

(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2009-33146

(P2009-33146A)

(43) 公開日 平成21年2月12日 (2009.2.12)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50	(2006.01)	H O 5 B 33/14	B	3 K 1 0 7
C O 7 C 15/28	(2006.01)	C O 7 C 15/28		4 H 0 0 6
C O 7 C 15/38	(2006.01)	C O 7 C 15/38		

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 68 頁)

(21) 出願番号	特願2008-168958 (P2008-168958)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成20年6月27日 (2008.6.27)		三菱化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2007-171107 (P2007-171107)		東京都港区芝4丁目14番1号
(32) 優先日	平成19年6月28日 (2007.6.28)	(74) 代理人	100092978
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 真田 有
		(72) 発明者	矢部 昌義
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
		(72) 発明者	緒方 朋行
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

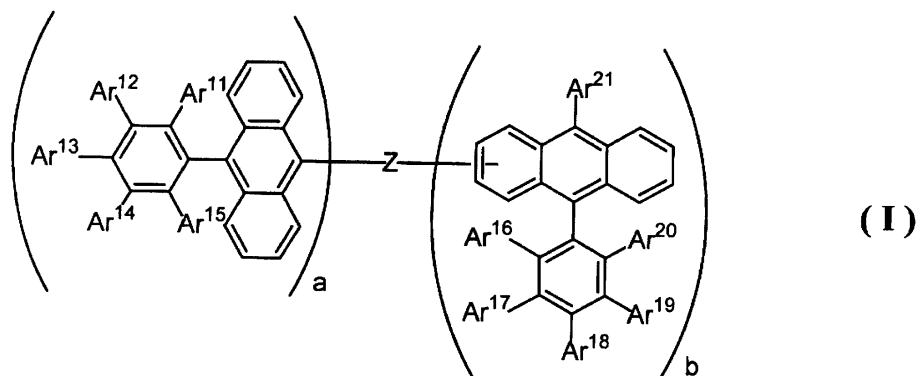
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿式成膜用電荷輸送材料、湿式成膜法用電荷輸送材料組成物、有機電界発光素子、および有機ELディスプレイ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 有機電界発光素子の湿式成膜法で形成される有機層に有用な化合物であって、溶解性に優れ、湿式成膜法で形成しても、高効率、長寿命な有機電界発光素子を提供できる化合物を提供すること。

【解決手段】 有機発光層に下記式 (I) で表わされる構造を有する、湿式製膜に適した電荷輸送性アントラセン化合物を含有することを特徴とする。



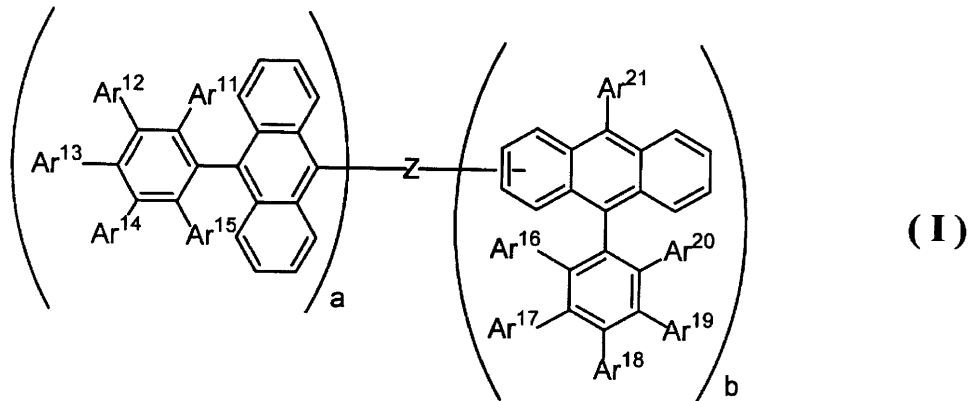
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) で表わされるアントラセン化合物からなることを特徴とする、湿式成膜用電荷輸送材料。

【化 1】



10

(式 (I) 中、 $Ar^{11} \sim Ar^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わす。該置換基どうしが結合して環を形成していてもよい。但し、分子内に存在する Ar^{11} 、 Ar^{15} 、 Ar^{16} および Ar^{20} の内、少なくとも 1 つは置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である。

20

Ar^{21} は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わす。

a および b は、それぞれ独立に、0 以上 6 以下の整数を表わし、 $(a + b)$ は 2 以上 6 以下の整数である。 a が 2 以上の場合、一分子内に複数個存在する、 $Ar^{11} \sim Ar^{15}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 b が 2 以上の場合、一分子内に複数個存在する、 $Ar^{16} \sim Ar^{21}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

Z は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わす。 Z に連結するアントラセン環はさらに置換基を有していてもよく、一分子内にあるアントラセン環同士は、互いに非共役である。)

【請求項 2】

Z が、1, 3-ベンゼンジイル基、1, 2-ベンゼンジイル基、1, 3-ナフタレンジイル基、1, 2-ナフタレンジイル基、及び 2, 7-ナフタレンジイル基からなる群より選ばれる

30

ことを特徴とする、請求項 1 記載の湿式成膜用電荷輸送材料。

【請求項 3】

ガラス転移点が 120°C 以上であり、且つ、トルエンに対する溶解度が 1 重量% 以上である

ことを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 に記載の湿式成膜用電荷輸送材料。

【請求項 4】

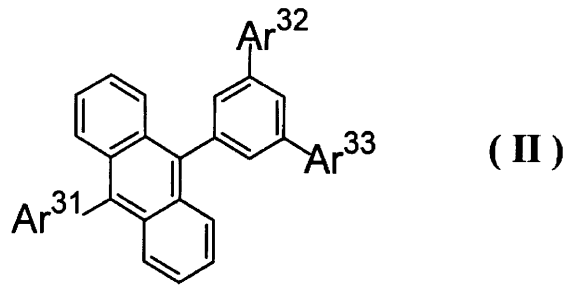
請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載の湿式成膜用電荷輸送材料を含有することを特徴とする、湿式成膜用電荷輸送材料組成物。

40

【請求項 5】

下記式 (II) で表わされる電荷輸送性化合物を含有することを特徴とする、請求項 4 に記載の湿式成膜用電荷輸送材料組成物。

【化 2】

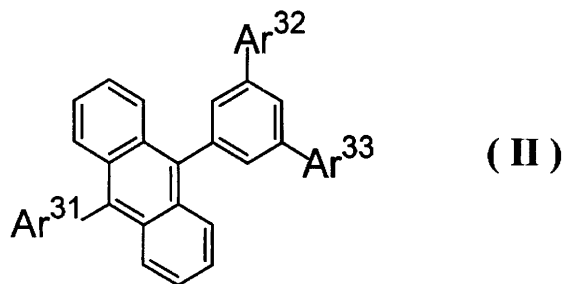


(式中、 Ar^{31} は、置換基を有していてもよい炭素数 6 以上 30 以下の芳香族炭化水素基を表わす。また、 Ar^{32} および Ar^{33} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わす。但し、 Ar^{32} および Ar^{33} の少なくとも一方は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である。 Ar^{31} が結合するアントラセン環は、更に置換基を有していてもよい。)

【請求項 6】

請求項 1～3 の何れか一項に記載の湿式成膜用電荷輸送材料 10 重量部以上 90 重量部以下と、下記式 (II) で表わされる電荷輸送性化合物 10 重量部以上 90 重量部以下とを含有することを特徴とする、請求項 5 に記載の湿式成膜用電荷輸送材料組成物。

【化 3】



(式中、 Ar^{31} は、置換基を有していてもよい炭素数 6 以上 30 以下の芳香族炭化水素基を表わす。また、 Ar^{32} および Ar^{33} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わす。但し、 Ar^{32} および Ar^{33} の少なくとも一方は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である。 Ar^{31} が結合するアントラセン環は、更に置換基を有していてもよい。)

【請求項 7】

発光材料を 1 重量部以上 50 重量部以下含有することを特徴とする、請求項 4～6 の何れか一項に記載の湿式成膜用電荷輸送材料組成物。

【請求項 8】

溶剤を含有することを特徴とする、請求項 4～7 の何れか一項に記載の湿式成膜法用電荷輸送材料組成物。

【請求項 9】

陽極、陰極、およびこれら両極間に設けられた有機発光層を有する有機電界発光素子であって、

請求項 1～3 の何れか一項に記載の湿式成膜用電荷輸送材料を含有する層を有することを特徴とする、有機電界発光素子。

【請求項 10】

陽極、陰極、およびこれら両極間に設けられた有機発光層を有する有機電界発光素子であって、

請求項 4～8 の何れか一項に記載の湿式成膜用電荷輸送材料組成物を含有する層を有する

ことを特徴とする、有機電界発光素子。

【請求項 11】

請求項 9 又は請求項 10 記載の有機電界発光素子を有することを特徴とする、有機 EL ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、湿式成膜用電荷輸送材料、有機電界発光素子用組成物、有機電界発光素子、および有機 EL ディスプレイに関するものであり、詳しくは溶剤に対する溶解性が優れており、成膜性、湿式プロセス適性に優れたアントラセン化合物を用いた有機電界発光素子用組成物、さらには、それを用いた高効率、長寿命な有機電界発光素子、および有機 EL ディスプレイに関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

近年、薄膜型の電界発光素子としては、無機材料を使用したものに代わり、有機薄膜を用いた有機電界発光素子の開発が行われるようになってきている。有機電界発光素子は、通常、陽極と陰極との間に、正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層などを有し、この各層に適した赤、緑、青などの発光素子の開発が進んでいる。しかしながら、中でも青色の発光素子は、効率、寿命、耐熱性の観点で満足できるものではなく、フルカラーディスプレイ用途への適用は限定的であるという課題があった。

【0003】

20

また、有機電界発光素子の各層の形成方法としては、蒸着成膜法や湿式成膜法がある。蒸着成膜法では、テレビやモニタ用の中・大型フルカラーパネルなどを製作する場合、歩留まりの観点で課題を有する。そのため、中でもこれら大面積の用途には湿式成膜法が好適である。

【0004】

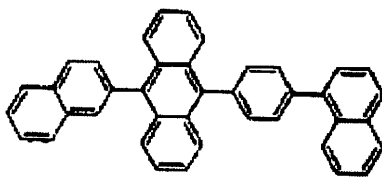
しかしながら、湿式成膜法で有機電界発光素子の各層を形成するためには、各層を形成する材料が溶媒に溶解し、かつ湿式成膜後にも素子として高い性能を有することが望まれていた。しかし、従来開発されている蒸着成膜法に使用されてきた材料であっても、湿式成膜法には適さないものが多かった。

【0005】

30

例えば、特許文献 1 では、下記式で示される材料を用いて、湿式成膜法によって作製した素子が開示されている。

【化 1】

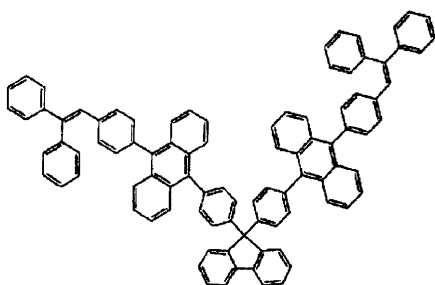


【0006】

また、特許文献 2 には、下記式で示される材料を用い、湿式成膜法によって作製した素子が開示されている。

40

【化 2】



50

【0007】

しかしながら、これらの材料は、溶剤に対する溶解性や耐熱性といった湿式成膜のプロセス上の要求物性を満足していない上、ホストの正孔注入・輸送性が乏しいため、湿式成膜用途に実用的ではなかった。

【特許文献1】国際公開2006/070712号パンフレット

【特許文献2】特開2004-224766号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものである。即ち、有機電界発光素子の湿式成膜法で形成される有機層に有用な化合物であって、溶解性に優れ、湿式成膜法で形成しても、高効率、長寿命な有機電界発光素子を提供できる湿式成膜用電荷輸送材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

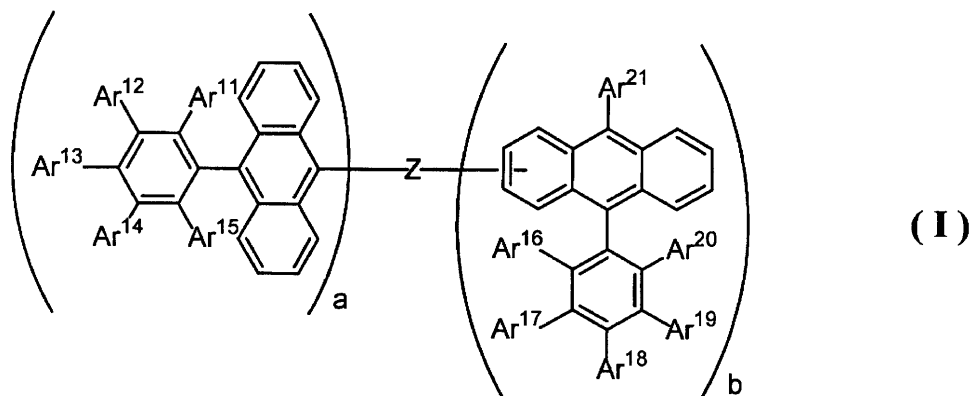
【0009】

本発明者らが鋭意検討した結果、発光層と正孔輸送層に含有させる化合物を、下記式(I)に表現で表わされる化合物にすることにより、長寿命、高輝度かつ高効率な有機電界発光素子を提供できることがわかり、本発明に到達した。

【0010】

すなわち、本発明の要旨は、下記式(I)で表わされるアントラセン化合物からなることを特徴とする、湿式成膜用電荷輸送材料に存する(請求項1)。

【化3】



(式(I)中、 $Ar^{11} \sim Ar^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わす。該置換基どうしが結合して環を形成していてもよい。但し、分子内に存在する Ar^{11} 、 Ar^{15} 、 Ar^{16} および Ar^{20} の内、少なくとも1つは置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である。

Ar^{21} は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わす。

aおよびbは、それぞれ独立に、0以上6以下の整数を表わし、 $(a+b)$ は2以上6以下の整数である。aが2以上の場合、一分子内に複数個存在する、 $Ar^{11} \sim Ar^{15}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。bが2以上の場合、一分子内に複数個存在する、 $Ar^{16} \sim Ar^{21}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

Zは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わす。Zに連結するアントラセン環はさらに置換基を有していてもよく、一分子内にあるアントラセン環同士は、互いに非共役である。)

【0011】

このとき、Zが、1,3-ベンゼンジイル基、1,2-ベンゼンジイル基、1,3-ナフタレンジイル基、1,2-ナフタレンジイル基、及び2,7-ナフタレンジイル基からなる群より選ばれることが好ましい(請求項2)。

【0012】

10

20

30

40

50

このとき、ガラス転移点が 120°C 以上であり、且つ、トルエンに対する溶解度が 1 重量 % 以上であることが好ましい（請求項 3）。

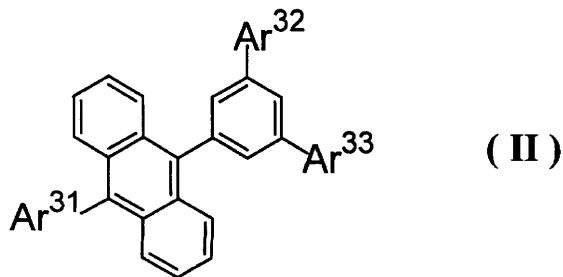
【0013】

本発明の別の要旨は、上記の湿式成膜用電荷輸送材料を含有することを特徴とする、湿式成膜用電荷輸送材料組成物に存する（請求項 4）。

【0014】

このとき、下記式（II）で表わされる電荷輸送性化合物を含有することが好ましい（請求項 5）。

【化 4】



（式中、 Ar^{31} は、置換基を有していてもよい炭素数 6 以上 30 以下の芳香族炭化水素基を表わす。また、 Ar^{32} および Ar^{33} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わす。但し、 Ar^{32} および Ar^{33} の少なくとも一方は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である。 Ar^{31} が結合するアントラセン環は、更に置換基を有していてもよい。）

【0015】

このとき、上記の湿式成膜用電荷輸送材料 10 重量部以上 90 重量部以下と、上記式（II）で表わされる電荷輸送性化合物 10 重量部以上 90 重量部以下とを含有することが好ましい（請求項 6）。

【0016】

また、発光材料を 1 重量部以上 50 重量部以下含有することも好ましい（請求項 7）。

【0017】

また、溶剤を含有することも好ましい（請求項 8）。

【0018】

本発明の別の要旨は、陽極、陰極、およびこれら両極間に設けられた有機発光層を有する有機電界発光素子であって、上記の湿式成膜用電荷輸送材料を含有する層を有することを特徴とする、有機電界発光素子に存する（請求項 9）。

【0019】

本発明の別の要旨は、陽極、陰極、およびこれら両極間に設けられた有機発光層を有する有機電界発光素子であって、上記の湿式成膜用電荷輸送材料組成物を含有する層を有することを特徴とする、有機電界発光素子に存する（請求項 10）。

【0020】

本発明の別の要旨は、上記の有機電界発光素子を有すること特徴とする、有機 EL ディスプレイに存する（請求項 11）。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、湿式成膜用電荷輸送材料を提供できる。該湿式成膜用電荷輸送材料は、溶剤に対する溶解性が高く、また、湿式成膜法で形成される有機電界発光素子の有機層に好適である。該湿式成膜用電荷輸送材料を用いて製造された有機電界発光素子用組成物を用いると、高効率、長寿命な有機電界発光素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本

10

20

30

40

50

発明の要旨を逸脱しない範囲において、種々に変更して実施することができる。

【0023】

本発明は、下記式（I）で表わされるアントラセン化合物を用いた湿式成膜用電荷輸送材料及び湿式成膜用電荷輸送材料組成物、並びに、それらを含む有機電界発光素子、及び有機ELディスプレイに関する。

以下、上記の順に説明する。

【0024】

[1. アントラセン化合物]

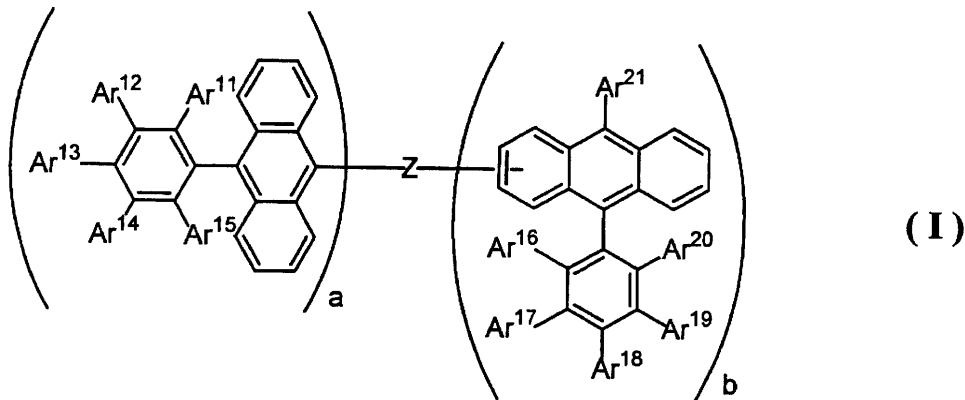
本発明は、下記式（I）で表わされるアントラセン化合物（以下、「本発明のアントラセン化合物」と言うことがある。）からなる湿式成膜用電荷輸送材料に関する。

ここで、湿式成膜用電荷輸送材料とは、溶剤に分散又は溶解させた状態で成膜し、その後、溶剤の一部あるいは全部を除去することで、電荷輸送性を有する膜を形成することを目的とした材料をいう。

<1-1. アントラセン化合物の構造>

本発明のアントラセン化合物は、下記式（I）で表わされる構造を有していれば、他に制限はない。以下、その構造について説明する。

【化5】



（式（I）中、 $Ar^{11} \sim Ar^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わす。該置換基どうしが結合して環を形成していてもよい。但し、分子内に存在する Ar^{11} 、 Ar^{15} 、 Ar^{16} および Ar^{20} の内、少なくとも1つは置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である。

Ar^{21} は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わす。

aおよびbは、それぞれ独立に、0以上6以下の整数を表わし、 $(a+b)$ は2以上6以下の整数である。aが2以上の場合、一分子内に複数個存在する、 $Ar^{11} \sim Ar^{15}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。bが2以上の場合、一分子内に複数個存在する、 $Ar^{16} \sim Ar^{21}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

Zは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わす。Zに連結するアントラセン環はさらに置換基を有していてもよく、一分子内にあるアントラセン環同士は、互いに非共役である。）

【0025】

（ $Ar^{11} \sim Ar^{20}$ について）

式（I）中、 $Ar^{11} \sim Ar^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わす。但し、分子内に存在する Ar^{11} 、 Ar^{15} 、 Ar^{16} および Ar^{20} の内、少なくとも1つは置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である。

【0026】

芳香族炭化水素基とは、芳香性を有する環状の炭化水素基である。ひとつの環を構成する骨格元素の数は、通常6以上、好ましくは10以上、さらに好ましくは12以上、また、通常36以下、好ましくは30以下、さらに好ましくは24以下である。また、通常2

つ以上また通常5つ以下の環が縮合した環（例えば、ナフタレン環等。）であってもよい。これらの芳香族炭化水素基の中でも、6員環の単環、又は2～5縮合環由来の芳香族炭化水素基が好ましい。

例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環等の由来の基が挙げられる。

【0027】

また、上述の単環、又は2～5縮合環が複数個連結されて形成された基も好ましい。例えば、ビフェニル基、ターフェニル基等が挙げられる。

【0028】

これらの中でも好ましくは、ベンゼン環若しくはナフタレン環等の由来の基、又はこれらが複数個連結されて形成された（例えば、ビフェニレン基、ターフェニレン基等）が挙げられる。

本発明のアントラセン化合物は、これらの芳香族炭化水素基のうち、1種類のみで有していてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で有していてもよい。

【0029】

芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、下記置換基群Qに記載の置換基が挙げられる。これらの置換基は、芳香族炭化水素基1つあたり、1種の置換基が単独で置換していてもよいし、2種以上の置換基が任意の組み合わせ及び比率で置換していてもよい。また、該置換基どうしが結合して環を形成していてもよく、形成して得られる環としては、ベンゼン環などの芳香族環やシクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂肪族環が挙げられる。

【0030】

<置換基群Q>

置換基群Qとしては、

置換基を有してもよいアルキル基（好ましくは置換基を有していてもよい炭素数1以上8以下の直鎖または分岐のアルキル基であって、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、2-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。）；

置換基を有してもよいアルケニル基（好ましくは置換基を有していてもよい炭素数2以上8以下のアルケニル基であって、例えば、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基等が挙げられる。）；

置換基を有してもよいアルキニル基（好ましくは置換基を有していてもよい炭素数2以上8以下のアルキニル基であって、例えば、エチニル基、プロパルギル基等が挙げられる。）；

置換基を有してもよいアラルキル基（好ましくは置換基を有していてもよい炭素数7以上15以下のアラルキル基であって、例えば、ベンジル基等が挙げられる。）；

置換基を有してもよいアミノ基（好ましくは、置換基に炭素数1以上8以下のアルキル基を1つ以上有し、さらに他の置換基を有していてもよいアミノ基であって、例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。）；

置換基を有してもよいアリールアミノ基（例えば、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基等が挙げられる。）；

置換基を有してもよいヘテロアリールアミノ基（例えば、ピリジルアミノ基、チエニルアミノ基、ジチエニルアミノ基等が挙げられる。）；

置換基を有してもよいアシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。）；

置換基を有していてもよいアルコキシ基（好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数1以上8以下のアルコキシ基であって、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。）；

10

20

30

40

50

置換基を有してもよいアリールオキシ基（好ましくは、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基や複素環基を有するアリールオキシ基であって、例えば、フェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ピリジルオキシ基、チエニルオキシ基等が挙げられる。）；

置換基を有していてもよいアシル基（好ましくは、置換基を有してもよい炭素数1以上8以下のアシル基であって、例えば、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。）；

置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基（好ましくは、置換基を有してもよい炭素数2以上13以下のアルコキシカルボニル基であって、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。）；

置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基（好ましくは、置換基を有してもよい炭素数2以上13以下のアリールオキシカルボニル基であり、アセトキシ基などが挙げられる。）；

置換基を有していてもよいシクロアルキル基（好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数5以上20以下のシクロアルキル基であって、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。）；

カルボキシ基；

シアノ基；

水酸基；

チオール基；

置換基を有していてもよいアルキルチオ基（好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数1以上8以下までのアルキルチオ基であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。）；

置換基を有していてもよいアリールチオ基（好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数1以上8以下までのアリールチオ基であり、例えば、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基等が挙げられる。）；

置換基を有していてもよいスルホニル基（例えば、メシル基、トシル基等が挙げられる。）；

置換基を有してもよいシリル基（例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。）；

置換基を有してもよいボリル基（例えば、ジメシチルボリル基等が挙げられる。）；

置換基を有してもよいホスフィノ基（例えば、ジフェニルホスフィノ基等が挙げられる。）；

置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環等が由来の基が挙げられる。）；

置換基を有していてもよい芳香族複素環基（例えば、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環等が由来の基が挙げられる。）；等が挙げられる。

【0031】

なお、上記の置換基群Qが有していてもよい置換基としては、アルキル基、ジアリールアミノ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基等が挙げられる。これらの具体例は、上記置換基群Qに記載した例と同様である。

【0032】

(Ar^{2 1}について)

Ar^{2 1}は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である。

【0033】

芳香族炭化水素基としては、6員環の単環、又は2～5縮合環由来の芳香族炭化水素基が好ましい。

例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環等の由来の基が挙げられる。

【0034】

また、上述の単環、又は2～5縮合環が複数個連結されて形成された基も好ましい。例えば、ビフェニル基、ターフェニル基等が挙げられる。

【0035】

これらの中でも好ましくは、ベンゼン環若しくはナフタレン環等の由来の基、又はこれらが複数個連結されて形成された基（例えば、ビフェニレン基、ターフェニレン基等）が挙げられる。

【0036】

芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、上記置換基群Qに記載の置換基が挙げられる。これらの置換基は、芳香族炭化水素基1つあたり、1種の置換基が単独で置換していてもよいし、2種以上の置換基が任意の組み合わせ及び比率で置換していてもよい。

【0037】

(a、bについて)

aおよびbは、それぞれ独立に、0以上6以下の整数を表わし、(a+b)は2以上6以下の整数である。

【0038】

ここで、aは、1以上が好ましく、また、4以下が好ましく、3以下がより好ましいが、中でも2又は1が好ましいが、特に2が好ましい。

bは、0以上が好ましく、また、3以下が好ましく、1又は0が好ましいが、中でも0が特に好ましい。

(a+b)は、2以上が好ましく、また、3以下が好ましいが、中でも2が特に好ましい。

上記のa、bの中でも、a=b=1またはa=2、b=0が好ましいが、a=2、b=0が特に好ましい。高い一重項励起順位に加えて、溶解性と電氣的耐久性と非晶質性が良好になるためである。

【0039】

(Zについて)

Zは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である。

【0040】

芳香族炭化水素基とは、芳香性を有する環状の炭化水素基である。ひとつの環を構成する骨格元素の数は、通常6以上、好ましくは10以上、さらに好ましくは12以上、また、通常36以下、好ましくは30以下、さらに好ましくは24以下である。また、通常2つ以上また通常5つ以下の環が縮合した環（例えば、ナフタレン環等。）であってもよい。これらの芳香族炭化水素基の中でも、6員環の単環、又は2～5縮合環由来の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0041】

例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環等の由来の基、もしくはこれらの環が2環以上連結してなる基（例えば、ビフェニレン基、ターフェニレン基等。）が挙げられる。

【0042】

これらの中でも好ましくは、1, 3-ベンゼンジイル基、1, 2-ベンゼンジイル基、1, 3-ナフタレンジイル基、1, 2-ナフタレンジイル基、2, 7-ナフタレンジイル基等が挙げられる。

【0043】

芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、上記置換基群Qに記載の置換基が挙げられる。これらの置換基は、芳香族炭化水素基1つあたり、1種の置換基が単独で置換していてもよいし、2種以上の置換基が任意の組み合わせ及び比率で置換していてもよい。

【0044】

(アントラセン環について)

一分子内にあるアントラセン環同士は、互いに非共役である。また、一分子内にあるアントラセン環は、それぞれ更に置換基を有していてもよい。該置換基としては、例えば、上記置換基群Qに記載の基が挙げられる。

【0045】

置換基群Qの中でも、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基が好ましい。特にベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環由来の基、あるいは、これらの基が任意の組合せで複数(通常2以上、また、通常8以下、好ましくは4以下)連結された置換基が好ましい。

【0046】

これらの置換基は、1種の置換基が単独でアントラセン環に置換していてもよいし、2種以上の置換基が任意の組み合わせ及び比率で置換していてもよい。

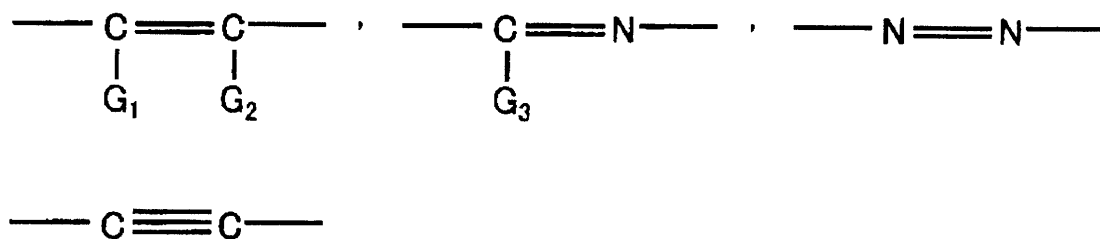
【0047】

上記の置換基の置換位置は、アントラセン環の2, 3, 6, 7位が好ましい。分子の平面性を著しく損なうことに伴う、電気的耐久性の低下を避けるためである。

【0048】

ここで、本発明で言う非共役とは、アントラセン環同士が共役しないことを言う。具体的に共役するとは、アントラセン環同士が、

【化6】



(cis-, trans-のいずれでも可) またはこれらを組み合わせてなる部分構造で連結されていること(ただし、 G_1 ないし G_3 はそれぞれ独立に、水素原子または任意の置換基を表すか、あるいは、芳香族炭化水素や芳香族複素環の一部を構成する。)である。すなわち、本発明でいう非共役とは、上記のような連結がされていないことを言う。

【0049】

<1-2. アントラセン化合物の物性>

(分子量)

本発明のアントラセン化合物の分子量は、好ましくは300以上、更に好ましくは500以上、特に好ましくは600以上、また、好ましくは3000以下、更に好ましくは2000以下、特に好ましくは1500以下である。

この範囲を下回ると、湿式成膜時に、結晶化を起こしやすくなったり、加熱処理時、気化してしまったり、耐熱性が低下したりする可能性がある。また、この範囲を上回ると、有機溶剤に対する溶解性が低下したり、不純物の除去が困難になったりする傾向がある。

【0050】

(結晶化温度)

本発明のアントラセン化合物の結晶化温度は、200℃以上が好ましく、250℃以上が更に好ましく、観測されないことが特に好ましい。

本発明のアントラセン化合物は、湿式成膜の際、あるいはその後の加熱処理の際に、結晶化を起こさないことが特に好ましいためである。

【0051】

(気化温度)

本発明のアントラセン化合物の気化温度は、0.001Pa条件下において、500℃以下が好ましく、450℃以下が更に好ましい。

高真空下における昇華精製が可能であると、化合物の高純度化を促進することができるためである。

【0052】

(ガラス転移点)

本発明のアントラセン化合物のガラス転移点は、通常120℃以上、好ましくは125℃以上、さらに好ましくは130℃以上、また、通常350℃以下、好ましくは300℃以下、さらに好ましくは250℃以下である。ガラス転移点がこの範囲を下回ると、湿式成膜用電荷輸送材料を用いて作成した薄膜が、加熱処理あるいは通電などによって、結晶化を起こす可能性がある。また、ガラス転移点がこの範囲を上回ると、溶剤に対する溶解性が低下する傾向がある。

【0053】

ガラス転移点の測定は、示差走査熱量分析法により測定できる。

反応装置としては、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製DSC6220を用いる。サンプル量2～6mgをアルミ製液体用試料容器に入れ、窒素フロー(50mL/分)雰囲気下、室温～400℃の間を昇温速度10℃/分で融点以上まで昇温する。なお、融点が検出されない場合には、300℃まで昇温する。

次に、一度昇温したサンプルを、-100℃/分以上の速度で室温以下に急冷してから、再び、昇温速度10℃/分で昇温した際に検出されたガラス転移点を、本発明におけるガラス転移点と定義する。

【0054】

(溶媒への溶解度)

本発明のアントラセン化合物をトルエンに溶解する場合、その溶解度は、好ましくは1重量%以上、より好ましくは1.5重量%以上、特に好ましくは2重量%以上である。溶解度がこの範囲を下回ると、湿式成膜した際に形成される薄膜の膜質が低下し、不均一になる傾向がある。また、各種溶剤の選定が制限される可能性がある。

【0055】

溶解度の測定は、内容量2mL以上10mL以下のガラス製サンプル瓶に、溶質Xg(通常3mg以上10mg以下の範囲)、溶剤(例えばトルエン)Ygを投入し、該サンプル瓶の蓋を閉じた後、攪拌、超音波照射あるいは加熱処理し、極力溶解を促進する。

その後、室温(通常、10℃以上30℃以下)下、10時間以上静置するとき、目視あるいは顕微鏡観察により、析出物、懸濁あるいは層分離が確認されなかった場合、溶解度は $(X / (X + Y) \times 100)$ %以上であり、析出物が確認された場合、溶解度は $(X / (X + Y) \times 100)$ %未満であると判定する。

【0056】

<1-3. アントラセン化合物の製造方法>

本発明のアントラセン化合物は、公知の合成方法を任意に組み合わせることによって製造することができる。

以下、その一例を説明するが、本発明のアントラセン化合物の製造方法は、以下の例に限定されない。

【0057】

本発明のアントラセン化合物は、例えば、後述する合成経路によって製造することが好

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

下記の図は、中間体 A から、中間体 B から、並びに、中間体 E 及び中間体 F から、最終物 A（本発明のアントラセン化合物）を得るための合成経路を表わしている。以下、各反応段階について詳説する。

【化 7】



【 0 0 5 9 】

反応 1 は、中間体 A と、 $(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b$ とを反応させて、中間体 C を合成する反応である。該反応によって中間体 C には脱離基 X^D が導入される。

【 0 0 6 0 】

中間体 A は、後述する合成経路（＜反応 6＞～＜反応 12＞）によって得られる。中間体 A において、Z^A は、直接結合、又は 2 価の芳香族炭化水素基を表わす。該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ペンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環等の由来の基が好適に適用できる。

また、 X^A は、ボロン酸残基、ボロン酸エステル残基、錫ハライド残基、亜鉛ハライド残基、マグネシウムハライド残基等の脱離基を表わす。

【 0 0 6 1 】

(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b において、Z^C は、芳香族炭化水素基を表わす。該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、具体例としては、＜1-1. アントラセン化合物の構造＞で詳述した Z と同様の例を好適に適用できる。

また、 X^C 、 X^D は、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、 CF_3SO_3- 基等の脱離基を表わす。但し、このときの脱離基 X^C は、脱離基 X^D よりも、本反応条件下におい

て脱離能に優れていることが望ましい。具体的な組合せを例示すると、 X^C としてヨウ素原子を用いる共に X^D として臭素原子を用いたり、 X^C として臭素原子を用いると共に X^D として塩素原子を用いたりすることが好適である。

【0062】

中間体Cにおいて、 Z^C 及び X^D は、 $(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b$ の Z^C 及び X^D と同様である。

【0063】

中間体Aと $(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b$ とを用いて反応させる場合、パラジウム触媒及び塩基性物質の存在下で、反応させることが好ましい。該反応は、不活性ガス雰囲気下の溶媒中に行なうことが好ましい。

【0064】

中間体Aを用いる量は、脱離基 X^C の1当量に対して、通常0.8当量以上、また、通常3当量以下である。

【0065】

パラジウム触媒としては、例えば、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム等の0価のパラジウム触媒が挙げられる。

【0066】

また、パラジウム触媒を用いる量は、脱離基 X^C の1当量に対して、通常0.0001当量以上、また、通常0.2当量以下である。

【0067】

塩基性物質としては、例えば、tert-ブトキシナトリウム、tert-ブトキシカリウム、炭酸セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸三カリウム、トリエチルアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、フッ化カリウム等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0068】

また、塩基性物質を用いる量は、脱離基 X^C の1当量に対して、通常2当量以上、また、通常10当量以下である。

【0069】

不活性ガスとしては、例えば、窒素；He、Ne、Ar等の希ガス類；等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0070】

溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、ノルマルヘキサノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、エチルベンゾエート、酢酸エチル等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0071】

また、溶媒を用いる量は、脱離基 X^C の1molに対して、通常0.01L(リットル)以上、また、通常100L以下である。

【0072】

反応は、攪拌混合で行なうことが好ましい。このときの反応温度は、通常-40℃以上、また、通常150℃以下である。

【0073】

また、反応時間は、通常1時間以上、また、通常60時間以下である。

【0074】

<反応2>

10

20

30

40

50

反応 2 は、中間体 B と、 $(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b$ とを反応させて、中間体 D を合成する反応である。この反応によって、中間体 D には脱離基 X^C が導入される。

【0075】

中間体 B は、後述する合成経路（＜反応 6＞、＜反応 13＞～＜反応 24＞）によって得られる。中間体 B において、 Z^B は、直接結合あるいは 2 価の芳香族炭化水素基を表わす。該芳香族炭化水素基としては、置換基を有していてもよく、具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環等の由来の基が好適に適用できる。

また、 X^B は、ボロン酸残基、ボロン酸エステル残基、錫ハライド残基、亜鉛ハライド残基、マグネシウムハライド残基などの脱離基を表わす。

10

【0076】

$(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b$ は、＜反応 1＞で用いた $(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b$ と同様のものである。

中間体 D において、 Z^C 及び X^C は、 $(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b$ の Z^C 及び X^C と同様である。

【0077】

中間体 B と、 $(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b$ との反応は、＜反応 1＞と同様の方法で行なうことが出来る。

具体的には、中間体 A の代わりに、中間体 B を用いる他は＜反応 1＞と同様にして反応を行なう。

20

【0078】

それ以外の条件（例えば、パラジウム触媒、塩基性物質、溶媒の種類及びそれらを用いる量；反応温度、反応時間等）は、＜反応 1＞と同様である。

この反応の結果、生成物として中間体 D を得ることができる。

【0079】

＜反応 3＞

反応 3 は、中間体 B と、中間体 C とを反応させて、最終物 A（式（I）で表わされる本発明のアントラセン化合物）を合成する反応である。

【0080】

中間体 B は、＜反応 2＞で用いたものと同様のものである。

最終物 A は、式（I）で表わされる本発明のアントラセン化合物のことである。

【0081】

中間体 B と中間体 C との反応は、＜反応 1＞と同様の方法で行なうことが出来る。

具体的には、中間体 A の代わりに中間体 B を、 $(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b$ の代わりに中間体 C を用いる他は＜反応 1＞と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、パラジウム錯体触媒、塩基性物質、溶媒等の用いる量は、中間体 C の脱離基 X^D を基準として規定される。

【0082】

それ以外の条件（例えば、パラジウム触媒、塩基性物質、溶媒の種類及びそれらを用いる量；反応温度、反応時間等）は、＜反応 1＞と同様である。

この反応の結果、生成物として最終物 A を得ることができる。

40

【0083】

＜反応 4＞

反応 4 は、中間体 D と、中間体 A とを反応させて、最終物 A（式（I）で表わされる本発明のアントラセン化合物）を合成する反応である。

【0084】

中間体 A は、＜反応 1＞で用いたものと同様のものである。

最終物 A は、式（I）で表わされる本発明のアントラセン化合物である。

【0085】

50

中間体 A と中間体 D との反応は、＜反応 1＞と同様の方法で行なうことができる。

具体的には、 $(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b$ の代わりに中間体 D を用いる他は＜反応 1＞と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、パラジウム錯体触媒、塩基性物質、溶媒等の用いる量は、中間体 D の脱離基 X^D を基準として規定される。

【0086】

それ以外の条件（例えば、パラジウム触媒、塩基性物質、溶媒の種類；反応温度、反応時間等）は、＜反応 1＞と同様である。

この反応の結果、生成物として最終物 A を得ることができる。

【0087】

＜反応 5＞

反応 5 は、中間体 E と、中間体 F とを反応させて、最終物 A（式（I）で表わされる本発明のアントラセン化合物）を合成する反応である。

【0088】

中間体 E は、後述する合成経路（＜反応 25＞～＜反応 26＞）によって得られる。中間体 E において、 Z^E は、芳香族炭化水素基を表わす。該芳香族炭化水素基としては、置換基を有していてもよく、具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環等の由来の基が好適に適用できる。

【0089】

中間体 F は、後述する合成経路（＜反応 27＞～＜反応 28＞）によって得られる。中間体 F において、 Z^F は、 Z^E と同様の芳香族炭化水素基である。

【0090】

なお、中間体 E における X^E 及び中間体 F における X^F は、何れか一方が、ボロン酸残基、ボロン酸エステル残基、錫ハライド残基、亜鉛ハライド残基、マグネシウムハライド残基等の脱離基であり、他方が、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、 CF_3SO_3- 基等の脱離基である。

【0091】

最終物 A は、式（I）で表わされる本発明のアントラセン化合物である。

【0092】

中間体 E と、中間体 F との反応は、＜反応 1＞と同様の方法で行なうことができる。

具体的には、 $(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b$ 及び中間体 A の代わりに、中間体 E 及び中間体 F を用いる他は＜反応 1＞と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、中間体 E、中間体 F、パラジウム錯体触媒、塩基性物質、溶媒等の用いる量は、 X^E 又は X^F のうち、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、又は CF_3SO_3- 基等である方の脱離基を基準として規定される。

【0093】

なお、中間体 F を用いる量は、中間体 E の 1 当量に対して、通常 0.5 当量以上、また、通常 2 当量以下である。

【0094】

それ以外の条件（触媒、塩基性物質、溶媒の種類及びそれらを用いる量；反応温度、反応時間等）は、＜反応 1＞と同様である。

この反応の結果、生成物として最終物 A を得ることができる。

【0095】

＜1-3-2. 出発物質から中間体 A までの合成経路＞

下記の図は、化合物 a（出発物質）から、中間体 A を得るまでの合成経路を表わしている。以下、各反応段階について詳説する。

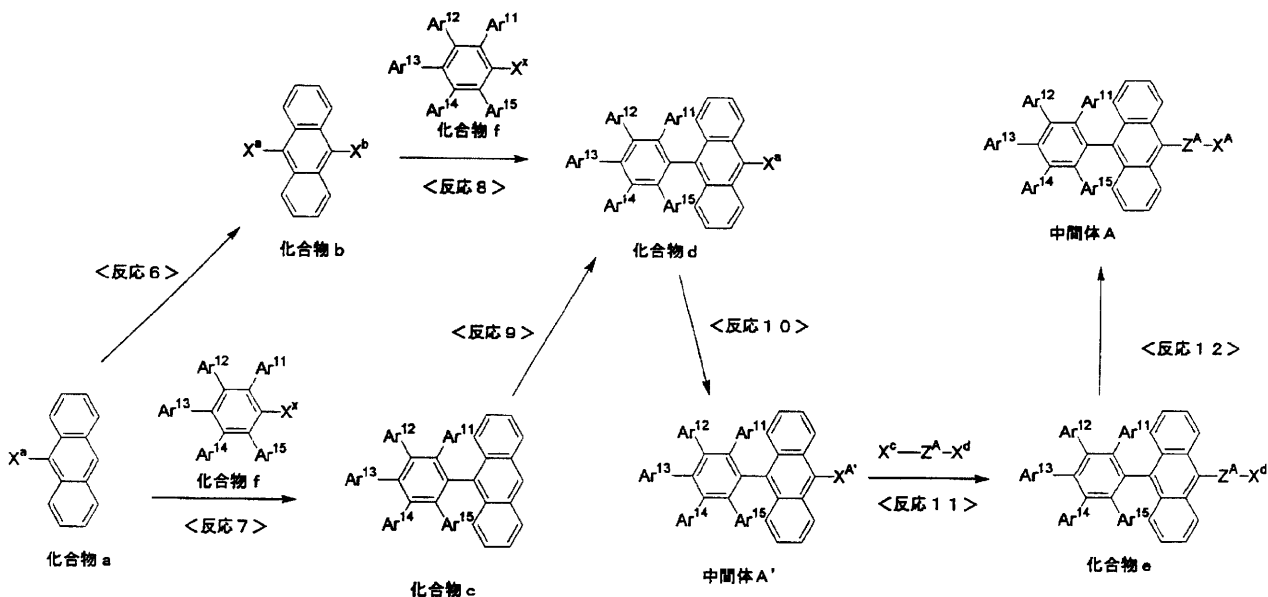
10

20

30

40

【化 8】



10

【0096】

<反応 6>

反応 6 は、化合物 a から化合物 b を合成する反応である。

20

【0097】

化合物 a において、 X^a は、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子； CF_3SO_3 一基、 $-OH$ 基等の脱離基；等を表わす。

化合物 b において、 X^a 及び X^b は、それぞれ独立に、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子； CF_3SO_3 一基、 $-OH$ 基等の脱離基；等を表わす。

反応 6 として、以下に 2 種類の反応を説明する。

【0098】

(反応 6 の第 1 の方法)

化合物 a から、化合物 b を合成する第 1 の方法について説明する。

X^b がハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）である化合物 b を得る場合、化合物 a とハロゲン分子とを、ルイス酸触媒存在下、溶媒存在下で混合する。

30

【0099】

ハロゲン分子としては、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

ハロゲン分子を用いる量は、化合物 a の 1 当量に対して、通常 0.1 当量以上、また、通常 100 当量以下である。

【0100】

ルイス酸触媒としては、塩化鉄 (III) 等が挙げられる。ルイス酸触媒は 1 種類を単独で用いてもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0101】

また、ルイス酸触媒を用いる量は、化合物 a の 1 当量に対して、通常 0.001 当量以上、また、通常 100 当量以下である。

40

【0102】

溶媒としては、ジクロロメタン等が挙げられる。溶媒は 1 種類を単独で用いてもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0103】

また、溶媒を用いる量は、化合物 a の 1 mol に対して、通常 0.1 L 以上、また、通常 100 L 以下である。

【0104】

また、反応時間は、通常 0.1 時間以上、また、通常 60 時間以下である。

この反応の結果、生成物として化合物 b を得ることができる。

50

【0105】

(反応6の第2の方法)

化合物aから、化合物bを合成する第2の方法について説明する。

該第2の方法としては、化合物aとN-ハロゲン化コハク酸イミドとを、溶媒存在下で混合することが好ましい。

【0106】

N-ハロゲン化コハク酸イミドとしては、N-ブロモコハク酸イミド、N-ヨードコハク酸イミド、等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0107】

また、N-ハロゲン化コハク酸イミドを用いる量は、化合物aの1当量に対して、通常0.1当量以上、また、通常100当量以下である。

【0108】

溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、ジクロロメタン等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0109】

また、溶媒を用いる量は、化合物aの1molに対して、通常0.1L以上、また、通常100L以下である。

【0110】

反応は、攪拌混合で行なうことが好ましい。このときの反応温度は、通常-50℃以上、また、通常200℃以下である。

【0111】

また、反応時間は、通常0.1時間以上、また、通常60時間以下である。

この反応の結果、生成物として化合物bを得ることができる。

【0112】

<反応7>

反応7は、化合物aと、化合物fとを反応させて、化合物cを合成する反応である。

【0113】

化合物aは、<反応6>で用いたものと同様ものである。

化合物fにおいて、X^xは、ボロン酸残基、ボロン酸エステル残基、錫ハライド残基、亜鉛ハライド残基、マグネシウムハライド残基等の脱離基を表わす。また、Ar¹¹~Ar¹⁵は式(I)と同様である。

【0114】

化合物aと化合物fとの反応は、<反応1>と同様の方法で行なうことが出来る。

具体的には、中間体Aの代わりに化合物fを、(X^c)_a-Z^c-(X^d)_bの代わりに化合物aを用いる他は<反応1>と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、パラジウム錯体触媒、塩基性物質、溶媒等の用いる量は、化合物aの脱離基X^aを基準として規定される。

【0115】

それ以外の条件(例えば、パラジウム触媒、塩基性物質、溶媒の種類及びそれらを用いる量; 反応温度、反応時間等)は、<反応1>と同様である。

この反応の結果、生成物として化合物cを得ることができる。

【0116】

<反応8>

反応8は、化合物bと、化合物fとを反応させて、化合物dを合成する反応である。

【0117】

化合物bは、<反応6>に記載の化合物bと同様である。ただし、X^aとX^bとは、反応性が異なる脱離基であることが好ましい。その様な化合物bとしては、例えば、9-ブロモ-10-ヨードアントラセン等が挙げられる。

化合物 f は、＜反応 7＞で用いたものと同様ものである。

化合物 d において、 X^a は、化合物 a の X^a と同様である。

【0118】

化合物 b と化合物 f との反応は、＜反応 1＞と同様の方法で行なうことが出来る。

具体的には、中間体 A の代わりに化合物 f を、 $(X^c)_a - Z^c - (X^d)_b$ の代わりに化合物 b を用いる他は＜反応 1＞と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、パラジウム錯体触媒、塩基性物質、溶媒等の用いる量は、 X^a 又は X^b のうち脱離能が高い方の脱離基（同じ場合には X^b ）を基準として規定される。

【0119】

また、化合物 b の X^a と X^b とが、例えば 9, 10-ジブロモアントラセン等のように同じ反応性を有する場合、化合物 f を用いる量は、化合物 b の 1 当量に対して、通常 0.1 当量以上、また、通常 1.5 当量以下である。

【0120】

それ以外の条件（例えば、パラジウム触媒、塩基性物質、溶媒の種類及びそれらを用いる量；反応温度、反応時間等）は、反応 1 と同様である。

この反応の結果、生成物として化合物 d を得ることができる。

【0121】

なお、 X^b よりも X^a の方が反応性が高い場合、化合物 d は X^a の代わりに X^b を有することになる。 X^a と X^b とは互いに同様な脱離基であり、化合物 d が何れの脱離基を有する場合であっても、以降の反応において同様に取り扱うことができる。

【0122】

＜反応 9＞

反応 9 は、化合物 c から化合物 d を合成する反応である。

【0123】

化合物 d は、＜反応 8＞に記載の化合物 d と同様である。

【0124】

化合物 c の反応は、＜反応 6＞と同様の方法で行なうことが出来る。

具体的には、化合物 a の代わりに化合物 c を用いる他は＜反応 6＞と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、ハロゲン分子、ルイス酸触媒、N-ハロゲン化コハク酸、溶媒等の用いる量は、化合物 c を基準として規定される。

【0125】

それ以外の条件（例えば、ハロゲン分子、ルイス酸触媒、溶媒等の種類；反応温度、反応時間等）は、＜反応 6＞と同様である。

この反応の結果、生成物として化合物 d を得ることができる。

【0126】

＜反応 10＞

反応 10 は、化合物 d から中間体 A' を合成する反応である。なお、中間体 A における連結基 Z^A が直接結合である場合、本反応で得られる中間体 A' を、そのまま中間体 A として用いることができる。

【0127】

中間体 A' において、 $X^{A'}$ は、ボロン酸残基、ボロン酸エステル残基、錫ハライド残基、亜鉛ハライド残基、マグネシウムハライド残基などの脱離基を表わす。

＜反応 10＞として、以下に 3 種類の反応を説明する。

【0128】

（反応 10 の第 1 の方法）

化合物 d から、中間体 A' を合成する第 1 の方法について説明する。

まず、化合物 d とリチオ化剤とを、無水条件下、不活性ガス雰囲気下の溶媒存在中で混合し、化合物 d の脱離基 X^a を Li に変換する。次に、ホウ素化剤、ハロゲン化錫、ハロゲン化亜鉛、ハロゲン化マグネシウム等のハロゲン化金属等を作用させて、中間体 A' を得る。

10

20

30

40

50

【0129】

リチオ化剤としては、例えば、*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等が好ましい。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0130】

また、リチオ化剤を用いる量は、化合物dの1当量に対して、通常0.1当量以上、また、通常10当量以下である。

【0131】

溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、*n*-ヘキサン、トルエン等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

10

【0132】

また、溶媒を用いる量は、化合物dの1molに対して、通常0.1L以上、また、通常100L以下である。

【0133】

化合物dの脱離基X^aをLiに変換する反応は、攪拌混合で行なうことが好ましい。このときの反応温度は、通常-90℃以上、また、通常20℃以下、である。

【0134】

また、反応時間は、通常0.1時間以上、また、通常24時間以下である。

これらの反応によって、化合物dの脱離基X^aがLiに変換される。

20

【0135】

不活性ガスとしては、＜反応1＞で例示した不活性ガスを用いることが出来る。

【0136】

次に、脱離基X^aがLiに変換された化合物dに、ホウ素化剤及び／又はハロゲン化金属を作用させて、中間体A'を得る。

【0137】

ヨウ素化剤としては、例えば、トリメトキシボラン、トリス(*i*-プロピルオキシ)ボラン、メトキシピナコラートボラン等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0138】

30

また、ヨウ素化剤を用いる量は、脱離基X^aがLiに変換された化合物dの1当量に対して、通常1当量以上、また、通常10当量以下である。

【0139】

ハロゲン化金属としては、例えば、ハロゲン化錫、ハロゲン化亜鉛、ハロゲン化マグネシウム等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0140】

また、ハロゲン化金属を用いる量は、脱離基X^aがLiに変換された化合物dの1当量に対して、通常1当量以上、また、通常10当量以下である。

【0141】

40

なお、ヨウ素化剤を用いた場合には、さらに酸性水溶液で処理を行なうことが好ましい。

【0142】

(反応10の第2の方法)

化合物dから、中間体A'を合成する第2の方法について説明する。

まず、化合物dと金属マグネシウムとを、無水条件下、不活性ガス雰囲気下の溶媒存在中で混合し、化合物dの脱離基X^aをマグネシウムハライド残基に変換する。次に、ホウ素化剤を作用させて、中間体A'を得る。

【0143】

金属マグネシウムを用いる量は、化合物dの1当量に対して、通常1当量以上、また、

50

通常 5 当量以下である。

【0144】

溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等が挙げられる。これらは 1 種類を単独で用いてもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0145】

また、溶媒を用いる量は、化合物 d の 1 mol に対して、通常 0.1 L 以上、また、通常 10 L 以下である。

【0146】

不活性ガスとしては、＜反応 1＞で例示した不活性ガスを用いることが出来る。

10

【0147】

化合物 d の脱離基 X^a をマグネシウムハライド残基に変換する反応は、攪拌混合で行なうことが好ましい。このときの反応温度は、通常 -90℃ 以上、また、通常 100℃ 以下である。

【0148】

また、反応時間は、通常 0.1 時間以上、また、通常 24 時間以下である。

これらの反応によって、化合物 d の脱離基 X^a がマグネシウムハライド残基に変換される。

【0149】

次に、脱離基 X^a がマグネシウムハライド残基に変換された化合物 d に、ホウ素化剤を作用させ、その後で酸性水溶液で処理を行なうことで、ボロン酸残基が導入された中間体 A' を得が得られる。

20

なお、ホウ素化剤を作用させる方法や、酸性水溶液で処理する方法は、前述の（反応 5 の第 1 の方法）で説明した方法と同様である。

【0150】

（反応 10 の第 3 の方法）

化合物 d から、中間体 A' を合成する第 3 の方法について説明する。

まず、化合物 d とジボランと Pd 触媒と塩基性物質とを、無水条件下、不活性ガス雰囲気下の溶媒存在中で混合し、化合物 d の脱離基 X^a をボロン酸エステル残基に変換した中間体 A' を得る。

30

【0151】

ジボランとしては、例えば、ビス（ピナコラート）ジボラン等が挙げられる。ジボランは 1 種類を単独で用いてもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0152】

また、ジボランを用いる量は、化合物 d の 1 当量に対して、通常 1 当量以上、また、通常 10 当量以下である。

【0153】

Pd 触媒としては、例えば、[1, 1'-ビス（ジフェニルフォスフィノ）フェロセン]ジクロロパラジウム（II）、ジクロロメタン錯体（1:1）等が挙げられる。これらは 1 種類を単独で用いてもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

40

【0154】

また、Pd 触媒を用いる量は、化合物 d の 1 当量に対して、通常 0.001 当量以上、また、通常 0.5 当量以下である。

【0155】

塩基性物質としては、例えば、塩化カリウム等が挙げられる。塩基性物質は 1 種類を単独で用いてもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0156】

溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、1, 4-ジオキサン等が挙げられる。

50

溶媒は1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0157】

また、溶媒を用いる量は、化合物aの1molに対して、通常0.1L以上、また、通常100L以下である。

【0158】

不活性ガスとしては、＜反応1＞で例示した不活性ガスを用いることが出来る。

【0159】

化合物dの脱離基 X^a をボロン酸エステル残基に変換する反応は、攪拌混合で行なうことが好ましい。このときの反応温度は、通常20℃以上、また、通常120℃以下である。

10

【0160】

また、反応時間は、通常1時間以上、また、通常60時間以下である。

これらの反応によって、化合物dの脱離基 X^a がボロン酸エステル残基に変換された中間体A'が得られる。

【0161】

＜反応11＞

反応11は、中間体A'と、 $X^c-Z^A-X^d$ とを反応させて、化合物eを合成する反応である。

【0162】

$X^c-Z^A-X^d$ において、 Z^A は、2価の芳香族炭化水素基を表わす。該芳香族炭化水素基としては、置換基を有していてもよく、具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環等の由来の基が好適に適用できる。

20

また、 X^c 、 X^d は、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、 CF_3SO_3- 基等の脱離基を表わす。但し、このときの脱離基 X^c は、脱離基 X^d よりも、本反応条件下において脱離能に優れていることが望ましい。具体的な組合せを例示すると、 X^c としてヨウ素原子を X^d として臭素原子を用いたり、 X^c として臭素原子を X^d として塩素原子を用いたりすることが好適である。

30

【0163】

化合物eにおいて、 Z^A 及び X^d は、 $X^c-Z^A-X^d$ の Z^A 及び X^d と同様である。

【0164】

中間体A'と $X^c-Z^A-X^d$ との反応は、＜反応1＞と同様の方法で行なうことが出来る。

具体的には、中間体Aの代わりに中間体A'を、 $(X^c)_a-Z^C-(X^D)_b$ の代わりに $X^c-Z^A-X^d$ を用いる他は＜反応1＞と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、パラジウム錯体触媒、塩基性物質、溶媒等の用いる量は、 $X^c-Z^A-X^d$ の脱離基 X^c を基準として規定される。

【0165】

それ以外の条件（例えば、パラジウム触媒、塩基性物質、溶媒の種類及びそれらを用いる量；反応温度、反応時間等）は、＜反応1＞と同様である。

40

この反応の結果、生成物として化合物eを得ることができる。

【0166】

＜反応12＞

反応12は、化合物eから中間体Aを合成する反応である。なお、中間体Aにおける連結基 Z^A が直接結合である場合、＜反応10＞で得られる中間体A'を、そのまま中間体Aとして用いることができる。

【0167】

中間体Aにおいて、 Z^A は、 $X^c-Z^A-X^d$ の Z^A と同様である。

50

また、 X^A は、ボロン酸残基、ボロン酸エステル残基、錫ハライド残基、亜鉛ハライド残基、マグネシウムハライド残基等の脱離基を表わす。

【0168】

化合物 e の反応は、＜反応 10＞と同様の方法で行なうことができる。

具体的には、化合物 d の代わりに化合物 e を用いる他は＜反応 10＞と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、リチオ化剤、マグネシウムハライド、ジボラン、溶媒、触媒等の用いる量は、化合物 e を基準として規定される。

【0169】

それ以外の条件（例えば、溶媒等の種類；反応温度、反応時間等）は、＜反応 10＞と同様である。

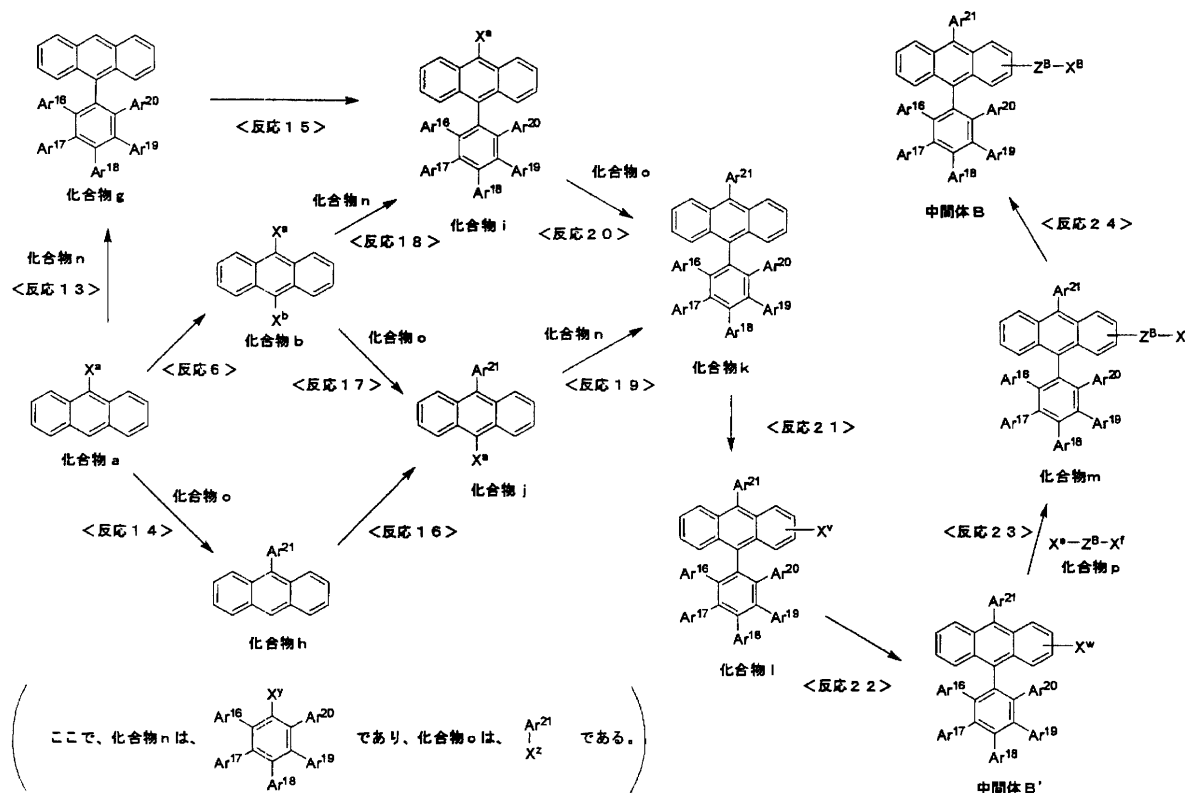
この反応の結果、生成物として中間体 A を得ることができる。

【0170】

＜1-3-3. 出発物質から中間体 B までの合成経路＞

下記の図は、化合物 a（出発物質）から、中間体 B を得るための合成経路を表わしている。以下、各反応段階について詳説する。

【化 9】



【0171】

＜反応 13＞

反応 13 は、化合物 a と、化合物 n とを反応させて、化合物 g を合成する反応である。

【0172】

化合物 a は、＜反応 6＞で用いたものと同様のものである。

化合物 n において、 X^y は、ボロン酸残基、ボロン酸エステル残基、錫ハライド残基、亜鉛ハライド残基、マグネシウムハライド残基等の脱離基を表わす。

【0173】

化合物 a と化合物 n との反応は、＜反応 1＞と同様の方法で行なうことができる。

具体的には、中間体 A の代わりに化合物 n を、 $(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b$ の代わりに化合物 a を用いる他は＜反応 1＞と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、パラジウム錯体触媒、塩基性物質、溶媒等の用いる量は、化合物 a の脱離基 X^a を基準として規定される。

10

20

30

40

50

【0174】

それ以外の条件（例えば、パラジウム触媒、塩基性物質、溶媒の種類及びそれらを用いる量；反応温度、反応時間等）は、反応1と同様である。

この反応の結果、生成物として化合物gを得ることができる。

【0175】

<反応14>

反応14は、化合物aと、化合物oとを反応させて、化合物hを合成する反応である。

【0176】

化合物aは、<反応6>で用いたものと同様のものである。

化合物oにおいて、 X^z は、ボロン酸残基、ボロン酸エステル残基、錫ハライド残基、亜鉛ハライド残基、マグネシウムハライド残基等の脱離基を表わす。

10

【0177】

化合物aと化合物oとの反応は、<反応1>と同様の方法で行なうことが出来る。

具体的には、中間体Aの代わりに化合物oを、 $(X^c)_a - Z^c - (X^d)_b$ の代わりに化合物aを用いる他は<反応1>と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、パラジウム錯体触媒、塩基性物質、溶媒等の用いる量は、化合物aの脱離基 X^a を基準として規定される。

【0178】

それ以外の条件（例えば、パラジウム触媒、塩基性物質、溶媒の種類及びそれらを用いる量；反応温度、反応時間等）は、<反応1>と同様である。

20

この反応の結果、生成物として化合物hを得ることができる。

【0179】

<反応15>

反応15は、化合物gから化合物iを合成する反応である。

【0180】

化合物iにおいて、 X^a は、化合物aの X^a と同様である。

【0181】

化合物gの反応は、<反応6>と同様の方法で行なうことが出来る。

具体的には、化合物aの代わりに化合物gを用いる他は<反応6>と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、ハロゲン分子、ルイス酸触媒、N-ハロゲン化コハク酸、溶媒等の用いる量は、化合物gを基準として規定される。

30

【0182】

それ以外の条件（例えば、ハロゲン分子、ルイス酸触媒、溶媒等の種類；反応温度、反応時間等）は、<反応6>と同様である。

この反応の結果、生成物として化合物iを得ることができる。

【0183】

<反応16>

反応16は、化合物hから化合物jを合成する反応である。

【0184】

化合物jにおいて、 X^a は、化合物aの X^a と同様である。

40

【0185】

化合物hの反応は、<反応6>と同様の方法で行なうことが出来る。

具体的には、化合物aの代わりに化合物hを用いる他は<反応6>と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、ハロゲン分子、ルイス酸触媒、N-ハロゲン化コハク酸、溶媒等の用いる量は、化合物hを基準として規定される。

【0186】

それ以外の条件（例えば、ハロゲン分子、ルイス酸触媒、溶媒等の種類；反応温度、反応時間等）は、<反応6>と同様である。

この反応の結果、生成物として化合物jを得ることができる。

【0187】

50

<反応 17>

反応 17 は、化合物 b と、化合物 o とを反応させて、化合物 j を合成する反応である。

【0188】

化合物 b は、<反応 6>に記載の化合物 b と同様である。ただし、 X^a と X^b とは、反応性が異なる脱離基であることが好ましい。その様な化合物 b としては、例えば、9-ブロモ-10-ヨードアントラセン等が挙げられる。

化合物 o は、<反応 14>で用いたものと同様のものである。

化合物 j は、<反応 16>に記載の化合物 j と同様である。

【0189】

化合物 b と化合物 o との反応は、<反応 1>と同様の方法で行なうことが出来る。

10

具体的には、中間体 A の代わりに化合物 o を、 $(X^c)_a - Z^c - (X^d)_b$ の代わりに化合物 b を用いる他は<反応 1>と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、パラジウム錯体触媒、塩基性物質、溶媒等の用いる量は、 X^a 又は X^b のうち脱離能が高い方の脱離基（同じ場合には X^b ）を基準として規定される。

【0190】

また、化合物 b の X^a と X^b とが、例えば 9, 10-ジブロモアントラセン等のように同じ反応性を有する場合、化合物 o を用いる量は、化合物 b の 1 当量に対して、通常 0.1 当量以上、また、通常 1.5 当量以下である。

【0191】

それ以外の条件（例えば、パラジウム触媒、塩基性物質、溶媒の種類及びそれらを用いる量；反応温度、反応時間等）は、<反応 1>と同様である。

20

この反応の結果、生成物として化合物 j を得ることができる。

【0192】

なお、 X^b よりも X^a の方が反応性が高い場合、化合物 j は X^a の代わりに X^b を有することになる。 X^a と X^b とは互いに同様な脱離基であり、化合物 j が何れの脱離基を有する場合であっても、以降の反応において同様に取り扱うことができる。

【0193】

<反応 18>

反応 18 は、化合物 b と、化合物 n とを反応させて、化合物 i を合成する反応である。

【0194】

30

化合物 b は、<反応 6>に記載の化合物 b と同様である。ただし、 X^a と X^b とは、反応性が異なる脱離基であることが好ましい。その様な化合物 b としては、例えば、9-ブロモ-10-ヨードアントラセン等が挙げられる。

化合物 n は、<反応 13>で用いたものと同様のものである。

化合物 i は、<反応 15>に記載の化合物 i と同様である。

【0195】

化合物 b と化合物 n との反応は、<反応 1>と同様の方法で行なうことが出来る。

具体的には、中間体 A の代わりに化合物 n を、 $(X^c)_a - Z^c - (X^d)_b$ の代わりに化合物 b を用いる他は<反応 1>と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、パラジウム錯体触媒、塩基性物質、溶媒等の用いる量は、 X^a 又は X^b のうち脱離能が高い方の脱離基（同じ場合には X^b ）を基準として規定される。

40

【0196】

また、化合物 b の X^a と X^b とが、例えば 9, 10-ジブロモアントラセン等のように同じ反応性を有する場合、化合物 n を用いる量は、化合物 b の 1 当量に対して、通常 0.1 当量以上、また、通常 1.5 当量以下である。

【0197】

それ以外の条件（例えば、パラジウム触媒、塩基性物質、溶媒の種類及びそれらを用いる量；反応温度、反応時間等）は、<反応 1>と同様である。

この反応の結果、生成物として化合物 i を得ることができる。

【0198】

50

なお、 X^b よりも X^a の方が反応性が高い場合、化合物 i は X^a の代わりに X^b を有することになる。 X^a と X^b とは互いに同様な脱離基であり、化合物 i が何れの脱離基を有する場合であっても、以降の反応において同様に扱うことができる。

【0199】

<反応19>

反応19は、化合物 j と、化合物 n とを反応させて、化合物 k を合成する反応である。

【0200】

化合物 n は、<反応13>で用いたものと同様のものである。

【0201】

化合物 j と化合物 n との反応は、<反応1>と同様の方法で行なうことができる。

10

具体的には、中間体 A の代わりに化合物 n を、 $(X^c)_a - Z^c - (X^d)_b$ の代わりに化合物 j を用いる他は<反応1>と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、パラジウム錯体触媒、塩基性物質、溶媒等の用いる量は、 X^a を基準として規定される。

【0202】

それ以外の条件（例えば、パラジウム触媒、塩基性物質、溶媒の種類及びそれらを用いる量；反応温度、反応時間等）は、<反応1>と同様である。

この反応の結果、生成物として化合物 k を得ることができる。

【0203】

<反応20>

反応20は、化合物 i と、化合物 o とを反応させて、化合物 k を合成する反応である。

20

【0204】

化合物 o は、<反応14>で用いたものと同様のものである。

化合物 k は、<反応19>に記載の化合物 k と同様である。

【0205】

化合物 i と化合物 o との反応は、<反応1>と同様の方法で行なうことができる。

具体的には、中間体 A の代わりに化合物 o を、 $(X^c)_a - Z^c - (X^d)_b$ の代わりに化合物 i を用いる他は<反応1>と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、パラジウム錯体触媒、塩基性物質、溶媒等の用いる量は、 X^a を基準として規定される。

【0206】

それ以外の条件（例えば、パラジウム触媒、塩基性物質、溶媒の種類及びそれらを用いる量；反応温度、反応時間等）は、<反応1>と同様である。

30

この反応の結果、生成物として化合物 k を得ることができる。

【0207】

<反応21>

反応21は、化合物 k から化合物 l を合成する反応である。

【0208】

化合物 l において、 X^v は、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、 CF_3SO_3 - 基等の脱離基を表わす。

なお、化合物 l を得る反応は<反応21>以外の方法でもよい。以下、順に説明する。

【0209】

40

(<反応21>について)

化合物 k の反応としては、<反応6>と同様の方法で行なうことができる。

具体的には、化合物 a の代わりに化合物 k を用いる他は<反応6>と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、ハロゲン分子、ルイス酸触媒、N-ハロゲン化コハク酸、溶媒等の用いる量は、化合物 k を基準として規定される。

【0210】

それ以外の条件（例えば、ハロゲン分子、ルイス酸触媒、溶媒等の種類；反応温度、反応時間等）は、<反応6>と同様である。

この反応の結果、生成物として化合物 l を得ることができる。

【0211】

50

(化合物 1 を得る他の方法について)

化合物 k から化合物 1 を合成する上記以外の方法について説明する。

【0212】

まず、9, 10-アントラキノンの臭素化 (又は、ヨウ素化) を行い、1 当量分の 2-ブロモ-9, 10-アントラキノン (又は、2-ヨード-9, 10-アントラキノン) を合成する。

【0213】

次に、2 当量のアリールリチウム (又は、アリールマグネシウムハライド等) を作用させてから、加水処理し、2-ブロモ-9, 10-ジアリール-アントラセン-9, 10-ジオール (又は、2-ヨード-9, 10-ジアリール-アントラセン-9, 10-ジオール) を合成する。

10

【0214】

その後、水酸基の脱離を行うことで、2-ブロモ-9, 10-ジアリールアントラセン (又は、2-ヨード-9, 10-ジアリールアントラセン) を得ることも可能である。

水酸基の脱離方法としては、例えば、塩化錫と塩酸水溶液を作用させる方法、鉄、酢酸で処理後、炭酸水素ナトリウム水溶液を作用させる方法、 Na_2HPO_4 、 NaI 、酢酸を用いる方法等が挙げられる。

【0215】

<反応 22>

反応 22 は、化合物 1 から中間体 B' を合成する反応である。なお、中間体 B における連結基 Z^B が直接結合である場合、本反応で得られる中間体 B' を、そのまま中間体 B として用いることができる。

20

【0216】

中間体 B' において、 X^W は、ボロン酸残基、ボロン酸エステル残基、錫ハライド残基、亜鉛ハライド残基、マグネシウムハライド残基等の脱離基を表わす。

【0217】

化合物 1 の反応は、<反応 10>と同様の方法で行なうことが出来る。

具体的には、化合物 d の代わりに化合物 1 を用いる他は<反応 10>と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、リチオ化剤、マグネシウムハライド、ジボラン、溶媒、触媒等の用いる量は、化合物 1 を基準として規定される。

30

【0218】

それ以外の条件 (例えば、溶媒等の種類; 反応温度、反応時間等) は、<反応 10>と同様である。

この反応の結果、生成物として中間体 B' を得ることができる。

【0219】

<反応 23>

反応 23 は、中間体 B' と、化合物 p とを反応させて、化合物 m を合成する反応である。

【0220】

化合物 p において、 Z^B は、2 価の芳香族炭化水素基を表わす。

40

また、 X^e 、 X^f は、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、 CF_3SO_3 -基等の脱離基を表わす。但し、このときの脱離基 X^e は、脱離基 X^f よりも、本反応条件下において脱離能に優れていることが望ましい。具体的な組合せを例示すると、 X^e としてヨウ素原子を X^f として臭素原子を用いたり、 X^e として臭素原子を X^f として塩素原子を用いたりすることが好適である。

【0221】

化合物 m において、 Z^B 及び X^f は、化合物 p の Z^B 及び X^f と同様である。

【0222】

中間体 B' と化合物 p との反応は、<反応 1>と同様の方法で行なうことが出来る。

具体的には、中間体 A の代わりに中間体 B' を、 $(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b$ の代わ

50

りに化合物 p を用いる他は＜反応 1＞と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、パラジウム錯体触媒、塩基性物質、溶媒等の用いる量は、化合物 p の脱離基 X^e を基準として規定される。

【0223】

それ以外の条件（例えば、パラジウム触媒、塩基性物質、溶媒の種類及びそれらを用いる量；反応温度、反応時間等）は、＜反応 1＞と同様である。

この反応の結果、生成物として化合物 m を得ることができる。

【0224】

<反応 24>

反応 24 は、化合物 m から中間体 B を合成する反応である。なお、中間体 B における連結基 Z^B が直接結合である場合、＜反応 22＞で得られる中間体 B' を、そのまま中間体 B として用いることができる。

【0225】

中間体 B において、 Z^B は、2 価の芳香族炭化水素基を表わす。該芳香族炭化水素基としては、置換基を有していてもよく、具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環等の由来の基が好適に適用できる。

また、 X^B は、ボロン酸残基、ボロン酸エステル残基、錫ハライド残基、亜鉛ハライド残基、マグネシウムハライド残基等の脱離基を表わす。

【0226】

化合物 m の反応は、＜反応 10＞と同様の方法で行なうことができる。

具体的には、化合物 d の代わりに化合物 m を用いる他は＜反応 10＞と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、リチオ化剤、マグネシウムハライド、ジボラン、溶媒、触媒等の用いる量は、化合物 m を基準として規定される。

【0227】

それ以外の条件（例えば、溶媒等の種類；反応温度、反応時間等）は、＜反応 10＞と同様である。

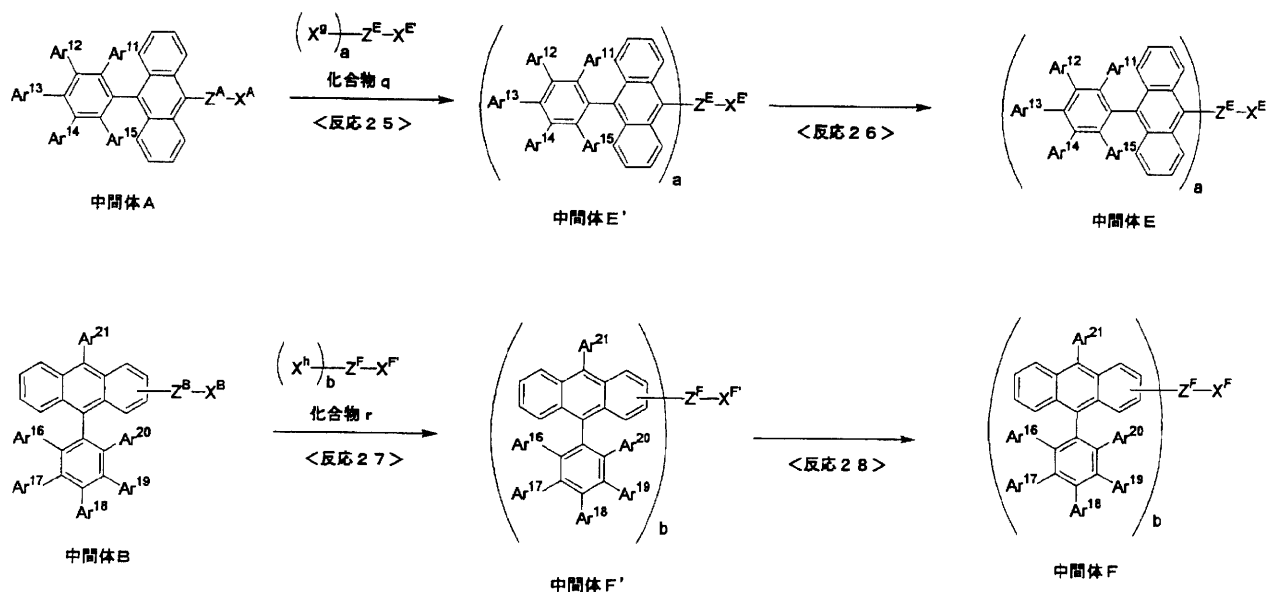
この反応の結果、生成物として中間体 B を得ることができる。

【0228】

<1-3-4. 中間体 A から中間体 E、中間体 B から中間体 F までの合成経路>

下記の図は、中間体 A から中間体 E、及び中間体 B から中間体 F を得るための合成経路を表わしている。以下、各反応段階について詳説する。

【化 10】



【0229】

<反応 2 5>

反応 2 5 は、中間体 A と、化合物 q とを反応させて、中間体 E' を合成する反応である。なお、中間体 E における脱離基 X^E が、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、 CF_3SO_3- 基等である場合、本反応で得られる中間体 E' を、そのまま中間体 E として用いることができる。

【0 2 3 0】

中間体 A は、<反応 1 2>に記載の中間体 A と同様である。

化合物 q において、 Z^E は、芳香族炭化水素基を表わす。該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、具体例としては、<1-1. アントラセン化合物の構造>で詳述した Z と同様の例を好適に適用できる。

10

また、 X^G 、 $X^{E'}$ は、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、 CF_3SO_3- 基等の脱離基を表わす。

【0 2 3 1】

中間体 A と化合物 q との反応は、<反応 1>と同様の方法で行なうことが出来る。

具体的には、 $(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b$ の代わりに化合物 q を用いる他は<反応 1>と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、パラジウム錯体触媒、塩基性物質、溶媒等の用いる量は、化合物 q の脱離基 X^G を基準として規定される。

【0 2 3 2】

それ以外の条件（例えば、パラジウム触媒、塩基性物質、溶媒の種類及びそれらを用いる量；反応温度、反応時間等）は、<反応 1>と同様である。

20

この反応の結果、生成物として中間体 E' を得ることができる。

【0 2 3 3】

<反応 2 6>

反応 2 6 は、中間体 E' から中間体 E を合成する反応である。なお、中間体 E における脱離基 X^E が、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、 CF_3SO_3- 基等である場合、<反応 2 5>で得られる中間体 E' を、そのまま中間体 E として用いることができる。

【0 2 3 4】

中間体 E において、 Z^E は、中間体 E' の Z^E と同様である。また、 X^E は、ボロン酸残基、ボロン酸エステル残基、錫ハライド残基、亜鉛ハライド残基、マグネシウムハライド残基等の脱離基を表わす。

30

【0 2 3 5】

中間体 E' の反応は、<反応 1 0>と同様の方法で行なうことが出来る。

具体的には、化合物 d の代わりに中間体 E' を用いる他は<反応 1 0>と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、リチオ化剤、マグネシウムハライド、ジボラン、溶媒、触媒等の用いる量は、中間体 E' を基準として規定される。

【0 2 3 6】

それ以外の条件（例えば、溶媒等の種類；反応温度、反応時間等）は、<反応 1 0>と同様である。

この反応の結果、生成物として中間体 E を得ることができる。

【0 2 3 7】

40

<反応 2 7>

反応 2 7 は、中間体 B と、化合物 r とを反応させて、中間体 F' を合成する反応である。なお、中間体 F における脱離基 X^F が、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、 CF_3SO_3- 基等である場合、本反応で得られる中間体 F' を、そのまま中間体 F として用いることができる。

【0 2 3 8】

中間体 B は、<反応 2 4>に記載の中間体 B と同様である。

化合物 r において、 Z^F は、芳香族炭化水素基を表わす。また、 X^h 、 $X^{F'}$ は、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、 CF_3SO_3- 基等の脱離基を表わす。

【0 2 3 9】

50

中間体 B と化合物 r との反応は、＜反応 1＞と同様の方法で行なうことができる。

具体的には、中間体 A の代わりに中間体 B を、 $(X^C)_a - Z^C - (X^D)_b$ の代わりに化合物 r を用いる他は＜反応 1＞と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、パラジウム錯体触媒、塩基性物質、溶媒等の用いる量は、化合物 r の脱離基 X^h を基準として規定される。

【0240】

それ以外の条件（例えば、パラジウム触媒、塩基性物質、溶媒の種類及びそれらを用いる量；反応温度、反応時間等）は、＜反応 1＞と同様である。

この反応の結果、生成物として中間体 F' を得ることができる。

【0241】

＜反応 28＞

反応 28 は、中間体 F' から中間体 F を合成する反応である。なお、中間体 F における脱離基 X^F が、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、 CF_3SO_3- 基等である場合、＜反応 27＞で得られる中間体 F' を、そのまま中間体 F として用いることができる。

【0242】

中間体 F において、 Z^F は、中間体 F' の Z^F と同様である。また、 X^F は、ボロン酸残基、ボロン酸エステル残基、錫ハライド残基、亜鉛ハライド残基、マグネシウムハライド残基等の脱離基を表わす。

【0243】

中間体 F' の反応は、＜反応 10＞と同様の方法で行なうことができる。

具体的には、化合物 d の代わりに中間体 F' を用いる他は＜反応 10＞と同様にして反応を行なう。また、それに伴い、リチオ化剤、マグネシウムハライド、ジボラン、溶媒、触媒等の用いる量は、中間体 F' を基準として規定される。

【0244】

それ以外の条件（例えば、溶媒等の種類；反応温度、反応時間等）は、＜反応 10＞と同様である。

この反応の結果、生成物として中間体 F を得ることができる。

【0245】

＜その他のアントラセン化合物の製造方法＞

本発明に係るアントラセン化合物の製造方法は、上述した例に限定されず、本発明の効果を著しく損なわない限り、他の何れの公知の方法によって製造してもよい。また、アントラセン化合物の合成には、上述した例以外の、他の何れの公知の原材料を用いてもよい。

【0246】

具体例としては、「Palladium in Heterocyclic Chemistry : A guide for the Synthetic Chemist」(第二版、2002、Jie Jack Li and Gordon W. Grigg、Pergamon 社)、「遷移金属が拓く有機合成 その多彩な反応形式と最新の成果」(1997 年、辻二郎、化学同人社)、「ボルハルト・ショアー現代有機化学 下」(2004 年、K. P. C. Vollhardt、化学同人社)等に記載または引用されている、環同士の結合(カップリング)反応(例えば、ハロゲン化アリールとアリールボレートとのカップリング反応等)等を用いることもできる。

【0247】

＜アントラセン化合物の精製方法＞

合成して得られたアントラセン化合物の精製方法としては、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知の何れの方法を用いることができる。

【0248】

具体例としては、「分離精製技術ハンドブック」(1993 年、(財)日本化学会編)、「化学変換法による微量成分および難精製物質の高度分離」(1988 年、(株)アイピーシー発行)、あるいは「実験化学講座(第 4 版) 1」(1990 年、(財)日本

10

20

30

40

50

化学会編)の「分離と精製」の項に記載の方法等が挙げられる。

【0249】

さらに具体的には、抽出(懸濁洗浄、煮沸洗浄、超音波洗浄、酸塩基洗浄を含む)、吸着、吸蔵、融解、晶析(溶媒からの再結晶、再沈殿を含む)、蒸留(常圧蒸留、減圧蒸留)、蒸発、昇華(常圧昇華、減圧昇華)、イオン交換、透析、濾過、限外濾過、逆浸透、圧浸透、帯域溶解、電気泳動、遠心分離、浮上分離、沈降分離、磁気分離、各種クロマトグラフィー(形状分類:カラム、ペーパー、薄層、キャピラリー。移動相分類:ガス、液体、ミセル、超臨界流体。分離機構:吸着、分配、イオン交換、分子ふるい、キレート、ゲル濾過、排除、アフィニティー)などが挙げられる。

【0250】

生成物の確認や純度の分析方法としては、ガスクロマトグラフ(GC)、高速液体クロマトグラフ(HPLC)、高速アミノ酸分析計(AAA)、キャピラリー電気泳動測定(CE)、サイズ排除クロマトグラフ(SEC)、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)、交差分別クロマトグラフ(CFC)質量分析(MS、LC/MS、GC/MS、MS/MS)、核磁気共鳴装置(NMR(^1H -NMR、 ^{13}C -NMR))、フーリエ変換赤外分光高度計(FT-IR)、紫外可視近赤外分光高度計(UV-VIS, NIR)、電子スピン共鳴装置(ESR)、透過型電子顕微鏡(TEM-EDX)電子線マイクロアナライザー(EPSMA)、金属元素分析(イオンクロマトグラフ、誘導結合プラズマ発光分光(ICP-AES)原子吸光分析(AAS)蛍光X線分析装置(XRF))、非金属元素分析、微量成分分析(ICP-MS、GF-AAS、GD-MS)等を必要に応じ、適用可能である。

【0251】

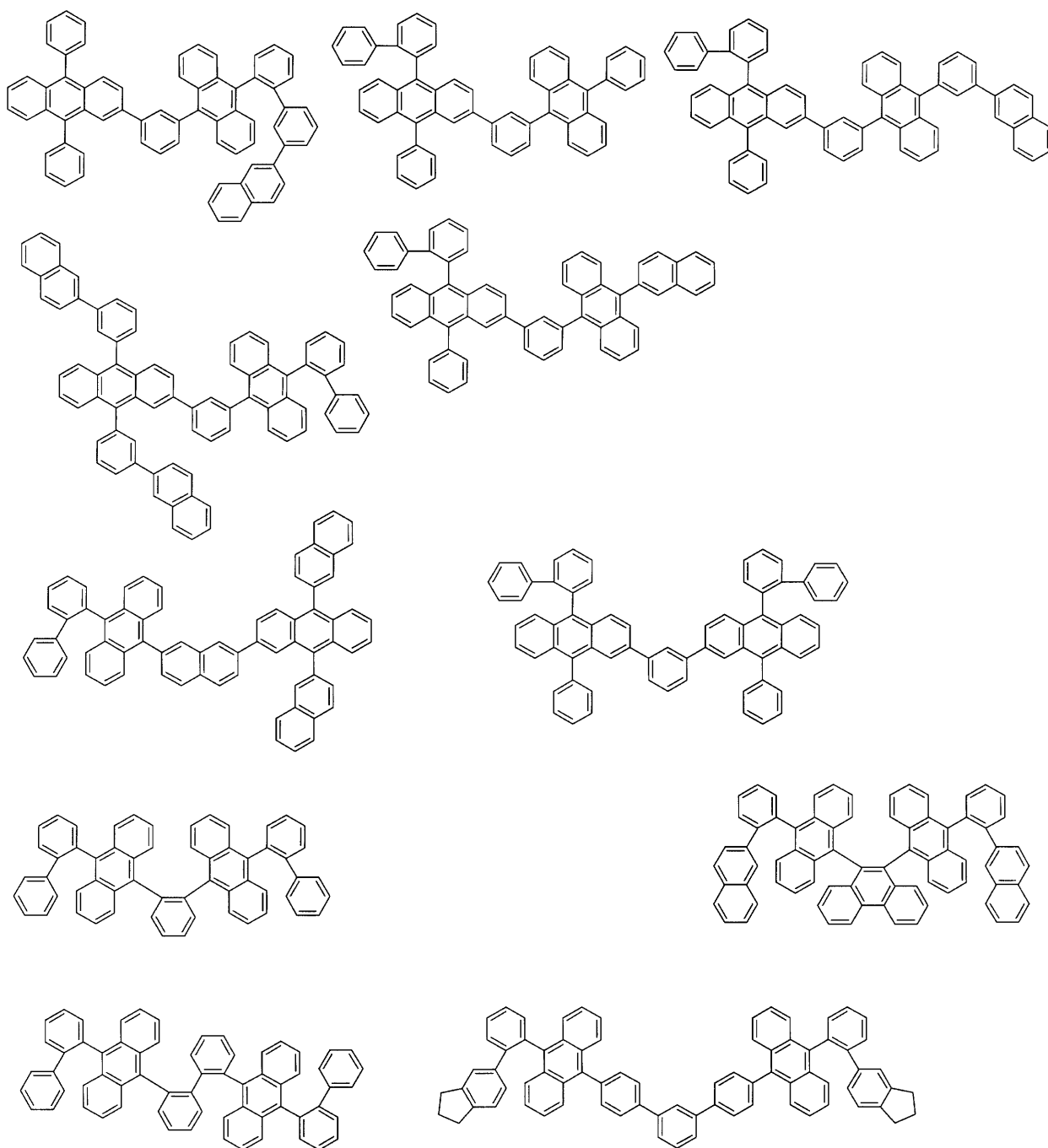
<1-4. アントラセン化合物の好ましい例>

以下、本発明のアントラセン化合物の好ましい例について例示する。以下は例示であって、本発明のアントラセン化合物は、式(I)を満たしていれば制限されない。

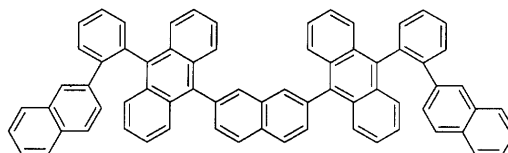
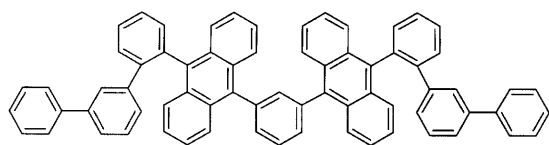
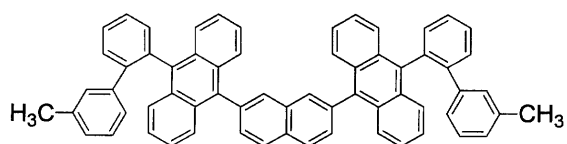
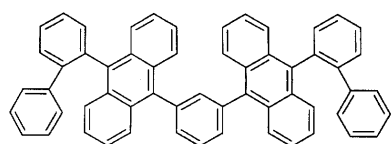
10

20

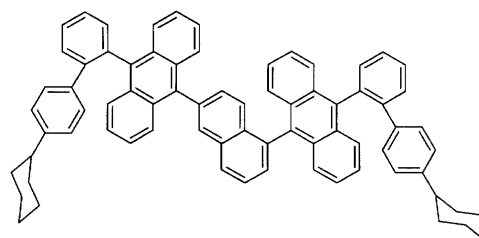
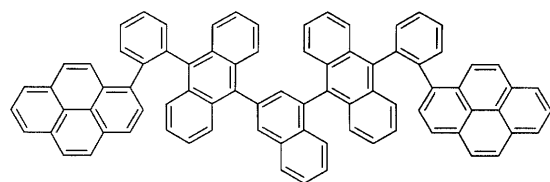
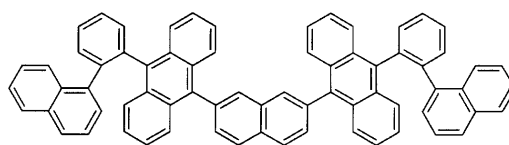
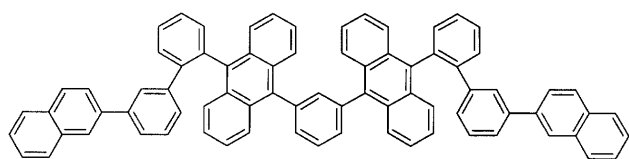
【化 1 1】



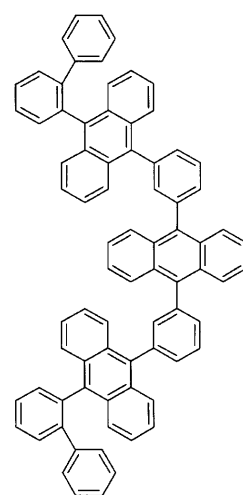
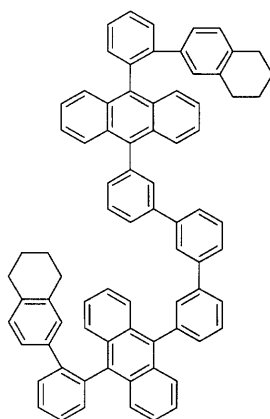
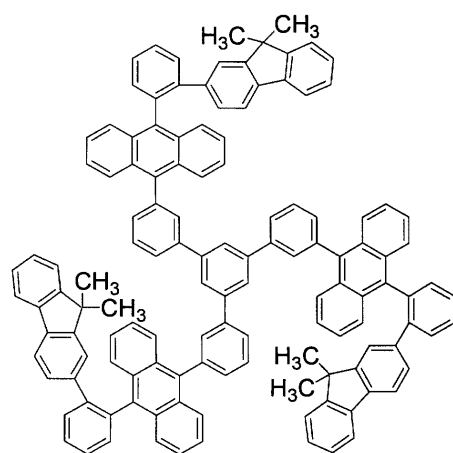
【化 1 2】



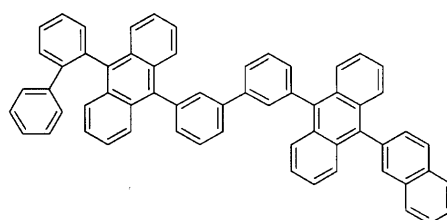
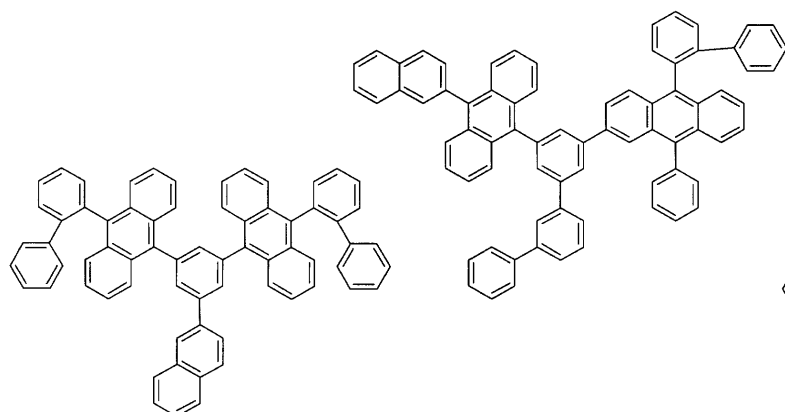
10



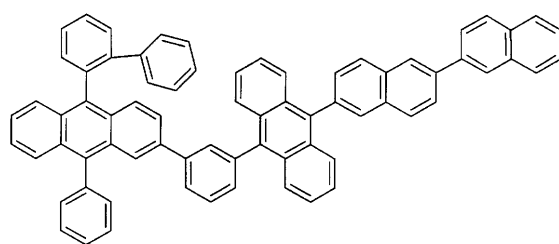
20



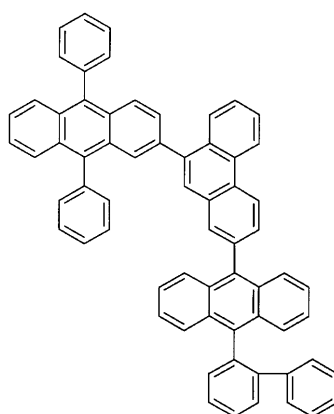
30



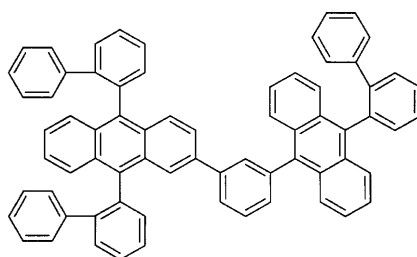
40



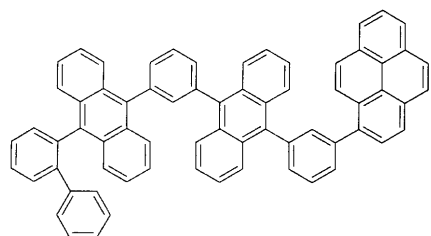
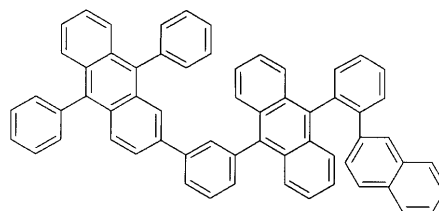
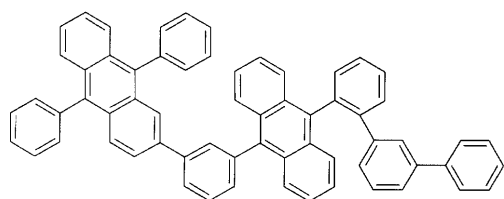
The chemical structure shows a central triphenylamine core, where a nitrogen atom is bonded to three phenyl rings. Each of these phenyl rings is further substituted with a biphenyl group, resulting in a total of nine phenyl rings and two biphenyl units. The structure is symmetrical and represents a dendritic molecule.



30

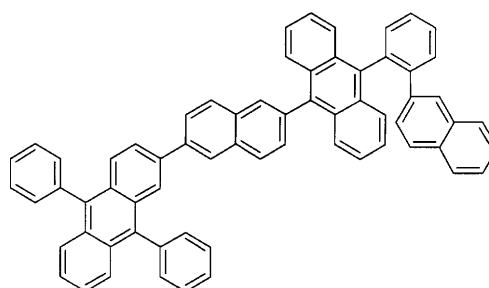
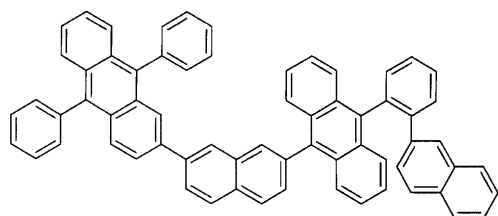


【化 1 4】



10

【化 1 5】



20

【0 2 5 2】

< 1-5. アントラセン化合物の用途 >

本発明のアントラセン化合物は、高耐熱性、有機溶剤に対する優れた溶解性、あるいは高い電荷輸送性を有するため、電荷輸送性材料あるいは発光材料として、電子写真感光体、有機電界発光素子、光電変換素子、有機太陽電池、有機整流素子等に好適に使用できる。

また、高い一重項励起準位、優れた蛍光量子収率、優れた電気的耐久性、あるいは優れた非晶質性を有することから、本発明のアントラセン化合物からなる電荷輸送材料を用いることにより、耐熱性に優れ、長期間安定に駆動（発光）する有機電界発光素子が得られる。そのため、本発明のアントラセン化合物および電荷輸送材料は有機電界発光素子材料として、とりわけ好適である。

30

【0 2 5 3】

[2. 湿式成膜用電荷輸送材料の物性]

湿式成膜用電荷輸送材料は、ガラス転移点が 120℃ 以上であり、且つ、トルエンに対する溶解度が 1 重量% 以上であることが、湿式成膜法を利用した有機電界発光素子の用途の上で好ましい。

以下、本発明の湿式成膜用電荷輸送材料のガラス転移点及び溶媒に対する溶解度について詳述する。

40

【0 2 5 4】

(ガラス転移点)

湿式成膜用電荷輸送材料のガラス転移点は、通常 120℃ 以上、好ましくは 125℃ 以上、さらに好ましくは 130℃ 以上、また、通常 350℃ 以下、好ましくは 300℃ 以下、さらに好ましくは 250℃ 以下である。ガラス転移点がこの範囲を下回ると、湿式成膜用電荷輸送材料を用いて作成した薄膜が、加熱処理あるいは通電などによって、結晶化を起こす可能性がある。また、ガラス転移点がこの範囲を上回ると、溶剤に対する溶解性が低下する傾向がある。

なお、ガラス転移点の測定は、< 1-2. アントラセン化合物の物性 > で説明した方法

50

と同様にして測定できる。

【0255】

(溶媒への溶解度)

湿式成膜用電荷輸送材料をトルエンに溶解する場合、その溶解度は、好ましくは1重量%以上、より好ましくは1.5重量%以上、特に好ましくは2重量%以上である。溶解度がこの範囲を下回ると、湿式成膜した際に形成される薄膜の膜質が低下し、不均一になる傾向がある。また、各種溶剤の選定が制限される可能性がある。

なお、溶媒への溶解度の測定は、＜1-2. アントラセン化合物の物性＞で説明した方法と同様にして測定できる。

【0256】

[3. 湿式成膜用電荷輸送材料組成物]

本発明はまた、上記式(I)で表わされるアントラセン化合物を含有する湿式成膜用電荷輸送材料組成物に関する。

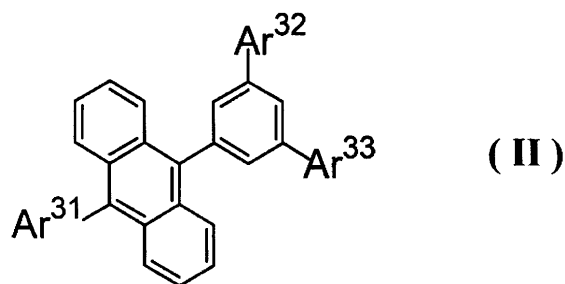
ここで、湿式成膜用電荷輸送材料組成物とは、湿式成膜用電荷輸送材料と、湿式成膜用電荷輸送材料以外の化合物や溶媒との混合物をいう。本発明のアントラセン化合物以外の化合物としては、例えば、電荷輸送性化合物を含有することが好ましい。

【0257】

<電荷輸送性化合物>

電荷輸送性化合物としては、下記式(II)で表わされる化合物が好ましい。

【化16】



(式(II)中、Ar³¹は、置換基を有していてもよい炭素数6以上30以下の芳香族炭化水素基を表わす。また、Ar³²およびAr³³は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わす。但し、Ar³²およびAr³³の少なくとも一方は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である。Ar³¹が結合するアントラセン環は、更に置換基を有していてもよい。)

【0258】

(Ar³¹について)

式(II)中、Ar³¹は、置換基を有していてもよい炭素数6以上30以下の芳香族炭化水素基を表わす。

該芳香族炭化水素基としては、＜1-1. アントラセン化合物の構造＞で説明した、式(I)の化合物のAr¹として例示した置換基が挙げられる。その中でも好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、またはこれらが複数個連結されて形成された基(例えば、ビフェニル基、ターフェニル基等)が挙げられる。

【0259】

芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、上記置換基群Qに記載の置換基が挙げられる。これらの置換基は、芳香族炭化水素基1つあたり、1種の置換基が単独で置換していてもよいし、2種以上の置換基が任意の組み合わせ及び比率で置換していてもよい。

【0260】

(Ar³²およびAr³³について)

式(II)中、Ar³²およびAr³³は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わす。但し、Ar³²およびAr³³の少なくと

10

20

30

40

50

も一方は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である。

芳香族炭化水素基の好ましい種類などは、 Ar^{31} と同様である。

【0261】

(アントラセン環が有する、更なる置換基)

Ar^{31} が結合するアントラセン環は、更に置換基を有していてもよい。該置換基としては、上記置換基群Qに記載の基が挙げられる。

【0262】

置換基群Qの中でも、好ましくは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基が好ましい。特にベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環、あるいは、これら置換基から任意の組合せで複数(通常2以上、また、通常8以下、好ましくは4以下)連なった置換基が好ましい。

【0263】

Ar^{31} が結合するアントラセン環は、1種の置換基が単独で置換していてもよいし、2種以上の置換基が任意の組み合わせ及び比率で置換していてもよい。

【0264】

上記の置換基の好ましい置換位置は、2, 3, 6, 7位が好ましい。分子の平面性を著しく損なうことに伴う、電気的耐久性の低下を避けるためである。

【0265】

(分子量)

式(I I)で表わされる化合物の分子量は、好ましくは300以上、更に好ましくは500以上、特に好ましくは600以上、また、好ましくは3000以下、より好ましくは2000以下、特に好ましくは1500以下である。分子量がこの範囲を下回ると、湿式成膜時に、結晶化を起こしやすくなったり、加熱処理時、気化してしまったり、耐熱性が低下したりする可能性がある。また、この範囲を上回ると、有機溶剤に対する溶解性が低下したり、不純物の除去が困難になる傾向がある。

【0266】

(結晶化温度)

式(I I)で表わされる化合物の結晶化温度は、200℃以上が好ましく、250℃以上が更に好ましく、観測されないことが特に好ましい。

式(I I)で表わされる化合物は、湿式成膜の際、あるいはその後の加熱処理の際に、結晶化を起こさないことが特に好ましいためである。

【0267】

(気化温度)

式(I I)で表わされる化合物の気化温度は、0.001Pa条件下において、500℃以下が好ましく、450℃以下が更に好ましい。高真空下における昇華精製が可能であると、化合物の高純度化を促進することができるためである。

【0268】

(混合割合)

湿式成膜用電荷輸送材料組成物において、本発明のアントラセン化合物と式(I I)で表わされる電荷輸送性化合物とを混合する場合、その混合割合に制限はない。

ただし、湿式成膜用電荷輸送材料組成物を100重量部としたときに、本発明のアントラセン化合物を通常10重量部以上、好ましくは20重量部以上、また、通常90重量部以下、好ましくは80重量部以下と、式(I I)で表わされる電荷輸送性化合物を通常10重量部以上、好ましくは20重量部以上、また、通常90重量部以下、好ましくは80重量部以下を含有することが望ましい。

【0269】

<発光材料>

湿式成膜用電荷輸送材料組成物は、さらに発光材料を含有することが好ましい。

ここで、発光材料とは、不活性ガス雰囲気下、室温で、希薄溶液中における、蛍光量子

10

20

30

40

50

収率が30%以上である材料であって、希薄溶液中における蛍光スペクトルとの対比から、それを用いて作製された有機電界発光素子に通電した際に得られるELスペクトルの一部または全部が、該材料の発光に帰属される材料、と定義される。

【0270】

発光材料としては、任意の公知の材料を適用可能である。例えば、蛍光発光材料であってもよく、燐光発光材料であってもよいが、内部量子効率の観点から、好ましくは燐光発光材料である。また、青色は蛍光発光材料を用い、緑色や赤色は燐光発光材料を用いるなど、組み合わせる用いてもよい。

なお、溶剤への溶解性を向上させる目的で、発光材料の分子の対称性や剛性を低下させたり、あるいはアルキル基などの親油性置換基を導入したりすることが好ましい。

10

【0271】

以下、発光材料のうち蛍光色素の例を挙げるが、蛍光色素は以下の例示物に限定されるものではない。

青色発光を与える蛍光色素（青色蛍光色素）としては、例えば、ナフタレン、クリセン、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリン、p-ビス（2-フェニルエテニル）ベンゼンおよびそれらの誘導体等が挙げられる。

緑色発光を与える蛍光色素（緑色蛍光色素）としては、例えば、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、Al(C₉H₆NO)₃などのアルミニウム錯体等が挙げられる。

黄色発光を与える蛍光色素（黄色蛍光色素）としては、例えば、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。

20

赤色発光を与える蛍光色素（赤色蛍光色素）としては、例えば、DCM（4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran）系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサンテン誘導体、アザベンゾチオキサンテン等が挙げられる。

【0272】

燐光発光材料としては、例えば、長周期型周期表（以下、特に断り書きの無い限り「周期表」という場合には、長周期型周期表を指すものとする。）第7～11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体等が挙げられる。

周期表第7～11族から選ばれる金属として、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金等が挙げられる。

30

錯体の配位子としては、（ヘテロ）アリールピリジン配位子、（ヘテロ）アリールピラゾール配位子などの（ヘテロ）アリール基とピリジン、ピラゾール、フェナントロリンなどが連結した配位子が好ましく、特にフェニルピリジン配位子、フェニルピラゾール配位子が好ましい。ここで、（ヘテロ）アリールとは、アリール基またはヘテロアリール基を表す。

【0273】

燐光発光材料として、具体的には、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム、トリス（2-フェニルピリジン）ルテニウム、トリス（2-フェニルピリジン）パラジウム、ビス（2-フェニルピリジン）白金、トリス（2-フェニルピリジン）オスミウム、トリス（2-フェニルピリジン）レニウム、オクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン等が挙げられる。

40

【0274】

発光材料として用いる化合物の分子量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常10000以下、好ましくは5000以下、より好ましくは4000以下、更に好ましくは3000以下、また、通常100以上、好ましくは200以上、より好ましくは300以上、更に好ましくは400以上の範囲である。発光材料の分子量が小さ過ぎると、耐熱性が著しく低下したり、ガス発生の原因となったり、膜を形成した際の膜質の低下を招いたり、あるいはマイグレーションなどによる有機電界発光素子のモルフォロジー変化を来したりする場合がある。一方、発光材料の分子量が大き過ぎると、有機化合

50

物の精製が困難となってしまうたり、溶剤に溶解させる際に時間を要したりする傾向がある。

【0275】

なお、上述した発光材料は、いずれか1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

【0276】

発光層5における発光材料の割合は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常0.05重量%以上、通常35重量%以下である。発光材料が少なすぎると発光ムラを生じる可能性があり、多すぎると発光効率が低下する可能性がある。なお、2種以上の発光材料を併用する場合には、これらの合計の含有量が上記範囲に含まれるようにする。

10

【0277】

また、発光材料のその他の具体例としては、アリールアミノ基が置換された縮合芳香族環化合物および／又はアリールアミノ基が置換されたスチリル誘導体、後述する式(III)で表わされる縮合芳香族環化合物等があげられる。

【0278】

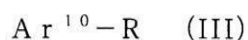
アリールアミノ基が置換された縮合芳香族環化合物としては、国際公開第2006/070712号パンフレットにおいて式(6)～式(11)で表わされる化合物が好ましい。なお、式(11)における核炭素数が5～40のアリール基として、国際公開第2006/070712号パンフレットに記載されている例示の他に、ベンゾフェナンスリルも好ましい。

20

【0279】

発光材料として、下記式(III)で表わされる縮合芳香族環化合物も好ましい。

【化17】



式(III)中、 Ar^{10} は置換もしくは無置換の核炭素数5以上40以下のアリール基である。該アリール基は、好ましくは3以上、更に好ましくは4以上、また、好ましくは7以下、さらに好ましくは6以下の芳香環核が縮合した構造を有する。

30

【0280】

式(III)中、 Ar^{10} としては、クリセニル基、ナфтаセニル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、コロニル基、フルオランテニル基、ベンゾフェナンスリル基、アセナフトフルオランテニル基、フルオレニル基などがあげられる。

【0281】

式(III)中、Rは水素原子、脂環炭化水素基、又は国際公開第2006/070712号パンフレットにおける式(11)のアリール基の置換基として例示された基から選択される。

【0282】

脂環炭化水素基としては、炭素数5以上炭素数8以下の脂環式炭化水素基が好ましく、具体例としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

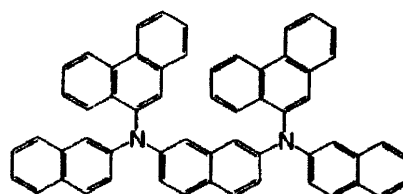
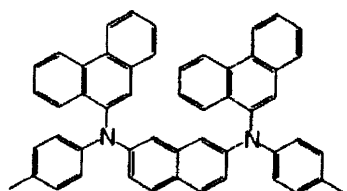
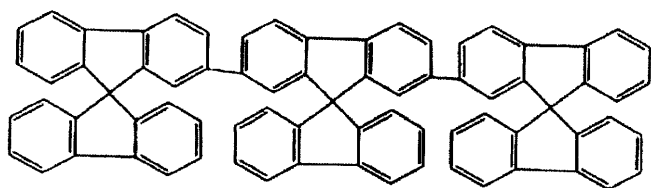
40

また、国際公開第2006/070712号パンフレットにおける式(11)のアリール基の置換基として例示された基の中でも、アルキル基が好ましく、特に3級炭素原子または4級炭素原子を基内に有するアルキル基が好ましく、中でも炭素数4以上炭素数15以下のアルキル基が好ましい。

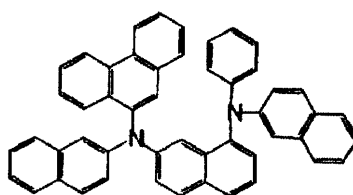
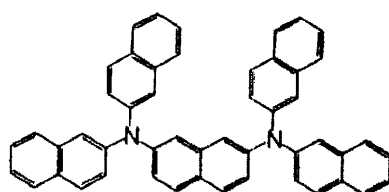
【0283】

その他、青色用の発光材料として以下の化合物を使用することもできる。

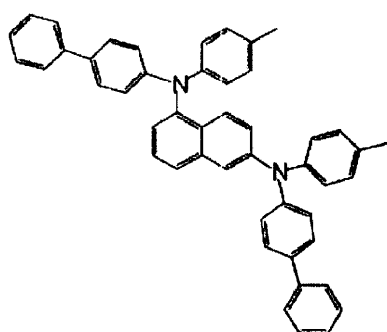
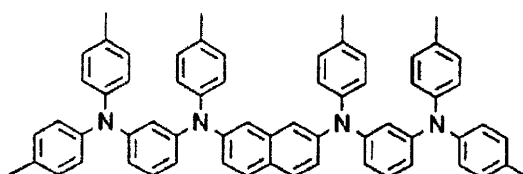
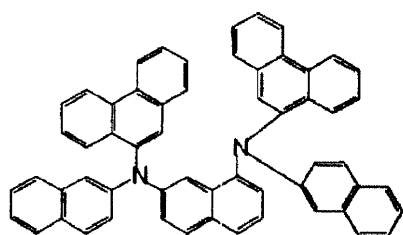
【化 1 8】



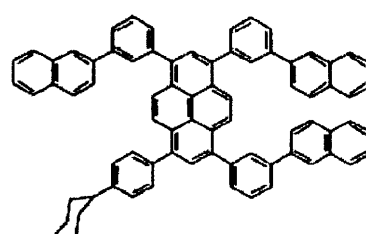
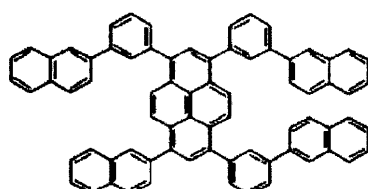
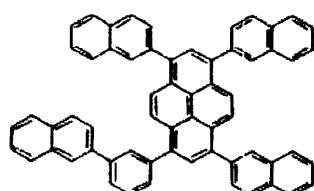
10



20



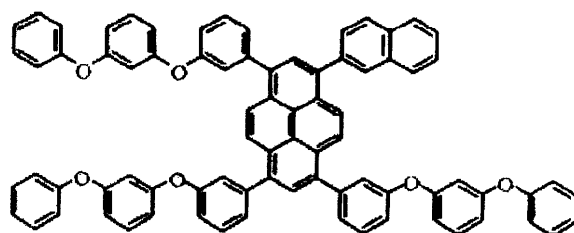
30



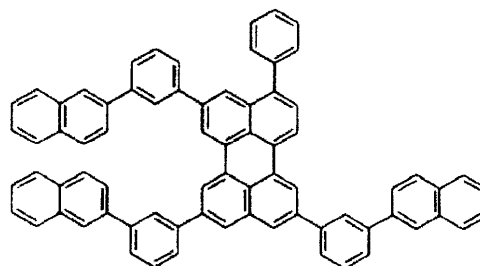
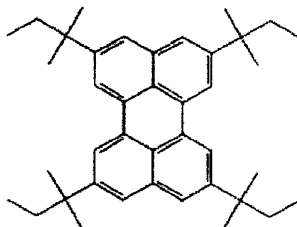
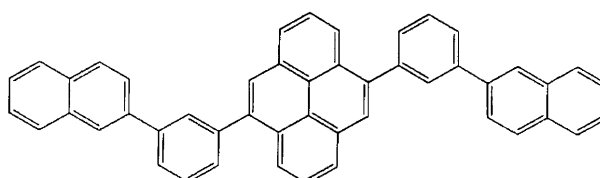
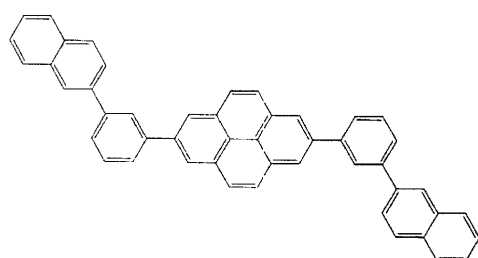
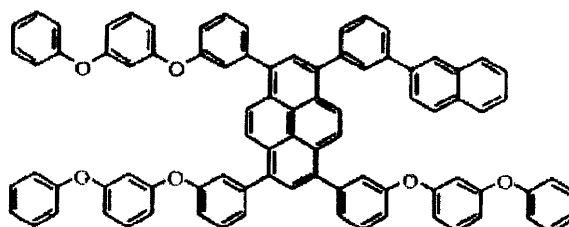
40

【 0 2 8 4】

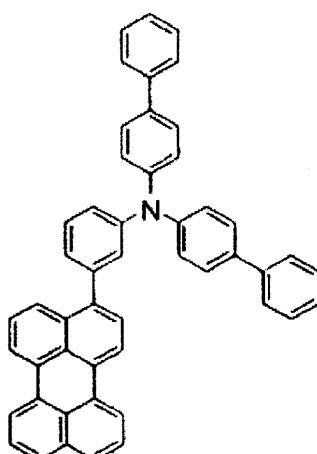
The chemical structure shows a central triphenylamine core (a nitrogen atom bonded to three phenyl rings). One of these phenyl rings is further substituted with a 4,4'-biphenylene group. The other two phenyl rings of the core are each substituted with a naphthyl group. Additionally, the 4,4'-biphenylene group is substituted with two more naphthyl groups, resulting in a total of four naphthyl groups and one biphenylene group attached to the central core.



The chemical structure shows a central triphenylamine core. One of the phenyl rings is substituted with a biphenyl group. Another phenyl ring is substituted with a 4,4'-diphenyl ether group. The third phenyl ring is substituted with a biphenyl group. The central nitrogen atom is bonded to three phenyl rings. One phenyl ring is substituted with a biphenyl group. Another phenyl ring is substituted with a 4,4'-diphenyl ether group. The third phenyl ring is substituted with a biphenyl group.

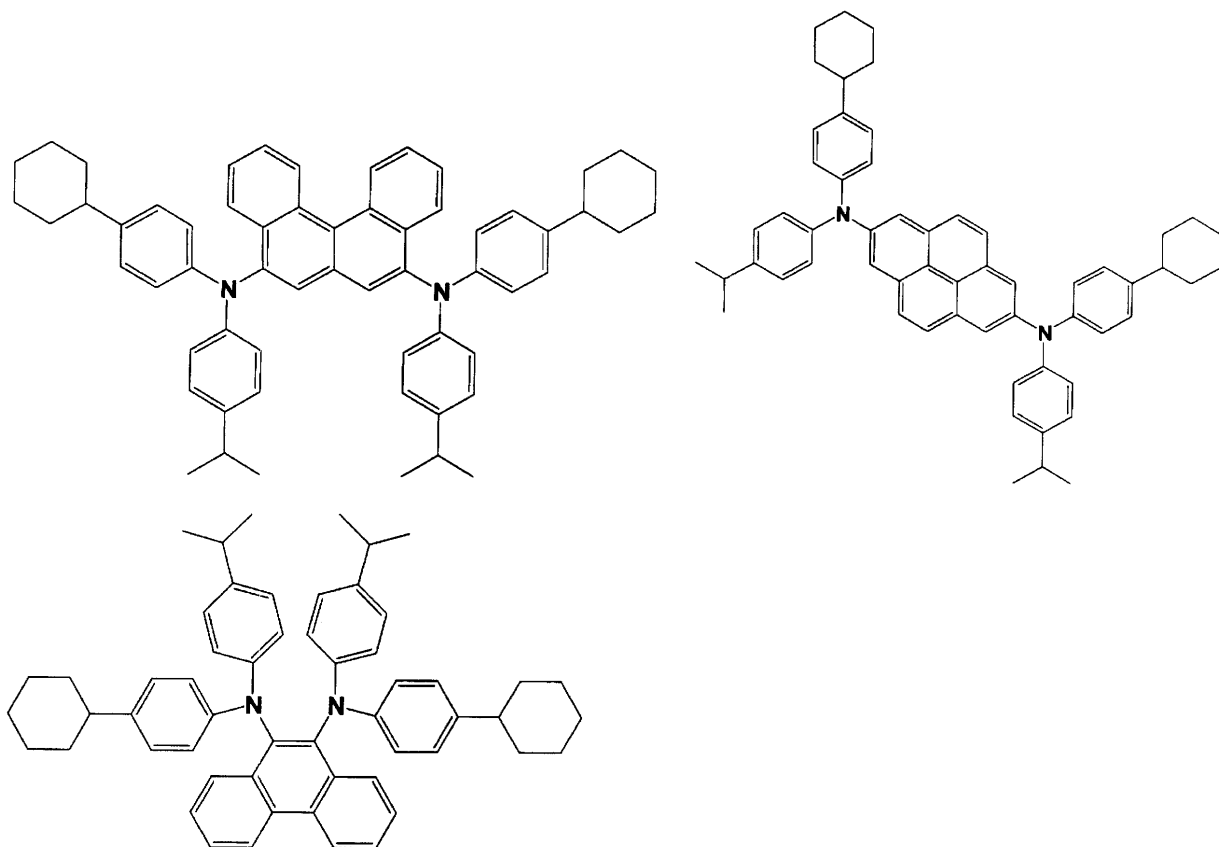


The chemical structure shows a central fluorene core. At the 2-position of the fluorene, there is a phenyl ring. At the 3-position, there is a phenyl ring. At the 6-position, there is a phenyl ring. At the 7-position, there is a phenyl ring. The molecule is symmetric and has a total of four phenyl rings attached to the fluorene core.



【 0 2 8 5 】

【化 20】



10

20

【0286】

なお、青色用の発光材料としては好ましい化合物としては、中心骨格に好ましくは3以上、更に好ましくは4以上、また、好ましくは7以下、更に好ましくは6以下の芳香環核が縮合したアリール基である。その中心骨格としては、クリセニル基、ナフタセニル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、コロニル基、フルオランテニル基、ペンゾフェナンスリル基、アセナフトフルオランテニル基、フルオレニル基等が挙げられる。

30

【0287】

湿式成膜用電荷輸送材料組成物の発光材料は、1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

また、湿式成膜用電荷輸送材料組成物に対する発光材料は、該組成物を100重量部とすると、通常1重量部以上、また、通常50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この範囲を上回ると、発光効率の低下、駆動寿命の低下、発光スペクトルのブロード化等が生じる可能性がある。また、この範囲を下回ると、発光寿命の低下、駆動寿命の低下、駆動電圧の上昇が生じる可能性がある。

【0288】

<溶剤>

湿式成膜用電荷輸送材料組成物は、さらに溶剤を含有することが好ましい。

ここで溶剤とは、湿式成膜により本発明のアントラセン化合物を含む層を形成するために用いる、揮発性を有する液体成分である。

【0289】

溶剤は、溶質が良好に溶解する溶剤であれば特に限定されないが、以下の例が好ましい。

例えば、n-デカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン、ビスシクロヘキサン等のアルカン類；トルエン、キシレン、メチシレン、シクロヘキシルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類；1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシ

40

50

ベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2,3-ジメチルアニソール、2,4-ジメチルアニソール、ジフェニルエーテル等の芳香族エーテル類；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチル等の芳香族エステル類；シクロヘキサノン、シクロオクタノン、フェンコン等の脂環族ケトン類；シクロヘキサノール、シクロオクタノール等の脂環族アルコール類；メチルエチルケトン、ジブチルケトン等の脂肪族ケトン類；ブタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート（PGMEA）等の脂肪族エーテル類；等が挙げられる。

10

中でも好ましくは、アルカン類や芳香族炭化水素類である。これらの溶剤は1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0290】

（沸点）

溶剤の沸点は、通常100℃以上、好ましくは150℃以上、より好ましくは200℃以上である。この範囲を下回ると、湿式成膜時において、湿式成膜用電荷輸送材料組成物からの溶剤蒸発による、成膜安定性の低下する可能性がある。

また、より均一な膜を得るためには、成膜直後の液膜から溶剤が適当な速度で蒸発することが好ましい。このため、溶剤の沸点は通常80℃以上、好ましくは100℃以上、より好ましくは120℃以上、また、通常270℃以下、好ましくは250℃以下、より好ましくは沸点230℃以下である。

20

【0291】

（使用量）

溶剤の使用量は、湿式成膜用電荷輸送材料組成物100重量部に対して、好ましくは10重量部以上、より好ましくは50重量部以上、特に好ましくは80重量部以上、また、好ましくは99.95重量部以下、より好ましくは99.9重量部以下、特に好ましくは99.8重量部以下である。含有量が10重量部を下回ると、粘性が高くなりすぎ、成膜作業性が低下する可能性がある。一方、99.95重量部を上回ると、成膜後、溶媒を除去して得られる膜の厚みが稼げなくなるため、成膜が困難となる傾向がある。

【0292】

30

<その他、湿式成膜用電荷輸送材料組成物に含有してよいもの>

湿式成膜用電荷輸送材料組成物には、必要に応じて、上記の化合物等の他に、更に他の化合物を含有していてもよい。

【0293】

例えば、上記の溶剤の他に、別の溶剤を含有していてもよい。そのような溶剤としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0294】

また、成膜性の向上を目的として、レベリング剤や消泡剤等の各種添加剤を含有してもよい。

40

【0295】

[4. 有機電界発光素子]

本発明はまた、基板上に、陽極、陰極、およびこれら両極間に設けられた有機発光層を有する有機電界発光素子であって、上記の湿式成膜用電荷輸送材料または湿式成膜用電荷輸送材料組成物を含有する層を有することを特徴とする有機電界発光素子に関する。

【0296】

<構成>

図1は、本発明の有機電界発光素子の一例を示す断面模式図である。

図1において、有機電界発光素子10は、基板1上に陽極2、正孔注入層3、正孔輸送

50

層 4、発光層（有機発光層）5、正孔阻止層 6、電子輸送層 7、陰極バッファ層 8、陰極 9 をこの順に積層され形成されている。これらの層のうち、正孔注入層 3 から陰極バッファ層 8（ただし、発光層 5 を除く）までの層は、必要に応じて全ての層が積層されていても、何れかの層が積層されていなくてもよい。

【0297】

また、本発明の有機電界発光素子は、本発明の効果を著しく損なわない限り、図 1 の構成に限定されず、任意の形状、配置等をとることができる。例えば、基板上に上記の有機発光素子 10 とは逆順に積層（即ち、陰極側から積層）してもよい。

【0298】

なお、上記湿式成膜用電荷輸送材料または湿式成膜用電荷輸送材料組成物を含有する層は、発光層 5 であることが好ましい。

以下、図 1 を例として、上記の層について詳説する。

【0299】

<基板 1>

基板 1 は、有機電界発光素子 10 の支持体となるものである。

基板 1 の材料は、本発明の効果を著しく損なわない制限はないが、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が好ましい。特に、ガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。これらは 1 種類を単独で用いてもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0300】

なお、基板 1 として、合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意することが望ましい。基板 1 のガスバリア性が低すぎると、基板 1 を通過した外気により、有機電界発光素子 10 が劣化する場合がある。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に、緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法等を講じることが好ましい。

【0301】

基板 1 の厚さは制限されないが、通常 0.01 mm 以上、好ましくは 0.1 mm 以上、さらに好ましくは 0.2 mm 以上、また、通常 5 cm 以下、好ましくは 2 cm 以下、さらに好ましくは 1 cm 以下である。

【0302】

なお、基板 1 は単一の層からなる構成であってもよいし、複数の層が積層された構成を有していてもよい。後者の場合、複数の層は同一の材料からなる層であってもよいし、異なる材料からなる層であってもよい。

【0303】

<陽極 2>

基板 1 の上には、陽極 2 が形成される。

陽極 2 は、基板 1 と反対方向の隣接する層への正孔注入の役割を果たすものである。

【0304】

陽極 2 の材料は、導電性を有していれば制限はないが、例えば、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウムおよび／またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ（3-メチルチオフェン）、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子等が好ましい。これらは 1 種類を単独で用いてもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0305】

陽極 2 を形成する手法は制限されないが、通常はスパッタリング法、真空蒸着法等が用いられる。また、銀等の金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末等を用いて陽極 2 を形成する場合には、これらを適当なバインダー樹脂溶液に分散させ、基板 1 上に塗布することにより、陽極 2 を形成することもできる。

【0306】

更に、導電性高分子を材料として用いる場合は、電解重合により基板1上に薄膜を直接形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成したりすることもできる（Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年）。

【0307】

なお、図1において、陽極2は単層構造であるが、所望により複数の層が積層された積層構造としてもよい。後者の場合、複数の層は同一の材料からなる層であってもよいし、異なる材料からなる層であってもよい。

更には、陽極2を上述の基板1と一体に形成し、陽極2が基板1を兼ねる構成としてもよい。

10

【0308】

陽極2の厚みは、陽極2に求められる透明性により適宜選定される。

陽極2に透明性が求められる場合には、可視光の透過率を通常60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましい。この場合、陽極2の厚みは、通常5nm以上、好ましくは10nm以上、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下である。陽極2が薄すぎると、電気抵抗が大きくなる場合がある。また、厚すぎると透明性が低下する。

【0309】

一方、陽極2が不透明でよい場合、陽極2の厚みは任意である。

【0310】

なお、陽極2に付着した不純物を除去し、イオン化ポテンシャルを調整して正孔注入性を向上させることを目的として、陽極2の表面に対して、紫外線（UV）処理、オゾン処理をしたり、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ等のプラズマ処理をしたりすることが好ましい。

20

【0311】

<正孔注入層3>

陽極2の上には、正孔注入層3が形成することができる。

正孔注入層3は、陽極2の陰極側に隣接する層へ正孔を輸送する層である。

なお、本発明の有機電界発光素子10は、正孔注入層3を省いた構成であってもよい。

【0312】

正孔注入層3は、正孔輸送性化合物を含むことが好ましく、正孔輸送性化合物と電子受容性化合物とを含むことがより好ましい。更には、正孔注入層3中にカチオンラジカル化合物を含むことが好ましく、カチオンラジカル化合物と正孔輸送性化合物とを含むことが特に好ましい。

30

【0313】

正孔注入層3は、必要に応じて、バインダー樹脂や塗布性改良剤を含んでもよい。なお、バインダー樹脂は、電荷のトラップとして作用し難いものが好ましい。

【0314】

また、正孔注入層3は、電子受容性化合物のみを湿式成膜法によって陽極2上に成膜し、その上から直接、電荷輸送材料組成物を塗布、積層することも可能である。この場合、電荷輸送材料組成物の一部が電子受容性化合物と相互作用することによって、正孔注入性に優れた層が形成される。

40

【0315】

（正孔輸送性化合物）

上記の正孔輸送性化合物としては、4.5eV～6.0eVのイオン化ポテンシャルを有する化合物が好ましい。ただし、湿式成膜法に用いる場合には、湿式成膜法に用いる溶媒への溶解性が高い方が好ましい。

【0316】

正孔輸送性化合物の例としては、芳香族アミン化合物、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オリゴチオフエン誘導体、ポリチオフエン誘導体等が挙げられる。中でも

50

非晶質性、可視光の透過率の点から、芳香族アミン化合物が好ましい。

【0317】

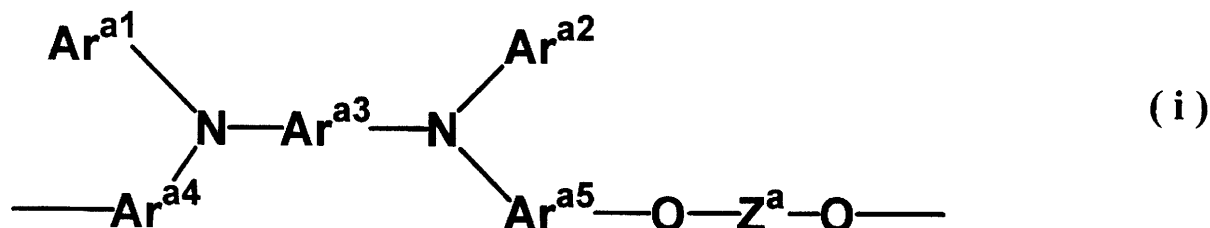
芳香族アミン化合物の種類は特に制限されず、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよいが、表面平滑化効果の点から、重量平均分子量が1000以上、10000以下的高分子化合物（繰り返し単位が連なる重合型炭化水素化合物）が好ましい。

【0318】

また、芳香族アミン化合物の中でも、特に、芳香族三級アミン化合物が好ましい。ここで、芳香族三級アミン化合物とは、芳香族三級アミン構造を有する化合物であって、芳香族三級アミン由来の基を有する化合物も含む。

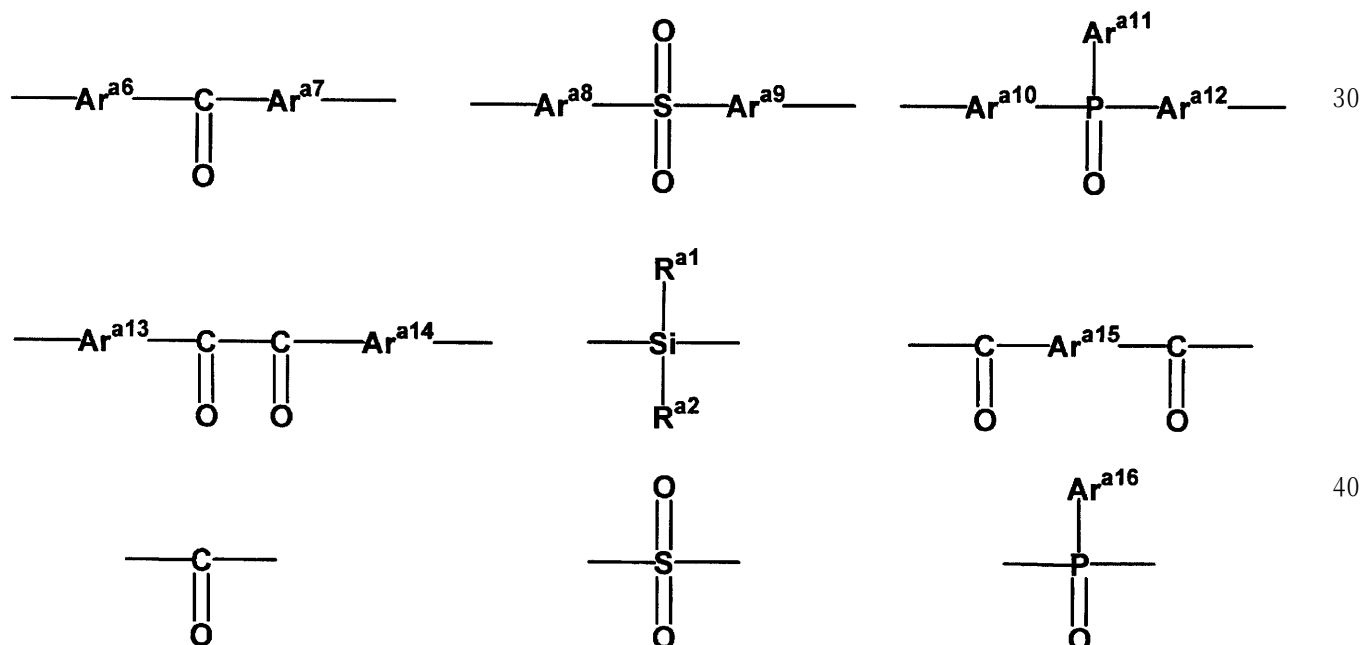
【0319】

芳香族三級アミン高分子化合物の好ましい例としては、下記式(i)で表わされる繰り返し単位を有する高分子化合物が挙げられる。



(上記式(i)中、 $\text{Ar}^{\text{a}1}$ 、 $\text{Ar}^{\text{a}2}$ はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わす。 $\text{Ar}^{\text{a}3} \sim \text{Ar}^{\text{a}5}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、または置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環基を表わす。 Z^{a} は、下記の連結基群の中から選ばれる連結基を表わす。また、 $\text{Ar}^{\text{a}1} \sim \text{Ar}^{\text{a}5}$ のうち、同一のN原子に結合する二つの基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【化22】



(上記各式中、 $\text{Ar}^{\text{a}6} \sim \text{Ar}^{\text{a}16}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、または置換基を有していてもよい芳香族複素環由来の1価または2価の基を表わす。 $\text{R}^{\text{a}1}$ および $\text{R}^{\text{a}2}$ は、それぞれ独立して、水素原子または任意の置換基を表わす。)

【0320】

$\text{Ar}^{\text{a}1} \sim \text{Ar}^{\text{a}16}$ としては、任意の芳香族炭化水素環または芳香族複素環由来の1

価または2価の基が適用可能である。これらの基は各々同一であっても、互いに異なってもよい。また、これらの基は、更に任意の置換基を有していてもよい。置換基の分子量としては、通常400以下、中でも250以下程度が好ましい。

【0321】

$Ar^a 1$ 、 $Ar^a 2$ としては、高分子化合物の溶解性、耐熱性、正孔注入・輸送性の観点から、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、チオフェン環、ピリジン環由来の1価の基が好ましく、フェニル基、ナフチル基がさらに好ましい。

【0322】

また、 $Ar^a 3 \sim Ar^a 5$ としては、耐熱性、酸化還元電位を含めた正孔注入・輸送性の点から、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環由来の2価の基が好ましく、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基がさらに好ましい。

10

【0323】

一般式(i)で表される繰り返し単位を有する芳香族三級アミン高分子化合物の具体例としては、国際公開第2005/089024号パンフレットに記載の化合物が挙げられる。

正孔注入層の材料として用いられる正孔輸送性化合物は、このような化合物のうち何れか1種を単独で含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。

2種以上の正孔輸送性化合物を含有する場合、その組み合わせは任意であるが、芳香族三級アミン高分子化合物1種または2種以上と、その他の正孔輸送性化合物1種または2種以上とを併用するのが好ましい。

20

【0324】

(電子受容性化合物)

電子受容性化合物としては、酸化力を有し、上述の正孔輸送性化合物から一電子受容する能力を有する化合物が好ましい。具体的には、電子親和力が4 eV以上である化合物が好ましく、5 eV以上の化合物である化合物がさらに好ましい。

【0325】

電子受容性化合物の例としては、例えば、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート等の有機基の置換したオニウム塩、塩化鉄(III)(特開平11-251067号公報)、ペルオキシ二硫酸アンモニウム等の高原子価の無機化合物、テトラシアノエチレン等のシアノ化合物、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(特開2003-31365号公報)等の芳香族ホウ素化合物、フラーレン誘導体、ヨウ素等が挙げられる。

30

【0326】

上記の化合物のうち、強い酸化力を有する点で、有機基の置換したオニウム塩、高原子価の無機化合物等が好ましい。また、種々の溶剤に可溶で湿式塗布に適用可能である点で、有機基の置換したオニウム塩、シアノ化合物、芳香族ホウ素化合物等が好ましい。

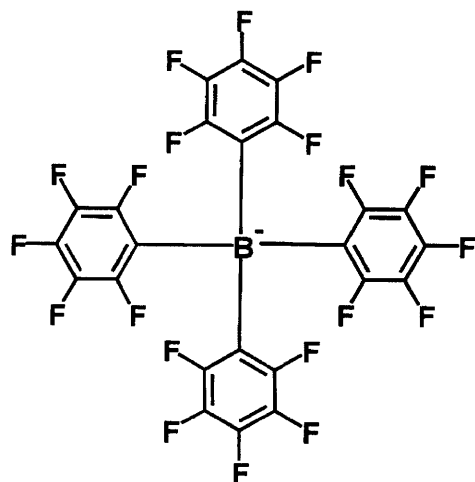
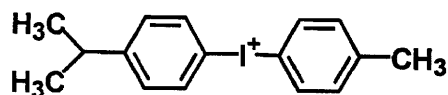
【0327】

電子受容性化合物として好適な有機基の置換したオニウム塩、シアノ化合物、芳香族ホウ素化合物の具体例としては、国際公開第2005/089024号パンフレットに記載のものが挙げられ、その好適例も同様である。例えば、下記構造式で表わされる化合物が挙げられるが、何らそれらに限定されるものではない。

40

なお、電子受容性化合物は1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【化 2 3】



10

【0328】

(カチオンラジカル化合物)

20

カチオンラジカル化合物としては、正孔輸送性化合物から一電子取り除いた化学種であるカチオンラジカルと、対アニオンとからなるイオン化合物が好ましい。但し、カチオンラジカルが正孔輸送性の高分子化合物由来である場合、カチオンラジカルは高分子化合物の繰り返し単位から一電子取り除いた構造となる。

【0329】

カチオンラジカルとしては、正孔輸送性化合物として前述した化合物から一電子取り除いた化学種であることが好ましい。正孔輸送性化合物として好ましい化合物から一電子取り除いた化学種であることが、非晶質性、可視光の透過率、耐熱性、溶解性などの点から好適である。

【0330】

30

ここで、カチオンラジカル化合物は、前述の正孔輸送性化合物と電子受容性化合物を混合することにより生成させることができる。即ち、前述の正孔輸送性化合物と電子受容性化合物とを混合することにより、正孔輸送性化合物から電子受容性化合物へと電子移動が起こり、正孔輸送性化合物のカチオンラジカルと対アニオンとからなるカチオンイオン化合物が生成する。

【0331】

PEDOT/PSS (Adv. Mater., 2000年, 12巻, 481頁) やエメラルジン塩酸塩 (J. Phys. Chem., 1990年, 94巻, 7716頁) 等の高分子化合物由来のカチオンラジカル化合物は、酸化重合 (脱水素重合) することによっても生成する。

40

【0332】

ここでいう酸化重合は、モノマーを酸性溶液中で、ペルオキシ二硫酸塩等を用いて化学的に、または、電気化学的に酸化するものである。この酸化重合 (脱水素重合) の場合、モノマーが酸化されることにより高分子化されるとともに、酸性溶液由来のアニオンを対アニオンとする、高分子の繰り返し単位から一電子取り除かれたカチオンラジカルが生成する。

【0333】

(正孔注入層3の製造方法)

正孔注入層3は、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意の方法で形成することができるが、例えば、湿式成膜法または真空蒸着法により陽極2上に形成される。

50

【0334】

湿式成膜法による層形成の場合、前述した各材料（正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物）の1種または2種以上の所定量を、必要により電荷のトラップとして作用し難いバインダー樹脂や塗布性改良剤と共に溶剤に溶解させて、まず塗布溶液を調製する。次いで、スピンコート、スプレーコート、ディップコート、ダイコート、フレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット法等の湿式成膜法により陽極上に塗布し、乾燥して、正孔注入層3を形成させることができる。

【0335】

湿式成膜法による層形成のために用いられる溶剤としては、前述の各材料（正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物）を溶解することが可能な溶剤であれば、その種類は特に限定されない。なお、正孔注入層に用いられる各材料（正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物）を失活させる可能性のある失活物質または失活物質を発生させる物質を含まないことが好ましい。

好ましい溶剤の具体例としては、前記本発明の湿式成膜用電荷輸送材料組成物に含有される溶剤として例示したものが挙げられ、中でも、芳香族エーテル類、芳香族エステル類、脂肪族エーテル類などのエーテル系溶剤またはエステル系溶剤が好ましい。

【0336】

上記塗布溶液中における溶剤の濃度は、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上、また、通常、99.999重量%以下、好ましくは99.99重量%以下、さらに好ましくは99.9重量%以下である。なお、2種以上の溶剤を混合して用いる場合には、これらの溶剤の合計がこの範囲を満たすようにすればよい。

【0337】

真空蒸着法による層形成の場合には、まず、前述した各材料（正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物）の1種または2種以上を真空容器内に設置されたるつぼに入れ（2種以上材料を用いる場合は各々のるつぼに入れ）、次いで、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度まで排気する。その後、るつぼを加熱し（2種以上材料を用いる場合は各々のるつぼを加熱し）、蒸発量を制御して蒸発させて（2種以上材料を用いる場合はそれぞれ独立に蒸発量を制御して蒸発させ）、るつぼと向き合って置かれた基板の陽極上に正孔注入層を形成させることができる。なお、2種以上の材料を用いる場合は、それらの混合物をるつぼに入れ、加熱し蒸発させて正孔注入層形成に用いることもできる。

【0338】

上述のようにして形成される正孔注入層3の膜厚は、通常5 nm以上、好ましくは10 nm以上、また、通常1000 nm以下、好ましくは500 nm以下の範囲である。正孔注入層3が薄すぎると、正孔注入性が不十分になる可能性がある。また、厚すぎると、抵抗が高くなる場合がある。

【0339】

なお、正孔注入層3は単一の層からなる構成としてもよいが、複数の層が積層された構成としてもよい。後者の場合、複数の層は同一の材料からなる層であってもよいし、異なる材料からなる層であってもよい。

【0340】

<正孔輸送層4>

正孔輸送層4は、正孔注入層3が有る場合には正孔注入層3の上に、正孔注入層3が無い場合には陽極2の上に形成することができる。

正孔輸送層4によって、発光層5へ正孔を輸送し効率良く注入することができる。

なお、本発明の有機電界発光素子10は、正孔輸送層4を省いた構成であってもよい。

【0341】

正孔輸送層4に利用できる材料としては、正孔輸送性が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが好ましい。そのために、イオン化ポテン

シャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、正孔移動度が大きく、安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが好ましい。

また、多くの場合発光層 5 に接するため、発光層 5 からの発光を消光したり、発光層 5 との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが好ましい。

【0342】

このような正孔輸送材料としては、例えば、前述の正孔注入層 3 に使用される正孔輸送性化合物に加えて、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表わされる 2 個以上の 3 級アミンを含み 2 個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（特開平 5-234681 号公報）、4, 4', 4'-トリス（1-ナフチルフェニルアミノ）トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物（J. Lumín., 72-74 巻、985 頁、1997 年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物（Chem. Commun., 2175 頁、1996 年）、2, 2', 7, 7'-テトラキス（ジフェニルアミノ）-9, 9'-スピロピフルオレン等のスピロ化合物（Synth. Metals, 91 巻、209 頁、1997 年）、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニルなどのカルバゾール誘導体等が挙げられる。

10

【0343】

更には、後述する成膜法により薄膜を形成した後、加熱や光や磁気等の電磁波照射などによって重合する化合物や、任意の複数化合物が予め重合した高分子を利用することも可能である。

20

【0344】

このような高分子としては、例えばポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン（特開平 7-53953 号公報）、テトラフェニルベンジジンを含むポリアリーレンエーテルサルホン（Polym. Adv. Tech., 7 巻、33 頁、1996 年）等が挙げられる。これらは 1 種類を単独で用いてもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0345】

正孔輸送層 4 は、例えば、スプレー法、印刷法、スピンコート法、ディップコート法、ダイコート法などの通常の塗布法や、インクジェット法、スクリーン印刷法など各種印刷法等の湿式成膜法や、真空蒸着法などの乾式成膜法で形成することができる。

30

【0346】

塗布法の場合は、正孔輸送材料の 1 種又は 2 種以上に、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を混合し、適当な溶剤に溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極 2 あるいは正孔注入層 3 上に塗布し、乾燥して正孔輸送層 4 を形成する。

【0347】

バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、正孔輸送層中の含有量で 50 重量% 以下が好ましい。

【0348】

また、真空蒸着法の場合には、例えば正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで減圧した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向かい合って置かれた、陽極 2 あるいは正孔注入層 3 上に正孔輸送層 4 を形成させることができる。

40

【0349】

正孔輸送層 4 の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上であり、また、通常 300 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般にスピンコート法や真空蒸着法が多く用いられる。

【0350】

<発光層 5>

50

発光層 5 は、正孔輸送層 4 が有る場合には正孔輸送層 4 の上に、正孔輸送層 4 が無くて正孔注入層 3 が有る場合には正孔注入層 3 の上に、正孔輸送層 4 と正孔注入層 3 が無い場合には陽極 2 の上に形成される。

発光層 5 は前述の正孔注入層 3 や正孔輸送層 4、及び後述する正孔阻止層 6 や電子輸送層 7 等とは独立した層であってもよいが、独立した発光層 5 を形成せず、正孔輸送層 4 や電子輸送層 7 など他の有機層が発光層の役割を担ってもよい。

【0351】

発光層 5 は、電界を与えられた電極間において、陽極 2 から直接に、又は正孔注入層 3 や正孔輸送層 4 等を通じて注入された正孔と、陰極 9 から直接に、又は陰極バッファ層 8 や電子輸送層 7 や正孔阻止層 6 等を通じて注入された電子との再結合により励起されて、主たる発光源となる層である。

なお、発光層 5 は、本発明の湿式成膜用電荷輸送材料、又は本発明の湿式成膜用電荷輸送材料組成物を用いて形成されることが好ましい。

【0352】

発光層 5 は、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意の方法で形成することができるが、例えば、湿式成膜法または真空蒸着法により陽極 2 上に形成される。ただし、大面積の発光素子 10 を製造する場合には、湿式成膜法の方が好ましい。湿式成膜法、及び真空蒸着法の方法は、正孔注入層 3 と同様の方法を用いて行なうことができる。

【0353】

一般に有機電界発光素子においては、同じ材料で比較した場合、電極間の膜厚の薄い方が、実効電界が大きくなって注入される電流が多くなるので、駆動電圧が低下する。その為、電極間の総膜厚は薄い方がよいが、あまりに薄いとITO等の電極に起因する突起により短絡や、隣接する層界面近傍への励起子拡散に起因する消光などが発生する。従って、ある程度の膜厚が必要となる。

したがって、発光層 5 以外に正孔注入層 3 や正孔輸送層 4、後述する正孔阻止層 6 や電子輸送層 7 等の有機層を有する場合、発光層 5 と他の有機層とを合わせた総膜厚としては、通常 30 nm 以上、好ましくは 50 nm 以上であり、さらに好ましくは 100 nm 以上、また、1000 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下であり、さらに好ましくは 300 nm 以下である。

【0354】

また、発光層 5 以外の有機層の導電性が高い場合、発光層 5 に注入される電荷量が増加する。例えば正孔注入層 3 の膜厚を厚くして発光層 4 の膜厚を薄くする等により、総膜厚としてある程度の膜厚を維持しながら駆動電圧を下げることも可能である。斯かる場合、発光層 5 の膜厚としては、通常 10 nm 以上、好ましくは 20 nm 以上で、通常 300 nm 以下、好ましくは 200 nm 以下である。

なお、本実施の形態の有機電界発光素子 10 が、陽極 2 および陰極 9 の両極間に、発光層 5 のみを有する場合の発光層 5 の膜厚としては、通常 30 nm 以上、好ましくは 50 nm 以上、また、通常 500 nm 以下、好ましくは 300 nm 以下である。

【0355】

<正孔阻止層 6>

正孔阻止層 6 は、発光層 5 の上に形成することができる。

正孔阻止層 6 は、陽極 2 から注入され移動してくる正孔が陰極 9 に到達するのを阻止することができ、且つ陰極 9 から注入された電子を効率よく発光層 5 に輸送、注入することができる化合物によって形成されることが望ましい。

なお、本発明の有機電界発光素子 10 は、正孔阻止層 6 を省いた構成であってもよい。

【0356】

正孔阻止層 6 に利用できる材料としては、電子移動度が高く、かつ、正孔移動度が低いことが好ましい。また、エネルギーギャップ (HOMO (最高被占軌道; Highest Occupied Molecular Orbital) と LUMO (最低空軌道; Lowest Unoccupied Molecular Orbital) との差)

10

20

30

40

50

が大きいことや、発光層 5 中で生成した励起子のエネルギーが正孔阻止層 6 を形成する材料へ移動しないことや、発光層 5 との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないこと等がさらに好ましい。

【0357】

このような条件を満たす正孔阻止層用の材料としては、例えば、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(トリフェニルシラノラト)アルミニウム等の混合配位子錯体、ビス(2-メチル-8-キノラト)アルミニウム- μ -オキソビス-(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム二核金属錯体等の金属錯体、ジスチリルビフェニル誘導体等のスチリル化合物(特開平11-242996号公報)、3-(4-ビフェニルイル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール等のトリアゾール誘導体(特開平7-41759号公報);バソクプロイン等のフェナントロリン誘導体(特開平10-79297号公報);2,4,6位が置換されたピリジン環を少なくとも1個有する化合物(国際公開第2005/022962号パンフレット);等が挙げられる。

これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0358】

正孔阻止層6の膜厚は、通常0.3nm以上、好ましくは0.5nm以上、また、通常100nm以下、好ましくは50nm以下である。正孔阻止層6は、正孔注入層3から発光層5までの各層と同様の方法で形成することができ、湿式成膜法、真空蒸着法等を用いることができる。

【0359】

<電子輸送層7>

電子輸送層7は、正孔阻止層6が有る場合には正孔阻止層6の上に、正孔阻止層が無い場合には発光層5の上に形成することができる。

電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極6から注入された電子を効率よく発光層4の方向に輸送することができる化合物によって形成されることが望ましい。

なお、本発明の有機電界発光素子10は、電子輸送層7を省いた構成であってもよい。

【0360】

電子輸送層7に利用できる電子輸送性化合物としては、陰極9または陰極バッファ層8からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが好ましい。

【0361】

このような条件を満たす電子輸送性化合物としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体(特開昭59-194393号公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-または5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン(米国特許第5,645,948号)、キノキサリン化合物(特開平6-207169号公報)、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2-tert-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラセンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。

これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0362】

電子輸送層7の膜厚は、通常1nm以上、好ましくは5nm以上、また、通常300nm以下、好ましくは100nm以下である。電子輸送層7は、正孔注入層3から正孔阻止層6までの各層と同様の方法で形成することができ、例えば、湿式成膜法、又は真空蒸着法により形成することができる。中でも真空蒸着法が好ましい。

【0363】

10

20

30

40

50

<陰極バッファ層 8>

陰極バッファ層 8 は、電子輸送層 7 が有る場合には電子輸送層 7 の上に、電子輸送層 7 が無くて正孔阻止層 6 が有る場合には正孔阻止層 6 の上に、電子輸送層 7 と正孔阻止層 6 が無い場合には発光層 5 の上に形成することができる。

陰極バッファ層 8 は、陰極 9 から注入された電子を効率よく隣接する有機層へ注入する層である。

なお、本発明の有機電界発光素子 10 は、陰極バッファ層 8 を省いた構成であってもよい。

【0364】

陰極バッファ層 8 に利用できる材料としては、仕事関数の低い金属を使用することが好ましい。有機層へ電子注入を効率よく行うためである。

具体的には、例えば、ナトリウムやセシウム等のアルカリ金属、バリウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属が用いられる。また、 LiF 、 MgF_2 、 Li_2O 、 Cs_2CO_3 等の金属塩を利用することもできる (Appl. Phys. Lett., 70 巻, 152 頁, 1997 年; 特開平 10-74586 号公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44 巻, 1245 頁, 1997 年; SID 04 Digest, 154 頁)。これらは 1 種類を単独で用いてもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0365】

陰極バッファ層 8 の膜厚としては、通常 0.01 nm 以上、好ましくは 0.1 nm 以上で、通常は 10 nm 以下、より好ましくは 5 nm 以下である。

【0366】

陰極バッファ層 8 は、前述の正孔注入層 3 から電子輸送層 7 までの各層と同様の方法で形成することができ、例えば、湿式成膜法、又は真空蒸着法により形成することができる。

真空蒸着法の場合には、例えば、真空容器内に設置されたるつぼ又は金属ボートに蒸着源を入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで減圧する。その後、るつぼ又は金属ボートを加熱して蒸発させ、るつぼまたは金属ボートと向き合って置かれた基板上に陰極バッファ層 8 を形成することができる。

【0367】

アルカリ金属の蒸着は、例えばクロム酸アルカリ金属と還元剤をニクロムに充填したアルカリ金属ディスペンサーを用いて行うことができる。このディスペンサーを真空容器内で加熱することにより、クロム酸アルカリ金属が還元されてアルカリ金属が蒸発される。有機電子輸送材料とアルカリ金属とを共蒸着する場合は、有機電子輸送材料を真空容器内に設置されたるつぼに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで減圧する。その後、各々のるつぼ及びディスペンサーを同時に加熱して蒸発させ、るつぼおよびディスペンサーと向き合って置かれた基板上に陰極バッファ層 8 を形成することができる。このとき、陰極バッファ層 8 の膜厚方向において均一に共蒸着されるが、膜厚方向において濃度分布があってもよい。

【0368】

<陰極 9>

陰極 9 は、陰極バッファ層 8 が有る場合には陰極バッファ層 8 の上に、陰極バッファ層 8 が無くて電子輸送層 7 が有る場合には電子輸送層 7 の上に、陰極バッファ層 8 と電子輸送層 7 が無くて正孔阻止層 6 が有る場合には正孔阻止層 6 の上に、陰極バッファ層 8 と電子輸送層 7 と正孔阻止層 6 とが無い場合には発光層 5 の上に形成される。

陰極 9 は、隣接する陽極側の層 (陰極バッファ層 8、電子輸送層 7 等) に電子を注入する役割を果たす。

【0369】

陰極 9 の形成には、前記陽極 2 に使用される材料を用いることが可能である。効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属を用いることが好ましく、スズ、マグネシウム

10

20

30

40

50

、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の金属又はそれらの合金が用いられる。

低仕事関数合金電極を形成する素材の具体例としては、アルミニウム、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、アルミニウム－リチウム合金等が挙げられる。

【0370】

陰極9の膜厚は、通常は陽極2と同様であるが、低仕事関数金属からなる陰極を保護する目的で、陰極9の上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することができる。この目的に適した金属としては、例えば、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が挙げられる。

【0371】

＜その他の構成層＞

以上、図1に示す層構成の素子を中心に説明してきたが、本発明の有機電界発光素子は、陽極2及び陰極9と、発光層5との間には、その性能を損なわない限り、上記説明にある層の他に任意の層を有していてもよい。また、発光層の役割を担う最低一層の有機層以外の任意の層を省略してもよい。

【0372】

また、正孔阻止層6と同様の目的で、発光層5の陽極側に隣接する形で電子阻止層を設けることも可能である。電子阻止層は、発光層5から移動してくる電子が正孔注入層3あるいは正孔輸送層4に到達するのを阻止することで、発光層5内で正孔との再結合確率を増やし、生成した励起子を発光層5内に閉じこめる役割と、陽極側の層から注入された正孔を効率よく発光層5に注入する役割とがある。

【0373】

更には、図1に示す層構成を複数段重ねた構造（発光ユニットを複数積層させた構造）とすることも可能である。この場合、段間（発光ユニット間）の界面層（陽極がITO、陰極がAlの場合はその2層）の代わりに、例えば V_2O_5 等を電荷発生層（CGL）として用いると、段間の障壁が少なくなり、発光効率・駆動電圧の観点からより好ましい。

【0374】

本発明の有機電界発光素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

また、本発明の有機電界発光素子において、透明陰極を用いることにより、上方より（基板1とは反対側の面より）発光を取り出す、トップエミッション型の素子として形成することも可能である。

【0375】

＜本発明の有機電界発光素子の利点＞

本発明有機電界発光素子は、高効率な発光素子であり、耐久性が高く、長寿命な有機電界発光素子が得られる。

【0376】

[5. 有機ELディスプレイ]

本発明の有機ELディスプレイは、上述した本発明の有機電界発光素子を表示にかかる構成に有するディスプレイである。

本発明の有機ELディスプレイは、少なくとも基板上に積層された有機電界発光素子を有し、有機電界発光素子として、上述した本発明の有機電界発光素子を使用することにより、例えば「有機ELディスプレイ」（オーム社、平成16年8月20日発行、時任静士、安達千波矢、村田英幸著）に記載されているような有機ELディスプレイを形成することができる。

【0377】

[6. 本発明の利点]

本発明によれば、新規の湿式成膜用電荷輸送材料を提供できる。該湿式成膜用電荷輸送材料は、溶剤に対する溶解性が高く、また、耐熱性、溶剤に対する溶解性、電気化学的安定性、大気中における安定性の全てにおいて優れている。そのため、湿式成膜法で形成さ

10

20

30

40

50

れる有機電界発光素子の有機層に好適である。

また、該湿式成膜用電荷輸送材料を用いて湿式成膜法有機層を製造すると、有機電界発光素子は高効率、長寿命な有機電界発光素子が得られ、該有機電界発光素子は有機ELディスプレイに好適に用いることができる。

【実施例】

【0378】

以下、本発明について、実施例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りがない限り、以下の記載において部とは重量部のことを指す。

【0379】

〔測定・評価方法〕

（溶剤に対する溶解度の評価方法）

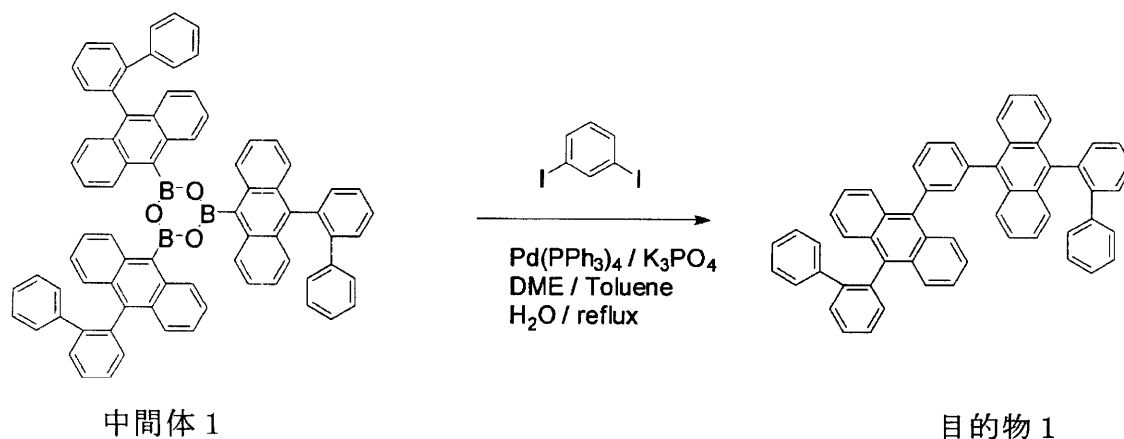
内容量2mL～10mLのガラス製サンプル瓶に、溶質Xg（通常3～10mgの範囲）、溶剤（例えばトルエン）Ygを投入し、該サンプル瓶の蓋を閉じた後、攪拌、超音波照射あるいは加熱処理し、極力溶解を促進する。その後、室温（通常、10～30℃）下、10時間以上静置したとき、目視あるいは顕微鏡観察により、析出物、懸濁あるいは層分離が確認されなかった場合、溶解度は $(X / (X + Y) \times 100)$ %以上であり、析出物が確認された場合、溶解度は $(X / (X + Y) \times 100)$ %未満であると判定した。

【0380】

〔実施例1〕

式(I)で表わされるアントラセン化合物の一種を合成した。以下の式は、目的物1までの合成経路を表わしたものである。以下、各反応段階での実施内容について説明する。

【化24】



【0381】

中間体1（3.786g）、1,3-ジヨードベンゼン（1.348g）、トルエン（7mL：上記の合成経路では「Toluene」と表わす。）、1,2-ジメトキシエタン（35mL：上記の合成経路では「DME」と表わす。）の混合溶液を調製した。そこに、テトラキス（トリフェニルフォスフィン）パラジウム（0）（0.588g：上記の合成経路では「Pd(PPh₃)₄」と表わす。）を混合し、次いで、リン酸三カリウム（5.21g：上記の合成経路では「K₃PO₄」と表わす。）と水（13mL）の混合溶液を混合し、加熱還流下、11時間攪拌した。

【0382】

攪拌後、得られた溶液を、食塩水および1規定の塩酸水溶液で洗浄後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥、ろ過、濃縮した。次に、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン／塩化メチレン＝3／1混合溶媒）で精製し、さらに塩化メチレン／エタノール／メタノールを用いて再結晶、高真空下における昇華精製（最高加熱温度330℃）により精製し、目的物1（1.0g）を得た。

【0383】

(目的物 1 の物性)

得られた目的物 1 に、DEI-MS (Desorption electron ionization mass spectrum: 脱離電子イオン化法マスペクトル法) を行なった結果、 $m/z = 734$ (M^+) が得られた。

【0384】

また、目的物 1 のガラス転移点は 148°C 、結晶化温度は観測されず、融点は 307°C 、重量減少開始温度は 460°C であった。

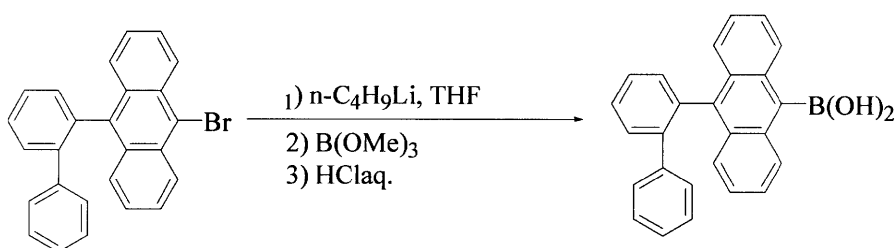
室温下、トルエンに対する溶解度は 1 重量% 以上であった。

【0385】

[実施例 2]

式 (I) で表わされるアントラセン化合物の一種を合成した。以下の式は、目的物 2 までの合成経路の一部 (最初の部分) を表わしたものである。以下、各反応段階での実施内容について説明する。

【化 25】



9-(2-ビフェニル)-10-
-ブromoアントラセン

9-(2-ビフェニル)-10
-アントラセンボロン酸

【0386】

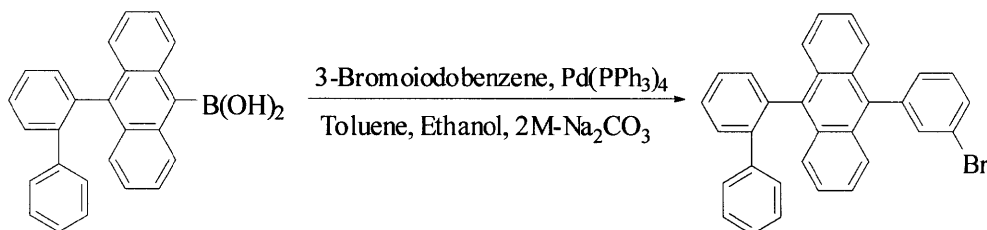
窒素雰囲気下、9-(2-ビフェニル)-10-ブromoアントラセン (10.0 g、24.5 mmol) のテトラヒドロフラン (100 mL: 上記合成経路では「THF」と表わす。) 溶液を -78°C まで冷却し、1.6 mol/L の *n*-ブチルリチウム溶液 (17.7 mL、29.4 mmol: 上記合成経路では「 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 」と表わす。) をゆっくりと滴下し、 -78°C で 1 時間攪拌した。トリメチルボレート (7.63 g、73.4 mmol: 上記合成経路では「 $\text{B}(\text{OMe})_3$ 」と表わす。) をゆっくりと滴下し、 -78°C で 3 時間、室温で 3 時間攪拌した。反応混合物を水にあげ、1 N-塩酸 (50 mL: 上記合成経路では「 HCl aq. 」と表わす。) を加え、更に 1 時間攪拌した。

有機層を酢酸エチルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、無機物を濾過後、溶媒を減圧下に留去した。残渣に塩化メチレンを加えて懸濁洗浄し、9-(2-ビフェニル)-10-アントラセンボロン酸 (4.70 g、収率 51.4%) を得た。

【0387】

得られた 9-(2-ビフェニル)-10-アントラセンボロン酸から、9-(2-ビフェニル)-10-(3-ブromoフェニル)アントラセンを得る。

【化 26】



9-(2-ビフェニル)-10-
アントラセンボロン酸

9-(2-ビフェニル)-10-
(3-ブromoフェニル)アントラセン

【0388】

9-(2-ビフェニル)-10-アントラセンボロン酸 (4.0 g、10.7 mmol)

10

20

30

40

50

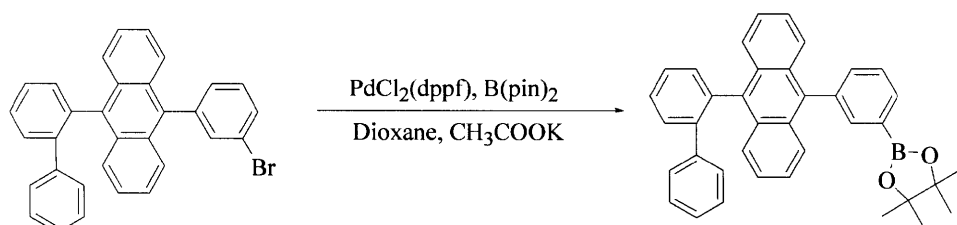
）、3-ブロモヨードベンゼン（3.93 g, 13.9 mmol：上記合成経路では「3-Bromoiodobenzene」と表わす。）のトルエン（50 mL：上記合成経路では「Toluene」と表わす。）－エタノール（25 mL：上記合成経路では「Ethanol」と表わす。）－2 M炭酸カリウム（13 mL：上記合成経路では「2M-Na₂CO₃」と表わす。）水溶液の混合溶媒を減圧脱気した後、窒素置換を行い、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（0）（617 mg, 0.534 mmol：上記合成経路では「Pd(PPh₃)₄」と表わす。）を添加し、10時間加熱還流した。

反応混合物を室温まで急冷し、蒸留水を加えて5分間攪拌後、塩化メチレンで抽出した。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾過した。減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、9-（2-ビフェニル）-10-（3-ブロモフェニル）アントラセン（1.55 g, 収率30%）を得た。

【0389】

得られた9-（2-ビフェニル）-10-（3-ブロモフェニル）アントラセンから、ボロン酸エステル中間体を得る。

【化27】



9-（2-ビフェニル）-10-
（3-ブロモフェニル）アントラセン

ボロン酸エステル中間体

【0390】

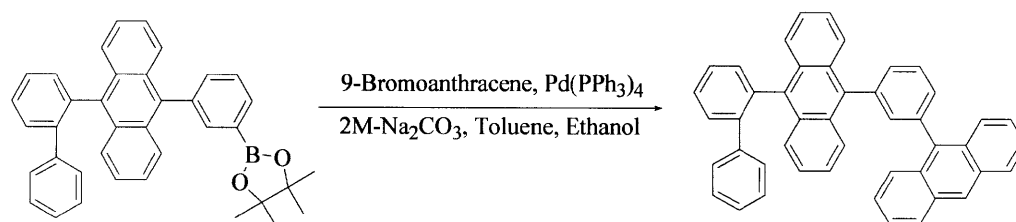
9-（2-ビフェニル）-10-（3-ブロモフェニル）アントラセン（1.2 g, 2.47 mmol）、ビスピナコラートジボロン（0.75 g, 2.97 mmol：上記合成経路では「B(Pin)₂」と表わす。）、酢酸カリウム（0.73 g, 7.41 mmol：上記合成経路では「CH₃COOK」と表わす。）、ジクロロジフェニルホスフィンフェロセンパラジウム（100 mg, 0.12 mmol：上記合成経路では「PdCl₂(dppf)」と表わす。）のジオキサン（25 mL：上記合成経路では「Dioxane」と表わす。）の混合溶液を調整し、6時間加熱還流した。

反応混合液を室温まで冷却し、減圧下に溶媒を留去し、塩化メチレン及び蒸留水を添加して固体を溶解させ、有機層を分取した。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、無機物を濾取後、濾液を減圧下に濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、ボロン酸エステル中間体（1.02 g, 収率77%）を得た。

【0391】

得られたボロン酸エステル中間体から、ビスアントラセン中間体を得る。

【化28】



ボロン酸エステル体

ビスアントラセン中間体

【0392】

10

20

30

40

50

ボロン酸エステル中間体 (1.0 g, 1.88 mmol)、9-ブロモアントラセン (0.58 g, 2.25 mmol: 上記合成経路では「9-Bromoanthracene」と表わす。) のトルエン (24 mL: 上記合成経路では「Toluene」と表わす。) - エタノール (12 mL: 上記合成経路では「Ethanol」と表わす。) - 2M 炭酸ナトリウム (6 mL: 上記合成経路では「2M-Na₂CO₃」と表わす。) 水溶液の混合溶媒を減圧脱気した後、窒素置換を行い、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) (108 mg, 0.094 mmol: 上記合成経路では「Pd(PPh₃)₄」と表わす。) を添加し、10時間加熱還流した。

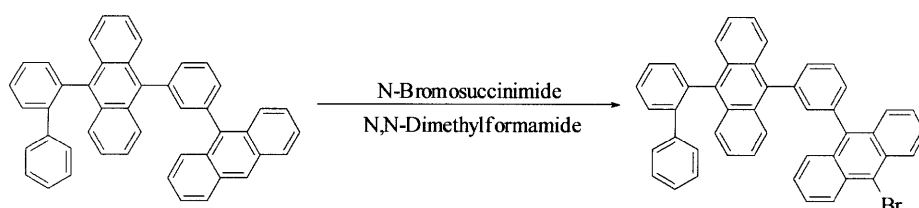
反応混合物を室温まで急冷し、蒸留水を加えて5分間攪拌後、塩化メチレンで抽出した。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾過した。減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、ビスアントラセン中間体 (1.03 g, 収率94%) を得た。

10

【0393】

得られたビスアントラセン中間体から、ビスアントラセンモノプロモ中間体を得る。

【化29】



20

ビスアントラセン中間体

ビスアントラセンモノプロモ中間体

【0394】

ビスアントラセン中間体 (1.01 g, 1.72 mmol) の N, N-ジメチルホルムアミド (150 mL: 上記合成経路では「N, N-Dimethylformamide」と表わす。) 溶液に、0℃で N-ブロモスクシンイミド (0.305 g, 1.72 mmol: 上記合成経路では「N-Bromosuccinimide」と表わす。) の N, N-ジメチルホルムアミド (25 mL) 溶液をゆっくりと滴下した。反応混合物を 50℃で8時間攪拌した後、室温まで冷却し、水にあげた。析出した結晶を濾過し、塩化メチレンに溶解させた。

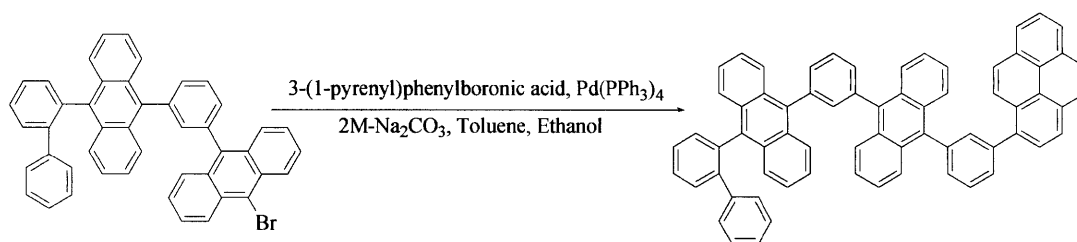
30

飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄後、有機層を濃縮し、残渣にエタノールを加えて結晶を析出させた。結晶を濾別後、エタノール洗浄し、ビスアントラセンモノプロモ中間体 (1.13 g, 収率99% (LC (液体クロマトグラフィー) 95.5%, 残りは原料)) を得た。

【0395】

得られたビスアントラセンモノプロモ中間体から、目的物2を得る。

【化30】



40

ビスアントラセンモノプロモ中間体

目的物2

【0396】

ビスアントラセンモノプロモ中間体 (1.1 g, 1.66 mmol)、3-(1-ピレニル)フェニルボロン酸 (0.64 g, 2.0 mmol: 上記合成経路では「3-(1-pyrenyl)phenylboronic acid」と表わす。) のトルエン (4

50

8 mL：上記合成経路では「Toluene」と表わす。）－エタノール（24 mL：上記合成経路では「Ethanol」と表わす。）－2 M炭酸ナトリウム（12 mL：上記合成経路では「2 M-Na₂CO₃」と表わす。）水溶液の混合溶媒を減圧脱気した後、窒素置換を行い、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（0）（96 mg, 0.083 mmol：上記合成経路では「Pd(PPh₃)₄」と表わす。）を添加し、14時間加熱還流した。

反応混合物を室温まで急冷し、蒸留水を加えて5分間攪拌後、塩化メチレンで抽出した。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、無機物を濾過した。減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、目的物2（900 mg, 収率63%）を得た。

10

【0397】

（目的物2の物性）

得られた目的物2に、DEI-MS（Desorption electron ionization mass spectrum：脱離電子イオン化法マスペクトル法）を行なった結果、 $m/z = 858$ （M⁺）が得られた。

【0398】

また、目的物2のガラス転移点は142℃、結晶化温度は観測されず、融点は観測されず、重量減少開始温度は477℃であった。

室温下、トルエンに対する溶解度は1重量%以上であった。

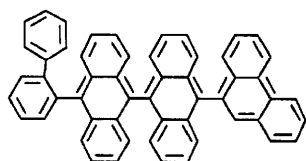
20

【0399】

〔比較例1〕

比較例として、以下の化合物のトルエンに対する溶解度を測定したところ、1重量%未満であった。

【化31】



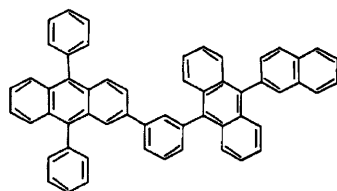
【0400】

30

〔比較例2〕

比較例として、以下の化合物のトルエンに対する溶解度を測定したところ、1重量%未満であった。

【化32】



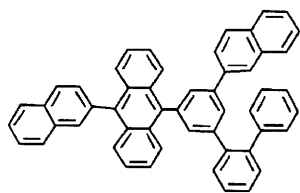
40

【0401】

〔比較例3〕

比較例として、以下の化合物のトルエンに対する溶解度を測定したところ、1重量%未満であった。

【化 3 3】



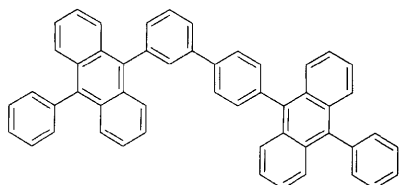
【 0 4 0 2】

〔比較例 4〕

比較例として、以下の化合物のトルエンに対する溶解度を測定したところ、1 重量%未満であった。

10

【化 3 4】



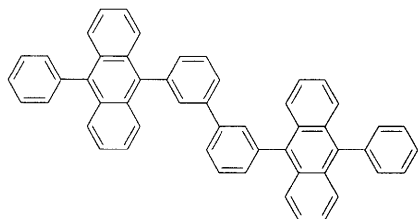
【 0 4 0 3】

〔比較例 5〕

比較例として、以下の化合物のトルエンに対する溶解度を測定したところ、1 重量%未満であった。

20

【化 3 5】

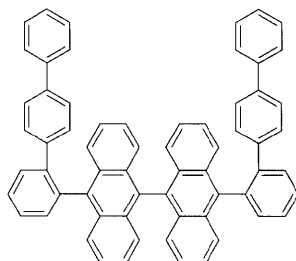


〔比較例 6〕

比較例として、以下の化合物のトルエンに対する溶解度を測定したところ、1 重量%未満であった。

30

【化 3 6】



【 0 4 0 4】

〔実施例 3〕

以下の製造法で有機電界発光素子を作成した。

【 0 4 0 5】

(陽極の形成)

ガラス基板の上にインジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を 150 nm の厚さで成膜した (スパッタ成膜品、シート抵抗 15 Ω)。これに、通常の写真リソグラフィ技術により 2 mm 幅のストライプにパターニングして陽極を形成した。

パターン形成した ITO 基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソブ

50

ロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、紫外線オゾン洗浄を行った。

【0406】

(正孔注入層の形成)

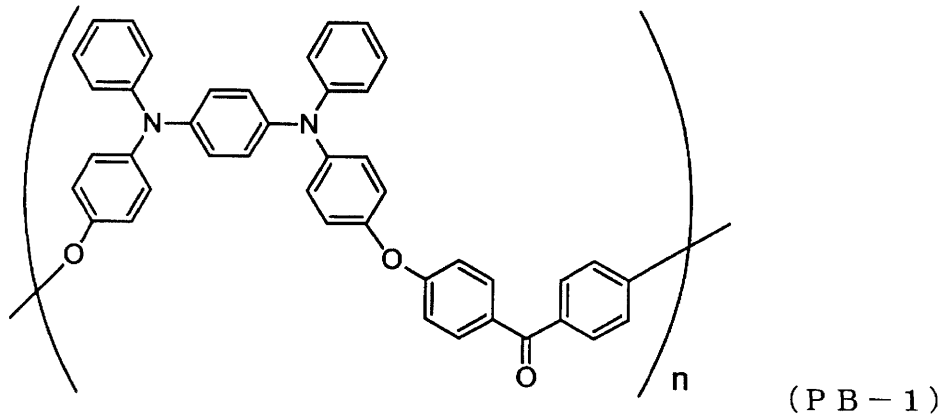
陽極の上に正孔注入層を形成した。正孔注入層の材料として、下記に示す構造式の芳香族三級アミン高分子化合物 (PB-1: 重量平均分子量が29400、数平均分子量が12600) を用いて、電子受容性化合物 (A-1) と共にスピncコートした。

【0407】

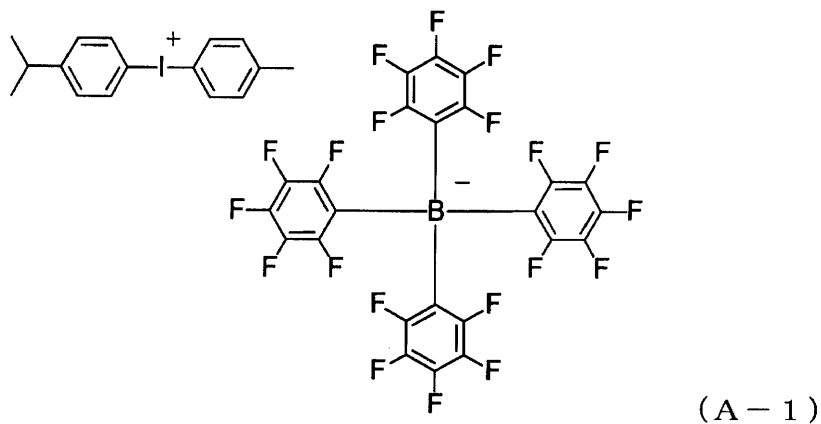
スピncコートは、[表1] の条件で行なった。また、PB-1とA-1との使用比率は、PB-1:A-1=10:4 (重量比) とした。

スピncコートを行なった後、260℃で180分の乾燥を行ない、膜厚30nmの均一な正孔注入層の薄膜を形成した。

【化37】



【化38】



【表1】

[表1] スピncコート条件	
溶媒	安息香酸エチル
塗布液濃度	2重量%
PB-1:A-1	10:4
スピnc回転数	1500rpm
スピnc回転時間	30秒

【0408】

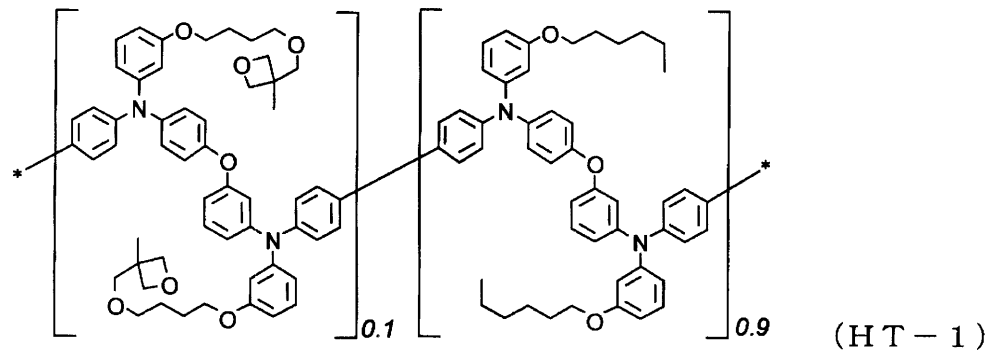
(正孔輸送層)

正孔注入層の上に正孔輸送層を形成した。正孔輸送層の材料として、以下に示す化合物 (HT-1) を用いて、スピncコートにより、正孔輸送層を形成した。

【0409】

スピncコートは、[表2]の条件で行なった。スピncコートを行なった後、230℃で60分の乾燥を行ない、膜厚20nmの均一な正孔輸送層の薄膜を形成した。

【化39】



【表2】

[表2] スピncコート条件	
溶媒	トルエン
塗布液濃度	0.4重量%
スピナ回転数	1500rpm
スピナ回転時間	30秒

20

【0410】

(発光層)

正孔輸送層の上に発光層を形成した。発光層の材料として、以下に示した化合物1(本発明のアントラセン化合物)、及び蛍光発光性のドーパント(D-1)を用いて、スピncコートにより発光層を形成した。

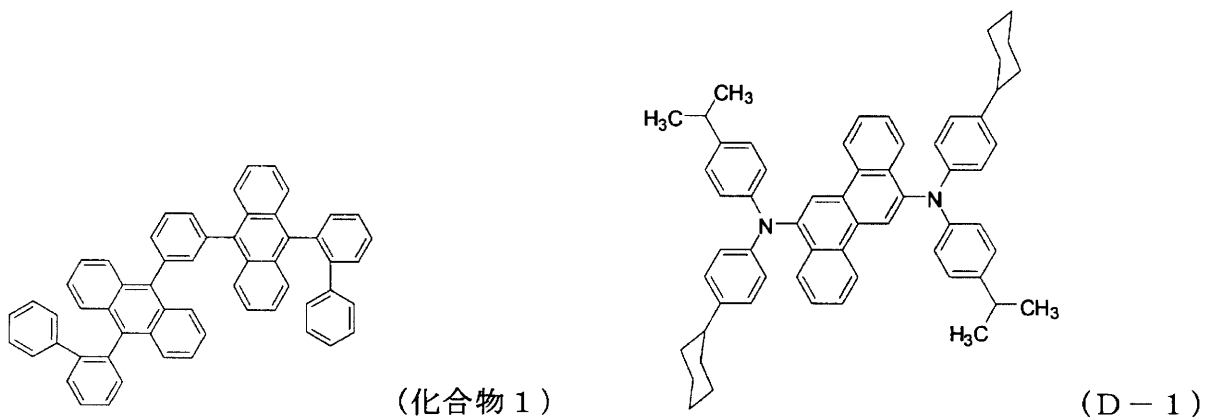
【0411】

スピncコートは、[表3]の条件で行なった。また、化合物1とD-1との使用比率は、化合物1:D-1=10:1(重量比)とした。

30

スピncコートを行なった後、100℃で60分の乾燥を行ない、膜厚50nmの均一な発光層の薄膜を形成した。

【化40】



【表 3】

【表 3】 スピンコート条件	
溶媒	トルエン
塗布液濃度	0.75重量%
化合物 1 : D-1	10 : 1
スピナ回転数	1500 rpm
スピナ回転時間	30秒

【0412】

10

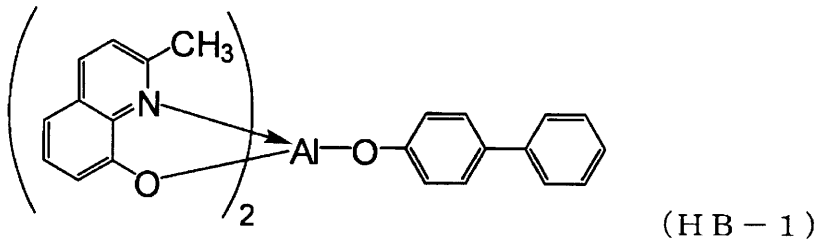
(正孔阻止層・電子輸送層)

発光層の上に正孔阻止層、正孔阻止層の上に電子輸送層を形成した。

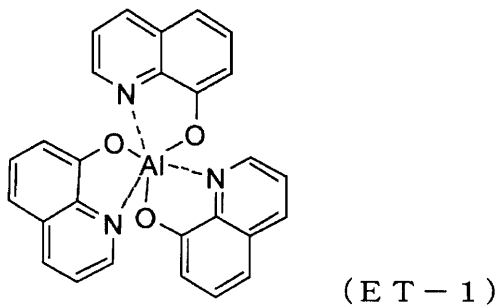
正孔阻止層の材料として、下記に示すHB-1を用いて、真空蒸着法により膜厚10nmの正孔阻止層を形成した。

次に、電子輸送層の材料として、下記に示すET-1を用いて、真空蒸着法により膜厚30nmの電子輸送層を形成した。

【化 4 1】



20



30

【0413】

(陰極バッファ層・陰極)

電子輸送層の上に陰極バッファ層を、陰極バッファ層の上に陰極を形成した。

有機層と同様の真空蒸着法により、陰極バッファ層の材料としてフッ化リチウム(LiF)を用いて膜厚0.5nmの陰極バッファ層を、陰極の材料としてアルミニウムを用いて膜厚80nmの陰極を、それぞれ陽極であるITOストライプと直交する形状の2mm幅のストライプ状に積層した。

【0414】

40

以上の様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子からは、ELピーク波長462nmの青色発光が得られた。なお、[実施例3]～[実施例6]で得られた有機EL素子の特性及び駆動寿命をまとめて[表5]に示す。

【0415】

[実施例4]

発光層を形成する組成物として、本発明の化合物1及びD-1に加えて、電荷輸送性助剤として化合物E-1を用いて、スピンコートして発光層を形成した。

【0416】

具体的には、スピンコートを[表4]の条件で行なった。また、化合物1とD-1とE

50

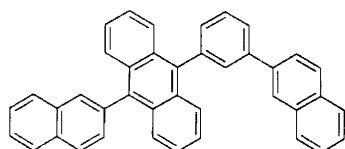
－ 1 との使用比率は、化合物 1 : E－ 1 : D－ 1 = 7 . 5 : 2 . 5 : 1 (重量比) とした。

スピコートを行なった後、100℃で60分の乾燥を行ない、膜厚50nmの均一な発光層の薄膜を形成した。

【 0 4 1 7 】

発光層を上記の方法で成膜した以外は、実施例 3 と同様にして、有機電界発光素子を得た。この素子からは、EL ピーク波長 467 nm の青色発光が得られた。

【化 4 2】



(E - 1)

10

【表 4】

〔表 4〕 スピンコート条件	
溶媒	トルエン
塗布液濃度	0.75重量%
化合物1 : E-1 : D-1	7.5 : 2.5 : 1
スピナ回転数	1500rpm
スピナ回転時間	30秒

20

【 0 4 1 8 】

[实施例 5]

実施例 4 における化合物 1 : E-1 : D-1 の混合比を 5 : 5 : 1 としたこと以外は、実施例 4 と同様にして、有機電界発光素子を得た。この素子からは、EL ピーク波長 467 nm の青色発光が得られた。

【 0 4 1 9 】

[实施例 6]

実施例 4 における化合物 1 : E-1 : D-1 の混合比を 2, 5 : 7, 5 : 1 としたこと以外は、実施例 4 と同様にして、有機電界発光素子を得た。この素子からは、EL ピーク波長 467 nm の青色発光が得られた。

30

【 0 4 2 0 】

【表 5】

[表 5]

素子	最高輝度 [cd/m ²]	駆動電圧 [V]	電流効率 [cd/A]	CIE 色度座標 [x, y]	輝度半減寿命 (初期輝度[500cd/m ²])
実施例 3	6075	8.9	2.4	0.14, 0.17	270 時間
実施例 4	8410	9.4	2.9	0.14, 0.20	500 時間
実施例 5	7093	8.4	2.8	0.14, 0.20	550 時間
実施例 6	6017	8.9	2.6	0.14, 0.21	600 時間

40

表中、語句の意味は、以下の通りである。

- ・最高輝度：250 [mA/cm²] の電流を流したときの正面輝度
- ・駆動電圧：正面輝度100 [cd/m²] 時の駆動電圧
- ・電流効率：2.5 [mA/cm²] の電流を流したときの電流効率
- ・CIE色度座標：正面輝度10～1000 [cd/cm²] 時のCIE色度座標
- ・輝度半減寿命：室温条件下、初期正面輝度500 [cd/m²] で定電流駆動したとき、正面輝度が半減するまでに要した時間

【 0 4 2 1 】

50

〔実施例 7〕

実施例 3 と同様の操作により得られた正孔注入層の薄膜上に、正孔輸送層として化合物 HT-1 を用いて、〔表 6〕の条件でスピコートして正孔輸送層を形成した。

スピコートを行なった後、230℃で60分の乾燥を行ない、膜厚20nmの均一な正孔輸送層の薄膜を形成した。

【表 6】

〔表 6〕 スピコート条件	
溶媒	シクロヘキシルベンゼン
塗布液濃度	1.4 重量%
スピナ回転数	1500 rpm
スピナ回転時間	30 秒

10

【0422】

次いで、正孔輸送層の上に発光層を形成した。発光層の材料として、発光層として化合物 1、及び蛍光発光性のドーパント D-1 を用いて、スピコートにより発光層を形成した。

【0423】

スピコートは、〔表 7〕の条件で行なった。また、化合物 1 と D-1 との使用比率は、化合物 1 : D-1 = 10 : 1 (重量比) とした。

20

スピコートを行なった後、100℃で60分の乾燥を行ない、膜厚40nmの均一な発光層の薄膜を形成した。

【表 7】

〔表 7〕 スピコート条件	
溶媒	シクロヘキシルベンゼン
塗布液濃度	2.3 重量%
化合物 1 : D-1	10 : 1
スピナ回転数	1500 rpm
スピナ回転時間	30 秒

30

【0424】

得られた発光層の上に、実施例 3 と同様の条件により、正孔阻止層、電子輸送層、陰極バッファ層および陰極を積層し、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子を得た。この素子からは、ELピーク波長461nmの青色発光が得られた。

なお、〔実施例 7〕および〔比較例 7〕で得られた有機電界発光素子の特性及び駆動寿命をまとめて〔表 9〕に示す。

【0425】

〔比較例 7〕

実施例 7 と同様にして正孔輸送層までを形成した。次いで、正孔輸送層の上に発光層を形成した。発光層の材料として、発光層として化合物 E-1、及び蛍光発光性のドーパント D-1 を用いて、スピコートにより発光層を形成した。

40

【0426】

スピコートは、〔表 8〕の条件で行なった。また、化合物 1 と D-1 との使用比率は、化合物 1 : D-1 = 10 : 1 (重量比) とした。

スピコートを行なった後、100℃で60分の乾燥を行ない、膜厚20nmの均一な発光層の薄膜を形成した。

【表 8】

【表 8】 スピンコート条件	
溶媒	シクロヘキシルベンゼン
塗布液濃度	1.0 重量%
E-1 : D-1	10 : 1
スピナ回転数	1500 rpm
スピナ回転時間	30 秒

【0427】

10

得られた発光層の上に、実施例 3 と同様の条件により、正孔阻止層、電子輸送層、陰極バッファ層および陰極を積層し、2 mm×2 mm のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子を得た。

この有機電界発光素子は、EL ピーク波長こそ 459 nm の青色領域であったが、スペクトルの半値幅が 77 nm と広い青緑色発光であり、発光効率も低かった。

【表 9】

【表 9】

素子	最高輝度 [cd/m ²]	駆動電圧 [V]	電流効率 [cd/A]	CIE 色度座標 [x, y]	輝度半減寿命 (初期輝度 500 [cd/m ²])
実施例 7	5218	8.4	2.1	(0.14, 0.16)	700 時間
比較例 7	1425	6.5	0.7	(0.19, 0.25)	5 時間

20

・表中、語句の意味は【表 5】と同様である。

【0428】

以上のように、本発明の化合物を用いることにより、高輝度かつ長寿命な有機電界発光素子を構築することが可能であった。

【産業上の利用可能性】

【0429】

本発明の湿式成膜用電荷輸送材料は、溶剤に対する溶解性が優れている。そのため、成膜性、湿式プロセス適性に優れた有機電界発光素子用組成物に好適に用いることができ、さらには、それを用いた高効率、長寿命な有機電界発光素子に好適に用いることができる。また、このような有機電界発光素子は、有機 EL ディスプレイとして好適に用いることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0430】

【図 1】本発明の有機電界発光素子の構造の一例を、模式的に示す断面図である。

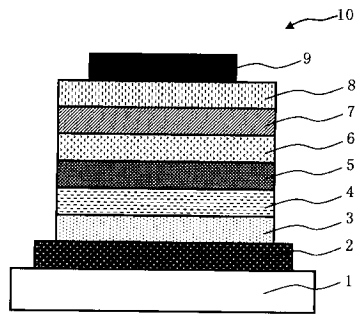
【符号の説明】

【0431】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 陰極バッファ層
- 9 陰極
- 10 有機電界発光素子

40

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 長尾 茂樹
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- (72)発明者 高橋 敦史
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- (72)発明者 清水 渡
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- (72)発明者 水上 潤二
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- (72)発明者 五郎丸 英貴
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC21 CC45 DD53 DD59 DD68 DD70 FF14
4H006 AA03 AB91

专利名称(译)	用于湿膜形成的电荷输送材料，用于湿膜形成方法的电荷输送材料组合物，有机电致发光元件和有机EL显示器		
公开(公告)号	JP2009033146A	公开(公告)日	2009-02-12
申请号	JP2008168958	申请日	2008-06-27
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	矢部昌義 緒方朋行 長尾茂樹 高橋敦史 清水渡 水上潤二 五郎丸英貴		
发明人	矢部 昌義 緒方 朋行 長尾 茂樹 高橋 敦史 清水 渡 水上 潤二 五郎丸 英貴		
IPC分类号	H01L51/50 C07C15/28 C07C15/38		
FI分类号	H05B33/14.B C07C15/28 C07C15/38 G09F9/30.365 G09F9/30.365.Z H01L27/32		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD70 3K107/FF14 4H006/AA03 4H006/AB91 5C094/AA10 5C094/AA37 5C094/AA43 5C094/BA27 5C094/DA13 5C094/FB01		
优先权	2007171107 2007-06-28 JP		
其他公开文献	JP5417750B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种化合物，该化合物可用于通过有机电致发光器件的湿膜形成方法形成的有机层，具有优异的溶解性，并且即使通过湿膜形成方法形成也具有高效率 and 长寿命。提供一种能够提供装置的化合物。有机发光层的特征在于，包含具有下式 (I) 所示的结构且适合于湿式成膜的电荷输送性蒽化合物。 [选择图]无

