

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003 - 26617

(P2003 - 26617A)

(43)公開日 平成15年1月29日(2003.1.29)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 0 7 C 13/64		C 0 7 C 13/64	3 K 0 0 7
1/32		1/32	4 H 0 0 6
211/54		211/54	4 H 0 3 9
C 0 9 K 11/06	610	C 0 9 K 11/06	610
	615		615

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 31数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001 - 213602(P2001 - 213602)

(22)出願日 平成13年7月13日(2001.7.13)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 柴沼 徹朗

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 田村 眞一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74)代理人 100076059

弁理士 逢坂 宏

最終頁に続く

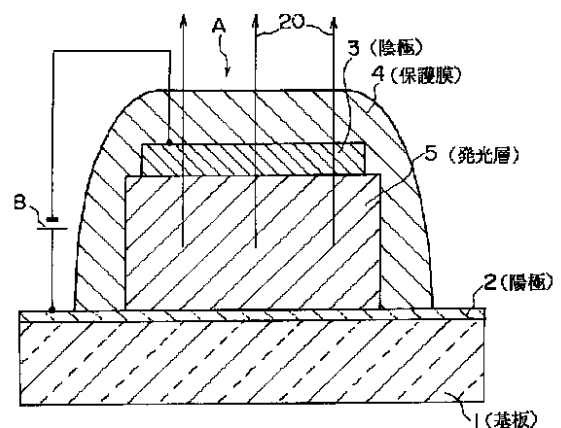
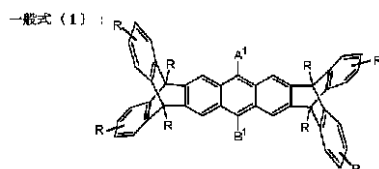
(54)【発明の名称】 ペンティプティセン化合物及びその製造方法、並びにその合成中間体、及びそのペンティプティセン化合物を用いた有機電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 強い発光を呈する青色の有機発光材料として好適な化合物及びそれを高効率に製造する方法、並びにその合成中間体、及びそのペンティプティセン化合物を用いた有機電界発光素子を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)で表わされるペンティプティセン化合物。

【化1】



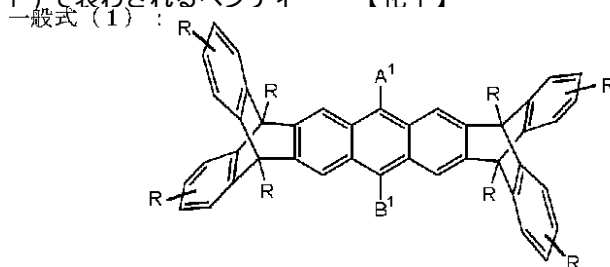
[但し、前記一般式(1)において、A¹及びB¹は、互いに同一であっても異なってもよい。]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で表わされるペンティ*

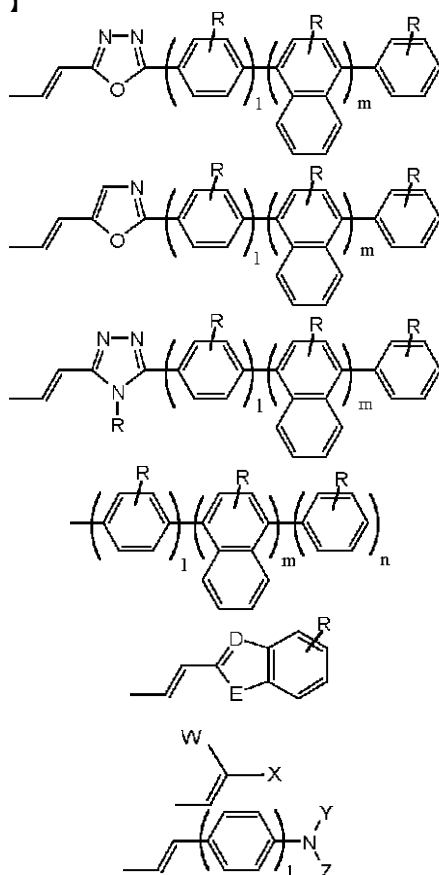
*プティセン化合物。

【化 1】



[但し、前記一般式 (1) において、 A^1 及び B^1 は、互いに同一であっても異なってもよく、各々独立に、下記一般式で表わされる基 :

【化 2】



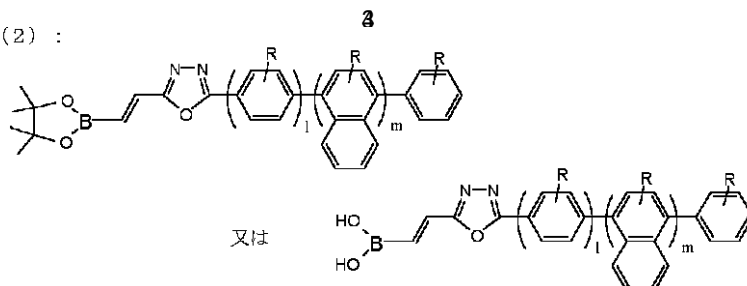
のいずれかである。また、前記一般式 (1) 及び前記基中、各々の R は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、1 ~ 20 の炭素原子を有する直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、エステル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基又はアリールオキシ基であり、前記アリール基とは、置換若しくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、トリフェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アントリル基、2 - アントリル基、9 - アントリル基、1 - フルオ

レニル基、2 - フルオレニル基又は 9 - フルオレニル基等であり、ここで置換基とは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子である。また、前記基中の W、X、Y 及び Z は、各々独立に、水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアリール基であり、W と X、及び Y と Z の置換基同士が結合して置換若しくは無置換の飽和若しくは不飽和の 5 員環又は 6 員環を形成していてもよく、ここで置換基とは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子であり、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記基中の l は 1、2 又は 3 であり、m 及び n は 0 ~ 6 の整数である。また、前記基中、D は $-CR^1-$ 又は窒素原子であり、ここで R^1 は、水素原子、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記基中、E は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 CR^3R^4- 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=N-$ であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。]

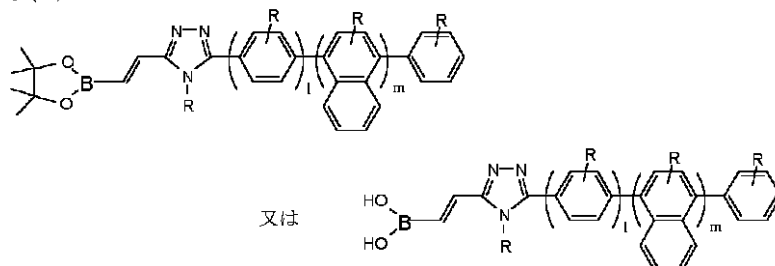
【請求項 2】 下記一般式 (2) ~ (8) で表わされるボロン化合物の少なくとも一種と、下記一般式 (9) で表わされる含臭素化合物又は含ヨウ素化合物とを金属触媒の存在下でカップリング反応させることによって、下記一般式 (1) で表わされるペンティプティセン化合物を得る、ペンティプティセン化合物の製造方法。

【化 3】

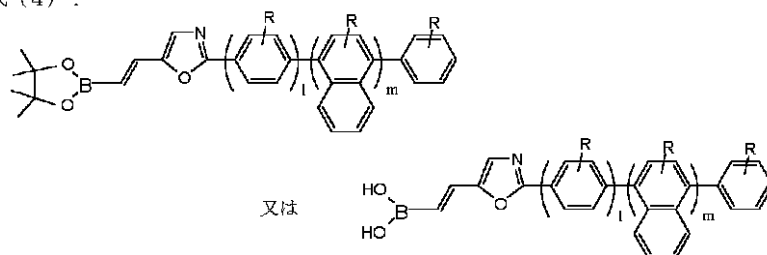
一般式 (2) :



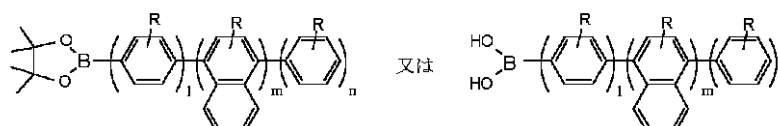
一般式 (3) :



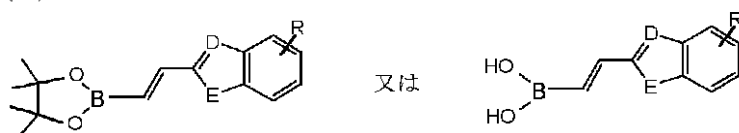
一般式 (4) :



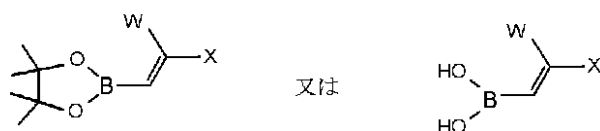
一般式 (5) :



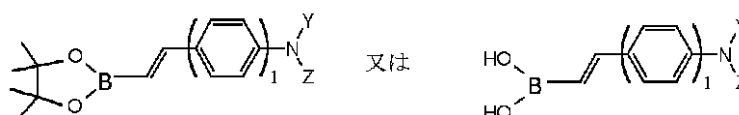
一般式 (6) :



一般式 (7) :



一般式 (8) :



[但し、前記一般式 (2) ~ (8) において、各々の R は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、1 ~ 20 の炭素原子を有する直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、エステル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基又はアリールオキシ基であり、前記アリール基とは、置換若しくは無置換の

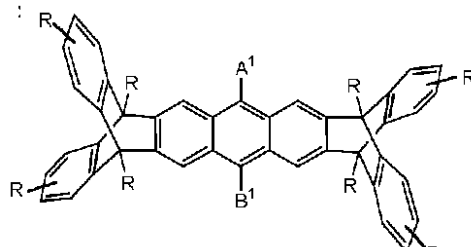
フェニル基、ビフェニル基、トリフェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アントリル基、2 - アントリル基、9 - アントリル基、1 - フルオレニル基、2 - フルオレニル基又は 9 - フルオレニル基等であり、ここで置換基とは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シア

5

ノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子である。また、前記一般式中のW、X、Y及びZは、各々独立に、水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数6～30のアリール基であり、WとX、及びYとZの置換基同士が結合して置換若しくは無置換の飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成していてもよく、ここで置換基とは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子であり、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記一般式中の1は1、2又は3であり、m及びnは0～6の整数である。また、前記一般式中、Dは $-CR^1-$ 又は窒素原子であり、ここで R^1 は、水素原子、又は炭素数1～6の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記一般式中、Eは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 CR^3R^4- 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=N-$ であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、又は炭素数1～6の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。]

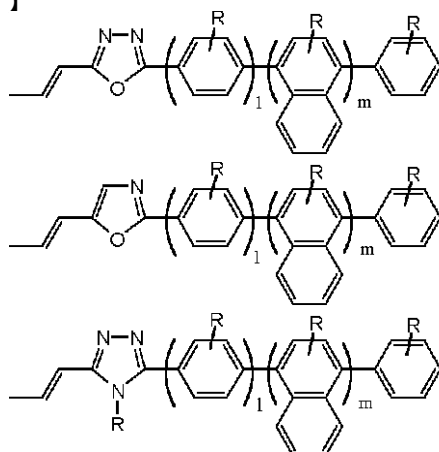
【化4】

一般式(1) :



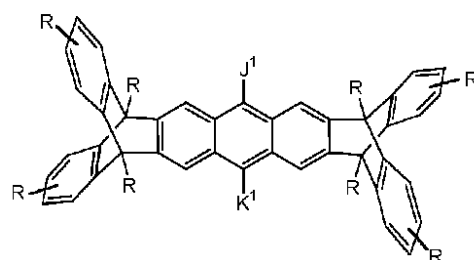
[但し、前記一般式(1)において、 A^1 及び B^1 は、互いに同一であっても異なってもよく、各々独立に、下記一般式で表わされる基 :

【化6】



6

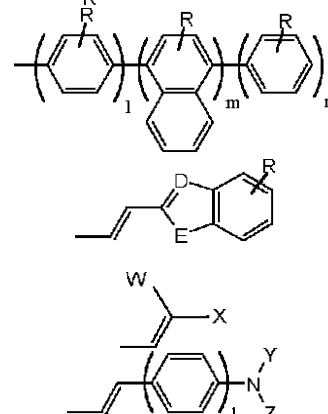
一般式(9) :



*[但し、前記一般式(9)において、 J^1 及び K^1 の少なくとも一つが、臭素原子(Br)又はヨウ素原子(I)のハロゲン原子であり、各々のRは互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、1～20の炭素原子を有する直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、エステル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基又はアリールオキシ基であり、前記アリール基とは、置換若しくは無置換のフェニル基、ビフェニル基、トリフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フルオレニル基、2-フルオレニル基又は9-フルオレニル基等であり、ここで置換基とは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～30のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子である。]

【化5】

40



のいずれかである。また、前記一般式(1)及び前記基中、各々のRは互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、1～20の炭素原子を有する直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、エステル

基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アル

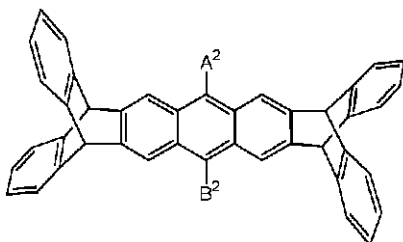
7

キルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基又はアリールオキシ基であり、前記アリール基とは、置換若しくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、トリフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フルオレニル基、2-フルオレニル基又は9-フルオレニル基等であり、ここで置換基とは、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~30のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子である。また、前記基中のW、X、Y及びZは、各々独立に、水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数6~30のアリール基であり、WとX、及びYとZの置換基同士が結合して置換若しくは無置換の飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成していてもよく、ここで置換基とは、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~30のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子であり、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記基中の1は1、2又は3であり、m及びnは0~6の整数である。また、前記基中、Dは-CR¹-又は窒素原子であり、ここでR¹は、水素原子、又は炭素数1~6の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記基中、Eは-O-、-S-、-NR²-、CR³R⁴-、-CH=CH-、-CH=N-であり、R²、R³、R⁴は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、又は炭素数1~6の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。]

【請求項3】 下記一般式(10)で表わされる、請求項1に記載したペンティプティセン化合物。

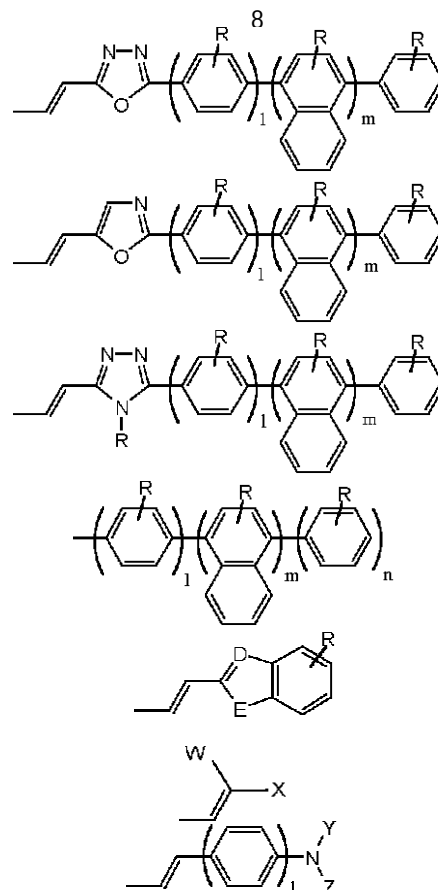
【化7】

一般式(10)：



[但し、前記一般式(10)において、A²及びB²は、互いに同一であっても異なってもよく、各々独立に、下記一般式で表わされる基：

【化8】



のいずれかである。また、前記基において、各々のRは互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、1~20の炭素原子を有する直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、エステル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基又はアリールオキシ基であり、前記アリール基とは、置換若しくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、トリフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フルオレニル基、2-フルオレニル基又は9-フルオレニル基等であり、ここで置換基とは、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~30のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子である。また、前記基中のW、X、Y及びZは、各々独立に、水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数6~30のアリール基であり、WとX、及びYとZの置換基同士が結合して置換若しくは無置換の飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成していてもよく、ここで置換基とは、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~30のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子であり、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記基中の1は1、2又は3であり、m及びnは0~6の整数である。また、前記基中、Dは-CR¹-又は窒素原子であり、ここでR¹は、水素原子、又は炭

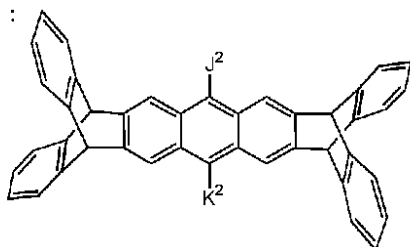
9

素数 1 ~ 6 の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一であっても複数置換されていてもよい。また、前記基中、E は -O-、-S-、-NR²-、CR³R⁴-、-CH=CH-、-CH=N- であり、R²、R³、R⁴ は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。]

【請求項 4】 上記一般式 (2) ~ (8) で表わされるボロン化合物の少なくとも一種と、下記一般式 (11) で表わされる含臭素化合物又は含ヨウ素化合物とを金属触媒の存在下でカップリング反応させることによって、下記一般式 (10) で表わされるペンティプティセン化合物を得る、請求項 2 に記載したペンティプティセン化合物の製造方法。

【化 9】

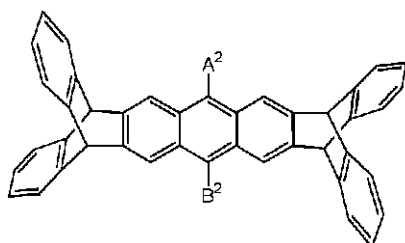
一般式 (11) :



[但し、前記一般式 (11) において、J² 及び K² の少なくとも一つが、臭素原子 (Br) 又はヨウ素原子 (I) のハロゲン原子である。]

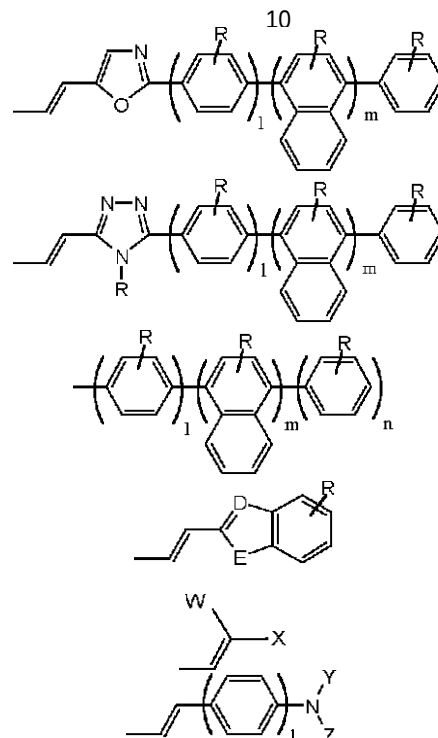
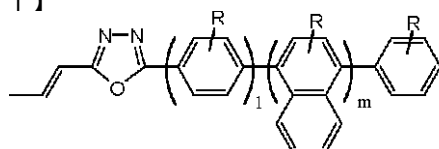
【化 10】

一般式 (10) :



[但し、前記一般式 (10) において、A² 及び B² は、互いに同一であっても異なってもよく、各々独立に、下記一般式で表わされる基 :

【化 11】



- 20 のいずれかである。また、前記基において、各々の R は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、1 ~ 20 の炭素原子を有する直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、エステル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基又はアリールオキシ基であり、前記アリール基とは、置換若しくは無置換のフェニル基、ビフェニル基、トリフェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アントリル基、2 - アントリル基、9 - アントリル基、1 - フルオレニル基、2 - フルオレニル基又は 9 - フルオレニル基等であり、ここで置換基とは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子である。また、前記基中の W、X、Y 及び Z は、各々独立に、水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアリール基であり、W と X、及び Y と Z の置換基同士が結合して置換若しくは無置換の飽和若しくは不飽和の 5 員環又は 6 員環を形成していてもよく、ここで置換基とは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子であり、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記基中の l は 1、2 又は 3 であり、m 及び n は 0 ~ 6 の整数である。また、前記基中、D は -CR¹- 又は窒素原子であり、ここで R¹ は、水素原子、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数

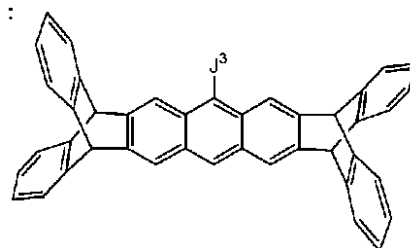
12

リール基、アリールアミノ基又はアリールオキシ基であり、前記アリール基とは、置換若しくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、トリフェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アントリル基、2 - アントリル基、9 - アントリル基、1 - フルオレニル基、2 - フルオレニル基又は9 - フルオレニル基等であり、ここで置換基とは、炭素数1 ~ 6のアルキル基、炭素数1 ~ 10のアルコキシ基、炭素数6 ~ 30のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子である。また、前記基中のW、X、Y及びZは、各々独立に、水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数6 ~ 30のアリール基であり、WとX、及びYとZの置換基同士が結合して置換若しくは無置換の飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成していてもよく、ここで置換基とは、炭素数1 ~ 6のアルキル基、炭素数6 ~ 30のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子であり、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。

また、前記基中の 1 は 1、2 又は 3 であり、 m 及び n は 0 ~ 6 の整数である。また、前記基中、 D は $-CR^1-$ 又は窒素原子であり、ここで R^1 は、水素原子、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記基中、 E は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 CR^3R^4- 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=N-$ であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。]

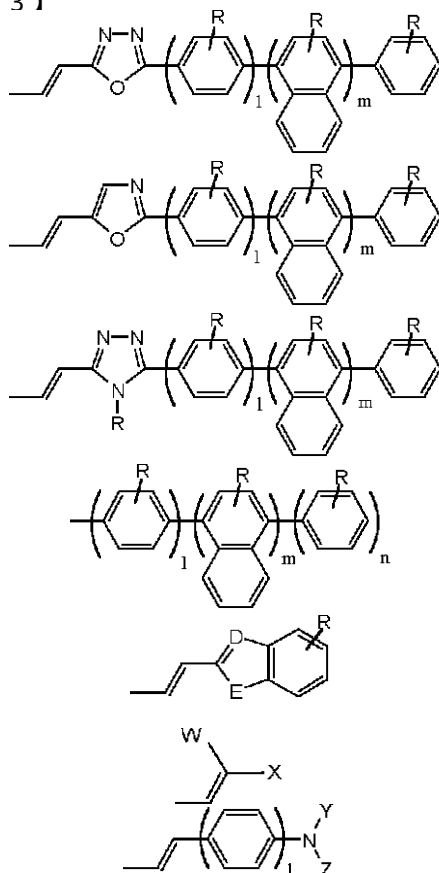
【請求項 6】 上記一般式（２）～（８）で表わされるボロン化合物の少なくとも一種と、下記一般式（１３）で表わされる含臭素化合物又は含ヨウ素化合物とを金属触媒の存在下でカップリング反応させることによって、下記一般式（１２）で表わされるペンティプティセン化合物を得る、請求項 2 に記載したペンティプティセン化合物の製造方法。

【化 1.4】
一般式 (1.3) :



20

30

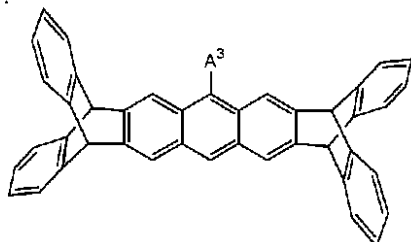


50

13

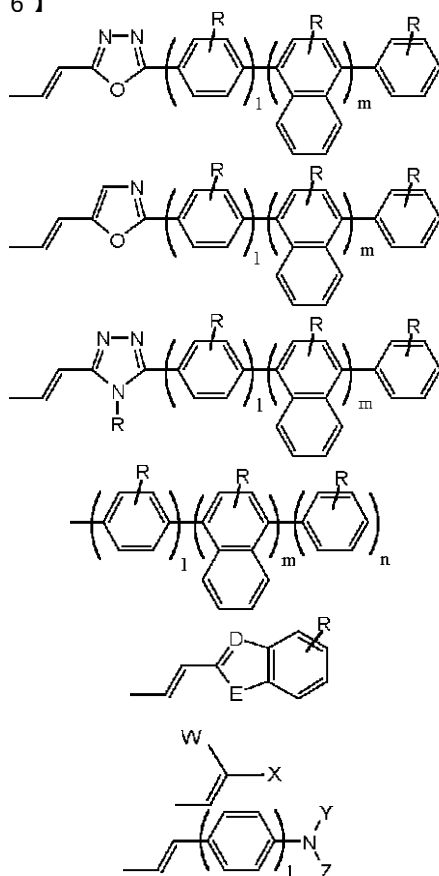
[但し、前記一般式(13)において、 J^3 は臭素原子(Br)又はヨウ素原子(I)のハロゲン原子である。]

【化15】
一般式(12)：



[但し、前記一般式(12)において、 A^3 は下記一般式で表わされる基：

【化16】



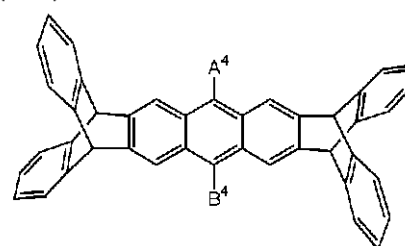
のいずれかである。また、前記基において、各々のRは互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、1~20の炭素原子を有する直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、エステル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基又はアリールオキシ基であり、前記アリール基とは、置換若しくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、トリフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フルオレニル基、2-フルオレニル基又は9-フルオレニル基等であり、ここで置換基とは、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~30のアリール基、アミ

14

ノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子である。また、前記基中のW、X、Y及びZは、各々独立に、水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数6~30のアリール基であり、WとX、及びYとZの置換基同士が結合して置換若しくは無置換の飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成していてもよく、ここで置換基とは、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~30のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子であり、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記基中のlは1、2又は3であり、m及びnは0~6の整数である。また、前記基中、Dは $-CR^1-$ 又は窒素原子であり、ここで R^1 は、水素原子、又は炭素数1~6の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記基中、Eは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 CR^3R^4- 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=N-$ であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、又は炭素数1~6の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。]

【請求項7】 下記一般式(14)で表わされる、請求項1に記載したペンティブティセン化合物。0

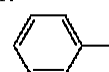
【化17】
一般式(14)：



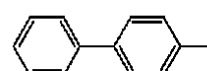
[但し、前記一般式(14)において、 A^4 及び B^4 は、互いに同一であっても異なってもよく、各々独立に、下記一般式(略号)M1~M23のいずれかである。]

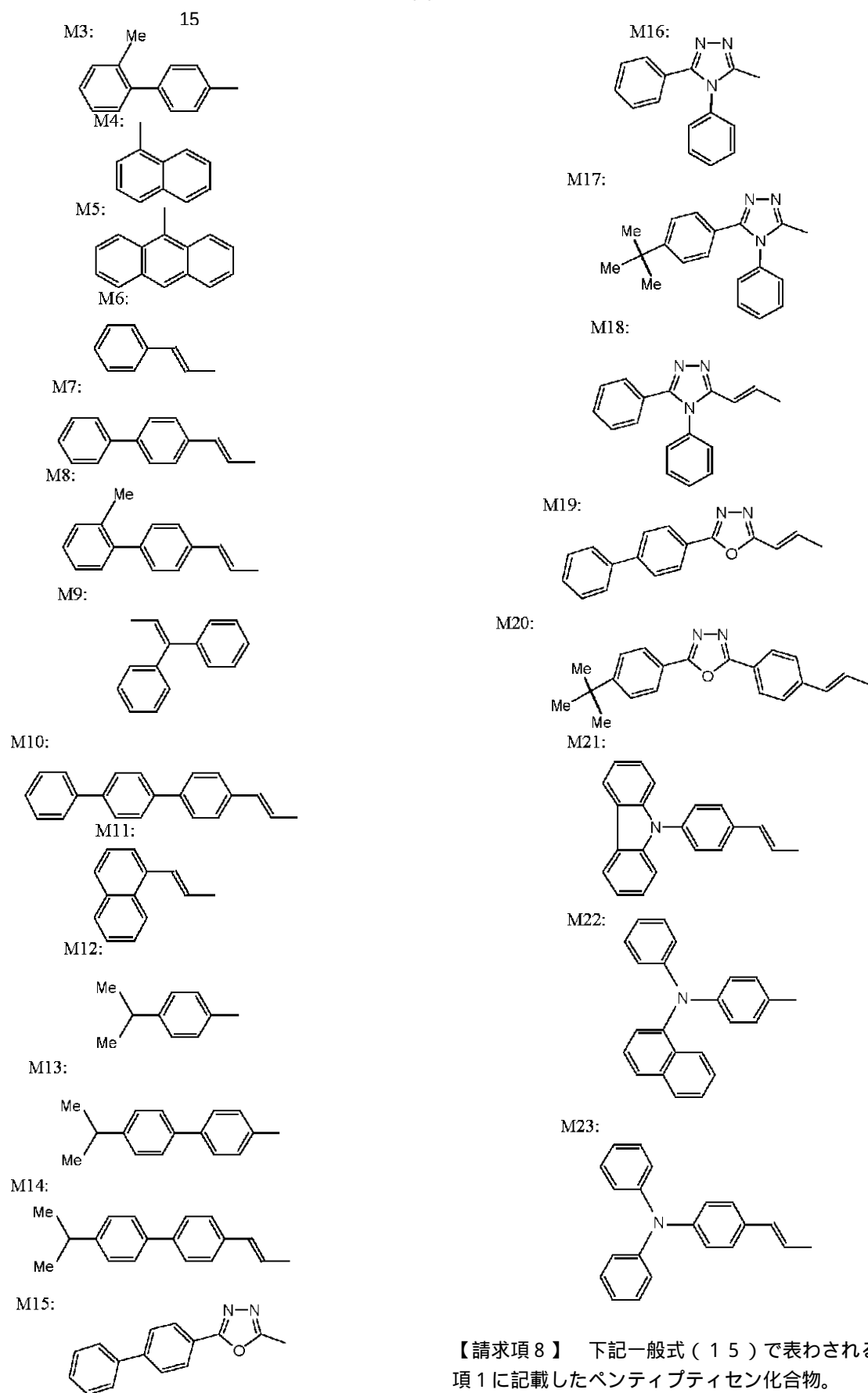
【化18】

M1:



M2:



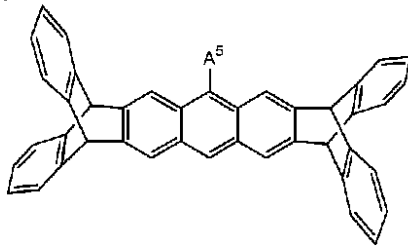


【請求項 8】 下記一般式（15）で表わされる、請求項 1 に記載したペンティブティセン化合物。

【化 19】

一般式 (15) :

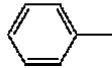
16



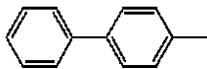
[但し、前記一般式 (15) において、 A^5 は、下記一般式 (略号) M1 ~ M23 のいずれかである。]

【化 20】

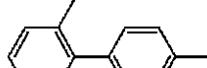
M1:



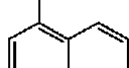
M2:



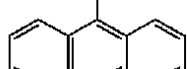
M3:



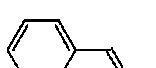
M4:



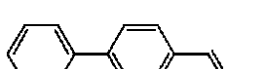
M5:



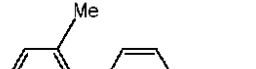
M6:



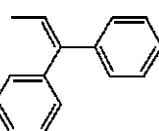
M7:



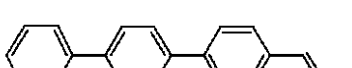
M8:



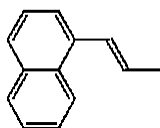
M9:



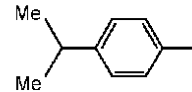
M10:



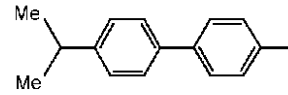
M11:



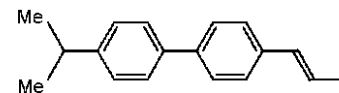
M12:



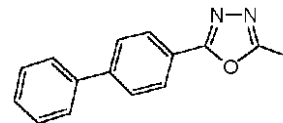
M13:



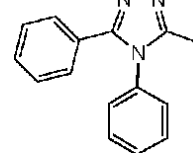
M14:



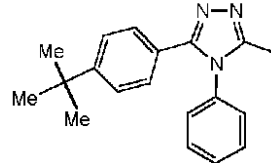
M15:



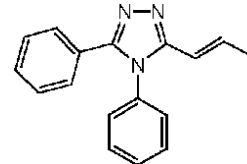
M16:



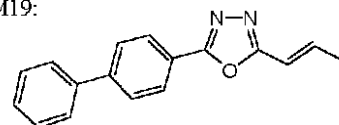
M17:



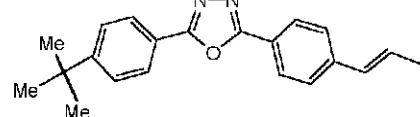
M18:



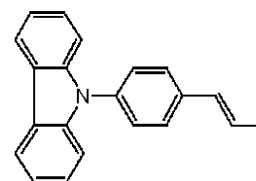
M19:

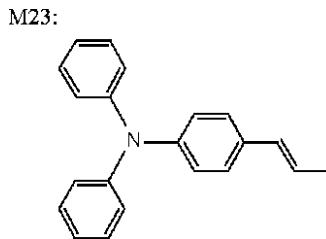
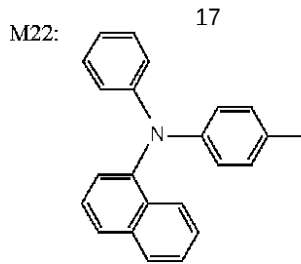


M20:



M21:





【請求項 9】 請求項 2 に記載した一般式 (9)、請求項 4 に記載した一般式 (11) 又は請求項 6 に記載した一般式 (13) で表わされる合成中間体。

【請求項 10】 発光領域を有する有機層が陽極と陰極との間に設けられている有機電界発光素子において、請求項 1 に記載した一般式 (1) で表わされるペンティプ
20 ティセン化合物が、前記有機層に含まれていることを特徴とする、有機電界発光素子。

【請求項 11】 請求項 3 に記載した一般式 (10)、請求項 5 に記載した一般式 (12)、請求項 7 に記載した一般式 (14) 又は請求項 8 に記載した一般式 (15) で表わされるペンティプティセン化合物が用いられている、請求項 10 に記載した有機電界発光素子。

【請求項 12】 前記有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造を有しており、前記正孔輸送層の形成材料として前記ペンティプティセン化合物
30 が用いられている、請求項 10 に記載した有機電界発光素子。

【請求項 13】 前記有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが順次積層された有機積層構造を有しており、前記電子輸送層の形成材料として前記ペンティプティセン化合物が用いられている、請求項 10 に記載した有機電界発光素子。

【請求項 14】 前記有機層が、正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが積層された有機積層構造を有しており、前記発光層の形成材料として前記ペンティプティセン化合物が用いられている、請求項 10 に記載した有機電界
40 発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、青色発光を呈する有機発光材料として好適なペンティプティセン化合物及びその製造方法、並びにその合成中間体、及びそのペンティプティセン化合物を用いた有機電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、マルチメディア指向の商品をはじめとする、人間と機械とのインターフェースの重要性が高まってきている。人間が、より快適にかつ効率よく機械を操作するためには、操作される機械の情報を誤りなく、簡潔に、瞬時に、及び十分な情報量で取り出す必要があり、それを実現するために、ディスプレイ等の様々な表示素子についての研究が行われている。

【0003】また、機械の小型化に伴い、表示素子の小型化及び薄膜化に対する要求も日々高まってきているのが現状である。

【0004】例えば、ノート型パーソナルコンピュータやノート型ワードプロセッサなどの、表示素子一体型であるラップトップ型情報処理機器の小型化には目を見張る進歩があり、それに伴って、その表示素子である液晶ディスプレイに関する技術革新も素晴らしいものがある。

【0005】今日、液晶ディスプレイは、様々な製品のインターフェースとして用いられている。ラップトップ型情報処理機器はもちろんのこと、小型テレビや時計、電卓等の液晶ディスプレイをインターフェースとした製品は、我々の日常生活に多く用いられている。

【0006】これらの液晶ディスプレイは、液晶が低電圧駆動及び低消費電力であるという特徴を有しているので、小型の表示デバイスから大容量の表示デバイスに至るまで幅広く使用され、人間と機械のインターフェースを図る表示素子の中心として研究されてきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、液晶ディスプレイは自発光性を有しておらず、このため使用時にはバックライトを必要とする。このバックライトを駆動するに際し消費される電力は、液晶を駆動するときに消費される電力に比べ、より大きな電力を必要とするため、結果的に内蔵蓄電池等では使用時間が短くなり、使用上の制限が生じてしまう。

【0008】更に、液晶ディスプレイは、視野角が狭いため、大型ディスプレイ等の大型表示素子にはあまり適していないことも問題である。

【0009】また、液晶ディスプレイは、液晶分子の配向状態による表示方法であるので、視野角の中においても、角度によってコントラストが変化してしまうのも大きな問題であると考えられる。

【0010】また、駆動方式を考えれば、駆動方式の一つであるアクティブマトリックス方式は、動画を扱うのに十分な応答速度を示すが、しかしながら、TFT (薄膜トランジスタ) 駆動回路を用いるため、画素欠陥によって画面サイズの大型化が困難である。

【0011】他の駆動方式である単純マトリックス方式は、低コストである上に画面サイズの大型化が比較的容易であるが、しかしながら、動画を扱うには十分な応答速度を有していないという問題がある。

【0012】これに対し、自発光性の表示素子として、プラズマ表示素子、無機電界発光素子、有機電界発光素子等が研究されている。

【0013】プラズマ表示素子は、低圧ガス中でのプラズマ発光を表示に用いたもので、大型化、大容量化に適しているが、薄膜化、コストの面での問題を抱えている。また、駆動に高電圧の交流バイアスを必要とするため、携帯用デバイスにはあまり適していない。

【 0 0 1 4 】無機電界発光素子は、緑色発光ディスプレイ等が商品化されたが、プラズマ表示素子と同様に、交流 10 バイアス駆動であり、駆動には数百 V を必要とするため、実用性に欠けている。

【0015】また、無機材料を用いることによる、カラーディスプレイに必要なR（赤）、G（緑）、B（青）の三原色の発光に成功しているが、発光材料として無機材料を用いるために、分子設計などによる発光波長等の制御は困難であり、フルカラー化は困難である。

【0016】一方、有機化合物による電界発光現象は、1960年代前半に、強く蛍光を発生するアントラセン単結晶へのキャリア注入による発光現象が発見されて以来、長い時間研究されてきたが、低輝度、単色であり、しかも単結晶であったため、有機材料へのキャリア注入という基礎的研究として行われてきた。

【0017】しかし、1987年にEastman Kodak社のTangらが低電圧駆動、高輝度発光が可能なアモルファス発光層を有する積層構造の有機薄膜電界発光素子を発表して以来、各方面において、赤（R）、緑（G）、青（B）の三原色の発光、安定性、輝度上昇、積層構造、作製方法等の研究開発が盛んに行われてきている。

【0018】有機発光材料の第一の利点は、分子設計に 30
よって材料の光学的な性質をある程度コントロールでき
るところにあり、現在、分子設計等によって、様々な新
規の有機発光性材料が研究開発されている。また、それ
らの有機発光性材料を構成材料として用いた有機電界発
光素子は、直流低電圧駆動、薄型、自発光性等の優れた
特徴を有しており、カラーディスプレイへの応用研究も
盛んに行われ始めている。

【0019】しかしながら、有機電界発光素子の実用化を考えると、依然として、色度、発光寿命、発光効率等のデバイスとしての信頼性に問題があるのが現状であり、それらの問題をクリアすることが、有機電界発光素子によるフルカラーディスプレイの実用化を実現するための大きな要因となる。

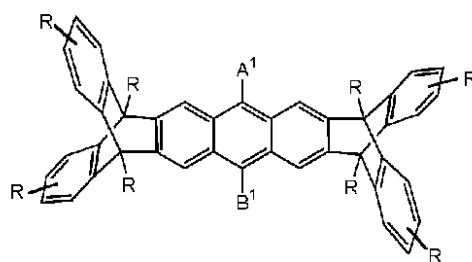
【００２０】本発明の目的は、上記のような現状に鑑み、強い発光を呈する青色の有機発光材料として好適なペンティブティセン化合物及びそれを高効率に製造する方法、並びにその合成中間体、及びそのペンティブティセン化合物を用いた有機電界発光素子を提供することにある。

【 0 0 2 1 】

*【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、下記一般式（１）で表わされるペンティプティセン化合物が強い発光を呈し、青色の発光材料となりうることを見出し、かつその一般的かつ高効率な製造方法確立し、本発明に到達したものである。

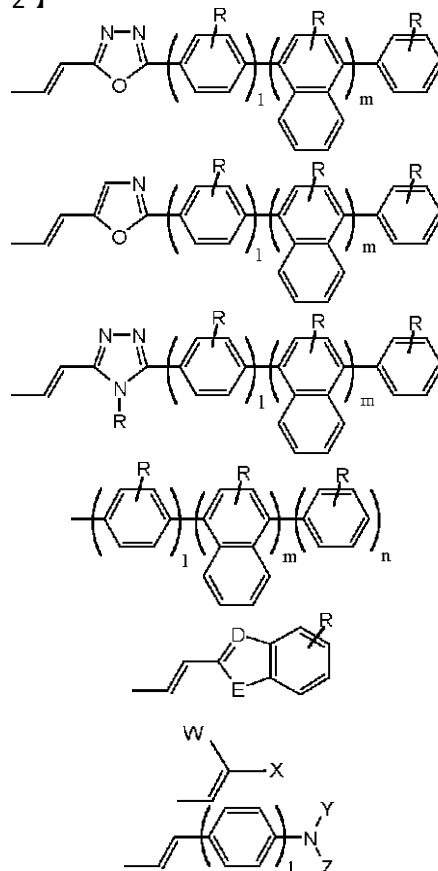
【００２２】即ち、本発明は、下記一般式（１）で表わされるペンティブティセン化合物に係るものである。

【化 2 1】
一般式 (1) :



〔但し、前記一般式(1)において、 A^1 及び B^1 は、互いに同一であっても異なってもよく、各々独立に、下記一般式で表わされる基：

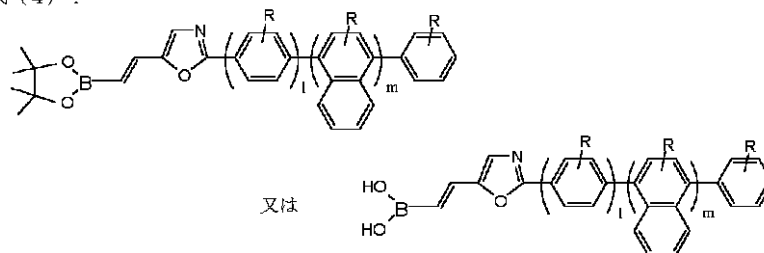
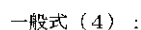
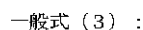
【化 2 2】



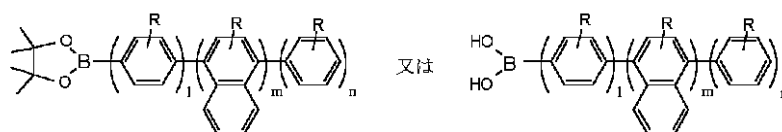
のいずれかである。また、前記一般式(1)及び前記基中、各々のRは互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、1～20の炭素原子を有する直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、エステル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アル

10

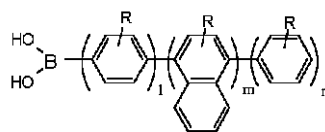
【化.2.3】



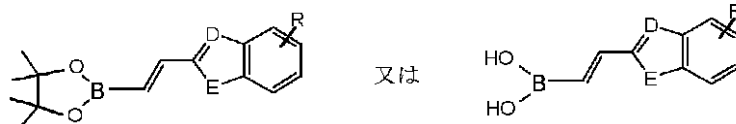
一般式(5) :



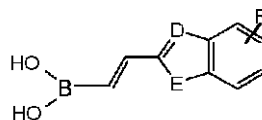
又は



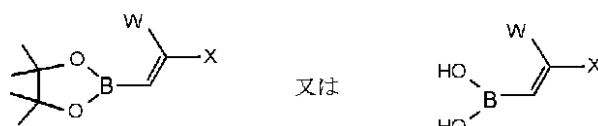
一般式(6) :



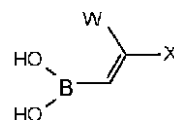
又は



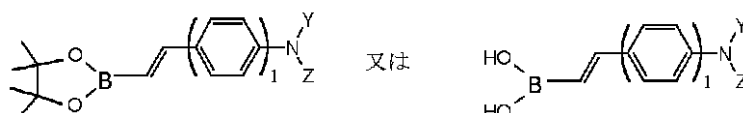
一般式(7) :



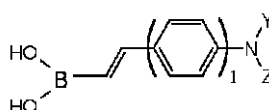
又は



一般式(8) :



又は

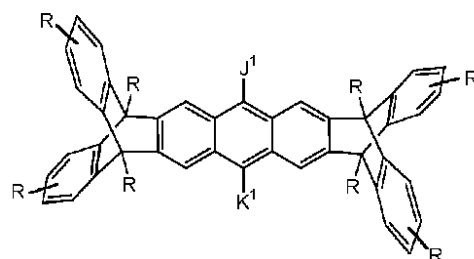


[但し、前記一般式(2)~(8)において、各々のRは互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、1~20の炭素原子を有する直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、エステル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基又はアリールオキシ基であり、前記アリール基とは、置換若しくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、トリフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フルオレニル基、2-フルオレニル基又は9-フルオレニル基等であり、ここで置換基とは、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~30のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子である。また、前記一般式中のW、X、Y及びZは、各々独立に、水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数6~30のアリール基であり、WとX、及びYとZの置換基同士が結合して置換若しくは無置換の飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成していてもよく、ここで置換基とは、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~30のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子であり、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記一般式中の1は1、2又は3であり、m及びnは0~6の整数である。また、前記一般式中、Dは- CR^1 -又は窒素原子であり、ここで R^1 は、水素原子、又は炭素数1~6の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ

*基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記一般式中、Eは-O-、-S-、- NR^2 -、 CR^3R^4 -、- $CH=CH$ -、- $CH=N$ -であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、又は炭素数1~6の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。]

【化24】

一般式(9) :



[但し、前記一般式(9)において、 J^1 及び K^1 の少なくとも一つが、臭素原子(Br)又はヨウ素原子(I)のハロゲン原子であり、各々のRは互いに同一であっても異なってもよく、水素原子1~20の炭素原子を有する直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、エステル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基又はアリールオキシ基であり、前記アリール基とは、置換若しくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、トリフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル

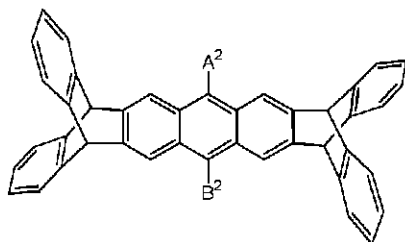
25

基、1-フルオレニル基、2-フルオレニル基又は9-フルオレニル基等であり、ここで置換基とは、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~30のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子である。]

【0026】本発明のペンティプティセン化合物は、下記一般式(10)で表わされるものが好ましい。

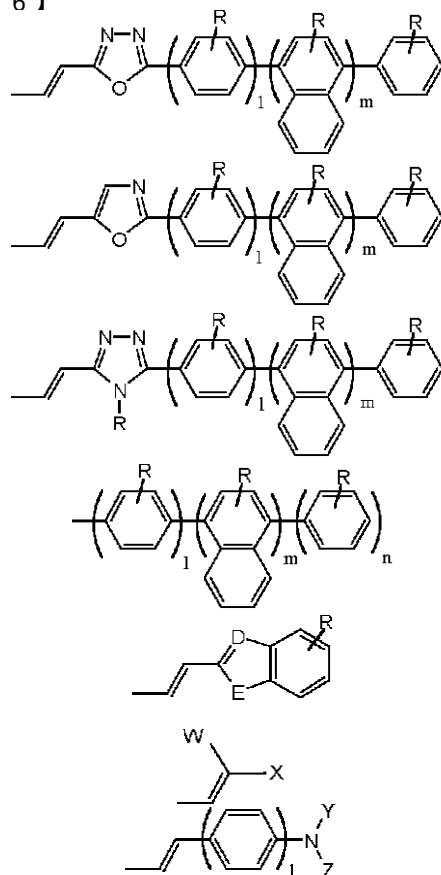
【化25】

一般式(10)：



[但し、前記一般式(10)において、 A^2 及び B^2 は、互いに同一であっても異なってもよく、各々独立に、下記一般式で表わされる基：

【化26】



のいずれかである。また、前記基において、各々のRは互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、1~20の炭素原子を有する直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、エステル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基又はアリールオキシ基であ

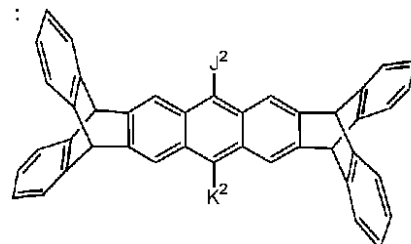
26

り、前記アリール基とは、置換若しくは無置換のフェニル基、ビフェニル基、トリフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フルオレニル基、2-フルオレニル基又は9-フルオレニル基等であり、ここで置換基とは、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~30のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子である。また、前記基中のW、X、Y及びZは、各々独立に、水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数6~30のアリール基であり、WとX、及びYとZの置換基同士が結合して置換若しくは無置換の飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成していてもよく、ここで置換基とは、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~30のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子であり、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記基中のlは1、2又は3であり、m及びnは0~6の整数である。また、前記基中、Dは $-CR^1-$ 又は窒素原子であり、ここで R^1 は、水素原子、又は炭素数1~6の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記基中、Eは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CR^3R^4-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=N-$ であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、又は炭素数1~6の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。]

【0027】前記一般式(10)で表わされるペンティプティセン化合物は、上記一般式(2)~(8)で表わされるボロン化合物の少なくとも一種と、下記一般式(11)で表わされる含臭素化合物又は含ヨウ素化合物とを金属触媒の存在下でカップリング反応させることによって、効率よく製造することができる。

【化27】

一般式(11)：



[但し、前記一般式(11)において、 J^2 及び K^2 の少なくとも一つが、臭素原子(Br)又はヨウ素原子

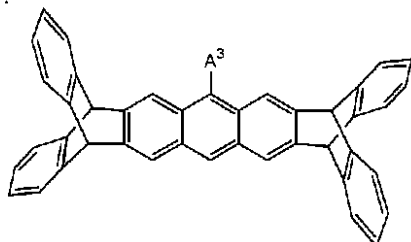
27

(I) のハロゲン原子である。]

【0028】また、本発明のペンティプティセン化合物は、下記一般式(12)で表わされるものがよい。

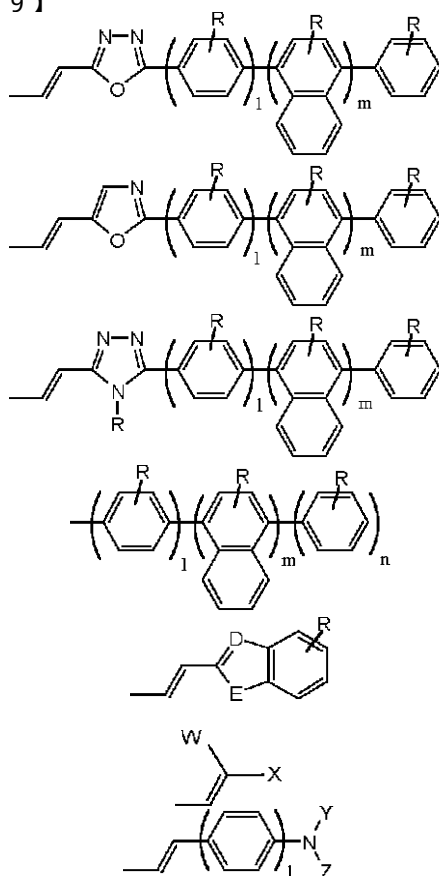
【化28】

一般式(12)：



[但し、前記一般式(12)において、A³は下記一般式で表わされる基：

【化29】



のいずれかである。また、前記基において、各々のRは互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、1~20の炭素原子を有する直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、エステル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアミノ基又はアリールオキシ基であり、前記アリール基とは、置換若しくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、トリフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フルオレニル基、2-フルオレニル基又は9-フルオレニル基等であり、ここで置換基とは、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~30のアリール基、アミ

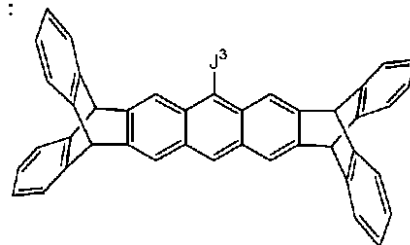
28

ノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子である。また、前記基中のW、X、Y及びZは、各々独立に、水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数6~30のアリール基であり、WとX、及びYとZの置換基同士が結合して置換若しくは無置換の飽和若しくは不飽和の5員環又は6員環を形成していてもよく、ここで置換基とは、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~30のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子であり、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記基中のlは1、2又は3であり、m及びnは0~6の整数である。また、前記基中、Dは-CR¹-又は窒素原子であり、ここでR¹は、水素原子、又は炭素数1~6の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。また、前記基中、Eは-O-、-S-、-NR²-、CR³R⁴-、-CH=CH-、-CH=N-であり、R²、R³、R⁴は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、又は炭素数1~6の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示し、これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。]

【0029】上記一般式(12)で表わされるペンティプティセン化合物は、上記一般式(2)~(8)で表わされるボロン化合物の少なくとも一種と、下記一般式(13)で表わされる含臭素化合物又は含ヨウ素化合物とを金属触媒の存在下でカップリング反応させることによって、効率よく製造することができる。

【化30】

一般式(13)：



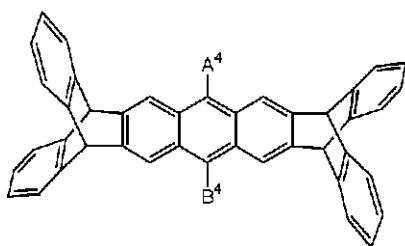
[但し、前記一般式(13)において、J³は臭素原子(Br)又はヨウ素原子(I)のハロゲン原子である。]

【0030】最も好ましいペンティプティセン化合物は、下記一般式(14)で表わされるペンティプティセン化合物である。

【化31】

一般式 (14) :

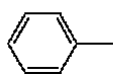
29



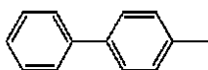
[但し、前記一般式 (14) において、 A^4 及び B^4 は、互いに同一であっても異なってもよく、各々独立に、下記一般式 (略号) M1 ~ M23 のいずれかである。]

【化 32】

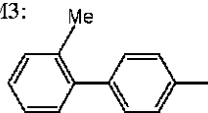
M1:



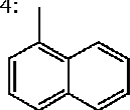
M2:



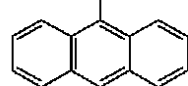
M3:



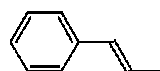
M4:



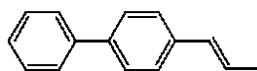
M5:



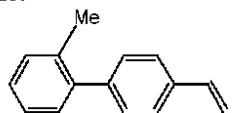
M6:



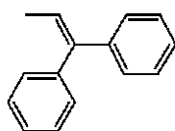
M7:



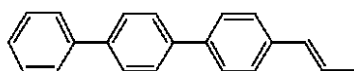
M8:



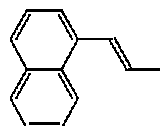
M9:



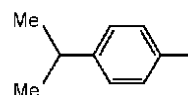
M10:



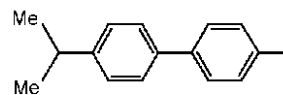
M11:



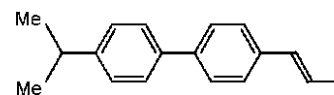
M12:



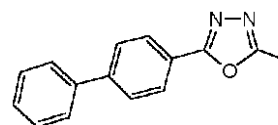
M13:



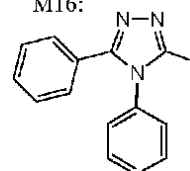
M14:



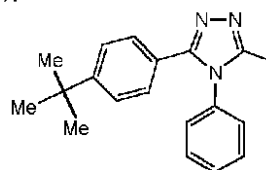
M15:



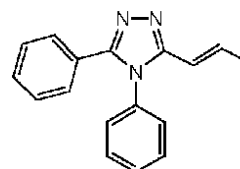
M16:



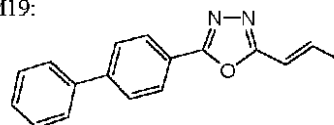
M17:



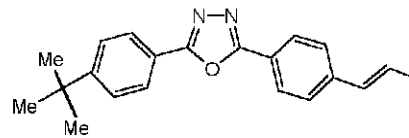
M18:



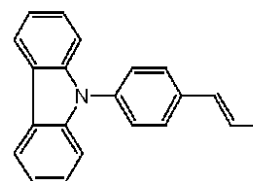
M19:

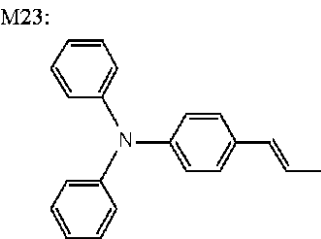
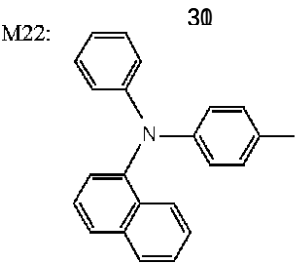


M20:



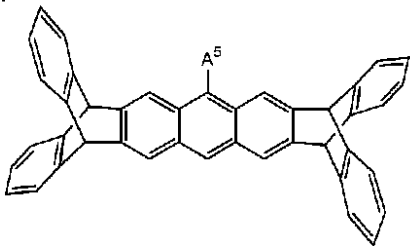
M21:





【0031】また、下記一般式(15)で表されるペン
ティプティセン化合物であることが好ましい。

【化33】
一般式(15)：



10

[但し、前記一般式(15)において、A⁵は、上記一
般式(略号)M1~M23のいずれかである。]

【0032】さらに、具体的に例示すると、最も好まし
いペンティプティセン化合物は、上記一般式(略号)M
1~M23で表されるものが、前記一般式(14)又は
前記一般式(15)に対して意味を有する、下記表1及
び表2に示した化合物群である。

【0033】

【表1】

表1 一般式(14)のペンティプティセン化合物

化合物	A ⁴	B ⁴
P-1	M1	M1
P-2	M1	M2
P-3	M1	M3
P-4	M1	M4
P-5	M1	M5
P-6	M1	M6
P-7	M1	M7
P-8	M1	M8
P-9	M1	M9
P-10	M1	M10
P-11	M1	M11
P-12	M1	M12
P-13	M1	M13
P-14	M1	M14
P-15	M1	M15
P-16	M1	M16
P-17	M1	M17
P-18	M1	M18
P-19	M1	M19
P-20	M1	M20
P-21	M1	M21
P-22	M1	M22
P-23	M1	M23
P-24	M2	M2
P-25	M2	M3
P-26	M2	M4
P-27	M2	M5
P-28	M2	M6
P-29	M2	M7
P-30	M2	M8
P-31	M2	M9
P-32	M2	M10
P-33	M2	M11
P-34	M2	M12
P-35	M2	M13
P-36	M2	M14
P-37	M2	M15
P-38	M2	M16
P-39	M2	M17
P-40	M2	M18
P-41	M2	M19
P-42	M2	M20
P-43	M2	M21
P-44	M2	M22
P-45	M2	M23

【0034】

32

P-46	M3	M3
P-47	M3	M4
P-48	M3	M5
P-49	M3	M6
P-50	M3	M7
P-51	M3	M8
P-52	M3	M9
P-53	M3	M10
P-54	M3	M11
P-55	M3	M12
P-56	M3	M13
P-57	M3	M14
P-58	M3	M15
P-59	M3	M16
P-60	M3	M17
P-61	M3	M18
P-62	M3	M19
P-63	M3	M20
P-64	M3	M21
P-65	M3	M22
P-66	M3	M23
P-67	M4	M4
P-68	M4	M5
P-69	M4	M6
P-70	M4	M7
P-71	M4	M8
P-72	M4	M9
P-73	M4	M10
P-74	M4	M11
P-75	M4	M12
P-76	M4	M13
P-77	M4	M14
P-78	M4	M15
P-79	M4	M16
P-80	M4	M17
P-81	M4	M18
P-82	M4	M19
P-83	M4	M20
P-84	M4	M21
P-85	M4	M22
P-86	M4	M23
P-87	M5	M5
P-88	M5	M6
P-89	M5	M7
P-90	M5	M8

【 0 0 3 5 】

P-91	M5	M9
P-92	M5	M10
P-93	M5	M11
P-94	M5	M12
P-95	M5	M13
P-96	M5	M14
P-97	M5	M15
P-98	M5	M16
P-99	M5	M17
P-100	M5	M18
P-101	M5	M19
P-102	M5	M20
P-103	M5	M21
P-104	M5	M22
P-105	M5	M23
P-106	M6	M6
P-107	M6	M7
P-108	M6	M8
P-109	M6	M9
P-110	M6	M10
P-111	M6	M11
P-112	M6	M12
P-113	M6	M13
P-114	M6	M14
P-115	M6	M15
P-116	M6	M16
P-117	M6	M17
P-118	M6	M18
P-119	M6	M19
P-120	M6	M20
P-121	M6	M21
P-122	M6	M22
P-123	M6	M23
P-124	M7	M7
P-125	M7	M8
P-126	M7	M9
P-127	M7	M10
P-128	M7	M11
P-129	M7	M12
P-130	M7	M13
P-131	M7	M14
P-132	M7	M15
P-133	M7	M16
P-134	M7	M17
P-135	M7	M18
P-136	M7	M19

【 0 0 3 6 】

38

P-137	M7	M20
P-138	M7	M21
P-139	M7	M22
P-140	M7	M23
P-141	M8	M8
P-142	M8	M9
P-143	M8	M10
P-144	M8	M11
P-145	M8	M12
P-146	M8	M13
P-147	M8	M14
P-148	M8	M15
P-149	M8	M16
P-150	M8	M17
P-151	M8	M18
P-152	M8	M19
P-153	M8	M20
P-154	M8	M21
P-155	M8	M22
P-156	M8	M23
P-157	M9	M9
P-158	M9	M10
P-159	M9	M11
P-160	M9	M12
P-161	M9	M13
P-162	M9	M14
P-163	M9	M15
P-164	M9	M16
P-165	M9	M17
P-166	M9	M18
P-167	M9	M19
P-168	M9	M20
P-169	M9	M21
P-170	M9	M22
P-171	M9	M23
P-172	M10	M10
P-173	M10	M11
P-174	M10	M12
P-175	M10	M13
P-176	M10	M14
P-177	M10	M15
P-178	M10	M16
P-179	M10	M17
P-180	M10	M18
P-181	M10	M19
P-182	M10	M20

【 0 0 3 7 】

P-183	M10	M21
P-184	M10	M22
P-185	M10	M23
P-186	M11	M11
P-187	M11	M12
P-188	M11	M13
P-189	M11	M14
P-190	M11	M15
P-191	M11	M16
P-192	M11	M17
P-193	M11	M18
P-194	M11	M19
P-195	M11	M20
P-196	M11	M21
P-197	M11	M22
P-198	M11	M23
P-199	M12	M12
P-200	M12	M13
P-201	M12	M14
P-202	M12	M15
P-203	M12	M16
P-204	M12	M17
P-205	M12	M18
P-206	M12	M19
P-207	M12	M20
P-208	M12	M21
P-209	M12	M22
P-210	M12	M23
P-211	M13	M13
P-212	M13	M14
P-213	M13	M15
P-214	M13	M16
P-215	M13	M17
P-216	M13	M18
P-217	M13	M19
P-218	M13	M20
P-219	M13	M21
P-220	M13	M22
P-221	M13	M23
P-222	M14	M14
P-223	M14	M15
P-224	M14	M16
P-225	M14	M17
P-226	M14	M18
P-227	M14	M19
P-228	M14	M20

【 0 0 3 8 】

36

P-229	M14	M21
P-230	M14	M22
P-231	M14	M23
P-232	M15	M15
P-233	M15	M16
P-234	M15	M17
P-235	M15	M18
P-236	M15	M19
P-237	M15	M20
P-238	M15	M21
P-239	M15	M22
P-240	M15	M23
P-241	M16	M16
P-242	M16	M17
P-243	M16	M18
P-244	M16	M19
P-245	M16	M20
P-246	M16	M21
P-247	M16	M22
P-248	M16	M23
P-249	M17	M17
P-250	M17	M18
P-251	M17	M19
P-252	M17	M20
P-253	M17	M21
P-254	M17	M22
P-255	M17	M23
P-256	M18	M18
P-257	M18	M19
P-258	M18	M20
P-259	M18	M21
P-260	M18	M22
P-261	M18	M23
P-262	M19	M19
P-263	M19	M20
P-264	M19	M21
P-265	M19	M22
P-266	M19	M23
P-267	M20	M20
P-268	M20	M21
P-269	M20	M22
P-270	M20	M23
P-271	M21	M21
P-272	M21	M22
P-273	M21	M23
P-274	M22	M22
P-275	M22	M23
P-276	M23	M23

【0039】

【表2】

表2：一般式(15)のペンティブティセン化合物

化合物	A ⁵
P'-1	M1
P'-2	M2
P'-3	M3
P'-4	M4
P'-5	M5
P'-6	M6
P'-7	M7
P'-8	M8
P'-9	M9
P'-10	M10
P'-11	M11
P'-12	M12
P'-13	M13
P'-14	M14
P'-15	M15
P'-16	M16
P'-17	M17
P'-18	M18
P'-19	M19
P'-20	M20
P'-21	M21
P'-22	M22
P'-23	M23

【0040】本発明はまた、本発明の化合物の合成中間体として好適な種々の化合物も提供するものである。

【0041】即ち、前記一般式(1)、(10)又は(12)で表わされるペンティブティセン化合物の合成中間体として用いられる前記一般式(9)、(11)又は(13)で表わされる化合物である。

【0042】図1～図4は、本発明に基づく化合物を有機発光材料として用いる有機電界発光素子(EL素子)の例をそれぞれ示すものである。

- 10 【0043】図1は陰極3を発光光20が透過する透過型有機電界発光素子Aであって、発光光20は保護層4の側からも観測できる。図2は陰極3での反射光も発光光20として得る反射型有機電界発光素子Bを示す。

【0044】図中、1は有機電界発光素子を形成するための基板であり、ガラス、プラスチック及び他の適宜の材料を用いることができる。また、有機電界発光素子を他の表示素子と組み合わせて用いる場合には、基板を共有することもでき、例えばアクティブマトリックス駆動する場合には、TFT(Thin Film Transistors: 薄膜トランジスタ)を基板として用いることも可能である。

- 20 2は透明電極(陽極)であり、例えば、上記透過型有機電界発光素子Aでは透明電極ITO(Indium tin oxide)、IZO(Indium zinc oxide)、SnO₂等を使用でき、また反射型有機電界発光素子BではCr、Fe、Co、Ni、Cu、Ta、W、Pt、Mo、Au及びこれらの合金等を使用できる。
- 30 【0045】また、5は有機発光層であり、本発明に基づく化合物を発光材料として含有している。この発光層について、有機電界発光20を得る層構成としては、従来公知の種々の構成を用いることができる。後述するように、例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいずれかを構成する材料が発光性を有する場合、これらの薄膜を積層した構造を使用できる。更に本発明の目的を満たす範囲で電荷輸送性能を上げるために、正孔輸送層と電子輸送

層のいずれか若しくは両方が、複数種の材料の薄膜を積層した構造、または、複数種の材料を混合した組成からなる薄膜を使用するのを妨げない。また、発光性能を上げるために、少なくとも 1 種以上の蛍光性の材料を用いて、この薄膜を正孔輸送層若しくは電子輸送層、またはこれらの両方に含ませた構造を使用してもよい。これらの場合には、発光効率を改善するために、正孔または電子の輸送を制御するための薄膜をその層構成に含ませることも可能である。

【0046】本発明に基づく化合物は、電子輸送性能と正孔輸送性能の両方を持つため、素子構成中、電子輸送層を兼ねた発光層としても、或いは正孔輸送層を兼ねた発光層としても用いることが可能である。また、本発明に基づく化合物を発光層として、電子輸送層と正孔輸送層とで挟み込んだ構成とすることも可能である。

【0047】なお、図 1 及び図 2 中、3 は陰極であり、電極材料としては、Li、Mg、Ca 等の活性な金属と Ag、Al、In 等の金属との合金、LiF、LiO₂、或いはこれらを積層した構造を使用できる。透過型の有機電界発光素子においては、陰極の厚さを調節することにより、用途に合った光透過率を得ることができる。一方、反射型の有機電界発光素子においては、陰極の厚さを薄くして高い透過率を保持し、なおかつ陽極を反射率の高い材料で構成することによって、有機電界発光を陰極側に取り出すことができる。また、図中の 4 は封止・保護層であり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることにより、その効果が上がる。気密性が保たれば、適宜の材料を使用することができる。また、8 は電流注入用の駆動電源である。

【0048】本発明に基づく有機電界発光素子において、有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造（シングルヘテロ構造）を有しており、正孔輸送層又は電子輸送層の形成材料として本発明に基づく化合物が用いられてよい。或いは、有機層が、正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが順次積層された有機積層構造（ダブルヘテロ構造）を有しており、発光層の形成材料として本発明に基づく化合物が用いられてよい。

【0049】このような有機積層構造を有する有機電界発光素子の例を示すと、図 3 は、透過性の基板 1 上に、透光性の陽極 2 と、正孔輸送層 6 と電子輸送層 7 とからなる有機層 5 a と、陰極 3 とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護膜 4 によって封止されてなる、シングルヘテロ構造の有機電界発光素子 C である。

【0050】図 3 に示すように発光層を省略した層構成の場合には、正孔輸送層 6 と電子輸送層 7 の界面から所定波長の発光 20 を発生する。これらの発光は基板 1 側から観測される。

【0051】また、図 4 は、透光性の基板 1 上に、透光性の陽極 2 と、正孔輸送層 10 と発光層 11 と電子輸送層 12 とからなる有機層 5 b と、陰極 3 とが順次積層さ

れた積層構造を有し、この積層構造が保護膜 4 によって封止されてなる、ダブルヘテロ構造の有機電界発光素子 D である。

【0052】図 4 に示した有機電界発光素子においては、陽極 2 と陰極 3 の間に直流電圧を印加することにより、陽極 2 から注入された正孔が正孔輸送層 10 を経て、また陰極 3 から注入された電子が電子輸送層 12 を経て、それぞれ発光層 11 に到達する。この結果、発光層 11 においては電子 / 正孔の再結合が生じて一重項励起子が生成し、この一重項励起子から所定波長の発光を発生する。

【0053】上述した各有機電界発光素子 C、D において、基板 1 は、例えば、ガラス、プラスチック等の光透過性の材料を適宜用いることができる。また、他の表示素子と組み合わせて用いる場合や、図 3 及び図 4 に示した積層構造をマトリックス状に配置する場合等は、この基板を共用としてよい。また、素子 C、D はいずれも、透過型、反射型のいずれの構造もとるうる。

【0054】また、陽極 2 は、透明電極であり、ITO (Indium tin oxide) や SiO₂ 等が使用できる。この陽極 2 と正孔輸送層 6 (又は正孔輸送層 10) との間には、電荷の注入効率を改善する目的で、有機物若しくは有機金属化合物からなる薄膜を設けてもよい。なお、保護膜 4 が金属等の導電性材料で形成されている場合は、陽極 2 の側面に絶縁膜が設けられていてもよい。

【0055】また、有機電界発光素子 C における有機層 5 a は、正孔輸送層 6 と電子輸送層 7 とが積層された有機層であり、これらのいずれか又は双方に本発明に基づく化合物が含有され、発光性の正孔輸送層 6 又は電子輸送層 7 としてよい。有機電界発光素子 D における有機層 5 b は、正孔輸送層 10 と本発明に基づく化合物を含有する発光層 11 と電子輸送層 12 とが積層された有機層であるが、その他、種々の積層構造をとることができる。例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいずれか若しくは両方が発光性を有していてもよい。

【0056】また、特に、正孔輸送層 6 又は電子輸送層 7 や発光層 11 が本発明に基づく化合物からなる層であることが望ましいが、これらの層を本発明の化合物のみで形成してもよく、或いは、本発明に基づく化合物と他の正孔又は電子輸送材料 (例えば、芳香族アミン類やピラゾリン類等) との共蒸着によって形成してもよい。さらに、正孔輸送層において、正孔輸送性能を向上させるために、複数種の正孔輸送材料を積層した正孔輸送層を形成してもよい。

【0057】また、有機電界発光素子 C において、発光層は電子輸送性発光層 7 であってよいが、電源 8 から印加される電圧によっては、正孔輸送層 6 やその界面で発光される場合がある。同様に、有機電界発光素子 D のにおいて、発光層は層 11 以外に、電子輸送層 12 であってよく、正孔輸送層 10 であってよい。発光性能を向

上させるために、少なくとも 1 種の蛍光性材料を用いた発光層 11 を正孔輸送層と電子輸送層との間に挟持させた構造であるのがよい。または、この蛍光性材料を正孔輸送層又は電子輸送層、或いはこれらの両層に含有させた構造を構成してよい。このような場合、発光効率を改善するために、正孔又は電子の輸送を制御するための薄膜（ホールプロッキング層やエキシトン生成層など）をその層構成に含ませることも可能である。

【0058】また、陰極 3 に用いる材料としては、Li、Mg、Ca 等の活性な金属と Ag、Al、In 等の金属との合金を使用でき、これらの金属を積層した構造であってもよい。なお、陰極の厚みや材質を適宜選択することによって、用途に見合った有機電界発光素子を作製できる。

【0059】また、保護膜 4 は、封止膜として作用するものであり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることで、電荷注入効率や発光効率を向上できる。なお、その気密性が保たれれば、アルミニウム、金、クロム等の単金属または合金など、適宜その材料を選択できる。

【0060】上記した各有機電界発光素子に印加する電流は通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子を破壊しない範囲内であれば特に制限はないが、有機電界発光素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率よく発光させることが望ましい。

【0061】次に、図 5 は、本発明の有機電界発光素子を用いた平面ディスプレイの構成例である。図示の如く、例えばフルカラーディスプレイの場合は、赤（R）、緑（G）及び青（B）の 3 原色を発光可能な有機層 5（5a、5b）が、陰極 3 と陽極 2 との間に配されている。陰極 3 及び陽極 2 は、互いに交差するストライプ状に設けることができ、輝度信号回路 14 及びシフトレジスタ内蔵の制御回路 15 により選択されて、それぞれに信号電圧が印加され、これによって、選択された陰極 3 及び陽極 2 が交差する位置（画素）の有機層が発光するように構成される。この駆動方法としては、単純マトリックス方式又はアクティブマトリックス方式を用いることができる。

【0062】即ち、図 5 は例えば 8 × 3 RGB 単純マトリックスであって、正孔輸送層と、発光層および電子輸送層のいずれかが少なくとも一方とからなる積層体 5 を陰極 3 と陽極 2 の間に配置したものである（図 3 又は図 4 参照）。陰極と陽極は、共にストライプ状にパターンニングすると共に、互いにマトリックス状に直交させ、シフトレジスタ内蔵の制御回路 15 および 14 により時系列的に信号電圧を印加し、その交差位置で発光するように構成されたものである。かかる構成の EL 素子は、文字・信号等のディスプレイとしては勿論、画像再生装置としても使用できる。また陰極 3 と陽極 2 のストライプパターンを赤（R）、緑（G）、青（B）の各色毎に配し、マルチカラーあるいはフルカラーの全固体型フラットパネルディスプレイを構成することが可能となる。

【0063】

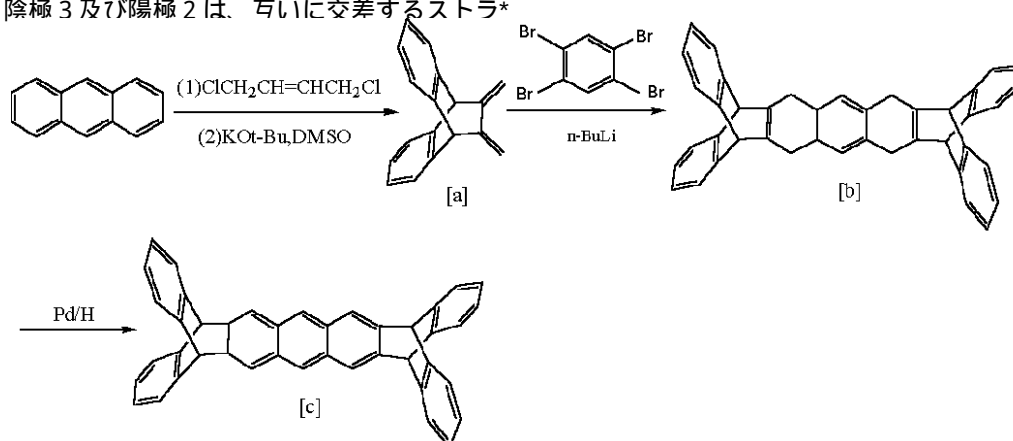
【実施例】以下、本発明を実施例について具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0064】次に示す反応式に従って、本発明に基づくペンテプティセン化合物 [A] ~ [I] を製造した。

【0065】(1) 化合物 [A]

(1-a) 化合物 [c] :

【化 34】



【0066】化合物 [c] の合成については、文献（Tetrahedron, vol. 42, No. 6 p1641-1654）に記載の合成方法に基づいて行った。

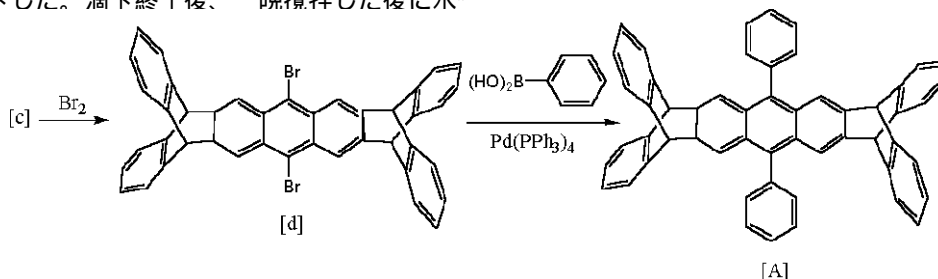
【0067】アントラセン（5.34 g、30 mmol）と 1,4-ジクロロ-2-ブテン（20 ml、cis-trans mixture）の混合物を窒素雰囲気下で 190℃、48 時間加熱した。黑色生成物をクロロホルムに溶解さ

せ、アルミナ上、カラムクロマトグラフィーで分離した後、クロロホルム/ヘキサン（2：1）を展開溶媒としてシリカゲル上、カラムクロマトグラフィーで再度分離し、11,12-ビス-クロロメチル-9,10-エタノアントラセンを得た（収率 92%）。¹H-NMR：σ 1.86 (m, 2H), 2.95 (m, 2H), 3.32 (m, 2H), 4.45 (s, 2H), 7.15

(m, 4H)。

【0068】11,12-ビス-クロロメチル-9,10-エタノアントラセン(3.03g、10mmol)をDMSO(40ml)/THF(10ml)に溶解し、更にt-BuOK(3.3g、30mmol)を加えた後、室温下一晩撹拌した。氷水(40ml)を加えクエンチした後、有機層を分取し、水層をエーテルで抽出し、先に分取した有機層とあわせ、飽和NaCl水溶液で洗い、MgSO₄で乾燥させた。ヘキサンから再結晶させて、白色固体の11,12-ジメチレン-9,10-ジヒドロ-9,10-エタノアントラセン(化合物[a])を得た(収率94%、M.p.:156-157)。

【0069】化合物[a](5.00g、21mmol)と1,2,4,5-テトラブロモベンゼン(4.00g、10mmol)をトルエン300mlに溶解させ、窒素雰囲気下、n-BuLi(27mmol)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、一晩撹拌した後に水*



【0072】化合物[c](2.65g、5.00mmol)をクロロホルム10mlに溶解し、FeCl₃(無水)150mgと混合した後、クロロホルム3ml中の臭素0.62ml(12.0mmol)を30分間かけて撹拌しながら滴下添加した。24時間後、得られた溶液を飽和NaHCO₃水溶液と水とで洗浄し、過剰の臭素を除き、有機層は、硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を留去させた。白色の残渣をエタノールから再結晶すると、無色の結晶として化合物[d](1.96g、収率57%)を得た。合成化合物の同定はFAB-MSスペクトル測定により行った[FAB-MS:m/z 687(M⁺)]

【0073】化合物[d](1.96g、2.85mmol)、フェニルホウ酸(0.76g、6.27mmol)及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム180mgをトルエン40mlと2N炭酸カリウム水溶液20mlとの混合物中でスラリー化した。窒素雰囲気下で加熱還流しながら8時間撹拌した。冷却後、生成物をろ過し、沈殿物を水で洗浄し乾燥した。有機層を分離し、水層をクロロホルムで抽出した。合わせた有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥し、溶媒を減圧し生成物を得た。先にろ別した生成物と合わせてクロロホルムに溶解させ、アルミナのカラムにより副生成物を分離した後、クロロホルム/ヘキサンから再結晶させて白色結晶

*5mlを加えてクエンチし、更に30分撹拌後、氷水500mlを加えた。生成物をろ別した後、水50ml、エーテル20mlで洗浄し、更にクロロホルムから再結晶させて、無色固体の化合物[b](4.5g、収率84%)が得られた。¹H-NMR:σ3.46(s,8H)、4.80(s,4H)、6.80(m,8H)、6.88(s,2H)、7.36(m,8H)。

【0070】化合物[b](4.5g)を0.5g(10%)のPd/Hを含んだキシレン300mlに加え、48時間加熱還流した。その後、ろ過、濃縮、クロロホルム抽出を行った後、更にクロロホルムから再結晶させることで化合物[c](4.0g、収率90%)を得た。合成化合物の同定はFAB-MSスペクトル測定により行った[FAB-MS:m/z 529(M⁺)]。

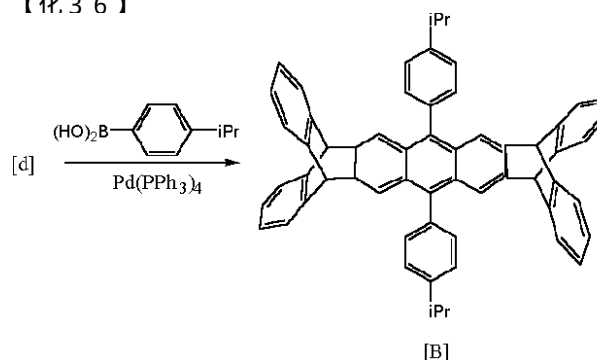
【0071】

【化35】(1-b)化合物[A]

[A](1.6g、収率82%)を得た。合成化合物の同定はFAB-MSスペクトル測定により行った[FAB-MS:m/z 681(M⁺)]。

【0074】(2)化合物[B]

【化36】



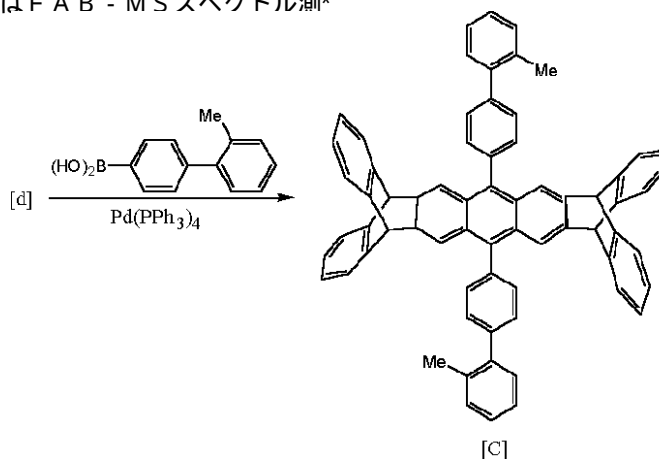
【0075】化合物[d](5.00g、7.27mmol)、4-イソプロピルフェニルホウ酸(2.62g、16.0mmol)及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム200mgをトルエン40mlと2N炭酸カリウム水溶液20mlとの混合物中でスラリー化した。窒素雰囲気下で加熱還流しながら8時間撹拌した。冷却後、生成物をろ過し、沈殿物を水で洗浄し乾燥した。有機層を分離し、水層をクロロホルムで抽出した。合わせた有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥し、

溶媒を減圧し生成物を得た。先にろ別した生成物と合わせてクロロホルムに溶解させ、アルミナのカラムにより副生成物を分離した後、クロロホルム/ヘキサンから再結晶させて白色結晶 [B] (4.29 g、収率 77%) を得た。合成化合物の同定は FAB-MS スペクトル測*

*定により行った [FAB-MS: m/z 765 (M^+)]。

【0076】(3) 化合物 [C]

【化 37】

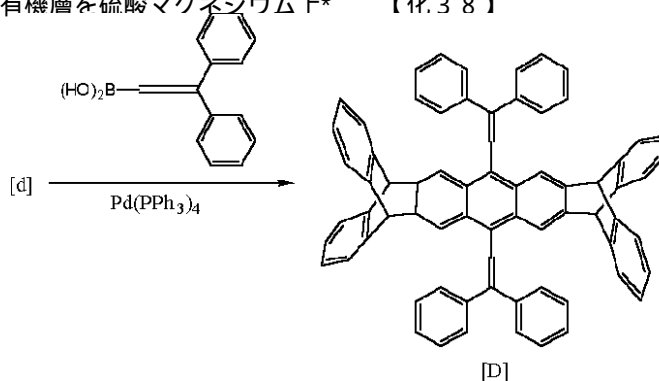


【0077】化合物 [d] (5.00 g、7.27 mmol)、4-(2-メチルフェニル)フェニルボウ酸 (3.39 g、16.0 mmol) 及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 200 mg をトルエン 40 ml と 2N 炭酸カリウム水溶液 20 ml との混合物中でスラリー化した。窒素雰囲気下で加熱還流しながら 8 時間撹拌した。冷却後、生成物をろ過し、沈殿物を水で洗浄し乾燥した。有機層を分離し、水層をクロロホルムで抽出した。合わせた有機層を硫酸マグネシウムト*

*で乾燥し、溶媒を減圧し生成物を得た。先にろ別した生成物と合わせてクロロホルムに溶解させ、アルミナのカラムにより副生成物を分離した後、クロロホルム/ヘキサンから再結晶させて白色結晶 [C] (3.95 g、収率 63%) を得た。合成化合物の同定は FAB-MS スペクトル測定により行った [FAB-MS: m/z 861 (M^+)]。

【0078】(4) 化合物 [D]

【化 38】

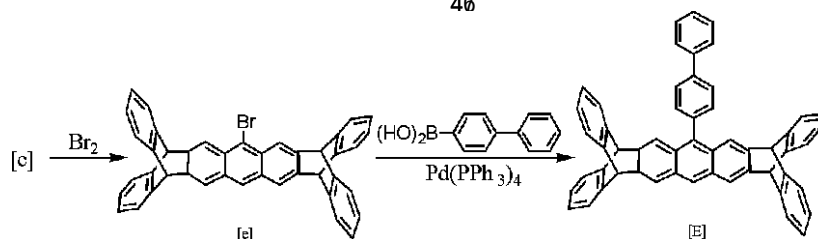


【0079】化合物 [d] (5.00 g、7.27 mmol)、1,1-ジフェニル-2-ジヒドロキシボロンエテン (3.60 g、16.0 mmol) 及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 200 mg をトルエン 40 ml と 2N 炭酸カリウム水溶液 20 ml との混合物中でスラリー化した。窒素雰囲気下で加熱還流しながら 20 時間撹拌した。冷却後、生成物をろ過し、沈殿物を水で洗浄し乾燥した。有機層を分離し、水層をクロロホルムで抽出した。合わせた有機層を硫酸マグネ

シウム上で乾燥し、溶媒を減圧し生成物を得た。先にろ別した生成物と合わせてクロロホルムに溶解させ、アルミナのカラムにより副生成物を分離した後、クロロホルム/ヘキサンから再結晶させて白色結晶 [D] (4.13 g、収率 64%) を得た。合成化合物の同定は FAB-MS スペクトル測定により行った [FAB-MS: m/z 885 (M^+)]。

【0080】(5) 化合物 [E]

【化 39】

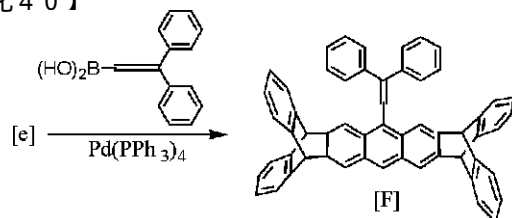


【0081】化合物[c] (5.30 g、10.0 mmol) を塩化メチレン 20 ml に溶解し、FeCl₃ (無水) 250 mg と混合した後、塩化メチレン 6 ml 中の臭素 0.8 ml (12.0 mmol) を 30 分間かけて撹拌しながら滴下添加した。24 時間後、得られた溶液を飽和 NaHCO₃ 水溶液と水とで洗浄し、過剰の臭素を除き、有機層は、硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を留去させた。白色の残渣をメタノールから再結晶すると、無色の結晶として化合物[e] (4.01 g、収率 66%) を得た。

【0082】化合物[e] (4.01 g、6.6 mmol)、ピフェニルボロン酸 (1.57 g、7.92 mmol) 及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 120 mg をトルエン 40 ml と 2 N 炭酸カリウム水溶液 20 ml との混合物中でスラリー化した。窒素雰囲気下で加熱還流しながら 8 時間撹拌した。冷却後、生成物をろ過し、沈殿物を水で洗浄し乾燥した。有機層を分離し、水層をクロロホルムで抽出した。合わせた有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥し、溶媒を減圧し生成物を得た。先にろ別した生成物と合わせてクロロホルムに溶解させ、アルミナのカラムにより副生成物を分離した後、クロロホルム/ヘキサンから再結晶させて白色結晶 [E] (3.60 g、収率 80%) を得た。合成化合物の同定は FAB-MS スペクトル測定により行った [FAB-MS: m/z 681 (M⁺)]。

【0083】(6) 化合物 [F]

【化 40】

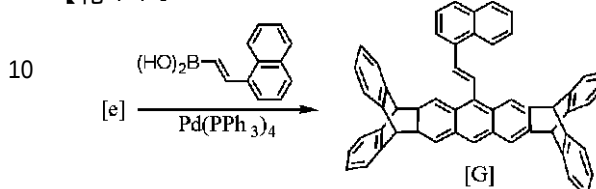


【0084】化合物[e] (5.00 g、7.27 mmol)、1,1-ジフェニル-2-ジヒドロキシボロンエテン (1.96 g、8.72 mmol) 及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 140 mg をトルエン 40 ml と 2 N 炭酸カリウム水溶液 20 ml との混合物中でスラリー化した。窒素雰囲気下で加熱還流しながら 20 時間撹拌した。冷却後、生成物をろ過し、沈殿物を水で洗浄し乾燥した。有機層を分離し、水層をクロロホルムで抽出した。合わせた有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥し、溶媒を減圧し生成物を得た。先にろ

別した生成物と合わせてクロロホルムに溶解させ、アルミナのカラムにより副生成物を分離した後、クロロホルム/ヘキサンから再結晶させて白色結晶 [F] (3.76 g、収率 73%) を得た。合成化合物の同定は FAB-MS スペクトル測定により行った [FAB-MS: m/z 707 (M⁺)]。

【0085】(7) 化合物 [G]

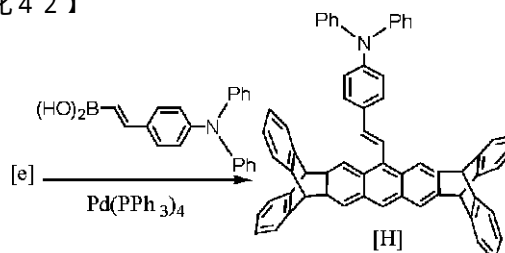
【化 41】



【0086】化合物[e] (5.00 g、7.27 mmol)、1-ナフチル-2-ジヒドロキシボロンエテン (1.73 g、8.72 mmol) 及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 150 mg をトルエン 40 ml と 2 N 炭酸カリウム水溶液 20 ml との混合物中でスラリー化した。窒素雰囲気下で加熱還流しながら 20 時間撹拌した。冷却後、生成物をろ過し、沈殿物を水で洗浄し乾燥した。有機層を分離し、水層をクロロホルムで抽出した。合わせた有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥し、溶媒を減圧し生成物を得た。先にろ別した生成物と合わせてクロロホルムに溶解させ、アルミナのカラムにより副生成物を分離した後、クロロホルム/ヘキサンから再結晶させて白色結晶 [G] (3.37 g、収率 68%) を得た。合成化合物の同定は FAB-MS スペクトル測定により行った [FAB-MS: m/z 679 (M⁺)]。

【0087】(8) 化合物 [H]

【化 42】

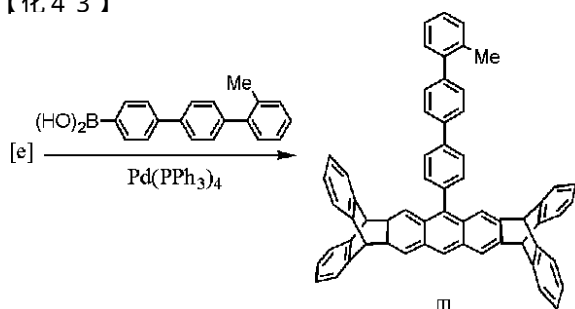


【0088】化合物[e] (5.00 g、7.27 mmol)、1-(4-ジフェニルアミノフェニル)-2-ジヒドロキシボロンエテン (2.75 g、8.72 mmol) 及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラ

ジウム150mgをトルエン40mlと2N炭酸カリウム水溶液20mlとの混合物中でスラリー化した。窒素雰囲気下で加熱還流しながら20時間撹拌した。冷却後、生成物をろ過し、沈殿物を水で洗浄し乾燥した。有機層を分離し、水層をクロロホルムで抽出した。合わせた有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥し、溶媒を減圧し生成物を得た。先にろ別した生成物と合わせてクロロホルムに溶解させ、アルミナのカラムにより副生成物を分離した後、クロロホルム/ヘキサンから再結晶させて白色結晶【H】(3.49g、収率57%)を得た。合成化合物の同定はFAB-MSスペクトル測定により行った[FAB-MS:m/z 798(M⁺)]。

【0089】(9)化合物【I】

【化43】



【0090】化合物【e】(5.00g、7.27mmol)、4-(2-メチルフェニル)ビフェニルボウ酸(2.51g、8.72mmol)及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム150mgをトルエン40mlと2N炭酸カリウム水溶液20mlとの混合物中でスラリー化した。窒素雰囲気下で加熱還流しながら20時間撹拌した。冷却後、生成物をろ過し、沈殿物を水で洗浄し乾燥した。有機層を分離し、水層をクロロホルムで抽出した。合わせた有機層を硫酸マグネシウム上で乾燥し、溶媒を減圧し生成物を得た。先にろ別した生成物と合わせてクロロホルムに溶解させ、アルミナのカラムにより副生成物を分離した後、クロロホルム/ヘキサンから再結晶させて白色結晶【I】(3.97g、収率67%)を得た。合成化合物の同定はFAB-MSスペクトル測定により行った[FAB-MS:m/z 771(M⁺)]。

【0091】実施例1

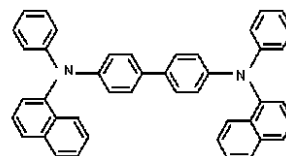
本実施例は上記表1に記載したペンティプティセン化合物のうち、P-1の化合物を発光材料として用い、ダブルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した例である。

【0092】まず、真空蒸着装置中に、100nmの厚さのITOからなる陽極が一表面に形成された30nm×30nmのガラス基板をセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2.0mm×2.0mm単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により10⁻⁴Pa以下の真空下で、下記構造式のα-NPD(α-ナフチルフェニルジアミン)を例えば50nmの厚さに正孔輸送層として成膜した。蒸着レートは0.50

2nm/秒とした。

【0093】

【化44】 α-NPD:



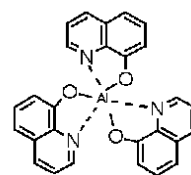
【0094】また、発光材料として上記表1に記載したペンティプティセン化合物(P-1)を正孔輸送層に接して蒸着した。P-1からなる発光層の膜厚も例えば30nmとし、蒸着レートは0.2nm/秒とした。

【0095】さらに、電子輸送材料として下記構造式のAlq₃(トリ(8-キノリノール)アルミニウム)を正孔輸送層に接して蒸着した。Alq₃からなるこの電子輸送層の膜厚も例えば50nmとし、蒸着レートは1nm/秒とした。

【0096】

【化45】

Alq₃:



【0097】陰極材料としてはMgとAgの積層膜を採用し、これも蒸着により、蒸着レートは1nm/秒として、例えば50nm(Mg膜)および150nm(Ag膜)の厚さに形成することで、有機電界発光素子を作製した。

【0098】このように作製した有機電界発光素子に、窒素雰囲気下でバイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は青色であり、分光測定を行った結果、430nmに発光ピークを有するスペクトルを得た。分光測定は、スペクトル輝度計(ミノルタ製)を用いて行った。電圧-輝度測定を行ったところ、8Vで2500cd/cm²の輝度が得られた。

【0099】この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1ヶ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度300cd/cm²で電圧値を一定に通電して連続発光させることで強制劣化させた際、輝度が半減するまで1300時間であった。

【0100】実施例2

本実施例は上記表2に記載したペンティプティセン化合物のうち、P'-7の化合物を発光材料として用い、ダブルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した例である。

【0101】まず、真空蒸着装置中に、100nmの厚さのITOからなる陽極が一表面に形成された30nm×30nmのガラス基板をセッティングした。蒸着マス

クとして、複数の $2.0\text{ mm} \times 2.0\text{ mm}$ 単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により 10^{-4} Pa 以下の真空下で、上記構造式の $\alpha\text{-NP D}$ を例えば 50 nm の厚さに正孔輸送層として成膜した。蒸着レートは 0.2 nm/秒 とした。

【0102】また、発光材料として上記表 2 に記載したペンティプティセン化合物 ($\text{P}'\text{-7}$) を正孔輸送層に接して蒸着した。 $\text{P}'\text{-7}$ からなる発光層の膜厚も例えば 30 nm とし、蒸着レートは 0.2 nm/秒 とした。

【0103】さらに、電子輸送材料として上記構造式の Alq_3 発光層に接して蒸着した。 Alq_3 の膜厚も例えば 50 nm とし、蒸着レートは 1 nm/秒 とした。

【0104】陰極材料としては Mg と Ag の積層膜を採用し、これも蒸着により、蒸着レートは 1 nm/秒 とし、例えば 50 nm (Mg 膜) および 150 (Ag 膜) の厚さに形成することで、有機電界発光素子を作製した。

【0105】このように作製した有機電界発光素子に、窒素雰囲気下でバイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は青色であり、実施例 1 と同様に分光測定を行った結果、 440 nm に発光ピークを有するスペクトルを得た。電圧 - 輝度測定を行ったところ、 8 V で 1600 cd/cm^2 の輝度が得られた。

【0106】この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に 1 ヶ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度 300 cd/cm^2 で電圧値を一定に通電して連続発光させることで強制劣化させた際、輝度が半減するまで 1000 時間であった。

【0107】実施例 3

本実施例は上記表 2 に記載したペンティプティセン化合物のうち、 $\text{P}'\text{-8}$ の化合物を発光材料として用い、ダブルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した例である。

【0108】まず、真空蒸着装置中に、 100 nm の厚さの ITO からなる陽極が一表面に形成された $30\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ のガラス基板をセッティングした。蒸着マスクとして、複数の $2.0\text{ mm} \times 2.0\text{ mm}$ 単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により 10^{-4} Pa 以下の真空下で、上記構造式の $\alpha\text{-NP D}$ を例えば 50 nm の厚さに正孔輸送層として成膜した。蒸着レートは 0.2 nm/秒 とした。

【0109】また、発光材料として上記表 2 に記載したペンティプティセン化合物 ($\text{P}'\text{-8}$) を正孔輸送層に接して蒸着した。 $\text{P}'\text{-8}$ からなる発光層の膜厚も例えば 30 nm とし、蒸着レートは 0.2 nm/秒 とした。

【0110】さらに、電子輸送材料として上記構造式の Alq_3 発光層に接して蒸着した。 Alq_3 の膜厚も例えば 50 nm とし、蒸着レートは 1 nm/秒 とした。

【0111】陰極材料としては Mg と Ag の積層膜を採用し、これも蒸着により、蒸着レートは 1 nm/秒 とし

て、例えば 50 nm (Mg 膜) および 150 (Ag 膜) の厚さに形成することで、有機電界発光素子を作製した。

【0112】このように作製した有機電界発光素子に、窒素雰囲気下でバイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は青色であり、実施例 1 と同様に分光測定を行った結果、 445 nm に発光ピークを有するスペクトルを得た。電圧 - 輝度測定を行ったところ、 8 V で 1700 cd/cm^2 の輝度が得られた。

【0113】この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に 1 ヶ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度 300 cd/cm^2 で電圧値を一定に通電して連続発光させることで強制劣化させた際、輝度が半減するまで 2000 時間であった。

【0114】実施例 4

本実施例は上記表 2 に記載のペンティプティセン化合物のうち、 $\text{P}'\text{-9}$ の化合物を発光材料として用い、ダブルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した例である。

【0115】まず、真空蒸着装置中に、 100 nm の厚さの ITO からなる陽極が一表面に形成された $30\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ のガラス基板をセッティングした。蒸着マスクとして、複数の $2.0\text{ mm} \times 2.0\text{ mm}$ 単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により 10^{-4} Pa 以下の真空下で、上記構造式の $\alpha\text{-NP D}$ を例えば 50 nm の厚さに正孔輸送層として成膜した。蒸着レートは 0.9 nm/秒 とした。

【0116】また、発光材料として上記表 2 に記載したペンティプティセン化合物 ($\text{P}'\text{-9}$) を正孔輸送層に接して蒸着した。 $\text{P}'\text{-9}$ からなる発光層の膜厚も例えば 30 nm とし、蒸着レートは 0.2 nm/秒 とした。

【0117】さらに、電子輸送材料として上記構造式の Alq_3 を発光層に接して蒸着した。 Alq_3 の膜厚も例えば 50 nm とし、蒸着レートは 1 nm/秒 とした。

【0118】陰極材料としては Mg と Ag の積層膜を採用し、これも蒸着により、蒸着レート 1 nm/秒 とし、例えば 50 nm (Mg 膜) および 150 (Ag 膜) の厚さに形成することで、有機電界発光素子を作製した。

【0119】このように作製した有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は青色であり、実施例 1 と同様に分光測定を行った結果、 440 nm に発光ピークを有するスペクトルを得た。また、電圧 - 輝度測定を行ったところ、 8 V で 2500 cd/cm^2 の輝度が得られた。

【0120】この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に 1 ヶ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度 300 cd/cm^2 で電圧値を一定に通電して連続発光させることで強制劣化させた際、輝度が半減するまで 2200 時間であった。

【0121】実施例 5

本実施例は上記表2に記載したペンティブティセン化合物のうち、P'-11の化合物を発光材料として用い、ダブルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した例である。

【0122】まず、真空蒸着装置中に、100nmの厚さのITOからなる陽極が一表面に形成された30nm×30nmのガラス基板をセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2.0mm×2.0mm単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により 10^{-4} Pa以下の真空下で、上記構造式の α -NPDを例えば50nm厚さに正孔輸送層として成膜した。蒸着レートは0.2nm/秒とした。

【0123】また、発光材料として上記表2に記載したペンティブティセン化合物(P'-11)を正孔輸送層に接して蒸着した。P'-11からなる発光層の膜厚も例えば30nmとし、蒸着レートは0.2nm/秒とした。

【0124】さらに、電子輸送材料として上記構造式のAlq₃を発光層に接して蒸着したAlq₃の膜厚も例えば50nmとし、蒸着レートは1nm/秒とした。

【0125】陰極材料としてはMgとAgの積層膜を採用し、これも蒸着により、蒸着レート1nm/秒として、例えば50nm(Mg膜)および150(Ag膜)の厚さに形成することで、有機電界発光素子を作製した。

【0126】このように作製した有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は青色であり、実施例1と同様に分光測定を行った結果、440nmに発光ピークを有するスペクトルを得た。また、電圧-輝度測定を行ったところ、8Vで1800cd/cm²の輝度が得られた。

【0127】この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1ヶ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度300cd/cm²で電圧値を一定に通電して連続発光させることで強制劣化させた際、輝度が半減するまで1200時間であった。

【0128】実施例6

本実施例は上記表2に記載したペンティブティセン化合物のうち、P'-13の化合物を発光材料として用い、ダブルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した例である。

【0129】まず、真空蒸着装置中に、100nmの厚さのITOからなる陽極が一表面に形成された30nm×30nmのガラス基板をセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2.0mm×2.0mm単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により 10^{-4} Pa以下の真空下で、上記構造式の α -NPDを例えば50nmの厚さに正孔輸送層として成膜した。蒸着レートは0.2nm/秒とした。

【0130】また、発光材料として上記表2に記載した*

*ペンティブティセン化合物(P'-23)を正孔輸送層に接して蒸着した。P'-23からなる発光層の膜厚も例えば30nmとし、蒸着レートは0.2nm/秒とした。

【0131】さらに、電子輸送材料として上記構造式のAlq₃を発光層に接して蒸着した。Alq₃の膜厚も例えば50nmとし、蒸着レートは1nm/秒とした。

【0132】陰極材料としてはMgとAgの積層膜を採用し、これも蒸着により、蒸着レート1nm/秒として、例えば50nm(Mg膜)および150(Ag膜)の厚さに形成することで、有機電界発光素子を作製した。

【0133】このように作製した有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は青色であり、実施例1と同様に分光測定を行った結果、440nmに発光ピークを有するスペクトルを得た。また、電圧-輝度測定を行ったところ、8Vで1200cd/cm²の輝度が得られた。

【0134】この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1ヶ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度300cd/cm²で電圧値を一定に通電して連続発光させることで強制劣化させた際、輝度が半減するまで1000時間であった。

【発明の作用効果】本発明のペンティブティセン化合物は、熱的安定性に優れており、良好な発光効率を与え、極めて結晶化し難く、均一性のあるアモルファス性薄膜を形成することができる。また、本発明の化合物は、本発明の合成中間体を経て一般的かつ高効率な方法で製造することができる。さらに、有機電界発光素子の構成材料として、本発明のペンティブティセン化合物を用いれば、カラーディスプレイ等のフルカラー化と共に、素子の長寿命化を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に基づく有機電界発光素子の要部概略断面図である。

【図2】同、他の有機電界発光素子の要部概略断面図である。

【図3】同、他の有機電界発光素子の要部概略断面図である。

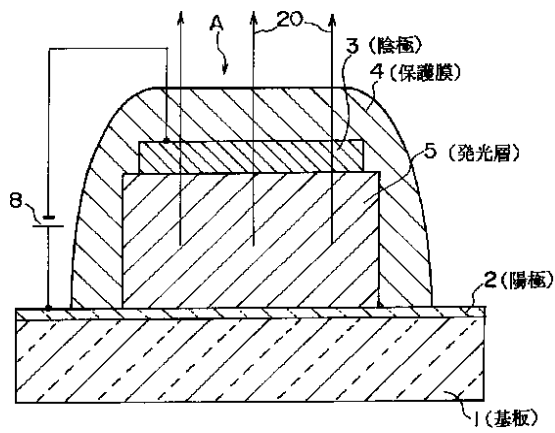
【図4】同、更に他の有機電界発光素子の概略断面図である。

【図5】同、有機電界発光素子を用いたフルカラーの平面ディスプレイの構成図である。

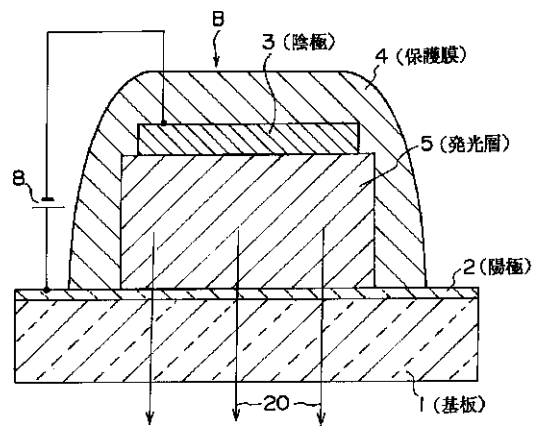
【符号の説明】

1...基板、2...透明電極(陽極)、3...陰極、4...保護膜、5、5a、5b...有機層、6...正孔輸送層、7...電子輸送層、8...電源、10...正孔輸送層、11...発光層、12...電子輸送層、14...輝度信号回路、15...制御回路、20...発光光、A、B、C、D...有機電界発光素子

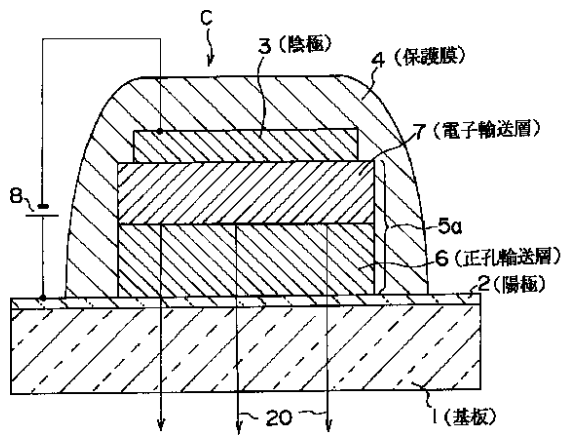
【図 1】



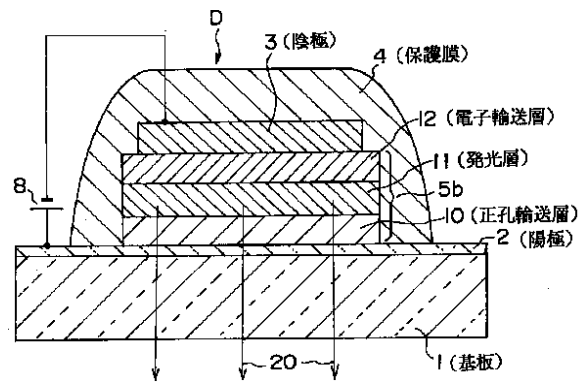
【図 2】



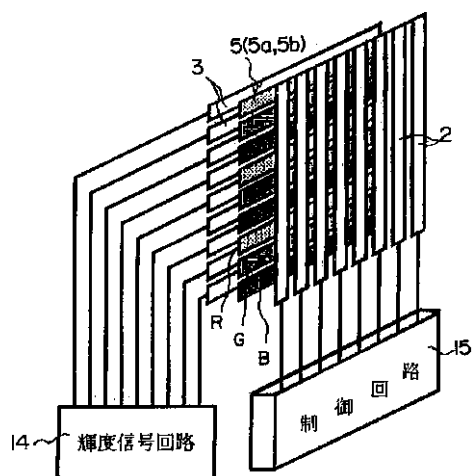
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
C 0 9 K 11/06	6 2 0	C 0 9 K 11/06	6 2 0
	6 4 0		6 4 0
	6 5 5		6 5 5
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	B
			D
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

F タ-ム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB11 CA01 CB01
DA01 DB03 EB00
4H006 AA01 AA02 AA03 AB78 AC22
BA25 BA48 BB11 BC10 BC19
BE12
4H039 CA41 CD20

专利名称(译)	Pentipentisen化合物及其制备方法，其合成中间体和使用该戊烯化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2003026617A	公开(公告)日	2003-01-29
申请号	JP2001213602	申请日	2001-07-13
[标]申请(专利权)人(译)	索尼公司		
申请(专利权)人(译)	索尼公司		
[标]发明人	柴沼 徹朗 田村 眞一郎		
发明人	柴沼 徹朗 田村 眞一郎		
IPC分类号	H01L51/50 C07B61/00 C07C1/32 C07C13/64 C07C211/54 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C07C13/64 C07C1/32 C07C211/54 C09K11/06.610 C09K11/06.615 C09K11/06.620 C09K11/06.640 C09K11/06.655 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C07B61/00.300		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 4H006/AA01 4H006/AA02 4H006/AA03 4H006/AB78 4H006/AC22 4H006/BA25 4H006/BA48 4H006/BB11 4H006/BC10 4H006/BC19 4H006/BE12 4H039/CA41 4H039/CD20 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD77 3K107/DD78		
代理人(译)	逢坂浩司		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：为了提供适合作为显示强发光的蓝色有机发光材料的化合物，高效地制备该化合物的方法，其合成中间体以及使用五茂茂化合物的有机电致发光器件。由以下通式(1)表示的戊烯茂化合物：[化学1]
[然而，在通式(1)中，A1和B1可以彼此相同或不同。]

