

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4965914号  
(P4965914)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月6日(2012.4.6)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C07C 13/58 (2006.01)</b>	C O 7 C 13/58 C S P
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H O 5 B 33/14 B
<b>C09K 11/06 (2006.01)</b>	H O 5 B 33/22 B
<b>C07C 211/54 (2006.01)</b>	H O 5 B 33/22 D
<b>C07D 213/53 (2006.01)</b>	C O 9 K 11/06 6 I O
請求項の数 5 (全 23 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2006-185488 (P2006-185488)  
 (22) 出願日 平成18年7月5日(2006.7.5)  
 (65) 公開番号 特開2008-13474 (P2008-13474A)  
 (43) 公開日 平成20年1月24日(2008.1.24)  
 審査請求日 平成21年7月3日(2009.7.3)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100096828  
 弁理士 渡辺 敬介  
 (74) 代理人 100110870  
 弁理士 山口 芳広  
 (72) 発明者 鎌谷 淳  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 (72) 発明者 滝口 隆雄  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

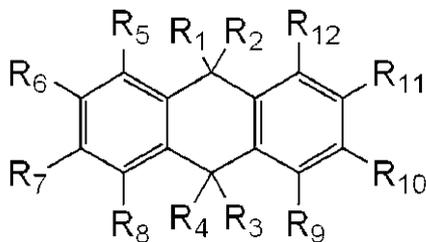
(54) 【発明の名称】 有機化合物及び発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示される構造を有することを特徴とする有機化合物。

【化1】



(1)

10

[ R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>は、それぞれ独立して炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基である。

R<sub>5</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>12</sub>は、いずれも水素原子である。

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>は、下記(i)乃至(iii)のいずれかである。

(i) 少なくとも2つが置換基を有していてもよいフェニル基であって残りが水素原子

(ii) いずれも複素環基

(iii) いずれもアミノ基 ]

【請求項2】

前記アルキル基はメチル基であり、

20

前記フェニル基が有してもよい置換基はフェニル基であり、  
前記複素環基はピリジル基であり、  
前記アミノ基はジ - o - トリルアミノ基であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機化合物。

【請求項 3】

対向する一対の電極と、前記一対の電極の間に配置される有機化合物層と、を有する発光素子において、

前記有機化合物層に、請求項 1 または 2 に記載の有機化合物が含まれることを特徴とする発光素子。

【請求項 4】

前記有機化合物が発光層に含まれることを特徴とする請求項 3 に記載の発光素子。

【請求項 5】

前記有機化合物がホール輸送層または電子輸送層に含まれることを特徴とする請求項 3 に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光素子用の新規な有機化合物と、平面光源や平面状ディスプレイ等に使用される有機発光素子（有機エレクトロルミネッセンス素子、あるいは有機 EL 素子とも言う）に関する。

【背景技術】

【0002】

非特許文献 1 に詳述されているように、一般に有機 EL 素子は透明基板上に形成された、上下 2 層の電極と、この間に発光層を含む有機物層が形成された構成を持つ。

【0003】

最近では、従来の 1 重項励起子から基底状態に遷移するときの蛍光を利用した発光だけでなく、次の非特許文献 2, 3 に代表される三重項励起子を経由した燐光発光を利用する素子の検討もなされている。これらの文献では 4 層構成の有機層が主に用いられている。

【0004】

さらに、上記のような低分子材料を用いた有機発光素子の他にも、共役系高分子を用いた有機発光素子が、ケンブリッジ大学のグループ（非特許文献 4）により報告されている。この報告ではポリフェニレンビニレン（PPV）を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。

【0005】

有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることから、広汎な用途への可能性を示唆している。

【0006】

しかしながら、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高変換効率が必要である。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体や湿気などによる劣化等の耐久性の面で未だ多くの問題がある。さらにはフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合の色純度の良い青、緑、赤の発光が必要となるが、これらの問題に関してもまだ十分でない。

【0007】

また、電子輸送層や発光層などに用いる蛍光性有機化合物として、芳香族化合物や縮合多環芳香族化合物が数多く研究されているが、発光輝度や耐久性が十分に満足できるものは得られているとは言いがたい。また、9、10 位の置換基同士が環状ではないテトラヒドロアントラセン骨格を含む本発明の有機化合物の開示はない。

【0008】

【非特許文献 1】Macromol. Symp. 125, 1~48 (1997)

10

20

30

40

50

【非特許文献2】Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brien他, Applied Physics Letters Vol 74, No 3 p 422 (1999))

【非特許文献3】Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldo他, Applied Physics Letters Vol 75, No 1 p 4 (1999))

【非特許文献4】Nature, 347, 539 (1990)

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、新規な有機EL素子用化合物とそれを用いた高効率で高輝度な光出力を有する発光素子を提供することを目的とする。また、高耐久性の発光素子を提供することを目的とする。さらには製造が容易でかつ比較的安価に作成可能な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】

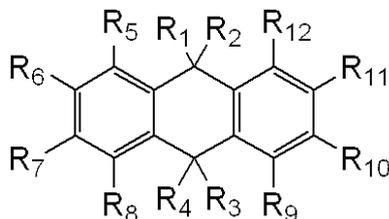
【0010】

下記一般式(1)で示される構造を有することを特徴とする有機化合物。

【0011】

20

【化1】



(1)

【0012】

[R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>は、それぞれ独立して炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基である。

30

【0013】

R<sub>5</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>12</sub>は、いずれも水素原子である。

【0014】

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>は、下記(i)乃至(iii)のいずれかである。

(i) 少なくとも2つが置換基を有していてもよいフェニル基であって残りが水素原子

(ii) いずれも複素環基

(iii) いずれもアミノ基]

【発明の効果】

【0020】

本発明の有機EL素子用化合物を用いた有機EL素子、特に発光層の発光材料やホスト材料として用いた有機EL素子は、高効率で高輝度な光出力を有し、また、高耐久性を有し、さらには製造が容易でかつ比較的安価に作成可能である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

まず、本発明の有機EL素子用化合物について説明する。

【0022】

本発明の有機EL素子用化合物は、9, 10位に置換基を有するテトラヒドロアントラセン骨格を分子内に有することを特徴としている。

【0023】

本発明の有機EL素子用化合物は、アントラセンの9位、10位をsp<sup>3</sup>結合にするこ

50

とによって中心部の共役を切断することで、分子量に対して高いバンドギャップ、高いT<sub>1</sub>（三重最低項励起状態）を有することができる。これが、発光材料に対してクエンチすることなく電荷を輸送することができ、発光効率の増加や耐久性の向上が達成された理由であると考えている。従って、本発明の有機EL素子用化合物は、高いT<sub>1</sub>を有する発光材料、500nm以下に最大発光波長を有する燐光発光材料や蛍光発光材料のホスト材料、電荷輸送材料または電荷阻止材料として特に有効な化合物である。

【0024】

本発明の有機EL素子用化合物の9,10位はベンジル位のため、R<sub>1</sub>乃至R<sub>4</sub>は、水素以外の置換基を有する。また、R<sub>1</sub>乃至R<sub>4</sub>は、は、ガラス転移温度の低下を防ぐために、シクロヘキシル基の様なSP<sup>3</sup>炭素のみからなる柔らかい環状基でなく、メチル基、エチル基のような鎖状アルキル基、もしくは芳香環基であることが好ましい。本発明の有機EL素子用化合物では、アモルファス性が期待できるが、この点で、R<sub>1</sub>乃至R<sub>4</sub>が重要になってくる。R<sub>1</sub>乃至R<sub>4</sub>は導電性、ガラス転移温度の点でジメチル基程度の置換基が好ましいが、溶解性の点ではジメチル基かそれより長い鎖長の置環基が好ましい。

10

【0025】

また、R<sub>5</sub>乃至R<sub>12</sub>は特に限定は無く、導電性や分子のバンドギャップ、ガラス転移温度、T<sub>1</sub>レベルに即して置換基を導入することができる。例えば、置換基を有していても良い、アルキル基、芳香環基、複素環基、シリル基、エーテル基や、電荷輸送性のあるヘテロ原子を有した置環基を導入することができる。

【0026】

20

本発明の有機EL素子用化合物の溶解性やHOMO-LUMO、三重項レベルや移動度等は、テトラヒドロアントラセン骨格への置換基導入、繰り返し構造の形成、高分子化、もしくは2種類以上の化合物の混合により調節可能である。よって、本発明の有機EL素子用化合物は、導入する置換基、又は他の材料との組み合わせにより、ホール注入材料、電子注入材料、ホール輸送材料、電子輸送材料、発光材料、発光材料を分散させるホスト材料、励起子拡散防止材料、電荷注入材料等に使用できる。また、本発明の有機EL素子用化合物は、蒸着や塗布、インクジェット、ラミネート法などによってアモルファス膜を作成することが可能である。

【0027】

本発明の有機EL素子用化合物は、安定なガラス状態を持ち、蒸着などにより安定なアモルファス膜を形成することができる。また、有機溶媒に対する溶解度が大きく、再結晶やカラムクロマトによる精製が容易である。

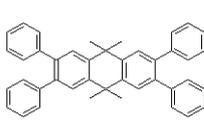
30

【0028】

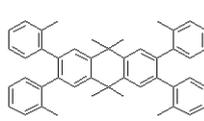
以下本発明の有機EL素子用化合物の具体的な構造式を下記に示す。但し、これらは、代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるものではない。尚、本発明には、例えば、A1, A10, A22, A34及びA54の化合物が含まれる。

【0029】

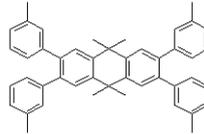
【化 3】



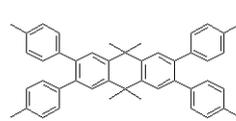
A1



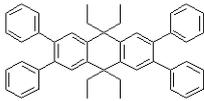
A2



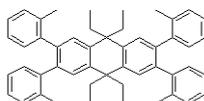
A3



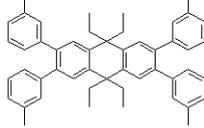
A4



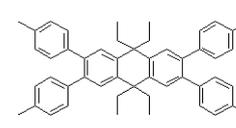
A5



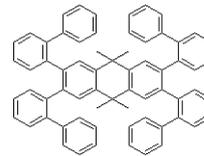
A6



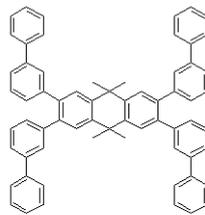
A7



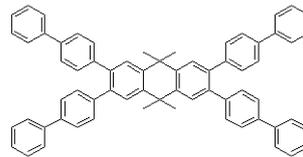
A8



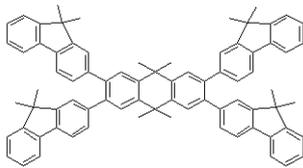
A9



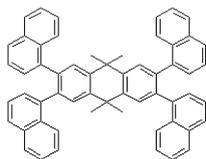
A10



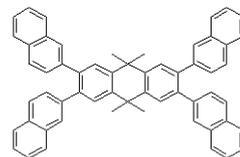
A11



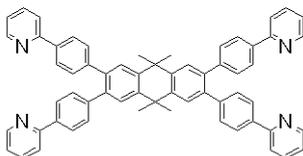
A12



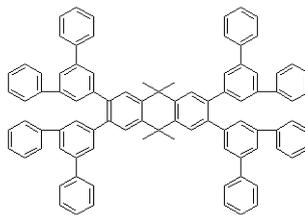
A13



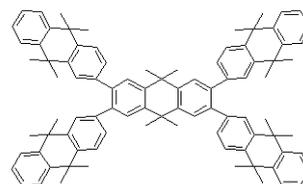
A14



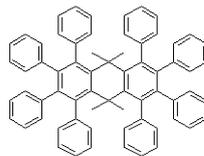
A15



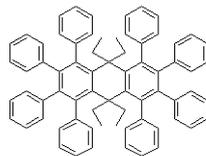
A16



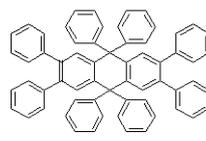
A17



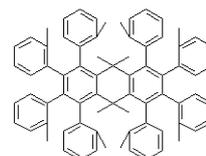
A18



A19



A20



A21

【 0 0 3 0 】

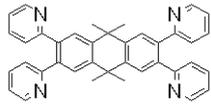
10

20

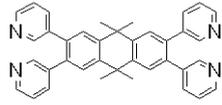
30

40

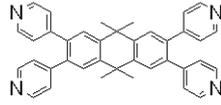
【化 4】



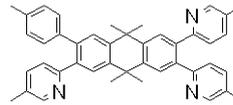
A22



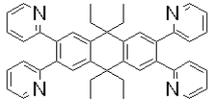
A23



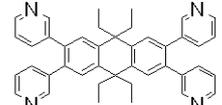
A24



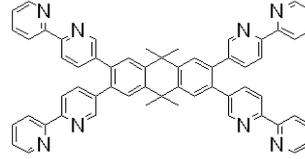
A25



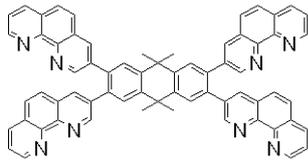
A26



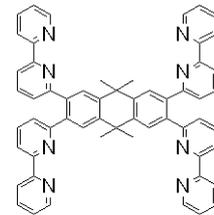
A27



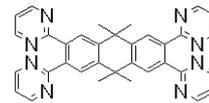
A28



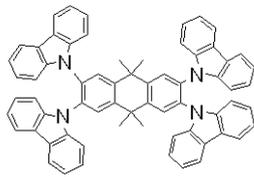
A29



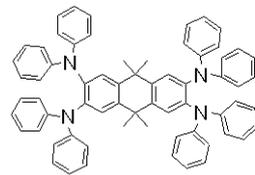
A30



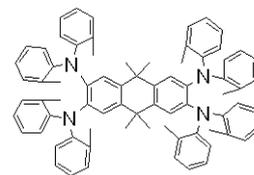
A31



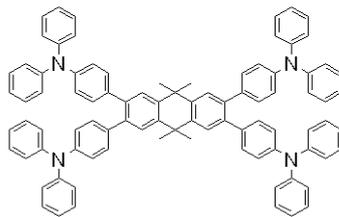
A32



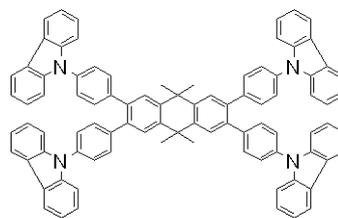
A33



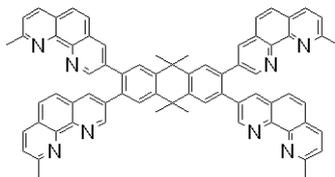
A34



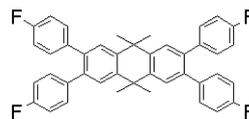
A35



A36



A37



A38

【 0 0 3 1 】

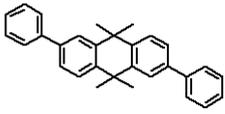
10

20

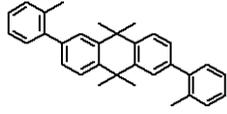
30

40

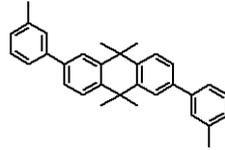
【化5】



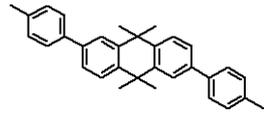
A39



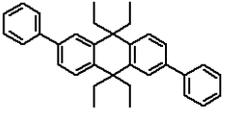
A40



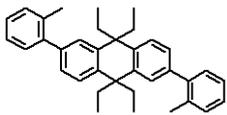
A41



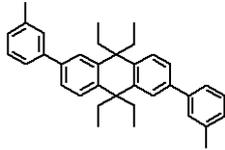
A42



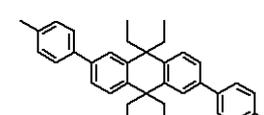
A43



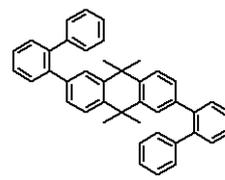
A44



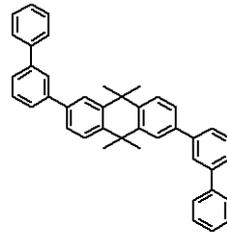
A45



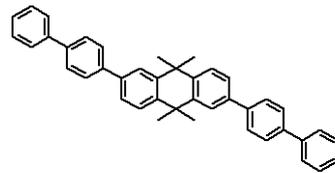
A46



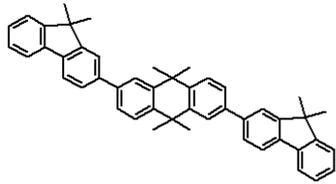
A47



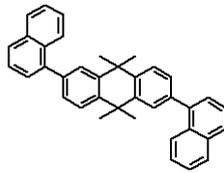
A48



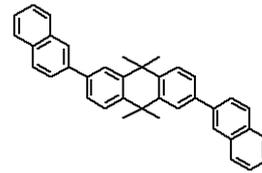
A49



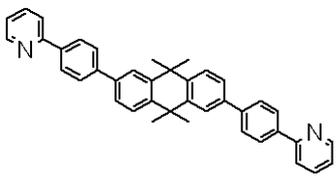
A50



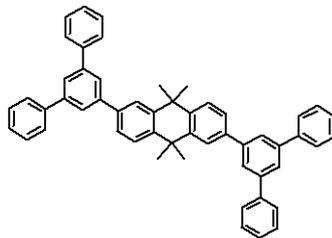
A51



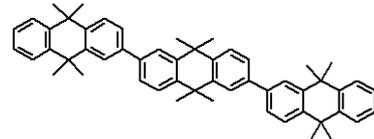
A52



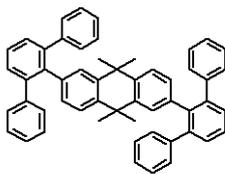
A53



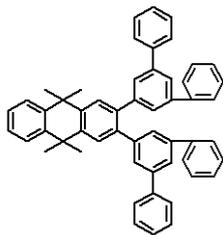
A54



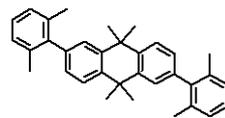
A55



A56



A57



A58

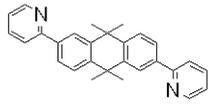
10

20

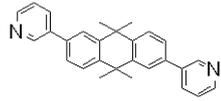
30

40

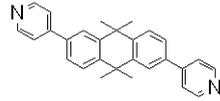
【化6】



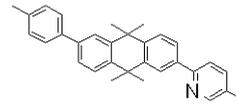
A59



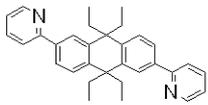
A60



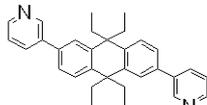
A61



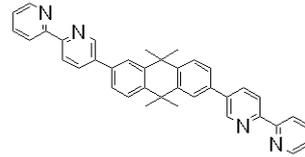
A62



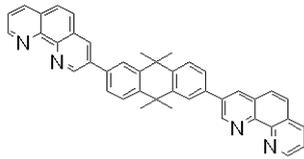
A63



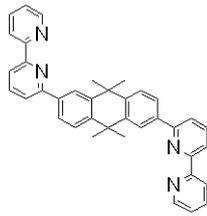
A64



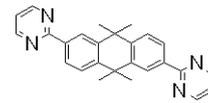
A65



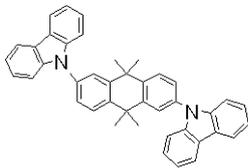
A66



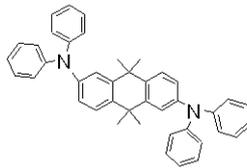
A67



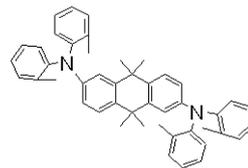
A68



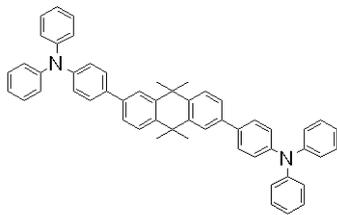
A69



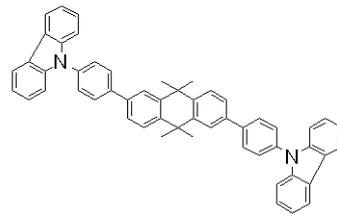
A70



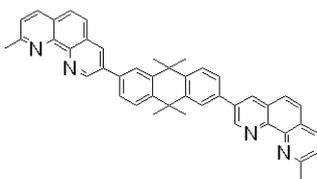
A71



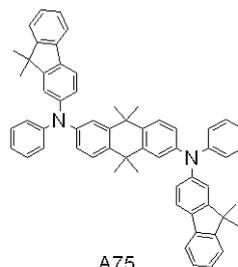
A72



A73



A74



A75

10

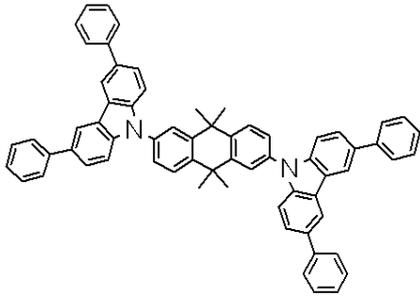
20

30

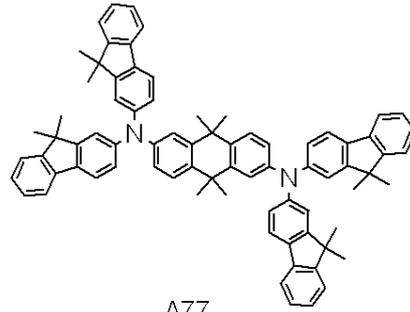
40

【0033】

【化7】

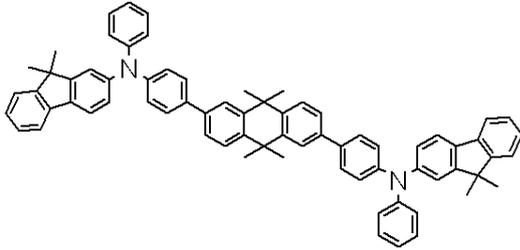


A76

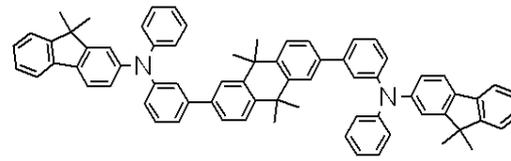


A77

10

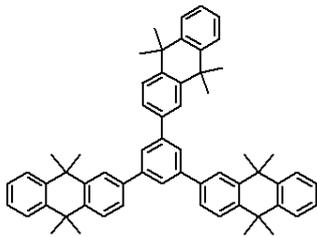


A78

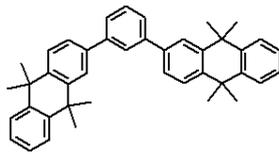


A79

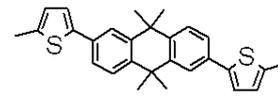
20



A83

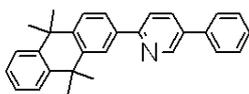


A84

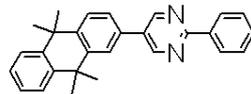


A85

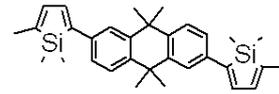
30



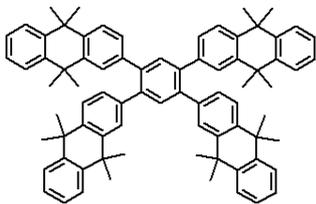
A86



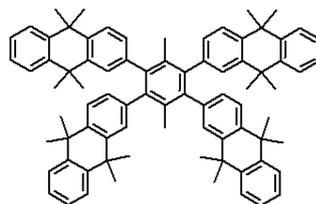
A87



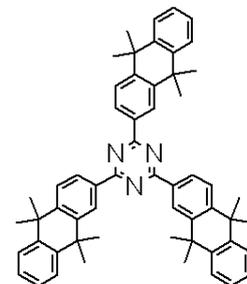
A88



A89

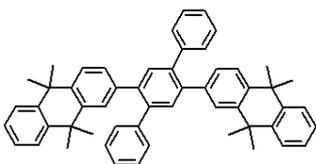


A90



A91

40



A92

【0034】

50

次に、本発明の発光素子について説明する。

【0035】

本発明の発光素子は、少なくとも一層の有機化合物層を有し、有機化合物層の少なくとも一層が、上記本発明の有機EL素子用化合物を含む。本発明の発光素子の基本的な構成を図1に示した。図1に示す発光素子は、有機化合物層が、対向する一对の電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する素子である。

【0036】

本発明の基本的な素子構成を図1(a)(b)(c)に示した。

【0037】

図1に示した発光素子では、透明基板15上に、50nm以上200nm以下の膜厚を持つ透明電極14と、複数層の有機化合物層と、及びこれを挟持するように金属電極11が形成される。

【0038】

図1(a)では、有機化合物層が発光層12とホール輸送層13からなる例を示した。透明電極14としては、仕事関数が高くなるITOなどが用いられ、透明電極14からホール輸送層13へホール注入をしやすいようにしている。金属電極11には、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金など、仕事関数の小さな金属材料を用い、有機化合物層への電子注入をしやすいようにしている。

【0039】

発光層12には、好ましくは本発明の有機EL素子用化合物を用いるが、ホール輸送層13には、例えばトリフェニルジアミン誘導体、代表例としては-NPDなど、電子供与性を有する材料も適宜用いることができる。

【0040】

以上の構成をした素子は電気的整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極15からはホールが注入される。

【0041】

注入されたホールと電子は、発光層12内で再結合して励起子が生じ、発光する。この時、ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12とホール輸送層13の間の界面における再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0042】

さらに図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光機能と電子及びホール輸送機能を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、発光効率を上げている。電子輸送層16としては、例えばオキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0043】

また図1(c)に示すように、陽極である透明電極14側から、ホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16、及び金属電極11からなる4層構成とすることも望ましい形態である。

【0044】

本発明の発光において、本発明の有機EL素子用化合物を含む層は、発光層、ホール輸送層または電子輸送層であることが好ましい。

【0045】

発光層が本発明の有機EL素子用化合物を含む場合には、さらに燐光発光材料を含有することが好ましい。燐光発光材料の含有量は、発光材料の濃度消光を考慮して、好ましくは3重量%以上60重量%以下、より好ましくは5重量%以上50重量%以下である。

【0046】

燐光発光材料としては、一般的に知られている燐光発光材料を使用することが出来る。高効率の発光素子を得る為には、Ir配位化合物、Pt配位化合物、Re配位化合物、Cu配位化合物、Eu配位化合物、Rh配位化合物等の金属配位化合物が好ましく、強い燐

10

20

30

40

50

光を発する事が知られているIr配位化合物がより好ましい。さらに、発光層からの複数の発光、及び、励起子や電荷伝達の補助を目的として発光層に複数の燐光発光材料を含有させる事も出来る。

【0047】

本発明で示した高効率な発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置、プリンターの光源、照明装置、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性・軽量のフラットパネルディスプレイが可能となる。また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザビームプリンタのレーザ光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

10

【0048】

ディスプレイへの応用では、アクティブマトリクス方式であるTFT駆動回路を用いて駆動する方式が考えられる。

【0049】

本発明の画像表示装置は、上記本発明の発光素子と、該発光素子に電気信号を供給する手段とを具備したことを特徴とする。

【0050】

以下、図2乃至4を参照して、本発明の素子において、アクティブマトリクス基板を用いた例について説明する。

20

【0051】

図2は、EL素子と駆動手段を備えたパネルの構成の一例を模式的に示したものである。パネルには、走査信号ドライバー、情報信号ドライバー、電流供給源が配置され、それぞれゲート選択線、情報信号線、電流供給線に接続される。ゲート選択線と情報信号線の交点には図3に示す画素回路が配置される。走査信号ドライバーは、ゲート選択線G1、G2、G3...Gnを順次選択し、これに同期して情報信号ドライバーから画像信号が印加される。

【0052】

次に画素回路の動作について説明する。この画素回路においては、ゲート選択線に選択信号が印加されると、TFT1がONとなり、Caddに画像信号が供給され、TFT2のゲート電位を決定する。EL素子には、TFT2のゲート電位に応じて、電流供給線より電流が供給される。TFT2のゲート電位は、TFT1が次に走査選択されるまでCaddに保持されるため、EL素子には次の走査が行われるまで流れつづける。これにより1フレーム期間常に発光させることが可能となる。

30

【0053】

図4は、本発明で用いられるTFT基板の断面構造の一例を示した模式図である。ガラス基板上にp-Si層が設けられ、チャンネル、ドレイン、ソース領域にはそれぞれ必要な不純物がドーピングされる。この上にゲート絶縁膜を介してゲート電極が設けられると共に、上記ドレイン領域、ソース領域に接続するドレイン電極、ソース電極が形成されている。これらの上に絶縁層、及び画素電極としてITO電極を積層し、コンタクトホールにより、ITOとドレイン電極が接続される。

40

【0054】

本発明は、スイッチング素子に特に限定はなく、単結晶シリコン基板やMIM素子、a-Si型等でも容易に応用することができる。

【0055】

上記ITO電極の上に多層あるいは単層の有機EL層/陰極層を順次積層し有機EL表示パネルを得ることができる。本発明の表示パネルを駆動することにより、良好な画質で、長時間表示にも安定な表示が可能になる。

50

## 【実施例】

## 【0056】

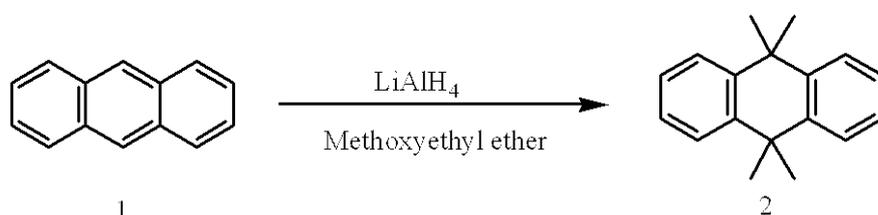
以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、本発明には、例えば、実施例1乃至実施例14が含まれ、実施例15乃至実施例20は参考例である。

## 【0057】

<実施例1（例示化合物No. A1の合成）>

## 【0058】

## 【化8】



10

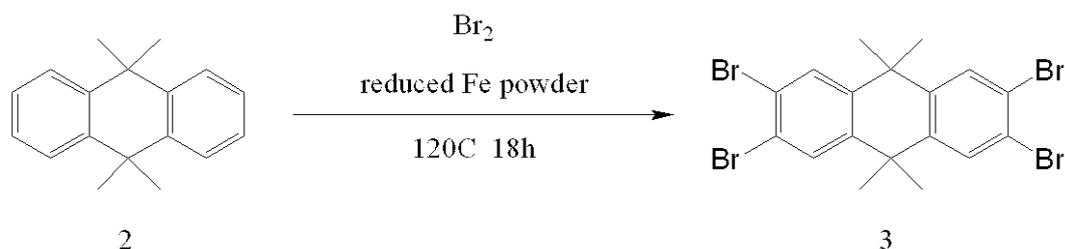
## 【0059】

アントラセン（1）70.0g（393mmol）、LiAlH<sub>4</sub>37.4g（986mmole）、メトキシエチルエーテル1100mlを2000mlのナスフラスコに入れ、窒素気流下10時間、150度下で攪拌を行う。反応系は灰色から青、濃青、茶の順に変化した。反応溶液を冷却後、1NHCl6Lを徐々に加え、LiAlH<sub>4</sub>を失活させ、酢酸エチルを500ml×4にて抽出を行い、有機層を単離後、イオン交換水×3で洗浄を行った。その後、濃縮を行い、得られた固形物を酢酸エチル/ヘキサンで再結晶して9,9,10,10-テトラメチル-9,10-ジヒドロアントラセン（2）の結晶を28.3g（収率30%）得た。

20

## 【0060】

## 【化9】



30

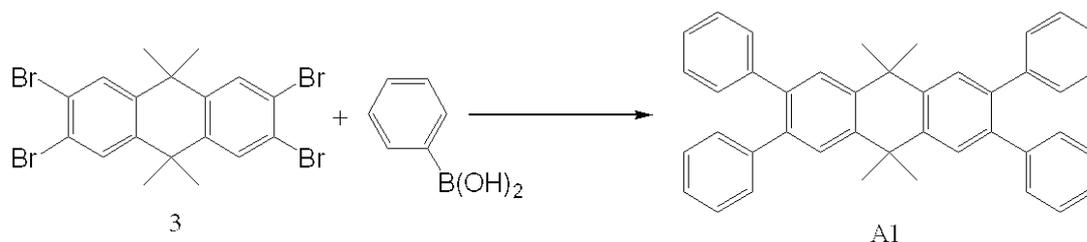
## 【0061】

窒素気流下、化合物（2）5.0g（21.2mmole）、四塩化炭素40ml、臭素13.6g（84.8mmole）、還元鉄0.5g（9.0mmol）を100mlのオートクレーブ容器に入れ、溶液を120度に加熱後、18時間攪拌する。反応終了後、室温まで冷却した後、内圧に注意してオートクレーブを開け、この混合液にクロロホルム80mlを加えた後にセライトでろ過した。セライト層をクロロホルム100ml×3で洗浄した後、濾液を濃縮した。この残渣にトルエンを加えて超音波洗浄を行い、結晶を濾取した。この結晶を再度トルエンで加熱還流させることで溶解させ、放冷して再結晶して化合物（3）のモノトルエン体の結晶5.6g（収率41%）を得ることができた。

40

## 【0062】

## 【化10】



## 【0063】

窒素気流下、化合物(3) 1.1g (2.0mmole)、フェニルボロン酸 1.21g (10.0mmole)、トルエン 20ml、エタノール 10ml、2M-炭酸ナトリウム水溶液 20ml を 100ml のフラスコに入れた。これに、テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム 150mg を投入した後、加熱還流下、8時間攪拌する。反応終了後、反応液に水を加え、沈殿物をろ過し、その沈殿物をクロロベンゼンで加熱し、溶解後、放冷させて再結晶し、その後昇華精製を行うことによって例示化合物 No. A1 の結晶 0.6g (収率 56%) を得ることができる。

10

## 【0064】

MALDI-TOF MS (マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析) によりこの化合物の  $M^+$  である 540.3 を確認した。

20

## 【0065】

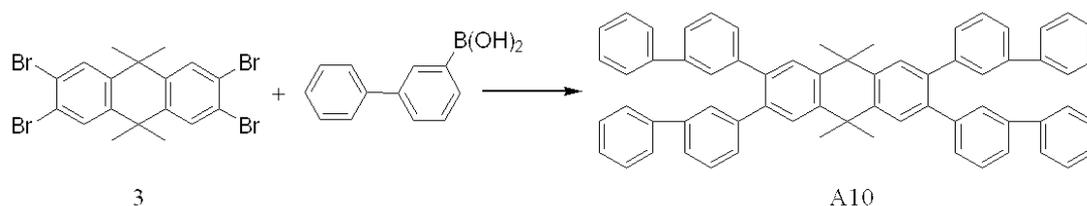
この化合物の 5% 分解温度は 299 度であった。

## 【0066】

< 実施例 2 (例示化合物 No. A10 の合成) >

## 【0067】

## 【化11】



30

## 【0068】

窒素気流下、化合物(3) 1.1g (2.0mmole)、ビフェニルボロン酸 1.98g (10.0mmole)、トルエン 20ml、エタノール 10ml、2M-炭酸ナトリウム水溶液 20ml を 100ml のフラスコに入れた。これに、テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム 150mg を投入した後、加熱還流下、8時間攪拌する。反応終了後、反応液に水を加え、沈殿物をろ過し、その沈殿物をクロロベンゼンで加熱し、溶解後、放冷させて再結晶し、その後昇華精製を行うことによって例示化合物 No. A10 の結晶 0.8g (収率 47%) を得ることができた。

40

## 【0069】

この化合物の 5% 重量減少温度は 391 度、10% 重量減少温度は 445 度であった。

## 【0070】

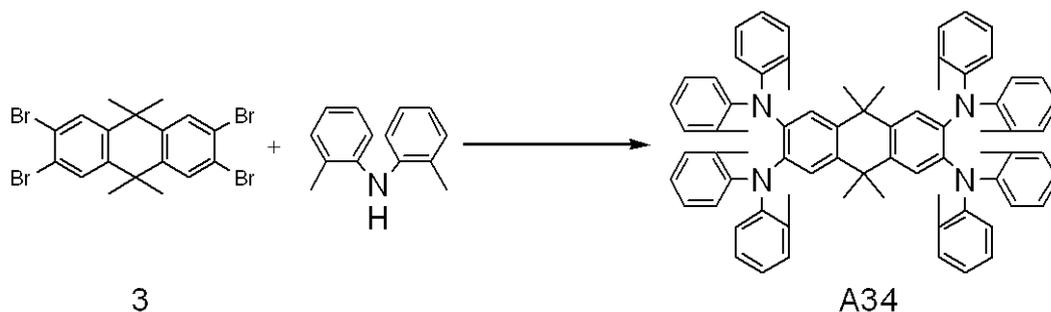
MALDI-TOF MS (マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析) によりこの化合物の  $M^+$  である 844.4 を確認した。

## 【0071】

< 実施例 3 (例示化合物 No. A34 の合成) >

## 【0072】

## 【化12】



10

## 【0073】

窒素気流下、化合物(3) 1.1g (2.0mmole), ジ-*o*-トリルアミン 2.0g (10.0mmole), *t*-ブトキシナトリウム 2.2g (23mmole), *o*-キシレン 50ml を 100ml の 3 つ口フラスコに入れた。これに、溶液を 50 度に加熱後、*o*-キシレン 4ml に酢酸パラジウム 20mg と *t*-ブチルホスフィン 80mg を溶解した溶液をゆっくり滴下した後、加熱還流下、8 時間攪拌する。反応終了後、反応液に水を加え、硫酸マグネシウムで乾燥後に溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトで精製後、トルエンで再結晶して例示化合物 No. A34 の結晶を得ることができる。

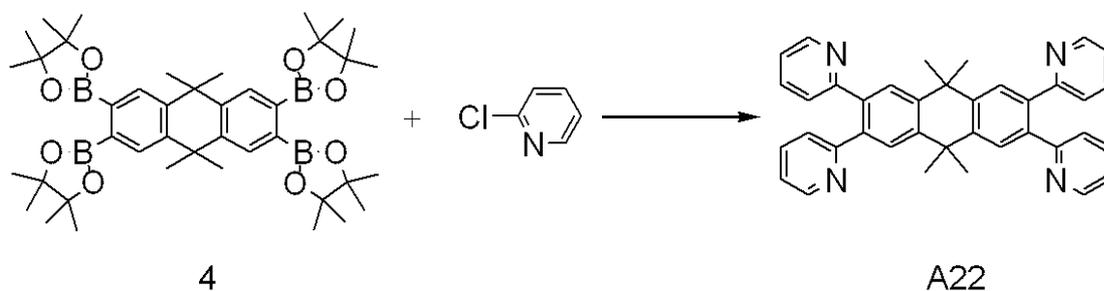
## 【0074】

< 実施例 4 (例示化合物 No. A22 の合成) >

20

## 【0075】

## 【化13】



30

## 【0076】

窒素気流下、化合物(4) 1.5g (2.0mmole), クロロピリジン 1.1g (10.0mmole), トルエン 20ml, エタノール 10ml, 2M-炭酸ナトリウム水溶液 20ml を 100ml のフラスコに入れた。これに、テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム 150mg を投入した後、加熱還流下、8 時間攪拌する。反応終了後、反応液に水を加え、分液後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、再結晶を行うことによって例示化合物 No. A22 の結晶を得ることができる。

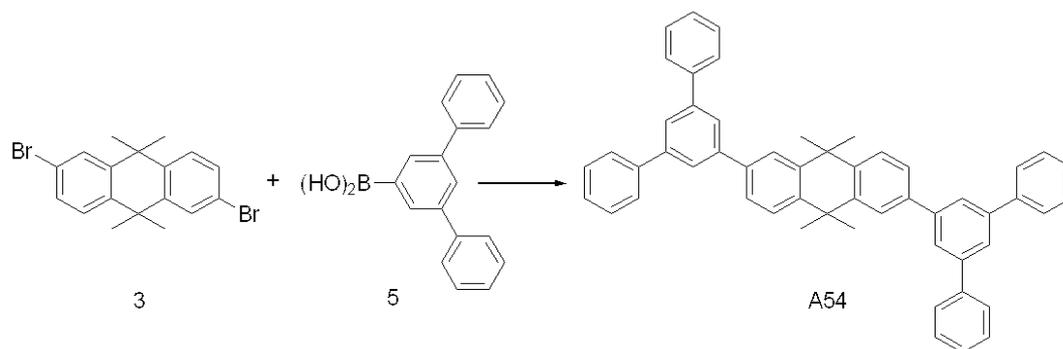
## 【0077】

< 実施例 5 (例示化合物 No. A54 の合成) >

## 【0078】

40

## 【化14】



10

## 【0079】

窒素気流下、化合物(3) 0.8 g (2.0 mmol), 化合物(5) 1.4 g (5.0 mmol), トルエン 20 ml, エタノール 10 ml, 2 M - 炭酸ナトリウム水溶液 20 ml を 100 ml のフラスコに入れた。これに、テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム 150 mg を投入した後、加熱還流下、8 時間攪拌する。反応終了後、反応液に水を加え、分液後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、再結晶を行うことによって例示化合物 No. A54 の結晶を得ることができる。

## 【0080】

< 実施例 6 >

20

図 1 (b) に示す有機層が 3 層の素子を製造した。

## 【0081】

ガラス基板(透明基板 15) 上に厚み 100 nm の ITO (透明電極 14) を電極面積が 3.14 mm<sup>2</sup> になるようにパターンニングする。その ITO 基板上に、以下の有機層と電極層を 10<sup>-4</sup> Pa の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着にて連続製膜する事によって、素子を作製する。

ホール輸送層 13 (40 nm) : 化合物 A

発光層 12 (40 nm) : 例示化合物 No. A1 + 化合物 B 10 重量%

電子輸送層 16 (30 nm) : Bphen

金属電極層 11-1 (15 nm) : KF

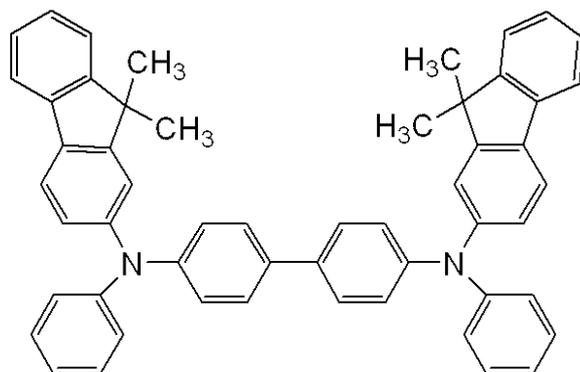
金属電極層 11-2 (100 nm) : Al

30

## 【0082】

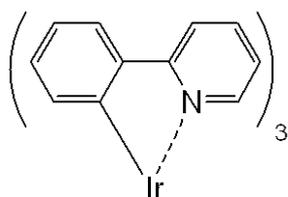
## 【化15】

化合物A:



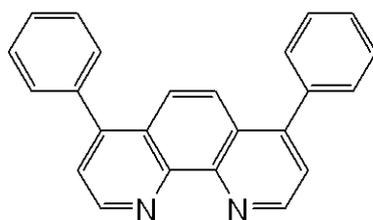
10

化合物B:



20

Bphen:



## 【0083】

この素子において電圧を印加したところ、520nm近辺に最大発光波長を有する発光を確認することができる。

30

## 【0084】

<実施例7>

例示化合物No. A1の代わりに例示化合物No. A10を用いて実施例6と同様に素子を作製した。この素子に電圧を印加したところ、520nm近辺に最大発光波長を有する発光を確認することができる。

## 【0085】

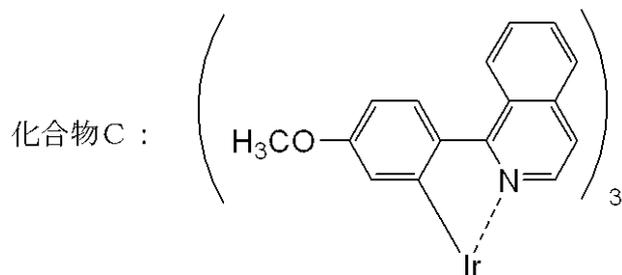
<実施例8>

化合物Bの代わりに化合物C(4重量%)と化合物D(8重量%)をホスト中にダブルドーピングした以外は、実施例6と同様にして素子作成した。この素子に電圧を印加したところ、610nm近辺に最大発光波長を有する発光を確認することができる。

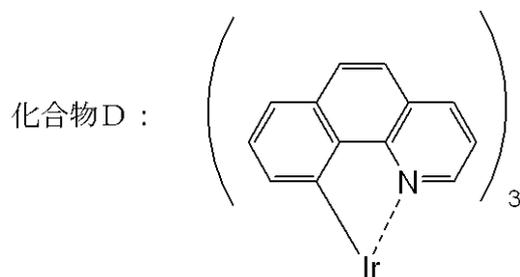
40

## 【0086】

## 【化16】



10



## 【0087】

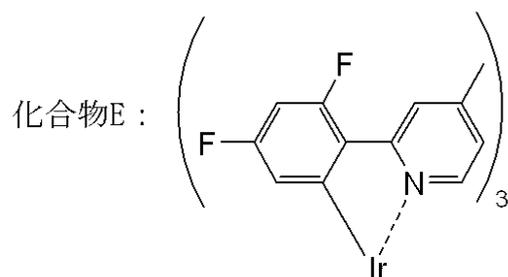
&lt;実施例9&gt;

化合物Bの代わりに化合物Eを用いて実施例6と同様に素子を作製した。この素子に電圧を印加したところ、470nm近辺に最大発光波長を有する発光を確認することができる。

20

## 【0088】

## 【化17】



30

## 【0089】

&lt;実施例10&gt;

例示化合物No. A1の代わりに例示化合物No. A10, 化合物Bの代わりに化合物Eを用いて実施例6と同様に素子を作製した。この素子に電圧を印加したところ、470nm近辺に最大発光波長を有する発光を確認することができる。

## 【0090】

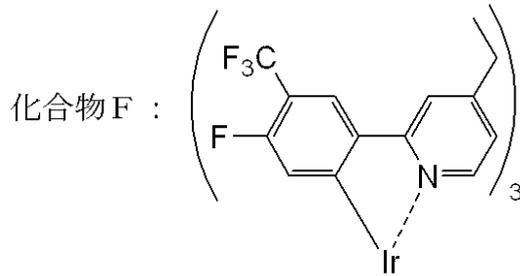
&lt;実施例11&gt;

例示化合物No. A1の代わりに例示化合物No. A10, 化合物Bの代わりに化合物Fを用いて実施例6と同様に素子を作製した。この素子に電圧を印加したところ、470nm近辺に最大発光波長を有する発光を確認することができる。

40

## 【0091】

## 【化18】



## 【0092】

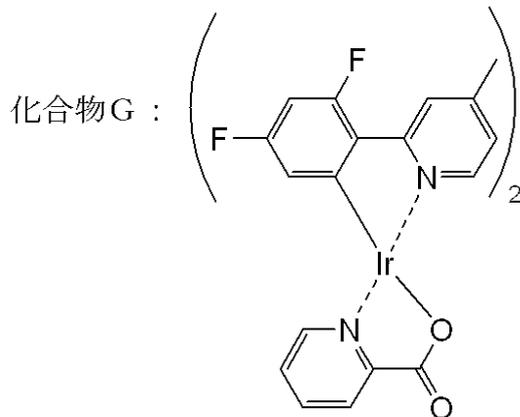
10

&lt;実施例12&gt;

例示化合物No. A1の代わりに例示化合物No. A54, 化合物Bの代わりに化合物Gを用いて実施例6と同様に素子を作製した。この素子に電圧を印加したところ、470nm近辺に最大発光波長を有する発光を確認することができる。

## 【0093】

## 【化19】



20

## 【0094】

30

&lt;実施例13&gt;

ホール輸送層、発光層を以下の様に変更した以外は、実施例6と同様に素子を作製した。

## 【0095】

ホール輸送層(40nm) : 例示化合物No. A34

発光層(40nm) : 例示化合物No. A10 + 化合物E(10重量%)

## 【0096】

この素子に電圧を印加したところ、470nm近辺に最大発光波長を有する発光を確認することができる。

## 【0097】

40

&lt;実施例14&gt;

発光層、電子輸送層を以下の様に変更した以外は、実施例6と同様に素子を作製した。

## 【0098】

発光層(40nm) : 例示化合物No. A10 + 化合物E(10重量%)

電子輸送層(30nm) : 例示化合物No. A22

## 【0099】

この素子に電圧を印加したところ、470nm近辺に最大発光波長を有する発光を確認することができる。

## 【0100】

&lt;実施例15&gt;

ホール輸送層、発光層を以下の様に変更した以外は、実施例6と同様に素子を作製した

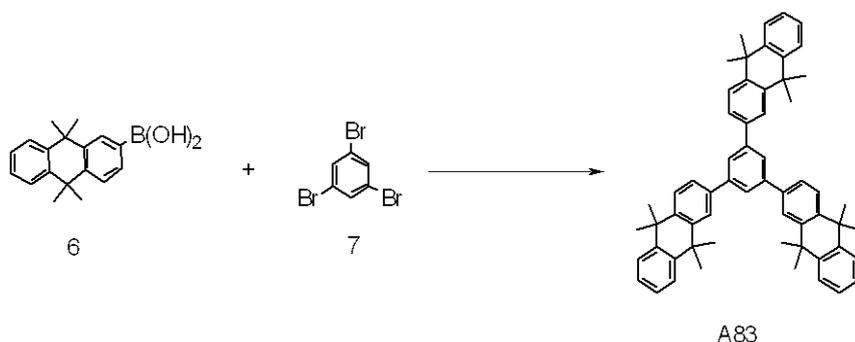
50

- 。
- 【0101】  
ホール輸送層（40 nm）：例示化合物 No. A34  
発光層（40 nm）：例示化合物 No. A18 + 化合物 E（10 重量%）
- 【0102】  
この素子に電圧を印加したところ、470 nm 近辺に最大発光波長を有する発光を確認することができる。
- 【0103】  
<実施例 16>  
ホール輸送層、発光層を以下の様に変更した以外は、実施例 6 と同様に素子を作製した 10
- 。
- 【0104】  
ホール輸送層（40 nm）：例示化合物 No. A75  
発光層（40 nm）：例示化合物 No. A76 + 化合物 E（10 重量%）
- 【0105】  
この素子に電圧を印加したところ、470 nm 近辺に最大発光波長を有する発光を確認することができる。
- 【0106】  
<実施例 17>  
図 1（b）に示す有機層が 3 層の素子を製造した。 20
- 【0107】  
実施例 6 と同様の ITO 基板上に、ホール輸送層 13 として、パイエル社製の PEDOT（有機 EL 用）を 40 nm の膜厚に 1000 rpm（20 秒）でスピンコートで塗布する。それを 120 の真空チャンバーで 1 時間乾燥する。
- 【0108】  
その上に、以下の溶液を用いて、窒素雰囲気下で 2000 rpm、20 秒間でスピンコートすることで、50 nm の膜厚の有機膜（発光層 12）を形成する。製膜後、ホール輸送層製膜時と同じ条件で乾燥する。
- 【0109】  
脱水クロロベンゼン：10 g 30  
例示化合物 No. A81：92 mg  
化合物 E：8 mg
- 【0110】  
この基板を真空蒸着チャンバーに装着して、電子輸送層 16 として、Bphen を 40 nm の膜厚に真空蒸着製膜する。
- 【0111】  
有機層の総膜厚は 130 nm である。
- 【0112】  
次に、以下のような構成の陰極（金属電極 11）を形成する。
- 【0113】  
金属電極層 1（15 nm）：AlLi 合金（Li 含有量 1.8 重量%） 40  
金属電極層 2（100 nm）：Al
- 【0114】  
この素子に電圧を印加したところ、470 nm 近辺に最大発光波長を有する発光を確認することができる。
- 【0115】  
<実施例 18>  
例示化合物 No. A81 の代わりに例示化合物 No. A82、Bphen の代わりに例示化合物 No. A22 を用いて実施例 17 と同様に素子を作製した。
- 【0116】 50

## &lt; 実施例 19 &gt;

【 0 1 1 7 】

【 化 2 0 】



10

【 0 1 1 8 】

窒素気流下、化合物(6) 0.896 g (3.2 mmol), 化合物(7) 0.31 g (1.0 mmol), トルエン 20 ml, エタノール 10 ml, 2 M - 炭酸ナトリウム水溶液 20 ml を 100 ml のフラスコに入れた。これに、テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム 100 mg を投入した後、加熱還流下、8 時間攪拌する。反応終了後、反応液に水を加え、分液後、ヘプタン/トルエン混合溶媒にてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、精製後、再結晶し、その後昇華精製を行うことによって例示化合物 No. A83 の結晶 0.6 g (収率 77%) を得ることができた。

20

【 0 1 1 9 】

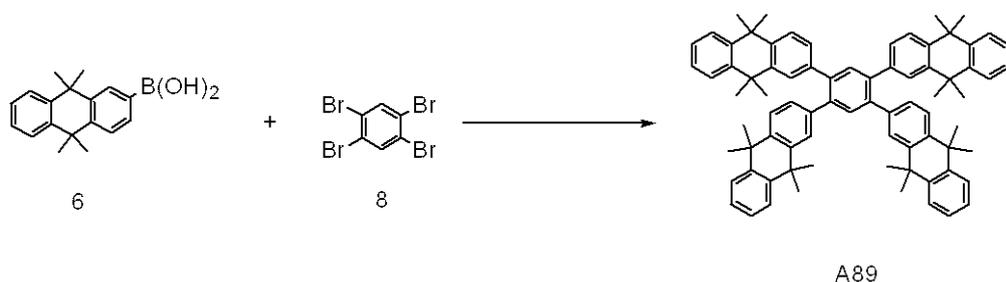
この化合物をトルエン溶液に溶解し、77 K 中で T1 測定を行ったところ、もっとも短波な発光ピークと 441 nm に確認することが出来た。

【 0 1 2 0 】

## &lt; 実施例 20 &gt;

【 0 1 2 1 】

【 化 2 1 】



30

【 0 1 2 2 】

窒素気流下、化合物(6) 1.18 g (4.2 mmol), 化合物(7) 0.39 g (1.0 mmol), トルエン 20 ml, エタノール 10 ml, 2 M - 炭酸セシウム水溶液 20 ml を 100 ml のフラスコに入れた。これに、テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム 100 mg を投入した後、加熱還流下、8 時間攪拌する。反応終了後、反応液に水を加え、分液後、ヘプタン/トルエン混合溶媒にてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、精製後、再結晶し、その後昇華精製を行うことによって例示化合物 No. A83 の結晶 0.71 g (収率 70%) を得ることができた。

40

【 0 1 2 3 】

この素子に電圧を印加したところ、470 nm 近辺に最大発光波長を有する発光を確認することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 2 4 】

【 図 1 】 本発明の発光素子の一例を示す図である。

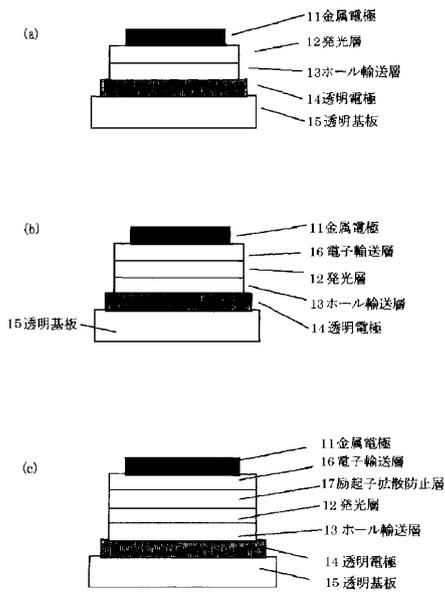
【 図 2 】 EL 素子と駆動手段を備えたパネルの構成の一例を模式的に示した図である。

50

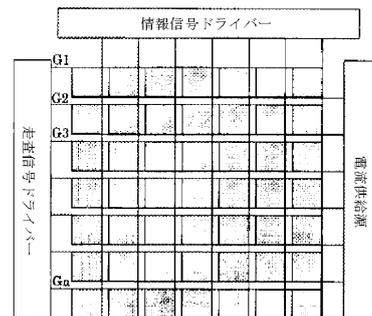
【図3】画素回路の一例を示す図である。

【図4】TFT基板の断面構造の一例を示した模式図である。

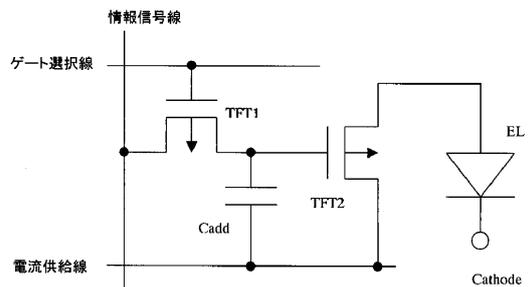
【図1】



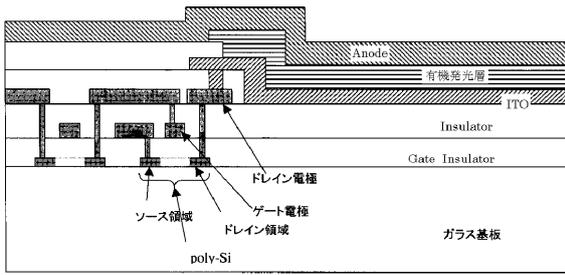
【図2】



【図3】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 K 11/06 6 4 5  
C 0 7 C 211/54  
C 0 9 K 11/06 6 2 5  
C 0 9 K 11/06 6 5 0  
C 0 9 K 11/06 6 3 5  
C 0 9 K 11/06 6 6 0  
C 0 9 K 11/06 6 4 0  
C 0 7 D 213/53

(72)発明者 岡田 伸二郎  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 米国特許出願公開第2005/0238913(US,A1)  
特開2004-342391(JP,A)  
特開2006-1842(JP,A)  
特開2006-124373(JP,A)

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