

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-224766

(P2004-224766A)

(43) 公開日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 13/58</b>	C07C 13/58	3K007
<b>C07C 13/72</b>	C07C 13/72	4H006
<b>C07C 15/60</b>	C07C 15/60	
<b>C09K 11/06</b>	C09K 11/06 610	
<b>H05B 33/14</b>	C09K 11/06 615	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 32 頁) 最終頁に続く		

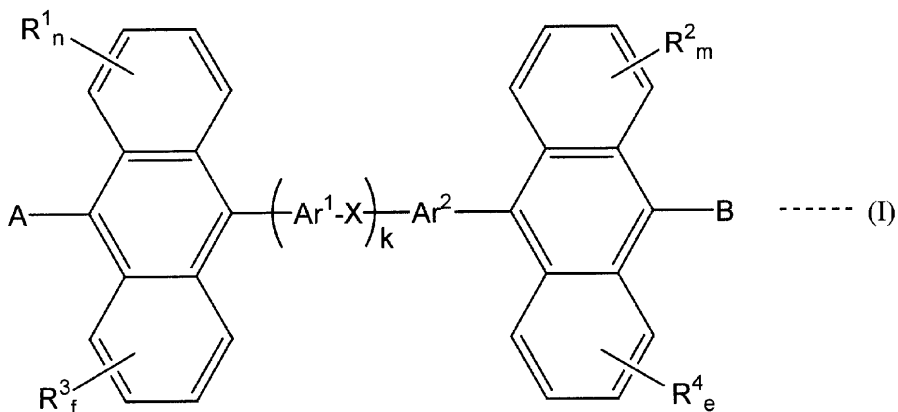
(21) 出願番号	特願2003-17185 (P2003-17185)	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成15年1月27日 (2003.1.27)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
		(72) 発明者	井上 哲也 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	池田 秀嗣 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	細川 地潮 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		Fターム(参考)	3K007 AB03 AB11 AB18 DB03 FA01 4H006 AA01 AA03 AB91

(54) 【発明の名称】 ビスアントラセン誘導体、それを含む発光性塗膜形成用材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 有機溶剤に対して高い溶解性を有し、湿式製造法による有機エレクトロルミネッセンス素子の作製に好適に用いられ、高発光効率、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を与える新規な化合物、それを用いた発光性塗膜形成用材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 式(I)で表わされるビスアントラセン構造を有する化合物、該化合物を含む有機溶剤溶液からなる発光性塗膜形成用材料、及び有機化合物層の少なくとも一層に前記ビスアントラセン誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子である。

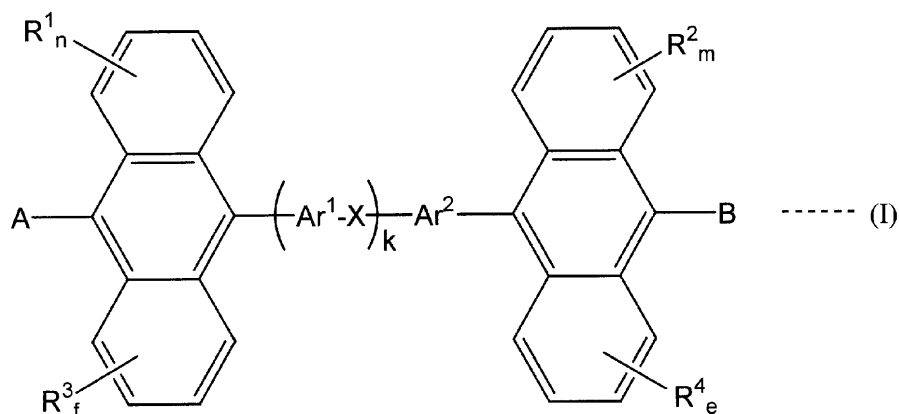


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式 (I)

## 【化 1】

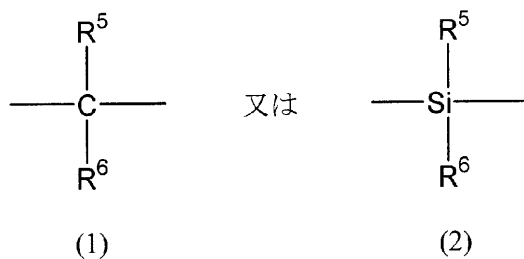


[式中、A 及び B は、それぞれ独立に、ビニル結合を有していてもよい置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 のアリール基、Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 の 2 価の芳香族基、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基又は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 のアリール基を示し、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> がそれぞれ複数ある場合、複数の R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> はそれぞれ互いに同一でも異なってもよく、k は 1 ~ 20 の整数、m、n、e 及び f は、それぞれ 0 ~ 4 の整数を示すと共に、X、又は X と前記 Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> と前記 A 及び B とが、下記の (a)、(b) 及び (c) の条件のいずれかを満たす。

20

(a) X は、一般式 (1) 又は一般式 (2)

## 【化 2】



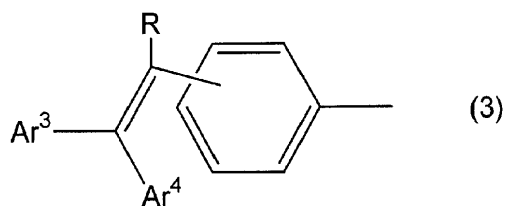
(式中、R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を有していてもよい置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基又は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 のアリール基を示し、それらは互いに結合して環構造を形成していてもよい。)

で表される四級炭素又は四級珪素からなる 2 価の連結基である。

(b) X は単結合又は四級炭素であり、かつ Ar<sup>1</sup> と Ar<sup>2</sup> とが互いに連結して 1 又は 4 以上の数の環状構造を有すると共に、前記 A 及び / 又は B が、一般式 (3)

40

## 【化 3】



(式中、Ar<sup>3</sup> 及び Ar<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 のアリール基を示し、R は、水素原子又は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 のアリール

50

基を示す。)

で表されるビニル結合を有するアリール基である。

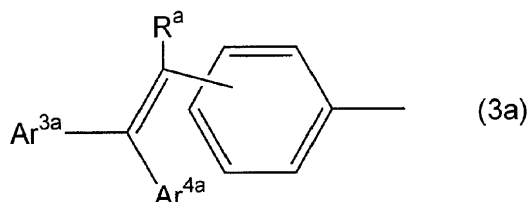
(c) Xは単結合又は四級炭素であり、かつ $Ar^1$ と $Ar^2$ とが互いに連結して、2又は3の数の環状構造を有すると共に、A及び/又はBが前記一般式(3)で示されるビニル結合を有するアリール基であってもよい。]

で表される構造を有することを特徴とするビスアントラセン誘導体。

【請求項2】

一般式(3)で表されるビニル結合を有するアリール基が、一般式(3a)

【化4】



10

(式中、 $Ar^{3a}$ 及び $Ar^{4a}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数6~20のアリール基を示し、 $R^a$ は、水素原子又は置換もしくは無置換の炭素数6~20のアリール基を示す。)

で表される基である請求項1記載のビスアントラセン誘導体。

20

【請求項3】

Xが9,9-フルオレニレン基である請求項1又は2記載のビスアントラセン誘導体。

【請求項4】

請求項1、2又は3記載のビスアントラセン誘導体を含む有機溶剤溶液からなる発光性塗膜形成用材料。

【請求項5】

少なくとも発光層を含む一層以上の有機化合物層を陽極と陰極とで構成された一对の電極で挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機化合物層の少なくとも一層が、請求項1、2又は3記載のビスアントラセン誘導体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なビスアントラセン誘導体、それを含む発光性塗膜形成用材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、エレクトロルミネッセンスをELと略記することがある。)に関する。さらに詳しくは、本発明は、有機溶剤に対して高い溶解性を有し、湿式製造法による有機EL素子の作製に好適に用いられ、高発光効率、長寿命の有機EL素子を与える新規なビスアントラセン誘導体、このビスアントラセン誘導体を含む有機溶剤溶液からなる発光性塗膜形成用材料、及び有機化合物層の少なくとも一層に前記ビスアントラセン誘導体を含む有機EL素子に関するものである。

40

【0002】

【従来の技術】

近年、情報通信産業の発展はめざましく、その発展が加速化するに伴い、高度の性能を有する表示素子が要求されている。この表示素子は、一般的に発光型表示素子と非発光型表示素子に大別することができる。

発光型表示素子には、陰極線管、発光ダイオード(LED)、ELなどがあり、非発光型表示素子には、液晶表示素子などがある。これらの表示素子の基本的な性能を示す指標としては、例えば作動電圧、消費電力、輝度、コントラスト、応答時間、寿命、表示色などが挙げられる。非発光型表示素子の中の一つである液晶表示素子は、軽くて消費電力が少ないなどの利点を有することから、現在、最も広く使用されている。

50

しかしながら、この液晶表示素子は、応答時間、コントラスト、視野角などの特性については、まだ十分に満足し得るレベルには達しておらず、改善の余地が多い。したがって、このような問題点を補完できる次世代表示素子として、有機EL素子が注目されている。

#### 【0003】

EL素子は、自発発光型表示素子であって、発光層形成用材料により、無機EL素子と有機EL素子とに分けることができる。このうち、有機EL素子は、無機EL素子に比べて、輝度、駆動電圧及び応答速度特性に優れ、多色化が可能であると共に、視野角が広く、かつコントラストに優れるなどの長所を有している。

前記有機EL素子は、一般に有機発光材料を含む発光層と、該発光層を挟持した一对の対向電極から少なくとも構成されている。この有機EL素子における発光現象は、次のようにして生じる。すなわち、両電極間に電界が印加されると陰極側から電子が注入されると共に、陽極側から正孔が注入され、さらに、この電子が発光層において正孔と再結合して励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出することにより、発光現象が生じる。

10

#### 【0004】

このような有機EL素子としては、発光層形成用材料として低分子の芳香族ジアミン化合物とアルミニウム錯体を用いてなる有機EL素子が報告されている（例えば、非特許文献1参照）。また、発光層形成用材料としてポリ(p-フェニレンビニレン)(PPV)、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン)のような高分子化合物を用いてなる有機電子発光素子も報告されている（例えば、非特許文献2、非特許文献3参照）。

20

さらに、有機溶媒に対する溶解度特性を改善させ得る作用基を導入させた可溶性PPVが開発されており、これによって、スピンコート、インクジェットなどの湿式製膜により、PPV誘導体を含む溶液を用いて発光層を製膜することができ、素子が簡易に得られるようになってきた。そして、該PPV又はその誘導体を発光層材料として採用している有機電子発光素子は、緑色からオレンジ色までの発光が可能である。

#### 【0005】

一方、従来知られている発光性の低分子化合物は、難溶性のものが多く、通常真空蒸着によって発光層が形成されている。そこで、発光性低分子化合物を含む溶液を用い、前記湿式製膜により発光層を製膜し、簡易に素子を得ることが要望されていた。このような発光性低分子化合物は、前記PPVよりも合成ルートが短く、簡易に製造し得る上、カラムクロマトグラフィーなどの公知の技術で高純度に精製できるなどの長所を有している。したがって、可溶性の発光性低分子化合物を用いることが試みられたが、湿式製膜後、結晶化などが生じて薄膜にピンホールが発生しやすく、実際には単独で用いることができなかった。そのため、バインダー樹脂などに分散した形態で製膜が試みられたが、該バインダー樹脂は電氣的に不活性であるため、発光性能を阻害する場合があるなどの問題があった。このように、可溶性の発光性低分子化合物を湿式製膜することにより、簡易に高品質の発光層を形成し得ると共に、高い発光効率を有する有機EL素子を作製することが求められている。また、現状レベルでは、有機EL素子の寿命が短く、その大幅な改善も求められている。

30

40

#### 【0006】

他方、フェニルアントラセン誘導体を2価の連結基で結合させた化合物を用いてなる高発光効率及び長寿命の青色発光の有機EL素子（例えば特許文献1、特許文献2参照）、アントラセン環とフルオレン環を結合させた化合物を用いてなる、高発光効率及び長寿命の有機EL素子（例えば、特許文献3参照）が開示されている。

しかしながら、これらの化合物は、有機溶剤に対する溶解性が十分ではなく、湿式製膜による素子作製が困難な場合が多い上、たとえ湿式製膜が行えたとしても、十分な発光効率及び寿命を有する有機EL素子を得ることができないなどの欠点を有していた。

#### 【0007】

#### 【特許文献1】

50

特開平 8 - 1 2 6 0 0 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 0 - 3 4 4 6 9 1 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 2 - 1 5 4 9 9 3 号公報

【非特許文献 1】

「Appl. Phys. Lett.」、第 5 1 巻、第 9 1 3 頁 ( 1 9 8 7 年 )

【非特許文献 2】

「Nature」、第 3 4 7 巻、第 5 3 9 頁 ( 1 9 9 0 年 )

【非特許文献 3】

「Appl. Phys. Lett.」、第 5 8 巻、第 1 9 8 2 頁 ( 1 9 9 1 年 )

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、有機溶剤に対して高い溶解性を有し、湿式製造法による有機 EL 素子の作製に好適に用いられ、高発光効率、長寿命の有機 EL 素子を与える新規な化合物、この化合物を含み、湿式製造法に用いられる発光性塗膜形成用材料及び前記化合物を用い、湿式製膜が可能で、かつ高発光効率、長寿命の有機 EL 素子を提供することを目的とするものである。

【0009】

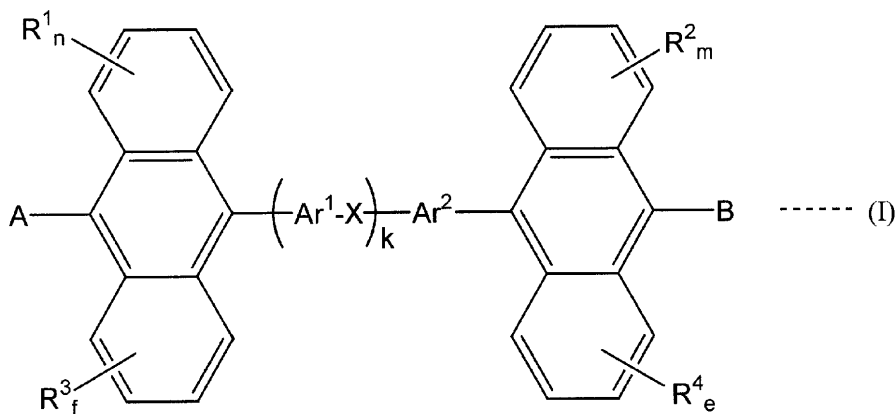
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する文献未載の新規なビスアントラセン誘導体により、その目的を達成し得ることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

( 1 ) 一般式 ( I )

【化 5】



【0010】

[ 式中、A 及び B は、それぞれ独立に、ビニル結合を有していてもよい置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 5 0 のアリール基、Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 5 0 の 2 価の芳香族基、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 3 0 のアルキル基又は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 5 0 のアリール基を示し、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> がそれぞれ複数ある場合、複数の R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> はそれぞれ互いに同一でも異なってもよく、k は 1 ~ 2 0 の整数、m、n、e 及び f は、それぞれ 0 ~ 4 の整数を示すと共に、X、又は X と前記 Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> と前記 A 及び B とが、下記の ( a )、( b ) 及び ( c ) の条件のいずれかを満たす。

【0011】

( a ) X は、一般式 ( 1 ) 又は一般式 ( 2 )

【化 6】

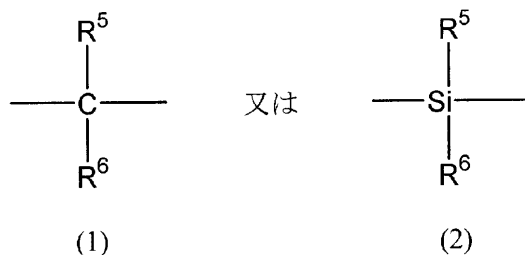
10

20

30

40

50

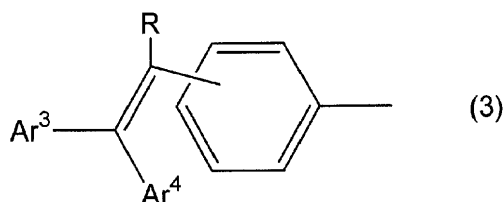


(式中、 $R^5$  及び  $R^6$  は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を有していてもよい置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基又は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 のアリール基を示し、それらは互いに結合して環構造を形成していてもよい。) 10  
 で表される四級炭素又は四級珪素からなる 2 価の連結基である。

【0012】

(b) X は単結合又は四級炭素であり、かつ  $Ar^1$  と  $Ar^2$  とが互いに連結して 1 又は 4 以上の数の環状構造を有すると共に、前記 A 及び / 又は B が、一般式 (3)

【化 7】



20

【0013】

(式中、 $Ar^3$  及び  $Ar^4$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 のアリール基を示し、R は、水素原子又は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 のアリール基を示す。)

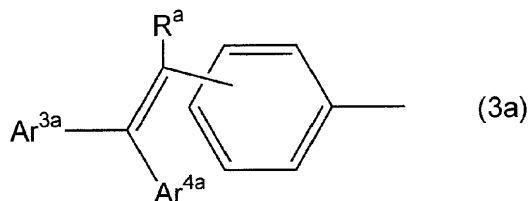
で表されるビニル結合を有するアリール基である。

(c) X は単結合又は四級炭素であり、かつ  $Ar^1$  と  $Ar^2$  とが互いに連結して、2 又は 3 の数の環状構造を有すると共に、A 及び / 又は B が前記一般式 (3) で示されるビニル結合を有するアリール基であってもよい。] 30

で表される構造を有することを特徴とするビスアントラセン誘導体、

(2) 一般式 (3) で表されるビニル結合を有するアリール基が、一般式 (3a)

【化 8】



40

【0014】

(式中、 $Ar^{3a}$  及び  $Ar^{4a}$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基を示し、 $R^a$  は、水素原子又は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基を示す。)

で表される基である上記 (1) のビスアントラセン誘導体、

【0015】

(3) X が 9,9-フルオレニレン基である上記 (1)、(2) のビスアントラセン誘導体、

50

(4) 上記(1)～(3)のビスアントラセン誘導体を含む有機溶剤溶液からなる発光性塗膜形成用材料、及び

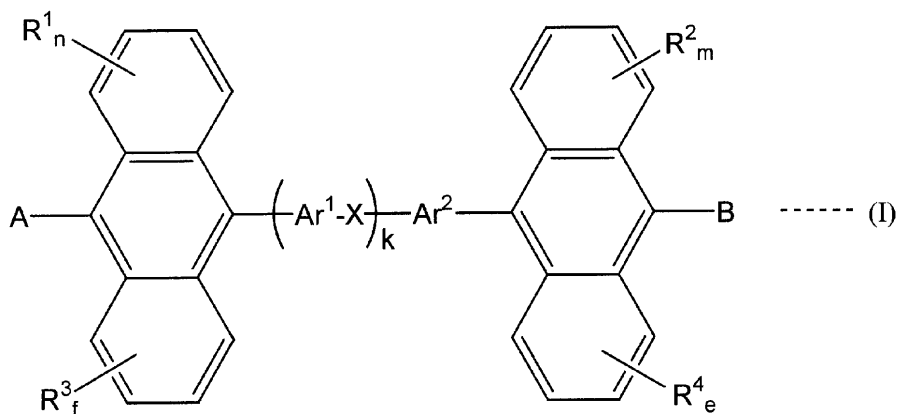
(5) 少なくとも発光層を含む一層以上の有機化合物層を陽極と陰極とで構成された一対の電極で挟持してなる有機EL素子において、前記有機化合物層の少なくとも一層が、上記(1)～(3)のビスアントラセン誘導体を含むことを特徴とする有機EL素子、を提供するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明のビスアントラセン誘導体は、文献未載の新規な化合物であって、一般式(I)

【化9】

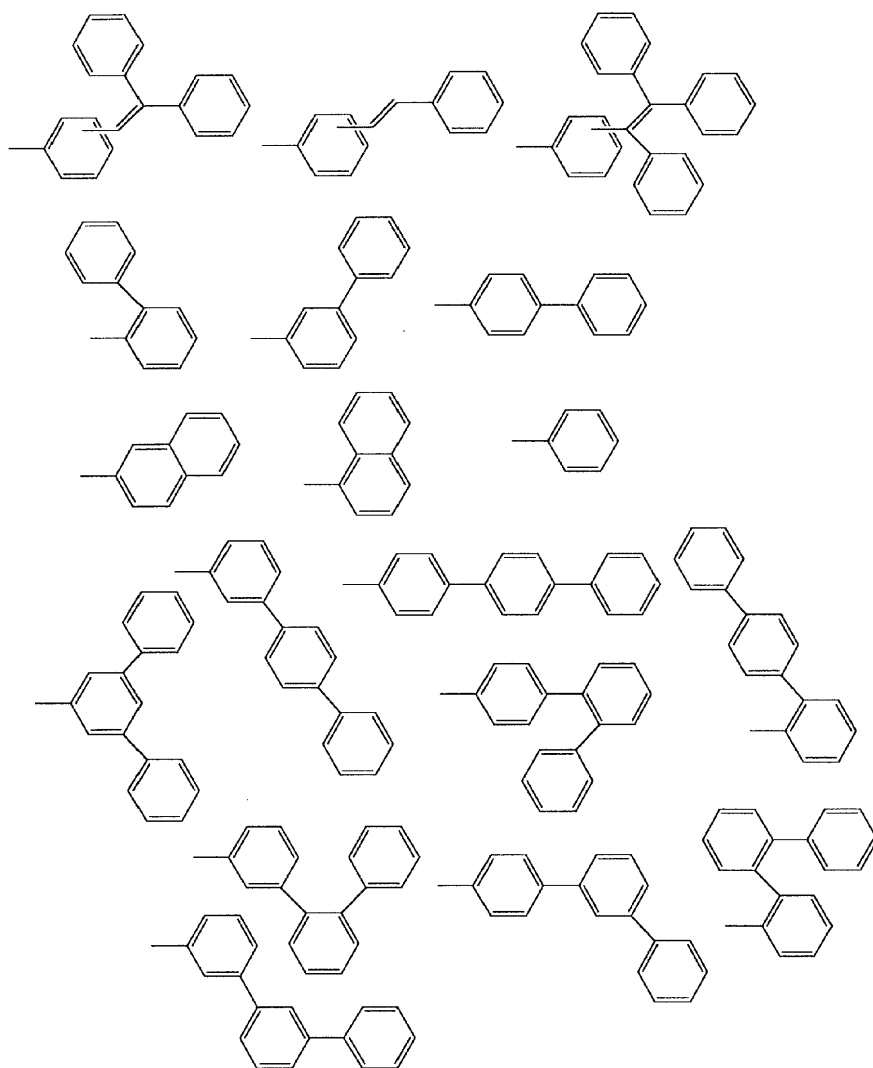


で表される構造を有する化合物である。

【0017】

前記一般式(I)において、A及びBは、それぞれ独立に、ビニル結合を有していてもよい炭素数6～50のアリール基であり、それらは互いに同一でも異なってもよい。ここで、ビニル結合を有していてもよい炭素数6～50のアリール基としては、例えば式

【化10】



10

20

30

40

50

で表される基などを挙げる事ができる。

【0018】

このA及びBは、それぞれ環上に適当な置換基を一つ以上有していてもよい。この置換基の例としては、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、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数1~20のアルキル基；これらのアルキル基に対応する炭素数1~20のアルコキシル基；これらのアルキル基を有する、アルキル基の炭素数が1~20のトリアルキルシリル基；フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基などの炭素数6~20のアリール基；シアノ基などが挙げられる。

$Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、炭素数6~50の2価の芳香族基を示し、それらは互いに同一であっても、異なってもよい。また、環上に、適当な置換基を一つ以上有していてもよい。ここで、炭素数6~50の2価の芳香族基としては、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、コロネン、ピフェニル、ターフェニル、ピロール、フラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、オキサジアゾリン、ジフェニルアントラセン、インドリン、カルバゾール、ピリジン、ベンゾキノン、フルオランテン、アセナフトフルオランテンなどの芳香族化合物の2価の残基を挙げる事ができる。また、置換基としては、前述の置換基と同じものを例示することができる。

【0019】

$R^1 \sim R^4$  は、それぞれ独立に、炭素数1~30のアルキル基又は炭素数6~50のアリール基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。ここで、炭素数1~30の

アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としては、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、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基などが挙げられる。また、炭素数6~50のアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、コロニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ジフェニルアントラニル基、フルオランテニル基などが挙げられる。

また、 $R^1 \sim R^4$  は、それぞれ適当な置換基を一つ以上有していてもよく、置換基としては、前述の置換基と同じものを例示することができる。

10

*m*、*n*、*e* 及び *f* は、それぞれ0~4の整数を示し、0~2であると好ましく、 $R^1 \sim R^4$  がそれぞれ複数ある場合、複数の $R^1 \sim R^4$  はそれぞれ互いに同一でも異なってもよい。*k* は1~20の整数を示し、1~5であると好ましい。

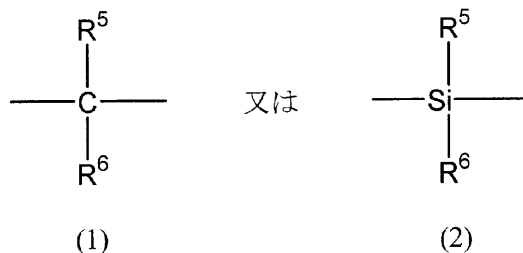
【0020】

この一般式(I)においては、*X*、又は*X*と前記 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ と前記*A*及び*B*とが、以下に示す(a)、(b)及び(c)の条件のいずれかを満たすことが必要である。

まず、(a)条件について説明する。

この条件においては、*X*は、一般式(1)又は一般式(2)

【化11】



20

(式中、 $R^5$  及び  $R^6$  は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を有していてもよい置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基又は置換もしくは無置換の炭素数6~50のアリール基を示し、それらは互いに結合して環構造を形成していてもよい。)

30

で表される四級炭素又は四級珪素からなる2価の連結基である。

【0021】

前記 $R^5$  及び  $R^6$  のうちの炭素数1~30のハロゲン原子を有していてもよいアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としては、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、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基などの直鎖状又は分岐状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基；トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリプロモエチル基などのハロゲノアルキル基などが挙げられる。また、置換基としては、前述の置換基と同じものを例示することができる。

40

【0022】

一方、前記 $R^5$  及び  $R^6$  のうちの炭素数6~50のアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基などが挙げられ、また、置換基としては、前述の置換基と同じものを例示することができる。

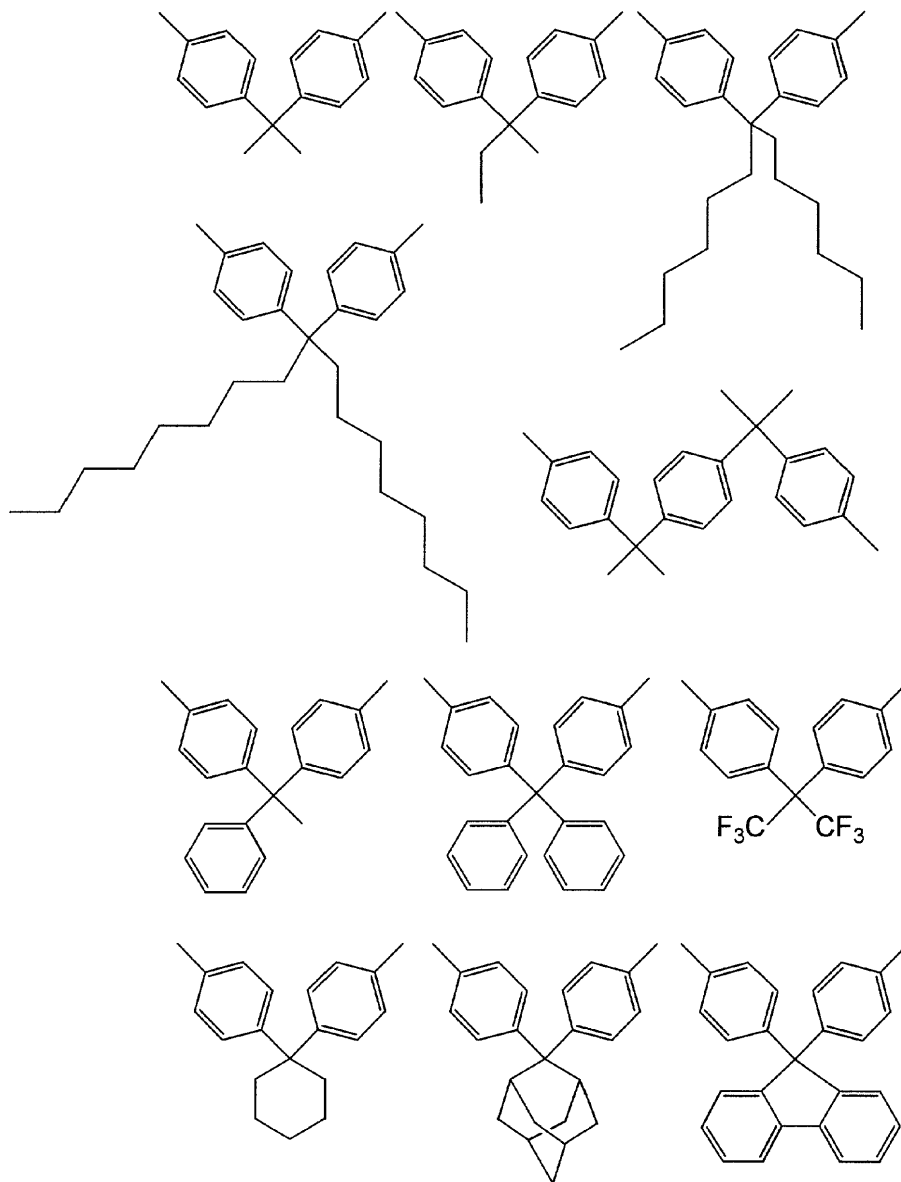
さらに、前記 $R^5$  と  $R^6$  が互いに結合して環構造を形成している例としては、置換若しくは無置換のシクロペンチル基、シクロヘキシル基又はシクロヘプチル基などのシクロアルキル基、あるいはアダマンチル基、フルオレニル基などが挙げられる。

【0023】

一般式(I)において、このような条件を満たす $(Ar^1 - X)_k - Ar^2$  の具体例

50

としては、式  
【化12】



10

20

30

で表される基などが挙げられる。

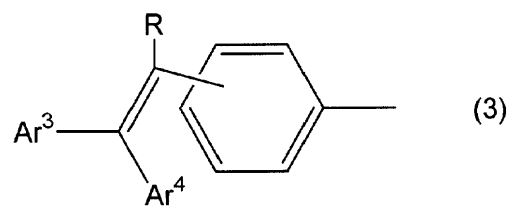
【0024】

次に、(b)条件について説明する。

この条件においては、Xは単結合又は四級炭素であり、かつ $Ar^1$ と $Ar^2$ とが互いに連結して1又は4以上の数の環状構造を有すると共に、前記A及び/又はBが、一般式(3)

40

【化13】



【0025】

(式中 $Ar^3$ 及び $Ar^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数6~50のア

50

リール基を示し、Rは、水素原子又は置換もしくは無置換の炭素数6～50のアリール基を示す。)

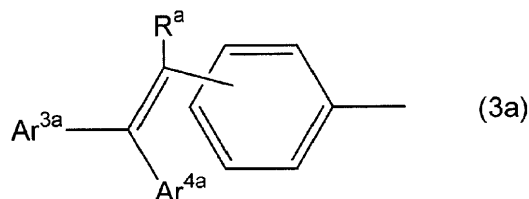
で表されるビニル結合を有するアリール基である。

ここで、 $Ar^3$ と $Ar^4$ とが互いに連結した際の環状構造とは、アリール基及びシクロアルキル基の両者を示すが、環状構造数は、一般式(I)の中の $-(Ar^1-X)_k-Ar^2$ において、 $Ar^1$ と $Ar^2$ が連結した際の環状構造の総和から、 $Ar^1$ と $Ar^2$ の環状構造数を引いた数をいう。

【0026】

また、前記一般式(3)で表される基としては、一般式(3a)

【化14】



10

【0027】

(式中、 $Ar^{3a}$ 及び $Ar^{4a}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基を示し、 $R^a$ は、水素原子又は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基を示す。)

20

で表される基を好ましく挙げることができる。

この一般式(3a)において、炭素数6～20のアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ジフェニルアントリル基、フェナントリニル基、アセナフテニル基、ピフェニル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、チエニル基、トリアゾリル基、チアジアゾリル基などが挙げられる。また、置換基としては、前述の置換基と同じものを例示することができる。

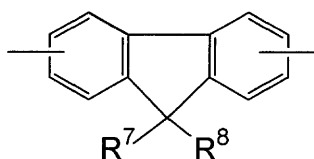
【0028】

一般式(I)において、 $-(Ar^1-X)_k-Ar^2$ における $Ar^1$ と $Ar^2$ とが互いに連結してなる1又は4以上の数を有する環状構造の例を次に示す。

30

環状構造数 = 1 の例

【化15】



【0029】

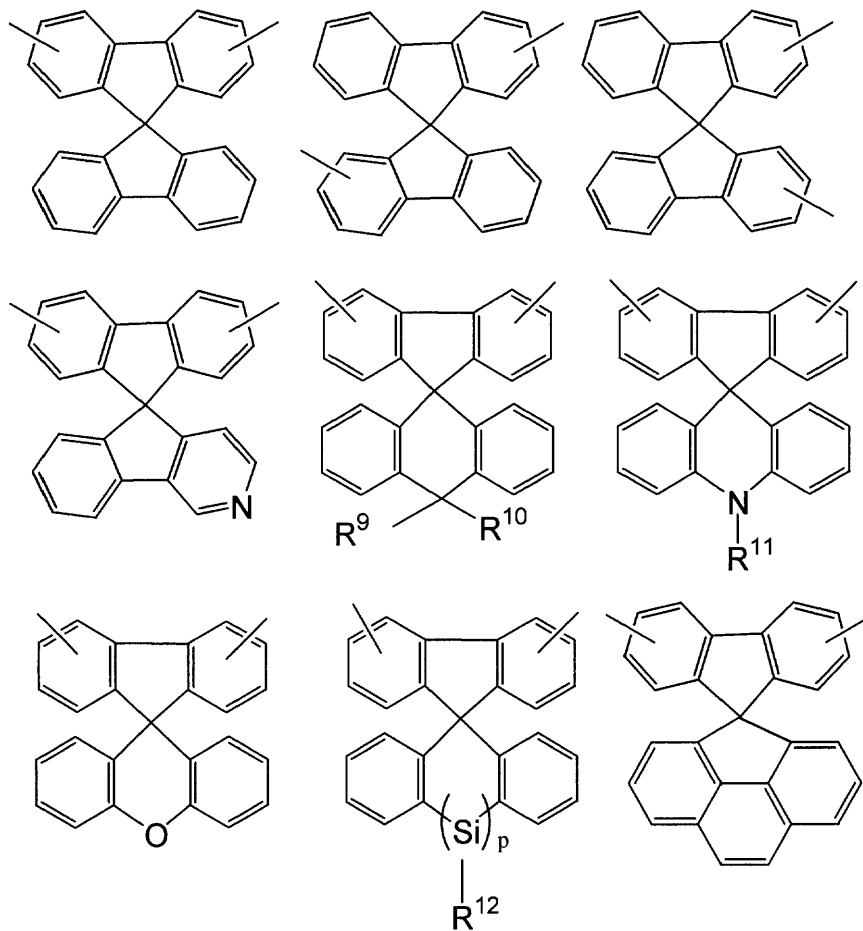
(式中、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基又はアルキル基の炭素数が1～20の置換もしくは無置換のアルキルシリル基を示す。)

40

【0030】

環状構造数 = 4 の例

【化16】



10

20

(式中、 $R^9 \sim R^{12}$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基、 $p$  は 1 ~ 4 の整数を示す。)

【0031】

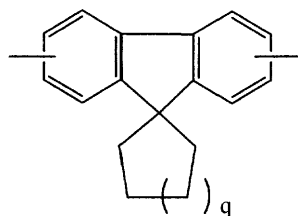
次に、(c) 条件について説明する。

この条件においては、 $X$  は単結合又は四級炭素であり、かつ  $Ar^1$  と  $Ar^2$  とが互いに連結して、2 又は 3 の数の環状構造を有すると共に、 $A$  及び  $\wedge$  又は  $B$  が前記一般式 (3) で示されるビニル結合を有するアリール基であってもよい。

一般式 (I) において、 $-(Ar^1 - X)_k - Ar^2 -$  における  $Ar^1$  と  $Ar^2$  とが互いに連結してなる 2 又は 3 の数を有する環状構造の例を次に示す。

環状構造数 = 2 の例

【化 17】



40

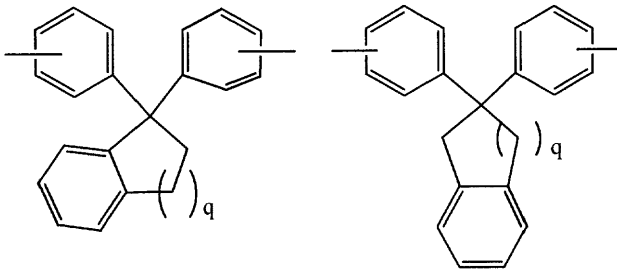
(式中、 $q$  は 1 ~ 10 の整数を示す。)

【0032】

環状構造数 = 3 の例

【化 18】

50

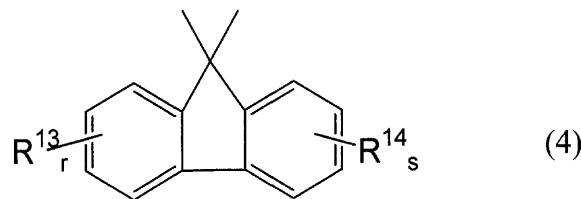


(式中、 $q$  は 1 ~ 10 の整数を示す。)

【0033】

本発明の一般式 (I) で表される化合物においては、該一般式 (I) 中の X は、9,9-フルオレニレン基であることが好ましい。この 9,9-フルオレニレン基の具体例としては、一般式 (4)

【化19】



で表される基を挙げることができる。

【0034】

前記一般式 (4) において、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキル基の炭素数が 1 ~ 20 の置換もしくは無置換のトリアルキルシリル基又はシアノ基を示し、 $r$  及び  $s$  は、それぞれ 0 ~ 4 の整数を示す。

前記のような本発明のビスアントラセン誘導体は、有機溶剤に対して高い溶解性を有し、湿式製造法による有機 EL 素子の作製に好適に用いられ、高発光効率を有し、かつ長寿命の有機 EL 素子を提供することができる。

本発明の発光性塗膜形成用材料は、前記の特性を有するビスアントラセン誘導体を含む有機溶剤溶液からなるものである。なお、発光性塗膜形成用材料とは、例えば有機 EL 素子において、発光に關与する有機化合物層、具体的には発光層、正孔注入 (輸送) 層、電子注入 (輸送) 層などを、塗膜を形成して作製する材料のことを指す。

【0035】

該ビスアントラセン誘導体の溶解に用いられる有機溶剤としては、例えばジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなどのハロゲン系炭化水素系溶剤；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル系溶剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールなどのアルコール系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘキサン、オクタン、デカンなどの炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル系溶剤等が挙げられる。なかでも、ハロゲン系炭化水素系溶剤や炭化水素系溶剤が好ましい。また、これらの溶剤は単独で使用しても複数混合して用いてもよい。なお、使用可能な溶剤はこれらに限定されるものではない。

また、この有機溶剤溶液からなる発光性塗膜形成用材料には、所望により、ドーパントを溶解させておいてもよい。このドーパントとしては、例えばスチリルアミン化合物及び / 又はアリールアミン化合物などを用いることができる。

10

20

30

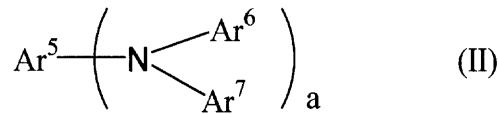
40

50

## 【0036】

スチリルアミン化合物としては、一般式(II)

## 【化20】



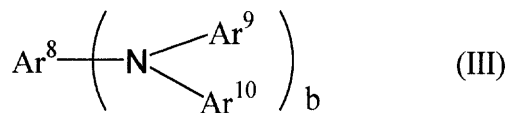
(式中、 $\text{Ar}^5$  は、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、スチルベン基又はジスチリルアリアル基であり、 $\text{Ar}^6$  及び  $\text{Ar}^7$  はそれぞれ水素原子又は炭素数6~20の芳香族基であり、また、 $\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$  及び  $\text{Ar}^7$  は置換基を有していてもよい。 $a$  は1~4の整数である。さらに好ましくは  $\text{Ar}^6$  及び  $\text{Ar}^7$  の少なくとも一方はスチリル基で置換されている。)

で表される化合物を好ましく用いることができる。ここで、炭素数が6~20の芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ターフェニル基等が挙げられる。

## 【0037】

一方、アリアルアミン化合物としては、一般式(III)

## 【化21】



(式中、 $\text{Ar}^8 \sim \text{Ar}^{10}$  は、置換もしくは無置換の核炭素数5~40のアリアル基である。 $b$  は1~4の整数である。)

## 【0038】

で表される化合物を好ましく用いることができる。ここで、核炭素数が5~40のアリアル基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、コロニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ピロリル基、フラニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、オキサジアゾリル基、ジフェニルアントリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピリジル基、ベンゾキノリル基、フルオランテニル基、アセナフトフルオランテニル基、スチルベニル基等が挙げられる。なお、このアリアル基の好ましい置換基としては、炭素数1~6のアルキル基(エチル基、メチル基、イソプロピル基、 $n$ -プロピル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1~5のアルコキシ基、(エトキシ基、メトキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $s$ -プトキシ基、 $t$ -プトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、核原子数5~40のアリアル基、核原子数5~40のアリアル基で置換されたアミノ基、核原子数5~40のアリアル基を有するエステル基、炭素数1~6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

## 【0039】

さらに、該発光性塗膜形成用材料には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、適切な樹脂や各種添加剤などを配合することができる。これらについては後で説明する。

本発明の発光性塗膜形成用材料を用いることにより、有機EL素子における各有機化合物層、例えば発光層などを、各種湿式法により簡易に形成させることができる。上記各種湿式法についても後で説明する。

## 【0040】

次に、本発明の有機EL素子は、少なくとも発光層を含む一層以上の有機化合物層を陽極

10

20

30

40

50

と陰極とで構成された一对の電極で挟持してなり、かつ上記有機化合物層の少なくとも一層に、前述のビスアントラセン誘導体を含む素子である。その素子構成としては、例えば陽極/発光層/陰極、陽極/正孔注入(輸送)層/発光層/電子注入(輸送)層/陰極、陽極/正孔注入(輸送)層/発光層/陰極、陽極/発光層/電子注入(輸送)層/陰極などが挙げられる。本発明においては、該ビスアントラセン誘導体は、上記のどの有機化合物層に用いられてもよく、また、他の正孔注入(輸送)材料、発光材料、電子注入(輸送)材料にドーピングさせることも可能である。

なお、正孔注入(輸送)層は正孔注入又は輸送層を意味し、電子注入(輸送)層は、電子注入又は輸送層を意味する。また、それらの層を形成する材料を、それぞれ正孔注入(輸送)材料、電子注入(輸送)材料と記し、発光層を形成する材料を発光材料と記す。

10

#### 【0041】

本発明において、電子注入(輸送)層の形成に用いられる電子注入(輸送)材料としては、電子を輸送する能力もち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入(輸送)層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。このような材料としては特に制限されず、通常電子注入(輸送)材料として使用されている化合物であれば、いずれを用いてもよい。例えば2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ビス{2-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール}-m-フェニレン等のオキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、キノリノール系の金属錯体などが挙げられる。また電子注入(輸送)層を構成する無機化合物として

20

絶縁体又は半導体を使用することが好ましい。電子注入層が絶縁体や半導体で構成されていれば、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物の中から選択される少なくとも一種の金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。

#### 【0042】

具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $Na_2S$ 、 $Na_2Se$ などが挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば

30

$CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $BeO$ 、 $BaS$ 及び $CaSe$ などが挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば $LiF$ 、 $NaF$ 、 $KF$ 、 $LiCl$ 、 $KCl$ 、 $NaCl$ などが挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば $CaF_2$ 、 $BaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $MgF_2$ 、 $BeF_2$ などのフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。電子輸送層を構成する半導体としては、 $Ba$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Yb$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $Li$ 、 $Na$ 、 $Cd$ 、 $Mg$ 、 $Si$ 、 $Ta$ 、 $Sb$ 、 $Zn$ などの中から選ばれる少なくとも一種の元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物などの一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄

40

#### 【0043】

さらに、電子注入層は、仕事関数が3.0 eV以下の還元性ドーパントを含有していてもよい。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元できる物質と定義される。したがって、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられる。例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属

50

の酸化物又は希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体などの中から選ばれる少なくとも一種を好適に使用することができる。

好ましい還元性ドーパントのより具体的な例としては、Li（仕事関数：2.93 eV）、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）及びCs（仕事関数：1.95 eV）の中から選択される少なくとも一種のアルカリ金属や、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0～2.5 eV）、及びBa（仕事関数：2.52 eV）の中から選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属などの仕事関数3.0 eV以下のものを挙げるができる。

#### 【0044】

有機EL素子における陽極は、正孔を正孔注入（輸送）層又は発光層に注入する機能を有し、4.5 eV以上の仕事関数を有するものが、該機能を効果的に発揮し得る点から有利である。本発明に用いられる陽極材料としては、例えば酸化インジウム錫合金（ITO）、酸化錫（NESEA）、金、銀、白金、銅などが適用できる。一方、陰極としては、電子注入（輸送）層又は発光層に電子を注入する機能を有し、仕事関数の小さい材料が好ましい。陰極材料としては特に制限はないが、例えばインジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-スカンジウム-リチウム合金、マグネシウム 銀合金などを用いることができる。

10

#### 【0045】

有機EL素子においては、前記陽極の上に正孔注入（輸送）層を設けることができる。この正孔注入（輸送）層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入（輸送）層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される、その上、発光層に陰極又は電子注入（輸送）層より注入された電子は、発光層と正孔注入（輸送）層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積されEL素子の発光効率を向上させる。

20

正孔注入（輸送）材料としては、例えば特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報などに記載されている。通常有機EL素子の正孔注入（輸送）層に使用されている各種有機化合物及びポリマーを用いることができる。例えば、芳香族第三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、さらにはポリビニルカルバゾール、ポリエチレンジオキシチオフェン・ポリスルホン酸（PEDOT・PSS）などが挙げられる。

30

#### 【0046】

有機EL素子における発光層は（1）電界印加時に、陽極又は正孔注入（輸送）層により正孔を注入することができ、かつ電子注入（輸送）層より電子を注入することができる機能、（2）注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、（3）電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能等を有している。

この発光層の発光材料としては、前述の本発明のビスアントラセン誘導体を好ましく用いることができるが、このビスアントラセン誘導体が発光層以外に用いられている場合は、発光層の発光材料について特に制限されることはなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。該ビスアントラセン誘導体以外の発光材料としては、例えば、多環縮合芳香族化合物や、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤、さらには金属キレート化オキサノイド化合物、ジスチルベンゼン系化合物など薄膜形成性の良い化合物を用いることができる。

40

#### 【0047】

有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望まし

50

い。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリアステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等が挙げられる。

10

本発明の有機EL素子における各層の形成方法については特に制限はないが、例えば本発明のビスアントラセン誘導体及び必要により用いられる他の発光材料やドーパントなどを、前述の有機溶剤に溶解して有機溶剤溶液からなる発光性塗膜形成用材料を調製したのち、これを用いて各種の湿式方法により、発光媒体又は発光層を形成することができる。ここで、各種の湿式方法としては、例えばディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法などの塗布法や、インクジェット法などの公知の方法を採用することができる。

#### 【0048】

また、前記発光性塗膜形成用材料には、製膜性の向上や膜のピンホール防止などのために、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、適切な樹脂や各種添加剤などを配合することができる。使用可能な樹脂としては、例えばポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロースなどの絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシランなどの光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロールなどの導電性樹脂等が挙げられる。また、各種添加剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤などが挙げられる。

20

本発明の有機EL素子における各有機化合物層の膜厚は特に制限はないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホールなどの欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり、発光効率が悪くなるため、通常は数nmないし1 $\mu$ mの範囲で選定される。

また、本発明の有機EL素子においては、温度、湿度、雰囲気などに対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂などにより、素子全体を保護することも可能である。

30

#### 【0049】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、実施例1~5で得られた化合物の分析において、FD-MSは、フィールドディジョン・マススペクトル、Tgはガラス転移温度を意味する。

#### 【0050】

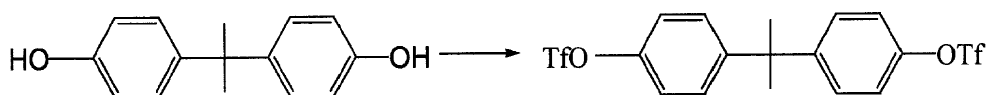
##### 実施例1

2, 2 - { 4 , 4 ' - [ ビス [ 1 0 - ( 4 - ( 2 , 2 - ジフェニルビニル ) フェニル ) アントラセン - 9 - イル ] ] ジフェニル } プロパン [ 化合物 ( 1 ) ] の製造

40

( 1 ) 中間体 ( 1 - 1 ) の合成

##### 【化22】



中間体(1-1)

50

## 【0051】

アルゴン雰囲気下、ビスフェノールA 5.0 g (21.9ミリモル)、ピリジン 3.82 ミリリットル (48.2ミリモル) を塩化メチレン 150 ミリリットルに溶解し、氷冷下に (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (48.2ミリモル) を滴下した。反応液を室温に昇温し、2時間攪拌後、水 200 ミリリットルを加えた。有機層を分離したのち、この有機層を1モル/リットル濃度の塩酸、ついで食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

次いで、有機層をエバポレーターで減圧濃縮後、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒: 塩化メチレン) で精製し、中間体 (1-1) を得た。

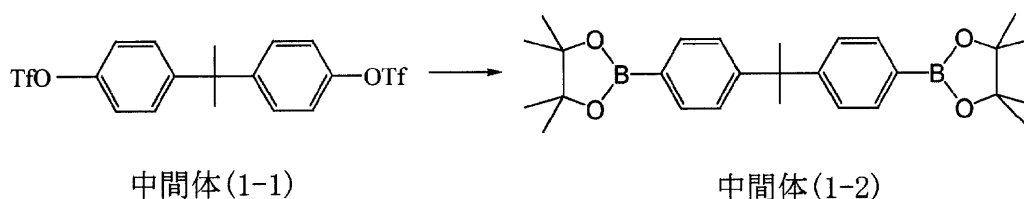
収量: 9.60 g、収率: 89%

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) 1.69 (6H, s)、7.0 - 7.6 (8H, m)

## 【0052】

(2) 中間体 (1-2) の合成

## 【化23】



20

## 【0053】

アルゴン雰囲気下、上記 (1) で得た中間体 (1-1) 3.0 g (6.1ミリモル)、ピナコールジボラン 3.4 g (13.4ミリモル)、PdCl<sub>2</sub>(dppf) 0.30 g (0.37ミリモル)、ジフェニルホスフィノフェロセン 0.20 g (0.37ミリモル)、酢酸カリウム 3.59 g (36.5ミリモル) を無水ジオキサン 60 ミリリットルに溶解し、80 で2日間攪拌した。反応液にトルエンと水を加え、有機層を抽出して食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで減圧濃縮した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒: n-ヘキサン/塩化メチレン質量比 = 1/1) で精製し、中間体 (1-2) を得た。

収量: 1.10 g、収率: 40%

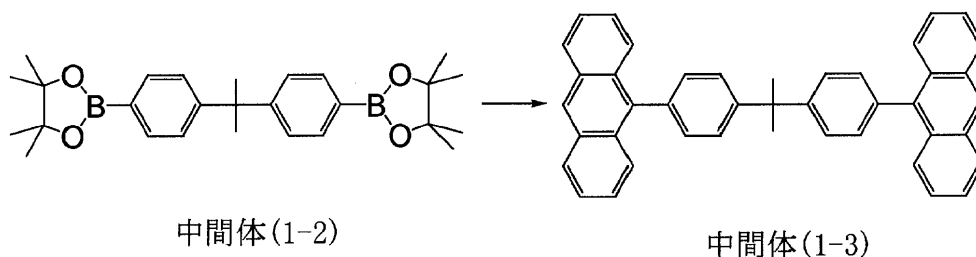
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) 1.32 (24H, s)、1.67 (6H, s)、7.2 (4H, d)、7.7 (4H, d)

30

## 【0054】

(3) 中間体 (1-3) の合成

## 【化24】



40

## 【0055】

アルゴン雰囲気下、上記 (2) で得た中間体 (1-2) 1.0 g (2.23ミリモル)、9-プロモアントラセン 1.26 g (4.90ミリモル)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.16 g (0.13ミリモル) をジメチルホルムアミド (DMF) 10 ミリリットルに溶かし、炭酸カリウム 1.85 g (13.4ミリモル) の水溶液 6.5 ミリリットルを加え、80 で10時間攪拌した。反応液に水を加え、析出した固体をメタノールで洗浄した。得ら

50

れた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：n - ヘキサン / 塩化メチレン質量比 = 1 / 1）で精製し、中間体（1 - 3）を得た。

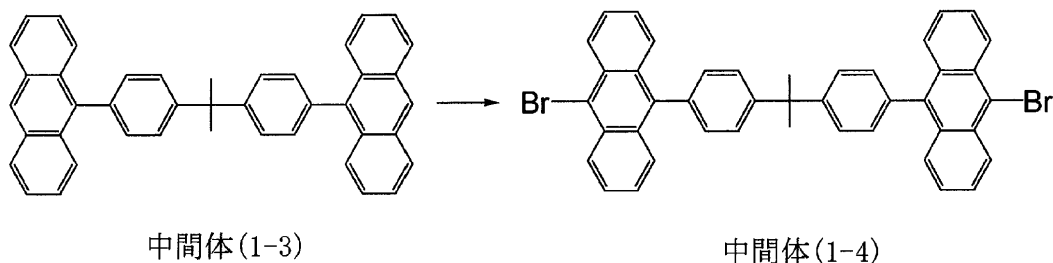
収量：0.70 g、収率：57%

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS) 1.97 (6H, s), 7.3 - 8.2 (16H, m), 8.48 (2H, s)

【0056】

(4) 中間体（1 - 4）の合成

【化25】



10

【0057】

アルゴン雰囲気下、室温で上記（3）で得た中間体（1 - 3）0.60 g（1.09ミリモル）をDMF 30ミリリットルに溶かし、N - ブロモスクシンイミド 0.42 g（2.40ミリモル）を加えた。6時間攪拌後、反応液に水を加え、析出した固体を濾過した。得られた固体をシリカゲルカラム（溶媒：塩化メチレン）で精製し、中間体（1 - 4）を得た。

20

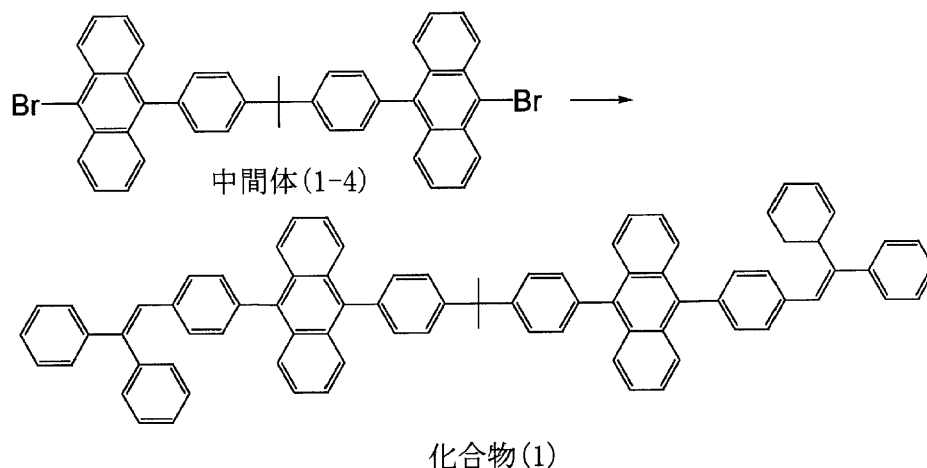
収量：0.70 g、収率：91%

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS) 1.97 (6H, s), 7.3 - 7.8 (16H, m), 8.6 (4H, d)

【0058】

(5) 化合物（1）の合成

【化26】



30

40

【0059】

アルゴン雰囲気下、上記（4）で得た中間体（1 - 4）0.70 g（0.85ミリモル）と4 - (2, 2 - ジフェニルビニル) フェニルボロン酸 0.56 g（1.87ミリモル）、Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 59 μg（51マイクロモル）をトルエン 10ミリリットルに溶かし、これに炭酸ナトリウム 0.54 g（5.1ミリモル）の水溶液 2.5ミリリットルを加え、8時間加熱還流した。反応液に水とトルエンを加え、有機層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターで有機層を減圧濃縮した後、得られた固体をシリカゲルカラム（溶媒：塩化メチレン / ヘキサン質量比 = 1 / 2）で精製し、化合物（1）

50

を得た。

収量：0.35 g、収率：39%

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS) 1.98 (6H, s), 7.1 - 7.8 (5.4H, m)

FD-MS: C<sub>83</sub>H<sub>60</sub> としての計算値 = 1056、実測値 m/z = 1056 (M<sup>+</sup>, 100)

Tg: 161.1

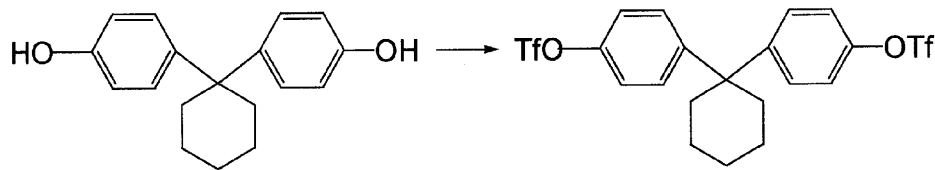
【0060】

実施例 2

1, 1 - { 4, 4' - [ビス [ 10 - ( 4 - ( 2, 2 - ジフェニルビニル ) フェニル ) ア  
ントラセン - 9 - イル ] ] ジフェニル } シクロヘキサン [ 化合物 ( 2 ) ] の製造 10

( 1 ) 中間体 ( 2 - 1 ) の合成

【化 2 7】



中間体(2-1)

20

【0061】

実施例 1 ( 1 ) における中間体 ( 1 - 1 ) の合成において、ビスフェノール A の代わりに  
1, 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) シクロヘキサン 5.88 g ( 21.9 ミリモル )  
を用いた以外は、実施例 1 ( 1 ) と同様な操作を行い、中間体 ( 2 - 1 ) を合成した。

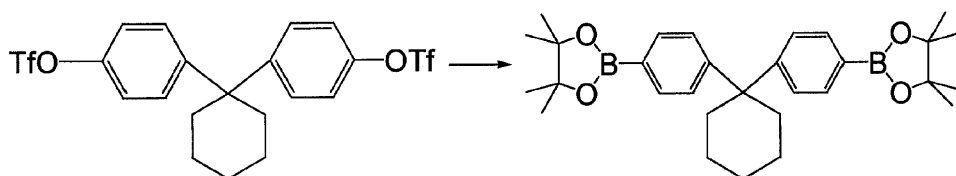
収量：10.7 g、収率：( 91.8 % )

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS) 1.5 (6H, br s), 2.25 (4H, br s), 7.1 - 7.4 (8H, m)

【0062】

( 2 ) 中間体 ( 2 - 2 ) の合成

【化 2 8】



中間体(2-1)

中間体(2-2)

30

【0063】

実施例 1 ( 2 ) における中間体 ( 1 - 2 ) の合成において、中間体 ( 1 - 1 ) の代わりに  
、上記 ( 1 ) で得た中間体 ( 2 - 1 ) 3.24 g ( 6.09 ミリモル ) を用いた以外は、  
実施例 1 ( 2 ) と同様な操作を行い、中間体 ( 2 - 2 ) を合成した。

収量：1.80 g、収率：43.7%

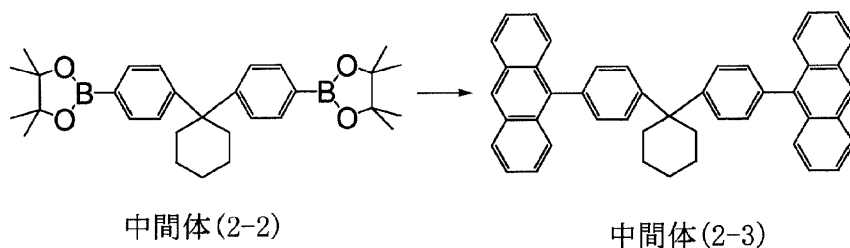
$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS) 1.24 (24H, s), 1.52 (6H, br s), 2.3 (4H, br s), 7.25 (4H, d), 7.7 (4H, d)

【0064】

( 3 ) 中間体 ( 2 - 3 ) の合成

【化 2 9】

40



## 【0065】

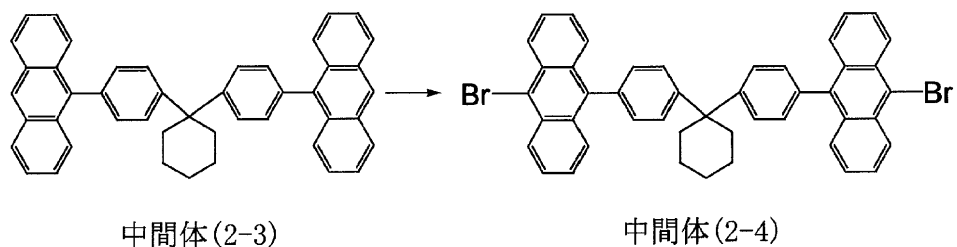
実施例1(3)における中間体(1-3)の合成において、中間体(1-2)の代わりに、上記(2)で得た中間体(2-2) 1.09g(2.23ミリモル)を用いた以外は、実施例1(3)と同様な操作を行い、中間体(2-3)を合成した。

収量：0.80g、収率：60.9%

## 【0066】

(4) 中間体(2-4)の合成

## 【化30】



20

## 【0067】

実施例1(4)における中間体(1-4)の合成において、中間体(1-3)の代わりに、上記(3)で得た中間体(2-3) 0.80g(1.36ミリモル)を、N-プロモスクシンイミド 0.53g(2.99ミリモル)を用いた以外は、実施例1(4)と同様な操作を行い、中間体(2-4)を合成した。

収量：0.87g、収率：86%

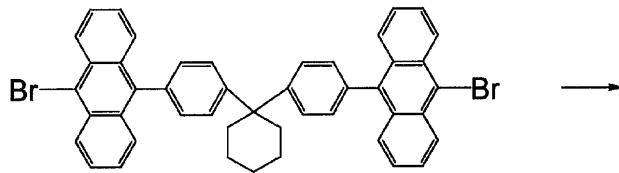
30

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS) 1.8 (4H, br s), 2.3 (2H, br s), 2.6 (4H, br s) 7.3 - 7.8 (20H, m), 8.6 (4H, d)

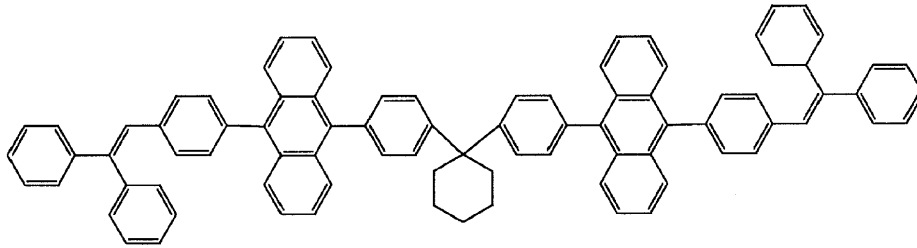
## 【0068】

(5) 化合物(2)の合成

## 【化31】



中間体(2-4)



化合物(2)

10

## 【0069】

実施例1(5)における化合物(1)の合成において、中間体(1-4)の代わりに、上記(4)で得た中間体(2-4) 1.09g(2.23ミリモル)を、4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニルボロン酸 0.77g(2.57ミリモル)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 74μg(64マイクロモル)、炭酸ナトリウム 0.68g(6.42ミリモル)を用いた以外は、実施例1(5)と同様な操作を行い、化合物(2)を合成した。

20

収量: 0.85g、収率: 72.5%

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS) 1.7(6H, br s), 2.6(4H, br s), 7.1-7.8(54H, m).

FD-MS: C<sub>86</sub>H<sub>64</sub>としての計算値 = 1096、実測値 m/z = 1096 (M<sup>+</sup>, 100)

## 【0070】

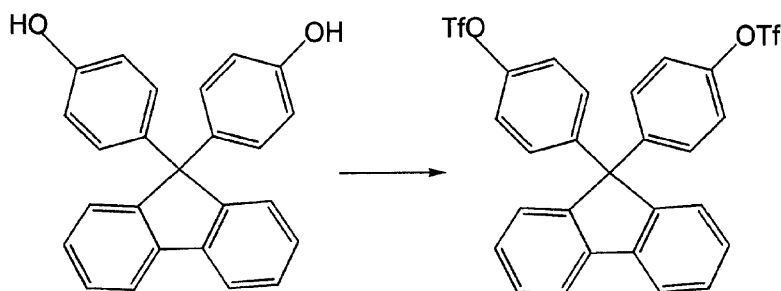
実施例3

9,9-{4,4'-[ビス[10-(4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)アントラセン-9-イル]]ジフェニル}フルオレン[化合物(3)]の製造

30

(1) 中間体(3-1)の合成

## 【化32】



中間体(3-1)

40

## 【0071】

実施例1(1)における中間体(1-1)の合成において、ビスフェノールAの代わりに9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン 5.88g(21.9ミリモル)を用いた以外は、実施例1(1)と同様な操作を行い、中間体(3-1)を合成した。

収量: 11.9g、収率: (88.8%)

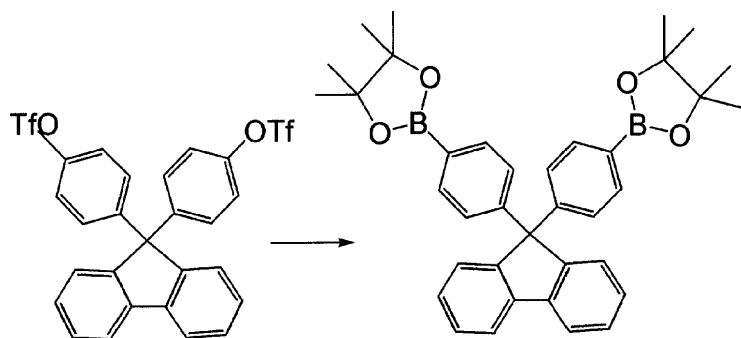
50

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) 7.1 - 7.5 (14 H, m), 7.7 - 7.9 (2 H, m).

【0072】

(2) 中間体(3-2)の合成

【化33】



中間体(3-1)

中間体(3-2)

10

【0073】

実施例1(2)における中間体(1-2)の合成において、中間体(1-1)の代わりに、上記(1)で得た中間体(3-1) 3.74 g (6.09ミリモル)を用いた以外は、

20

実施例1(2)と同様な操作を行い、中間体(3-2)を合成した。

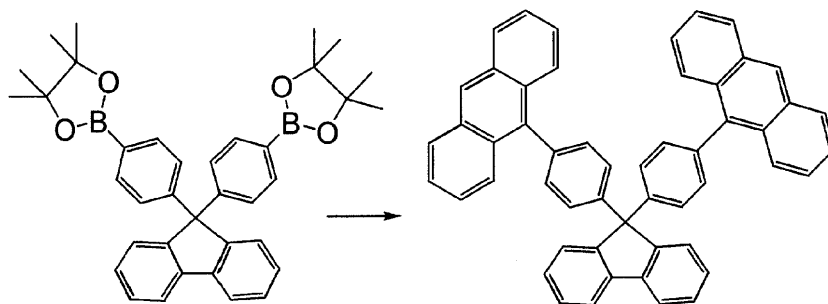
収量: 2.51 g、収率: 72.3%

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) 1.29 (24 H, s), 7.1 - 7.3 (6 H, m), 7.6 - 7.7 (6 H, d).

【0074】

(3) 中間体(3-3)の合成

【化34】



中間体(3-2)

中間体(3-3)

30

【0075】

実施例1(3)における中間体(1-3)の合成において、中間体(1-2)のかわりに、上記(2)で得た中間体(3-2) 2.30 g (4.04ミリモル)を、9-プロモアントラセン 2.28 g (8.88ミリモル)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  0.28 g (0.24ミリモル)、DMF 20ミリリットル、炭酸カリウム 3.35 g (24.2ミリモル)の水溶液 12ミリリットルを用いた以外は、実施例1(3)と同様な操作を行い、中間体(3-3)を合成した。

40

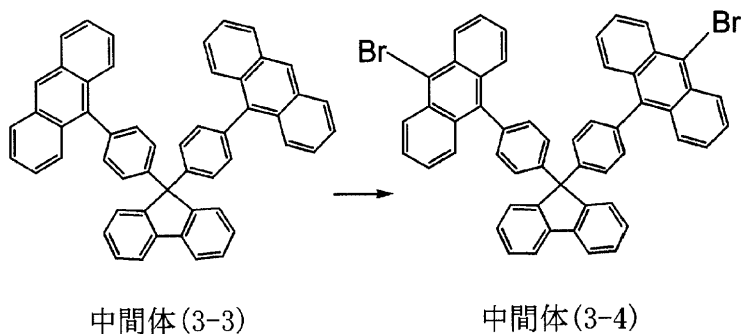
収量: 1.10 g、収率: 41%

【0076】

(4) 中間体(3-4)の合成

【化35】

50



10

## 【0077】

実施例1(4)における中間体(1-4)の合成において、中間体(1-3)の代わりに、上記(3)で得た中間体(3-3) 1.0g(1.49ミリモル)を、N-ブロモスクシンイミド 0.64g(3.51ミリモル)を用いた以外は、実施例1(4)と同様な操作を行い、中間体(3-4)を合成した。

収量：0.85g、収率：69%

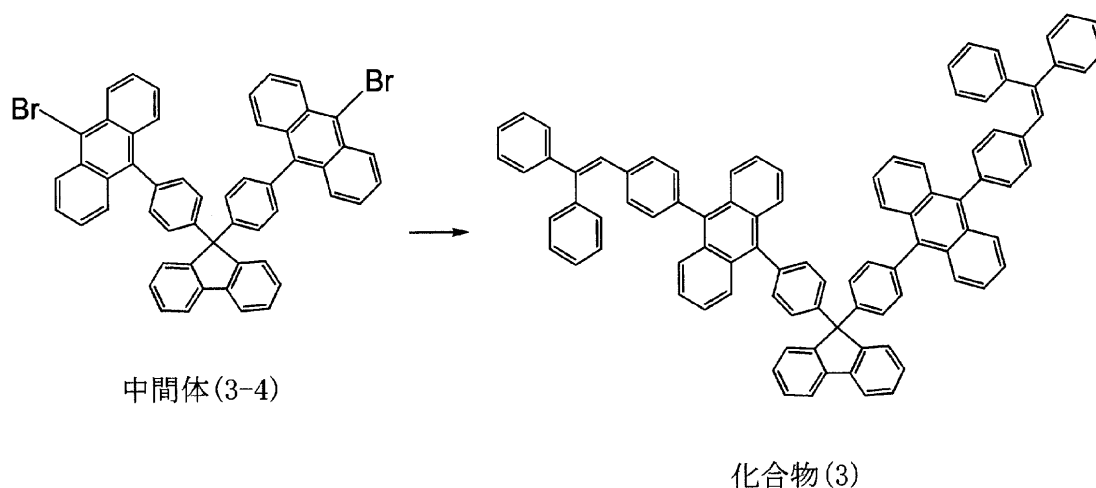
$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS) 7.2 - 7.9 (28H, m), 8.6 (4H, d) .

## 【0078】

(5) 化合物(3)の合成

20

## 【化36】



30

## 【0079】

実施例1(5)における化合物(1)合成において、中間体(1-4)のかわりに、上記(4)で得た中間体(3-4) 0.75g(0.91ミリモル)を、4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニルボロン酸 0.65g(2.17ミリモル)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 63μg(55マイクロモル)、炭酸ナトリウム 0.58g(6.42ミリモル)を用いた以外は、実施例1(5)と同様な操作を行い、化合物(3)を合成した。

40

収量：0.55g、収率：51.3%

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, TMS) 7.1 - 7.9 (62H, m)

FD-MS : C<sub>93</sub>H<sub>62</sub> としての計算値 = 1178、実測値 m/z = 1178 (M<sup>+</sup>, 100)

## 【0080】

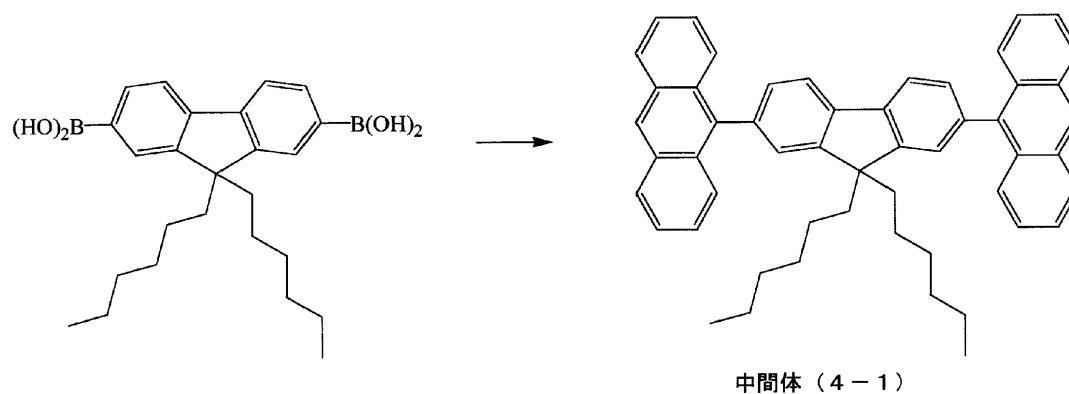
実施例4

9,9-ジ-n-ヘキシル-2,7-{4,4'-[ビス[10-(4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)アントラセン-9-イル]]ジフェニル}フルオレン[化合物(4)]の製造

50

## (1) 中間体(4-1)の合成

## 【化37】



10

## 【0081】

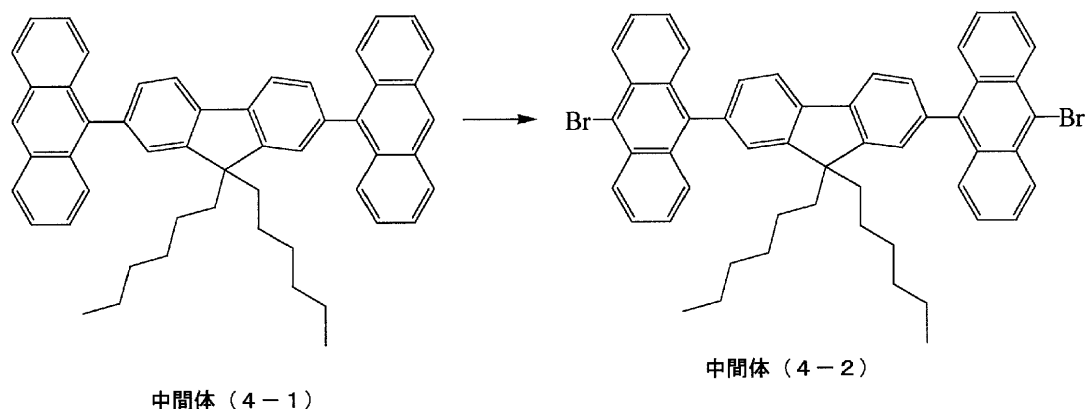
実施例1(3)における中間体(1-3)の合成において、中間体(1-2)の代わりに、9,9-ジ-n-ヘキシル-2,7-ジボロン酸0.98g(2.23ミリモル)を用いた以外は実施例1(3)と同様な操作を行い、中間体(4-1)を合成した。

収量: 1.30g、収率: 83%

## 【0082】

## (2) 中間体(4-2)の合成

## 【化38】



20

30

## 【0083】

実施例1(4)における中間体(1-4)合成において、中間体(1-3)の代わりに、上記(1)で得た中間体(4-1)0.75g(1.09ミリモル)を用いた以外は実施例1(4)と同様な操作を行い、中間体(4-2)を合成した。

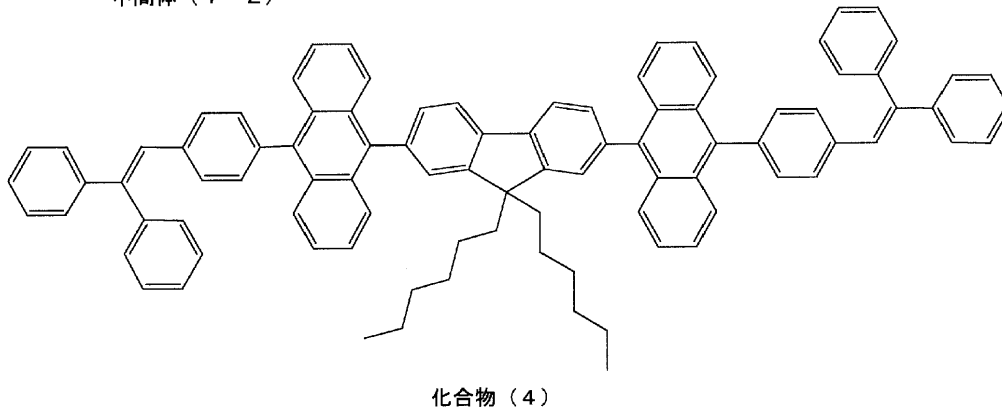
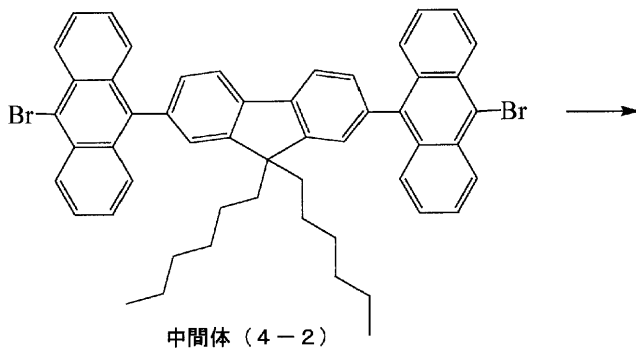
収量: 0.78g、収率: 85%

## 【0084】

## (3) 化合物(4)の合成

## 【化39】

40



10

20

## 【0085】

実施例 1 (5) における化合物 (1) の合成において、中間体 (1-4) の代わりに、上記 (2) で得た中間体 (4-2) 0.71 g (0.85 ミリモル) を用いた以外は、実施例 1 (5) と同様な操作を行い、化合物 (4) を合成した。

収量：0.46 g、収率：45%

FD-MS：C<sub>93</sub>H<sub>78</sub> としての計算値 = 1194、実測値 m/z = 1194 (M<sup>+</sup>, 100)

Tg：114

## 【0086】

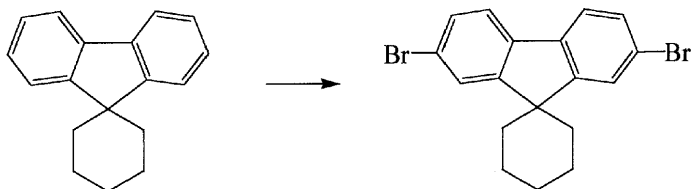
30

## 実施例 5

スピロ [シクロヘキサン - 1, 9' - [2, 7 - ビス (10 - フェニルアントラセン - 9 - イル) フルオレン]] [化合物 (5)] の製造

(1) 中間体 (5-1) の合成

## 【化 40】



中間体 (5-1)

40

## 【0087】

フラスコに、スピロ [シクロヘキサン - 1, 9' - フルオレン] (Journal of Organic Chemistry 26, 3280 (1961)) 11.7 g (50 ミリモル)、クロロホルム 100 ミリリットル、FeCl<sub>2</sub> 0.2 g を仕込んだ。次いで、臭素 2.4 g (0.15 モル) を 0 で滴下した。その後、室温で一晩攪拌した。析出物を濾取、水洗、エタノール洗浄後、加熱乾燥し、中間体 (5-1) を得た。

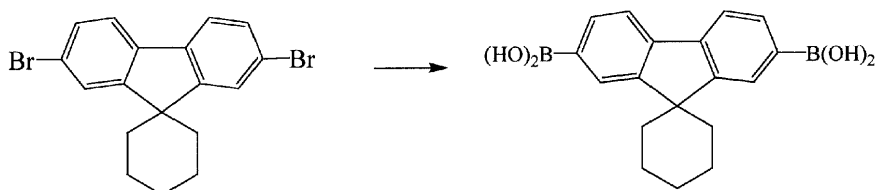
収量：9.8 g、収率：50%

50

## 【0088】

(2) 中間体(5-2)の合成

## 【化41】



中間体(5-1)

中間体(5-2)

10

## 【0089】

アルゴン雰囲気下、上記(1)で得た中間体(5-1) 5.0 g (12.8ミリモル)を無水エーテル80ミリリットル、トルエン20ミリリットルに溶かし、-20℃でn-ブチルリチウムの1.6モル/リットルヘキサン溶液17.5ミリリットル(28.1ミリモル)をゆっくり滴下した。1時間攪拌後、-65℃に冷却し、ホウ酸トリエイソプロピル9.6 g (51.2ミリモル)のエーテル溶液80ミリリットルをゆっくり滴下し、1時間攪拌した。その後、反応液を室温まで昇温し、一晩攪拌した。反応液に2モル/リットル塩酸100ミリリットルを加え、1時間攪拌した後、有機層を分離した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧濃縮した。得られた残さをシリカゲルカラム(溶出溶媒:ヘキサン/酢酸エチル質量比=3/1)で精製し、中間体(5-2)を得た。

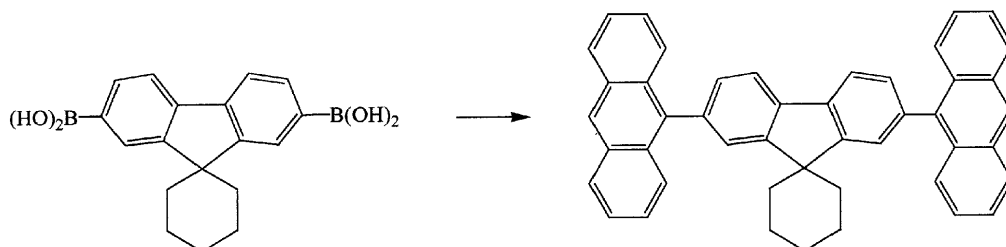
20

収量: 2.64 g、収率: 64%

## 【0090】

(3) 中間体(5-3)の合成

## 【化42】



中間体(5-2)

中間体(5-3)

30

## 【0091】

実施例1(3)における中間体(1-3)の合成において、中間体(1-2)の代わりに、上記(2)で得た中間体(5-2) 0.72 g (2.23ミリモル)を用いた以外は実施例1(3)と同様な操作を行い、中間体(5-3)を合成した。

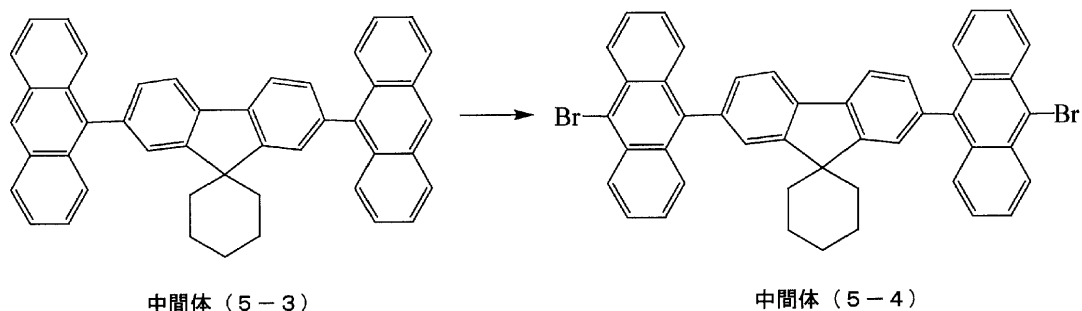
収量: 0.94 g、収率: 72%

## 【0092】

(4) 中間体(5-4)の合成

## 【化43】

40



## 【0093】

10

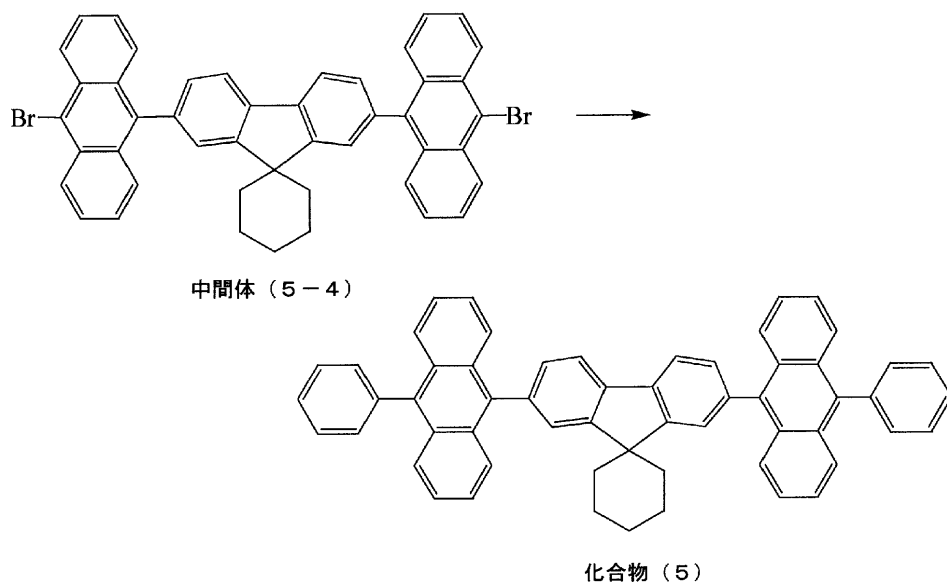
実施例 1 (4) における中間体 (1-4) の合成において、中間体 (1-3) の代わりに、上記 (3) で得た中間体 (5-3) 0.64 g (1.09 ミリモル) を用いた以外は実施例 1 (4) と同様な操作を行い、中間体 (5-4) を合成した。

収量：0.69 g、収率：85%

## 【0094】

(5) 化合物 (5) の合成

## 【化 4 4】



20

30

## 【0095】

実施例 1 (5) における化合物 (1) の合成において、中間体 (1-4) のかわりに、上記 (4) で得た中間体 (5-4) 0.63 g (0.85 ミリモル)、4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニルボロン酸のかわりにフェニルボロン酸 0.23 g (1.87 ミリモル) を用いた以外は、実施例 1 (5) と同様な操作を行い化合物を合成した。この化合物は  $^1\text{H-NMR}$  及び  $\text{FD-MS}$  スペクトルから化合物 (5) と同定された。

収量：0.50 g、収率：80%

40

## 【0096】

実施例 6

25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚の ITO 透明電極付きガラス基板 (ジオマティック社製) をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行ったのち、紫外線・オゾン洗浄を 30 分間行った。その基板の上にスピコート法で正孔注入層に用いるポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) を 100 nm の膜厚で製膜し、次いで実施例 1 で製造した化合物 (1) のトルエン溶液を用いて、該 PEDOT の上に発光層をスピコート法で製膜した。この際の膜厚は 50 nm であった。なお、このトルエン溶液には、下記の構造式で示されるドーパントを、発光層に対して 0.2 ~ 0.3 質量% 添加されるように、予め溶解させておいた。

50

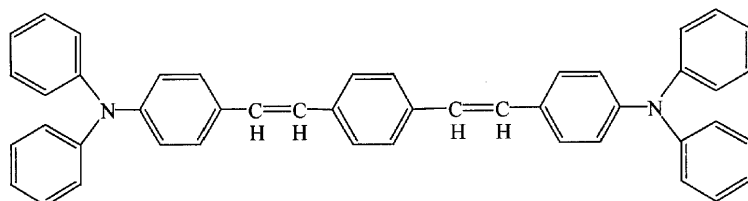
次いで、この膜上に膜厚10nmのトリス(8-キノリノール)アルミニウム膜(Alq膜)を製膜した。このAlq膜は、電子輸送層として機能する。この後、還元性ドーパントであるLi(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ、金属陰極を形成し、有機EL素子を作製した。

この有機EL素子の評価結果を第1表に示す。

【0097】

ドーパント:

【化45】



10

【0098】

実施例7

実施例6において、化合物(1)の代わりに、実施例2で製造した化合物(2)を用いた以外は、実施例6と同様にして有機EL素子を作製した。

この有機EL素子の評価結果を第1表に示す。

20

実施例8

実施例6において、化合物(1)の代わりに、実施例3で製造した化合物(3)を用いた以外は、実施例6と同様にして有機EL素子を作製した。

この有機EL素子の評価結果を第1表に示す。

実施例9

実施例6において、化合物(1)の代わりに、実施例4で製造した化合物(4)を用いた以外は、実施例6と同様にして有機EL素子を作製した。

この有機EL素子の評価結果を第1表に示す。

実施例10

実施例6において、化合物(1)の代わりに、実施例5で製造した化合物(5)を用いた

30

以外は、実施例6と同様にして有機EL素子を作製した。

この有機EL素子の評価結果を第1表に示す。

【0099】

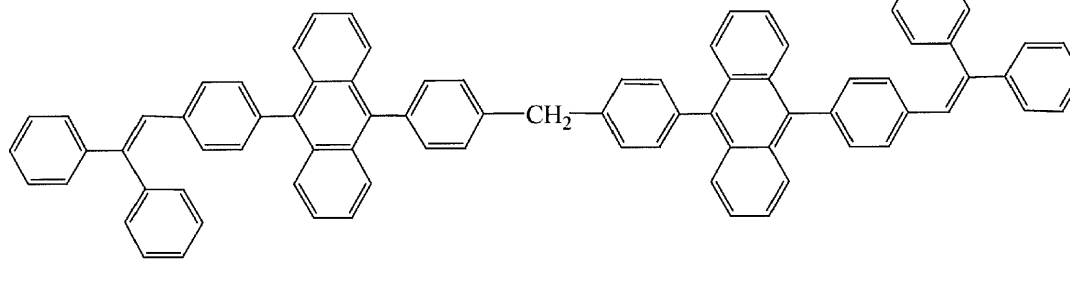
比較例1

実施例6において、化合物(1)の代わりに、下記の構造式で示される化合物(6)を用いた以外は、実施例6と同様にして有機EL素子を作製した。

この有機EL素子の評価結果を第1表に示す。

化合物(6):

【化46】



40

【0100】

比較例2

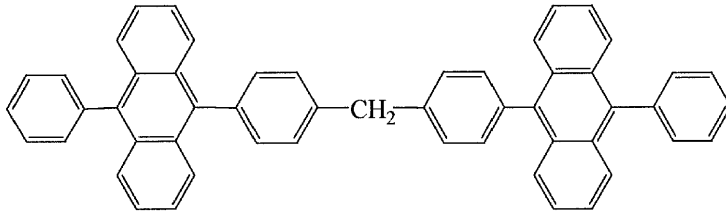
50

実施例 6 において、化合物 ( 1 ) の代わりに、下記の構造式で示される化合物 ( 7 ) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

この有機 E L 素子の評価結果を第 1 表に示す。

化合物 ( 7 ) :

【化 4 7】



10

【 0 1 0 1 】

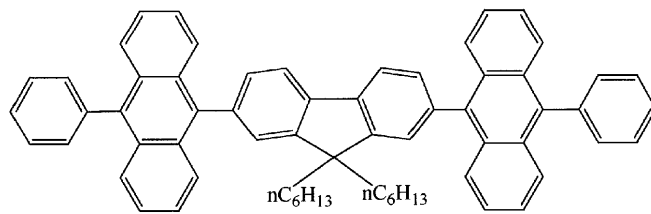
比較例 3

実施例 6 において、化合物 ( 1 ) の代わりに、下記の構造式で示される化合物 ( 8 ) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

この有機 E L 素子の評価結果を第 1 表に示す。

化合物 8 :

【化 4 8】



20

【 0 1 0 2 】

【表 1】

第1表

	印加電圧 (V)	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (ルーメン/W)	半減寿命 (時間)
実施例6	5.5	120	1.5	70
実施例7	6.2	100	1.8	80
実施例8	5.7	150	2.0	95
実施例9	7.0	130	1.9	85
実施例10	5.2	240	2.1	90
比較例1	10	70	0.8	<1
比較例2	10	25	0.1	<1
比較例3	10	43	0.4	<1

30

40

【 0 1 0 3 】

第 1 表から分かるように、本発明のビスアントラセン誘導体を用いた実施例の有機 E L 素子は、比較例の有機 E L 素子に比べて、高い発光性能を示している。また、半減寿命 ( 初期輝度が半減するのにかかった時間 ) も、比較例 1 ~ 3 の素子は 1 時間を超えなかったが、実施例 6 ~ 実施例 10 の素子は 50 ~ 100 時間であった。

以上の結果より、次のことが示唆された。

( 1 ) 本発明の化合物 ( ビスアントラセン誘導体 ) は四級炭素を有しており、四級炭素をもたない化合物を用いた比較例 1 及び比較例 2 の素子に比べて、発光効率、寿命の面で安定性が改善されている。

50

(2) 本発明の化合物において、連結基の環状構造が1の場合、例えば従来のフルオレン誘導体の場合は、アントラセンが有する置換基とフルオレン環の相互作用により低性能を示したが、アントラセン環にビニル基を導入することにより、性能が向上した。

(3) 本発明の化合物において、連結基の環状構造数が2又は3の場合は、連結基のアリール基 ( $Ar^1$ 、 $Ar^2$ ) とアントラセン環との共役が保たれているので、発光効率及び寿命は優れている。

(4) 本発明の化合物において、連結基の環状構造数が4以上の場合は、連結基のアリール基 ( $Ar^1$ 、 $Ar^2$ ) がアントラセン環の立体障害により、ねじれ、共役性を失い、性能が低下する。しかし、アントラセン環にビニル結合を導入することにより、性能が向上する。

10

#### 【0104】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、有機溶剤に対して高い溶解性を有し、湿式製造法による有機EL素子の作製に好適に用いられ、高発光効率、長寿命の有機EL素子を与える新規なビスアントラセン誘導体、及びこのビスアントラセン誘導体を含む有機溶剤溶液からなる発光性塗膜形成用材料を提供することができる。

また、前記発光性塗膜形成用材料を用いることにより、湿式法にて発光層などの有機化合物層を簡易に形成することができる上、高発光効率、長寿命の有機EL素子を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

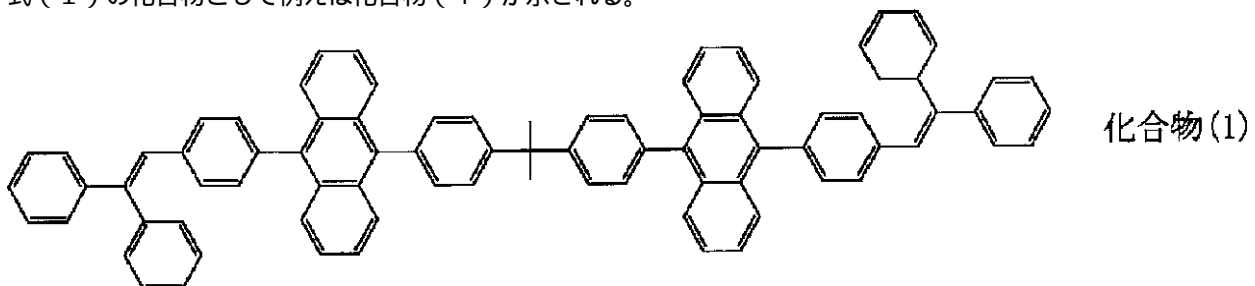
テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/14

B

【要約の続き】

式( I )の化合物として例えば化合物( 1 )が示される。



【選択図】なし

专利名称(译)	双蒽衍生物，含有其的发光涂膜形成材料和有机电致发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2004224766A</a>	公开(公告)日	2004-08-12
申请号	JP2003017185	申请日	2003-01-27
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	井上哲也 池田秀嗣 細川地潮		
发明人	井上 哲也 池田 秀嗣 細川 地潮		
IPC分类号	H01L51/50 C07C13/58 C07C13/72 C07C15/60 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C07C13/58 C07C13/72 C07C15/60 C09K11/06.610 C09K11/06.615 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB91 3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD59 3K107/DD70 3K107/GG06		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

解决的问题：提供一种在有机溶剂中具有高溶解度的新型化合物，其适用于通过湿法制造方法来制造有机电致发光器件，并提供具有高发光效率和长寿命的有机电致发光器件。提供一种用于形成发光涂膜的材料和有机电致发光装置。具有式(1)表示的双蒽结构的化合物，用于形成发光涂膜的材料，该发光涂膜在至少一层有机化合物层中包含包含该化合物的有机溶剂溶液和包含该双蒽衍生物的有机化合物。它是一种电致发光元件。作为式(1)的化合物，例如，示出了化合物(1)。[选择图]无

