

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4048780号  
(P4048780)

(45) 発行日 平成20年2月20日(2008.2.20)

(24) 登録日 平成19年12月7日(2007.12.7)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 7 D 215/12 (2006.01)** C O 7 D 215/12  
**C O 7 D 455/04 (2006.01)** C O 7 D 455/04  
**C O 9 K 11/06 (2006.01)** C O 9 K 11/06 6 4 O  
**H O 1 L 51/50 (2006.01)** H O 5 B 33/14 B  
H O 5 B 33/22 D

請求項の数 10 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2001-543519 (P2001-543519)  
(86) (22) 出願日 平成12年12月13日(2000.12.13)  
(86) 国際出願番号 PCT/JP2000/008790  
(87) 国際公開番号 W02001/042218  
(87) 国際公開日 平成13年6月14日(2001.6.14)  
審査請求日 平成14年8月1日(2002.8.1)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-353703  
(32) 優先日 平成11年12月13日(1999.12.13)  
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003609  
株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1  
番地の1  
(74) 代理人 100075258  
弁理士 吉田 研二  
(74) 代理人 100096976  
弁理士 石田 純  
(72) 発明者 毛利 誠  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1  
番地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72) 発明者 竹内 久人  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1  
番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キノリン誘導体化合物及び有機電界発光素子

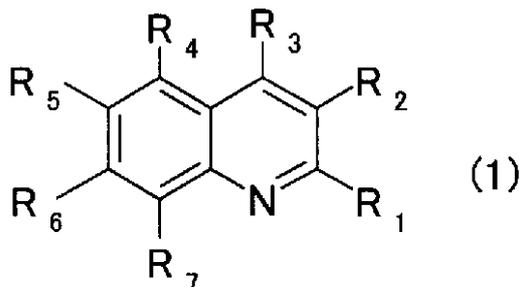
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示されるキノリン誘導体化合物であって、

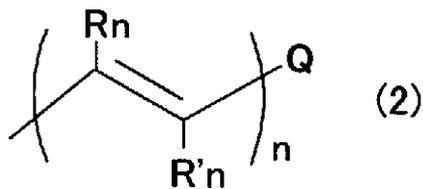
該式(1)中の置換基R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>の内少なくとも2以上が、

【化1】



下記式(2)

## 【化2】



で表される基を備え、かつ前記式(2)は二重結合の数 $n$ が2以上、5以下であり、  
 該式(1)中の置換基 $R_1 \sim R_7$ の内、前記式(2)の導入されない残りの置換基は、  
 互いに独立して、  
 水酸基、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールチオ基、アリールオキシ  
 基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボキシル基である  
 か、

前記水酸基、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールチオ基、アリールオ  
 キシ基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基またはカルボキシル  
 基のいずれかの特性基であって、さらに該特性基のいずれかで置換され、

または、水素原子、ハロゲン原子であり、

前記式(2)の $Q$ は、炭素又はヘテロ原子を環の骨格内に有し、かつ置換基を備える芳  
 香族基であり、

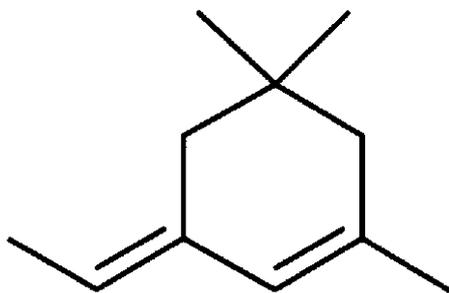
前記式(2)の $R_n$ 及び $R'_n$ は、互いに独立し、かつ、全て同じ特性基又は全て相違す  
 る特性基或いは一部同一の特性基であって、

アルキル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールチオ基、アリールオキシ基、アル  
 コキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボキシル基、

または、前記アルキル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールチオ基、アリールオ  
 キシ基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボキシル基の  
 いずれかの特性基であって、さらに該特性基のいずれかで置換され、

または、水素原子、ハロゲン原子であるか、または前記式(2)において前記 $R_n$ 、 $R'_n$   
 のいずれかが、他の $R_n$ 、 $R'_n$ との間で飽和結合によって環化され、下記式

## 【化3】



で示される構造を有することを特徴とする有機化合物。

## 【請求項2】

請求項1に記載の有機化合物において、

前記一般式(1)中の置換基 $R_1 \sim R_7$ のうち、前記式(2)で示される置換基以外の置  
 換基の少なくとも一つは、電子吸引性の置換基であり、

該電子吸引性の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、エステル基、ニトロ基、カルボニ  
 ル基、フルオロアルキル基のいずれかの特性基、又は、前記特性基のいずれかによって置  
 換されたアルキル基、又は前記特性基あるいは前記特性基によって置換されたアルキル基  
 で置換されたアリール基のいずれかであることを特徴とする有機化合物。

## 【請求項3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機化合物において、

前記式 ( 2 ) の芳香族基 Q は芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基であって、該芳香族基 Q の前記置換基は、

互いに独立していて、水酸基、アルキル基、アルキルチオ基、アリアル基、アリアルチオ基、アリアルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボキシル基、複素環基であるか、

または、水酸基、アルキル基、アルキルチオ基、アリアル基、アリアルチオ基、アリアルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボキシル基または複素環基のいずれかの特性基であって、さらに該特性基のいずれかで置換されるか、

10

水素原子又はハロゲン原子であるか、

或いは、隣接する置換基同士が互いに結合して芳香族環又は脂肪族環を形成し、または、該芳香族環あるいは脂肪族環は、水酸基、アルキル基、アルキルチオ基、アリアル基、アリアルチオ基、アリアルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボキシル基または複素環基のいずれかで置換され、

または、該芳香族環あるいは脂肪族環は、環にヘテロ原子を含むヘテロ環であり、

前記式 ( 2 ) の芳香族基 Q の前記置換基の少なくとも一つは、電子供与性の置換基であって、

該電子供与性の置換基は、アミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキル基、又はアルキル基で置換されたアミノ基のいずれかであることを特徴とする有機化合物。

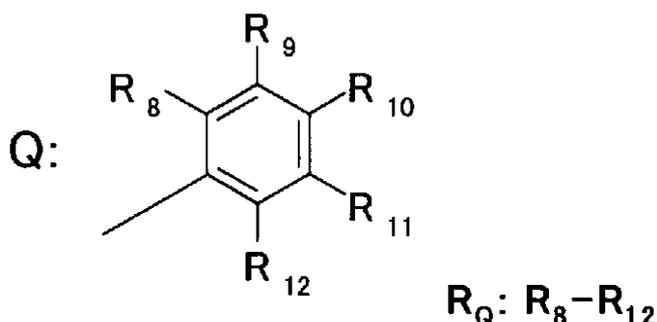
20

#### 【請求項 4】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機化合物において、

前記式 ( 2 ) の芳香族基 Q は、下記式

#### 【化 4】



30

で示され、該芳香族基 Q の置換基  $R_Q$  は、

互いに独立していて、水酸基、アルキル基、アルキルチオ基、アリアル基、アリアルチオ基、アリアルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボキシル基、複素環基であるか、

または、水酸基、アルキル基、アルキルチオ基、アリアル基、アリアルチオ基、アリアルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボキシル基、複素環基のいずれかの特性基であって、さらに該特性基のいずれかで置換されているか、

40

水素原子又はハロゲン原子であるか、

或いは、隣接する  $R_8$  と  $R_9$ 、 $R_9$  と  $R_{10}$ 、 $R_{10}$  と  $R_{11}$ 、 $R_{11}$  と  $R_{12}$  との少なくともいずれかが、互いに結合して芳香族環又は脂肪族環を形成し、

または該芳香族環あるいは脂肪族環は、水酸基、アルキル基、アルキルチオ基、アリアル基、アリアルチオ基、アリアルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボキシル基、複素環基で置換され、又は、該芳香族環あるいは脂肪族環は、環にヘテロ原子を含むヘテロ環であり、

前記式 ( 2 ) の芳香族基 Q の前記置換基  $R_Q$  の少なくとも一つは、電子供与性の置換基

50

であって、該電子供与性の置換基は、アミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキル基、又はアルキル基で置換されたアミノ基置換基のいずれかであることを特徴とする有機化合物。

【請求項 5】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機化合物において、

前記化学式 ( 2 ) 中の二重結合の数  $n$  は、3 以下であることを特徴とする有機化合物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか一項に記載の有機化合物において、

前記化学式 ( 1 ) 中の置換基  $R_3$  は、電子吸引性の置換基であり、該電子吸引性の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、エステル基、ニトロ基、カルボニル基、フルオロアルキル基のいずれかの特性基、又は、前記特性基のいずれかによって置換されたアルキル基、又は前記特性基又は前記特性基によって置換されたアルキル基で置換されたアリール基のいずれかであり、

前記化学式 ( 2 ) の芳香族基  $Q$  は、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基であって該芳香族基  $Q$  の置換基は、電子供与性の置換基であり、

該電子供与性の置換基は、アミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキル基、又はアルキル基で置換されたアミノ基置換基のいずれかであることを特徴とする有機化合物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか一項に記載の有機化合物において、

前記化学式 ( 1 ) 中の置換基  $R_3$  は、シアノ基であり、前記化学式 ( 2 ) 中の置換基  $Q$  は、 $p$ -アミノフェニル基であることを特徴とする有機化合物。

【請求項 8】

2 つの電極間に、発光層を含む有機化合物層が形成された有機電界発光素子において、

前記有機化合物層が、上記請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか一項に記載の有機化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の有機電界発光素子において、

前記有機化合物層は、正孔輸送層と発光層を含み、前記正孔輸送層中に、上記請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか一項に記載の有機化合物がドーピングされていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 10】

2 つの電極間に、発光層を含む有機化合物層が形成された有機電界発光素子において、

前記有機化合物層は、青色発光層と、上記請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか一項に記載の有機化合物が層中にドーピングされた正孔輸送層と、を有し、

白色に発光することを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

[ 技術分野 ]

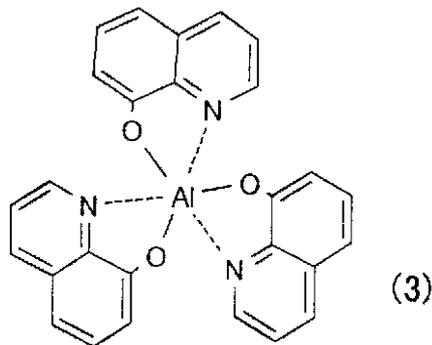
この発明は、有機電界発光素子 ( 以下、有機 EL 素子という ) の発光材料やその他電子デバイス材料等の発光材料として有用な有機化合物、及びこれを用いた素子に関する。

[ 背景技術 ]

有機 EL 素子は、透明ガラス基板上に、透明第 1 電極 ( 例えば ITO ) と、強い蛍光をもつ有機化合物を含む有機化合物層と、金属 ( 例えば Mg ) の第 2 電極とが順に積層されて構成されている。

有機層は例えば正孔輸送機能分子層と発光機能分子層と電子輸送機能分子層とが順に積層された 3 層構造を備え、対の電極へ電界を印加することにより発光する。すなわち、第 1 電極から正孔を、第 2 電極から電子を注入すると、注入された正孔と電子は上記有機層の正孔輸送機能分子層と発光機能分子層および電子輸送機能分子層内を移動して衝突、再結合を起こして消滅する。この再結合により発生したエネルギーは発光性分子が励起状態を生成するのに使われ、これにより有機 EL 素子が蛍光を発する。

このような有機EL素子において、キノリン環を備える発光材料としては、下記化学式(3)



10

に示すアルミニウムキノリノール錯体 ( $Alq_3$ ) が良く知られている。この化合物は、キノリン環に水酸基を置換してアルミニウムとの錯体を形成して得られ、緑色の発光を示す。

また、有機EL素子の赤色発光材料としては、特開平7-288184号公報に示されるようなフタロシアニン誘導体や、特開平9-296166号公報に示されるようなポルフィリン誘導体などが知られている。

上記  $Alq_3$  に代表される現在知られているキノリン環を含んだ発光材料は、いずれも分子内の共役系が短く、青色～緑色の発光機能しか得られていない。カラー有機EL素子を実現するには、他の黄色～赤色についても特性良く発光する化合物を得ることが必要となる。

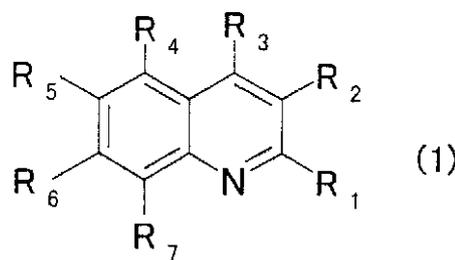
20

一方で、上述のフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体は、赤色の発光機能を備えるが、輝度及び耐久性の点で不十分であり有機EL素子などの用途において、要求される性能を全て満たしていない。

本発明は、上記課題を解決するためになされ、優れた安定性や発光輝度特性などを備え、黄色～赤色の発光機能を備えた新規な有機化合物の提供及びこの有機化合物を用いた有機EL素子の提供を目的とする。

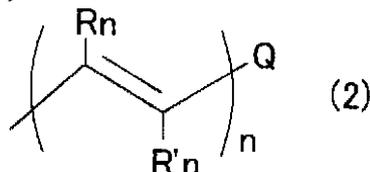
[発明の開示]

この発明は、下記一般式(1)



30

で示されるキノリン誘導体化合物であって、該式(1)中の置換基  $R_1 \sim R_7$  の内、少なくとも2以上が、下記式(2)



40

で表される構造を備えることを特徴とする(ここで、式(2)のQは任意の特性基を表す)。

この新規な有機化合物は、キノリン環(式(1))の置換基として、二重結合を構造式内に含んだ置換基(式(2))が2以上導入されている。このため分子全体として共役系が長くつながった構造を備え、化合物の励起状態と基底状態とのエネルギー差が小さく黄色～赤色の発光機能を得ることができる。

本発明の他の特徴は、上記式(1)で表される有機化合物において、置換基  $R_1 \sim R_7$  の

50

うち、前記式(2)で示される置換基以外の置換基の少なくとも一つが、電子吸引性の置換基であることである。

電子吸引性の置換基をキノリン環の置換基として導入することで、化合物の蛍光量子収率が高まり、結果として、より高輝度・高効率発光の可能な発光材料が得られる。

本発明の別の特徴は、上記有機化合物において、前記式(2)のQが、炭素又はヘテロ原子を環の骨格内に有する芳香族基であり、該芳香族基Qの置換基 $R_Q$ の内、少なくとも一つが電子供与性の置換基であることである。

Qとして安定な芳香族基を用いれば、化学式(2)の二重結合の反応を防止でき、化合物としての安定性を高めることが可能となる。更に、置換基 $R_Q$ の少なくとも一つを電子供与性とする事で、式(1)の化合物全体としての蛍光量子収率が向上する。特に、上述のようにキノリン環の置換基 $R_1 \sim R_7$ の少なくとも一つに電子吸引性基を導入し、Qの置換基 $R_Q$ として電子供与性基を導入する、より好ましくは置換基 $R_3$ をシアノ基として置換基Qをp-アミノフェニル基とすることにより、化合物の蛍光量子収率は更に高まり、一層高輝度・高効率な発光材料を得ることが可能となる。

また、本発明の上記有機化合物において、前記化学式(2)中の二重結合の数nは、例えば2以上、或いは5以下、特に1~3の範囲とすることが好適である。

nの値が1~3程度又は2以上であれば、非常に安定性の高い化合物を得ることができ、後述のように例えば有機EL素子の有機化合物層にこの化合物を用いた場合に、素子の耐久性向上に寄与できる。

本発明の他の特徴は、前記化学式(2)中の置換基 $R_n$ と $R'_n$ とが環化していることである。このように環化させることにより、通常、化学式(2)で示されるようなビニル基で発生する自由回転を阻害することができ、共役のつながりを保つことができる。また、分子中で結合が分断されることや、分子形状が変化することが防止でき、分子の耐久性等を向上させることが可能となる。

本発明の更に別の特徴は、2つの電極間に、発光層を含む有機化合物層が形成された有機電界発光素子において、該有機化合物層に上記有機化合物、具体的には一般構造が上記(1)式で示され、その置換基 $R_1 \sim R_7$ の少なくとも2つが式(2)に示す置換基で置換された有機化合物を用いることである。

本発明に係るこの有機化合物は、上述のように黄色~赤色系の発光性を有するため、有機EL素子の有機化合物層、特に発光層の材料として用いることで高輝度・高効率で、安定性の高い有機EL素子を得ることが可能となる。

本発明の他の特徴は、上記有機電界発光素子において、前記有機化合物層が、正孔輸送層と発光層を含み、前記正孔輸送層中に、上述のようなキノリン誘導体化合物のいずれかがドーピングされていることである。

また本発明のさらに別の特徴は、2つの電極間に、発光層を含む有機化合物層が形成された有機電界発光素子において、前記有機化合物層は、青色発光層と、上述のいずれかのキノリン誘導体化合物が層中にドーピングされた正孔輸送層と、を有し、白色に発光することである。

以上のように本発明のキノリン誘導体化合物は、単独でも黄色~赤色の発光性を示すだけでなく、正孔輸送層にドーピングした場合にもこの正孔輸送層において同等の波長領域の光を発生する。従って、有機EL素子としては、発光層からの光と正孔輸送層からの光を合成した色の光を発することができる。例えば、発光層に青色発光材料を用い、正孔輸送層のドーピング材料として本発明のキノリン誘導体化合物を用いることにより、青色発光層からの青色光と、正孔輸送層からの橙色~赤色光の合成によって、白色発光性の有機EL素子を得ることができる。また、この場合、正孔輸送層にドーピングするだけで発光層からの光との合成色を得ることができ、合成色を得るために、発光層を特別に増やす必要がない。

また、式(2)で置換されていない置換基 $R_1 \sim R_7$ の残りの少なくとも一つに電子吸引性の置換基を導入した有機化合物を上記素子の有機化合物層に用いれば、より発光効率が高く、又は低電圧駆動可能な有機EL素子を得ることができる。合わせて式(2)のQ(

10

20

30

40

50

芳香族基)の置換基 $R_Q$ として電子供与性の置換基を導入すれば、一層の発光効率の向上を実現することができる。

[発明を実施するための最良の形態]

以下、図面を用いてこの発明の最良の形態(以下実施形態という)について説明する。

第1図は、この発明の実施形態1に係る有機EL素子の概略構造を示す図である。

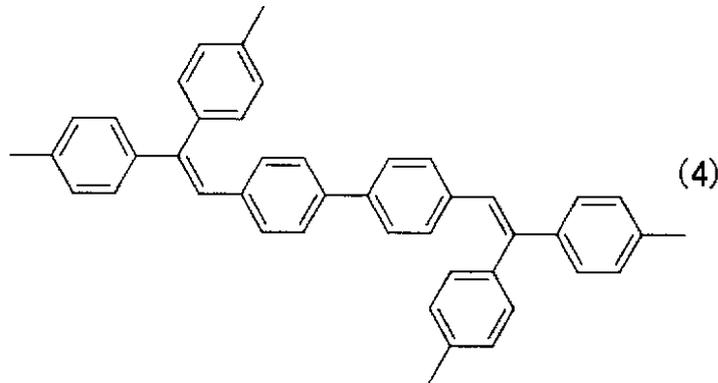
この素子は、透明基板10上に第1電極12と、電界の印加により発光する有機化合物層14と第2電極16とが順に積層されて構成されている。

透明基板10としては、ガラス基板、透明セラミックス基板、ダイヤモンド基板等を用いることができる。第1電極12としては、高い光透過性および導電性を有する透明電極が用いられ、例えば、ITO(Indium Tin Oxide)、 $SnO_2$ 、 $In_2O_3$ 、ポリアニリン等の薄膜材料を用いることができる。

10

有機化合物層14は、電界の印加により発光する部位であり、例えば発光層の単層構造、正孔輸送層と発光層の2層構造、正孔輸送層と発光層と電子輸送層の3層構造などから構成される。なお、単層、多層どちらで構成されてもよい。有機化合物層14の厚みは数十から数百nmである。

そして、この有機化合物層14の発光機能材料として、本実施形態では、本発明に係る後述の構造のキノリン誘導体化合物を用いる。このキノリン誘導体は、単独で有機EL素子の発光層を構成することが可能である。また、その他、現在知られている発光材料、例えば下式(4)



20

に示すようなジスチルアリレン誘導体(DPVBi)、 $Alq_3$ 、 $Alq_3$ の誘導体などをホスト材料として用い、このホスト材料中に、本発明に係る後述のキノリン誘導体化合物を例えば数%程度ドーピングすることで発光層を構成することも可能である。

30

正孔輸送層、電子輸送層等には、現在知られている電子輸送機能分子、正孔輸送機能分子を用いることができる。正孔輸送機能分子としては正孔輸送機能を備える銅-フタロシアニン、トリフェニルアミン4量体(TPTE)等があげられる。電子輸送機能分子としては、上述の発光機能を兼用する $Alq_3$ 等を用いることができる。

有機化合物層14の上に形成されている第2電極16としては、例えばMg、Ag、Mg-Ag合金、Al-Li合金、LiF/Al等の金属電極が用いられている。

以上のような構成の有機EL素子において、第1電極12を陽極として、第2電極16を陰極として用い、これらの電極から正孔及び電子を有機化合物層14に注入することで、有機化合物層14内で注入された正孔と電子が再結合し、発光材料が励起され、本発明に係るキノリン誘導体に起因した黄色~赤色の蛍光を得ることが可能である。

40

次に、本発明の実施形態2に係る有機EL素子について第2図を参照して説明する。有機化合物層14は、少なくとも正孔輸送層22と発光層24が第1電極12の上におこの順で積層された構成であり、第2図の例ではさらに発光層24と第2電極16との間に電子輸送層26が形成されている。

本実施形態2では、後述するような本発明に係る発光性のキノリン誘導体化合物を上記正孔輸送層22に含み、この正孔輸送層22と所望の色の発光材料を用いた発光層(電子輸送機能を兼用した発光層でもよい)24との組み合わせにより、両層から得られる光の合成色の発光性を発揮することができる。即ち、本発明のキノリン誘導体化合物は、単独で

50

も黄色～赤色の蛍光を発生するだけでなく、正孔輸送層にドーピングした場合にも同等の波長領域（橙色～赤色）の蛍光を発生する。従って、発光層に青色発光材料を用い、正孔輸送層のドーピング材料として本発明のキノリン誘導体化合物を用いることにより、青色発光層からの青色光と、正孔輸送層からの橙色～赤色光の合成によって、白色発光性の有機EL素子を得ることができる。他の構成については、上記実施形態1と同様である。

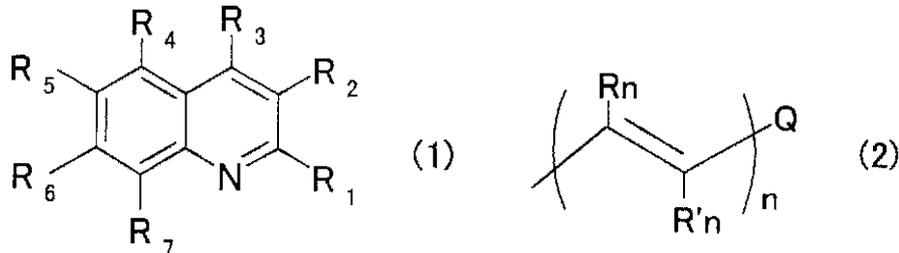
また、以上のように本発明に係る後述のキノリン誘導体化合物は、実施形態1において説明したように、発光層中にドーピングするなどによって発光することも可能であるが、正孔輸送層中にドーピングすることによっても発光させることができる。従って、他の発光材料と組み合わせることで例えば白色発光の有機EL素子を作製する場合、発光層を2層とする、つまり発光色の異なる材料ごとに発光層を設ける必要がない。このため、既に提案されている第2図のような積層構造（正孔輸送層/発光層/電子輸送層）をそのまま採用し、その正孔輸送層に本発明の有機化合物をドーピングすることで白色発光素子を実現することが可能となる。

また、下記のような本発明のキノリン誘導体化合物は、これをドーピングすることによって発光させることができるので、材料の使用量は、発光層の主成分として用いた場合と異なり、少なくともすむため、2種類の発光材料により白色発光を実現する場合にも、製造にあたっての材料費を最小限に抑えることができる。

さらに、正孔輸送層へのドーピング量、正孔輸送層及び発光層の厚さ等によって発光色を調整することができるため、目的とする白色光を得るための調整が容易である。

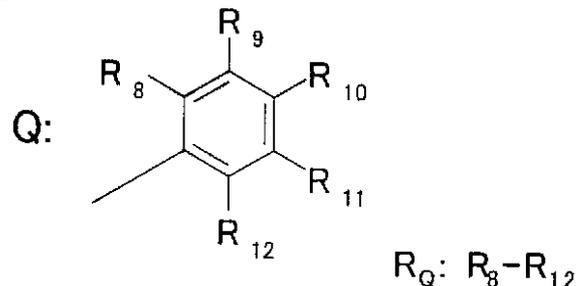
〔本発明の有機化合物の説明〕

次に、本発明の有機化合物について説明する。この化合物は、下記一般式(1)に示すキノリン環の置換基 $R_1 \sim R_7$ の内少なくとも2つが下記化学式(2)で示される $n$ 個( $n$ : 1以上の整数)の二重結合を備える置換基で置換された構造を備えている。



このように化学式(1)のキノリン環の置換基として化学式(2)の構造の置換基が2以上導入されていることで、分子全体として共役系が長くなり、励起状態と基底状態のエネルギー差が縮小する。よってこの化合物を例えば有機EL素子の発光層に単独で又は他の発光材料と混ぜて（例えばホスト材料中へのドーピング材料として）用いることで、キノリン環を備える公知のAlq<sub>3</sub>（緑色発光）等と比較しても、より長波長の黄色～赤色の発光機能が得られる。

また、化学式(2)の末端基Qは、特に、芳香族基（芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基）とすることが好適である。一例としては下式



に示すようなフェニル基が採用可能である。

化学式(2)で置換されていない $R_1 \sim R_7$ の残りの置換基は、互いに独立して、水素原子又は水素原子以外の任意の置換基を採用可能である。例えば、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールチオ基、アリールオ

10

20

30

40

50

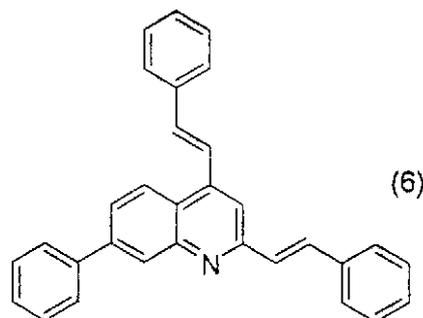
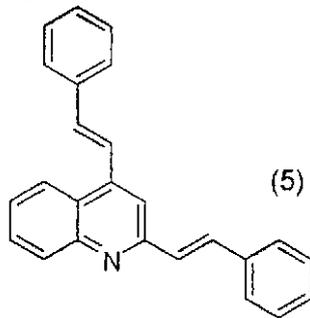
キシ基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボキシル基、複素環基、及びそれらの誘導体を採用することができ、各置換基が更に置換基で置換されていてもよい。また、上記化学式(2)で示される置換基以外の基において、 $R_1$ と $R_2$ 、 $R_2$ と $R_3$ 、 $R_3$ と $R_4$ 、 $R_4$ と $R_5$ 、 $R_5$ と $R_6$ 、 $R_6$ と $R_7$ のいずれかは、互いに結合して芳香族環あるいは脂肪族環を形成する構造でもよく、また該芳香族環あるいは脂肪族環は他の置換基で置換されていてもよい。この芳香族環または脂肪族環の置換基として採用可能な置換基は上記に列挙した特性基と同様である。更に、結合した芳香族環あるいは脂肪族環は、ベンゼン環、ナフタレン環のような炭素と水素からなるものだけでなく、環にヘテロ原子を含むものでもよい。ヘテロ原子としては、窒素、酸素、硫黄、ケイ素等があげられる。

10

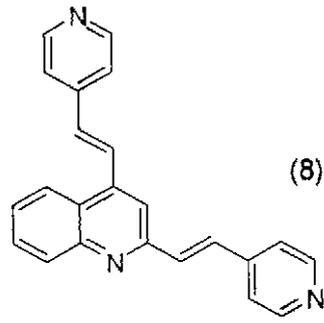
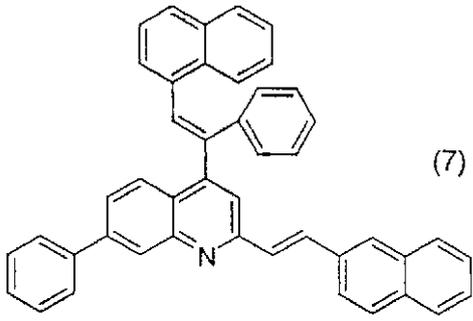
化学式(2)の置換基 $R_n$ 及び $R'_n$ は任意の特性基が採用可能であり、互いに独立して、例えば、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールチオ基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボキシル基、複素環基や、その他これらの誘導体基、例えば列挙した置換基で一部が更に置換された置換基など採用可能である。化学式(2)の $n$ の数が2以上の場合、二重結合の置換基 $R_n$ 、 $R'_n$ は、全て同じ又は全て相違、或いは一部同一のいずれでもよい。また、後に例示するように、この $R_n$ 及び $R'_n$ を環化した構造を採用することにより、化学式(2)の二重結合する炭素原子の自由回転を阻害することができる。このため、本発明のキノリン誘導体化合物の分子のねじれ構造が変化することを防止でき、分子中での結合が切断されにくく、また分子形状を維持することが容易となり、その結果、この材料を用いた薄膜における耐熱性、発光の安定性を格段に向上させることが可能となる。

20

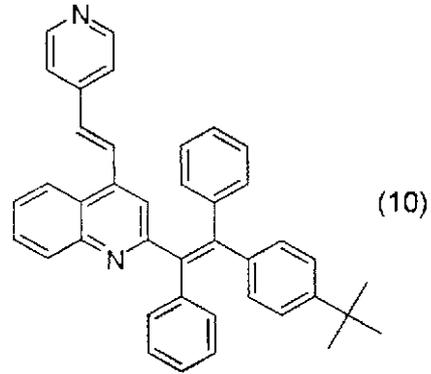
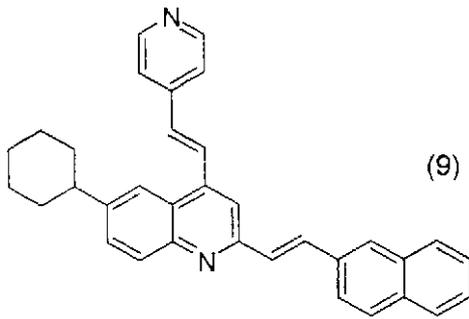
以上に説明したような特徴を備える化合物としては、例えば下記化学式(5)~(13)、(14)~(16)



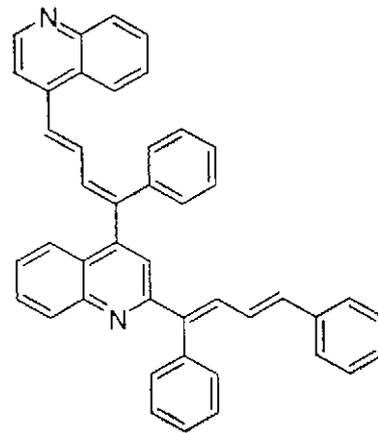
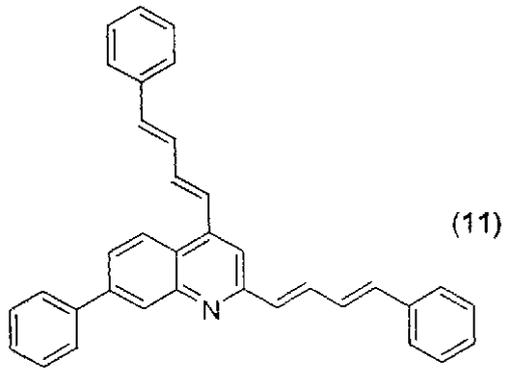
30



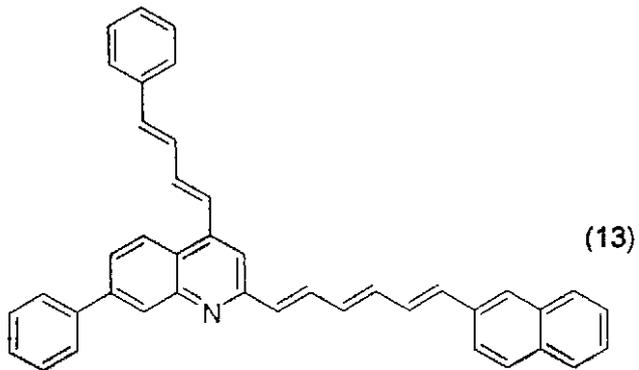
10



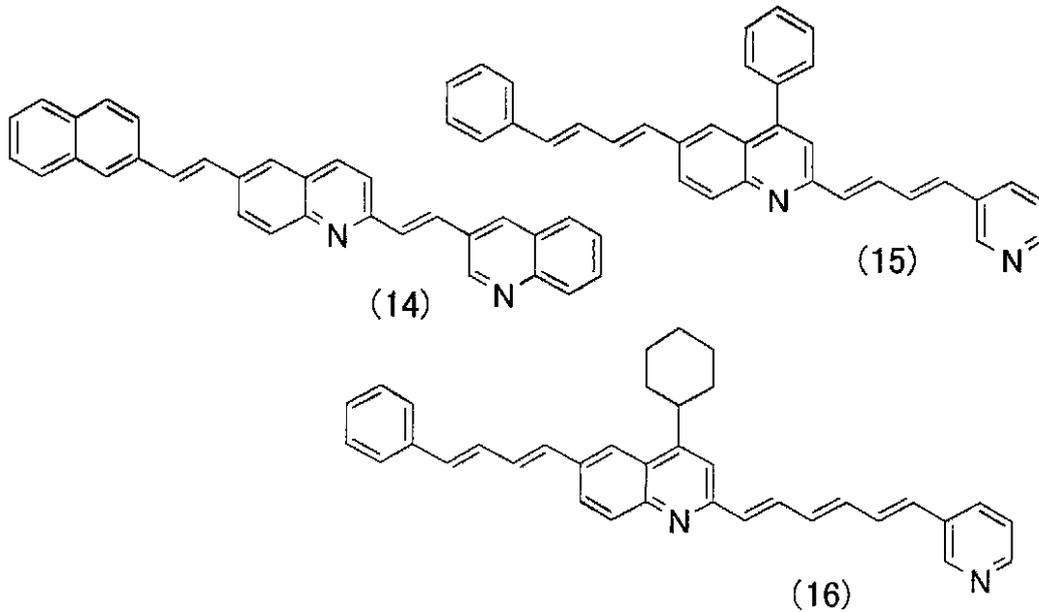
20



30



40



10

等が挙げられる。

上記化学式(5)~(13)に示す化合物では、式(1)のキノリン環の $R_1$ と、 $R_3$ の位置に化学式(2)の置換基を導入している。また、化学式(14)~(16)に示す化合物では、式(1)のキノリン環の $R_1$ と、 $R_5$ の位置に、化学式(2)の置換基を導入している。

20

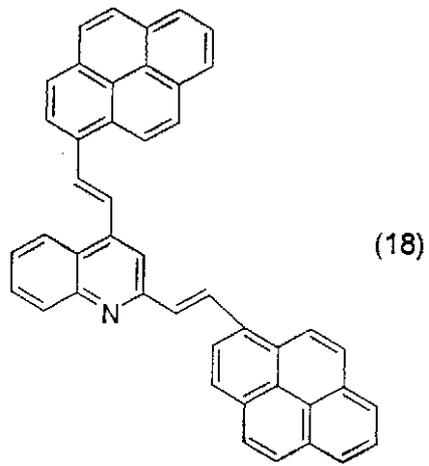
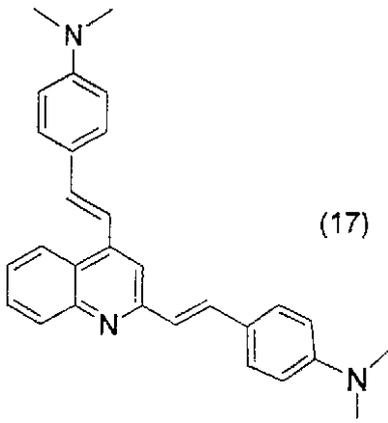
(i) 化学式(2)の末端Q:

末端Qは、上述のフェニル基に代表される芳香族基(芳香族炭化水素基、芳香族複素環基)が好適である。芳香族基が末端にあれば、特に化学式(2)中のn個の二重結合の反応性を低減でき、化合物の安定性を高めることができるためである。末端Qの置換基 $R_Q$ (上記フェニル基の場合には、置換基 $R_8 \sim R_{12}$ が相当)は、特に限定されないが、互いに独立していて、例えば、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールチオ基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボキシル基、複素環基や、これらの特性基の誘導体(例えば列挙した特性基による一部置換体)等が採用可能である。また、隣接する置換基 $R_Q$

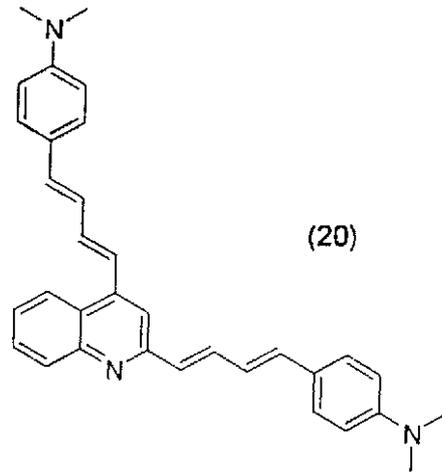
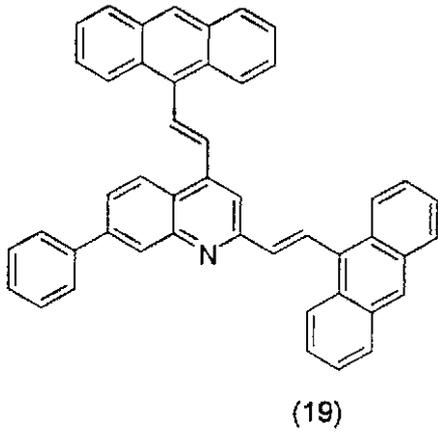
30

同士(例えば $R_8$ と $R_9$ 、 $R_9$ と $R_{10}$ 、 $R_{10}$ と $R_{11}$ 、 $R_{11}$ と $R_{12}$ )が互いに結合して芳香族環又は脂肪族環を形成するような構造であってもよい。また、これら芳香族環又は脂肪族環がさらに列挙した特性基で置換された構造であっても良く、更には、これらの芳香族環又は脂肪族環は、環内にヘテロ原子を含んでもよい。このヘテロ原子としては、例えば窒素、酸素、硫黄、ケイ素などが挙げられる。

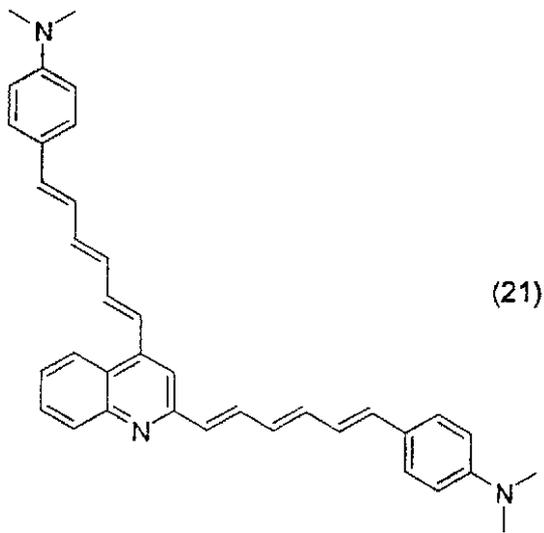
この末端Qに関しては、例えば、下記化学式(17)~(24)の化合物のような構造が採用可能である。



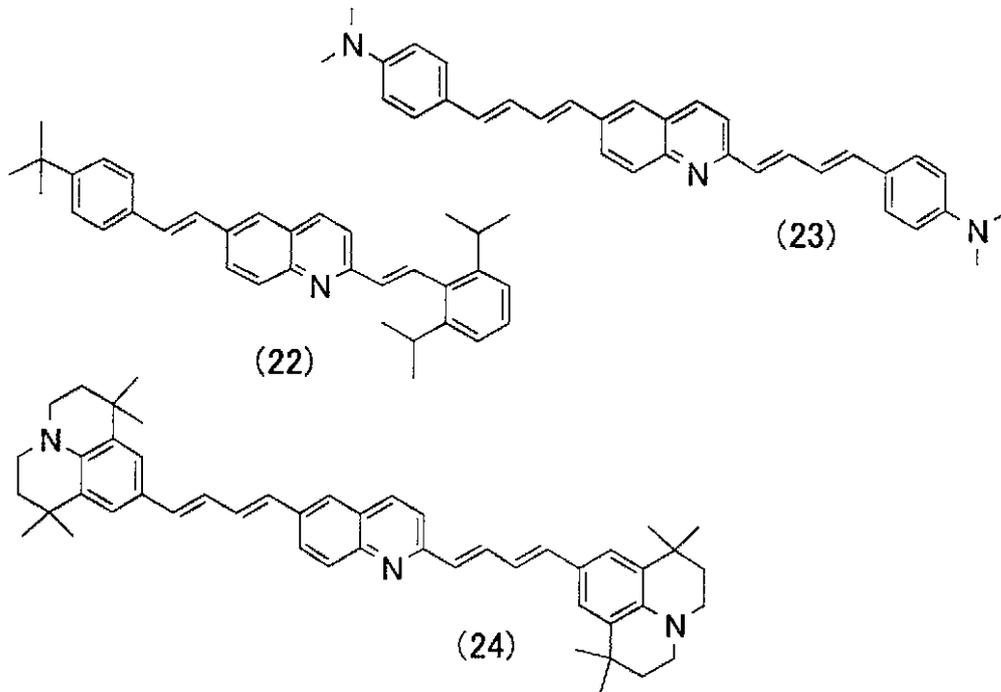
10



20



30



10

上記化合物では、化学式(2)の末端Qとして、フェニル基(例えば式(17))、ピレニル基(例えば式(18))、アントリル基(例えば、式(19))などを採用している。また、これらの例において、末端Qの置換基 $R_Q$ としては、アミノ基(例えば式(17)、(20))や、イソプロピル基やt-ブチル基(例えば式(22))、隣接基が互いに結合して脂肪族環(複素環)を構成しているもの(例えば式(24)ではジュロリジル(Julolidyl)基)等が導入されている。

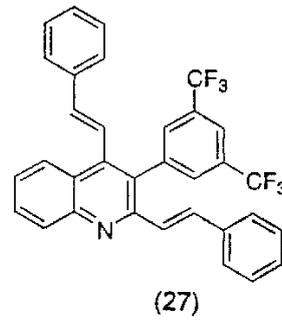
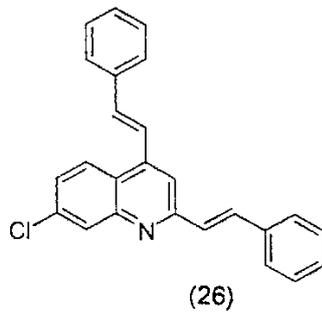
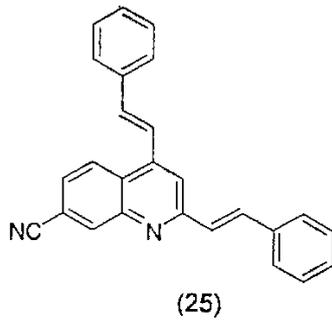
20

(ii)式(1)の置換基 $R_1 \sim R_7$ のうち式(2)で置換される以外の置換基:

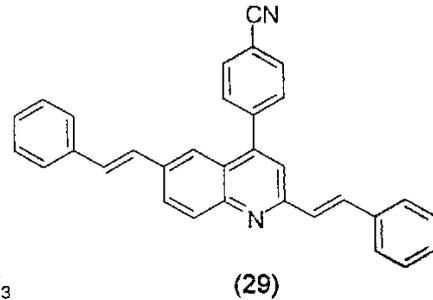
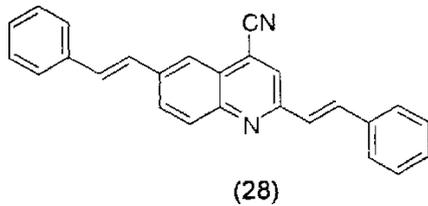
上述のようにキノリン環の置換基は少なくとも2つが化学式(2)の置換基であり、残りの置換基は特に限定されない。しかし、置換基 $R_1 \sim R_7$ の残りのうち少なくとも1つに電子吸引性の置換基を導入することが好ましい。このように電子吸引性の置換基を導入すると化合物の蛍光量子収率が向上し、該化合物を発光層材料に用いて例えば有機EL素子を形成すると、発光輝度の高い素子を得ることが可能となる。電子吸引性の置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、エステル基、ニトロ基、カルボニル基、或いはこれら列挙した特性基によって置換されたアルキル基やアリール基等が挙げられる。

30

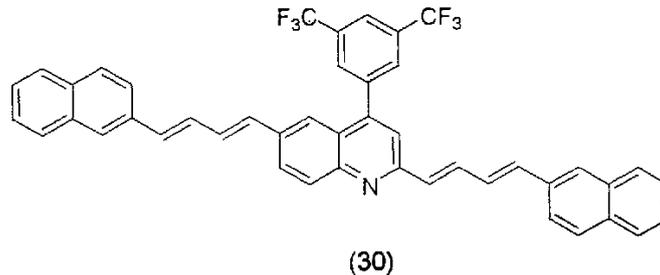
例えば、下記化学式(25)~(27)、(28)~(30)の化合物に示されるような特性基が本発明のキノリン誘導体化合物へ導入する電子吸引性置換基として採用可能である。



10



20



上記化合物において、例えば式(25)、式(28)ではシアノ基が採用され、式(26)では塩素原子、式(27)、式(29)及び(30)では、電子吸引性特性基(シアノ基やハロゲン原子などが導入されたアルキル基)を有するフェニル基が採用されている。

(iii) 化学式(2)の末端基Qの置換基 $R_Q$  :

30

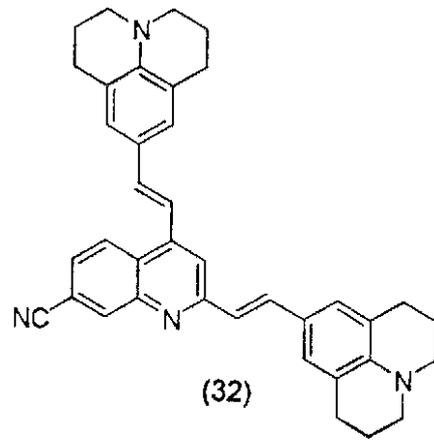
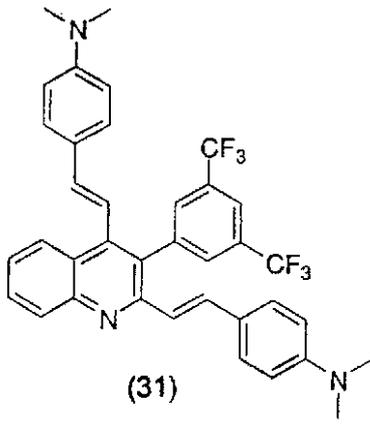
本発明において置換基 $R_Q$ は特別に限定されるものではないが、電子供与性の置換基を採用することで、有機化合物の蛍光量子収率を向上させることができ、これを発光材料として用いれば発光輝度の高い有機EL素子を得ることができる。電子供与性の置換基としては、例えば、アミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキル基、又はアルキル基で置換されたアミノ基等が挙げられる。また、隣接する置換基 $R_Q$ 同士(例えば上述の[化9]での $R_8$ と $R_9$ 、 $R_9$ と $R_{10}$ 、 $R_{10}$ と $R_{11}$ 、 $R_{11}$ と $R_{12}$ )が互いに結合して芳香族環又は脂肪族環を形成する場合には、これら芳香族環や脂肪族環に対し、列挙した電子供与性の置換基が導入されている構造を採用することで、同様に蛍光量子収率を向上させることが可能となる。

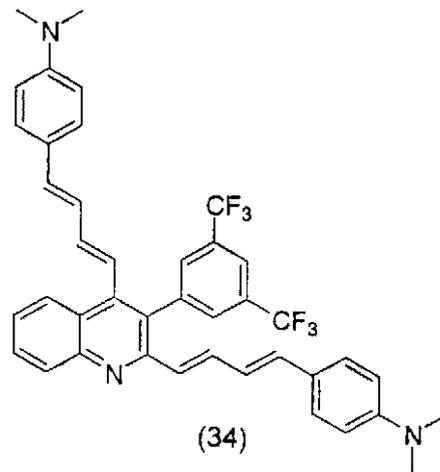
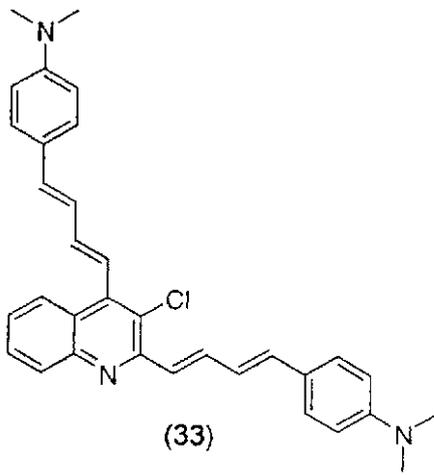
(iv) 置換基 $R_1 \sim R_7$ と化学式(2)の末端基Qの置換基 $R_Q$ との相互作用 :

40

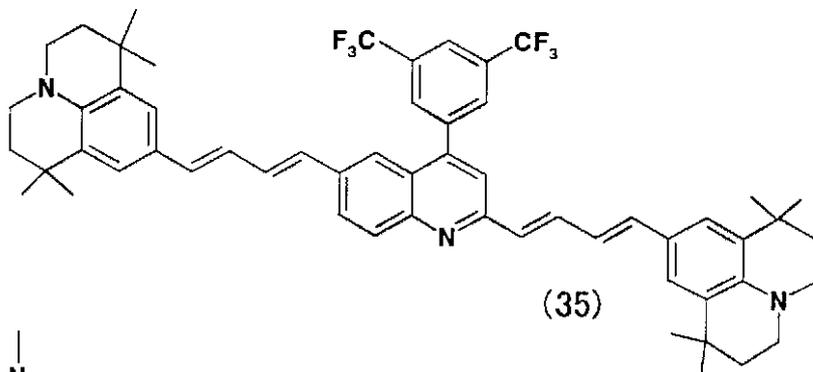
上記(ii)に示すようにキノリン環の置換基 $R_1 \sim R_7$ のうち、化学式(2)で置換されない置換基の少なくとも1つに電子吸引性の特性基を導入し、かつ上記(iii)に示すように化学式(2)の末端基Qの置換基 $R_Q$ の少なくとも一つに電子供与性の特性基を導入することで、上記(ii)及び(iii)のいずれか一方の条件のみを満たす化合物よりも、蛍光量子収率を一段と高めることが可能となる。よって、この(iv)の条件を満たす化合物を発光材料に用いることにより、より高輝度の有機EL素子を得ることができる。

以上の条件を満たす化合物としては、例えば下記化学式(31)~(34)、化学式(35)~(39)

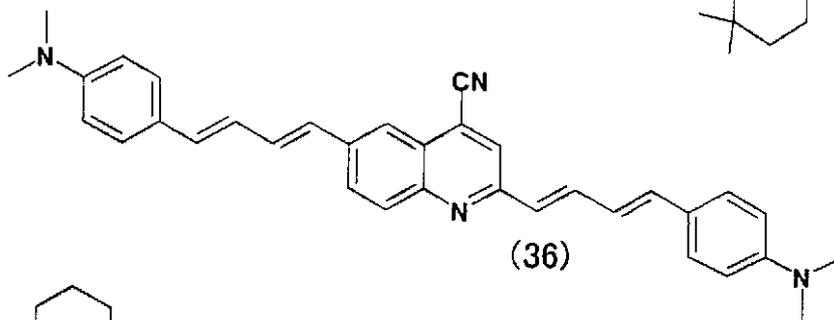




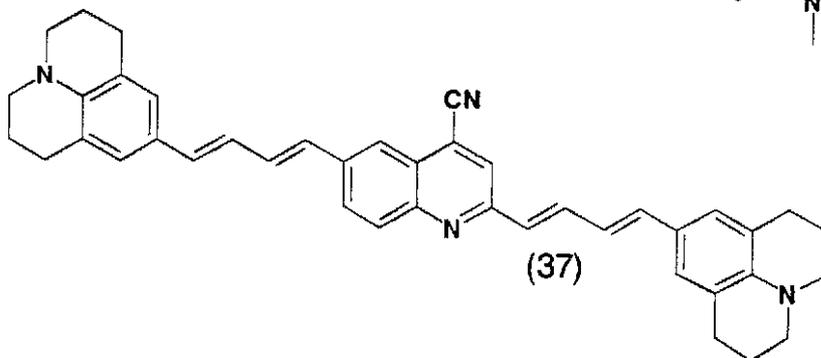
10



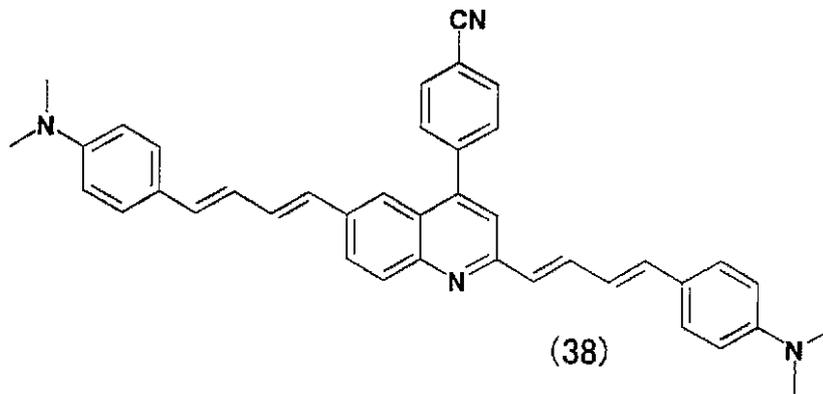
20



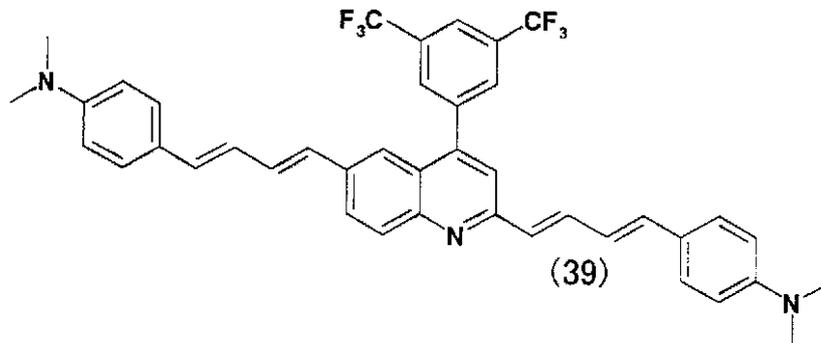
30



40



10



20

等が挙げられる。また、上記化学式(36)のように、化学式(1)の置換基R<sub>3</sub>に優れた電子吸引性を示すCN基、化学式(2)の末端基Qとして優れた電子供与性を示すp-アミノフェニル基を用いた構成により安定性、耐熱性に優れた赤色系発光材料を得ることが可能となる。

(v) 化学式(2)中のビニル基の数n:

上述の通り式(2)中のビニル基の数n(但し1以上)は特に限定されるものではないが、nは5以下であることが好適である。nが6以上となると化合物の安定性が低下し、その化合物を有機EL素子に用いた場合に耐久性の高い素子が得られないからである。より好ましくは、nを1~3の整数とすることである。nが1~3の範囲であれば、化合物の安定性が非常に高く、有機EL素子などに用いた場合に素子の耐久性を高めることが可能となる。

30

また、nを1~3の範囲とすると発光効率が高まり発光機能材料として優れた化合物が得られる。特に、n=2の場合には化合物の発光効率は一層高まる。例えば、nが1~3の範囲、最適値としてはn=2の構成の化合物をホスト材料に対してドーピングして有機EL素子の発光層を構成すると、化合物の安定性が高いだけでなく、ホスト材料からエネルギーを効率的に受けて発光でき高効率での発光が可能となる。

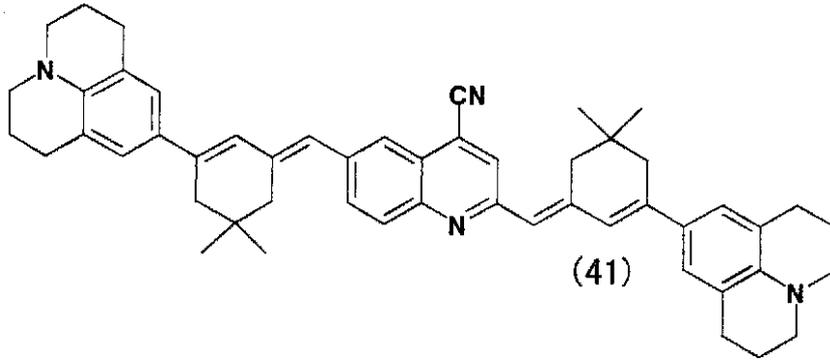
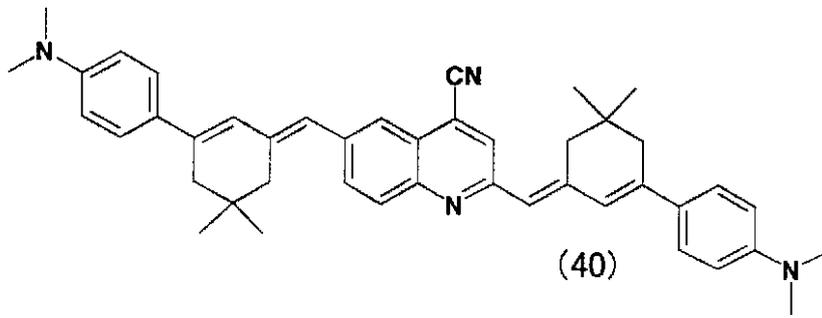
(vi) 耐久性:

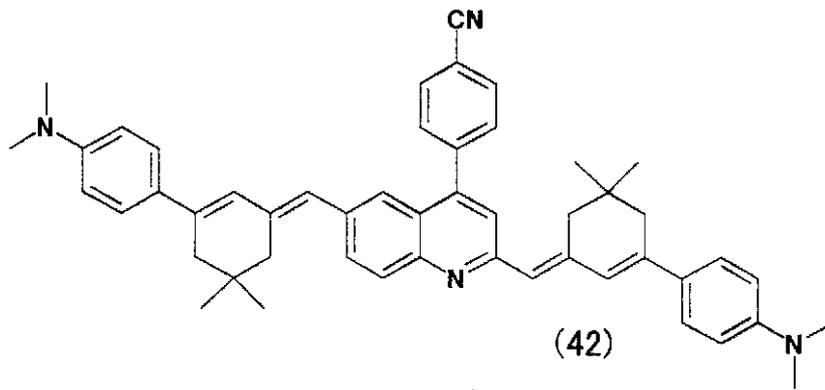
上記(v)において示したように、nが5以下、特にn=1~3等の範囲の化合物においては、分子量の増大などの理由により、薄膜化した場合に膜中でこのような化合物分子は動きにくく、膜の安定性、つまり膜の耐久性向上に寄与する。

40

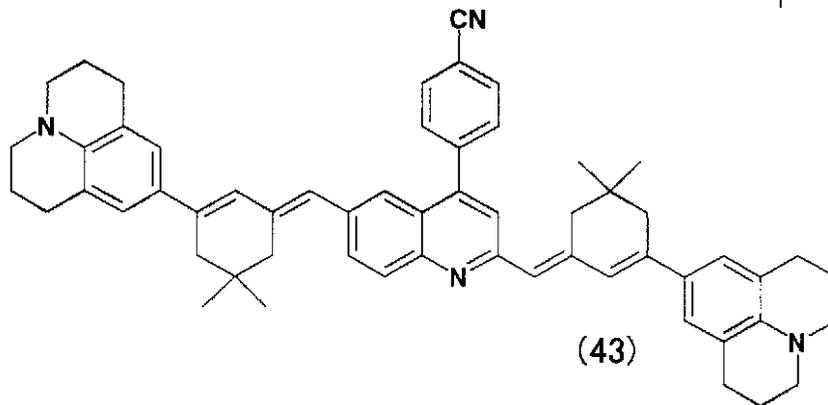
また、キノリン環に導入する式(2)の末端基Qや、キノリン環の残りの置換基に導入する特性基(例えば電子吸引性基)等に、嵩高い特性基を用いると、立体障害などにより、分子の結晶性が低下する。このような嵩高い特性基を備えた化合物を用いて膜を形成すれば、膜内での化合物の凝集が起こりにくくなり、膜の耐熱性(耐久性)を高めることができる。

さらに、下記化学式(40)~(45)に示すような構造のキノリン誘導体化合物は非常に優れた特性を得ることができる。

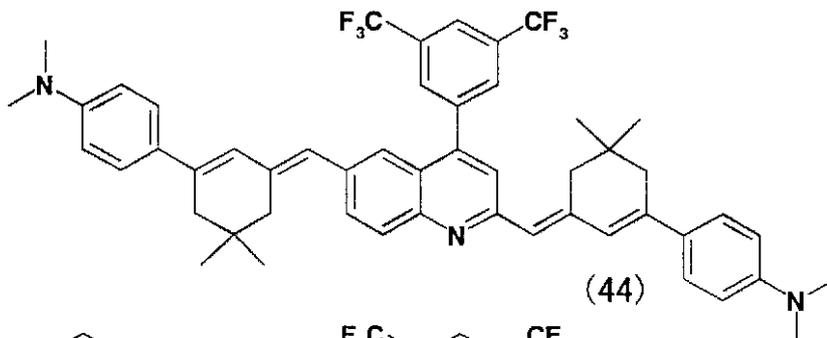




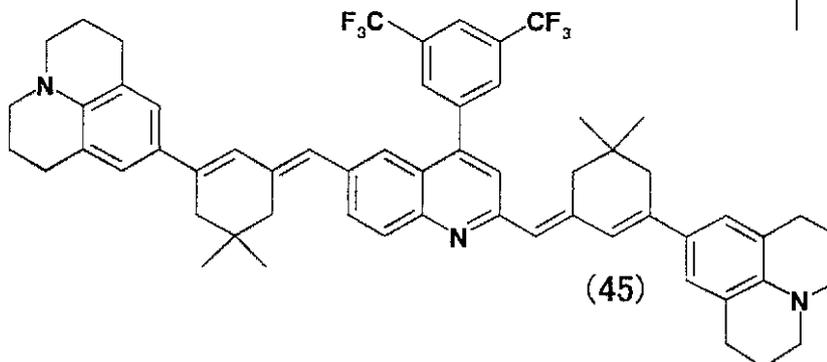
10



20



30



40

これらの化合物は、化学式(2)中の $n$ を2とし、置換基 $R_3$ には、シアノ基、 $p$ -シアノフェニル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基等、優れた電子吸引性を示す置換基を導入し、置換基 $R_1$ と $R_5$ に置換基 $Q$ として、 $p$ -アミノフェニル基、ジュロリジン基等のように優れた電子供与性を示す置換基を導入し、さらに、化学式(2)の $R_n$ と $R'_n$ とを環化させている。このような構成により、分子構造は安定で薄膜化した場合の耐久性に優れ、また分子中に結合が長くつながり、優れた発光特性を発揮する。また、正孔輸送層中にドーピングしても、これらの分子は発光性を示し、発光層からの光との合成色を容易に得ることを可能となる。特に、青色発光層とこれらのキノリン誘導体化合物がドーピングされた正孔輸送層とを組み合わせることで、優れた白色発光有機EL素子を容易に実現することができる。

50

## [ 実施例 ]

本実施形態の具体例である実施例と、その比較例について説明する。

(実施例 1 - 1) 化学式 (20) の化合物の合成 :

本実施例 1 - 1 では、キノリン誘導体の一例として、上記式 (20) に示す化合物を以下のような方法により合成した。

2, 4 - ジメチルキノリン [ 2, 4 - Dimethylquinoline ] ( 2.0 g ) と N - ブロモコハク酸イミド [ N - Bromosuccinimide ] ( 4.5 g ) と過酸化ベンゾイル [ Benzoyl peroxide ] ( 500 mg ) と  $CCl_4$  ( 50 ml ) を混合し、窒素雰囲気下で 2 時間加熱還流した。反応溶液を室温まで冷却した後に反応により生成したコハク酸イミド [ Succinimide ] をろ過により取り除いた。減圧下で溶媒を取り除いた後に、残さをカラムクロマトグラフィ ( シリカゲル、ヘキサン / 酢酸エチル = 4 / 1 ) により精製し、2, 4 - ビス ( ブロモメチル ) キノリン [ 2, 4 - Bis ( bromomethyl ) quinoline ] ( 0.93 g ) を得た。

10

上記で得られた 2, 4 - ビス ( ブロモメチル ) キノリン ( 0.93 g ) と、亜リン酸トリエチル ( 3.3 ml ) のトルエン ( 5 ml ) 溶液を窒素雰囲気下、140 で 3 時間加熱した。反応溶液を室温まで冷却した後に、過剰の亜リン酸トリエチルとトルエンを取り除き、2, 4 - ビス ( ブロモメチル ) キノリンの Wittig 試薬の粗精製物を得た。

上記で得られた 2, 4 - ビス ( ブロモメチル ) キノリンの Wittig 試薬の粗精製物と、N, N - ジメチルアミノシンナムアルデヒド [ N, N - Dimethylaminocinnamaldehyde ] ( 0.35 g ) の DMF [ N, N - ジメチルホルムアミド ] ( 2 ml ) 溶液を窒素雰囲気下、室温で、ナトリウム t - ブトキシド [ Sodium t - Butoxide ] ( 0.38 g ) と DMF ( 2 ml ) の混合物に滴下し、そのまま室温で 2 時間攪拌した。反応溶液に水を加えた後に、有機物を酢酸エチルで抽出した。有機層を  $Na_2SO_4$  で乾燥させた後に、 $Na_2SO_4$  をろ過により取り除いた。溶媒を減圧下で取り除き、残さをカラムクロマトグラフィ ( シリカゲル、ヘキサン / 酢酸エチル = 3 / 2 ) により精製し、化学式 (20) の化合物 ( 0.3 g ) を得た。

20

(実施例 1 - 2) 化学式 (34) の化合物の合成 :

本実施例 1 - 2 では、キノリン誘導体の一例として、上記式 (34) に示す化合物を合成した。式 (34) に示す化合物は、上記化学式 (20) の化合物の合成において用いた 2, 4 - ジメチルキノリン [ 2, 4 - Dimethylquinoline ] のかわりに 2, 4 - ジメチル - 3 - [ 3, 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ] キノリン [ 2, 4 - Dimethyl - 3 - [ 3, 5 - bis ( trifluoromethyl ) phenyl ] quinoline ] を用い、他は上記実施例 1 - 1 と同じ方法によって得た。

30

2, 4 - ジメチル - 3 - [ 3, 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ] キノリンの合成は以下の様に行った。まず、2, 3 - ジメチルインドール [ 2, 3 - Dimethylindole ] ( 1.0 g ) とトリエチルベンジルアンモニウムクロリド [ Triethylbenzylammonium chloride ] ( 0.17 g ) と  $CHCl_3$  ( 10 ml ) と NaOH 水溶液 ( 33% , 5 ml ) を 0 で混合し、0 で 6 時間、室温で 24 時間攪拌した。有機物を  $CHCl_3$  で抽出し、減圧下で溶媒を取り除いた。残さをカラムクロマトグラフィ ( シリカゲル、ヘキサン / 酢酸エチル = 3 / 1 ) により精製し 2, 4 - ジメチル - 3 - クロロキノリン [ 2, 4 - Dimethyl - 3 - chloroquinoline ] ( 0.65 g ) を得た。

40

得られた 2, 4 - ジメチル - 3 - クロロキノリン ( 0.65 g ) と  $Ni(dpp)Cl_2$  ( 0.1 g ) の THF 溶液に、Mg と 3, 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) ブロモベンゼン [ 3, 5 - Bis ( trifluoromethyl ) bromobenzene ] から調製した 3, 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニルマグネシウムブロミド [ 3, 5 - Bis ( trifluoromethyl ) phenylmagnesium bromide ] を滴下し、室温で 24 時間反応させた。反応溶液に水を加え有機物を  $CHCl_3$

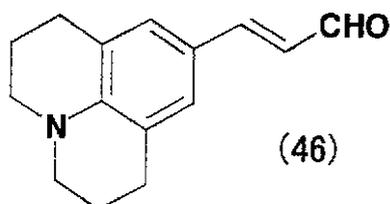
50

3で抽出した。減圧下で溶媒を取り除いた後に、残さをカラムクロマトグラフィーにより精製し、2,4-ジメチル-3-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]キノリン[2,4-Dimethyl-3-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]quinoline]を得た。

(実施例1-3)化学式(35)の化合物の合成:

本実施形態1-3では、化学式(35)に示す化合物を合成した。この化学式(35)の化合物は、上記化学式(2)の化合物の合成において2,4-ジメチルキノリンのかわりに2,6-ジメチル-4-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]キノリン[2,6-Dimethyl-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]quinoline]、N,N-ジメチルアミノシナマルデヒド[N,N-Dimethylaminocinnamaldehyde]のかわりに、下記化学式(46)

10



に示す化合物を用い、他は上記実施例1-1と同じ方法により合成して得た。

2,6-ジメチル-4-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]キノリン[2,6-Dimethyl-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]quinoline]の合成は以下の通りである。

20

まず、4-クロロ-2,6-ジメチルキノリン[4-Chloro-2,6-dimethylquinoline] (1g)とNi(dpp)Cl<sub>2</sub> (0.1g)のTHF溶液に、Mgと3,5-ビス(トリフルオロメチル)プロモベンゼン[3,5-Bis(trifluoromethyl)bromobenzene]から調製した3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルマグネシウムブロミド[3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylmagnesium bromide]を滴下し室温で24時間反応させた(dpp:1,3-Bis(diphenylphosphino)propane)。反応溶液に水を加え有機物をCHCl<sub>3</sub>で抽出した。減圧下で溶媒を取り除いた後に、残さをカラムクロマトグラフィーにより精製し2,6-ジメチル-4-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]キノリン[2,6-Dimethyl-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]quinoline] (0.5g)を得た。

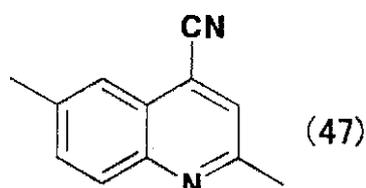
30

(実施例1-4)化学式(36)の化合物の合成:

本実施例1-4では、キノリン誘導体の一例として、上記式(36)に示す化合物を以下のような方法により合成した。

まず、4-プロモ-2,6-ジメチルキノリン[4-Bromo-2,6-dimethylquinoline] (5.0g)とCuCN (4.82g)をDMF (70ml)に加え、140℃で6時間反応させた。反応溶液に氷を注ぎ、生成した沈殿物をろ過により除去した。ろ液を酢酸エチルで抽出し、減圧下で溶媒を取り除いた後に、残さをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル=4/1)により精製し、下記化学式(47)で示す

40



4-シアノ-2,6-ジメチルキノリン[4-Cyano-2,6-dimethylquinoline] (2.14g)を得た。

50

この4 - シアノ - 2 , 6 - ジメチルキノリン ( 2 . 0 g ) と、N - ブロモコハク酸イミド [ N - B r o m o s u c c i n i m i d e ] ( 3 . 9 1 g ) と過酸化ベンゾイル [ B e n z o y l p e r o x i d e ] ( 0 . 4 3 0 g ) と C C l <sub>4</sub> ( 5 0 m l ) を混合し、窒素雰囲気下で 1 . 5 時間加熱還流した。反応溶液を室温まで冷却した後に反応により生成したコハク酸イミド [ S u c c i n i m i d e ] をろ過により取り除いた。減圧下で溶媒を取り除いた後に、残さをカラムクロマトグラフィ ( シリカゲル、ヘキサン / 酢酸エチル = 4 / 1 ) により精製し、4 - シアノ - 2 , 6 - ビス ( ブロモメチル ) キノリン [ 4 - C y a n o - 2 , 6 - b i s ( b r o m o m e t h y l ) q u i n o l i n e ] ( 0 . 1 8 g ) を得た。

この4 - シアノ - 2 , 6 - ビス ( ブロモメチル ) キノリン ( 0 . 8 0 g ) と亜リン酸トリエチル ( 1 m l ) のトルエン ( 1 m l ) 溶液を窒素雰囲気下、1 4 0 ° で 2 . 5 時間加熱した。反応溶液を室温まで冷却した後に、過剰の亜リン酸トリエチルとトルエンを取り除き、4 - シアノ - 2 , 6 - ビス ( ブロモメチル ) キノリンの W i t t i g 試薬の粗生成物を得た。

10

4 - シアノ - 2 , 6 - ビス ( ブロモメチル ) キノリンの W i t t i g 試薬の粗生成物と N , N - ジメチルアミノシナムアルデヒド [ N , N - D i m e t h y l a m i n o c i n n a m a l d e h y d e ] ( 0 . 1 2 4 g ) の DMF [ N , N - ジメチルホルムアミド ] ( 2 m l ) 溶液を窒素雰囲気下、室温で、ナトリウム t - ブトキシド [ S o d i u m t - B u t o x i d e ] ( 0 . 0 9 1 g ) と DMF ( 2 m l ) の混合物に滴下し、そのまま室温で 3 日間攪拌した。反応溶液に水を加えた後に、生成した沈殿物をろ過した。沈殿物を C C l <sub>4</sub> 水で洗浄し、真空乾燥させることにより、化学式 ( 3 6 ) の化合物 ( 0 . 1 0 g ) を得た。

20

( 実施例 1 - 5 ) 化学式 ( 3 7 ) の化合物の合成 :

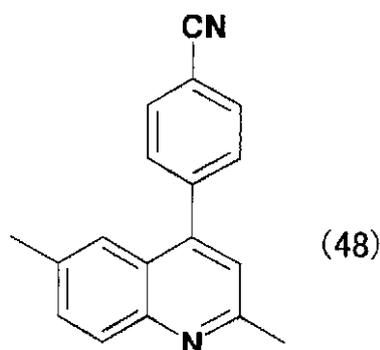
本実施例 1 - 5 では、キノリン誘導体の一例として、上記式 ( 3 7 ) に示す化合物を以下のような方法により合成した。この化学式 ( 3 7 ) に示す化合物は、上記化学式 ( 3 6 ) の化合物と同様にして合成した 4 - シアノ - 2 , 6 - ビス ( ブロモメチル ) キノリンの W i t t i g 試薬の粗生成物と、上記化学式 ( 4 7 ) に示すアルデヒド ( 0 . 1 6 0 g ) の DMF ( 2 m l ) 溶液を窒素雰囲気下、室温で、ナトリウム t - ブトキシド ( 0 . 0 9 1 g ) と DMF ( 2 m l ) との混合物に滴下し、そのまま室温で 5 日間攪拌した。反応溶液に水を加えた後に、生成した沈殿物をろ過した。沈殿物を C C l <sub>4</sub> 水で洗浄し、真空乾燥させることにより、化学式 ( 3 7 ) の化合物 ( 0 . 1 0 8 g ) を得た。

30

( 実施例 1 - 6 ) 化学式 ( 3 8 ) の化合物の合成 :

本実施例 1 - 6 では、キノリン誘導体の一例として、上記式 ( 3 8 ) に示す化合物を以下のような方法により合成した。まず、実施例 1 - 4 と同様の 4 - ブロモ - 2 , 6 - ジメチルキノリン ( 1 . 0 5 g ) と Pd ( P h <sub>3</sub> P ) <sub>4</sub> ( 0 . 3 1 g ) をトルエン ( 8 . 5 m l ) に加えた溶液と、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( 1 . 8 1 g ) を水 ( 8 . 5 m l ) に加えた溶液と、4 - シアノフェニルホウ酸 [ 4 - C y a n o p h e n y l b o r i c a c i d ] ( 0 . 7 2 6 g ) をメタノール ( 2 . 8 m l ) に加えた溶液を混合し、窒素雰囲気下、8 0 ° で 2 2 時間反応させた。反応溶液を水に注ぎクロロホルムで抽出した。クロロホルム層を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥させた後に、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> をろ過により取り除いた。溶媒を減圧下で取り除き、残さをカラムクロマトグラフィ ( シリカゲル、ヘキサン / 酢酸エチル = 2 / 1 ) により精製し、下式 ( 4 8 )

40



に示す 4 - ( 4 - シアノフェニル ) - 2 , 6 - ジメチルキノリン [ 4 - ( 4 - C y a n o p h e n y l ) - 2 , 6 - d i m e t h y l q u i n o l i n e ] ( 1 . 0 1 3 g ) を得た。

10

この 4 - ( 4 - シアノフェニル ) - 2 , 6 - ジメチルキノリン ( 1 . 1 g ) と N - プロモコハク酸イミド ( 1 . 5 1 6 g ) と過酸化ベンゾイル ( 1 6 5 m g ) と C C l <sub>4</sub> ( 2 0 m l ) を混合し、窒素雰囲気下で 1 . 5 時間加熱還流した。反応溶液を室温まで冷却した後に反応により生成したコハク酸イミドをろ過により取り除いた。減圧下で溶媒を取り除いた後に、残さをカラムクロマトグラフィ ( シリカゲル、ヘキサン / 酢酸エチル = 4 / 1 ) により精製し、4 - ( 4 - シアノフェニル ) - 2 , 6 - ビス ( プロモメチル ) キノリン [ 4 - ( 4 - C y a n o p h e n y l ) - 2 , 6 - b i s ( b r o m o m e t h y l ) q u i n o l i n e ] ( 0 . 0 9 8 g ) を得た。

20

この 4 - ( 4 - シアノフェニル ) - 2 , 6 - ビス ( プロモメチル ) キノリン ( 0 . 0 9 5 g ) と亜リン酸トリエチル ( 1 m l ) のトルエン ( 1 m l ) 溶液を窒素雰囲気下、1 4 0 で 2 . 5 時間加熱した。反応溶液を室温まで冷却した後に、過剰の亜リン酸トリエチルとトルエンを取り除き、4 - ( 4 - シアノフェニル ) - 2 , 6 - ビス ( プロモメチル ) キノリンの W i t t i g 試薬の粗生成物を得た。

この 4 - ( 4 - シアノフェニル ) - 2 , 6 - ビス ( プロモメチル ) キノリンの w i t t i g 試薬の粗生成物と、N , N - ジメチルアミノシンナムアルデヒド ( 0 . 1 2 0 g ) の D M F ( 2 m l ) 溶液を窒素雰囲気下、室温で、ナトリウム t - ブトキシド ( 0 . 0 9 0 g ) と D M F ( 2 m l ) の混合物に滴下し、そのまま室温で 3 日間攪拌した。反応溶液に水を加えた後に、生成した沈殿物をろ過した。沈殿物を C C l <sub>4</sub> 水で洗浄し、真空乾燥させることにより、化学式 ( 3 8 ) の化合物 ( 0 . 1 2 5 g ) を得た。

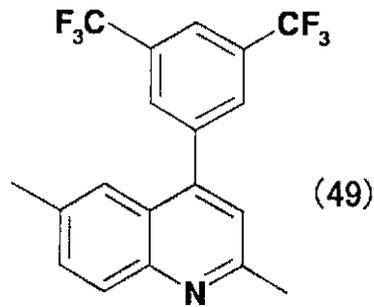
30

( 実施例 1 - 7 ) 化学式 ( 3 9 ) の化合物の合成 :

本実施例 1 - 7 では、キノリン誘導体の一例として、上記式 ( 3 9 ) に示す化合物を以下のような方法により合成した。

窒素雰囲気下でマグネシウム ( 1 . 6 0 g ) を T H F ( 6 0 m l ) に加え、3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニルブロミド [ 3 , 5 - B i s ( t r i f l u o r o m e t h y l ) p h e n y l b r o m i d e ] ( 1 7 . 5 8 g ) を滴下し、室温で 3 0 分攪拌することにより、3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニルマグネシウムブロミド [ 3 , 5 - B i s ( t r i f l u o r o m e t h y l ) p h e n y l m a g n e s i u m b r o m i d e ] T H F 溶液を調整した。窒素雰囲気下で 4 - クロロ - 2 , 6 - ジメチルキノリン [ 4 - C h l o r o - 2 , 6 - d i m e t h y l q u i n o l i n e ] ( 2 . 8 8 g ) 、 N i ( d p p ) C l <sub>2</sub> ( 5 0 0 m g ) を T H F ( 3 0 m l ) に加え分散させる。この分散液に調整した 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニルマグネシウムブロミド T H F 溶液を滴下し、室温で 4 日間攪拌した。この反応溶液に水を注ぎ、不純物をろ過後、A c O E t ( 酢酸エチル ) で抽出した。N a <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> で乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。残さをシリカゲルカラム ( ヘキサン / 酢酸エチル = 3 / 2 ) で精製し、下記化学式 ( 4 9 )

40



に示す 4 - ( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル ) - 2 , 6 - ジメチルキノリン [ 4 - ( 3 , 5 - Bis ( trifluoromethyl ) phenyl ) - 2 , 6 - dimethylquinoline ] ( 4 , 40 g ) を得た。

10

化学式 ( 49 ) のこの 4 - ( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) - 2 , 6 - ジメチルキノリンと、N - プロモコハク酸イミド ( 3 . 85 g ) と過酸化ベンゾイル ( 400 mg ) と  $CCl_4$  ( 50 ml ) を窒素雰囲気下で 3 時間加熱還流した。反応溶液を室温まで冷却した後に反応により精製したコハク酸イミドをろ過により取り除いた。減圧下で溶媒を取り除いた後に、残さをカラムクロマトグラフィ ( シリカゲル、ヘキサン / 酢酸エチル = 4 / 1 ) により精製し、4 - ( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル ) - 2 , 6 - ビス (プロモメチル) キノリン [ 4 - ( 3 , 5 - Bis ( trifluoromethyl ) phenyl ) - 2 , 6 - bis ( bromomethyl ) quinoline ] ( 0 . 353 g ) を得た。

20

この 4 - ( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) - 2 , 6 - ビス (プロモメチル) キノリン ( 0 . 100 g ) と亜リン酸トリエチル ( 2 ml ) のトルエン ( 2 ml ) 溶液を窒素雰囲気下、140 で 2 . 5 時間加熱した。反応溶液を室温まで冷却した後に、過剰の亜リン酸トリエチルとトルエンを取り除き、4 - ( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) - 2 , 6 - ビス (プロモメチル) キノリンの Wittig 試薬の粗生成物を得た。

この 4 - ( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) - 2 , 6 - ビス (プロモメチル) キノリンの Wittig 試薬の粗生成物と、N , N - ジメチルアミノシンナムアルデヒド ( 0 . 067 g ) の DMF ( 2 ml ) 溶液を窒素雰囲気下、室温でナトリウム t - ブトキシド ( 0 . 073 g ) と DMF ( 2 ml ) の混合物に滴下し、そのまま室温で 1 日間

30

攪拌した。反応溶液に水を加えた後に、生成した沈殿物をろ過した。沈殿物を  $CCl_4$  水で洗浄し、真空乾燥させることにより、化学式 ( 39 ) の化合物 ( 0 . 058 g ) を得た。

( 実施例 2 - 1 )

上記実施例 1 - 1 にて作製した化学式 ( 20 ) に示す化合物をドーピング材料として用い、有機電界発光素子を以下の工程により作製した。素子構成は第 1 図と同じである。透明基板であるガラス基板 10 の上に第 1 電極 12 として ITO 電極を形成し、ITO 上に有機化合物層 14 として、正孔輸送層、発光層、電子輸送層をこの順に形成した。正孔輸送層は、TPTE を真空蒸着により厚さ 600 形成した。この上に、ホスト材料としての  $Alq_3$  ( 式 ( 3 ) ) に対して化学式 ( 20 ) の実施例 1 - 1 の化合物を 0 . 8 重量%

40

ドーピングした層を 400 蒸着して発光層を形成した。さらに  $Alq_3$  を 200 蒸着して電子輸送層を形成した。最後に第 2 電極 16 として LiF / Al 電極を連続して蒸着し、有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子を室温、窒素ガス雰囲気下で駆動させたところ、 $11 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度で駆動したとき  $300 \text{ cd} / \text{m}^2$  の発光輝度が得られた。発光色は橙色であった。また、 $110 \text{ mA} / \text{cm}^2$  での駆動時の輝度半減寿命は、約 40 時間であった。

( 実施例 2 - 2 )

上記実施例 2 - 1 において用いた化学式 ( 20 ) の化合物に代えて上記実施例 1 - 2 において作製した化学式 ( 34 ) に示す化合物をドーピング材料として用い、他は実施例 2 - 1 と同じ条件で素子を作製した。得られた有機 EL 素子を室温、窒素ガス雰囲気下で駆動

50

させたところ、 $11\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で駆動したとき $350\text{ cd/m}^2$ の発光輝度  
が得られた。発光色は赤色であった。また、 $110\text{ mA/cm}^2$ での駆動時の輝度半減寿  
命は、約40時間であった。

(実施例2-3)

次に、上記実施例2-1において用いた化学式(20)の化合物に代えて、上記実施例1  
-3で作製した化学式(36)の化合物をドーピング材料として用い、他は実施例2-1  
と同じ条件で素子を作製した。得られた素子を室温、窒素ガス雰囲気下で駆動させたと  
ころ、 $11\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で駆動したところ $450\text{ cd/m}^2$ の発光輝度が得られ  
た。発光色は赤色であった。また、 $110\text{ mA/cm}^2$ で駆動した時の素子の輝度の半減  
寿命は約50時間であった。

10

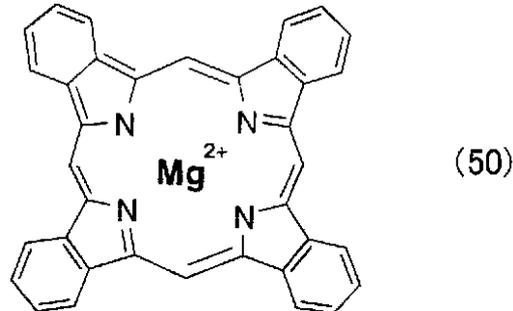
(比較例1)

第1図と同様の構成で、ガラス基板10の上に第1電極12としてITO電極を形成し、  
このITO上に有機化合物層14(正孔輸送層、電子輸送層兼用の発光層)を形成した。  
正孔輸送層としてはTPTEを真空蒸着により厚さ600Å形成した。この上に電子輸  
送層兼用の発光層として化学式(3)に示すAlq<sub>3</sub>を600Å蒸着した。最後に第2電極  
16としてLiF/Al電極を蒸着し、有機EL素子を作製した。この素子を室温、窒素  
ガス雰囲気下で駆動させたところ、 $11\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で駆動したとき $250\text{ cd/m}^2$   
の発光輝度を得られた。発光色は緑色であった。 $110\text{ mA/cm}^2$ での駆動時  
の素子の輝度の半減寿命は約50時間であった。

(比較例2)

20

上記実施例2-1においてドーピング材料として用いた化学式(20)の化合物の代わり  
に公知の下記化学式(50)



30

に示すポルフィリン誘導体を用い、他は実施例2-1と同じ条件で有機EL素子を作製し  
た。この素子を室温、窒素ガス雰囲気下で駆動させたところ、 $11\text{ mA/cm}^2$ で駆動し  
たとき $100\text{ cd/m}^2$ の発光輝度を得られた。発光色は赤色であった。 $110\text{ mA/cm}^2$   
での駆動時の素子の輝度の半減寿命は約10時間にすぎなかった。

以上実施例2-1~2-3と、比較例1及び2とを対比すると、本発明に係るキノリン誘  
導体を発光層のドーピング材料として用いることで、まず、緑色より長波長の黄色~赤色  
系の発光が得られることがわかる。また、発光輝度も本発明の実施例2-1~2-3の素  
子では、比較例1及び2に対して非常に高い値が得られていることがわかる。更に、輝度  
半減寿命については、安定性が高いとして現在評価されている比較例1(Alq<sub>3</sub>)と同  
程の特性が得られている。

40

(実施例3-1)

上記実施例1-4にて作製した化学式(36)に示す化合物をドーピング材料として用い  
、有機電界発光素子を以下の工程により作製した。素子構成は第2図と同じである。透明  
基板であるガラス基板10の上に第1電極12としてITO電極を形成し、ITO上に  
有機化合物層14として、正孔輸送層22、発光層24、電子輸送層26をこの順に形成し  
た。正孔輸送層22は、TPTEを真空蒸着により厚さ500Å形成し、さらに、ホスト  
材料としてのTPTEに対し化学式(36)に示す実施例1-4の化合物を1.0重量%  
ドーピングした層を100Å蒸着し、TPTE単独層とドーピング層の2層構造の正孔輸  
送層22を形成した。この上に、DPVBiを200Å蒸着して発光層24を形成した。  
さらにAlq<sub>3</sub>を400Å蒸着して電子輸送層26を形成した。最後に第2電極16とし

50

てLiF/Al電極を連続して蒸着し、有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子を室温、窒素ガス雰囲気下で駆動させたところ、 $11\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で駆動したとき $800\text{ cd/m}^2$ の発光輝度が得られた。発光色は白色であった。また、 $110\text{ mA/cm}^2$ での駆動時の輝度半減寿命は、約50時間であった。

(実施例3-2)

次に、上記実施例3-1において正孔輸送層にドーピングした化学式(36)の化合物に代えて、上記実施例1-5で作製した化学式(38)の化合物をドーピング材料として用い、他は実施例3-1と同じ条件で有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子を室温、窒素ガス雰囲気下で駆動させたところ、 $11\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で駆動したとき $800\text{ cd/m}^2$ の発光輝度が得られた。発光色は白色であった。また、 $110\text{ mA/cm}^2$ での駆動時の輝度半減寿命は、約50時間であった。

10

(実施例3-3)

次に、上記実施例3-1において正孔輸送層にドーピングした化学式(36)の化合物に代えて、上記実施例1-7で作製した化学式(39)の化合物をドーピング材料として用い、他は実施例3-1と同じ条件で有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子を室温、窒素ガス雰囲気下で駆動させたところ、 $11\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で駆動したとき $900\text{ cd/m}^2$ の発光輝度が得られた。発光色は白色であった。また、 $110\text{ mA/cm}^2$ での駆動時の輝度半減寿命は、約100時間であった。

(白色発光の評価)

上記実施例3-1で作製した素子からの白色発光の評価結果を以下に示す。実施例3-1に示したように化学式(36)をTPTEを主成分とする正孔輸送層にドーピングし、発光層にDPVBiを用いた白色発光素子において、色度座標の測定結果は、 $X = 0.33$ 、 $Y = 0.33$ であり、白色領域のほぼ中心を示した。

20

これに対し、DPVBi単独の発光色の色度座標は、 $X = 0.16$ 、 $Y = 0.21$ であった。また、上記化学式(36)に示す化合物自体の発光色の色度座標は $X = 0.51$ 、 $Y = 0.46$ だった。以上のことから、これらの種類の発光色を組み合わせ得た白色発光素子の発光色の色度座標は、単独で発光させたときの2つの材料のそれぞれの色度座標を直線で結んだ線上にあることがわかった。さらに、実施例3-1のように2つの材料を組み合わせ得た白色発光は、化学式(36)に示すキノリン誘導体化合物のドーピング濃度、ドーピングした正孔輸送層及び青色発光層の厚さによって変化することがわかった。従って、本発明の実施形態に係る白色発光素子は、これらドーピング濃度や膜厚、正孔輸送材料などの条件を調整することによってその「白」の色度座標を所望の値に調整することができる。

30

また、色度座標値を変化させる要因として、さらに正孔輸送材料も影響する。実施例3-1で用いた正孔輸送材料TPTEに化学式(36)で示すキノリン誘導体化合物をドーピングした場合の色度座標は、上記化学式(36)の化合物単独の色度座標 $X = 0.51$ 、 $Y = 0.46$ である。これに対し、正孔輸送層として-NPDを用い、これに化学式(36)の化合物をドーピングした場合には、 $X = 0.59$ 、 $Y = 0.40$ となり、赤色が強くなる傾向があった。このように、用いる正孔輸送層の主成分である材料の成分によっても発光色が変わる。なお、正孔輸送層の主成分として-NPDを用いた場合の素子構造は、この材料を除き上述の実施例3-1と同一である。

40

(発明の効果)

本発明によれば、一般式(1)の置換基 $R_1 \sim R_7$ の少なくとも2つが式(2)の置換基で置換された新規なキノリン誘導体化合物を得ることができる。

また、このキノリン誘導体は、共役系が長くつながった分子構造を有しているため、高輝度でかつ黄色～赤色の発光が可能である。また化学的にも安定性が高い。従って、この新規な材料を例えば有機EL素子の発光機能材料(発光層材料又は発光層へのドーピング材料)として用いれば高輝度、高発光効率であり、かつ長寿命の有機EL素子を実現することができる。

本発明のキノリン誘導体は、単独でも黄色～赤色の発光性を示すだけでなく、正孔輸送層

50

にドーピングした場合にも正孔輸送層中で同等の波長領域の光を発生する。従って、有機EL素子の正孔輸送層にドーピングして用いることにより、発光層からの光と正孔輸送層からの光を合成した色の光を発生することができる。例えば、発光層に青色発光材料を用い、正孔輸送層のドーピング材料として本発明のキノリン誘導体化合物を用いることにより、青色発光層からの青色光と、正孔輸送層からの橙色～赤色光の合成によって、白色発光性の有機EL素子を得ることができる。また、この場合、正孔輸送層にドーピングするだけで発光層からの光との合成色を得ることができ、合成色を得るために、発光層を特別に増やす必要がない。

更に、式(1)の置換基 $R_1 \sim R_7$ のうち式(2)の置換基以外の置換基として電子吸引性の置換基を導入する等、本発明の化合物の置換基に所望の特性基を導入することで、化合物の発光効率、安定性等を更に向上させることが可能である。

10

[産業上の利用可能性]

この発明に係る有機化合物は発光材料として、例えば有機電界発光素子の発光材料やその他電子デバイス材料等として適している。

【図面の簡単な説明】

第1図は、本発明の実施形態1に係る有機EL素子の構成を示す図である。

第2図は、本発明の実施形態2に係る有機EL素子の構成を示す図である。

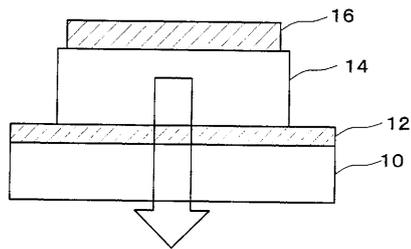
(符号の説明)

10 基板(透明基板、ガラス基板)、12 第1電極(陽極)、14 有機化合物層、  
16 第2電極(陰極)、22 正孔輸送層、24 発光層、26 電子輸送層。

20

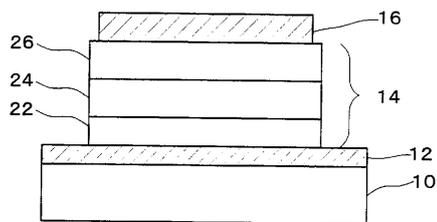
【図1】

第1図



【図2】

第2図



## フロントページの続き

- (72)発明者 田中 洋充  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 森 朋彦  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 石井 昌彦  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 野田 浩司  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 時任 静士  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内

審査官 榎本 佳予子

- (56)参考文献 特開平04 - 103571 (JP, A)  
特表平10 - 512670 (JP, A)  
Optica i Spektroskopiya, 1959年, Vol.6, No.3, p.226-230

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 215/12  
C07D 455/04  
C09K 11/06  
H01L 51/50  
CA(STN)  
CAOLD(STN)  
REGISTRY(STN)