

(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2011-91383

(P2011-91383A)

(43) 公開日 平成23年5月6日 (2011.5.6)

(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 9 K 11/06 (2006.01)	H O 5 B 33/14 A	4 H O O 6
C O 7 C 15/27 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 9 O	
C O 7 C 211/54 (2006.01)	H O 5 B 33/22 B	
C O 7 C 211/61 (2006.01)	C O 7 C 15/27	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 38 頁) 最終頁に続く		

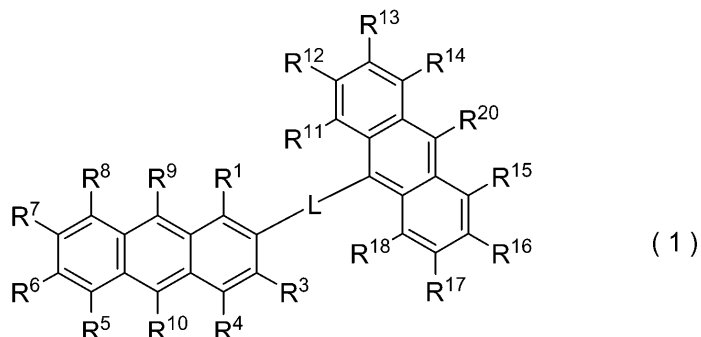
(21) 出願番号	特願2010-211848 (P2010-211848)	(71) 出願人	000003067
(22) 出願日	平成22年9月22日 (2010. 9. 22)		T D K 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2009-222787 (P2009-222787)		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(32) 優先日	平成21年9月28日 (2009. 9. 28)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100113435
			弁理士 黒木 義樹
		(74) 代理人	100124062
			弁理士 三上 敬史
		(74) 代理人	100145012
			弁理士 石坂 泰紀
		(72) 発明者	海老沢 晃
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T
			D K 株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機 E L 素子用化合物及び有機 E L 素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 有機 E L 素子の構成材料として用いた場合に、有機 E L 素子の作製におけるプロセス温度を低下させることができ、かつ、十分な発光輝度及び駆動寿命が得られる有機 E L 素子用化合物、及びこの化合物を用いた有機 E L 素子を提供。

【解決手段】 下記一般式 (1) で表される有機 E L 素子用化合物。



(1)

[式中、R¹ ~ R²⁰ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい芳香族複素環式基等を示し、L は、単結合、芳香族炭化水素骨格を含む二価の基、酸素原子、硫黄原子、二価の芳香族複素環等を示す。]

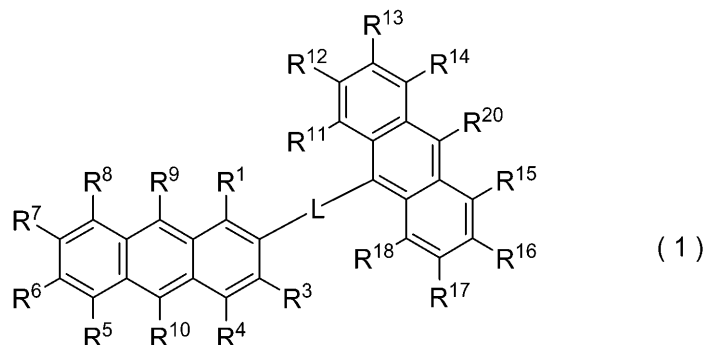
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される有機EL素子用化合物。

【化 1】



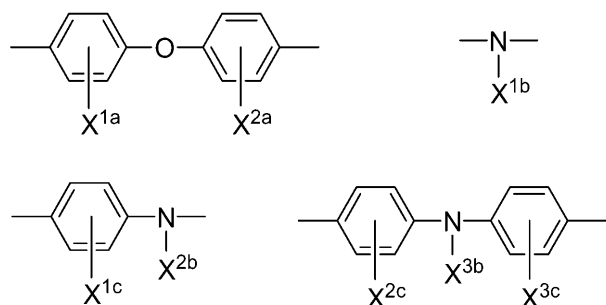
10

[式中、R¹、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR²⁰は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよい複素環式基、又は、置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示し、

20

Lは、単結合、アルキレン基、芳香族炭化水素骨格を含む二価の基、酸素原子、硫黄原子、式：

【化 2】



30

(式中、X^{1a}、X^{2a}、X^{1b}、X^{2b}、X^{3b}、X^{1c}、X^{2c}及びX^{3c}は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアリール基、又は、置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示す。)で表される基、又は、置換基を有していてもよい二価の芳香族複素環を示す。]

【請求項 2】

R⁹、R¹⁰及びR²⁰は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基、又は、置換基を有していてもよい芳香族複素環式基である、請求項 1 に記載の有機EL素子用化合物。

40

【請求項 3】

互いに対向して配置されている 2 つの電極間に、1又は2以上の有機層を備える有機EL素子であって、

前記有機層のうち少なくとも 1 層は、請求項 1 又は 2 に記載の有機EL素子用化合物を含む、有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、有機ＥＬ素子用化合物及び有機ＥＬ素子に関する。

【背景技術】

【０００２】

アントラセン構造を有する有機化合物は高効率・長寿命な有機ＥＬホスト材料として非常に有力な化合物であり、特に青色発光素子用のホスト材料として優れていることが知られている（例えば、特許文献１～４）。その中でもアントラセン構造を２つ以上包含するダイアントラセン構造を有する有機化合物を有機ＥＬホスト材料として用いることで、特に信頼性及び発光効率等に優れた有機ＥＬ素子を作製することが可能である（特許文献５）。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】国際公開２００４／０１５８７号

【特許文献２】特表２００８－５３００８６号公報

【特許文献３】特表２００５－５１５２３３号公報

【特許文献４】特表２００５－５３１５５２号公報

【特許文献５】特開平８－１２６００号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

20

しかしながら、特許文献５等に記載のダイアントラセン構造を有する有機化合物は、素子の作製中に結晶化が起こりやすく、微結晶の生成による素子寿命への影響が懸念されるほか、蒸着時のプロセス温度も高くなりがちであった。また、駆動寿命についても改善の余地があった。

【０００５】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、有機ＥＬ素子の構成材料として用いた場合に、有機ＥＬ素子の作製時におけるプロセス温度を低下させることができ、かつ、十分な発光輝度及び駆動寿命が得られる有機ＥＬ素子用化合物、及びこの化合物を用いた有機ＥＬ素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

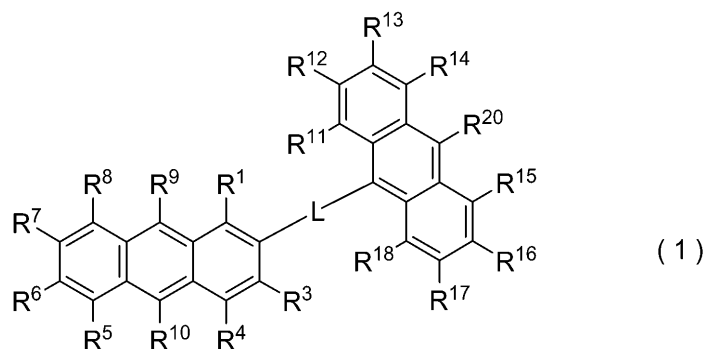
30

【０００６】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、下記一般式（１）で表される化合物を有機ＥＬ素子に用いることにより、上記目的を達成できることを見出した。本発明は、下記一般式（１）で表される有機ＥＬ素子用化合物を提供する。

【０００７】

【化１】



40

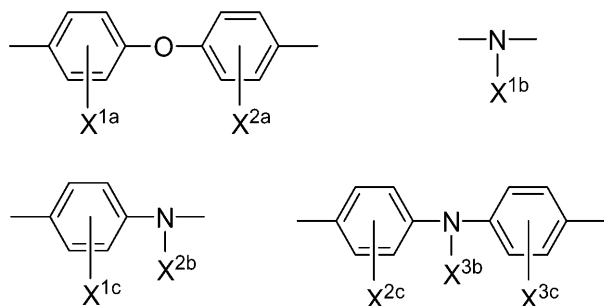
【０００８】

ここで式（１）中、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{20} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいア

50

リール基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよい複素環式基、又は、置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示し、Lは、単結合、アルキレン基、芳香族炭化水素骨格を含む二価の基、酸素原子、硫黄原子、式：

【化 2】



10

(式中、 X^{1a} 、 X^{2a} 、 X^{1b} 、 X^{2b} 、 X^{3b} 、 X^{1c} 、 X^{2c} 及び X^{3c} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアリール基、又は、置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示す。) で表される基、又は、置換基を有していてもよい二価の芳香族複素環を示す。

【0009】

20

かかる有機 EL 素子用化合物によれば、有機 EL 素子の構成材料として用いた場合に、有機 EL 素子の作製時におけるプロセス温度を低下させることができ、かつ、十分な発光輝度及び駆動寿命が得られる。本発明の有機 EL 素子用化合物によりこのような効果が得られる理由は必ずしも明らかでないが、本発明者らは次のように考えている。

【0010】

すなわち、本発明の有機 EL 素子用化合物は、一方のアントラセン構造の 2 位と、他方のアントラセン構造の 9 位とが連結基 L を介して相互に結合したダイアントラセン構造を有している。これにより、2 つのアントラセン構造の位置関係によって分子全体の対称性が低下しているために、結晶性が低下すると考えられる。

【0011】

30

また、化合物の対称性を低下させるには通常大きな置換基を導入する必要があるが、この場合には化合物の昇華温度が高くなるという問題がある。これに対し、本発明の有機 EL 素子用化合物においては、2 つのアントラセン構造の位置関係によって分子全体の対称性が低下しているので、大きな置換基を導入して対称性を低下させる必要がない。よって、置換基としては発光効率がよく、分子量の小さいフェニル基のような単純な置換基を導入することができる。これにより、化合物の分子量を小さくすることができるので、有機 EL 素子の作成時におけるプロセス温度を低下させることができると考えられる。

【0012】

本発明の有機 EL 素子用化合物においては、化合物の安定性及び発光効率を向上させることができる点から、上記式 (1) 中、 R^9 、 R^{10} 及び R^{20} が、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基、又は、置換基を有していてもよい芳香族複素環式基であることが好ましい。

40

【0013】

また、本発明は、互いに対向して配置されている 2 つの電極間に、1 又は 2 以上の有機層を備える有機 EL 素子であって、この有機層のうち少なくとも 1 層は上記の有機 EL 素子用化合物を含む有機 EL 素子を提供する。この有機 EL 素子によれば、上記本発明の有機 EL 素子用化合物を含むので、十分な発光輝度及び駆動寿命が得られる。

【0014】

また、本発明は、互いに対向して配置されている 2 つの電極間に、1 又は 2 以上の有機層を備え、その有機層のうち少なくとも 1 層が上記の有機 EL 素子用化合物を含む有機 E

50

Ｌ素子の製造方法であって、上記の有機ＥＬ素子用化合物が溶媒に溶解されてなる溶液を電極上又は電極上に形成された層上に塗布する塗布工程を有する有機ＥＬ素子の製造方法を提供する。上記の有機ＥＬ素子用化合物は溶媒への溶解性が高いため、溶液として電極上又は電極上に形成された層上に塗布する材料としても十分に使用可能である。このような塗布工程により有機層のうち少なくとも１層を形成した場合であっても、得られる有機ＥＬ素子は十分な発光輝度及び駆動寿命が得られる。

【発明の効果】

【００１５】

本発明によれば、有機ＥＬ素子の構成材料として用いた場合に、有機ＥＬ素子の作製におけるプロセス温度を低下させることができ、十分な発光輝度及び駆動寿命が得られる有機ＥＬ素子用化合物、及びこの化合物を用いた有機ＥＬ素子を提供することができる。また、本発明のダイアントラセン構造を有する有機ＥＬ素子用化合物は、従来のダイアントラセン構造を有する化合物と比較して溶媒に溶けやすく、昇華温度も低いため精製が容易である。更に、本発明の有機ＥＬ素子用化合物は、溶媒への溶解性が高いことから、塗布法により有機ＥＬ素子を製造することもできる。

10

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】本発明の第１実施形態に係る有機ＥＬ素子を示す模式断面図である。

【図２】本発明の第２実施形態に係る有機ＥＬ素子を示す模式断面図である。

【図３】ダイアントラセン構造を有する化合物の、分子量と昇華精製温度との関係を示すグラフである。

20

【発明を実施するための形態】

【００１７】

以下、必要に応じて図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

【００１８】

(有機ＥＬ素子用化合物)

本発明の好適な実施形態に係る有機ＥＬ素子用化合物は、上記一般式(１)で表されるダイアントラセン構造を有する化合物である。

30

【００１９】

一般式(１)中、 R^n 基($n = 1, 3 \sim 18, 20$)は、「置換基を有していてもよいアルキル基」であってもよい。この「アルキル基」部分は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、その炭素数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が更に好ましい。好適なアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられ、特にメチル基が好ましい。なお、これらの「アルキル基」は、更にメトキシ基、エトキシ基等の置換基によって置換されていてもよいが、置換基を有しないアルキル基も好適である。

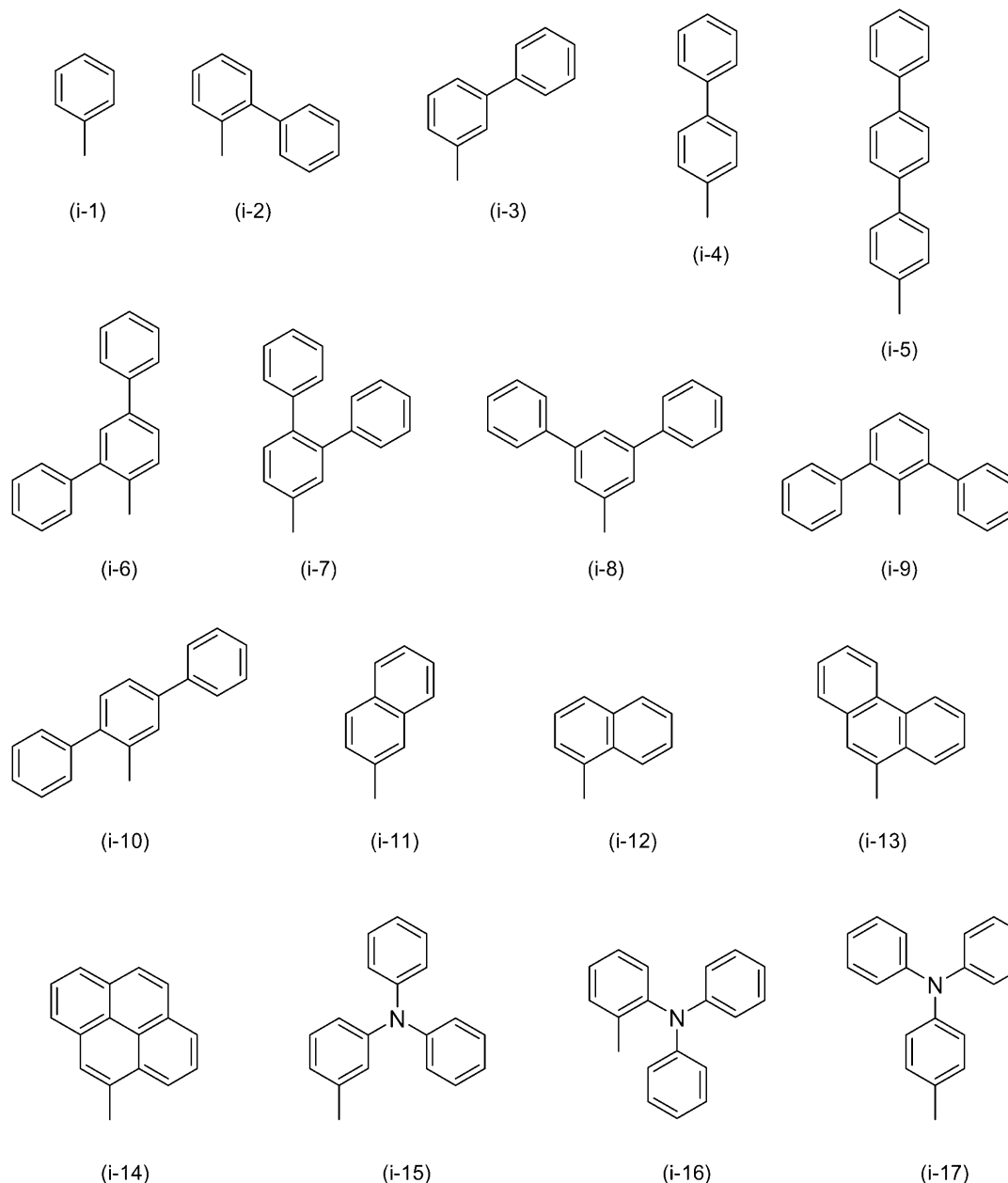
【００２０】

R^n 基($n = 1, 3 \sim 18, 20$)はまた、「置換基を有していてもよいアリール基」であってもよい。この「アリール基」部分の具体例としては、フェニル基、ピフェニル基、テルフェニル基、ナフチル基、ピレニル基が挙げられ、より詳細には、以下の化学式(i-1)～(i-17)で表される基が挙げられる。なお、これらの基は、更にメチル基、エチル基、メトキシ基、シクロヘキシル基等の置換基によって置換されていてもよい。

40

【００２１】

【化 3】



10

20

30

【0022】

Rⁿ基 (n = 1、3 ~ 18、20) はまた、「置換基を有していてもよいアラルキル基」であってもよい。この「アラルキル基」部分の具体例としては、ベンジル基、ナフチルメチル基が挙げられる。なお、これらの基は、更にメチル基、エチル基、メトキシ基、シクロヘキシル基等の置換基によって置換されていてもよい。

【0023】

Rⁿ基 (n = 1、3 ~ 18、20) はまた、「置換基を有していてもよいアルコキシ基」であってもよい。この「アルコキシ基」部分の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、tert-ブトキシ基が挙げられる。なお、これらの基は、更にメトキシ基、エトキシ基等の置換基によって置換されていてもよいが、置換基を有しないアルコキシ基も好適である。

40

【0024】

Rⁿ基 (n = 1、3 ~ 18、20) はまた、「置換基を有していてもよいアリアルオキシ基」であってもよい。この「アリアルオキシ基」部分の具体例としては、フェノキシ基、ナフチルオキシ基が挙げられる。なお、これらの基は、更にメチル基、エチル基、メトキシ基、シクロヘキシル基等の置換基によって置換されていてもよい。

50

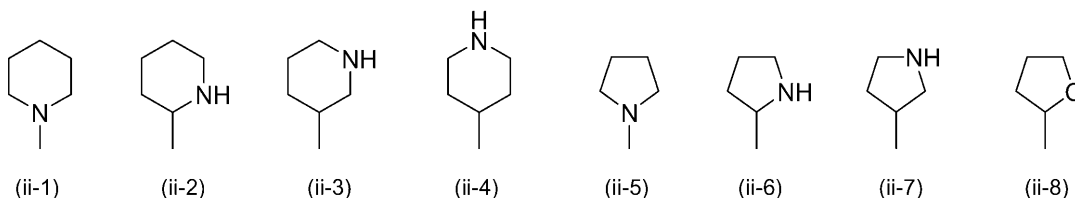
【 0 0 2 5 】

Rⁿ 基 (n = 1、3 ~ 18、20) はまた、「置換基を有していてもよい複素環式基」であってもよい。この「複素環式基」部分の具体例としては、ピペリジニル基、ピロリジニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチエニル基が挙げられ、より詳細には、以下の化学式 (ii - 1) ~ (ii - 11) で表される基が挙げられる。なお、これらの基は、更にメチル基、エチル基、メトキシ基、シクロヘキシル基、ピリジル基等の置換基によって置換されていてもよい。

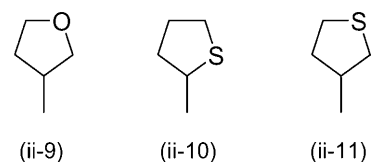
【 0 0 2 6 】

【 化 4 】

10



20



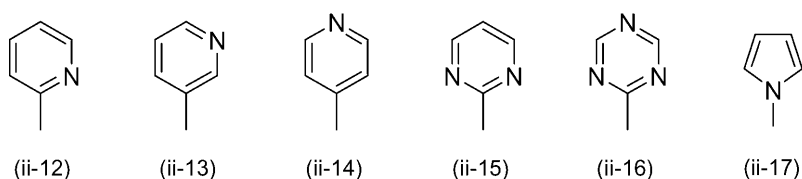
【 0 0 2 7 】

Rⁿ 基 (n = 1、3 ~ 18、20) はまた、「置換基を有していてもよい芳香族複素環式基」であってもよい。この「芳香族複素環式基」部分の具体例としては、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フラニル基、チエニル基、インドリル基が挙げられ、より詳細には、以下の化学式 (ii - 12) ~ (ii - 26) で表される基が挙げられる。なお、これらの基は、更にメチル基、エチル基、メトキシ基、シクロヘキシル基、ピリジル基等の置換基によって置換されていてもよい。

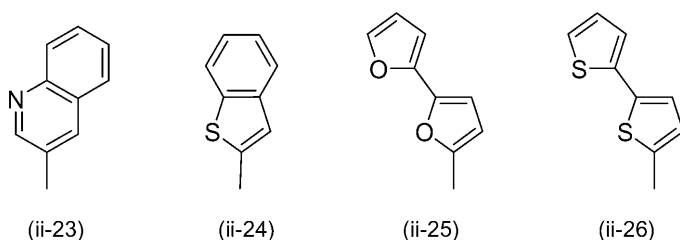
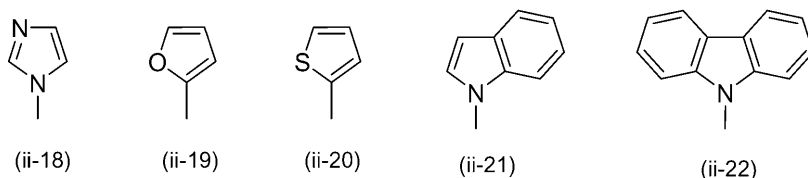
【 0 0 2 8 】

【 化 5 】

30



40



【 0 0 2 9 】

50

R^n 基 ($n = 1, 3 \sim 18, 20$) としては、水素原子、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基が好ましく、水素原子、置換基を有していてもよいフェニル基がより好ましい。 R^n 基 ($n = 1, 3 \sim 18, 20$) のうち、 R^9 、 R^{10} 、 R^{20} は水素原子以外の基であることが好ましい。 R^9 、 R^{10} 、 R^{20} としては、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基がより好ましく、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ピリジル基又はチエニル基が更に好ましい。

【0030】

一般式 (1) 中、L は、「アルキレン基」であってもよい。この「アルキレン基」の炭素数は 1 ~ 12 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましく、1 ~ 3 が更に好ましい。好適なアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が挙げられ、特にメチレン基が好ましい。

10

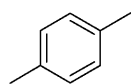
【0031】

L はまた、「芳香族炭化水素骨格を含む二価の基」であってもよい。この「芳香族炭化水素骨格を含む二価の基」の具体例としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、ピレニレン基が挙げられ、より詳細には、以下の化学式 (iii-1) ~ (iii-27) で表される基が挙げられる (これらの基における 2 本の結合手は、それぞれ式 (1) における一方のアントラセン構造の 9 位と結合していてもよく、他方のアントラセン構造の 2 位と結合していてもよい。以下、2 本の結合手を有する基において同様とする。)。なお、これらの基においては、芳香族炭化水素骨格上の水素原子の一部が、メチル基、エチル基、メトキシ基、シクロヘキシル基、フェニル基等の置換基によって置換されていてもよい。

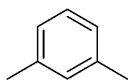
20

【0032】

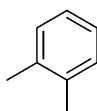
【化 6】



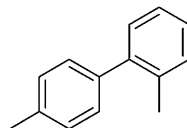
(iii-1)



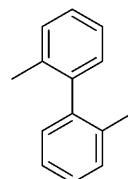
(iii-2)



(iii-3)

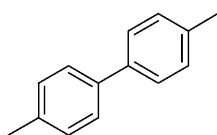


(iii-4)

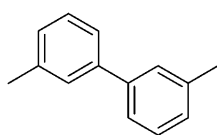


(iii-5)

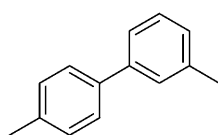
30



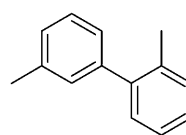
(iii-6)



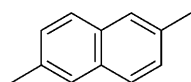
(iii-7)



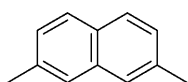
(iii-8)



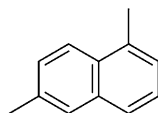
(iii-9)



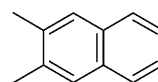
(iii-10)



(iii-11)

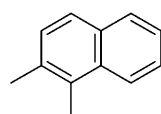


(iii-12)

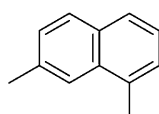


(iii-13)

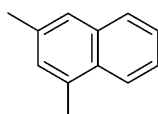
40



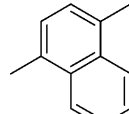
(iii-14)



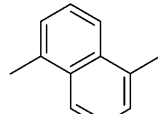
(iii-15)



(iii-16)



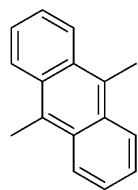
(iii-17)



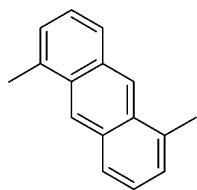
(iii-18)

【0033】

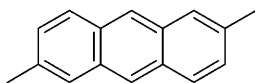
【化 7】



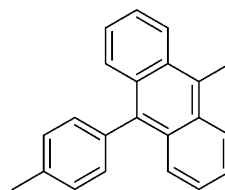
(iii-19)



(iii-20)

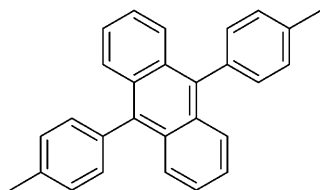


(iii-21)

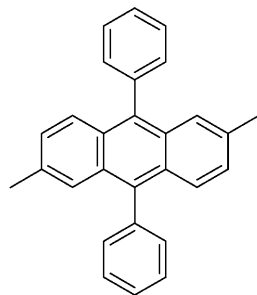


(iii-22)

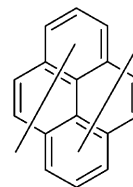
10



(iii-23)

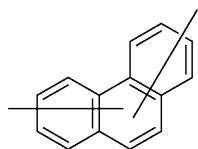


(iii-24)

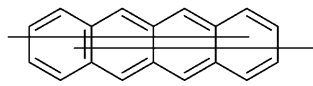


(iii-25)

20



(iii-26)



(iii-27)

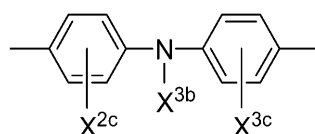
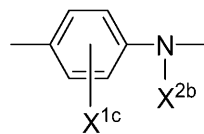
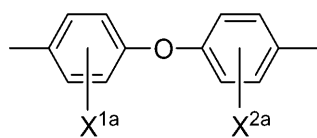
【 0 0 3 4 】

L はまた、酸素原子、硫黄原子であってもよく、下記化学式で表される二価の基であってもよい。

【 0 0 3 5 】

30

【化 8】



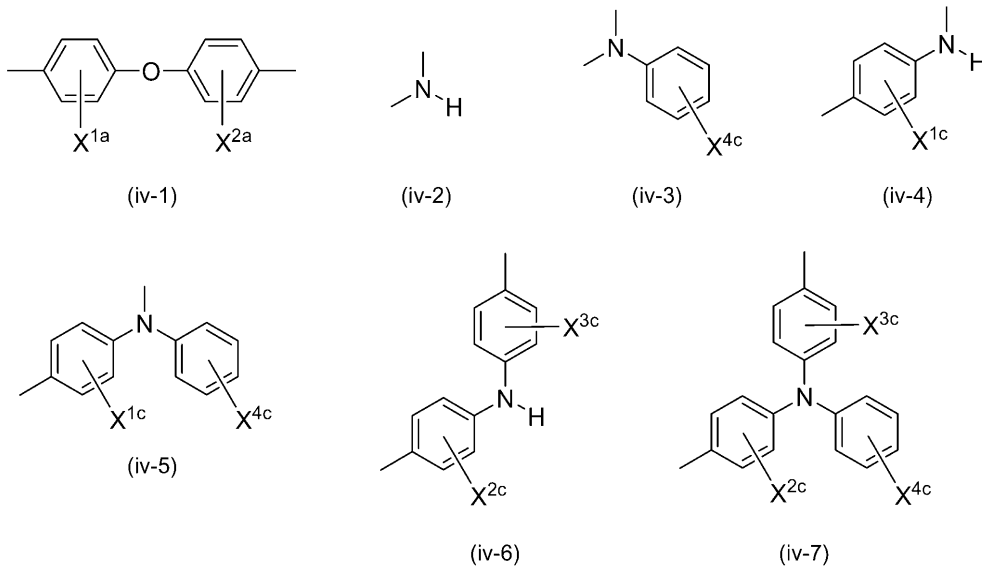
40

【 0 0 3 6 】

上記二価の基は、以下の化学式 (i v - 1) ~ (i v - 7) で表される二価の基であることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

【化 9】



10

【 0 0 3 8 】

なお、上記式中、 X^{1a} 、 X^{2a} 、 X^{1b} 、 X^{2b} 、 X^{3b} 、 X^{1c} 、 X^{2c} 、 X^{3c} 及び X^{4c} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアリール基、又は、置換基を有してもよい芳香族複素環式基を示す。これらの好適な具体例としては、水素原子、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基が挙げられる。これらの基は、更にメチル基、エチル基、メトキシ基、シクロヘキシル基等の置換基によって置換されていてもよい。

20

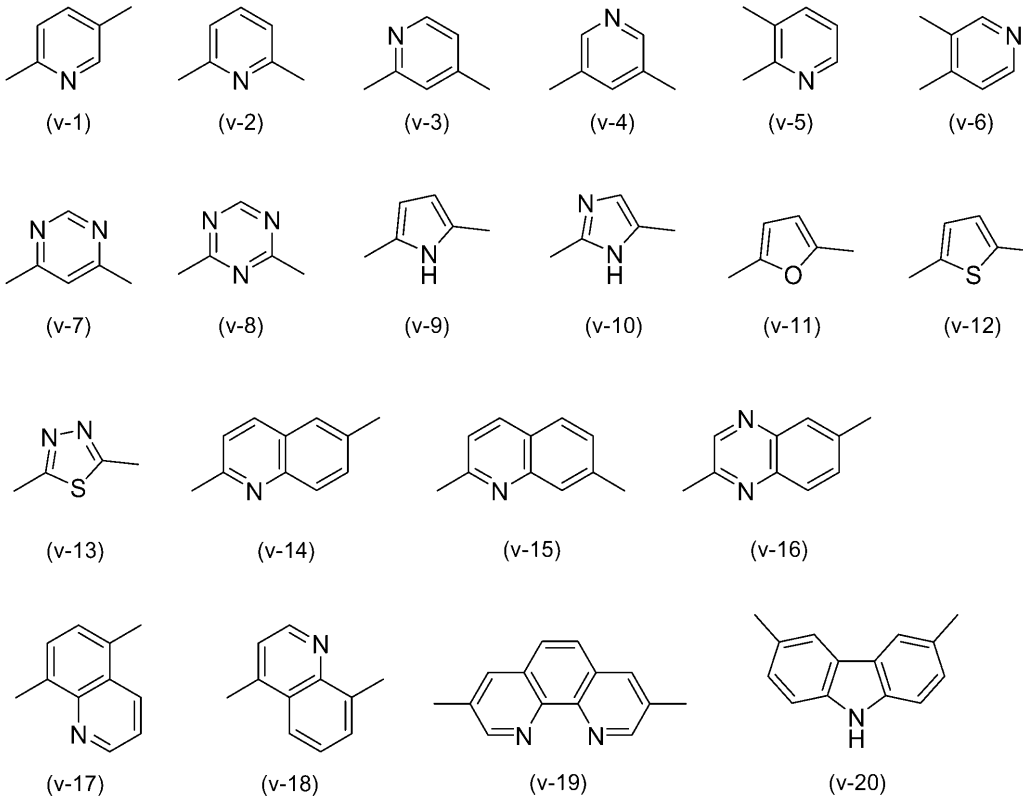
【 0 0 3 9 】

しはまた、「置換基を有してもよい二価の芳香族複素環」であってもよい。この「二価の芳香族複素環」部分の具体例としては、ピリジンジイル基、ピロールジイル基、キノリンジイル基が挙げられ、より詳細には、以下の化学式 (v-1) ~ (v-20) で表される基が挙げられる。なお、これらの基は、二価の芳香族複素環上の水素原子が、更にメチル基、エチル基、メトキシ基、シクロヘキシル基等の置換基によって置換されていてもよい。

30

【 0 0 4 0 】

【化 1 0】



10

20

【 0 0 4 1】

L としては、単結合、芳香族炭化水素骨格を含む二価の基、置換基を有していてもよい二価の芳香族複素環が好ましく、単結合、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、ピリジンジイル基又はチオフェンジイル基がより好ましい。

【 0 0 4 2】

上述の有機 E L 素子用化合物は、プロセス温度をより低下させることができる点から、分子量が 800 以下であることが好ましく、700 以下であることがより好ましい。

30

【 0 0 4 3】

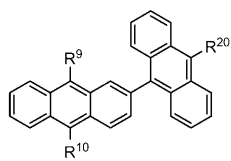
(有機 E L 素子用化合物の具体例)

本発明の有機 E L 素子用化合物の好適な例としては、下記一般式 (I) ~ (V I I) で表される化合物が挙げられ、一般式 (I)、(I I)、(V I) で表される化合物が好ましい。これらの化合物の具体例としては、下記式 (I - 1) ~ (I - 19)、(I I - 1) ~ (I I - 19)、(I I I - 1) ~ (I I I - 19)、(I V - 1) ~ (I V - 19)、(V - 1) ~ (V - 19)、(V I - 1) ~ (V I - 19)、(V I I - 1) ~ (V I I - 12)、(V I I I - 1) ~ (V I I I - 3)、(I X - 1) ~ (I X - 3)、(X - 1) ~ (X - 18) で表される化合物が挙げられる。

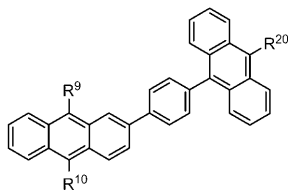
【 0 0 4 4】

40

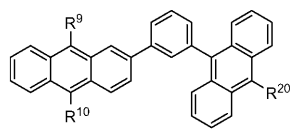
【化 1 1】



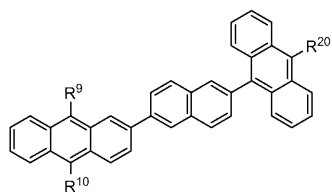
(I)



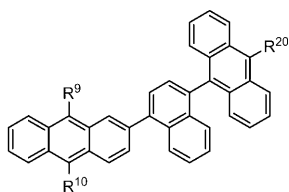
(II)



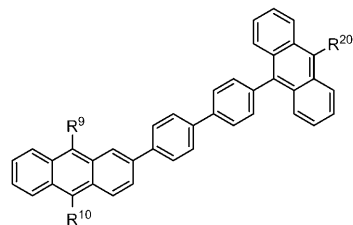
(III)



(IV)

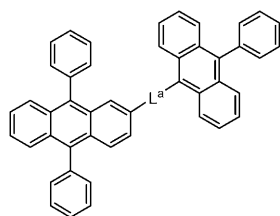


(V)



(VI)

10



(VII)

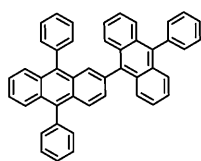
20

(式中、 R^9 、 R^{10} 及び R^{20} は、それぞれ独立に、式(1)におけるものと同様の置換基を示し、 L^a は、上記(iii-1)～(iii-27)、(iv-1)～(iv-7)、(v-1)～(v-20)で表される基等を示す。)

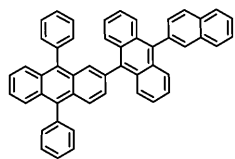
【0045】

30

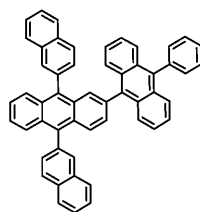
【化 1 2】



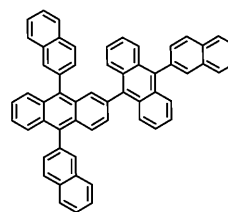
(I-1)



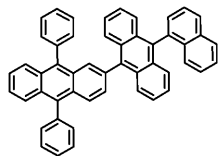
(I-2)



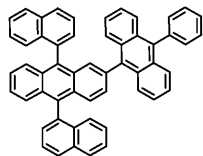
(I-3)



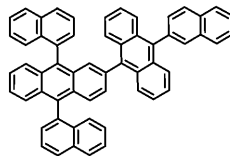
(I-4)



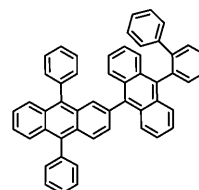
(I-5)



(I-6)

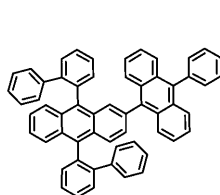


(I-7)

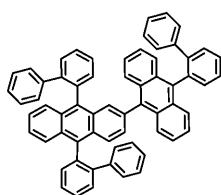


(I-8)

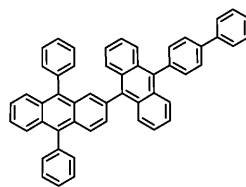
10



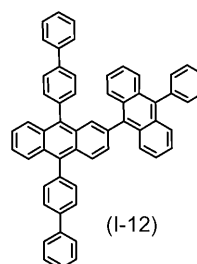
(I-9)



(I-10)

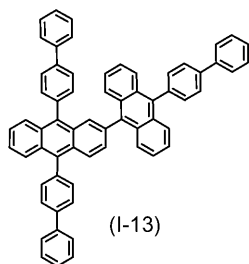


(I-11)

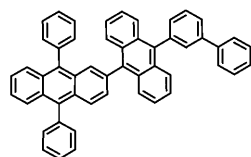


(I-12)

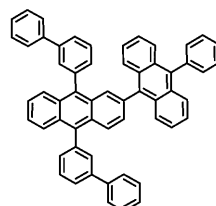
20



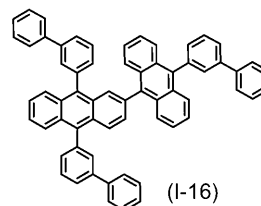
(I-13)



(I-14)

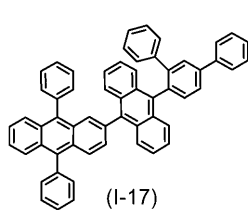


(I-15)

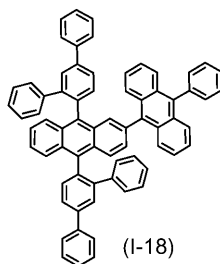


(I-16)

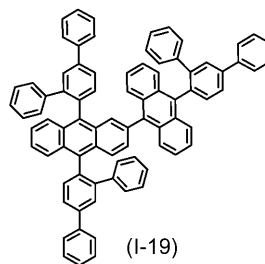
30



(I-17)



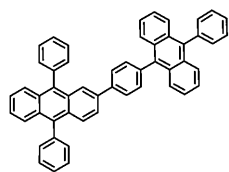
(I-18)



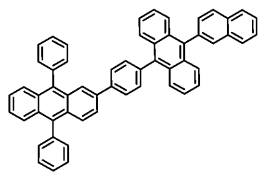
(I-19)

【 0 0 4 6 】

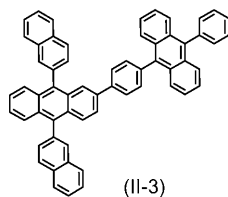
【化 1 3】



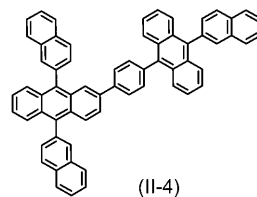
(II-1)



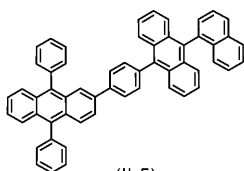
(II-2)



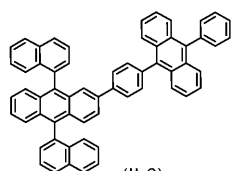
(II-3)



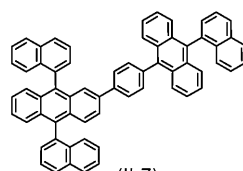
(II-4)



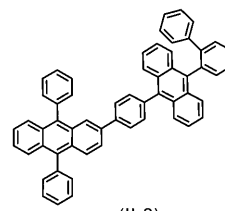
(II-5)



(II-6)

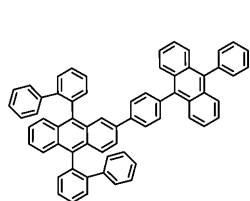


(II-7)

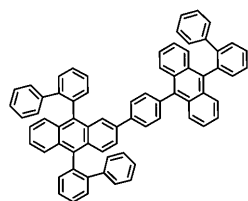


(II-8)

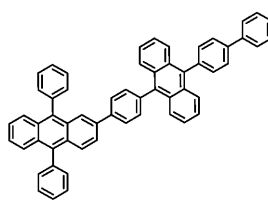
10



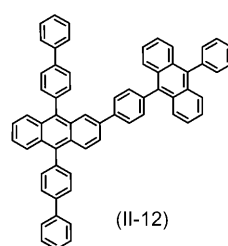
(II-9)



(II-10)

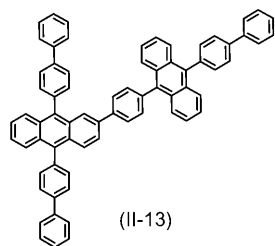


(II-11)

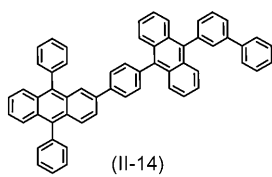


(II-12)

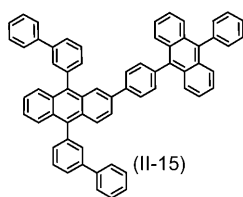
20



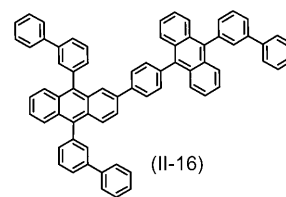
(II-13)



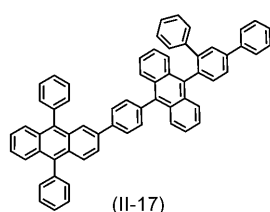
(II-14)



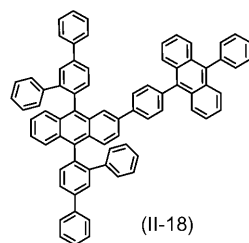
(II-15)



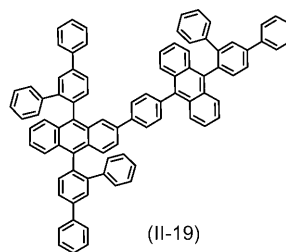
(II-16)



(II-17)



(II-18)

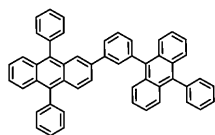


(II-19)

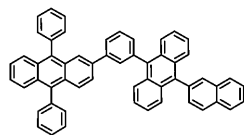
30

【 0 0 4 7 】

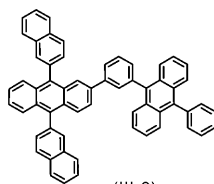
【化 1 4】



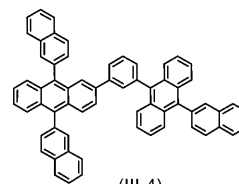
(III-1)



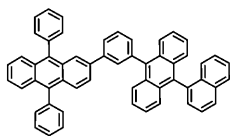
(III-2)



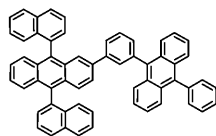
(III-3)



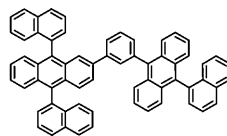
(III-4)



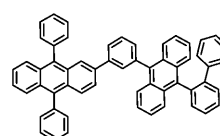
(III-5)



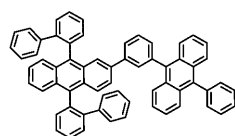
(III-6)



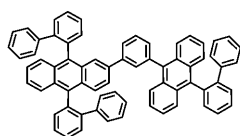
(III-7)



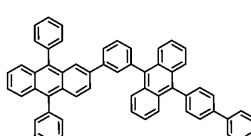
(III-8)



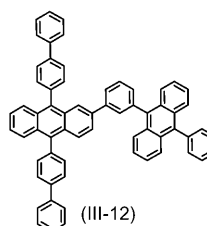
(III-9)



(III-10)



(III-11)

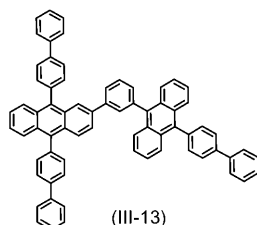


(III-12)

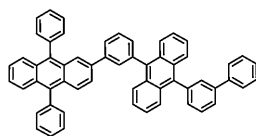
10

20

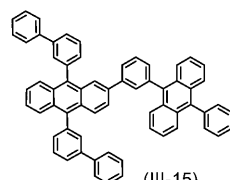
30



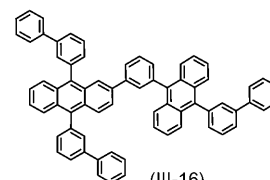
(III-13)



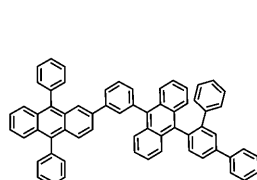
(III-14)



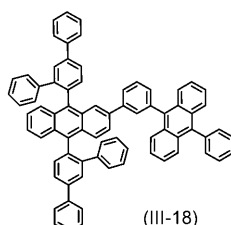
(III-15)



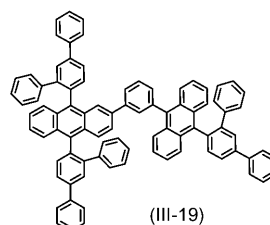
(III-16)



(III-17)



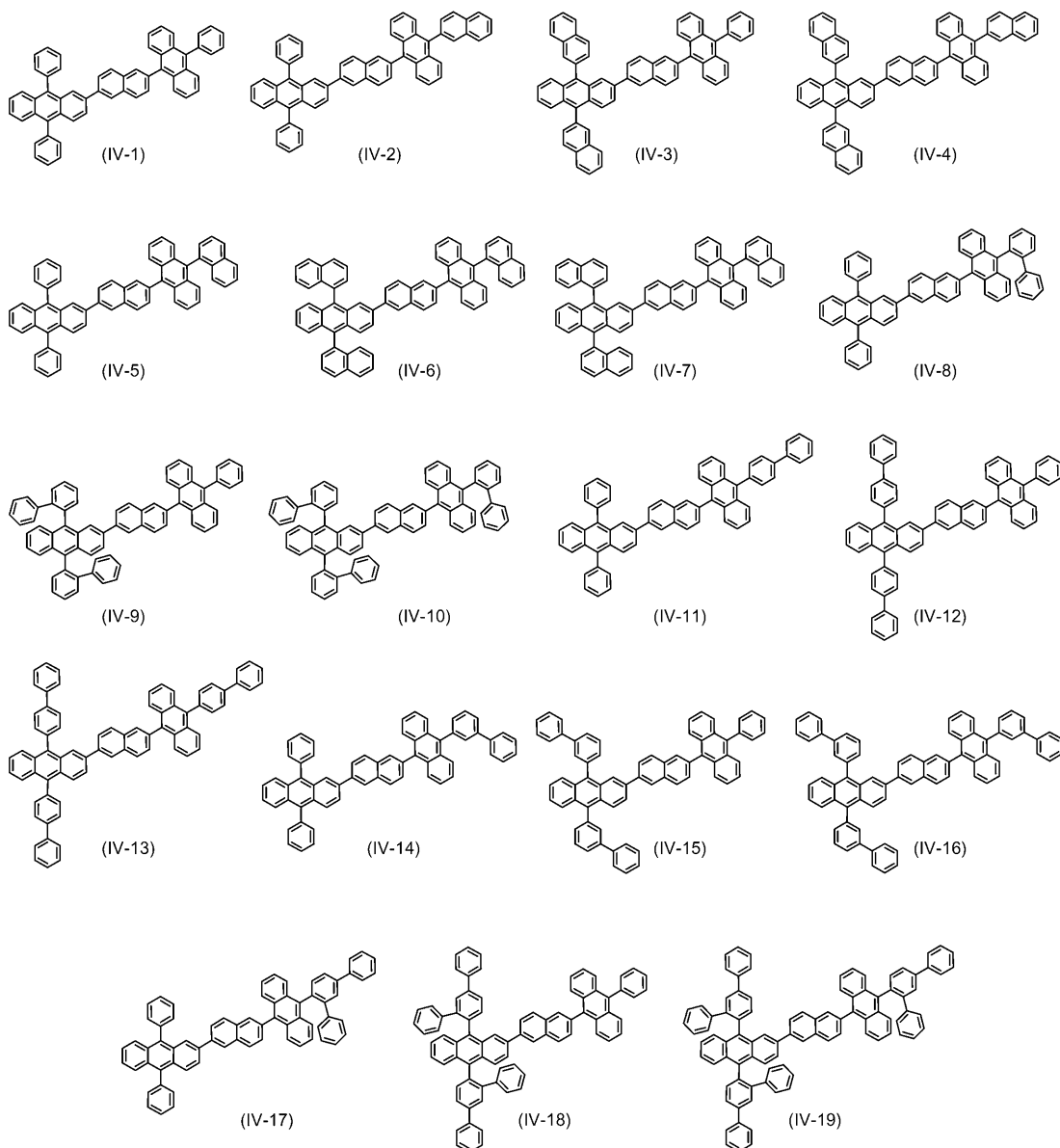
(III-18)



(III-19)

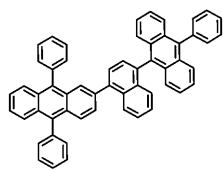
【 0 0 4 8 】

【化 1 5】

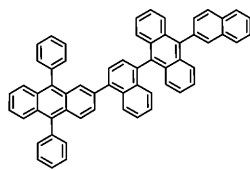


【 0 0 4 9 】

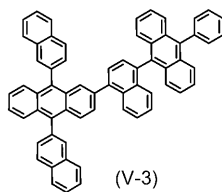
【化 1 6】



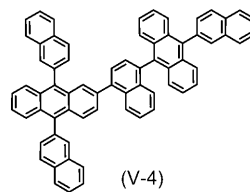
(V-1)



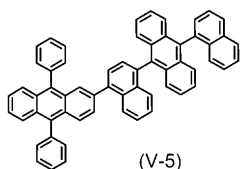
(V-2)



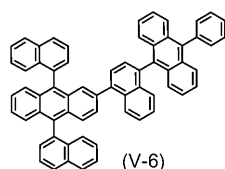
(V-3)



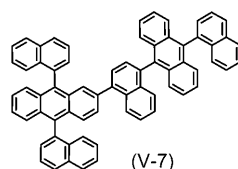
(V-4)



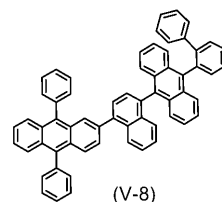
(V-5)



(V-6)

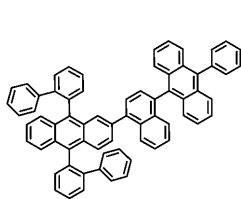


(V-7)

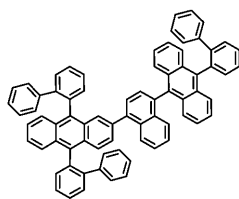


(V-8)

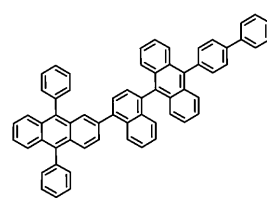
10



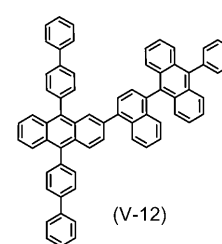
(V-9)



(V-10)

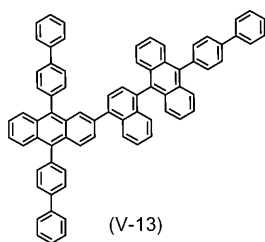


(V-11)

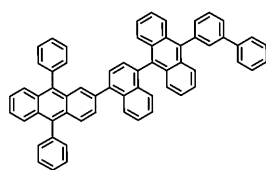


(V-12)

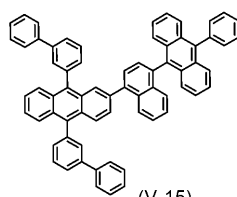
20



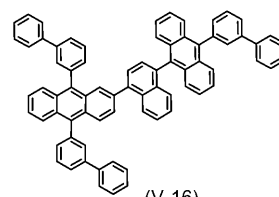
(V-13)



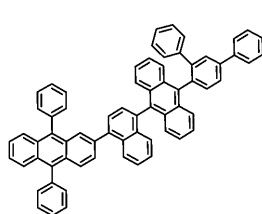
(V-14)



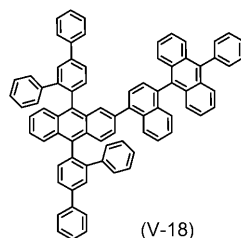
(V-15)



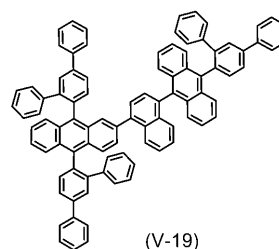
(V-16)



(V-17)



(V-18)

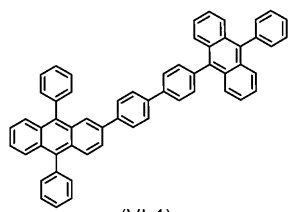


(V-19)

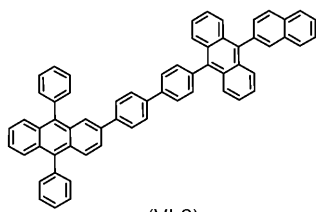
30

【 0 0 5 0 】

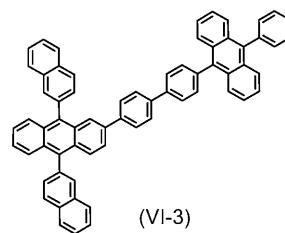
【化 1 7】



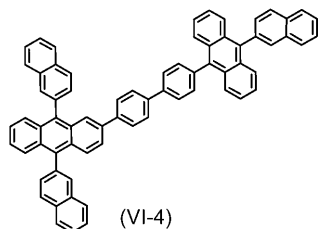
(VI-1)



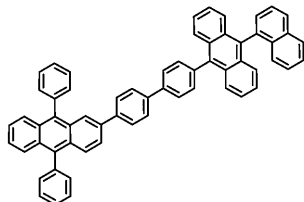
(VI-2)



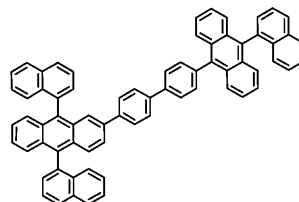
(VI-3)



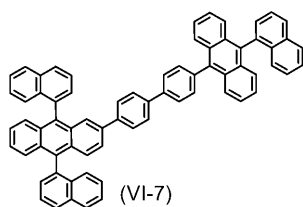
(VI-4)



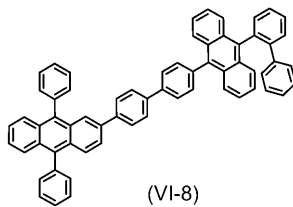
(VI-5)



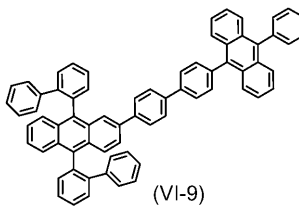
(VI-6)



(VI-7)



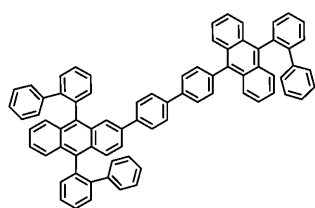
(VI-8)



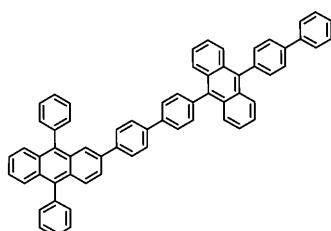
(VI-9)

10

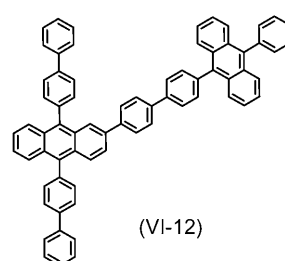
20



(VI-10)



(VI-11)

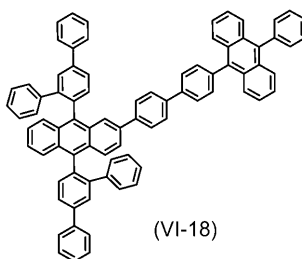
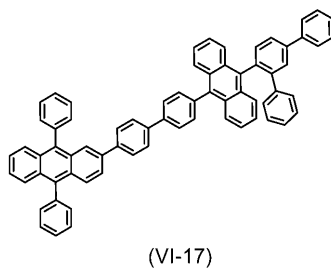
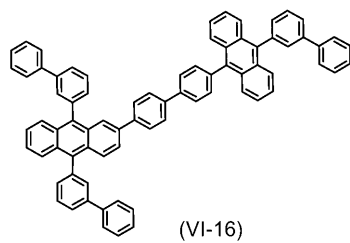
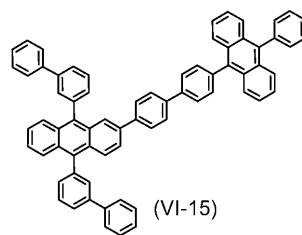
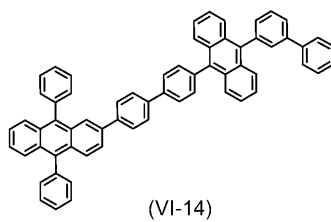
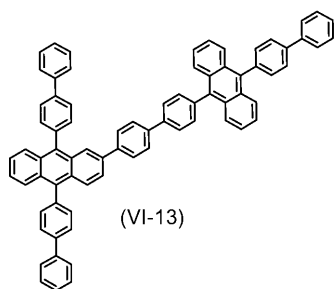


(VI-12)

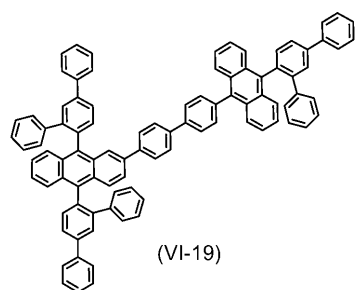
30

【 0 0 5 1 】

【化 1 8】



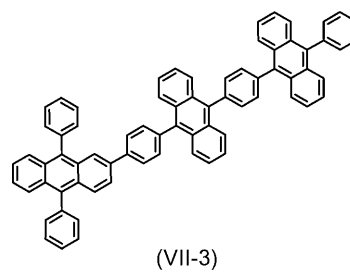
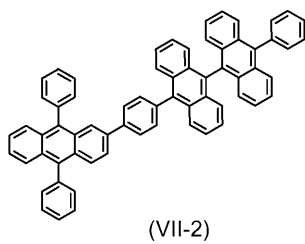
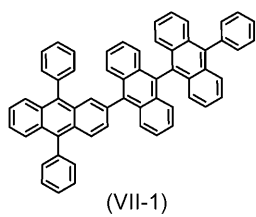
10



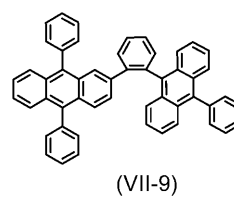
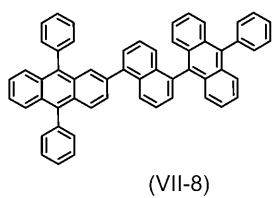
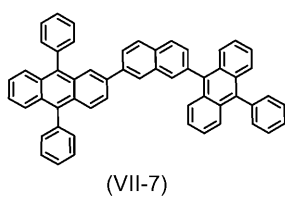
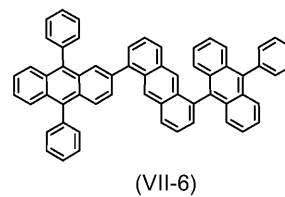
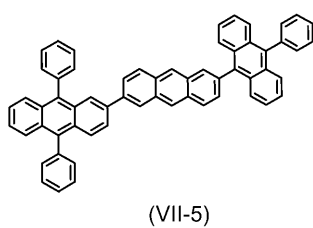
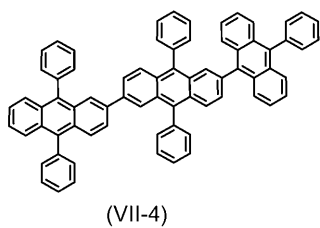
20

【 0 0 5 2 】

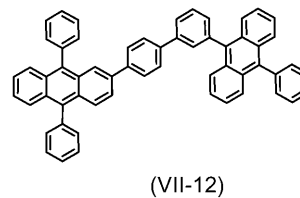
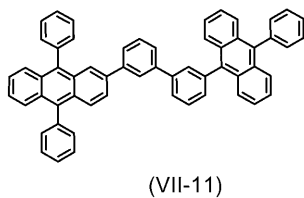
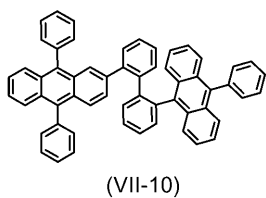
【化 1 9】



10



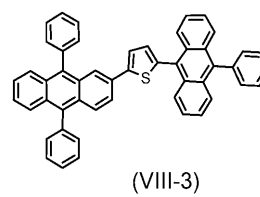
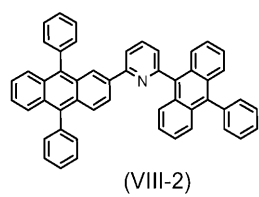
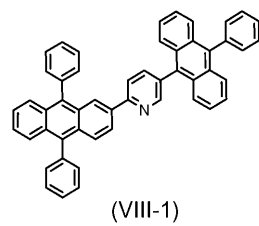
20



30

【 0 0 5 3 】

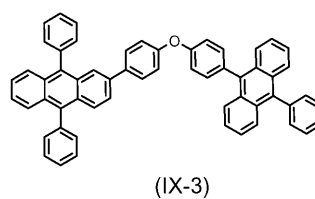
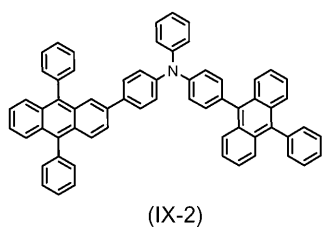
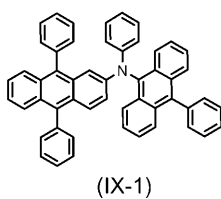
【化 2 0】



40

【 0 0 5 4 】

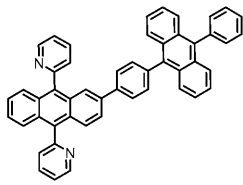
【化 2 1】



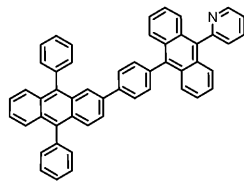
【 0 0 5 5 】

50

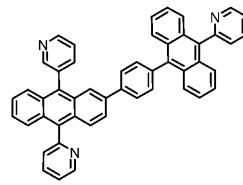
【化 2 2】



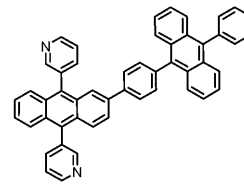
(X-1)



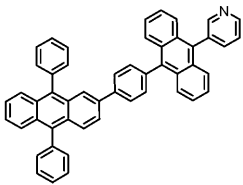
(X-2)



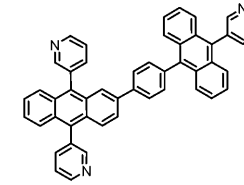
(X-3)



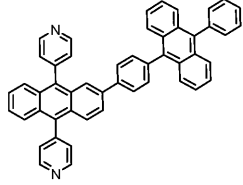
(X-4)



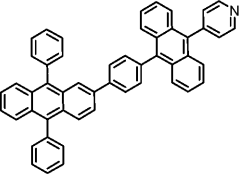
(X-5)



(X-6)

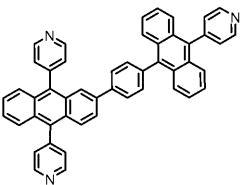


(X-7)

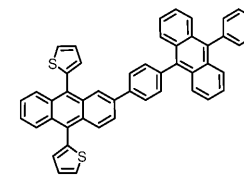


(X-8)

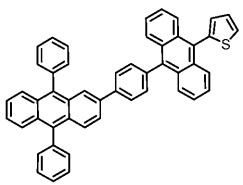
10



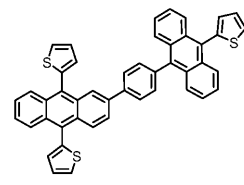
(X-9)



(X-10)

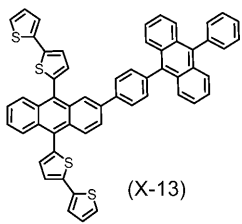


(X-11)

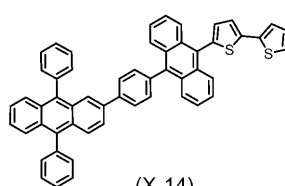


(X-12)

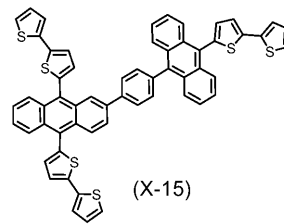
20



(X-13)

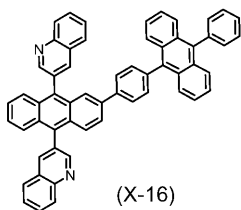


(X-14)

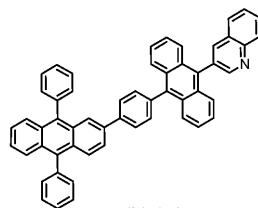


(X-15)

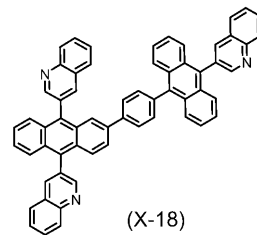
30



(X-16)



(X-17)



(X-18)

【 0 0 5 6 】

(有機EL素子用化合物の製造方法)

有機EL素子用化合物(1)の製造方法について、下記化合物(11a)、(12a)及び(15a)を例にとって説明する。

40

【 0 0 5 7 】

Lが単結合である化合物(11a)は、以下のようにして製造することができる。

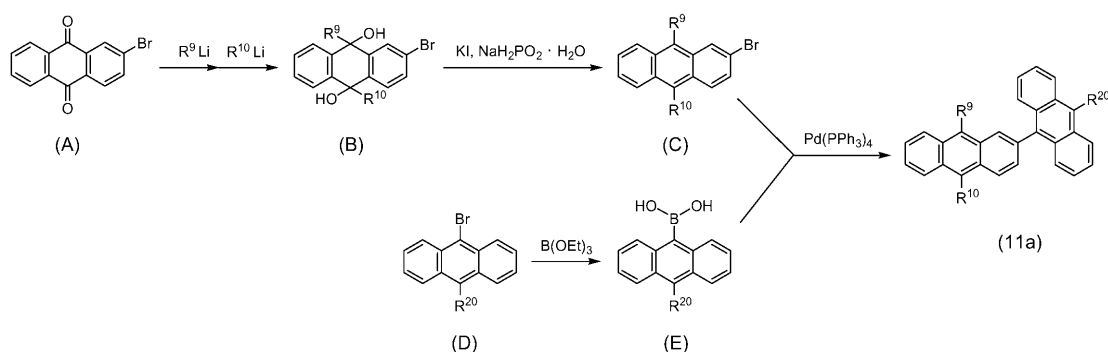
【 0 0 5 8 】

下記化合物(A)を有機リチウム R^9Li 、次いで有機リチウム $R^{10}Li$ と反応させることにより、下記一般式(B)で表される化合物を得る。化合物(B)に、ヨウ化カリウム及びホスフィン酸ナトリウム一水和物を作用させて下記一般式(C)で表される化合物を得る。これとは別に、 R^{20} を公知の方法により導入して得られる化合物(D)に対し、ホウ酸トリエチルを作用させて下記一般式(E)で表される化合物を得る。化合物(C)と化合物(E)とをテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムの存在下で反応させると、化合物(11a)が得られる。

50

【 0 0 5 9 】

【 化 2 3 】



10

【 0 0 6 0 】

L が二価の有機基である化合物 (1 2 a) は、以下のようにして製造することができる。

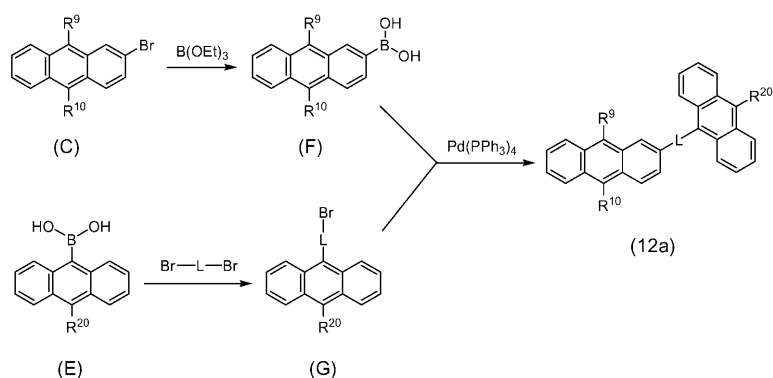
【 0 0 6 1 】

上述の反応で得られる化合物 (C) に対し、ホウ酸トリエチルを作用させて下記一般式 (F) で表される化合物を得る。これとは別に、上述の反応で得られる化合物 (E) に対し、Br - L - Br を作用させて下記一般式 (G) で表される化合物を得る。化合物 (F) と化合物 (G) とをテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムの存在下で反応させると、化合物 (1 2 a) が得られる。

20

【 0 0 6 2 】

【 化 2 4 】



30

【 0 0 6 3 】

L が窒素原子を有しており、その窒素原子がアントラセン構造に直接結合する化合物 (1 5 a) は、以下のようにして製造することができる。なお、化合物 (1 5 a) は、L が上記 (i v - 3) で表される二価の基であり、X^{4c} が水素原子であるものに相当する。

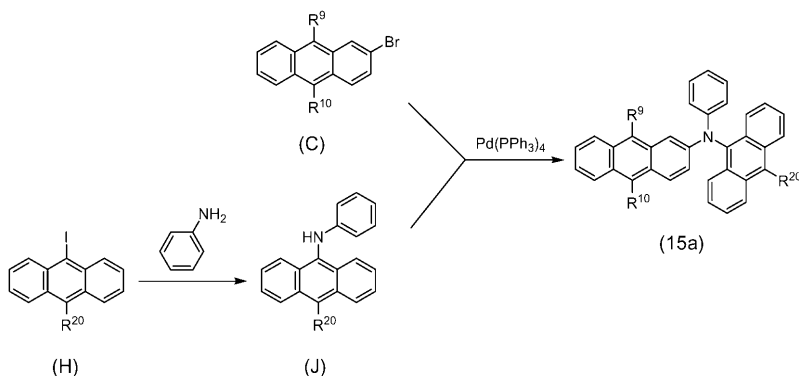
【 0 0 6 4 】

R²⁰ を公知の方法により導入して得られる化合物 (H) に対し、アニリンを作用させて下記一般式 (J) で表される化合物を得る。上述の反応で得られる化合物 (C) と化合物 (J) とをテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムの存在下で反応させると、化合物 (1 5 a) が得られる。

40

【 0 0 6 5 】

【化 25】



10

【0066】

以上の製造方法において、有機EL素子用化合物(1)の R^n 基($n=1, 3\sim 8, 11\sim 18$)として水素原子以外の特定の基を導入する方法としては、例えば、あらかじめこのような基を備える化合物を原料として使用する方法や、 R^n 基($n=1, 3\sim 8, 11\sim 18$)が水素原子である化合物を合成した後に、公知の反応によってこれらの基を導入する方法がある。

【0067】

(有機EL素子)

図1は、本発明に係る有機EL素子の第1実施形態を示す模式断面図である。図1に示す有機EL素子100は、互いに対向して配置されている2つの電極(第1の電極1及び第2の電極2)により、発光層10が挟持された構造を有している。

20

【0068】

図2は、本発明に係る有機EL素子の第2実施形態を示す模式断面図である。図2に示す有機EL素子200は、互いに対向して配置されている2つの電極(第1の電極1及び第2の電極2)により、ホール注入層14、ホール輸送層11、発光層10及び電子注入輸送層13が挟持された構造を有している。ホール注入層14、ホール輸送層11、発光層10及び電子注入輸送層13はいずれも有機層であり、第1の電極1側からこの順に積層されている。なお、電子注入輸送層13は無機層(金属層、金属化合物層等)とすることもできる(以下同様)。

30

【0069】

なお、第1及び第2実施形態において第1の電極1は基板4上に形成されているが、基板4側からの積層の順番を逆にしてもよい。つまり、第2実施形態の有機EL素子の場合、基板4側から第2の電極2、電子注入輸送層13、発光層10、ホール輸送層11、ホール注入層14、第1の電極1の順で積層されてもよい。

【0070】

また、本発明の有機EL素子用化合物は、上述したどの有機層に含まれていてもよいが、発光層に含まれていることが好ましい。

【0071】

上記実施形態においては、第1の電極1及び第2の電極2がそれぞれホール注入電極(陽極)及び電子注入電極(陰極)として機能し、電源Pによる電界の印加により、第1の電極1からホール(正孔)が注入されるとともに、第2の電極2から電子が注入され、これらの再結合に基づいて発光層中の有機EL素子用化合物が発光する。

40

【0072】

また、発光層10、電子注入輸送層13、ホール注入層14及びホール輸送層11の好適な厚さは、いずれも1~200nmである。

【0073】

(基板)

基板4としては、従来の有機EL素子が備えているものであれば、特に限定されことなく用いることができ、ガラス、石英等の非晶質基板、Si、GaAs、ZnSe、Zn

50

S、GaP、InP等の結晶基板、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pd、SUS等の金属基板等を用いることができる。また、結晶質又は非晶質のセラミック、金属、有機物等の薄膜を所定基板上に形成したものをを用いてもよい。

【0074】

基板4の側を光取出し側とする場合には、基板4としてガラスや石英等の透明基板を用いることが好ましく、特に、安価なガラスの透明基板を用いることが好ましい。透明基板には、発色光の調整のために、色フィルター膜や蛍光物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜等を設けてもよい。

【0075】

(第1の電極)

第1の電極1はホール注入電極(陽極)として機能する。そのため、第1の電極1の材料としては、従来の有機EL素子が備えているものであれば、特に限定されることなく用いられるが、その第1の電極1に隣接する層に効率よく且つ均一に電界を印可できる材料が好ましい。

【0076】

また、基板4の側を光取り出し側とする場合、有機EL素子の発光波長領域である波長400~700nmにおける透過率、特にRGB各色の波長における第1の電極1の透過率は、50%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることが更に好ましい。第1の電極1の透過率が50%未満であると、発光層10からの発光が減衰されて画像表示に必要な輝度が得られにくくなる。

【0077】

光透過率の比較的高い第1の電極1は、各種酸化物で構成される透明導電膜を用いて構成することができる。かかる材料としては、酸化インジウム(In_2O_3)、酸化スズ(SnO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)等が好ましく、中でも、ITOは、面内の比抵抗が均一な薄膜を容易に得ることができる点で特に好ましい。

【0078】

第1の電極1の膜厚は、上述の光透過率を考慮して決定することが好ましい。例えば酸化物透明導電膜を用いる場合、その膜厚は、好ましくは10~500nm、より好ましくは30~300nmであることが好ましい。第1の電極1の膜厚が500nmを超えると、光透過率が不十分となると共に、基板4からの第1の電極1の剥離が発生する場合がある。また、膜厚の減少に伴い光透過性は向上するが、膜厚が10nm未満の場合、抵抗率が大きくなり有機EL素子の駆動電圧を上昇させる傾向にある。

【0079】

(第2の電極)

第2の電極2は電子注入電極(陰極)として機能する。第2の電極2の材料としては、従来の有機EL素子が備えているものであれば、特に限定されることなく用いられるが、金属材料、有機金属錯体もしくは金属化合物等が挙げられ、発光層10へ効率的且つ確実に電子を注入できるように、仕事関数が比較的低い材料を用いると好ましく、また透明であつてもよい。

【0080】

第2の電極2を構成する金属材料の具体例としては、Li、Na、KもしくはCs等のアルカリ金属、Mg、Ca、SrもしくはBa等のアルカリ土類金属、あるいはAl(アルミニウム)が挙げられる。また、La、Ce、Sn、ZnもしくはZr等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属と特性に近い金属を用いることもできる。更には、上記金属材料の酸化物もしくはハロゲン化物を用いることもできる。更に、上記材料を含む混合物もしくは合金であつてもよく、これらを複数積層してもよい。

【0081】

第2の電極2の膜厚は、電子を均一に注入できる程度であればよく、0.1nm以上とすればよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 2 】

なお、第 2 の電極 2 上には補助電極を設けてもよい。これにより、発光層 1 0 等への電子注入効率を向上させることができ、また、発光層 1 0 や電子注入輸送層 1 3 への水分又は有機溶媒の侵入を防止することができる。補助電極の材料としては、仕事関数及び電荷注入能力に関する制限がないため、一般的な金属を用いることができるが、導電率が高く取り扱いが容易な金属を用いることが好ましい。また、特に第 2 の電極 2 が有機材料を含む場合には、有機材料の種類や密着性等に応じて適宜選択することが好ましい。

【 0 0 8 3 】

補助電極に用いられる材料としては、A l、A g、I n、T i、C u、A u、M o、W、P t、P d、N i 等が挙げられるが、中でも A l 及び A g 等の低抵抗の金属を用いると電子注入効率を更に高めることができる。また、T i N 等の金属化合物を用いることにより一層高い封止性を得ることができる。これらの材料は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせてもよい。また、2 種以上の金属を用いる場合は合金として用いてもよい。このような補助電極は、例えば、真空蒸着法等によって形成可能である。

10

【 0 0 8 4 】

(ホール注入層)

ホール注入層には、アリアルアミン、フタロシアニン、ポリアニリン / 有機酸、ポリチオフエン / ポリマー酸等を用いることができる。

【 0 0 8 5 】

(ホール輸送層)

ホール輸送層には、低分子材料、高分子材料のいずれのホール輸送性材料も使用可能である。ホール輸送性低分子材料としては、例えば、ピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体等が挙げられる。また、ホール輸送性高分子材料としては、ポリビニルカルバゾール (P V K)、ポリエチレンジオキシチオフエン (P E D O T)、ポリエチレンジオキシチオフエン / ポリスチレンスルホン酸共重合体 (P E D O T / P S S)、ポリアニリン / ポリスチレンスルホン酸共重合体 (P a n i / P S S) 等が挙げられる。これらのホール輸送性材料は、1 種を単独で用いてもよく、また、2 種以上を組み合わせてもよい。

20

【 0 0 8 6 】

なお、上記ホール注入層及びホール輸送層は、同種の材料を使用して、ホール注入輸送層として成膜してもよい。

30

【 0 0 8 7 】

(発光層)

発光層 1 0 には、ホスト材料として上述の化合物 (1) を構成材料として用いることが好ましい。このような発光層 1 0 を備える有機 E L 素子によれば、十分に高い発光輝度及び十分に長い輝度半減寿命が得られる。

【 0 0 8 8 】

また、上述の化合物 (1) をホスト材料として用いた場合のドーパント材料としては、有機金属錯体化合物、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペリレン、ベンゾフルオランテン、ナフトフルオランテン等の芳香族炭化水素化合物及びそれらの誘導体、例えば芳香族アミノ化合物、更にはスチリルアミン若しくはテトラアリアルジアミン誘導体、あるいはキナクリドン、クマリン、4 - (ジ - シアノメチレン) - 2 - メチル - 6 - (p - ジメチルアミノスチリル) - 4 H - ピラン (D C M) 及びそれらの誘導体が好ましい。ドーパント材料の好適な含有量は、ホスト材料とドーパント材料の組み合わせにより異なるが、発光層の構成材料全体を基準として 0 . 1 ~ 3 0 質量 % であることが好ましく、1 ~ 1 0 質量 % であることがより好ましい。

40

【 0 0 8 9 】

(電子注入輸送層)

電子注入輸送層 1 3 の材料としては、本発明の有機 E L 素子用化合物 (1) を用いることが好ましい。このような材料を含有する電子注入輸送層 1 3 を備える有機 E L 素子は、

50

従来の有機EL素子と比較して、十分に高い発光輝度及び十分に長い輝度半減寿命が得られる。

【0090】

電子注入輸送層13は、構成材料として化合物(1)を単独で用いてもよく、化合物(1)を主成分の材料として含有し、更に従来の電子注入輸送層の材料として用いられているものを1種もしくは2種以上含有していてもよい。そのような材料としては、例えば、オキサジアゾール誘導体、イミダゾピリジン誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン及びその誘導体、フルオレン及びその誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、フェナントロリン及びその誘導体、並びにこれらの化合物を配位子とする金属錯体等の低分子材料、ポリキノキサリン、ポリキノリン等の高分子材料が挙げられる。

10

【0091】

なお、電子注入輸送層13は、発光層側に化合物(1)が蒸着され、その上に他の材料が蒸着された、実質的に2層の層であってもよい。

【0092】

本実施形態に係る有機EL素子は、発光層10に本発明の有機EL素子用化合物を含有させること以外は、公知の製造方法で製造できる。そのような発光層10を含めて各有機層の形成方法としては、真空蒸着法、イオン化蒸着法、塗布法等を、有機層を構成する材料に応じて適宜選択して採用できる。

20

【0093】

塗布法の実用例としては、有機層に用いる材料を溶媒に溶解させた後に、スピンコート法等の従来公知の方法により塗布し、更に塗布液から真空乾燥等により溶媒を除去する方法が挙げられる。この塗布法に用いられる溶媒としては、例えば、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒が挙げられる。

【0094】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0095】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の内容をより具体的に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

30

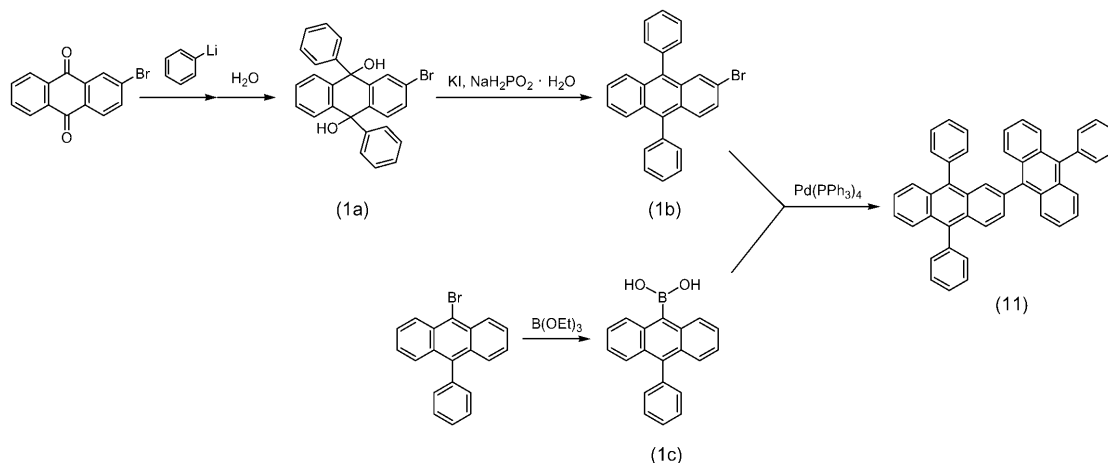
【0096】

<合成例1>

下記化合物(11)を、下記の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【0097】

【化26】



40

【0098】

50

(2 - ブロモ - 9 , 10 - ジフェニルアントラセン (1 b) の合成)

5 . 32 g (18 . 5 mmol) の 2 - ブロモアントラキノン を、アルゴン下で脱水トルエン 30 ml と脱水ジエチルエーテル 30 ml の混合溶媒に懸濁させた。 - 20 に冷却した後、1 . 9 mol / l のフェニルリチウムのブチルエーテル溶液を 21 ml (39 . 9 mmol) 加えて 12 時間反応させた。純水を加えて反応を停止した後、分液により抽出した有機層から溶媒を除去してジオール体 (1 a) の混合物を得た。

【 0099 】

この混合物に 30 . 5 g (185 mmol) のヨウ化カリウムと 32 g (305 mmol) のホスフィン酸ナトリウム水和物、更に溶媒として 100 ml の酢酸を加え、12 時間還流を行った。析出した物質をろ過し、カラムクロマトグラフィーによる精製を行い、4 . 9 g (12 mmol) の 2 - ブロモ - 9 , 10 - ジフェニルアントラセン (1 b) を得た。収率は 64 . 8 % であった。

10

【 0100 】

(10 - フェニルアントラセン - 9 - ボロン酸 (1 c) の合成)

5 . 2 g (15 . 6 mmol) の 9 - ブロモ - 10 - フェニルアントラセンを、アルゴン下で脱水 THF 60 ml に溶解した。 - 40 に冷却した後、1 . 65 mol / l のブチルリチウムのノルマルヘキサン溶液を 10 . 4 ml (17 . 2 mmol) 加えて 1 時間反応させた。次いで 2 . 5 g (17 . 2 mmol) のホウ酸トリエチルを加え 2 時間反応させた後、1 規定の塩酸を 20 ml 加え反応を終了した。分液により抽出した有機層から溶媒を除去した後に、再結晶により 3 . 4 g (11 . 4 mmol) の 10 - フェニルアントラセン - 9 - ボロン酸 (1 c) を得た。収率は 73 . 1 % であった。

20

【 0101 】

(化合物 (11) の合成)

アルゴン下で上記の反応で合成した 2 - ブロモ - 9 , 10 - ジフェニルアントラセン (1 b) 1 . 64 g (4 mmol) と、10 - フェニルアントラセン - 9 - ボロン酸 (1 c) 1 . 2 g (4 mmol)、更に触媒としてテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 120 mg とを、トルエン 60 ml、エタノール 20 ml の混合溶媒に溶解させた。次いで 2 M の炭酸ナトリウム水溶液を 30 ml 加え、100 にて 12 時間反応した。室温に冷却し、析出物を回収してカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、1 . 9 g (3 . 26 mmol) の薄黄色の結晶 (11) を得た。収率は 81 . 5 % であった。この化合物 (11) はマスペクトル及び NMR による解析を行い、目的物と同定した。

30

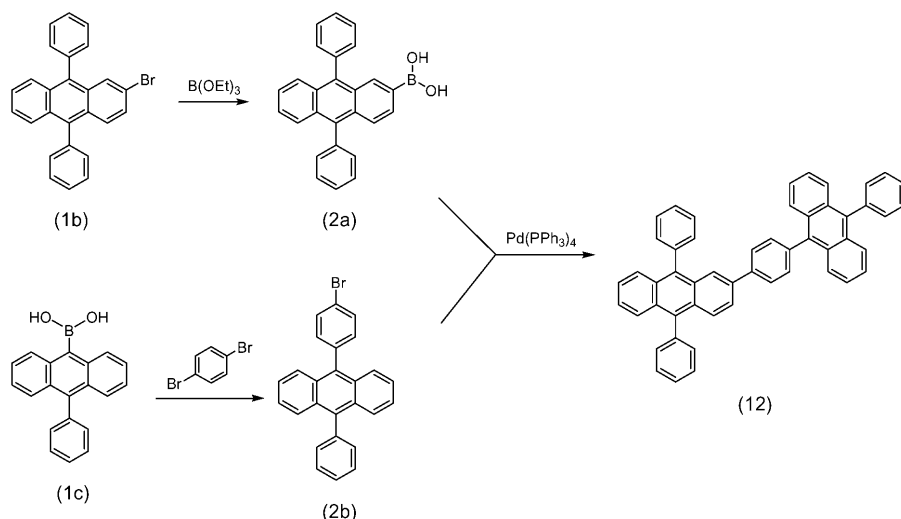
【 0102 】

< 合成例 2 >

下記化合物 (12) を、下記の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【 0103 】

【 化 27 】



40

50

【 0 1 0 4 】

(9 , 1 0 - ジフェニルアントラセン - 2 - ボロン酸 (2 a) の合成)

合成例 1 で合成した 4 . 6 8 g (1 1 . 4 m m o l) の 2 - ブロモ - 9 , 1 0 - ジフェニルアントラセン (1 b) をアルゴン下で脱水 T H F 6 0 m l に溶解した。 - 4 0 に冷却した後、 1 . 6 5 m o l / l のブチルリチウムのノルマルヘキサン溶液を 7 . 6 m l (1 2 . 5 m m o l) 加えて 1 時間反応させた。次いで 1 . 8 3 g (1 2 . 5 m m o l) のホウ酸トリエチルを加え 2 時間反応させた後、 1 規定の塩酸を 2 0 m l 加え反応を終了した。分液により抽出した有機層から溶媒を除去した後に、再結晶により 3 . 0 7 g (8 . 2 m m o l) の 9 , 1 0 - ジフェニルアントラセン - 2 - ボロン酸 (2 a) を得た。収率は 7 2 % であった。

10

【 0 1 0 5 】

(9 - (4 - ブロモフェニル) - 1 0 - フェニルアントラセン (2 b) の合成)

合成例 1 で合成した 2 . 4 6 g (8 . 2 6 m m o l) の 1 0 - フェニルアントラセン - 9 - ボロン酸 (1 c) と 3 . 9 g (1 6 . 5 m m o l) のジプロモベンゼン、更に触媒としてテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 2 5 0 m g とを、トルエン 8 0 m l 、エタノール 2 5 m l の混合溶媒に溶解させた。次いで 2 M の炭酸ナトリウム水溶液を 4 0 m l 加え、 1 0 0 にて 1 2 時間反応した。分液による有機層中の化合物の抽出とカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、 2 g (4 . 9 m m o l) の 9 - (4 - ブロモフェニル) - 1 0 - フェニルアントラセン (2 b) を得た。収率は 5 9 . 3 % であった。

20

【 0 1 0 6 】

(化合物 (1 2) の合成)

アルゴン下で上記の反応で合成した 9 , 1 0 - ジフェニルアントラセン - 2 - ボロン酸 (2 a) 1 . 3 5 g (3 . 6 2 m m o l) と、 9 - (4 - ブロモフェニル) - 1 0 - フェニルアントラセン (2 b) 1 . 5 g (3 . 6 7 m m o l) 、更に触媒としてテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 1 2 0 m g とを、トルエン 6 0 m l 、エタノール 2 0 m l の混合溶媒に溶解させた。次いで 2 M の炭酸ナトリウム水溶液を 3 0 m l 加え、 1 0 0 にて 1 2 時間反応した。室温に冷却し、析出物を回収してカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、 1 . 7 7 g (2 . 6 9 m m o l) の薄黄色の結晶 (1 2) を得た。収率は 7 4 . 3 % であった。この化合物 (1 2) はマススペクトル及び N M R による解析を行い、目的物と同定した。

30

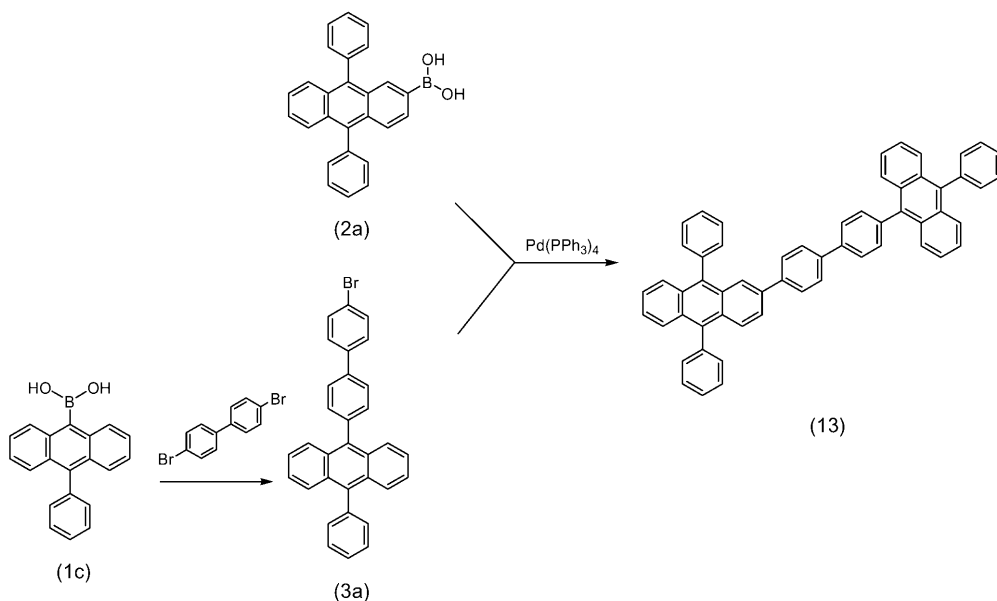
【 0 1 0 7 】

< 合成例 3 >

下記化合物 (1 3) を、下記の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【 0 1 0 8 】

【化 2 8】



10

【 0 1 0 9】

(9 - (4' - ブロモビフェニル - 4 - イル) - 10 - フェニルアントラセン (3 a) の合成)

20

合成例 1 で合成した 2.98 g (10 mmol) の 10 - フェニルアントラセン - 9 - ボロン酸 (1 c) と 6.24 g (20 mmol) の 4,4' - ジブロモビフェニル、更に触媒としてテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 300 mg とを、トルエン 80 ml、エタノール 25 ml の混合溶媒に溶解させた。次いで 2 M の炭酸ナトリウム水溶液を 40 ml 加え、100 にて 12 時間反応した。分液による有機層中の化合物の抽出とカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、1.6 g (3.3 mmol) の 9 - (4' - ブロモビフェニル - 4 - イル) - 10 - フェニルアントラセン (3 a) を得た。収率は 33 % であった。

【 0 1 1 0】

30

(化合物 (1 3) の合成)

アルゴン下で合成例 2 で合成した 9,10 - ジフェニルアントラセン - 2 - ボロン酸 (2 a) 1.3 g (3.5 mmol) と、上記の反応で合成した 9 - (4' - ブロモビフェニル - 4 - イル) - 10 - フェニルアントラセン (3 a) 1.6 g (3.3 mmol)、更に触媒としてテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 100 mg とを、トルエン 60 ml、エタノール 20 ml の混合溶媒に溶解させた。次いで 2 M の炭酸ナトリウム水溶液を 30 ml 加え、100 にて 12 時間反応した。室温に冷却し、析出物を回収してカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、1.9 g (2.59 mmol) の薄黄色の結晶 (1 3) を得た。収率は 78.4 % であった。この化合物 (1 3) はマスペクトル及び NMR による解析を行い、目的物と同定した。

【 0 1 1 1】

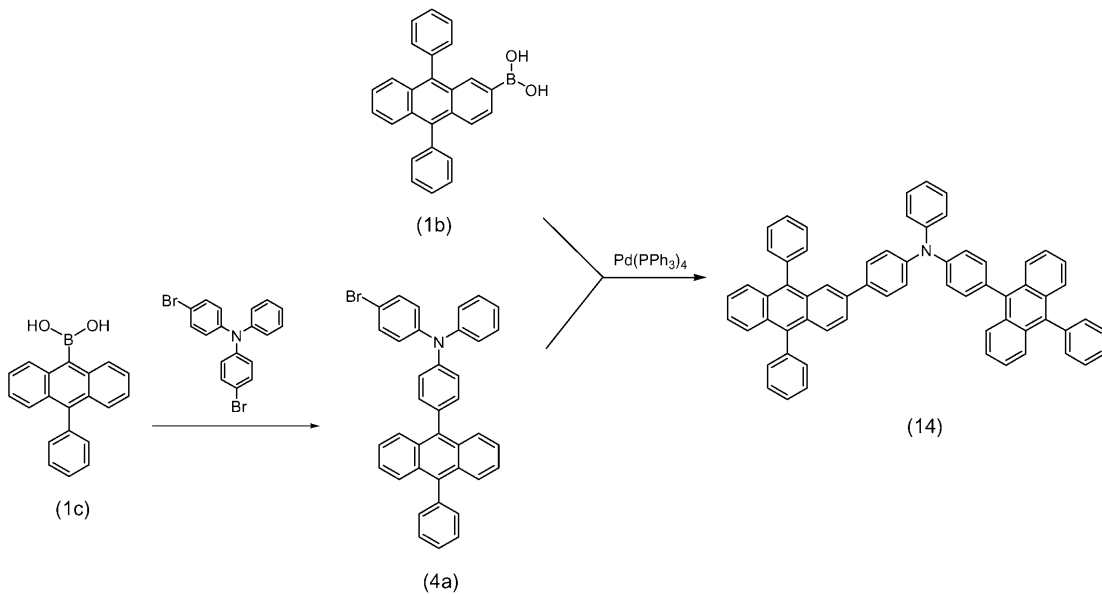
40

< 合成例 4 >

下記化合物 (1 4) を、下記の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【 0 1 1 2】

【化 2 9】



10

【 0 1 1 3 】

(9 - (4 - (4 - ブロモ - ジフェニルアミノ) フェニル) - 10 - フェニルアントラセン (4 a) の合成)

20

合成例 1 で合成した 1.82 g (6.1 mmol) の 10 - フェニルアントラセン - 9 - ボロン酸 (1 c) と 5 g (12.4 mmol) の 4,4' - ジブロモトリフェニルアミン、更に触媒としてテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 200 mg とを、トルエン 80 ml、エタノール 25 ml の混合溶媒に溶解させた。次いで 2 M の炭酸ナトリウム水溶液を 40 ml 加え、100 にて 12 時間反応した。分液による有機層中の化合物の抽出とカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、1.6 g (2.8 mmol) の 9 - (4 - (4 - ブロモ - ジフェニルアミノ) フェニル) - 10 - フェニルアントラセン (4 a) を得た。収率は 45.5 % であった。

【 0 1 1 4 】

(化合物 (1 4) の合成)

30

アルゴン下で合成例 1 で合成した 9,10 - ジフェニルアントラセン - 2 - ボロン酸 (1 b) 1.05 g (2.8 mmol) と、9 - (4 - (4 - ブロモ - ジフェニルアミノ) フェニル) - 10 - フェニルアントラセン (4 a) 1.6 g (2.8 mmol)、更に触媒としてテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 100 mg とを、トルエン 60 ml、エタノール 20 ml の混合溶媒に溶解させた。次いで 2 M の炭酸ナトリウム水溶液を 30 ml 加え、100 にて 12 時間反応した。室温に冷却し、析出物を回収してカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、1.3 g (1.57 mmol) の薄黄色の結晶 (1 4) を得た。収率は 56.1 % であった。この化合物 (1 4) はマスペクトルによる解析を行い、目的物と同定した。

【 0 1 1 5 】

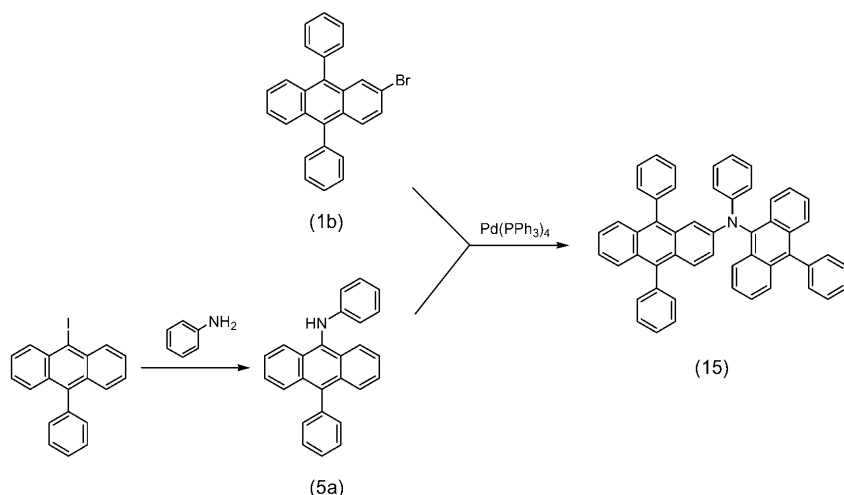
40

< 合成例 5 >

下記化合物 (1 5) を、下記の方法で合成した。その反応式を以下に示す。

【 0 1 1 6 】

【化 30】



10

【0117】

(9-フェニルアミノ-10-フェニルアントラセン(5a)の合成)

5 g (13.2 mmol) の 9-ヨード-10-フェニルアントラセンと 3.72 g (40 mmol) のアニリン、更に 3.6 g (26 mmol) の炭酸カリウム、触媒量の Cu とを、アルゴン気流中で 200℃ にて 12 時間反応を行った。室温まで冷却後にトルエンを加えて不溶物をろ過し、次いで分液による有機層中の化合物の抽出とカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、2.3 g (6.7 mmol) の 9-フェニルアミノ-10-フェニルアントラセン(5a)を得た。収率は 50.8% であった。

20

【0118】

(化合物(15)の合成)

アルゴン下で合成例 1 で合成した 2-ブromo-9,10-ジフェニルアントラセン(1b) 1.1 g (2.7 mmol) と、9-フェニルアミノ-10-フェニルアントラセン(5a) 0.9 g (2.6 mmol)、更にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 100 mg、tert-ブチルホスフィン 125 mg、tert-ブトキシカリウム 1 g をキシレン 40 ml に溶解させ 150℃ にて 12 時間反応した。分液による有機層中の化合物の抽出とカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、1.5 g (2.2 mmol) の薄黄色の結晶(15)を得た。収率は 84.6% であった。この化合物(15)はマススペクトルによる解析を行い、目的物と同一とした。

30

【0119】

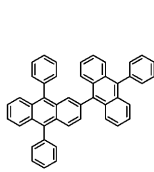
<昇華精製温度の測定>

有機 EL 素子用化合物の昇華精製は、トレインサブレーション法を用いて行った。これに伴い、1 g のサンプルが 5 ~ 10 時間で全て昇華する温度を設定温度とし、2 回の結果の平均値として昇華精製温度を求めた。合成例 1 ~ 3 で合成したダイアントラセン構造が 2 位及び 9 位で互いに結合した化合物(11) ~ (13) (分子量はそれぞれ 582、658、734) 及び、これらの化合物と同程度の分子量をもつがダイアントラセン構造が 2 位及び 9 位では互いに結合していない公知化合物(下記(21) ~ (24)、分子量はそれぞれ 506、658、734、834) について、それぞれ昇華精製温度を測定した。その結果を分子量を横軸、昇華精製温度を縦軸としたグラフに示した(図 3 参照)。図 3 によれば、本発明の化合物群の方が、対照化合物群に比べて明らかに昇華精製温度が低いことが認められる。なお、化合物(21) 及び (22) は、それぞれ下記比較例 1 及び 2 で使用する公知化合物である。

40

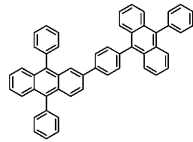
【0120】

【化 3 1】



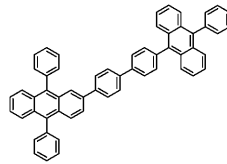
(11)

分子量 582
昇華精製温度 290 ~ 300 °C



(12)

分子量 658
昇華精製温度 330 ~ 340 °C



(13)

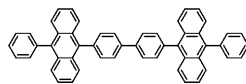
分子量 734
昇華精製温度 350 ~ 380 °C

10



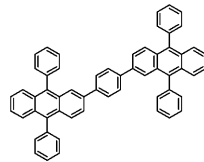
(21)

分子量 506
昇華精製温度 280 ~ 300 °C



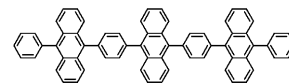
(22)

分子量 658
昇華精製温度 360 ~ 370 °C



(23)

分子量 734
昇華精製温度 380 ~ 400 °C



(24)

分子量 834
昇華精製温度 420 ~ 440 °C

【 0 1 2 1】

< 実施例 1 >

ガラス基板上にRFスパッタ法で、ITO透明電極薄膜を100nmの厚さに成膜し、パターニングした。このITO透明電極付きガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。透明電極表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。

20

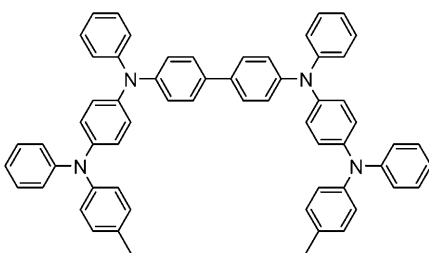
【 0 1 2 2】

次いで減圧状態を保ったまま、下記の構造を有するN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[N-(4-メチルフェニル)-N-フェニル-(4-アミノフェニル)]-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(31)を蒸着速度0.1nm/secで50nmの厚さに蒸着し、ホール注入層とした。

30

【 0 1 2 3】

【化 3 2】



(31)

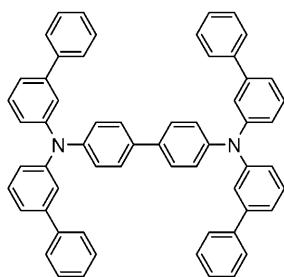
40

【 0 1 2 4】

次いで、下記の構造を有するN, N, N', N'-テトラキス(m-ビフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(32)を蒸着速度0.1nm/secで10nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。

【 0 1 2 5】

【化 3 3】



(32)

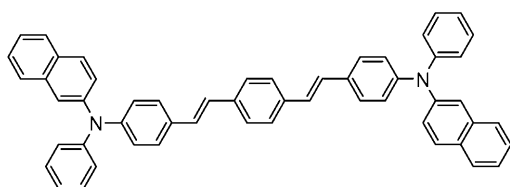
10

【0 1 2 6】

更に、減圧を保ったまま、化合物(11)と、ドープメントとしての下記の構造の化合物(33)とを、質量比98:2で、全体の蒸着速度0.1nm/secとして40nmの厚さに蒸着し発光層とした。

【0 1 2 7】

【化 3 4】



(33)

20

【0 1 2 8】

次いで、減圧状態を保ったまま、化合物(11)を蒸着速度0.1nm/secで20nmの厚さに、Alq3を、蒸着速度0.1nm/secで5nmの厚さに相次いで蒸着し、電子注入輸送層とした。

【0 1 2 9】

次いで、LiFを蒸着速度0.1nm/secで0.5nmの厚さに蒸着し、電子注入電極とし、保護電極としてAlを100nm蒸着し、最後にガラス封止して有機EL素子を得た。なお、化合物(11)の昇華精製は、蒸着前であれば任意の段階で行うことができる。

30

【0 1 3 0】

この有機EL素子に直流電圧を印加したところ、初期には10mA/cm²の電流密度で、電流効率が10.7cd/Aの青緑色発光が確認できた。次いで、初期輝度5000cd/m²にて連続駆動試験を行ったところ、輝度半減寿命は540hであった。

【0 1 3 1】

< 実施例 2 >

実施例1の化合物(11)に代えて化合物(12)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、有機EL素子を作製した。この有機EL素子に直流電圧を印加したところ、初期には10mA/cm²の電流密度で、電流効率が11.3cd/Aの青緑色発光が確認できた。次いで、初期輝度5000cd/m²にて連続駆動試験を行ったところ、輝度半減寿命は660hであった。

40

【0 1 3 2】

< 実施例 3 >

実施例1の化合物(11)に代えて化合物(13)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、有機EL素子を作製した。この有機EL素子に直流電圧を印加したところ、初期には10mA/cm²の電流密度で、電流効率が11.8cd/Aの青緑色発光が確認できた。次いで、初期輝度5000cd/m²にて連続駆動試験を行ったところ、輝度半減寿命は720hであった。

50

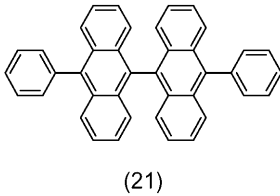
【 0 1 3 3 】

< 比較例 1 >

実施例 1 の化合物 (1 1) に代えて下記の化合物 (2 1) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、有機 E L 素子を作製した。

【 0 1 3 4 】

【 化 3 5 】



10

【 0 1 3 5 】

この有機 E L 素子に直流電圧を印加したところ、初期には $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で、電流効率が $10.1 \text{ cd} / \text{A}$ の青緑色発光が確認できた。次いで、初期輝度 $5000 \text{ cd} / \text{m}^2$ にて連続駆動試験を行ったところ、輝度半減寿命は 380 h であった。

【 0 1 3 6 】

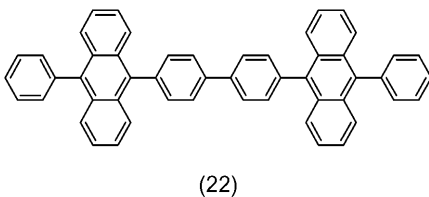
< 比較例 2 >

実施例 1 の化合物 (1 1) に代えて下記の化合物 (2 2) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、有機 E L 素子を作製した。

20

【 0 1 3 7 】

【 化 3 6 】



【 0 1 3 8 】

この有機 E L 素子に直流電圧を印加したところ、初期には $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で、電流効率が $11.5 \text{ cd} / \text{A}$ の青緑色発光が確認できた。次いで、初期輝度 $5000 \text{ cd} / \text{m}^2$ にて連続駆動試験を行ったところ、輝度半減寿命は 460 h であった。

30

【 0 1 3 9 】

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 2 により、化合物 (1 1) 、 (1 2) 又は (1 3) が有機層に含まれた有機 E L 素子は、化合物 (2 1) 又は (2 2) が有機層に含まれた有機 E L 素子よりも高い特性を発揮することが示された。

【 0 1 4 0 】

< 実施例 4 >

ガラス基板上に R F スパッタ法で、ITO 透明電極薄膜を 100 nm の厚さに成膜し、パターニングした。この ITO 透明電極付きガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで透明電極表面を UV / O_3 洗浄し、以下に示す有機 E L 素子の作製に使用した。

40

【 0 1 4 1 】

上記 ITO 透明電極薄膜を成膜した基板上に、スピンコート法によりポリエチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT / PSS) を 60 nm の厚さに成膜し、 80°C にて真空乾燥を行い、ホール注入輸送層とした。

【 0 1 4 2 】

次いで化合物 (1 1) と、ドーパントとしての化合物 (3 3) とを、質量比 $98 : 2$ で混合した。この混合物を、トルエン溶媒を用いて濃度が $2 \text{ 質量} \%$ となるように調製し、塗布溶液とした。

50

【0143】

上記塗布溶液を用いて、PEDOT/PSSを成膜した上記ホール注入輸送層上に、スピコート法により40nmの厚さに成膜し、80℃にて真空乾燥を行い、発光層とした。

【0144】

次いで基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。減圧状態を保ったまま、Alq3を、蒸着速度0.1nm/secで5nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。

【0145】

次いで、LiFを蒸着速度0.1nm/secで0.5nmの厚さに蒸着し、電子注入電極とし、保護電極としてAlを100nm蒸着し、最後にガラス封止して有機EL素子を得た。なお、化合物(11)の昇華精製は、蒸着前であれば任意の段階で行うことができる。

10

【0146】

この有機EL素子に直流電圧を印加したところ、初期には10mA/cm²の電流密度で、電流効率が9.2cd/Aの青緑色発光が確認できた。次いで、初期輝度5000cd/m²にて連続駆動試験を行ったところ、輝度半減寿命は400hであった。

【0147】

<実施例5>

実施例4の化合物(11)に代えて化合物(12)を用いたこと以外は実施例4と同様にして、有機EL素子を作製した。この有機EL素子に直流電圧を印加したところ、初期には10mA/cm²の電流密度で、電流効率が9.6cd/Aの青緑色発光が確認できた。次いで、初期輝度5000cd/m²にて連続駆動試験を行ったところ、輝度半減寿命は480hであった。

20

【0148】

<実施例6>

実施例4の化合物(11)に代えて化合物(13)を用いたこと以外は実施例4と同様にして、有機EL素子を作製した。この有機EL素子に直流電圧を印加したところ、初期には10mA/cm²の電流密度で、電流効率が9.7cd/Aの青緑色発光が確認できた。次いで、初期輝度5000cd/m²にて連続駆動試験を行ったところ、輝度半減寿命は510hであった。

30

【0149】

<比較例3>

実施例4の化合物(11)に代えて化合物(21)を用いたこと以外は実施例4と同様にして有機EL素子の作製を試みた。しかしながら、化合物(21)と化合物(33)とを質量比98:2で混合した混合物が、トルエン溶媒に0.5質量%の濃度でも溶解せず、塗布溶液を調製することが不可能であった。

【0150】

<比較例4>

実施例4の化合物(11)に代えて化合物(22)を用いたこと以外は実施例4と同様にして有機EL素子の作製を試みた。しかしながら、化合物(22)と化合物(33)とを質量比98:2で混合した混合物が、トルエン溶媒に0.5質量%の濃度でも溶解せず、塗布溶液を調製することが不可能であった。

40

【0151】

実施例4~6及び比較例3~4により、化合物(11)、(12)及び(13)は、それぞれが有する極性により溶媒への溶解性が高く、塗布用の材料としても十分に使用可能であることが示された。また、全ての有機層を真空蒸着法にて成膜した有機EL素子(実施例1~3)には及ばないものの、塗布法によっても高い特性の有機EL素子の作製が可能であることが示された。

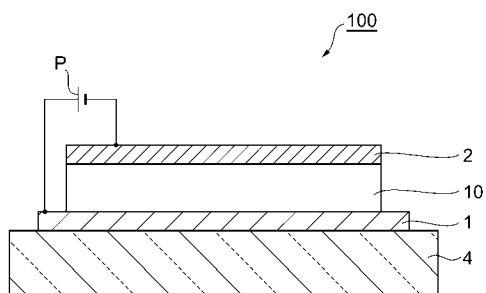
【符号の説明】

50

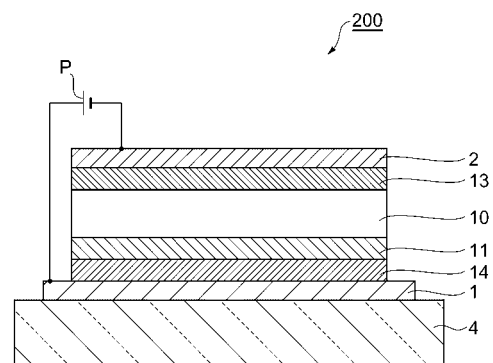
【 0 1 5 2 】

1 ... 第 1 の電極、 2 ... 第 2 の電極、 4 ... 基板、 1 0 ... 発光層、 1 1 ... ホール輸送層、 1 3 ... 電子注入輸送層、 1 4 ... ホール注入層、 1 0 0 ... 第 1 実施形態に係る有機 E L 素子、 2 0 0 ... 第 2 実施形態に係る有機 E L 素子、 P ... 電源。

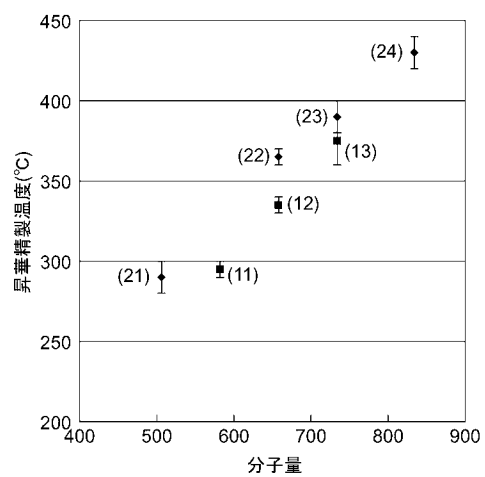
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



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 211/54	
	C 0 7 C 211/61	

(72)発明者 白井 智士
東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内

(72)発明者 荒 健輔
東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内

(72)発明者 北川 寿美子
東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内

(72)発明者 井上 鉄司
東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC02 CC04 CC24 DD53 DD59 DD68 DD70 GG06
4H006 AA01 AA03 AB92

专利名称(译)	有机EL素子用化合物及び有机EL素子		
公开(公告)号	JP2011091383A	公开(公告)日	2011-05-06
申请号	JP2010211848	申请日	2010-09-22
[标]申请(专利权)人(译)	东京电气化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	TDK株式会社		
[标]发明人	海老沢 晃 白井 智士 荒 健輔 北川 寿美子 井上 鉄司		
发明人	海老沢 晃 白井 智士 荒 健輔 北川 寿美子 井上 鉄司		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07C15/27 C07C211/54 C07C211/61		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/14.A C09K11/06.690 H05B33/22.B C07C15/27 C07C211/54 C07C211/61		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD70 3K107/GG06 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB92		
代理人(译)	长谷川良树 三上隆		
优先权	2009222787 2009-09-28 JP		
其他公开文献	JP5723127B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：获得用于有机EL元件的化合物，当用作有机EL元件的构成材料时，该化合物可以降低有机EL元件的生产中的工艺温度，并且可以获得足够的发光亮度和驱动寿命，以及提供使用化合物的有机EL器件。由以下通式（1）表示的用于有机EL装置的化合物。[式中，R1～R20分别独立地为氢原子，可以具有取代基的芳基，可以具有取代基的芳香族杂环基等。L表示单键，含有芳香族烃骨架的二价基团，氧原子，硫原子，二价芳香族杂环等。][选择图]无

と温度を低下させることができ、かつ、素子用化合物、及びこの化合物を用いた発光素子。【解決手段】下記一般式（1）で表される

