

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4807013号  
(P4807013)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int.Cl.

C09K 11/06 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)

F 1

C09K 11/06 635  
H05B 33/14 B  
H05B 33/22 B  
C09K 11/06 645  
C09K 11/06 655

請求項の数 9 (全 38 頁)

(21) 出願番号

特願2005-254596 (P2005-254596)

(22) 出願日

平成17年9月2日(2005.9.2)

(65) 公開番号

特開2007-63501 (P2007-63501A)

(43) 公開日

平成19年3月15日(2007.3.15)

審査請求日

平成20年9月1日(2008.9.1)

(73) 特許権者 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72) 発明者 長尾 和真

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 村瀬 清一郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 杉本 和則

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

審査官 井上 恵理

最終頁に続く

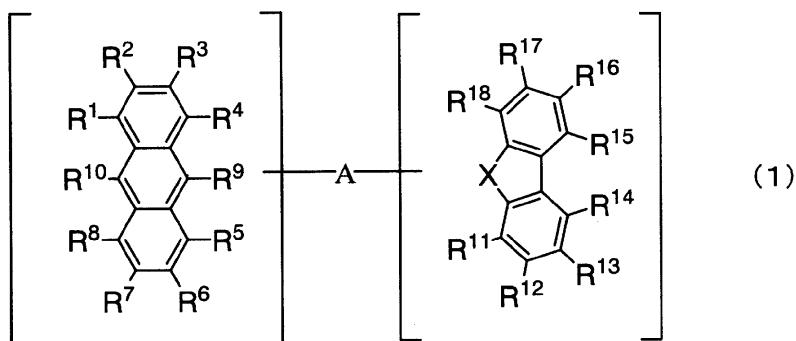
(54) 【発明の名称】発光素子材料および発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表されるアントラセン化合物を含有することを特徴とする発光素子材料。

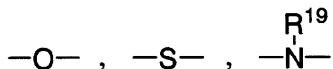
【化1】



(R<sup>1</sup> ~ R<sup>10</sup> はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基の中から選ばれる。但し、R<sup>10</sup> は、置換もしくは無置換の1-ナフチル基である。R<sup>11</sup> ~ R<sup>18</sup> はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルコキシ置換フェニル基、アリール置換フェニル基、ナフチル基、アルキル置換ナフチル基、アルコキシ置換ナフチル基、アリール置換ナフチル基、フェナントリル基、アルキル置換フェナントリル基、ア

ルコキシ置換フェナントリル基、アリール置換フェナントリル基、ヘテロアリール基の中から選ばれる。Xは下記に示された基から選ばれる。

【化2】



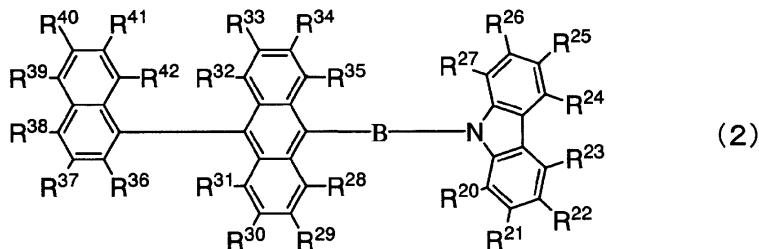
( $\text{R}^{1\sim 9}$ は水素、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基の中から選ばれる。)

Aはヘテロアリーレン基、または、炭素数が6以上12以下のアリーレン基である。但し、 $\text{R}^{1\sim 1} \sim \text{R}^{1\sim 9}$ のうちいずれか1つおよび $\text{R}^{1\sim 1} \sim \text{R}^{1\sim 0}$ のうち少なくとも1つはAとの連結に用いられる。)

【請求項2】

前記アントラセン化合物は一般式(2)で表されるものであることを特徴とする請求項1記載の発光素子材料。

【化3】



( $\text{R}^{2\sim 0} \sim \text{R}^{2\sim 7}$ はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルコキシ置換フェニル基、アリール置換フェニル基、ナフチル基、アルキル置換ナフチル基、アルコキシ置換ナフチル基、アリール置換ナフチル基、フェナントリル基、アルキル置換フェナントリル基、アルコキシ置換フェナントリル基、アリール置換フェナントリル基、ヘテロアリール基の中から選ばれる。 $\text{R}^{2\sim 8} \sim \text{R}^{3\sim 5}$ はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基の中から選ばれる。 $\text{R}^{3\sim 6} \sim \text{R}^{4\sim 2}$ はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基の中から選ばれる。Bはヘテロアリーレン基、または、炭素数が6以上12以下のアリーレン基である。)

【請求項3】

$\text{R}^{2\sim 0} \sim \text{R}^{4\sim 2}$ のうち少なくとも1つがアルキル基であることを特徴とする請求項2記載の発光素子材料。

【請求項4】

Xが酸素原子であることを特徴とする請求項1記載の発光素子材料。

【請求項5】

AまたはBが置換基を有しないフェニレン基、または、炭素数が1以上6以下のアルキル基、炭素数が1以上6以下のアルコキシ基の中から選ばれる基で置換されたフェニレン基であることを特徴とする請求項1または2記載の発光素子材料。

【請求項6】

陽極と陰極の間に少なくとも発光層が存在し、電気エネルギーにより発光する発光素子であって、発光素子が請求項1～5のいずれか一項に記載の発光素子材料を含有することを特徴とする発光素子。

【請求項7】

発光層に前記請求項1～5のいずれか一項に記載の発光素子材料を含有することを特徴とする請求項6記載の発光素子。

【請求項8】

10

20

30

40

50

発光層がホスト材料とドーパント材料を有し、ホスト材料として前記請求項 1～5 のいずれか記載の発光素子材料を用いることを特徴とする請求項 6 記載の発光素子。

【請求項 9】

発光層と陰極の間に少なくとも電子輸送層が存在し、電子輸送層が、電子受容性窒素を含み、さらに炭素、水素、窒素、酸素、ケイ素、リンの中から選ばれる元素で構成されるヘテロアリール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 6 記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、蛍光色素や電荷輸送材として有用な発光素子材料およびこれを用いた発光素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機および光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機発光体内で再結合する際に発光するという有機薄膜発光素子の研究が、近年活発に行われている。この発光素子は、薄型でかつ低駆動電圧下での高輝度発光と、発光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり、注目を集めている。

20

【0003】

この研究は、イーストマンコダック社の C. W. Tang らによって有機薄膜発光素子が高輝度に発光することが示されて以来、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機薄膜発光素子の代表的な構成は、ITO ガラス基板上に、正孔輸送性のジアミン化合物、発光層であるトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)、そして陰極として Mg : Ag (合金) を順次設けたものであり、10V 程度の駆動電圧で 1000 cd / m<sup>2</sup> の緑色発光が可能であった(非特許文献 1 参照)。

【0004】

また、有機薄膜発光素子は、発光層に種々の蛍光材料を用いることにより、多様な発光色を得ることが可能であることから、ディスプレイなどへの実用化研究が盛んである。三原色の発光材料の中では緑色発光材料の研究が最も進んでおり、現在は赤色発光材料と青色発光材料において、特性向上を目指して鋭意研究がなされている。

30

【0005】

有機薄膜発光素子における最大の課題の一つは、素子の耐久性を高めることである。特に青色発光素子に関しては、耐久性が優れ、信頼性の高い素子を提供する青色発光材料は少ない。例えば、アントラセン化合物を青色発光素子に用いる技術が開示されている。種々のアントラセン化合物(特許文献 1～6 参照)を用いた青色発光素子が報告されているが、いずれも耐久性が不十分であった。

【特許文献 1】特開平 11-297473 号公報(特許請求の範囲)

【特許文献 2】特開 2000-273056 号公報(特許請求の範囲)

40

【特許文献 3】特開 2002-260861 号公報(請求項 4)

【特許文献 4】特開 2003-128651 号公報(特許請求の範囲)

【特許文献 5】特開 2003-306454 号公報(請求項 1、第 39 段落)

【特許文献 6】特開 2004-2351 号公報(請求項 1、第 49～50 段落)

【非特許文献 1】アプライド フィジックス レターズ(Applied Physics Letters) (米国) 1987 年、51 卷、12 号、913～915 頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述のように、従来の有機薄膜発光素子では、発光効率が高く、かつ耐久性に優れた青

50

色発光素子が提供されていなかった。そこで本発明は、従来技術の問題を解決し、発光効率が高く、かつ耐久性に優れた青色発光素子を可能にする発光素子材料、およびこれを用いた発光素子を提供することを目的とする。

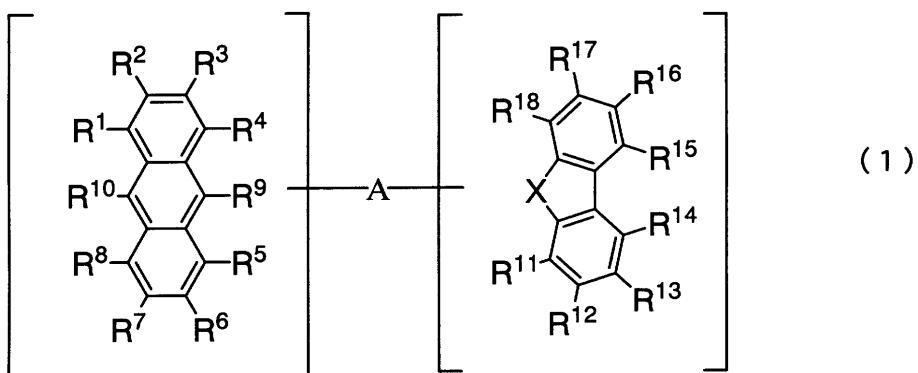
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は一般式(1)で表されるアントラセン化合物を含有する発光素子材料である。

【0008】

【化1】

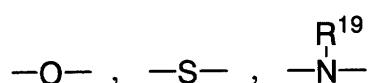


【0009】

$R^{1 \sim 10}$ はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基の中から選ばれる。但し、 $R^{1 \sim 0}$ は、置換もしくは無置換の1-ナフチル基である。 $R^{1 \sim 1 \sim 8}$ はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルコキシ置換フェニル基、アリール置換フェニル基、ナフチル基、アルキル置換ナフチル基、アルコキシ置換ナフチル基、アリール置換ナフチル基、フェナントリル基、アルキル置換フェナントリル基、アルコキシ置換フェナントリル基、アリール置換フェナントリル基、ヘテロアリール基の中から選ばれる。Xは下記に示された基から選ばれる。

【0010】

【化2】



【0011】

$R^{1 \sim 9}$ は水素、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基の中から選ばれる。Aはヘテロアリーレン基、または、炭素数が6以上12以下のアリーレン基である。但し、 $R^{1 \sim 1 \sim 9}$ のうちいずれか1つおよび $R^{1 \sim 1 \sim 0}$ のうち少なくとも1つはAとの連結に用いられる。

【0012】

また、本発明は、陽極と陰極の間に少なくとも発光層が存在し、電気エネルギーにより発光する発光素子であって、該発光素子が一般式(1)で表される発光素子材料を含有することを特徴とする発光素子である。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、発光素子等に利用可能で、薄膜安定性に優れた発光素子材料を提供できる。さらに、高い発光効率と優れた耐久性を有する発光素子が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

30

40

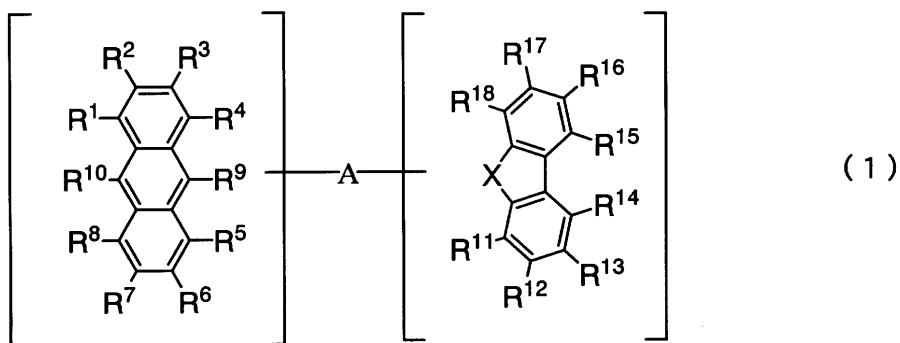
50

## 【0014】

本発明における一般式(1)で表されるアントラセン化合物について説明する。

## 【0015】

【化3】

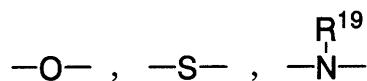


## 【0016】

$R^{1 \sim 10}$  はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、ホスフィンオキサイド基の中から選ばれる。但し、 $R^{1 \sim 10}$  のうち少なくとも一つは、置換もしくは無置換の 1-ナフチル基である。  
 $R^{11 \sim 18}$  はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルコキシ置換フェニル基、アリール置換フェニル基、ナフチル基、アルキル置換ナフチル基、アルコキシ置換ナフチル基、アリール置換ナフチル基、フェナントリル基、アルキル置換フェナントリル基、アルコキシ置換フェナントリル基、アリール置換フェナントリル基、ヘテロアリール基、シリル基の中から選ばれる。Xは下記に示された基から選ばれる。

## 【0017】

【化4】



## 【0018】

$R^{1 \sim 9}$  は水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基の中から選ばれる。Aは単結合、ヘテロアリーレン基、または、炭素数が6以上12以下のアリーレン基である。但し、 $R^{1 \sim 9}$  のうちいずれか1つおよび $R^{1 \sim 10}$  のうち少なくとも1つはAとの連結に用いられる。

## 【0019】

これらの置換基のうち、アルキル基とは、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していないてもよい。置換されている場合の追加の置換基には特に制限は無く、例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基等を挙げることができ、この点は、以下の記載にも共通する。また、アルキル基の炭素数は特に限定されないが、入手の容易性やコストの点から、通常1以上20以

20

30

40

50

下、より好ましくは 1 以上 8 以下の範囲である。

【0020】

シクロアルキル基とは、例えば、シクロプロピル、シクロヘキシリ、ノルボルニル、アダマンチルなどの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していないてもよい。アルキル基部分の炭素数は特に限定されないが、通常、3 以上 20 以下の範囲である。

【0021】

複素環基とは、例えば、ピラン環、ピペリジン環、環状アミドなどの炭素以外の原子を環内に有する脂肪族環を示し、これは置換基を有していても有していないてもよい。複素環基の炭素数は特に限定されないが、通常、2 以上 20 以下の範囲である。

10

【0022】

アルケニル基とは、例えば、ビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していないてもよい。アルケニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2 ~ 20 の範囲である。

【0023】

シクロアルケニル基とは、例えば、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセニル基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していないてもよい。

【0024】

アルキニル基とは、例えば、エチニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していないてもよい。アルキニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2 ~ 20 の範囲である。

20

【0025】

アルコキシ基とは、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのエーテル結合を介して脂肪族炭化水素基が結合した官能基を示し、この脂肪族炭化水素基は置換基を有していても有していないてもよい。アルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、通常、1 以上 20 以下の範囲である。

【0026】

アルキルチオ基とは、アルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アルキルチオ基の炭化水素基は置換基を有していても有していないてもよい。アルキルチオ基の炭素数は特に限定されないが、通常、1 以上 20 以下の範囲である。

30

【0027】

アリールエーテル基とは、例えば、フェノキシ基など、エーテル結合を介した芳香族炭化水素基が結合した官能基を示し、芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していないてもよい。アリールエーテル基の炭素数は特に限定されないが、通常、6 以上 40 以下の範囲である。

【0028】

アリールチオエーテル基とは、アリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アリールエーテル基における芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していないてもよい。アリールエーテル基の炭素数は特に限定されないが、通常、6 以上 40 以下の範囲である。

40

【0029】

アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示す。アリール基は、置換基を有していても有していないてもよい。アリール基の炭素数は特に限定されないが、通常、6 ~ 40 の範囲である。

【0030】

ヘテロアリール基とは、例えば、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、ピリジル基、キノリニル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を環内に有する芳香族基を示し、これは置換基を有していても有していないてもよい。ヘテロアリール基の炭素数は

50

特に限定されないが、通常、2～30の範囲である。

【0031】

ハロゲン原子とは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、ホスフィンオキサイド基は、置換基を有していても有していないなくてもよく、置換基は例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられ、これら置換基はさらに置換されてもよい。

【0032】

シリル基とは、例えば、トリメチルシリル基などのケイ素原子への結合を有する官能基を示し、これは置換基を有していても有していないなくてもよい。シリル基の炭素数は特に限定されないが、通常、3～20の範囲である。また、ケイ素数は、通常、1～6である。

【0033】

アルキル置換フェニル基とは、上述のアルキル基で置換されたフェニル基を示し、アルキル基の数は1以上5以下の範囲であり、アルキル基の種類は同一でも異なっていてよい。

【0034】

アルコキシ置換フェニル基とは、上述のアルコキシ基で置換されたフェニル基を示し、アルコキシ基の数は1以上5以下の範囲であり、アルコキシ基の種類は同一でも異なっていてよい。

【0035】

アリール置換フェニル基とは、上述のアリール基で置換されたフェニル基を示し、アリール基の数は1以上5以下の範囲であり、アリール基の種類は同一でも異なっていてよい。アリール基の炭素数は特に限定されないが、6以上12以下の範囲が好ましい。アルキル置換ナフチル基とは、上述のアルキル基で置換されたナフチル基を示し、アルキル基の数は1以上7以下の範囲である。アルコキシ置換ナフチル基とは、上述のアルコキシ基で置換されたナフチル基を示し、アルコキシ基の数は1以上7以下の範囲である。アリール置換ナフチル基とは、上述のアリール基で置換されたナフチル基を示し、アリール基の数は1以上7以下の範囲である。アルキル置換フェナントリル基とは、上述のアルキル基で置換されたナフチル基を示し、アルキル基の数は1以上9以下の範囲である。アルコキシ置換フェナントリル基とは、上述のアルコキシ基で置換されたフェナントリル基を示し、アルコキシ基の数は1以上9以下の範囲である。アリール置換フェナントリル基とは、上述のアリール基で置換されたフェナントリル基を示し、アリール基の数は1以上7以下の範囲である。

【0036】

アリーレン基とは、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基から導かれる2価の基を示し、これは置換基を有していても有していないなくてもよい。アリーレン基の炭素数は特に限定されないが、通常、6～40の範囲である。一般式(1)のAがアリーレン基の場合、該アリーレン基は置換基を有していても有していないが、置換基も含めて炭素数は6～12の範囲である。

【0037】

ヘテロアリーレン基とは、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、ピリジル基、キノリニル基、カルバゾリル基など、炭素の他に炭素以外の原子を有する芳香族基から導かれる2価の基を示し、これは置換基を有していても有していないなくてもよい。ヘテロアリーレン基の炭素数は特に限定されないが、通常、2～30の範囲である。

【0038】

本発明の一般式(1)で表されるアントラセン化合物は、分子中に1-ナフチル基で置換されたアントラセン骨格と電子供与性縮合芳香族であるジベンゾフラン骨格またはジベンゾチオフェン骨格またはカルバゾール骨格とを有することにより、高い薄膜安定性と優れた耐熱性を有している。ここで、R<sup>1-1</sup>～R<sup>1-9</sup>のうちいずれか1つおよびR<sup>1-1</sup>～R<sup>1-9</sup>

<sup>0</sup> のうちいずれか 1 つは A との連結に用いられるが、原料の入手性や合成の容易さから、X が酸素原子、硫黄原子の場合、R<sup>1~1</sup> または R<sup>1~8</sup> および R<sup>9</sup> または R<sup>1~0</sup> が A との連結に用いられることが好ましい。また、X が N - R<sup>1~9</sup> の場合、R<sup>1~9</sup> および R<sup>9</sup> または R<sup>1~0</sup> が A との連結に用いられることが好ましい。

## 【0039】

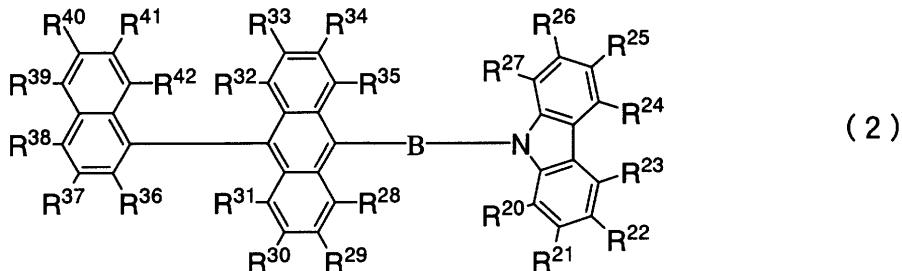
一般式(1)の X が酸素原子であると、高い発光効率と優れた耐久性が得られるため好ましい。

## 【0040】

一般式(1)で表されるアントラセン化合物の中でも、一般式(2)の構造を有する化合物が、より高い発光効率と優れた耐久性を有する発光素子が得られるため好ましい。

## 【0041】

## 【化5】



10

20

## 【0042】

R<sup>2~0</sup> ~ R<sup>2~7</sup> はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルコキシ置換フェニル基、アリール置換フェニル基、ナフチル基、アルキル置換ナフチル基、アルコキシ置換ナフチル基、アリール置換ナフチル基、フェナントリル基、アルキル置換フェナントリル基、アルコキシ置換フェナントリル基、アリール置換フェナントリル基、ヘテロアリール基、シリル基の中から選ばれる。R<sup>2~8</sup> ~ R<sup>4~2</sup> はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、ホスフィンオキサイド基の中から選ばれる。B はヘテロアリーレン基、または、炭素数が 6 以上 12 以下のアリーレン基である。これら置換基の説明は上記と同様である。

30

## 【0043】

さらに、R<sup>2~0</sup> ~ R<sup>4~2</sup> のうち少なくとも一つがアルキル基であることが、耐久性の点から好ましい。アルキル基としては、メチル基、tert-ブチル基などが好ましく用いられる。

40

## 【0044】

一般式(1)または一般式(2)において、A または B が置換基を有しないフェニレン基、または、炭素数が 1 以上 6 以下のアルキル基、炭素数が 1 以上 6 以下のアルコキシ基の中から選ばれる基で置換されたフェニレン基であることが、薄膜安定性に優れ、素子にした時に優れた耐久性が得られるため好ましい。

## 【0045】

本発明の一般式(1)で表されるアントラセン化合物はアモルファス薄膜形成性と耐熱性に優れるため、発光素子材料として用いることにより、発光効率が高く、かつ耐久性に優れた発光素子が可能となる。

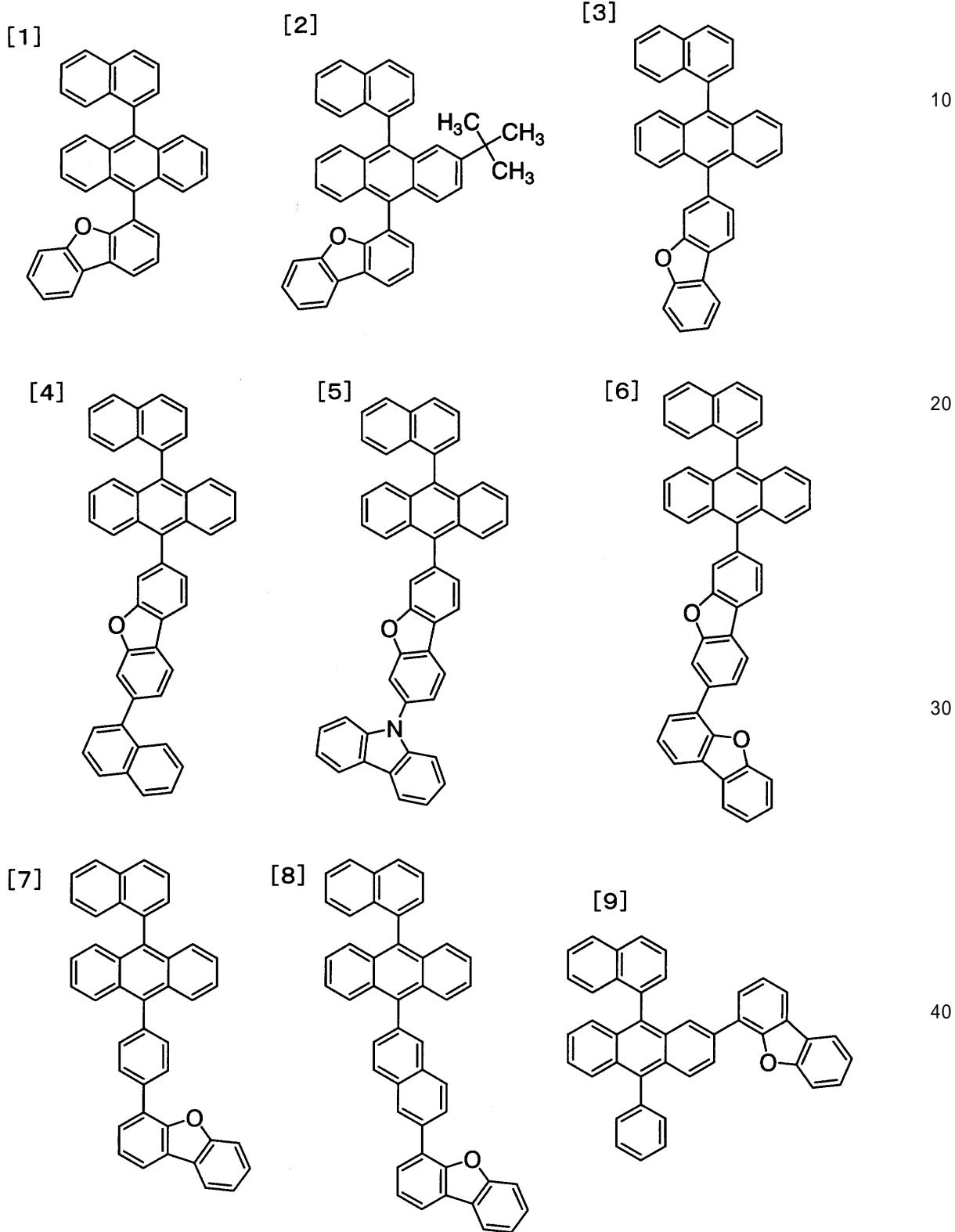
## 【0046】

50

上記のようなアントラセン化合物として、特に限定されないが、具体的には以下のよう  
な例が挙げられる。

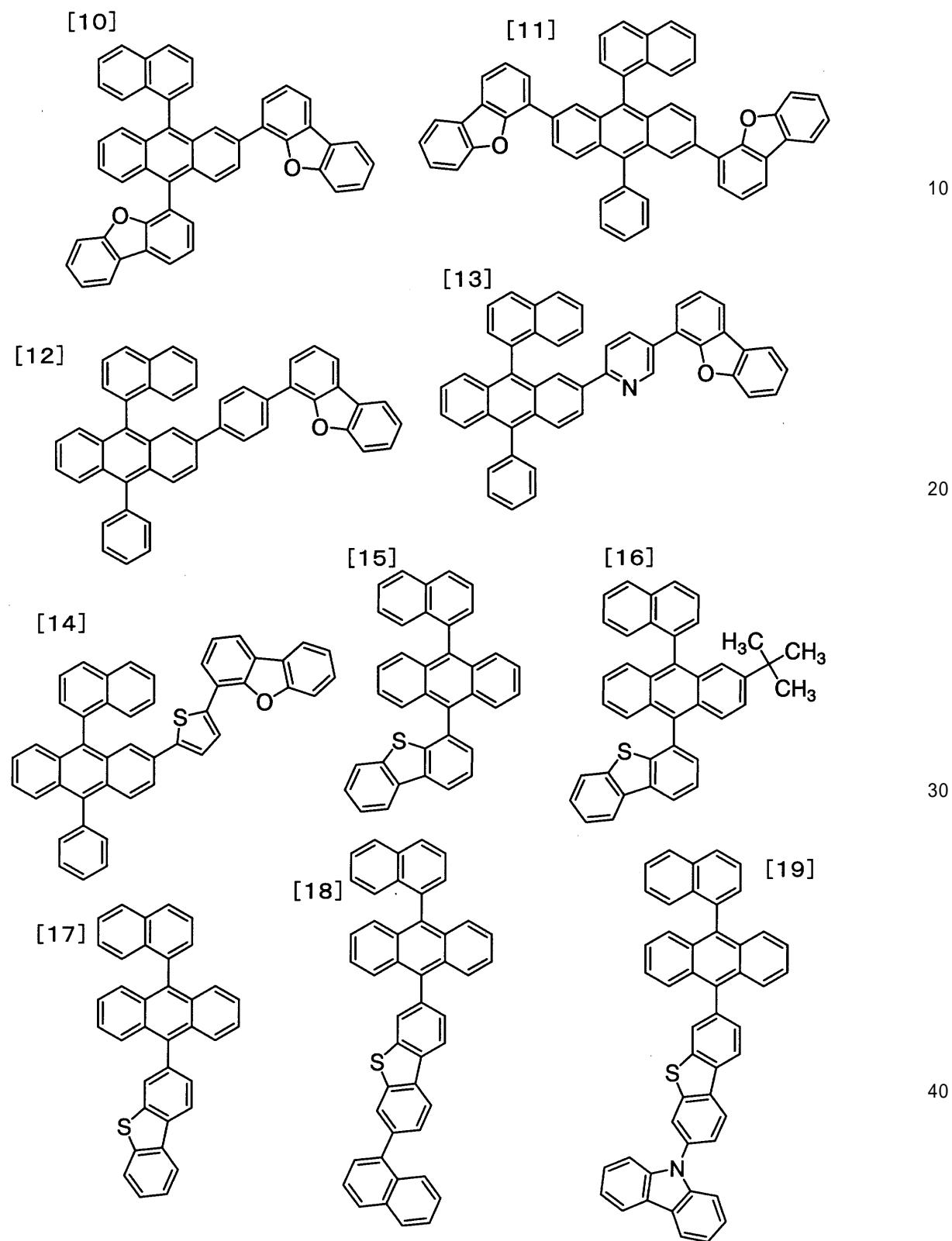
【0047】

【化6】



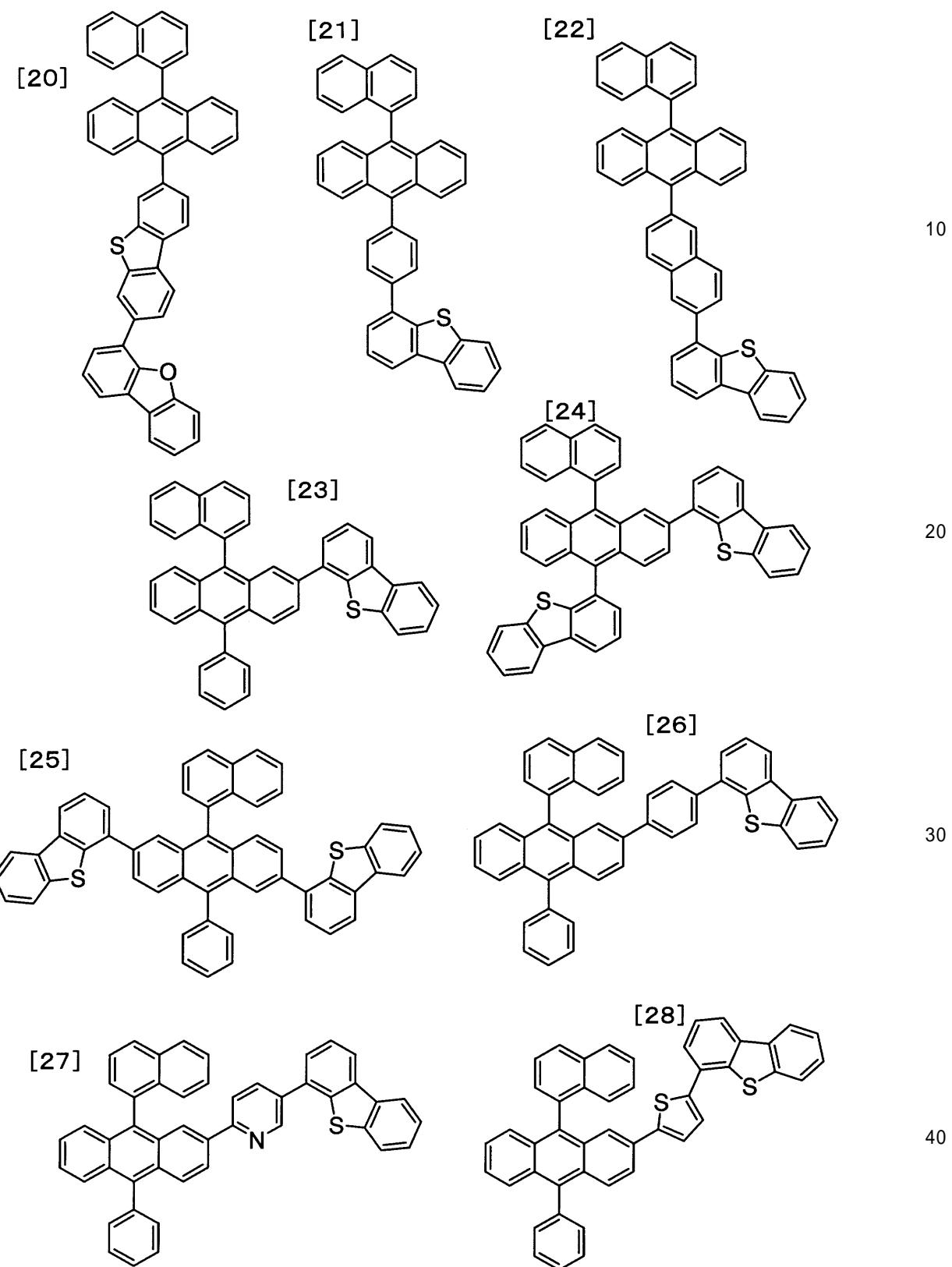
【0048】

【化7】



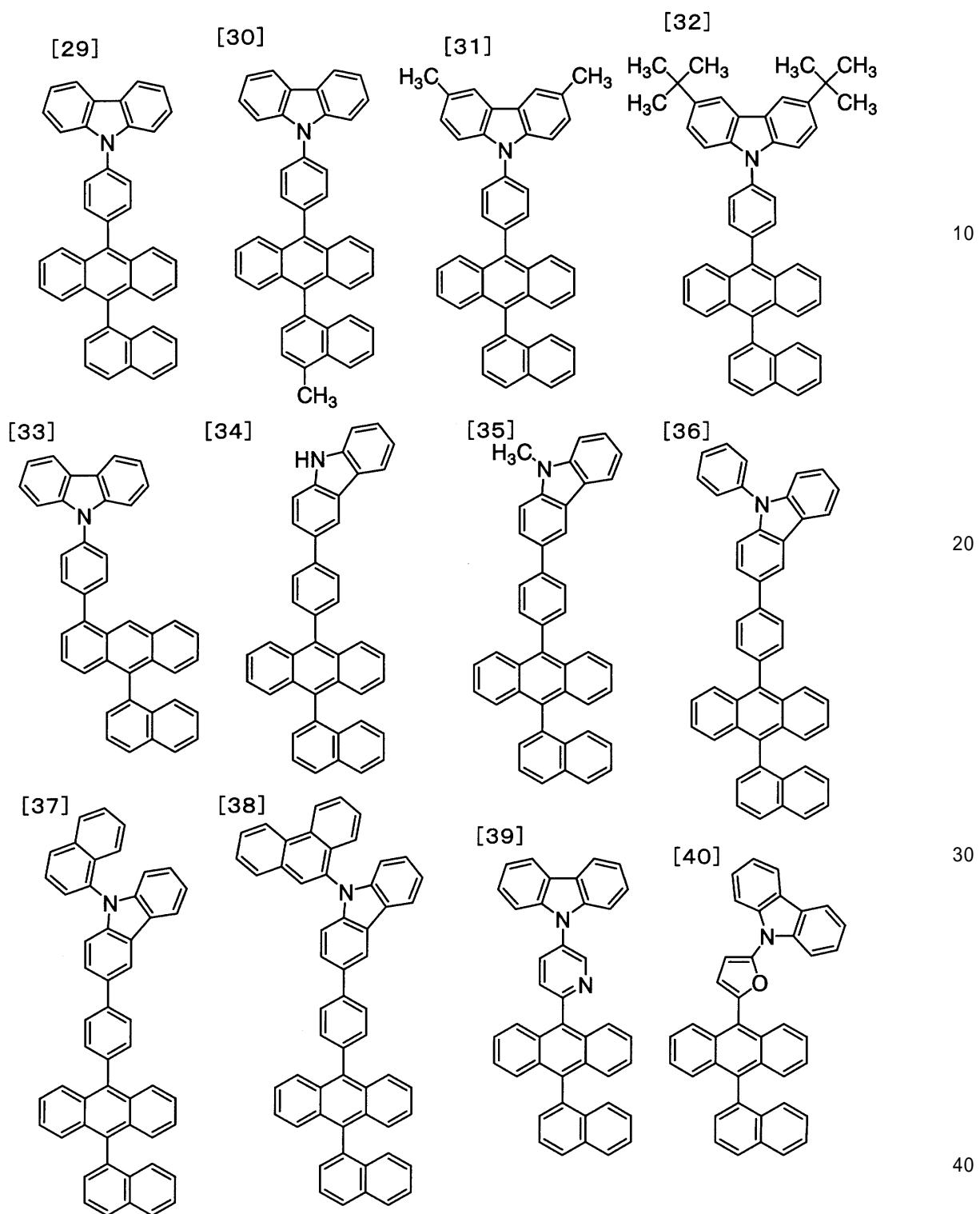
【0049】

【化 8】



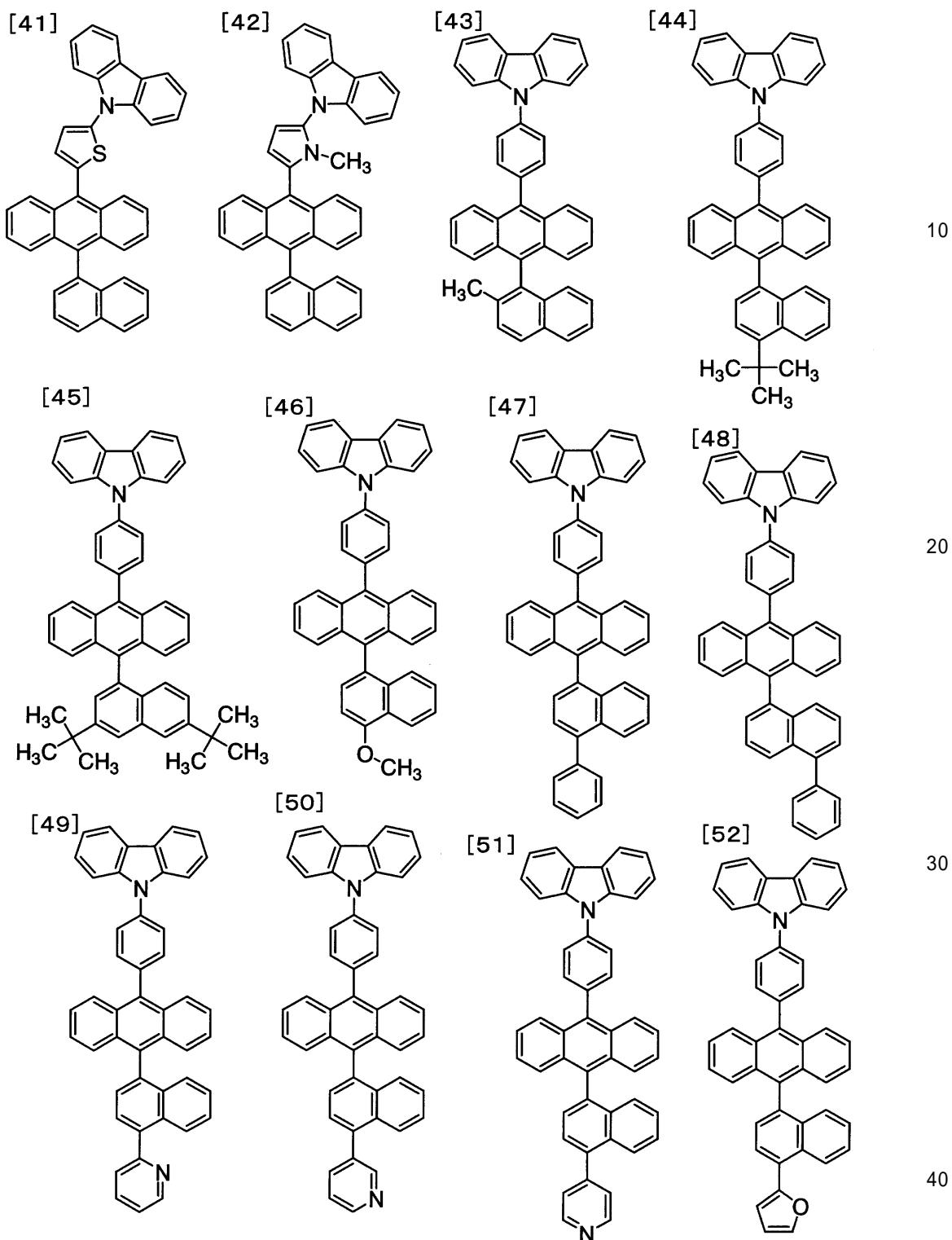
【0050】

【化9】



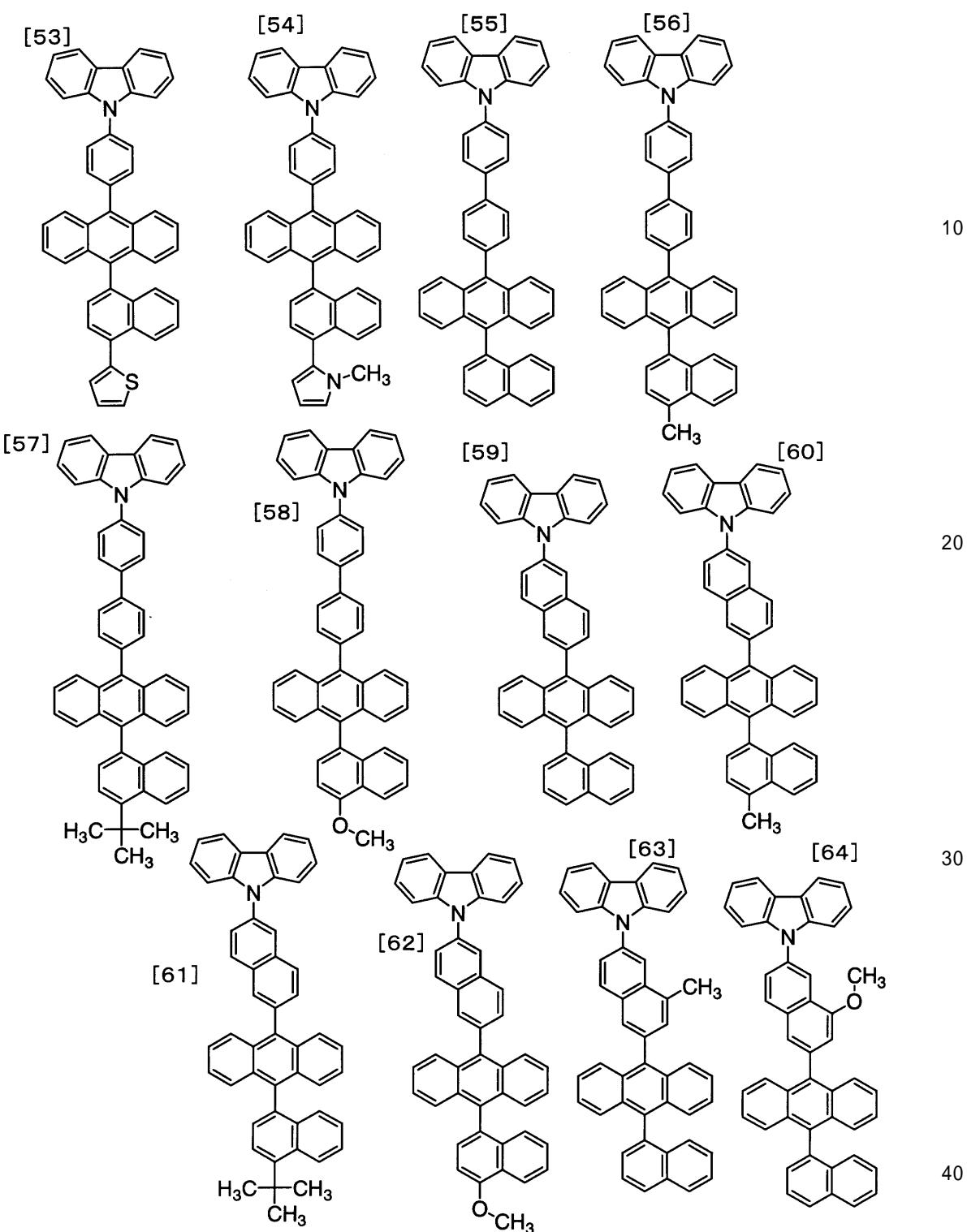
【0051】

【化10】



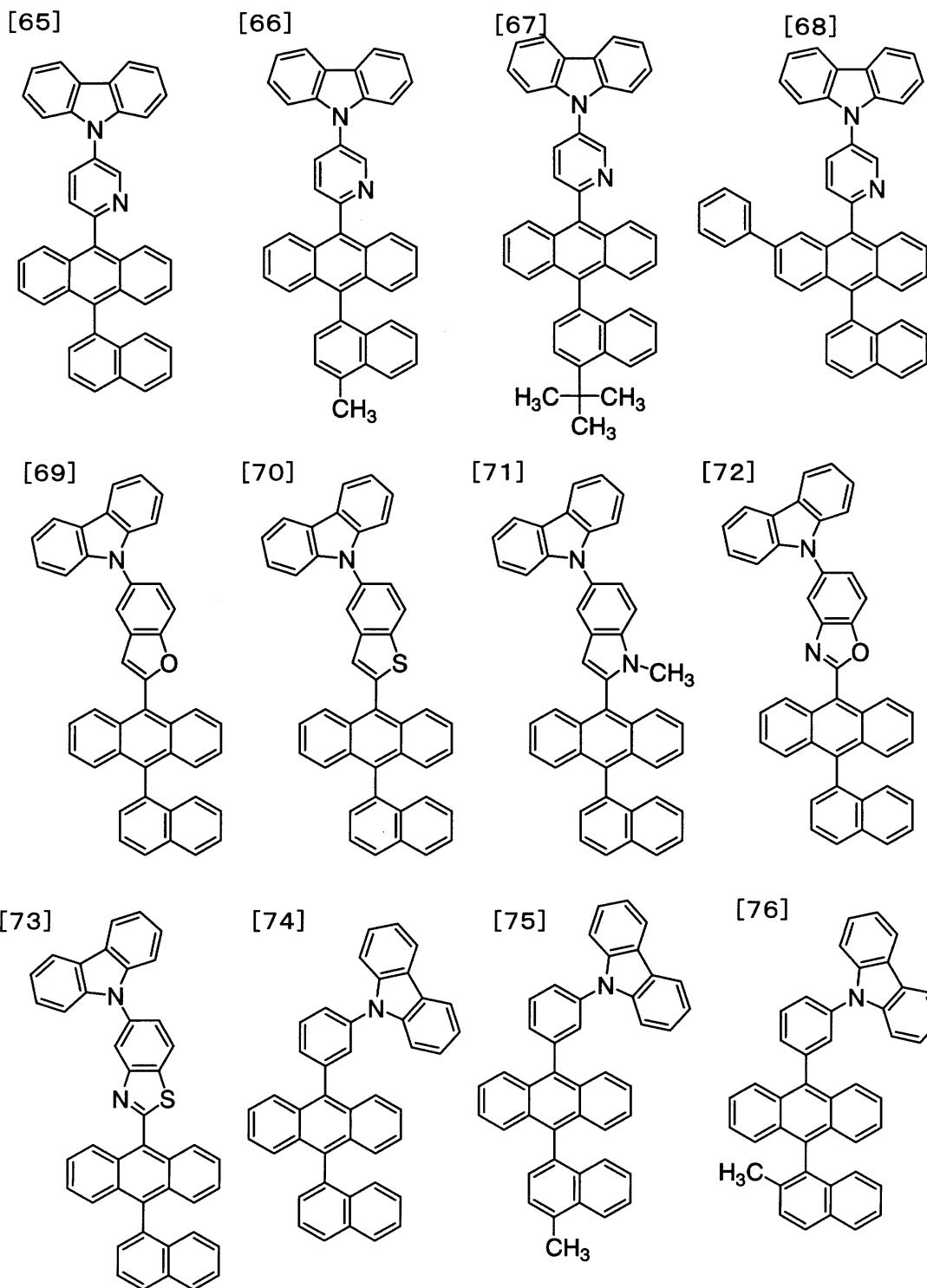
【0052】

【化 11】



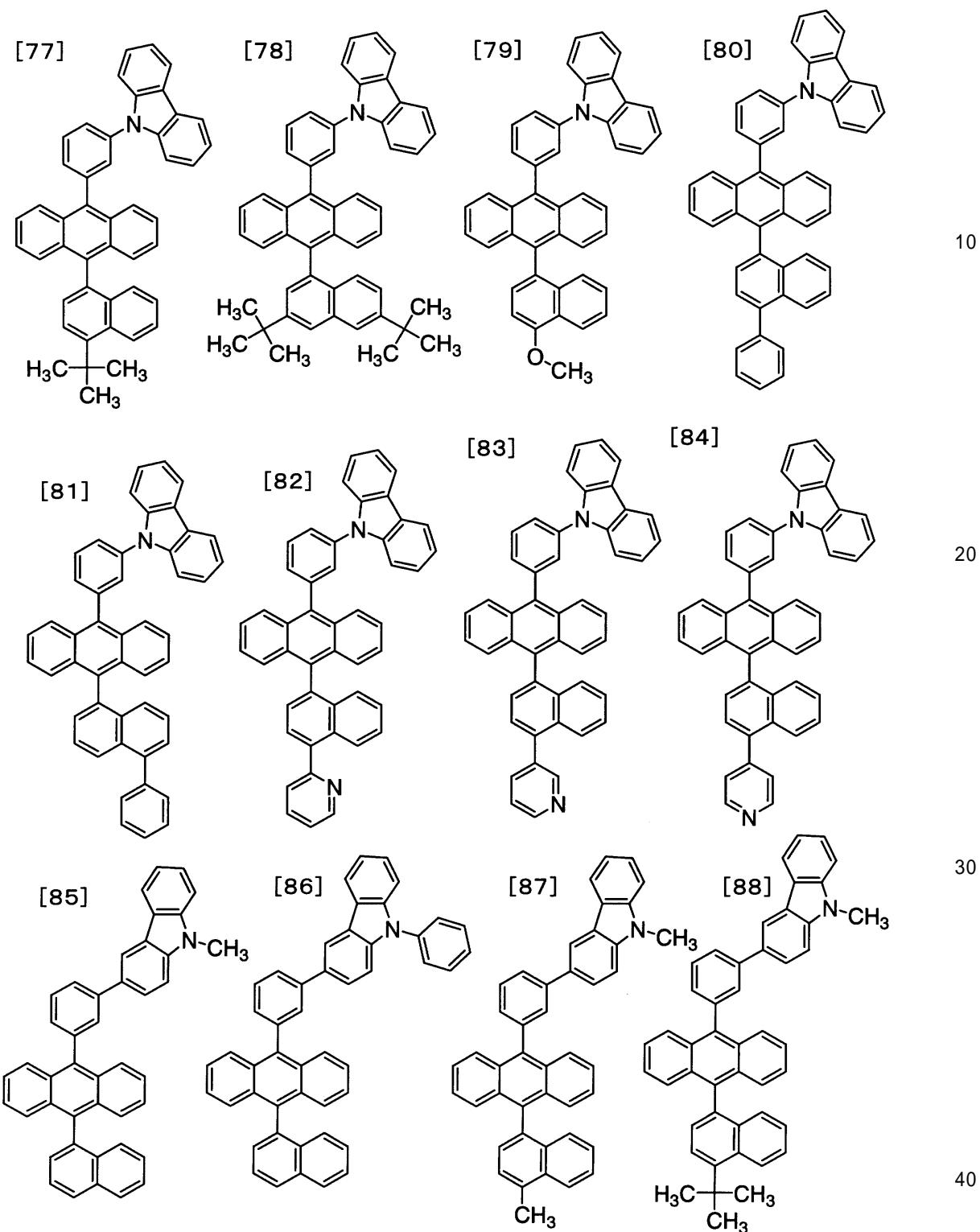
【0053】

【化 1 2 】



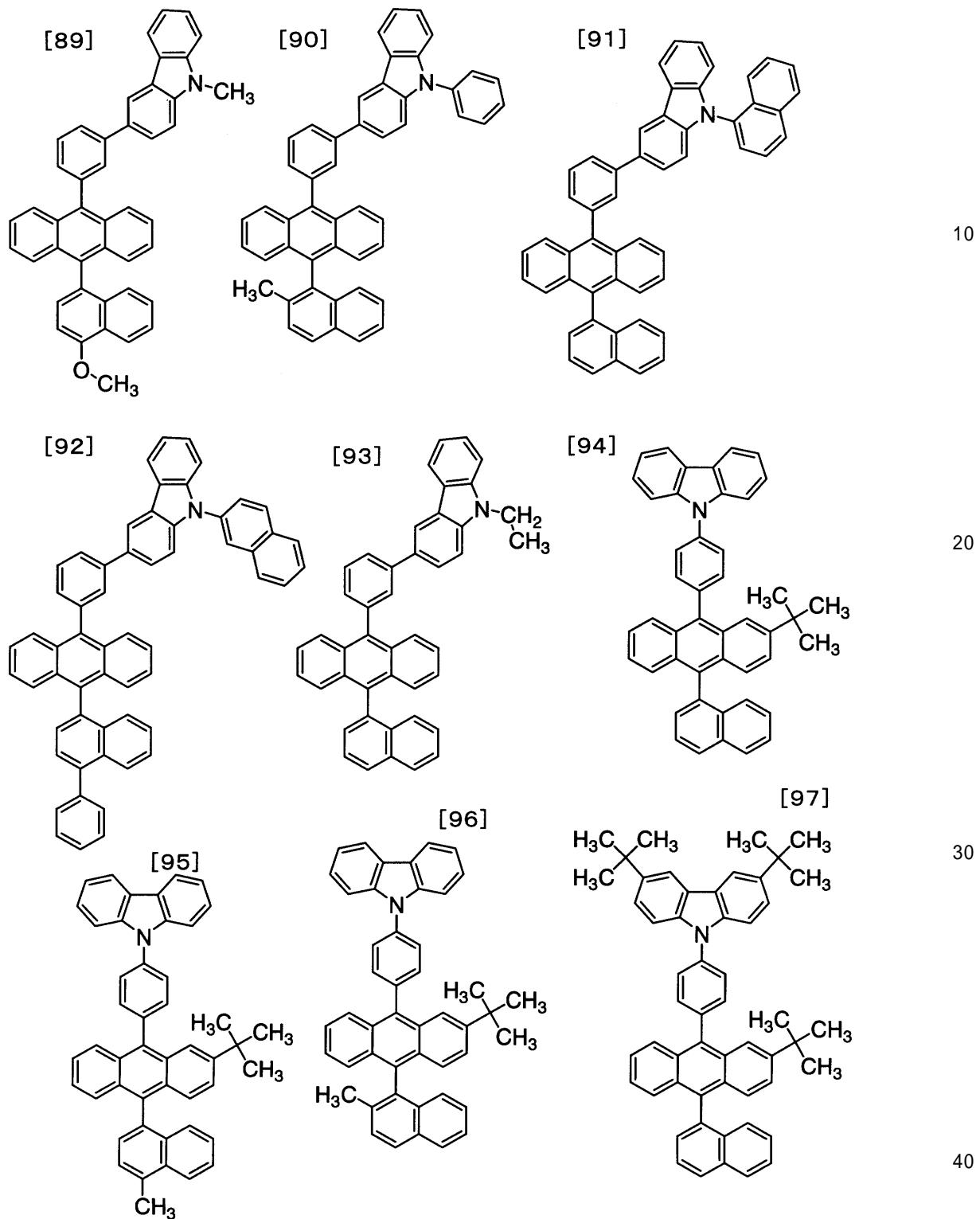
【 0 0 5 4 】

【化13】



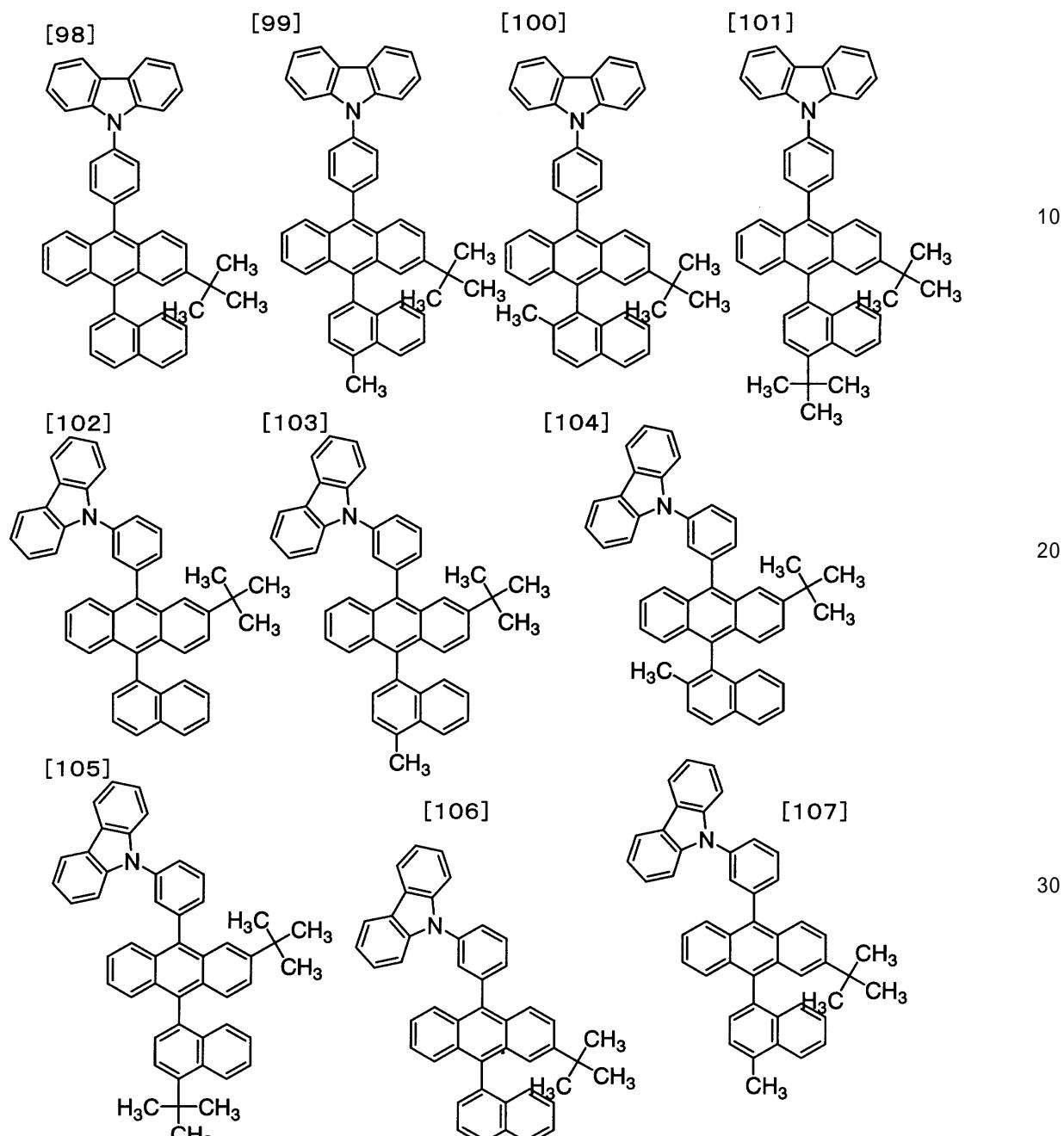
【0055】

【化14】



【0056】

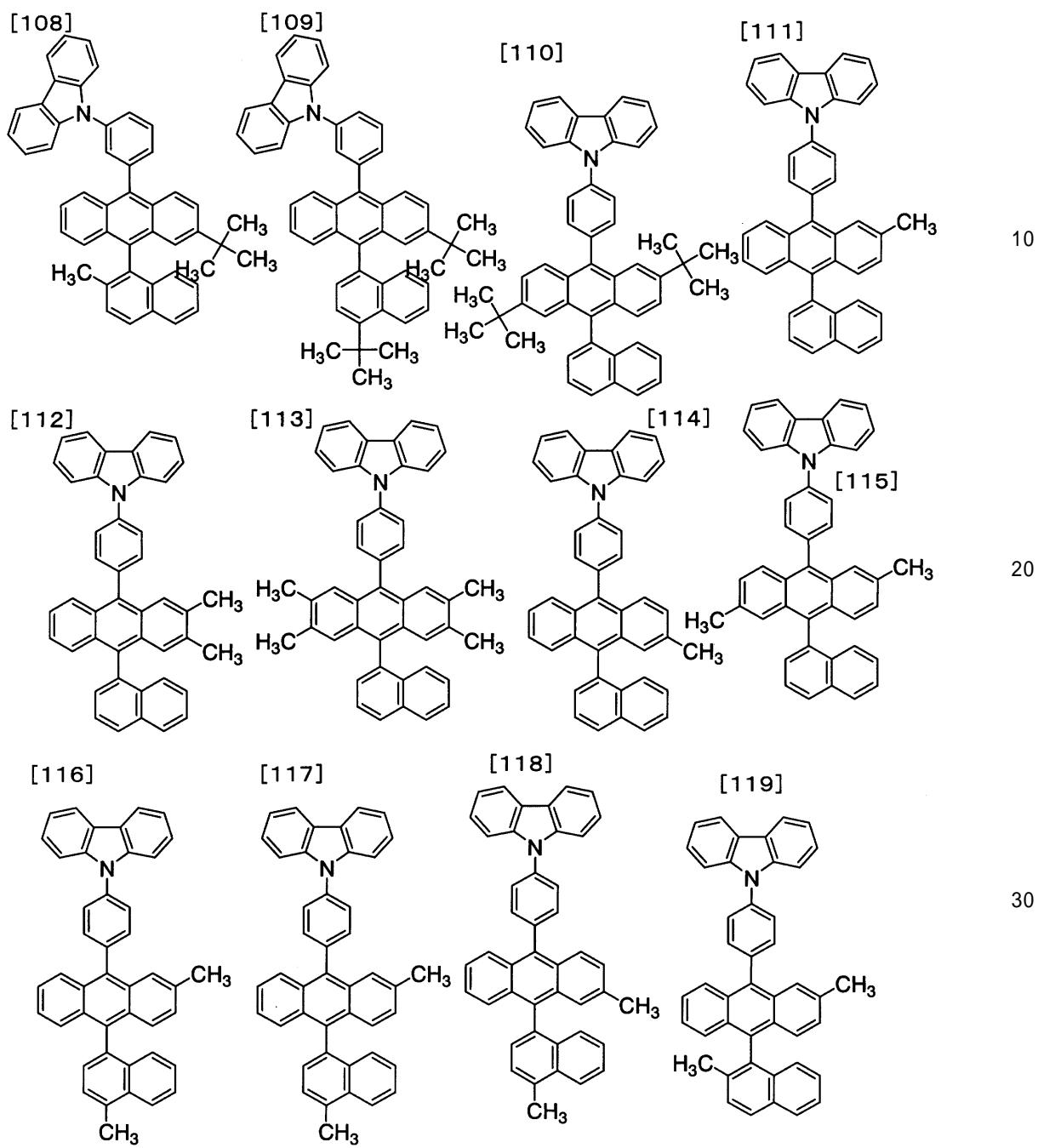
【化15】



【0057】

40

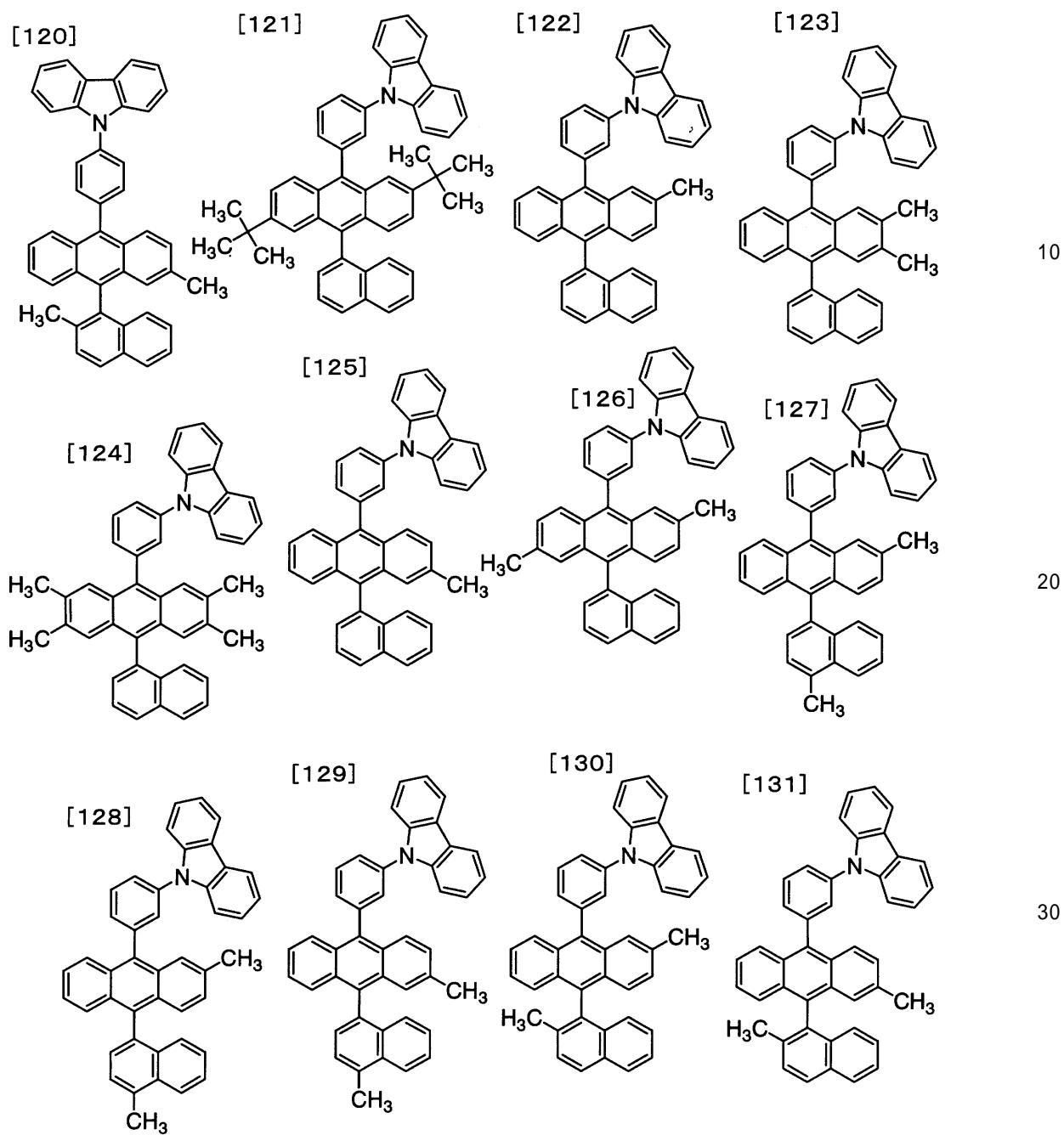
【化 16】



【0058】

40

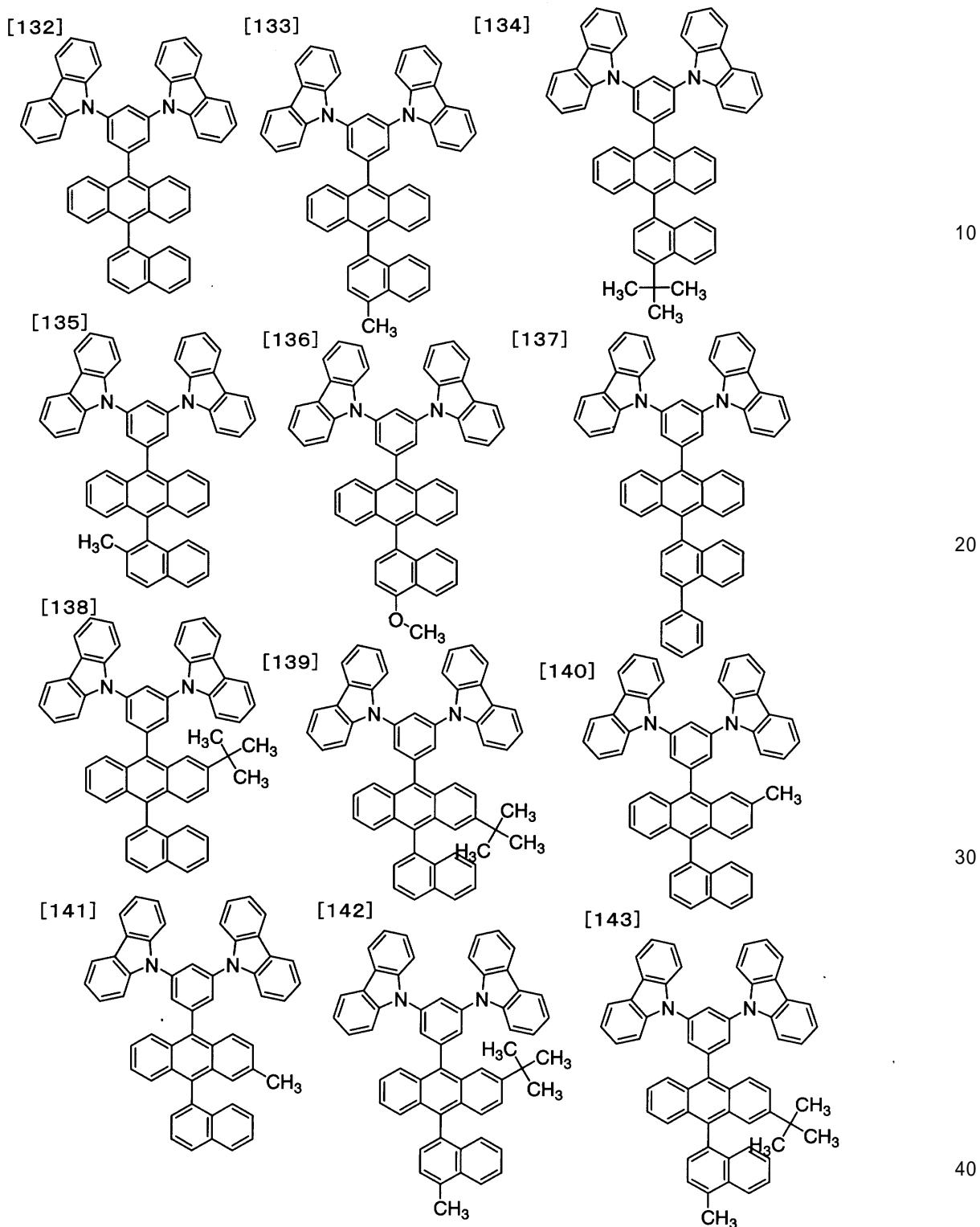
【化17】



【0059】

40

## 【化18】



## 【0060】

一般式(1)で表されるアントラセン化合物の合成には、公知の方法を使用することができる。アントラセン骨格へアリール基もしくはヘテロアリール基を導入する方法は、例えば、ハロゲン化アントラセンとアリールもしくはヘテロアリール金属試薬によるパラジウムやニッケル触媒下でのカップリング反応を用いる方法、アセチル基置換アントラセンと芳香族アミノアルデヒドとの脱水縮合反応を用いる方法などが挙げられるが、これらに限定されない。また、アントラセン骨格にアリールカルバゾリル基を導入する方法は、パ

ラジウム触媒やニッケル触媒下でのハロゲン化アントラセンとアリールカルバゾールボロン酸のカップリング反応や、パラジウム触媒やニッケル触媒下でのアントラセンボロン酸とハロゲン化アリールカルバゾールのカップリング反応を用いる方法、そしてアントラセン骨格にハロゲン化アリール基を導入した後、パラジウム触媒や銅触媒下でカルバゾールとのカップリング反応を用いる方法などが挙げられる。

#### 【0061】

次に、本発明における発光素子の実施形態について例をあげて詳細に説明する。本発明の発光素子は、少なくとも陽極と陰極、およびそれら陽極と陰極の間に介在する発光素子材料からなる有機層とで構成されている。

#### 【0062】

本発明で用いられる陽極は、正孔を有機層に効率よく注入できる材料であれば特に限定されないが、比較的仕事関数の大きい材料を用いるのが好ましく、例えば、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロールおよびポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが挙げられる。これらの電極材料は、単独で用いてもよいが、複数の材料を積層または混合して用いてもよい。

#### 【0063】

陽極の抵抗は、発光素子の発光に十分な電流が供給できればよく、発光素子の消費電力の点からは低抵抗であることが望ましい。例えば、300 / 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10 / 程度の基板の供給も可能になっていることから、100 / 以下の低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常100 ~ 300 nmの間で用いられることが多い。

#### 【0064】

また、発光素子の機械的強度を保つために、発光素子を基板上に形成することが好ましい。基板は、ソーダガラスや無アルカリガラスなどのガラス基板が好適に用いられる。ガラス基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5 mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO<sub>2</sub>などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用することもできる。さらに、陽極が安定に機能するのであれば、基板はガラスである必要はなく、例えば、プラスチック基板上に陽極を形成しても良い。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法および化学反応法など特に制限を受けるものではない。

#### 【0065】

本発明で用いられる陰極に用いられる材料は、電子を有機層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウムおよびマグネシウムならびにこれらの合金などが挙げられる。電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためには、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかしながら、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多いため、有機層に微量のリチウムやマグネシウム(真空蒸着の膜厚計表示で1 nm以下)をドーピングして安定性の高い電極を得る方法が好ましい例として挙げることができる。また、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能である。更に、電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウムおよびインジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、シリカ、チタニアおよび窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、炭化水素系高分子化合物などの有機高分子化合物を積層することが、好ましい例として挙げられる。これらの電極の作製法は、抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティングおよびコーティングなど、導通を取ることができれば特に制限されない。

10

20

30

40

50

## 【0066】

本発明の発光素子は、有機層が一般式(1)で表されるアントラセン化合物を含む発光素子材料により形成される。発光素子材料とは、自ら発光するもの、およびその発光を助けるもののいずれかに該当し、発光に関与している化合物を指すものであり、具体的には、正孔輸送材料、発光材料および電子輸送材料などが該当する。

## 【0067】

本発明の発光素子を構成する有機層は、少なくとも発光素子材料を有する発光層から構成される。有機層の構成例は、発光層のみからなる構成の他に、1)正孔輸送層/発光層/電子輸送層および、2)発光層/電子輸送層、3)正孔輸送層/発光層などの積層構成が挙げられる。また、上記各層は、それぞれ単一層、複数層のいずれでもよい。正孔輸送層および電子輸送層が複数層を有する場合、電極に接する側の層をそれぞれ正孔注入層および電子注入層と呼ぶことがあるが、以下の説明では正孔注入材料は正孔輸送材料に、電子注入材料は電子輸送材料にそれぞれ含まれる。

10

## 【0068】

正孔輸送層は、正孔輸送材料の一種または二種以上を積層または混合する方法、もしくは、正孔輸送材料と高分子結着剤の混合物を用いる方法により形成される。また、正孔輸送材料に塩化鉄(III)のような無機塩を添加して正孔輸送層を形成してもよい。正孔輸送材料は、発光素子の作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されない。例えば、4,4'-ビス(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、4,4',4"-トリス(3-メチルフェニル(フェニル)アミノ)トリフェニルアミンなどのトリフェニルアミン誘導体、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)などのビスカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、ベンゾフラン誘導体やチオフェン誘導体、オキサジアゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体などの複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾールおよびポリシランなどが好ましい。

20

## 【0069】

本発明において、発光層は単一層、複数層のどちらでもよく、いずれもホスト材料およびドーパント材料を主成分とする発光材料により形成される。発光材料はホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。すなわち、本発明の発光素子では、各発光層において、ホスト材料もしくはドーパント材料のみが発光してもよいし、ホスト材料とドーパント材料がともに発光してもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれでもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれでもよい。ドーパント材料の量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、ホスト材料に対して20重量%以下で用いることが好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。ドーピング方法は、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着しても良い。

30

## 【0070】

一般式(1)で表されるアントラセン化合物は本発明の発光素子の発光材料として好適に用いられる。また、本発明の発光素子材料は、青色領域に強い発光を示すことから、青色発光材料として好適に用いられるが、緑色~赤色発光素子や白色発光素子用の材料としても用いることができる。本発明のアントラセン化合物はドーパント材料として用いてもよいが、薄膜安定性に優れることから、ホスト材料として好適に用いられる。

40

## 【0071】

本発明の一般式(1)で表されるアントラセン化合物のイオン化ポテンシャルは、特に限定されないが、好ましくは4.6eV以上6.0eV以下であり、より好ましくは4.

50

8 eV 以上 5 . 8 eV 以下である。なお、イオン化ポテンシャルの絶対値は測定方法により異なる場合があるが、本発明のイオン化ポテンシャルは、大気雰囲気型紫外線光電子分析装置 (A C - 1、理研機器 (株) 製) を用いて、ITOガラス基板上に 30 nm ~ 100 nm の厚さに蒸着した薄膜を測定した値である。

【0072】

本発明で用いられるホスト材料は、本発明の一般式 (1) で表されるアントラセン化合物一種のみに限る必要はなく、本発明の複数のアントラセン化合物を混合して用いたり、その他のホスト材料の一種類以上を本発明のアントラセン化合物と混合して用いてもよい。混合しうるホスト材料としては、発光体であるアントラセンやピレンなどの縮合環誘導体、N, N' - ジナフチル - N, N' - ジフェニル - 4, 4' - ジフェニル - 1, 1' - ジアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリス (8 - キノリナート) アルミニウム (III) をはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ピロロピロール誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフェン誘導体が好適に用いられる。

【0073】

発光材料に含有されるドーパント材料は、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、トリフェニレン、ペリレン、フルオレン、インデンなどのアリール環を有する化合物やその誘導体 (例えば 2 - (ベンゾチアゾール - 2 - イル) - 9, 10 - ジフェニルアントラセンや 5, 6, 11, 12 - テトラフェニルナフタセンなど)、フラン、ピロール、チオフェン、シロール、9 - シラフルオレン、9, 9' - スピロビシラフルオレン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、インドール、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、イミダゾピリジン、フェナントロリン、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、チオキサンテンなどのヘテロアリール環を有する化合物やその誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、4, 4' - ビス (2 - (4 - ジフェニルアミノフェニル) エテニル) ピフェニル、4, 4' - ビス (N - (スチルベン - 4 - イル) - N - フェニルアミノ) スチルベンなどのアミノスチリル誘導体、芳香族アセチレン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、ピロメセン誘導体、ジケトピロロ [3, 4 - c] ピロール誘導体、2, 3, 5, 6 - 1H, 4H - テトラヒドロ - 9 - (2' - ベンゾチアゾリル) キノリジノ [9, 9a, 1 - gh] クマリンなどのクマリン誘導体、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体およびその金属錯体および N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (3 - メチルフェニル) - 4, 4' - ジフェニル - 1, 1' - ジアミンに代表される芳香族アミン誘導体などが挙げられる。中でも、電子受容性置換基を有する縮合芳香環誘導体をドーパントとして用いると、本発明のアントラセン化合物が有する薄膜安定性の効果がより顕著になるため、好ましい。具体的には、1 - (ベンゾオキサゾール - 2 - イル) - 3, 8 - ビス (4 - メチルフェニル) ピレンに代表されるベンゾアゾール基を有するピレン化合物が特に好ましいドーパントとして挙げられる。

【0074】

本発明において、電子輸送層とは、陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送する層である。電子輸送層には、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望まれる。そのため電子輸送層は、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質で構成されることが望ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、電子輸送層が陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たすならば、電子輸送能力がそれ程高くない材料で構成されていても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料で構成されている場合と同等となる。したが

10

20

30

40

50

つて、本発明における電子輸送層には、正孔の移動を効率よく阻止できる正孔阻止層も同義のものとして含まれる。

【0075】

電子輸送層に用いられる電子輸送材料は、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、4,4'-ビス(ジフェニルエテニル)ビフェニルに代表されるスチリル系芳香環誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、クマリン誘導体、ナフトルイミド誘導体、アントラキノンやジフェノキノンなどのキノン誘導体、リンオキサイド誘導体、カルバゾール誘導体およびインドール誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)などのキノリノール錯体やヒドロキシフェニルオキサゾール錯体などのヒドロキシアゾール錯体、アゾメチン錯体、トロポロン金属錯体およびフラボノール金属錯体、電子受容性窒素を有するヘテロアリール環を有する化合物などが挙げられる。

【0076】

本発明における電子受容性窒素とは、隣接原子との間に多重結合を形成している窒素原子を表す。窒素原子が高い電子陰性度を有することから、該多重結合は電子受容的な性質を有する。それゆえ、電子受容性窒素を含むヘテロアリール環は、高い電子親和性を有する。電子受容性窒素を含むヘテロアリール環は、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、ピリミドピリミジン環、ベンゾキノリン環、フェナントロリン環、イミダゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンズイミダゾール環、フェナントロイミダゾール環などが挙げられる。

【0077】

また、本発明の電子受容性窒素を含むヘテロアリール環構造を有する化合物は、炭素、水素、窒素、酸素、ケイ素、リンの中から選ばれる元素で構成されることが好ましい。これらの元素で構成された電子受容性窒素を含むヘテロアリール環構造を有する化合物は、高い電子輸送能を有し、駆動電圧を著しく低減できる。

【0078】

電子受容性窒素を含み、炭素、水素、窒素、酸素、ケイ素、リンの中から選ばれる元素で構成されるヘテロアリール環構造を有する化合物としては、例えば、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノキサリン誘導体、キノリン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、ビピリジンやターピリジンなどのオリゴピリジン誘導体、キノキサリン誘導体およびナフチリジン誘導体などが好ましい化合物として挙げられる。中でも、トリス( N - フェニルベンズイミダゾール - 2 - イル )ベンゼンなどのイミダゾール誘導体、1,3-ビス [ ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) 1,3,4 - オキサジアゾリル ] フェニレンなどのオキサジアゾール誘導体、N - ナフチル - 2,5 - ジフェニル - 1,3,4 - トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、パソクプロインや1,3-ビス( 1,10 - フェナントロリン - 9 - イル )ベンゼンなどのフェナントロリン誘導体、2,2' - ビス( ベンゾ [ h ] キノリン - 2 - イル ) - 9,9' - スピロビフルオレンなどのベンゾキノリン誘導体、2,5 - ビス( 6' - ( 2',2" - ビピリジル ) ) - 1,1 - ジメチル - 3,4 - ジフェニルシロールなどのビピリジン誘導体、1,3 - ビス( 4' - ( 2,2' : 6,2" - ターピリジニル ) ) ベンゼンなどのターピリジン誘導体、ビス( 1 - ナフチル ) - 4 - ( 1,8 - ナフチリジン - 2 - イル )フェニルホスフィンオキサイドなどのナフチリジン誘導体が、電子輸送能の点から好ましく用いられる。さらに、1,3 - ビス( 1,10 - フェナントロリン - 9 - イル )ベンゼン、2,7 - ビス( 1,10 - フェナントロリン - 9 - イル )ナフタレン、1,3 - ビス( 2 - フェニル - 1,10 - フェナントロリン - 9 - イル )ベンゼンなどのフェナントロリン二量体、および2,5 - ビス( 6' - ( 2',2" - ビピリジル ) ) - 1,1 - ジメチル - 3,4 - ジフェニルシロールなどのビピリジン二量体は、本発明の一

10

20

30

40

50

般式(1)で表されるアントラセン化合物と組み合わせた際の耐久性向上効果が著しく高く、特に好ましい例として挙げられる。

【0079】

上記電子輸送材料は単独でも用いられるが、上記電子輸送材料の2種以上を混合して用いたり、その他の電子輸送材料の一種以上を上記の電子輸送材料に混合して用いても構わない。また、アルカリ金属やアルカリ土類金属などの金属と混合して用いることも可能である。電子輸送層のイオン化ポテンシャルは、特に限定されないが、好ましくは5.8eV以上8.0eV以下であり、より好ましくは6.0eV以上7.5eV以下である。

【0080】

発光素子を構成する上記各層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されないが、通常は、素子特性の点から抵抗加熱蒸着または電子ビーム蒸着が好ましい。

【0081】

層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、1~1000nmの間から選ばれる。発光層、電子輸送層、正孔輸送層の膜厚はそれぞれ、好ましくは1nm以上200nm以下であり、さらに好ましくは5nm以上100nm以下である。

【0082】

本発明の発光素子は、電気エネルギーを光に変換できる機能を有する。ここで電気エネルギーとしては主に直流電流が使用されるが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力や寿命を考慮すると、できるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるよう選ばれるべきである。

【0083】

本発明の発光素子は、例えば、マトリクスおよび/またはセグメント方式で表示するディスプレイとして好適に用いられる。

【0084】

マトリクス方式とは、表示のための画素が格子状やモザイク状など二次元的に配置され、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状やサイズは用途によって決まる。例えば、パソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300μm以下の四角形の画素が用いられ、また、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法は、線順次駆動方法やアクティブマトリクスのどちらでもよい。線順次駆動はその構造が簡単であるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリクスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

【0085】

本発明におけるセグメント方式とは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、このパターンの配置によって決められた領域を発光させる方式である。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示および自動車のパネル表示などが挙げられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

【0086】

本発明の発光素子は、各種機器等のバックライトとしても好ましく用いられる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板および標識などに使用される。特に、液晶表示装置、中でも薄型化が検討されているパソコン用途のバックライトに本発明の発光素子は好ましく用いられ、従来のものより薄型で軽量なバックライトを提供できる。

【実施例】

【0087】

以下、実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定され

10

20

30

40

50

ない。なお、下記の各実施例にある化合物の番号は上の化学式に記載した化合物の番号を指す。また構造分析に関する評価方法を下記に示す。

【0088】

<sup>1</sup>H-NMRは超伝導FTNMR EX-270(日本電子(株)製)を用い、重クロロホルム溶液にて測定を行った。

【0089】

実施例1

化合物[29]の合成

9-ブロモアントラセン2.06g、1-ナフタレンボロン酸2.06g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム462mgをトルエン/エタノール(8対5)の混合溶媒50mlに溶かし、これに炭酸ナトリウム2.52gの水溶液12mlを加え、窒素気流下、12時間加熱還流した。室温に冷却した後、水50mlを注入し、トルエン100mlで抽出した。有機層を水50mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバボレートにより濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、9-(ナフタレン-1-イル)アントラセンを2g得た。

10

【0090】

上記9-(ナフタレン-1-イル)アントラセン2g、N-ブロモスクシンイミド1.28gとジメチルホルムアミド20mlの混合溶液を窒素気流下、2時間50で加熱攪拌した。水30mlを注入し、ろ過した。シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、9-ブロモ-10-(ナフタレン-1-イル)アントラセンを1.76g得た。

20

【0091】

上記9-ブロモ-10-(ナフタレン-1-イル)アントラセン850mg、9-[4-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]カルバゾール982mg、リン酸三カリウム1.13g、テトラブチルアンモニウムプロミド172mg、酢酸パラジウム10mgとジメチルホルムアミド22mgの混合溶液を窒素気流下、130で3時間加熱攪拌した。室温に冷却した後、水30mlを注入し、ろ過した。シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、化合物[29]を得た。得られた粉末の<sup>1</sup>H-NMR分析結果は次の通りである。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>(d=ppm)) : 7.19-7.91(m, 23H), 8.02-8.11(m, 2H), 8.22(d, 2H)。

30

【0092】

尚、この化合物[29]は、油拡散ポンプを用いて1×10<sup>-3</sup>Paの圧力下、約260で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254nmにおける面積%)は昇華精製前が99.5%、昇華精製後が99.7%であった。

【0093】

実施例2

化合物[74]の合成

9-[4-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]カルバゾールの代わりに9-[3-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]カルバゾールを用いた以外は実施例1と同様にして化合物[74]を得た。得られた粉末の<sup>1</sup>H-NMR分析結果は次の通りである。

40

<sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>(d=ppm)) : 7.11-7.91(m, 23H), 8.00-8.19(m, 4H)。

尚、この化合物[74]は、油拡散ポンプを用いて1×10<sup>-3</sup>Paの圧力下、約250で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254nmにおける面積%)は昇華精製前が99.2%、昇華精製後が99.3%であった。

【0094】

実施例3

化合物[30]の合成

1-ナフタレンボロン酸の代わりに4-メチル-1-ナフタレンボロン酸を用いた以外

50

は実施例 1 と同様にして化合物[30]を得た。得られた粉末の <sup>1</sup>H - NMR 分析結果は次の通りである。

<sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub> (d=ppm)) : 2.91 (s, 3H), 7.21-7.90 (m, 23H), 8.18-8.24 (t, 3H)。

尚、この化合物[30]は、油拡散ポンプを用いて 1 × 10<sup>-3</sup> Pa の圧力下、約 270 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は昇華精製前が 99.6%、昇華精製後が 99.7% であった。

#### 【0095】

##### 実施例 4

###### 化合物[75]の合成

1 - ナフタレンボロン酸と 9 - [4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - [1, 3, 2] ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル] カルバゾールの代わりに 4 - メチル - 1 - ナフタレンボロン酸と 9 - [3 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - [1, 3, 2] ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル] カルバゾールを用いた以外は実施例 1 と同様にして化合物[75]を得た。得られた粉末の <sup>1</sup>H - NMR 分析結果は次の通りである。

<sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub> (d=ppm)) : 2.88 (s, 3H), 7.14-7.91 (m, 23H), 8.14-8.19 (t, 3H)。

尚、この化合物[75]は、油拡散ポンプを用いて 1 × 10<sup>-3</sup> Pa の圧力下、約 270 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 254 nm における面積%) は昇華精製前が 99.6%、昇華精製後が 99.7% であった。

#### 【0096】

##### 実施例 5

###### 化合物[98]の合成

o - シアノベンジルブロミド 9.8 g、4 - t - ブチルフェニルボロン酸 13.1 g、リン酸三カリウム 21.2 g、トリフェニルホスフィン 36.2 mg、酢酸パラジウム 11.2 mg とトルエン 150 ml とを混合した溶液を窒素気流下、80 で 2 時間加熱攪拌した。室温に冷却した後、水 50 ml を注入し、トルエン 100 ml で抽出した。有機層を水 50 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートにより濃縮した。シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、2 - (4 - t - ブチルベンジル) ベンゾニトリル 9.8 g を得た。

#### 【0097】

上記 2 - (4 - t - ブチルベンジル) ベンゾニトリル 9.8 g、調整した 1 mol / 1 の 1 - ナフチルマグネシウムブロミド溶液 160 ml とトルエン 22 ml とを混合した溶液を窒素気流下、4 時間加熱還流した。室温に冷却した後、飽和塩化アンモニウム水溶液 25 ml をゆっくり加えた。水 50 ml を注入し、トルエン 50 ml で抽出した。有機層を水 50 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートにより濃縮した。真空乾燥した後、この化合物に 25% 硫酸水溶液 32 ml とトルエン 32 ml との混合溶液を窒素気流下、7 時間加熱還流した。室温に冷却した後、水 50 ml を注入し、トルエン 50 ml で抽出した。有機層を水 50 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートにより濃縮した。シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、[2 - (4 - t - ブチルベンジル) フェニル] (ナフタレン - 1 - イル) メタノンを 11.1 g 得た。

#### 【0098】

上記 [2 - (4 - t - ブチルベンジル) フェニル] (ナフタレン - 1 - イル) メタノン 11.1 g、臭化水素酸 150 ml と酢酸 300 ml の混合溶液を窒素気流下、48 時間加熱還流した。室温に冷却した後、水 50 ml を注入し、ジクロロメタン 100 ml で抽出した。有機層を水 50 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートにより濃縮した。シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、2 - t - ブチル - 9 - (ナフタレン - 1 - イル) アントラセン 1.78 g を得た。

#### 【0099】

10

20

30

40

50

上記 2 - t - ブチル - 9 - ( ナフタレン - 1 - イル ) アントラセン 1.78 g 、 N - ブロモスクシンイミド 1.05 g とジメチルホルムアミド 9 mL の混合溶液を窒素気流下、 2 時間室温で攪拌した。水 50 mL を注入し、ジクロロメタン 100 mL で抽出した。有機層を水 50 mL で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートにより濃縮した。シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、 10 - ブロモ - 2 - t - ブチル - 9 - ( ナフタレン - 1 - イル ) アントラセンを得た。

## 【 0100 】

上記 10 - ブロモ - 2 - t - ブチル - 9 - ( ナフタレン - 1 - イル ) アントラセン 850 mg 、 9 - [ 4 - ( 4,4,5,5 - テトラメチル - [ 1,3,2 ] ジオキサボロラン - 2 - イル ) フェニル ] カルバゾール 812 mg 、リン酸三カリウム 934 mg 、テトラブチルアンモニウムプロミド 142 mg 、酢酸パラジウム 10 mg とジメチルホルムアミド 20 mL の混合溶液を窒素気流下、 130 ° で 8 時間加熱攪拌した。室温に冷却した後、水 30 mL を注入し、ろ過した。シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、化合物 [ 98 ] を得た。得られた粉末の <sup>1</sup> H - NMR 分析結果は次の通りである。

<sup>1</sup> H - NMR ( CDCl<sub>3</sub> ( d=ppm ) ) : 1.15 ( s , 9H ) , 7.23-7.90 ( m , 22H ) , 8.02-8.10 ( m , 2H ) , 8.22 ( d , 2H ) 。

## 【 0101 】

尚、この化合物 [ 98 ] は、油拡散ポンプを用いて 1 × 10<sup>-3</sup> Pa の圧力下、約 240 ° で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 ( 測定波長 254 nm における面積 % ) は昇華精製前が 99.8 % 、昇華精製後が 99.9 % であった。

## 【 0102 】

## 実施例 6

## 化合物 [ 106 ] の合成

9 - [ 4 - ( 4,4,5,5 - テトラメチル - [ 1,3,2 ] ジオキサボロラン - 2 - イル ) フェニル ] カルバゾールの代わりに 9 - [ 3 - ( 4,4,5,5 - テトラメチル - [ 1,3,2 ] ジオキサボロラン - 2 - イル ) フェニル ] カルバゾールを用いた以外は実施例 1 と同様にして化合物 [ 106 ] を得た。得られた粉末の <sup>1</sup> H - NMR 分析結果は次の通りである。

<sup>1</sup> H - NMR ( CDCl<sub>3</sub> ( d=ppm ) ) : 1.12 ( s , 9H ) , 7.16-8.90 ( m , 22H ) , 7.99-8.08 ( m , 2H ) , 8.17 ( d , 2H ) 。

尚、この化合物 [ 106 ] は、油拡散ポンプを用いて 1 × 10<sup>-3</sup> Pa の圧力下、約 230 ° で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 ( 測定波長 254 nm における面積 % ) は昇華精製前が 99.1 % 、昇華精製後が 99.3 % であった。

## 【 0103 】

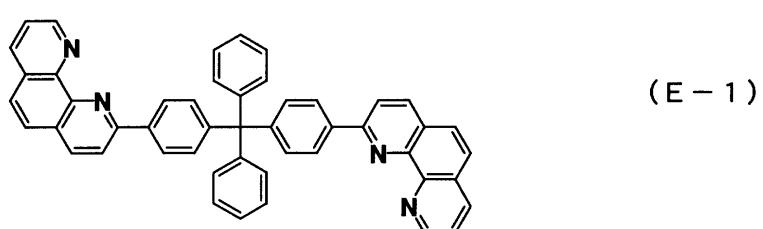
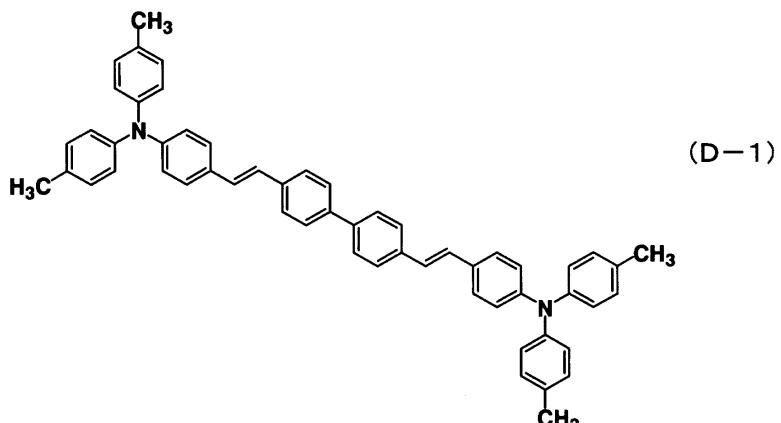
## 実施例 7

化合物 [ 29 ] を用いた発光素子を次のように作製した。ITO 透明導電膜を 150 nm 堆積させたガラス基板 ( 旭硝子 ( 株 ) 製、 15 / 、電子ビーム蒸着品 ) を 30 × 40 mm に切断し、 ITO 導電膜をフォトリソグラフィ法によりパターン加工して、発光部分および電極引き出し部分を作製した。得られた基板をアセトン、 “ セミコクリン ( 登録商標 ) 56 ” ( フルウチ化学 ( 株 ) 製 ) で 15 分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いて、イソプロピルアルコールで 15 分間超音波洗浄してから熱メタノールに 15 分間浸漬させて乾燥させた。素子を作製する直前にこの基板を 1 時間 UV - オゾン処理し、さらに真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5 × 10<sup>-5</sup> Pa 以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔注入材料として、銅フタロシアニンを 10 nm 、正孔輸送材料として、 4,4' - ビス ( N - ( 1 - ナフチル ) - N - フェニルアミノ ) ビフェニルを 50 nm 蒸着した。次に、発光材料として、ホスト材料として、化合物 [ 29 ] を、またドーパント材料として下記に示す D - 1 をドープ濃度が 5 % になるように 35 nm の厚さに蒸着した。次に、電子輸送材料として、下記式に示す E - 1 を 20 nm の厚さに積層した。以上で形成した有機層上に、リチウムを 0.5 nm の厚さに蒸着した後

、アルミニウムを1000 nm蒸着して陰極とし、5×5 mm角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニターの表示値である。この発光素子を10 mA/cm<sup>2</sup>で直流駆動したところ、発光効率5.11 m/Wの高効率青色発光が得られた。この発光素子を10 mA/cm<sup>2</sup>の直流で連続駆動したところ、輝度半減時間は5000時間であった。

【0104】

【化19】



【0105】

実施例8～20

ホスト材料として表1に記載した材料を用いた以外は、実施例7と同様にして発光素子を作製した。各実施例の結果は表1に示した。

【0106】

30

【表1】

【表1】

	発光層		電子輸送層	発光色	発光効率 (lm/W)	輝度半減時間 (h)
	ホスト材料	ドーパント材料				
実施例7	化合物[29]	D-1	E-1	青色	5.1	5000
実施例8	化合物[7]	D-1	E-1	青色	3.6	3400
実施例9	化合物[30]	D-1	E-1	青色	5.2	5100
実施例10	化合物[37]	D-1	E-1	青色	3.7	3200
実施例11	化合物[62]	D-1	E-1	青色	4.3	3800
実施例12	化合物[74]	D-1	E-1	青色	5.0	4300
実施例13	化合物[75]	D-1	E-1	青色	5.1	4400
実施例14	化合物[94]	D-1	E-1	青色	5.0	7500
実施例15	化合物[98]	D-1	E-1	青色	5.2	8000
実施例16	化合物[102]	D-1	E-1	青色	5.1	7000
実施例17	化合物[106]	D-1	E-1	青色	5.3	7300
実施例18	化合物[114]	D-1	E-1	青色	4.9	7900
実施例19	化合物[127]	D-1	E-1	青色	4.8	7500
実施例20	化合物[139]	D-1	E-1	青色	3.5	3700
比較例1	H-1	D-1	E-1	青色	2.8	200
比較例2	H-2	D-1	E-1	青色	3.1	50
比較例3	H-3	D-1	E-1	青色	2.8	800
比較例4	H-4	D-1	E-1	青色	2.9	300
比較例5	H-5	D-1	E-1	青色	2.7	600
比較例6	H-6	D-1	E-1	青色	2.4	400
比較例7	H-7	D-1	E-1	青色	2.6	700
比較例8	H-8	D-1	E-1	青色	2.5	800
比較例9	H-9	D-1	E-1	青色	2.7	500

10

20

30

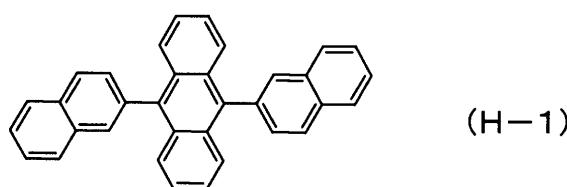
## 【0107】

## 比較例1

ホスト材料として下記に示すH-1を用いた以外は、実施例7と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>で直流駆動したところ、発光効率2.81m/Wの青色発光が得られた。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>の直流で連続駆動したところ、200時間で輝度半減した。

## 【0108】

## 【化20】



40

## 【0109】

## 比較例2～9

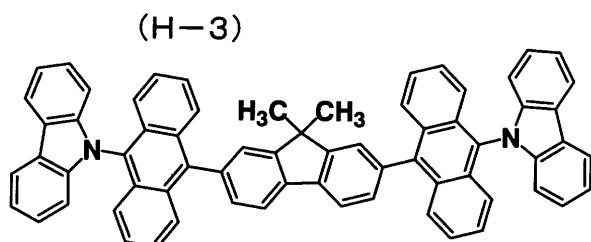
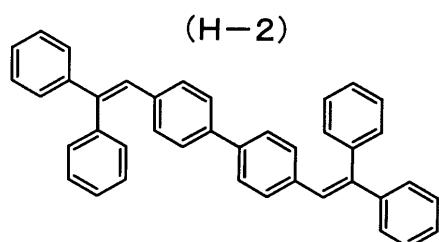
ホスト材料として表1に記載した材料を用いた以外は、実施例7と同様にして発光素子を作製した。各比較例の結果は表1に示した。なお表1のH-2、H-3、H-4、H-

50

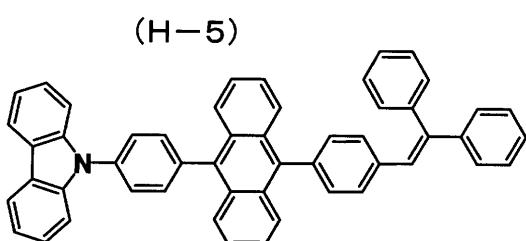
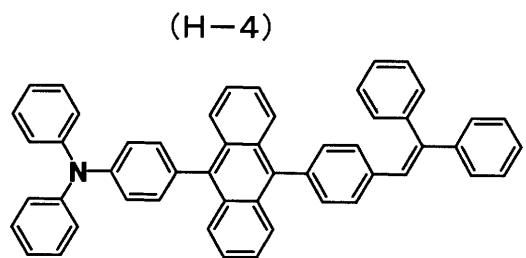
5、H-6、H-7、H-8、H-9は下記に示す化合物である。

【0110】

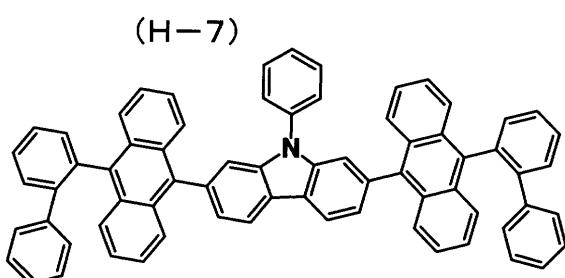
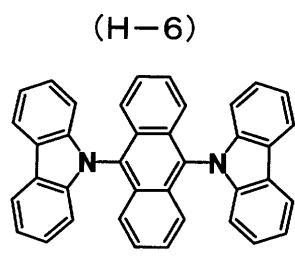
【化21】



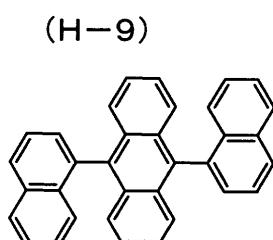
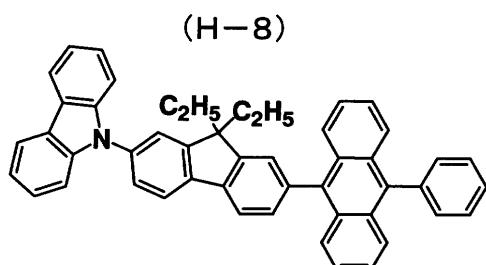
10



20



30



【0111】

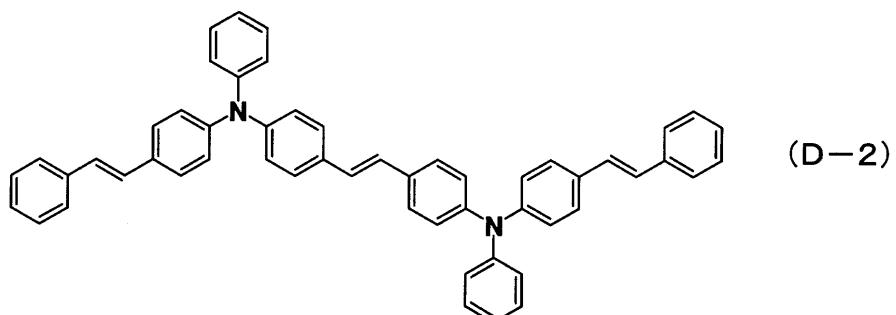
実施例21

ドーパント材料として下記に示すD-2をドープ濃度が2%となるように用いた以外は、実施例7と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>で直流駆動したところ、発光効率4.81m/Wの高効率青色発光が得られた。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>の直流で連続駆動したところ、輝度半減時間は4800時間であった。

【0112】

40

## 【化22】



10

## 【0113】

実施例22 ~ 29

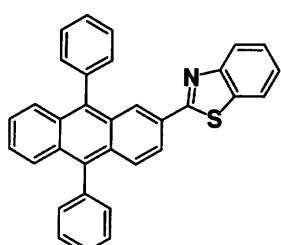
ホスト材料およびドーパント材料として表2に記載した材料を用いた以外は、実施例21と同様にして発光素子を作製した。各実施例の結果は表2に示した。なお表2のD-3、D-4、D-5、D-6は下記に示す化合物である。

## 【0114】

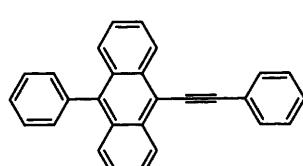
## 【化23】

20

(D-3)

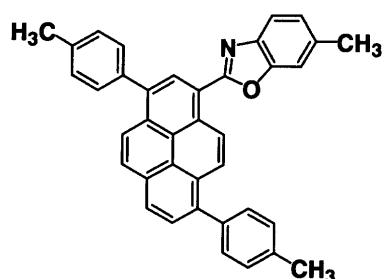


(D-4)

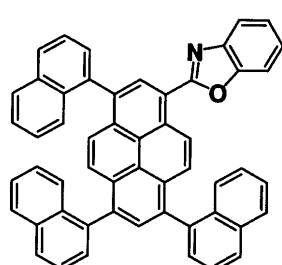


30

(D-5)



(D-6)



40

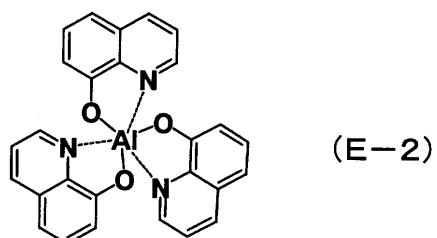
## 【0115】

実施例30

電子輸送材料として下記に表されるE-2を用いた以外は、実施例7と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>で直流駆動したところ、発光効率2.51m/Wの高効率青色発光が得られた。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>で直流駆動したところ、輝度半減時間は3000時間であった。

## 【0116】

【化24】



10

【0117】

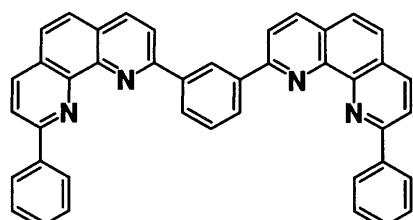
実施例31～34

ホスト材料および電子輸送材料として表2に記載した材料を用いた以外は、実施例7と同様にして発光素子を作製した。各実施例の結果は表2に示した。なお表2のE-3、E-4、E-5、E-6は下記に示す化合物である。

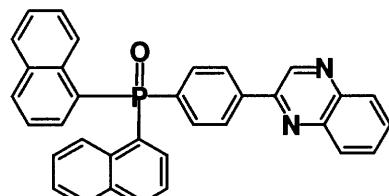
【0118】

【化25】

(E-3)

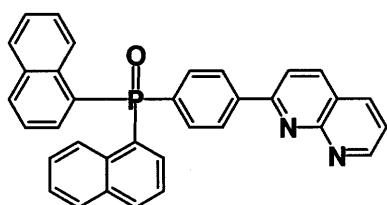


(E-4)

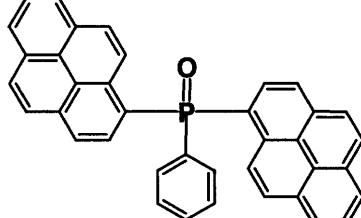


20

(E-5)



(E-6)



30

【0119】

【表2】

【表2】

	発光層		電子輸送層	発光色	発光効率 (lm/W)	輝度半減時間 (h)
	ホスト材料	ドーパント材料				
実施例21	化合物[29]	D-2	E-1	青色	4.8	4800
実施例22	化合物[29]	D-3	E-1	青色	4.3	5500
実施例23	化合物[29]	D-4	E-1	青色	4.6	5100
実施例24	化合物[30]	D-5	E-1	青色	5.0	7800
実施例25	化合物[74]	D-5	E-1	青色	4.8	7600
実施例26	化合物[75]	D-5	E-1	青色	5.0	7000
実施例27	化合物[94]	D-5	E-1	青色	4.8	8000
実施例28	化合物[98]	D-6	E-1	青色	4.9	8500
実施例29	化合物[102]	D-6	E-1	青色	4.7	7300
実施例30	化合物[29]	D-1	E-2	青色	2.5	3000
実施例31	化合物[29]	D-1	E-3	青色	5.3	6500
実施例32	化合物[29]	D-1	E-4	青色	4.8	4500
実施例33	化合物[29]	D-1	E-5	青色	4.6	4900
実施例34	化合物[29]	D-1	E-6	青色	4.5	4100

10

20

## 【0120】

## 実施例35

ドーパント材料を用いなかったこと以外は、実施例7と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>で直流駆動したところ、発光効率1.61m/Wの青色発光が得られた。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>の直流で連続駆動したところ、輝度半減時間は3500時間であった。

## 【0121】

## 実施例36

ホスト材料として化合物[98]を用いた以外は、実施例35と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>で直流駆動したところ、発光効率0.81m/Wの青色発光が得られた。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>の直流で連続駆動したところ、輝度半減時間は7000時間であった。

30

## 【0122】

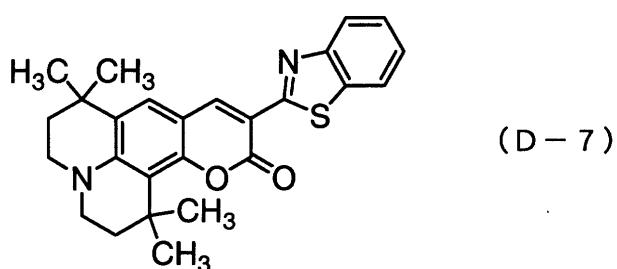
## 実施例37

ドーパント材料として下記式に示すD-7をドープ濃度が2%となるように用いた以外は、実施例7と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>で直流駆動したところ、発光効率6.31m/Wの高効率緑色発光が得られた。この発光素子を10mA/cm<sup>2</sup>の直流で連続駆動したところ、輝度半減時間は3300時間であった。

## 【0123】

## 【化26】

40



50

## 【0124】

## 実施例38

ホスト材料として化合物[98]を用いた以外は、実施例37と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で直流駆動したところ、発光効率  $6.21 \text{ m/W}$  の高効率緑色発光が得られた。この発光素子を  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の直流で連続駆動したところ、輝度半減時間は 5000 時間であった。

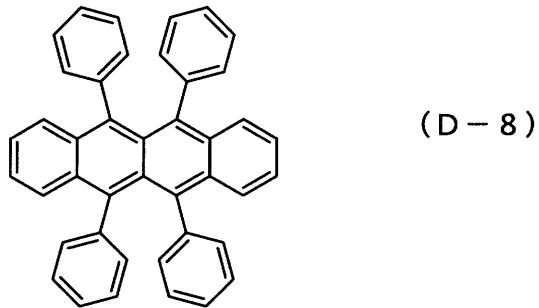
## 【0125】

## 実施例39

発光材料として、ホスト材料として化合物[29]を、ドーパント材料としてD-1をドープ濃度が 5 % になるように 5 nm の厚さに蒸着したのち、さらに発光材料として、ホスト材料として化合物[29]を、ドーパント材料として下記式に示す D-8 をドープ濃度が 1 % になるように 30 nm の厚さに積層した以外は、実施例7と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で直流駆動したところ、発光効率  $6.21 \text{ m/W}$  の高効率白色発光が得られた。この発光素子を  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の直流で連続駆動したところ、輝度半減時間は 3800 時間であった。

## 【0126】

## 【化27】



## 【0127】

## 実施例40

ホスト材料として化合物[98]を用いた以外は、実施例39と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で直流駆動したところ、発光効率  $6.01 \text{ m/W}$  の高効率白色発光が得られた。この発光素子を  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の直流で連続駆動したところ、輝度半減時間は 6500 時間であった。

## 【0128】

## 実施例41

ITO透明導電膜を 150 nm 堆積させたガラス基板（旭硝子（株）製、15 / 、電子ビーム蒸着品）を  $30 \times 40 \text{ mm}$  に切断し、ITO導電膜をフォトリソグラフィ法によって  $300 \mu \text{m}$  ピッチ（残り幅  $270 \mu \text{m}$ ） $\times 32$  本のストライプ状にパターン加工した。ITOストライプの長辺方向片側は外部との電気的接続を容易にするために  $1.27 \text{ mm}$  ピッチ（開口部幅  $800 \mu \text{m}$ ）まで広げてある。得られた基板をアセトン、“セミクリン（登録商標）56”（フルウチ化学（株）製）で各々 15 分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いて、イソプロピルアルコールで 15 分間超音波洗浄してから熱メタノールに 15 分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に 1 時間 UV-Oゾン処理し、さらに真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空中度が  $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送材料として 4,4'-ビス(N-(m-トリル)-N-フェニルアミノ)ビフェニルを 150 nm 蒸着した。次に、ホスト材料として化合物[29]を、またドーパント材料として D-1 をドープ濃度が 5 % になるように 35 nm の厚さに蒸着した。次に、電子輸送材料として、E-1 を 20 nm の厚さに積層した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニターの表示値である。次に、厚さ  $50 \mu \text{m}$  のコバール板にウエットエッティングによって 16 本の  $250 \mu \text{m}$  開口部（

10

20

30

40

50

残り幅 50  $\mu$  m、300  $\mu$  m ピッチに相当)を設けたマスクを、真空中でITOストライプに直交するようにマスク交換し、マスクとITO基板が密着するように裏面から磁石で固定した。そしてリチウムを0.5 nm 有機層にドーピングした後、アルミニウムを200 nm 蒸着して32×16 ドットマトリクス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動させたところ、クロストークなく文字表示できた。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-238534(JP,A)  
特開2005-314239(JP,A)  
特開2007-015933(JP,A)  
国際公開第2006/003842(WO,A1)  
国際公開第2005/113531(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/00 - 11/89  
H05B 33/10 - 33/28  
CA/REGISTRY(STN)