

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4790260号  
(P4790260)

(45) 発行日 平成23年10月12日(2011.10.12)

(24) 登録日 平成23年7月29日(2011.7.29)

(51) Int. Cl.

F 1

<b>CO9K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9K 11/06	620
<b>HO1L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9K 11/06	625
CO7D 213/16	(2006.01)	CO9K 11/06	640
CO7D 239/26	(2006.01)	CO9K 11/06	645
CO7D 251/24	(2006.01)	CO9K 11/06	650

請求項の数 5 (全 54 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-371919 (P2004-371919)  
 (22) 出願日 平成16年12月22日(2004.12.22)  
 (65) 公開番号 特開2006-176448 (P2006-176448A)  
 (43) 公開日 平成18年7月6日(2006.7.6)  
 審査請求日 平成19年6月15日(2007.6.15)

前置審査

(73) 特許権者 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 河村 昌宏  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
 (72) 発明者 細川 地潮  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
 審査官 谷尾 忍

最終頁に続く

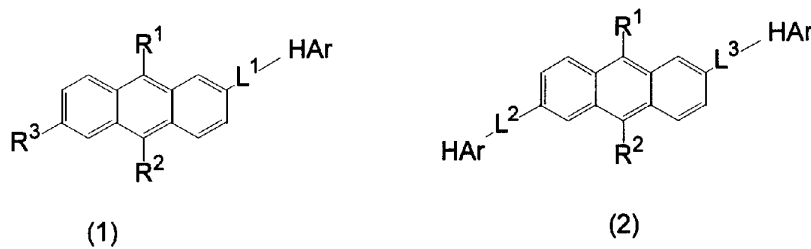
(54) 【発明の名称】アントラセン誘導体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する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、前記有機薄膜層が、電子注入層及び/又は電子輸送層を有し、該電子注入層及び/又は電子輸送層が、下記一般式(1)又は(2)で表される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エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】



10

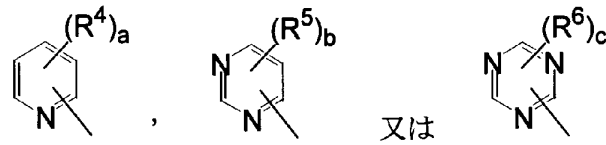
〔式中、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1~40の脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数5~60のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数3~60のヘテロアリール基を示す。ただし、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が同時に水素原子となる場合はない。〕

20

$L^1 \sim L^3$ は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の炭素数5～60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数3～60のヘテロアリーレン基を示す。

H A rは、以下から選ばれる基である。

【化2】

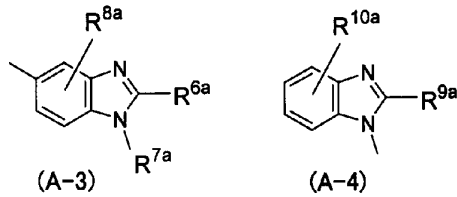


(式中、 $R^4 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～40の脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数5～60のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数3～60のヘテロアリール基を示し、複数の隣接する $R^4$ 、 $R^5$ は結合して環状構造を形成していてもよい。

$a$ は0～4の整数、 $b$ は0～3の整数、 $c$ は0～2の整数を示す。)

ただし、 $L^1 \sim L^3$ の示す置換もしくは無置換の炭素数3～60のヘテロアリーレン基、及び $R^4 \sim R^6$ の示す置換もしくは無置換の炭素数3～60のヘテロアリール基が、それぞれ独立に、下記一般式(A-3)及び(A-4)で表される場合を除く。

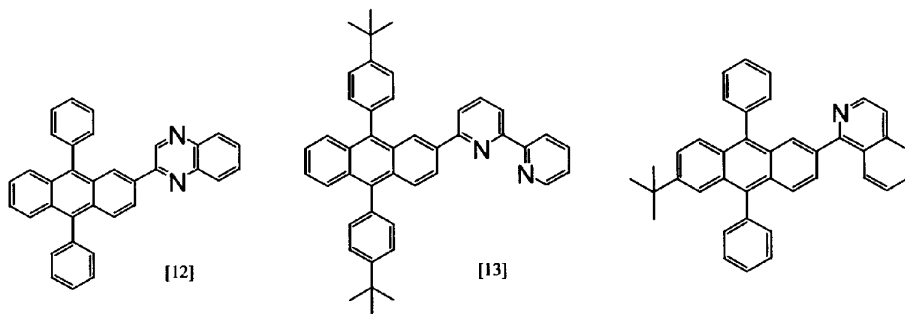
【化3】



(式中、 $R^{6a} \sim R^{10a}$ は置換基を示す。)

また、一般式(1)又は(2)で表されるアントラセン誘導体が、下記化合物となる場合を除く。

【化4】



]

【請求項2】

前記電子注入層及び/又は電子輸送層が、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し、前記発光層が、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請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】

前記電子注入層及び/又は電子輸送層が、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し、前記発光層が、金属錯体化合物を含有する請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】

前記有機薄膜層が、正孔注入層及び/又は正孔輸送層を有し、該正孔注入層及び/又は

10

20

30

40

50

正孔輸送層が、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請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

前記電子注入層及び/又は電子輸送層が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体及び希土類金属の有機錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種類の還元性ドーパントを含有する請求項 1 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】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アントラセン誘導体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、長時間に渡り均質な発光が得られる長寿命な有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、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-ヒドロキシキノリノールアルミニウム)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。

有機 EL 素子の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、ジスチリルアアリーレン誘導体、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、特許文献 1~3 等参照)。

【0003】

また、近年、有機 EL 素子に電子注入層を設けて発光効率を高める試みがなされてきた。しかし、エキサイプレックスの形成が見られたり、高輝度の発光は得られるものの発光寿命が短いという欠点があった。また、長時間の通電により金属電極と有機層の剥離が発生したり、有機層と電極が結晶化し白濁化して発光輝度が低下するため、このような現象を防ぐ必要があった。これを解決するための試みとして、特許文献 4 に、有機 EL 素子の構成成分として、ピラジン化合物、キノリン化合物、キノキサリン化合物、例えば、2, 3, 5, 6-テトラフェニルピラジン、2, 3, 4-トリフェニルキノリン、2, 3-ジフェニルキノキサリンを用いることが記載されている。しかしながら、これらの化合物は融点が低いため、有機 EL 素子のアモルファス薄膜層として使用しても結晶化がすぐに起こり、ほとんど発光しなくなるという問題があった。また、通電により金属電極と有機層の剥離が発生し、有機 EL 素子の寿命が短くなるという問題があった。

【特許文献 1】特開平 8 - 239655 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 183561 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献 3】特開平 3 - 2 0 0 8 8 9 号公報

【特許文献 4】米国特許第 5 0 7 7 1 4 2 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、長時間に渡り均質な発光が得られ、長寿命な有機 EL 素子を提供することを目的とする。

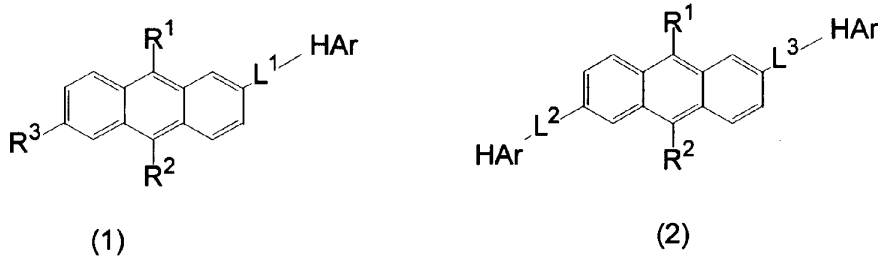
【課題を解決するための手段】

【0005】

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、含窒素 6 員環を含むヘテロアリール基を有し、特定の構造を有するアントラセン誘導体を有機 EL 素子用材料として用いることにより、上記目的が達成されることを見出し本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する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、前記有機薄膜層が、電子注入層及び/又は電子輸送層を有し、該電子注入層及び/又は電子輸送層が、下記一般式(1)又は(2)で表される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 素子を提供するものである。

【化 1】



【0006】

(式中、 $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 40 の脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ~ 60 のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリール基を示す。ただし、 $R^1$  と  $R^2$  が同時に水素原子となる場合はない。

$L^1 \sim L^3$  は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の炭素数 5 ~ 60 のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリーレン基を示す。

HAr は、後述する基を示す。)

【発明の効果】

【0008】

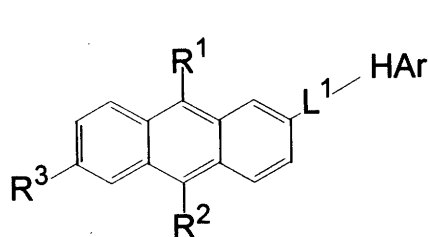
本発明のアントラセン誘導体及びそれを用いた有機 EL 素子は、長時間に渡り均質な発光が得られ、長寿命である。

【発明を実施するための最良の形態】

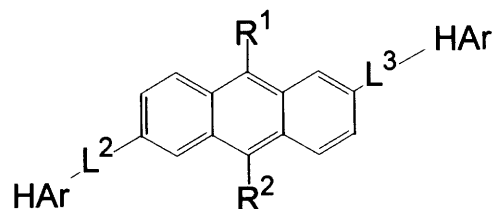
【0009】

本発明のアントラセン誘導体は、下記一般式(1)又は(2)で表されるアントラセン誘導体である。

## 【化2】



(1)



(2)

10

## 【0010】

一般式(1)及び(2)において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1~40の脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数5~60のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数3~60のヘテロアリール基であると好ましい。

ただし、 $R^1$ と $R^2$ が同時に水素原子となる場合はない。

## 【0011】

$R^1 \sim R^3$ のハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

20

$R^1 \sim R^3$ の置換もしくは無置換の炭素数1~40の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~40のアルキル基、炭素数2~40アルケニル基、炭素数2~40のアルキニル基などが挙げられる。例えば、アルキル基としては、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ノルボルニル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基等が挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基であり、アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、オレイル基、エイコサペンタエニル基、ドコサヘキサエニル基等

30

## 【0012】

前記脂肪族炭化水素基の置換基としては、例えばアリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル基、*p*-メチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~12、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニル基などが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20

40

50

、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 7 ~ 20、より好ましくは炭素数 7 ~ 16、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等が挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0 ~ 20、より好ましくは炭素数 0 ~ 16、特に好ましくは炭素数 0 ~ 12 であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等が挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等が挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 16、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルチオ基等が挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメシル基、トシル基等が挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基等が挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基等が挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキسام酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり具体的には例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、カルバゾリル基等が挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、特に好ましくは炭素数 3 ~ 24 であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。)等が挙げられる。これらの置換基はさらに置換されても良い。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していてもよい。

【0013】

$R^1 \sim R^3$  の置換もしくは無置換の炭素数 5 ~ 60 のアリール基としては、例えば、フェニル基、2-ピフェニル基、3-ピフェニル基、4-ピフェニル基、ターフェニル基、3,5-ジフェニルフェニル基、3,4-ジフェニルフェニル基、ペンタフェニルフェニル基、フルオレニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントリル基、2-アントリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、コロニル基、10-フェニル-アントラセン-9-イル基、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル基、12-フェニル-クリセン-6-イル基、(10-フェニル-アントラセン-9-イル)-4-フェニル基、(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-4-フェニル基、フルオレニル基、9,9'-ジメチルフルオレン-2-イル基、スピロ芳香環基等が挙げられる。

10

20

30

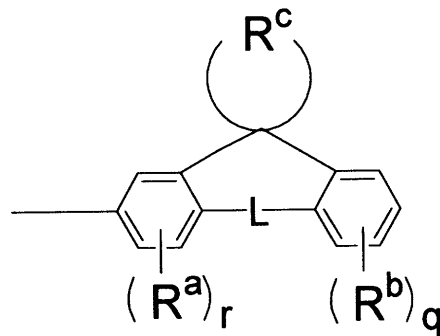
40

50

## 【 0 0 1 4 】

スピロ芳香環基としては、下記一般式 (A)

## 【化 3】



(A)

10

## 【 0 0 1 5 】

( $R^a$  及び  $R^b$  は、それぞれ独立に、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアミノ基、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炭素数 6 ~ 40 のアリール基又は置換もしくは無置換の炭素数 5 ~ 40 の複素環基であり、 $R^c$  は環状構造を形成する原子団を示す。L は、単結合、-O-、-S-、-NR'- 又は -CR''R'''- ( $R'$ 、 $R''$  及び  $R'''$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基又は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 のアリール基である。) である。s、q 及び r は、それぞれ 0 ~ 2 の整数である。 $R^a$  と  $R^b$  は互いに結合し、環を形成してもよい。)

20

で表される化合物が好ましく、例えば、スピロ(シクロヘキサン-1,9'-フルオレン)-2'-イル基、スピロ(シクロペンタン-1,9'-フルオレン)-2'-イル基、スピロ(インデン-1,9'-フルオレン)-2'-イル基、ジスピロ(ビスフルオレン-9,10,9',9''-9,9,10,10-テトラヒドロアントラセン)-2-イル基、ジスピロ(ビスフルオレン-9,10,9',9''-9,9,10,10-テトラヒドロアントラセン)-2'-イル基、9,9'-スピロビフルオレン-2-イル基等が挙げられる。

30

## 【 0 0 1 6 】

前記アリール基の置換基としては、例えば、アルキル基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 であり、例えばメチル基、エチル基、i-プロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基等が挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数 0 ~ 20、より好ましくは炭素数 0 ~ 12、特に好ましくは炭素数 0 ~ 6 であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 16、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であ

40

50

り、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニル基などが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等が挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等が挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等が挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオ基等が挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル基、トシル基等が挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基等が挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基等が挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり具体的には例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、カルバゾリル基等が挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。)等が挙げられる。これらの置換基はさらに置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していてもよい。

【0017】

$R^1 \sim R^3$  の置換もしくは無置換の炭素数3~60のヘテロアリール基としては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、ピリジン、ピラジン、トリアジン、ピリミジン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、カルバゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾピリジン等の1個の残基が挙げられる。

10

20

30

40

50



また、前記ヘテロアリール基の置換基としては、前記アリール基の置換基と同様のものが挙げられる。

【0018】

一般式(1)及び(2)において、 $L^1 \sim L^3$ は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の炭素数5～60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数3～60のヘテロアリーレン基である。

【0019】

$L^1 \sim L^3$ の置換もしくは無置換の炭素数5～60のアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、ピレニレン基、クリセニレン基、フルオレニレン基、スピロフルオレニレン基等が挙げられ、好ましくはフェニレン基である。このアリーレン基の置換基としては、前記 $R^1 \sim R^3$ のアリール基の置換基と同様のものが挙げられる。

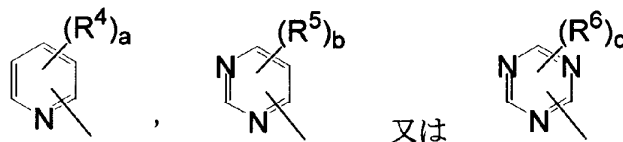
10

$L^1 \sim L^3$ の置換もしくは無置換の炭素数3～60のヘテロアリーレン基としては、例えば、チオフェン、フラン、セレノフェン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、オキサジアゾール、チアジアゾール、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール等の2価の残基が挙げられ、好ましくは、チオフェン、ピリジン、オキサジアゾール、トリアゾールの2価の残基である。このヘテロアリーレン基の置換基としては、前記 $R^1 \sim R^3$ のアリール基の置換基と同様のものが挙げられる。

【0020】

一般式(1)及び(2)において、 $HAr$ としては、  
【化4】

20



で表される基である。

【0021】

(式中、 $R^4 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～40の脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素数5～60のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数3～60のヘテロアリール基を示し、これら各基の具体例としては、前記 $R^1 \sim R^3$ で挙げたものと同様のものが挙げられる。

30

また、複数の隣接する $R^4$ 、 $R^5$ は結合して環状構造を形成していてもよく、環状構造としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン等の炭素数4～12のシクロアルカン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の炭素数4～12のシクロアルケン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン等の炭素数6～12のシクロアルカジエン、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン、クリセン、アセナフチレン等の炭素数6～50の芳香族環などが挙げられる。

aは0～4の整数、bは0～3の整数、cは0～2の整数を示す。) )

40

また、前記ヘテロアリール基の置換基としては、前記 $R^1 \sim R^3$ のアリール基の置換基と同様のものが挙げられる。

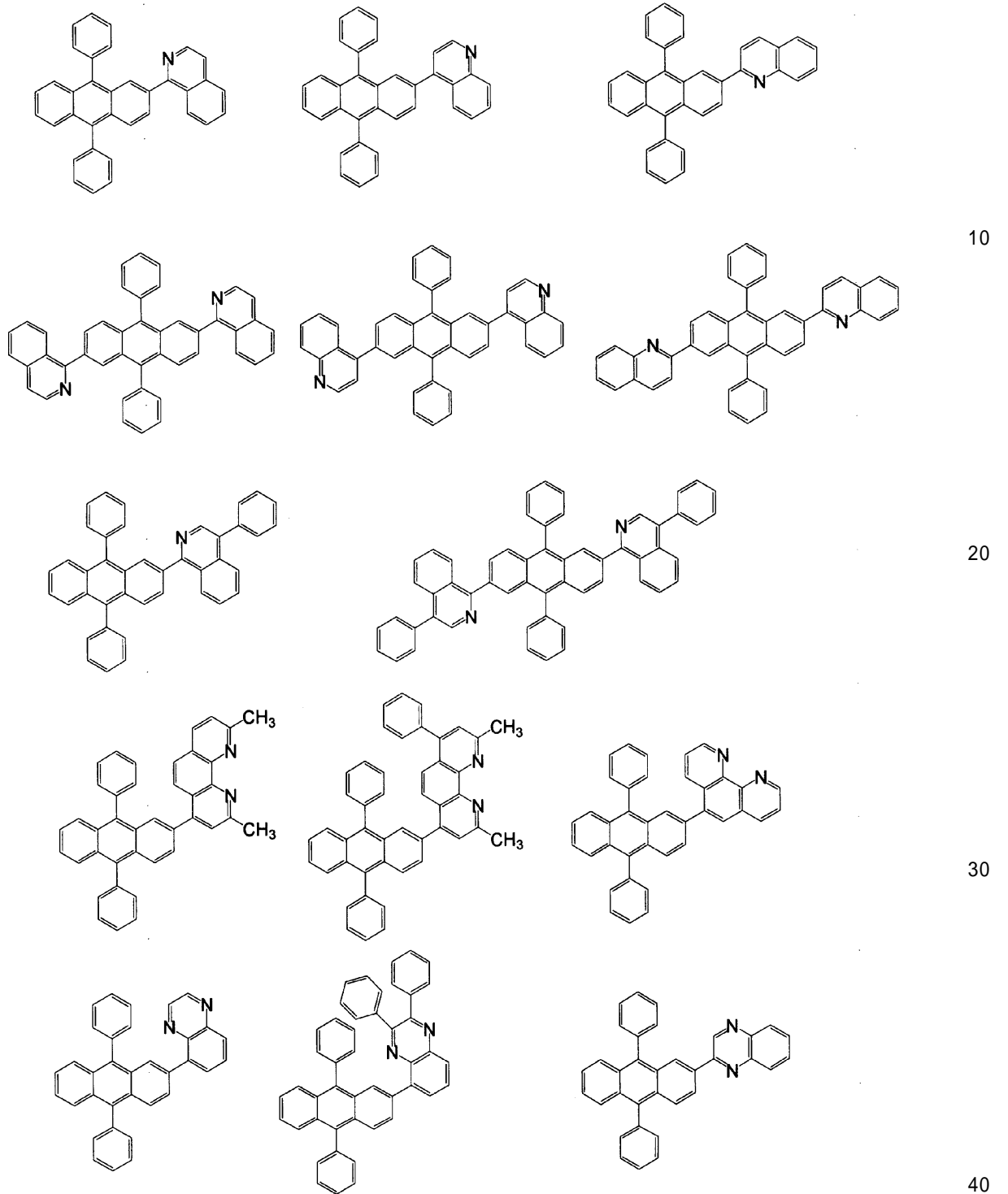
【0022】

本発明のアントラセン誘導体は、有機EL素子用材料、特に有機EL素子用電子注入・輸送材料や電子写真感光体の電子輸送材料として用いることができ、有機EL素子用材料として用いると好ましい。

本発明の一般式(1)又は(2)で表されるアントラセン誘導体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。

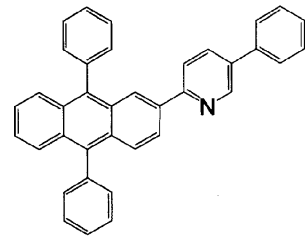
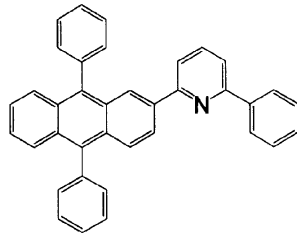
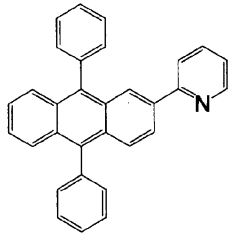
【0023】

【化5】

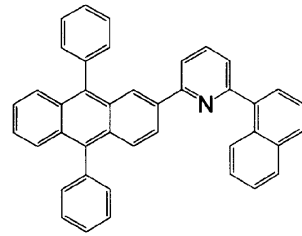
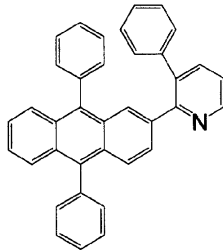
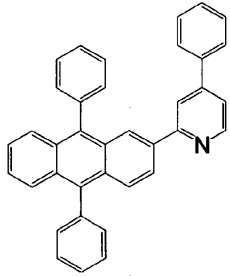


【0024】

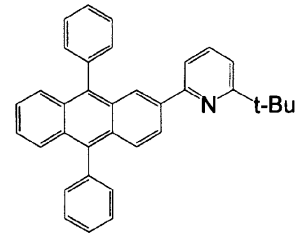
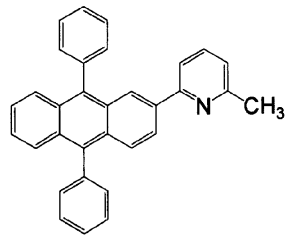
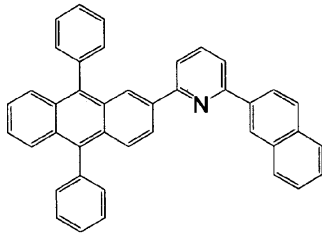
【化 6】



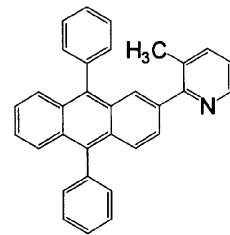
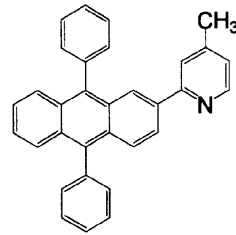
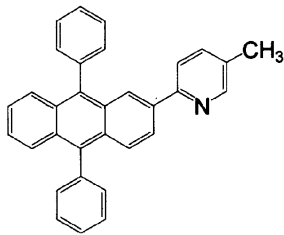
10



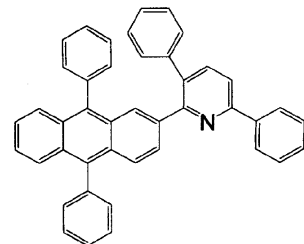
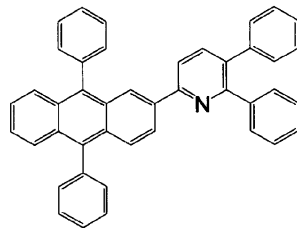
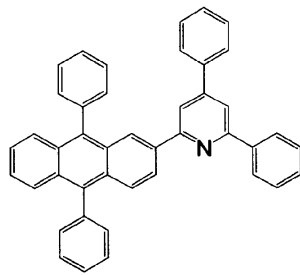
20



30

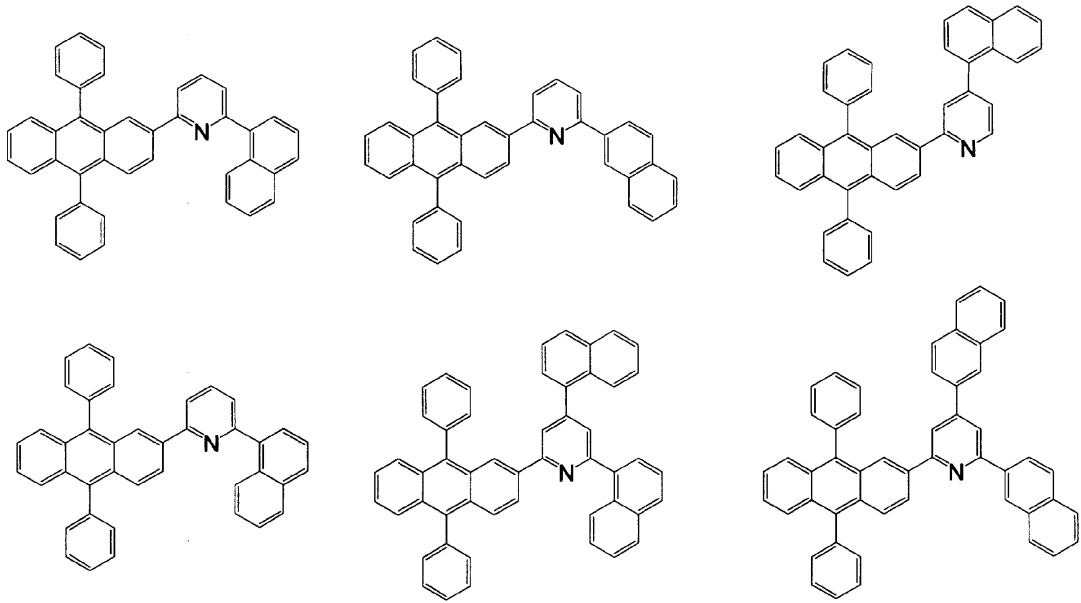


40



【 0 0 2 5 】

【化7】

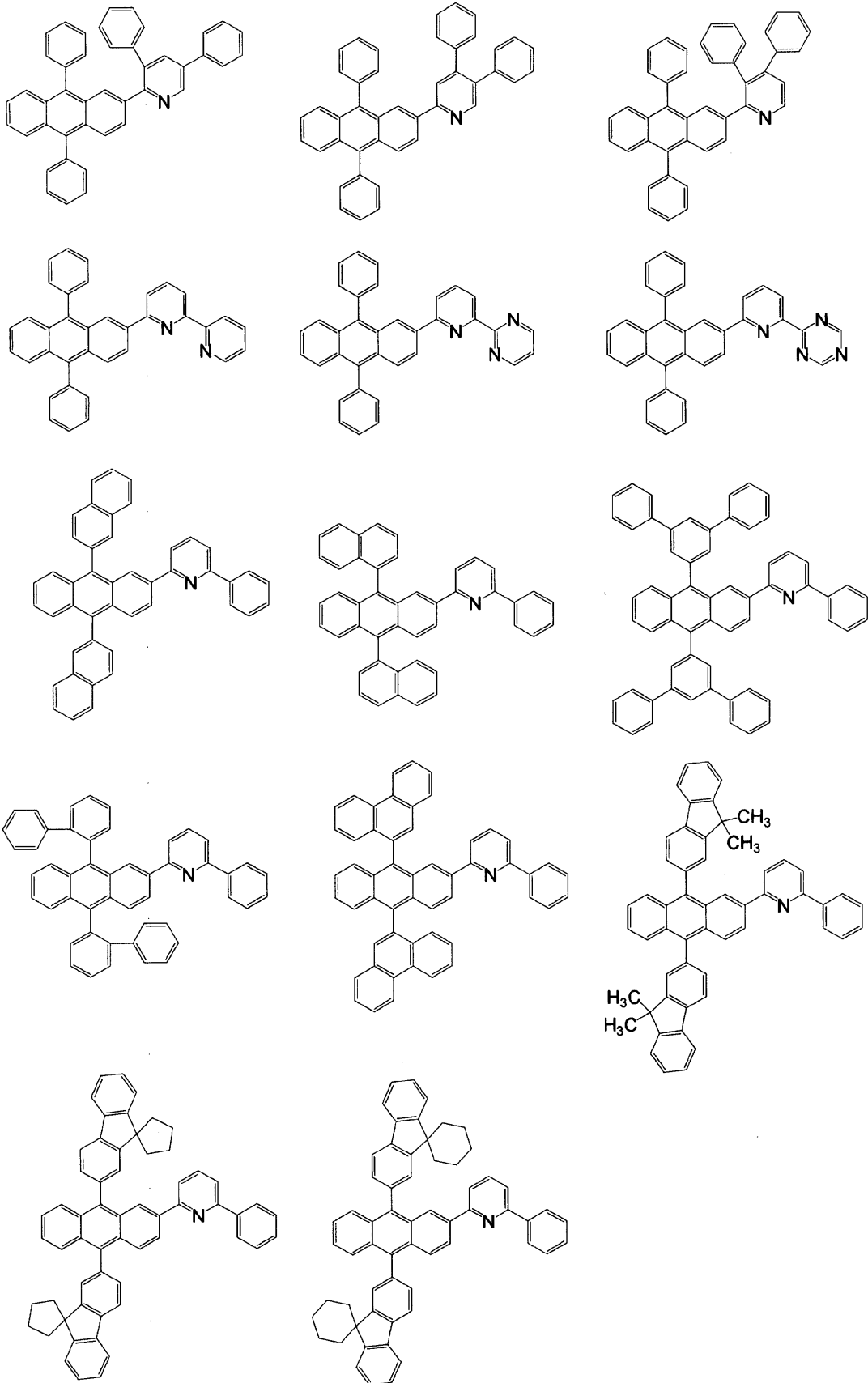


10

【0026】

20

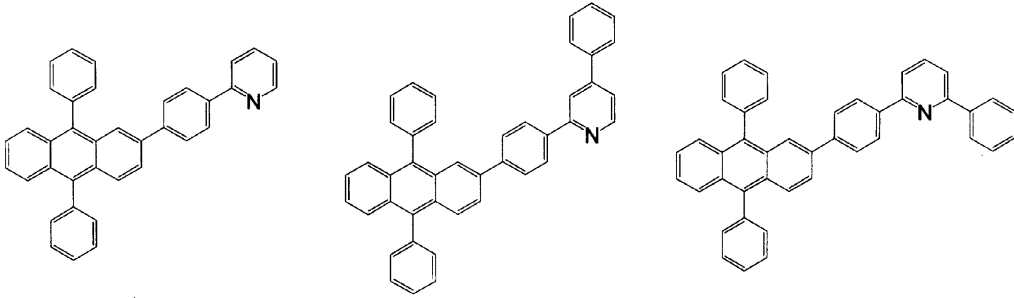
【化 8】



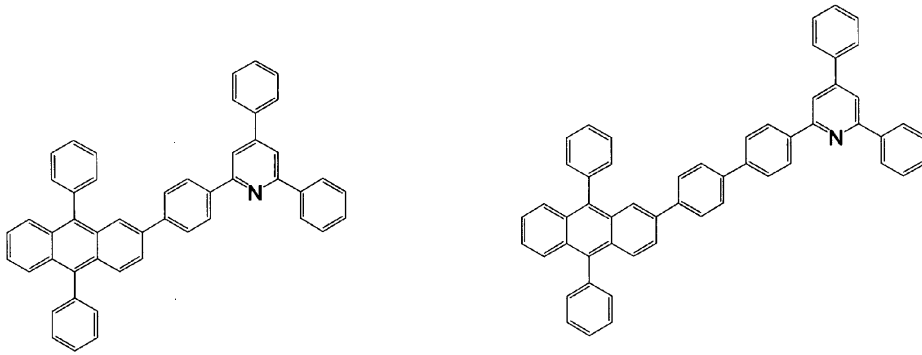
【 0 0 2 7 】



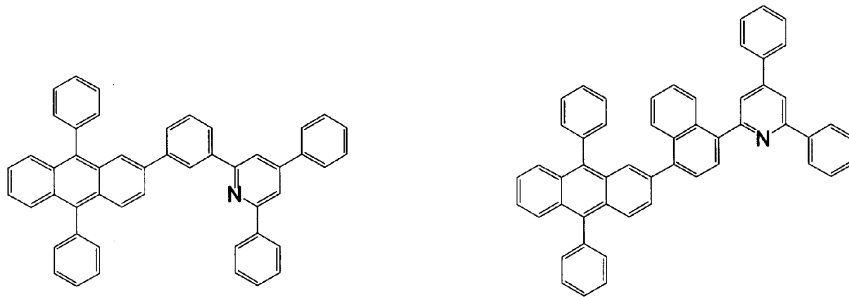
【化 1 0】



10



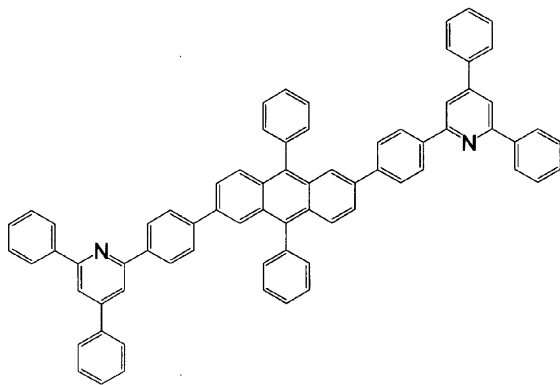
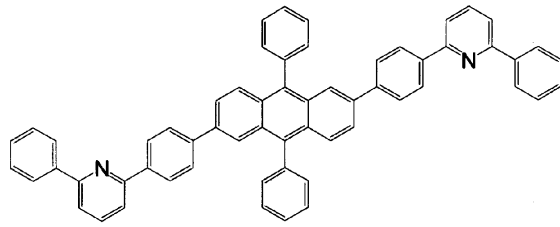
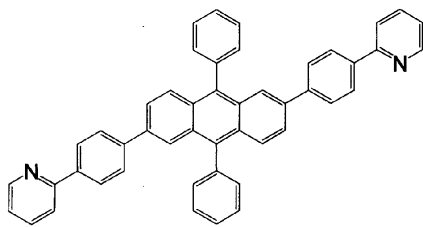
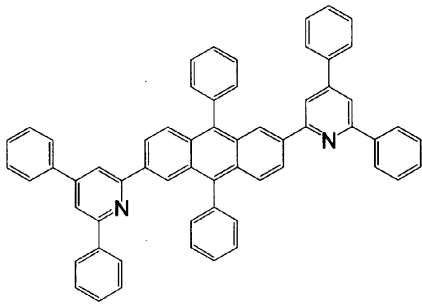
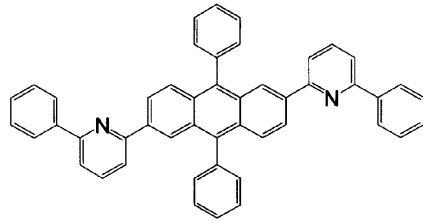
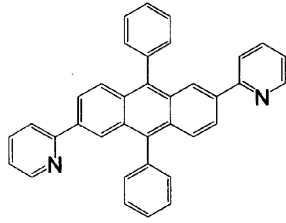
20



【 0 0 2 9】

30

【化 1 1】



【 0 0 3 0 】

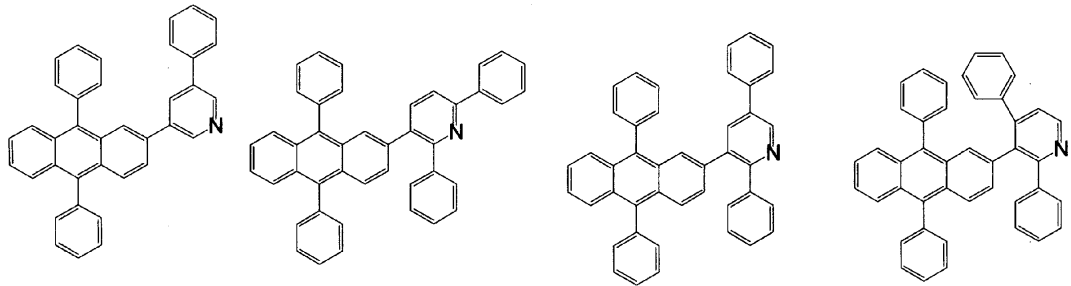
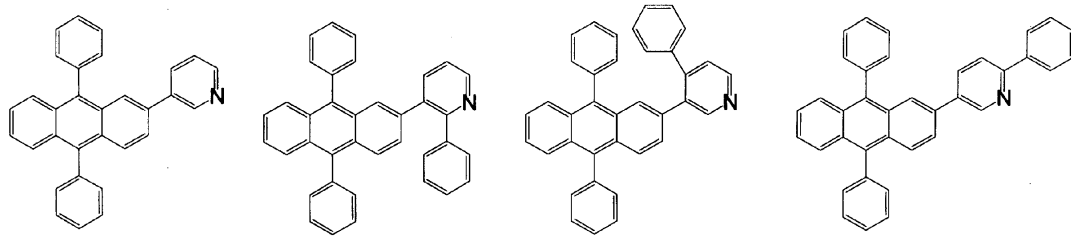
10

20

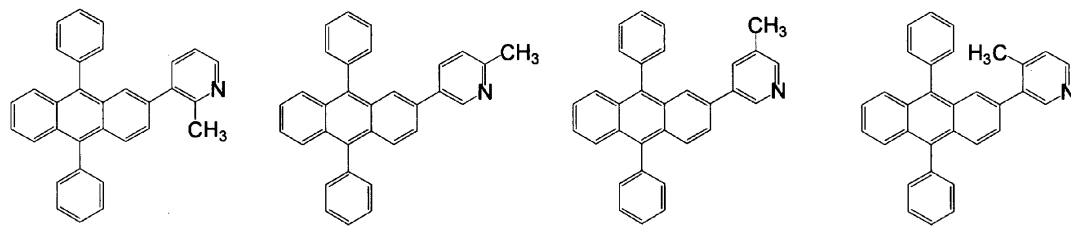
30



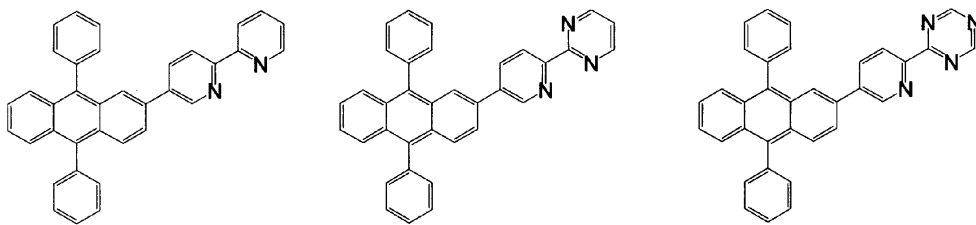
【化 1 2】



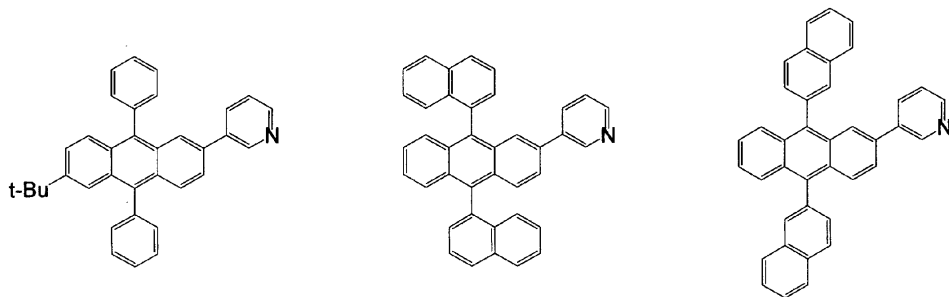
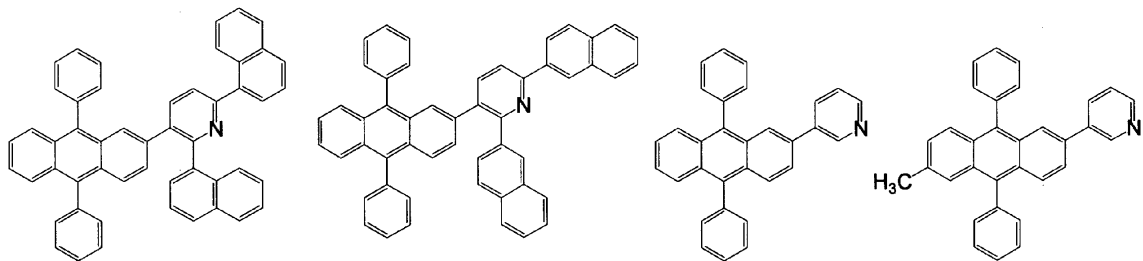
10



20



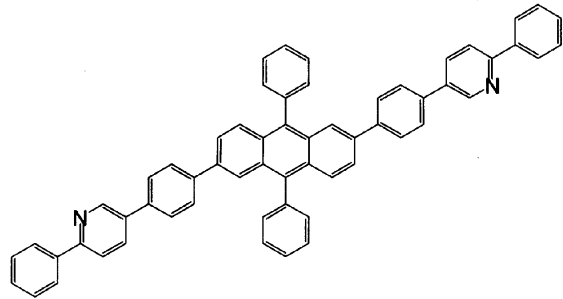
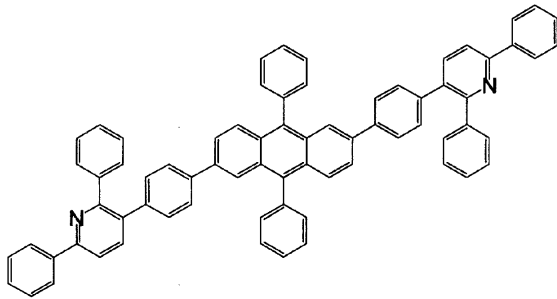
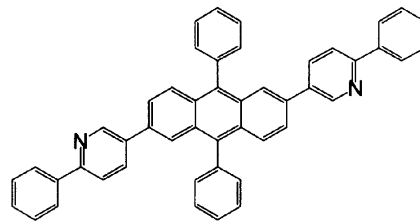
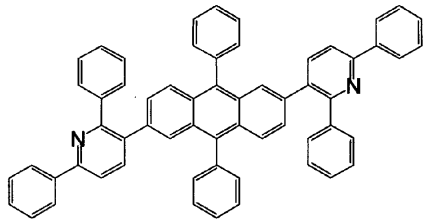
30



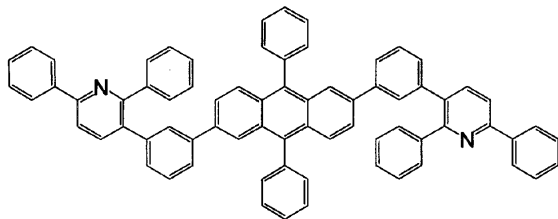
40

【 0 0 3 1】

【化 1 3】



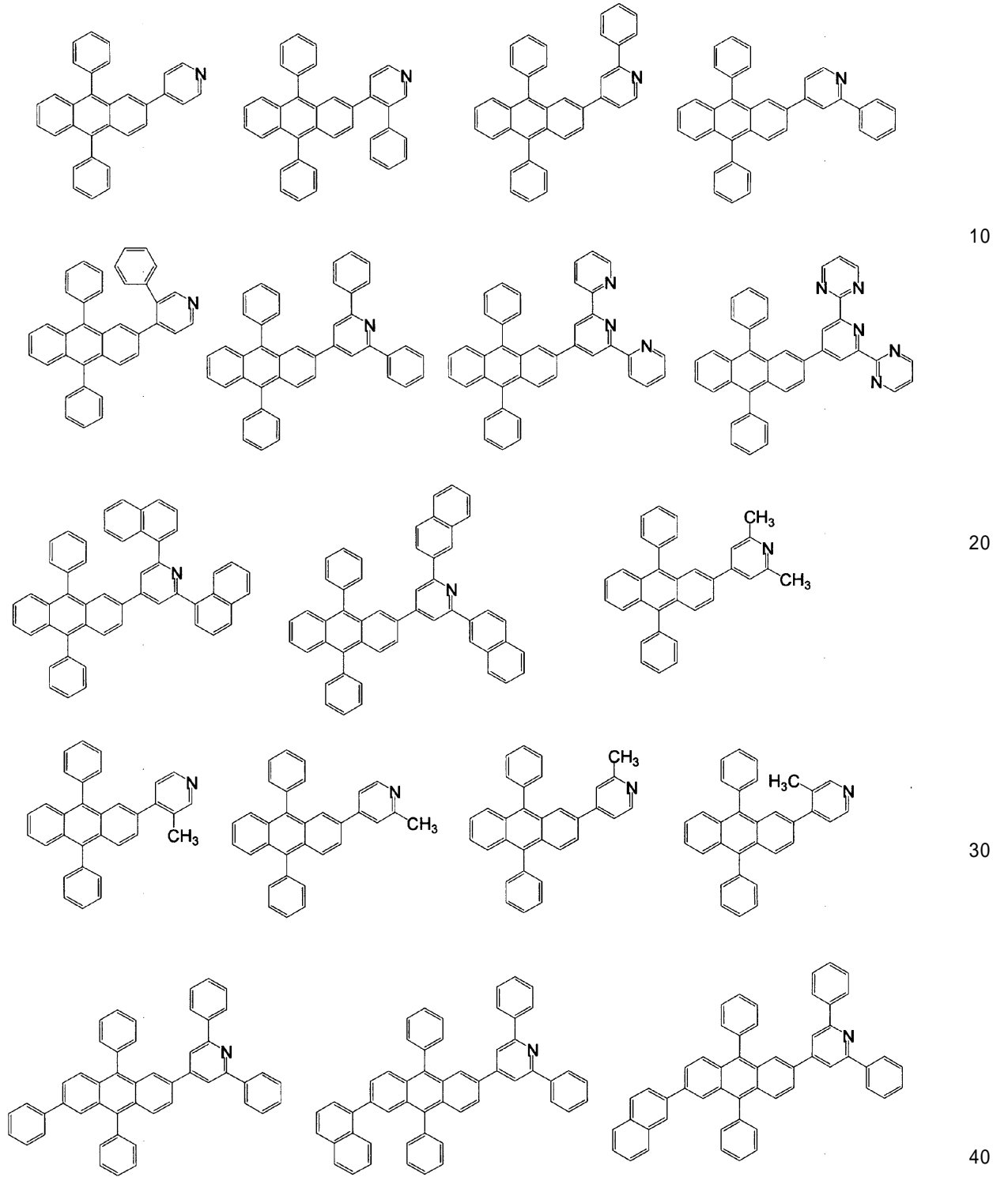
10



20

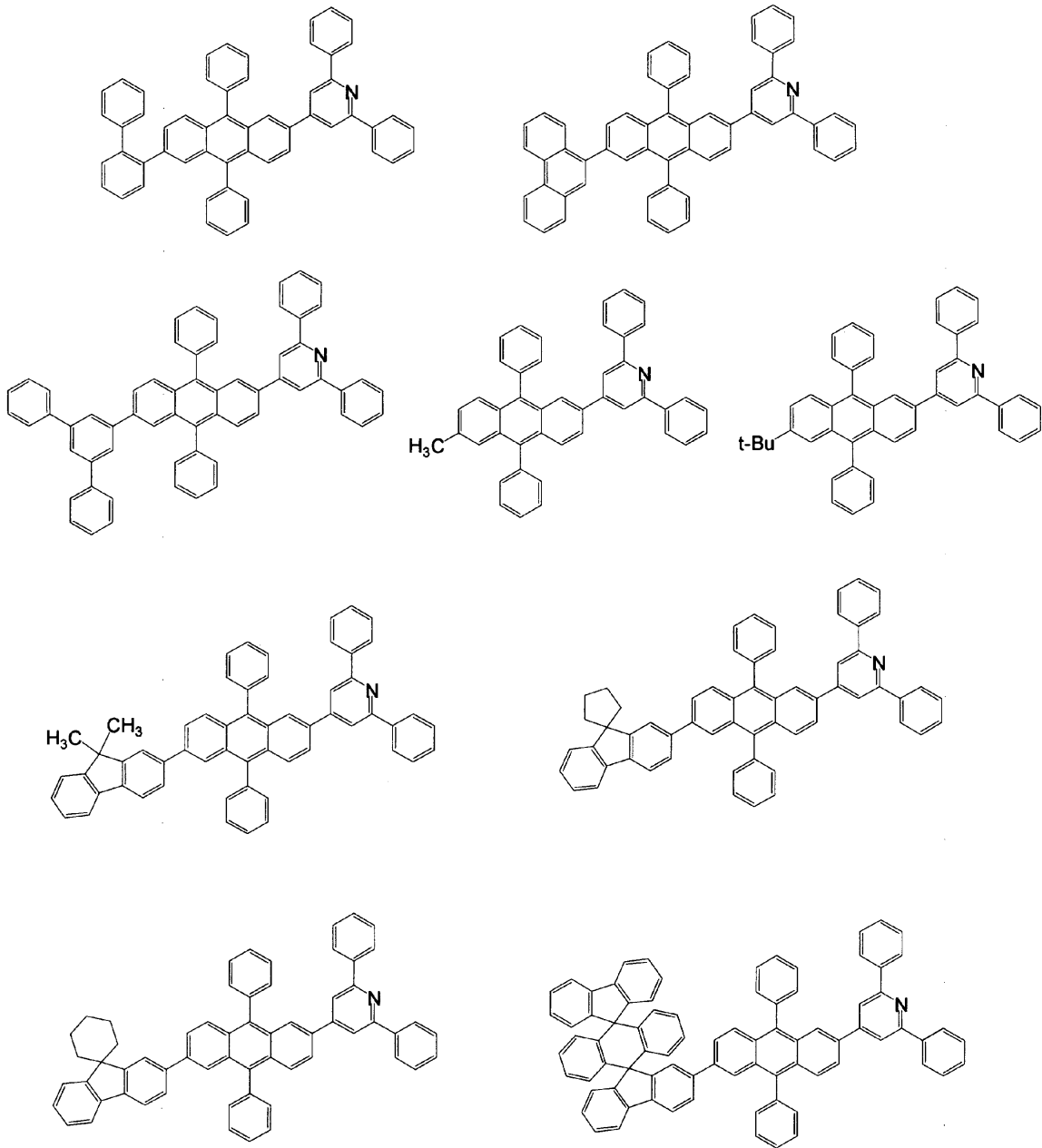
【 0 0 3 2】

【化 1 4】



【 0 0 3 3 】

【化 15】



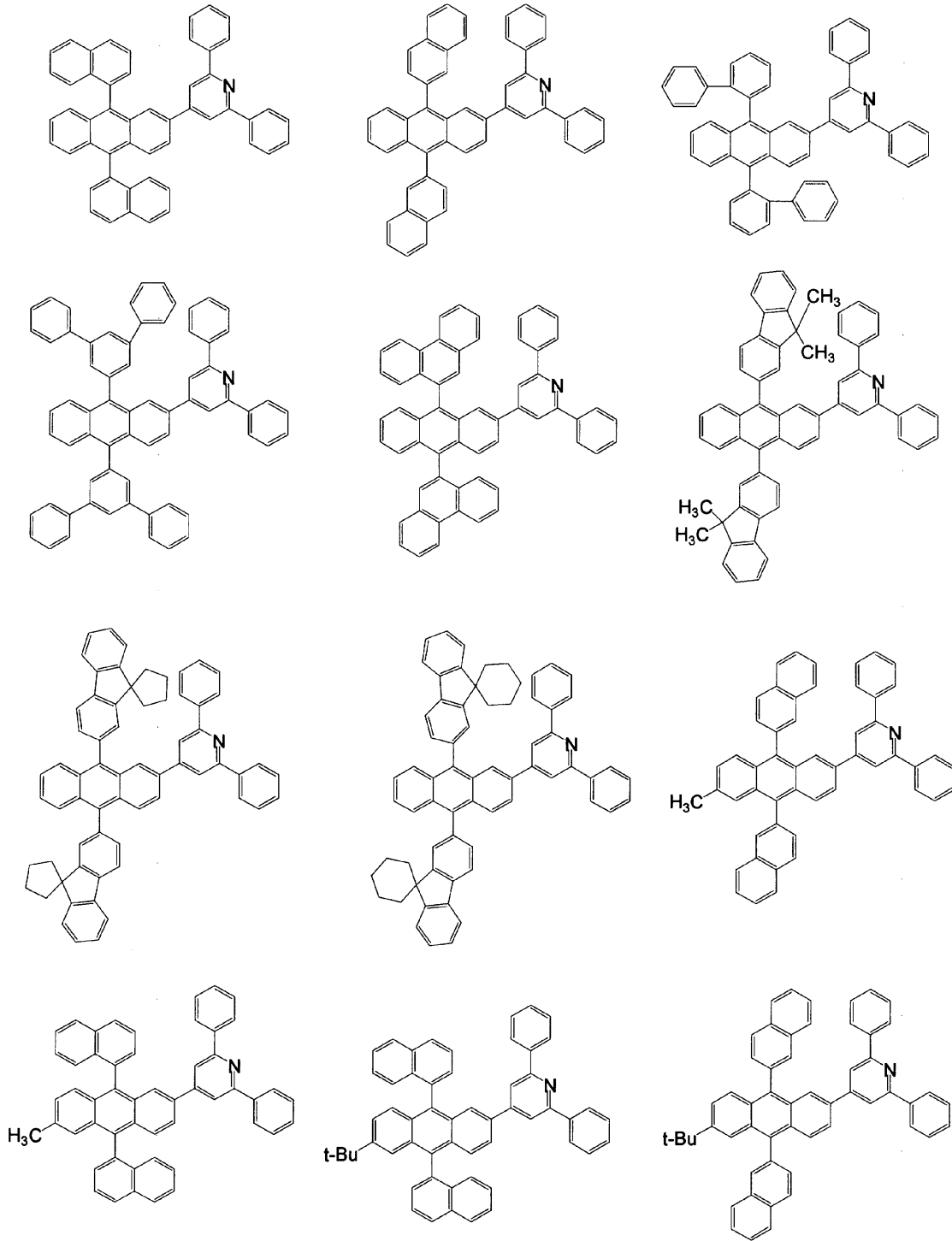
10

20

30

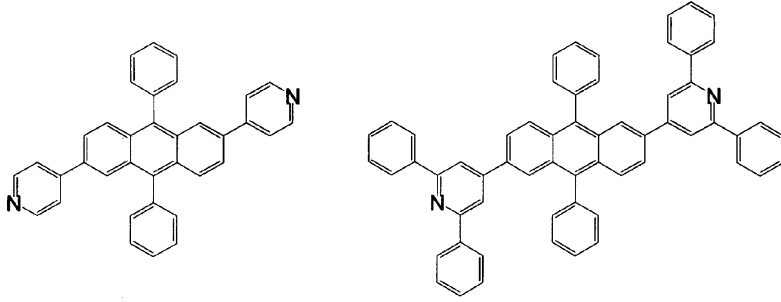
【 0 0 3 4 】

【化 1 6】

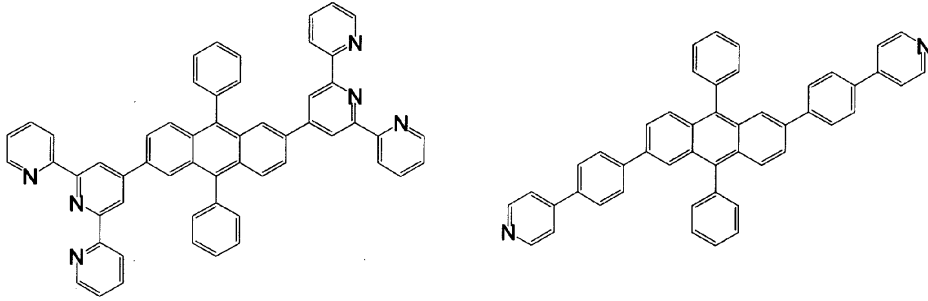


【 0 0 3 5 】

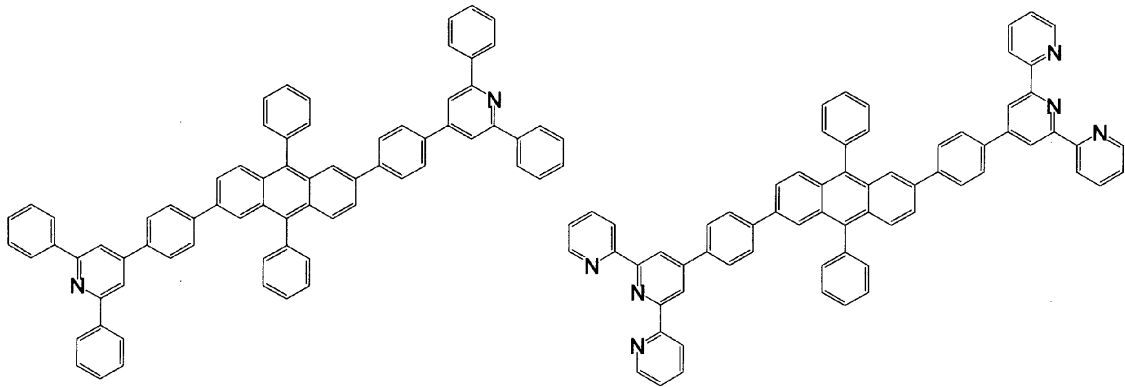
【化 17】



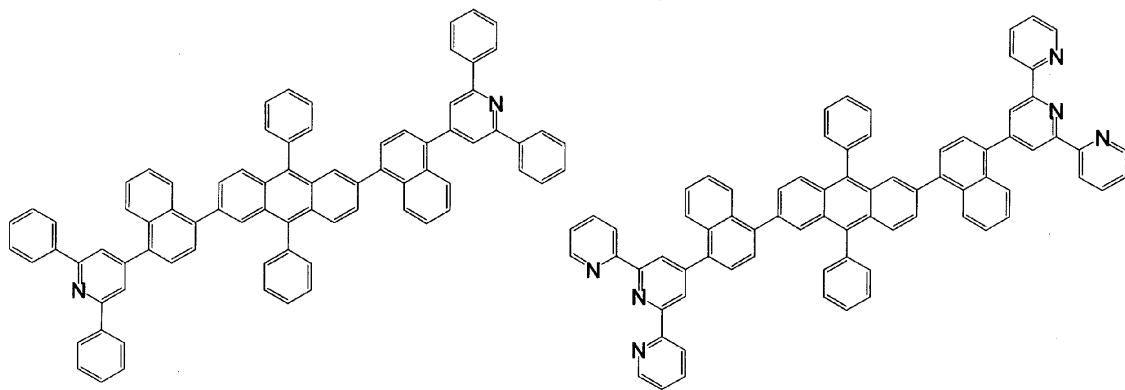
10



20



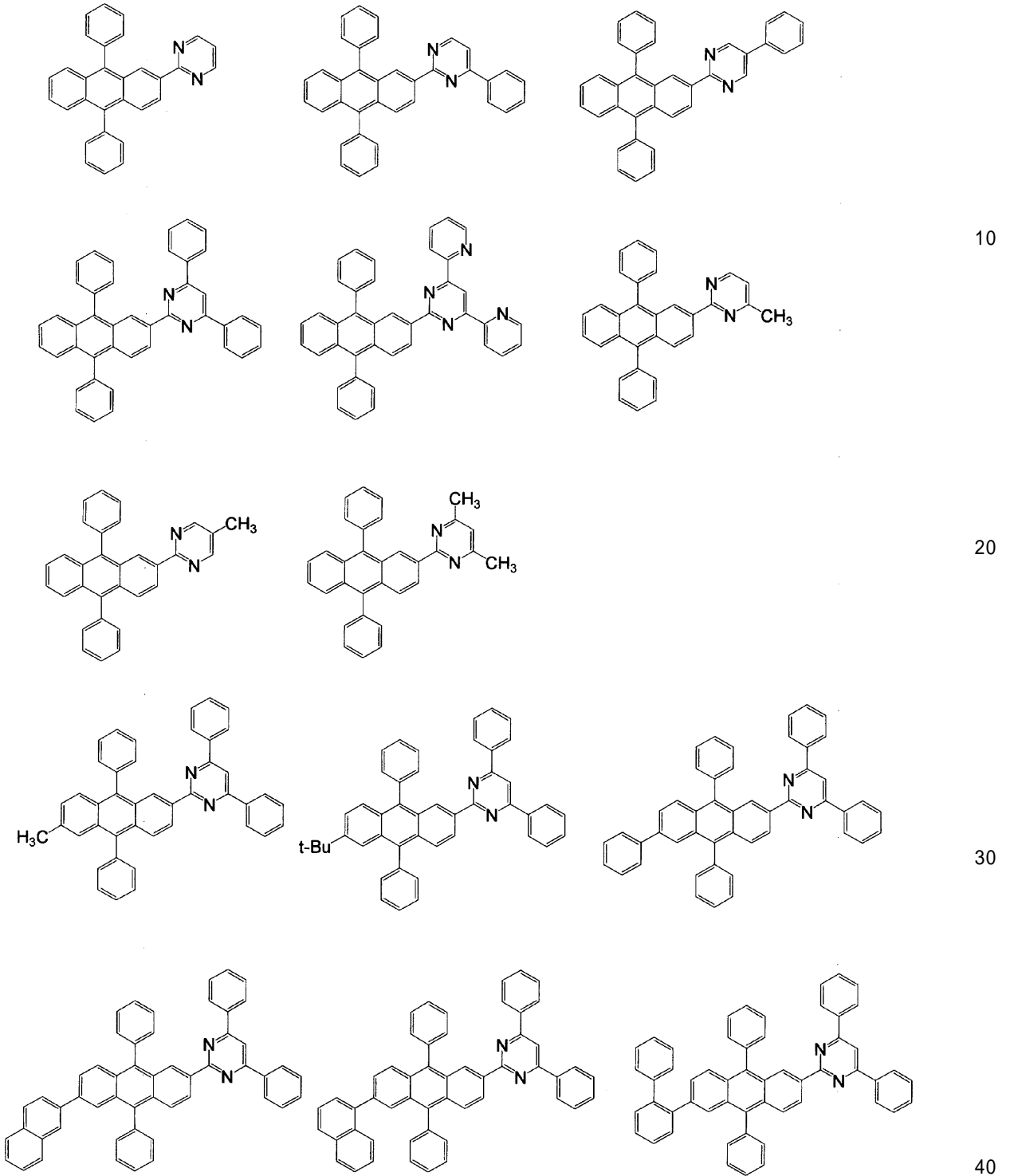
30



40

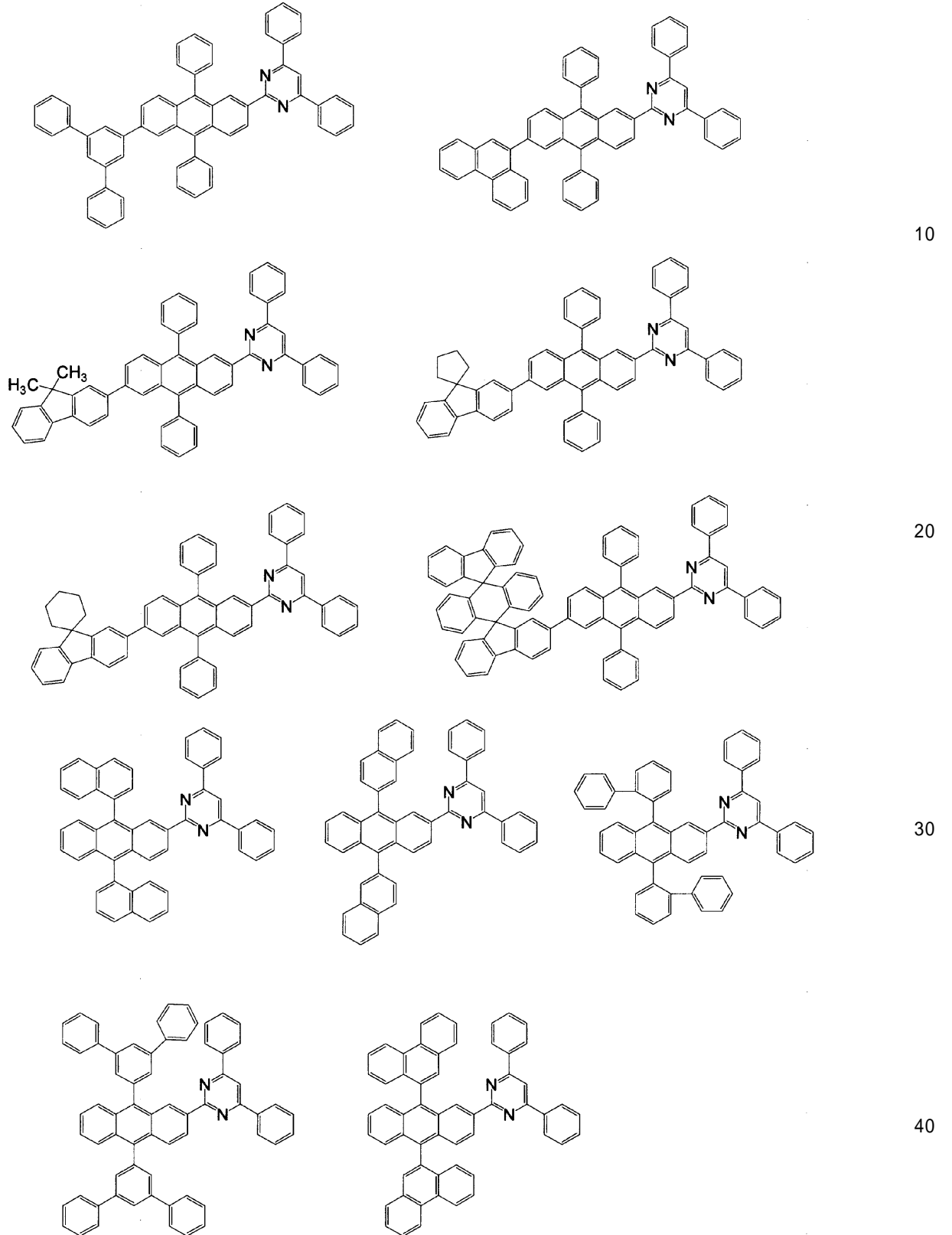
【 0 0 3 6 】

【化 1 8】



【 0 0 3 7 】

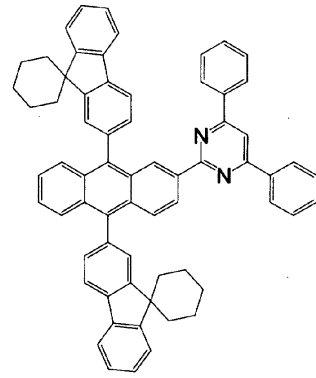
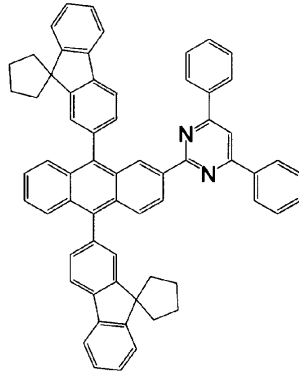
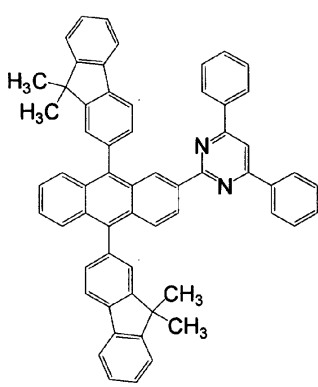
【化 19】



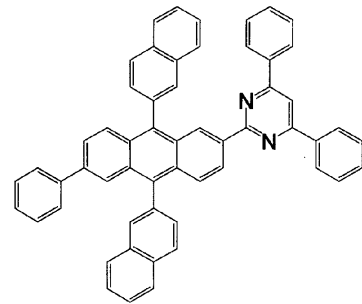
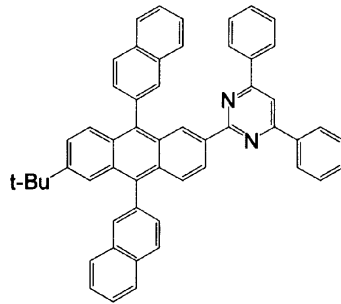
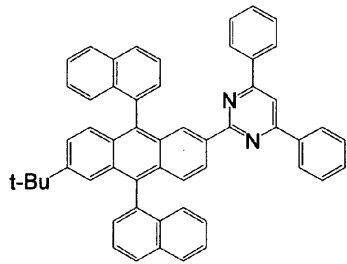
【 0 0 3 8 】



【化 2 0】



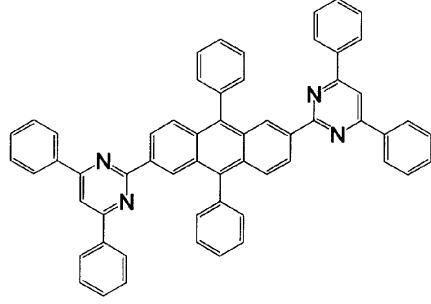
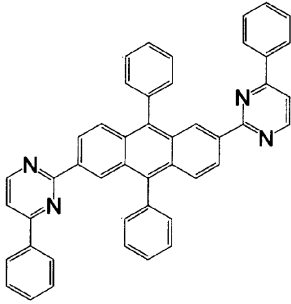
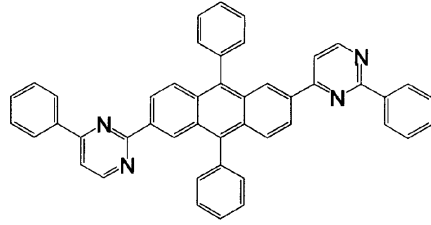
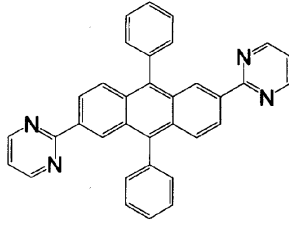
10



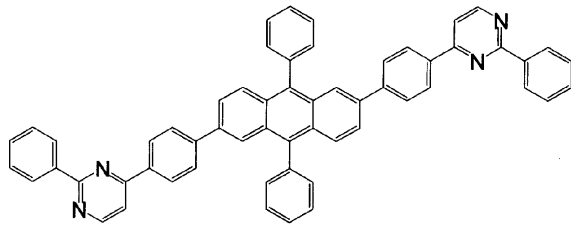
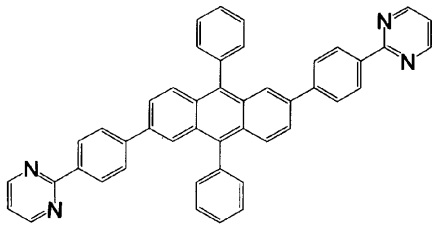
20

【 0 0 3 9】

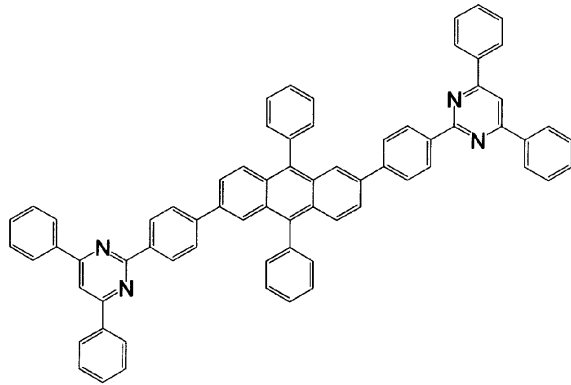
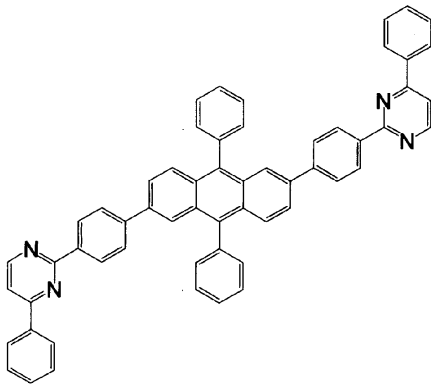
【化 2 1】



10



20

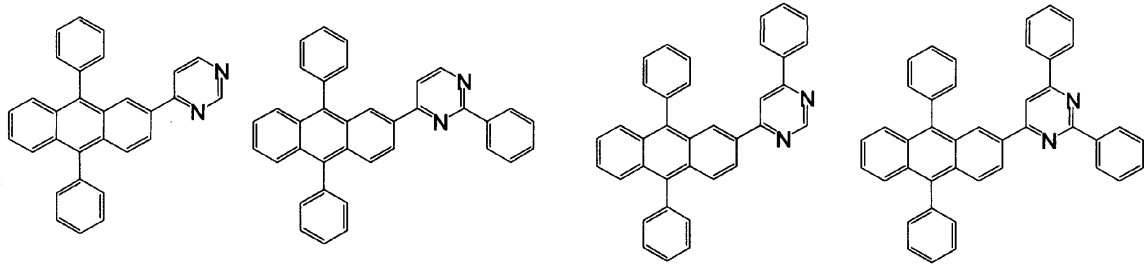


30

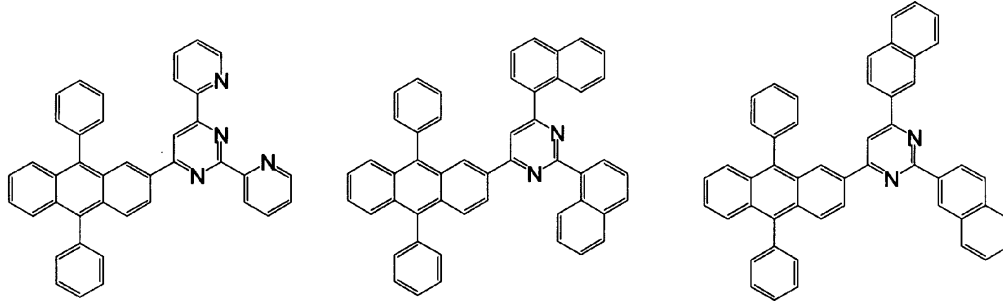
【 0 0 4 0 】

40

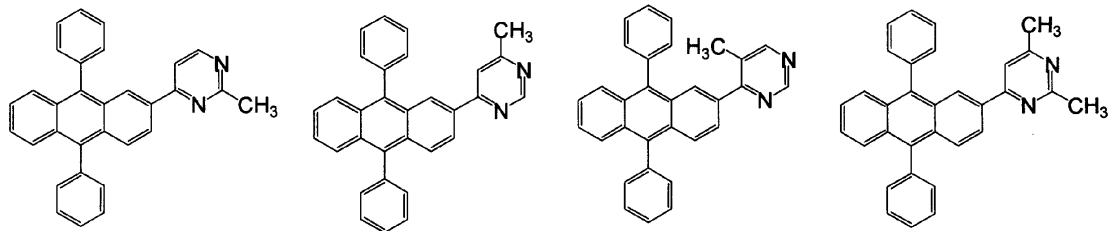
【化 2 2】



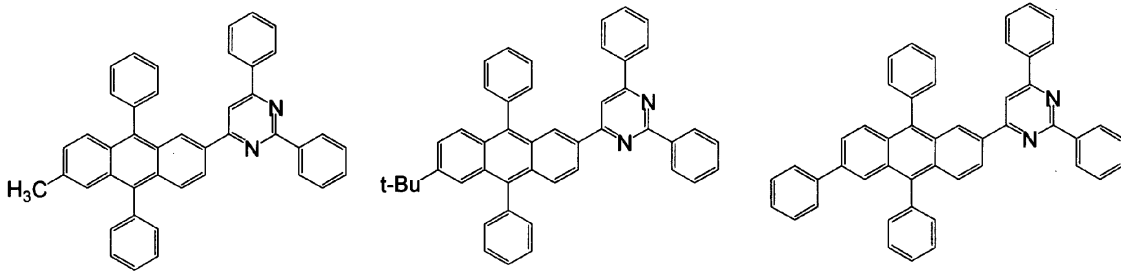
10



20

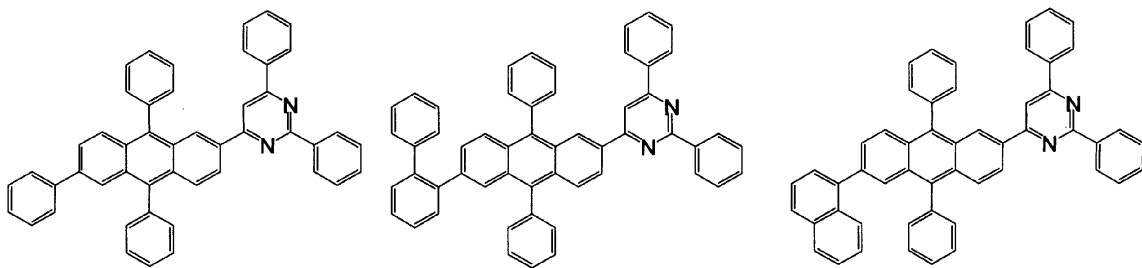


30

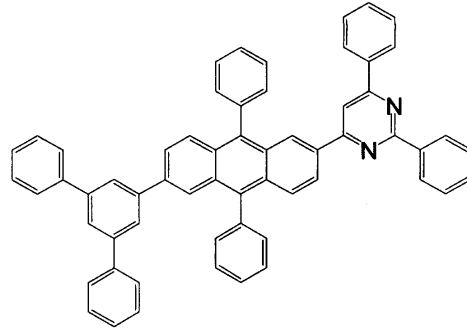
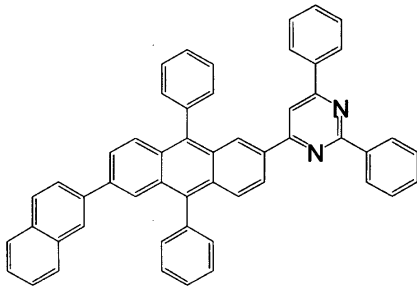


40

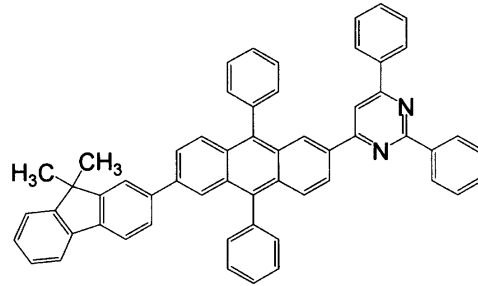
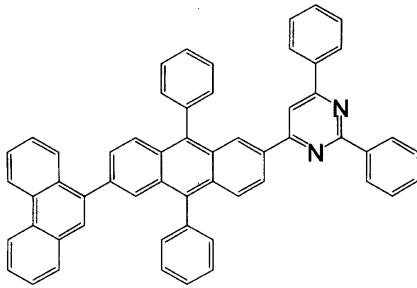
【 0 0 4 1】



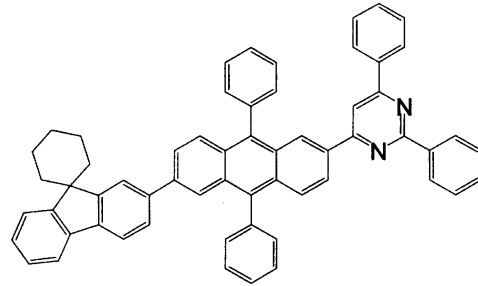
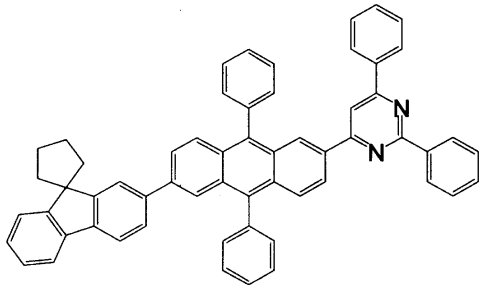
【化 2 3】



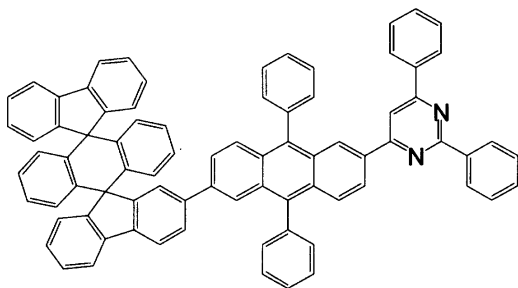
10



20



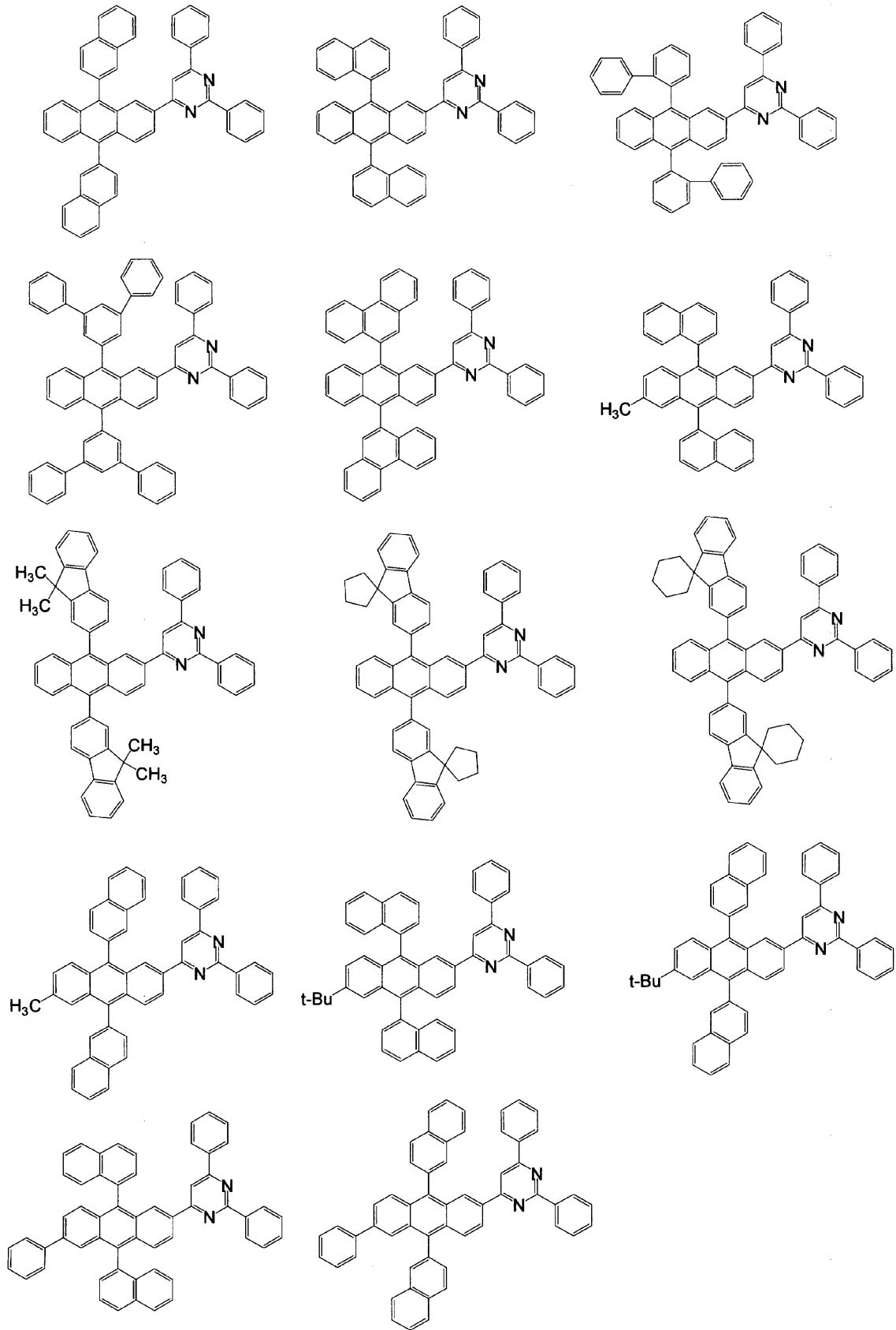
30



40

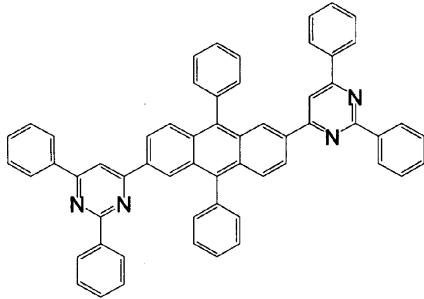
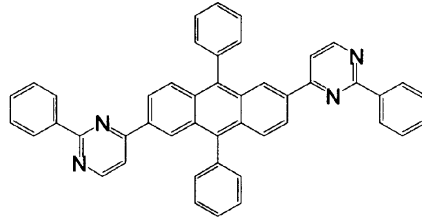
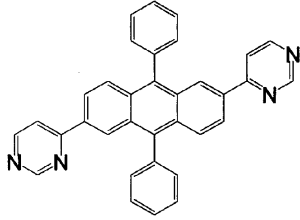
【 0 0 4 2】

【化 2 4】

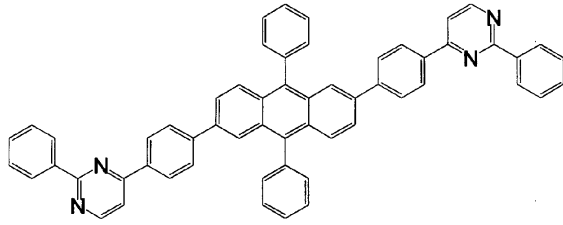
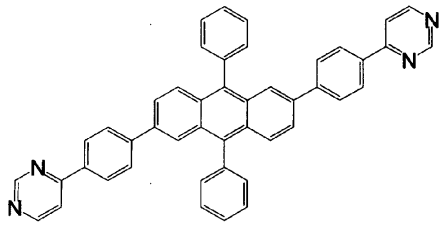


【 0 0 4 3】

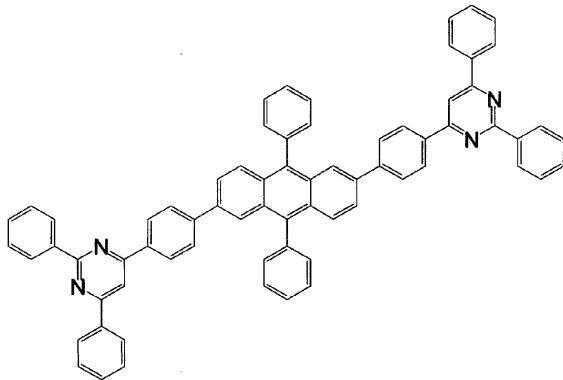
【化 2 5】



10



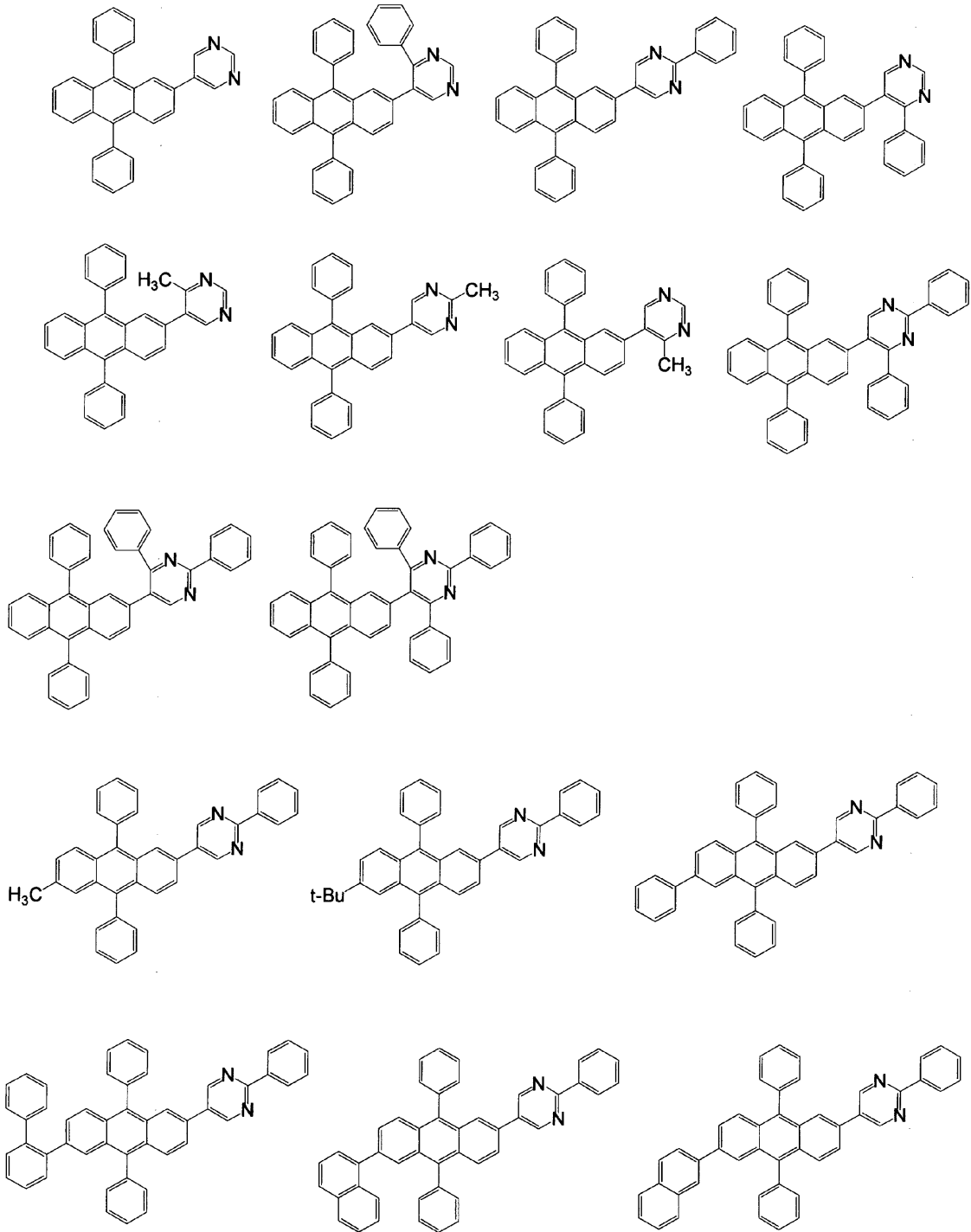
20



30

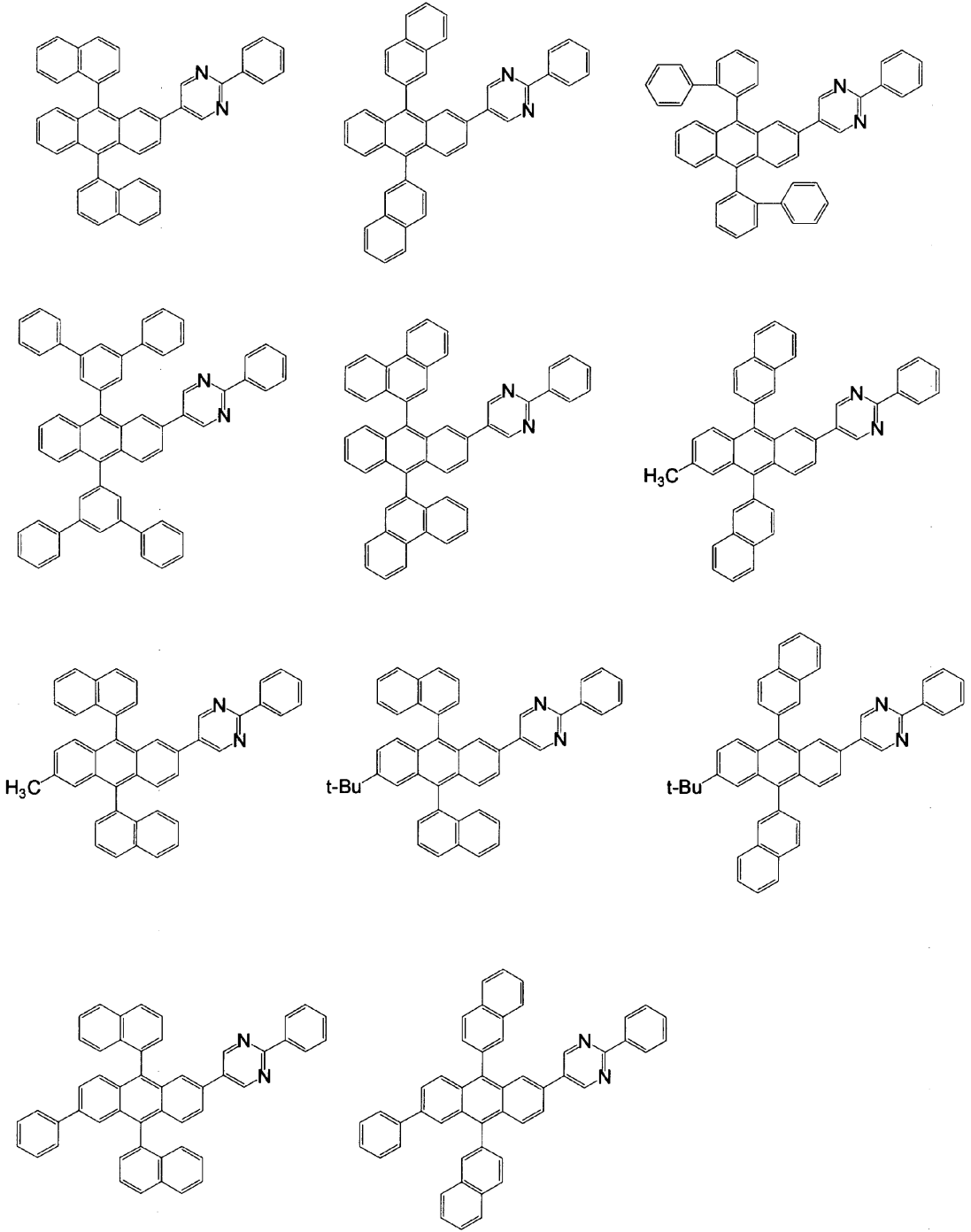
【 0 0 4 4 】

【化 2 6】



【 0 0 4 5】

【化 2 7】



10

20

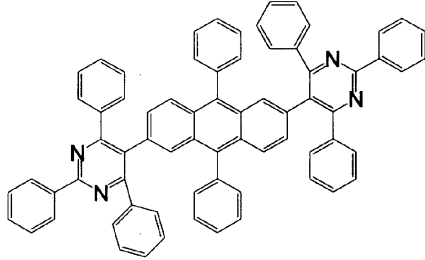
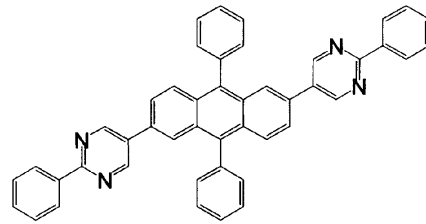
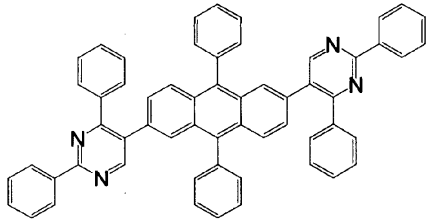
30

【 0 0 4 6 】

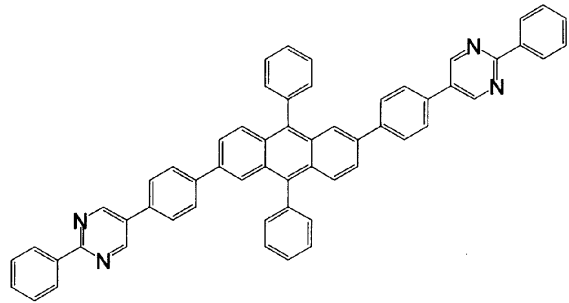
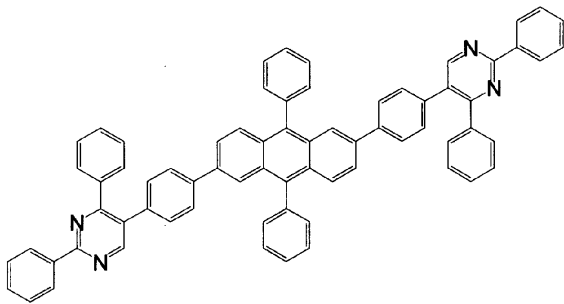
40



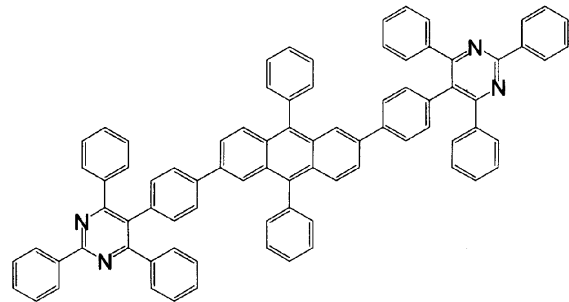
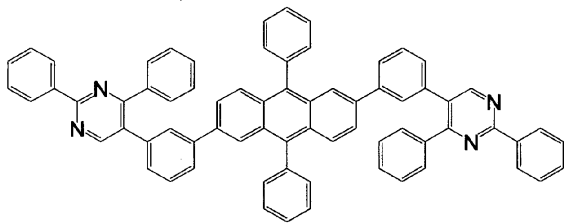
【化 2 8】



10



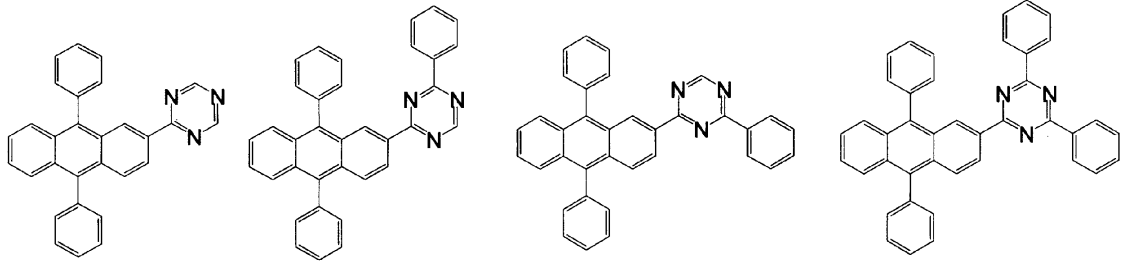
20



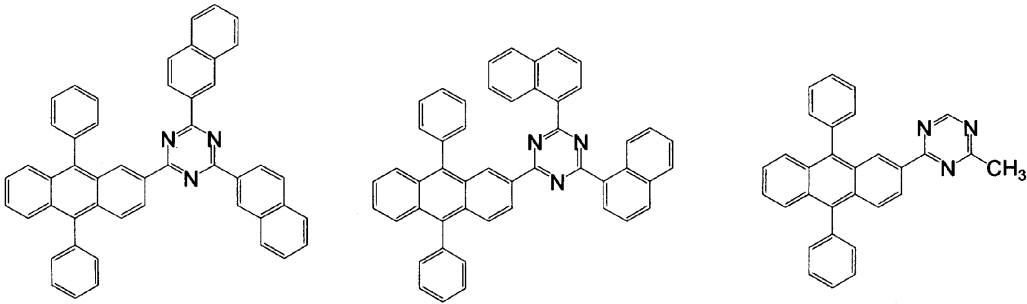
30

【 0 0 4 7 】

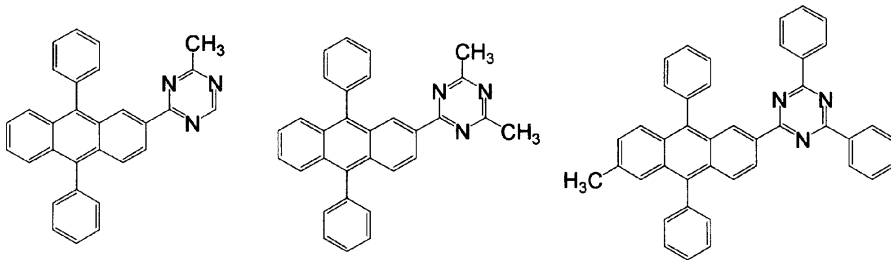
【化 2 9】



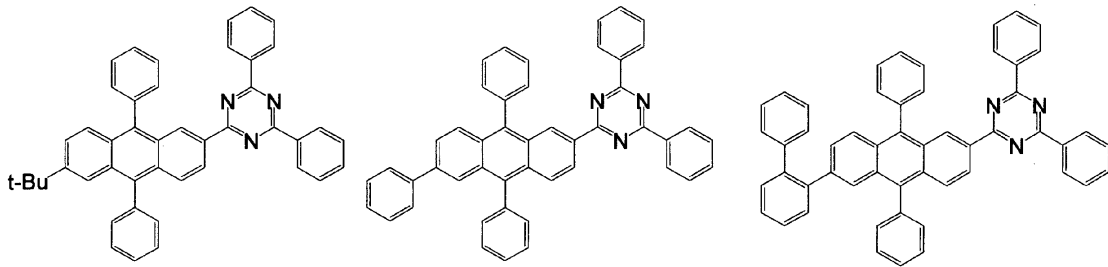
10



20

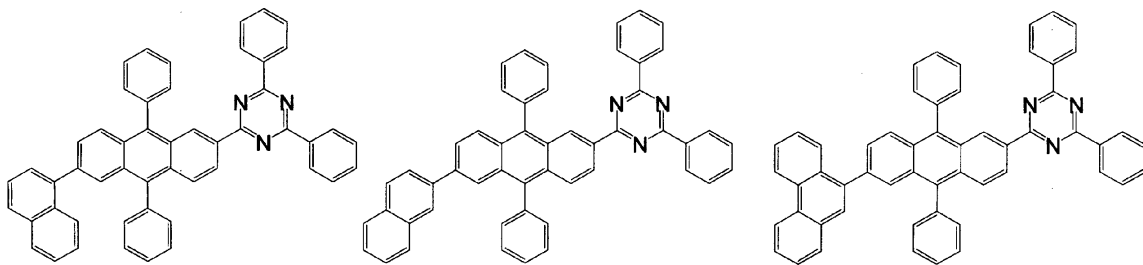


30

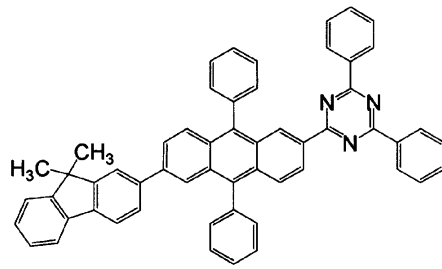
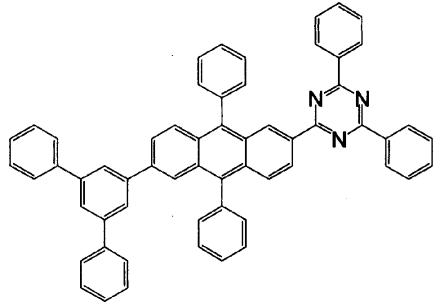


40

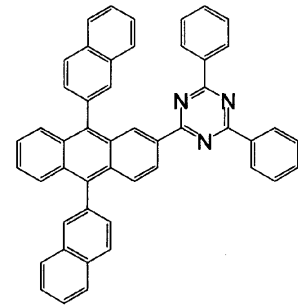
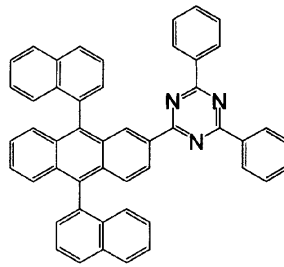
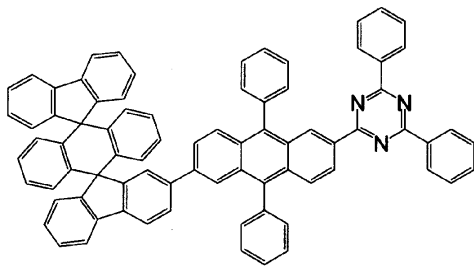
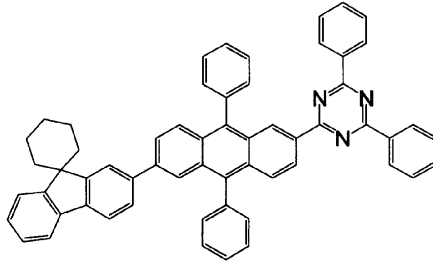
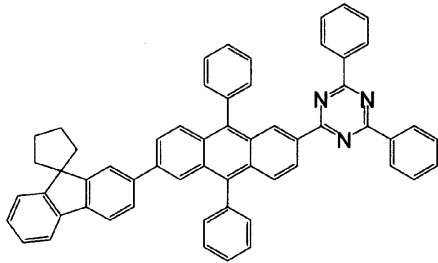
【 0 0 4 8 】



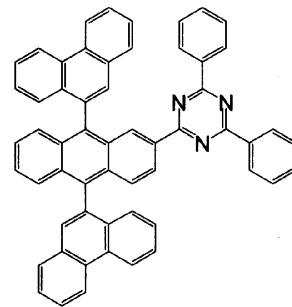
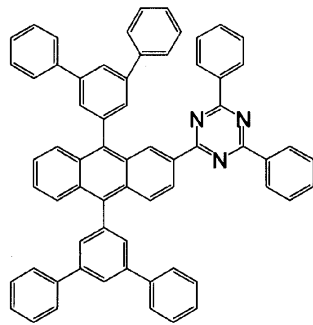
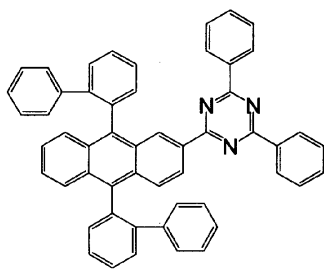
【化 3 0】



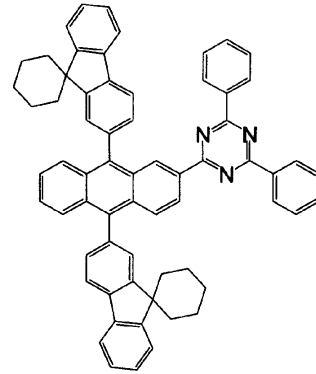
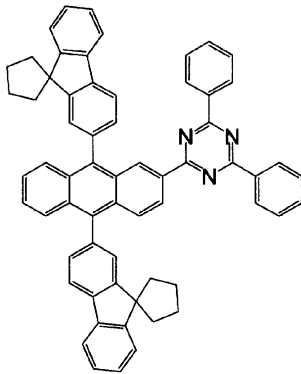
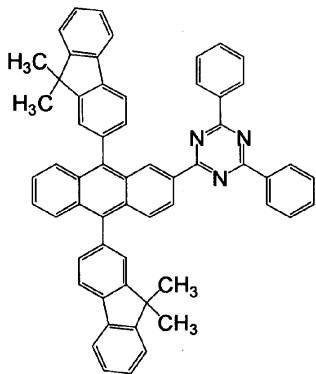
10



20



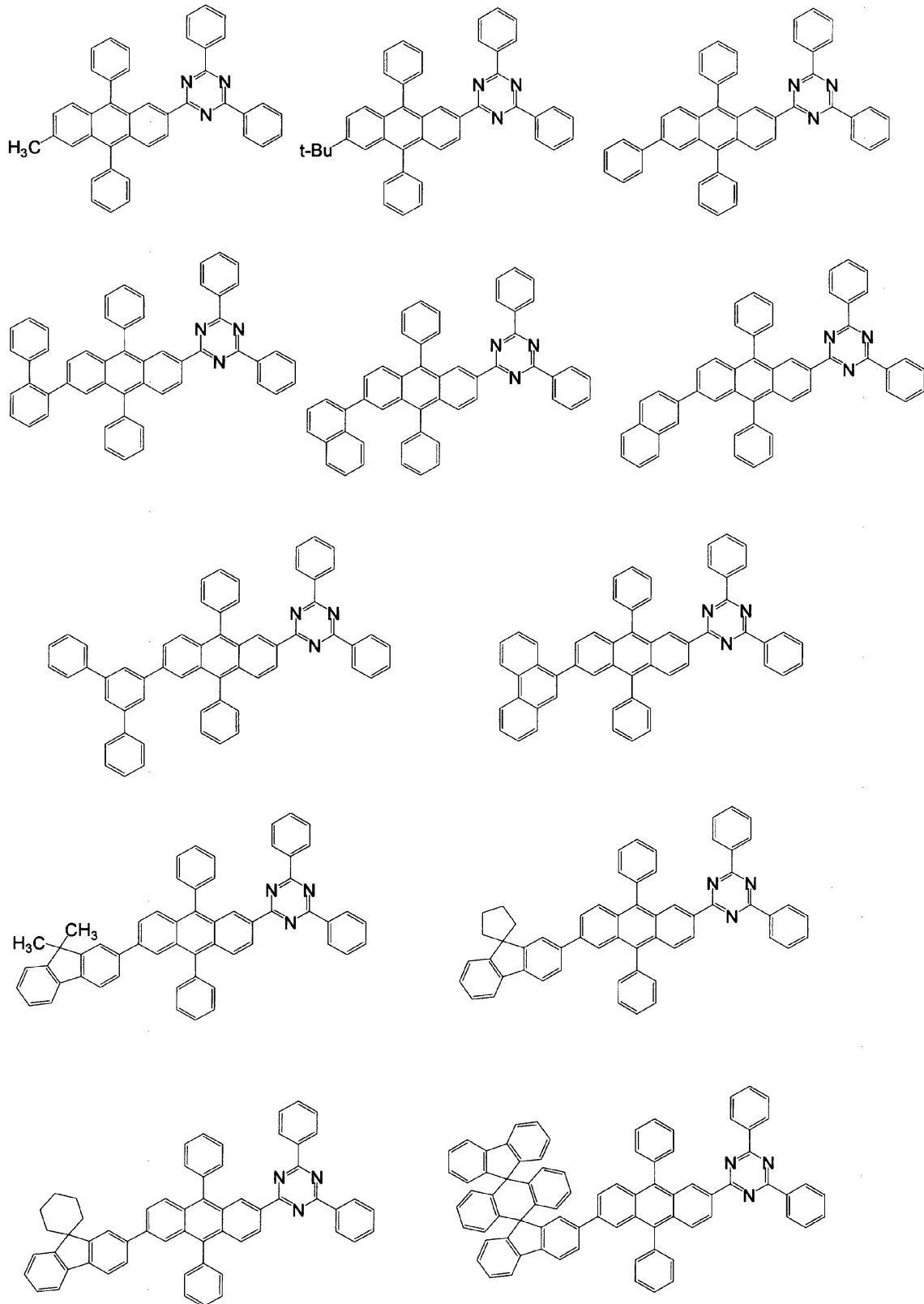
30



40

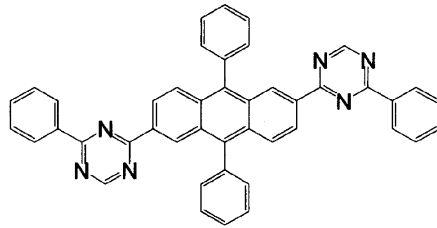
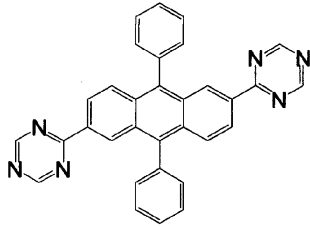
【 0 0 4 9 】

【化 3 1】

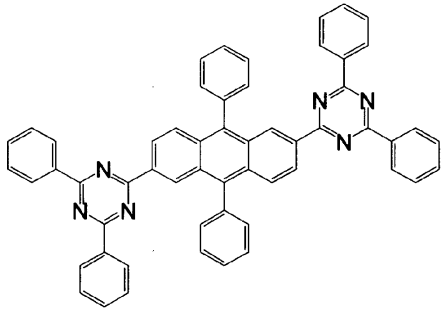


【 0 0 5 0 】

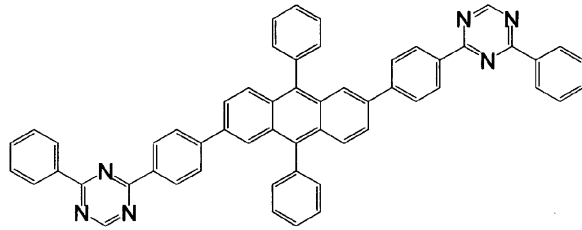
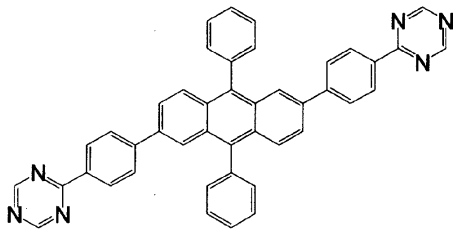
## 【化 3 2】



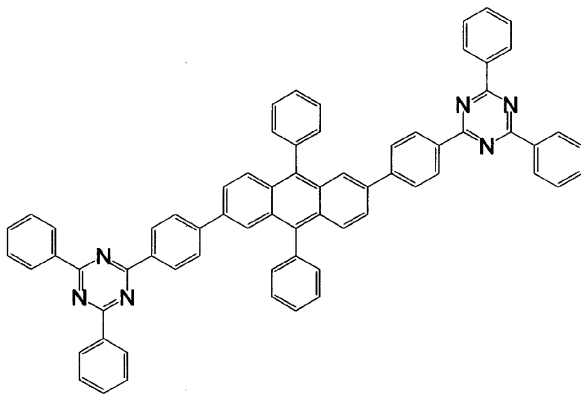
10



20



30



## 【0051】

40

次に、本発明の有機EL素子について説明する。

本発明の有機EL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EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、本発明の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。

本発明の有機EL素子は、前記アントラセン誘導体を、主として発光帯域に含有すると好ましく、発光層に含有するとさらに好ましい。

また、本発明の有機EL素子は、前記発光層が、本発明のアントラセン誘導体に加え、蛍光性又はりん光性のドーパントを含有していてもよい。

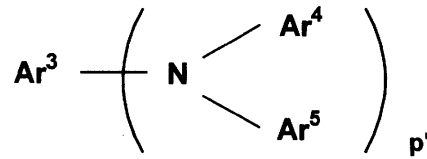
前記蛍光性のドーパントとしては、さらにアリールアミン化合物及び/又はスチリルアミン化合物が好ましい。

50

## 【 0 0 5 2 】

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

## 【 化 3 3 】



(B)

10

## 【 0 0 5 3 】

( 式中、 $\text{Ar}^3$  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、ジスチリルアリアル基から選ばれる基であり、 $\text{Ar}^4$  及び  $\text{Ar}^5$  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、 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^5$  は置換されいてもよい。 $p$  は 1 ~ 4 の整数である。さらに好ましくは  $\text{Ar}^4$  又は  $\text{Ar}^5$  の少なくとも一方はスチリル基で置換されている。 )

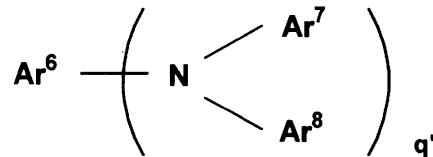
ここで、炭素数が 6 ~ 20 の芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ターフェニル基等が挙げられる。

## 【 0 0 5 4 】

20

前記アリアルアミン化合物としては、下記一般式 ( C ) で表されるものが好ましい。

## 【 化 3 4 】



(C)

30

( 式中、 $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^8$  は、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ~ 40 のアリアル基である。 $q$  は 1 ~ 4 の整数である。 )

## 【 0 0 5 5 】

ここで、核炭素数が 5 ~ 40 のアリアル基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、クリセニル基、ナフタセニル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、コロニル基、ビフェニル基、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、このアリア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 ~ 40 のアリアル基、核原子数 5 ~ 40 のアリアル基で置換されたアミノ基、核原子数 5 ~ 40 のアリア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。

40

## 【 0 0 5 6 】

また、前記りん光性のドーパントとしては、*Ir*、*Ru*、*Pd*、*Pt*、*Os* 及び *Re* の中から選ばれる少なくとも一つの金属を含む金属錯体化合物であることが好ましく、配位

50

子は、フェニルピリジン骨格、ピピリジル骨格及びフェナントロリン骨格から選ばれる少なくとも一つの骨格を有することが好ましい。このような金属錯体の具体例は、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム、トリス(2-フェニルピリジン)ルテニウム、トリス(2-フェニルピリジン)パラジウム、ビス(2-フェニルピリジン)白金、トリス(2-フェニルピリジン)オスミウム、トリス(2-フェニルピリジン)レニウム、オクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、要求される発光色、素子性能、ホスト化合物との関係から適切な錯体

【0057】

また、本発明の有機EL素子において、前記有機薄膜層が、正孔注入層及び/又は正孔輸送層を有し、該正孔注入層及び/又は正孔輸送層が、本発明の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していてもよく、前記有機薄膜層が、電子注入層及び/又は電子輸送層を有し、該電子注入層及び/又は電子輸送層が、本発明の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していてもよい。

【0058】

以下、本発明の有機EL素子の素子構成について説明する。

(1) 有機EL素子の構成

本発明の有機EL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
  - (10) 陽極/無機半導体層/絶縁層/発光層/絶縁層/陰極
  - (11) 陽極/有機半導体層/絶縁層/発光層/絶縁層/陰極
  - (12) 陽極/絶縁層/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/絶縁層/陰極
  - (13) 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
- などの構成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、これらに限定されるものではない。

本発明のアントラセン誘導体は、有機EL素子のどの有機薄膜層に用いてもよいが、発光帯域又は電子輸送帯域に用いることができ、好ましくは電子輸送帯域、特に好ましくは電子注入・輸送層に用いることにより、分子が結晶化しにくく、有機EL素子を製造する際の歩留りが向上する。

本発明のアントラセン誘導体を、有機薄膜層に含有させる量としては、30~100モル%が好ましい。

【0059】

(2) 透光性基板

本発明の有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400~700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。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、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルフ

10

20

30

40

50

アイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

【0060】

(3) 陽極

本発明の有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する機能を有するものであり、4.5 eV以上の仕事関数を有することが効果的である。本発明に用いられる陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化インジウム亜鉛合金(IZO)、酸化錫(NESA)、金、銀、白金、銅等が挙げられる。

陽極は、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により作製することができる。

このように発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω以下が好ましい。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。

【0061】

(4) 発光層

有機EL素子の発光層は以下(1)~(3)の機能を併せ持つものである。

(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

(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

ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピコート法、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、溶液状態又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物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピ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。

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アントラセン誘導体以外の他の公知の発光材料を含有させてもよく、また、本発明のアントラセン誘導体を含む発光層に、他の公知の発光材料を含む発光層を積層してもよい。

【0062】

(5) 正孔注入・輸送層

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 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 $10^4 \sim 10^6$  V/cmの電界印加時に、少なくとも $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V・秒であれば好ましい。

本発明のアントラセン誘導体を正孔輸送帯域に用いる場合、本発明のアントラセン誘導体単独で正孔注入、輸送層を形成してもよく、他の材料と混合して用いてもよい。

本発明のアントラセン誘導体と混合して正孔注入・輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、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・輸送層に使用され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。

【0063】

具体例としては、トリアゾール誘導体(米国特許3,112,197号明細書等参照)

10

20

30

40

50



、オキサジアゾール誘導体（米国特許 3, 189, 447 号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭 37 - 16096 号公報等参照）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許 3, 615, 402 号明細書、同第 3, 820, 989 号明細書、同第 3, 542, 544 号明細書、特公昭 45 - 555 号公報、同 51 - 10983 号公報、特開昭 51 - 93224 号公報、同 55 - 17105 号公報、同 56 - 4148 号公報、同 55 - 108667 号公報、同 55 - 156953 号公報、同 56 - 36656 号公報等参照）、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体（米国特許第 3, 180, 729 号明細書、同第 4, 278, 746 号明細書、特開昭 55 - 88064 号公報、同 55 - 88065 号公報、同 49 - 105537 号公報、同 55 - 51086 号公報、同 56 - 80051 号公報、同 56 - 88141 号公報、同 57 - 45545 号公報、同 54 - 112637 号公報、同 55 - 74546 号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第 3, 615, 404 号明細書、特公昭 51 - 10105 号公報、同 46 - 3712 号公報、同 47 - 25336 号公報、特開昭 54 - 53435 号公報、同 54 - 110536 号公報、同 54 - 119925 号公報等参照）、アリアルアミン誘導体（米国特許第 3, 567, 450 号明細書、同第 3, 180, 703 号明細書、同第 3, 240, 597 号明細書、同第 3, 658, 520 号明細書、同第 4, 232, 103 号明細書、同第 4, 175, 961 号明細書、同第 4, 012, 376 号明細書、特公昭 49 - 35702 号公報、同 39 - 27577 号公報、特開昭 55 - 144250 号公報、同 56 - 119132 号公報、同 56 - 22437 号公報、西独特許第 1, 110, 518 号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第 3, 526, 501 号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第 3, 257, 203 号明細書等に掲載のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭 56 - 46234 号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭 54 - 110837 号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第 3, 717, 462 号明細書、特開昭 54 - 59143 号公報、同 55 - 52063 号公報、同 55 - 52064 号公報、同 55 - 46760 号公報、同 55 - 85495 号公報、同 57 - 11350 号公報、同 57 - 148749 号公報、特開平 2 - 311591 号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭 61 - 210363 号公報、同第 61 - 228451 号公報、同 61 - 14642 号公報、同 61 - 72255 号公報、同 62 - 47646 号公報、同 62 - 36674 号公報、同 62 - 10652 号公報、同 62 - 30255 号公報、同 60 - 93455 号公報、同 60 - 94462 号公報、同 60 - 174749 号公報、同 60 - 175052 号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第 4, 950, 950 号明細書）、ポリシラン系（特開平 2 - 204996 号公報）、アニリン系共重合体（特開平 2 - 282263 号公報）、特開平 1 - 211399 号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

#### 【0064】

正孔注入・輸送層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭 63 - 2956965 号公報等に掲載のもの）、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物（米国特許第 4, 127, 412 号明細書、特開昭 53 - 27033 号公報、同 54 - 58445 号公報、同 54 - 149634 号公報、同 54 - 64299 号公報、同 55 - 79450 号公報、同 55 - 144250 号公報、同 56 - 119132 号公報、同 61 - 295558 号公報、同 61 - 98353 号公報、同 63 - 295695 号公報等参照）、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

また、米国特許第 5, 061, 569 号に記載されている 2 個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば、4, 4' - ビス（N - （1 - ナフチル） - N - フェニルアミノ）ピフェニル（以下 NPD と略記する）、また特開平 4 - 308688 号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが 3 つスターバースト型に連結された 4, 4', 4" - トリス（N - （3 - メチルフェニル） - N - フェニルアミノ）トリフェニルアミン（以下 MTDA と略記する）等を挙げることができる。

さらに、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物の他、p 型 Si、p 型 SiC 等の無機化合物も正孔注入・輸送層の材料として使用することができる。

10

20

30

40

50

## 【0065】

正孔注入・輸送層は本発明のアントラセン誘導体や上記化合物を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。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 nm ~ 5 μmである。この正孔注入・輸送層は、正孔輸送帯域に本発明のアントラセン誘導体を含有していれば、上述した材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよく、前記正孔注入・輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入・輸送層を積層したものであってもよい。

また、発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層として有機半導体層を設けてもよく、 $10^{-10}$  S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

## 【0066】

## (6) 電子注入・輸送層

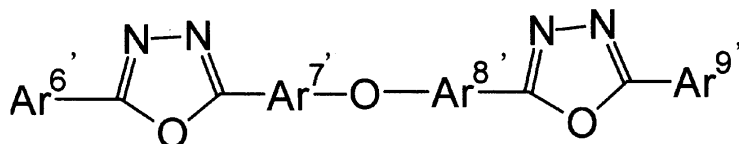
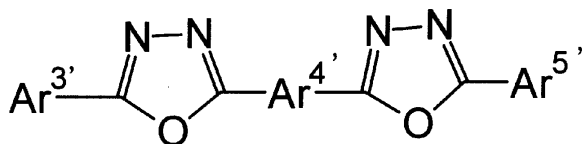
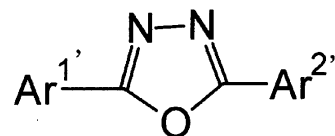
電子注入層・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きく、また、付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着性がよい材料からなる層である。電子注入・輸送層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体が好適である。

この8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシ(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が挙げられ、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)を電子注入材料として用いることができる。

また、オキサジアゾール誘導体としては、以下の一般式で表される電子伝達化合物が挙げられる。

## 【0067】

## 【化35】



(式中Ar<sup>1'</sup>, Ar<sup>2'</sup>, Ar<sup>3'</sup>, Ar<sup>5'</sup>, Ar<sup>6'</sup>, Ar<sup>9'</sup>はそれぞれ置換もしくは無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また、Ar<sup>4'</sup>, Ar<sup>7'</sup>, Ar<sup>8'</sup>は置換もしくは無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい)

## 【0068】

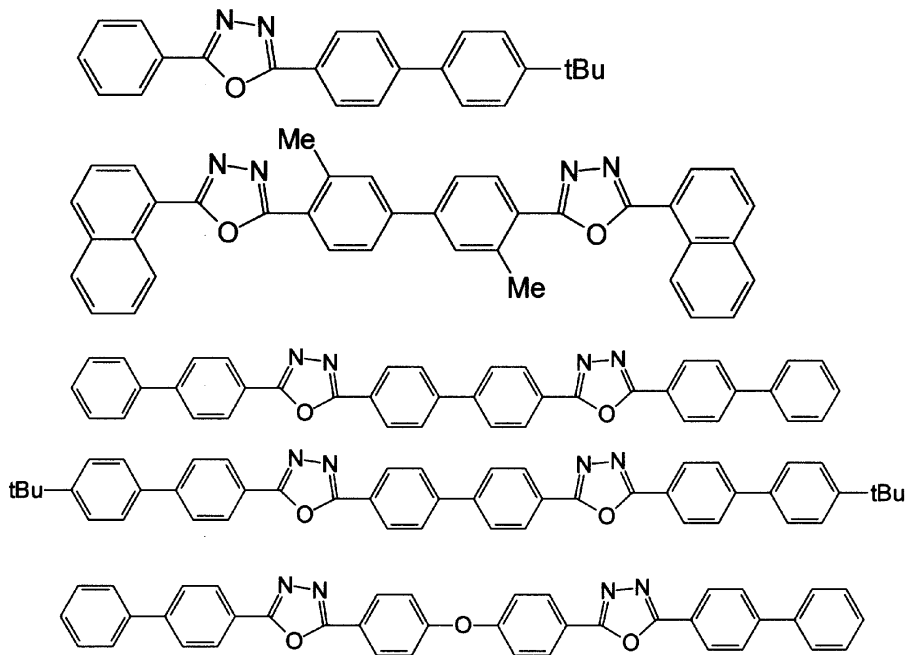
ここでアリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられ、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また

、置換基としては炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。

この電子伝達性化合物の具体例としては下記のもの挙げることができる。

【 0 0 6 9 】

【 化 3 6 】



10

20

【 0 0 7 0 】

また、本発明の有機 E L 素子は、電子注入層及び/又は電子輸送層が還元性ドーパントを含有すると好ましく、電子を輸送する領域又は陰極と有機薄膜層の界面領域に、還元性ドーパントを含有していてもよい。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。したがって、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体及び希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

30

【 0 0 7 1 】

好ましい還元性ドーパントの具体例としては、Na (仕事関数: 2.36 eV)、K (仕事関数: 2.28 eV)、Rb (仕事関数: 2.16 eV) 及び Cs (仕事関数: 1.95 eV) からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca (仕事関数: 2.9 eV)、Sr (仕事関数: 2.0 ~ 2.5 eV)、及び Ba (仕事関数: 2.52 eV) からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられ、仕事関数が 2.9 eV 以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb 及び Cs からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb 又は Cs であり、最も好ましいのは Cs である。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機 E L 素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が 2.9 eV 以下の還元性ドーパントとして、これら 2 種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Cs を含んだ組み合わせ、例えば、Cs と Na、Cs と K、Cs と Rb 又は Cs と Na と K との組み合わせであることが好ましい。Cs を組み合わせることで、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機 E L 素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

40

50

## 【 0 0 7 2 】

本発明の有機EL素子は、陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けてもよい。これにより、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化合物及びアルカリ土類金属のハロゲン化合物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができるため好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$ 及び $\text{NaO}$ が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$ 及び $\text{CaSe}$ が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化合物としては、例えば、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ 及び $\text{NaCl}$ 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化合物としては、例えば、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 及び $\text{BeF}_2$ といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化合物が挙げられる。

10

## 【 0 0 7 3 】

また、電子注入層を構成する半導体としては、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Sb}$ 及び $\text{Zn}$ の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子注入層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化合物及びアルカリ土類金属のハロゲン化合物等が挙げられる。

20

## 【 0 0 7 4 】

## ( 7 ) 陰極

陰極としては、電子注入・輸送層又は発光層に電子を注入するため、仕事関数の小さい(4 eV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、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。

30

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。

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、膜厚は通常10 nm ~ 1  $\mu\text{m}$ 、好ましくは50 ~ 200 nmである。

## 【 0 0 7 5 】

## ( 8 ) 絶縁層

有機EL素子は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することが好ましい。

40

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、これらの混合物や積層物を用いてもよい。

## 【 0 0 7 6 】

## ( 9 ) 有機EL素子の製造方法

50

以上例示した材料及び形成方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入・輸送層、及び必要に応じて電子注入・輸送層を形成し、さらに陰極を形成することにより有機EL素子を作製することができる。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。

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素子の作製例を記載する。

まず、適当な透光性基板上に陽極材料からなる薄膜を1 μm以下、好ましくは10～200 nmの範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陽極を作製する。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50～450、真空度 $10^{-7} \sim 10^{-3}$  torr、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300、膜厚5 nm～5 μmの範囲で適宜選択することが好ましい。

#### 【0077】

次に、正孔注入層上に発光層を設ける発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピコート法、キャスト法等の方法により有機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と同じような条件範囲の中から選択することができる。

次に、この発光層上に電子注入層を設ける。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。

本発明のアントラセン誘導体は、発光帯域や正孔輸送帯域のいずれの層に含有させるかによって異なるが、真空蒸着法を用いる場合は他の材料との共蒸着をすることができる。また、スピコート法を用いる場合は、他の材料と混合することによって含有させることができる。

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。

この有機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。

#### 【0078】

本発明の有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されない。従来公知の真空蒸着法、スピコーティング法等による形成方法を用いることができる。本発明の有機EL素子に用いる、本発明のアントラセン誘導体を含有する有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法(MBE法)あるいは溶媒に解かした溶液のディッピング法、スピコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

本発明の有機EL素子の各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから1 μmの範囲が好ましい。

なお、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、5～40 V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。印加する交流の波形は任意でよい。

#### 【実施例】

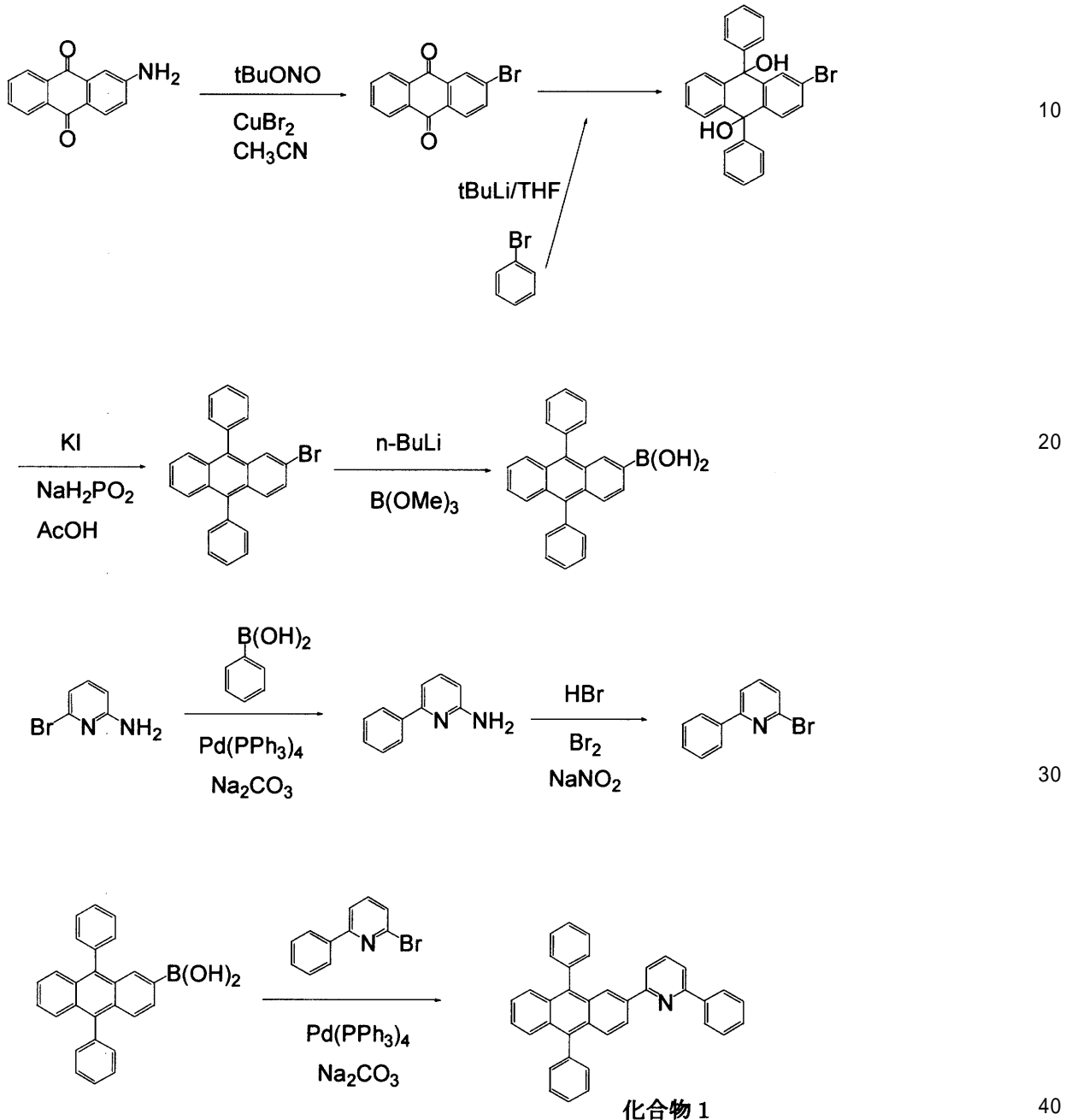
## 【 0 0 7 9 】

次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明する。

合成実施例 1 (9,10-ジフェニル-2-(6-フェニルピリジン-2-イル) アントラセン (化合物 1) の合成)

以下の反応工程にて下記化合物 1 を合成した。

## 【 化 3 7 】



## 【 0 0 8 0 】

(1-a) 2-プロモアントラキノンの合成

臭化銅18g(81mmol)、亜硝酸t-ブチル12mL(101 mmol)を65 のアセトニトリルに分散させ激しく攪拌させながら、2-アミノアントラキノン15g(67 mmol)を滴下した。ガスが完全に出なくなるまで攪拌し、室温まで冷却し、20%塩酸(1L)を加えた後、ジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、2-プロモアントラキノン14g(収率75%)を得た。

(1-b) 2-プロモ-9,10-ジフェニル-9,9,10,10-テトラヒドロアントラセン-9,10-ジオールの合成

アルゴン雰囲気下、プロモベンゼン5.4mL(52 mmol)を脱水テトラヒドロフラン(THF)100 mLに溶解させ、-78 °Cまで冷却し、t-ブチルリチウム45mL(1.5Mペンタン中)を滴下した。

-78 °Cで1時間攪拌した後、2-プロモアントラキノン4.9g(17mmol)を加えた。塩化アンモニウム水溶液を加えた後、ジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。得られた個体をエタノールで洗浄し、2-プロモ-9,10-ジフェニル-9,9,10,10-テトラヒドロアントラセン-9,10-ジオール6.8g(収率90%)を得た。

#### (1-c) 2-プロモ-9,10-ジフェニルアントラセンの合成

アルゴン雰囲気下、2-プロモ-9,10-ジフェニル-9,9,10,10-テトラヒドロアントラセン-9,10-ジオール4.5g(10mmol)を酢酸に溶解させ、ヨウ化カリウム17g(102mmol)、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  18g(167mmol)を加え、3時間激しく攪拌させながら加熱還流させた。室温まで冷却し、ろ過した。得られた個体を水、メタノールで洗浄後、減圧乾燥させ2-プロモ-9,10-ジフェニルアントラセン3.5g(収率85%)を得た。

10

#### (1-d) 9,10-ジフェニルアントラセン-2-ボロン酸の合成

アルゴン雰囲気下、2-プロモ-9,10-ジフェニルアントラセン3.5g(8.6mmol)に脱水THF 50mLを加え、-78 °Cまで冷却し、n-ブチルリチウム6.0mL(1.6Mヘキサン中)を滴下した。-78 °Cで1時間攪拌した後、0 °Cまで昇温させた。再び-78 °Cまで冷却し、トリメトキシボラン2.9mL(26mmol)を滴下した。-78 °Cで1時間攪拌後、室温で2時間攪拌した。10% $\text{HCl}$  50mLを加え、1時間攪拌後ろ過した。得られた個体をトルエンで洗浄し、9,10-ジフェニルアントラセン-2-ボロン酸2.6g(収率80%)を得た。

【0081】

20

#### (1-e) 2-アミノ-6-フェニルピリジンの合成

2-アミノ-6-プロモピリジン10g(58mmol)、フェニルボロン酸8.5g(70mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム1.3g(1.2mmol)を1,2-ジメトキシエタン60mLに溶解させ、2.0M炭酸ナトリウム水溶液30mLを加え、アルゴン雰囲気下8時間加熱還流した。反応終了後、水層を除去した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、2-アミノ-6-フェニルピリジン6.9g(収率70%)を得た。

#### (1-f) 2-プロモ-6-フェニルピリジンの合成

2-アミノ-6-フェニルピリジン6.9g(40mmol)に48% $\text{HBr}$  50mLを加え攪拌した。溶液を-20 °Cまで冷却し、臭素7.7g(48mmol)を滴下した。さらに亜硝酸ナトリウム2.8g(40mmol)を滴下した。室温まで昇温しながら3時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで抽出し、水層を除去した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、2-プロモ-6-フェニルピリジン7.5g(収率80%)を得た。

30

#### (1-g) 9,10-ジフェニル-2-(6-フェニルピリジン-2-イル)アントラセン(化合物1)の合成

2-プロモ-6-フェニルピリジン2.5g(11mmol)、9,10-ジフェニルアントラセン-2-ボロン酸4.9g(13mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.25g(0.22mmol)を1,2-ジメトキシエタン60mLに溶解させ、2.0M炭酸ナトリウム水溶液30mLを加え、アルゴン雰囲気下8時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた固体を水、メタノール、トルエンで洗浄し緑白色固体4.5g(収率84%)を得た。このものは、マスマスペクトル分析の結果、分子量483.20に対し、測定値 $m/e=483$ であり、目的化合物1であることを確認した。

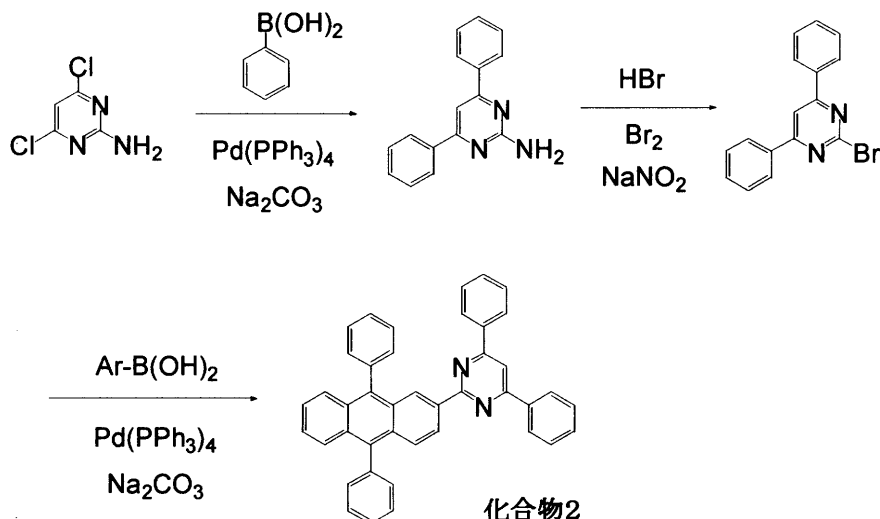
40

【0082】

合成実施例2(9,10-ジフェニル-2-(4,6-ジフェニルピリミジン-2-イル)アントラセン(化合物2)の合成)

以下の反応工程にて下記化合物2を合成した。

## 【化38】



10

## 【0083】

## (2-a) 2-アミノ-4,6-ジフェニルピリミジンの合成

2-アミノ-4,6-ジクロロピリミジン9.5g(58mmol)、フェニルボロン酸17g(140mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム2.7g(2.3mmol)を1,2-ジメトキシエタン120mLに溶解させ、2.0M炭酸ナトリウム水溶液60mLを加え、アルゴン雰囲気下8時間加熱還流した。反応終了後、水層を除去した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、2-アミノ-4,6-

20

## (2-b) 2-ブromo-4,6-ジフェニルピリミジンの合成

2-アミノ-4,6-ジフェニルピリミジン11g(44mmol)に48% HBr 50mLを加え攪拌した。溶液を-20℃まで冷却し、臭素8.5g(53mmol)を滴下した。さらに亜硝酸ナトリウム3.1g(44mmol)を滴下した。室温まで昇温しながら3時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで抽出し、水層を除去した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、2-ブromo-4,6-ジフェニルピリミジン11g(収率82%)を得た。

30

## (2-c) 9,10-ジフェニル-2-(4,6-ジフェニルピリミジン-2-イル)アントラセン(化合物2)の合成

2-ブromo-4,6-ジフェニルピリミジン3.4g(11mmol)、9,10-ジフェニルアントラセン-2-ボロン酸4.9g(13mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.25g(0.22mmol)を1,2-ジメトキシエタン60mLに溶解させ、2.0M炭酸ナトリウム水溶液30mLを加え、アルゴン雰囲気下8時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた固体を水、メタノール、トルエンで洗浄し緑白色固体5.3g(収率86%)を得た。このものは、マスペクトル分析の結果、分子量560.23に対し、m/e=560であり、目的化合物2であることを確認した。

40

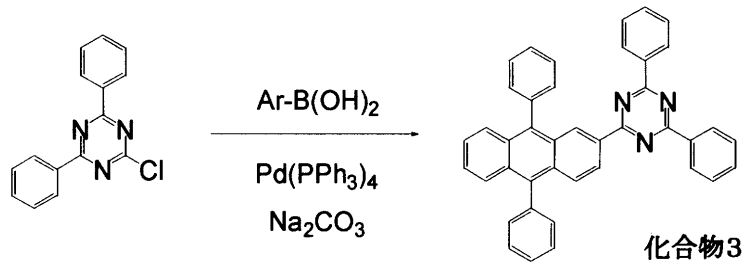
## 【0084】

合成実施例3(9,10-ジフェニル-2-(4,6-ジフェニルピリミジン-2-イル)アントラセン(化合物3)の合成)

以下の反応工程にて下記化合物3を合成した。



## 【化39】



10

## 【0085】

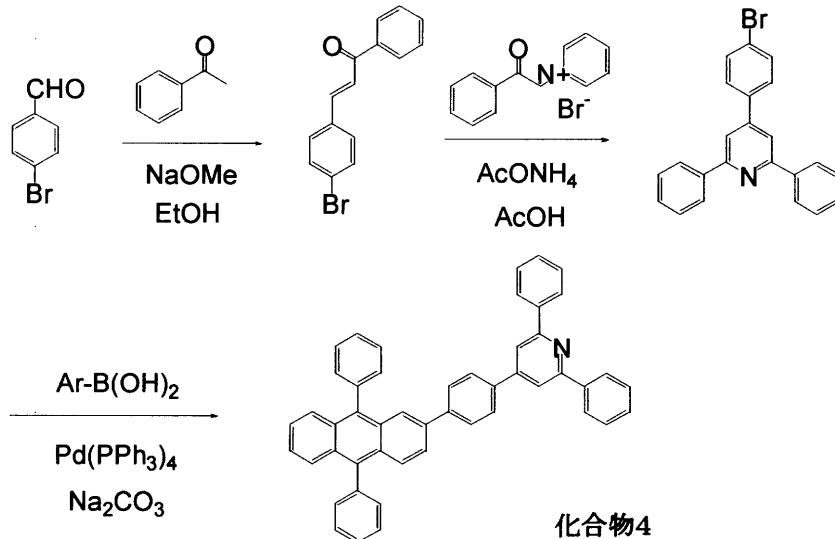
2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンを、日本特許第3067878号に記載の公知の合成法で合成した。2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン2.9g(11mmol)、9,10-ジフェニルアントラセン-2-ボロン酸4.9g(13mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.25g(0.22mmol)を1,2-ジメトキシエタン60mLに溶解させ、2.0M炭酸ナトリウム水溶液30mLを加え、アルゴン雰囲気下8時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた固体を水、メタノール、トルエンで洗浄し緑白色固体5.3g(収率86%)を得た。このものは、マスペクトル分析の結果、分子量560.23に対し、m/e=560であり、目的化合物3であることを確認した。

## 【0086】

合成実施例4(9,10-ジフェニル-2-[4-(2,6-ジフェニルピリジン-4-イル)フェニル]アントラセン(化合物4)の合成)

以下の反応工程にて下記化合物4を合成した。

## 【化40】



30

## 【0087】

(4-a) 4-プロモフェニル-2,6-ジフェニルピリジンの合成

4-プロモベンズアルデヒド15.0g(81mmol)、アセトフェノン9.7g(81mmol)をエタノール300mlに溶解し、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液16.6ml(81mmol)を加え、室温で9時間攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾過してエタノールで洗浄し、合成中間体(エノン)19.6g(収率84%)を得た。

合成中間体(エノン)9.0g(31mmol)、1-フェナシルピリジニウムブロミド8.7g(31mmol)、酢酸アンモニウム19.3g(250mmol)を酢酸27mlに懸濁し、12時間加熱環流した。反応溶液を室温まで冷却し、トルエン、水を加え、二層分離した後、有機層を10%水酸化ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を減圧

50

留去後、エタノール27mlを加え、析出した結晶を濾過し、エタノールで洗浄し、4-ブロモフェニル-2,6-ジフェニルピリジン10.6g(収率88%)を得た。

(4-b) 9,10-ジフェニル-2-[4-(2,6-ジフェニルピリジン-4-イル)フェニル]アントラセン(化合物4)の合成

4-(4-ブロモフェニル)-2,6-ジフェニルピリジン4.2g(11mmol)、9,10-ジフェニルアントラセン-2-ボロン酸4.9g(13mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.25g(0.22mmol)を1,2-ジメトキシエタン60mLに溶解させ、2.0M炭酸ナトリウム水溶液30mLを加え、アルゴン雰囲気下8時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた固体を水、メタノール、トルエンで洗浄し緑白色固体5.8g(収率83%)を得た。このものは、マスペクトル分析の結果、分子量635.26に対し、m/e=635であり、目的化合物4であることを確認した。

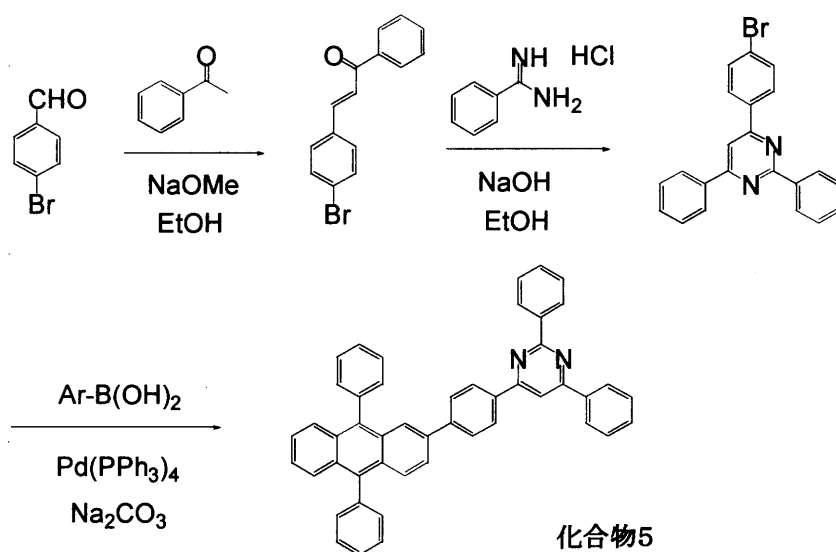
10

【0088】

合成実施例5(9,10-ジフェニル-2-[4-(2,6-ジフェニルピリミジン-4-イル)フェニル]アントラセン(化合物5))の合成

以下の反応工程にて下記化合物5を合成した。

【化41】



20

30

【0089】

(5-a) 4-(4-ブロモフェニル)-2,6-ジフェニルピリミジンの合成

4-ブロモアセトフェノン19.9g(100mmol)とベンズアルデヒド10.6g(100mmol)とを入れ、アルゴン置換を行った。次いで、エタノール200mLと1Nナトリウムメトキシド/メタノール溶液10mLを添加し、室温で5時間攪拌した。その後、70℃のオイルバスにて昇温しエタノールを還流させながらさらに4時間反応した。次いで、ベンズアミジン・塩酸塩9.40g(60mmol)、水酸化ナトリウム8.00g(200mmol)を添加して、70℃のオイルバスにて昇温し5時間反応した。反応終了後、析出物をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、4-(4-ブロモフェニル)-2,6-ジフェニルピリミジン13.6g(収率35%)を得た。

40

(5-b) 9,10-ジフェニル-2-[4-(2,6-ジフェニルピリミジン-4-イル)フェニル]アントラセンの合成(化合物5)の合成

4-(4-ブロモフェニル)-2,6-ジフェニルピリミジン4.3g(11mmol)、9,10-ジフェニルアントラセン-2-ボロン酸4.9g(13mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.25g(0.22mmol)を1,2-ジメトキシエタン60mLに溶解させ、2.0M炭酸ナトリウム水溶液30mLを加え、アルゴン雰囲気下8時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた固体を水、メタノール、トルエンで洗浄し緑白色固体5.3g(収率76%)を得た。このものは、マスペクトル分析の結果、分子量636.26に対し、m/e=636であり、目的化合物5であることを確認した。

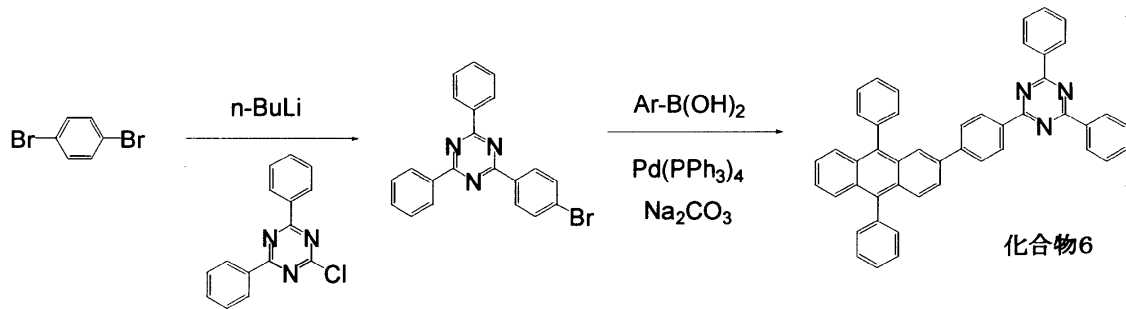
50

## 【0090】

合成実施例6 (9,10-ジフェニル-2-[4-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)フェニル]アントラセン(化合物6)の合成)

以下の反応工程にて下記化合物6を合成した。

## 【化42】



## 【0091】

(6-a) 2-(4-プロモフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンの合成

1,4-ジプロモベンゼン2.64g(11.2mmol)を乾燥テトラヒドロフラン30mLに溶解させ、-70に冷却した。この溶液に、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.6M)7.4mL(11.8mmol)をゆっくりと滴下し、-70で30分間攪拌した。この混合物に、2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン3.00g(11.2mmol)のテトラヒドロフラン溶液を-70で滴下し、-70で30分間攪拌した後、徐々に室温まで昇温し、さらに1.5時間攪拌した。得られた混合物を酢酸エチルで抽出し、有機相を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製することにより2-(4-プロモフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンを1.48g(収率34%)得た。

20

(6-b) 9,10-ジフェニル-2-[4-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)フェニル]アントラセン(化合物6)の合成

2-(4-プロモフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン4.3g(11mmol)、9,10-ジフェニルアントラセン-2-ボロン酸4.9g(13mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.25g(0.22mmol)を1,2-ジメトキシエタン60mLに溶解させ、2.0M炭酸ナトリウム水溶液30mLを加え、アルゴン雰囲気下8時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた固体を水、メタノール、トルエンで洗浄し緑白色固体5.6g(収率80%)を得た。このものは、マススペクトル分析の結果、分子量637.25に対し、m/e=637であり、目的化合物6であることを確認した。

30

## 【0092】

実施例1

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマテック社製)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60nmの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(TPD232膜)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このTPD232膜は、第一の正孔注入層(又は正孔輸送層)として機能する。このTPD232膜上に膜厚20nmの4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜(NPD膜)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このNPD膜は第2の正孔注入層(又は正孔輸送層)として機能する。さらに、このNPD膜上に膜厚40nmで4',4''-ビス(2,2-ジフェニルビニル)-9,10-ジフェニルアントラセン(DPVDPAN)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このDPVDPAN膜は、発光層として機能する。

40

50

さらに、このDPVDPAN膜上に膜厚10nmの上記化合物1を蒸着により成膜した。この化合物1膜は、電子注入層（又は電子輸送層）として機能する。この後、Li（Li源：サエスゲッター社製）と上記化合物1を二元蒸着させ、電子注入層（又は陰極）として化合物1：Li膜を成膜速度1.5 / sec : 1 / minで膜厚10nm形成した。この化合物1：Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を膜厚130nm形成し有機EL素子を形成した。

得られた素子に通電したところ、均質な青色発光が得られた。またこの素子を初期輝度300cd/m<sup>2</sup>にて定電流駆動させたところ、1000時間以上均質な発光が持続された。

【0093】

実施例2～5

実施例1において、電子注入層（又は電子輸送層）と電子注入層（又は陰極）で用いた化合物1の代わりに、上記化合物2（実施例2）、上記化合物3（実施例3）、上記化合物4（実施例4）、上記化合物5（実施例5）を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子に通電したところ、均質な青色発光が得られた。またこの素子を初期輝度300cd/m<sup>2</sup>にて定電流駆動させたところ、1000時間以上均質な発光が持続された。

【0094】

実施例6

実施例1において、発光層で用いたDPVDPANの代わりに化合物1を用い、電子注入層（又は電子輸送層）と電子注入層（又は陰極）で用いた化合物1の代わりに化合物5を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子に通電したところ、均質な青色発光が得られた。またこの素子を初期輝度300cd/m<sup>2</sup>にて定電流駆動させたところ、1000時間以上均質な発光が持続された。

実施例7

実施例1において、発光層で用いたDPVDPANの代わりに化合物2を用い、電子注入層（又は電子輸送層）と電子注入層（又は陰極）で用いた化合物1の代わりに化合物5を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子に通電したところ、均質な青色発光が得られた。またこの素子を初期輝度300cd/m<sup>2</sup>にて定電流駆動させたところ、1000時間以上均質な発光が持続された。

【0095】

実施例8

実施例1において、発光層で用いたDPVDPANの代わりに化合物3を用い、電子注入層（又は電子輸送層）と電子注入層（又は陰極）で用いた化合物1の代わりに化合物5を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子に通電したところ、均質な青色発光が得られた。またこの素子を初期輝度300cd/m<sup>2</sup>にて定電流駆動させたところ、1000時間以上均質な発光が持続された。

実施例9

実施例1において、発光層で用いたDPVDPANの代わりに化合物4を用い、電子注入層（又は電子輸送層）と電子注入層（又は陰極）で用いた化合物1の代わりに化合物5を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子に通電したところ、均質な青色発光が得られた。またこの素子を初期輝度300cd/m<sup>2</sup>にて定電流駆動させたところ、1000時間以上均質な発光が持続された。

【0096】

比較例1～2

10

20

30

40

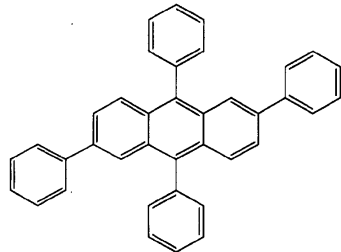
50

実施例 1 において、電子注入層（又は電子輸送層）と電子注入層（又は陰極）で用いた化合物 1 の代わりに、下記化合物 A（比較例 1）、下記化合物 B（比較例 2）を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

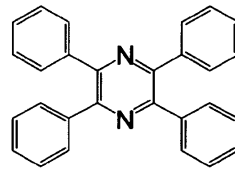
得られた比較例 1 の素子を初期輝度  $300 \text{ cd/m}^2$  にて定電流駆動させたところ、比較例 1 の素子は 100 時間で発光が半減し、多数のダークスポットが確認された。

また、比較例 2 の素子を初期輝度  $300 \text{ cd/m}^2$  にて定電流駆動させたところ、比較例 2 の素子は 10 時間で発光が半減し、多数のダークスポットが確認された。

【化 4 3】



化合物 A



化合物 B

10

【0097】

以上のように、本発明のアントラセン誘導体を電子注入層に用いた実施例 1 ~ 9 の有機 EL 素子は、電子注入層と陰極との密着性が向上し、均質な発光が得られ、長時間安定に駆動することができる。

20

【産業上の利用可能性】

【0098】

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を用いた有機 EL 素子は、長時間に渡り均質な発光が得られ、長寿命である。このため、実用性の高い有機 EL 素子として極めて有用である。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 9 K	11/06	6 6 0
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
C 0 7 D	213/16	
C 0 7 D	239/26	
C 0 7 D	251/24	

(56)参考文献 特開2004-002297(JP,A)  
特開2005-120296(JP,A)  
国際公開第2003/060956(WO,A1)  
特表2008-511156(JP,A)  
国際公開第2003/095445(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C 0 7 D 2 1 3 / 1 6  
C 0 7 D 2 3 9 / 2 6  
C 0 7 D 2 5 1 / 2 4  
C A p l u s ( S T N )  
R E G I S T R Y ( S T N )