

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4995475号
(P4995475)

(45) 発行日 平成24年8月8日(2012.8.8)

(24) 登録日 平成24年5月18日(2012.5.18)

(51) Int.Cl.		F I		
C09K	11/06	(2006.01)	C09K	11/06 610
H01L	51/50	(2006.01)	H05B	33/14 B
C07C	15/38	(2006.01)	C07C	15/38
C07C	13/66	(2006.01)	C07C	13/66

請求項の数 8 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2006-102339 (P2006-102339)	(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
(22) 出願日	平成18年4月3日(2006.4.3)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(65) 公開番号	特開2007-277113 (P2007-277113A)	(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
(43) 公開日	平成19年10月25日(2007.10.25)	(72) 発明者	窪田 峰行 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
審査請求日	平成20年12月22日(2008.12.22)	審査官	増永 淳司

最終頁に続く

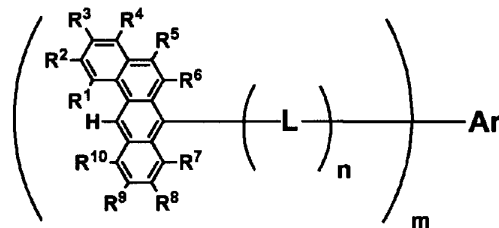
(54) 【発明の名称】 ベンズアントラセン誘導体、及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される12位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体からなる有機EL素子用発光材料。

【化1】



(1)

[式中、R¹ ~ R¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6 ~ 50の芳香族炭化水素環基、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のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数3 ~ 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炭素数6 ~ 50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5 ~ 50のアリアルオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5 ~ 50のアリアルチオ基、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、トリメチルシリル基、トリ

エチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又はヒドロキシル基である。

Lは、連結基であり、単結合、無置換の核炭素数6～50の2価の芳香族炭化水素環基、無置換の核原子数5～50の2価の芳香族複素環基、無置換のフルオレニレン基、又は無置換のカルバゾリレン基である。

nは1～4の整数である。nが2以上の整数である時、Lはそれぞれ同一でも異なっても良い。

Arは、単結合、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、フルオレニル基、又はカルバゾリル基である。

mは1～4の整数である。mが2以上の整数である時、複数の $R^1 \sim R^{10}$ 及びLはそれぞれ同一でも異なっても良い。

ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ 及びArが置換基を有する場合の当該置換基は、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、プロモメチル基、1-プロモエチル基、2-プロモエチル基、2-プロモイソブチル基、1、2-ジプロモエチル基、1、3-ジプロモイソプロピル基、2、3-ジプロモ-t-ブチル基、1、2、3-トリプロモプロピル基、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、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基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、核原子数5～40のアリール基、核原子数5～40のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5～40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、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる。]

【請求項2】

一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(2)で表される化合物である請求項1記載の有機EL素子用発光材料。

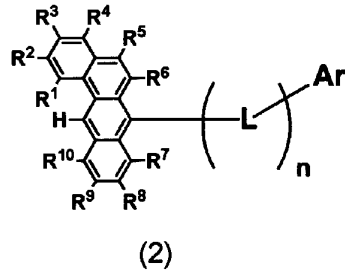
10

20

30

40

【化 2】



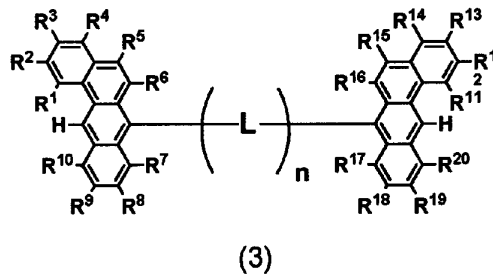
[式中、 $R^1 \sim R^{10}$ 、 L 及び n は、それぞれ独立に、一般式 (1) におけるものと同じである。 Ar は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 の芳香族複素環基、フルオレニル基、又はカルバゾリル基である。ただし、 Ar が置換基を有する場合の当該置換基は、一般式 (1) における Ar が置換基を有する場合の置換基と同じである。]

10

【請求項 3】

一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (3) で表される化合物である請求項 1 記載の有機 EL 素子用発光材料。

【化 3】



20

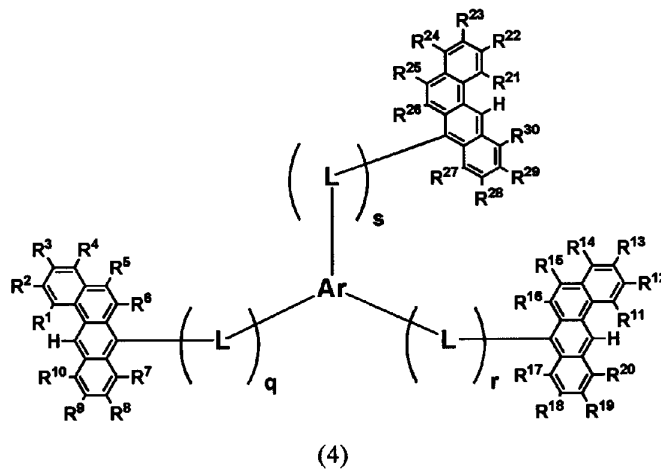
[式中、 $R^1 \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に、一般式 (1) における $R^1 \sim R^{10}$ と同じである。 L 及び n は、それぞれ独立に、一般式 (1) におけるものと同じである。]

【請求項 4】

一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (4) で表される化合物である請求項 1 記載の有機 EL 素子用発光材料。

30

【化 4】



40

[式中、 $R^1 \sim R^{30}$ は、それぞれ独立に、一般式 (1) における $R^1 \sim R^{10}$ と同じである。 L は、一般式 (1) におけるものと同じである。 q 、 r 及び s は、それぞれ独立に、一般式 (1) における n と同じである。 Ar は、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 の芳香族複素環基、フルオレニル基、又はカルバゾリル基である。ただし、 Ar が置換基を有する場合の当該置換基は

50

、一般式(1)におけるArが置換基を有する場合の置換基と同じである。]

【請求項5】

陽極と陰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、該有機薄膜層が請求項1～4のいずれかに記載の有機EL素子用発光材料から選ばれる少なくとも1種類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6】

前記発光層が、請求項1～4のいずれかに記載の有機EL素子用発光材料を、ホスト材料として含有する請求項5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、さらにアリアルアミン化合物を含有する請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】

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】

【技術分野】

【0001】

本発明は、12位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体、及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関し、さらに詳しくは、12位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体、及びそれを用いることによって発光の色度を改善した有機EL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-キノリノラート)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、又は正孔輸送(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、テトラフェニルプタジエン誘導体、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、特許文献1、特許文献2、特許文献3等)。

また、発光材料として12位に芳香族炭化水素環を有するベンズアントラセン誘導体の特許文献4に開示されている。このようなベンズ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、素子寿命が十分でなく、色度が良好でないという欠点を有していた。

【0004】

【特許文献1】特開平8-239655号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開平7-138561号公報

【特許文献3】特開平3-200289号公報

【特許文献4】特開2000-178548号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記の課題を解決するためなされたもので、色度が良好な有機EL素子を提供すること、さらには本発明の有機EL素子に用いられる発光材料として特に好適な12位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体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】

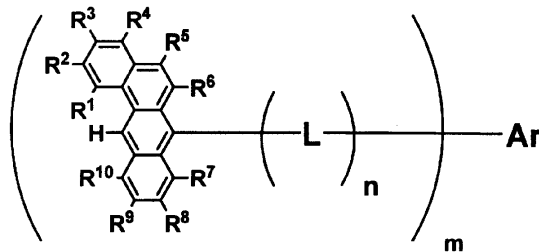
【0006】

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)~(4)で表わされる12位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体を発光材料として用いると、高発光効率で、長寿命であり、色度の良好な有機EL素子を作製することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される12位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体を提供するものである。

【化1】



(1)

[式中、R¹~R¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~50の芳香族炭化水素環基、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のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数3~50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炭素数6~50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5~50のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5~50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、置換もしくは無置換の炭素数1~50のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又はヒドロキシル基である。

Lは、連結基であり、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数6~50の2価の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核原子数5~50の2価の芳香族複素環基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基、又は置換もしくは無置換のカルバゾリレン基である。

nは1~4の整数である。nが2以上の整数である時、Lはそれぞれ同一でも異なっても良い。

Arは、単結合、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~50の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核原子数5~50の芳香族複素環基、フルオレニル基、又はカルバゾリル基である。

mは1~4の整数である。mが2以上の整数である時、複数のR¹~R¹⁰及びLはそれぞれ同一でも異なっても良い。]

【0008】

また、本発明は、陽極と陰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、該有機薄膜層が前

記の 1 2 位に水素原子を有するベンズ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を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

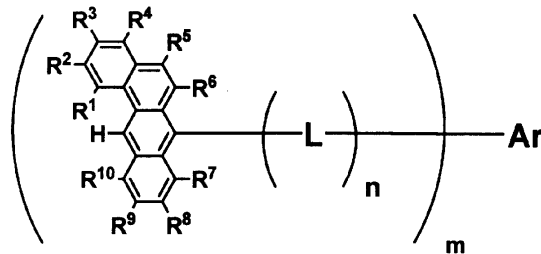
本発明の前記の 1 2 位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体を含有する有機 EL 素子は、高発光効率で、長寿命であり、色度の良好な有機 EL 素子を作製することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の 1 2 位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体は、下記一般式 (1) で表されるものである。

【化 2】



(1)

一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 の芳香族炭化水素環基、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 のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ~ 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炭素数 6 ~ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ~ 50 のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ~ 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、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のシリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又はヒドロキシ基である。

L は、連結基であり、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 の 2 価の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 の 2 価の芳香族複素環基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基、又は置換もしくは無置換のカルバゾリレン基である。

n は 1 ~ 4 の整数である。n が 2 以上の整数である時、L はそれぞれ同一でも異なっても良い。

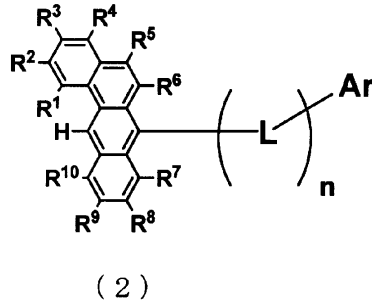
Ar は、単結合、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 の芳香族複素環基、フルオレニル基、又はカルバゾリル基である。

m は 1 ~ 4 の整数である。m が 2 以上の整数である時、複数の $R^1 \sim R^{10}$ 及び L はそれぞれ同一でも異なっても良い。

【0011】

一般式 (1) で表される 1 2 位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体は、好ましくは下記一般式 (2) で表される化合物である。

【化3】

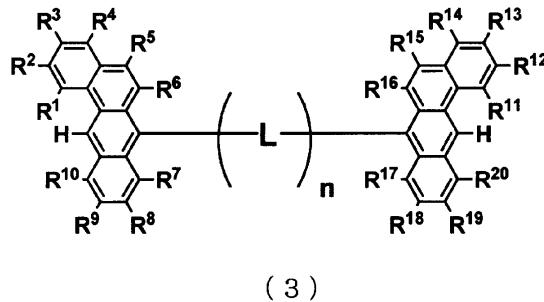


一般式(2)において、 $R^1 \sim R^{10}$ 、 L 及び n は、それぞれ独立に、一般式(1)におけるものと同じである。 Ar は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~50の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核原子数5~50の芳香族複素環基、フルオレニル基、又はカルバゾリル基である。

【0012】

一般式(1)で表される12位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体は、好ましくは下記一般式(3)で表される化合物である。

【化4】

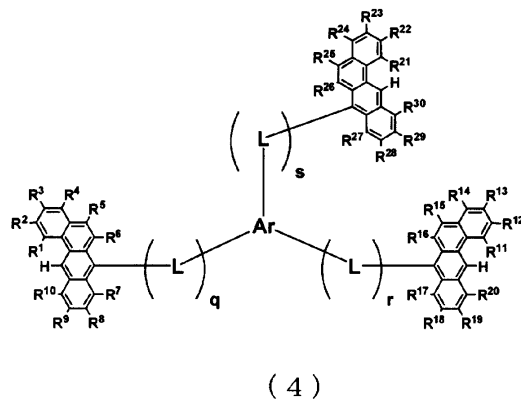


一般式(3)において、 $R^1 \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に、一般式(1)における $R^1 \sim R^{10}$ と同じである。 L 及び n は、それぞれ独立に、一般式(1)におけるものと同じである。

【0013】

一般式(1)で表される12位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体は、好ましくは下記一般式(4)で表される化合物である。

【化5】



一般式(4)において、 $R^1 \sim R^{30}$ は、それぞれ独立に、一般式(1)における $R^1 \sim R^{10}$ と同じである。 L は、一般式(1)におけるものと同じである。 q 、 r 及び s は、それぞれ独立に、一般式(1)における n と同じである。 Ar は、置換もしくは無置換の核炭素数6~50の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核原子数5~50の芳香族複素環基、フルオレニル基、又はカルバゾリル基である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

R¹ ~ R³⁰の置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基としては、例えば、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 - テルフェニル - 4 - イル基、p - テルフェニル - 3 - イル基、p - テルフェニル - 2 - イル基、m - テルフェニル - 4 - イル基、m - テルフェニル - 3 - イル基、m - テルフェニル - 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 - テルフェニル - 4 - イル基等が挙げられる。

10

これらの中でも好ましくは、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、9 - (10 - フェニル)アントリル基、9 - (10 - ナフチル - 1 - イル)アントリル基、9 - (10 - ナフチル - 2 - イル)アントリル基、9 - フェナントリル基、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、o - トリル基、m - トリル基、p - トリル基、p - t - ブチルフェニル基である。

【 0 0 1 5 】

R¹ ~ R³⁰の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 - フェナントリジニル基、2 - フェナントリジニル基、3 - フェナントリジニル基、4 - フェナントリジニル基、6 - フェナントリジニル基、7 - フェナントリジニル基、8 - フェナントリジニル基、9 - フェナントリジニル基、10 - フェナントリジニル基、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 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 8 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 8 - イル基

20

30

40

50

、 1, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、 1, 10 - フェナントロリン - 2 - イル基、 1, 10 - フェナントロリン - 3 - イル基、 1, 10 - フェナントロリン - 4 - イル基、 1, 10 - フェナントロリン - 5 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 1 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 4 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 6 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 8 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 1 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 1 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 5 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 8 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 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

【 0 0 1 6 】

$R^1 \sim R^{30}$ の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、プロモメチル基、1 - プロモエチル基、2 - プロモエチル基、2 - プロモイソブチル基、1, 2 - ジプロモエチル基、1, 3 - ジプロモイソプロピル基、2, 3 - ジプロモ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリプロモプロピル基、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

30

40

50

ル基等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

$R^1 \sim R^{30}$ の置換もしくは無置換のシクロアルキル基の例としては、例えば、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基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、1 - ノルボルニル基、2 - ノルボルニル基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^{30}$ のアルコキシ基は、 $-OY$ で表される基であり、 Y の例としては、前記アルキル基と同様の例が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

$R^1 \sim R^{30}$ の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、 α - ナフチルメチル基、1 - α - ナフチルエチル基、2 - α - ナフチルエチル基、1 - β - ナフチルイソプロピル基、2 - β - ナフチルイソプロピル基、 α - ナフチルメチル基、1 - α - ナフチルエチル基、2 - α - ナフチルエチル基、1 - β - ナフチルイソプロピル基、2 - β - 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* - プロモベンジル基、*m* - プロモベンジル基、*o* - プロモベンジル基、*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等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

$R^1 \sim R^{30}$ の置換もしくは無置換のアリールオキシ基は、 $-OY'$ と表され、 Y' の例としては前記アリール基及び芳香族複素環基と同様なものが挙げられる。

$R^1 \sim R^{30}$ の置換もしくは無置換のアリールチオ基は、 $-SY'$ と表され、 Y' の例としては、前記アリールオキシ基の Y' と同様の例が挙げられる。

$R^1 \sim R^{30}$ の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基は $-COOZ$ と表され、 Z の例としては、前記アルキル基と同様の例が挙げられる。

$R^1 \sim R^{30}$ の置換もしくは無置換のシリル基、としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t* - ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられ、いずれも置換されていてもよい。

$R^1 \sim R^{30}$ のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

一般式(1) ~ (4)において、 L は、連結基であり、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数6 ~ 50の2価の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核原子数5 ~ 50の2価の芳香族複素環基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基、又は置換もしくは無置換のカルバゾリレン基である。

L の置換もしくは無置換の核炭素数6 ~ 50の2価の芳香族炭化水素環基の例としては、前記 $R^1 \sim R^{30}$ の芳香族炭化水素基からさらに水素原子1個を取り除いて生ずる2価基が挙げられ、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、クリセン、ピレン等から生ずる2価基が好ましい。

L の置換もしくは無置換の核原子数5 ~ 50の2価の芳香族複素環残基の例としては、前記 $R^1 \sim R^{30}$ の芳香族複素環基からさらに水素原子1個を取り除いて生ずる2価基が挙げられ、ピロール、ピリジン、インドール、イソインドール、キノリン、カルバゾール、フェナントロリン、チオフェン、フラン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾイミダゾール、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン等から生ずる2価基が好ましい。

n は 1 ~ 4 の整数である。n が 2 以上の整数である時、L はそれぞれ同一でも異なっても良い。

【 0 0 2 1 】

一般式 (1) において、Ar は、単結合、水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、フルオレニル基、又はカルバゾリル基である。一般式 (2) における Ar は、水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、フルオレニル基、又はカルバゾリル基である。一般式 (4) における Ar は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、フルオレニル基、又はカルバゾリル基である。

Ar の置換もしくは無置換の 2 価の芳香族炭化水素環残基の例としては、L における例と同様に、前記 R¹ ~ R³⁰ の芳香族炭化水素基からさらに水素原子 1 個を取り除いて生ずる 2 価基が挙げられ、好ましい例も同様である。

Ar の置換もしくは無置換の 2 価の芳香族複素環残基の例としては、L における例と同様に、前記 R¹ ~ R³⁰ の芳香族複素環基からさらに水素原子 1 個を取り除いて生ずる 2 価基が挙げられ、好ましい例も同様である。

m は 1 ~ 4 の整数である。m が 2 以上の整数である時、複数の R¹ ~ R³⁰ 及び L はそれぞれ同一でも異なっても良い。

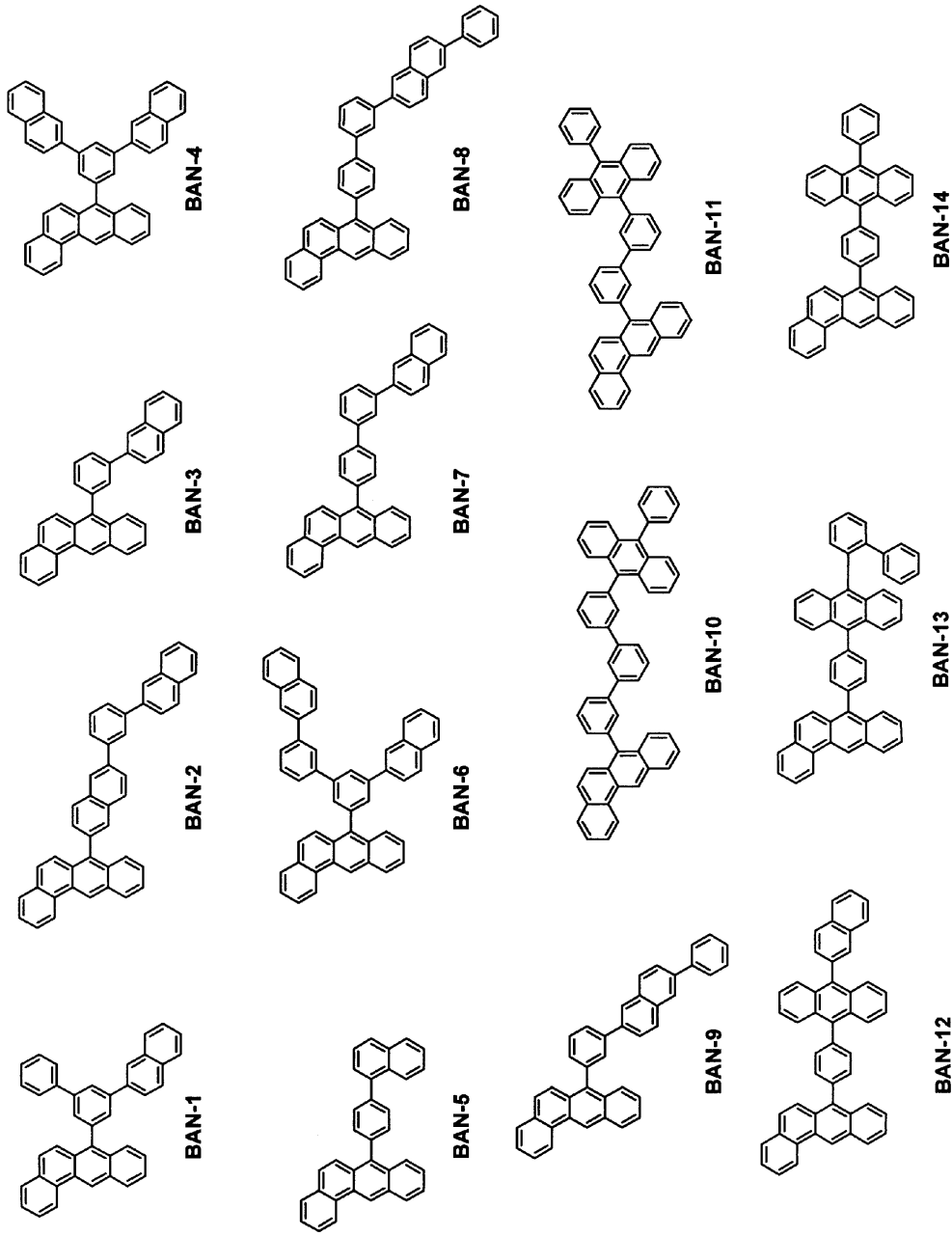
【 0 0 2 2 】

また、前記 R¹ ~ R³⁰ 及び Ar の置換基としては、例えば、アルキル基 (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、プロモメチル基、1 - プロモエチル基、2 - プロモエチル基、2 - プロモイソブチル基、1, 2 - ジプロモエチル基、1, 3 - ジプロモイソプロピル基、2, 3 - ジプロモ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリプロモプロピル基、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、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基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、1 - ノルボルニル基、2 - ノルボルニル基等)、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基 (エトキシ基、メトキシ基、イソプロポキシ基、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。

【 0 0 2 3 】

本発明における一般式 (1) で表される 1 2 位に水素原子を有するベンズ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。

【 0 0 2 4 】
【 化 6 】



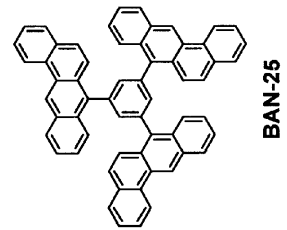
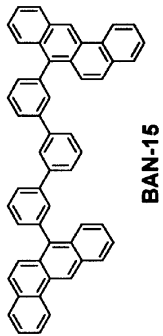
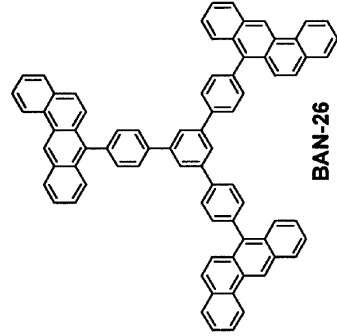
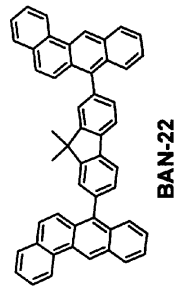
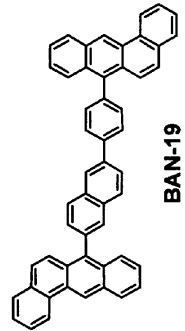
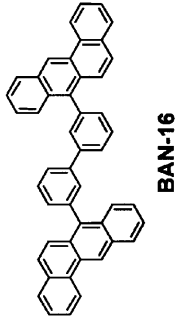
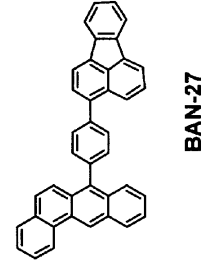
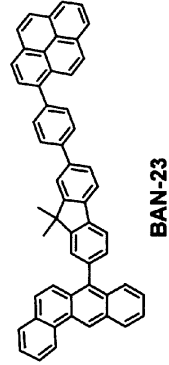
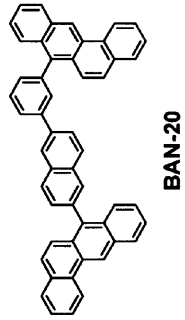
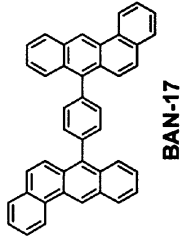
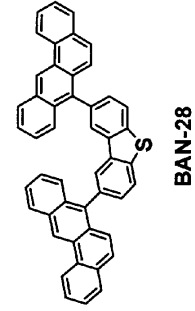
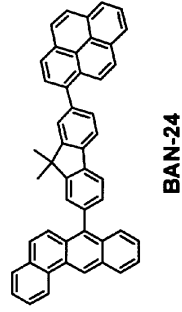
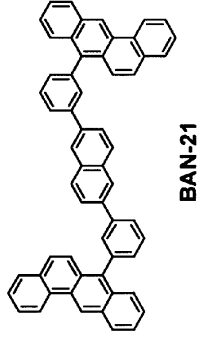
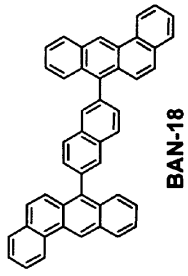
10

20

30

【 0 0 2 5 】

【化7】



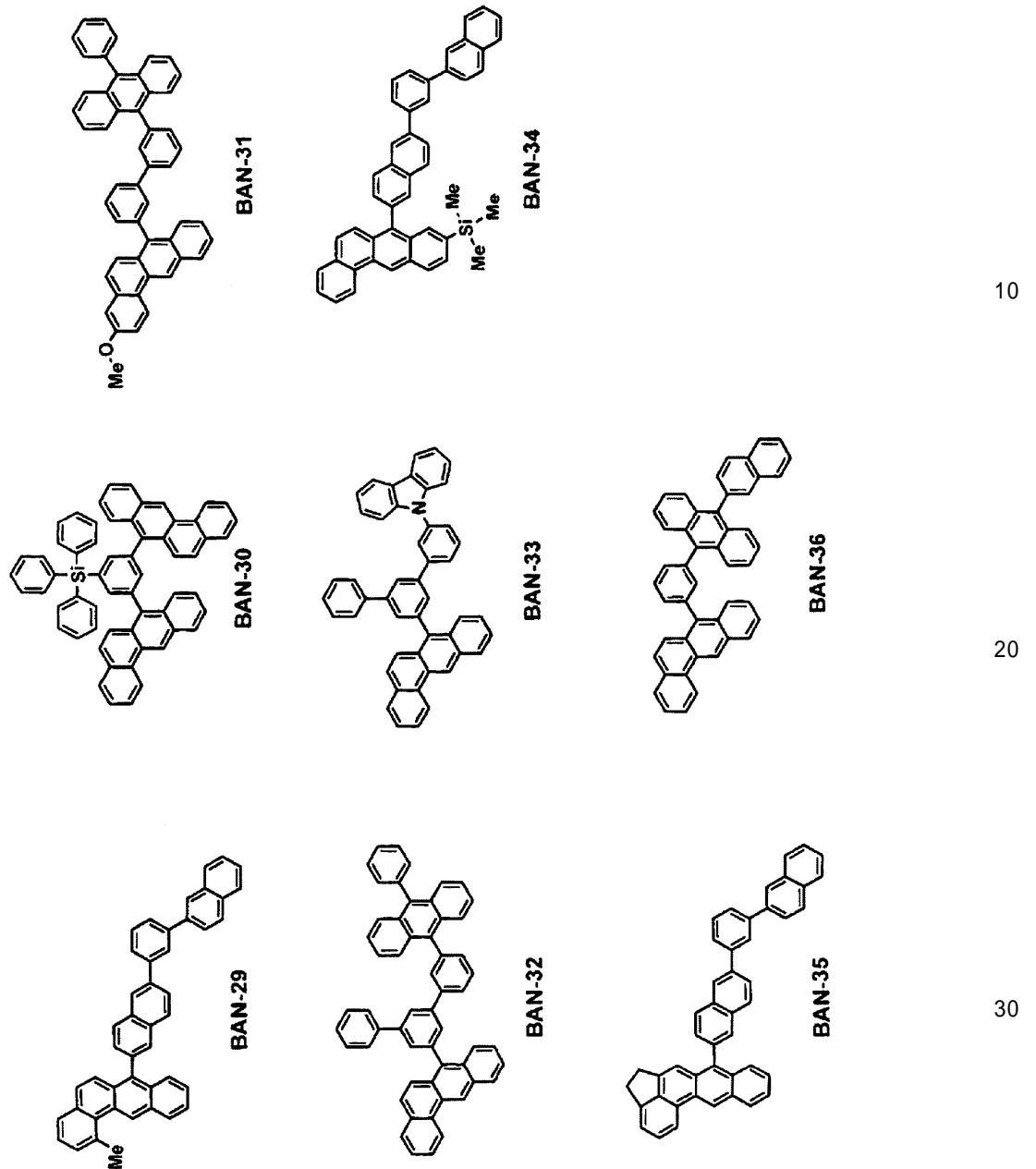
10

20

30

【 0 0 2 6 】

【化 8】



【 0 0 2 7 】

本発明の12位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体は、有機EL素子用発光材料であると好ましく、また有機EL素子用ホスト材料であると特に好ましい。

本発明の有機EL素子は、陽極と陰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、前記有機薄膜層が前記一般式(1)に記載の12位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体から選ばれる少なくとも1種類を単独もしくは混合物の成分として含有する。

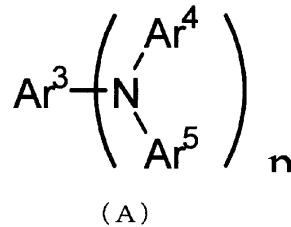
40

【 0 0 2 8 】

また、本発明の有機EL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(A)で表されるものが好ましい。

【化9】



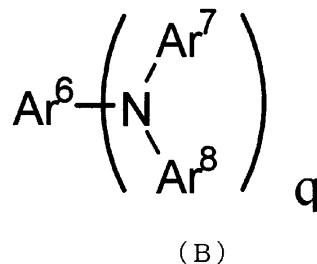
(式中、 Ar^3 は、フェニル基、ピフェニル基、テルフェニル基、スチルベン基、ジスチリルアール基から選ばれる基であり、 Ar^4 及び Ar^5 は、それぞれ水素原子又は炭素数が6～20の芳香族炭化水素基であり、 Ar^3 、 Ar^4 及び Ar^5 は置換されていてもよい。pは1～4の整数である。さらに好ましくは Ar^4 又は Ar^5 の少なくとも一方はスチリル基で置換されている。)

ここで、炭素数が6～20の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントリル基、テルフェニル基等が挙げられる。

【0029】

アリア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10】



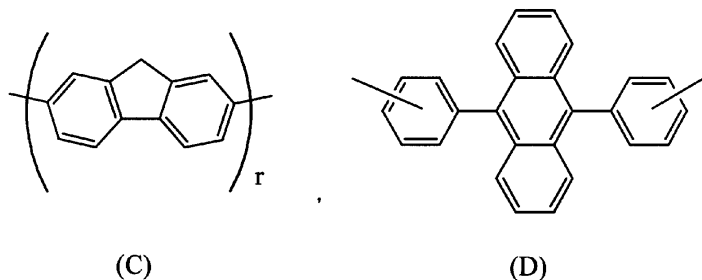
(式中、 $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^8$ は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数5～40のアリアル基である。qは1～4の整数である。)

【0030】

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、アントラニル基、フェナントリル基、ピレニル基、コロニル基、ピフェニル基、テルフェニル基、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、ペリレニル基、クリセニル基、ピセニル基、トリフェニレニル基、ルビセニル基、ベンゾアントラセニル基、フェニルアントラニル基、ビスアントラセニル基、又は下記一般式(C)、(D)で示されるアリアル基等が挙げられ、ナフチル基、アントラニル基、クリセニル基、ピレニル基、又は一般式(D)で示されるアリアル基が好ましい。

【0031】

【化11】



(一般式(C)において、rは1～3の整数である。)

【0032】

10

20

30

40

50

なお、前記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、イソプロピル基、*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、イソプロポキシ基、*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）、核炭素数 5 ~ 40 のアリール基、核炭素数 5 ~ 40 のアリール基で置換されたアミノ基、核炭素数 5 ~ 40 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。

【0033】

以下、本発明の有機 EL 素子の素子構成について説明する。

10

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

20

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、これらに限定されるものではない。

また、本発明の有機 EL 素子において、本発明の 12 位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体は、上記のどの有機層に用いられてもよいが、これらの構成要素の中の発光帯域もしくは正孔輸送帯域に含有されていることが好ましく、含有させる量は 30 ~ 100 モル% から選ばれる。

30

【0034】

この有機 EL 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 EL 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。

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、ポリスルホン樹脂などの板が挙げられる。

40

【0035】

次に、陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、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)、酸化錫 (NE SA)、金、銀、白金、銅等が適用できる。また陰極としては、電子輸送層又は発光層に電子を注入する目的で、仕事関数の小さい材料が好ましい。

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 1

50

0%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 / 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。

【0036】

本発明の有機EL素子においては、発光層は、

(i) 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

(ii) 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

(iii) 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。

10

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12位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体からなる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。

20

【0037】

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5.5eV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 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ 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

30

【0038】

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

40

50

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号明細書等に開示のもの)、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。

10

正孔注入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号公報等に開示のもの)、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。

20

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)ビフェニル(以下NP D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MT D A T Aと略記する)等を挙げることができる。

30

【0039】

また、前記化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。

正孔注入、輸送層は上述した化合物を、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5nm~5μmである。

また、有機半導体層は発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 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 dendrimer 等の導電性 dendrimer 等を用いることができる。

40

【0040】

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。

また、有機EL素子は発光した光が電極(この場合は陰極)により反射するため、直接陽極から取り出される発光と、電極による反射を経由して取り出される発光とが干渉することが知られている。この干渉効果を効率的に利用するため、電子輸送層は数nm~数μmの膜厚で適宜選ばれるが、特に膜厚が厚いとき、電圧上昇を避けるために、 $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に電子移動度が少なくとも 10^{-5} cm²/Vs以上であることが

50

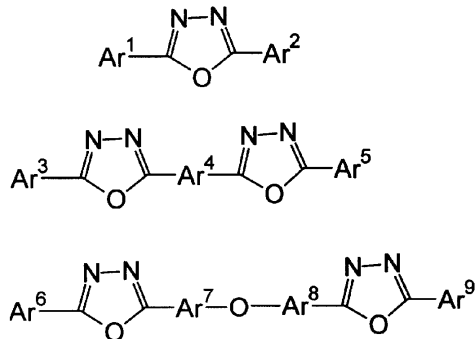
好ましい。

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又はその誘導体の金属錯体やオキサジアゾール誘導体が好適である。上記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、オキシシノイド(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。

【0041】

一方、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。

【化12】



10

(式中、 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^5 , Ar^6 , Ar^9 はそれぞれ置換又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^4 , Ar^7 , Ar^8 は置換又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)

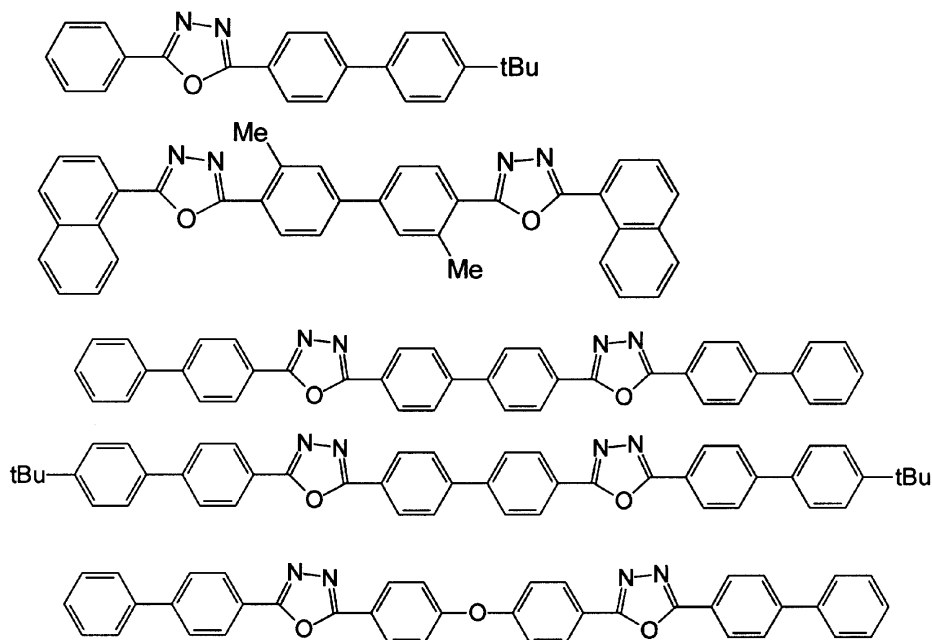
20

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る。また、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。

【0042】

上記電子伝達性化合物の具体例としては下記のを挙げるることができる。

【化13】



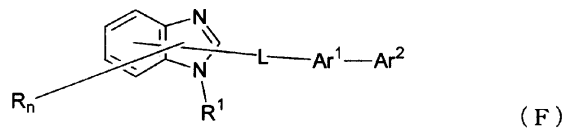
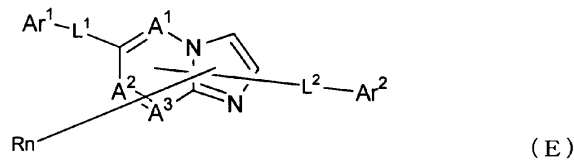
40

【0043】

50

さらに、電子注入層及び電子輸送層に用いられる材料として、下記一般式 (E) ~ (J) で表されるものも用いることができる。

【化 1 4】



10

【 0 0 4 4】

(一般式 (E) 及び (F) 中、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

Ar^1 は、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリール基であり、 Ar^2 は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、あるいはこれらの 2 価の基である。ただし、 Ar^1 及び Ar^2 のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 10 ~ 60 の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3 ~ 60 のモノヘテロ縮合環基である。

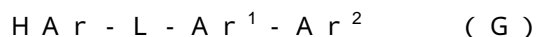
20

L^1 、 L^2 及び L は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

R は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基であり、 n は 0 ~ 5 の整数であり、 n が 2 以上の場合、複数の R は同一でも異なっていてもよく、また、隣接する複数の R 基同士で結合して、炭素環式脂肪族環又は炭素環式芳香族環を形成していてもよい。) で表される含窒素複素環誘導体。

30

【 0 0 4 5】

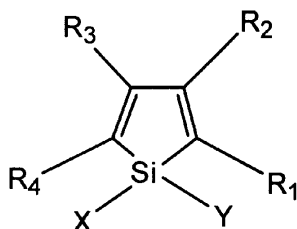


(式中、 HAr は、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 40 の含窒素複素環であり、 L は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 60 のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、 Ar^1 は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 60 の 2 価の芳香族炭化水素基であり、 Ar^2 は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 60 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリール基である。) で表される含窒素複素環誘導体。

40

【 0 0 4 6】

【化 1 5】



(H)

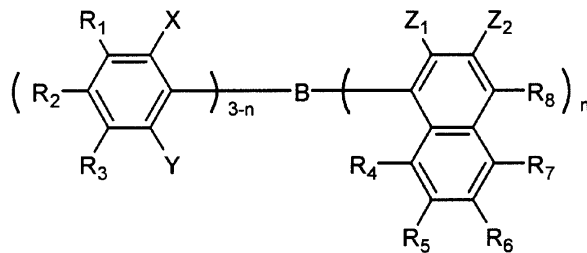
50

【0047】

(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1～6の飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である。)で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

【0048】

【化16】



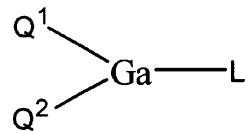
(I)

【0049】

(式中、 $R_1 \sim R_8$ 及び Z_2 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、X、Y及び Z_1 は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 Z_1 と Z_2 の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、nは1～3の整数を示し、nが2以上の場合、 Z_1 は異なってもよい。但し、nが1、X、Y及び R_2 がメチル基であって、 R_8 が、水素原子又は置換ボリル基の場合、及びnが3で Z_1 がメチル基の場合を含まない。)で表されるボラン誘導体。

【0050】

【化17】



(J)

【0051】

[式中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、下記一般式(K)で示される配位子を表し、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基、 $-OR^1$ (R^1 は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基である。)又は $-O-Ga-Q^3(Q^4)$ (Q^3 及び Q^4 は、 Q^1 及び Q^2 と同じ)で示される配位子を表す。]

10

20

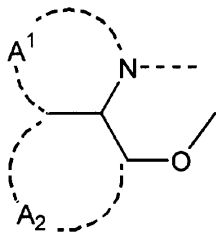
30

40

50

【 0 0 5 2 】

【 化 1 8 】



(K)

10

[式中、環 A¹ 及び A² は、それぞれ置換基を有してよい互いに縮合した 6 員アリール環構造である。]

【 0 0 5 3 】

この金属錯体は、n 型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

一般式 (K) の配位子を形成する環 A¹ 及び A² の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは無置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは無置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは無置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-t-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、t-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-t-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは無置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノ又はジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロイピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる 6 員アリール環もし

20

30

40

50

くは複素環を形成しても良い。

【0054】

本発明の有機EL素子の好ましい形態に、電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有する素子がある。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又は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、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。

10

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、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る仕事関数が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EL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あるいは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EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

20

【0055】

本発明において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良い。この時、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ニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化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ニ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点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲニドとしては、例えば、 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び Na_2O が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲニドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 、及び $CaSe$ が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 $LiCl$ 、 KCl 及び $NaCl$ 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物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

30

また、電子輸送層を構成する半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及び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、電子輸送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。電子輸送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ニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

40

【0056】

次に、陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物

50

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。

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。

【0057】

また、一般に、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。

【0058】

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。

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。

まず、適当な透光性基板上に、陽極材料からなる薄膜を1µm以下、好ましくは10 ~ 200nm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 ~ 50nm/秒、基板温度-50 ~ 300、膜厚5nm ~ 5µmの範囲で適宜選択することが好ましい。

【0059】

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。

【0060】

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。

10

20

30

40

50

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。

【0061】

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、スピニ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、前記一般式(1)で示される化合物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、スピニング法、キャスト法、パーコート法、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、ピンホール等の欠陥や、効率を良くするため、通常は数nmから1 μ m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、5~40V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。印加する交流の波形は任意でよい。

【実施例】

【0062】

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。

【0063】

合成実施例1(BAN-2の合成)

市販のベンズアントラセン40gをDMF300mlに分散し、NBS35.6gを室温で加えた。3.5時間攪拌後、水600mlを加え、析出晶をろ別、メタノールで洗浄した。得られた粗結晶をトルエン/シリカゲルカラムにて精製した後、ヘキサンで過することで7-プロモベンズアントラセン49.3gをクリーム色結晶として得た(収率91%)

得られた7-プロモベンズアントラセン20gを脱水THF200mlに溶解し、62に冷却した。1.6M-ノルマルブチルリチウムヘキサン溶液50mlを滴下し、30分攪拌した。5に昇温した後、再度64に冷却し、ホウ酸トリメチル22.4gのTHF溶液を滴下した。一晩後、希塩酸にて酸性化した後、トルエン抽出、水洗、飽和食塩水洗を行い、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去した後、得られた残渣をトルエン/ヘキサンにて結晶化することで、7-ベンズアントラセンボロン酸14gをクリーム色結晶として得た(収率79%)。

アルゴン雰囲気下、既知の方法により合成した3-(ナフタレン-2-イル)-(6-プロモナフタレン-2-イル)ベンゼン6.73g、7-ベンズアントラセンボロン酸4.92gをトルエン80ml、DME80mlに分散し、2M-炭酸ナトリウム水溶液25mlを加えた。更にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.57gを加え、7時間加熱還流した。一晩後、析出物をろ別し、母液を水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去した。得られた残渣をアセトンにて結晶化することで、目的の化合物(BAN-2)4.7gを灰白色結晶として得た(収率51%)。得られた化合物のFD-MS(フィールドイオンマスマス分析)を測定したところ、 $C_{44}H_{28}$ = 556に対し m/z = 556が得られたことから、この化合物をBAN-2と同定した。

【0064】

合成実施例2(BAN-3の合成)

アルゴン雰囲気下、既知の方法により合成した3-(ナフタレン-2-イル)フェニルボロン酸4.4g、7-プロモベンズアントラセン5gをトルエン60mlに分散し、2M-炭酸ナトリウム水溶液26mlを加えた。更にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.57gを加え、7時間加熱還流した。一晩後、析出物をろ別し、母液を水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去した。得られ

10

20

30

40

50

た残渣をトルエン/ヘキサンにて結晶化することで、目的の化合物(BAN-3) 4.3 gを灰白色結晶として得た(収率61%)。得られた化合物のFD-MS(フィールドディソープションマス分析)を測定したところ、 $C_{34}H_{22} = 430$ に対し $m/z = 430$ が得られたことから、この化合物をBAN-3と同定した。

【0065】

合成実施例3(BAN-17の合成)

アルゴン雰囲気下、p-ジブロモベンゼン2.65 g、7-ベンズアントラセンボロン酸6.7 gをトルエン80 ml、DME 80 mlに溶解し、2M-炭酸ナトリウム水溶液40 mlを加えた。更にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.78 gを加え、8時間加熱還流した。一晩後、析出物をろ別し、得られた結晶を水、メタノール、熱トルエンで洗浄することで、目的の化合物(BAN-17) 4.6 gを灰白色結晶として得た(収率78%)。得られた化合物のFD-MS(フィールドディソープションマス分析)を測定したところ、 $C_{42}H_{26} = 530$ に対し $m/z = 530$ が得られたことから、この化合物をBAN-17と同定した。

10

【0066】

合成実施例4(BAN-18の合成)

アルゴン雰囲気下、2,6-ジブロモナフタレン4 g、7-ベンズアントラセンボロン酸8.4 gをトルエン100 ml、DME 100 mlに溶解し、2M-炭酸ナトリウム水溶液46 mlを加えた。更にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.97 gを加え、8時間加熱還流した。一晩後、析出物をろ別し、得られた結晶を水、メタノール、熱トルエンで洗浄することで、目的の化合物(BAN-18) 6.7 gを灰白色結晶として得た(収率82%)。得られた化合物のFD-MS(フィールドディソープションマス分析)を測定したところ、 $C_{46}H_{28} = 580$ に対し $m/z = 580$ が得られたことから、この化合物をBAN-18と同定した。

20

【0067】

合成実施例5(BAN-22の合成)

アルゴン雰囲気下、2,7-ジブロモ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン4 g、7-ベンズアントラセンボロン酸6.8 gをトルエン100 ml、DME 100 mlに溶解し、2M-炭酸ナトリウム水溶液38 mlを加えた。更にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.79 gを加え、8時間加熱還流した。一晩後、析出物をろ別し、得られた結晶を水、メタノール、熱トルエンで洗浄することで、目的の化合物(BAN-22) 5.0 gを灰白色結晶として得た(収率68%)。得られた化合物のFD-MS(フィールドディソープションマス分析)を測定したところ、 $C_{51}H_{34} = 646$ に対し $m/z = 646$ が得られたことから、この化合物をBAN-22と同定した。

30

【0068】

合成実施例6(BAN-25の合成)

アルゴン雰囲気下、1,3,5-トリブロモベンゼン2.8 g、7-ベンズアントラセンボロン酸8.0 gをトルエン100 ml、DME 100 mlに溶解し、2M-炭酸ナトリウム水溶液45 mlを加えた。更にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.72 gを加え、8時間加熱還流した。一晩後、析出物をろ別し、得られた結晶を水、メタノール、熱トルエンで洗浄することで、目的の化合物(BAN-25) 4.5 gを灰白色結晶として得た(収率66%)。得られた化合物のFD-MS(フィールドディソープションマス分析)を測定したところ、 $C_{60}H_{36} = 756$ に対し $m/z = 756$ が得られたことから、この化合物をBAN-25と同定した。

40

【0069】

合成実施例7(BAN-36の合成)

アルゴン雰囲気下、既知の方法により合成した3-(9-(ナフタレン-2-イル)アントラセン-10-イル)フェニルボロン酸6.1 g、7-プロモベンズアントラセン4.0 gをトルエン80 ml、DME 80 mlに溶解し、2M-炭酸ナトリウム水溶液25 mlを加えた。更にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.45 gを加え、7

50

時間加熱還流した。一晩後、析出物をろ別し、母液を水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去した。得られた残渣をトルエン/ヘキサンにて結晶化することで、目的の化合物(BAN-36) 6.24gをクリーム色結晶として得た(収率78%)。得られた化合物のFD-MS(フィールドディソープションマス分析)を測定したところ、 $C_{48}H_{30} = 606$ に対し $m/z = 606$ が得られたことから、この化合物をBAN-36と同定した。

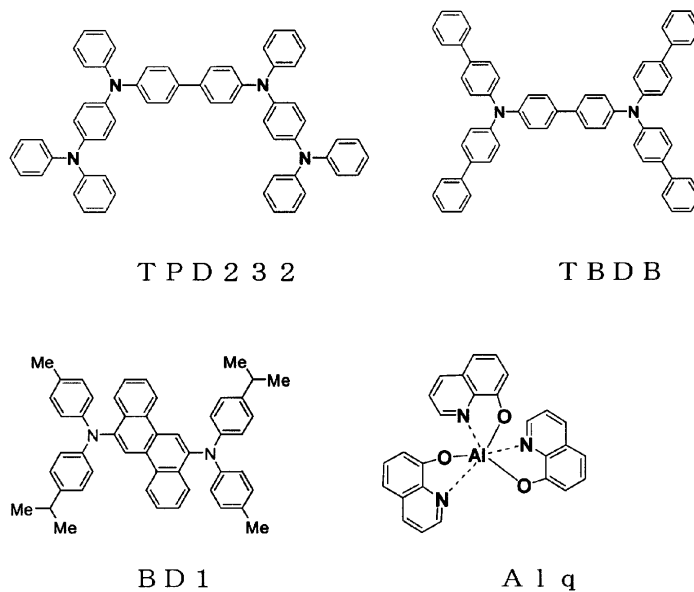
【0070】

実施例1 (BAN-3の評価)

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(以下「TPD232膜」と略記する。)を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。TPD232膜の成膜に続けて、このTPD232膜上に膜厚20nmのN,N,N',N'-テトラ(4-ピフェニル)-ジアミノピフェニレン層以下「TBDB層」を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。さらに膜厚40nmのBAN-3を蒸着し成膜した。同時に発光分子として、下記のアミン化合物BD1をBAN-3に対し、重量比BAN-3:BD1=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10nm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10nm)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発光素子を形成した。この素子に通電試験を行ったところ、電圧6.9V、電流密度10mA/cm²にて768cd/m²の青色発光が得られた。初期輝度を1000cd/m²にしてこの有機EL素子の半減寿命を測定した結果を表1に示す。

【0071】

【化19】



【0072】

実施例2~5

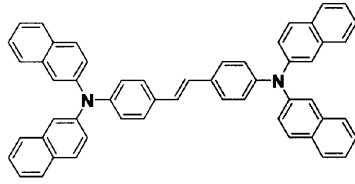
発光層の材料としてAN-3の代わりに表1に記載の化合物を用いた以外は実施例1と全く同様に有機EL素子を作製した。初期輝度を1000cd/m²にしてこの有機EL素子の半減寿命を測定した結果を表1に示す。

【 0 0 7 3 】

実施例 6

実施例 1 において発光層の材料として、アミン化合物 B D 1 の代わりにアミン化合物 B D 2 を用いた以外は同様にして有機 E L 素子を作成し、実施例 1 と同様にして半減寿命を測定した。それらの結果を表 1 に示す。

【 化 2 0 】



B D 2

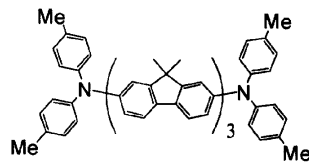
10

【 0 0 7 4 】

実施例 7

実施例 1 において発光層の材料として、アミン化合物 B D 1 の代わりにアミン化合物 B D 3 を用いた以外は同様にして有機 E L 素子を作成し、実施例 1 と同様にして半減寿命を測定した。それらの結果を表 1 に示す。

【 化 2 1 】



B D 3

20

【 0 0 7 5 】

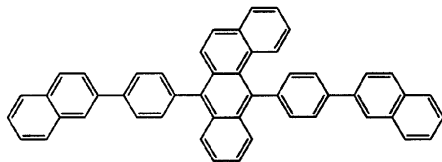
比較例 1

B A N - 3 の代わりに b a n - 1 を用いた以外は実施例 1 と全く同様に有機 E L 素子を作製した。

初期輝度を 1000 cd/m^2 にしてこの有機 E L 素子の半減寿命を測定した結果を表 1 に示す。

30

【 化 2 2 】



b a n - 1

【 0 0 7 6 】

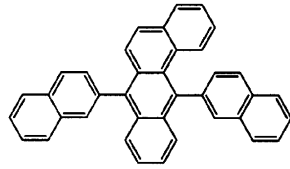
比較例 2

B A N - 3 の代わりに b a n - 2 を用いた以外は実施例 1 と全く同様に有機 E L 素子を作製した。

初期輝度を 1000 cd/m^2 にしてこの有機 E L 素子の半減寿命を測定した結果を表 1 に示す。

40

【化 2 3】



b a n - 2

【 0 0 7 7 】

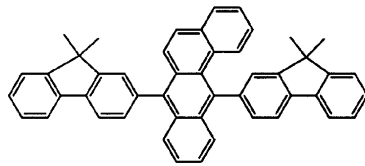
10

比較例 3

BAN-3の代わりにban-3を用いた以外は実施例1と全く同様に有機EL素子を作製した。

初期輝度を 1000 cd/m^2 にしてこの有機EL素子の半減寿命を測定した結果を表1に示す。

【化 2 4】



b a n - 3

20

【 0 0 7 8 】

【表 1】

表 1

	発光層の化合物	半減寿命 (時間)	色度	
			CIE _x	CIE _y
実施例 1	BAN-3 / BD1	5,200	0.14	0.20
実施例 2	BAN-17 / BD1	5,100	0.15	0.20
実施例 3	BAN-18 / BD1	4,800	0.16	0.21
実施例 4	BAN-22 / BD1	4,000	0.14	0.20
実施例 5	BAN-25 / BD1	3,900	0.15	0.21
実施例 6	BAN-3 / BD2	4,500	0.14	0.19
実施例 7	BAN-3 / BD3	3,900	0.15	0.19
比較例 1	ban-1 / BD1	3,000	0.20	0.29
比較例 2	ban-2 / BD1	2,800	0.21	0.35
比較例 3	ban-3 / BD1	2,000	0.20	0.31

30

40

【 0 0 7 9 】

表1から判るように本発明の12位に水素原子を有するベンズアントラセン誘導体は従来技術に比べて色度が良くかつ長寿命である。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 0 】

以上、詳細に説明したように、本発明の12位に水素原子を有するベンズアントラセン

50

誘導体を含有する有機EL素子は、長寿命であり、色度が良好である。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2005/090365(WO, A1)

特開昭61-044975(JP, A)

Synthesis, 1970年, 12, P655

Journal of the American Chemical Society, 1958年, (80), P1714-16

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/06

C07C 13/66

C07C 15/38

H01L 51/50

CA/REGISTRY(STN)