

(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2004-59535

(P2004-59535A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C07C 13/58

C07C 13/615

C07C 15/60

C09K 11/06

H05B 33/14

F I

C07C 13/58

C07C 13/615

C07C 15/60

C09K 11/06 610

C09K 11/06 635

テーマコード(参考)

3K007

4H006

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-222990(P2002-222990)

(22) 出願日 平成14年7月31日(2002.7.31)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

(72) 発明者 池田 秀嗣

千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 井戸 元久

千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 舟橋 正和

千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 東海林 弘

千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 DB03

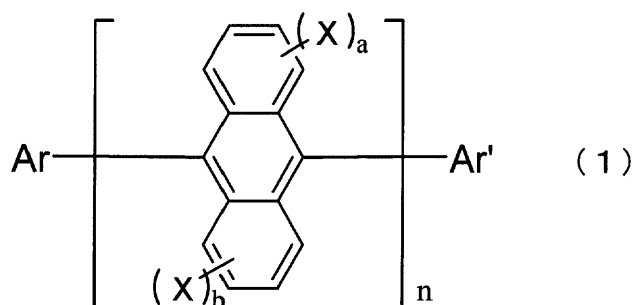
4H006 AA01 AA03 AB91

(54) 【発明の名称】 アントラセン誘導体、有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】低電圧でありながら高い発光輝度及び効率が得られ、有機EL素子の消費電力の低減が可能な有機EL素子、それを実現するアントラセン誘導体及び有機EL素子用発光材料を提供する。

【解決手段】式(1)で表されるアントラセン誘導体及び該誘導体からなる有機EL素子用発光材料、並びに陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記アントラセン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機EL素子である。



10

(Xは、ハロゲン置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基、アルキル基等、Arは

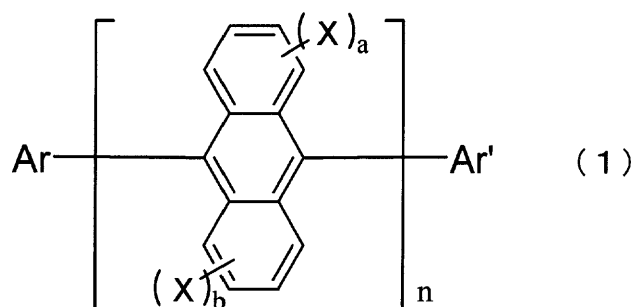
20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式（１）で表されるアントラセン誘導体。

## 【化 1】



10

（式中、Xは、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシカルボニル基、又はカルボキシ基を表し、Xのうち少なくとも 1 つは、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリールチオ基である。

20

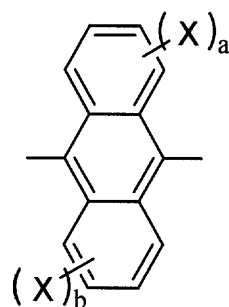
Arは置換もしくは無置換の核炭素数 10 ～ 50 の縮合環アリール基であり、Ar'は置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリール基である。

a及びbは、それぞれ 0 ～ 4 の整数であり、aとbが同時に 0 になることはない。また、Xが複数ある場合は、それぞれ同じでも異なってもよい。

30

nは 1 ～ 3 の整数である。また、nが 2 以上の場合は、[ ] 内の

## 【化 2】



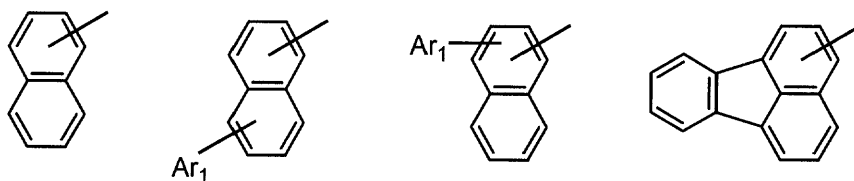
40

は、同じでも異なってもよい。）

## 【請求項 2】

前記一般式（１）における Ar が、下記の一般式

## 【化 3】



( $Ar_1$  は、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 のアリール基である。) から選べる基であり、アルコキシ基、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基で置換されていてもよい請求項 1 に記載のアントラセン誘導体。 10

## 【請求項 3】

請求項 1 に記載のアントラセン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

## 【請求項 4】

陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 5】

前記有機薄膜層が、電子輸送層及び / 又は正孔輸送層を有し、該電子輸送層及び / 又は正孔輸送層が、請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。 20

## 【請求項 6】

前記発光層が、さらにアリールアミン化合物を含有する請求項 4 又は 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 7】

前記発光層が、さらにスチリルアミン化合物を含有する請求項 4 又は 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、アントラセン誘導体、有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、さらに詳しくは、低電圧でも発光輝度及び発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子、それを実現するアントラセン誘導体及び有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

有機エレクトロルミネッセンス素子 (以下エレクトロルミネッセンスを EL と略記することがある) は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。イーストマン・コダック社の C. W. Tang らによる積層型素子による低電圧駆動有機 EL 素子の報告 (C. W. Tang, S. A. Vanslyke, アプライドフィジックスレターズ (Applied Physics Letters), 51 巻、913 頁、1987 年等) がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機 EL 素子に関する研究が盛んに行われている。Tang らは、トリス (8 - ヒドロキシキノリン) アルミニウムを発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。この例のように有機 EL 素子の素子構造として 40 50

は、正孔輸送（注入）層、電子輸送発光層の２層型、または正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（注入）層の３層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

#### 【０００３】

また、発光材料としてはトリス（８－キノリノラート）アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている（例えば、特開平８－２３９６５５号公報、特開平７－１３８５６１号公報、特開平３－２００２８９号公報等）。

10

また、発光材料としてフェニルアントラセン誘導体を用いた素子が特開平８－０１２６００号公報に開示されている。このようなアントラセン誘導体は青色発光材料として用いられるが、素子寿命を伸ばすように薄膜の安定性が求められていた。しかしながら、従来のモノアントラセン誘導体は結晶化し薄膜が破壊される場合が多く改善が求められていた。例えば、米国特許０５９３５７２１号明細書にはジナフチルアントラセン化合物が開示されている。しかし、この化合物は、電荷注入がしにくく駆動電圧が高電圧であり、消費電力を低減する観点から駆動電圧を小さくすることが求められていた。さらに結晶化を抑制する必要があった。

#### 【０００４】

20

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記の課題を解決するためなされたもので、低電圧でありながら高い発光輝度及び効率を得られ、有機ＥＬ素子の消費電力の低減が可能な有機ＥＬ素子、それを実現するアントラセン誘導体及び有機ＥＬ素子用発光材料を提供することを目的とする。

#### 【０００５】

##### 【課題を解決するための手段】

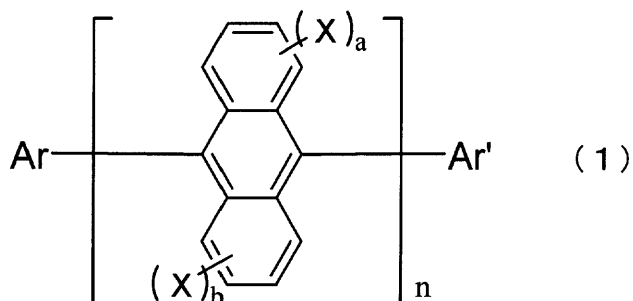
本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、下記一般式（１）で表される特定のアントラセン構造を有する化合物を有機ＥＬ素子の発光材料として用いると、置換基Ｘの立体障害基としての効果により分子間の会合が抑制され、高発光輝度及び効率でありながら、駆動電圧を低電圧化することができる上、素子寿命も長いことを見出し、本発明を完成するに至った。

30

#### 【０００６】

すなわち、本発明は、下記一般式（１）で表されるアントラセン誘導体、該アントラセン誘導体からなる有機ＥＬ素子用発光材料を提供するものである。

#### 【化４】



40

（式中、Ｘは、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数１～５０のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数６～５０のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数５～５０のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数１～５０のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核原子数５～５０の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数１～５０のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 6

50

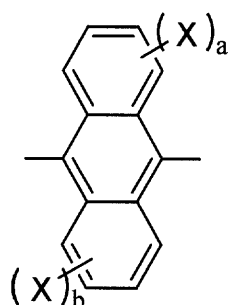
～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシカルボニル基、又はカルボキシ基を表し、X のうち少なくとも 1 つは、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリールチオ基である。

Ar は置換もしくは無置換の核炭素数 10 ～ 50 の縮合環アリール基であり、Ar' は置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリール基である。

a 及び b は、それぞれ 0 ～ 4 の整数であり、a と b が同時に 0 になることはない。また、X が複数ある場合は、それぞれ同じでも異なってもよい。

n は 1 ～ 3 の整数である。また、n が 2 以上の場合は、[ ] 内の

【化 5】



は、同じでも異なってもよい。)

【0007】

また、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機 EL 素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、前記有機 EL 素子用発光材料を単独もしくは混合物の成分として含有する有機 EL 素子を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明のアントラセン誘導体は、上記一般式 (1) で表される化合物からなるものである。

一般式 (1) において、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシカルボニル基、又はカルボキシ基を表し、X のうち少なくとも 1 つは、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリールチオ基である。

【0009】

一般式 (1) において、a 及び b は、それぞれ 0 ～ 4 の整数であり、a + b = 1 ～ 2 であると好ましい。a と b が同時に 0 になることはなく、X が複数ある場合は、それぞれ同じでも異なってもよい。

【0010】

10

20

30

40

50

Xにおけるハロゲン原子の例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

Xにおける置換もしくは無置換のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、s - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、ヒドロキシメチル基、1 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシイソブチル基、1, 2 - ジヒドロキシエチル基、1, 3 - ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3 - ジヒドロキシ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1 - クロロエチル基、2 - クロロエチル基、2 - クロロイソブチル基、1, 2 - ジクロロエチル基、1, 3 - ジクロロイソプロピル基、2, 3 - ジクロロ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリクロロプロピル基、ブromoメチル基、1 - ブromoエチル基、2 - ブromoエチル基、2 - ブromoイソブチル基、1, 2 - ジブromoエチル基、1, 3 - ジブromoイソプロピル基、2, 3 - ジブromo - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリブromoプロピル基、ヨードメチル基、1 - ヨードエチル基、2 - ヨードエチル基、2 - ヨードイソブチル基、1, 2 - ジヨードエチル基、1, 3 - ジヨードイソプロピル基、2, 3 - ジヨード - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1 - アミノエチル基、2 - アミノエチル基、2 - アミノイソブチル基、1, 2 - ジアミノエチル基、1, 3 - ジアミノイソプロピル基、2, 3 - ジアミノ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1 - シアノエチル基、2 - シアノエチル基、2 - シアノイソブチル基、1, 2 - ジシアノエチル基、1, 3 - ジシアノイソプロピル基、2, 3 - ジシアノ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1 - ニトロエチル基、2 - ニトロエチル基、2 - ニトロイソブチル基、1, 2 - ジニトロエチル基、1, 3 - ジニトロイソプロピル基、2, 3 - ジニトロ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリニトロプロピル基等が挙げられる。

10

20

#### 【0011】

Xにおける置換もしくは無置換のアリール基の例としては、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 - フェナントリル基、2 - フェナントリル基、3 - フェナントリル基、4 - フェナントリル基、9 - フェナントリル基、1 - ナфтаセニル基、2 - ナфтаセニル基、9 - ナфтаセニル基、1 - ピレニル基、2 - ピレニル基、4 - ピレニル基、2 - ビフェニルイル基、3 - ビフェニルイル基、4 - ビフェニルイル基、p - ターフェニル - 4 - イル基、p - ターフェニル - 3 - イル基、p - ターフェニル - 2 - イル基、m - ターフェニル - 4 - イル基、m - ターフェニル - 3 - イル基、m - ターフェニル - 2 - イル基、o - トリル基、m - トリル基、p - トリル基、p - t - ブチルフェニル基、p - (2 - フェニルプロピル)フェニル基、3 - メチル - 2 - ナフチル基、4 - メチル - 1 - ナフチル基、4 - メチル - 1 - アントリル基、4' - メチルビフェニルイル基、4'' - t - ブチル - p - ターフェニル - 4 - イル基等が挙げられる。

30

Xにおける置換もしくは無置換のシクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4 - メチルシクロヘキシル、アダマンチル基、ノルボルニル基等が挙げられる。

#### 【0012】

Xにおける置換もしくは無置換のアルコキシ基は、- O Yで表される基であり、Yの例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、s - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、ヒドロキシメチル基、1 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシイソブチル基、1, 2 - ジヒドロキシエチル基、1, 3 - ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3 - ジヒドロキシ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1 - クロロエチル基、2 - クロロエチル基、2 - クロロイソブチル基、1, 2 - ジクロロエチル基、1, 3 - ジクロロイソプロピル基、2, 3 - ジクロロ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリクロロプロピル基、ブromoメチル基、1 - ブromoエチル基、2 - ブromoエチル基、2 - ブromoイソブチル基、1, 2 - ジブromoエチル基

40

50

、 1, 3 - ジブロモイソプロピル基、 2, 3 - ジブロモ - t - ブチル基、 1, 2, 3 - トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、 1 - ヨードエチル基、 2 - ヨードエチル基、 2 - ヨードイソブチル基、 1, 2 - ジヨードエチル基、 1, 3 - ジヨードイソプロピル基、 2, 3 - ジヨード - t - ブチル基、 1, 2, 3 - トリヨードプロピル基、アミノメチル基、 1 - アミノエチル基、 2 - アミノエチル基、 2 - アミノイソブチル基、 1, 2 - ジアミノエチル基、 1, 3 - ジアミノイソプロピル基、 2, 3 - ジアミノ - t - ブチル基、 1, 2, 3 - トリアミノプロピル基、シアノメチル基、 1 - シアノエチル基、 2 - シアノエチル基、 2 - シアノイソブチル基、 1, 2 - ジシアノエチル基、 1, 3 - ジシアノイソプロピル基、 2, 3 - ジシアノ - t - ブチル基、 1, 2, 3 - トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、 1 - ニトロエチル基、 2 - ニトロエチル基、 2 - ニトロイソブチル基、 1, 2 - ジニトロエチル基、 1, 3 - ジニトロイソプロピル基、 2, 3 - ジニトロ - t - ブチル基、 1, 2, 3 - トリニトロプロピル基等が挙げられる。

10

# 【 0 0 1 3 】

Xにおける置換もしくは無置換の芳香族複素環基の例としては、 1 - ピロリル基、 2 - ピロリル基、 3 - ピロリル基、ピラジニル基、 2 - ピリジニル基、 3 - ピリジニル基、 4 - ピリジニル基、 1 - インドリル基、 2 - インドリル基、 3 - インドリル基、 4 - インドリル基、 5 - インドリル基、 6 - インドリル基、 7 - インドリル基、 1 - イソインドリル基、 2 - イソインドリル基、 3 - イソインドリル基、 4 - イソインドリル基、 5 - イソインドリル基、 6 - イソインドリル基、 7 - イソインドリル基、 2 - フリル基、 3 - フリル基、 2 - ベンゾフラニル基、 3 - ベンゾフラニル基、 4 - ベンゾフラニル基、 5 - ベンゾフラニル基、 6 - ベンゾフラニル基、 7 - ベンゾフラニル基、 1 - イソベンゾフラニル基、 3 - イソベンゾフラニル基、 4 - イソベンゾフラニル基、 5 - イソベンゾフラニル基、 6 - イソベンゾフラニル基、 7 - イソベンゾフラニル基、キノリル基、 3 - キノリル基、 4 - キノリル基、 5 - キノリル基、 6 - キノリル基、 7 - キノリル基、 8 - キノリル基、 1 - イソキノリル基、 3 - イソキノリル基、 4 - イソキノリル基、 5 - イソキノリル基、 6 - イソキノリル基、 7 - イソキノリル基、 8 - イソキノリル基、 2 - キノキサリニル基、 5 - キノキサリニル基、 6 - キノキサリニル基、 1 - カルバゾリル基、 2 - カルバゾリル基、 3 - カルバゾリル基、 4 - カルバゾリル基、 9 - カルバゾリル基、 1 - フェナンスリジニル基、 2 - フェナンスリジニル基、 3 - フェナンスリジニル基、 4 - フェナンスリジニル基、 6 - フェナンスリジニル基、 7 - フェナンスリジニル基、 8 - フェナンスリジニル基、 9 - フェナンスリジニル基、 10 - フェナンスリジニル基、 1 - アクリジニル基、 2 - アクリジニル基、 3 - アクリジニル基、 4 - アクリジニル基、 9 - アクリジニル基、 1, 7 - フェナンスロリン - 2 - イル基、 1, 7 - フェナンスロリン - 3 - イル基、 1, 7 - フェナンスロリン - 4 - イル基、 1, 7 - フェナンスロリン - 5 - イル基、 1, 7 - フェナンスロリン - 6 - イル基、 1, 7 - フェナンスロリン - 8 - イル基、 1, 7 - フェナンスロリン - 9 - イル基、 1, 7 - フェナンスロリン - 10 - イル基、 1, 8 - フェナンスロリン - 2 - イル基、 1, 8 - フェナンスロリン - 3 - イル基、 1, 8 - フェナンスロリン - 4 - イル基、 1, 8 - フェナンスロリン - 5 - イル基、 1, 8 - フェナンスロリン - 6 - イル基、 1, 8 - フェナンスロリン - 7 - イル基、 1, 8 - フェナンスロリン - 9 - イル基、 1, 8 - フェナンスロリン - 10 - イル基、 1, 9 - フェナンスロリン - 2 - イル基、 1, 9 - フェナンスロリン - 3 - イル基、 1, 9 - フェナンスロリン - 4 - イル基、 1, 9 - フェナンスロリン - 5 - イル基、 1, 9 - フェナンスロリン - 6 - イル基、 1, 9 - フェナンスロリン - 7 - イル基、 1, 9 - フェナンスロリン - 8 - イル基、 1, 9 - フェナンスロリン - 10 - イル基、 1, 10 - フェナンスロリン - 2 - イル基、 1, 10 - フェナンスロリン - 3 - イル基、 1, 10 - フェナンスロリン - 4 - イル基、 1, 10 - フェナンスロリン - 5 - イル基、 2, 9 - フェナンスロリン - 1 - イル基、 2, 9 - フェナンスロリン - 3 - イル基、 2, 9 - フェナンスロリン - 4 - イル基、 2, 9 - フェナンスロリン - 5 - イル基、 2, 9 - フェナンスロリン - 6 - イル基、 2, 9 - フェナンスロリン - 7 - イル基、 2, 9 - フェナンスロリン - 8 - イル基、 2, 9 - フェナンスロリン - 10 - イル基、 2, 8 - フェナンス

20

30

40

50

ロリン - 3 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 5 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 7 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 9 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 10 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 3 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 5 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 8 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 9 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1 - フェナジニル基、2 - フェナジニル基、1 - フェノチアジニル基、2 - フェノチアジニル基、3 - フェノチアジニル基、4 - フェノチアジニル基、10 - フェノチアジニル基、1 - フェノキサジニル基、2 - フェノキサジニル基、3 - フェノキサジニル基、4 - フェノキサジニル基、10 - フェノキサジニル基、2 - オキサゾリル基、4 - オキサゾリル基、5 - オキサゾリル基、2 - オキサジアゾリル基、5 - オキサジアゾリル基、3 - フラザニル基、2 - チエニル基、3 - チエニル基、2 - メチルピロール - 1 - イル基、2 - メチルピロール - 3 - イル基、2 - メチルピロール - 4 - イル基、2 - メチルピロール - 5 - イル基、3 - メチルピロール - 1 - イル基、3 - メチルピロール - 2 - イル基、3 - メチルピロール - 4 - イル基、3 - メチルピロール - 5 - イル基、2 - t - ブチルピロール - 4 - イル基、3 - (2 - フェニルプロピル)ピロール - 1 - イル基、2 - メチル - 1 - インドリル基、4 - メチル - 1 - インドリル基、2 - メチル - 3 - インドリル基、4 - メチル - 3 - インドリル基、2 - t - ブチル 1 - インドリル基、4 - t - ブチル 1 - インドリル基、2 - t - ブチル 3 - インドリル基、4 - t - ブチル 3 - インドリル基等が挙げられる。

10

20

#### 【0014】

Xにおける置換もしくは無置換のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1 - フェニルエチル基、2 - フェニルエチル基、1 - フェニルイソプロピル基、2 - フェニルイソプロピル基、フェニル - t - ブチル基、 - ナフチルメチル基、1 - - ナフチルエチル基、2 - - ナフチルエチル基、1 - - ナフチルイソプロピル基、2 - - ナフチルイソプロピル基、 - ナフチルメチル基、1 - - ナフチルエチル基、2 - - ナフチルエチル基、1 - - ナフチルイソプロピル基、2 - - ナフチルイソプロピル基、1 - ピロリルメチル基、2 - (1 - ピロリル)エチル基、p - メチルベンジル基、m - メチルベンジル基、o - メチルベンジル基、p - クロロベンジル基、m - クロロベンジル基、o - クロロベンジル基、p - ブロモベンジル基、m - ブロモベンジル基、o - ブロモベンジル基、p - ヨードベンジル基、m - ヨードベンジル基、o - ヨードベンジル基、p - ヒドロキシベンジル基、m - ヒドロキシベンジル基、o - ヒドロキシベンジル基、p - アミノベンジル基、m - アミノベンジル基、o - アミノベンジル基、p - ニトロベンジル基、m - ニトロベンジル基、o - ニトロベンジル基、p - シアノベンジル基、m - シアノベンジル基、o - シアノベンジル基、1 - ヒドロキシ - 2 - フェニルイソプロピル基、1 - クロロ - 2 - フェニルイソプロピル基、トリチル基等が挙げられる。

30

#### 【0015】

Xにおける置換もしくは無置換のアリールオキシ基は、 - OZと表され、Zの例としてはフェニル基、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 - フェナントリル基、2 - フェナントリル基、3 - フェナントリル基、4 - フェナントリル基、9 - フェナントリル基、1 - ナфтаセニル基、2 - ナфтаセニル基、9 - ナфтаセニル基、1 - ピレニル基、2 - ピレニル基、4 - ピレニル基、2 - ビフェニルイル基、3 - ビフェニルイル基、4 - ビフェニルイル基、p - ターフェニル - 4 - イル基、p - ターフェニル - 3 - イル基、p - ターフェニル - 2 - イル基、m - ターフェニル - 4 - イル基、m - ターフェニル - 3 - イル基、m - ターフェニル - 2 - イル基、o - トリル基、m - トリル基、p - トリル基、p - t - ブチルフェニル基、p - (2 - フェニルプロピル)フェニル基、3 - メチル - 2 - ナフチル基、4 - メチル - 1 - ナフチル基、4 - メチル - 1 - アントリル基、4' - メチルビフェニルイル基、4'' - t - ブチル - p - ターフェニル - 4 - イル基、2 - ピロリル基、3 - ピロリル基、ピラジニル基、

40

50



50

ピロール - 4 - イル基、3 - (2 - フェニルプロピル)ピロール - 1 - イル基、2 - メチル - 1 - インドリル基、4 - メチル - 1 - インドリル基、2 - メチル - 3 - インドリル基、4 - メチル - 3 - インドリル基、2 - t - ブチル 1 - インドリル基、4 - t - ブチル 1 - インドリル基、2 - t - ブチル 3 - インドリル基、4 - t - ブチル 3 - インドリル基等が挙げられる。

【0016】

Xにおける置換もしくは無置換のアリールチオ基は、-SZと表され、Zの例としては前記アリールオキシ基のZと同様のものが挙げられる。

Xにおける置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基は-COOYと表され、Yの例としては、前記アルコキシ基におけるYと同様のものが挙げられる。

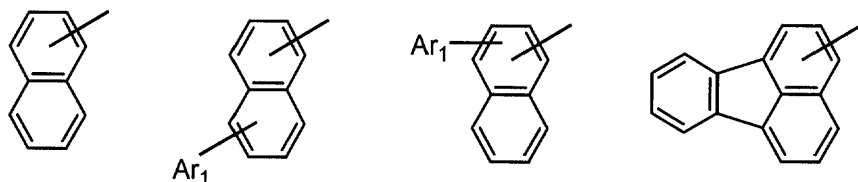
10

【0017】

一般式(1)において、Arは置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合環アリール基であり、Ar'は置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。

Arの縮合環アリール基の例としては、下記の一般式

【化6】



20

(Ar<sub>1</sub>は、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。)

から選べる基が挙げられ、アルコキシ基、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基で置換されていてもよい。Ar<sub>1</sub>のアリール基としては、前述したXにおけるアリール基と同様のものが挙げられる。

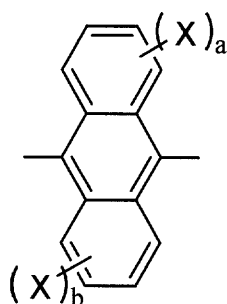
一般式(1)において、Ar'のアリール基の具体例としては、前述したXにおけるアリール基と同様のものが挙げられる。

【0018】

nは1～3の整数である。また、nが2以上の場合は、[ ]内の

30

【化7】



40

は、同じでも異なってもよい。

【0019】

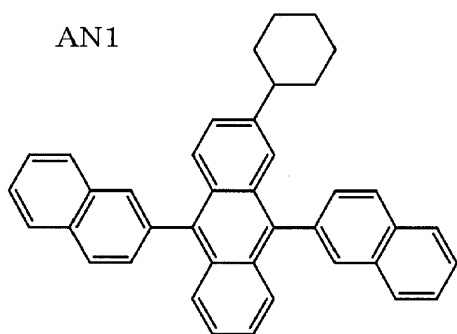
前記X、Ar及びAr'が示す基における置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、又はカルボキシル基などが挙げられる。

【0020】

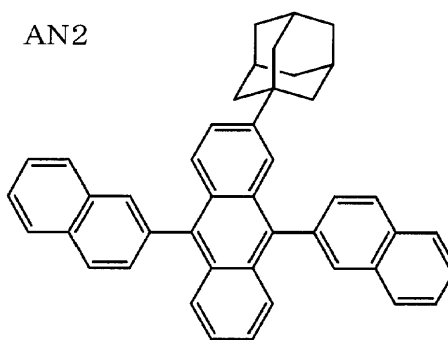
本発明の一般式(1)で表される有機EL素子用発光材料の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。なお、Meはメチル基を示す。

50

【化 8】

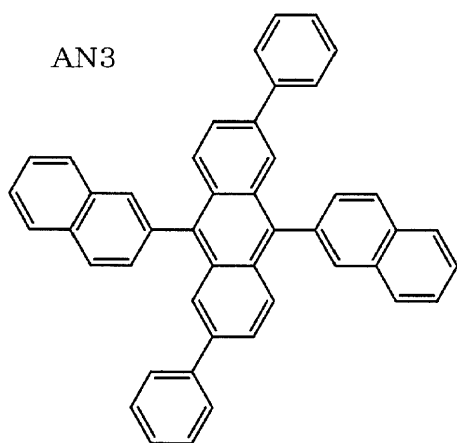


AN2

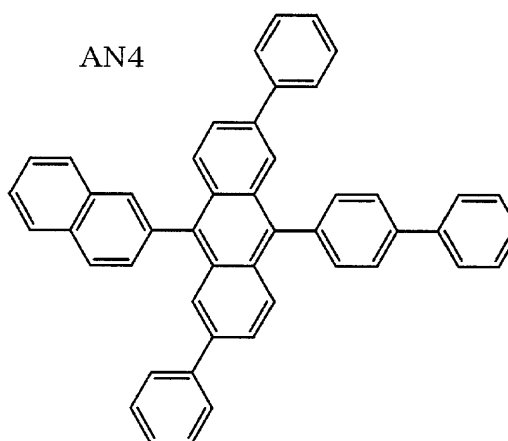


10

AN3



AN4

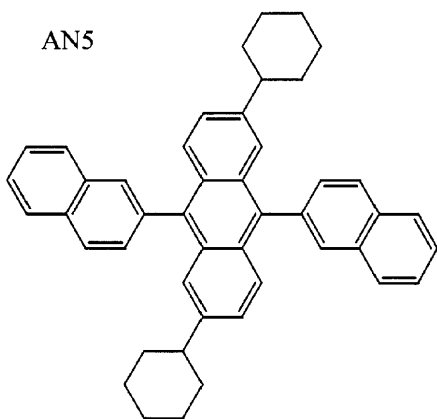


20

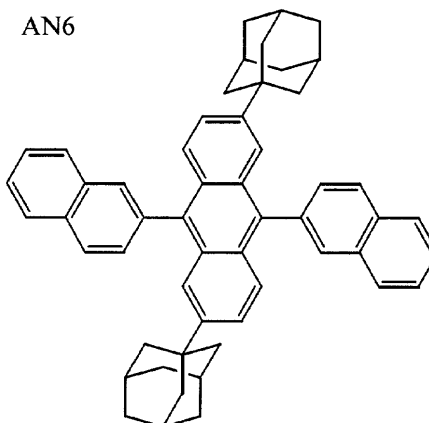
【 0 0 2 1 】

【化 9】

AN5

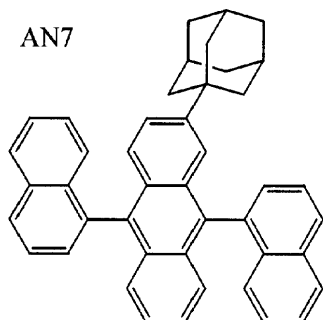


AN6

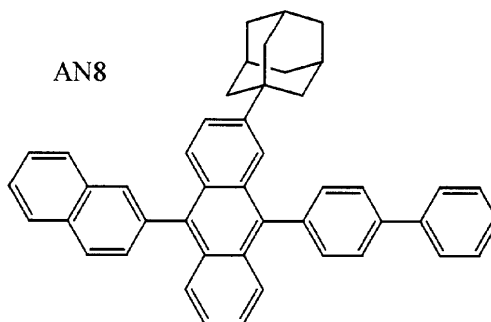


10

AN7

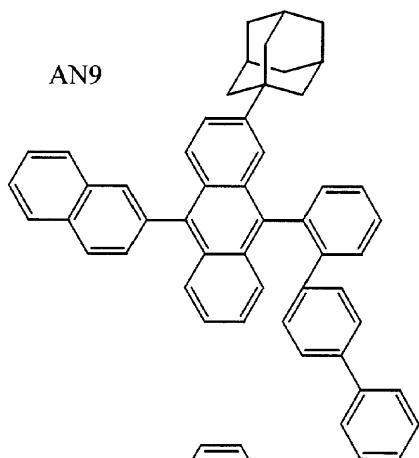


AN8

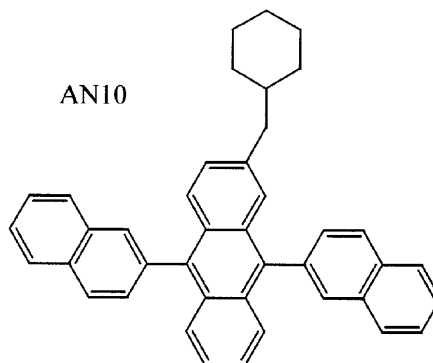


20

AN9

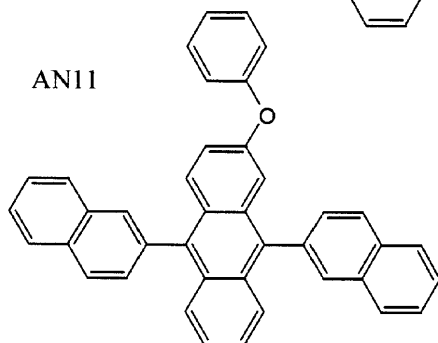


AN10

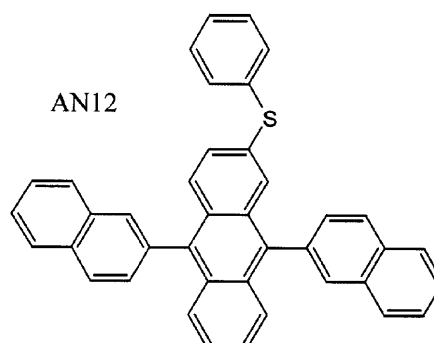


30

AN11



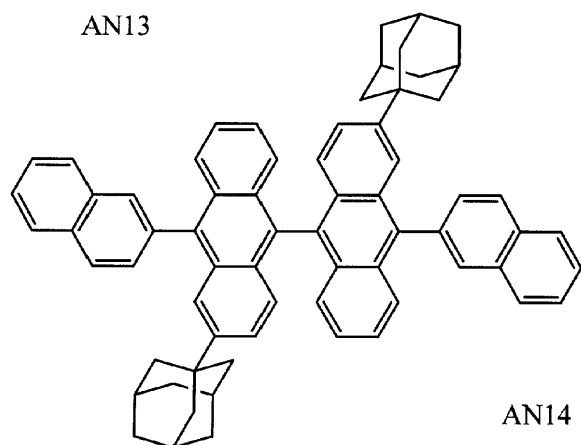
AN12



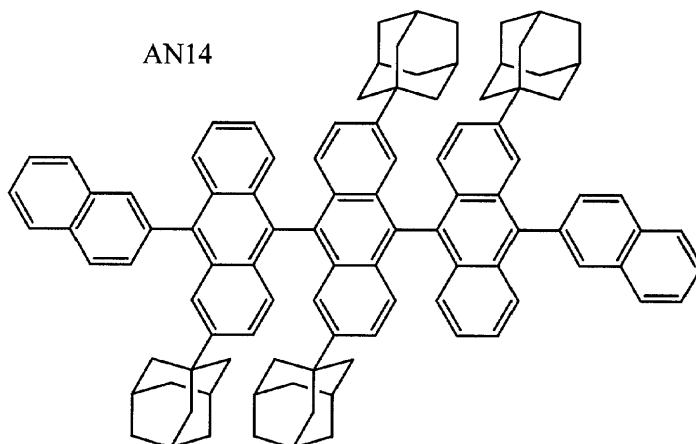
40

【 0 0 2 2 】

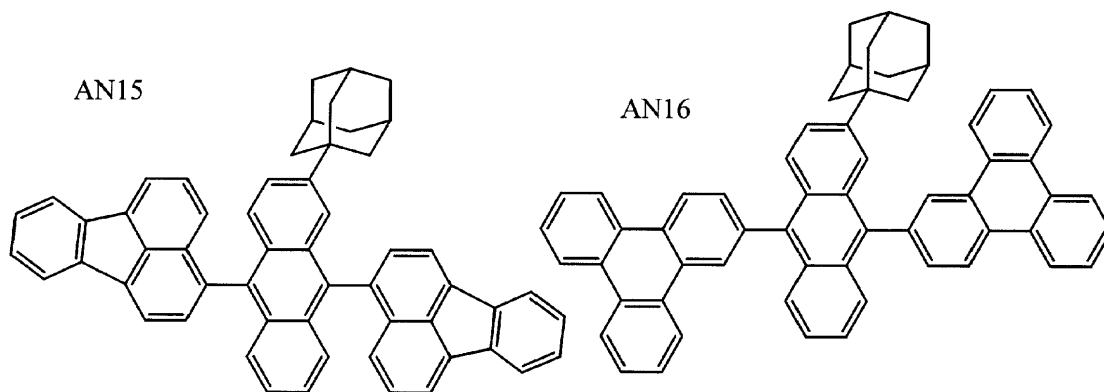
【 化 1 0 】



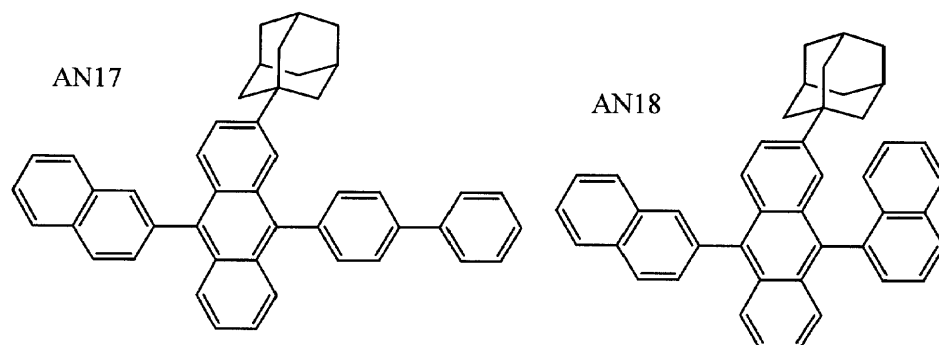
10



20

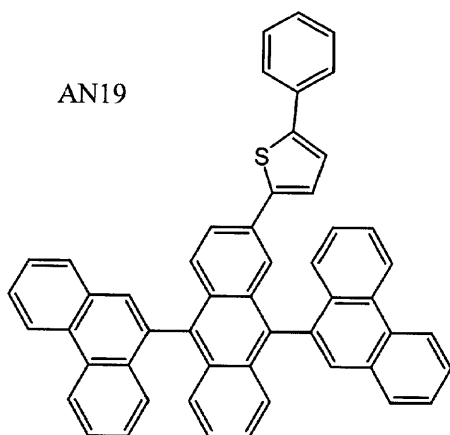


30

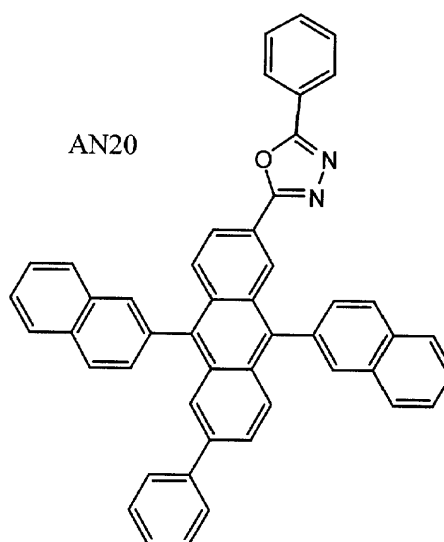


40

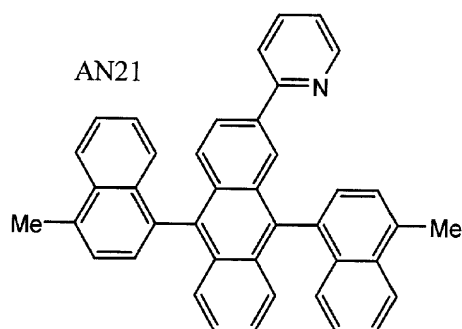
AN19



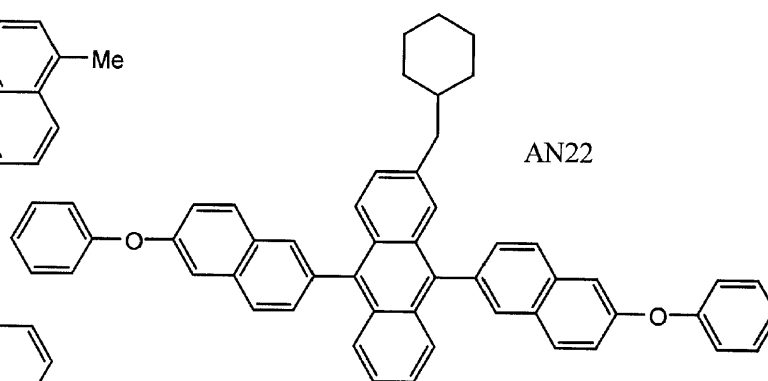
AN20



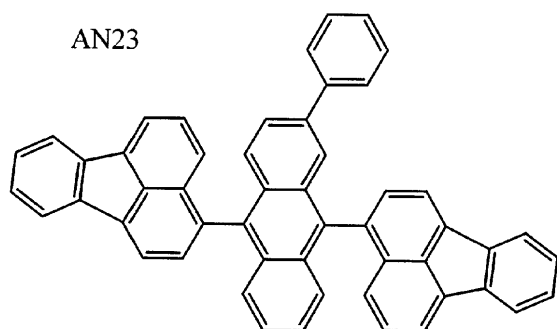
AN21



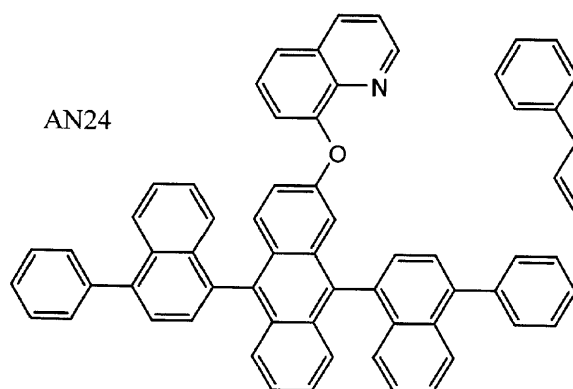
AN22



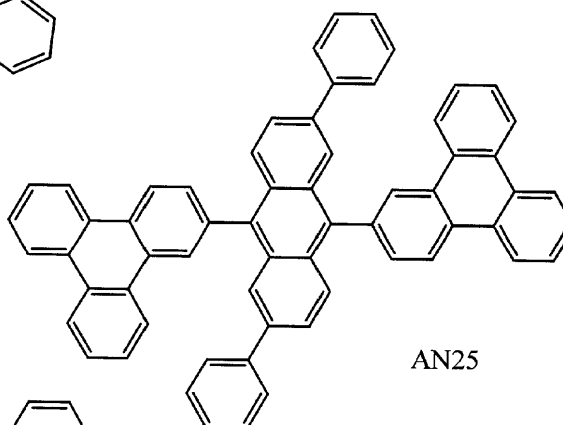
AN23



AN24



AN25



10

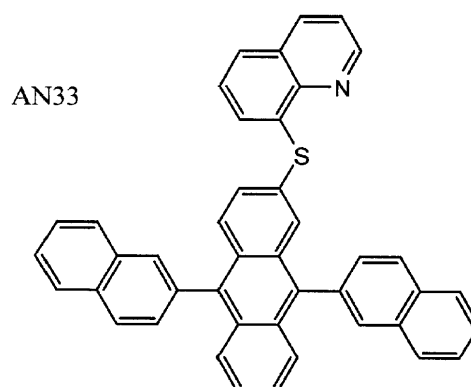
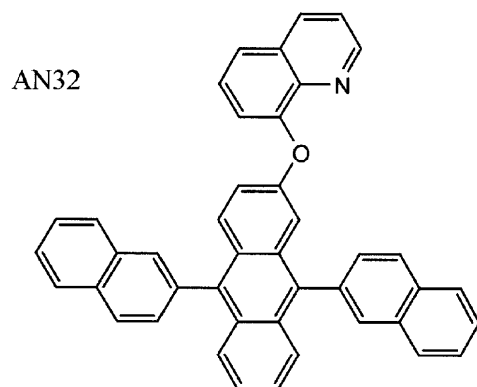
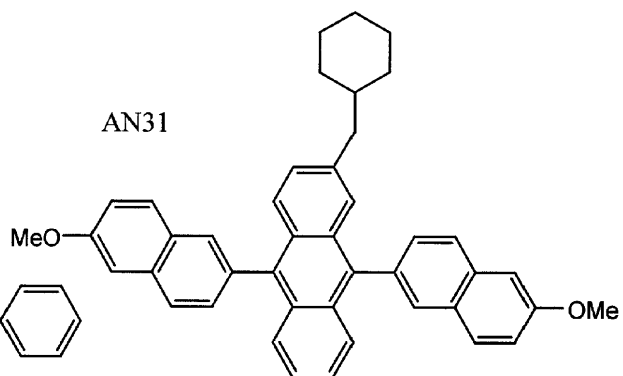
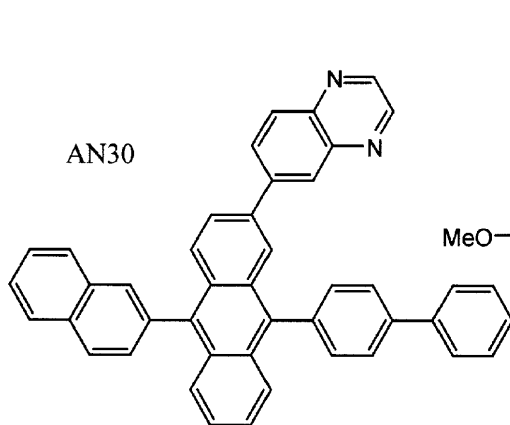
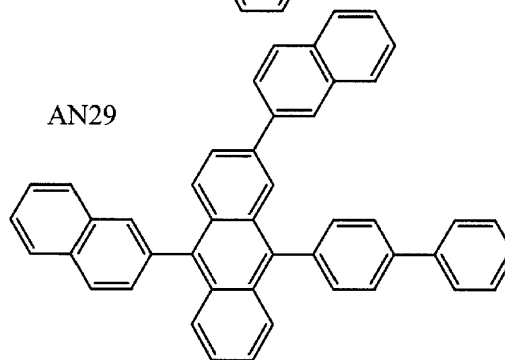
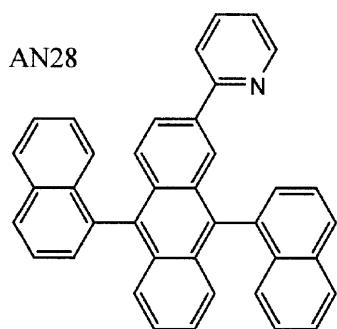
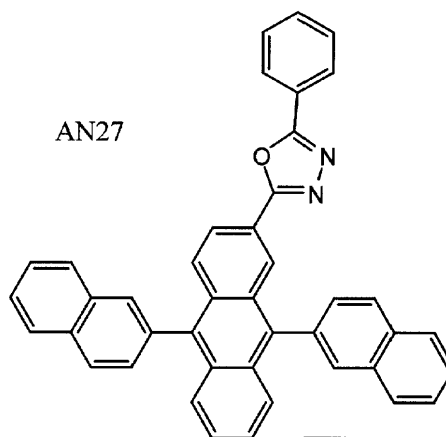
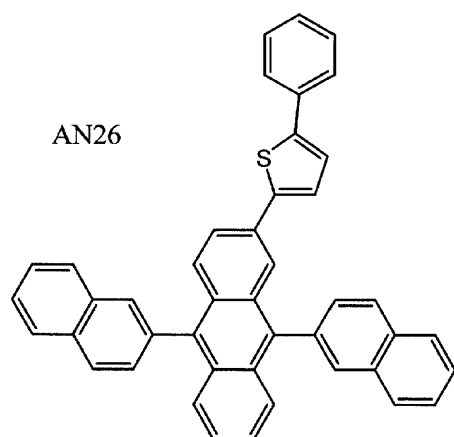
20

30

40

【 0 0 2 4 】

【 化 1 2 】



10

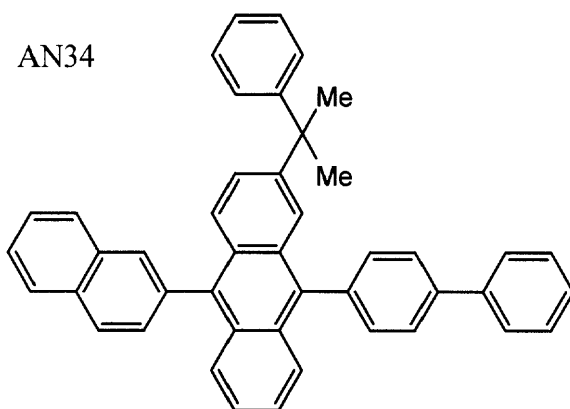
20

30

40

【 0 0 2 5 】

【 化 1 3 】



10

## 【 0 0 2 6 】

本発明の有機 E L 素子用発光材料は、前記一般式 ( 1 ) で表されるアントラセン誘導体からなる。

本発明の有機 E L 素子は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機 E L 素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、前記有機 E L 素子用発光材料を単独もしくは混合物の成分として含有する。

前記有機薄膜層が、電子輸送層及び / 又は正孔輸送層を有し、該電子輸送層及び / 又は正孔輸送層が、前記有機 E L 素子用発光材料を単独もしくは混合物の成分として含有すると

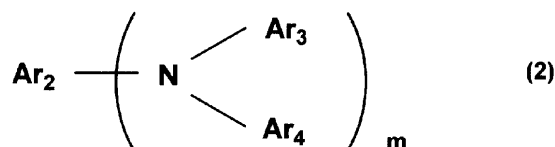
20

## 【 0 0 2 7 】

また、本発明の有機 E L 素子は、前記発光層が、さらにアリールアミン化合物及び / 又はスチリルアミン化合物を含有すると好ましい。

スチリルアミン化合物としては、下記一般式 ( 2 ) で表されるものが好ましい。

## 【 化 1 4 】



30

## 【 0 0 2 8 】

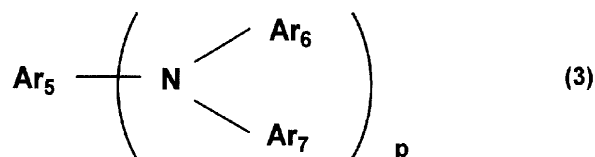
( 式中、 $\text{Ar}_2$  は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、スチルベン基、ジスチリルアリール基から選ばれる基であり、 $\text{Ar}_3$  及び  $\text{Ar}_4$  は、それぞれ水素原子又は炭素数が 6 ~ 20 の芳香族基であり、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$  及び  $\text{Ar}_4$  は置換されていてもよい。 $m$  は 1 ~ 4 の整数である。さらに好ましくは  $\text{Ar}_3$  又は  $\text{Ar}_4$  の少なくとも一方はスチリル基で置換されている。 )

ここで、炭素数が 6 ~ 20 の芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ターフェニル基等が挙げられる。

## 【 0 0 2 9 】

アリールアミン化合物としては、下記一般式 ( 3 ) で表されるものが好ましい。

## 【 化 1 5 】



40

( 式中、 $\text{Ar}_5$  ~  $\text{Ar}_7$  は、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ~ 40 のアリール基である。 $p$  は 1 ~ 4 の整数である。 )

50



## 【 0 0 3 0 】

ここで、核炭素数が 5 ~ 4 0 のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、コロニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ピローリル基、フラニル基、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、オキサジアゾリル基、ジフェニルアントラニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピリジル基、ベンゾキノリル基、フルオランテニル基、アセナフトフルオランテニル基、スチルベン基等が挙げられる。なお、このアリール基の好ましい置換基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基（エチル基、メチル基、i - プロピル基、n - プロピル基、s - ブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基（エトキシ基、メトキシ基、i - プロポキシ基、n - プロポキシ基、s - ブトキシ基、t - ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、核原子数 5 ~ 4 0 のアリール基、核原子数 5 ~ 4 0 のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数 5 ~ 4 0 のアリール基を有するエステル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

10

## 【 0 0 3 1 】

以下、本発明の有機 E L 素子の素子構成について説明する。

本発明の有機 E L 素子の代表的な素子構成としては、

- ( 1 ) 陽極 / 発光層 / 陰極
- ( 2 ) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 陰極
- ( 3 ) 陽極 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- ( 4 ) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- ( 5 ) 陽極 / 有機半導体層 / 発光層 / 陰極
- ( 6 ) 陽極 / 有機半導体層 / 電子障壁層 / 発光層 / 陰極
- ( 7 ) 陽極 / 有機半導体層 / 発光層 / 付着改善層 / 陰極
- ( 8 ) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- ( 9 ) 陽極 / 絶縁層 / 発光層 / 絶縁層 / 陰極
- ( 1 0 ) 陽極 / 無機半導体層 / 絶縁層 / 発光層 / 絶縁層 / 陰極
- ( 1 1 ) 陽極 / 有機半導体層 / 絶縁層 / 発光層 / 絶縁層 / 陰極
- ( 1 2 ) 陽極 / 絶縁層 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 絶縁層 / 陰極
- ( 1 3 ) 陽極 / 絶縁層 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極

20

30

などの構造を挙げることができる。

これらの中で通常 ( 8 ) の構成が好ましく用いられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

この有機 E L 素子は、通常透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機 E L 素子を支持する基板であり、その透光性については、400 ~ 700 nm の可視領域の光の透過率が 50 % 以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

このような透光性基板としては、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの板が挙げられる。

40

次に、上記の陽極としては、仕事関数の大きい ( 4 e V 以上 ) 金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au などの金属、CuI、ITO ( インジウムチンオキシド )、SnO<sub>2</sub>、ZnO、In - Zn - O などの導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることができる。この陽極は、上記発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対

50

する透過率が10%より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 / 以下のものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10nm~1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選択される。

#### 【0033】

次に、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、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・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、 $Al/Li_2O$ 、 $Al/LiO_2$ 、 $Al/LiF$ 、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

10

ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10nm~1μm、好ましくは50~200nmである。

#### 【0034】

本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に、カルコゲナイド層、ハロゲン化金属層又は金属酸化物層(以下、これらを表面層ということがある。)を配置するのが好ましい。具体的には、発光層側の陽極表面にケイ素やアルミニウムなどの金属のカルコゲナイド(酸化物を含む)層を、また、発光層側の陰極表面にハロゲン化金属層又は金属酸化物層を配置するのがよい。これにより、駆動の安定化を図ることができる。

20

#### 【0035】

上記カルコゲナイドとしては、例えば $SiO_x$ ( $1 < x < 2$ )、 $AlO_x$ ( $1 < x < 1.5$ )、 $SiON$ 、 $SiAlON$ などが好ましく挙げられ、ハロゲン化金属としては、例えば $LiF$ 、 $MgF_2$ 、 $CaF_2$ 、フッ化希土類金属などが好ましく挙げられ、金属酸化物としては、例えば $Cs_2O$ 、 $Li_2O$ 、 $MgO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、 $CaO$ などが好ましく挙げられる。

#### 【0036】

さらに、本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に電子伝達化合物と還元性ドーパントの混合領域又は正孔伝達化合物と酸化性ドーパントの混合領域を配置するのも好ましい。このようにすると、電子伝達化合物が還元され、アニオンとなり混合領域がより発光層に電子を注入、伝達しやすくなる。また、正孔伝達化合物は酸化され、カチオンとなり混合領域がより発光層に正孔を注入、伝達しやすくなる。好ましい酸化性ドーパントとしては、各種ルイス酸やアクセプター化合物がある。好ましい還元性ドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、希土類金属及びこれらの化合物がある。

30

本発明の有機EL素子においては、発光層は、

1 注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能

2 輸送機能；注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能

40

3 発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能を有する。

#### 【0037】

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合

50

物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

#### 【0038】

本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、発光層に、本発明の発光材料以外の他の公知の発光材料を含有させてもよく、また、本発明の発光材料を含む発光層に、他の公知の発光材料を含む発光層を積層してもよい。

次に、正孔注入・輸送層は、発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常  $5.5 \text{ eV}$  以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば  $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$  の電界印加時に、少なくとも  $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$  であるものが好ましい。このような材料としては、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機 EL 素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。そして、この正孔注入・輸送層を形成するには、正孔注入・輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB 法等の公知の方法により薄膜化すればよい。この場合、正孔注入・輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は  $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$  である。

10

#### 【0039】

次に、電子注入層・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。上記 8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン（一般に 8-キノリノール又は 8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

20

#### 【0040】

また、一般に、超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一对の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入しても良い。

絶縁層に用いられる材料としては、例えば、酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。これらの混合物や積層物を用いてもよい。

30

#### 【0041】

次に、本発明の有機 EL 素子を作製する方法については、例えば上記の材料及び方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、及び必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機 EL 素子を作製することもできる。

#### 【0042】

以下、透光性基板上に、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極が順次設けられた構成の有機 EL 素子の作製例について説明する。

40

まず、適当な透光性基板上に、陽極材料からなる薄膜を  $1 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $10 \sim 200 \text{ nm}$  の範囲の膜厚になるように、蒸着法あるいはスパッタリング法により形成し、陽極とする。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB 法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物（正孔注入層の材料）、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度  $50 \sim 450$ 、真空度  $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ torr}$ 、蒸着速度  $0.01 \sim 50 \text{ nm/秒}$ 、基板温度  $-50 \sim 300$ 、膜厚  $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$  の

50

範囲で適宜選択することが好ましい。

【0043】

次に、この正孔注入層上に発光層を設ける。この発光層の形成も、本発明に係る発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピンコート法、キャスト法等の方法により、発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層の形成と同様な条件範囲の中から選択することができる。膜厚は10～40nmの範囲が好ましい。

【0044】

次に、この発光層上に電子注入層を設ける。この場合にも正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

そして、最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

以上の有機EL素子の作製は、一回の真空引きで、一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

【0045】

この有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、3～40Vの電圧を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。この場合、印加する交流の波形は任意でよい。

【0046】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1（化合物（AN1）の合成）

（1）2-シクロヘキシル-9,10-アントラキノンの合成

4-ブロモフタル酸無水物130g（東京化成社製）と炭酸ナトリウム243gと水1.3リットルを3リットルのフラスコに入れ、60℃まで加熱し溶解した。溶解後室温まで冷却し、シクロヘキシルボロン酸90gと酢酸パラジウム3.9g（東京化成社製）を加え攪拌した。その後室温にて12時間反応した。

反応後水を追加、加熱し、析出晶を溶解し、触媒を濾別し、濃塩酸にて酸出させ、析出晶を濾取、水洗した。これを酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮乾燥させた。

これを無水酢酸500ミリリットル（広島和光社製）に入れ、80℃にて3時間反応させ、その後減圧下で無水酢酸を留去し、乾固させ酸無水物を得た。

次にベンゼン50ミリリットル（広島和光社製）を1,2-ジクロロエタン670ミリリットルに溶解し、無水塩化アルミニウム162.7gを加え若干冷却した。

これに前記酸無水物を発熱に注意しながら添加し、40℃にて2時間反応後、氷水に注加し、クロロホルムで抽出し、水洗した。これを無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、ヘキサンを加え、析出物を濾取した。

次にポリリン酸2リットルを150℃に加熱し、攪拌下、上述の析出物を少量ずつ添加し、同温で3時間攪拌した。

反応液を氷中に注加し、析出晶を濾取、水洗後、クロロホルムに溶解し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、カラム精製した。

目的留分を濃縮し、ヘキサンを加え、析出した結晶73gを濾取した。

得られた結晶について、この化合物のFD-MS（フィールドディソープションマス分

10

20

30

40

50

析)を測定したところ、 $C_{20}H_{20}O_2 = 292$  に対し、 $m/z = 292$  が得られたことから、2-シクロヘキシル-9,10-アントラキノンと同定した(収率44%)。

#### 【0047】

##### (2)化合物(AN1)の合成

Ar雰囲気下、2-プロモナフタレン8g(アルドリッチ社製)を無水THF50ミリリットル、無水トルエン50ミリリットルの混合溶媒に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で-20℃に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液24ミリリットル(1.6mol/リットル)を加え、-20℃で1時間攪拌した。これに(1)で得られた2-シクロヘキシル-9,10-アントラキノン4.0gを加え、室温で7時間攪拌して一晩放置した。

10

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液50ミリリットルで失活させ、有機層を分取し、飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して淡黄色オイルを得た。

これをカラムクロマトグラフィで精製して淡褐色アモルファス固体を得た。

Ar雰囲気下、これを酢酸70ミリリットルに溶かし、沃化カリウム8.5g(広島和光社製)を加えて3時間還流した。反応混合物を50%ホスフィン酸水溶液50ミリリットルで失活させ、生じた固体を濾別、水、メタノール、アセトンで洗浄して淡黄色固体を得た。

これを沸騰トルエン50ミリリットルに懸濁させ、放冷後、濾別、乾燥して淡黄色固体4.7gを得た。

20

得られた固体について、この化合物のFD-MSを測定したところ、 $C_{40}H_{34} = 514$  に対し、 $m/z = 514$  が得られたことから、この化合物をAN1と同定した(収率67%)。

#### 【0048】

##### 実施例2(化合物(AN2)の合成)

##### (1)2-(アダマンチル-1-イル)-9,10-アントラキノンの合成

4-プロモフタル酸無水物130g(東京化成社製)と炭酸ナトリウム243gと水1.3リットルを3リットルのフラスコに入れ、60℃まで加熱し溶解した。溶解後室温まで冷却し、1-アダマンチルボロン酸126gと酢酸パラジウム3.9g(東京化成社製)を加え攪拌した。その後室温にて12時間反応した。

30

反応後水を追加、加熱し、析出晶を溶解し、触媒を濾別し、濃塩酸にて酸出させ、析出晶を濾取、水洗した。これを酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮乾燥させた。

これを無水酢酸500ミリリットル(広島和光社製)に入れ、80℃にて3時間反応させ、その後減圧下で無水酢酸を留去し、乾固させ酸無水物を得た。

次にベンゼン50ミリリットル(広島和光社製)を1,2-ジクロロエタン670ミリリットルに溶解し、無水塩化アルミニウム162.7gを加え若干冷却した。

これに前記酸無水物を発熱に注意しながら添加し、40℃にて2時間反応後、氷水に注加し、クロロホルムで抽出し、水洗した。これを無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、ヘキサンを加え、析出物を濾取した。

40

次にポリりん酸2リットルを150℃に加熱し、攪拌下、上述の析出物を少量ずつ添加し、同温で3時間攪拌した。

反応液を氷中に注加し、析出晶を濾取、水洗後、クロロホルムに溶解し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、カラム精製した。

目的留分を濃縮し、ヘキサンを加え、析出した結晶90gを濾取した。

得られた結晶について、この化合物のFD-MSを測定したところ、 $C_{24}H_{22}O_2 = 342$  に対し、 $m/z = 342$  が得られたことから、2-(アダマンチル-1-イル)-9,10-アントラキノンと同定した(収率46%)。

#### 【0049】

##### (2)化合物(AN2)の合成

50

Ar 雰囲気下、2 - ブロモナフタレン 8 g (アルドリッチ社製) を無水 THF 50 ミリリットル、無水トルエン 50 ミリリットルの混合溶媒に溶かし、ドライアイス / メタノール浴で - 20 に冷却した。これに n - ブチルリチウム / ヘキサン溶液 2.4 ミリリットル (1.6 mol / リットル) を加え、- 20 で 1 時間攪拌した。これに (1) で得られた 2 - (アダマンチル - 1 - イル) - 9, 10 - アントラキノン 4.8 g を加え、室温で 7 時間攪拌して一晩放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液 50 ミリリットルで失活させ、有機層を分取し、飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して淡黄色オイルを得た。

これをカラムクロマトグラフィで精製して淡褐色アモルファス固体を得た。

Ar 雰囲気下、これを酢酸 70 ミリリットルに溶かし、沃化カリウム 8.5 g (広島和光社製) を加えて 3 時間還流した。反応混合物を 50% ホスフィン酸水溶液 50 ミリリットルで失活させ、生じた固体を濾別、水、メタノール、アセトンで洗浄して淡黄色固体を得た。

これを沸騰トルエン 50 ミリリットルに懸濁させ、放冷後、濾別、乾燥して淡黄色固体 5.0 g を得た。

得られた固体について、この化合物の FD - MS を測定したところ、 $C_{44}H_{36} = 564$  に対し、 $m/z = 564$  が得られたことから、この化合物を AN2 と同定した (収率 63%)。

#### 【0050】

実施例 3 (化合物 (AN3) の合成)

20

(1) 2, 6 - ジフェニル - 9, 10 - アントラキノンの合成

4 - ブロモフタル酸無水物 130 g (東京化成社製) と炭酸ナトリウム 243 g と水 1.3 リットルを 3 リットルのフラスコに入れ、60 まで加熱し溶解した。溶解後室温まで冷却し、フェニルボロン酸 84.5 g (東京化成社製) と酢酸パラジウム 3.9 g (東京化成社製) を加え攪拌した。その後室温にて 12 時間反応した。

反応後水を追加、加熱し、析出晶を溶解し、触媒を濾別し、濃塩酸にて酸出させ、析出晶を濾取、水洗した。これを酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮乾燥させ、145 g の固体を得た。

これを無水酢酸 500 ミリリットル (広島和光社製) に入れ、80 にて 3 時間反応させ、その後減圧下で無水酢酸を留去し、乾固させ 135 g の酸無水物を得た。

30

次にビフェニル 85.3 g (広島和光社製) を 1, 2 - ジクロロエタン 670 ミリリットルに溶解し、無水塩化アルミニウム 162.7 g を加え若干冷却した。

これに前記酸無水物 124 g を発熱に注意しながら添加し、40 にて 2 時間反応後、氷水に注加し、クロロホルムで抽出し、水洗した。これを無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、ヘキサンを加え、析出物を濾取した。

次にポリリン酸 2 リットルを 150 に加熱し、攪拌下、上述の析出物を少量ずつ添加し、同温で 3 時間攪拌した。

反応液を氷中に注加し、析出晶を濾取、水洗後、クロロホルムに溶解し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、カラム精製した。

目的留分を濃縮し、ヘキサンを加え、析出した結晶 98.7 g を濾取した。

40

得られた結晶について、この化合物の FD - MS は  $C_{26}H_{16}O_2 = 360$  に対し、 $m/z = 360$  が得られたことから、この化合物を 2, 6 - ジフェニル - 9, 10 - アントラキノンと同定した (収率 48%)。

#### 【0051】

(2) 化合物 (AN3) の合成

Ar 雰囲気下、2 - ブロモナフタレン 8 g (アルドリッチ社製) を無水 THF 50 ミリリットル、無水トルエン 50 ミリリットルの混合溶媒に溶かし、ドライアイス / メタノール浴で - 20 に冷却した。これに n - ブチルリチウム / ヘキサン溶液 2.4 ミリリットル (1.6 mol / リットル) を加え、- 20 で 1 時間攪拌した。これに (1) で得られた 2, 6 - ジフェニル - 9, 10 - アントラキノン 5.0 g を加え、室温で 7 時間攪

50

拌して一晩放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液 50 ミリリットルで失活させ、有機層を分取し、飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して淡黄色オイルを得た。

これをカラムクロマトグラフィで精製して淡褐色アモルファス固体を得た。

Ar 雰囲気下、これを酢酸 70 ミリリットルに溶かし、沃化カリウム 8.5 g (広島和光社製)を加えて 3 時間還流した。反応混合物を 50% ホスフィン酸水溶液 50 ミリリットルで失活させ、生じた固体を濾別、水、メタノール、アセトンで洗浄して淡黄色固体を得た。

これを沸騰トルエン 50 ミリリットルに懸濁させ、放冷後、濾別、乾燥して淡黄色固体 4.9 g を得た。

得られた固体について、この化合物の FD-MS は  $C_{46}H_{30} = 582$  に対し、 $m/z = 582$  が得られたことから、この化合物を AN3 と同定した (収率 61%)。

10

#### 【0052】

実施例 4 (化合物 (AN4) の合成)

Ar 雰囲気下、4-ブロモビフェニル 1.6 g を無水 THF 8 ミリリットル、無水トルエン 8 ミリリットルの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で 20 に冷却した。これに n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 5 ミリリットル (1.6 mol / リットル、広島和光社製)を加え、-20 で 1 時間攪拌した。実施例 3 の (1) で得られた 2,6-ジフェニル-9,10-アントラキノ 2.4 g を加え、室温で 4 時間攪拌して室温で 12 時間放置した。

20

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液で失活させ、生じた固体を濾別し、メタノールで洗浄した。

次に 9-プロモフェナンスレン 2.1 g を無水 THF 8 ミリリットル、無水トルエン 8 ミリリットルの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で 20 に冷却した。これに n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 5 ミリリットル (1.6 mol / リットル、広島和光社製)を加え、-20 で 1 時間攪拌した。これに上述のメタノール洗浄後、乾燥させた固体を加え、室温で 4 時間攪拌して室温で 12 時間放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液で失活させ、生じた固体を濾別し、メタノールで洗浄した。この化合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、0.8 g の淡黄色固体を得た。

30

得られた固体について、この化合物の FD-MS は  $C_{52}H_{34} = 658$  に対し、 $m/z = 658$  が得られたことから、この化合物を AN4 と同定した (収率 18%)。

#### 【0053】

実施例 5 (有機 EL 素子の製造)

25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚の ITO 透明電極付きガラス基板 (ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行なった後、UV オゾン洗浄を 30 分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚 60 nm の下記 N, N'-ビス (N, N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N, N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル膜 (以下、TPD232 膜)を成膜した。この TPD232 膜は、正孔注入層として機能する。続いて、この TPD232 膜上に膜厚 20 nm の下記 N, N, N', N'-テトラ (4-ビフェニル)-ジアミノビフェニレン膜 (以下、TBDB 膜)を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。さらに TBDB 膜上に、発光材料として膜厚 40 nm の化合物 (AN1)を蒸着し成膜した。同時に発光分子として、下記のスチリル基を有する下記アミン化合物 D1 を AN1 に対し、重量比で AN1 : D1 = 40 : 2 で蒸着した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚 10 nm の Alq 膜を成膜した。これは、電子注入層として機能する。この後、還元性トーパーントである Li (Li 源: サエスゲッター社製)と Alq を二元蒸着させ、電子注入層 (陰極)として Alq : Li 膜 (膜厚 10 nm)を形成した。この Alq : Li 膜上に金属 Al を蒸着させ金属陰極を形成し有機 EL 素子を製造

40

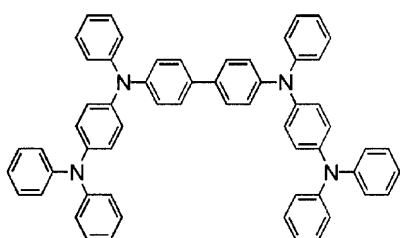
50

した。

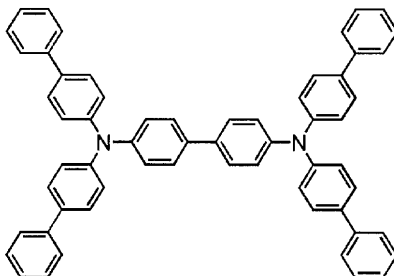
得られた有機EL素子について、輝度が1000nit 付近の電圧、及び発光効率を測定した。その結果を表1に示す。

【0054】

【化16】

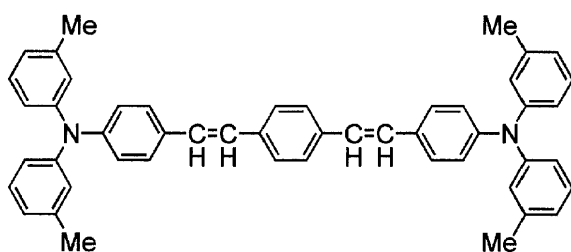


TPD232

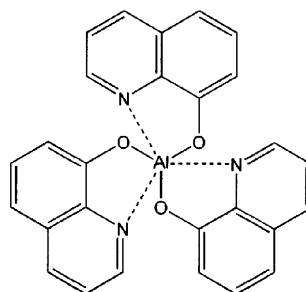


TBDB

10



D1



Alq

20

【0055】

実施例6（有機EL素子の製造）

実施例5において、発光材料として、AN1の代わりにAN2を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を製造し、輝度が1000nit 付近の電圧、及び発光効率を測定した。その結果を表1に示す。

30

実施例7（有機EL素子の製造）

実施例5において、発光材料として、AN1の代わりにAN3を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を製造し、輝度が1000nit 付近の電圧、及び発光効率を測定した。その結果を表1に示す。

実施例8（有機EL素子の製造）

実施例5において、発光材料として、AN1の代わりにAN4を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を製造し、輝度が1000nit 付近の電圧、及び発光効率を測定した。その結果を表1に示す。

40

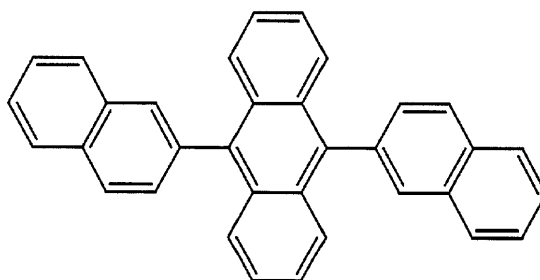
【0056】

比較例1（有機EL素子の製造）

実施例5において、発光材料として、AN1の代わりに米国特許第05935721号明細書に記載のアリールアントラセン化合物である下記化合物C1を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を製造し、輝度が1000nit 付近の電圧、及び発光効率を測定した。その結果を表1に示す。

【化17】





C 1

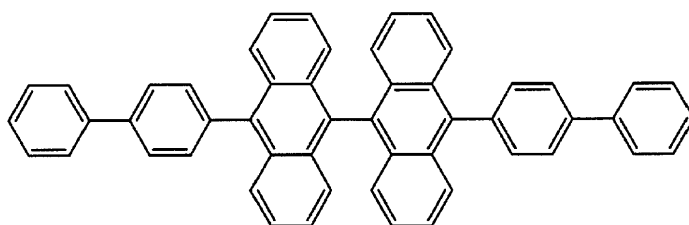
10

## 【 0 0 5 7 】

比較例 2 (有機 E L 素子の製造)

実施例 5 において、発光材料として、A N 1 の代わりに特開平 8 - 0 1 2 6 0 0 号公報に記載のアリールアントラセン化合物である下記化合物 C 2 を用いたこと以外は同様にして有機 E L 素子を製造し、輝度が 1 0 0 0 n i t 付近の電圧、及び発光効率を測定した。その結果を表 1 に示す。

## 【 化 1 8 】



C 2

20

## 【 0 0 5 8 】

30

## 【 表 1 】

表 1

	発光層の 化合物	電圧 (V)	発光輝度 (nit)	発光効率 (cd/A)	発光色
実施例5	AN1/D1	5.0	1180	11.8	青
実施例6	AN2/D1	4.9	1250	12.5	青
実施例7	AN3/D1	5.1	1150	11.5	青
実施例8	AN4/D1	5.2	1150	11.5	青
比較例1	C1/D1	6.0	950	9.5	青
比較例2	C2/D1	6.3	1000	12.0	青

40

## 【 0 0 5 9 】

表 1 に示したように、実施例 5 ~ 8 の有機 E L 素子は、比較例 1 及び 2 に対して、約 1 V も低電圧でありながら発光輝度及び効率が低い。

## 【 0 0 6 0 】

## 【 発明の効果 】

以上、詳細に説明したように、本発明のアントラセン誘導体及びそれからなる有機 E L 素子用発光材料を用いた有機 E L 素子は、低電圧でありながら高い発光輝度及び効率が得られ、有機 E L 素子の消費電力の低減が可能である。

50

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)	
H 0 5 B 33/22	C 0 9 K 11/06	6 4 5	
	C 0 9 K 11/06	6 5 0	
	C 0 9 K 11/06	6 5 5	
	C 0 9 K 11/06	6 9 0	
	H 0 5 B 33/14	B	
	H 0 5 B 33/22	B	
	H 0 5 B 33/22	D	

## 【要約の続き】

置換もしくは無置換の縮合アリール基、A r は置換もしくは無置換のアリール基で、a 及びbは0～4，aとbは同時に0にはならず、nは1～3である。)

【選択図】 なし

专利名称(译)	蒽衍生物，用于有机电致发光元件的发光材料和有机电致发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2004059535A</a>	公开(公告)日	2004-02-26
申请号	JP2002222990	申请日	2002-07-31
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	池田秀嗣 井戸元久 舟橋正和 東海林弘		
发明人	池田 秀嗣 井戸 元久 舟橋 正和 東海林 弘		
IPC分类号	H01L51/50 C07C13/58 C07C13/615 C07C15/60 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C07C13/58 C07C13/615 C07C15/60 C09K11/06.610 C09K11/06.635 C09K11/06.645 C09K11/06.650 C09K11/06.655 C09K11/06.690 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB06 3K007/DB03 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB91 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC14 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD73 3K107/DD74 3K107/DD76 3K107/DD78		
其他公开文献	JP4025136B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

解决的问题：提供一种能够在低电压下获得高发射亮度和效率并且降低有机EL元件的功耗的有机EL元件，实现该有机EL元件的蒽衍生物以及用于该有机EL元件的发光材料。由式(1)表示的蒽衍生物，包括该衍生物的用于有机EL器件的发光材料以及包括一层或多层包括至少一个发光层的有机薄膜层夹在阴极和阳极之间。在有机EL元件中，有机薄膜层的至少一层仅包含蒽衍生物或作为混合物的成分包含蒽衍生物。(X是卤素取代或未取代的烷基，芳基，烷基等，Ar是取代或未取代的稠合芳基，Ar<sub>39</sub>是取代或未取代的芳基，a和b为0-4，a和b不会同时变为0，n为1到3。) [选择图]无

