

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-137240

(P2004-137240A)

(43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 15/62

C07C 1/32

C07C 17/14

C07C 22/04

C07F 9/40

F I

C07C 15/62

C07C 1/32

C07C 17/14

C07C 22/04

C07F 9/40

Z

テーマコード (参考)

3K007

4H006

4H050

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-305921 (P2002-305921)

(22) 出願日 平成14年10月21日 (2002.10.21)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100082692

弁理士 蔵合 正博

(74) 代理人 100081514

弁理士 酒井 一

(72) 発明者 橋本 充

大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB06 AB11 DB03

4H006 AA01 AA02 AA03 AB84 AB91

AC25 AC30 EA22

4H050 AA01 AA02 AA03 AB84 WA13

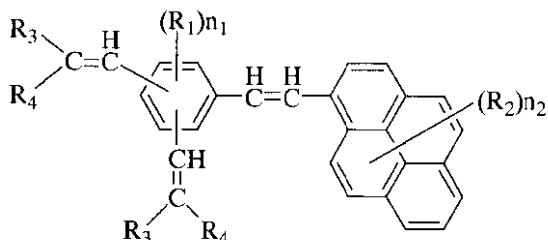
WA24 WA26

(54) 【発明の名称】 芳香族メチリデン化合物、それを製造するための化合物、それらの製造方法、及び有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 有機電界発光素子における発光材料として有用な、芳香族メチリデン化合物、その原料、その製造方法及びそれを用いた有機電界発光素子の提供。

【解決手段】 式(1)の化合物、ならびに該化合物を用いた有機電界発光素子。



(1)

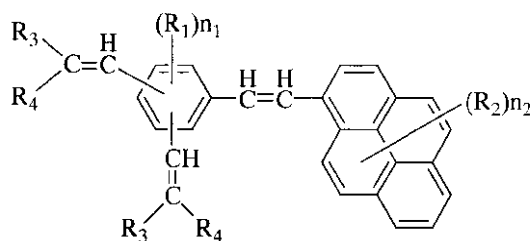
[R₁ 及び R₂ は非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、またはニトロ基。n₁ は0～3。n₂ は0～9。R₃ 及び R₄ はH、非置換または置換アルキル基、非置換または置換シクロアルキル基、非置換または置換芳香族基、非置換または置換芳香族複素環基を表すか、または、R₃ および R₄ は共同で、非

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される化合物。

【化 1】



(1)

10

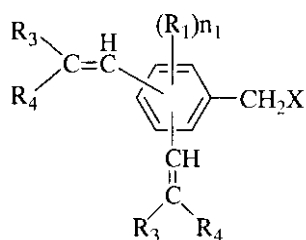
〔但し、上記式中 R_1 及び R_2 は、非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、またはニトロ基を表す。 n_1 は 0、1、2 または 3 の整数を表し、 n_2 は 0、または 1 ないし 9 の整数を表す。 R_1 及び R_2 のそれぞれは、複数存在する場合は、それぞれ複数の同一置換基からなるか、または複数の異なる置換基からなる。また R_3 及び R_4 は同一または異なる基であって、水素（但し R_3 および R_4 が同時に水素である場合を除く）、非置換または置換アルキル基（但し R_3 および R_4 が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換または置換シクロアルキル基（但し R_3 および R_4 が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換または置換芳香族基、非置換または置換芳香族複素環基を表すか、または、 R_3 および R_4 は共同で、非置換または置換芳香族環の縮合した、あるいは非置換または置換芳香族複素環の縮合した環である。

20

【請求項 2】

下記一般式（２）で表される、請求項 1 の化合物を製造するための中間体化合物。

【化 2】



(2)

30

〔但し、上記式中 R_1 は、非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、またはニトロ基を表し、 n_1 は 0、1、2 または 3 の整数を表す。 n_1 が 2 以上の整数のとき、 R_1 は、複数の同一置換基からなるか、または複数の異なる置換基からなる。 R_3 及び R_4 は同一または異なる基であって、水素（但し R_3 および R_4 が同時に水素である場合を除く）、非置換または置換アルキル基（但し R_3 および R_4 が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換または置換シクロアルキル基（但し R_3 および R_4 が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換または置換芳香族基、非置換または置換芳香族複素環基を表すか、または、 R_3 および R_4 は共同で、非置換または置換芳香族環の縮合した、あるいは非置換または置換芳香族複素環の縮合した環である。また X はハロゲンを表す。〕

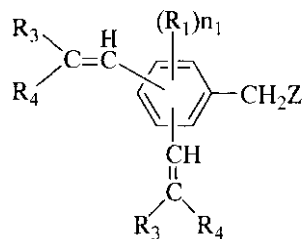
40

【請求項 3】

下記一般式（３）で表される、請求項 1 の化合物を製造するための中間体化合物。

50

【化 3】



(3)

10

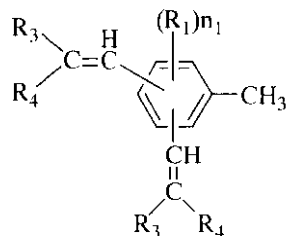
[但し、上記式中 R_1 は、非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、またはニトロ基を表し、 n_1 は 0、1、2 または 3 の整数を表す。 n_1 が 2 以上の整数のとき、 R_1 は、複数の同一置換基からなるか、または複数の異なる置換基からなる。 R_3 及び R_4 は同一または異なる基であって、水素（但し R_3 および R_4 が同時に水素である場合を除く）、非置換または置換アルキル基（但し R_3 および R_4 が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換または置換シクロアルキル基（但し R_3 および R_4 が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換または置換芳香族基、非置換または置換芳香族複素環基を表すか、または、 R_3 および R_4 は共同で、非置換または置換芳香族環の縮合した、あるいは非置換または置換芳香族複素環の縮合した環である。また Z は、 $-PO(OR)_2$ または $-PA_3^+$ 若しくは $-PA_3^+$ と塩基との塩を表し、 R は非置換または置換アルキル基を表し、 A は非置換または置換アリール基を表す。]

20

【請求項 4】

下記一般式（4-1）で表される化合物をハロゲン化することを特徴とする、請求項 2 記載化合物の製造方法。

【化 4】



(4-1)

30

[但し、上記式中 R_1 は、非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、またはニトロ基を表し、 n_1 は 0、1、2 または 3 の整数を表す。 n_1 が 2 以上の整数のとき、 R_1 は、複数の同一置換基からなるか、または複数の異なる置換基からなる。 R_3 及び R_4 は同一または異なる基であって、水素（但し R_3 および R_4 が同時に水素である場合を除く）、非置換または置換アルキル基（但し R_3 および R_4 が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換または置換シクロアルキル基（但し R_3 および R_4 が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換または置換芳香族基、非置換または置換芳香族複素環基を表すか、または、 R_3 および R_4 は共同で、非置換または置換芳香族環の縮合した、あるいは非置換または置換芳香族複素環の縮合した環である。]

40

【請求項 5】

前記一般式（2）で表される化合物と、下記一般式（5-1）または下記一般式（5-2）で表される化合物とを反応させることを特徴とする、請求項 3 記載化合物の製造方法。

50

【化 5】



(5-1)

[但し、上記式中 R は非置換または置換アルキル基を表す。]

【化 6】

10



(5-2)

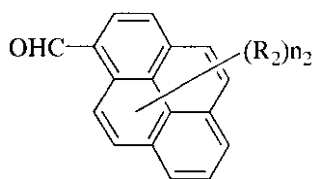
[但し、上記式中 A は非置換または置換アリール基を表す。]

【請求項 6】

下記一般式（6-1）で表される化合物と、前記一般式（3）で表される化合物とを反応させることを特徴とする、請求項 1 記載化合物の製造方法。

【化 7】

20



(6-1)

[但し、上記式中 R_2 は、非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、またはニトロ基を表す。 n_2 は 0、または 1 ないし 9 の整数を表す。 n_2 が 2 以上の整数のとき、 R_2 は、それぞれ複数の同一置換基からなるか、または複数の異なる置換基からなる。]

30

【請求項 7】

請求項 1 記載の化合物を含む層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真感光体における機能材料として、有機電界発光素子における電荷輸送材料や発光材料等の機能材料として、あるいはその他各種の有機半導体素子に用いられる機能材料として有用な、芳香族メチリデン化合物、それを製造するための芳香族メチル化合物、芳香族ハロメチル化合物、芳香族メチルリン化合物、それらの製造方法、及び芳香族メチリデ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。

40

【0002】

【従来の技術】

物質の電界発光現象を利用する電界発光素子は、液晶素子に比べて自己発光型であるために視認性が高く、ディスプレイなどに用いる場合に鮮明な表示が可能である。また完全固体素子であるために、耐衝撃性に優れる等の特徴を有しており、今後、薄型ディスプレイ、液晶ディスプレイのバックライト、あるいは平面光源などに広く用いられることが期待されている。

【0003】

50

現在、実用化されている電界発光素子として硫化亜鉛等の無機材料を用いた分散型電界発光素子があるが、この分散型電界発光素子は、その駆動に比較的高い交流電圧を必要とすることから駆動回路が複雑になったり、また輝度が低いなどの問題がありあまり広く実用に供されていないのが実状である。

【0004】

一方、有機材料を用いる有機電界発光素子は、1987年にC. W. Tangらによって、電子輸送性の有機蛍光材料と、正孔輸送性の有機材料を積層して、電子と正孔の両キャリアを、蛍光材料層中に注入して発光させる積層構成の素子が提案され、一躍脚光を浴びるところとなった。(非特許文献1及び特許文献1)。この素子では、10V以下の駆動電圧で1000cd/m²以上の発光が得られたとされており、その後この提案を発端として、周辺の活発な研究が行われるようになっていく。現在では様々な材料や素子構成等が提案され、実用化に向けた研究開発が活発に行われている。そのいくつかの具体例を示せば、特許文献2あるいは特許文献3に記載の芳香族ジメチリデン化合物を用いる素子、特許文献4に記載のビフェニル誘導体を用いる素子、特許文献5あるいは特許文献6に記載のキノキサリン誘導体を用いる素子、特許文献7に記載のメチリデン化合物を用いる素子などを挙げることができる。

10

【0005】

その一方で、これまでに提案された材料を用いる有機電界発光素子には、まだ様々な問題・課題があることも事実である。いくつかの例を挙げれば、駆動状態、非駆動状態にかかわらず、保存することだけで素子の機能が劣化して発光輝度が低下したり、駆動時や非駆動時にダークスポットと呼ばれる発光しない領域が発生・成長したりする劣化が起こり、最終的には素子が短絡して破壊が起こったりする現象を挙げることができる。このような現象は、そこで用いられている材料の本質的な問題が大きいと言え、現状では実用的に寿命が充分であるとは言い難い。そのため、素子の実用に当たっては比較的短い寿命で対応可能なデバイスに限定せざるを得ない状況と言える。さらに、素子のカラー化を考えると、現状ではそれに対応できる方式や材料が充分には用意されていない。いずれにしても、これらの問題・課題を解決し、有機電界発光素子の広範な実用化を目指すには、そこで用いられる新たな高性能な発光材料、電荷輸送材料等の新しい材料の開発が待望されている。

20

【0006】

30

【特許文献1】

特開昭63-264692号公報

【特許文献2】

特開平2-247278号公報

【特許文献3】

特開平3-231970号公報

【特許文献4】

特開平7-109450号公報

【特許文献5】

特開平7-197021号公報

40

【特許文献6】

特開平7-53954号公報

【特許文献7】

特開平11-317290号公報

【特許文献8】

特開平3-296595号公報

【非特許文献1】

C. W. Tang and S. A. VAN Slyke, Appl. Phys. Lett., vol. 51, pp. 913~915 (1987)

【0007】

50

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような有機電界発光素子の実状に鑑みなされたもので、低電圧で高輝度な発光、耐久性に優れた有機電界発光素子を実現させるため、特に発光材料として有用な芳香族メチリデン化合物、それを製造するのに有用な芳香族ハロメチル化合物、芳香族メチルリン化合物、それらの製造方法、及び上記の芳香族メチリデ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。これにより、高輝度発光で高耐久な有機電界発光素子の実現に寄与しようとするものである。

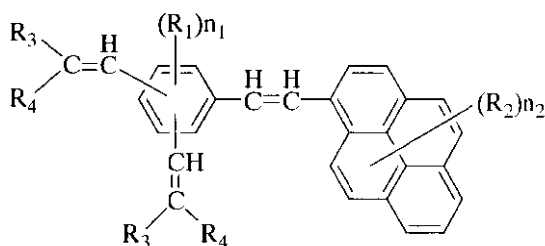
【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記一般式（1）で表される化合物が提供される。

10

【化8】



(1)

20

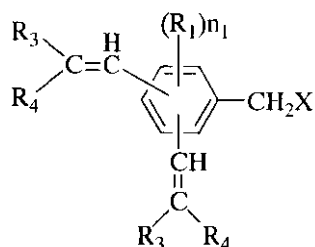
〔但し、上記式中 R_1 及び R_2 は、非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、またはニトロ基を表す。 n_1 は0、1、2または3の整数を表し、 n_2 は0、または1ないし9の整数を表す。 R_1 及び R_2 のそれぞれは、複数存在する場合は、それぞれ複数の同一置換基からなるか、または複数の異なる置換基からなる。また R_3 及び R_4 は同一または異なる基であって、水素（但し R_3 および R_4 が同時に水素である場合を除く）、非置換または置換アルキル基（但し R_3 および R_4 が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換または置換シクロアルキル基（但し R_3 および R_4 が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換または置換芳香族基、非置換または置換芳香族複素環基を表すか、または、 R_3 および R_4 は共同で、非置換または置換芳香族環の縮合した、あるいは非置換または置換芳香族複素環の縮合した環である。〕

30

【0009】

また、本発明によれば、下記一般式（2）で表される、前記式（1）の化合物を製造するための中間体化合物が提供される。

【化9】



(2)

40

〔但し、上記式中 R_1 は、非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、またはニトロ基を表し、 n_1 は0、1、2または3の整数を表す。 n_1 が2以上の整数のとき、 R_1 は、複数の同一置換基からなるか、または複数の異なる置換基からなる。 R_3 及び R_4 は同一または異なる基であって、水素（但し R_3 およ

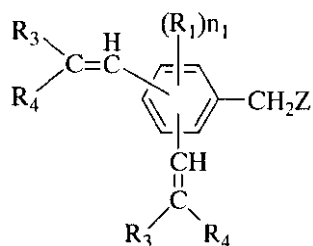
50

び R_4 が同時に水素である場合を除く)、非置換または置換アルキル基(但し R_3 および R_4 が同時にアルキル基である場合を除く)、非置換または置換シクロアルキル基(但し R_3 および R_4 が同時にシクロアルキル基である場合を除く)、非置換または置換芳香族基、非置換または置換芳香族複素環基を表すか、または、 R_3 および R_4 は共同で、非置換または置換芳香族環の縮合した、あるいは非置換または置換芳香族複素環の縮合した環である。また X はハロゲンを表す。]

【0010】

さらに、本発明によれば、下記一般式(3)で表される、前記式(1)の化合物を製造するための中間体化合物が提供される。

【化10】



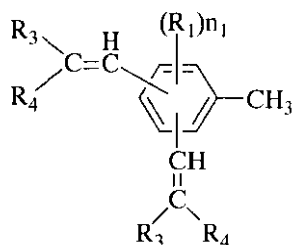
(3)

[但し、上記式中 R_1 は、非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、またはニトロ基を表し、 n_1 は0、1、2または3の整数を表す。 n_1 が2以上の整数のとき、 R_1 は、複数の同一置換基からなるか、または複数の異なる置換基からなる。 R_3 及び R_4 は同一または異なる基であって、水素(但し R_3 および R_4 が同時に水素である場合を除く)、非置換または置換アルキル基(但し R_3 および R_4 が同時にアルキル基である場合を除く)、非置換または置換シクロアルキル基(但し R_3 および R_4 が同時にシクロアルキル基である場合を除く)、非置換または置換芳香族基、非置換または置換芳香族複素環基を表すか、または、 R_3 および R_4 は共同で、非置換または置換芳香族環の縮合した、あるいは非置換または置換芳香族複素環の縮合した環である。また Z は、 $-PO(OR)_2$ または $-PA_3^+$ 若しくは $-PA_3^+$ と塩基との塩を表し、 R は非置換または置換アルキル基を表し、 A は非置換または置換アリール基を表す。]

【0011】

さらに、本発明によれば、下記一般式(4-1)で表される化合物をハロゲン化することの特徴とする、前記一般式(2)で表される化合物の製造方法が提供される。

【化11】



(4-1)

[但し、上記式中 R_1 は、非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、またはニトロ基を表し、 n_1 は0、1、2または3の整数を表す。 n_1 が2以上の整数のとき、 R_1 は、複数の同一置換基からなるか、または複数の異なる置換基からなる。 R_3 及び R_4 は同一または異なる基であって、水素(但し R_3 およ

10

20

30

40

50

び R_4 が同時に水素である場合を除く)、非置換または置換アルキル基(但し R_3 および R_4 が同時にアルキル基である場合を除く)、非置換または置換シクロアルキル基(但し R_3 および R_4 が同時にシクロアルキル基である場合を除く)、非置換または置換芳香族基、非置換または置換芳香族複素環基を表すか、または、 R_3 および R_4 は共同で、非置換または置換芳香族環の縮合した、あるいは非置換または置換芳香族複素環の縮合した環である。]

【0012】

さらに、本発明によれば、前記一般式(2)で表される化合物と、下記一般式(5-1)又は下記一般式(5-2)で表される化合物とを反応させることを特徴とする、前記一般式(3)で表される化合物の製造方法が提供される。

10

【化12】



(5-1)

[但し、上記式中 R は非置換または置換アルキル基を表す。]

【化13】



20

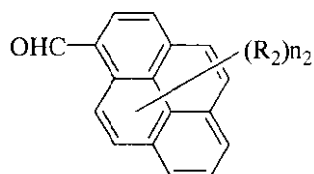
(5-2)

[但し、上記式中 A は非置換または置換アリール基を表す。]

【0013】

さらに、本発明によれば、下記一般式(6-1)で表される化合物と、前記一般式(3)で表される化合物とを反応させることを特徴とする、前記一般式(1)で表される化合物の製造方法が提供される。

【化14】



30

(6-1)

[但し、上記式中 R_2 は、非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、またはニトロ基を表す。 n_2 は0、または1ないし9の整数を表す。 n_2 が2以上の整数のとき、 R_2 は、それぞれ複数の同一置換基からなるか、または複数の異なる置換基からなる。]

40

【0014】

さらに、本発明によれば一般式(1)で表される化合物を含む層を有することを特徴とする有機電界発光素子が提供される。

【0015】

本発明による、一般式(1)で表される化合物は有機電界発光素子の構成材料として有用であり、特に発光材として優れたものである。本発明により提供されるそれら化合物、ならびにその製造方法は、高輝度発光で高耐久な有機電界発光素子の実現に大きく貢献するものである。

【0016】

50

【発明の実施の形態】

本発明の第一の化合物は、一般式（１）で表わされる化合物である。

【００１７】

一般式（１）中、 R_1 及び R_2 は、非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、またはニトロ基を表す。ここで、前記非置換または置換アルキル基としては、炭素数 1～12 のものを挙げることができる。前記非置換または置換アルコキシ基としては、炭素数 1～12 のものを挙げることができる。前記ハロゲン基としては、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 及び $-I$ 等を挙げることができる。

【００１８】

また、一般式（１）中、 n_1 は 0、1、2 または 3 の整数、 n_2 は 0 または、1 ないし 9 の整数である。 R_1 及び R_2 のそれぞれは、複数存在する場合は、それぞれ複数の同一置換基からなるか、または複数の異なる置換基からなる。

【００１９】

さらに、一般式（１）中、 R_3 および R_4 は、（i）同一または異なる基であって、水素（但し R_3 および R_4 が同時に水素である場合を除く）、非置換または置換アルキル基（但し R_3 および R_4 が同時にアルキル基である場合を除く）、非置換または置換シクロアルキル基（但し R_3 および R_4 が同時にシクロアルキル基である場合を除く）、非置換または置換芳香族基、非置換または置換芳香族複素環基を表すか、または、（ii）共同で、非置換または置換芳香族環の縮合した、あるいは非置換または置換芳香族複素環の縮合した環である。（i）の場合、 R_3 および R_4 の少なくとも一方が、非置換または置換芳香族基、または非置換または置換芳香族複素環基であることが好ましい。前記非置換または置換アルキル基としては、炭素数 1～12 のものが好ましく、前記非置換または置換シクロアルキル基としては、炭素数 3～8 のものが好ましい。前記非置換または置換芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、ピレニル基等、並びにこれらが一つ以上のメチル基、 t -ブチル基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子、フェニル基、メトキシ基、ニトロ基、ベンジル基、シクロヘキシル基、シアノ基等で置換されたものを挙げることができ、前記非置換または置換芳香族複素環基としては、チエニル基、ピリジル基、キノリル基等を挙げることができる。また、（ii）の場合、 R_3 及び R_4 が共同で形成しうる縮合環としては、ジベンゾシクロヘプテニリデン基、ジベンゾシクロヘプタニリデン基等が挙げられる。

【００２０】

本発明の一般式（１）で表される化合物は、一般式（３）で表されるメチルリン化合物と一般式（６－１）で表されるアルデヒド化合物との反応等により容易に合成できるものである。

【００２１】

一般式（３）において Z は、 $-PO(OR)_2$ または $-PA_3^+$ 若しくは $-PA_3^+$ と塩基との塩を表し、 R は非置換または置換アルキル基であり、好ましくは炭素数 1～4 の非置換または置換アルキル基である。また A は非置換または置換アリール基を表わし、好ましくはフェニル基、トリル基またはナフチル基を表す。 Z が $-PA_3^+$ と塩基との塩である場合、当該塩基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子のイオンを挙げることができる。

【００２２】

上記の反応は、アルデヒドと活性メチレンとの反応であり、通常、有機溶媒中で塩基を用いて行われる。反応溶媒としては水あるいはメタノール、エタノール、ブタノール、アミルアルコール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロルベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、ジクロルメタン、ジクロルエタン等のハロゲン化炭化水素、ピリジン、キノリン等の複素環式芳香族炭化水素、その他 N ， N -ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒が挙げられ、通常一般の有機溶媒はすべて使用可能である。また反応に際して用いられる塩基としては炭酸カリウム、炭酸ナ

トリウム、水酸化カリウムあるいは水酸化ナトリウムなどの無機塩基、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジンあるいはヘキサメチレンテトラミン等の有機塩基、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムブトキシド等のアルコール類のアルカリ金属塩、その他ナトリウムアミド等が挙げられる。用いる塩基の量としては、触媒量から化学当量以上まで、必要に応じ用いることが出来る。

【0023】

反応の温度としては、約 -10°C ないし約 150°C で行なうことができるが、通常約 0°C ないし約 80°C で行うことが好ましい。反応時間としては、一般に反応温度との関係で左右され、通常30分ないし100時間程度であるが、各原料の組み合わせにより、適宜選択されるべきである。

10

【0024】

反応終了後、反応混合物から目的物を得るには、濃縮や貧溶媒による希釈などにより粗精品を取り出し、好ましくは水洗などによって無機分を取り除いてから、カラムクロマトグラフィーや再結晶、あるいは昇華精製などの一般的な精製方法によって純粋な目的物を得ることが出来る。

【0025】

つぎに、本発明の第二の化合物は、一般式(2)で表わされる化合物である。

【0026】

一般式(2)中、 R_1 は、非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、またはニトロ基を表す。ここで、前記非置換または置換アルキル基としては、炭素数1~12のものを挙げることができる。前記非置換または置換アルコキシ基としては、炭素数1~12のものを挙げることができる。前記ハロゲン基としては、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 及び $-I$ 等を挙げることができる。また、 R^3 及び R^4 の具体例としては、前記式(1)で表わされる化合物において挙げたものと同様のものを挙げることができる。

20

【0027】

さらに、一般式(2)中、 n_1 は0、1、2または3の整数である。 n_1 が2以上の整数のとき、 R_1 は、複数の同一置換基からなるか、または複数の異なる置換基からなる。またXは、塩素、臭素及びヨウ素を表す。

【0028】

本発明の一般式(2)で表される化合物は、前記一般式(4-1)で表される化合物等より、次に述べる方法等によって製造することができる。すなわち、前記一般式(4-1)で表される化合物に、四塩化炭素、二硫化炭素等の有機溶剤中、ハロゲン種を含む化合物を、光照射下及び／又は過酸化ベンゾイル、あるいはアゾビスイソブチロニトリル等のラジカル発生剤と共に、 30°C ないし 100°C 程度で30分ないし10時間程作用せしめることにより容易に製造することができる。ハロゲン種を含む化合物としては、臭素原子を含む化合物が好ましく、臭素あるいはN-ブロモスクシンイミド等を用いることができる。

30

【0029】

さらに、本発明の第三の化合物は、一般式(3)で表わされる化合物である。

40

【0030】

一般式(3)中、 R_1 は、非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、またはニトロ基を表す。ここで、前記非置換または置換アルキル基としては、炭素数1~12のものを挙げることができる。前記非置換または置換アルコキシ基としては、炭素数1~12のものを挙げることができる。前記ハロゲン基としては、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 及び $-I$ 等を挙げることができる。また、 R^3 及び R^4 の具体例としては、前記式(1)で表わされる化合物において挙げたものと同様のものを挙げることができる。

【0031】

一般式(3)中、 n_1 は0、1、2または3の整数である。 n_1 が2以上の整数のとき、

50

R_1 は、複数の同一置換基からなるか、または複数の異なる置換基からなる。

【0032】

さらに、一般式(3)中、Zは、 $-PO(OR)_2$ または $-PA_3^+$ 若しくは $-PA_3^+$ と塩基との塩を表し、Rは非置換または置換アルキル基であり、好ましくは炭素数1～4の非置換または置換アルキル基である。またAは非置換または置換アリール基を表わし、好ましくはフェニル基、トリル基またはナフチル基を表わす。また、Zが $-PA_3^+$ と塩基との塩である場合、当該塩基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子のイオンを挙げることができる。

【0033】

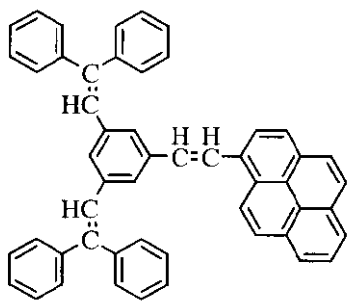
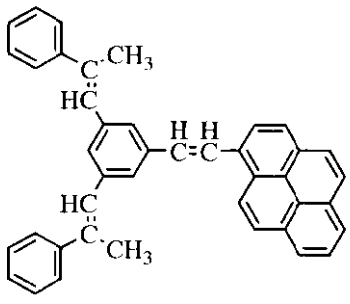
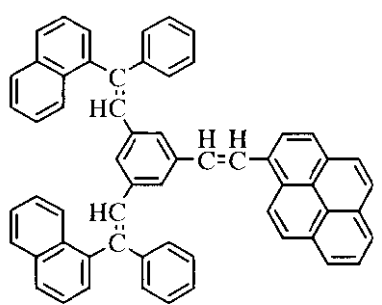
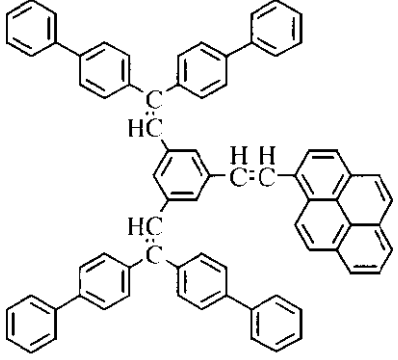
本発明の一般式(3)で表される化合物は、前記一般式(2)で表される化合物等に、亜リン酸トリエステルを50℃ないし150℃程度で10分ないし10時間程度作用させることや、トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィン化合物を作用させることにより製造することができる。

【0034】

次に、本発明の一般式(1)で表される化合物の具体例を表1に、一般式(2)で表される化合物の具体例を表2に、一般式(3)で表される化合物の具体例を表(3)に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】

【表1】

化合物番号	化学構造式
1-1	
1-2	
1-3	
1-4	

10

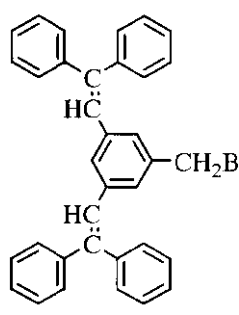
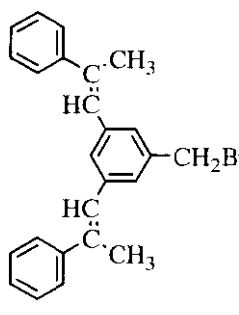
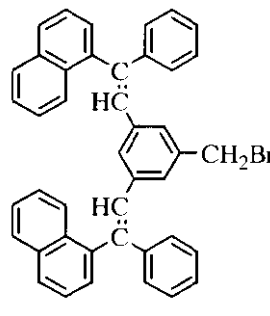
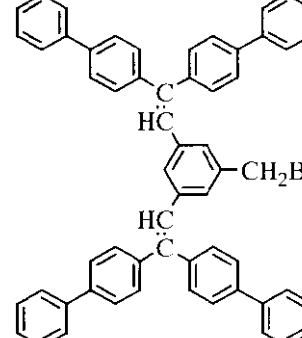
20

30

40

【 0 0 3 6 】

【 表 2 】

化合物番号	化学構造式
2-1	
2-2	
2-3	
2-4	

10

20

30

40

【 0 0 3 7 】

【 表 3 】

化合物番号	化学構造式
3-1	
3-2	
3-3	
3-4	

10

20

30

40

【0038】

本発明の有機電界発光素子は、一般式（1）で表される化合物を含む層を有する。本発明の有機電界発光素子の構成は、各種の態様をとりうるが、基本的には、一对の電極（陽極と陰極）と、その間に挟持された、一般式（1）で表わされる化合物を含む発光層を備えることができる。さらに、必要に応じて正孔輸送層や電子輸送層を備えることも出来る。これらの層を備えることにより素子の発光特性をさらに向上させることができることが多い。また、本発明の有機電界発光素子は、各層を支持する基板を含むことが好ましい。

50

【0039】

本発明の有機電界発光素子としては、具体的には、(1)図1に示した陽極／発光層／陰極を備える構成の素子、(2)図2に示した陽極／正孔輸送層／発光層／陰極を備える構成の素子、(3)図3に示した陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極を備える構成の素子、(4)図4に示した陽極／発光層／電子輸送層／陰極を備える構成の素子等を挙げることができる。

【0040】

基板には特に制限はなく、例えばガラス、透明なプラスチック、あるいは石英などが挙げられる。これらは適宜素子構成上の必要性によってその材質が選択され、またその厚みや形状が決定される。

【0041】

陽極としては、仕事関数の比較的大きい金属、合金、電気伝導性物質又はそれらの混合物等を用いることができる。このような電極の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料を挙げることができる。陽極は、蒸着、スパッタリングなどの方法により、一般に薄膜として形成することができる。電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は、その材質にもよるが通常は10nmないし500nm程度であり、好ましい範囲としては、通常20nmないし300nmの範囲で選択することができる。

【0042】

陰極としては、比較的工作関数の小さい金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を用いることができる。このような電極の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、Al/AlO₂、インジウムなどを挙げることが出来る。陰極も陽極と同様、蒸着、スパッタリングなどの方法により、薄膜として形成することができる。電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。膜厚は通常50nmないし1000nm好ましくは100nmないし500nmの範囲とすることができる。

【0043】

正孔輸送層は、正孔輸送性の化合物からなる層であって、陽極より注入された正孔を発光層に輸送・注入する等の機能を有する。また、電荷の注入性、輸送性に加えて障壁性等の他の機能をも有する。正孔輸送性化合物は、前述の機能を有するものであれば特に制限はなく、従来から有機光導電性材料において、正孔輸送材料として用いられているものや、有機電界発光素子の正孔輸送層に使用される公知のもの等の各種の有機材料、又は各種の無機材料の中から任意のものを選択して用いることができる。正孔輸送性化合物として用い得る有機材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベル誘導体、ポルフィリン誘導体、芳香族第三級アミン誘導体及びスチリルアミン化合物などを挙げることができる。また、正孔輸送化合物として用いる無機材料としては、Si、SiC、CdSなどを挙げることができる。本発明の素子は、正孔輸送層として、一種又は二種以上の正孔輸送性化合物からなる一層のみを備えてもよいし、あるいは、それぞれが一種又は二種以上の正孔輸送性化合物からなる、積層された複数の層を備えてもよい。正孔輸送層は、一般に良く用いられる成膜方法である蒸着、スパッタリングあるいはスピンコートなどの方法により形成することが出来る。その膜厚は通常10nmないし1μm、好ましくは20nmないし500nmとすることができる。

【0044】

電子輸送層は、電子輸送性化合物からなる層であって、陰極より注入された電子を発光層に輸送・注入する等の機能を有している。また、電荷の注入性、輸送性に加えて障壁性等の他の機能をも有する。電子輸送性化合物は、前述の機能を有するものであれば特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。電子輸

10

20

30

40

50

送性化合物の例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ジフェノキノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体などの有機材料、又は Si、SiC、CdS などの無機材料を挙げることができる。本発明の素子は、電子輸送層として、一種又は二種以上の電子輸送性化合物からなる一層のみを備えてもよいし、あるいは、それぞれが一種又は二種以上の電子輸送性化合物からなる、積層された複数の層を備えてもよい。電子輸送層についても、その成膜は一般に良く用いられる成膜方法である蒸着、スパッタリングあるいはスピンコートなどの方法により形成することが出来、その膜圧は通常 10 nm ないし 1 μm、好ましくは 20 nm ないし 500 nm とすることができる。

【0045】

発光層は、電極、あるいは正孔輸送層、電子輸送層から電子と正孔の注入を受け、それらの再結合によって発光する機能を有する層である。一般式(1)の化合物は、特にこの発光層に用いることに適した化合物であり、一般式(1)の化合物は主にこの層で用いられる。発光層は、発光材料として一般式(1)の化合物のみを含んでもよく、一般式(1)の化合物に加えて、公知の発光材料等の他の発光材料を含んでもよい。本発明の素子は、少なくともいずれかの層に一般式(1)の化合物が含まれている限りにおいて、発光層として一種の発光材料又は二種以上の発光材料の混合物からなる一層のみを備えてもよいし、あるいは、複数の層を備えてもよい。

【0046】

発光層の構成は、ホスト化合物にゲスト化合物を比較的少量添加(ドーピング)した、いわゆる「ゲスト・ホスト」構成であってもよい。この構成により、素子の発光効率向上や駆動耐久性の向上に寄与せしめることが出来る。ゲスト・ホスト構成の発光層において、主にその発光はゲスト化合物において発生する。本発明の素子において、ゲスト・ホスト構成の発光層は、ゲスト化合物及び／又はホスト化合物として、一般式(1)の化合物を含むことができる。このゲスト・ホスト構成の発光層において、ゲスト化合物は、エネルギーギャップがホスト化合物よりも小さく、また強い蛍光を有していることが好ましい。この種のゲスト化合物としては、一般式(1)の化合物のほか、例えば各種の蛍光染料やレーザー色素などが挙げられ、中でもクマリン誘導体、縮合環化合物などが好適である。また、ホスト化合物としては、一般式(1)の化合物のほか、芳香族ジスチリル化合物や8-ヒドロキシキノリンの金属錯体等を挙げることができる。ゲスト化合物のホスト化合物に対する配合割合は、濃度消光を起こさない範囲であればよく、好適には、ホスト化合物 100 mol あたり 0.01 乃至 40 mol 程度の範囲とすることができる。更に、少なくともいずれかの層に一般式(1)の化合物が含まれている限りにおいて、本発明の素子は、一層又は二層以上のゲスト・ホスト構成の発光層と一層又は二層以上の他の構成の発光層との両方を備えることもでき、各層に含まれるホスト化合物及びゲスト化合物等の発光材料の種類、組成等は同一であっても異なってもよい。

【0047】

発光層の成膜は一般に良く用いられる成膜方法である蒸着、あるいはスピンコートなどの方法により行なうことが出来、その膜圧は通常 10 nm ないし 500 nm、好ましくは 20 nm ないし 200 nm とすることができる。

【0048】

先にも述べた様に、本発明による、一般式(1)で表される化合物は、有機電界発光素子の構成材料として有用であり、特に発光材料として優れたものである。本発明により提供されるこれらの化合物、ならびにこれらの化合物の製造方法は、高輝度発光で高耐久な有機電界発光素子の実現に大きく貢献するものである。

【0049】

【実施例】

以下に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0050】

(実施例 1)

化合物番号 2-1 の製造例

5-メチル-1, 3-キシリレンジホスホン酸テトラメチル 9.81 g、ベンゾフェノン 9.11 g を N, N-ジメチルホルムアミド 100 ml に溶解し、室温でカリウム-tert-ブトキシド 6.20 g を少しずつ加え、その後室温で 20 時間攪拌した。反応混合物に水 100 ml を加え、沈殿を濾取し、水洗、乾燥して肌色の粉末を得た。固定相シリカゲル、移動相トルエンにてカラムクロマトを行い、無色透明ガラス 11.21 g を得た。この無色透明ガラスに、N-ブロムスクシンイミド 4.45 g、過酸化ベンゾイル (25% 含水) 0.24 g 及び四塩化炭素 50 ml を混合し、激しく攪拌しながら 5 時間加熱還流した。放冷後、析出している結晶を濾別し、濾液を濃縮して、化合物番号 2-1 の化合物を、やや褐色味のあるガラス状物質として 13.05 g 得た。

10

【0051】

(実施例 2)

化合物番号 3-1 の製造例

上記で得た化合物番号 2-1 の化合物 13.05 g と亜リン酸トリエチル 8.22 g を混合して 140~145℃ で 4 時間加熱攪拌した。放冷後、減圧下に過剰の亜リン酸トリエチル及び生成したエチルブロマイドを留去した。残査を固定相シリカゲル、移動相トルエンにてカラムクロマトを行い、化合物番号 3-1 の化合物を、やや褐色味のあるガラス状物質として 6.56 g 得た。

【0052】

20

(実施例 3)

化合物番号 1-1 の製造例

上記で得た化合物番号 3-1 を 1.07 g、1-ピレンアルデヒド 0.42 g を N, N-ジメチルホルムアミド 10 ml に溶解し、氷水冷下にカリウム-tert-ブトキシド 0.26 g を少量ずつ添加した。その後室温にて 24 時間攪拌し、エタノール約 100 ml を加えた後結晶を濾取した。結晶を固定相シリカゲル、移動相トルエン及びヘキサンの混合溶媒にてカラムクロマトを行い、淡黄色結晶を得た。さらにこの結晶をトルエン及びヘキサンの混合溶媒から再結晶し、0.78 g (収率 65%) の淡黄色板状晶を得た。融点 186.0 - 187.0℃。

【0053】

30

(実施例 4)

陽極として、透明電極であるインジウム錫酸化物の薄膜をあらかじめ形成したガラス基板 (以下 ITO ガラス基板と略記する) の電極上に、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、さらに、陰極としてアルミニウム/リチウム電極 (以下 Al/Li 電極と略記する) を順次蒸着により形成して、本発明の有機電界発光素子を作製した。具体的には、ITO ガラス基板、正孔輸送材料として N, N'-ビス [4'-(N, N-ジフェニルアミノ)-4-ビフェニル] -N, N'-ジフェニルベンジジン、発光材料として化合物番号 1-1 の芳香族メチリデン化合物、電子輸送材料としてトリス (8-ヒドロキシキノリノ) アルミニウム (以下 Alq と略記する) を真空蒸着装置にセットし、 10^{-4} Pa まで排気した。次に ITO ガラス基板の電極上に、N, N'-ビス [4'-(N, N-ジフェニルアミノ)-4-ビフェニル] -N, N'-ジフェニルベンジジンを 0.1~0.5 nm/秒の蒸着速度で蒸着し、正孔輸送層を 50 nm 形成した。次に、化合物番号 1-1 を 0.1~0.5 nm/秒の蒸着速度で蒸着し、発光層を 50 nm 形成した。続いて Alq を 0.1 nm/秒の速度で蒸着し、膜厚 10 nm の電子輸送層を形成した。さらに Al/Li 電極の蒸着を 0.5 nm/秒の速度で行い、その厚さを 150 nm とした。これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続して行い、また膜厚は水晶振動子によってモニターすることにより制御した。素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行い、有機電界発光素子を作成した。この様にして作成した素子に、電圧を印加したところ、均一な緑色の発光が得られた。

40

【0054】

50

(比較例 1)

発光材料として、特許文献 8 に記載の 1, 3, 5 - トリス [2 - (4 - メトキシフェニル) ビニル] ベンゼンを化合物番号 1 - 1 の化合物の代わりに用いた以外は実施例 4 と全く同様に素子を作成した。得られた素子に電圧を印加したところ、ただちに有機膜の一部に凝集が生じ、電極間で電氣的な短絡が起こり発光しなくなった。

【0055】

(実施例 5)

ベンゾフェノンの代わりに、1 - ナフチルフェニルケトン 11.61 g を用いた他は、実施例 1 ~ 3 と同様に操作し、化合物番号 1 - 3 の化合物を得た。これを化合物番号 1 - 1 の代わりに用いた以外は実施例 4 と同様に有機電界発光素子を作成した。得られた素子に電圧を印加したところ均一な緑色の発光が認められた。 10

【0056】

(実施例 6)

ベンゾフェノンの代わりに、ジ 4 - ビフェニルケトン 16.72 g を用いた他は、実施例 1 ~ 3 と同様に操作し、化合物番号 1 - 4 の化合物を得た。これを化合物番号 1 - 1 の代わりに用いた以外は実施例 4 と同様に有機電界発光素子を作成した。得られた素子に電圧を印加したところ均一な緑色の発光が認められた。

【0057】

(実施例 7)

I TO ガラス基板を真空装置内にセットし、 10^{-4} Pa まで排気した後、正孔輸送層として N, N' - ビス [4' - (N, N - ジフェニルアミノ) - 4 - ビフェニル] - N, N' - ジフェニルベンジジンを 50 nm 製膜した。その後、発光層のホスト化合物として化合物番号 1 - 1、ゲスト化合物としてルブレンを共蒸着し、発光層を 25 nm 形成した。なお、化合物番号 1 - 1 に対するルブレンの濃度は 5 mol % とした。次に電子輸送層として Alq を 25 nm、陰極として Al / Li 電極を 150 nm の厚さで成膜、素子を作成した。これらの製膜は一度も真空を破ることなく、連続して行った。なお、膜厚は水晶振動子によってモニターした。素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行い、引き続き特性測定を行った。得られた素子に電圧を印加したところ、560 nm にピークを有する、均一な黄色の発光が得られた。 20

【0058】

【発明の効果】

上述のように、本発明に関わる芳香族メチリデン化合物を用いた本発明の有機電界発光素子は発光特性に優れ、且つ、安定性にも優れた長寿命の素子である。従って、本発明の有機電界発光素子は、様々な工業分野において有効に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一つの実施形態である陽極、発光層、陰極から成る素子の模式断面図を表す。

【図 2】本発明の一つの実施形態である陽極、正孔輸送層、発光層、陰極から成る素子の模式断面図を表す。

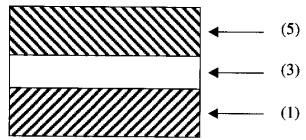
【図 3】本発明の一つの実施形態である陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極から成る素子の模式断面図を表す。 40

【図 4】本発明の一つの実施形態である陽極、発光層、電子輸送層、陰極から成る素子の模式断面図を表す。

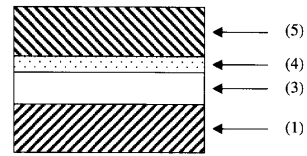
【符号の説明】

- (1) 陽極
- (2) 正孔輸送層
- (3) 発光層
- (4) 電子輸送層
- (5) 陰極

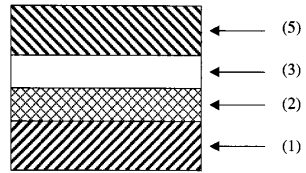
【図 1】



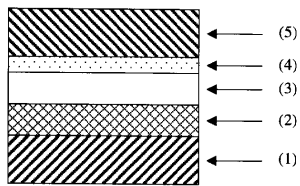
【図 4】



【図 2】



【図 3】

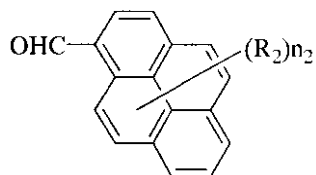


フロントページの続き

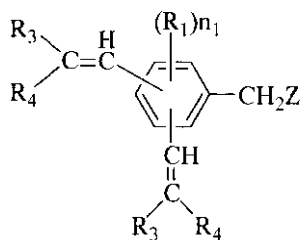
(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 9 K 11/06	C O 9 K 11/06	6 1 5
H O 5 B 33/14	H O 5 B 33/14	B

【要約の続き】

置換または置換芳香族環の縮合した、あるいは非置換または置換芳香族複素環の縮合した環。]
該化合物は、式（６－１）ピレンのアルデヒド化合物と式（３）のリン化合物から製造される。



(6-1)



(3)

[Zは、 $-\text{PO}(\text{OR})_2$ 等で、Rはアルキル基等。]

【選択図】 なし

专利名称(译)	芳族亚甲基化合物，其制备方法，其制备方法和有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2004137240A	公开(公告)日	2004-05-13
申请号	JP2002305921	申请日	2002-10-21
[标]申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
申请(专利权)人(译)	松下电器产业有限公司		
[标]发明人	橋本 充		
发明人	橋本 充		
IPC分类号	H01L51/50 C07C1/32 C07C15/62 C07C17/14 C07C22/04 C07F9/40 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C07C15/62 C07C1/32 C07C17/14 C07C22/04 C07F9/40.Z C09K11/06.615 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/DB03 4H006/AA01 4H006/AA02 4H006/AA03 4H006/AB84 4H006/AB91 4H006/AC25 4H006/AC30 4H006/EA22 4H050/AA01 4H050/AA02 4H050/AA03 4H050/AB84 4H050/WA13 4H050/WA24 4H050/WA26 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC02 3K107/CC12 3K107/CC22 3K107/CC27 3K107/CC29 3K107/DD59		
代理人(译)	ZOGO正弘 酒井 一		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供在有机电致发光装置中用作发光材料的芳香族亚甲基化合物，其原料，其制造方法以及使用其的有机电致发光装置。 解决方案：式(1)的化合物，以及使用该化合物的有机电致发光器件。 [R1和R2是未取代或取代的烷基，未取代或取代的烷氧基，卤素，氰基或硝基。 n1为0到3。 n2为0到9。 R3和R4表示H，未取代或取代的烷基，未取代或取代的环烷基，未取代或取代的芳族基团，未取代或取代的芳族杂环基或 R3和R4是未取代或取代的芳族环的耦合环或与未取代或取代的芳族杂环耦合的环。] 该化合物由式(6-1)的醛化合物和式(3)的磷化合物制备。 [Z为-PO(OR)2等，R为烷基等。] [选择图]无

