

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5029013号
(P5029013)

(45) 発行日 平成24年9月19日(2012.9.19)

(24) 登録日 平成24年7月6日(2012.7.6)

(51) Int.Cl.	F I		
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14	B	
CO 9 K 11/06 (2006.01)	CO 9 K 11/06	6 9 0	
CO 7 D 209/80 (2006.01)	CO 9 K 11/06	6 4 5	
CO 7 D 209/86 (2006.01)	CO 9 K 11/06	6 3 5	
CO 7 D 209/88 (2006.01)	HO 5 B 33/22	B	

請求項の数 9 (全 91 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-536976 (P2006-536976)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成18年9月8日(2006.9.8)	(72) 発明者	村瀬 清一郎 滋賀県大津市園山2丁目3番1号413
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/317810	(72) 発明者	長尾 和真 滋賀県大津市園山2丁目13番1号C338
(87) 国際公開番号	W02007/029798	(72) 発明者	杉本 和則 滋賀県大津市園山2丁目10番A7-35
(87) 国際公開日	平成19年3月15日(2007.3.15)	(72) 発明者	石垣 剛 神奈川県藤沢市善行団地2-14-505
審査請求日	平成21年3月30日(2009.3.30)	(72) 発明者	小川 貴史 滋賀県大津市園山2丁目10番1号568
(31) 優先権主張番号	特願2005-260247 (P2005-260247)		
(32) 優先日	平成17年9月8日(2005.9.8)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-264773 (P2005-264773)		
(32) 優先日	平成17年9月13日(2005.9.13)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

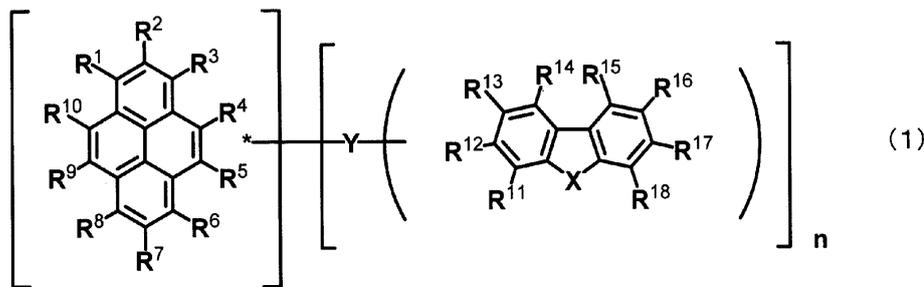
(54) 【発明の名称】 発光素子材料および発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表されるピレン化合物を含有する発光素子材料。

【化1】



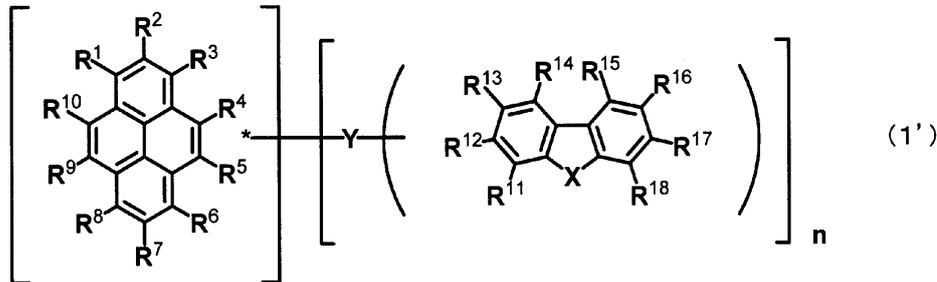
(R¹ ~ R¹⁸ は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基およびアミノ基の中から選ばれた基である。n は 1 ~ 2 の整数であり、一般式(1)で表されるピレン化合物は分子中にジベンゾフラン基またはジベンゾチオフェン基を n 個有する。X は - O - および - S - の中から選ばれた基である。Y は単結合、アリーレン基またはヘテロアリーレン基である。R¹ ~ R¹⁰ のうちいずれかが n 個および R¹¹ ~ R¹⁹ のうちいずれかが 1 つは、Y との連結に用いられる。また、以下の(A1)、(B1)のいずれかを満たす。(A1) R¹ がアリール基また

はヘテロアリール基であり、Yの少なくとも1つがR⁶もしくはR⁸の位置で連結する。
 (B1) R²がアルキル基またはシクロアルキル基であり、Yの少なくとも1つがR⁶もしくはR⁸の位置で連結する。)

【請求項2】

一般式(1')で表されるピレン化合物を含有する発光素子材料。

【化2】



10

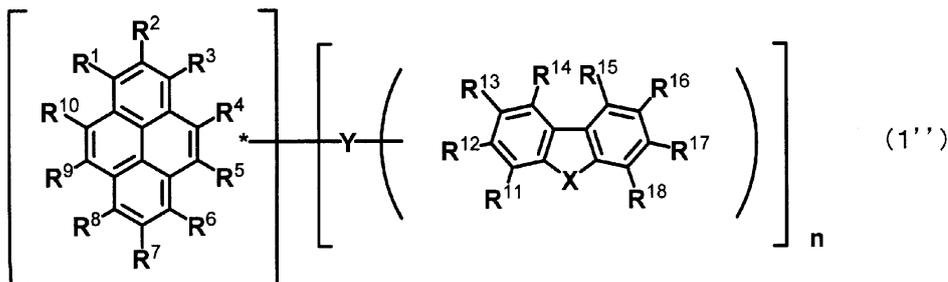
(R¹ ~ R¹⁰は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基およびアミノ基の中から選ばれた基である。nは1であり、一般式(1')で表されるピレン化合物は分子中にジベンゾフラン基またはジベンゾチオフェン基を1個有する。Xは-O-および-S-の中から選ばれた基である。Yは単結合、アリーレン基またはヘテロアリーレン基である。R¹ ~ R¹⁰のうちいずれかn個およびR¹¹ ~ R¹⁸のうちいずれか1つは、Yとの連結に用いられる。また、以下の(A1')、(B1')のいずれかを満たす。(A1') R¹がアリール基またはヘテロアリール基であり、YがR⁶もしくはR⁸の位置で連結する。(B1') R²がアルキル基またはシクロアルキル基であり、YがR⁶もしくはR⁸の位置で連結する。)

20

【請求項3】

一般式(1'')で表されるピレン化合物を含有する発光素子材料。

【化3】



30

(R¹ ~ R¹⁰は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基およびアミノ基の中から選ばれた基である。R¹¹ ~ R¹⁸は、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。nは1であり、一般式(1'')で表されるピレン化合物は分子中にカルバゾール基を1個有する。Xは-NR¹⁹-である。R¹⁹は、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基およびアミノ基の中から選ばれた基である。R¹⁹は、R¹¹またはR¹⁸と結合し環を形成してもよい。Yは単結合、アリーレン基(ただしフルオレニレン基を含む構造を除く)またはヘテロアリーレン基である。R¹ ~ R¹⁰のうちいずれかn個およびR¹¹ ~ R¹⁸のうちいずれか1つは、Yとの連結に用いられる。また、以下の(A1'')、(B1'')のいずれかを満たす。(A1'') R¹がアリール基またはヘテロアリール基であり、YがR⁶もしくはR⁸の位置で連結する。(B1'') R²がアルキル基またはシクロアルキル基であり、YがR⁶もしくはR⁸の位置で連結する。)

40

【請求項4】

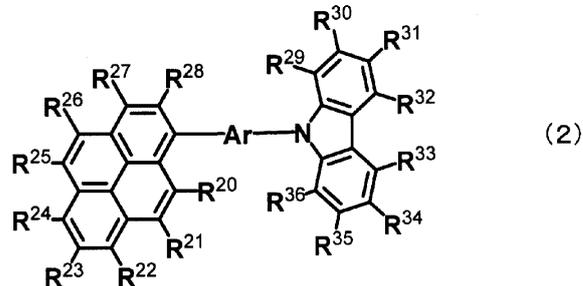
50

一般式(1)、(1')、(1'')における $R^{11} \sim R^{18}$ の少なくとも1つがアルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびヘテロアリール基の中から選ばれた基であるか、もしくは $R^{11} \sim R^{18}$ のうちの隣接する少なくとも2つが結合して環を形成している請求項1~3のいずれかに記載の発光素子材料。

【請求項5】

ピレン化合物が、一般式(2)で表される化合物である請求項3記載の発光素子材料。

【化4】



10

($R^{20} \sim R^{36}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基およびアミノ基の中から選ばれた基である。 $R^{29} \sim R^{36}$ は、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。Arは、単結合、アリーレン基(ただしフルオレニレン基を含む構造を除く)またはヘテロアリーレン基である。また、以下の(A2)、(B2)のいずれかを満たす。(A2) R^{22} および R^{24} の少なくとも1つがアリール基またはヘテロアリール基である。(B2) R^{23} がアルキル基またはシクロアルキル基である。)

20

【請求項6】

一般式(2)における $R^{29} \sim R^{36}$ の少なくとも1つがアルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびヘテロアリール基の中から選ばれた基であるか、もしくは $R^{29} \sim R^{36}$ のうちの隣接する少なくとも2つが結合して環を形成している請求項5に記載の発光素子材料。

【請求項7】

陽極、陰極および該陽極と該陰極の間に存在する有機層を有し、該有機層は少なくとも発光層を含み、該発光層が電気エネルギーにより発光する発光素子であって、該有機層が請求項1~6のいずれかに記載の発光素子材料を含有する発光素子。

30

【請求項8】

発光層がホスト材料とドーパント材料を含み、かつ、ホスト材料が請求項1~6のいずれかに記載の発光素子材料である請求項7に記載の発光素子。

【請求項9】

発光層と陰極の間にさらに電子輸送層が存在し、該電子輸送層が、電子受容性窒素を含み、さらに炭素、水素、窒素、酸素、ケイ素およびリンの中から選ばれる元素で構成されるヘテロアリール環構造を有する化合物を含有する請求項7または8に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光色素や電荷輸送材として有用な発光素子材料およびこれを用いた発光素子に関する。本発明の発光素子は、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機および光信号発生器などの分野に利用可能である。

【背景技術】

【0002】

陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機発光体内で再結合する際に発光するという有機薄膜発光素子の研究が、近年活発に行われている。この

50

発光素子は、薄型で、かつ、低駆動電圧下での高輝度発光と、発光材料を選ぶことにより多色発光が可能なことが特徴であり、注目を集めている。

【0003】

イーストマンコダック社のC. W. Tangらによって有機薄膜発光素子が高輝度に発光することが示されて以来、この技術について、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に、正孔輸送性のジアミン化合物、発光層であるトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)、そして陰極としてMg:Ag(合金)を順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で $1,000\text{cd/m}^2$ の緑色発光が可能であった(非特許文献1参照)。

10

【0004】

また、有機薄膜発光素子は、発光層に種々の蛍光材料を用いることにより、多様な発光色を得ることが可能であることから、ディスプレイなどへの実用化研究が盛んである。三原色の発光材料の中では緑色発光材料の研究が最も進んでおり、現在は赤色発光材料と青色発光材料において、特性向上を目指して鋭意研究がなされている。

【0005】

有機薄膜発光素子における最大の課題の1つは、素子の耐久性を高めることである。特に青色発光素子に関しては、耐久性に優れ、信頼性の高い素子を提供する青色発光材料は少ない。例えば、アリアル基で置換されたピレン化合物を用いた青色発光素子が開示されている(特許文献1~5参照)。また、カルbazolリル基を4つ有するピレン化合物(特許文献6参照)を青色発光素子に用いた例も開示されているが、いずれも耐久性が不十分であった。

20

【特許文献1】特開2000-273056号公報(請求項1~2)

【特許文献2】特開2002-63988号公報(請求項1)

【特許文献3】国際公開第2004/096945号パンフレット(特許請求の範囲)

【特許文献4】特開2004-75567号公報(請求項1~4)

【特許文献5】特開2004-139957号公報(請求項1)

【特許文献6】特開2003-272864号公報(請求項1)

【非特許文献1】アプライド フィジックス レターズ(Applied Physics Letters)(米国)1987年、51巻、12号、913~915頁

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述のように、従来の有機薄膜発光素子では、発光効率が高く、かつ耐久性に優れた青色発光素子が提供されていなかった。そこで本発明は、従来技術の問題を解決し、発光効率が高く、かつ耐久性に優れた青色発光素子を可能にする発光素子材料、およびこれを用いた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】

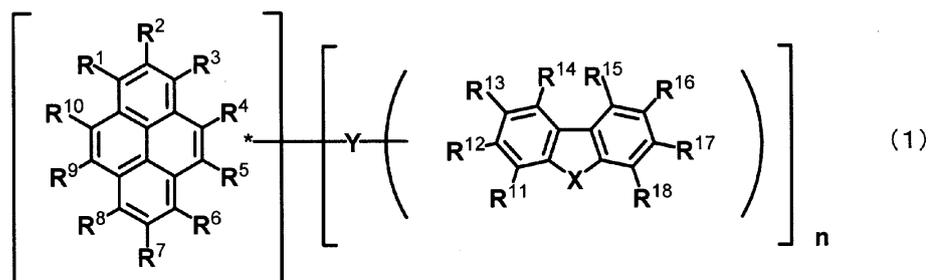
【0007】

本発明は一般式(1)、(1')、(1'')のいずれかで表されるピレン化合物を含有する発光素子材料である。

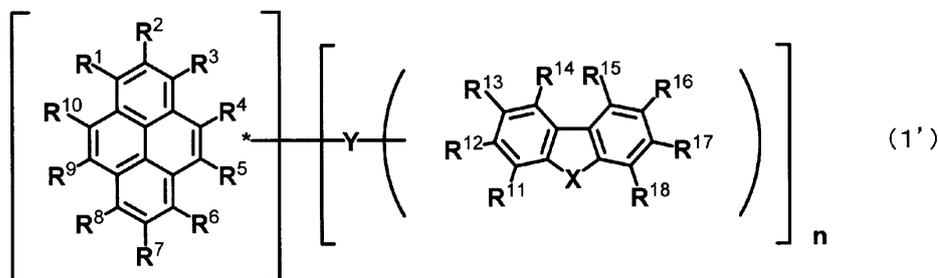
40

【0008】

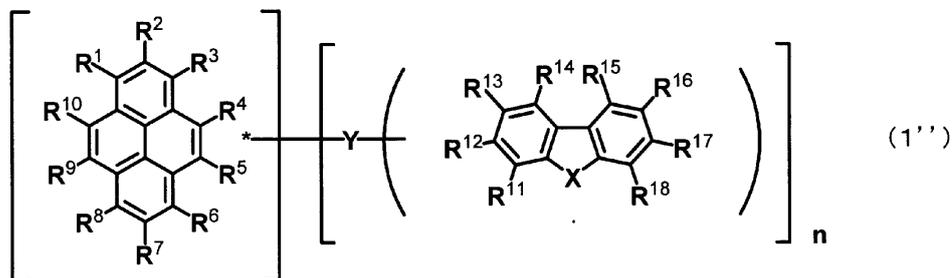
【化1】



10



20



【0009】

(一般式(1)中、 $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基およびアミノ基の中から選ばれた基である。 n は1~2の整数であり、一般式(1)で表されるピレン化合物は分子中にジベンゾフラン基またはジベンゾチオフェン基を n 個有する。 X は-O-および-S-の中から選ばれた基である。 Y は単結合、アリーレン基またはヘテロアリーレン基である。 $R^1 \sim R^{10}$ のうちいずれかが n 個および $R^{11} \sim R^{19}$ のうちいずれかが1つは、 Y との連結に用いられる。また、以下の(A1)、(B1)のいずれかを満たす。(A1) R^1 がアリール基またはヘテロアリール基であり、 Y の少なくとも1つが R^6 もしくは R^8 の位置で連結する。(B1) R^2 がアルキル基またはシクロアルキル基であり、 Y の少なくとも1つが R^6 もしくは R^8 の位置で連結する。

30

一般式(1')中、 $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基およびアミノ基の中から選ばれた基である。 n は1であり、一般式(1')で表されるピレン化合物は分子中にジベンゾフラン基またはジベンゾチオフェン基を1個有する。 X は-O-および-S-の中から選ばれた基である。 Y は単結合、アリーレン基またはヘテロアリーレン基である。 $R^1 \sim R^{10}$ のうちいずれかが n 個および $R^{11} \sim R^{19}$ のうちいずれかが1つは、 Y との連結に用いられる。また、以下の(A1')、(B1')のいずれかを満たす。(A1') R^1 がアリール基またはヘテロアリール基であり、 Y が R^6 もしくは R^8 の位置で連結する。(B1') R^2 がアルキル基またはシクロアルキル基であり、 Y が R^6 もしくは R^8 の位置で連結する。

40

一般式(1'')中、 $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基およびアミノ基の中から

50

選ばれた基である。R¹¹ ~ R¹⁸ は、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。n は 1 であり、一般式 (1') で表されるピレン化合物は分子中にカルバゾール基を 1 個有する。X は -NR¹⁹ - である。R¹⁹ は、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基およびアミノ基の中から選ばれた基である。R¹⁹ は、R¹¹ または R¹⁸ と結合し環を形成してもよい。Y は単結合、アリーレン基 (ただしフルオレニレン基を含む構造を除く) またはヘテロアリーレン基である。R¹ ~ R¹⁰ のうちいずれか n 個および R¹¹ ~ R¹⁹ のうちいずれか 1 つは、Y との連結に用いられる。また、以下の (A1')、(B1') のいずれかを満たす。(A1') R¹ がアリール基またはヘテロアリール基であり、Y が R⁶ もしくは R⁸ の位置で連結する。(B1') R² がアルキル基またはシクロアルキル基であり、Y が R⁶ もしくは R⁸ の位置で連結する。)

10

また、本発明は、少なくとも陽極、陰極および発光層を有し、該陽極と該陰極の間に該発光層が存在し、該発光層が電気エネルギーにより発光する発光素子であって、該発光層が一般式 (1)、(1')、(1'') のいずれかで表されるピレン化合物を含有する発光素子である。

【発明の効果】

【0010】

本発明の発光素子材料は、発光素子等に利用可能で、薄膜安定性に優れた発光素子材料を提供できる。本発明によれば、高い発光効率と優れた耐久性を有する発光素子が得られる。

20

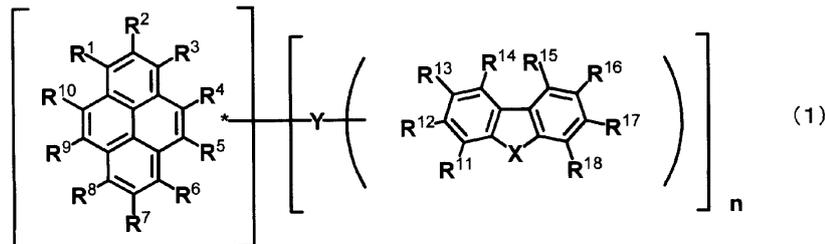
【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

一般式 (1) で表されるピレン化合物について詳細に説明する。

【0012】

【化 2】



30

【0013】

一般式 (1) で表されるピレン化合物は、分子中にピレン骨格および電子供与性縮合芳香族であるジベンゾフラン基、ジベンゾチオフエン基およびカルバゾール基の中から選ばれる基 1 ~ 3 個を有し、両者が、連結基 Y で結合されている。該ピレン化合物は、このような構造を有することにより、高い薄膜安定性と優れた耐熱性を有する。一般式 (1) において、n が 4 以上であると、薄膜安定性と耐熱性が低下する。一般式 (1) において、n は 1 ~ 2 の範囲が、薄膜安定性と耐熱性がより優れるので好ましい。

40

【0014】

連結基 Y は、単結合、アリーレン基またはヘテロアリーレン基である。連結基 Y は、アリーレン基またはヘテロアリーレン基であることが好ましい。ここで、アリーレン基とは、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基から導かれる 2 価の基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アリーレン基の炭素数は特に限定されないが、通常、6 ~ 40 の範囲である。アリーレン基は、置換基も含めて炭素数は 6 ~ 12 の範囲がより好ましい。

【0015】

ヘテロアリーレン基とは、ピリジル基、キノリニル基、ピラジニル基、ナフチリジル基、ジベンゾフランニル基、ジベンゾチオフエニル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子

50

を一個または複数個環内に有する芳香族基から導かれる2価の基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。ヘテロアリーレン基の炭素数は特に限定されないが、通常、2～30の範囲であり、置換基も含めて2～12の範囲がより好ましい。

【0016】

一般式(1)において、 $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、ホスフィンオキサイド基およびシリル基の中から選ばれた基である。また、 $R^1 \sim R^{18}$ は、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。

10

【0017】

$R^1 \sim R^{10}$ のうち少なくとも一つはアリール基またはヘテロアリール基であることが好ましい。

【0018】

Xは-O-、-S-および-NR¹⁹-の中から選ばれた基である。R¹⁹は、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基およびアミノ基の中から選ばれた基である。R¹⁹は、R¹¹またはR¹⁸と結合し環を形成してもよい。

【0019】

$R^1 \sim R^{10}$ のうちいずれかn個およびR¹¹～R¹⁹のうちいずれか1つは、Yとの連結に用いられる。R¹、R³、R⁶およびR⁸のうち少なくとも一つがYとの連結に用いられることが好ましい。

20

【0020】

これらの置換基のうち、アルキル基とは、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。置換されている場合の追加の置換基には特に制限は無く、例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基等を挙げることができ、この点は、以下の記載にも共通する。また、アルキル基の炭素数は特に限定されないが、入手の容易性やコストの点から、通常1以上20以下、より好ましくは1以上8以下の範囲である。

30

【0021】

シクロアルキル基とは、例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。シクロアルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常、3以上20以下の範囲である。

【0022】

複素環基とは、例えば、ピラン環、ピペリジン環、環状アミドなどの炭素以外の原子を環内に有する脂肪族環を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。複素環基の炭素数は特に限定されないが、通常、2以上20以下の範囲である。

40

【0023】

アルケニル基とは、例えば、ビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルケニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2～20の範囲である。

【0024】

シクロアルケニル基とは、例えば、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセニル基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。シクロアルケニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、3以上20以下の範囲である。

【0025】

50

アルキニル基とは、例えば、エチニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルキニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2～20の範囲である。

【0026】

アルコキシ基とは、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのエーテル結合を介して脂肪族炭化水素基が結合した官能基を示し、この脂肪族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、通常、1以上20以下の範囲である。

【0027】

アルキルチオ基とは、アルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アルキルチオ基の炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アルキルチオ基の炭素数は特に限定されないが、通常、1以上20以下の範囲である。

10

【0028】

アリールエーテル基とは、例えば、フェノキシ基など、エーテル結合を介した芳香族炭化水素基が結合した官能基を示し、芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アリールエーテル基の炭素数は特に限定されないが、通常、6以上40以下の範囲である。

【0029】

アリールチオエーテル基とは、アリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アリールエーテル基における芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アリールチオエーテル基の炭素数は特に限定されないが、通常、6以上40以下の範囲である。

20

【0030】

アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示す。アリール基は、置換基を有していても有していなくてもよい。アリール基の炭素数は特に限定されないが、通常、6～40の範囲である。

【0031】

ヘテロアリール基とは、ピリジル基、キノリニル基、ピラジニル基、ナフチリジル基などの炭素以外の原子を一個または複数個環内に有する6員環芳香族基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。ヘテロアリール基の炭素数は特に限定されないが、通常、2～30の範囲である。

30

【0032】

ハロゲン原子とは、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素を示す。

【0033】

カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基およびホスフィンオキサイド基は、置換基を有していても有していなくてもよい。置換基としては例えば上記のようなアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられる。

【0034】

シリル基とは、例えば、トリメチルシリル基などのケイ素原子への結合を有する官能基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。シリル基の炭素数は特に限定されないが、通常、3～20の範囲である。また、ケイ素数は、通常、1～6である。

40

【0035】

隣接する置換基同士で環を形成する場合、任意の隣接2置換基（例えば一般式(1)の R^1 と R^2 ）が互いに結合して、共役または非共役の縮合環を形成できる。縮合環の構成元素としては、炭素以外にも窒素、酸素、硫黄、リンおよびケイ素から選ばれる元素を含んでいてもよい。また、縮合環がさらに別の環と縮合してもよい。

【0036】

一般式(1)で表されるピレン化合物は、 R^3 、 R^6 、 R^8 の少なくとも1つが R^1 と

50

異なる基であると、分子の対称性が低下し、良質なアモルファス薄膜を形成できるので好ましい。

【0037】

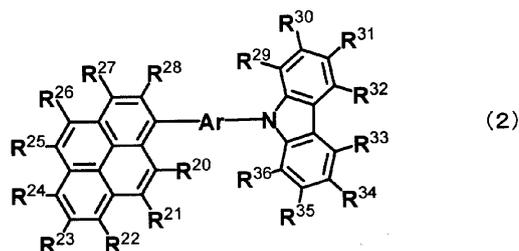
一般式(1)で表されるピレン化合物は、 R^1 がアリール基またはヘテロアリール基であり、 Y の少なくとも1つが R^6 もしくは R^8 の位置で連結することにより、ピレン化合物同士の相互作用が抑制され、高い発光効率が可能となるため好ましい。 R^1 がアリール基であると、さらに好ましい。また、 R^2 がアルキル基もしくはシクロアルキル基であり、 Y の少なくとも1つが R^6 もしくは R^8 の位置で連結することにより、分子のアモルファス性が向上し、安定な薄膜を形成できるため好ましい。

【0038】

一般式(1)で表される化合物の中でも、 X が $-NR^{19}-$ 、すなわち電子供与性縮合芳香族がカルバゾール基、であり、 Y の少なくとも1つが R^6 もしくは R^8 の位置と R^{19} の位置で連結していることが好ましい。すなわち、一般式(1)で表されるピレン化合物が一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

【0039】

【化3】



【0040】

$R^{20} \sim R^{36}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、ホスフィンオキサイド基およびシリル基の中から選ばれた基である。 $R^{20} \sim R^{36}$ は、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 Ar は、単結合、アリーレン基またはヘテロアリーレン基である。 Ar は、アリーレン基またはヘテロアリーレン基であることが好ましい。

【0041】

各置換基の説明は、上記一般式(1)の説明と同様である。

【0042】

一般式(2)で表されるピレン化合物は、 R^{22} および R^{24} の少なくとも1つがアリール基またはヘテロアリール基であることにより、ピレン骨格同士の分子間相互作用が抑制され、高効率発光が可能となると同時に安定な薄膜が形成できるため好ましい。中でも、 R^{24} がアリール基またはヘテロアリール基であることにより合成プロセスが容易になり、コストダウンが可能となるため、さらに好ましい。

【0043】

また、一般式(2)で表されるピレン化合物は R^{23} がアルキル基またはシクロアルキル基であることが好ましい形態として挙げられる。中でも、 R^{27} がアリール基またはヘテロアリール基であることにより分子間相互作用が抑制され、高効率発光が可能となるため、さらに好ましい。

【0044】

さらに、一般式(1)における $R^{11} \sim R^{18}$ の少なくとも1つ、または一般式(2)における $R^{29} \sim R^{36}$ の少なくとも1つがアルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびヘテロアリール基の中から選ばれた基であることも好ましい形態として挙げられる

10

20

30

40

50

。もしくは $R^{11} \sim R^{18}$ のうちの隣接する少なくとも2つ、または、 $R^{29} \sim R^{36}$ のうちの隣接する少なくとも2つが結合して環を形成することも好ましい形態として挙げられる。このような構造をとることにより、ピレン化合物同士の相互作用が抑制され、高い発光効率が可能となるとともに薄膜安定性も向上するため好ましい。

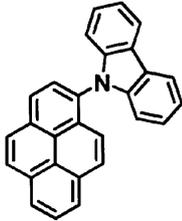
【0045】

上記のようなピレン化合物として、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。

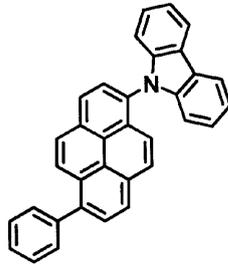
【0046】

【化4】

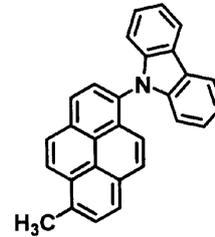
[1]



[2]

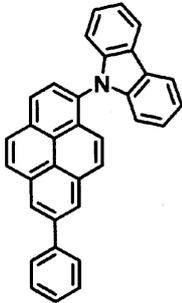


[3]

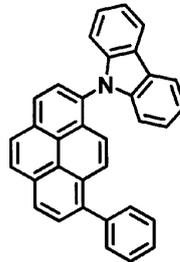


10

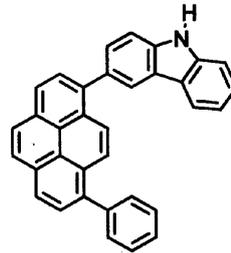
[4]



[5]

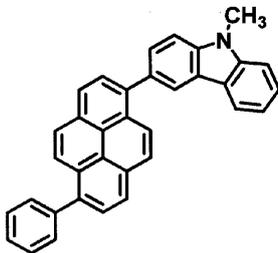


[6]

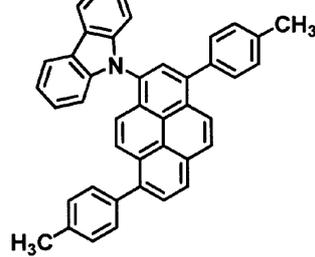


20

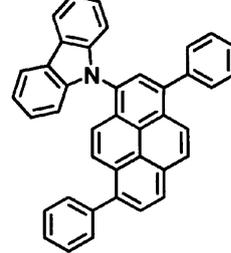
[7]



[8]



[9]

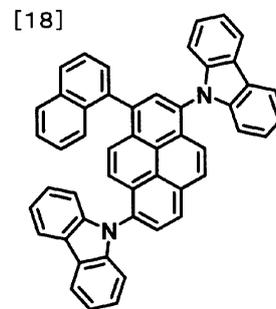
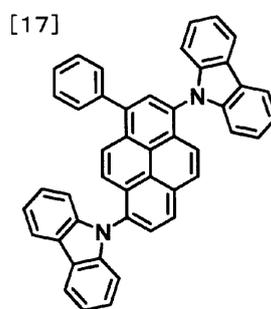
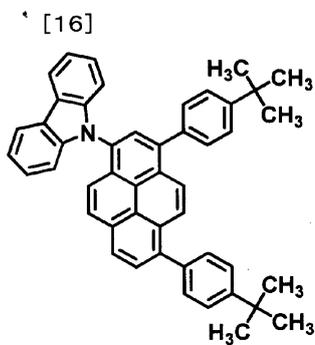
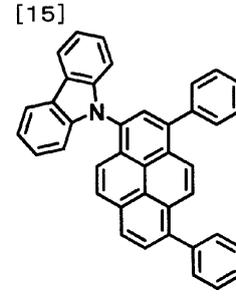
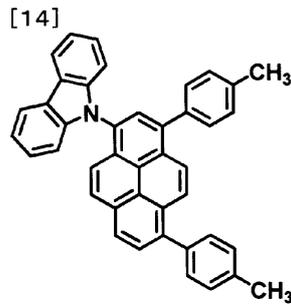
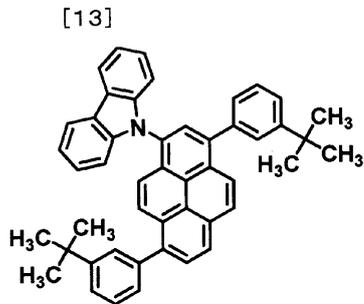
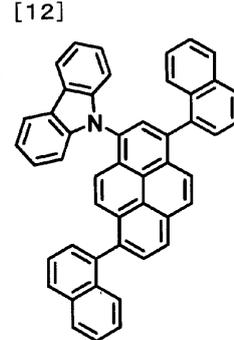
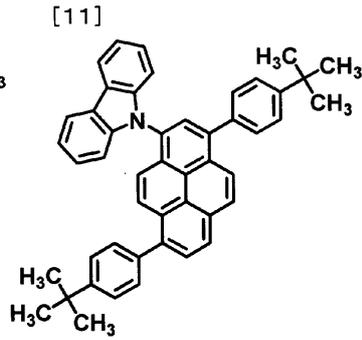
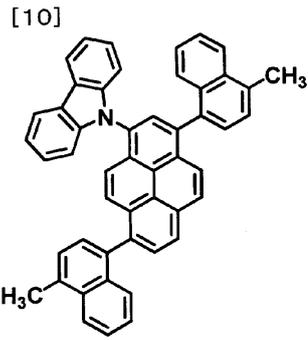


30

40

【0047】

【化5】

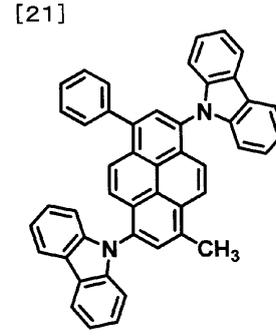
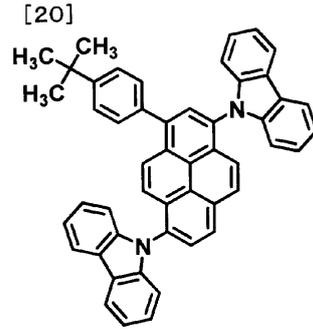
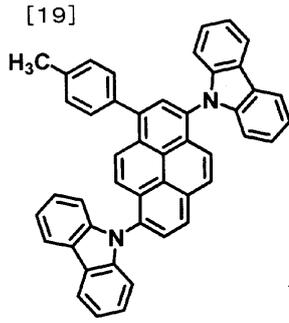


10

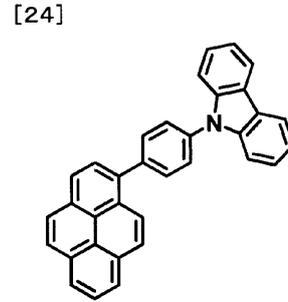
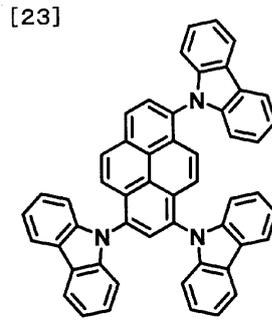
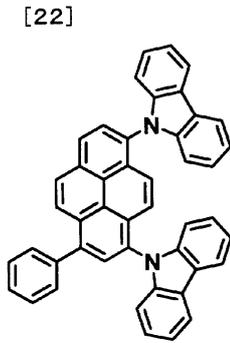
20

30

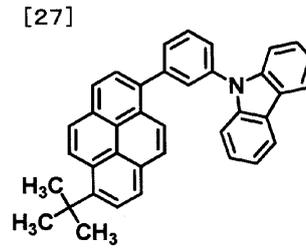
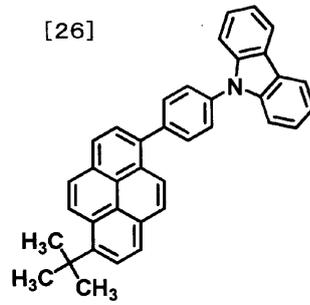
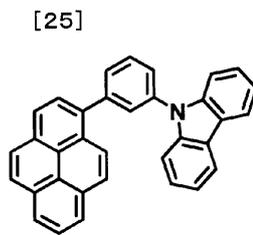
【化6】



10



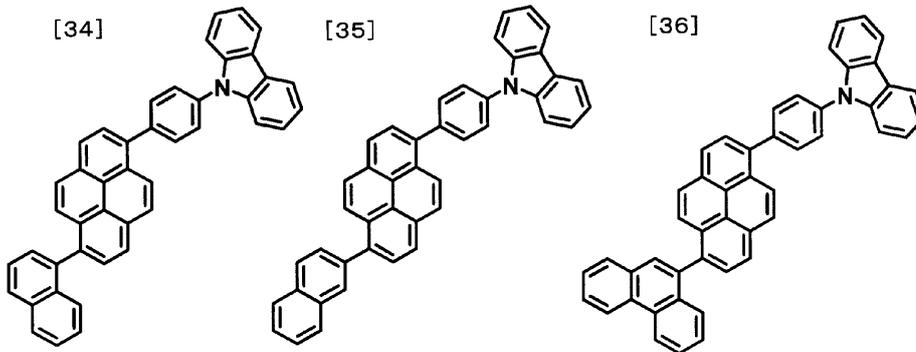
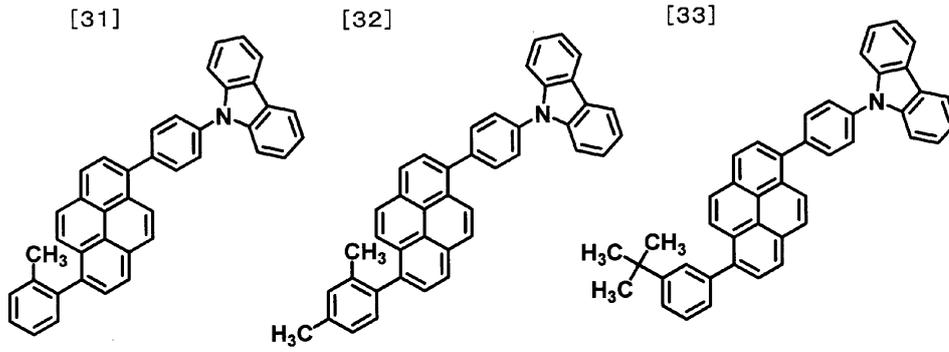
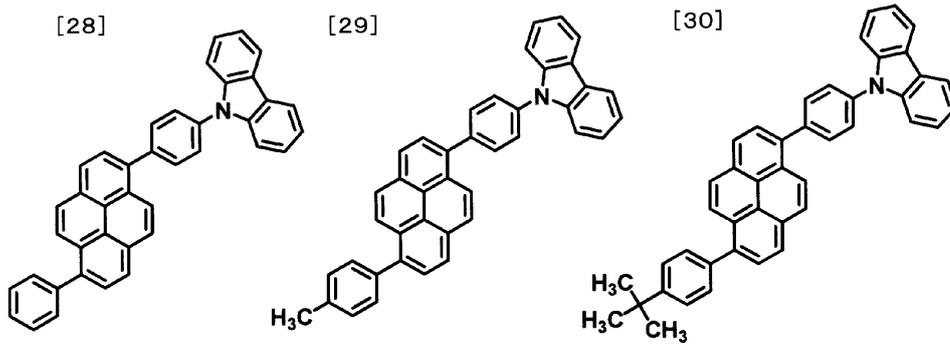
20



30

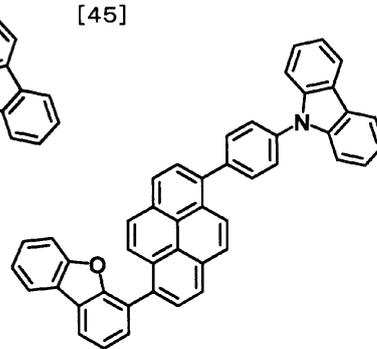
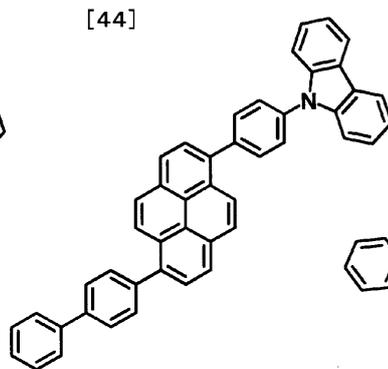
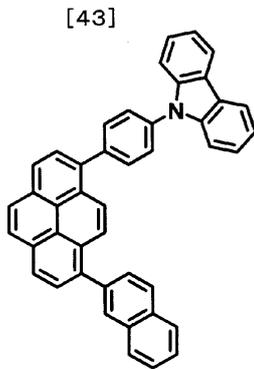
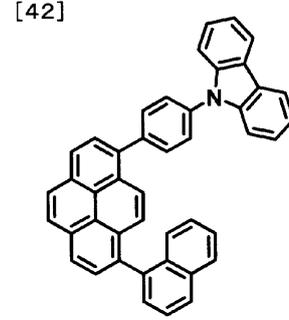
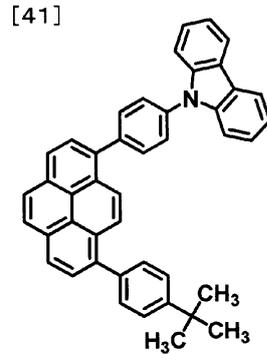
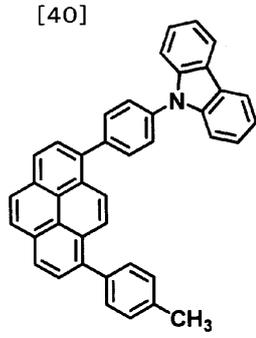
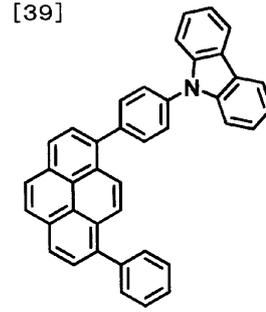
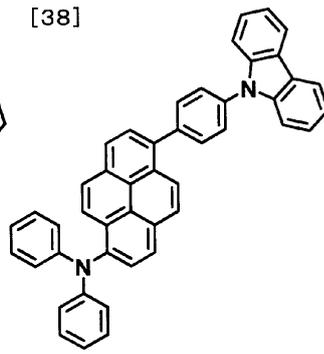
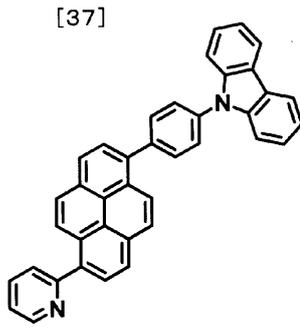
【 0 0 4 9 】

【化7】



【0050】

【化 8】



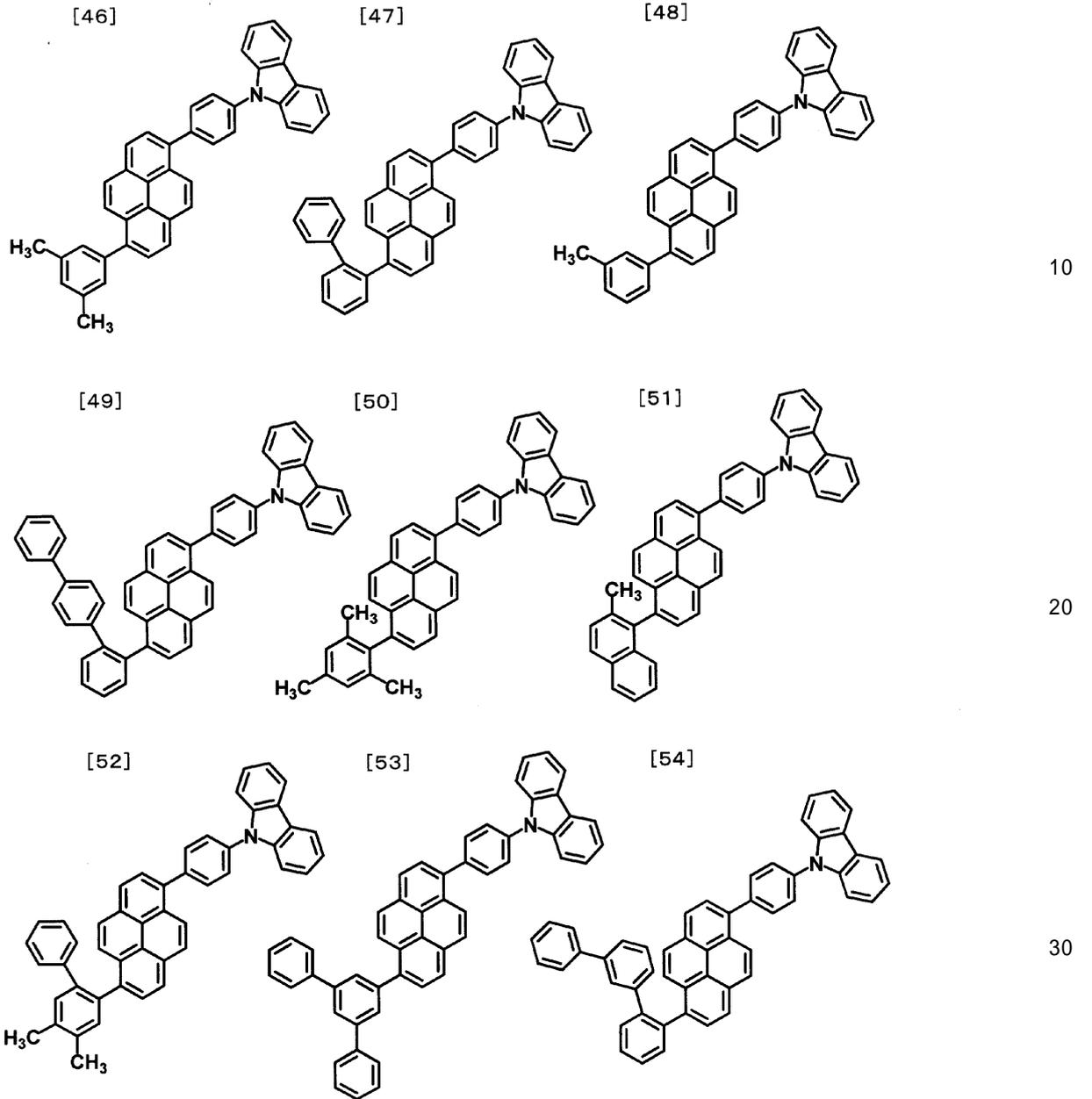
【 0 0 5 1 】

10

20

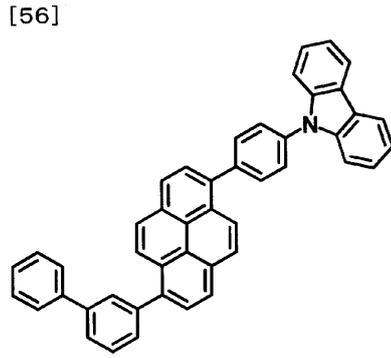
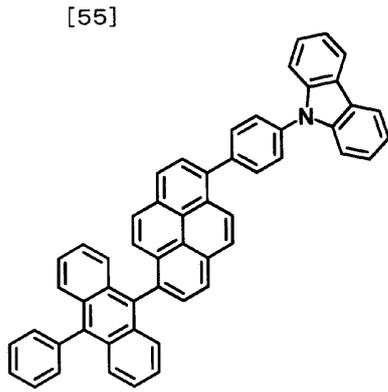
30

【化9】

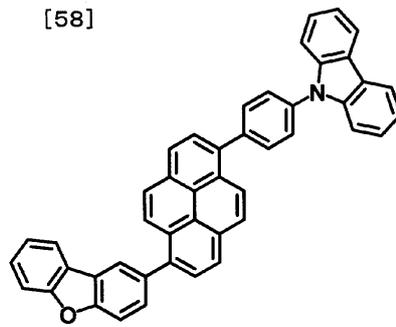
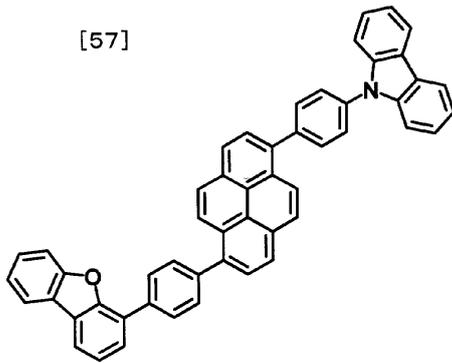


【 0 0 5 2 】

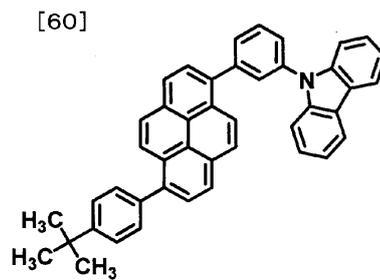
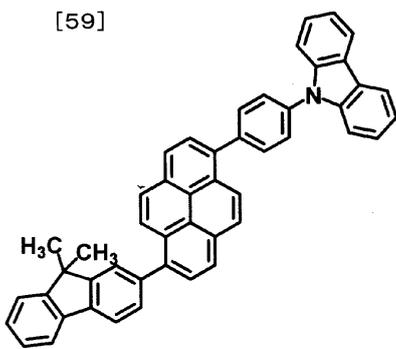
【化 1 0】



10



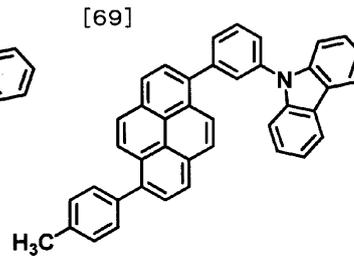
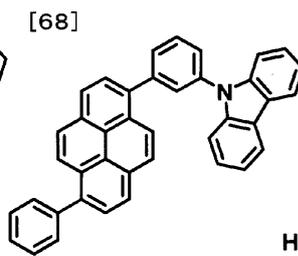
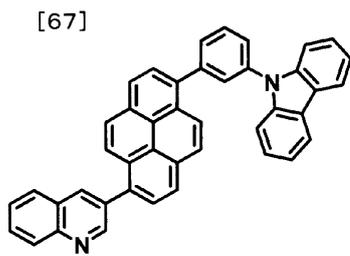
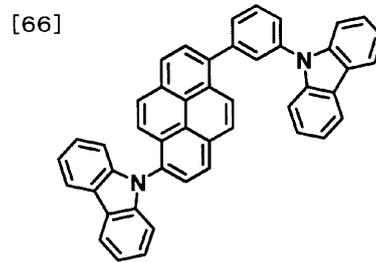
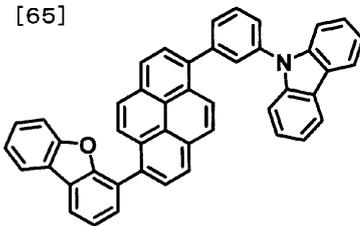
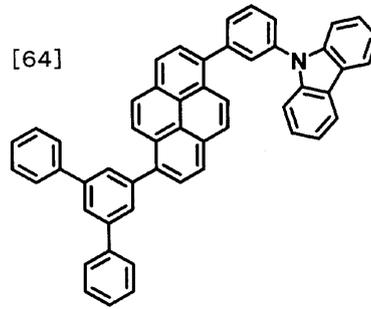
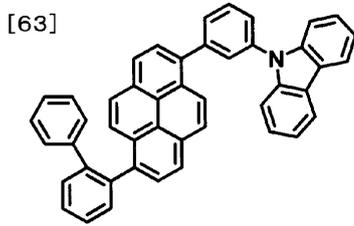
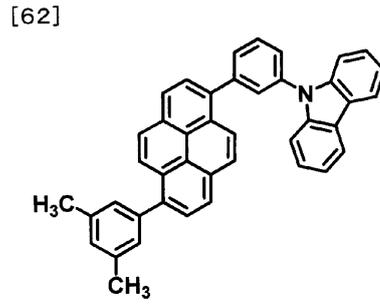
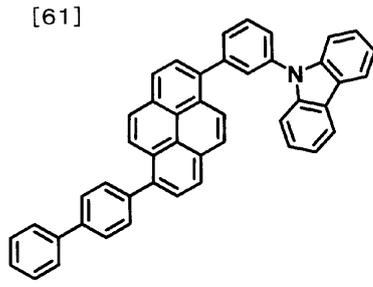
20



30

【 0 0 5 3 】

【化 1 1】



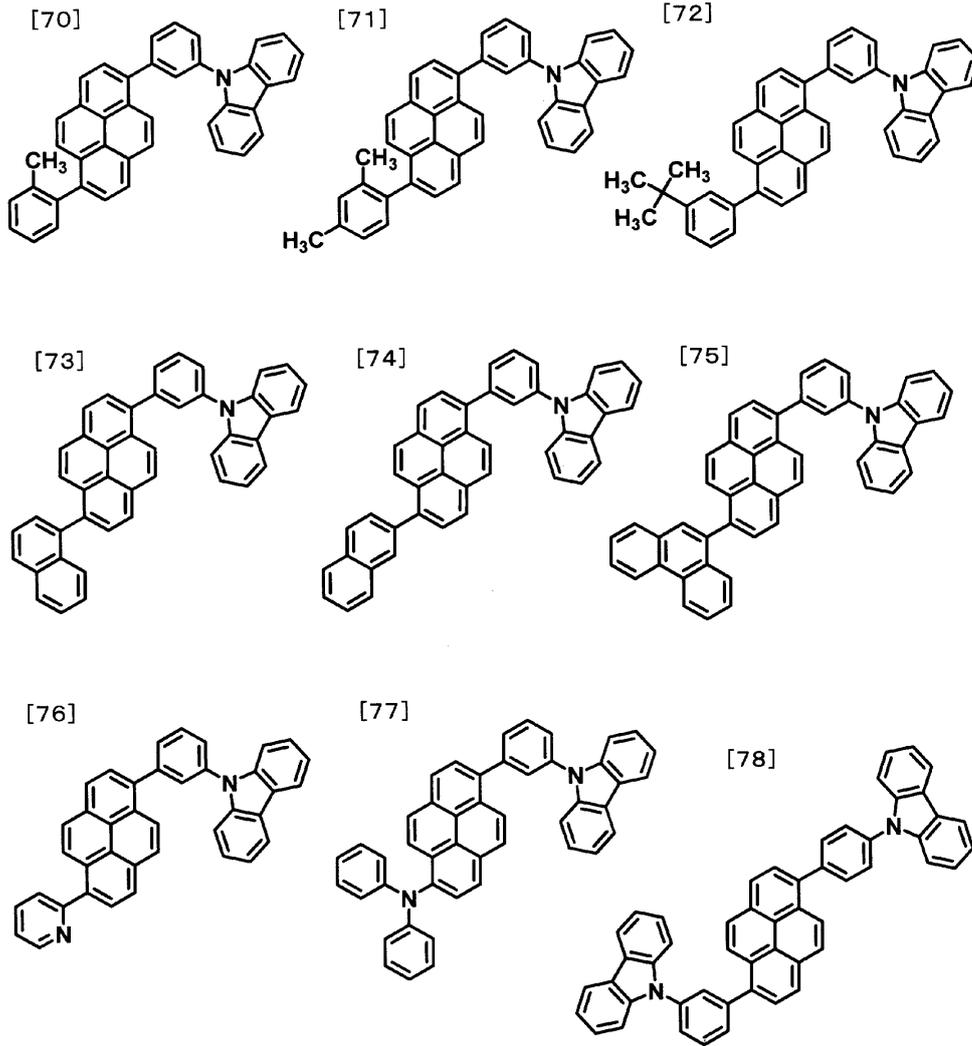
【 0 0 5 4】

10

20

30

【化 1 2】



10

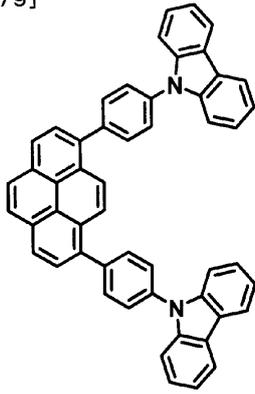
20

30

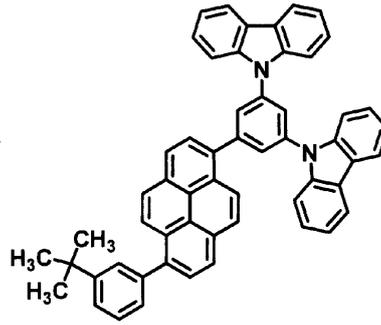
【 0 0 5 5 】

【化 1 3】

[79]

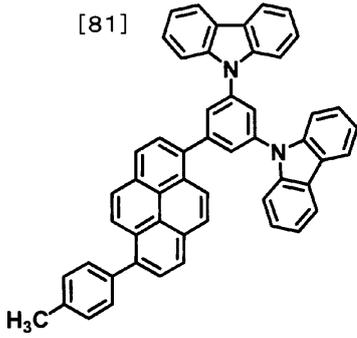


[80]

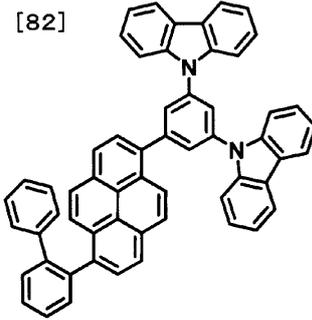


10

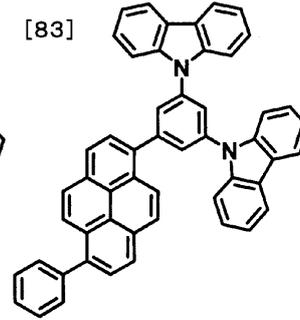
[81]



[82]

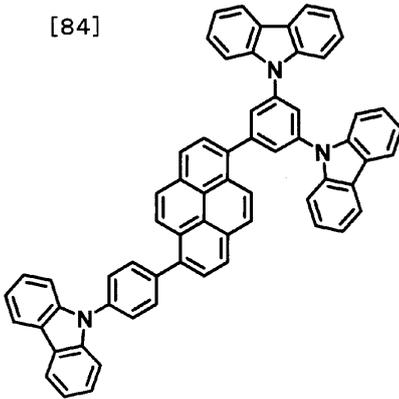


[83]

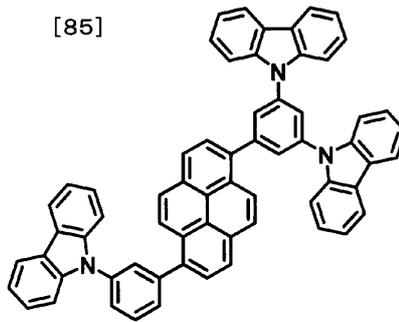


20

[84]



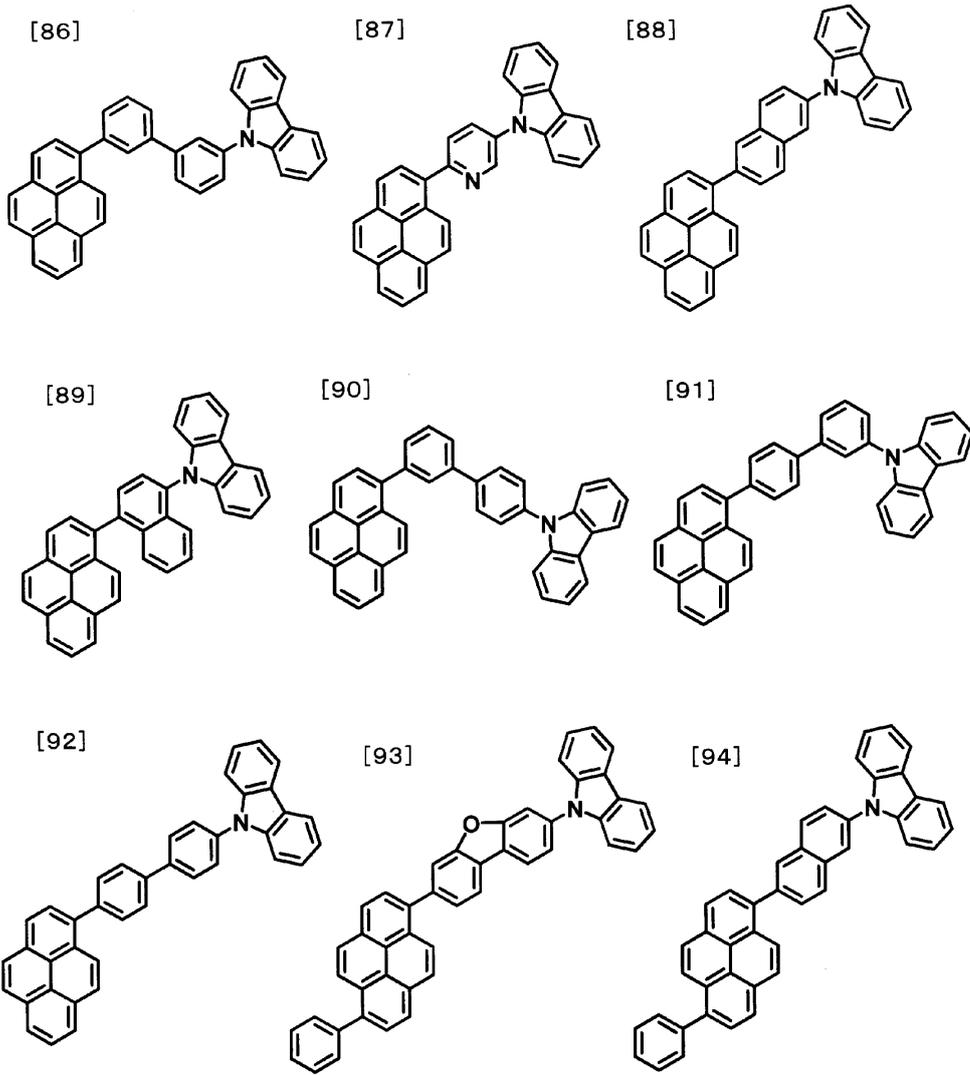
[85]



30

【 0 0 5 6 】

【化 1 4】



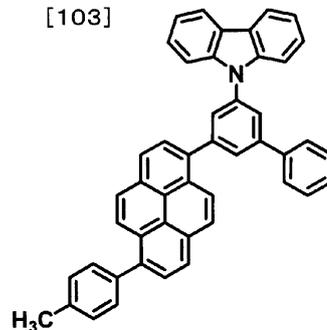
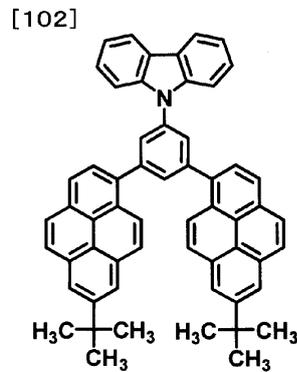
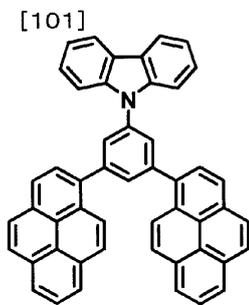
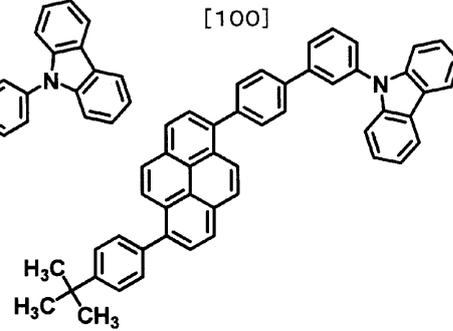
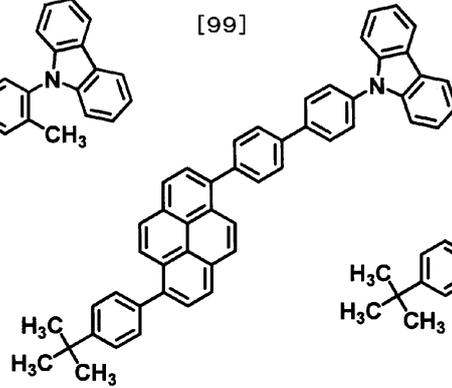
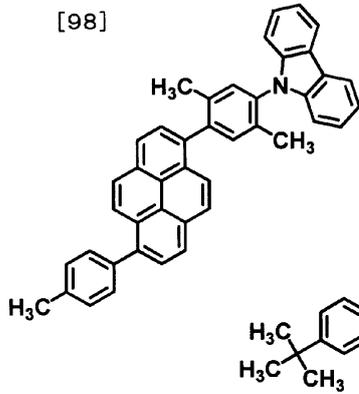
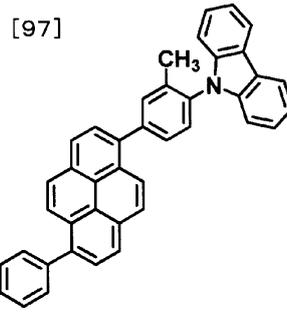
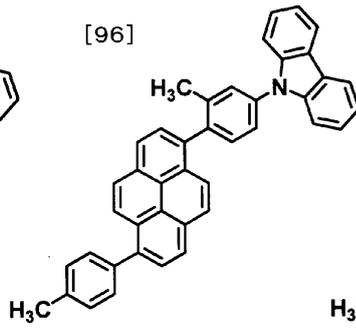
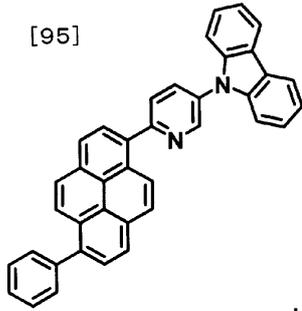
10

20

30

【 0 0 5 7 】

【化 1 5】



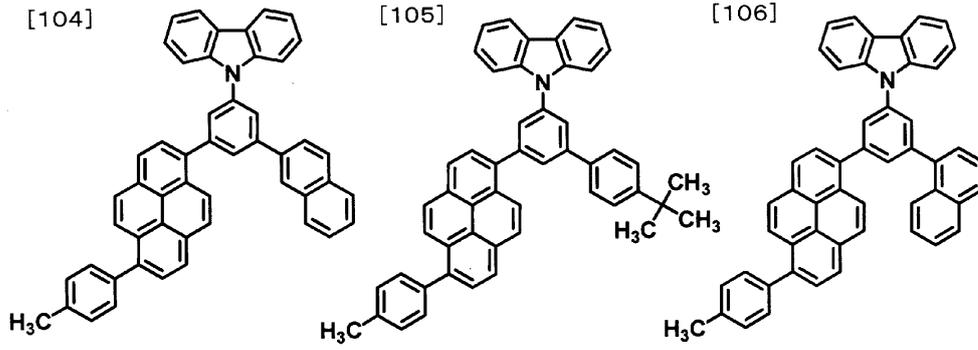
10

20

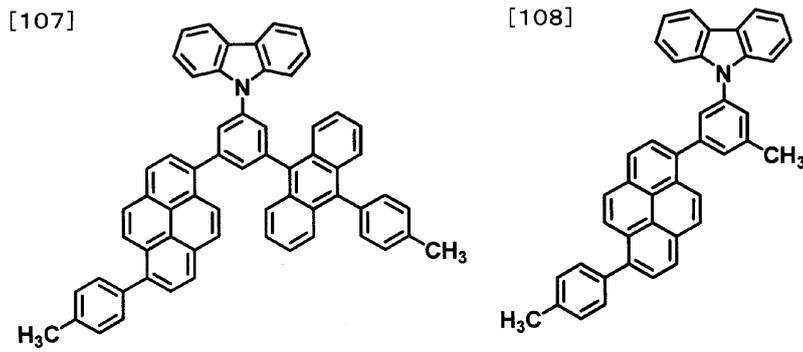
30

【 0 0 5 8 】

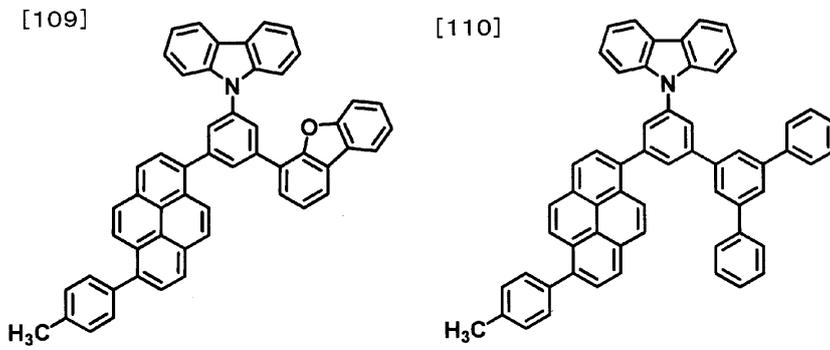
【化 1 6】



10



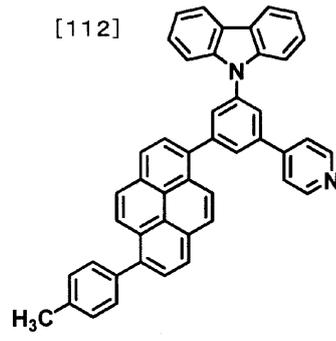
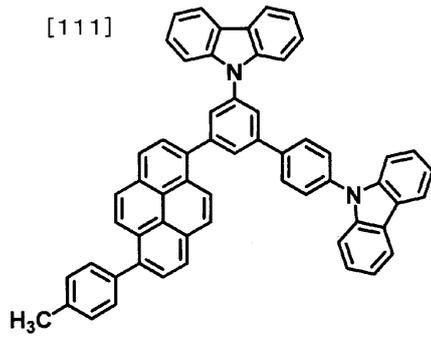
20



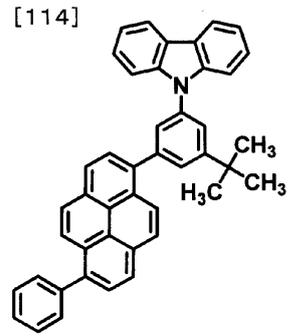
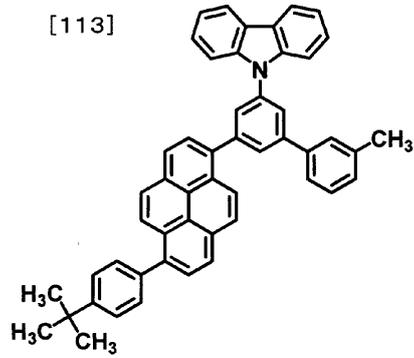
30

【 0 0 5 9 】

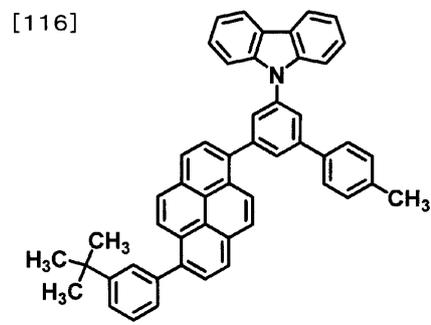
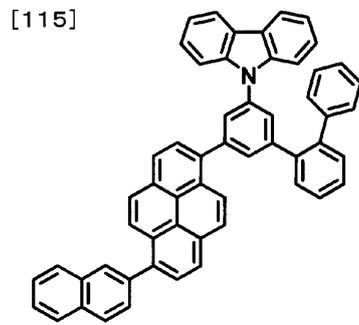
【化 17】



10



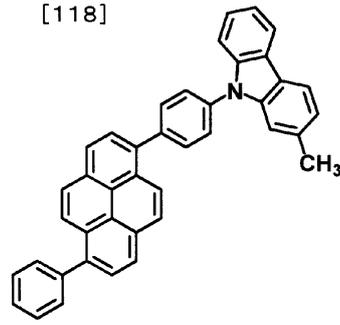
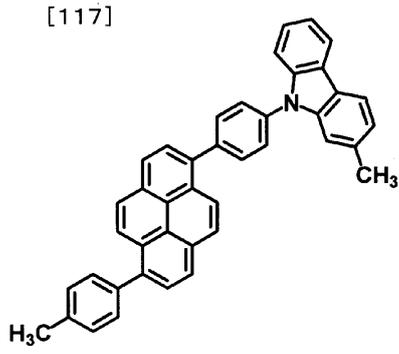
20



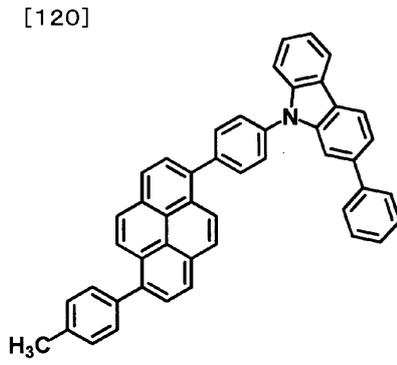
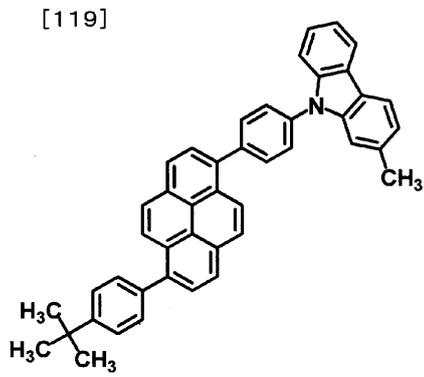
30

【 0 0 6 0 】

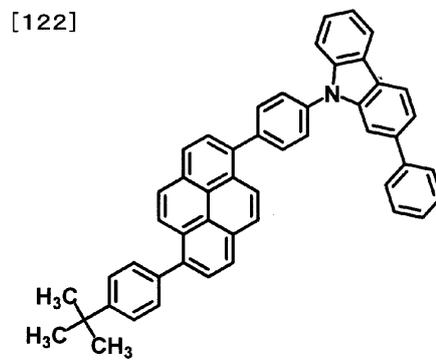
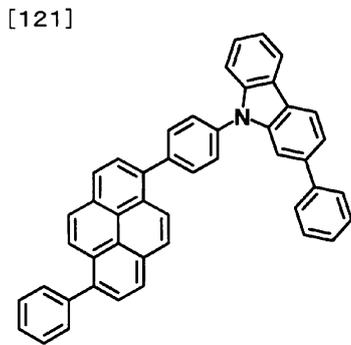
【化 1 8】



10



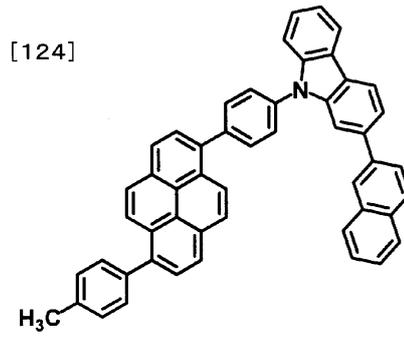
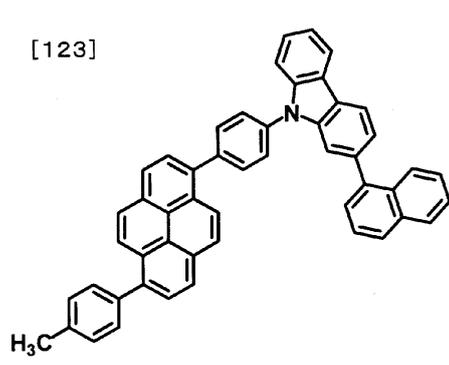
20



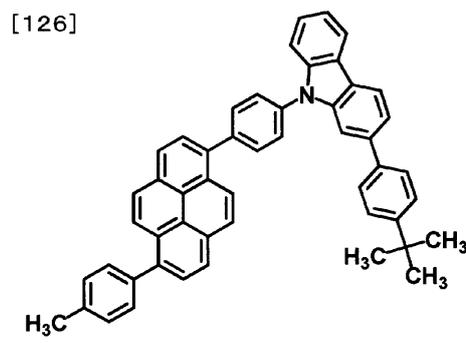
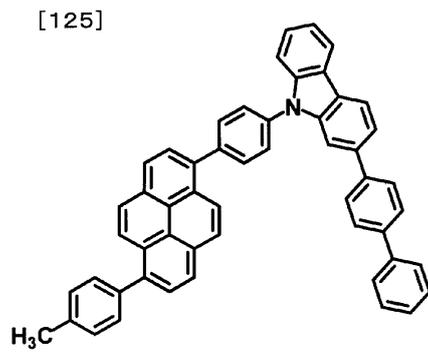
30

【 0 0 6 1 】

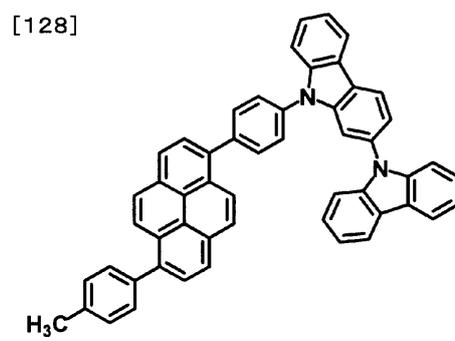
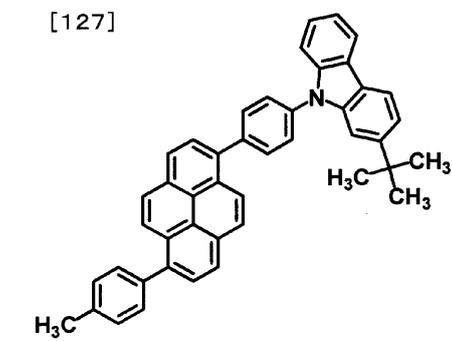
【化 1 9】



10



20

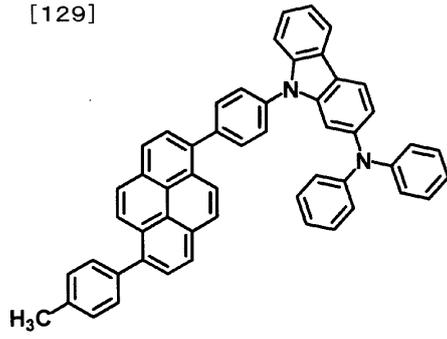


30

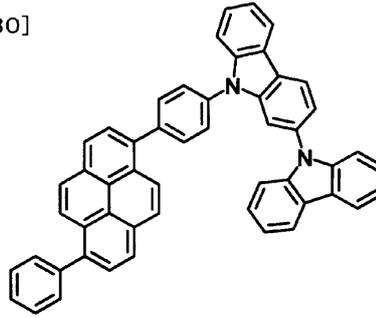
【 0 0 6 2 】

【化 2 0】

[129]

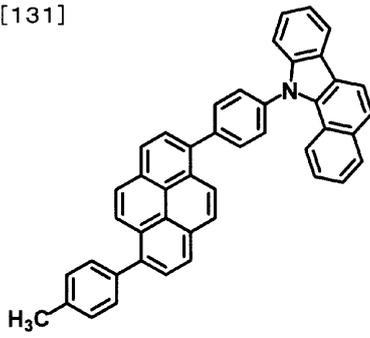


[130]

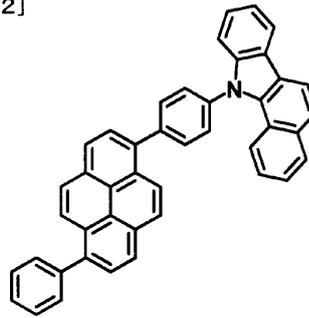


10

[131]

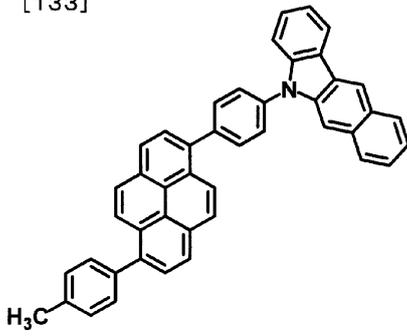


[132]

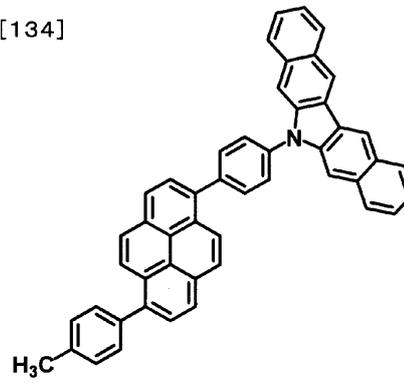


20

[133]



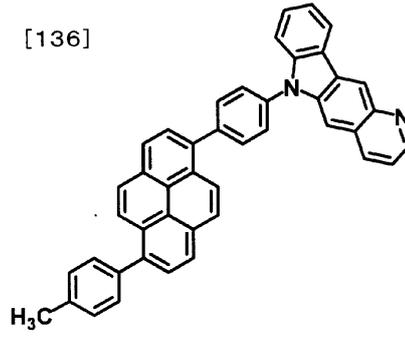
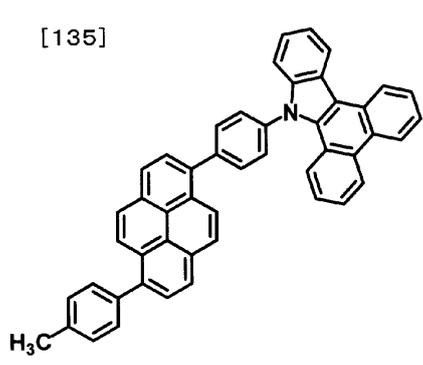
[134]



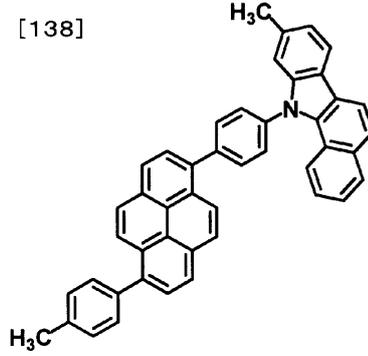
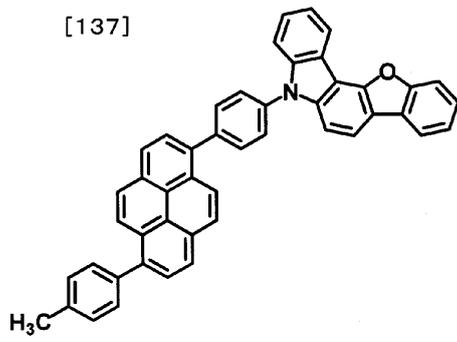
30

【 0 0 6 3 】

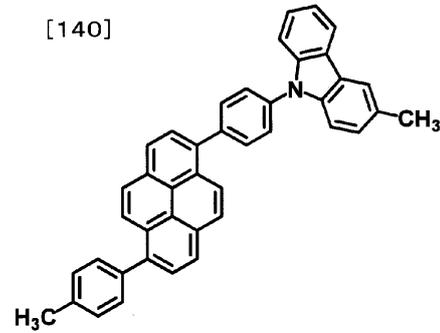
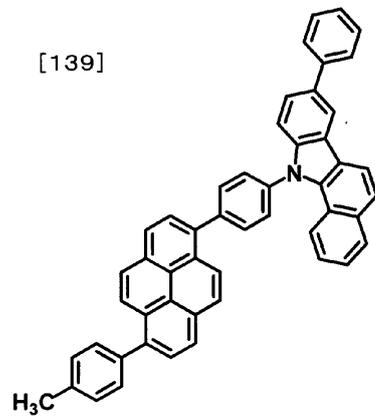
【化 2 1】



10



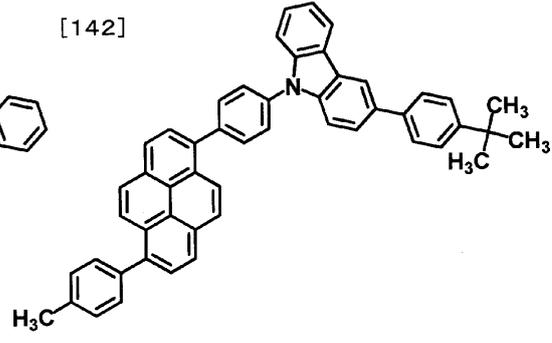
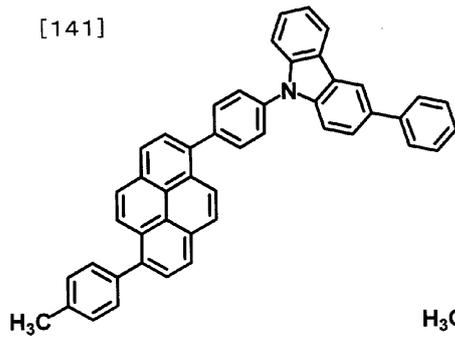
20



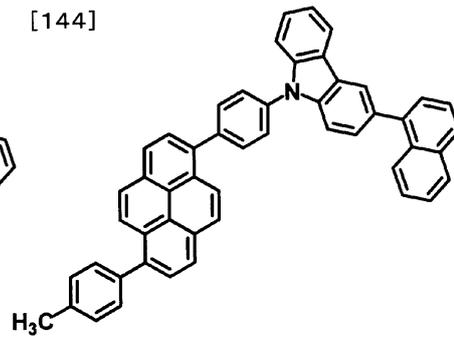
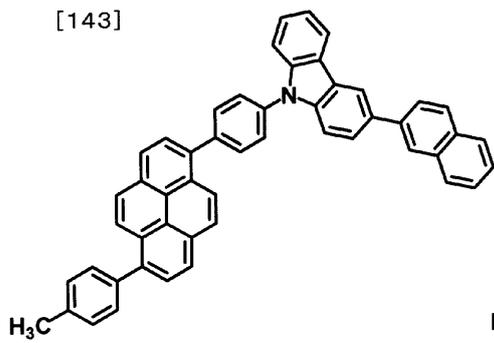
30

【 0 0 6 4 】

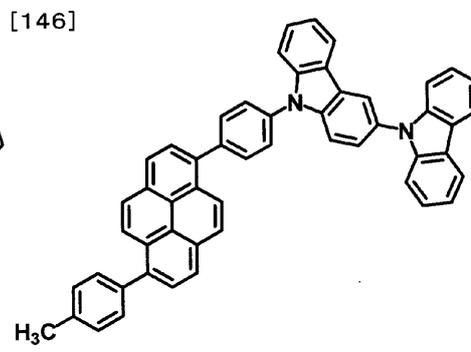
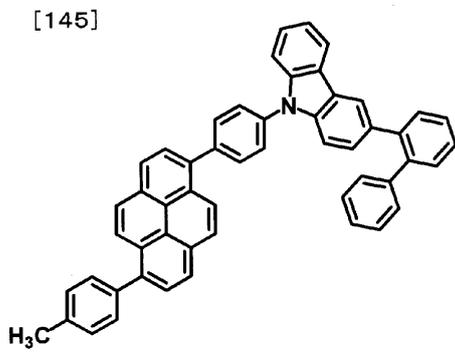
【化 2 2】



10



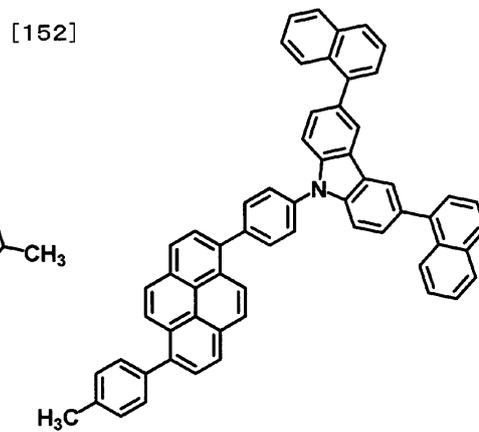
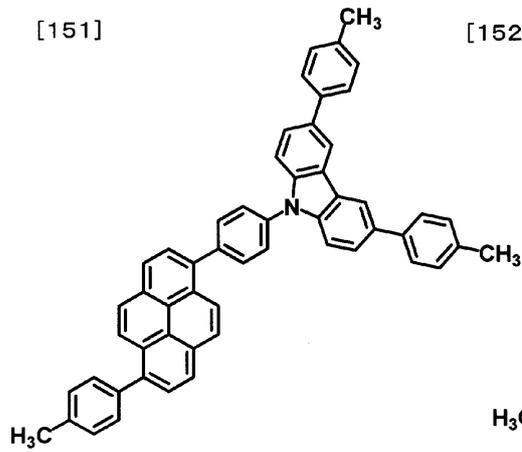
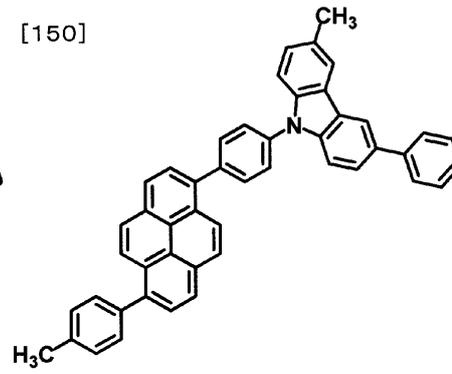
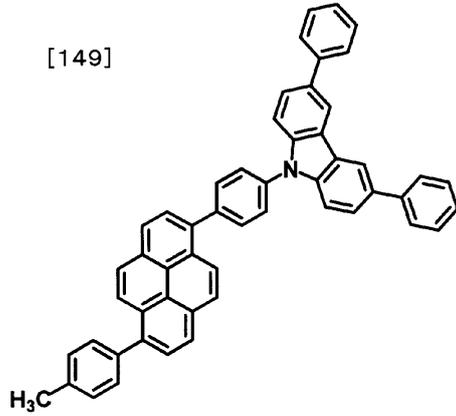
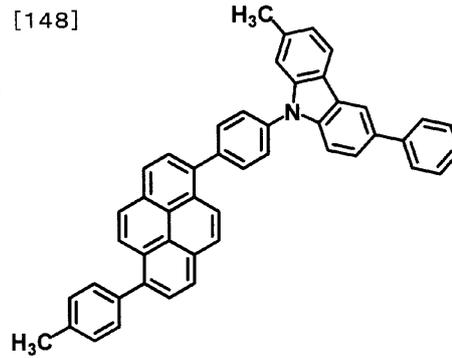
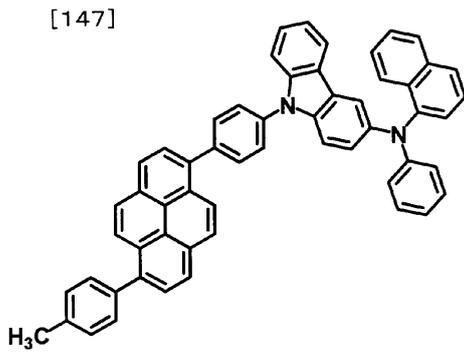
20



30

【 0 0 6 5 】

【化 2 3】



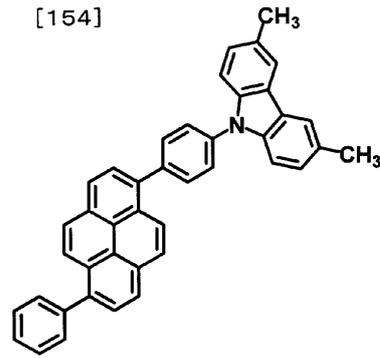
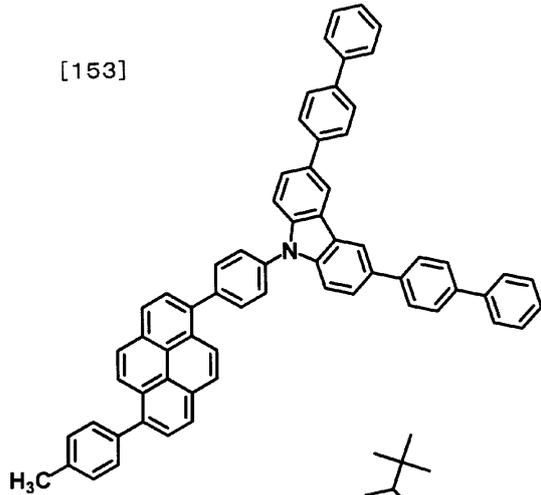
【 0 0 6 6 】

10

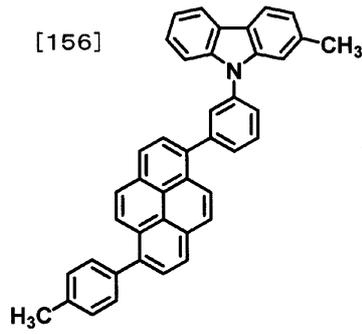
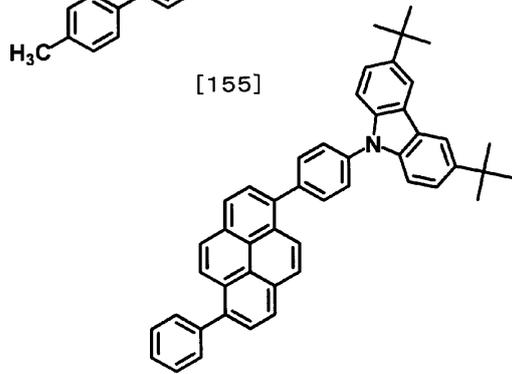
20

30

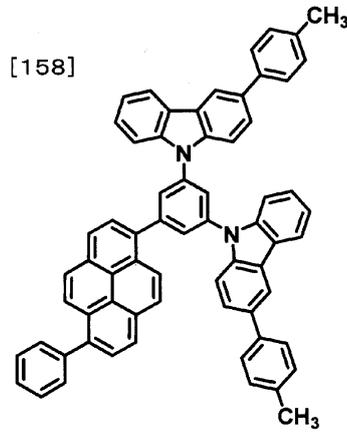
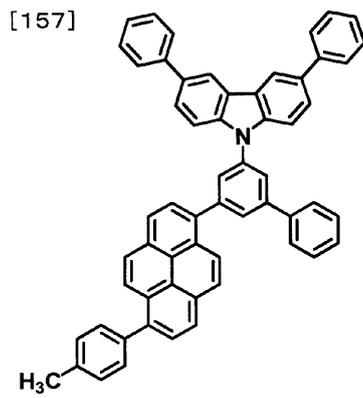
【化 2 4】



10



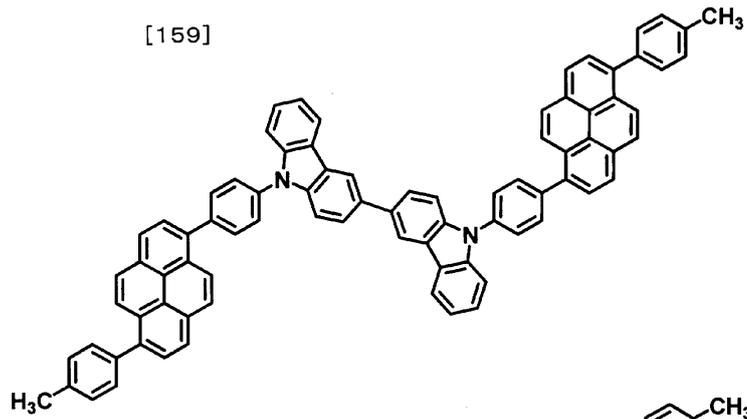
20



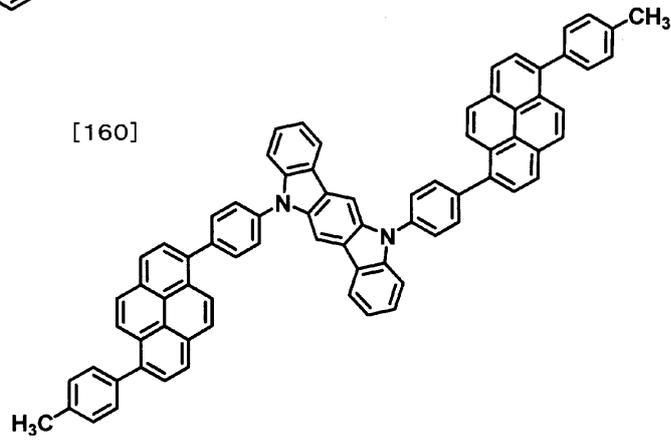
30

【 0 0 6 7 】

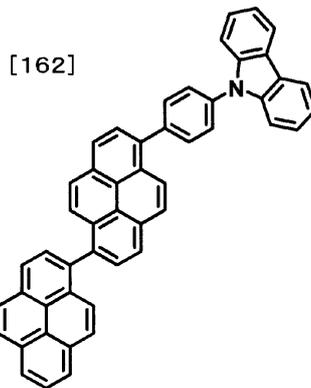
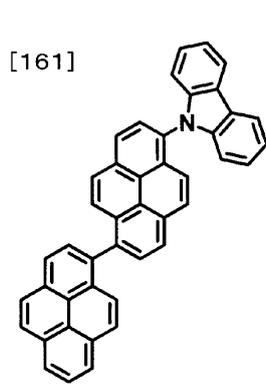
【化 2 5】



10



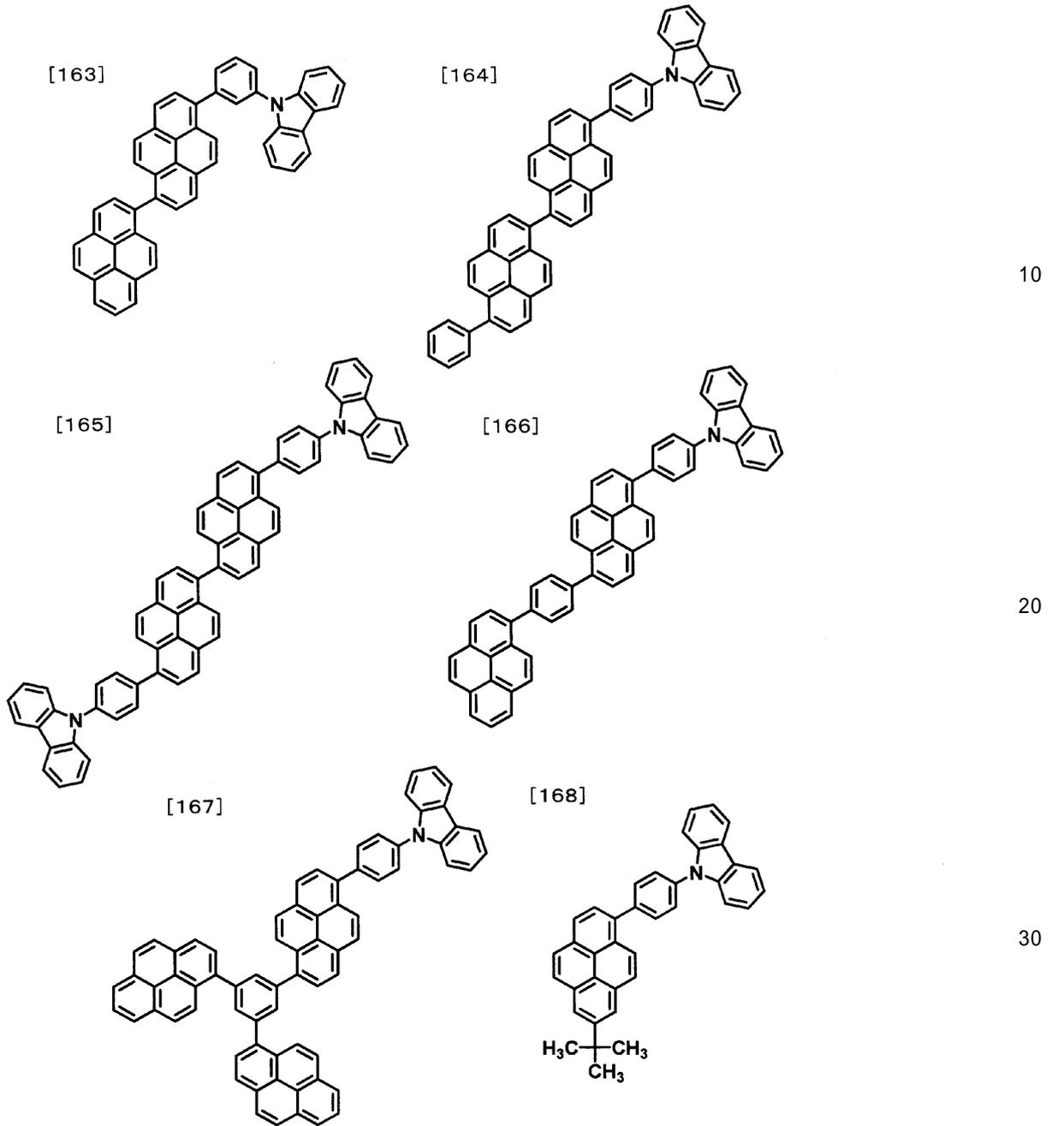
20



30

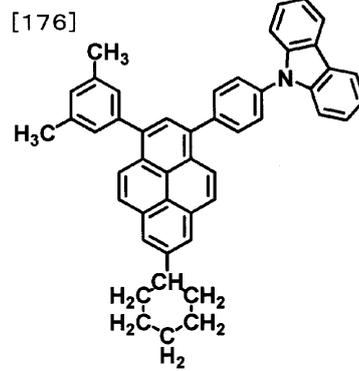
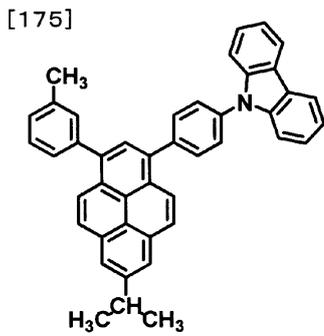
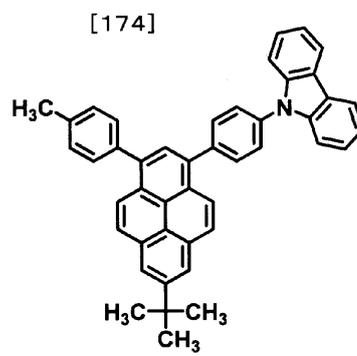
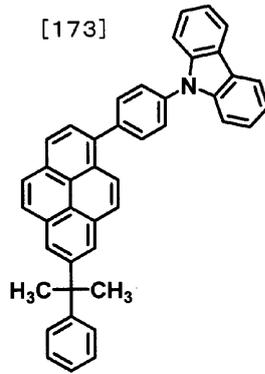
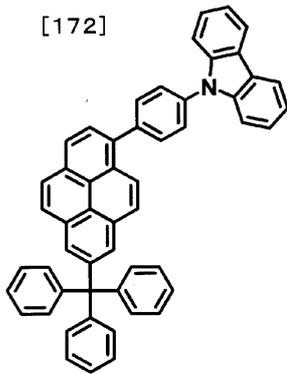
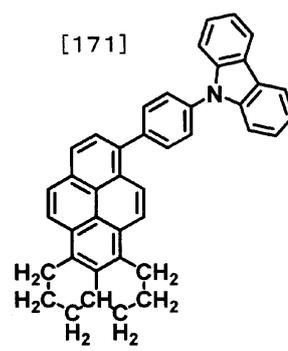
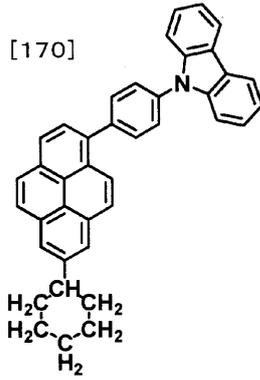
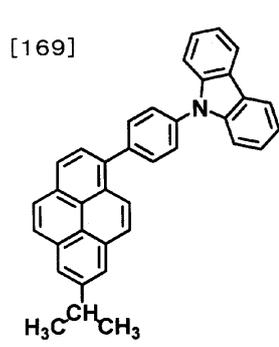
【 0 0 6 8 】

【化 2 6】



【 0 0 6 9 】

【化 2 7】



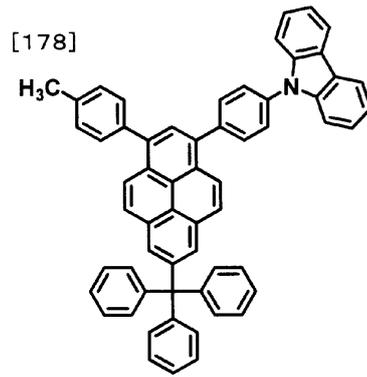
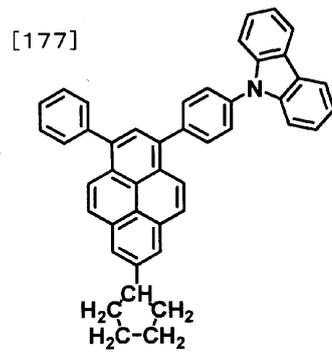
10

20

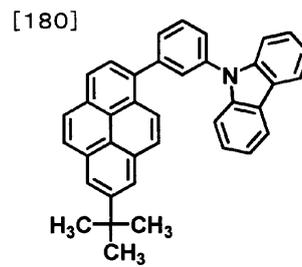
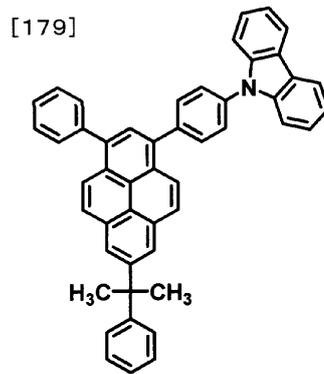
30

【 0 0 7 0 】

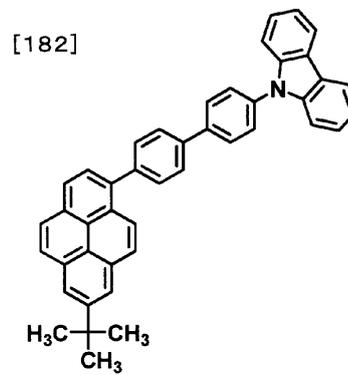
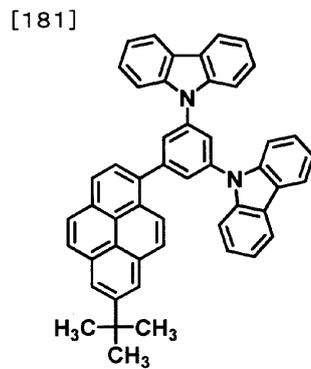
【化 2 8】



10



20

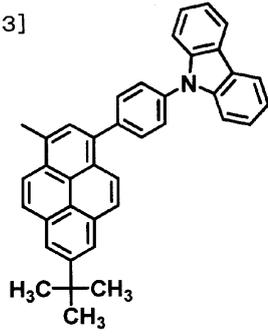


30

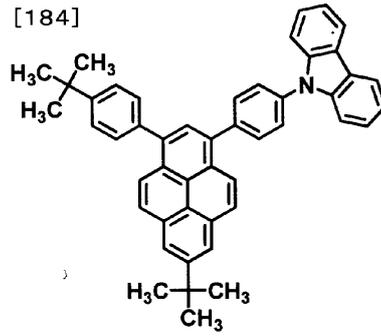
【 0 0 7 1 】

【化 2 9】

[183]

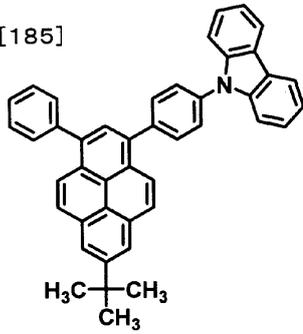


[184]

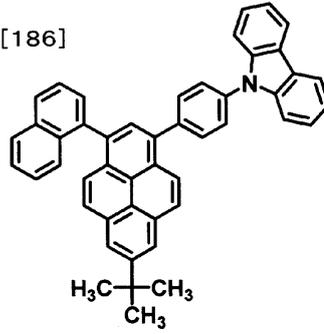


10

[185]

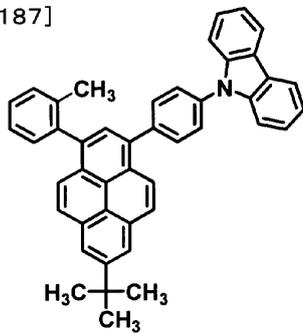


[186]

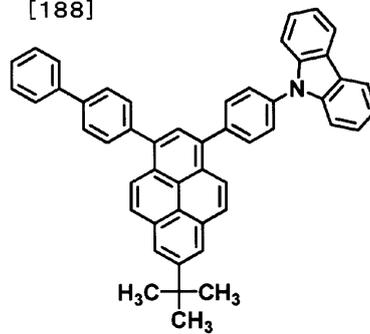


20

[187]



[188]

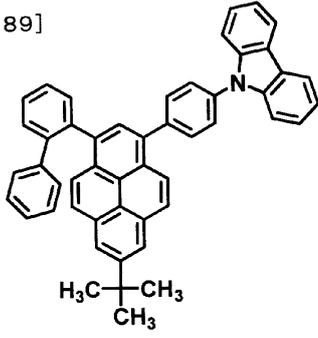


30

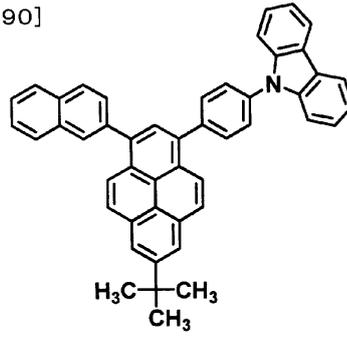
【 0 0 7 2 】

【化 3 0】

[189]

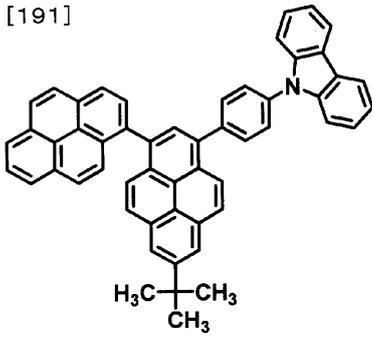


[190]

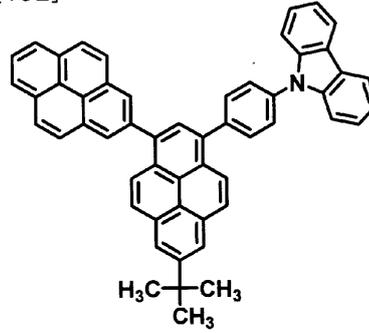


10

[191]

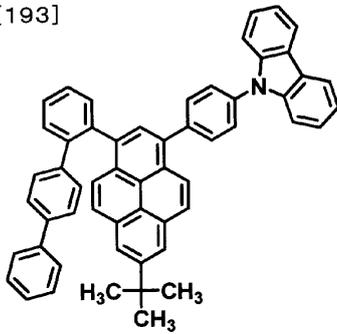


[192]

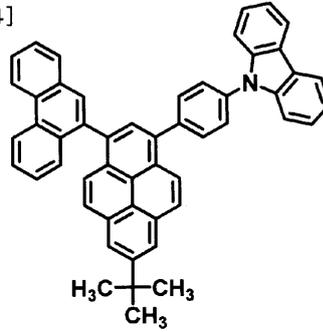


20

[193]



[194]

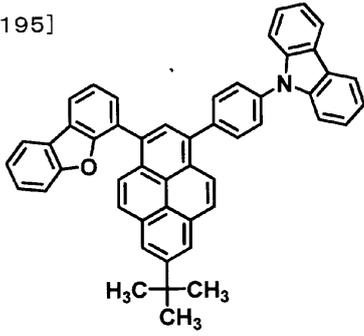


30

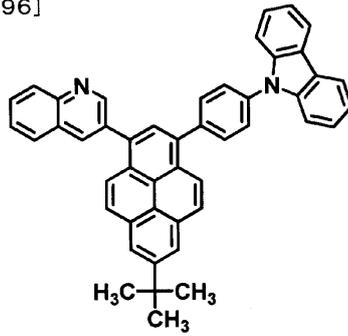
【 0 0 7 3】

【化 3 1】

[195]

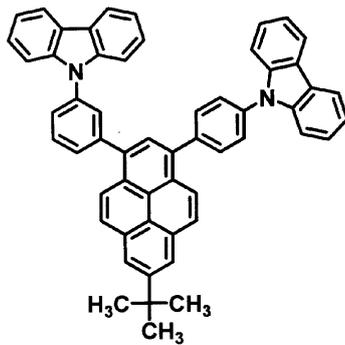


[196]

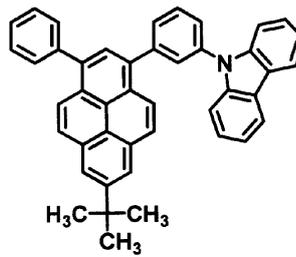


10

[197]

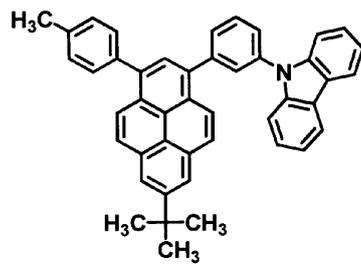


[198]

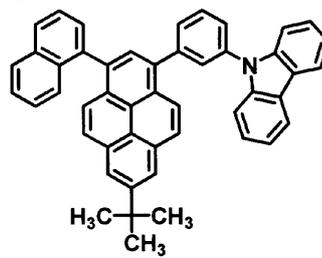


20

[199]



[200]

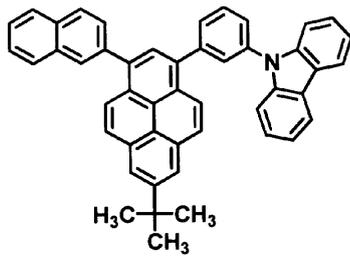


30

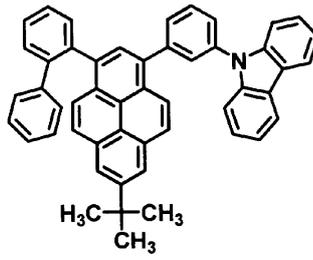
【 0 0 7 4 】

【化 3 2】

[201]

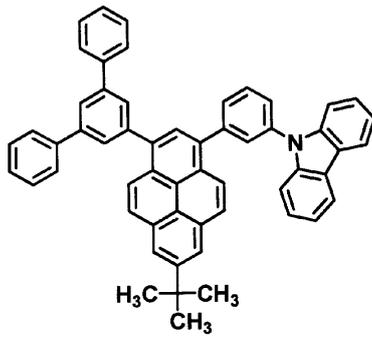


[202]

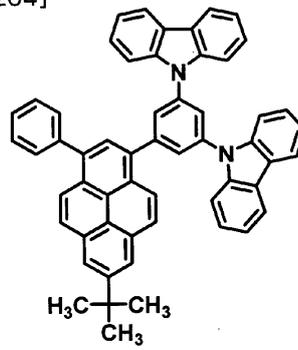


10

[203]

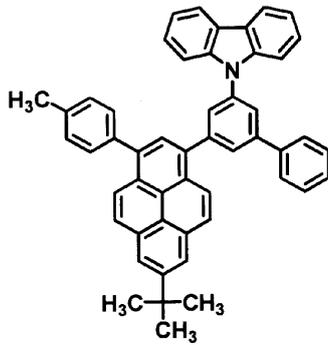


[204]

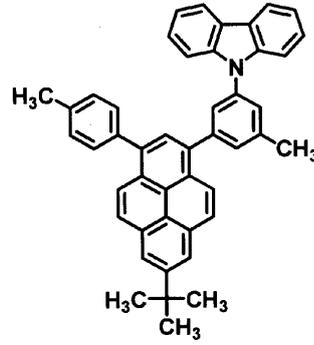


20

[205]



[206]

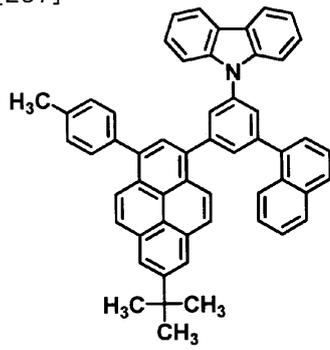


30

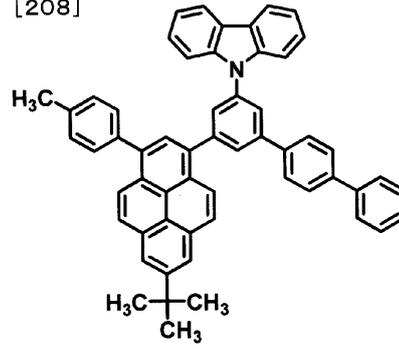
【 0 0 7 5 】

【化 3 3】

[207]

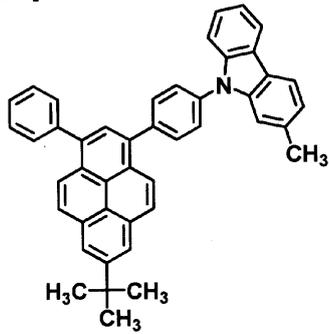


[208]

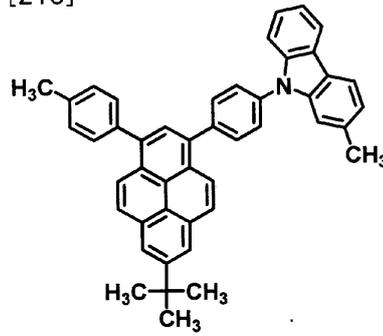


10

[209]

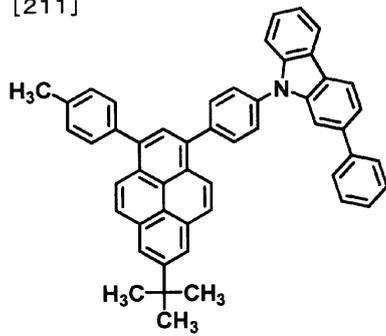


[210]

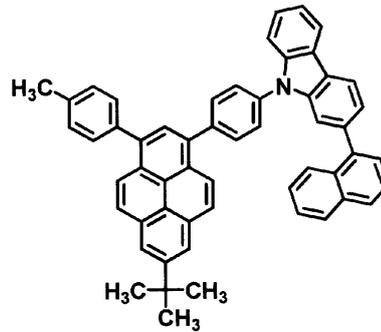


20

[211]



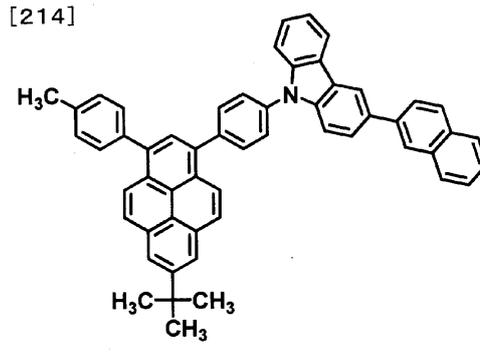
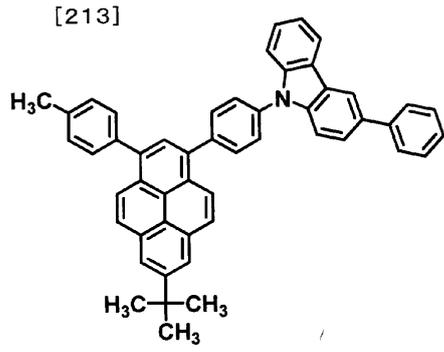
[212]



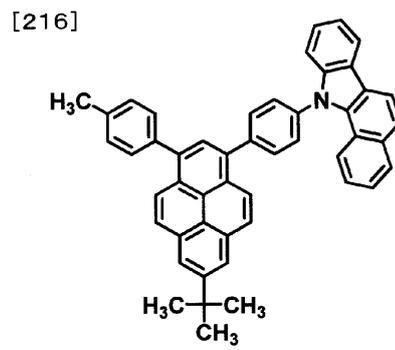
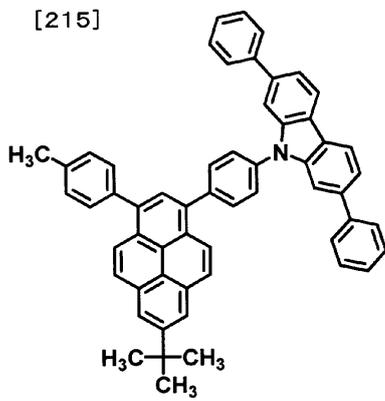
30

【 0 0 7 6 】

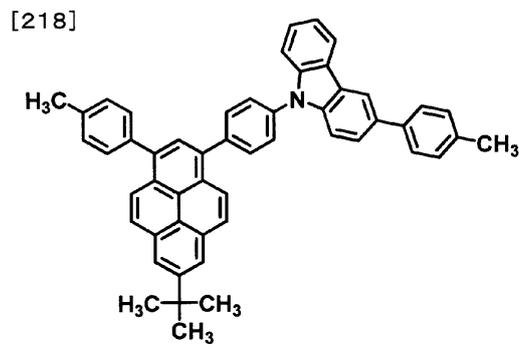
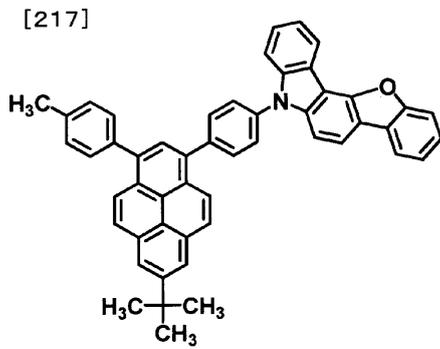
【化 3 4】



10



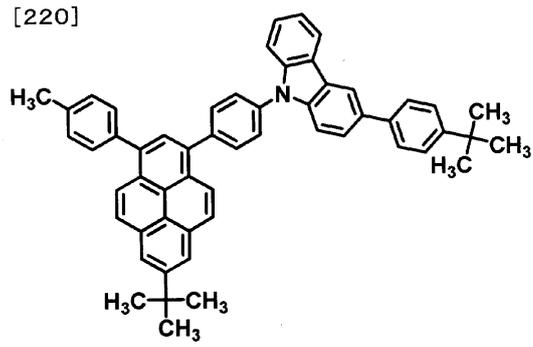
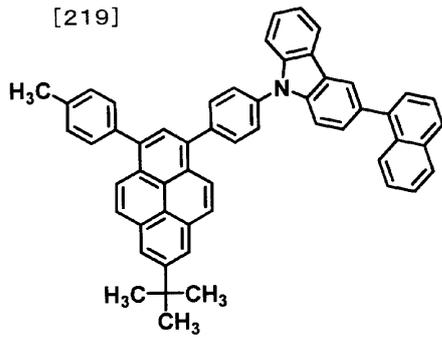
20



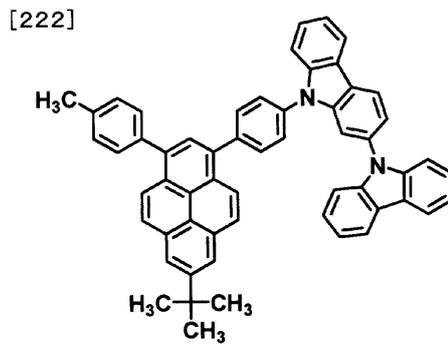
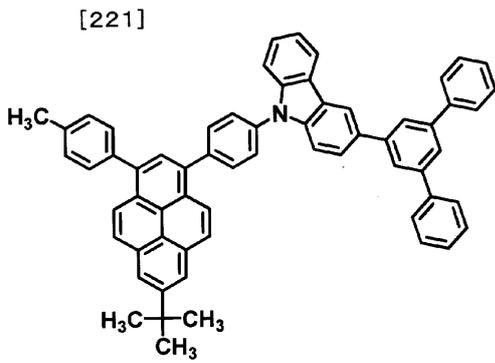
30

【 0 0 7 7 】

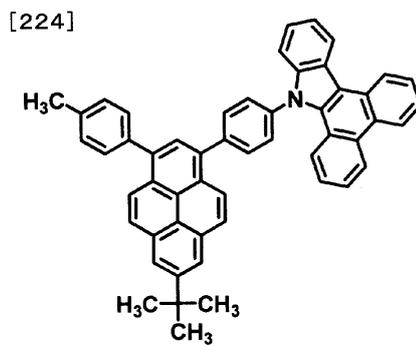
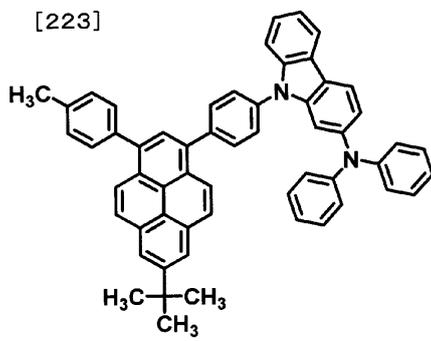
【化 3 5】



10



20

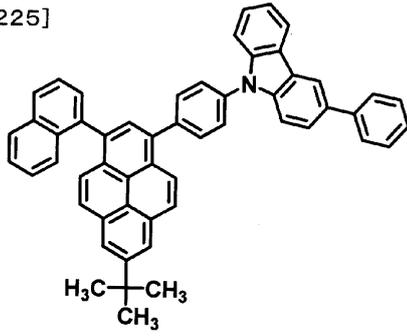


30

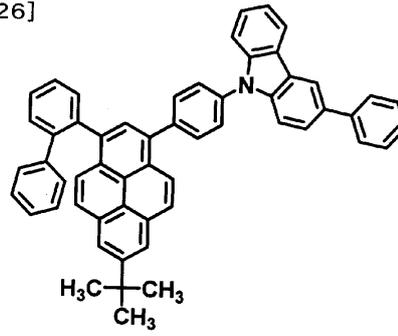
【 0 0 7 8 】

【化 3 6】

[225]

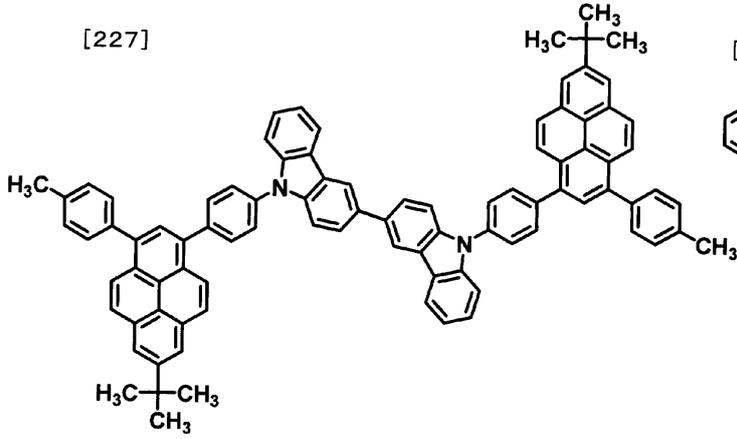


[226]

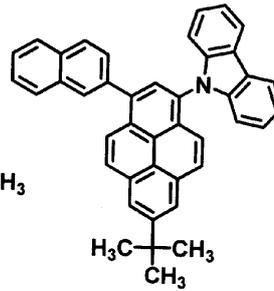


10

[227]

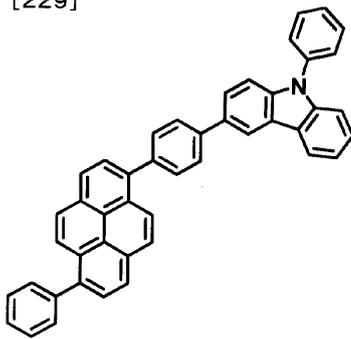


[228]

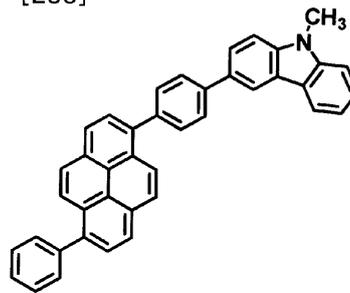


20

[229]



[230]

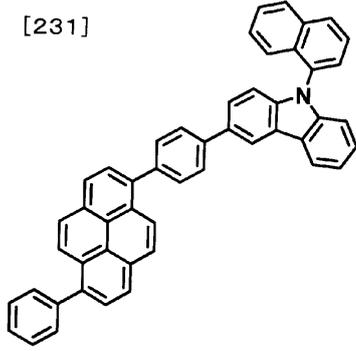


30

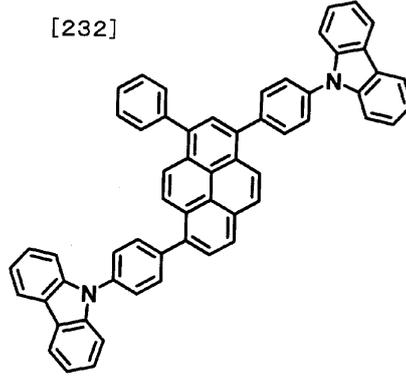
【 0 0 7 9 】

【化 3 7】

[231]

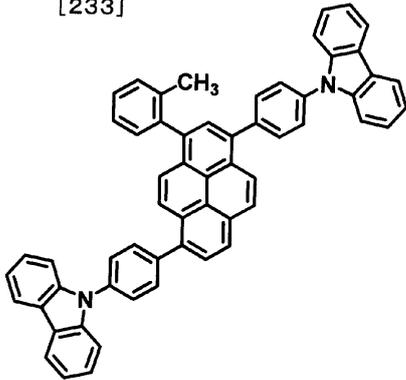


[232]

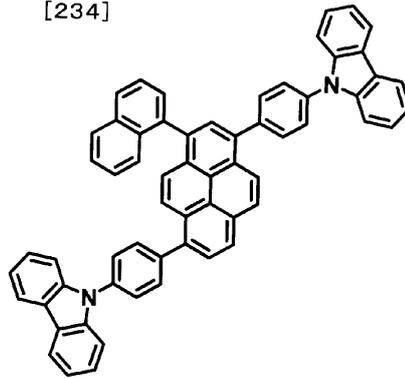


10

[233]

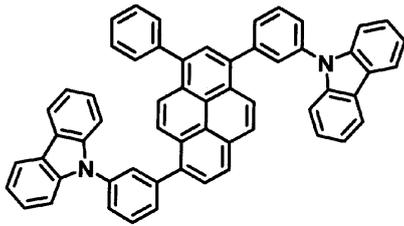


[234]

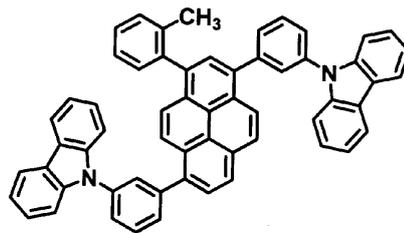


20

[235]



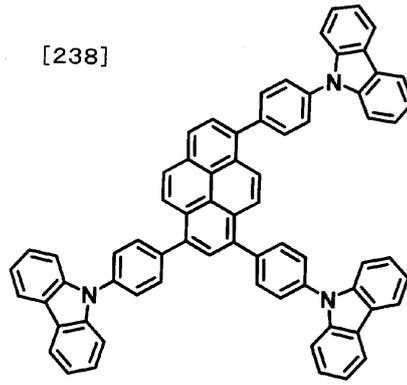
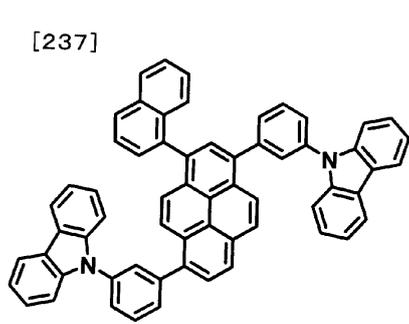
[236]



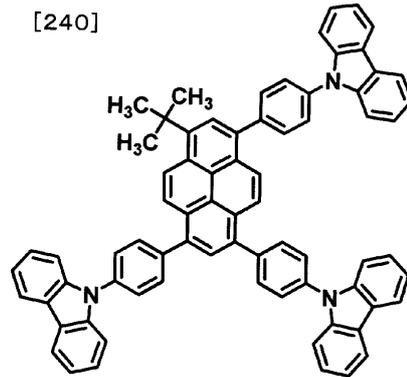
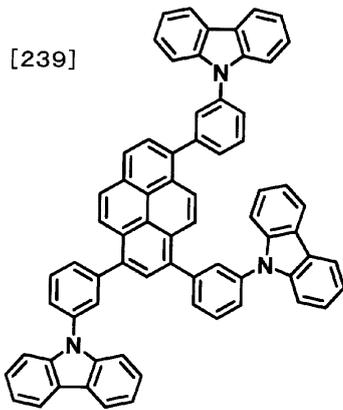
30

【 0 0 8 0 】

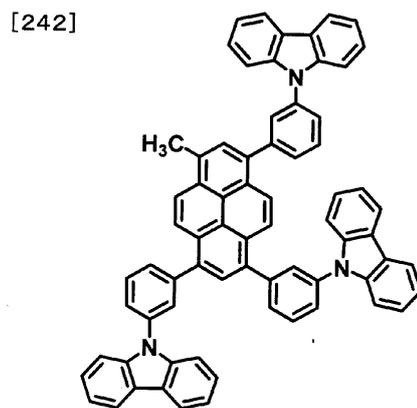
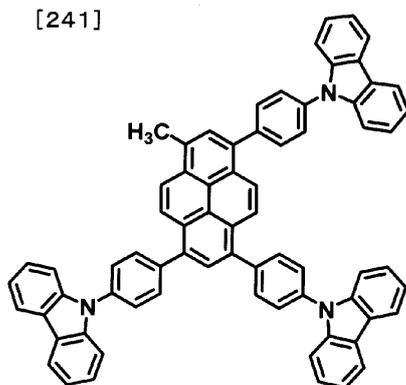
【化 3 8】



10



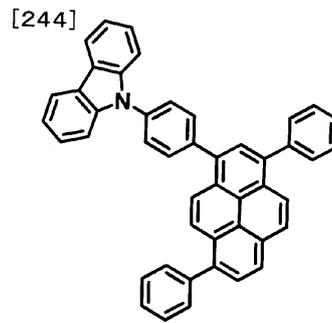
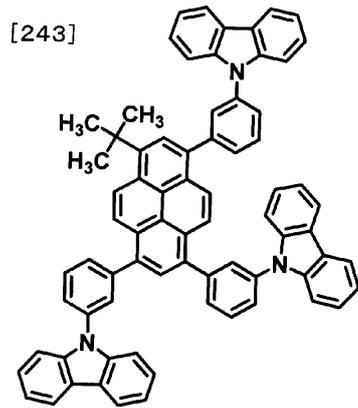
20



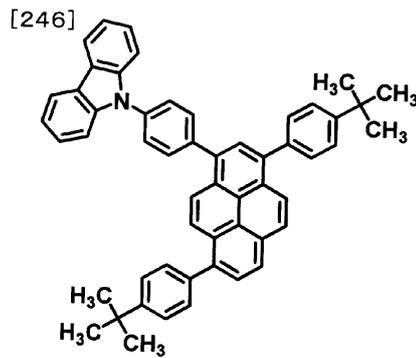
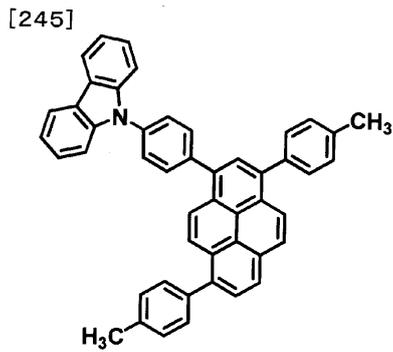
30

【 0 0 8 1】

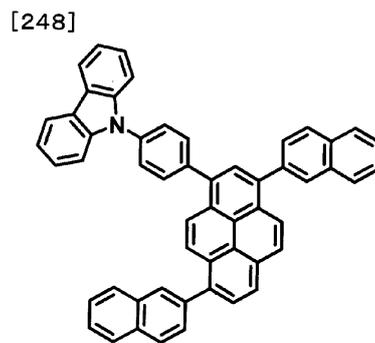
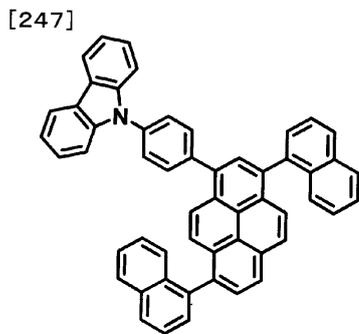
【化 3 9】



10



20

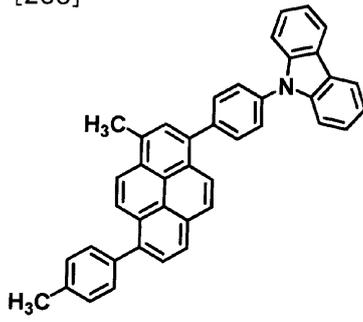


30

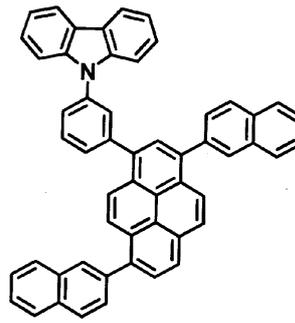
【 0 0 8 2 】

【化 4 1】

[255]

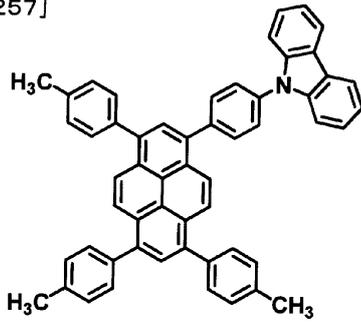


[256]

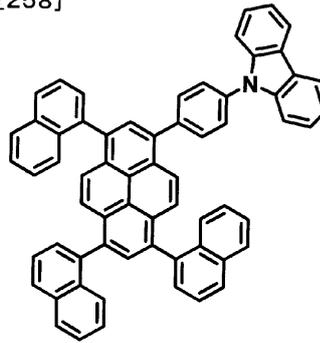


10

[257]

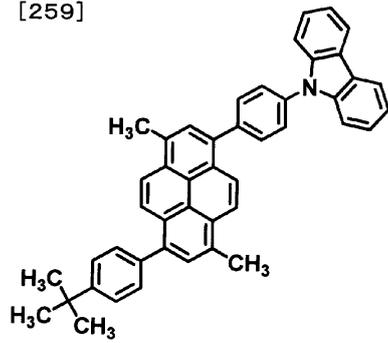


[258]

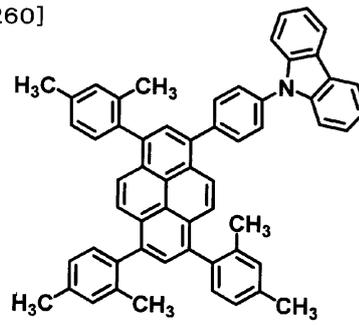


20

[259]



[260]

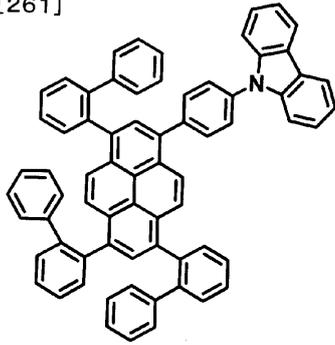


30

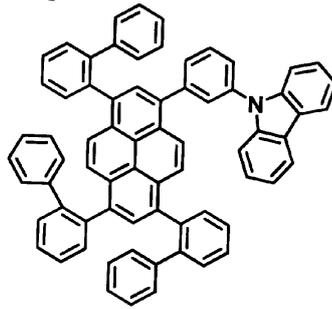
【 0 0 8 4 】

【化 4 2】

[261]

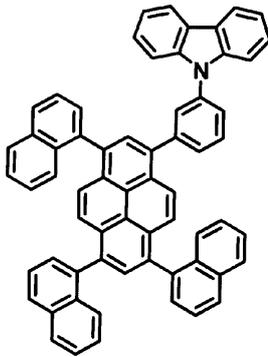


[262]

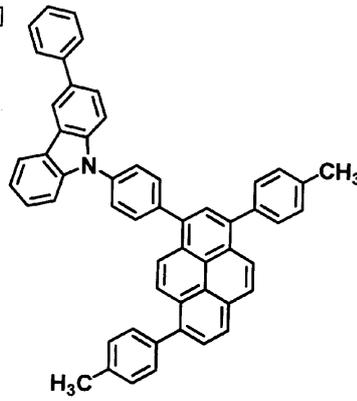


10

[263]

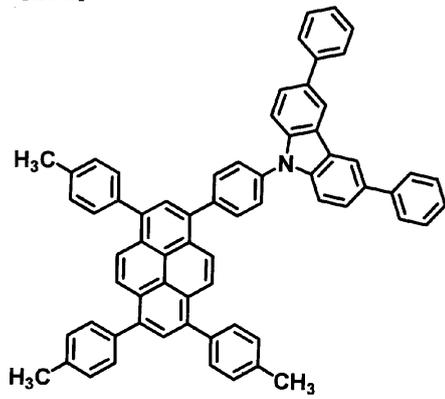


[264]

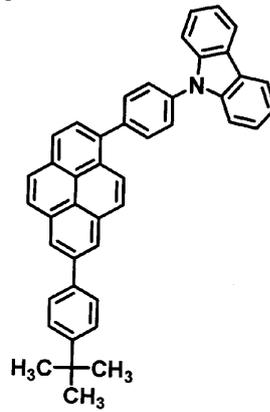


20

[265]



[266]

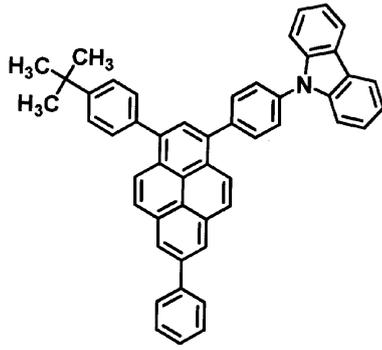


30

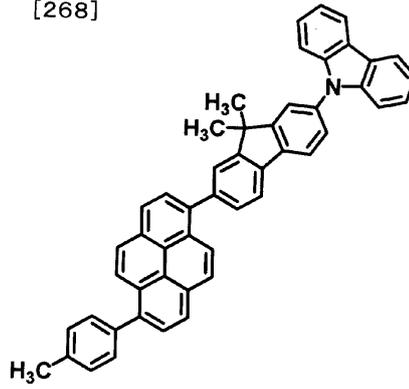
【 0 0 8 5 】

【化 4 3】

[267]

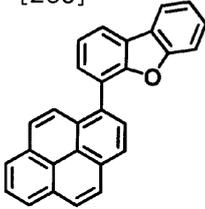


[268]

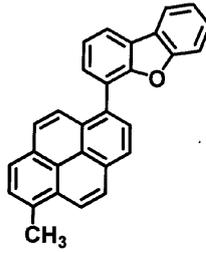


10

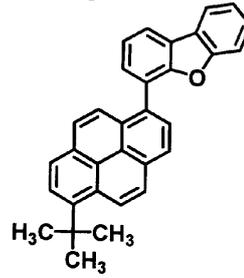
[269]



[270]

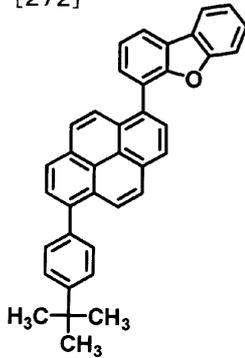


[271]

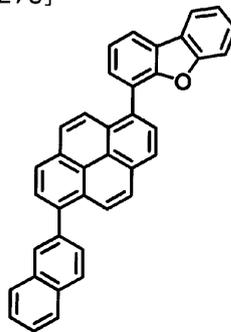


20

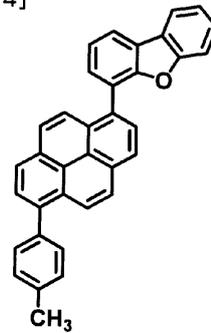
[272]



[273]



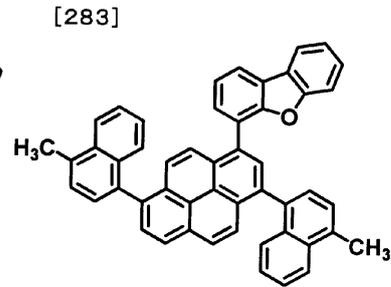
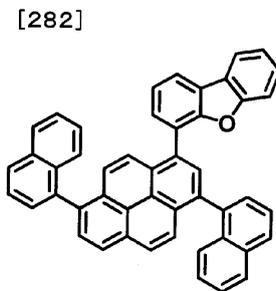
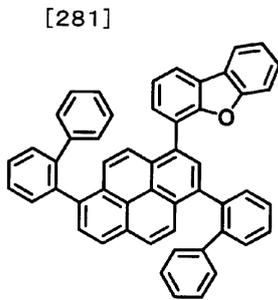
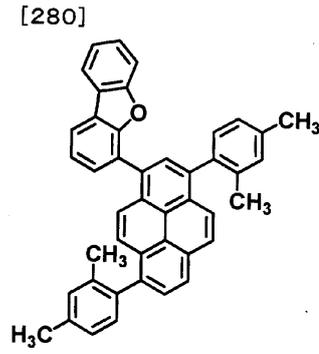
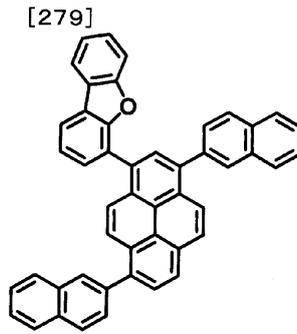
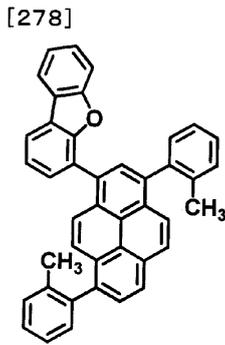
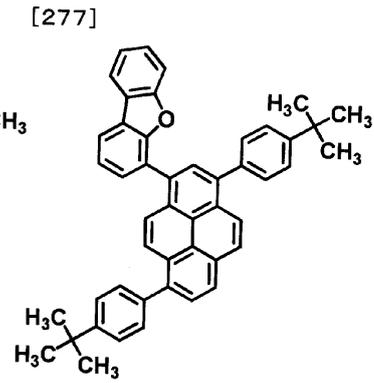
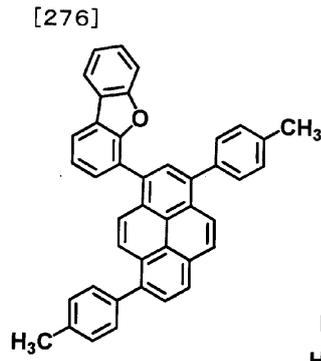
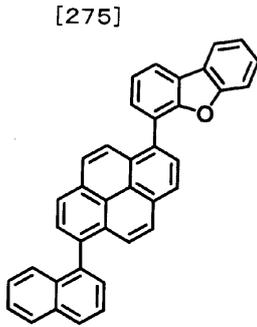
[274]



30

【 0 0 8 6 】

【化 4 4】



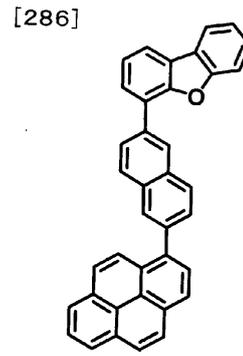
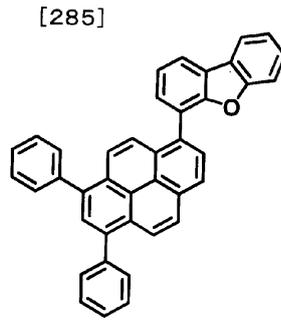
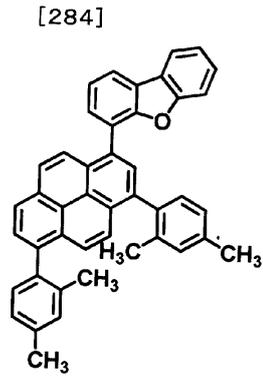
10

20

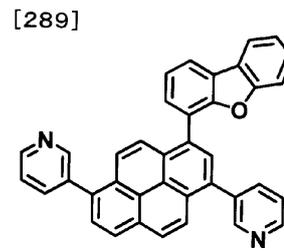
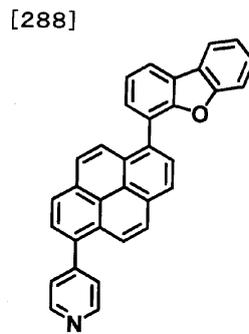
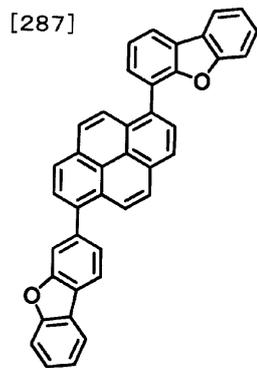
30

【 0 0 8 7 】

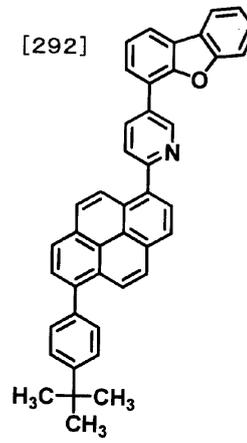
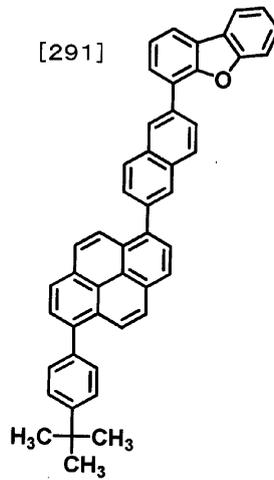
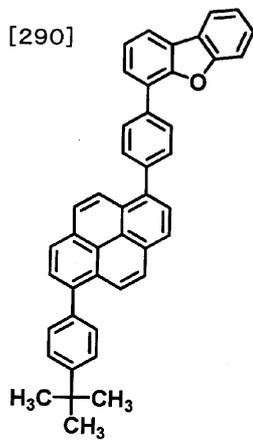
【化 4 5】



10



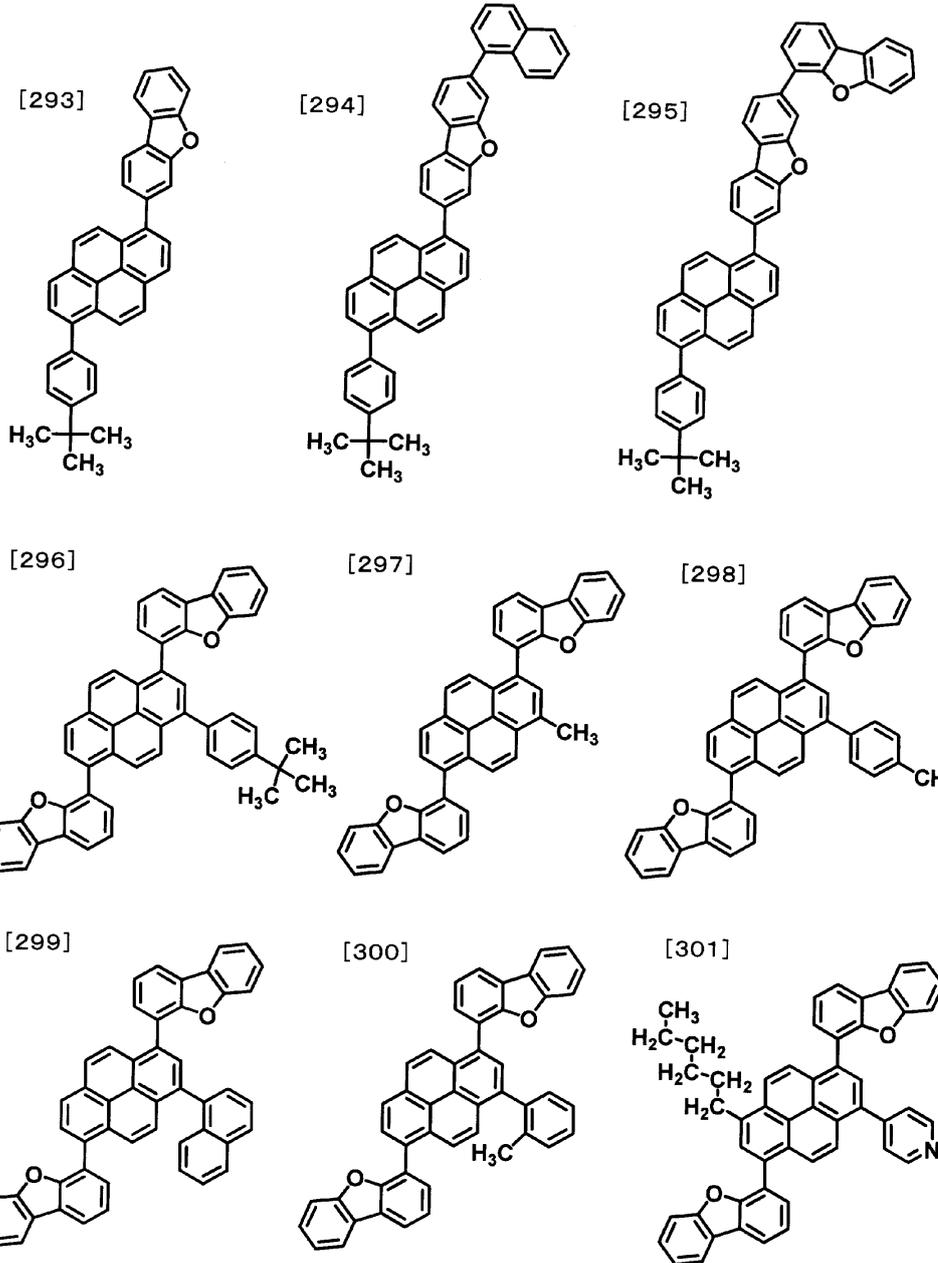
20



30

【 0 0 8 8 】

【化 4 6】



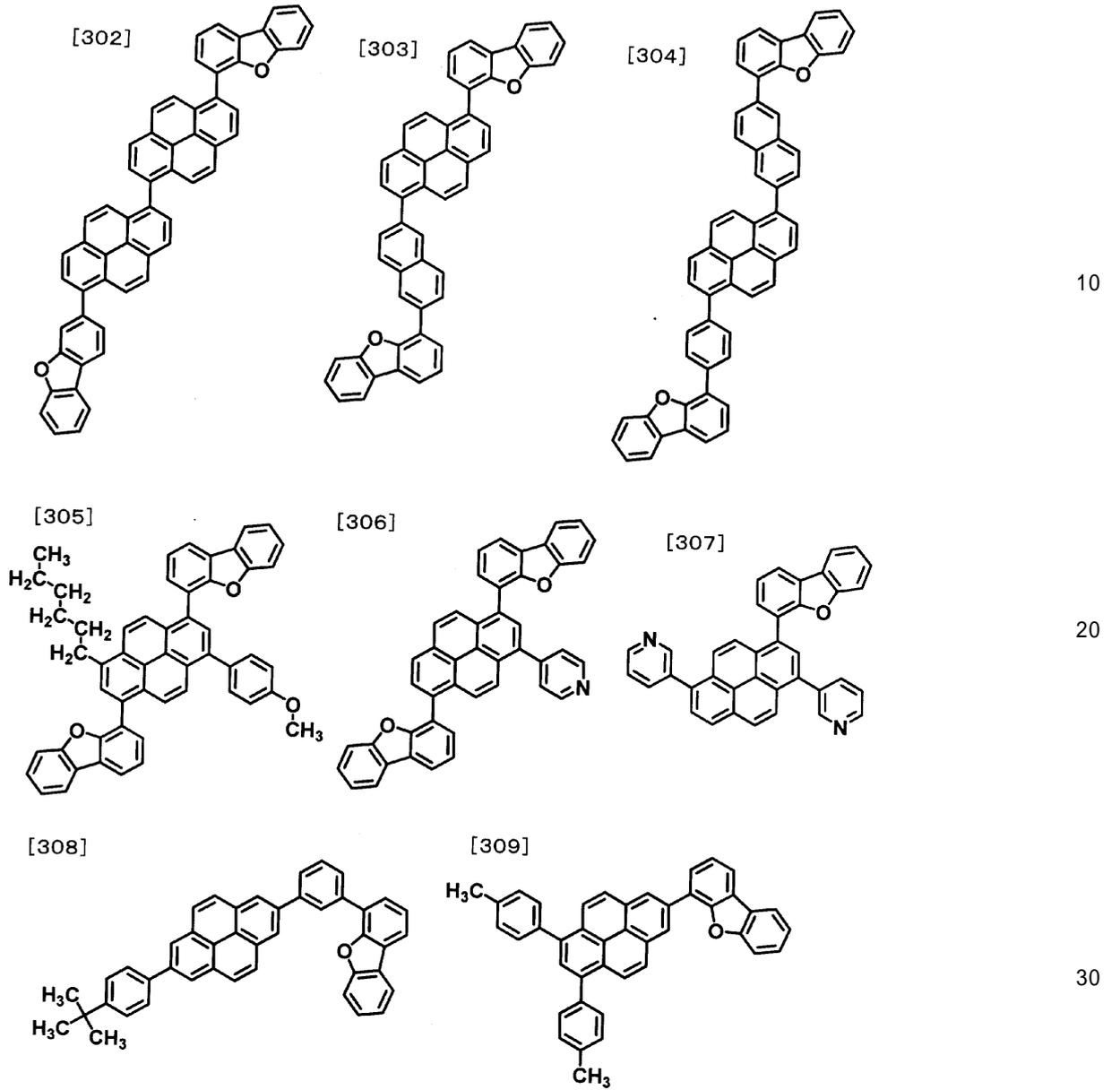
10

20

30

【 0 0 8 9 】

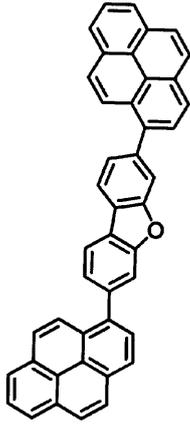
【化 4 7】



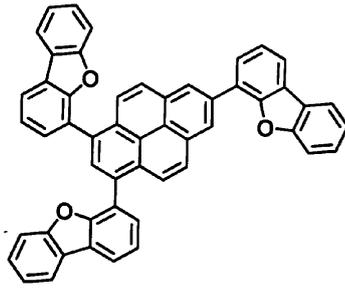
【 0 0 9 0 】

【化 4 8】

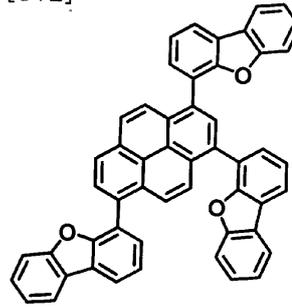
[310]



[311]

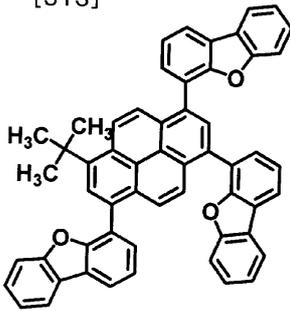


[312]

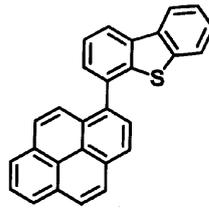


10

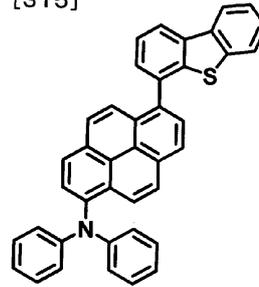
[313]



[314]

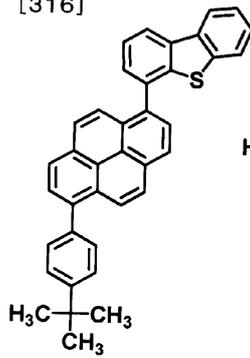


[315]

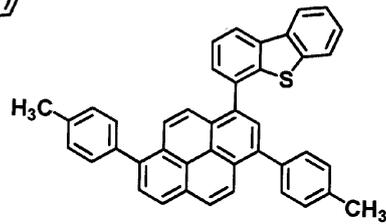


20

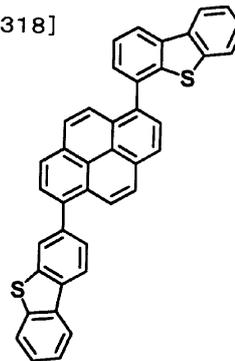
[316]



[317]



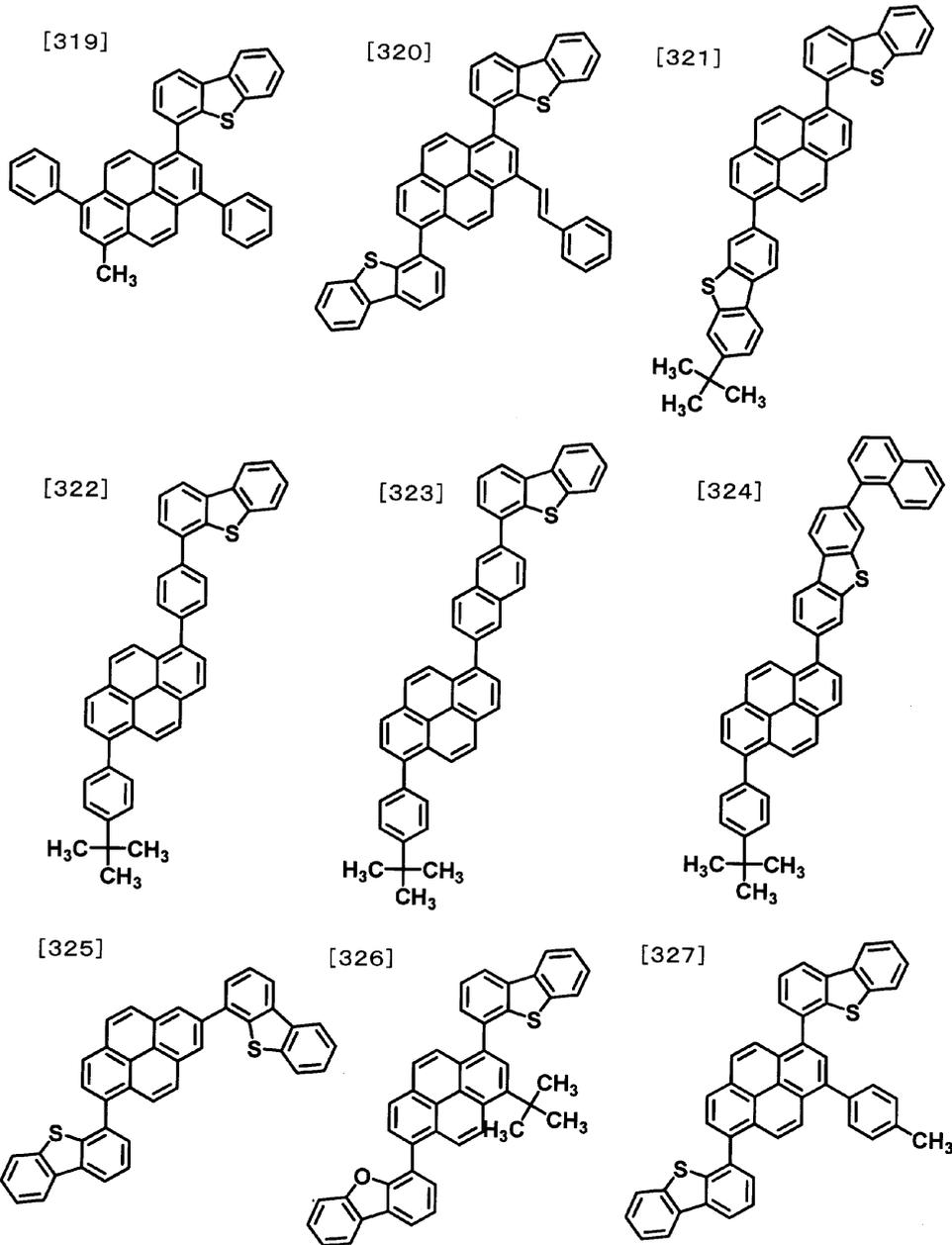
[318]



30

【 0 0 9 1 】

【化 4 9】



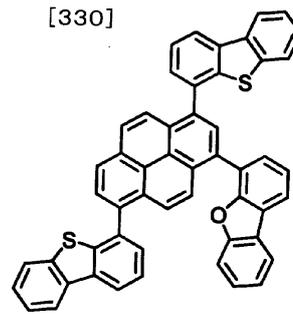
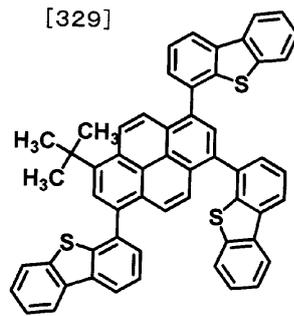
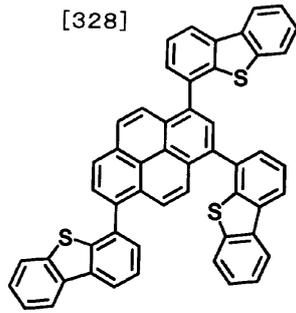
10

20

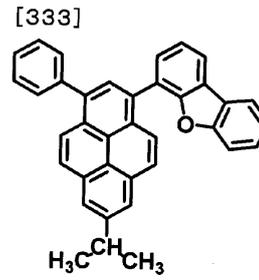
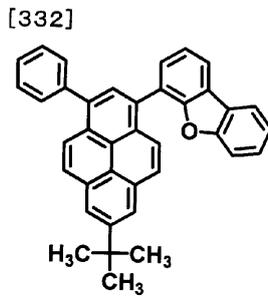
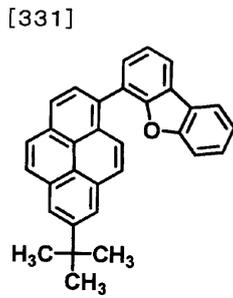
30

【 0 0 9 2 】

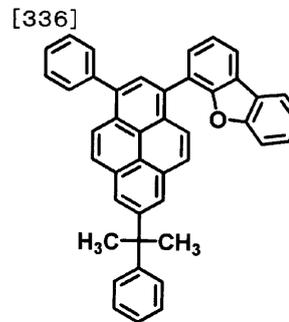
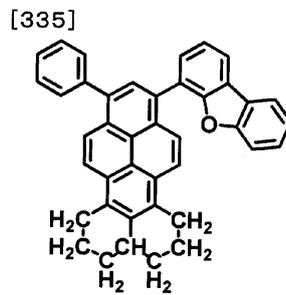
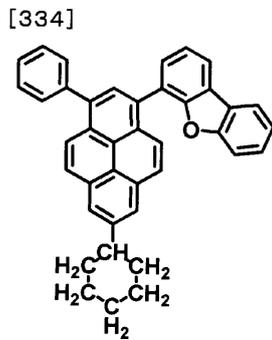
【化50】



10



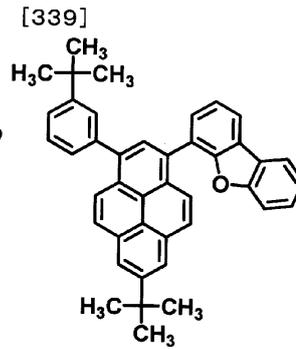
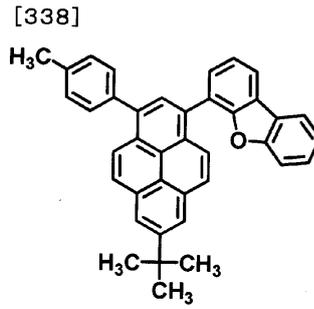
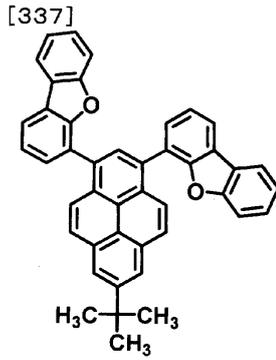
20



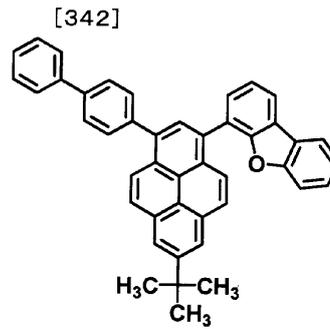
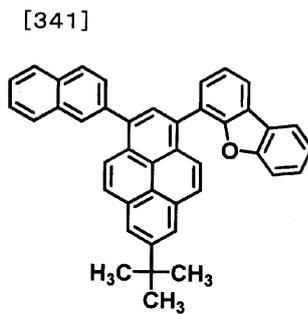
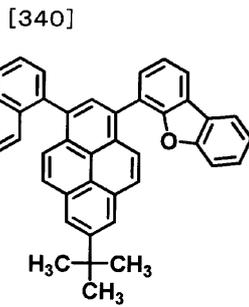
30

【0093】

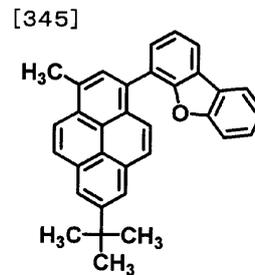
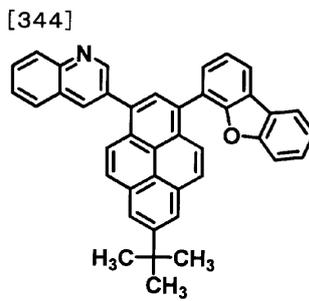
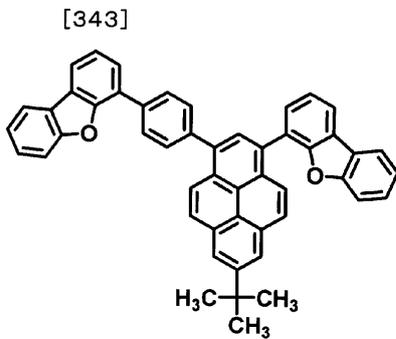
【化 5 1】



10



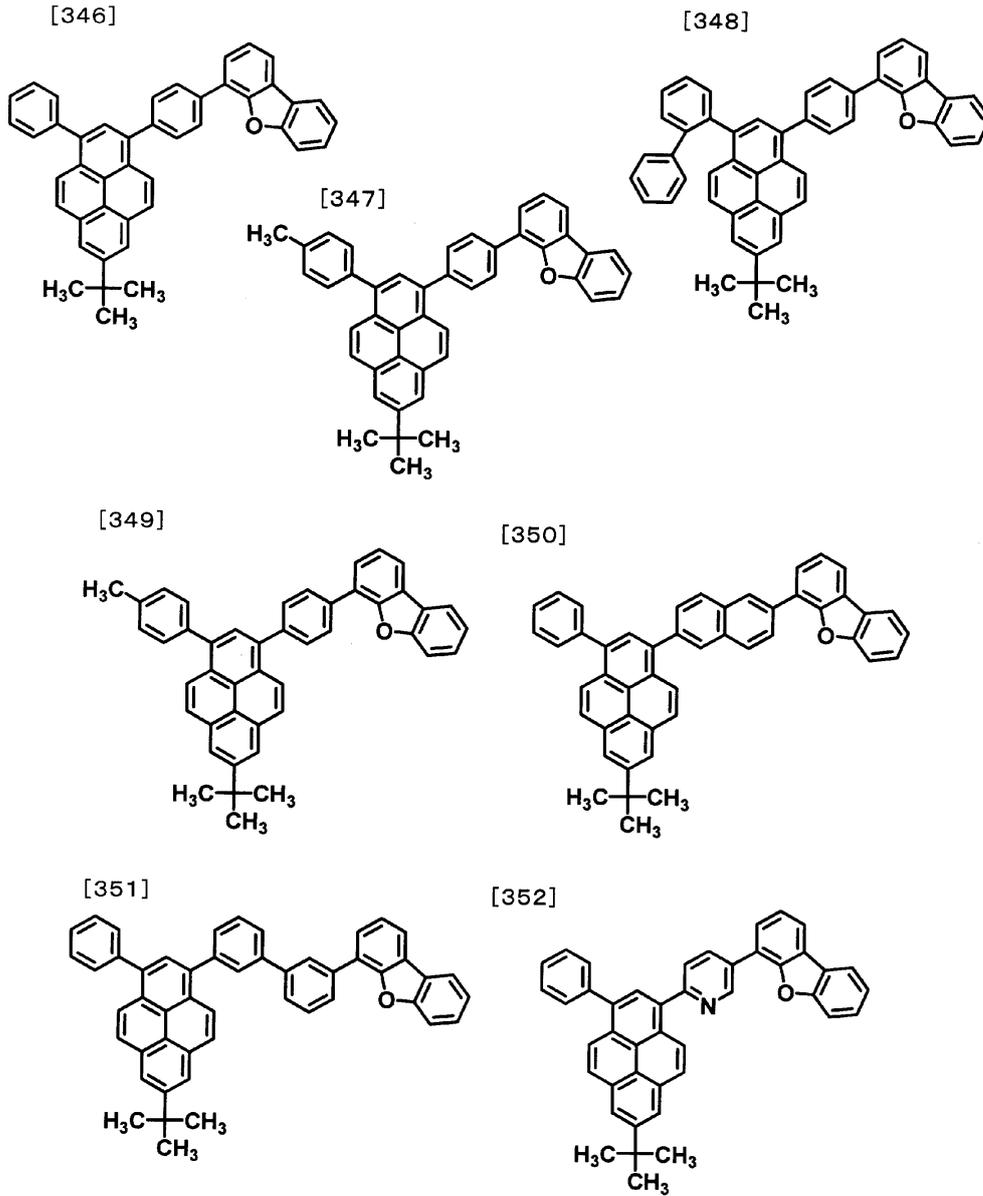
20



30

【 0 0 9 4 】

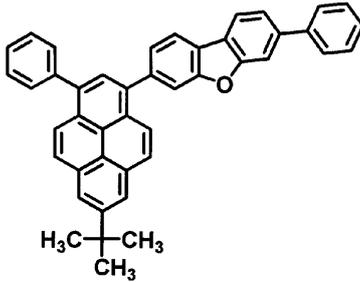
【化 5 2】



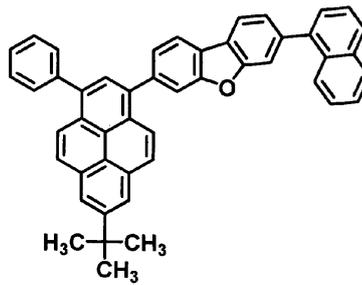
【 0 0 9 5 】

【化53】

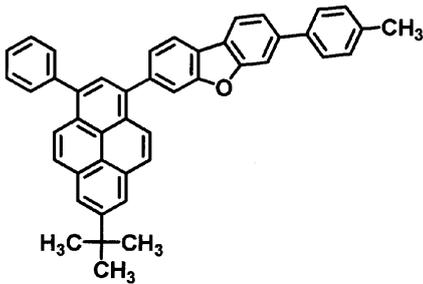
[353]



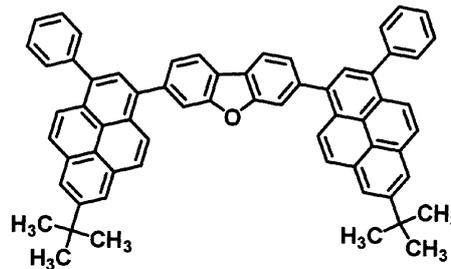
[354]



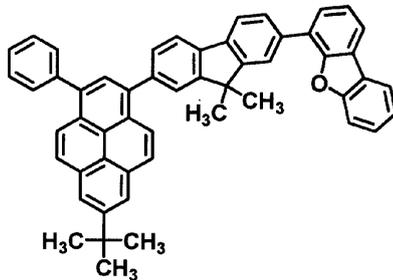
[355]



[356]



[357]



10

20

30

【0096】

一般式(1)で表されるピレン化合物の合成には、公知の方法を使用することができる。ピレン骨格へ、カルバゾリル基を導入する方法は、例えば、パラジウムやニッケル触媒下でのハロゲン化ピレン誘導体とカルバゾールまたはカルバゾリルアール金属錯体とのカップリング反応を用いる方法、パラジウムやニッケル触媒下でのピレニル金属錯体とハロゲン化カルバゾール誘導体とのカップリング反応を用いる方法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ピレン骨格へ、ジベンゾフラニル基またはジベンゾチオフェニル基を導入する方法は、例えば、パラジウムやニッケル触媒下でのハロゲン化ピレン誘導体とジベンゾフラニル金属錯体またはジベンゾチオフェニル金属錯体とのカップリング反応を用いる方法、パラジウムやニッケル触媒下でのピレニル金属錯体とハロゲン化ジベンゾフラン誘導体またはハロゲン化ジベンゾチオフェン誘導体とのカップリング反応を用いる方法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0097】

次に、本発明における発光素子の実施形態について例をあげて詳細に説明する。本発明の発光素子は、陽極、陰極、および該陽極と該陰極の間に存在する有機層を有し、該有機層は少なくとも発光層を含み、該発光層が電気エネルギーにより発光する。

【0098】

有機層は、発光層のみからなる構成の他に、1)正孔輸送層/発光層/電子輸送層および、2)発光層/電子輸送層、3)正孔輸送層/発光層などの積層構成が挙げられる。また、上記各層は、それぞれ単一層、複数層のいずれでもよい。正孔輸送層および電子輸送

50

層が複数層をからなる場合、電極に接する側の層をそれぞれ正孔注入層および電子注入層と呼ぶことがあるが、以下の説明では正孔注入材料は正孔輸送材料に、電子注入材料は電子輸送材料にそれぞれ含まれる。

【0099】

本発明の発光素子は、有機層が一般式(1)で表されるピレン化合物を含む本発明の発光素子材料により形成される。発光素子材料とは、自ら発光するもの、およびその発光を助けるもののいずれかに該当し、発光に関与している化合物を指すものであり、具体的には、正孔輸送材料、発光材料および電子輸送材料などが該当する。

【0100】

本発明の発光素子材料は、正孔輸送材料や電子輸送材料として用いてもよいが、高い発光性能を有することから発光材料として好適に用いられる。また、本発明の発光素子材料は、青色領域に強い発光を示すことから、青色発光材料として好適に用いられるが、緑色～赤色発光素子や白色発光素子用の材料としても用いることができる。

10

【0101】

陽極は、正孔を有機層に効率よく注入できる材料であれば特に限定されないが、比較的仕事関数の大きい材料を用いるのが好ましい。陽極の材料としては、例えば、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロールおよびポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが挙げられる。これらの電極材料は、単独で用いてもよいが、複数の材料を積層または混合して用いてもよい。

20

【0102】

陽極の抵抗は、発光素子の発光に十分な電流が供給できればよく、発光素子の消費電力の点からは低抵抗であることが望ましい。例えば、抵抗が300 / 以下であれば電極として機能するが、現在では10 / 程度のITO基板の供給も可能になっていることから、100 / 以下の低抵抗品を使用することが特に望ましい。陽極の厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶことができるが、通常100～300nmの間で用いられることが多い。

【0103】

また、発光素子の機械的強度を保つために、発光素子を基板上に形成することが好ましい。基板は、ソーダガラスや無アルカリガラスなどのガラス基板が好適に用いられる。ガラス基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO₂などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用することもできる。さらに、陽極が安定に機能するのであれば、基板はガラスである必要はなく、例えば、プラスチック基板上に陽極を形成しても良い。陽極の形成方法は、特に制限されず、例えば、電子線ビーム法、スパッタリング法および化学反応法などを用いることができる。

30

【0104】

陰極に用いられる材料は、電子を有機層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウムおよびマグネシウムならびにこれらの合金などが挙げられる。電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためには、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかしながら、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多いため、有機層に微量(真空蒸着の膜厚計表示で1nm以下)のリチウムやマグネシウムをドーピングして安定性の高い電極を得る方法が好ましい例として挙げることができる。また、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能である。さらに、電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウムおよびインジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、シリカ、チタニアおよび窒化ケイ素などの無機

40

50

物、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、炭化水素系高分子化合物などの有機高分子化合物を積層することが、好ましい例として挙げられる。これらの電極の形成方法は、特に制限されず、例えば、抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティングおよびコーティングなどを用いることができる。

【0105】

正孔輸送層は、正孔輸送材料の一種または二種以上を積層または混合する方法、もしくは、正孔輸送材料と高分子結着剤の混合物を用いる方法により形成される。また、正孔輸送材料に塩化鉄(III)のような無機塩を添加して正孔輸送層を形成してもよい。正孔輸送材料は、薄膜を形成でき、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されない。例えば、4,4'-ビス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ピフェニル、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ピフェニル、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などのトリフェニルアミン誘導体、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)などのビスカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、ベンゾフラン誘導体やチオフエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体などの複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリチオフエン、ポリアニリン、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾールおよびポリシランなどが好ましい。

発光層は、ホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであってもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料と積層されていても、ホスト材料中に分散されていても、いずれでもよい。ドーパント材料の量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、ホスト材料とドーパント材料の合計に対して20重量%以下で用いることが好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。ドーピング方法は、ドーパント材料をホスト材料との共蒸着法によって形成してもよいし、ホスト材料とドーパント材料を予め混合してから蒸着しても良い。本発明のピレン化合物はドーパント材料として用いてもよいが、薄膜安定性に優れることから、ホスト材料として好適に用いられる。

【0106】

本発明のピレン化合物のイオン化ポテンシャルは、特に限定されないが、好ましくは4.6 eV以上6.2 eV以下であり、より好ましくは4.8 eV以上6.0 eV以下である。なお、イオン化ポテンシャルの絶対値は測定方法により異なる場合がある。本発明のイオン化ポテンシャルは、大気雰囲気型紫外線光電子分析装置(AC-1、理研機器(株)製)を用いて、ITOガラス基板上に30 nm~100 nmの厚さに蒸着した薄膜を測定した値である。

【0107】

本発明で用いられるホスト材料は、一般式(1)で表されるピレン化合物一種のみに限る必要はなく、複数のピレン化合物を混合して用いたり、その他のホスト材料の一種類以上を一般式(1)で表されるピレン化合物と混合して用いてもよい。混合しうるホスト材料としては、発光体であるアントラセンやペリレンなどの縮合環誘導体、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリス(8-キノリナート)アルミニウム(III)をはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ピロロピロール誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフエン誘導体が好適に用いられる。

【0108】

発光材料に含有されるドーパント材料は、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、トリフェニレン、ペリレン、フルオレン、インデンなどのアリール環を有する化合物やその誘導体（例えば2 - (ベンゾチアゾール - 2 - イル) - 9, 10 - ジフェニルアントラセンや5, 6, 11, 12 - テトラフェニルナフタセンなど）、フラン、ピロール、チオフェン、シロール、9 - シラフルオレン、9, 9' - スピロピシラフルオレン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、インドール、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、イミダゾピリジン、フェナントロリン、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、チオキサテンなどのヘテロアリール環を有する化合物やその誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、4, 4' - ビス(2 - (4 - ジフェニルアミノフェニル)エテニル)ピフェニル、4, 4' - ビス(N - (スチルベン - 4 - イル) - N - フェニルアミノ)スチルベンなどのアミノスチリル誘導体、芳香族アセチレン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、ピロメテン誘導体、ジケトピロロ[3, 4 - c]ピロール誘導体、2, 3, 5, 6 - 1H, 4H - テトラヒドロ - 9 - (2' - ベンゾチアゾリル)キノリジノ[9, 9a, 1 - gh]クマリンなどのクマリン誘導体、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体およびその金属錯体およびN, N' - ジフェニル - N, N' - ジ(3 - メチルフェニル) - 4, 4' - ジフェニル - 1, 1' - ジアミンに代表される芳香族アミン誘導体などが挙げられる。中でも、電子受容性置換基を有する縮合芳香環誘導体をドーパントとして用いると、本発明のピレン化合物が有する薄膜安定性の効果がより顕著になるため、好ましい。具体的には、1 - (ベンゾオキサゾール - 2 - イル) - 3, 8 - ビス(4 - メチルフェニル)ピレンに代表されるベンゾアゾール基を有するピレン化合物が特に好ましいドーパントとして挙げられる。

10

20

【0109】

電子輸送層は、陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送する層である。電子輸送層には、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望まれる。そのため電子輸送層は、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質で構成されることが望ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、電子輸送層が陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たすならば、電子輸送能力がそれ程高くない材料で構成されていても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料で構成されている場合と同等となる。

30

【0110】

電子輸送層に用いられる電子輸送材料は、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、4, 4' - ビス(ジフェニルエテニル)ピフェニルに代表されるスチリル系芳香環誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、クマリン誘導体、ナフタルイミド誘導体、アントラキノンやジフェノキノンなどのキノン誘導体、リンオキサイド誘導体、カルバゾール誘導体およびインドール誘導体、トリス(8 - キノリノラート)アルミニウム(III)などのキノリノール錯体やヒドロキシフェニルオキサゾール錯体などのヒドロキシアゾール錯体、アゾメチン錯体、トロポロン金属錯体およびフラボノール金属錯体、ヘテロアリール環を有する化合物などが挙げられる。特に、電子受容性窒素を有するヘテロアリール環を有する化合物が、高い電子輸送能を有するので好ましい。

40

【0111】

電子受容性窒素とは、隣接原子との間に多重結合を形成している窒素原子を表す。窒素原子が高い電子陰性度を有することから、該多重結合は電子受容的な性質を有する。それゆえ、電子受容性窒素を含むヘテロアリール環は、高い電子親和性を有する。電子受容性窒素を含むヘテロアリール環としては、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、ピリミドピリミジン環、ベンゾキノリ

50

ン環、フェナントロリン環、イミダゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンズイミダゾール環、フェナンスロイミダゾール環などが挙げられる。

【0112】

また、電子受容性窒素を含むヘテロアリアル環構造を有する化合物は、炭素、水素、窒素、酸素、ケイ素およびリンの中から選ばれる元素で構成されることが好ましい。これらの中から選ばれた元素で構成された電子受容性窒素を含むヘテロアリアル環構造を有する化合物は、高い電子輸送能を有し、発光素子の駆動電圧を著しく低減できる。このような化合物としては、例えば、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノキサリン誘導体、キノリン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、ピピリジンやターピリジンなどのオリゴピリジン誘導体、キノキサリン誘導体およびナフチリジン誘導体などが好ましい化合物として挙げられる。中でも、トリス(N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼンなどのイミダゾール誘導体、1,3-ビス[(4-tert-ブチルフェニル)1,3,4-オキサジアゾリル]フェニレンなどのオキサジアゾール誘導体、N-ナフチル-2,5-ジフェニル-1,3,4-トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、バソクプロインや1,3-ビス(1,10-フェナントロリン-9-イル)ベンゼンなどのフェナントロリン誘導体、2,2'-ビス(ベンゾ[h]キノリン-2-イル)-9,9'-スピロピフルオレンなどのベンゾキノリン誘導体、2,5-ビス(6'-(2',2"-ピピリジル))-1,1-ジメチル-3,4-ジフェニルシロールなどのピピリジン誘導体、1,3-ビス(4'-(2,2':6'2"-ターピリジニル))ベンゼンなどのターピリジン誘導体、ビス(1-ナフチル)-4-(1,8-ナフチリジン-2-イル)フェニルホスフィンオキサイドなどのナフチリジン誘導体が、電子輸送能の点から好ましく用いられる。さらに、1,3-ビス(1,10-フェナントロリン-9-イル)ベンゼン、2,7-ビス(1,10-フェナントロリン-9-イル)ナフタレン、1,3-ビス(2-フェニル-1,10-フェナントロリン-9-イル)ベンゼンなどのフェナントロリン二量体、および2,5-ビス(6'-(2',2"-ピピリジル))-1,1-ジメチル-3,4-ジフェニルシロールなどのピピリジン二量体は、一般式(1)で表されるピレン化合物を含む発光層と組み合わせた際の耐久性向上効果が著しく高く、特に好ましい例として挙げられる。

【0113】

上記電子輸送材料は単独でも用いられるが、上記電子輸送材料の2種以上を混合して用いたり、その他の電子輸送材料の一種以上を上記の電子輸送材料に混合して用いても構わない。また、アルカリ金属やアルカリ土類金属などの金属と混合して用いることも可能である。電子輸送層のイオン化ポテンシャルは、特に限定されないが、好ましくは5.8 eV以上8.0 eV以下であり、より好ましくは6.0 eV以上7.5 eV以下である。

【0114】

発光素子を構成する上記各層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、レーザー誘起熱転写法など特に限定されないが、通常は、素子特性の点から抵抗加熱蒸着または電子ビーム蒸着が好ましい。

【0115】

層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、1~1000 nmの間から選ばれる。発光層、電子輸送層、正孔輸送層の膜厚はそれぞれ、好ましくは1 nm以上200 nm以下であり、さらに好ましくは5 nm以上100 nm以下である。

【0116】

本発明の発光素子は、電気エネルギーを光に変換できる機能を有する。ここで電気エネルギーとしては主に直流電流が使用されるが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力や寿命を考慮すると、できるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるよう選ばれるべきである。

【0117】

本発明の発光素子は、例えば、マトリクスおよび/またはセグメント方式で表示するディスプレイとして好適に用いられる。

【0118】

マトリクス方式では、表示のための画素が格子状やモザイク状など二次元的に配置され、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状やサイズは用途によって決まる。例えば、パソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300 μm以下の四角形の画素が用いられ、また、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。カラー表示の場合、がその配列方式は、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法は、線順次駆動およびアクティブマトリクスのどちらでもよい。線順次駆動は、発光素子の構造が簡単であるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリクスの方が優れる場合がある。駆動方法は、用途によって使い分ける。セグメント方式とは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、このパターンの配置によって決められた領域を発光させる方式である。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示および自動車のパネル表示などが挙げられる。そして、マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

【0119】

本発明の発光素子は、各種機器等のバックライトとしても好ましく用いられる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板および標識などに使用される。特に、液晶表示装置、中でも薄型化が検討されているパソコン用途のバックライトに、本発明の発光素子は好ましく用いられる。本発明の発光素子により、従来のもより薄型で軽量なバックライトを提供できる。

【実施例】

【0120】

以下、実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されない。なお、下記の各実施例にある化合物の番号は上の化学式に記載した化合物の番号を指す。また構造分析に関する評価方法を下記に示す。

【0121】

¹H-NMRは超伝導FTNMR EX-270(日本電子(株)製)を用い、重クロロホルム溶液にて測定を行った。

【0122】

HPLC純度は、高速液体クロマトグラフ LC-10((株)島津製作所製)を用い、0.1g/Lのクロロホルム溶液にて測定した。カラムの展開溶媒としては、0.1%リン酸水溶液とアセトニトリルの混合溶液を用いた。

【0123】

実施例1

化合物[30]の合成

1,6-ジプロモピレン2g、4-t-ブチルフェニルボロン酸1g、リン酸三カリウム2.4g、テトラブチルアンモニウムプロミド0.4g、酢酸パラジウム22mgとジメチルホルムアミド60mlの混合溶液を窒素気流下、130で6時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、水30mlを注入し、ジクロロメタン100mlで抽出した。有機層を水50mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。濃縮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、真空乾燥して、1-プロモ-6-(4-t-ブチルフェニル)ピレン0.7gを得た。

【0124】

次に、1-プロモ-6-(4-t-ブチルフェニル)ピレン0.7g、9-[4-(4

, 4, 5, 5 - テトラメチル - [1, 3, 2] ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル] カルバゾール 0.74 g、リン酸三カリウム 0.85 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 0.13 g、酢酸パラジウム 8.0 mg とジメチルホルムアミド 20 ml の混合溶液を窒素気流下、130 で5時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水 30 ml を注入し、ろ過した。得られた固体をエタノール 30 ml で洗浄した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらにジメチルホルムアミドから再結晶し、真空乾燥し、白色結晶 0.69 g を得た。得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色結晶が化合物 [30] であることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ($d=\text{ppm}$)) : 1.47(s, 9H), 7.34(t, 2H), 7.49(t, 2H), 7.61-7.64 (m, 6H), 7.76-7.90 (m, 4H), 8.02-8.35 (m, 10H)

10

なお、この化合物 [30] は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 240 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は、昇華精製前が 99.6%、昇華精製後が 99.7% であった。

【 0 1 2 5 】

実施例 2

化合物 [69] の合成

1 - プロモピレン 45.0 g、4 - メチルフェニルボロン酸 21.7 g、リン酸三カリウム 34.0 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 10.3 g、酢酸パラジウム 0.71 g とジメチルホルムアミド 1.6 L の混合溶液を窒素気流下、120 で5時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水 1.6 L を注入し、室温で 0.5 h 撹拌した。析出した固体をろ取り、水 200 ml で2回洗浄した。得られた固体をジクロロメタン 500 ml に溶解し、硫酸マグネシウムで乾燥後、セライトを用いてろ過した。ろ液をエバポレートし、残さをメタノール 200 ml で2回洗浄し、析出した固体をろ取り、真空乾燥して、1 - (4 - メチルフェニル) ピレン 40.0 g を得た。

20

【 0 1 2 6 】

次に、1 - (4 - メチルフェニル) ピレン 40.0 g、N - プロモスクシンイミド 24.4 g とジメチルホルムアミド 1.4 L の混合溶液を窒素気流下、40 で7時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却後、水 1.0 L を注入し、ジクロロメタン 500 ml で抽出した。有機層を水 200 ml で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、セライトを用いてろ過した。ろ液をエバポレートし、残さを酢酸エチル 200 ml で2回洗浄し、析出した固体をろ取り、真空乾燥して、1 - プロモ - 6 - (4 - メチルフェニル) ピレン 11.4 g を得た。

30

【 0 1 2 7 】

次に、1 - プロモ - 6 - (4 - メチルフェニル) ピレン 6 g、9 - [3 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - [1, 3, 2] ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル] カルバゾール 7.75 g、リン酸三カリウム 8.9 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 1.4 g、酢酸パラジウム 94 mg とジメチルホルムアミド 200 ml の混合溶液を窒素気流下、130 で5時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水 30 ml を注入し、ろ過した。得られた固体をエタノール 30 ml で洗浄した後、キシレン 150 ml を加え、140 で溶解させた。100 まで冷却した後、セライトを用いてろ過した。ろ液をエバポレートし、シクロペンチルメチルエーテル 50 ml を加え 120 で加熱撹拌した。溶液を室温まで冷却後、ろ過し、真空乾燥して、黄白色結晶 4.4 g を得た。得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄白色結晶が化合物 [69] であることが確認された。

40

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ($d=\text{ppm}$)) : 2.50(s, 3H), 7.27-8.32(m, 24H)

なお、この化合物 [69] は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 240 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は昇華精製前が 99.4%、昇華精製後が 99.5% であった。

【 0 1 2 8 】

50

実施例 3

化合物[47]の合成

1 - ブロモピレン 5.9 g、p - クロロフェニルボロン酸 4.0 g、リン酸三カリウム 10.8 g、テトラブチルアンモニウムプロミド 16.4 g、酢酸パラジウム 1.15 g とジメチルホルムアミド 1250 ml の混合溶液を窒素気流下、130 で 3 時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水 1000 ml を注入し、ろ過した。得られた固体をメタノール 200 ml で洗浄した後、ジクロロメタン 1000 ml に溶解させ、硫酸マグネシウムで乾燥後、セライトを用いてろ過し、エバポレートした。得られた固体をメタノール 200 ml で洗浄し、真空乾燥して、1 - (4 - クロロフェニル)ピレン 58.2 g を得た。

10

【0129】

次に、1 - (4 - クロロフェニル)ピレン 58.2 g、N - ブロモスクシンイミド 36.4 g とジメチルホルムアミド 1900 ml の混合溶液を窒素気流下、40 で 6 時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水 500 ml を注入し、ろ過した。メタノール 200 ml で洗浄し、真空乾燥して、1 - ブロモ - 6 - (4 - クロロフェニル)ピレンと 1 - ブロモ - 8 - (4 - クロロフェニル)ピレンの混合物を得た。

【0130】

次に、1 - ブロモ - 6 - (4 - クロロフェニル)ピレンと 1 - ブロモ - 8 - (4 - クロロフェニル)ピレンの混合物とジクロロメタン 500 ml の混合溶液を窒素気流下、還流しながら 30 分加熱撹拌した。溶液を撹拌しながら室温に冷却した後、さらに 30 分撹拌し、沈殿物をろ過した。得られた沈殿物とジクロロメタン 300 ml の混合溶液を窒素気流下、還流しながら 1 時間加熱撹拌した。溶液を撹拌しながら室温に冷却した後、さらに 30 分撹拌し、沈殿物をろ過し、真空乾燥して、1 - ブロモ - 6 - (4 - クロロフェニル)ピレン 15 g を得た。

20

【0131】

次に、1 - ブロモ - 6 - (4 - クロロフェニル)ピレン 4.9 g、2 - ビフェニルボロン酸 3.7 g、リン酸三カリウム 8.0 g、テトラブチルアンモニウムプロミド 1.2 g、酢酸パラジウム 84 mg とジメチルホルムアミド 125 ml の混合溶液を窒素気流下、130 で 6 時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水 100 ml を注入し、ろ過した。得られた固体をメタノール 50 ml で洗浄した後、ジクロロメタン 100 ml に溶解させ、硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、エバポレートした。濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、1 - (ビフェニル - 2 - イル) - 6 - (4 - クロロフェニル)ピレン 3.6 g を得た。

30

【0132】

次に、1 - (ビフェニル - 2 - イル) - 6 - (4 - クロロフェニル)ピレン 3.6 g、カルバゾール 1.54 g、ナトリウム t - ブトキシド 884 mg、トリ - t - ブチルホスフィンテトラフルオロボレート 200 mg、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム 440 mg と m - キシレン 77 ml の混合溶液を窒素気流下、140 で 6 時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水 100 ml を注入し、酢酸エチル 50 ml で抽出した。有機層を水 50 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートにより濃縮した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、白色結晶 3.9 g を得た。得られた粉末の ¹H - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色結晶が化合物[47]であることが確認された。

40

¹H - NMR (CDCl₃ (d=ppm)) : 6.95-7.05(m, 3H), 7.05-7.15(m, 2H), 7.30-7.70(m, 10H), 7.83(dd, 4H), 8.00-8.15(m, 5H), 8.17-8.32(m, 5H)

なお、この化合物[47]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 260 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度(測定波長 254 nm における面積%)は昇華精製前が 99.7%、昇華精製後が 99.8%であった。

【0133】

実施例 4

50

化合物[29]の合成

1 - プロモ - 6 - (4 - クロロフェニル) ピレン 3 . 5 g、4 - メチルフェニルボロン酸 1 . 6 g、リン酸三カリウム 4 . 9 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 0 . 75 g、酢酸パラジウム 52 mg とジメチルホルムアミド 30 ml の混合溶液を窒素気流下、130 で 3 時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水 100 ml を注入し、ろ過した。得られた固体をジクロロメタン 100 ml に溶解し、セライトを用いてろ過した。ろ液をエバポレートし、得られた固体を酢酸エチル 30 ml で洗浄した。真空乾燥して、1 - (4 - メチルフェニル) - 6 - (4 - クロロフェニル) ピレン 2 . 6 g を得た。

【0134】

次に、1 - (4 - メチルフェニル) - 6 - (4 - クロロフェニル) ピレン 2 . 6 g、カルバゾール 1 . 4 g、ナトリウム t - ブトキシド 820 mg、トリ - t - ブチルホスフィンテトラフルオロボレート 145 mg、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム 320 mg と m - キシレン 50 ml の混合溶液を窒素気流下、140 で 6 時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、セライトを用いてろ過し、エバポレートにより濃縮した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、白色固体 2 . 3 g を得た。得られた粉末の ¹H - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色固体が化合物[29]であることが確認された。

¹H - NMR (C D C l ₃ (d=ppm)) : 2.42(s, 3H), 7.31-7.43(m, 4H), 7.47-7.53(m, 2H), 7.55(d, 2H), 7.63(d, 2H), 7.79(d, 2H), 7.89(d, 2H), 8.02(d, 1H), 8.05-8.16(m, 3H), 8.18-8.29(m, 5H), 8.34(d, 1H)

なお、この化合物[29]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 250 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度(測定波長 254 nm における面積%)は昇華精製前が 99.6%、昇華精製後が 99.8%であった。

【0135】

実施例 5

化合物[33]の合成

2 - ビフェニルボロン酸の代わりに 3 - t - ブチルフェニルボロン酸を用いた以外は実施例 4 と同様の方法で合成し、黄白色結晶 1 . 2 g を得た。得られた粉末の ¹H - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄白色結晶が化合物[33]であることが確認された。

¹H - NMR (C D C l ₃ (d=ppm)) : 1.41-1.44(m, 9H), 7.30-7.91(m, 14H), 8.03-8.35(m, 10H)

なお、この化合物[33]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 260 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度(測定波長 254 nm における面積%)は昇華精製前が 99.8%、昇華精製後が 99.9%であった。

【0136】

実施例 6

化合物[28]の合成

2 - ビフェニルボロン酸の代わりにフェニルボロン酸を用いた以外は実施例 4 と同様の方法で合成し、白色結晶 322 mg を得た。得られた粉末の ¹H - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色結晶が化合物[28]であることが確認された。

¹H - NMR (C D C l ₃ (d=ppm)) : 7.26-8.36(m, 25H)

なお、この化合物[28]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 240 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度(測定波長 254 nm における面積%)は昇華精製前が 99.5%、昇華精製後が 99.6%であった。

【0137】

実施例 7

化合物[35]の合成

2 - ビフェニルボロン酸の代わりに 2 - ナフタレンボロン酸を用いた以外は実施例 4 と同様の方法で合成し、黄白色結晶を得た。得られた粉末の ¹H - NMR 分析結果は次の通

りであり、上記で得られた黄白色結晶が化合物[35]であることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 (d=ppm)) : 7.33-8.36(m, 27H)

なお、この化合物[35]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 280 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は昇華精製前が 99.1%、昇華精製後が 99.8% であった。

【0138】

参考例 1

化合物[45]の合成

2-ピフェニルボロン酸の代わりに 1-ベンゾフランボロン酸を用いた以外は実施例 4 と同様の方法で合成し、白色結晶を得た。得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色結晶が化合物[45]であることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 (d=ppm)) : 7.33-8.41(m, 27H)

なお、この化合物[45]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 300 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は昇華精製前が 99.5%、昇華精製後が 99.6% であった。

【0139】

実施例 8

化合物[49]の合成

2-ピフェニルボロン酸の代わりに 2-(4-ピフェニル)フェニルボロン酸を用いた以外は実施例 4 と同様の方法で合成し、黄白色結晶 0.40 g を得た。得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄白色結晶が化合物[49]であることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 (d=ppm)) : 7.15-7.70(m, 19H), 7.83(dd, 4H), 8.00-8.15(m, 5H), 8.17-8.32(m, 5H)

なお、この化合物[49]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 270 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は昇華精製前が 99.7%、昇華精製後が 99.8% であった。

【0140】

参考例 2

化合物[81]の合成

1-ブロモ-6-(4-メチルフェニル)ピレン 8.0 g、3,5-ジクロロフェニルボロン酸 4.5 g、リン酸三カリウム 9.2 g、テトラブチルアンモニウムプロミド 1.4 g、酢酸パラジウム 97 mg とジメチルホルムアミド 215 ml の混合溶液を窒素気流下、120 で 5 時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、水 1.0 L を注入し、ジクロロメタン 600 ml で抽出した。有機層を水 200 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、セライトを用いてろ過した。ろ液をエバポレートし、残さを酢酸エチル 200 ml で 2 回洗浄し、析出した固体をろ取した。析出した固体をジメチルホルムアミド 100 ml で再結晶し、真空乾燥して、1-(3,5-ジクロロフェニル)-6-(4-メチルフェニル)ピレン 5.5 g を得た。

【0141】

1-(3,5-ジクロロフェニル)-6-(4-メチルフェニル)ピレン 0.85 g、カルバゾール 0.97 g、t-ブトキシナトリウム 0.56 g、(トリス-t-ブチルホスフィン)テトラフルオロホウ酸塩 0.11 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 0.22 g と m-キシレン 39 ml の混合溶液を窒素気流下、140 で 3 時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、水 50 ml を注入し、ジクロロメタン 200 ml で抽出した。有機層を水 50 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。濃縮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、真空乾燥して、黄白色結晶 0.87 g を得た。得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄白色結晶が化合物[81]であることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 (d=ppm)) : 2.51(s, 3H), 7.30-8.50(m, 31H)

10

20

30

40

50

なお、この化合物[81]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約280で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254nmにおける面積%)は昇華精製前が99.2%、昇華精製後が99.3%であった。

【0142】

実施例9

化合物[99]の合成

1-プロモ-6-(4-クロロフェニル)ピレン4.0g、4-t-ブチルフェニルボロン酸2.0g、リン酸三カリウム4.8g、テトラブチルアンモニウムブロミド0.72g、酢酸パラジウム52mgとジメチルホルムアミド100mlの混合溶液を窒素気流下、130で3時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水100mlを注入し、ろ過した。得られた固体にキシレン100mlを加え、140で溶解させた。溶液を100に冷却後、セライトを用いてろ過した。ろ液をエバポレートし、得られた固体をメタノール50mlで洗浄し、真空乾燥して、1-(4-t-ブチルフェニル)-6-(4-クロロフェニル)ピレン3.0gを得た。

10

【0143】

1-(4-t-ブチルフェニル)-6-(4-クロロフェニル)ピレン0.8g、9-[4-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]カルバゾール1.0g、炭酸カリウム1.1g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)47mg、(トリス-t-ブチルホスフィン)テトラフルオロホウ酸塩23mgとジオキサン50mlの混合溶液を窒素気流下、110で8時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、ろ過し、得られた固体をジオキサン30ml、水50ml、エタノール50mlそれぞれで洗浄した。得られた固体をキシレン100mlから再結晶し、真空乾燥して、黄白色結晶0.15gを得た。得られた粉末の¹H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄白色結晶が化合物[99]であることが確認された。

20

¹H-NMR(CDCI₃(d=ppm)): 1.47(s, 9H), 7.30-8.31(m, 28H)

HPLC純度(測定波長254nmにおける面積%)は99.1%であった。

【0144】

実施例10

化合物[104]の合成

1-(3,5-ジクロロフェニル)-6-(4-メチルフェニル)ピレン0.88g、2-ナフチルボロン酸0.35g、炭酸セシウム2.9g、(トリス-t-ブチルホスフィン)テトラフルオロホウ酸塩58mg、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)0.12gと1,4-ジオキサン20mlの混合溶液を窒素気流下、90で4時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水50mlを注入し、ジクロロメタン100mlで抽出した。有機層を水20mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。濃縮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、真空乾燥して、1-{3-クロロ-5-(2-ナフチル)フェニル}-6-(4-メチルフェニル)ピレン0.40gを得た。

30

【0145】

次に、1-{3-クロロ-5-(2-ナフチル)フェニル}-6-(4-メチルフェニル)ピレン0.36g、カルバゾール0.17g、t-ブトキシナトリウム98mg、(トリス-t-ブチルホスフィン)テトラフルオロホウ酸塩20mg、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)39mgとm-キシレン7mlの混合溶液を窒素気流下、140で3時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水20mlを注入し、ジクロロメタン100mlで抽出した。有機層を水20mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。濃縮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、真空乾燥して、黄白色結晶0.40gを得た。得られた粉末の¹H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄白色結晶が化合物[104]であることが確認された。

40

¹H-NMR(CDCI₃(d=ppm)): 2.51(s, 3H), 7.30-8.45(m, 30H)

50

なお、この化合物[104]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約280 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254 nmにおける面積%)は昇華精製前が99.5%、昇華精製後が99.7%であった。

【0146】

実施例 1 1

化合物[117]の合成

2-プロモニトロベンゼン10 g、4-メチルフェニルボロン酸8.2 g、リン酸三カリウム25.4 g、テトラブチルアンモニウムプロミド3.9 g、酢酸パラジウム270 mgとジメチルホルムアミド150 mlの混合溶液を窒素気流下、130 で3時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、水100 mlを注入し、酢酸エチル150 mlで抽出した。有機層を水100 mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、真空乾燥して、2-(4-メチルフェニル)ニトロベンゼン8.6 gを得た。

10

【0147】

2-(4-メチルフェニル)ニトロベンゼン3 g、亜リン酸トリエチル20 mlを160 で6時間加熱攪拌した。亜リン酸トリエチルを減圧留去後、メタノール10 ml加え、ろ過した。得られた固体を真空乾燥して、2-メチルカルバゾール1.5 gを得た。

【0148】

1-(4-メチルフェニル)-6-(4-クロロフェニル)ピレン0.8 g、2-メチルカルバゾール0.58 g、t-ブトキシナトリウム0.23 g、(トリス-t-ブチルホスフィン)テトラフルオロホウ酸塩45 mg、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)99 mgとm-キシレン30 mlの混合溶液を窒素気流下、140 で3時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、セライトを用いてろ過した。ろ液をエバポレートし、濃縮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、真空乾燥して、乳白色結晶0.36 gを得た。得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた乳白色結晶が化合物[117]であることが確認された。

20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃ (d=ppm)) : 2.52(s, 3H), 2.57(s, 3H), 7.17(d, 1H), 7.29-7.60(m, 9H), 7.77(d, 2H), 7.89(d, 2H), 8.00-8.37(m, 9H)

なお、この化合物[117]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約230 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254 nmにおける面積%)は昇華精製前が99.7%、昇華精製後が99.9%であった。

30

【0149】

実施例 1 2

化合物[120]の合成

4-メチルフェニルボロン酸の代わりに4-ビフェニルボロン酸を用いた以外は実施例11と同様の方法で合成し、乳白色結晶を得た。得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた乳白色結晶が化合物[120]であることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃ (d=ppm)) : 2.52(s, 3H), 7.36-8.37(m, 28H)

40

なお、この化合物[120]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約270 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254 nmにおける面積%)は昇華精製前が99.7%、昇華精製後が99.9%であった。

【0150】

実施例 1 3

化合物[123]の合成

4-メチルフェニルボロン酸の代わりに1-ナフタレンボロン酸を用いた以外は実施例11と同様の方法で合成し、乳白色結晶を得た。得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた乳白色結晶が化合物[123]であることが確認された。

50

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ($d=\text{ppm}$)) : 2.51(s, 3H), 7.36-8.31(m, 30H)

なお、この化合物[123]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 290 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は昇華精製前が 99.6%、昇華精製後が 99.9% であった。

【0151】

実施例 14

化合物[127]の合成

4-メチルフェニルボロン酸の代わりに 4-t-ブチルフェニルボロン酸を用いた以外は実施例 11 と同様の方法で合成し、白色結晶 569 mg を得た。得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色結晶が化合物[127]であることが確認された。

10

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ($d=\text{ppm}$)) : 1.45(s, 9H), 2.52(s, 3H), 7.26-8.38(m, 26H)

なお、この化合物[127]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 260 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は昇華精製前が 99.5%、昇華精製後が 99.6% であった。

【0152】

参考例 3

化合物[128]の合成

4-メチルフェニルボロン酸の代わりに 9-[4-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]カルバゾールを用いた以外は実施例 11 と同様の方法で合成し、乳白色結晶を得た。得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた乳白色結晶が化合物[128]であることが確認された。

20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ($d=\text{ppm}$)) : 2.50(s, 3H), 7.27-8.39(m, 31H)

なお、この化合物[128]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 300 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は昇華精製前が 99.8%、昇華精製後が 99.9% であった。

30

【0153】

実施例 15

化合物[129]の合成

2-プロモニトロベンゼン 10 g、4-クロロフェニルボロン酸 8.5 g、リン酸三カリウム 25.4 g、テトラブチルアンモニウムプロミド 3.9 g、酢酸パラジウム 270 mg とジメチルホルムアミド 150 ml の混合溶液を窒素気流下、130 で 3 時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、水 100 ml を注入し、酢酸エチル 150 ml で抽出した。有機層を水 100 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、真空乾燥して、2-(4-クロロフェニル)ニトロベンゼン 8.6 g を得た。

40

【0154】

2-(4-クロロフェニル)ニトロベンゼン 2.0 g、ジフェニルアミン 1.7 g、t-ブトキシナトリウム 0.99 g、(トリス-t-ブチルホスフィン)テトラフルオロホウ酸塩 0.19 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 0.43 g と m-キシレン 30 ml の混合溶液を窒素気流下、140 で 5 時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、セライトを用いてろ過した。ろ液をエバポレートし、濃縮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、真空乾燥して、2-(4-ジフェニルアミノフェニル)ニトロベンゼン 1.5 g を得た。

【0155】

2-(4-ジフェニルアミノフェニル)ニトロベンゼン 1.5 g、亜リン酸トリエチル

50

20 ml を 160 で 8 時間加熱攪拌した。亜リン酸トリエチルを減圧留去後、メタノール 10 ml 加え、ろ過した。得られた固体を真空乾燥して、2 - ジフェニルアミノカルバゾール 1.2 g を得た。

【0156】

1 - (4 - メチルフェニル) - 6 - (4 - クロロフェニル)ピレン 0.6 g、2 - ジフェニルアミノカルバゾール 0.6 g、t - ブトキシナトリウム 0.17 g、(トリス - t - ブチルホスフィン)テトラフルオロホウ酸塩 33 mg、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 74 mg と m - キシレン 20 ml の混合溶液を窒素気流下、140 で 5 時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、セライトを用いてろ過した。ろ液をエバポレートし、濃縮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、真空乾燥して、黄白色結晶 0.65 g を得た。得られた粉末の ¹H - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄白色結晶が化合物[129]であることが確認された。

¹H - NMR (CDCl₃ (d=ppm)) : 2.51(s, 3H), 6.99-7.58(m, 19H), 7.67(d, 2H), 7.78(d, 2H), 7.98-8.28(m, 10h)

なお、この化合物[129]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 280 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度(測定波長 254 nm における面積%)は昇華精製前が 99.7%、昇華精製後が 99.9%であった。

【0157】

実施例 16

化合物[131]の合成

フェニルヒドラジン 7.4 g、テトラロン 10 g と酢酸 25 ml の混合溶液を窒素気流下、130 で 1 時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、水 30 ml を加え、ろ過した。得られた固体を水/メタノール(1/1)混合溶媒 20 ml に分散し、1 時間攪拌後、ろ過し、真空乾燥して、1, 2 - ベンゾ - 3, 4 - ジヒドロカルバゾール 5.0 g を得た。

1, 2 - ベンゾ - 3, 4 - ジヒドロカルバゾール 5.0 g、クロラニル 5.6 g と m - キシレン 100 ml の混合溶媒を 140 で 1 時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、ろ過し、キシレン 30 ml で洗浄した。得られた固体を m - キシレン 100 ml から再結晶し、ろ過後、エタノール 20 ml で洗浄し、真空乾燥して、1, 2 - ベンゾカルバゾール 3.5 g を得た。

【0158】

1, 2 - ベンゾ - 3, 4 - ジヒドロカルバゾール 5.0 g、クロラニル 5.6 g と m - キシレン 100 ml の混合溶媒を 140 で 1 時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、ろ過し、キシレン 30 ml で洗浄した。得られた固体を m - キシレン 100 ml から再結晶し、ろ過後、エタノール 20 ml で洗浄し、真空乾燥して、1, 2 - ベンゾカルバゾール 3.5 g を得た。

【0159】

1 - (4 - メチルフェニル) - 6 - (4 - クロロフェニル)ピレン 0.8 g、1, 2 - ベンゾカルバゾール 0.43 g、t - ブトキシナトリウム 0.23 g、(トリス - t - ブチルホスフィン)テトラフルオロホウ酸塩 45 mg、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 99 mg と m - キシレン 30 ml の混合溶液を窒素気流下、140 で 12 時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、セライトを用いてろ過した。ろ液をエバポレートし、濃縮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、真空乾燥して、黄白色結晶 0.30 g を得た。得られた粉末の ¹H - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄白色結晶が化合物[131]であることが確認された。

¹H - NMR (CDCl₃ (d=ppm)) : 2.53(s, 3H), 7.35-8.39(m, 26H)

なお、この化合物[131]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 250 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度(測定波長 254 nm における面積%)は昇華精製前が 99.8%、昇華精製後が 99.9%であった

【0160】

実施例 17

化合物[135]の合成

2 - プロモニトロベンゼン 1.5 g、2 - (9 - フェナンスレン) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン 2.5 g、リン酸三カリウム 3.4 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 716 mg、酢酸パラジウム 50 mg とジメチルホルムアミド 70 ml の混合溶液を窒素気流下、130 で 6 時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水 50 ml を注入し、トルエン 50 ml で抽出した。有機層を水 50 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートにより濃縮した。シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、9 - (2 - ニトロフェニル) フェナンスレン 2.0 g を得た。

10

【0161】

次に、9 - (2 - ニトロフェニル) フェナンスレン 2.0 g、亜リン酸トリエチル 40 ml の混合溶液を窒素気流下、150 で 8 時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水 50 ml を注入し、トルエン 50 ml で抽出した。有機層を水 50 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートにより濃縮した。濃縮物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、13H - 13 - アザインデノ[1, 2 - 1]フェナンスレン 840 mg を得た。

【0162】

次に、1 - (4 - クロロフェニル) - 6 - p - トリルピレン 975 mg、13H - 13 - アザインデノ[1, 2 - 1]フェナンスレン 840 mg、ナトリウム t - ブトキシド 349 mg、トリ - t - ブチルホスフィンテトラフルオロボレート 63 mg、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム 139 mg と m - キシレン 25 ml の混合溶液を窒素気流下、140 で 3 時間加熱撹拌した。溶液を 80 に冷却した後、セライトを用いてろ過し、エバポレートした。得られた固体をメタノール 50 ml で洗浄した後、m - キシレンから再結晶し、真空乾燥して、緑白色結晶 1.0 g を得た。得られた粉末の ¹H - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた緑白色結晶が化合物[135]であることが確認された。

20

¹H - NMR (CDCl₃ (d=ppm)) : 2.52(s, 3H), 7.39-8.38(m, 24H), 8.70-9.01(m, 4H)

30

なお、この化合物[135]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 310 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度(測定波長 254 nm における面積%)は昇華精製前が 99.5%、昇華精製後が 99.9%であった。

【0163】

実施例 18

化合物[141]の合成

1 - プロモ - 2 - ニトロベンゼン 1.0 g、3 - ビフェニルボロン酸 1.2 g、リン酸三カリウム 2.2 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 0.33 mg、酢酸パラジウム 48 mg とジメチルホルムアミド 50 ml の混合溶液を窒素気流下、130 で 4.5 時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、酢酸エチル 50 ml を加え、室温でしばらく撹拌した後、ろ過し、ろ物を酢酸エチル 50 ml で洗浄した。ろ液に酢酸エチル 50 ml を加え、水(150 ml、2 × 50 ml)で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1 - (3 - ビフェニル) - 2 - ニトロベンゼン 1.4 g 得た。

40

【0164】

1 - (3 - ビフェニル) - 2 - ニトロベンゼン 1.4 g と亜リン酸トリエチル 10 ml の混合溶液を窒素気流下、160 で 20 時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、酢酸エチル 50 ml を加え、水(3 × 50 ml)で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、

50

濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、3 - フェニルカルバゾール 0.31 g 得た。

【0165】

1 - (4 - クロロフェニル) - 6 - p - トリルピレン 0.41 g、3 - フェニルカルバゾール 0.31 g、トリ t - ブチルホスホニウム テトラフルオロボレート 31 mg、ナトリウム t - ブトキシド 0.15 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 59 mg と m - キシレン 10 mL の混合溶液を窒素気流下、130 で5時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、ジクロロメタン 10 mL を加え、室温でしばらく撹拌したのち、ろ過し、ろ物をジクロロメタンで洗浄した。ろ液を集め、水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、化合物[141] 0.50 g を白桃色固体として得た。

10

【0166】

なお、この化合物[141]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 280 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度(測定波長 254 nm における面積%)は昇華精製前が 99.7%、昇華精製後が 99.9% であった。

【0167】

実施例 19

化合物[183]の合成

1 - ブロモピレン 7 g、トリメチルボロキシシ 6 g、炭酸セシウム 12 g、PdCl₂(dppf) · CH₂Cl₂ 2 g とジメチルホルムアミド 80 mL と蒸留水 8 mL の混合溶液を窒素気流下、80 で7時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水 50 mL を注入し、ろ過した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、1 - メチルピレン 4.4 g を得た。

20

【0168】

次に、1 - メチルピレン 4.4 g、t - ブチルクロリド 2 g とジクロロメタン 33 mL の混合溶液を窒素気流下、0 に冷却し、塩化アルミニウム 2.7 g を加えた。この混合溶液を室温で3時間撹拌した後、水 30 mL を注入し、ジクロロメタン 30 mL で抽出した。有機層を水 20 mL で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。濃縮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、真空乾燥して、7 - t - ブチル - 1 - メチルピレン 3 g を得た。

30

【0169】

次に、7 - t - ブチル - 1 - メチルピレン 3 g、ジクロロメタン 130 mL とメタノール 43 mL の混合溶液を窒素気流下、0 に冷却し、ジクロロメタン 5 mL に溶解させたベンジルトリメチルアンモニウムトリプロマイド 4.3 g を滴下した。この混合溶液を室温で4時間撹拌した後、水 50 mL を注入し、ジクロロメタン 50 mL で抽出した。有機層を水 50 mL で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。濃縮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、真空乾燥して、1 - ブロモ - 7 - t - ブチル - 3 - メチルピレン 3.4 g を得た。

40

【0170】

次に、1 - ブロモ - 7 - t - ブチル - 3 - メチルピレン 1 g、9 - [4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - [1, 3, 2] ジオキサボロラン - 2 - イル)フェニル]カルバゾール 1.3 g、リン酸三カリウム 1.5 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 0.22 g、酢酸パラジウム 16 mg とジメチルホルムアミド 30 mL の混合溶液を窒素気流下、130 で2時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水 30 mL を注入し、ろ過した。得られた固体をエタノール 30 mL で洗浄した後、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、白色結晶 1.2 g を得た。得られた粉末の ¹H - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色結晶が化合物[183]であることが確認された。

¹H - NMR (CDCl₃ (d=ppm)) : 1.61(s, 9H), 3.05(s, 3H), 7.23-8.30(m, 19H)

50

なお、この化合物[183]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約230 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254 nmにおける面積%)は昇華精製前が99.1%、昇華精製後が99.3%であった。

【0171】

実施例 20

化合物[185]の合成

ピレン4.1g、t-ブチルクロリド2gとジクロロメタン33mlの混合溶液を窒素気流下、0 に冷却し、塩化アルミニウム2.7gを加えた。この混合溶液を室温で3時間攪拌した後、水30mlを注入し、ジクロロメタン30mlで抽出した。有機層を水20mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。濃縮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、真空乾燥して、2-t-ブチルピレン3g(含有率65%)を得た。

10

【0172】

次に、2-t-ブチルピレン3g(含有率65%)、ジクロロメタン50mlとメタノール15mlの混合溶液を窒素気流下、0 に冷却し、ジクロロメタン10mlに溶解させたベンジルトリメチルアンモニウムトリブロマイド3.3gを滴下した。この混合溶液を室温で2時間攪拌した後、水50mlを注入し、ジクロロメタン50mlで抽出した。有機層を水50mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた固体にメタノール10mlを加え、10分攪拌した後、ろ過した。さらにヘキサン30mlを加え、30分攪拌した後、ろ過し、真空乾燥して、1-プロモ-7-t-ブチルピレン2.3gを得た。

20

【0173】

次に、1-プロモ-7-t-ブチルピレン2.3g、フェニルボロン酸1.1g、リン酸三カリウム3.8g、テトラブチルアンモニウムブロミド0.58g、酢酸パラジウム12mgとジメチルホルムアミド30mlの混合溶液を窒素気流下、130 で2時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、水30mlを注入し、ジクロロメタン50mlで抽出した。有機層を水20mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。濃縮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、真空乾燥して、7-t-ブチル-1-フェニルピレン1.5gを得た。

30

【0174】

次に、7-t-ブチル-1-フェニルピレン1.5g、ジクロロメタン25mlとメタノール8mlの混合溶液を窒素気流下、0 に冷却し、ジクロロメタン5mlに溶解させたベンジルトリメチルアンモニウムトリブロマイド1.7gを滴下した。この混合溶液を室温で2時間攪拌した後、水20mlを注入し、ジクロロメタン20mlで抽出した。有機層を水20mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた固体にメタノール10mlを加え、一晩放置した。析出した固体をろ過し、真空乾燥して、1-プロモ-7-t-ブチル-3-フェニルピレン1.9gを得た。

【0175】

次に、1-プロモ-7-t-ブチル-3-フェニルピレン1.9g、9-[4-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]カルバゾール2.2g、リン酸三カリウム2.5g、テトラブチルアンモニウムブロミド0.38g、酢酸パラジウム27mgとジメチルホルムアミド40mlの混合溶液を窒素気流下、130 で2時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、水40mlを注入し、ろ過した。得られた固体をメタノール40mlで洗浄した後、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、黄白色結晶2.5gを得た。得られた粉末の¹H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄白色結晶が化合物[185]であることが確認された。

40

¹H-NMR(CDCl₃(d=ppm)): 1.61(s, 9H), 7.30-8.35(m, 24H)

なお、この化合物[185]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約2

50

50 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254nmにおける面積%)は昇華精製前が99.4%、昇華精製後が99.6%であった。

【0176】

実施例21

化合物[174]の合成

1-ブロモ-7-t-ブチルピレン2.3g、4-メチルフェニルボロン酸1.2g、リン酸三カリウム3.8g、テトラブチルアンモニウムブロミド0.58g、酢酸パラジウム12mgとジメチルホルムアミド30mlの混合溶液を窒素気流下、130で2時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水30mlを注入し、ジクロロメタン50mlで抽出した。有機層を水20mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。濃縮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、真空乾燥して、7-t-ブチル-1-(4-メチルフェニル)ピレン1.5gを得た。

10

【0177】

次に、7-t-ブチル-1-(4-メチルフェニル)ピレン1.5g、ジクロロメタン25mlとメタノール8mlの混合溶液を窒素気流下、0に冷却し、ジクロロメタン5mlに溶解させたベンジルトリメチルアンモニウムトリブロマイド1.7gを滴下した。この混合溶液を室温で2時間撹拌した後、水20mlを注入し、ジクロロメタン20mlで抽出した。有機層を水20mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた固体にメタノール10mlを加え、一晩放置した。析出した固体をろ過し、真空乾燥して、1-ブロモ-7-t-ブチル-3-(4-メチルフェニル)ピレン1.9gを得た。

20

【0178】

次に、1-ブロモ-7-t-ブチル-3-(4-メチルフェニル)ピレン1.9g、9-[4-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]カルバゾール2.2g、リン酸三カリウム2.5g、テトラブチルアンモニウムブロミド0.38g、酢酸パラジウム27mgとジメチルホルムアミド40mlの混合溶液を窒素気流下、130で2時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水40mlを注入し、ろ過した。得られた固体をメタノール40mlで洗浄した後、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、黄白色結晶2.4gを得た。得られた粉末の¹H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄白色結晶が化合物[174]であることが確認された。

30

¹H-NMR(CDCl₃(d=ppm)): 1.61(s, 9H), 2.51(s, 3H), 7.30-8.34(m, 23H)

なお、この化合物[174]は、油拡散ポンプを用いて1×10⁻³Paの圧力下、約260で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254nmにおける面積%)は昇華精製前が99.4%、昇華精製後が99.6%であった。

【0179】

実施例22

化合物[199]の合成

1-ブロモ-7-t-ブチル-3-(4-メチルフェニル)ピレン1.9g、9-[3-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]カルバゾール2.2g、リン酸三カリウム2.5g、テトラブチルアンモニウムブロミド0.38g、酢酸パラジウム27mgとジメチルホルムアミド40mlの混合溶液を窒素気流下、130で2時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水40mlを注入し、ろ過した。得られた固体をメタノール40mlで洗浄した後、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、黄白色結晶2.3gを得た。得られた粉末の¹H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄白色結晶が化合物[199]であることが確認された。

40

¹H-NMR(CDCl₃(d=ppm)): 1.59(s, 9H), 2.49(s, 3H), 7.26-8.31(m, 23H)

50

なお、この化合物[199]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約230 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254 nmにおける面積%)は昇華精製前が99.4%、昇華精製後が99.6%であった。

【0180】

実施例 23

化合物[245]の合成

1, 6 - ジブプロモピレン 4 g、4 - メチルフェニルボロン酸 3.8 g、リン酸三カリウム 12 g、テトラブチルアンモニウムプロミド 2 g、酢酸パラジウム 30 mg とジメチルホルムアミド 60 ml の混合溶液を窒素気流下、130 で6時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水 60 ml を注入し、ろ過した。得られた固体をエタノール 60 ml で洗浄した後、トルエンから再結晶し、真空乾燥して、1, 6 - ビス(4 - メチルフェニル)ピレン 2.6 g を得た。

10

【0181】

次に、1, 6 - ビス(4 - メチルフェニル)ピレン 2.6 g と N - プロモスクシンイミド 1.2 g とジメチルホルムアミド 60 ml の混合溶液を窒素気流下、60 で5時間撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水 60 ml を注入し、ジクロロメタン 100 ml で抽出した。有機層を水 50 ml で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた固体をトルエンから再結晶し、真空乾燥して、3 - プロモ - 1, 6 - ビス(4 - メチルフェニル)ピレン 1.4 g を得た。

20

【0182】

次に、3 - プロモ - 1, 6 - ビス(4 - メチルフェニル)ピレン 1.0 g、9 - [4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - [1, 3, 2] ジオキサボロラン - 2 - イル)フェニル]カルバゾール 1.04 g、リン酸三カリウム 1.2 g、テトラブチルアンモニウムプロミド 0.18 g、酢酸パラジウム 10 mg とジメチルホルムアミド 20 ml の混合溶液を窒素気流下、130 で5時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水 30 ml を注入し、ろ過した。得られた固体をエタノール 30 ml で洗浄した後、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、淡黄色結晶を得た。得られた粉末の¹H - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた淡黄色結晶が化合物[245]であることが確認された。

30

¹H - NMR (CDCl₃ (d=ppm)) : 2.50(ss, 6H), 7.29-7.49(m, 8H), 7.53-7.63(m, 6H), 7.72-7.90 (m, 4H), 7.99-8.09 (m, 3H), 8.16-8.30 (m, 6H)

なお、この化合物[245]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約270 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254 nmにおける面積%)は昇華精製前が99.5%、昇華精製後が99.6%であった。

【0183】

参考例 4

化合物[267]の合成

1 - プロモピレン 2.0 g、4 - t - ブチルフェニルボロン酸 1.9 g、リン酸三カリウム 3.1 g、テトラブチルアンモニウムプロミド 0.46 g、酢酸パラジウム 70 mg とジメチルホルムアミド 70 ml の混合溶液を窒素気流下、130 で2時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水 350 ml に注入し、析出した固体をろ取した。得られた固体をジクロロメタンに溶解し、水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、1 - (4 - t - ブチルフェニル)ピレン 1.9 g 得た。

40

【0184】

1 - (4 - t - ブチルフェニル)ピレン 1.9 g とシクロヘキサン 60 ml の混合溶液を窒素気流下、80 で加熱撹拌して溶解し、ジ - μ - メトキシビス[(シクロオクタ - 1, 5 - ジエン)イリジウム(I)] 0.19 g を加え、窒素気流下、80 で5分

50

間加熱攪拌し、4, 4'-ジ-t-ブチル-2, 2'-ビピリジン0.16 gを加え、窒素気流下、80 で9.5時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、2-[1-(4-t-ブチルフェニル)ピレン-7-イル]-4, 4, 5, 5-テトラメチル1, 3, 2-ジオキサボロラン0.61 g得た。

【0185】

2-[1-(4-t-ブチルフェニル)ピレン-7-イル]-4, 4, 5, 5-テトラメチル1, 3, 2-ジオキサボロラン0.61 g、プロモベンゼン0.28 mL、リン酸三カリウム1.2 g、テトラブチルアンモニウムブロミド0.18 g、酢酸パラジウム14 mgとジメチルホルムアミド15 mLの混合溶液を窒素気流下、130 で8時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、水75 mLに注入し、析出した固体をろ取した。得られた固体をジクロロメタンに溶解し、水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、1-(4-t-ブチルフェニル)-7-フェニルピレン0.49 g得た。

【0186】

1-(4-t-ブチルフェニル)-7-フェニルピレン0.49 g、ジクロロメタン120 mLとメタノール40 mLの混合溶液を窒素気流下、0 に冷却し、ジクロロメタン10 mLに溶解させたベンジルトリメチルアンモニウムトリプロマイド0.52 gを滴下した。この混合溶液を室温で5時間攪拌した後、ジクロロメタン100 mLを加え、水(200 mL, 2 x 100 mL)で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、1-(4-t-ブチルフェニル)-3-プロモ-7-フェニルピレンと位置異性体の混合物0.52 gを得た。

【0187】

1-(4-t-ブチルフェニル)-3-プロモ-7-フェニルピレンと位置異性体の混合物0.52 g、9-[4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-[1, 3, 2]ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]カルバゾール0.59 g、リン酸三カリウム0.45 g、テトラブチルアンモニウムブロミド72 mg、酢酸パラジウム10 mgとジメチルホルムアミド20 mLの混合溶液を窒素気流下、130 で5時間加熱攪拌した。室温に冷却した後、水75 mLに注入し、析出した固体をろ取した。得られた固体をジクロロメタンに溶解し、水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥して、白色固体0.54 gを得た。得られた固体に酢酸エチル20 mLを加え、この懸濁液を加熱攪拌した。室温に冷却した後、ろ過し、真空乾燥した後、白色固体0.21 gを得た。得られた粉末の¹H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色結晶が化合物[267]であることが確認された。

¹H-NMR (CDCl₃ (d=ppm)) : 8.34-8.03(m, 9H), 7.62-7.28(m, 19H), 1.47(s, 9H)

HPLC純度(測定波長254 nmにおける面積%)は99.8%であった。

【0188】

実施例24

化合物[283]の合成

1, 6-ジプロモピレン2 g、4-メチル-1-ナフタレンボロン酸2 g、リン酸三カリウム2.9 g、テトラブチルアンモニウムブロミド0.59 g、酢酸パラジウム40 mgとジメチルホルムアミド100 mLとの混合溶液を窒素気流下、130 で9時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、水500 mLを注入し、ジクロロメタン200 mLで抽出した。有機層を水100 mLで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートにより濃縮した。得られた濃縮物をトルエンで再結晶し、70 下で真空乾燥して、1, 6-ジ(4-メチルナフタレン-1-イル)ピレン1.7 gを乳白色粉末として得た。

10

20

30

40

50

【0189】

上記1.7gの1,6-ジ(4-メチルナフタレン-1-イル)ピレン、N-ブロモスクシンイミド0.54g、ジメチルホルムアミド30mlの混合溶液を窒素気流下、60で6時間撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水50mlを注入し、ジクロロメタン100mlで抽出した。有機層を水50mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートにより濃縮した。得られた濃縮物をトルエンで再結晶し、70下で真空乾燥して、1-プロモ-3,8-ジ(4-メチルナフタレン-1-イル)ピレン1.5gを淡黄色粉末として得た。

【0190】

上記1gの1-プロモ-3,8-ジ(4-メチルナフタレン-1-イル)ピレン、4-ジベンゾフランボロン酸0.4g、リン酸三カリウム0.66g、テトラブチルアンモニウムブロミド0.1g、酢酸パラジウム7mgとジメチルホルムアミド16mlとの混合溶液を窒素気流下、130で6時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水50mlを注入し、ジクロロメタン70mlで抽出した。有機層を水20mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートにより濃縮した。濃縮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、70下で真空乾燥して、淡黄色結晶0.61gを得た。得られた粉末の¹H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた淡黄色結晶が化合物[283]であることが確認された。

¹H-NMR(CDCI₃(d=ppm)): 2.65(ss, 6H), 7.05-8.15(m, 25H), 8.26(s, 1H)

なお、この化合物[283]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約270で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254nmにおける面積%)は昇華精製前が99.5%、昇華精製後が99.8%であった。

【0191】

参考例5

化合物[312]の合成

1-プロモピレン5g、N-ブロモスクシンイミド7.9g、ジメチルホルムアミド140mlの混合溶液を窒素気流下、80で10時間撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水400mlを注入し、析出物をろ過した。ろ別した固体を水50ml、メタノール100ml、ジクロロメタン200mlで洗浄した後、70下で真空乾燥し、1,3,6-トリプロモピレン6.1gを淡黄土色粉末として得た。

【0192】

上記4gの1,3,6-トリプロモピレン、4-ジベンゾフランボロン酸7.7g、リン酸三カリウム11.6g、テトラブチルアンモニウムブロミド1.8g、酢酸パラジウム0.12gとジメチルホルムアミド270mlとの混合溶液を窒素気流下、130で9時間加熱撹拌した。溶液を室温に冷却した後、水800mlを注入し、ジクロロメタン200mlで抽出した。有機層を水100mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートにより濃縮した。濃縮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、70下で真空乾燥し、化合物[48]4gを淡黄色粉末として得た。

得られた粉末の¹H-NMR分析結果は次の通りである。

¹H-NMR(CDCI₃(d=ppm)): 7.28-7.85(m, 15H), 7.92-8.17(m, 10H), 8.28(dd, 2H), 8.37(s, 1H)

なお、この化合物[49]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約300で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254nmにおける面積%)は昇華精製前が99.3%、昇華精製後が99.4%であった。

【0193】

実施例25

化合物[338]の合成

ピレン100g、t-ブチルクロリド55.4gとジクロロメタン400mlの混合溶

液をアルゴン気流下、0 に冷却し、塩化アルミニウム70.4 gを加えた。この混合溶液を室温で5時間攪拌した後、氷500 gへ注入し、室温で30分間攪拌した。混合溶液を吸引ろ過した後、ろ液をジクロロメタン300 mlで2回抽出した。有機層を水300 mlで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。濃縮残渣にメタノール300 mlを加え、80 にて攪拌した後、ろ過した。さらにメタノール300 mlを加え、80 にて攪拌した後、ろ過した。真空乾燥して得られた粗生成物110.7 gのうち、59.1 gにメタノール150 mlを加え、85 にて1時間攪拌した後、ろ過し、真空乾燥して、2-t-ブチルピレン50.3 g (含有率83%)を得た。

【0194】

次に、2-t-ブチルピレン45.0 g (含有率83%)、ジクロロメタン660 mlとメタノール220 mlの混合溶液をアルゴン気流下、0 に冷却し、ジクロロメタン100 mlに溶解させたベンジルトリメチルアンモニウムトリプロマイド56.4 gを滴下した。この混合溶液を室温で2.5時間攪拌した後、ベンジルトリメチルアンモニウムトリプロマイド5.64 gを追加し、さらに1.5時間攪拌した。この混合溶液に水250 mlを注入し、有機層を分離後、水層をジクロロメタン250 mlで2回抽出した。有機層を合わせて水300 mlで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた固体にメタノール300 mlを加え、攪拌した後、ろ過した。得られた固体にヘキサン200 mlを加え、攪拌した後、ろ過し、真空乾燥して、1-プロモ-7-t-ブチルピレン44.5 gを得た。

【0195】

次に、1-プロモ-7-t-ブチルピレン11.0 g、4-メチルフェニルボロン酸5.78 g、リン酸三カリウム18.05 g、テトラブチルアンモニウムブロミド2.74 g、酢酸パラジウム191 mgとジメチルホルムアミド220 mlの混合溶液をアルゴン気流下、130 で14時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、水250 mlを注入し、ジクロロメタン250 mlで抽出した。有機層を水250 mlで3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。濃縮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、真空乾燥して、7-t-ブチル-1-(4-メチルフェニル)ピレン7.63 gを得た。

【0196】

次に、7-t-ブチル-1-(4-メチルフェニル)ピレン7.63 g、ジクロロメタン105 mlとメタノール35 mlの混合溶液をアルゴン気流下、0 に冷却し、ベンジルトリメチルアンモニウムトリプロマイド8.54 gを5分間で添加した。この混合溶液を室温で4時間攪拌した後、ベンジルトリメチルアンモニウムトリプロマイド0.85 gを追加し、さらに1.5時間攪拌した。反応溶液に水40 mlを注入し、ジクロロメタン80 mlで2回抽出した。有機層を合わせて水50 mlで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた固体にメタノール25 mlを加え、1時間攪拌してろ過し、真空乾燥して、1-プロモ-7-t-ブチル-3-(4-メチルフェニル)ピレン8.91 gを得た。

【0197】

次に、1-プロモ-7-t-ブチル-3-(4-メチルフェニル)ピレン1.00 g、4-ジベンゾフランボロン酸645 mg、リン酸三カリウム1.29 g、テトラブチルアンモニウムブロミド196 mg、酢酸パラジウム13.7 mgとジメチルホルムアミド23.5 mlの混合溶液をアルゴン気流下、130 で3時間加熱攪拌した。溶液を室温に冷却した後、水60 mlを注入し、10分間攪拌した。析出した固体をろ過し、水20 mlで3回洗浄、さらにメタノール20 mlで4回洗浄した後、真空乾燥した。得られた粗生成物にヘキサン/ジクロロメタン(30/1)15 mlを加え、攪拌した後、ろ過し、減圧乾燥した。得られた固体にヘキサン/ジクロロメタン(30/1)10 mlを加え、30分間攪拌した後、ろ過し、減圧乾燥して、白色粉末435 mgを得た。得られた粉末の¹H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色粉末が化合物[338]であることが確認された。

10

20

30

40

50

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ($d=\text{ppm}$)) : 1.59(s, 9H), 2.49(s, 3H), 7.34-7.43(m, 5H), 7.55(t, 1H), 7.62(d, 2H), 7.69(dd, 1H), 7.93(d, 1H), 7.97(d, 1H), 8.04-8.13(m, 4H), 8.20-8.28(m, 3H)

なお、この化合物[338]は、油拡散ポンプを用いて $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の圧力下、約 250 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長 254 nmにおける面積%)は昇華精製前が 99.3%、昇華精製後が 99.5%であった。

【0198】

実施例 26

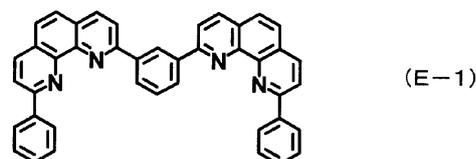
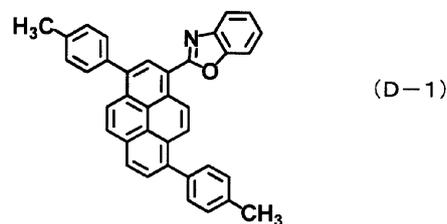
化合物[29]を用いた発光素子を次のように作製した。ITO透明導電膜を 150 nm 堆積させたガラス基板(旭硝子(株)製、15 / 、電子ビーム蒸着品)を $30 \times 40 \text{ mm}$ に切断した。ITO膜をフォトリソグラフィ法によりパターン加工して、発光部分および電極引き出し部分を作製した。得られた基板をアセトン、“セミコクリン(登録商標)56”(フルウチ化学(株)製)で15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いて、基板をイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから、熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。素子を作製する直前にこの基板を1時間UV-オゾン処理し、さらに真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下になるまで排気した。

【0199】

前記基板のITO膜上に、抵抗加熱法によって、まず正孔注入材料として、銅フタロシアンを 10 nm、正孔輸送材料として、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ピフェニルを 50 nm 蒸着した。次に、発光材料として、ホスト材料として、化合物[29]を、またドーパント材料として下記式に示すD-1を、ドーパ濃度が2%になるように 35 nm の厚さに蒸着した。次に、電子輸送材料として、下記式に示すE-1を 20 nm の厚さに積層した。以上のように形成した有機層上に、フッ化リチウムを 0.5 nm の厚さに蒸着した後、アルミニウムを 1000 nm 蒸着して陰極とし、 $5 \times 5 \text{ mm}$ 角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニターの表示値である。この発光素子を 10 mA/cm^2 で直流駆動したところ、発光効率 4.8 m/W の高効率青色発光が得られた。この発光素子を 10 mA/cm^2 の直流で連続駆動したところ、輝度半減時間は 7000 時間であった。

【0200】

【化54】



【0201】

実施例 27 ~ 99、比較例 1 ~ 13、参考例 6 ~ 16

ホスト材料として表 1 ~ 3 に記載した材料を用いた以外は、実施例 26 と同様にして発

10

20

30

40

50

光素子を作製した。各実施例、比較例および参考例の結果は表1～3に示した。

【0202】

【表1】

【表1】

	発光層		電子輸送層	発光色	発光効率 (lm/W)	輝度半減時間 (h)
	ホスト材料	ドーパント材料				
実施例26	化合物[29]	D-1	E-1	青色	4.8	7000
実施例27	化合物[28]	D-1	E-1	青色	5.2	6200
実施例28	化合物[30]	D-1	E-1	青色	4.0	7500
実施例29	化合物[33]	D-1	E-1	青色	4.3	7800
実施例30	化合物[35]	D-1	E-1	青色	4.7	6100
実施例31	化合物[37]	D-1	E-1	青色	4.0	5500
実施例32	化合物[44]	D-1	E-1	青色	4.2	6500
参考例6	化合物[45]	D-1	E-1	青色	4.8	5700
実施例33	化合物[46]	D-1	E-1	青色	4.4	6700
実施例34	化合物[47]	D-1	E-1	青色	4.6	6000
実施例35	化合物[48]	D-1	E-1	青色	4.3	6500
実施例36	化合物[49]	D-1	E-1	青色	4.5	6300
実施例37	化合物[52]	D-1	E-1	青色	4.6	6000
実施例38	化合物[53]	D-1	E-1	青色	4.9	6500
実施例39	化合物[59]	D-1	E-1	青色	4.8	7000
実施例40	化合物[60]	D-1	E-1	青色	4.8	6500
実施例41	化合物[69]	D-1	E-1	青色	5.0	6600
実施例42	化合物[72]	D-1	E-1	青色	4.7	6400
参考例7	化合物[81]	D-1	E-1	青色	4.6	6000
実施例43	化合物[40]	D-1	E-1	青色	4.7	5500
実施例44	化合物[43]	D-1	E-1	青色	4.8	5300
参考例8	化合物[78]	D-1	E-1	青色	4.6	6800
実施例45	化合物[99]	D-1	E-1	青色	4.9	6000
参考例9	化合物[93]	D-1	E-1	青色	4.7	5500
実施例46	化合物[96]	D-1	E-1	青色	4.8	6500
参考例10	化合物[268]	D-1	E-1	青色	5.0	7000
実施例47	化合物[103]	D-1	E-1	青色	4.5	5900
実施例48	化合物[104]	D-1	E-1	青色	4.2	6200
実施例49	化合物[106]	D-1	E-1	青色	4.6	6400
実施例50	化合物[108]	D-1	E-1	青色	4.3	7000
実施例51	化合物[117]	D-1	E-1	青色	4.5	9000
実施例52	化合物[120]	D-1	E-1	青色	4.8	10000
実施例53	化合物[121]	D-1	E-1	青色	5.2	8000

【0203】

【表 2】

【表2】

	発光層		電子輸送層	発光色	発光効率 (lm/W)	輝度半減時間 (h)
	ホスト材料	ドーパント材料				
実施例54	化合物[122]	D-1	E-1	青色	4.6	9300
実施例55	化合物[123]	D-1	E-1	青色	5.0	8300
実施例56	化合物[127]	D-1	E-1	青色	4.9	8500
参考例11	化合物[128]	D-1	E-1	青色	5.0	8000
実施例57	化合物[129]	D-1	E-1	青色	4.5	9000
実施例58	化合物[131]	D-1	E-1	青色	4.7	12000
実施例59	化合物[135]	D-1	E-1	青色	4.6	11000
実施例60	化合物[137]	D-1	E-1	青色	4.8	11500
実施例61	化合物[140]	D-1	E-1	青色	4.5	10000
実施例62	化合物[141]	D-1	E-1	青色	4.8	10500
参考例12	化合物[146]	D-1	E-1	青色	4.5	9000
実施例63	化合物[149]	D-1	E-1	青色	4.8	10000
実施例64	化合物[164]	D-1	E-1	青色	4.3	6000
実施例65	化合物[168]	D-1	E-1	青色	4.0	5500
実施例66	化合物[172]	D-1	E-1	青色	4.1	6000
実施例67	化合物[182]	D-1	E-1	青色	4.0	5800
実施例68	化合物[183]	D-1	E-1	青色	4.0	5700
実施例69	化合物[174]	D-1	E-1	青色	4.5	7000
実施例70	化合物[185]	D-1	E-1	青色	4.7	7500
実施例71	化合物[186]	D-1	E-1	青色	4.6	7300
実施例72	化合物[189]	D-1	E-1	青色	4.8	7000
実施例73	化合物[192]	D-1	E-1	青色	5.0	7000
参考例13	化合物[195]	D-1	E-1	青色	5.1	6800
参考例14	化合物[197]	D-1	E-1	青色	4.8	7200
実施例74	化合物[199]	D-1	E-1	青色	4.9	7500
実施例75	化合物[205]	D-1	E-1	青色	4.7	7000
実施例76	化合物[206]	D-1	E-1	青色	4.5	7200
実施例77	化合物[210]	D-1	E-1	青色	4.9	9000
実施例78	化合物[211]	D-1	E-1	青色	4.8	10000
実施例79	化合物[213]	D-1	E-1	青色	5.1	10500
参考例15	化合物[222]	D-1	E-1	青色	4.9	10000
実施例80	化合物[223]	D-1	E-1	青色	4.7	11000
実施例81	化合物[224]	D-1	E-1	青色	4.8	12000

10

20

30

40

【 0 2 0 4 】

【表3】

【表3】

	発光層		電子輸送層	発光色	発光効率 (lm/W)	輝度半減時間 (h)
	ホスト材料	ドーパント材料				
実施例82	化合物[226]	D-1	E-1	青色	5.2	9000
参考例16	化合物[234]	D-1	E-1	青色	4.6	6000
実施例83	化合物[245]	D-1	E-1	青色	4.8	7000
実施例84	化合物[248]	D-1	E-1	青色	4.7	6800
実施例85	化合物[257]	D-1	E-1	青色	4.5	6500
実施例86	化合物[261]	D-1	E-1	青色	4.8	6000
比較例1	化合物[267]	D-1	E-1	青色	3.2	3500
実施例87	化合物[2]	D-1	E-1	青色	4.0	3800
実施例88	化合物[230]	D-1	E-1	青色	4.0	3500
実施例89	化合物[11]	D-1	E-1	青色	4.1	3500
比較例2	化合物[91]	D-1	E-1	青色	3.5	3000
比較例3	化合物[92]	D-1	E-1	青色	3.6	2800
比較例4	化合物[101]	D-1	E-1	青色	3.8	2900
実施例90	化合物[272]	D-1	E-1	青色	4.1	4000
実施例91	化合物[273]	D-1	E-1	青色	4.0	4200
実施例92	化合物[276]	D-1	E-1	青色	4.2	4500
実施例93	化合物[283]	D-1	E-1	青色	4.0	4000
実施例94	化合物[290]	D-1	E-1	青色	4.2	4300
実施例95	化合物[294]	D-1	E-1	青色	4.8	6000
実施例96	化合物[296]	D-1	E-1	青色	4.5	4200
比較例5	化合物[310]	D-1	E-1	青色	3.8	3000
比較例6	化合物[312]	D-1	E-1	青色	3.7	2800
比較例7	化合物[313]	D-1	E-1	青色	3.5	3200
実施例97	化合物[338]	D-1	E-1	青色	4.2	4300
実施例98	化合物[354]	D-1	E-1	青色	4.8	6200
実施例99	化合物[316]	D-1	E-1	青色	3.2	4000
比較例8	H-1	D-1	E-1	青色	3.1	500
比較例9	H-2	D-1	E-1	青色	2.8	300
比較例10	H-3	D-1	E-1	青色	3.2	800
比較例11	H-4	D-1	E-1	青色	3.0	500
比較例12	H-5	D-1	E-1	青色	2.9	400
比較例13	H-6	D-1	E-1	青色	3.5	600

【0205】

なお表3のH-1～H-6は下記式で表される化合物である。

【0206】

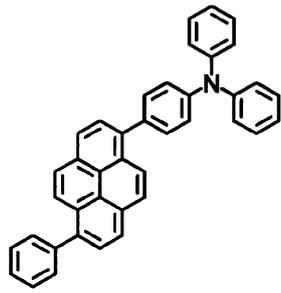
10

20

30

40

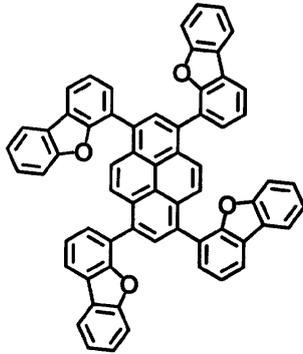
【化 5 5】



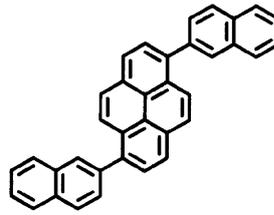
(H-1)



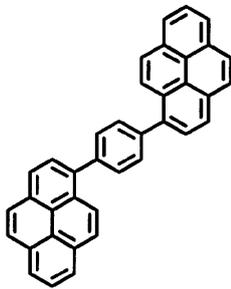
(H-2)



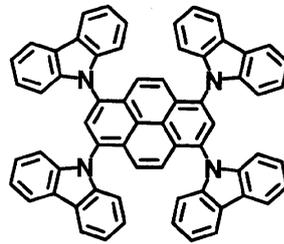
(H-3)



(H-4)



(H-5)



(H-6)

10

20

【 0 2 0 7 】

実施例 1 0 0 ~ 1 1 0

ドーパント材料として表 4 に記載した材料をドーパ濃度が 2 % となるように用いた以外は、実施例 2 6 と同様にして発光素子を作製した。各実施例の結果は表 4 に示した。

【 0 2 0 8 】

30

【表4】

【表4】

	発光層		電子輸送層	発光色	発光効率 (lm/W)	輝度半減時間 (h)
	ホスト材料	ドーパント材料				
実施例100	化合物[29]	D-2	E-1	青色	5.1	8500
実施例101	化合物[29]	D-3	E-1	青色	4.9	8000
実施例102	化合物[29]	D-4	E-1	青色	4.6	12000
実施例103	化合物[29]	D-5	E-1	青色	4.5	9000
実施例104	化合物[29]	D-6	E-1	青色	4.5	4000
実施例105	化合物[29]	D-7	E-1	青色	3.5	6000
実施例106	化合物[29]	D-8	E-1	青色	3.7	5000
実施例107	化合物[29]	D-9	E-1	青色	3.2	3800
実施例108	化合物[29]	D-10	E-1	青色	3.0	6000
実施例109	化合物[141]	D-2	E-1	青色	5.1	12000
実施例110	化合物[141]	D-3	E-1	青色	5.0	11500

10

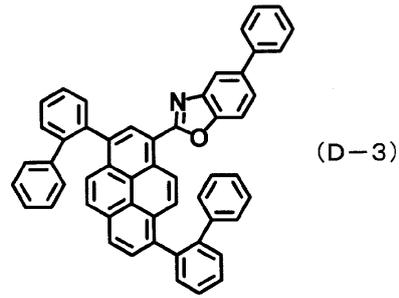
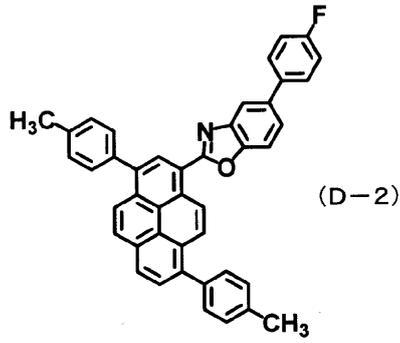
【0209】

なお、表4のD-2～D-10は下記式で表される化合物である。

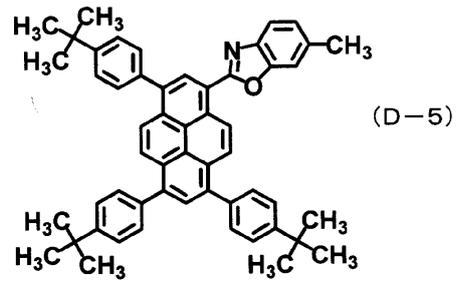
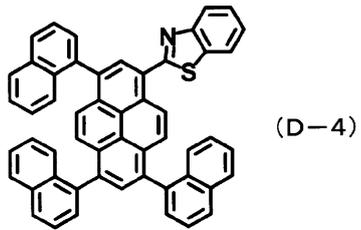
【0210】

20

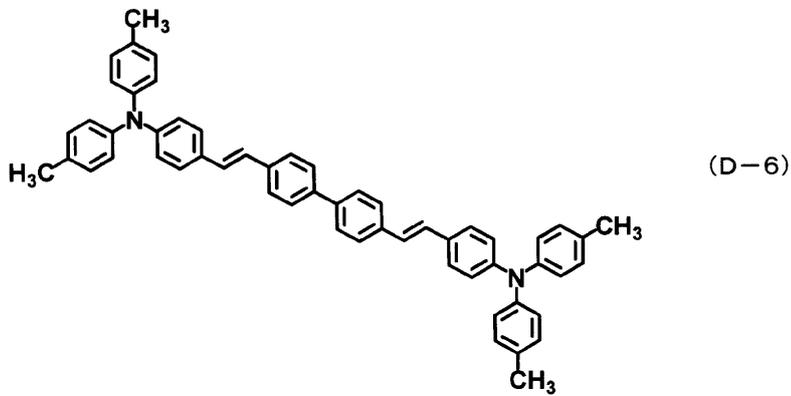
【化56】



10



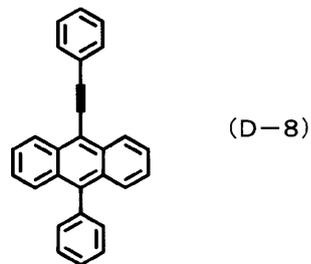
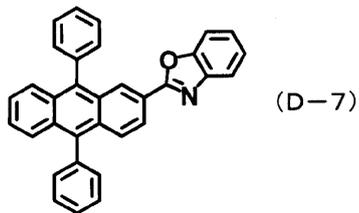
20



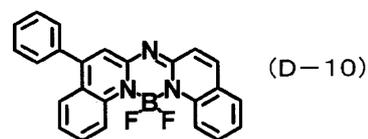
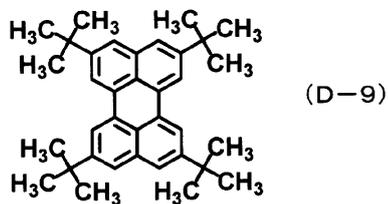
30

【0211】

【化57】



40



【0212】

50

実施例 111 ~ 117

電子輸送材料として表 5 に記載した材料を用いた以外は、実施例 26 と同様にして発光素子を作製した。各実施例の結果は表 5 に示した。

【0213】

【表 5】

【表5】

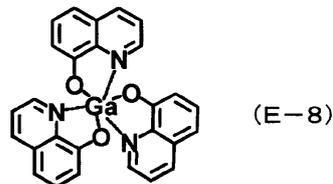
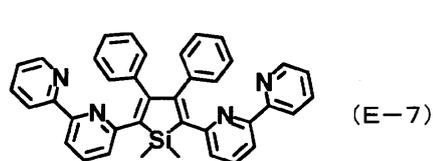
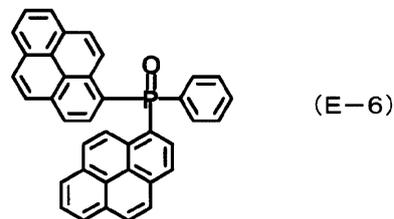
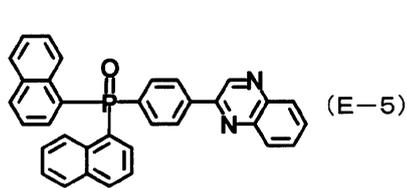
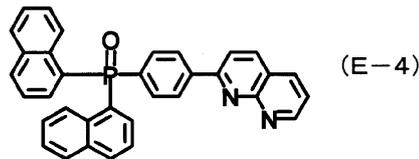
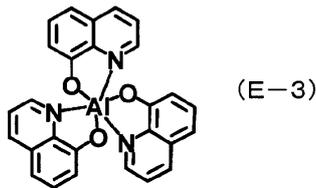
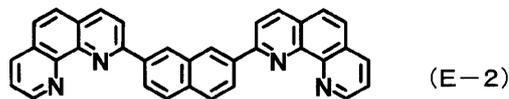
	発光層		電子輸送層	発光色	発光効率 (lm/W)	輝度半減時間 (h)
	ホスト材料	ドーパント材料				
実施例111	化合物[29]	D-1	E-2	青色	4.7	6500
実施例112	化合物[29]	D-1	E-3	青色	2.8	6000
実施例113	化合物[29]	D-1	E-4	青色	4.2	6200
実施例114	化合物[29]	D-1	E-5	青色	4.3	5800
実施例115	化合物[29]	D-1	E-6	青色	4.5	6000
実施例116	化合物[29]	D-1	E-7	青色	4.5	4500
実施例117	化合物[29]	D-1	E-8	青色	3.2	6000

【0214】

なお、表 5 の E - 2 ~ E - 8 は下記式で表される化合物である。

【0215】

【化 5 8】



【0216】

実施例 118

ドーパント材料として下記式に示す D - 11 をドーパ濃度が 2 % となるように用いた以外は、実施例 26 と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を 10 mA / cm² で

10

20

30

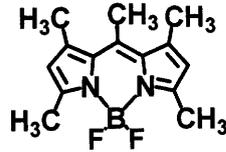
40

50

直流駆動したところ、発光効率 5.2 lm/W の高効率緑色発光が得られた。この発光素子を 10 mA/cm^2 の直流で連続駆動したところ、輝度半減時間は 4000 時間であった。

【0217】

【化59】



(D-11)

10

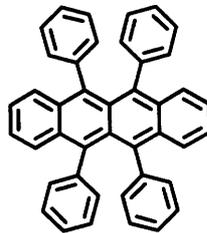
【0218】

実施例 119

ドーパント材料として下記式に示す D-12 をドーパ濃度が 5% となるように用いた以外は、実施例 26 と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を 10 mA/cm^2 で直流駆動したところ、発光効率 5.8 lm/W の高効率黄色発光が得られた。この発光素子を 10 mA/cm^2 の直流で連続駆動したところ、輝度半減時間は 10000 時間であった。

【0219】

【化60】



(D-12)

20

【0220】

実施例 120

発光材料として、ホスト材料として化合物[29]を、ドーパント材料として D-12 をドーパ濃度が 5% になるように 5 nm の厚さに蒸着したのち、さらに発光材料として、ホスト材料として化合物[29]を、ドーパント材料として D-1 をドーパ濃度が 2% になるように 30 nm の厚さに積層した以外は、実施例 26 と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を 10 mA/cm^2 で直流駆動したところ、発光効率 6.5 lm/W の高効率白色発光が得られた。この発光素子を 10 mA/cm^2 の直流で連続駆動したところ、輝度半減時間は 10000 時間であった。

【0221】

実施例 121

ITO 透明導電膜を 150 nm 堆積させたガラス基板（旭硝子（株）製、 $15 \text{ } / \text{ }、$ 電子ビーム蒸着品）を $30 \times 40 \text{ mm}$ に切断した。ITO 膜をフォトリソグラフィ法によって $300 \text{ } \mu\text{m}$ ピッチ（残り幅 $270 \text{ } \mu\text{m}$ ） $\times 32$ 本のストライプ状にパターン加工した。ITO ストライプの長辺方向片側は、外部との電氣的接続を容易にするために、 1.27 mm ピッチ（開口部幅 $800 \text{ } \mu\text{m}$ ）まで広げてある。得られた基板をアセトン、“セミコクリン（登録商標）56”（フルウチ化学（株）製）で各々 15 分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いて、基板をイソプロピルアルコールで 15 分間超音波洗浄してから、熱メタノールに 15 分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に 1 時間 UV - オゾン処理し、さらに真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下になるまで排気した。

【0222】

前記基板の ITO 膜上に、抵抗加熱法によって、まず正孔輸送材料として $4,4'$ -ビ

30

40

50

ス(N-(m-トリル)-N-フェニルアミノ)ピフェニルを150nm蒸着した。次に、ホスト材料として化合物[29]を、またドーパント材料としてD-1をドーパ濃度が2%になるように35nmの厚さに蒸着した。次に、電子輸送材料として、E-1を20nmの厚さに積層した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニターの表示値である。次に、厚さ50μmのコパール板にウエットエッチングによって16本の250μm開口部(残り幅50μm、300μmピッチに相当)を設けたマスクを、真空中でITOストライプに直交するように配置し、マスクとITO基板が密着するように、基板の裏面から磁石をあてて固定した。そして有機層にリチウムを0.5nmドーピングした後、アルミニウムを200nm蒸着して32×16ドットマトリクス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動させたところ、クロストークなく文字表示できた。

10

【産業上の利用可能性】

【0223】

本発明の発光素子材料は、発光素子等に利用可能で、薄膜安定性に優れた発光素子材料を提供できる。本発明によれば、高い発光効率と優れた耐久性を有する発光素子が得られる。本発明の発光素子は、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機および光信号発生器などの分野に利用可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 7 D 307/91	(2006.01)	C 0 7 D 209/80
C 0 7 D 333/76	(2006.01)	C 0 7 D 209/86
C 0 7 D 401/10	(2006.01)	C 0 7 D 209/88
C 0 7 D 405/10	(2006.01)	C 0 7 D 307/91
C 0 7 D 491/048	(2006.01)	C 0 7 D 333/76
		C 0 7 D 401/10
		C 0 7 D 405/10
		C 0 7 D 491/048

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開2006-151845(JP,A)
特開2006-298793(JP,A)
特表2008-545729(JP,A)
特開2005-206551(JP,A)
国際公開第2004/096945(WO,A1)
特開2003-272864(JP,A)
特開2005-126431(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50
C09K 11/06
CA/REGISTRY(STN)