フェニル基)		55	1.496
5位フェニル基(11位フェニル基)		59	1.496
6位フェニル基(12位フェニル基)		58	1.492

20

10

【0049】

表1に示すように、安定構造でのクリセン骨格とアリール基との二面角は2位、3位、 8位、9位は38°であるのに対して、1位、4位、5位、6位、7位、10位、11位 、12位は50°以上である。

【0050】

本来、互いの基が平面に近い方が安定な化合物である。この点で二面角が大きい1位、 4位、5位、6位、7位、10位、11位、12位は2位、3位、8位、9位に対して安 定性の面で劣っている。

【0051】

これは、クリセン骨格とアリール基の結合距離においても同様のことがいえる。二面角の大きい1位、4位、5位、6位、7位、10位、11位、12位は結合距離が1.49 以上であり、二面角の小さい2位、3位、8位、9位は1.49 より小さい。

[0052]

炭素原子間の結合距離が長いということは結合が弱く、安定性が低い。

【0053】

有機EL材料などの、電荷を輸送する電荷輸送材料としてクリセン骨格を用いる際は、 アモルファス性の観点からアリール基を設けることが好ましい。

【0054】

この際、この安定性の点から、1位、4位、5位、6位、7位、10位、11位、12 位はアリール基を設けずに、水素でなければならない。

【 0 0 5 5 】

これを元に化合物(2)、(3)と(5)、(6)を比較する。化合物(2)のクリセン骨格と2位のアリール基、クリセン骨格と3位のアリール基との結合の二面角の計算結果、化合物(3)のクリセン骨格と3,9位のアリール基、クリセン骨格と6,12位のアリール基との結合の二面角の計算結果を表2に示す。

【0056】

40

【表2】

名前	構造式	二面	ī角(°)	結合距離(Å)
化合物(2)	b1 a	а	52	1.498
1011199(2)	OH CH	b1またはb2	58	1.495
化合物(2)		c1またはc2	37	1.484
	tBu d2 d2 tBu	d1またはd2	57	1.490
化合物(5)	e	е	38	1.485
化合物(6)		f1またはf2	38	1.485

20

10

【 0 0 5 7 】

この結果より、比較となる化合物には二面角が50°以上で、結合距離が1.49以 上と本発明よりも不安定な結合部位が存在するため、比較となる化合物に対して本発明の 化合物は安定性が優れている。

【0058】

また、有機発光素子において、正孔(ホール)輸送層から発光層、もしくは正孔(ホー 30 ル)注入層から正孔(ホール)輸送層に正孔が注入される場合、正孔(ホール)注入層、 正孔輸送層と発光層のHOMO準位の差が小さい方が、正孔の注入障壁は小さくなる。 【0059】

これは発光素子の駆動電圧が低くなり、消費電力の低下や、素子寿命の向上につながる 。そのため、正孔の注入障壁を小さくするためにはHOMO準位の浅い化合物を用いれば よい。

【 0 0 6 0 】

一方で、電子輸送層から発光層、もしく電子注入層から電子輸送層に電子が注入される 場合は、電子注入層、電子輸送層と発光層のLUMO準位の差が小さい方が電子注入障壁 が小さく、有機発光素子の駆動電圧はさらに低下する。

【0061】

ここで、化合物のS1エネルギーはHOMOとLUMOの準位差である。S1エネルギーが低くなれば、LUMO準位は深くなるので、電子の注入障壁を小さくするためにはS1エネルギーの低い化合物を用いればよい。

【0062】

【0063】

炭化水素から成る有機化合物はHOMO準位がこれらの燐光発光材料より深い化合物が 多いので、ホールがトラップされてしまい、正孔輸送性が低い発光素子となる。これは発

(16)

光素子内のキャリアバランスを低下させるので、このような発光素子は素子寿命が短い。 [0064]

この点から燐光発光材料を用いる際は、輸送層、ホスト材料にHOMOの浅い材料を用 いることで、発光材料ともHOMOの電位差を小さくし、正孔側の電荷トラップ性を抑制 する必要がある。

[0065]

2位もしくは8位にアリール置換された化合物は本発明の3位もしくは9位にアリール 置換された化合物された化合物と2面角、結合距離の面で安定性に大きな差は見られない

[0066]

下記表 3 に 2 位と 8 位にアリール置換された化合物である化合物(4)、3 位と 9 位に アリール置換された化合物である化合物(6)のHOMO準位、S1エネルギーの計算値 を示す。

[0067]

【表3】

名前	構造式	S1	HOMO
化合物(4)		3.56eV	-5.77eV
化合物(6)		3.40eV	-5.36eV

 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 6 & 8 \end{bmatrix}$

表3より、本発明に係る3位と9位にアリール置換された化合物(6)は2位と8位に アリール置換された化合物である化合物(4)よりも0.15eV以上S1エネルギーが 低い。また、HOMO準位も0.4 e V 程度浅い。

[0069]

これは3位もしくは9位にアリールを設けることによってS1エネルギーが低く、かつ 、HOMO準位の浅い化合物を得ることができる。

[0070]

これらの点から、クリセン骨格を用いて安定性の点とHOMO準位が浅く、S1エネル ギーの小さい材料にするためには、3位と9位のみにアリール置換することが好ましく、 他の置換部位はすべて水素原子である必要がある。

[0071**]**

従って、本発明に係る3位と9位のみにアリール置換されたクリセン化合物は、有機発 40 光素子の輸送層、もしくは発光層のホスト材料として用いることにより、クリセン骨格の 他の位置にアリール置換された化合物に比べて、より長寿命な発光素子を提供することが できる。

【0072】

さらに燐光発光材料のホスト材料用いる場合にはT1エネルギーに関する問題がある。 クリセン骨格自体のT1エネルギーは500nmであり、緑から赤領域で使用することが できる。

[0073]

クリセン骨格を有する化合物を赤色燐光発光素子の発光層のホスト材料に用いる場合は 、 T 1 エネルギーが 6 2 0 nmより小さい置換基を設ける必要があり、より好ましくは 5

10

30

20

50nmより小さいことが好ましい。

【0074】

本実施形態において、エネルギーが620nmよりも小さいとは、エネルギーを波長で 表した場合、620nmよりも小さい値を示すことを意味する。エネルギーをeVで表す 場合には、その数字は大きくなる。他の波長の値においても同様である。

【0075】

具体的には、ベンゼン、ナフタレン、フルオレン、トリフェニレン、ジベンゾチオフェ ン、ジベンゾフラン、フェナンスレン、フルオランテン等が挙げられる。

[0076]

一方、蛍光発光材料のホスト材料として用いる際には特にT1エネルギーに関する問題 ¹⁰ はなく、青から赤の領域で使用できる。

【 0 0 7 7 】

また、蛍光発光材料のホスト材料に用いられる場合は、燐光発光材料のホスト材料に用 いられる場合の置換基に加えて、ピレン、アントラセン、ペリレン等を置換基として用い ることができる。

【 0 0 7 8 】

本発明に係る有機化合物の具体例を以下に示す。しかし、本発明はこれらに限られるも のではない。

【0079】

【化14】





(18)















A4





A7



A9

20

10







A10

A11

A12







A13













40















10

A22



A23









A24

A25



A27





A29



A30



A31

A28



A32



A33





A35



A36

30

20



A34 【0081】





(20)





10

A40



Ì



A42

A43



A46



A45

5⁻⁻E

A48



30

20

A49

A50





A52

[0082]

8-9

A53



A54



A55





10

A58





A60

A63



A61





A66









A67









A72

[0083]

30





A73

-5--5-¢

A74



A75



10

A76





A79





A84

A82







A86



A87



A85

A88 [0084]



A89



A90

20

30







B1



B2

В5







B6



Β7

Β4





B9







B11



B12







B13





B15



B16



B17



B18

40





B20



B19







B24

10



B25













B29



B30



B31

B28



B32











B36

40



 \leq









B41



B42



B43





B45

20

30

10



B46



ĺ

B44





B48



B49



B50









B53

 \bigcirc

B54







(26)











10



C4





C7



C9









[0088]

上記例示化合物のうち、A群に属するものはクリセンの3位のみがアリール基で置換され、尚且つ分子全体が炭化水素のみで構成されている。クリセンの3位のみで結合しているため、合成面で容易である。

【0089】

ここで炭化水素のみで構成される化合物は、一般的に結合エネルギーが高いため安定で ある有機化合物であることを意味する。

[0090]

従って、本実施形態に係る有機化合物のうち、炭化水素のみで構成されている有機化合物、即ち、A群に属する化合物は、分子の安定性が高いので好ましい。

【0091】

またA群に属する有機化合物は、純度100%までの高濃度の材料として発光層や輸送 層、注入層に使用することもできる。

【0092】

発光層に用いた場合は、発光材料としてではなく、ホスト材料として用いることとが好 ましい。ホストとして用いた際、発光効率は発光材料を低濃度で用いた場合に効率が向上 する。

[0093]

ここで高濃度とはA群に属する有機化合物に対し、発光材料を純度50%以上で用いた 場合であり、低濃度とは純度10%以下で用いた場合を示す。

【0094】

本実施形態に係るA群に属する化合物は、下記一般式(2)で示される化合物である。 【0095】 30

【化9】



10

(2)

[0096]

式(2)において、R1は置換あるいは無置換のアリール基を表す。

【0097】

前記アリール基として、例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、クリセニル基等が挙げられる。

【0098】

前記アリール基は、アルキル基、フェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナン 20 トリル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、ピレニル基、テトラセ ニル基、ペリレニル基、アントラセニル基、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラニル 基を有してよい。

【0099】

前記アリール基が有する置換基は、さらにアルキル基を有してよい。

【 0 1 0 0 】

一方、上記例示化合物のうち、B群に属するものはクリセンの3位と9位がアリール基 で置換され、尚且つ分子全体が炭化水素のみで構成されている。

【0101】

この場合、クリセン骨格に対してバンドギャップの調節が容易である。ここで炭化水素 30 のみで構成される化合物は、一般的に結合エネルギーが高いため安定である有機化合物で あることを意味する。

【0102】

従って、本実施形態に係る有機化合物のうち、炭化水素のみで構成されている有機化合物、即ち、B群に属する化合物は、分子の安定性が高いので好ましい。またB群に属する 有機化合物は、端的には、純度100%までの高濃度の材料として発光層や輸送層、注入 層に使用することもできる。

【0103】

発光層に用いた場合は、発光材料としてではなく、ホスト材料として用いることとが好ましい。ホストとして用いた際、発光効率は発光材料を低濃度で用いた方が効率が向上す 40 る。ここで高濃度とはB群に属する有機化合物に対し、発光材料を純度50%以上で用いた場合であり、低濃度とは純度10%以下で用いた場合を示す。

【0104】

一方、上記例示化合物のうち、C群に属するものは、置換基は環状基の中にヘテロ原子 を含んでいる。この場合、通常のヘテロと炭素原子の結合は炭素と炭素の結合よりも結合 は弱いが、環状内ヘテロ原子を有することにより、ヘテロと炭素原子の結合が強い。 【0105】

そのためヘテロ原子を有しているが安定な分子にすることができる。この場合、ヘテロ原子によって、分子間相互作用が変化する。

[0106]

また置換基がヘテロ原子を含んでいる C群の有機化合物は、電子輸送性やホール輸送性 、ホールトラップ型発光材料としても有用である。フッ素置換されているものは分子間相 互作用が抑制されるために、昇華性の向上を期待することもできる。

【0107】

またC群に属する有機化合物は、純度100%までの高濃度の材料として使用すること もできる。ここで高濃度とはC群に属する有機化合物を純度50%以上で用いた場合であ り、低濃度とは純度10%以下で用いた場合を示す。

[0108]

次に、本実施形態の有機発光素子について説明する。

【0109】

10

20

30

本実施形態の有機発光素子は、一対の電極である陽極と陰極と、これら電極間に配置さ れる有機化合物層と、を少なくとも有する。本実施形態の有機発光素子において、有機化 合物層は発光層を有していれば単層であってもよいし複数層からなる積層体であってもよい。

[0110]

ここで有機化合物層が複数層からなる積層体である場合、有機化合物層は、発光層の他 に、ホール注入層、ホール輸送層、電子ブロッキング層、ホール・エキシトンブロッキン グ層、電子輸送層、電子注入層等を有してもよい。また発光層は、単層であってもよいし 、複数の層からなる積層体であってもよい。

[0111]

本実施形態の有機発光素子において、上記有機化合物層の少なくとも一層に本実施形態に係る有機化合物が含まれている。

【0112】

具体的には、本実施形態に係る有機化合物は、上述した発光層、ホール注入層、ホール 輸送層、電子ブロッキング層、発光層、ホール・エキシトンブロッキング層、電子輸送層 、電子注入層等のいずれかに含まれている。本実施形態の係る有機化合物は、好ましくは 、発光層に含まれる。

【0113】

本実施形態の有機発光素子において、本発明に係る有機化合物が発光層に含まれる場合 、発光層は、本実施形態に係る有機化合物のみからなる層であってもよいし、本実施形態 に係る有機化合物と他の化合物とからなる層であってもよい。

【0114】

ここで、発光層が本発明に係る有機化合物と他の化合物とからなる層である場合、本実施形態に係る有機化合物は、発光層のホストとして使用してもよいし、ゲストとして使用 してもよい。また発光層に含まれ得るアシスト材料として使用してもよい。 【0115】

ここでホストとは、発光層を構成する化合物の中で重量比が最も大きい化合物である。 またゲストとは、発光層を構成する化合物の中で重量比がホストよりも小さい化合物であ って、主たる発光を担う化合物である。またアシスト材料とは、発光層を構成する化合物 の中で重量比がホストよりも小さく、ゲストの発光を補助する化合物である。尚、アシス ト材料は、第2のホストとも呼ばれている。

[0116]

本発明者らは種々の検討を行い、本実施形態に係る有機化合物を、発光層のホスト又は 電荷輸送層として、特に、発光層のホストとして用いると、高効率で高輝度な光出力を呈 し、かつ極めて耐久性が高い素子が得られることを見出した。

【 0 1 1 7 】

この発光層は単層でも複層でも良いし、2種類以上の発光色を有する発光材料を含むこ とで混色させることも可能である。複層とは発光層と別の発光層とが積層している状態を 意味する。この場合、有機発光素子の発光色は青から緑、赤であるが、特に制限はない。 【0118】

(28)

50

より具体的には白色でもよいし、中間色でもよい。白色の場合、発光層によって赤色、 青色や緑色を発光する。また、製膜方法も蒸着もしくは塗布製膜で製膜を行う。 【0119】

本実施形態に係る有機発光素子は、有機化合物層が発光部を有し、この発光部が複数の 発光材料を有することもできる。これら複数の発光材料のうちのいずれか2つは互いに異 なる光を発する発光材料であり、これらを有する素子が白色を発する素子であってよい。 【0120】

本実施形態に係る有機化合物は、本実施形態の有機発光素子を構成する発光層以外の有 機化合物層の構成材料として使用することができる。具体的には、電子輸送層、電子注入 層、ホール輸送層、ホール注入層、ホールブロッキング層等の構成材料として用いてもよ い。

[0121]

ここで、本実施形態に係る有機化合物以外にも、必要に応じて従来公知の低分子系及び 高分子系の発光材料、ホール注入性化合物あるいはホール輸送性化合物、ホストとなる化 合物、発光性化合物、電子注入性化合物あるいは電子輸送性化合物等を一緒に使用するこ とができる。

【0122】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

[0123]

ゲスト材料として用いられる発光材料としては、蛍光発光材料と燐光発光材料がある。 ²⁰ 蛍光発光材料は有機化合物のものと金属錯体のものがあり、金属錯体はホウ素錯体、亜鉛 錯体、アルミニウム錯体などがある。

【0124】

燐光発光材料はイリジウム錯体、白金錯体、レニウム錯体、銅錯体、ユーロピウム錯体 、ルテニウム錯体等の金属錯体がある。なかでも燐光発光性の強いイリジウム錯体である が好ましい。また、励起子やキャリアの伝達を補助することを目的として、発光層が複数 の蛍光発光材料や燐光発光材料を有していてもよい。

【0125】

ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物としては、ホール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、ポリチオフェン、そ の他導電性高分子が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0126】

ホスト化合物は、電子、ホールどちらの電荷も流すことが好ましい。縮環化合物(例え ばフルオレン誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、カルバゾ ール誘導体、キノキサリン誘導体、キノリン誘導体等)、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、有機亜鉛錯体、及びトリフェニルアミン誘導体 、ポリフルオレン誘導体、ポリフェニレン誘導体等の高分子誘導体が挙げられるが、これ らに限定されるものではない。

[0 1 2 7 **]**

電子注入性化合物、電子輸送性化合物としては、ホール注入性化合物、ホール輸送性化 合物のホール移動度とのバランス等を考慮した上で適宜選択される。電子注入性能あるい は電子輸送性能を有する化合物としては、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等が挙げられるが、これら に限定されるものではない。

【0128】

以下の表4に発光材料として用いられる有機化合物、表5に金属錯体化合物、ホール注 入性化合物、ホール輸送性化合物、ホスト化合物、電子注入性化合物、電子輸送性化合物 ⁵⁰

10

の例を上げるただし、これらに限定されるものではない。

【0129】

【表4】

BD1	BD2	BD3	BD4

BD5	BD6	BD7	BD8
GD1	GD2	GD3	GD4
		~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	
GD5	GD6	GD7	GD8
RD1	RD2	RD3	RD4
	$\begin{array}{c} + () + () + () + () + () + () + () + ($		
RD5	RD6	RD7	RD8
<b>[</b> 0130 <b>]</b>			

10

20

【表5】

H1	H2	H3	H4	H5	
8-4-68	Bare B	8-0-00	+03-00-03+	كهميم	
H6	H7	H8	H9	H10	
$\left\{ \begin{array}{c} & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & $	రాచారాచా	యయారాయా	garat	g-4-6	
H11	H12	H13	H14	H15	
Star Star		3-8-8		88%	
H16	H17	H18	H19	H20	
$\left[ \bigcirc \overset{s}{\underset{V \\ V}{\overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{$	Brigge	ઇન્ટ્રે	a;-off-o-;a		
H21	H22	H23	H24	H25	
dasp	Baad	toad			
H26	H27	H28	H29	H30	
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	3.00g	3000	8-00-00 0	Beech	
H31	H32	H33	H34	H35	
8-0-0-87		€3-6 ² €5	8,2,2,3,8	agroon for	

10

20

[0131]

陽極の構成材料としては、仕事関数がなるべく大きい導電体がよい。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、タングステン等の金属単体あるいはこれら金属単体を複数組み合わせてなる合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物である。 【0132】

また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性ポリマーでもよい。これらの電極物質は1種類を単独で使用してもよいし複数種を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。

【0133】

一方、陰極の構成材料としては、仕事関数が小さい導電体がよい。例えば、リチウム等 のアルカリ金属、カルシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、チタニウム、マンガ ン、銀、鉛、クロム等の金属単体が挙げられる。あるいはこれら金属単体を複数組み合わ せた合金も使用することができる。

【0134】

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 - マグネシウム等 が使用できる。酸化錫インジウム(ITO)等の金属酸化物の利用も可能である。これら の電極物質は1種類を単独で使用してもよいし、複数種を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。

【0135】

本実施形態の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。

【0136】

真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング、プラズマあるいは、適当な溶媒に溶解 50

させて公知の塗布法(例えば、スピンコーティング、ディッピング、キャスト法、LB法 、インクジェット法等)により薄膜を形成する。

【0137】

ここで真空蒸着法や溶液塗布法等によって層を形成すると、結晶化等が起こりにくく経 時安定性に優れる。また塗布法で成膜する場合は、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。

【0138】

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、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではな い。また、これらバインダー樹脂は、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、紫外線吸収剤等の添加剤を併用してもよい。

【0139】

(本実施形態に係る有機発光素子の用途)

本発明の有機発光素子は、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、液晶表示装置のバックライト、カラーフ ィルターレスの白色光源、カラーフィルターと白色光源等とを有する発光装置などの用途 がある。

[0 1 4 0 **]**

カラーフィルターは例えば赤、緑、青の3つの色の少なくともいずれかが透過するフィ ルターである。白色の色度を調整するためのフィルターと白色光源とを組み合わせた発光 装置でもよい。

【0141】

表示装置は、本実施形態の有機発光素子を表示部に有する。この表示部は複数の画素を 有する。そしてこの画素は本実施形態の有機発光素子と、有機発光素子に接続されている 能動素子とを有する。

【0142】

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或いは増幅素子が挙 げられ、より具体的には、トランジスタが挙げられる。

【0143】

この有機発光素子の陽極又は陰極とトランジスタのドレイン電極又はソース電極とが電気接続されている。ここで表示装置はPC等の画像表示装置として用いることができる。

表示装置は、エリアCCD、リニアCCD、メモリーカード等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。 【0145】

また、撮像装置やインクジェットプリンタが有する表示部として、外部から入力された 画像情報を表示する画像出力機能と操作パネルとして画像への加工情報を入力する入力機 能との両方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。

【0146】

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、その他青から 赤のいずれの色を発光するものであってよい。

[0147]

本実施形態において白色とは色温度が4200Kで昼白色とは色温度が5000Kである。照明装置は更にカラーフィルターを有してもよい。

[0148]

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、駆動 電圧を供給するためのAC/DCコンバーター回路を有している。 10

20

30

(33)

[0149]

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。

【 0 1 5 0 】

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ための帯電 部と、感光体を露光するための露光部と、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。

[0151**]**

露光部としては、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。 ¹⁰ 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。

【0152】

また、本発明の有機化合物は有機発光素子以外の用途として、有機太陽電池、有機 TFT、生体などの蛍光認識材料、フィルム、フィルターなどに用いることができる。 【0153】

次に、本実施形態の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。

[0154]

図1は、本実施形態の有機発光素子と、この有機発光素子に接続されたトランジスタの 一例であるTFT素子と、を有する表示装置の例を示す断面模式図である。図1の表示装 20 置20は、有機発光素子とTFT素子との組み合わせが2組図示されている。構造の詳細 を以下に説明する。

【0155】

図1の表示装置20は、ガラス等の基板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性を有する保護膜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、5は半導体層である。

【0156】

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。

30

表示装置はこの構成に限られず、陽極又は陰極のうちいずれか一方とTFT素子のソー ス電極又はドレイン電極のいずれか一方とが接続されていればよい。

[0158]

[0157]

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。

[0159**]**

尚、図1の表示装置20において、有機化合物層12は、単層あるい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 40 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。

【0160】

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

[0161]

トランジスタは単結晶シリコンウエハを用いたトランジスタに限らず、基板の絶縁性表 面上に活性層を有する薄膜トランジスタでもよい。薄膜トランジスタはTFT素子とも呼 ばれる。

【0162】

活性層として単結晶シリコンを用いた薄膜トランジスタ、活性層としてアモルファスシ 50

リコンや微結晶シリコンなどの非単結晶シリコンを用いた薄膜トランジスタ、活性層としてIZO(インジウム亜鉛酸化物)やIGZO(インジウムガリウム亜鉛酸化物)などの 非単結晶酸化物半導体を用いた薄膜トランジスタであってもよい。

【実施例】

- [0163]
 - 「実施例1]例示化合物A4の合成
- [0164]
- 【化24】



[0165]

(1)化合物 E 2 の合成

以下に示す試薬、溶媒を300mL三ロフラスコに投入した。

E1:8.00g(30mmol)

2 - ブロモナフタレン: 6 . 4 2 g (3 1 m m o l)

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0):1.0g(0.86mmol)

トルエン: 1 0 0 m L

エタノール:50mL

10wt%炭酸ナトリウム水溶液:50mL

この反応溶液を、窒素下、撹拌しながら3時間加熱還流させた。反応終了後、反応溶液 を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させた後に濃縮し粗生成物を得た。次にこの粗生 成物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/ヘプタン=2/1) で精製し、E2を6.56g(収率82%)得た。

【 0 1 6 6 】

【化25】



[0167]

(2)化合物 E 4 の合成

以下に示す試薬、溶媒を窒素置換した200mL三ロフラスコに投入した

(メトキシメチル)トリフェニルホスホニウムクロリド:18.0g(52.5mmol)

脱水ジエチルエーテル90mL

を投入して攪拌した。

続いてtert-ブトキシカリウムの1MTHF溶液を52.5mL(52.5mmo 1)加えて1時間攪拌した。続いて250mLのTHF溶媒に中間体E2を5.33g(20.0mmol)溶解させた溶液を反応液に加え、室温にてさらに3時間半攪拌した後 、水を加えて反応を停止した。続いて、分液操作にて水相を酢酸エチルで3回抽出後、有 機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させた後に濃縮し粗生成物を得た。次にこの 30

20

10

粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘプタン/トルエン=3/ 1)で精製し、中間体E3を5.35g(収率90%)得た。

続いて、窒素置換した100mLナスフラスコに、

E3:2.97g(10mmol)

脱水ジクロロメタン: 100mL

を加えて攪拌し、メタンスルホン酸を0.2ml加え、室温にて2時間攪拌した後、メタ ノールを加えて反応を停止した。析出した黄色沈殿をろ取し、シリカゲルカラムクロマト グラフィー(展開溶媒:ヘプタン/トルエン=4/1)で精製した後、オクタン/トルエ ン混合溶媒で再結晶を行い、中間体 E 4 である 3 - クロロクリセンを 2 . 3 1 g (収率 8 8%)得た。

[0168]

(3)化合物A4の合成

[0169]

【化26】



20

10

[0170]

以下に示す試薬、溶媒を100mLナスフラスコに投入した。 中間体E4:525mg(2.00mmol) ボロン酸化合物 E 5 : 1 0 1 7 mg(2.00 mm o 1) 酢酸パラジウム(II):18mg(80µmol) ジシクロヘキシル(2 ',6 '-ジメトキシビフェニル-2-イル)ホスフィン:80m g(194µmol) りん酸カリウム:1.06g(5.00mmol) トルエン: 50mL この反応溶液を、撹拌しながら8時間加熱還流させた。反応終了後、水を加えて分液後 、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘプタン/トルエン=4/1)で精 製した後、トルエン/エタノールで再結晶を行った。得られた結晶を150 で真空乾燥 後、昇華精製を行い、例示化合物A4を830mg(収率68%)得た。 この化合物の純度はHPLCを用いて純度99%以上であることを確認した。 [0171]得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。 「MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br 40 uker社製Autoflex LRF)] 実測値:m / z = 6 0 8 . 8 9 計算値:C _{4 8} H _{3 2} = 6 0 8 . 2 5 [0172] また例示化合物A4について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物A4をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この蒸 着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光ス ペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると3 . 4 e V であった。 [0173][実施例2]例示化合物A9の合成 実施例1(3)において、化合物E5に代えて下記に示す化合物E6を使用する以外は 50

、実施例1と同様の方法により例示化合物A9を得た。

[0174]

【化27】



[0175**]**

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であること を確認した。

[0176]

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 6 0 6 . 8 6 計算値:C 4 8 H 3 0 = 6 0 6 . 2 3

10

20

[0177]

また例示化合物 A9 について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物A9をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この蒸 着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光ス ペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると3

. 4 e V であった。 **[**0178**]**

[実施例3]例示化合物A10の合成

実施例1(3)において、化合物E5に代えて下記に示す化合物E7を使用する以外は 30 、実施例1と同様の方法により例示化合物A10を得た。

【0179】

【化28】



40

[0180]

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であること を確認した。

[0181]

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。 [MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)] 実測値:m / z = 5 8 0 . 1 7 計算値:C _{4 6} H _{2 8} = 5 8 0 . 7 1

【0182】

また例示化合物A10について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物A10をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この蒸 着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光ス ペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると2 .9eVであった。

(37)

【0183】

[実施例4]例示化合物A11の合成

実施例1(3)において、化合物E5に代えて下記に示す化合物E8を使用する以外は、実施例1と同様の方法により例示化合物A11を得た。

【0184】

【化29】



[0 1 8 5 **]**

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であることを確認した。

[0186]

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 4 8 0 . 1 0 計算値:C _{3 8} H _{2 4} = 4 8 0 . 1 9

【0187】

また例示化合物A11について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物A11をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 3.3 e Vであった。

【0188】

「実施例5]例示化合物A12の合成

実施例1(3)において、化合物E5に代えて下記に示す化合物E9を使用する以外は 、実施例1と同様の方法により例示化合物A12を得た。

【0189】

【化30】



[0190]

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であること 50

10

20



(38)

を確認した。

【0191】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。 [MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br

uker社製Autoflex LRF)] 実測値:m/z=546.46 計算値:C₄₃H₃₀=546.23

【 0 1 9 2 】

また例示化合物 A12 について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。

例示化合物A12をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光 ¹⁰ スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 3.3 e Vであった。

【0193】

[実施例 6]例示化合物 A 1 5 の合成

[0194]

【化31】



実施例1(3)において、化合物E5に代えて下記に示す化合物E11を使用する以外は、実施例1と同様の方法により例示化合物A16を得た。

【0199】

【化32】



10

20

E11

[0200]

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であること を確認した。

[0201]

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 5 8 0 . 1 3 計算値:C _{4 6} H _{2 8} = 5 8 0 . 2 2

[0 2 0 2]

また例示化合物 A 1 6 について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。

例示化合物A16をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 3.3eVであった。

30

【0203】

[実施例 8]例示化合物 A 1 8 の合成

実施例1(3)において、化合物E5に代えて下記に示す化合物E12を使用する以外は、実施例1と同様の方法により例示化合物A18を得た。

【0204】

【化33】



40

E12

[0 2 0 5]

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であることを確認した。

【0206】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 5 5 4 . 6 5 計算値:C _{4 4} H _{2 6} = 5 5 4 . 2 0 【 0 2 0 7】

また例示化合物A18について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物A18をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 3.0 e Vであった。

[0208]

[実施例9]例示化合物A27の合成

実施例6において、化合物E10に代えて下記に示す化合物E13を使用する以外は、 実施例6と同様の方法により例示化合物A27を得た。

[0209]

【化34】



E13

[0210]

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であることを確認した。

【0211】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 5 8 0 . 4 4 計算値:C _{4 6} H _{2 8} = 5 8 0 . 2 2

【0212】

また例示化合物 A 9 について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物 A 9 をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚 2 0 n m の蒸着薄膜を得た。この蒸

着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製 V - 5 6 0)を用いて吸光スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると3.2 e V であった。

[0213]

[実施例10]例示化合物A14の合成

実施例1(3)において、化合物E5に代えて下記に示す化合物E14を使用する以外 は、実施例1と同様の方法により例示化合物A14を得た。

[0214]

10

20

【化35】



[0215]

10

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であることを確認した。

【0216】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 5 3 0 . 4 1 計算値:C _{4 2} H _{2 6} = 5 3 0 . 6 6

【0217】

また例示化合物A14について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。

例示化合物A14をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この 20 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 3.2 e Vであった。

【0218】

[実施例11]例示化合物A35の合成

実施例1(3)において、化合物E5に代えて下記に示す化合物E15を使用する以外 は、実施例1と同様の方法により例示化合物A35を得た。

【0219】

【化36】



30

E15

[0220]

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であること を確認した。

【0221】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Bruker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 5 9 6 . 2 5 計算値:C _{4 7} H _{3 2} = 5 9 6 . 7 6

【0222】

また例示化合物A35について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物A35をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 3.1 e Vであった。

[0223]

[実施例12]例示化合物A48の合成

実施例1(3)において、化合物E5に代えて下記に示す化合物E16を使用する以外 は、実施例1と同様の方法により例示化合物A48を得た。

【0224】



[0225]

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であること を確認した。

[0226]

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m/z = 4 5 4 . 6 7 計算値:C _{3 6} H _{2 2} = 4 5 4 . 1 7

【0227】

また例示化合物A48について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。

例示化合物A48をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 3.1 e V であった。

【0228】

[実施例13]例示化合物A65の合成

実施例1(3)において、化合物E5に代えて下記に示す化合物E17を使用する以外 は、実施例1と同様の方法により例示化合物A65を得た。

【0229】

【化38】



40

10

20

30

E17

【0230】

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であることを確認した。

【0231】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 6 1 2 . 8 8 計算値:C _{4 8} H _{3 6} = 6 1 2 . 2 8 【 0 2 3 2 】

また例示化合物A65について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物A65をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 3.2 e Vであった。

【0233】

[実施例14]例示化合物A70の合成

実施例1(3)において、化合物E5に代えて下記に示す化合物E18を使用する以外 ¹⁰ は、実施例1と同様の方法により例示化合物A70を得た。

【0234】

【化39】



20

30

E18

【0235】

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であること を確認した。

【0236】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値: m / z = 6 7 6 . 7 5 計算値: C _{5 3} H _{4 0} = 6 7 6 . 8 8

【0237】

また例示化合物A70について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物A70をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 2.9 e Vであった。

【0238】

[実施例15]例示化合物A82の合成

40

実施例1(3)において、化合物E5に代えて下記に示す化合物E19を使用する以外 は、実施例1と同様の方法により例示化合物A82を得た。

【0239】

【化40】



[0240]

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であることを確認した。

【0241】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 5 8 0 . 2 8 計算値:C _{4 6} H _{2 8} = 5 8 0 . 2 2

【0242】

また例示化合物A82について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。

例示化合物A82をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この 20 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 3.2 e Vであった。

【0243】

[実施例16]例示化合物A87の合成

実施例1(3)において、化合物E5に代えて下記に示す化合物E20を使用する以外 は、実施例1と同様の方法により例示化合物A87を得た。

【0244】

【化41】



E20

[0245]

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であることを確認した。

【0246】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 6 0 4 . 1 2 計算値:C _{4 8} H _{2 8} = 6 0 4 . 7 4

【0247】

また例示化合物A87について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物A87をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 10

30

続いてtert-ブトキシカリウムの1MTHF溶液を52.5mL(52.5mmo 1)加えて1時間攪拌した。続いて250mLのTHF溶媒に中間体E21を6.87g (20.0mmol)溶解させた溶液を反応液に加え、室温にてさらに3時間半攪拌した 後、水を加えて反応を停止した。続いて、分液操作にて水相を酢酸エチルで3回抽出後、 有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させた後に濃縮し粗生成物を得た。次にこ の粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘプタン/トルエン=3 /1)で精製し、中間体E22を5.1g(収率86%)得た。

10

20

30

40

続いて、窒素置換した100mLナスフラスコに、

E3:3.73g(10mmol)

脱水ジクロロメタン:100mL を加えて攪拌し、メタンスルホン酸を0.2ml加え、室温にて2時間攪拌した後、メタ ノールを加えて反応を停止した。析出した黄色沈殿をろ取し、シリカゲルカラムクロマト グラフィー(展開溶媒:ヘプタン/トルエン=4/1)で精製した後、オクタン/トルエ ン混合溶媒で再結晶を行い、中間体E23である3-ブロモ-9-クロロクリセンを2. 90g(収率85%)得た。 [0253](3)化合物 B 1 の合成 [0254]【化44】 HO R HO E24 Pd(dba)₂ S-Phos K₂PO₄ Rr E23 **B1** Tol/H₂O [0255] 以下に示す試薬、溶媒を100mLナスフラスコに投入した。 中間体 E 2 3 : 3 4 2 mg(1.0 mmol) ボロン酸化合物 E 2 4 : 2 6 8 mg(2.2 mmol) 酢酸パラジウム(II):18mg(80µmol) ジシクロヘキシル(2 ′,6 ′-ジメトキシビフェニル-2-イル)ホスフィン:80m g(194µmol) りん酸カリウム:1.06g(5.0mmol) トルエン: 10mL この反応溶液を、撹拌しながら8時間加熱還流させた。反応終了後、水を加えて分液後 、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘプタン/トルエン=4/1)で精 製した後、トルエン/エタノールで再結晶を行った。得られた結晶を150 で真空乾燥 後、昇華精製を行い、例示化合物B1を285mg(収率75%)得た。 この化合物の純度はHPLCを用いて純度99%以上であることを確認した。 [0256] 得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。 「MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)] 実測値:m / z = 3 8 0 . 1 1 計算値:C _{3 0} H _{2 0} = 3 8 0 . 1 6 [0257] また例示化合物 B1 について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物B1をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この蒸 着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光ス ペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると3 . 3 e V であった。 [0258]「実施例18]例示化合物B2の合成 実施例17(3)において、化合物E24に代えて下記に示す化合物E25を使用する 以外は、実施例17と同様の方法により例示化合物B2を得た。 [0259]

(47)

【化45】



F25

[0260]

10

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であることを確認した。

【0261】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 4 8 0 . 4 8 計算値:C _{3 8} H _{2 4} = 4 8 0 . 1 9

【0262】

また例示化合物 B2 について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。

例示化合物 B 2 をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚 2 0 n m の蒸着薄膜を得た。この蒸 20 着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製 V - 5 6 0)を用いて吸光スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると3 .2 e V であった。

- 【0263】
 - [実施例19]例示化合物B12の合成
- [0264]
- 【化46】



[0265]

(1)化合物E27の合成

以下に示す試薬、溶媒を100mL三ロフラスコに投入した。

E 2 3 : 1 . 2 3 g (3 . 0 m m o l)

E 2 6 : 0 . 5 3 g (3 . 1 m m o l)

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0):0.1g(0.08mmol)

トルエン: 10mL

エタノール: 5 m L

10wt%炭酸ナトリウム水溶液:5mL

この反応溶液を、窒素下、撹拌しながら5時間加熱還流させた。反応終了後、反応溶液 を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させた後に濃縮し粗生成物を得た。次にこの粗生 成物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/ヘプタン=2/1) で精製し、E21を0.99g(収率85%)得た。

(48)

[0266] (2)例示化合物B12の合成 以下に示す試薬、溶媒を100mLナスフラスコに投入した。 中間体E27:389mg(1.0mmol) ボロン酸化合物 E 2 8 : 2 7 2 mg(1.0 mmol) 酢酸パラジウム(II):18mg(80µmol) ジシクロヘキシル(2 ',6 '-ジメトキシビフェニル-2 - イル)ホスフィン:80m g(194µmol) りん酸カリウム:0.53g(2.5mmol) 10 トルエン: 10mL この反応溶液を、撹拌しながら8時間加熱還流させた。反応終了後、水を加えて分液後 、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘプタン/トルエン=4/1)で精 製した後、トルエン/エタノールで再結晶を行った。得られた結晶を150 で真空乾燥 後、昇華精製を行い、例示化合物B12を458mg(収率79%)得た。 この化合物の純度はHPLCを用いて純度99%以上であることを確認した。 [0267]得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。 [MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)] 20 実測値:m / z = 5 8 0 . 0 1 計算値:C _{4 6} H _{2 8} = 5 8 0 . 2 2 [0268]また例示化合物 B12 について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物B12をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 3.2eVであった。 [0269]「実施例201例示化合物B14の合成 実施例17(3)において、化合物E24に代えて下記に示す化合物E29を使用する 30 以外は、実施例17と同様の方法により例示化合物B14を得た。 [0270]【化47】



E29

【0271】

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であることを確認した。

【0272】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。 [MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化 - 飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)] 実測値:m/z=612.55 計算値:C₄₈H₃₆=612.28 【0273】

50

また例示化合物 B 1 4 について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物 B 1 4 をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚 2 0 n mの蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製 V - 5 6 0)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 3.1 e V であった。

[0274]

[実施例21]例示化合物B16の合成

実施例19(1)において、化合物E26に代えて下記に示す化合物E30を、(2) において、化合物E28に代えて下記に示す化合物E31を使用する以外は、実施例17 と同様の方法により例示化合物B16を得た。

10

【 0 2 7 5 】 【 化 4 8 】



E30

E31

20

40

【 0 2 7 6 】

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であること を確認した。

【0277】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 6 4 6 . 5 4 計算値:C _{5 1} H _{3 4} = 6 4 6 . 8 2

【0278】

また例示化合物B16について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 30 例示化合物B16をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 3.1 e Vであった。

【0279】

[実施例22] 例示化合物 B18の合成

実施例19(1)において、化合物E26に代えて下記に示す化合物E32を、(2) において、化合物E28に代えて下記に示す化合物E33を使用する以外は、実施例17 と同様の方法により例示化合物B18を得た。

[0280]

【化49】



E32



E33

(0281)

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であること 50

(49)

を確認した。

【0282】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 5 5 4 . 2 8 計算値:C _{4 4} H _{2 6} = 5 5 4 . 6 8

【0283】

また例示化合物 B18について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。

例示化合物 B 1 8 をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚 2 0 n m の蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製 V - 5 6 0)を用いて吸光 ¹⁰ スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 2 . 8 e V であった。

【0284】

[実施例23]例示化合物B28の合成

実施例19(1)において、化合物E26に代えて下記に示す化合物E33を、(2) において、化合物E28に代えて下記に示す化合物E34を使用する以外は、実施例17 と同様の方法により例示化合物B28を得た。

[0285]

【化50】





E35

20

E34

【0286】

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であることを確認した。

【0287】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 6 0 4 . 3 0 計算値:C _{4 8} H _{2 8} = 6 0 4 . 2 2

【0288】

また例示化合物 B 2 8 について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物 B 2 8 をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚 2 0 n m の蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製 V - 5 6 0)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 2.5 e V であった。

【0289】

[実施例24]例示化合物B33の合成

実施例19(1)において、化合物E26に代えて下記に示す化合物E36を、(2) において、化合物E28に代えて下記に示す化合物E37を使用する以外は、実施例17 と同様の方法により例示化合物B33を得た。

【0290】

【化51】





10

E36

【0291】

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であることを確認した。

[0292]

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 6 1 0 . 2 9 計算値:C _{4 8} H _{3 4} = 6 1 0 . 7 8 【 0 2 9 3】

また例示化合物B33について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物B33をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 2.9eVであった。

[0294]

[実施例25]例示化合物B38の合成

実施例19(1)において、化合物E26に代えて下記に示す化合物E38を、(2) において、化合物E28に代えて下記に示す化合物E39を使用する以外は、実施例17 と同様の方法により例示化合物B38を得た。

【0295】

【化52】

HO_B



E38

E39

40

を確認した。

[0296]

【0297】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であること

実測値:m/z = 6 1 0 . 3 1 計算値:C _{4 8} H _{3 4} = 6 1 0 . 7 8

【0298】

また例示化合物 B 1 6 について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物 B 1 6 をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚 2 0 n mの蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製 V - 5 6 0)を用いて吸光 50

スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 2.8eVであった。

【0299】

[実施例26]例示化合物B42の合成

実施例19(1)において、化合物E26に代えて下記に示す化合物E40を、(2) において、化合物E28に代えて下記に示す化合物E41を使用する以外は、実施例17 と同様の方法により例示化合物B42を得た。

[0300]

【化53】



10

20

30



E41

【 0 3 0 1 】

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であることを確認した。

【0302】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 7 0 2 . 4 5 計算値:C _{5 5} H _{4 2} = 7 0 2 . 3 3

【0303】

また例示化合物 B42 について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。

例示化合物 B42をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20 nmの蒸着薄膜を得た。この 蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製 V-560)を用いて吸光 スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると 3.2 e V であった。

【0304】

[実施例27]例示化合物C4の合成

実施例19(1)において、化合物E26に代えて下記に示す化合物E42を、(2) において、化合物E28に代えて下記に示す化合物E43を使用する以外は、実施例17 と同様の方法により例示化合物C4を得た。

【 0 3 0 5 】

【化54】





E43

40

E42

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であること を確認した。

[0307]

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

(53)

実測値:m / z = 6 3 6 . 8 8 計算値:C _{4 8} H _{2 8} S = 6 3 6 . 1 9

[0308]

また例示化合物C4について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物C4をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この蒸 着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光ス

ペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると3 10 .1 e V であった。

[0309]

[実施例28]例示化合物C6の合成

実施例1(3)において、化合物E5に代えて下記に示す化合物E44を使用する以外 は、実施例1と同様の方法により例示化合物C6を得た。

【 0 3 1 0 】

【化55】



[0311]

HPLCを用いて得られた化合物の純度を評価したところ、純度99%以上であることを確認した。

【0312】

得られた化合物の同定を行った結果を以下に示す。

E44

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)(Br uker社製Autoflex LRF)]

実測値:m / z = 5 6 2 . 6 8 計算値:C _{4 2} H _{2 6} S = 5 6 2 . 1 8

【0313】

また例示化合物C6について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。 例示化合物C6をガラス基板上に加熱蒸着し、膜厚20nmの蒸着薄膜を得た。この蒸 着薄膜について、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて吸光ス

ペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端からバンドギャップを求めると3 .2 e V であった。

【0314】

[実施例29]

本実施例では、基板上に、陽極、ホール輸送層、電子ブロッキング層、発光層、ホール ・エキシトンブロッキング層、電子輸送層、陰極が順次形成された有機発光素子を作製し た。

【0315】

まずガラス基板上に、ITOを成膜し、所望のパターニング加工を施すことによりIT 〇電極(陽極)を形成した。このときITO電極の膜厚を100nmとした。このように ITO電極が形成された基板をITO基板として、以下の工程で使用した。 【0316】 40

30

上記ITO基板上に、下記表6に示す有機化合物層及び電極層を連続成膜した。尚、こ のとき対向する電極(金属電極層、陰極)の電極面積が3mm²となるようにした。 [0317]

【表6】

	材料	膜厚(nm)
ホール輸送層:G1	H27	30
電子ブロッキング層:G2	H29	10
発光層	例示化合物A9(ホスト)	
ホスト:G3	GD6(アシスト)	
アシスト: G4	RD3(ゲスト)	30
ゲスト:G5	(H8:GD6:RD3	
	=80:15:5(重量比))	
ホールブロッキング層:G6	H5	10
電子輸送層:G7	H17	30
第一金属電極層	LiF	1
第二金属電極層	AI	100

[0318]

得られた素子について、素子の特性を測定・評価した。発光素子の最大発光波長は62 20 0 n m であり、色度は(X,Y) = (0.68、0.32)であった。測定装置は、具体 的には電流電圧特性をヒューレッドパッカード社製・微小電流計4140Bで測定し、発 光輝度は、トプコン社製BM7で測定した。

[0319]

その結果、電圧4Vにおいて効率は12cd/Aであった。また、電流値100mA/ cm²における輝度半減寿命は500時間であった。

[0320]

[実施例30乃至31]

[比較例1乃至3]

実施例29において、G1乃至G7を、表7に示される化合物に適宜変更する以外は、 30 実施例29と同様の方法により有機発光素子を作製した。得られた素子について実施例2 9と同様に素子の特性を測定・評価した。

[0321]

測定の結果を表7に示す。尚、表4において、G3とG4は同じ材料の場合はホストと アシストが同じ材料である。

[0322]

【表7】

	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	発光効率(cd/A)	半减寿命(h)
実施例30	H27	H29	A48	A48	RD3	H5	H17	12	400
実施例31	H27	H29	B1	B1	RD3	H5	H17	12	320
比較例1	H27	H29	(2)	(2)	RD3	H5	H17	2	2
比較例2	H27	H29	(3)	(3)	RD3	H5	H17	10	30
比較例3	H27	H29	(4)	(4)	RD3	H5	H17	11	90

40

10

[0323]

実施例に対して比較化合物(2)、(3)、(4)を用いた発光素子はどれも素子半減 寿命が短い。これは3,9位以外に置換基を有することにより、3,9位のみにアリール 基を導入することによって長寿命で安定な発光素子を得ることができる。

[0324]

[実施例32乃至46]

実施例29において、G1乃至G7を、表8に示される化合物に適宜変更する以外は、 実施例29と同様の方法により有機発光素子を作製した。得られた素子について実施例2 9と同様に素子の特性を測定・評価した。測定の結果を表8に示す。

[0325]

尚、表4において、G3とG4は同じ材料の場合はホストとアシストが同じ材料である。また、G5においてRD1、RD2、GD4は蛍光発光材料である。

【 0 3 2 6 】 【 表 8 】

	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	発光効率(cd/A)	発光色
実施例32	H27	H29	A11	A11	RD3	H5	H17	12	赤
実施例33	H27	H29	A12	GD6	RD5	H5	H17	13	赤
実施例34	H28	H29	A15	GD6	RD7	H5	H17	13	赤
実施例35	H27	H31	A16	A16	RD5	H5	H17	13	赤
実施例36	H27	H31	A27	A27	RD8	B2	H17	15	赤
実施例37	H27	H29	A65	H27	RD3	A11	H17	12	赤
実施例38	H28	H29	A70	H15	RD2	A11	H17	7	赤
実施例39	H28	H29	A82	GD6	RD4	A11	H17	13	赤
実施例40	H28	H29	A87	A87	RD1	H17	H17	5	赤
実施例41	H27	H30	B2	GD6	RD6	H5	H17	14	赤
実施例42	H27	H31	B12	B12	RD5	H5	H17	13	赤
実施例43	H27	H31	B16	B16	RD3	H5	H17	11	赤
実施例44	H27	H31	B18	B18	GD2	H5	H17	16	禄
実施例45	H27	H31	B28	B28	RD1	H5	H17	5	赤
実施例46	H35	H30	C4	GD6	RD5	H5	H17	13	赤

30

【0327】

[実施例47]

本実施例では、基板上に、陽極、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、電子輸送層、 電子注入層、陰極が順次形成された有機発光素子を作製した。尚、本実施例で作製される 有機発光素子は共振構造を有している。

【0328】

まずスパッタリング法により、ガラス基板(支持体)上に、アルミニウム合金(A1N d)を成膜し反射性陽極を形成した。このとき反射性陽極の膜厚を100nmとした。

【0329】

次に、スパッタリング法により、反射性陽極上にITOを成膜し透明性陽極を形成した 40 。このとき透明性陽極の膜厚を80nmとした。

【 0 3 3 0 】

次に、この陽極の周辺にアクリル製の素子分離膜を膜厚1.5µmで形成した後、所望のパターニング成形を行い、半径3mmの開口部を設けた。

[0331]

次に、陽極が形成されている基板を、アセトン、イソプロピルアルコール(IPA)で 順次超音波洗浄した。次に、IPAで煮沸洗浄してから乾燥させた。次に、この基板表面 に対してUV/オゾン洗浄を施した。

【0332】

次に、1×10~~Paの真空チャンバー内における抵抗加熱による真空蒸着を行って 50

10

、上記ITO基板上に、下記表9に示す有機化合物層を連続成膜した。

[0333]

【表9】

	材料	膜厚(nm)
ホール輸送層:G8	H27	95
電子ブロッキング層:G9	H29	10
発光層	例示化合物A18(ホスト)	
ホスト:G10	BD7(ゲスト)	20
ゲスト:G11	(A18:BD7	30
	=98:2(重量比))	
電子輸送層:G12	H21	10
電子注入層:G13	H17	
	Li	70
	(H17:Li	
	=80:20(重量比))	

10

20

30

【0334】

次に、スパッタリング法により、電子注入層上に、ITOを成膜して陰極を形成した。 このとき陰極の膜厚を30nmとした。最後に、窒素雰囲気下において封止を行った。

【0335】

以上により、有機発光素子を作製した。

【0336】

得られた素子について、素子の特性を測定・評価した。具体的には、電流電圧特性をヒ ューレッドパッカード社製・微小電流計4140Bで測定し、発光輝度は、トプコン社製 BM7で測定した。

【 0 3 3 7 】

その結果、電圧4Vにおいて効率は4cd/Aであった。また、発光色は青色の発光を 確認した。

【 0 3 3 8 】

[実施例48乃至52]

実施例21において、G-13、G-14及びゲストを、表10に示される化合物に適 宜変更する以外は、実施例21と同様の方法により有機発光素子を作製した。

[0339]

得られた素子について実施例21と同様に素子の特性を測定・評価した。測定の結果を 表10に示す。尚、表10において、G-13とG-14は同じ材料の場合はホストとア シストが同じ材料であり、また表2に示されるホストである。

[0340]

【表10】

	G8	G9	G10	G11	G12	G13	発光効率(cd/A)	発光色
実施例48	H27	H29	A10	BD8	H5	H17	4	青
実施 例 49	H27	H29	A69	BD6	H5	H17	3	青
実施例50	H27	H29	B33	BD5	H5	H17	4	青
実施例51	H27	H29	B38	BD7	H5	H17	4	青
実施例52	H27	H29	C4	BD4	H5	H17	4	青

40

【0341】

[実施例53]

本実施例では、基板上に、陽極、ホール輸送層、第1発光層、第2発光層、ホール・エ キシトンブロッキング層、電子輸送層、陰極が順次形成された有機発光素子を作製した。 尚、本実施例の有機発光素子は発光層が複数ある態様である。

【 0 3 4 2 】

まずガラス基板上に、ITOを成膜し、所望のパターニング加工を施すことによりIT 〇電極(陽極)を形成した。このときITO電極の膜厚を100nmとした。このように ITO電極が形成された基板をITO基板として、以下の工程で使用した。 【0343】

次に、1×10⁻⁵ P a の真空チャンバー内における抵抗加熱による真空蒸着を行って、上記ITO基板上に、下記表11に示す有機化合物層及び電極層を連続成膜した。尚、 10 このとき対向する電極(金属電極層、陰極)の電極面積が3mm²となるようにした。 【0344】

【表11】

	材料	膜厚(nm)
ホール輸送層:G8	H27	30
電子ブロッキング層∶G9	H29	10
第一発光層	例示化合物B36(第一ホスト)	
	GD4(第一ゲスト)	
	RD2(第二ゲスト)	20
	(B36:GD4:RD2	
	=60:39.5:0.5(重量比))	
第二発光層	例示化合物A70(第二ホスト)	
	BD7(第三ゲスト)	20
	(A70:BD7	20
	=96:4(重量比))	
ホールブロッキング層:G6	H21	10
電子輸送層:G7	H17	30
第一金属電極層	LiF	1
第二金属電極層	AI	100

20

30

【0345】

得られた素子について、素子の特性を測定・評価した。具体的には、電流電圧特性をヒ ューレッドパッカード社製・微小電流計4140Bで測定し、発光輝度は、トプコン社製 BM7で測定した。

【0346】

その結果、電圧4Vにおいて効率は10cd/A、色度(X,Y)=(0.31,0. 33)の白色発光であった。

【0347】

以上実施例を挙げて説明したように、本実施形態に係るクリセン骨格を有する有機化合 40 物は、クリセン骨格の3,9位のみに置換基を有するために、発光素子に適用した場合、 結合エネルギーが高く、HOMOが浅くなることで発光層の素子特性が改善する。このこ とによって安定で長寿命な素子にすることができる。

【産業上の利用可能性】

[0348]

本発明に係る有機化合物は、安定性が高い化合物である。そして、有機発光素子のホス ト材料に用いることで素子寿命が長い素子を提供できる。

- 【符号の説明】
- 【0349】
 - 8 TFT素子

- 11 陽極
- 12 有機化合物層
- 13 陰極

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.CI.			FΙ		
С09К	11/06	(2006.01)	H 0 5 B	33/22	D
G 0 9 F	9/30	(2006.01)	C 0 7 C	15/38	СSР
H 0 1 L	27/32	(2006.01)	C 0 7 C	15/20	
F 2 1 Y	115/15	(2016.01)	C 0 9 K	11/06	690
			G 0 9 F	9/30	365
			F 2 1 Y	115:15	

(72)発明者	小菅	哲弥
	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	堀内	貴行

	東京都	3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	西出	洋祐

- 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 宮下 広和
- 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 岸野 賢悟
- 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 山田 直樹
- 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 齊藤 章人
 - 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
 - 審查官 大竹 秀紀
- (56)参考文献 特開2006-052323(JP,A) 特開2012-149012(JP,A) 特開2012-156499(JP,A) 特開2012-182127(JP,A) 時開2012-182127(JP,A) 国際公開第2010/150694(WO,A1) 国際公開第2010/116661(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

```
C 0 7 C 1 5 / 3 8
C 0 7 C 1 5 / 2 0
C 0 9 K 1 1 / 0 6
H 0 1 L 5 1 / 5 0
H 0 5 B 3 3 / 0 8
H 0 5 B 3 3 / 1 2
C A p l u s / R E G I S T R Y (STN)
```