

(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2009-24175

(P2009-24175A)

(43) 公開日 平成21年2月5日(2009.2.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9K 11/06 (2006.01)	CO9K 11/06 625	3K107
HO1L 51/50 (2006.01)	CO9K 11/06 620	4H006
CO7C 211/61 (2006.01)	CO9K 11/06 635	
	HO5B 33/14 B	
	HO5B 33/22 D	
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 83 頁) 最終頁に続く		

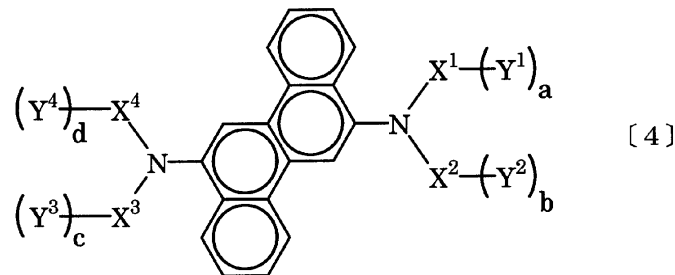
(21) 出願番号	特願2008-196470 (P2008-196470)	(71) 出願人	000183646
(22) 出願日	平成20年7月30日 (2008.7.30)		出光興産株式会社
(62) 分割の表示	特願2008-64481 (P2008-64481)		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
原出願日	平成11年12月7日 (1999.12.7)	(74) 代理人	100078732
(31) 優先権主張番号	特願平10-373921		弁理士 大谷 保
(32) 優先日	平成10年12月28日 (1998.12.28)	(72) 発明者	細川 地潮
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(31) 優先権主張番号	特願平11-140103	(72) 発明者	舟橋 正和
(32) 優先日	平成11年5月20日 (1999.5.20)		千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	川村 久幸
(31) 優先権主張番号	特願平11-234652		千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(32) 優先日	平成11年8月20日 (1999.8.20)	(72) 発明者	新井 宏昌
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	古賀 英俊
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光効率が高く、寿命が長いのみならず、耐熱性も高い有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した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】 下式〔4〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。



〔式中、 $X^1 \sim X^4$ はC6～30のアリーレン基など、 $Y^1 \sim Y^4$ は—C=C—結合を有する特定の有機基、 $a \sim d$ は0～2の整数を表す。〕

【選択図】 なし

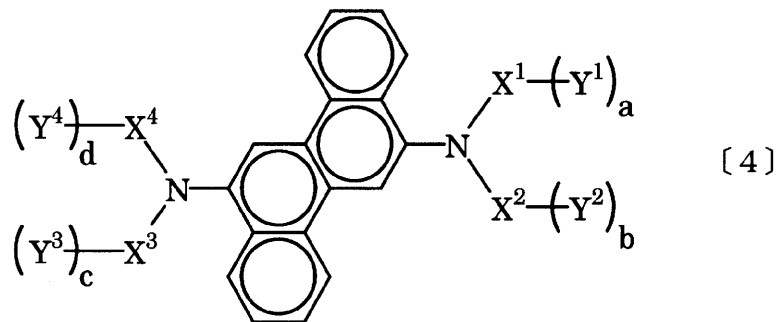
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式〔4〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔4〕

【化 1】

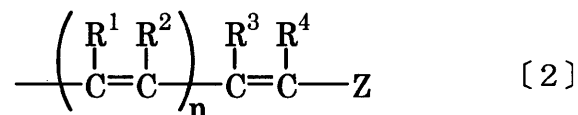


10

〔式中、 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリーレン基を表し、 X^1 と X^2 、 X^3 と X^4 は互いに連結していてもよい。 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。 $a \sim d$ は 0 ～ 2 の整数を表す。ただし、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 のいずれもクリセン核を含有しない。

一般式〔2〕

【化 2】



20

〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、シアノ基を表すか、 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 が結合した三重結合を表す。 Z は置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基を表す。 n は 0 もしくは 1 を表す。〕

【請求項 2】

30

有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 3】

一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】

40

一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を正孔注入材料、正孔輸送材料及びドーピング材料の中から選ばれる少なくとも一種の材料として含有する層を、該電極間に形成してなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を 0.1 ～ 20 重量% 含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エ

50

レクトロルミネッセンス素子において、正孔注入材料、正孔輸送材料又はドーピング材料の中から選ばれる少なくとも一種の材料に、請求項 1 に記載の有機レクトロルミネッセンス素子用材料を、それぞれ独立に 0.1 ~ 20 重量% 含有することを特徴とする有機レクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機レクトロルミネッセンス素子において、該発光層がスチルベン誘導体及び請求項 1 に記載の有機レクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層であることを特徴とする有機レクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

芳香族三級アミン誘導体および／またはフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成してなることを特徴とする請求項 3 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の有機レクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、発光効率が高く、耐熱性が高く、寿命が長い有機レクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した有機レクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機物質を使用した有機レクトロルミネッセンス (EL) 素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に EL 素子は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、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、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、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現象である。

従来の有機 EL 素子は、無機発光ダイオードに比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。最近の有機 EL 素子は徐々に改良されているものの、未だ十分な発光効率、耐熱性、寿命を有していなかった。例えば、特許文献 1 には EL 素子に使用できるフェニルアントラセン誘導体が開示されているが、この化合物を利用した有機 EL 素子は発光効率が 2 ~ 4 cd/A 程度しかなく、より高い効率が求められていた。また、特許文献 2 には、発光層にアミンまたはジアミン誘導体からなる蛍光性ドーパントを含有する EL 素子が開示されている。しかしながら、この EL 素子は発光効率が 4 ~ 6 cd/A であるものの、寿命が初期輝度 300 cd/m² で 700 時間しかなく、より長寿命が求められていた。さらに、特許文献 3 にはフェニルアントラセン基を有する EL 素子用材料が開示されているが、高温で長時間使用すると発光輝度の低下が大きく耐熱性が不十分であった。これらの素子は、橙色 ~ 赤色の発光をせず、赤色発光は EL 素子のフルカラー化に不可欠であるため橙色 ~ 赤色の発光する素子が望まれていた。

【特許文献 1】特開平 8 - 12600 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 199162 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 268284 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、発光効率が高く、寿命が長いのみならず、耐熱性も高い有機レクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した有機レクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【化 4】



10

【化 5】



20

【化 6】



30

40

【化 7】



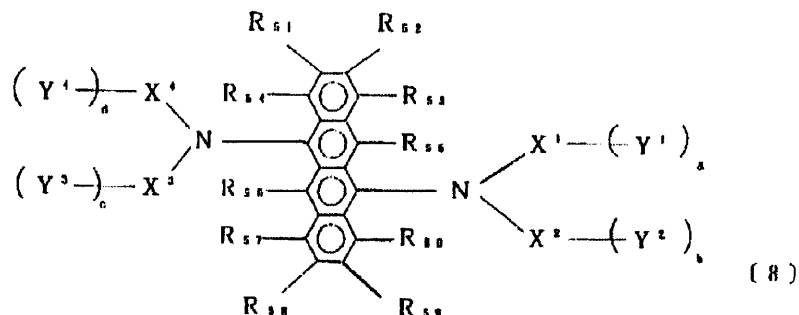
50

、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリーレン基を表し、 X^1 と X^2 、 X^4 と X^3 は互いに連結していてもよい。 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、上記一般式〔2〕で示される有機基を表す。 $a \sim d$ は 0 ～ 2 の整数を表す。]

【0011】

上記一般式〔7〕は、下記一般式〔8〕であることが好ましい。

【化 8】



10

一般式〔8〕

〔式中、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 及び $a \sim d$ は、それぞれ独立に、上記一般式〔7〕と同一である。 $R^{51} \sim R^{60}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、シアノ基を表す。隣接する $R^{51} \sim R^{60}$ は、互いに連結して飽和もしくは不飽和の炭素環を形成していても良い。〕

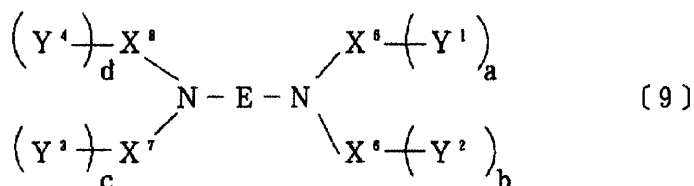
20

【0012】

本発明の有機 EL 素子用材料は、下記一般式〔9〕で示される化合物であってもよい。

一般式〔9〕

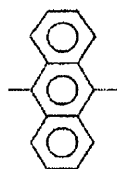
【化 9】



30

〔式中、E はアリール基置換もしくは未置換のアントラセン核からなる 2 価の基を表す。 $X^5 \sim X^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ～ 20 のアリーレン基を表し、 X^5 と X^6 、 X^7 と X^8 は互いに連結していても良い。 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、上記一般式〔2〕で示される有機基を表す。 $a \sim d$ は 0 ～ 2 の整数を表す。ただし、E が未置換の

【化 10】



40

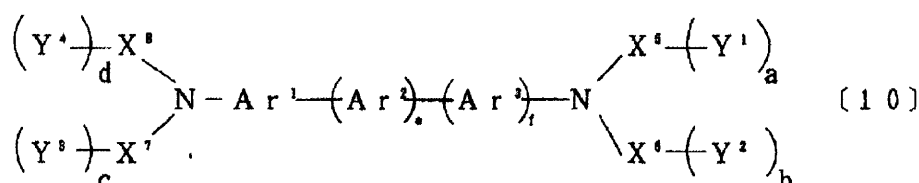
である時は、 $X^5 \sim X^8$ の少なくとも 2 つは置換もしくは未置換の

又は

【 0 0 1 3 】

10

【化 1 2】



30

【 0 0 1 4 】

40

上記有機EL素子は、芳香族三級アミン誘導体および／またはフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成していてもよい。

【発明の効果】

【0015】

本発明の上記一般式〔1〕、〔3〕～〔6〕及び〔9〕～〔10〕で表される有機EL素子材料を発光材料、正孔注入材料、正孔輸送材料又はドーピング材料として使用した有機EL素子は、低い印加電圧で実用上十分な発光輝度が得られ、発光効率が高く、長時間使用しても性能が劣化しずらく寿命が長く、耐熱性にも優れ高温の環境下でも性能が低下することが無い。

また、上記一般式〔7〕及び〔8〕で表される有機EL素子材料を発光材料、正孔注入材料、正孔輸送材料又はドーピング材料として使用した有機EL素子は、黄色、橙色～赤色の領域において、低い印加電圧で実用上十分な発光輝度が得られ、発光効率が高く、長時間使用しても性能が劣化しずらく寿命が長い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明における一般式〔1〕で示される化合物のAは、置換もしくは未置換の炭素原子数22～60のアリーレン基を表し、具体例としてビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、フルオレン、チオフェン、コロネン、フルオランテンなどから形成されるか又はこれらを互いに複数連結し形成される2個の基などが挙げられる。また一般式〔1〕で示される化合物の $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、具体例としてフェニレン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、フルオレン、チオフェン、コロネン、クリセン骨格を含有する1個又は2個の基が挙げられる。また、 X^1 と X^2 、 X^3 と X^4 は互いに連結していてもよい。

$X^1 \sim X^4$ に置換する基としては、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数6～20のアリール基を示すが、置換基としてアリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基及びアリールケトン基等は除外する。これらの除外する置換基を含有する化合物は、蒸着の際に熱分解し易く、発光素子の寿命も劣るからである。

一般式〔1〕において、 $a \sim d$ は0～2の整数を表す。ただし、Aの炭素原子数26以下の場合には $a + b + c + d > 0$ であり、A中に2以上のアントラセン核は含まれない。

【0017】

本発明における一般式〔2〕で示される有機基の $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基もしくはシアノ基を表す。 $R^1 \sim R^4$ の具体例は、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 α -フェノキシベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基、 α 、 α -メチルフェニルベンジル基、 α 、 α -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 α -ベンジルオキシベンジル基等がある。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ピレニル基等が挙げられる。

【0018】

本発明における一般式〔2〕で示される有機基のZは、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。Zの具体例は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基、チオフェン基等のアリール基であり、上記アリール基は置換基を有していても良い。置換基の具体例は、 $R^1 \sim R^4$ で記述したアルキル基およびアリール基に加えて、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、水酸基、カルボン酸基、エーテル基、エステル基等がある。一般式

〔２〕の n は０もしくは１を表す。

このように、本発明における一般式〔１〕で示される化合物は、中心にジアミン構造を有し末端にスチリルアミン構造を有することにより、イオン化エネルギーが５．６ e V以下となり正孔が注入しやすく、正孔移動度が $10^{-4} \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上となり、正孔注入材料、正孔輸送材料として優れている。また、中心に有するポリフェニル構造により電子親和力が２．５ e V以上となり、電子が注入しやすい。

さらに、上記Ａ構造の炭素原子数が２２以上であるため、容易に非晶質の薄膜を形成でき、ガラス転移温度が 100°C 以上となり耐熱性に優れる。Ａ構造中に２以上のアントラセン核を含むと、化合物〔１〕が熱分解してしまう可能性がある。

尚、 X^1 と X^2 、 X^3 と X^4 が単結合又は炭素環結合などで連結した化合物は、ガラス転移温度が向上し耐熱性が優れる。

【００１９】

本発明における一般式〔３〕～〔６〕で示される化合物のＢは、置換もしくは未置換の炭素原子数６～６０のアリーレン基を表し、具体例としてビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、フルオレン、チオフェン、コロネン、フルオランテンなどから形成されるか又はこれらを互いに複数連結し形成される２価の基などが挙げられる。また、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 及び $a \sim d$ は、上記一般式〔１〕と同様である。ただし、Ｂ、 X^1 、 X^2 、 X^3 又は X^4 のいずれか１つはクリセン核を含有する。

【００２０】

このように、本発明における一般式〔３〕～〔６〕で示される化合物は、中心にジアミン構造を有し末端にスチリルアミン構造を有することにより、イオン化エネルギーが５．６ e V以下となり正孔が注入しやすく、正孔移動度が $10^{-4} \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上となり、正孔注入材料、正孔輸送材料として優れている。また、Ｂ、 X^1 、 X^2 、 X^3 又は X^4 のいずれか１つに含まれるクリセン核により、耐久性、耐熱性が向上する。これにより、長時間の駆動が可能で、さらに高温下で保存又は駆動できる有機ＥＬ素子が得られる。

さらに、一般式〔３〕～〔６〕の化合物をドーピング材料として使用すると、有機ＥＬ素子の寿命が伸び、発光層の材料として使用すると、発光効率が向上する。

【００２１】

本発明における一般式〔７〕で示される化合物のＤは、置換もしくは未置換のテトラセン核もしくはペンタセン核を含有する２価の基を表し、具体例としてビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン及びチオフェンの中から選ばれる少なくとも一種類とテトラセン核もしくはペンタセン核を複数連結し形成される２価の基などが挙げられる。また、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 及び $a \sim d$ は、上記一般式〔１〕と同様である。ただし、 X^1 と X^2 、 X^4 と X^3 は互いに連結していてもよい。

【００２２】

本発明における一般式〔８〕で示される化合物の $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 及び $a \sim d$ は、それぞれ独立に、上記一般式〔１〕と同様である。 $R^{51} \sim R^{60}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数１～２０のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数１～２０のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数６～２０のアリール基、シアノ基を表す。隣接する $R^{51} \sim R^{60}$ は、互いに連結して飽和もしくは不飽和で置換もしくは未置換の炭素環を形成していてもよい。

一般式〔７〕又は〔８〕における上記置換に用いる基としては、それぞれ独立に、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数１～２０のアルコキシ基、炭素原子数６～２０のアリール基を示すが、置換基としてアリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基及びアリールケトン基等は除外する。これらの置換基を含有する化合物は、蒸着の際に熱分解し易く、発光素子の寿命も劣るからである。

【００２３】

このように、本発明における一般式〔７〕で示される化合物は、テトラセンもしくはペンタセン構造を有することにより、橙色～赤色領域に強い蛍光性を有する。また、ジアミン構造を有することにより正孔が注入されやすく、発光層中にこの化合物を含有すると、

10

20

30

40

50

正孔が捕捉されやすく、電子と正孔が再結合しやすい。このため、高効率の黄色、橙色又は赤色の発光素子が得られる。

特に、一般式〔7〕で示される化合物は、ドーピング材料として用いたときに発光素子が長寿命であり、従来にない安定性が得られる。

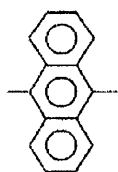
【0024】

本発明における一般式〔9〕で示される化合物のEは、アリール基置換もしくは未置換のアントラセン核からなる2価の基を表す。 $X^5 \sim X^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表し、具体例としてフェニレン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、チオフェン骨格を含有する1価又は2価の基が挙げられる。また、 X^5 と X^6 、 X^7 と X^8 は互いに連結していても良い。 $Y^1 \sim Y^4$ 及びa～dは、上記一般式〔1〕と同様である。

10

ただし、Eが未置換の

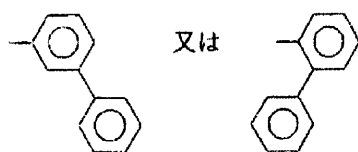
【化13】



である時は、 $X^5 \sim X^8$ の少なくとも2つは置換もしくは未置換の

20

【化14】



を含む。

【0025】

このように、本発明における一般式〔9〕で示される化合物は、ジアミン構造を有することによりイオン化エネルギーが5.6 eV以下となり正孔が注入しやすく、正孔移動度が $10^{-4} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上となり、正孔注入材料、正孔輸送材料として優れている。また、中心に置換もしくは未置換のアントラセン核を有することにより、電子が注入しやすい。

30

さらに、中心のアントラセン核Eが未置換である場合には、ガラス転移温度が100℃以下と低くなるので、上記したように少なくとも2つのアリール基置換、好ましくは2～4置換を行うことによりガラス転移温度が向上する。また、このような特定のビフェニル構造は、一般式〔9〕で示される化合物の可溶度を上げ、精製を容易にする。上記構造以外のパラ位にフェニル基がある場合には精製が困難で不純物が増加し、得られる有機EL素子の特性が悪化する。また、このようなアリール基置換により、分子同士の会合対形成が抑制され、蛍光量子効率が向上し、有機EL素子の発光効率が向上する。

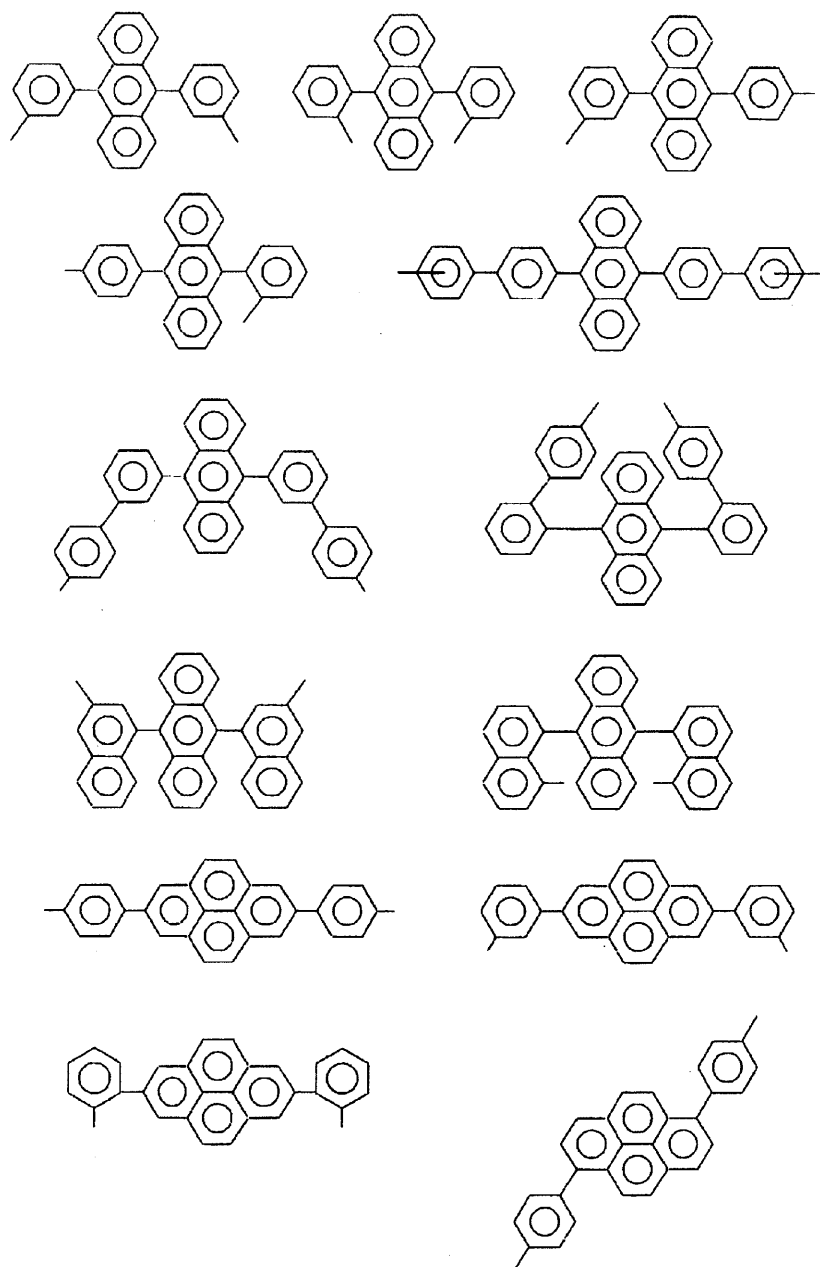
【0026】

40

本発明における一般式〔10〕で示される化合物の Ar^1 と Ar^3 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のフェニレン、置換もしくは未置換の1,3ナフタレン、置換もしくは未置換の1,8ナフタレン、置換もしくは未置換のフルオレン又は置換もしくは未置換のビフェニルからなる2価の基を表し、 Ar^2 は、置換もしくは未置換のアントラセン核、置換もしくは未置換のピレン核、置換もしくは未置換のフェナントレン核、置換もしくは未置換のクリセン核、置換もしくは未置換のペンタセン核、置換もしくは未置換のナフタセン核又は置換もしくは未置換のフルオレン核からなる2価の基を表す。具体例として、

【0027】

【化 1 5】



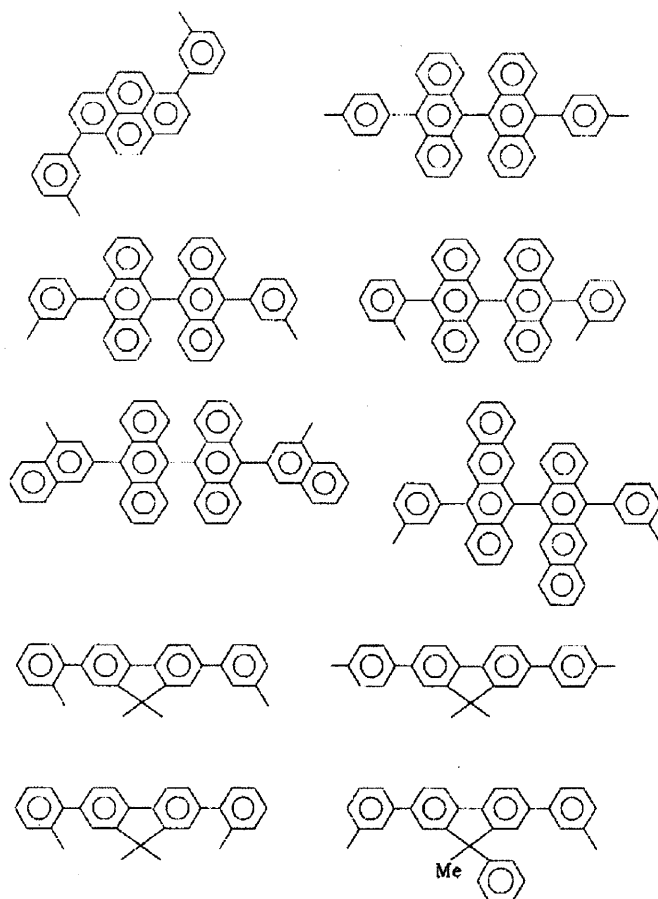
10

20

30

【0028】

【化 1 6】



10

20

が挙げられる。

【0029】

また、 $X^5 \sim X^8$ 及び $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、上記一般式〔9〕と同様である。 $a \sim d$ は 0 ～ 2 の整数を表し、 $a + b + c + d \leq 2$ である。 e は 0 もしくは 1、 f は 1 もしくは 2 を表す。ただし、 Ar^2 がアントラセン核の場合は、 $a = b = c = d$ で、かつ Ar^1 と Ar^3 が共に p -フェニレン基の場合を除く。

30

【0030】

このように、本発明における一般式〔10〕で示される化合物は、ジアミン構造を有することによりイオン化エネルギーが 5.6 eV 以下となり正孔が注入しやすく、正孔移動度が $10^{-4} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上となり、正孔注入材料、正孔輸送材料、特に発光材料として優れている。また、中心に縮合環を含むポリフェニル構造により、電子が注入しやすい。

また、ポリフェニル構造とジアミン構造を併せ持つことにより、非晶質の安定な薄膜が形成でき、ガラス転移温度が 100°C 以上であり耐熱性に優れる。さらに、一般式〔2〕の構造を 2 つ以上含む場合には、薄膜形成の際に蒸着により熱分解するため、 $a + b + c + d \leq 2$ とする必要がある。 Ar^2 がアントラセン核の場合は、 Ar^1 と Ar^3 を上記のような特定構造とすることにより、化合物の熱分解や蒸着時の酸化が避けられる。

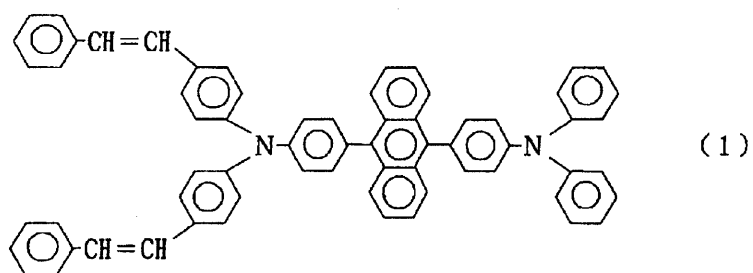
40

【0031】

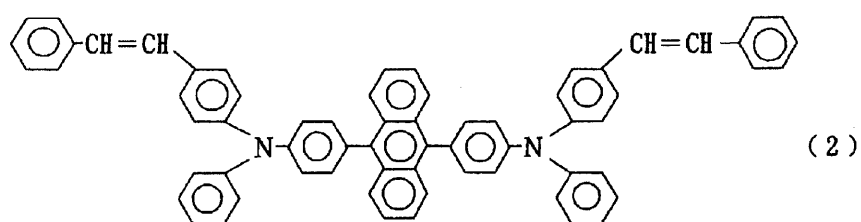
以下に、本発明の一般式〔1〕の化合物の代表例（1）～（28）、一般式〔3〕～〔6〕の化合物の代表例（29）～（56）、一般式〔7〕の化合物の代表例（57）～（74）、一般式〔8〕の化合物の代表例（75）～（86）、一般式〔9〕の化合物の代表例（87）～（104）、一般式〔10〕の化合物の代表例（105）～（126）を例示するが、本発明はこの代表例に限定されるものではない。

【0032】

【化 1 7】



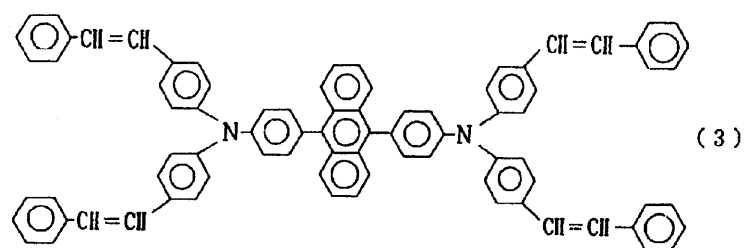
10



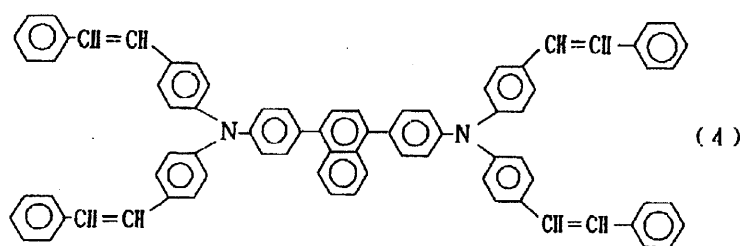
【 0 0 3 3】

【化 1 8】

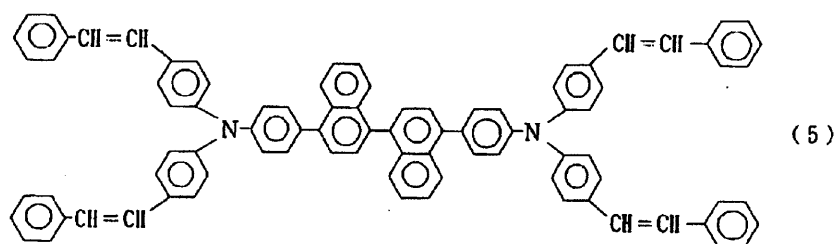
20



30

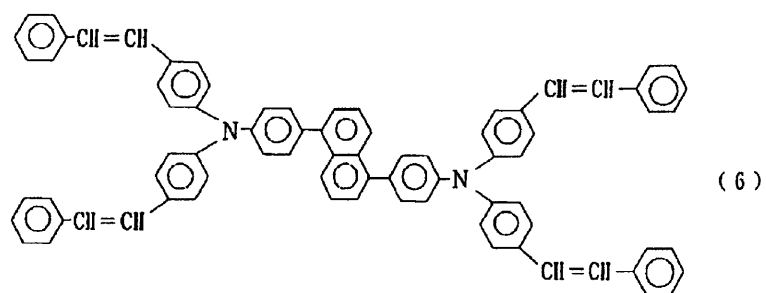


40

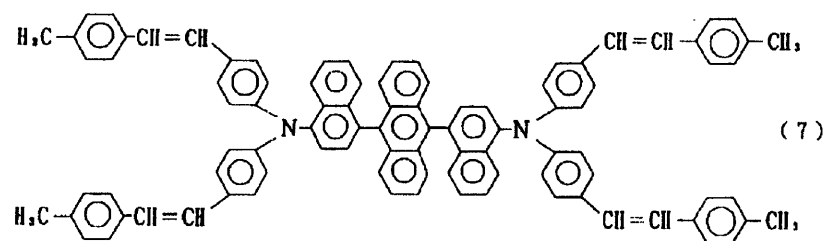


【 0 0 3 4】

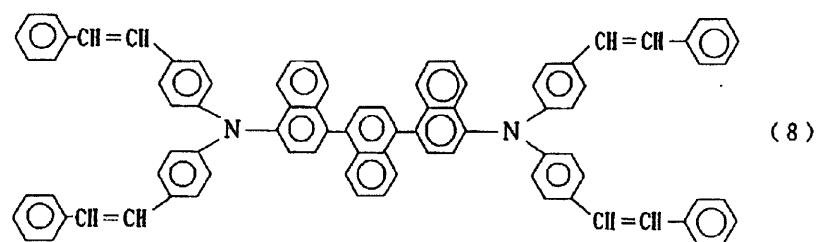
【化 1 9】



10



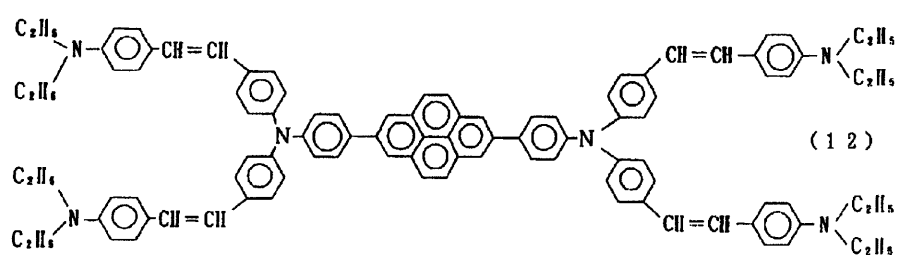
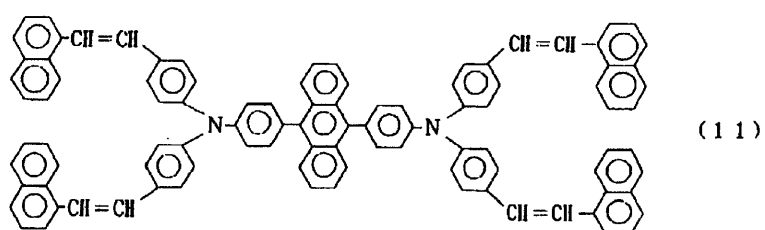
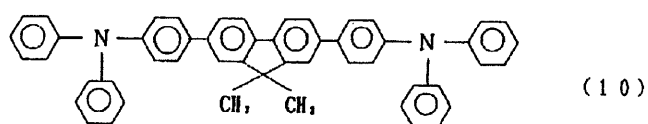
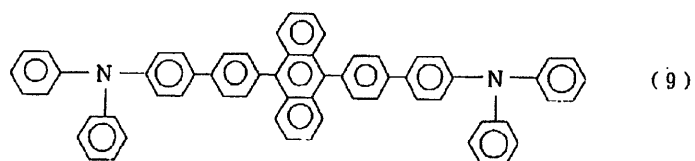
20



30

【 0 0 3 5 】

【化 20】



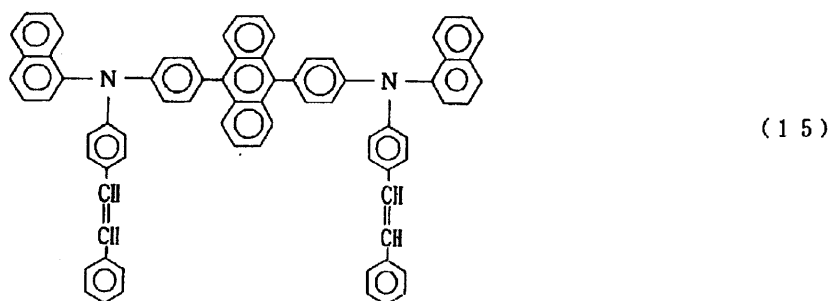
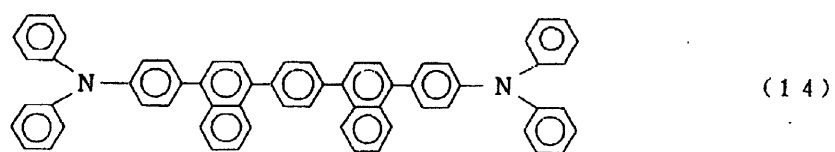
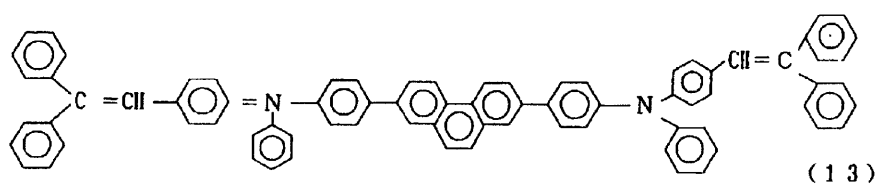
【0036】

10

20

30

【化 2 1】

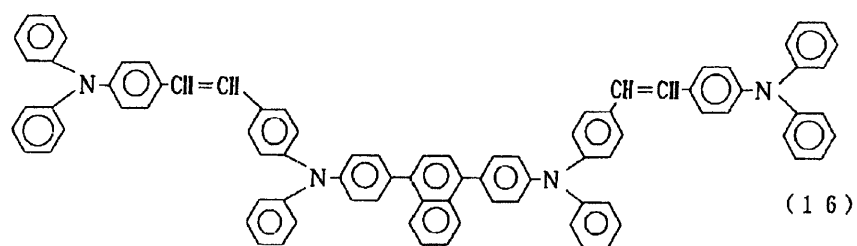


【0037】

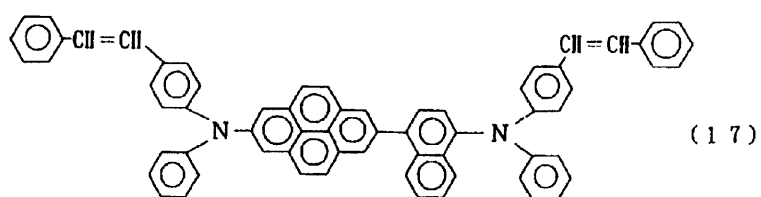
10

20

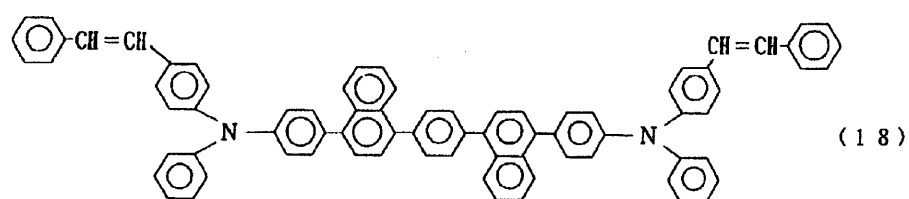
【化 2 2】



10



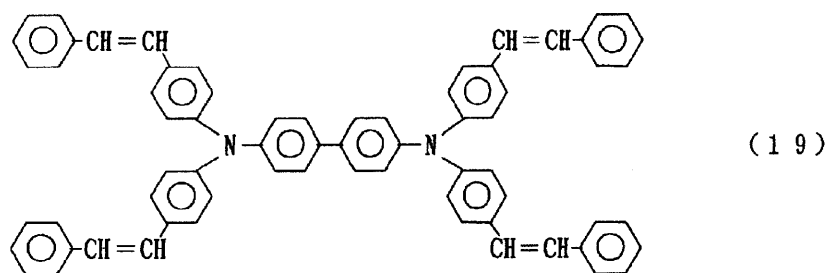
20



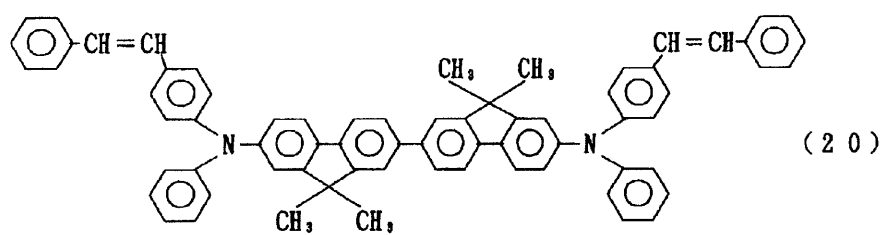
【 0 0 3 8】

30

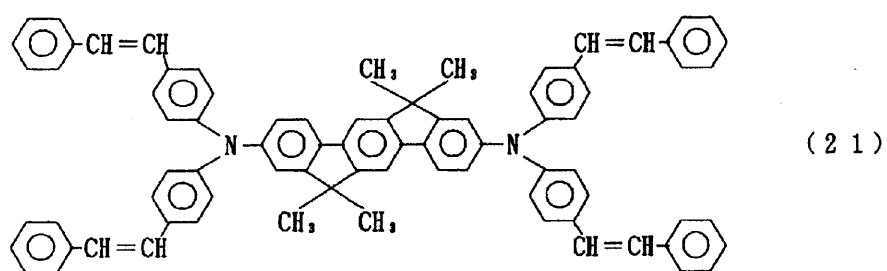
【化 2 3】



10



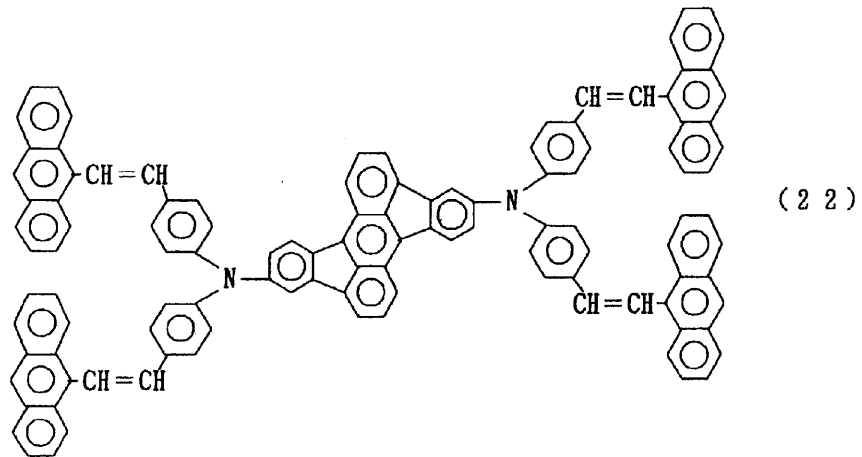
20



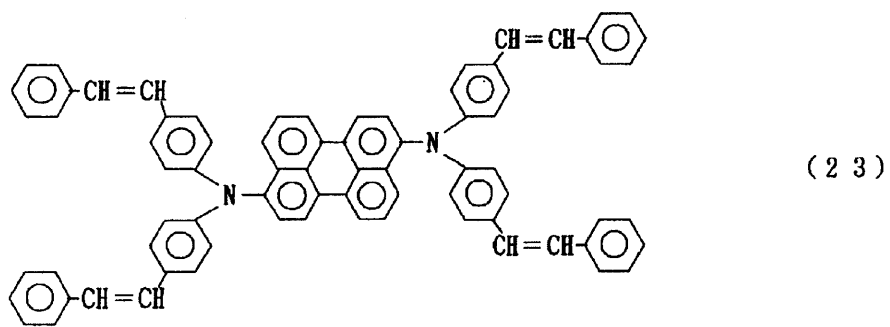
30

【0039】

【化 2 4】



10

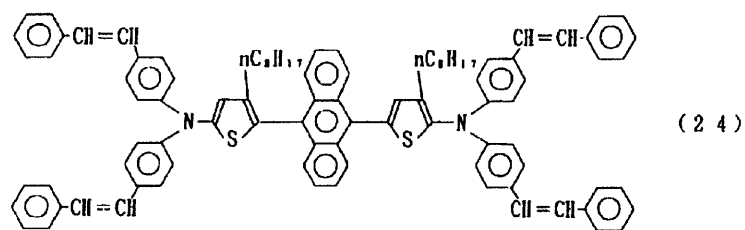


20

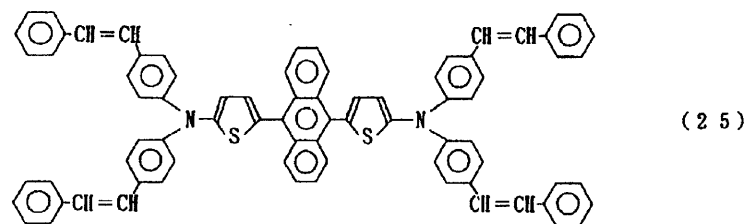
【 0 0 4 0 】

30

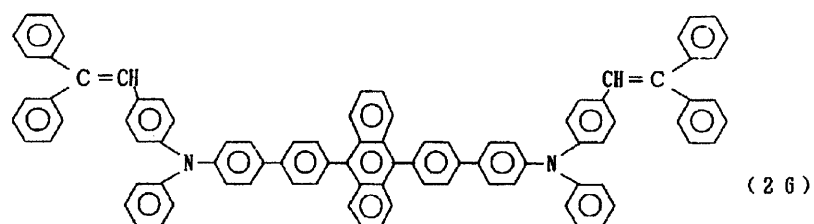
【化 2 5】



10



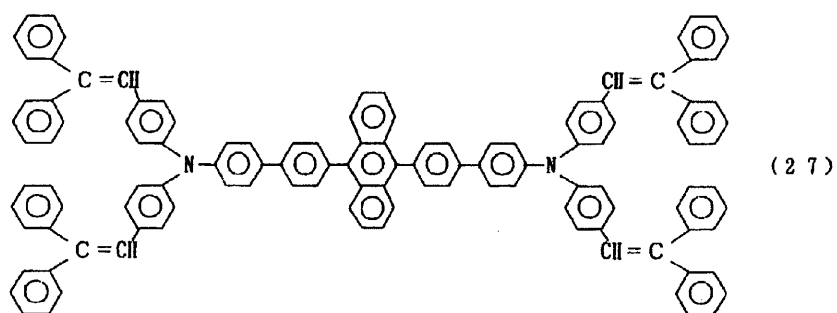
20



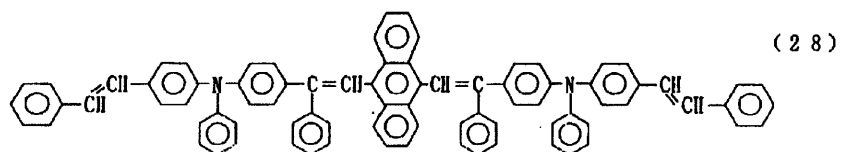
【0041】

【化 2 6】

30

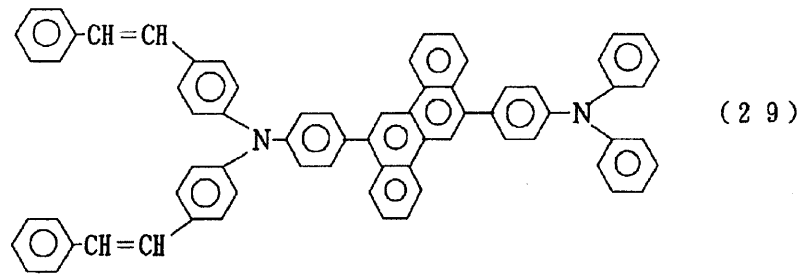


40

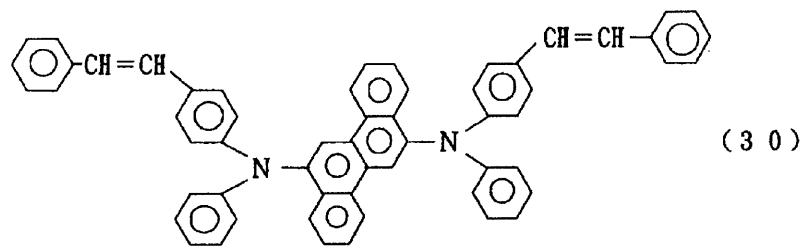


【0042】

【化 2 7】



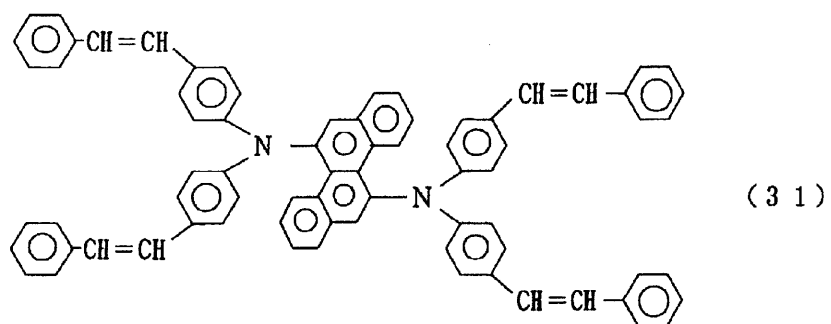
10



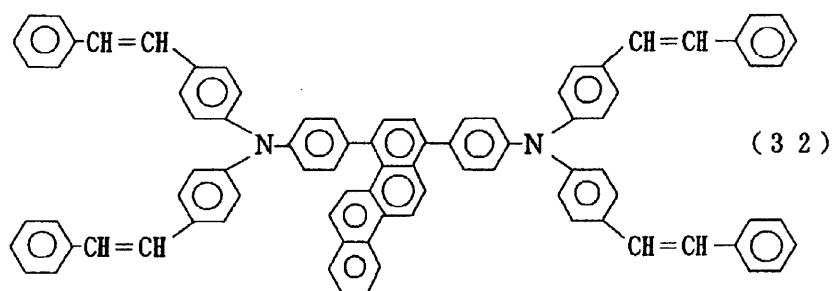
【 0 0 4 3 】

20

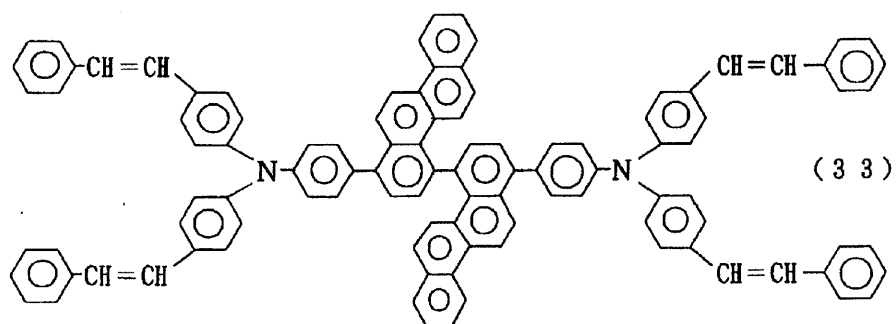
【化 2 8】



10



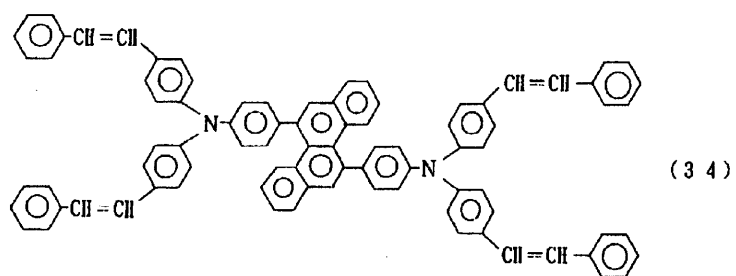
20



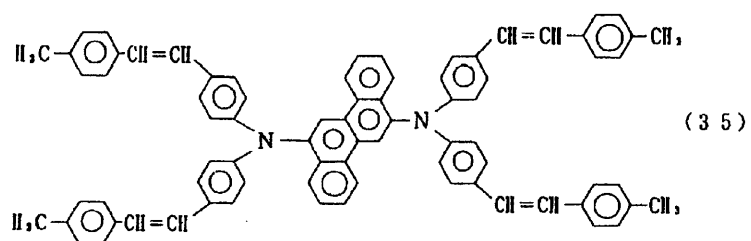
30

【 0 0 4 4 】

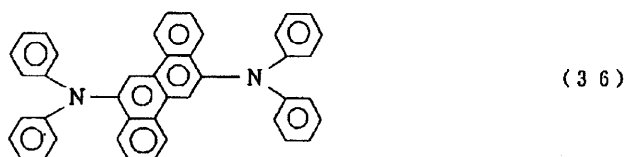
【化 2 9】



10

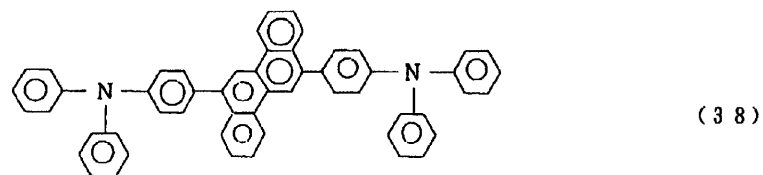
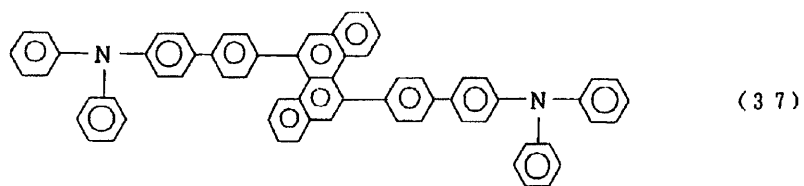


20

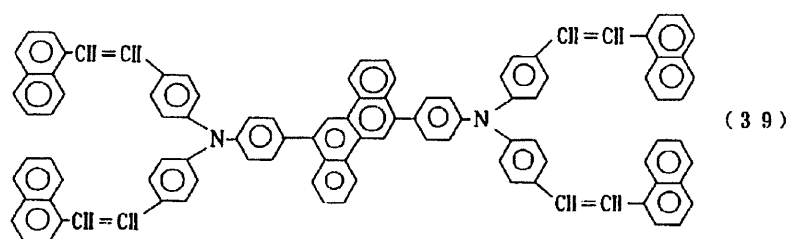


【 0 0 4 5】

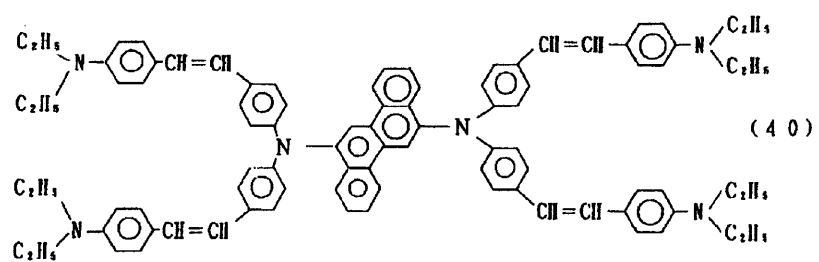
【化 3 0】



10



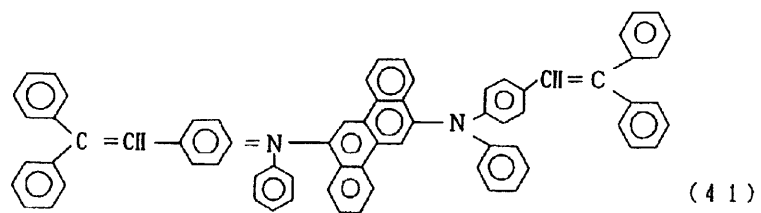
20



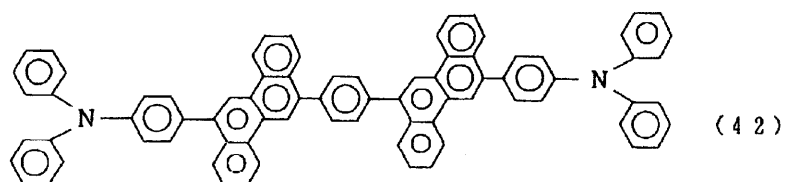
【 0 0 4 6 】

30

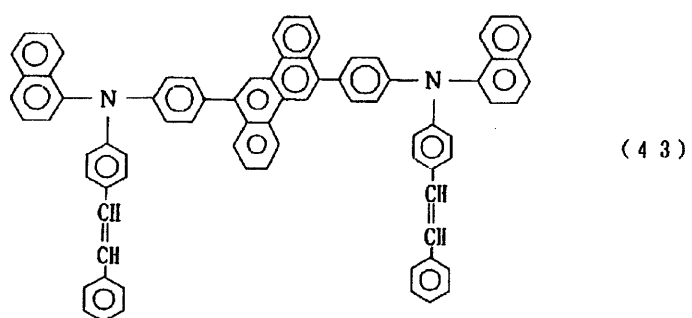
【化 3 1】



10

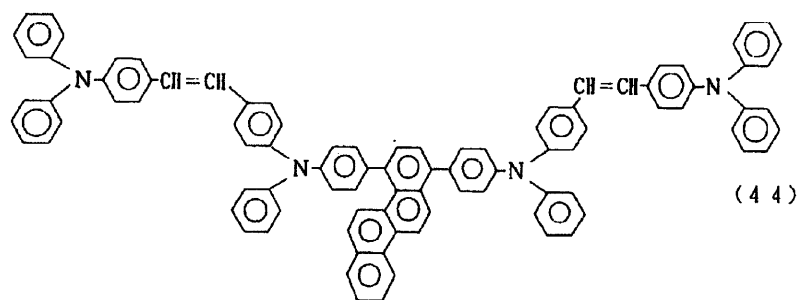


20

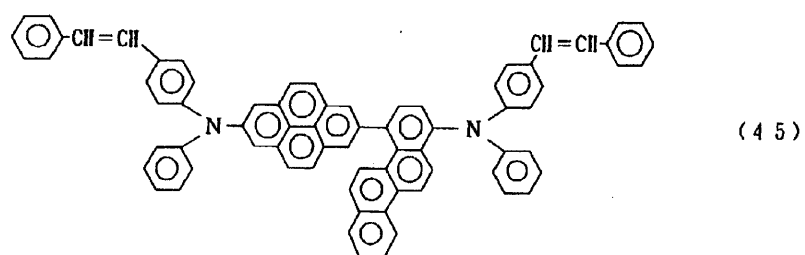


【 0 0 4 7】

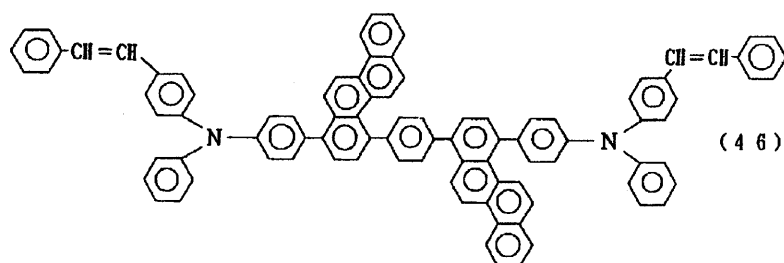
【化 3 2】



10

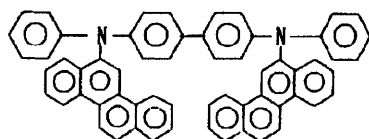


20

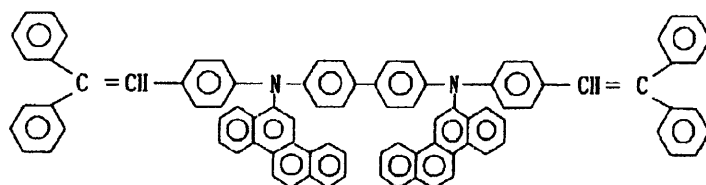


【 0 0 4 8 】

【化 3 3】

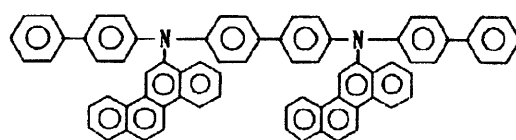


(4 7)



(4 8)

10

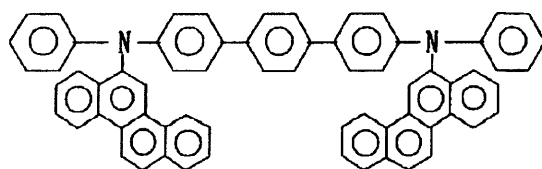


(4 9)

20

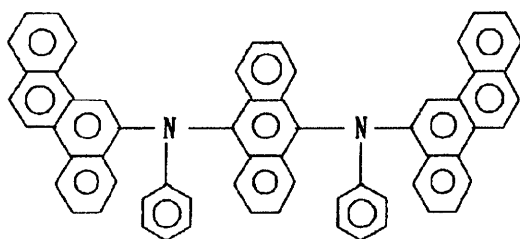
【 0 0 4 9 】

【化 3 4】



(5 0)

30

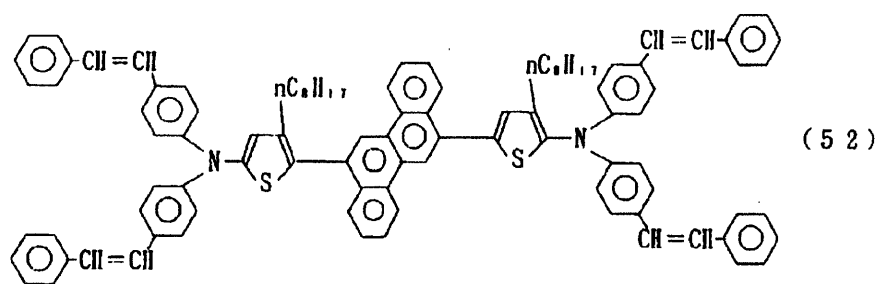


(5 1)

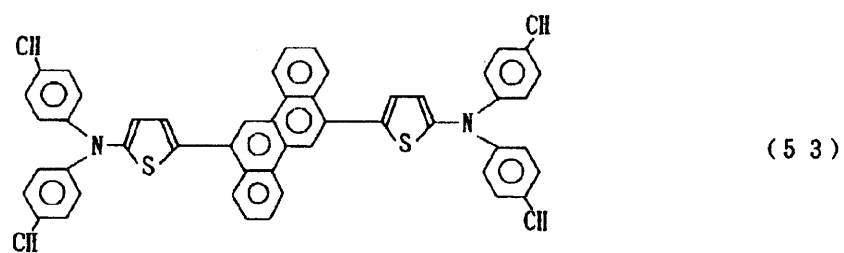
40

【 0 0 5 0 】

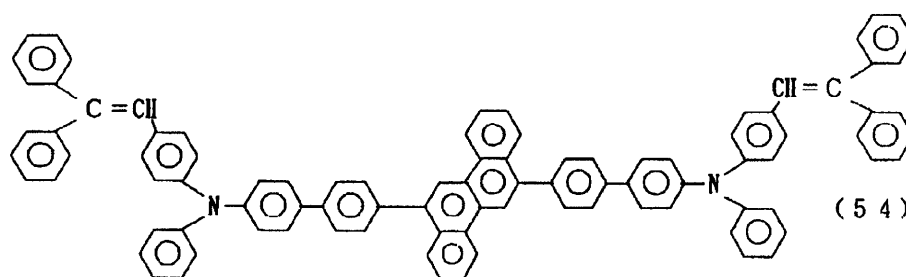
【化 3 5】



10



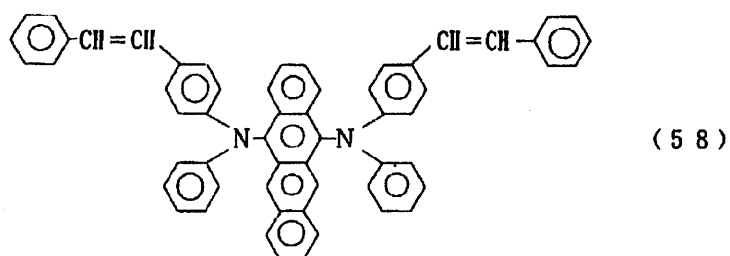
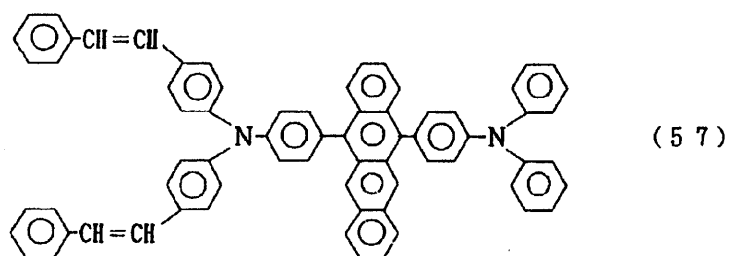
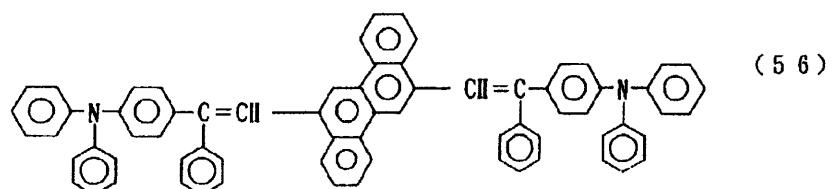
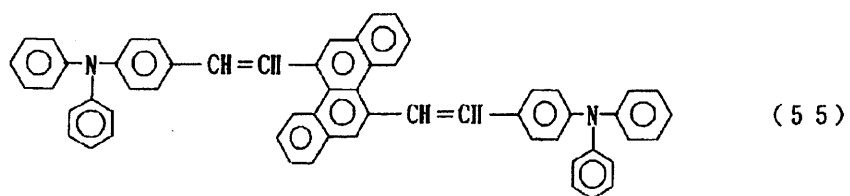
20



【 0 0 5 1】

30

【化 3 6】



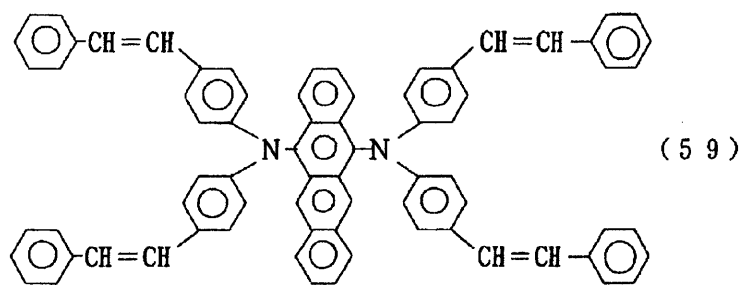
10

20

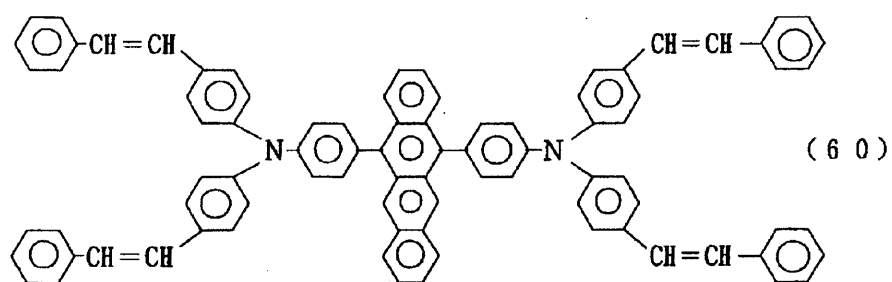
30

【 0 0 5 2 】

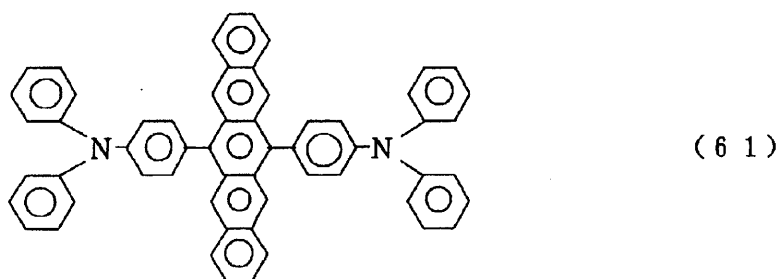
【化 3 7】



10



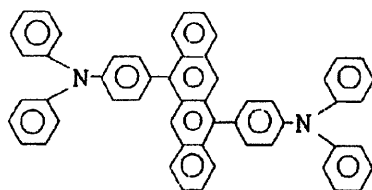
20



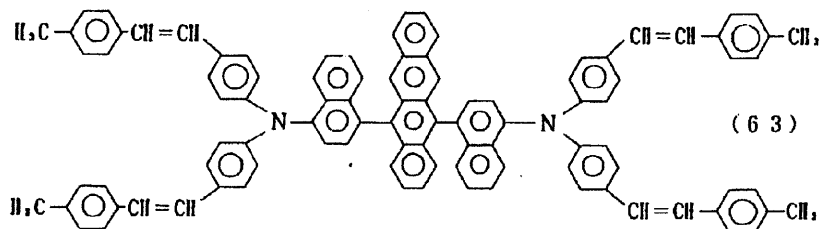
30

【 0 0 5 3 】

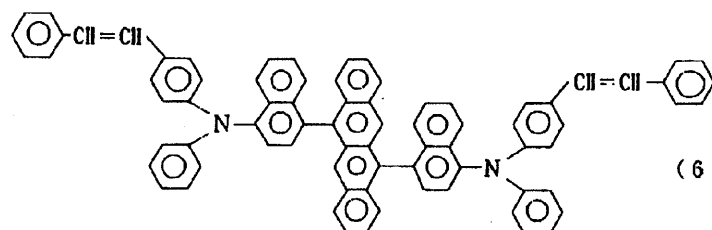
【化 3 8】



(6 2)



(6 3)



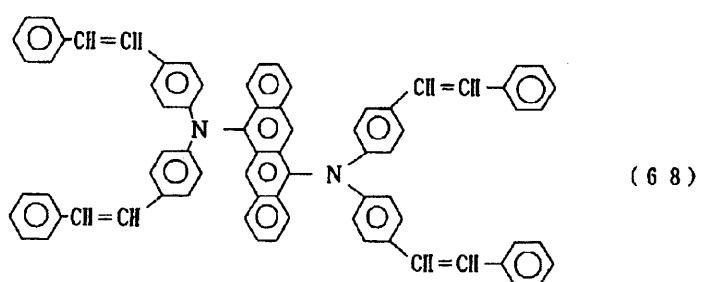
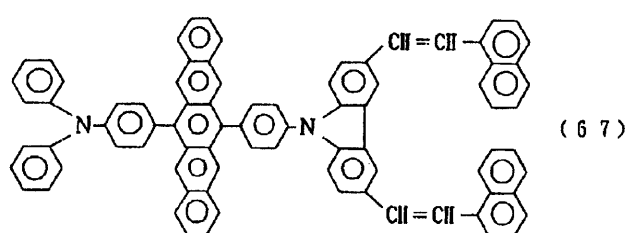
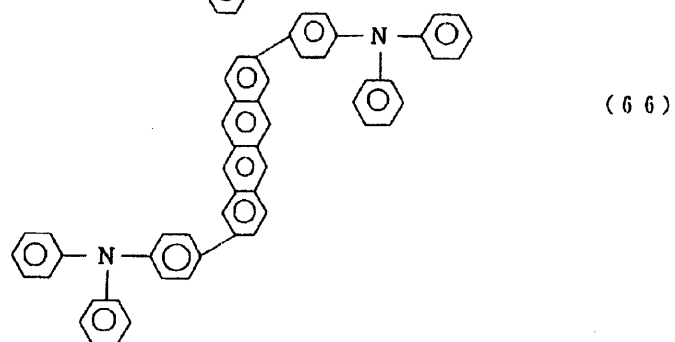
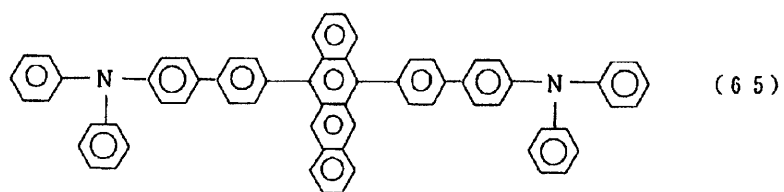
(6 4)

【 0 0 5 4 】

10

20

【化 3 9】



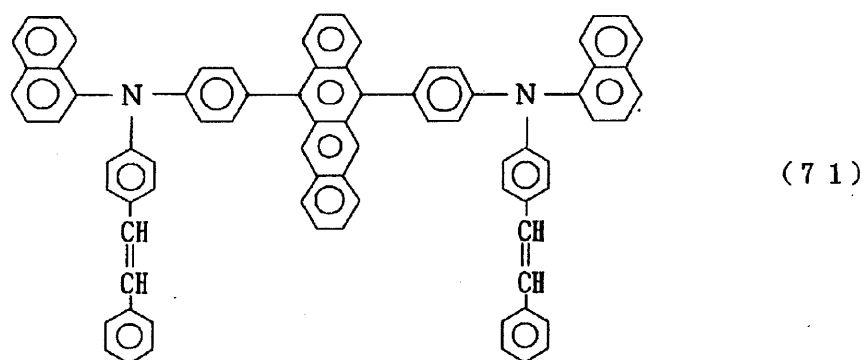
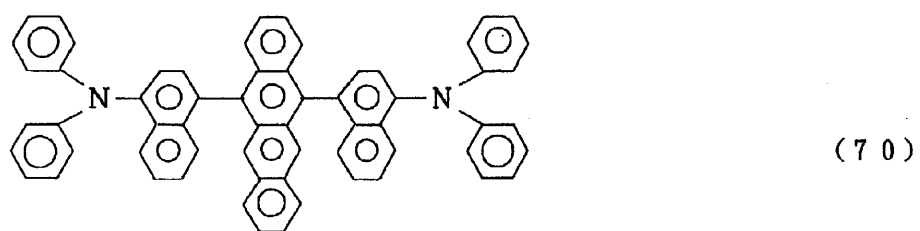
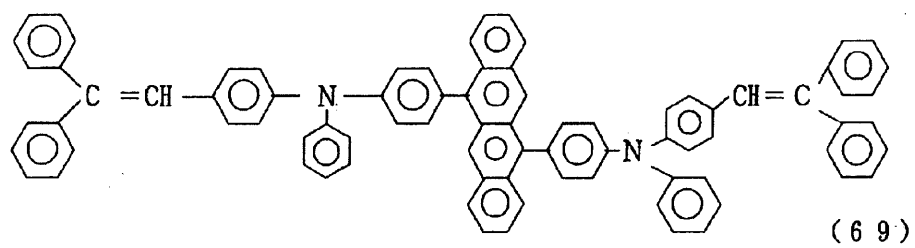
【0055】

10

20

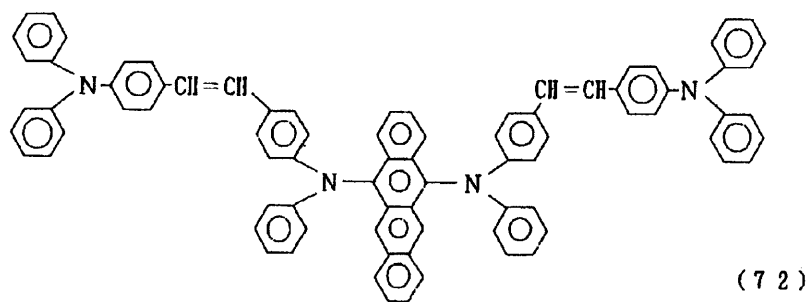
30

10

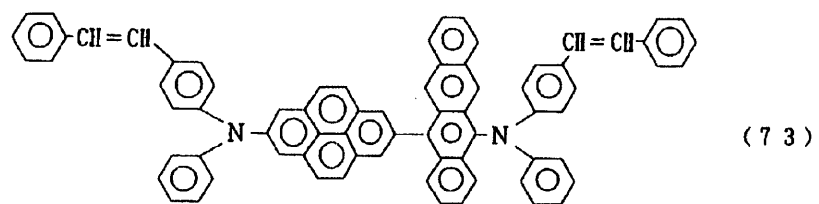


30

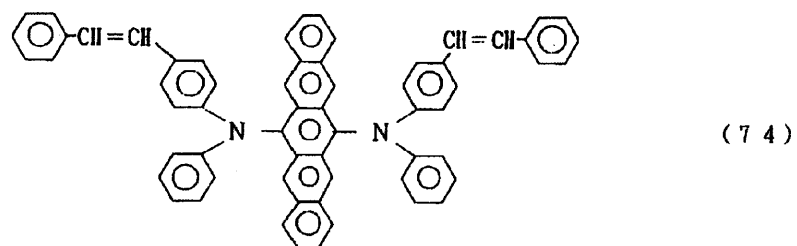
【化 4 1】



10

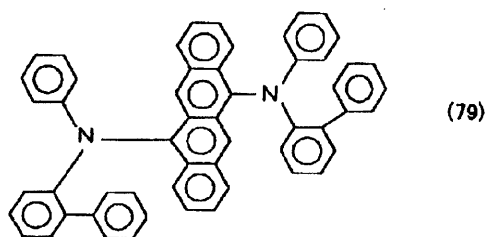
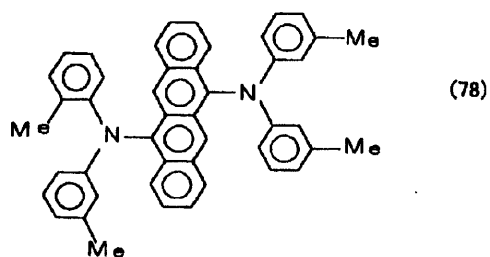
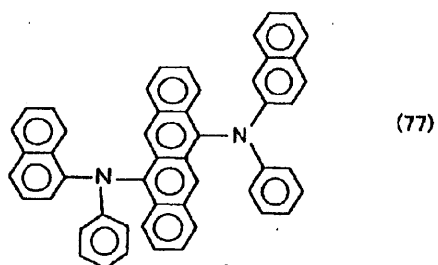
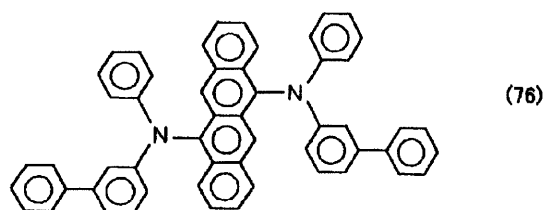
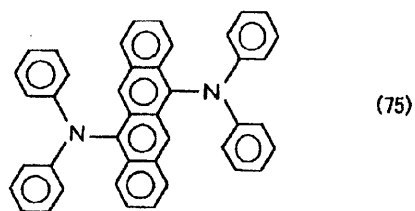


20



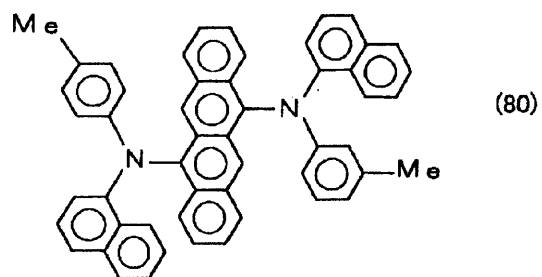
【 0 0 5 7 】

【化 4 2】

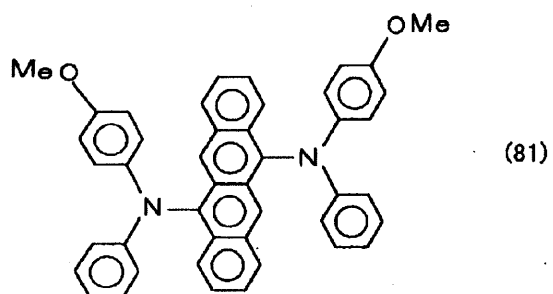


【 0 0 5 8 】

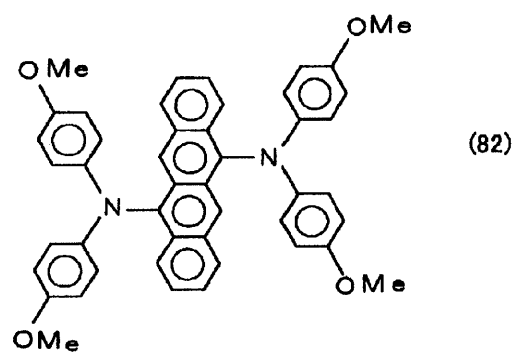
【化 4 3】



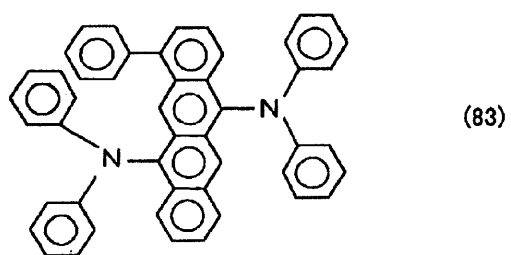
10



20



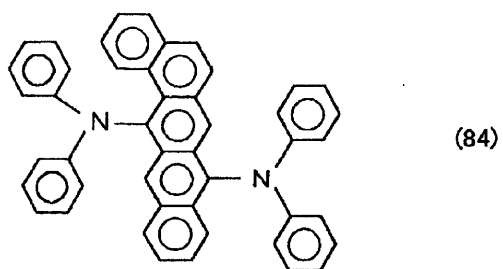
30



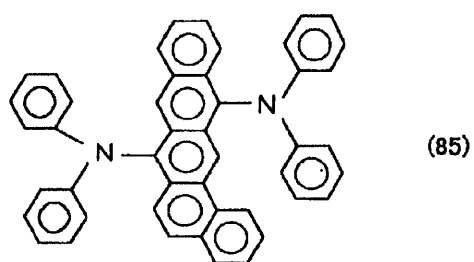
【 0 0 5 9 】

40

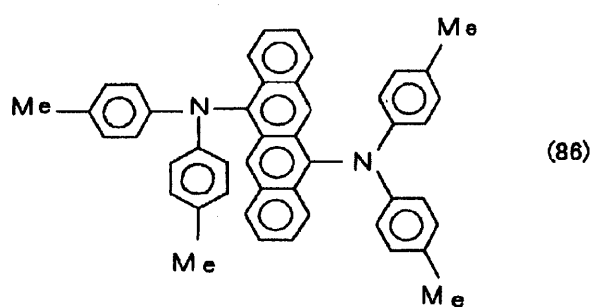
【化 4 4】



10



20

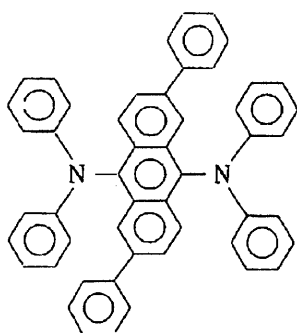


30

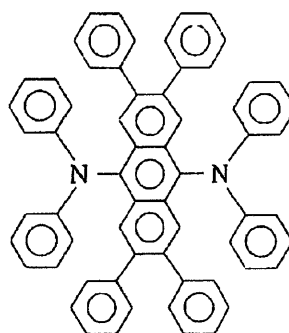
【0060】

【化 4 5】

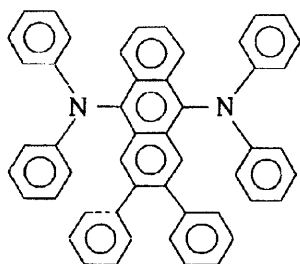
(87)



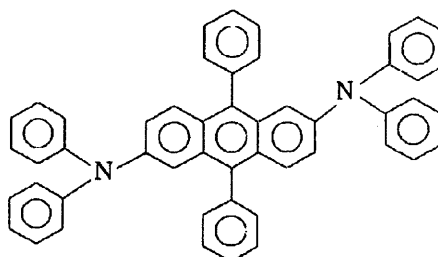
(88)



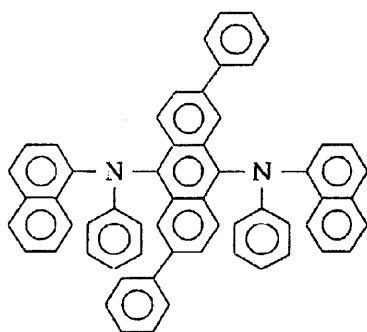
(89)



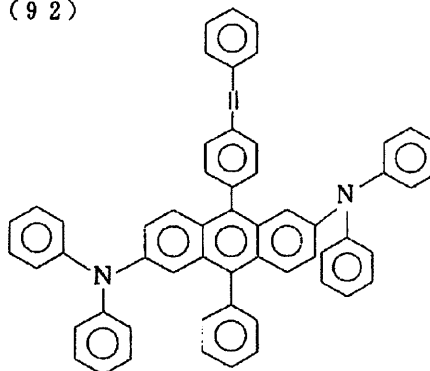
(90)



(91)



(92)



10

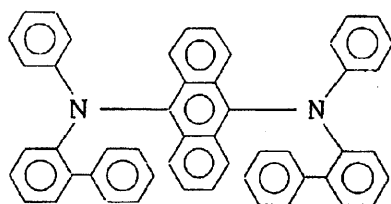
20

30

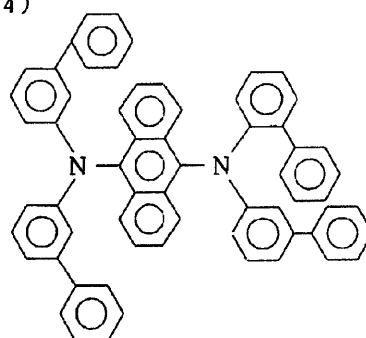
【0061】

【化 4 6】

(93)

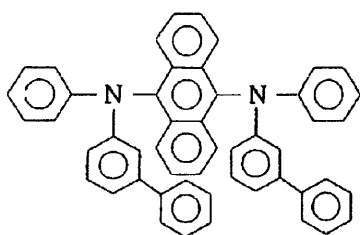


(94)

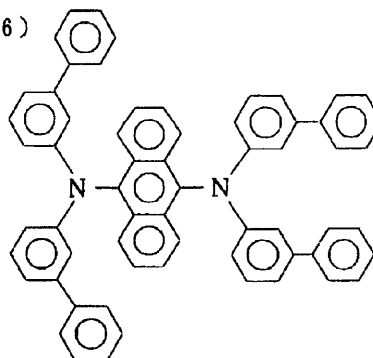


10

(95)

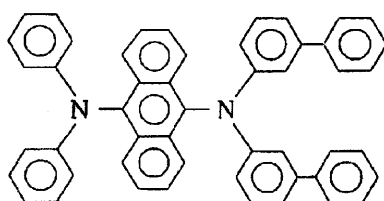


(96)

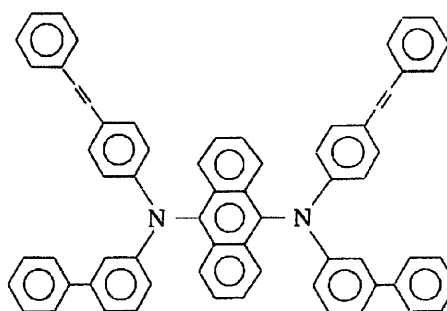


20

(97)

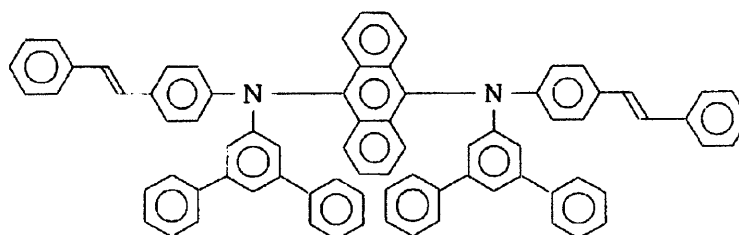


(98)



30

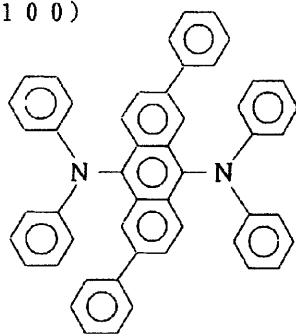
(99)



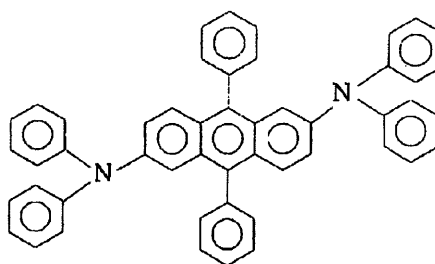
【0062】

【化 4 7】

(100)

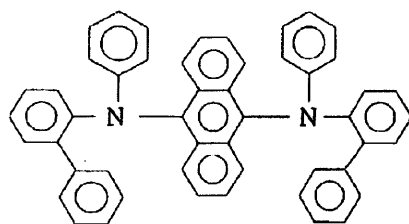


(101)

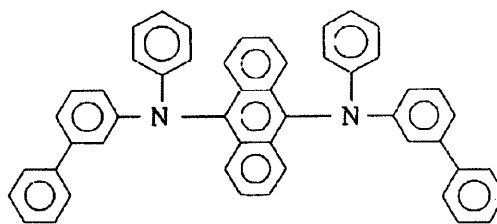


10

(102)

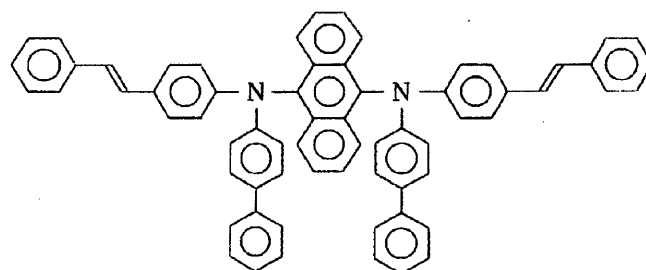


(103)



20

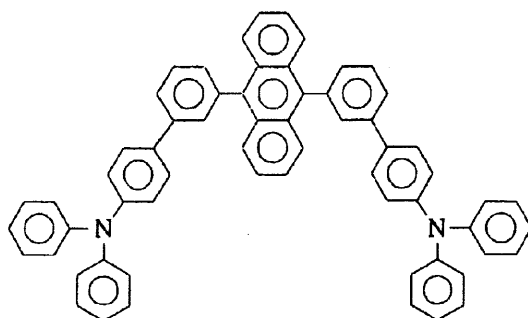
(104)



30

【0063】

(1 0 5)



10

Chemical structure of compound 10: A central triphenylamine core where the para-position of the central nitrogen is linked to a biphenyl group, which is further linked to a 4-phenylphenyl group, which is finally linked to a diphenylamine group.

The chemical structure shows a repeating unit of a poly(arylene ether)s polymer. It consists of a central biphenyl core linked by ether bonds to two 4-phenylphenyl groups, which are further linked to two 4-phenylphenyl groups, and finally to two 4-phenylphenyl groups. The structure is symmetrical and represents a segment of a polymer chain.

20

8) 

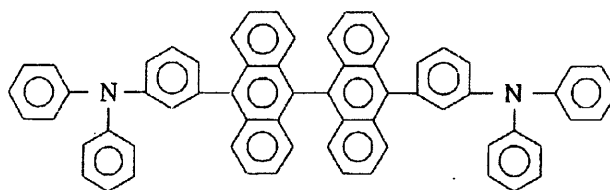
The chemical structure of the reference compound is 4,4'-bis[2,2'-(1,1'-biphenyl)-5,5'-diyl]diphenylamine. It consists of two diphenylamine groups connected at their para positions to the 4,4' positions of a central 1,1'-biphenyl unit. The structure is symmetrical and features three biphenyl systems.

30

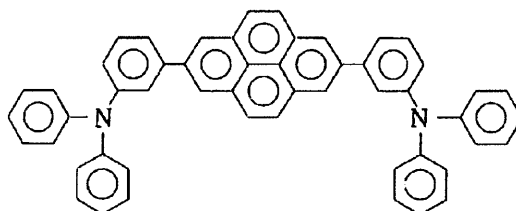
【 0 0 6 4 】

【化 4 9】

(110)

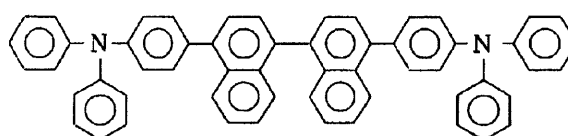


(111)

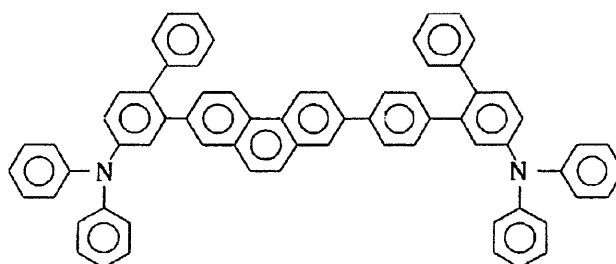


10

(112)

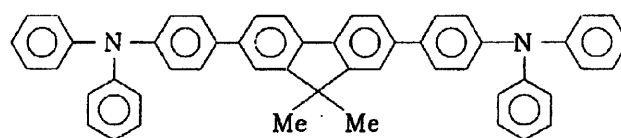


(113)



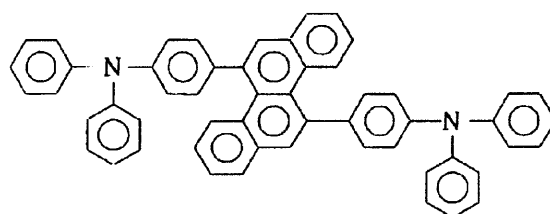
20

(114)



30

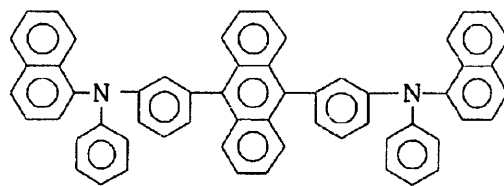
(115)



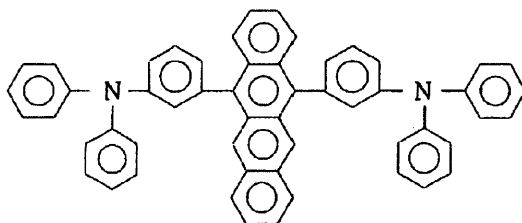
【0065】

【化 5 0】

(116)

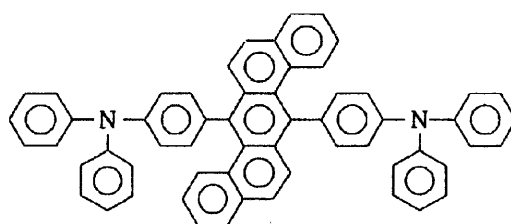


(117)



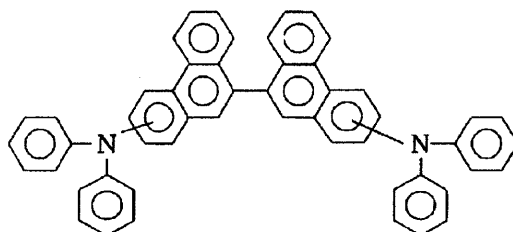
10

(118)

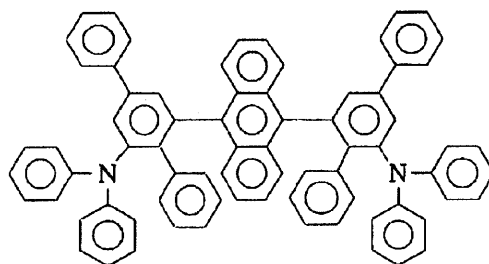


20

(119)



(120)

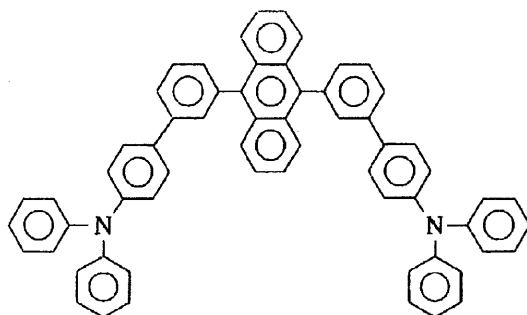


30

【0066】

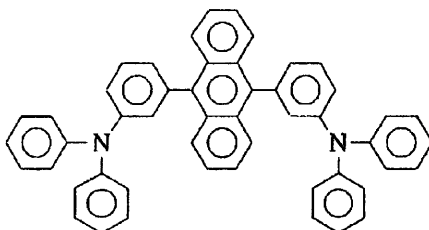
【化 5 1】

(1 2 1)

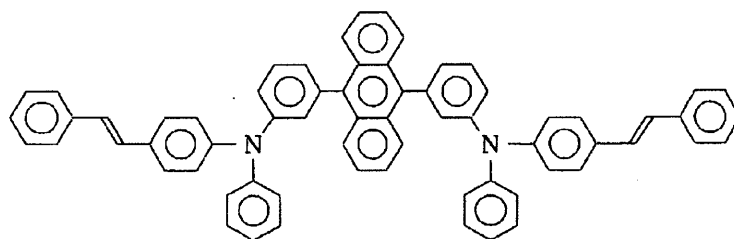


10

(1 2 2)

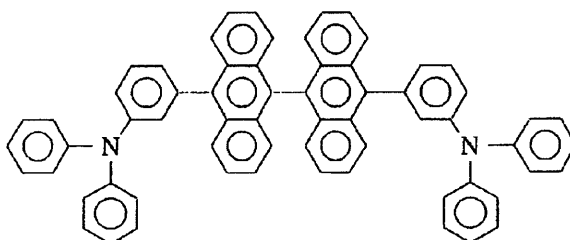


(1 2 3)



20

(1 2 4)

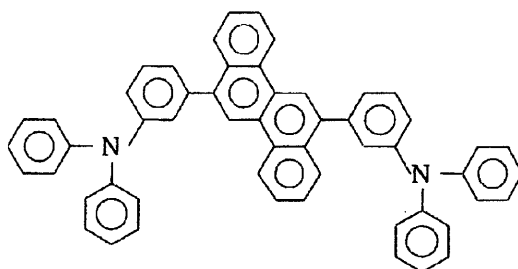


30

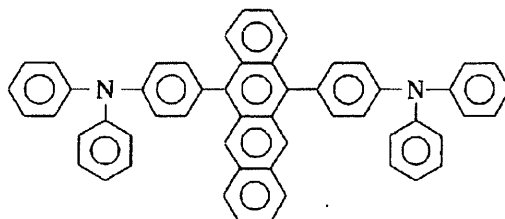
【0 0 6 7】

【化 5 2】

(125)



(126)



10

【0068】

本発明の一般式〔1〕、〔3〕～〔10〕で示される化合物は、中心A又はBのポリフェニル構造とアミン構造が連結していることにより、固体状態で強い蛍光性を持ち、電場発光性にも優れ、蛍光量子効率が0.3以上である。また、一般式〔7〕及び〔8〕で示される化合物は、テトラセン核もしくはペンタセン核含有構造とアミン構造が連結していることにより、黄色、橙色又は赤色の蛍光領域において、固体状態又は分散状態で強い蛍光性を持ち、電場発光性にも優れている。

20

また、本発明の一般式〔1〕、〔3〕～〔10〕で示される化合物は、金属電極もしくは有機薄膜層からの優れた正孔注入性および正孔輸送性、金属電極もしくは有機薄膜層からの優れた電子注入性および電子輸送性を併せて持ち合わせているので、発光材料として有効に使用することができ、更には、正孔輸送性材料、電子輸送性材料もしくはドーピング材料を使用してもさしつかえない。特に一般式〔7〕及び〔8〕で示される化合物は、

30

ドーピング材料として用いると、電子と正孔の再結合中心となるため、赤系統の高効率の発光が得られる。

特に、一般式〔8〕で示される化合物は、特定の結合位にてアリールアミンとテトラセンが結合しているため高性能である。

【0069】

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、本発明の発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することができるので、本発明の発光材料のみで発光層を形成することも可能である。多層型の有機EL素子は、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）の多層構成で積層したものがある。一般式〔1〕及び〔3〕～〔8〕の化合物は、高い発光特性を持ち、優れた正孔注入性、正孔輸送特性および電子注入性、電子輸送特性を有しているため、発光材料として発光層に使用することができる。

40

【0070】

発光層には、必要に応じて、本発明の一般式〔1〕及び〔3〕～〔10〕の化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や

50

寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせることができる。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

【0071】

一般式〔1〕及び〔3〕～〔10〕の化合物と共に発光層に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

特に、化合物〔7〕及び〔8〕と共に発光層に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、キノリン金属錯体及びスチルベン系誘導体である。

【0072】

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0073】

本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体の具体例は、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-(メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。

フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOpc

、 TiOPc 、 MoOPc 、 GaPc-O-GaPc 等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

【0074】

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層また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。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電子注入性を向上させることもできる。

10

【0075】

本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。

金属錯体化合物の具体例は、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0076】

また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0077】

本発明の有機EL素子においては、発光層中に、一般式〔1〕及び〔3〕～〔8〕の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等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、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

40

【0078】

有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピ

50

ロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 e Vより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0079】

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、ガラス基板およ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、ポリエーテルサルフォン、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、ポリエステル、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、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

【0080】

本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピニング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常膜厚は5 nmから10 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0081】

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、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、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

【0082】

以上のように、有機EL素子の発光層に本発明の化合物を用いることにより、低い印加電圧で実用上十分な発光輝度が得られるため、発光効率が高く、劣化しづらいため寿命も長く、さらには耐熱性にも優れた有機EL素子を得ることができる。

【0083】

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

本発明の材料は、有機EL素子だけでなく、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

【実施例】

【0084】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

実施例 1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物(2)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成：パンライトK-1300)を5:3:2の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度200(cd/m^2)、最高輝度14000(cd/m^2)、発光効率2.1(lm/W)の発光が得られた。

【0085】

実施例 2

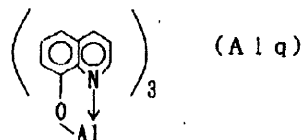
洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物(9)を真空蒸着して膜厚100nmの発光層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度が室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度110(cd/m^2)、最高輝度20000(cd/m^2)、発光効率2.1(lm/W)の発光が得られた。

【0086】

実施例 3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物(2)を真空蒸着して膜厚50nmの発光層を形成した。次いで、下記化合物(A1q)

【化53】



を真空蒸着して膜厚10nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度約600(cd/m^2)、最高輝度30000(cd/m^2)、発光効率3.0(lm/W)の青緑色発光が得られた。さらに初期発光輝度600(cd/m^2)で、定電流駆動したところ半減寿命は2000時間と長かった。

【0087】

実施例 4～16

洗浄したITO電極付きガラス板上に、第1表に示す発光材料を真空蒸着して膜厚80nmの発光層を得た。さらに、電子注入材料として上記化合物(A1q)を真空蒸着して膜厚20nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を第1表に示す。また本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度10000(cd/m^2)以上の高輝度特性を有していた。

【0088】

【表 1】

第 1 表

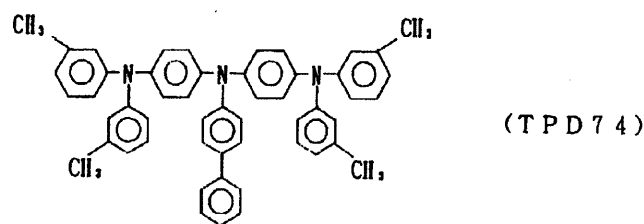
実 施 例 No.	発光材料の種類	発 光 効 率 (lm/W)	半 減 寿 命 (時間)
4	(3)	2.8	3200
5	(4)	2.4	2600
6	(5)	3.0	3200
7	(6)	1.2	1200
8	(9)	2.8	2800
9	(10)	1.7	1700
10	(13)	1.0	1400
11	(14)	2.1	2700
12	(15)	2.9	4200
13	(18)	1.6	1300
14	(20)	2.6	1800
15	(26)	3.1	4000
16	(27)	1.4	2100

【0089】

実施例 17

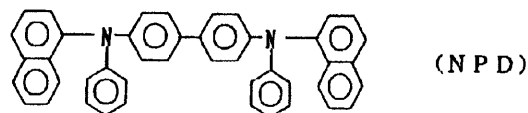
洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として下記化合物（TPD74）を膜厚60nmに真空蒸着した。

【化54】



次に、正孔輸送材として下記化合物（NPD）を膜厚20nmに真空蒸着した。

【化55】



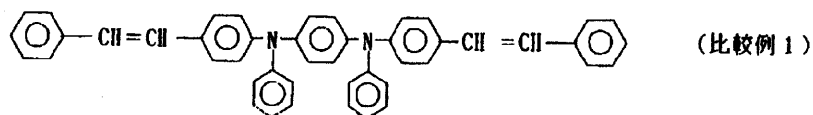
次に、発光材料として4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)および上記化合物(3)を、化合物(3)の割合が5重量%、膜厚40nmとなるように同時蒸着した。尚、化合物(3)は蛍光性のドーパントとして機能する。次に、電荷注入材として上記化合物(Alq)を膜厚20nmで蒸着し、さらにLiFを膜厚0.5nmで蒸着後アルミニウムを膜厚100nm蒸着し電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度750(cd/m²)と高輝度であった。さらに初期発光輝度400(cd/m²)で、定電流駆動したところ半減寿命は3000時間と長寿命であった。

【0090】

比較例 1

発光材料として下記化合物（比較例1）を使用したことを除き、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【化 5 6】



得られた素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 60 (cd/m^2)、発光効率 0.34 (lm/W) と十分な性能が得られなかった。

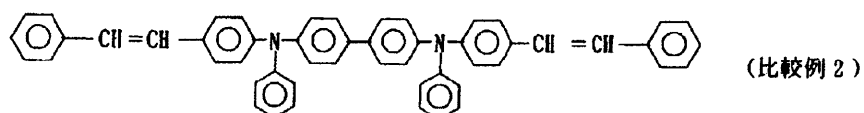
【0091】

比較例 2

発光材料として下記化合物 (比較例 2) を使用したことを除き、実施例 3 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

10

【化 5 7】



得られた素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 200 (cd/m^2)、発光効率 1.2 (lm/W) であったが、初期発光輝度 400 (cd/m^2) で定電流駆動したところ半減寿命は 600 時間と寿命が短かった。

20

【0092】

耐熱性試験

実施例 2、実施例 3、比較例 1 及び比較例 2 で作製した有機 EL 素子を、発光輝度を測定してから 100 °C の恒温槽内に入れ、一定の電流値で 500 時間経過後に再度発光輝度を測定し槽内に入れる前の発光輝度と比較して輝度保持率を算出した。

その結果、実施例 2、実施例 3、比較例 1 及び比較例 2 の有機 EL 素子の輝度保持率は、それぞれ 85%、90%、25%、30% であった。このように、比較例 1 及び比較例 2 で使用した発光材料の化合物はガラス転移温度が 100 °C 以下であるため輝度を保持することができなかった。これに対し、実施例 2 及び実施例 3 で使用した発光材料の化合物はガラス転移温度が 110 °C 以上であるため耐熱性が高く、長時間に渡り充分輝度を保持することができる。

30

【0093】

合成例 1 (化合物 (2))

中間体 A の合成

200 ミリリットル丸底フラスコに、4-ブロモベンズアルデヒド 0.38 g (2.04 mmol)、ベンジルホスホン酸エチルエステル 0.98 g (4.29 mmol)、DMSO 40 ミリリットルを入れ、tBuOK 0.5 g (4.49 mmol) を室温で少しずつ添加し反応させた。18 時間反応させて得られた反応液を、水 500 ミリリットル中に注入し、析出した粗結晶 0.5 g を濾過により採取した。

100 ミリリットル丸底フラスコに、上記粗結晶、KI 2.00 g (12.0 mmol)、CuI 1.14 g (6.0 mmol)、HMPA 10 ミリリットルを入れ、150 °C で 6 時間加熱攪拌した。反応終了後、1N-塩酸水 10 ミリリットルを加え、トルエンで有機層を抽出した。濃縮後にジエチルエーテル/メタノールで再結晶させて精製し、下記中間体 A 0.28 g (収率 45%) を得た。

40

【化 5 8】



【0094】

中間体 B の合成

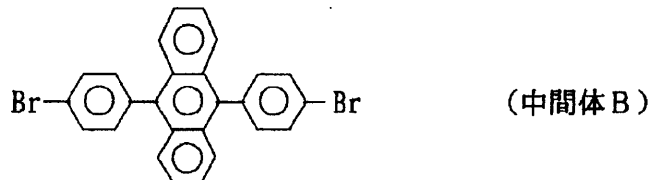
50

50ミリリットル丸底フラスコ中でp-ブロモアニリン3g(17.4mmol)を6N-塩酸水10ミリリットルに懸濁し冷却した。内温4℃にて亜硫酸ナトリウム1.25g(18.1mmol)/水5.3ミリリットルをゆっくりと滴下し、同温にて1時間攪拌してジアゾニウム水溶液を得た。

別途、100ミリリットル丸底フラスコ中でアントラセン0.3g(1.7mmol)をアセトン5ミリリットルに溶解した後、塩化第二銅2水和物0.46g/水5.7ミリリットルを加え、4℃まで冷却した。冷却後、上記ジアゾニウム水溶液を同温にて添加し、室温で一晩反応させた。反応後析出物を濾取してメタノールで洗浄後乾燥し、下記中間体B0.2g(収率24%)を得た。

【化59】

10



【0095】

化合物(2)の合成

100ミリリットル丸底フラスコ中でアニリン0.018g(0.2mmol)を塩化メチレン5ミリリットルに溶解し、無水酢酸0.05g(0.5mmol)を加え、室温にて1時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。この化合物に、中間体A0.56g(1.8mmol)、炭酸カリウム5g、銅粉0.3g及びニトロベンゼン20ミリリットルを加え、210℃で2日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール10ミリリットルと水酸化カリウム3g/水10ミリリットルを加え、110℃で一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル/水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。

20

続いて100ミリリットル丸底フラスコ中で上記粗結晶、中間体B0.05g(0.1mmol)、炭酸カリウム5g、銅粉0.3g及びニトロベンゼン20ミリリットルを加え、220℃で2日間加熱攪拌した。反応後析出物を濾取してメタノールで洗浄後乾燥し、カラムクロマトグラフ(シリカゲル、ヘキサン/トルエン=1/1)で精製し、黄色粉末0.017gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MS(フィールドディソレーションマスペクトル)の測定により、化合物(2)と同定された(収率20%)。

30

【0096】

合成例2(化合物(9))

中間体Cの合成

200ミリリットル丸底フラスコ中でジフェニルアミン51.2g(0.3mol)、1,4-ジブロモベンゼン71.4g(0.3mol)、tBuOK34.6g(0.36mol)、PdCl₂(PPh₃)₂4.2g(5.9mmol)及びキシレン1.2リットルを混合し、130℃で一晩攪拌した。

反応終了後、有機層を濃縮し褐色結晶約100gを得た。この結晶をカラムクロマトグラフ(シリカゲル、ヘキサン/トルエン=10/1)で精製し、下記中間体C28g(収率29%)を得た。

40

【化60】



【0097】

化合物(9)の合成

50

100ミリリットル丸底フラスコ中で中間体B 0.48 g (1 mmol) にジエチルエーテル10ミリリットルを加え、 -78°C に冷却した。そこへn-ブチルリチウム2ミリリットル(1.5 M, 3 mmol)を加え、1時間攪拌した。次にほう酸トリメチル0.3 g (3 mmol) / ジエチルエーテル5ミリリットルを滴下した。滴下終了後、 -78°C にて1時間攪拌し、室温にて1 N-塩酸水10ミリリットルを加えた。有機層を分液後、溶媒を留去して粗結晶を得た。100ミリリットル丸底フラスコ中で、上記粗結晶、中間体C 0.97 g (3 mmol)、Pd(PPh₃)₄ 12 mg、リン酸カリウム0.32 g (1.5 mmol) 及びDMF 10ミリリットルを加え、 100°C で4時間攪拌した。有機層を分液後、溶媒を留去して粗結晶を得た。この粗結晶をカラムクロマトグラフ(シリカゲル、ベンゼン/酢酸エチル=50/1)で精製し、黄色粉末0.13 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(9)と同定された(収率14%)。

10

【0098】

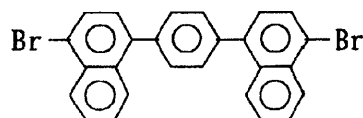
合成例3(化合物(18))

中間体Dの合成

1,4-ジブロモベンゼン0.48 g (2.0 mmol) に、Mg及びジエチルエーテルを加えてGrignard試薬を調製した。別途、100ミリリットル丸底フラスコ中に、1,4-ジブロモナフタレン5.7 g (20.0 mmol)、NiCl₂(dppp) 10 mg 及びジエチルエーテル20ミリリットルを加え、氷欲で冷却した。そこへ上記Grignard試薬を加え、6時間加熱還流した。反応終了後、1 N-塩酸水10ミリリットルを加えた。有機層を分液後、溶媒を留去して下記中間体D 0.30 (収率30%)を得た。

20

【化61】



(中間体D)

【0099】

化合物(18)の合成

100ミリリットル丸底フラスコ中でアニリン0.09 g (1.0 mmol) を塩化メチレン5ミリリットルに溶解し、無水酢酸 0.25 g (2.5 mmol) を加え、室温にて1時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。この化合物に、中間体A 0.4 g (4.5 mmol)、炭酸カリウム5 g、銅粉0.3 g 及びニトロベンゼン20ミリリットルを加え、 210°C で2日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール10ミリリットルと水酸化カリウム3 g / 水10ミリリットルを加え、 110°C で一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル/水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。

30

続いて100ミリリットル丸底フラスコ中で、上記粗結晶、中間体D 0.5 g (1.0 mmol)、炭酸カリウム5 g、銅粉0.3 g 及びニトロベンゼン20ミリリットルを加え、 220°C で2日間加熱攪拌した。反応後析出物を濾取してメタノールで洗浄後乾燥し、カラムクロマトグラフ(シリカゲル、ヘキサン/トルエン=1/1)で精製し、黄色粉末0.1 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(18)と同定された(収率10%)。

40

【0100】

実施例18

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物(30)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成: パンライトK-1300)を5:3:2の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100 nmの発光層を得た。その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚150 nmの電極を形成して有

50

機 E L 素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 3 2 0 (cd/m^2)、最高輝度 1 4 0 0 0 (cd/m^2)、発光効率 2. 5 (lm/W) の発光が得られた。

【0101】

実施例 19

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物 (37) を真空蒸着して膜厚 1 0 0 nm の発光層を作成し、その上に、フッ化リチウムで膜厚 0. 3 nm の無機電子注入層を形成し、さらにアルミニウムで膜厚 1 0 0 nm の電極を形成して有機 E L 素子を得た。発光層は 10^{-6} T o r r の真空中で、基板温度が室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 1 1 0 (cd/m^2)、最高輝度 2 0 0 0 0 (cd/m^2)、発光効率 1. 2 (lm/W) の発光が得られた。

10

【0102】

実施例 20

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、正孔注入材として C u P c を真空蒸着して膜厚 4 0 nm の正孔注入層を形成した。次に正孔輸送材として上記化合物 (47) を膜厚 2 0 nm の正孔輸送層を、さらに上記化合物 (A 1 q) を真空蒸着して膜厚 6 0 nm の発光層を形成し、発光層にルブレンを濃度 4 重量%となるように添加し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム 3 重量%の割合で混合した合金で膜厚 1 0 0 nm の電極を形成して有機 E L 素子を得た。各層は 10^{-6} T o r r の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度約 7 0 0 (cd/m^2)、最高輝度 8 0 0 0 0 (cd/m^2)、発光効率 6. 0 (lm/W) の緑色発光が得られた。さらに初期発光輝度 6 0 0 (cd/m^2) で、定電流駆動したところ半減寿命は 4 0 0 0 時間と長かった。

20

【0103】

実施例 21 ~ 33

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、第 2 表に示す正孔輸送材料を真空蒸着して膜厚 2 0 nm の正孔輸送層を得た。さらに、発光材料として上記化合物 (A 1 q) を真空蒸着して膜厚 6 0 nm の発光層を作成し、発光層にルブレンを濃度 4 重量%となるように添加し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム 3 重量%の割合で混合した合金で膜厚 1 5 0 nm の膜厚の電極を形成して有機 E L 素子を得た。各層は 10^{-6} T o r r の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を第 2 表に示す。また本実施例の有機 E L 素子は、全て最高輝度 1 0 0 0 0 (cd/m^2) 以上の高輝度特性を有していた。

30

【0104】

【表 2】

第 2 表

実 施 例 N o.	正孔輸送材料の 種類	半 減 寿 命 (時間)
2 1	(3 0)	5 2 0 0
2 2	(3 6)	5 6 0 0
2 3	(3 7)	4 2 0 0
2 4	(3 8)	3 2 0 0
2 5	(4 1)	4 8 0 0
2 6	(4 3)	6 7 0 0
2 7	(4 8)	2 4 0 0
2 8	(4 9)	5 7 0 0
2 9	(5 0)	5 2 0 0
3 0	(5 1)	6 0 0 0
3 1	(5 3)	4 0 0 0
3 2	(5 5)	4 0 0 0
3 3	(5 6)	3 2 0 0

10

【0105】

実施例 3 4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として上記化合物(TPD74)を膜厚60nmに真空蒸着した。次に、正孔輸送材として上記化合物(NPD)を膜厚20nmに真空蒸着した。

20

次に、発光材料として4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)フェニルアントラセン(DPVDPAN)およびドーパントとして上記化合物(36)を、化合物(36)の割合が2重量%、膜厚40nmとなるように同時蒸着した。次に、電荷注入材として上記化合物(Alq)を膜厚20nmで蒸着し、さらにLiFを膜厚0.5nmで蒸着後アルミニウムを膜厚100nm蒸着し電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧8Vの印加電圧で発光輝度500(cd/m^2)と高輝度で、色純度の優れた青色発光であった。さらに初期発光輝度100(cd/m^2)で、定電流駆動したところ半減寿命は7000時間と長寿命であった。

30

尚、この素子の発光スペクトルを測定したところ、DPVBiと同一であった。すなわち、化合物(36)は発光には影響しないが、素子に長寿命を与える効果がある。

【0106】

比較例 3

ドーパントとして上記化合物(36)を添加しないことを除き、実施例34と同様にし有機EL素子を作製した。この素子について、初期発光輝度100(cd/m^2)で、定電流駆動したところ半減寿命は4000時間と実施例34に比べ短かった。

【0107】

比較例 4

正孔輸送材料として上記化合物(比較例2)を使用したことを除き、実施例20と同様にし有機EL素子を作製した。

40

得られた素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度300(cd/m^2)、発光効率4.2(lm/W)であったが、初期発光輝度400(cd/m^2)で定電流駆動したところ半減寿命は300時間と寿命が短かった。

【0108】

耐熱性試験

実施例20、実施例27及び比較例4で作製した有機EL素子を、発光輝度を測定してから105℃の恒温槽内に入れ、一定の電流値で500時間経過後に再度発光輝度を測定し槽内に入れる前の発光輝度と比較して輝度保持率を算出した。

50

その結果、実施例 20 及び実施例 27、比較例 4 の有機 EL 素子の輝度保持率は、それぞれ 87%、90%、25%であった。このように、比較例 4 で使用した発光材料の化合物はガラス転移温度が 105℃以下であるため輝度を保持することができなかった。これに対し、実施例 20 及び実施例 27 で使用した発光材料の化合物はガラス転移温度が 110℃以上であるため耐熱性が高く、長時間に渡り充分輝度を保持することができる。

【0109】

合成例 4 (化合物 (30))

中間体 E (6, 12-ジヨードクリセン) の合成

300 ミリリットル丸底フラスコに、クリセン 5 g (22 mmol)、四塩化炭素 100 ミリリットルを入れ、ヨウ素/四塩化炭素 16 g (64 mmol / 100 ミリリットル) を室温で少しずつ滴下し反応させた。反応液を 5 時間加熱攪拌した後、析出した結晶を濾取し、四塩化炭素 100 ミリリットルで洗浄した。得られた粗結晶をトルエン 200 ミリリットルで再結晶させ、中間体 E (収率 35%) を得た。

【0110】

化合物 (30) の合成

100 ミリリットル二口フラスコ中で、4-アミノスチルベン 2 g (10 mmol) を塩化メチレン 20 ミリリットルに溶解し、無水酢酸 2.5 g (25 mmol) を加え、室温にて 1 時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。300 ミリリットル二口フラスコ中で、この化合物に、ヨードベンゼン 4.1 g (20 mmol)、炭酸カリウム 3 g (30 mmol)、銅粉 0.06 g (1 mmol) 及びニトロベンゼン 100 ミリリットルを加え、220℃で 2 日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール 10 ミリリットルと水酸化カリウム 30 g / 水 100 ミリリットルを加え、110℃で一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル/水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。

300 ミリリットル二口フラスコ中で、得られた粗結晶と中間体 E 2.4 g (5 mmol)、炭酸カリウム 3 g (20 mmol)、銅粉 0.06 g (1 mmol) 及びニトロベンゼン 100 ミリリットルを加え、230℃で 2 日間加熱攪拌した。反応後析出物を濾取してメタノールで洗浄後乾燥し、カラムクロマトグラフ (シリカゲル、ヘキサン/トルエン = 1/1) で精製し、黄色粉末

1.0 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (30) と同定された (収率 25%)。

【0111】

合成例 5 (化合物 (36))

化合物 (36) の合成

100 ミリリットル丸底フラスコ中でジフェニルアミン 3.4 g (20 mmol)、中間体 E 4.8 g (10 mmol)、炭酸カリウム 3 g (30 mmol)、銅粉 0.06 g (1 mmol) 及びニトロベンゼン 100 ミリリットルを加え、210℃で 2 日間加熱攪拌した。反応後析出物を濾取してメタノールで洗浄後乾燥し、カラムクロマトグラフ (シリカゲル、ヘキサン/トルエン = 1/1) で精製し、黄色粉末 2.8 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (36) と同定された (収率 50%)。

【0112】

合成例 6 (化合物 (38))

化合物 (38) の合成

アルゴン気流下 100 ミリリットル四口フラスコに、マグネシウム 1.0 g (41 mmol)、THF 1 ミリリットル、ヨウ素の薄片を入れ、4-ブロモトリフェニルアミン 9.7 g (30 mmol) / THF 100 ミリリットルを室温で少しずつ滴下し、滴下終了後 60℃で 1 時間加熱攪拌し Grignard 試薬を調製した。

アルゴン気流下 300 ミリリットル四口フラスコに、中間体 E 4.8 g (10 mmol)、THF 50 ミリリットル、PdCl₂(PPh₃)₂ 0.28 g (0.4 mmol) 及び

$\text{AlH}(\text{i so-Bu})_2$ / 1.0 Mトルエン溶液 1.0 ミリリットル (1 mmol) を入れ、上記 Grignard 試薬を室温で滴下した後、昇温して一晚還流させた。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出物を濾取し、アセトンで洗浄した。得られた粗結晶をアセトン 100 ミリリットルで再結晶させ、黄色粉末 4.3 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (38) と同定された (収率 60%)。

【0113】

合成例 7 (化合物 (47))

化合物 (47) の合成

100 ミリリットル二口フラスコ中で、6-アミノクリセン 2.4 g (10 mmol) を塩化メチレン 20 ミリリットルに溶解し、無水酢酸 2.5 g (25 mmol) を加え、室温にて 1 時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。300 ミリリットル二口フラスコ中で、この化合物に、ヨードベンゼン 4.1 g (20 mmol)、炭酸カリウム 3 g (30 mmol)、銅粉 0.06 g (1 mmol) 及びニトロベンゼン 100 ミリリットルを加え、220℃で 2 日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール 10 ミリリットルと水酸化カリウム 30 g / 水 100 ミリリットルを加え、110℃で一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル / 水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。

300 ミリリットル二口フラスコ中で、得られた粗結晶と 4,4'-ジヨードビフェニル 2 g (5 mmol)、炭酸カリウム 3 g (30 mmol)、銅粉 0.06 g (1 mmol) 及びニトロベンゼン 100 ミリリットルを加え、230℃で 2 日間加熱攪拌した。反応後析出物を濾取してメタノールで洗浄後乾燥し、カラムクロマトグラフ (シリカゲル、ヘキサン / トルエン = 1 / 3) で精製し、黄色粉末 0.8 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (47) と同定された (収率 30%)。

【0114】

実施例 35

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物 (58)、2,5-ビス (1-ナフチル) -1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂 (帝人化成: パンライト K-1300) を 5:2:2 の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚 100 nm の発光層を得た。その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム 3 重量%の割合で混合した合金で膜厚 150 nm の電極を形成して有機 EL 素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 130 (cd/m^2)、最高輝度 14000 (cd/m^2)、発光効率 1.2 (lm/W) の黄橙色発光が得られた。

【0115】

実施例 36

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物 (71) を真空蒸着して膜厚 100 nm の発光層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム 3 重量%の割合で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して有機 EL 素子を得た。発光層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度が室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 120 (cd/m^2)、最高輝度 1800 (cd/m^2)、発光効率 0.3 (lm/W) の橙色発光が得られた。

【0116】

実施例 37

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、発光材料として上記化合物 (71) を真空蒸着して膜厚 50 nm の発光層を形成した。次いで、上記化合物 (Alq) を真空蒸着して膜厚 10 nm の電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム 3 重量%の割合で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して有機 EL 素子を得た。発光層および電子注入層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度約 200 (cd/m^2)、最高輝度 12000 (cd/m^2)、発光効率 1.0 (lm/W) の橙色発光が得られた。

【0117】

実施例38～46

洗浄したITO電極付きガラス板上に、第3表に示す発光材料を真空蒸着して膜厚80nmの発光層を得た。さらに、電子注入材料として上記化合物(Alq)を真空蒸着して膜厚20nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムをリチウム3重量%の割合で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を第3表に示す。また本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度5000(cd/m^2)以上の高輝度特性を有していた。

【0118】

【表3】

第 3 表

実 施 例 No.	発光材料の種類	発 光 効 率 (lm/W)	半 減 寿 命 (時間)
38	(59)	1.2	1400
39	(60)	1.4	1600
40	(61)	0.7	1700
41	(62)	0.8	850
42	(65)	0.4	1200
43	(67)	0.6	1700
44	(70)	1.6	2400
45	(72)	1.2	1600
46	(74)	0.5	1200

【0119】

実施例47

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として上記化合物(TPD74)を膜厚60nmに真空蒸着した。次に、正孔輸送材として下記化合物(NPD)を膜厚20nmに真空蒸着した。

【0120】

次に、発光材料として4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)および上記化合物(58)を、化合物(58)の割合が5重量%、膜厚40nmとなるように同時蒸着した。尚、化合物(58)は蛍光性のドーパントとして機能する。次に、電荷注入材として上記化合物(Alq)を膜厚20nmで蒸着し、さらにLiFを膜厚0.5nmで蒸着後アルミニウムを膜厚100nm蒸着し電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で黄色発光輝度600(cd/m^2)と高輝度であった。さらに初期発光輝度400(cd/m^2)で、定電流駆動したところ半減寿命は2800時間と長寿命であった。

【0121】

実施例48

発光材料として上記化合物(Alq)およびドーパントとして上記化合物(61)を、化合物(61)の割合が5重量%となるように同時蒸着して発光層を形成したことを除き、実施例47と同様にして有機EL素子を作製した。この素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度240(cd/m^2)の赤色発光が得られ。さらに初期発光輝度400(cd/m^2)で、定電流駆動したところ半減寿命は3200時間と長寿命であった。

【0122】

比較例5

発光材料として上記化合物(比較例1)を使用したことを除き、実施例35と同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 60 (cd/m^2)、発光効率 0.34 (lm/W) と十分な性能が得られなかった。また、発光色は青色であった。

【0123】

比較例 6

発光材料として上記化合物（比較例 2）を使用したことを除き、実施例 37 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 200 (cd/m^2)、発光効率 1.2 (lm/W) であったが、初期発光輝度 400 (cd/m^2) で定電流駆動したところ半減寿命は 600 時間と寿命が短かった。また、発光色は青色であった。

10

【0124】

比較例 7

発光材料の上記化合物（58）の代わりに、上記化合物（比較例 1）を使用したことを除き、実施例 47 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた素子の発光特性は、直流電圧 5 V の印加電圧で発光輝度 200 (cd/m^2) であったが、初期発光輝度 400 (cd/m^2) で定電流駆動したところ半減寿命は 700 時間と寿命が短く、発光色は青色であった。

【0125】

合成例 8（化合物（58））

中間体 F（5, 11-ジブロモナフタセン）の合成

20

2 リットル丸底フラスコに、5, 12-ナフタセンキノン 50 g (0.19 mmol)、塩化第二錫 108 g (0.57 mmol)、酢酸 500 ミリリットル、濃塩酸 200 ミリリットルを入れ、2 時間加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取し、水洗浄した後、減圧乾燥機にて一晩乾燥し、粗結晶 48 g を得た。

アルゴン気流下 2 リットル四口フラスコに、得られた粗結晶、トリフェニルフォスフィン 50 g (0.19 mmol)、DMF 300 ミリリットルを入れ、臭素 64 g (0.4 mmol) / DMF 200 ミリリットルを室温で少しずつ滴下し反応させた。滴下終了後、200 °C で一晩加熱攪拌した。反応終了後、減圧蒸留で DMF を留去し、残さに水 200 ミリリットルを加えた。有機層をトルエン抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、オイル状の化合物を得た。カラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン／トルエン＝1／1）で精製し、黄色粉末 30 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、中間体 F と同定された（収率 40 %）。

30

【0126】

化合物（58）の合成

100 ミリリットル二口フラスコ中で、4-アミノスチルベン 2 g (10 mmol) を塩化メチレン 20 ミリリットルに溶解し、無水酢酸 2.5 g (25 mmol) を加え、室温にて 1 時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。300 ミリリットル二口フラスコ中で、この化合物に、ヨードベンゼン 4.1 g (20 mmol)、炭酸カリウム 3 g (30 mmol)、銅粉 0.06 g (1 mmol) 及びニトロベンゼン 100 ミリリットルを加え、220 °C で 2 日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール 10 ミリリットルと水酸化カリウム 30 g / 水 100 ミリリットルを加え、110 °C で一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル／水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。

40

アルゴン気流下 100 ミリリットル二口フラスコ中で、得られた粗結晶、中間体 F 1.9 g (5 mmol)、t BuOK 1.3 g (12 mmol)、PdCl₂(PPh₃)₂ 40 mg (5 mmol %) 及びキシレン 30 ミリリットルを混合し、130 °C で一晩攪拌し反応させた。反応終了後、析出晶を濾取し、メタノールで洗浄した。カラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン／トルエン＝1／1）で精製し、黄色粉末 0.9 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物（58）と同定された（収率 25 %）。

50

【0127】

合成例9 (化合物(59))

化合物(59)の合成

アルゴン気流下300ミリリットル四口フラスコに、4-ヒドロキシスチルベン2g (10mmol)、トリフェニルフォスフィン5.2g (20mmol)、DMF50ミリリットルを入れ、ヨウ素5g (20mmol)/DMF50ミリリットルを室温で少しずつ滴下し反応させた。滴下終了後、200℃で一晩攪拌した。反応終了後、減圧蒸留でDMFを留去し、残さに水200ミリリットルを加えた。有機層をトルエンで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、オイル状の化合物を得た。カラムクロマトグラフ(シリカゲル、ヘキサン/トルエン=1/1)で精製し、黄色粉末2.5gを得た。

10

別途、100ミリリットル二口フラスコ中で、4-アミノスチルベン2g (10mmol)を塩化メチレン20ミリリットルに溶解し、無水酢酸2.5g (25mmol)を加え、室温にて1時間反応させた。その後、反応溶媒を留去してオイル状の化合物を得た。

300ミリリットル二口フラスコ中で、この化合物に、上記黄色粉末2.5g、炭酸カリウム3g (30mmol)、銅粉0.06g (1mmol)及びニトロベンゼン100ミリリットルを加え、220℃で2日間加熱攪拌した。その後、溶媒を留去し得られた残さに、ジエチレングリコール10ミリリットルと水酸化カリウム30g/水100ミリリットルを加え、110℃で一晩反応させた。反応終了後、酢酸エチル/水を加えて分液し、溶媒留去後、粗結晶を得た。

20

300ミリリットル二口フラスコ中で、上記粗結晶、中間体F2.4g (5mmol)、tBuOK1.3g (12mmol)、PdCl₂(PPh₃)₂40mg (5mol%)及びキシレン30ミリリットルを混合し、130℃で一晩攪拌し反応させた。反応終了後、析出晶を濾取し、メタノールで洗浄、乾燥した。カラムクロマトグラフ(シリカゲル、ヘキサン/トルエン=1/1)で精製し、黄色粉末0.2gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(59)と同定された(収率5%)。

【0128】

合成例10 (化合物(61))

化合物(61)の合成

アルゴン気流下300ミリリットル四口フラスコに、4-ブロモトリフェニルアミン9.7g (30mmol)、トルエン50ミリリットル及びジエチルエーテル50ミリリットルを入れ、氷水で冷却し、n-ブチルリチウム/ヘキサン22ミリリットル(1.52mol/リットル、33mmol)/THF100ミリリットルを室温で少しずつ滴下し反応させた。滴下終了後、同温で一晩攪拌した。反応終了後、水50ミリリットルを加え、有機層をジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、オイル状の化合物7.4gを得た。

30

300ミリリットル四口フラスコに、上記化合物、ヨウ化カリウム6.6g (40mmol)及び酢酸100ミリリットルを入れ、一時間加熱還流させた。反応終了後、室温まで冷却して析出晶を濾取した。得られた結晶を水とアセトンで洗浄して橙色固体2.7gを得た。この橙色固体は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(61)と同定された(収率35%)。

40

【0129】

合成例11 (化合物(62))

中間体G(5, 11-ジヨードナフタセン)の合成

500ミリリットル丸底フラスコに、ナフタセン50g (0.22mmol)、テトラクロロエタン200ミリリットルを入れ、ヨウ素/四塩化炭素160g (0.64mol/200ミリリットル)を室温で少しずつ滴下し反応させた。反応液を5時間加熱攪拌した後、析出した結晶を濾取し、メタノール500ミリリットルで洗浄した。得られた粗結晶をトルエン200ミリリットルで再結晶させ、中間体G34gを得た(収率4

50

0%)。

【0130】

化合物(62)の合成

アルゴン気流下100ミリリットル四口フラスコに、マグネシウム1.0g(41mmol)、THF1ミリリットル、ヨウ素の薄片を入れ、4-ブロモトリフェニルアミン9.7g(30mmol)/THF100ミリリットルを室温で少しずつ滴下し、滴下終了後60℃で1時間加熱攪拌しGrignard試薬を調製した。

アルゴン気流下300ミリリットル四口フラスコに、中間体G4.8g(10mmol)、THF50ミリリットル、PdCl₂(PPh₃)₂0.28g(0.4mmol)及びAlH(iso-Bu)₂/1.0Mトルエン溶液1.0ミリリットル(1mmol)を入れ、上記Grignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晚還流させた。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出物を濾取し、アセトンで洗浄した。得られた粗結晶をアセトン100ミリリットルで再結晶させ、黄色粉末3.6gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(62)と同定された(収率50%)。

【0131】

実施例49

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として上記化合物(TPD74)を膜厚60nmに真空蒸着した。次に、正孔輸送材として上記化合物(NPD)を膜厚20nmに真空蒸着した。

次に、発光材料として上記化合物(Alq)およびドーパントとして上記化合物(75)を、化合物(75)の割合が2重量%、膜厚40nmとなるように同時蒸着した。次に、電子注入材として上記化合物(Alq)を膜厚20nmで蒸着し、さらにLiFを膜厚0.5nmで蒸着後アルミニウムを膜厚100nm蒸着し電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧8Vの印加電圧で発光輝度500(cd/m²)と高輝度で、橙色発光であった。さらに初期発光輝度500(cd/m²)で、定電流駆動したところ半減寿命は2000時間を越え特に長寿命であった。

【0132】

実施例50

ドーパントとして上記化合物(75)に代えて上記化合物(86)を添加したことを除き、実施例49と同様にして有機EL素子を作製した。この素子について、初期発光輝度500(cd/m²)で、定電流駆動したところ半減寿命は2000時間と長寿命であった。発光色は朱色であった。

【0133】

実施例51

ドーパントとして上記化合物(75)に代えて上記化合物(82)を添加したことを除き、実施例49と同様にして有機EL素子を作製した。この素子について、初期発光輝度500(cd/m²)で、定電流駆動したところ半減寿命は2800時間以上と長寿命であった。発光色は赤色であった。

【0134】

合成例12(化合物(75))

化合物(75)の合成

アルゴン気流下200ミリリットル三口フラスコ中で、6,12-ジブロモナフタセン(40577-78-4)2.16g(5.6mmol)、Pd(OAc)₂0.06g(0.3mmol)、P(tBu)₃0.23g(1.1mmol)、NaOtBu1.51g(15.7mmol)、Ph₂NH1.89g(11.2mmol)及びトルエン25mlを加え、120℃で7時間加熱攪拌し反応させた。反応終了後放冷し、赤色結晶を濾取した後、トルエンと水で洗浄、減圧乾燥して赤色粉末3.02gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(75)と同定された(収率96%)。

10

20

30

40

50

NMR (CDC13, TMS)において、6.8～7.0 (m、2H)、7.0～7.4 (m、10H)、7.8～7.9 (m、1H)、8.0～8.1 (m、1H)、8.85 (s、1H)であった。

【0135】

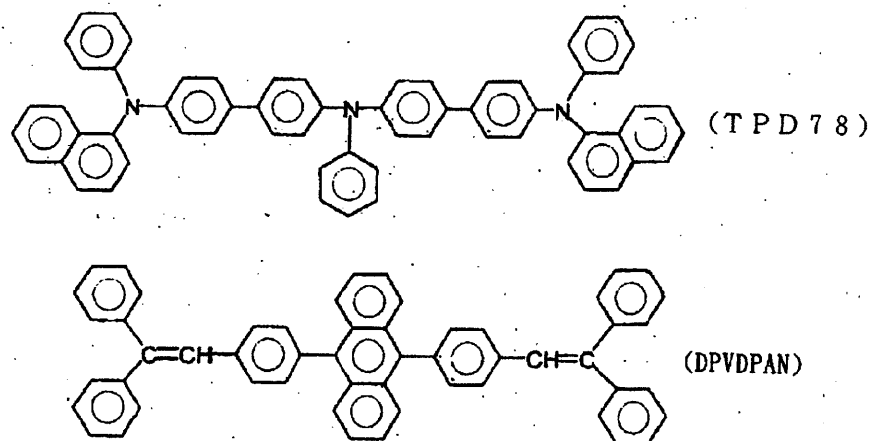
実施例52

25mm×75mm×1.1mmの大きさのガラス基板上に、膜厚100nmインジウム・スズ酸化物膜の透明性アノードを設け、紫外線とオゾンを併用して10分間洗浄した。

このガラス基板を真空蒸着装置（日本真空技術（株））を入れ、約 10^{-4} Paに減圧した。その後、上記TPD74を、蒸着速度0.2nm/秒で60nmの厚さに蒸着した。

次に、下記構造のDPVDPAN及び発光材料として上記化合物（100）を同時蒸着して40nmの厚さの発光層を形成した。この時のDPVDPANの蒸着速度は0.4nm/秒、化合物（100）の蒸着速度は0.01nm/秒であった。さらに、上記Alqを蒸着速度0.2nm/秒で蒸着し、最後にアルミニウムとリチウムとを同時蒸着することにより、陰極を150nmの厚さで形成して有機EL素子を得た。この時の、アルミニウムの蒸着速度は1nm/秒であり、リチウムの蒸着速度は0.004nm/秒であった。

【化62】



得られた有機EL素子について性能を評価した。第4表に示す電圧における発光輝度を測定し、発光効率を算出し、発光色を観察した。さらに、窒素気流下で初期発光輝度500 (cd/m²)で定電流駆動し、発光輝度250 (cd/m²)となる半減寿命を測定した。これらの結果を第4表に示す。

【0136】

実施例53～62

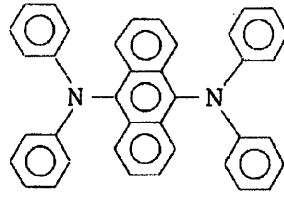
実施例52において、化合物（100）の代わりに、発光材料として第4表に示した化合物を使用した以外は同様にして有機EL素子を作製し、評価した。それらの結果を第4表に示す。

【0137】

比較例8

実施例52において、化合物（100）の代わりに、発光材料として下記ジアミン化合物

【化 6 3】



を使用した以外は同様にして有機EL素子を作製し、評価した。それらの結果を第4表に示す。

【0138】

【表4】

第 4 表

		電 圧 (V)	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (lm/W)	半減寿命 (時間)	発光色
実 施 例	52	6.0	120	4.50	1800	緑
	53	6.0	240	3.90	2000	青緑
	54	6.0	130	4.60	1700	緑
	55	6.0	210	4.90	2500	緑
	56	7.0	230	4.00	1500	黄緑
	57	6.0	120	2.90	2100	青
	58	6.0	180	3.40	1800	青緑
	59	5.5	220	4.62	1700	青
	60	5.5	420	3.10	2200	青緑
	61	5.5	180	4.25	3100	青
	62	5.0	240	4.90	3200	青緑
比較例8		6.0	150	3.70	1200	緑

【0139】

第4表に示したように、本発明の一般式〔9〕及び〔10〕の化合物を発光材料又は正孔輸送材料として使用した実施例52～62の有機EL素子は、上記比較例8のジアミン化合物を使用した有機EL素子に比べ発光輝度、発光効率及び寿命共に優れていた。

【0140】

合成例13（化合物（100））

中間体Hの合成

アルゴン気流下、冷却管付き1リットル三口フラスコ中に、4-ブロモフタル酸無水物22.7g（0.1mol）、炭酸ナトリウム42.4g（0.4mol）、水300ミリリットルを加え、60℃まで加熱し溶解させた。溶解後室温まで冷却し、フェニルボロン酸18.3g（0.15mol）と酢酸パラジウム0.7g（3mol%）を加え、室温で一晩攪拌した。反応終了後、水を加えて析出物を溶解させ、触媒を濾過にて除去後濃塩酸にて酸析し、析出物を濾取水洗した。得られた結晶を酢酸エチルに溶解させ、有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、目的とする中間体H23.7g（収率98%）を得た。

【0141】

中間体Iの合成

冷却管付き500ミリリットルナスフラスコ中に、中間体H23.7g（98mmol）と無水酢酸200ミリリットルを加え、80℃にて3時間攪拌した。反応終了後、過剰な無水酢酸を留去し、目的とする中間体I22g（収率10%）を得た。

中間体Jの合成

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、ビフェニル7.7g（50mmol）、無水塩化アルミニウム13.4g（0.1mol）、1,2-ジク

クロロエタン 200 ミリリットルを加え、0℃まで冷却した。次に中間体 I 22 g (98 mmol) を徐々に添加し、40℃にて2時間攪拌した。反応終了後に氷水を加え、クロロホルムで分液抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、目的とする中間体 J 19.0 g (収率 100%) を得た。

【0142】

中間体 K の合成

冷却管付き 500 ミリリットルナスフラスコ中に、ポリリン酸 200 ミリリットルを入れ、150℃に加熱した。次に、中間体 J 19 g (50 mmol) を少量ずつ添加し、同温にて3時間攪拌した。反応終了後に氷水を加え、クロロホルムで分液抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。得られた粗結晶を、カラムクロマトグラフ (シリカゲル、クロロホルム/メタノール=99/1) で精製し、目的とする中間体 K 19 g (収率 55%) を得た。

10

中間体 L の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 500 ミリリットルナスフラスコ中に、中間体 K 19.0 g (28 mmol)、塩化スズ 0.19 g (1 mmol)、酢酸 100 ミリリットル、濃塩酸 50 ミリリットルを加え、2時間加熱還流した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、水で洗浄し目的とする中間体 L 19 g (収率 100%) を得た。

【0143】

中間体 M の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 500 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 L 19.0 g (28 mmol)、トリフェニルホスフィン 16 g (60 mmol)、DMF 200 ミリリットルを加えた。続いて、臭素 9.6 g (60 mmol) / DMF 50 ミリリットルを徐々に滴下した後、200℃で8時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、水、メタノールで洗浄し目的とする中間体 M 6.7 g (収率 50%) を得た。

20

化合物 (100) の合成

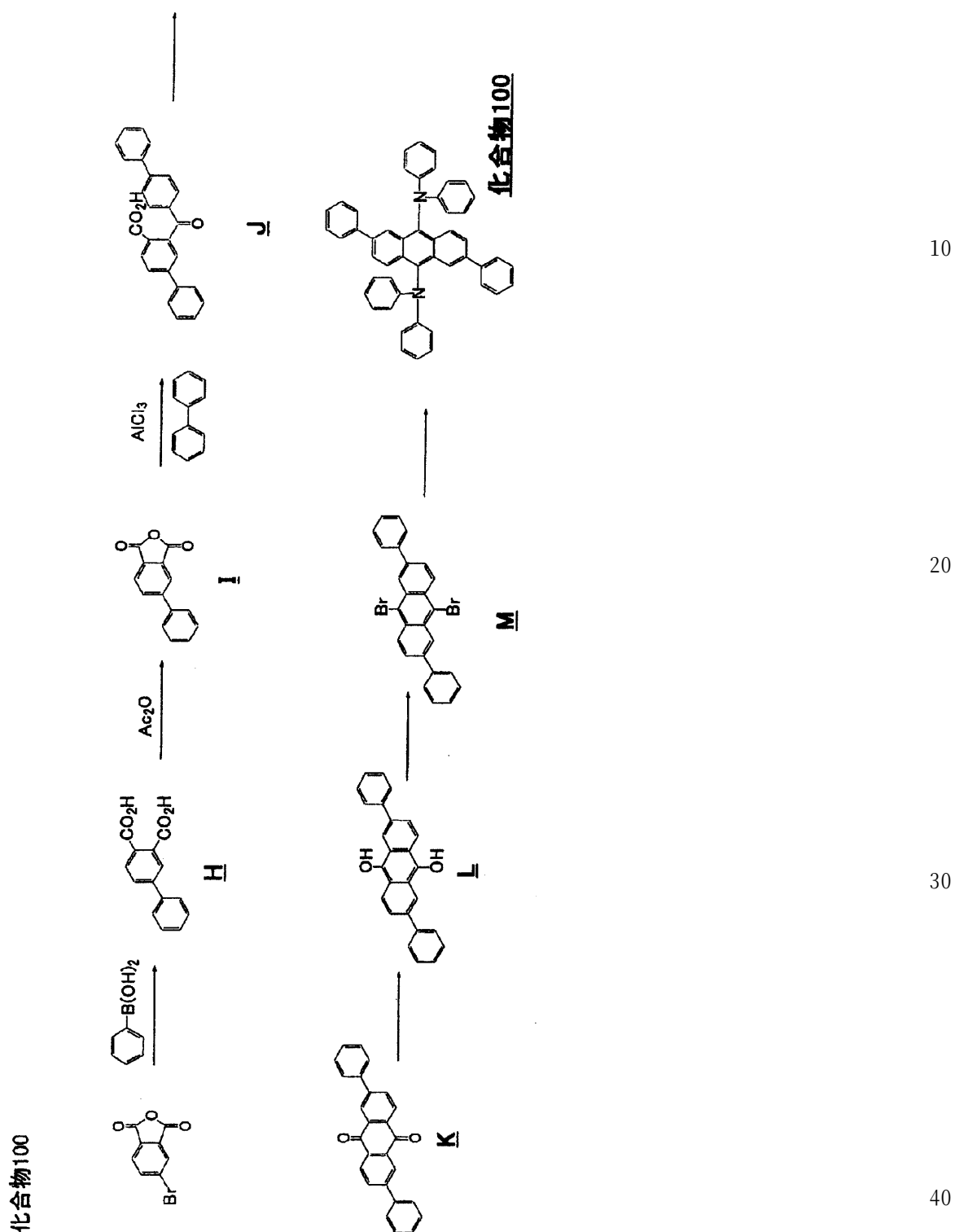
アルゴン気流下、冷却管付き 200 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 M 4.9 g (10 mmol)、ジフェニルアミン 5.1 g (30 mmol)、トリス (ジベンジリデシアセトン) ジバラジウム 0.14 g (1.5 mol%)、トリ-*o*-トルイルホスフィン 0.91 g (3 mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 2.9 g (30 mmol)、乾燥トルエン 50 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4.0 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (100) と同定された (収率 60%)。

30

【0144】

上記中間体の構造式及び化合物 (100) の反応経路を以下に示す。

【化 6 4】



【0145】

合成例14（化合物（101））

中間体Nの合成

アルゴン気流下で、冷却管付き500ミリリットルナスフラスコ中に、2,6-ジヒドロキシアントラキノン12g（50mmol）、沃化メチル 42.5g（0.3mol）、水酸化カリウム17g（0.3mol）、DMSO200ミリリットルを加え、室温で2時間攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し目的とする中間体N10.7g（収率80%）を得た。

50

中間体 O の合成

アルゴン気流下で、500ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 N 10.7 (40 mmol)、乾燥 THF 200ミリリットルを加え、-40℃に冷却後、1.5M フェニルリチウム／ヘキサン溶液 53ミリリットル (80 mmol) を徐々に滴下した。滴下終了後、室温にて一晩攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100ミリリットルに続きアセトン 100ミリリットルにて洗浄した。得られたジオール体粗結晶はそれ以上精製せず、次の反応に用いた。

冷却管付き 500ミリリットルナスフラスコ中に、上記粗結晶、57% 沃化水素水 100ミリリットル、酢酸 200ミリリットルを加え、3時間加熱還流した。室温まで冷却後、少量の次亜リン酸を加え、過剰な沃化水素をクエンチした。析出した結晶を濾取し、水 100ミリリットル、メタノール 100ミリリットル、アセトン 100ミリリットルの順番で洗浄し目的とする中間体 O 10.1 g (収率 70%) を得た。・

10

【0146】

中間体 P の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 500ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 O 10.1 g (28 mmol)、トリフェニルホスフィン 7.9 g (30 mmol)、DMF 200ミリリットルを加えた。続いて、臭素 4.8 g (30 mmol)／DMF 50ミリリットルを徐々に滴下した後、200℃で8時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出物を濾取し、水、メタノールで洗浄し目的とする中間体 P 8.2 g (収率 60%) を得た。

20

化合物 (101) の合成

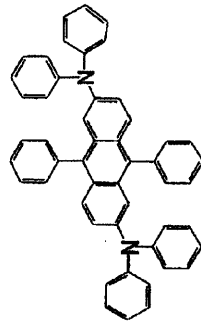
アルゴン気流下、冷却管付き 200ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 P 4.9 g (30 mmol)、ジフェニルアミン 5.1 g (30 mmol)、トリス (ジベンジリデシアセトン) ジバラジウム 0.14 g (1.5 mmol)、トリ-*o*-トルイルホスフィン 0.91 g (3 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム 2.9 g (30 mmol)、乾燥トルエン 50ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4.0 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (101) と同定された (収率 6%)。

30

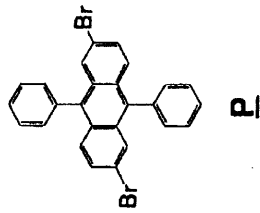
【0147】

上記中間体の構造式及び化合物 (101) の反応経路を以下に示す。

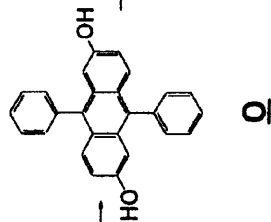
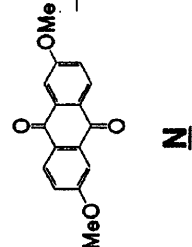
【化 6 5】

化合物101

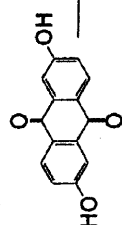
10

**P**

20

**Q****N**

30



化合物101

40

【0148】

合成例 15 (化合物 (102))

中間体 Q の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、2-ブロモビフェニル 11.7 g (50 mmol)、アニリン 19 g (0.2 mol)、トリス (ジベンジリデシアセトン) ジバラジウム 0.69 g (1.5 mmol)、トリ-*o*-トルイルホスフィン 0.46 g (3 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム 7.2 g (75 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100 °C にて一晩加熱攪拌した。反応終了

50

後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄して得られた粗結晶を酢酸エチル50ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体Q9.8g（収率80%）を得た。

化合物（102）の合成

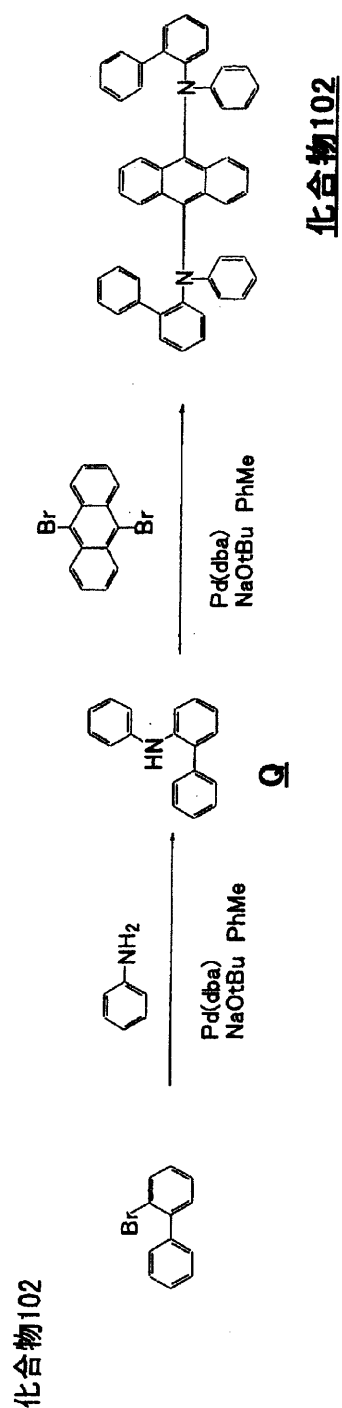
アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フラスコ中に、9,10-ジブromoアントラセン2.4g（10mmol）、中間体Q7.4g（30mmol）、トリス（ジベンジリデシアセトン）ジバラジウム0.14g（1.5mol%）、トリ-*o*-トルイルホスフィン0.91g（3mol%）、*t*-ブトキシナトリウム2.9g（30mmol）、乾燥トルエン50ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末4.3gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（102）と同定された（収率65%）。

10

【0149】

上記中間体の構造式及び化合物（102）の反応経路を以下に示す。

【化 6 6】



10

20

30

40

50

【0150】

合成例 16 (化合物 (103))

中間体 R の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 1 リットル三口フラスコ中に、3-フェニルフェノール 34 g (0.2 mol)、トリフェニルホスフィン 58 g (0.22 mol)、DMF 300 ミリリットルを加えた。続いて、臭素 35 g (0.22 mol) / DMF 100 ミリリットルを徐々に滴下した後、200℃で 8 時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出物を濾取し、水、メタノールで洗浄し目的とする中間体 R 37 g (収率 80%) を得た。

中間体 S の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、アニリン 19 g (

0.2 mmol)、トリス(ジベンジリデシアセトン)ジバラジウム 0.69 g (1.5 mmol)、トリ-*o*-トルイルホスフィン 0.46 g (3 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム 7.2 g (75 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100 °C にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄して得られた粗結晶を酢酸エチル 50 ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体 Q 9.8 g (収率 80%) を得た。

化合物 (103) の合成

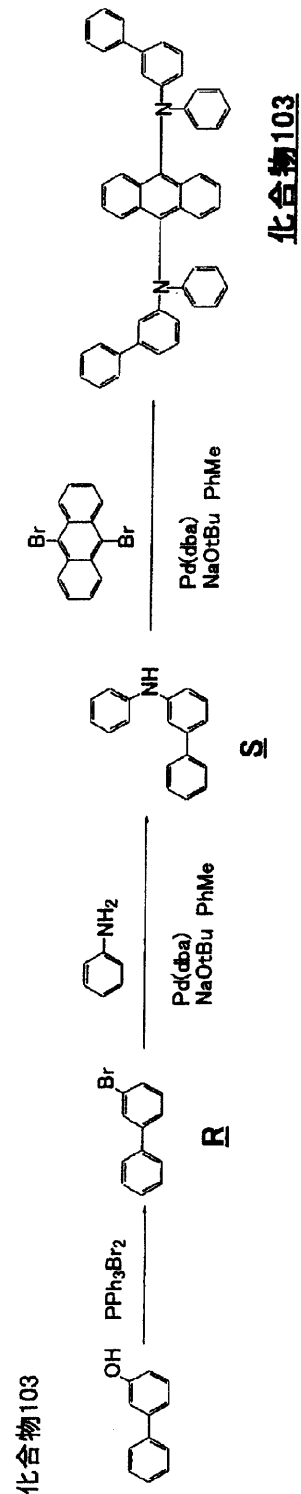
アルゴン気流下、冷却管付き 200 ミリリットル三口フラスコ中に、9,10-ジブromoアントラセン 2.4 g (10 mmol)、中間体 S 7.4 g (30 mmol)、トリス(ジベンジリデシアセトン)ジバラジウム 0.14 g (1.5 mmol)、トリ-*o*-トルイルホスフィン 0.91 g (3 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム 2.9 g (30 mmol)、乾燥トルエン 50 ミリリットルを加えた後、100 °C にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4.2 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (103) と同定された (収率 70%)。

10

【0151】

上記中間体の構造式及び化合物 (103) の反応経路を以下に示す。

【化 6 7】



10

20

30

40

【0152】

合成例 17 (化合物 (104))

中間体 T の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、4-ブロモビフェニル 23 g (0.1 mol)、アミノスチルベン 9.8 g (50 mmol)、トリス(ジベンジリデシアセトン)ジパラジウム 0.69 g (1.5 mmol)、トリ-*o*-トルイルホスフィン 0.46 g (3 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム 7.2 g (75 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄して得られた

50

粗結晶を酢酸エチル 50 ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体 T 13.9 g (収率 80%) を得た。

化合物 (104) の合成

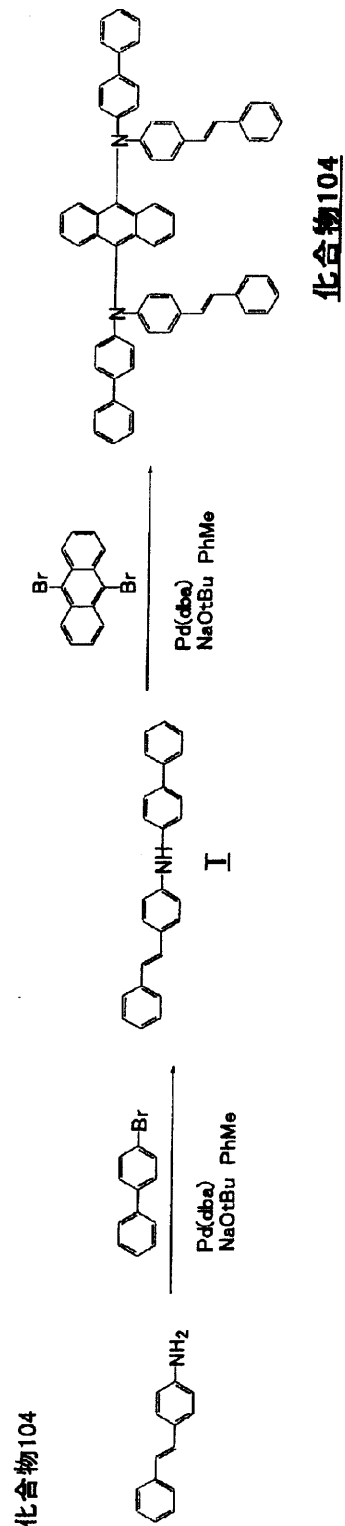
アルゴン気流下、冷却管付き 200 ミリリットル三口フラスコ中に、9, 10-ジブromoアントラセン 2.4 g (10 mmol)、中間体 T 7.4 g (30 mmol)、トリス(ジベンジリデシアセトン)ジバラジウム 0.14 g (1.5 mol%), トリーオートルイルホスフィン 0.91 g (3 mol%), t-ブトキシナトリウム 2.9 g (30 mmol)、乾燥トルエン 50 ミリリットルを加えた後、100 °C にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4.5 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (104) と同定された (収率 70%)。

10

【0153】

上記中間体の構造式及び化合物 (104) の反応経路を以下に示す。

【化 6 8】



10

20

30

40

【0154】

合成例18（化合物（121））

中間体Uの合成

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、トリフェニルアミン25g（0.1mol）、N-ブロモスクシンイミド18g（0.1mol）、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.82g（5mol%）、DMF200ミリリットルを加え、110℃で4時間加熱撹拌した。反応終了後、不純物をろ別し、ろ液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。得られた粗結晶を、カラムクロマトグラフ（シリカゲ

50

ル、塩化メチレン)で精製し、目的とする中間体U 19 g (収率60%)を得た。

中間体Vの合成

アルゴン気流下、冷却管付き1リットル三口フラスコ中に、マグネシウム 1.6 g (66 mmol)、ヨウ素の小片、THF 100ミリリットルを入れ、室温で30分間攪拌後、中間体U 19 g (60 mmol) / THF 300ミリリットル溶液を滴下した。滴下終了後、60℃で1時間加熱攪拌しGrignard試薬を調製した。

アルゴン気流下、冷却管付き1リットル三口フラスコ中に、1,3ジブロモベンゼン 4.2 g (0.18 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 2.1 (5 mmol%)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド / トルエン溶液 6ミリリットル (1 M, 6 mmol)、THF 200ミリリットルを加えた。ここに上記Grignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、アセトンで洗浄し目的とする中間体V 14 g (収率60%)を得た。

10

【0155】

化合物(121)の合成

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、マグネシウム 0.8 g (33 mmol)、ヨウ素の小片、THF 50ミリリットルを入れ、室温で30分間攪拌後、中間体V 12 g (30 mmol) / THF 100ミリリットル溶液を滴下した。滴下終了後、60℃で1時間攪拌しGrignard試薬を調製した。

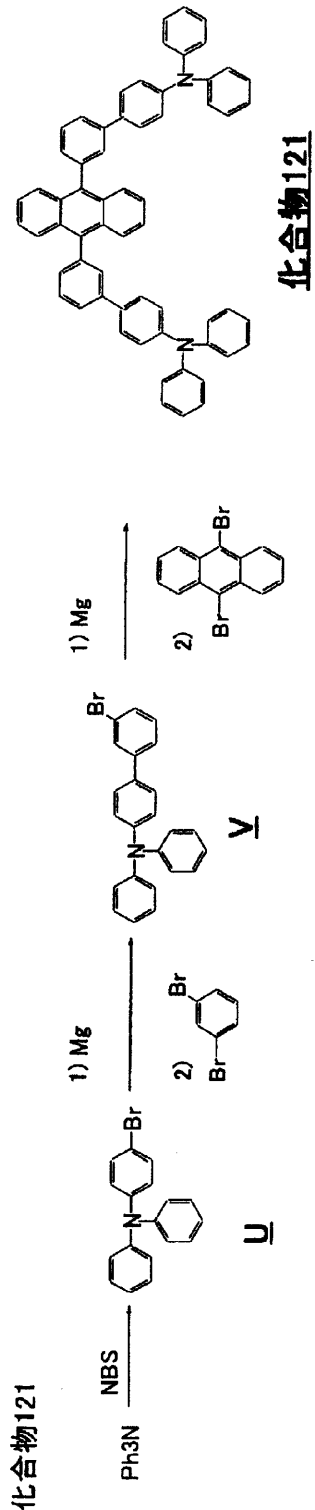
アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、9,10-ジブromoアントラセン 3.4 g (10 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.4 g (5 mmol%)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド / トルエン溶液 1ミリリットル (1 M, 1 mmol)、THF 100ミリリットルを加えた。ここに上記Grignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、メタノール 50ミリリットル、アセトン 50ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末 4.1 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(121)と同定された(収率50%)。

20

【0156】

上記中間体の構造式及び化合物(121)の反応経路を以下に示す。

【化 6 9】



10

20

30

40

【0157】

合成例 19 (化合物 (122))

中間体Wの合成

アルゴン気流下、冷却管付き300リットル三口フラスコ中に、1,3-ジブロモベンゼン19g (80mmol)、ジフェニルアミン6.5g (20mmol)、トリス(ジベンジリデシアセトン)ジバラジウム0.27g (1.5mol%)、トリ-*o*-トルイルホスフィン0.18g (3mol%)、*t*-ブトキシナトリウム2.9g (30mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反

50

応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、得られた粗結晶を酢酸エチル50ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体W4.9g（収率75%）を得た。

化合物（122）の合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、マグネシウム0.5g（20mmol）、ヨウ素の小片、THF50ミリリットルを入れ、室温で30分間攪拌後、中間体W4.9g（15mmol）／THF100ミリリットル溶液を滴下した。滴下終了後、60℃で1時間攪拌しGrignard試薬を調製した。

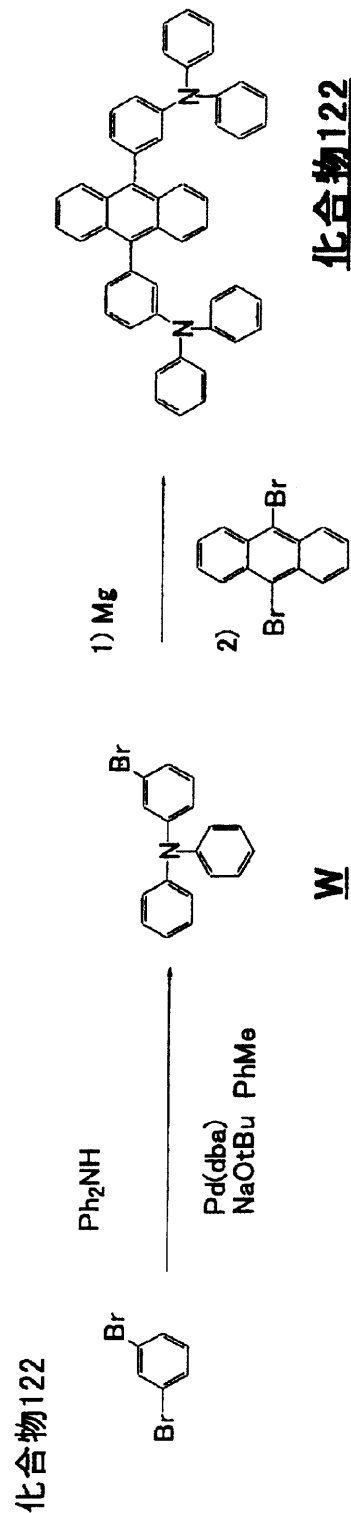
アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、9-10ジブromoアントラセン1.7g（5mmol）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム0.2g（5mol%）、ジイソブチルアルミニウムヒドリド／トルエン溶液0.5ミリリットル（1M, 0.5mmol）、THF100ミリリットルを加えた。ここに上記Grignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、メタノール50ミリリットル、アセトン50ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末1.7gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（122）と同定された（収率50%）。

10

【0158】

上記中間体の構造式及び化合物（122）の反応経路を以下に示す。

【化 7 0】



10

20

30

40

【0159】

合成例 20 (化合物 (123))

中間体 X の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 300 リットル三口フラスコ中に、ブロモベンゼン 16 g (0.1 mol)、アミノスチルベン 9.8 g (50 mmol)、トリス (ジベンジリデシアセトン) ジバラジウム 0.69 g (1.5 mol%), トリー-*o*-トルイルホスフィン 0.46 g (3 mol%), *t*-ブトキシナトリウム 7.2 g (75 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100 °C にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、得られた粗結晶を

50

酢酸エチル

50ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体X 11 g（収率80％）を得た。

中間体Yの合成

アルゴン気流下、冷却管付き500リットル三口フラスコ中に、ブロモベンゼン38 g（0.16 mol）、中間体X 11 g（40 mmol）、トリス（ジベンジリデシアセトン）ジバラジウム0.55 g（1.5 mol %）、トリ-*o*-トルイルホスフィン0.37 g（3 mol %）、*t*-ブトキシナトリウム 5.8 g（60 mmol）、乾燥トルエン300ミリリットルを加えた後、120℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、得られた粗結晶を酢酸エチル50ミリリットルにて再結晶し、目的とする中間体Y 13 g（収率75％）を得た。

10

【0160】

化合物（123）の合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、マグネシウム0.97 g（40 mmol）、ヨウ素の薄片、THF 50ミリリットルを入れ、室温で30分間攪拌後、中間体Y 12 g（30 mmol）／THF 100ミリリットル溶液を滴下した。滴下終了後、60℃で1時間攪拌しGrignard試薬を調製した。

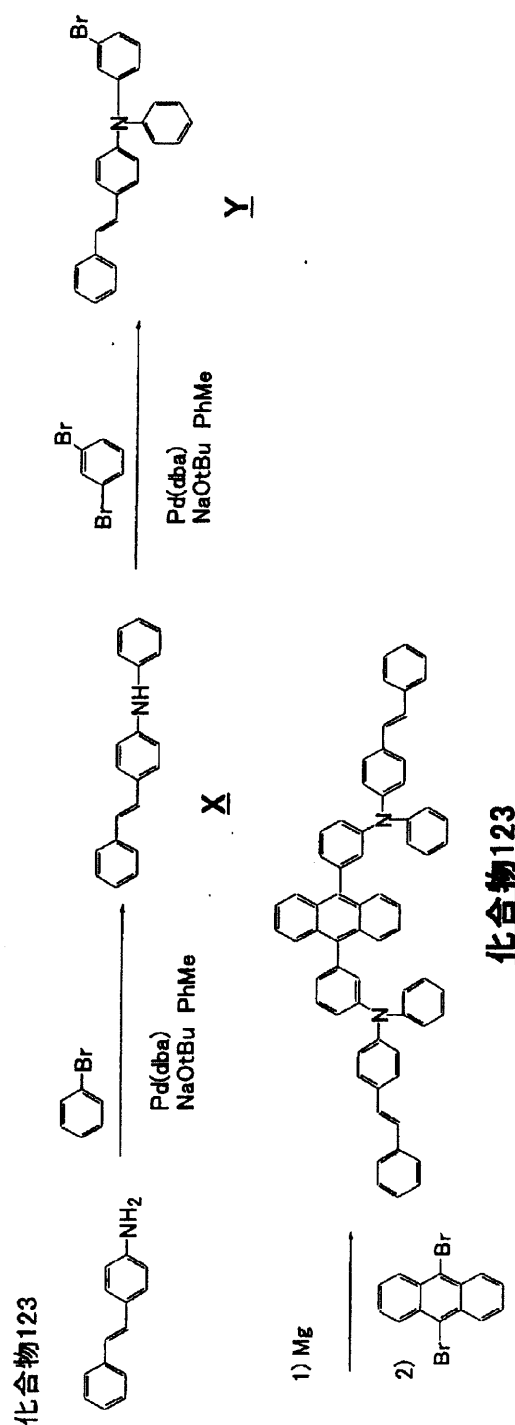
アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、9,10-ジブromoアントラセン3.4 g（10 mmol）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム0.4 g（5 mol %）、ジイソブチルアルミニウムヒドリド／トルエン溶液1ミリリットル（1M, 1 mmol）、THF 100ミリリットルを加えた。ここに上記Grignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、メタノール50ミリリットル、アセトン50ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末5.4 gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（122）と同定された（収率50％）。

20

【0161】

上記中間体の構造式及び化合物（123）の反応経路を以下に示す。

【化 7 1】



10

20

30

【0162】

40

合成例 21 (化合物 (124))

化合物 (124) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、10, 10'-ジブロモ-9, 9'-ビアンスリル 2.5 g (5 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.2 g (5 mol %)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド/トルエン溶液 0.5ミリリットル (1 M, 0.5 mmol)、THF 100ミリリットルを加えた。ここに合成例 (19) で調製した Grignard 試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出物を濾取し、メタノール 50ミリリットル、アセトン 50ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末 2.0 g を得た。この粉末は、NMR、IR 及び FD-MS の測定により、化合物 (124) と同定

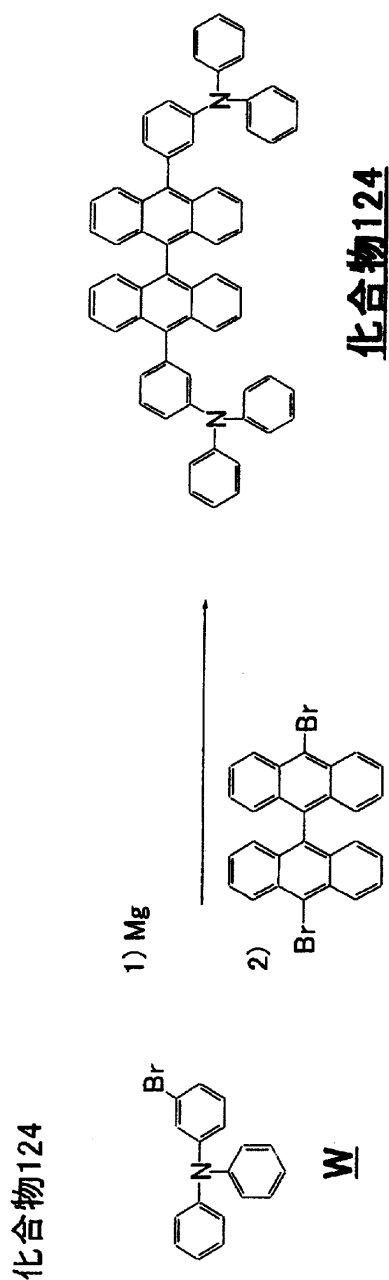
50

された（収率 60 %）。

【0163】

上記化合物（124）の反応経路を以下に示す。

【化72】



10

20

30

40

50

【0164】

合成例 22（化合物（125））

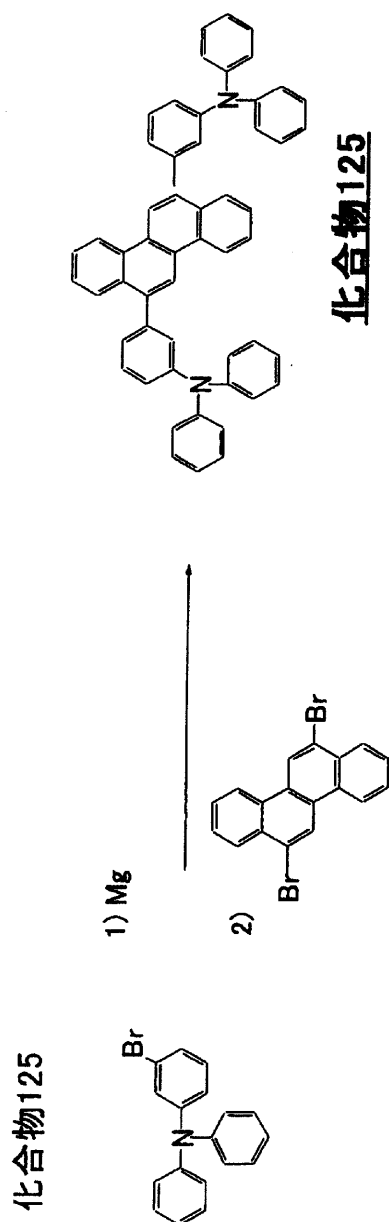
化合物（125）の合成

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、6,12ジプロモクリセン1.9g（5mmol）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム0.2g（5mol%）、ジイソブチルアルミニウムヒドライド／トルエン溶液0.5ミリリットル（1M, 0.5mmol）、THF100ミリリットルを加えた。ここに合成例（19）で調製したGrignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出晶を濾取し、メタノール50ミリリットル、アセトン50ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末2.1gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（125）と同定された（収率60%）。

【0165】

上記化合物（125）の反応経路を以下に示す。

【化73】



10

20

30

【0166】

合成例23（化合物（126））

化合物（126）の合成

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、5,12-ジブromoナフタセン1.9g（5mmol）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム0.2g（5mol%）、ジイソブチルアルミニウムヒドライド／トルエン溶液0.5ミリリットル（1M, 0.5mmol）、THF100ミリリットルを加えた。ここに合成例（19）で調製したGrignard試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出物を濾取し、メタノール50ミリリットル、アセトン50ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末2.1gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（126）と同定された（収率60%）。

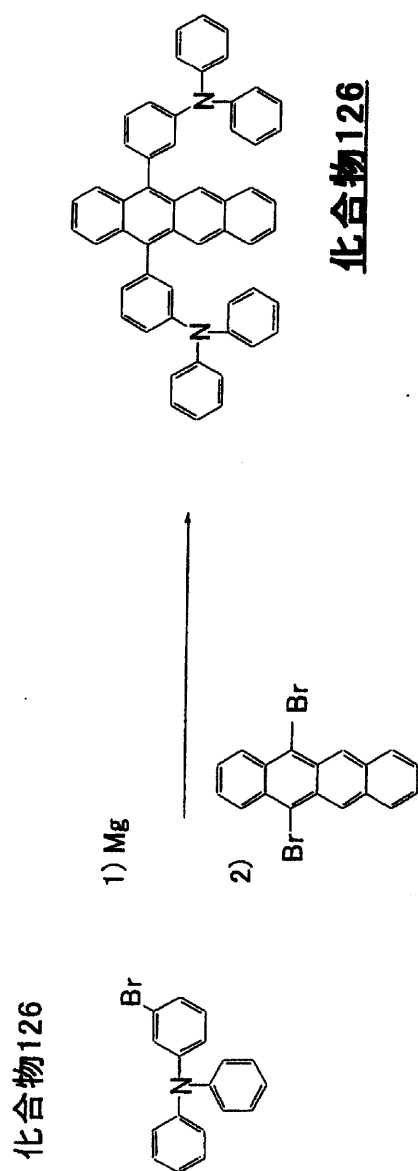
40

【0167】

上記化合物（126）の反応経路を以下に示す。

50

【化 7 4】



10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C 0 7 C 211/61

(72)発明者 池田 秀嗣

千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB03 CC04 CC24 DD53 DD59 DD68 DD69 DD71

DD78 FF14

4H006 AA03 AB92

专利名称(译)	用于有机电致发光元件的材料和使用该材料的有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2009024175A	公开(公告)日	2009-02-05
申请号	JP2008196470	申请日	2008-07-30
[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	細川地潮 舟橋正和 川村久幸 新井宏昌 古賀英俊 池田秀嗣		
发明人	細川 地潮 舟橋 正和 川村 久幸 新井 宏昌 古賀 英俊 池田 秀嗣		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07C211/61		
CPC分类号	C09B57/00 C09B1/00 C09B3/14 C09B3/78 C09B6/00 C09B23/148 C09B57/001 C09B57/008		
FI分类号	C09K11/06.625 C09K11/06.620 C09K11/06.635 H05B33/14.B H05B33/22.D C07C211/61 C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB03 3K107/CC04 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD71 3K107/DD78 3K107/FF14 4H006/AA03 4H006/AB92		
优先权	1998373921 1998-12-28 JP 1999140103 1999-05-20 JP 1999234652 1999-08-20 JP		
其他公开文献	JP4410291B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种具有高发光效率，长寿命和高耐热性的用于有机电致发光器件的材料以及使用该材料的有机电致发光器件。下式[4]表示的有机电致发光元件用材料。(式中，X1至X4为C6至C30亚芳基，Y1至Y4为具有-C=C-键的特定有机基团，且a至d为0。表示～2的整数。)[选择图]无

