

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002 - 97465

(P2002 - 97465A)

(43)公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

| (51) Int.Cl ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト [*] (参考) |
|--------------------------------|------|---------------|---------------------------|
| C 0 9 K 11/06 | 610 | C 0 9 K 11/06 | 610 |
| | 620 | | 620 |
| | 630 | | 630 |
| H 0 5 B 33/14 | | H 0 5 B 33/14 | B |
| 33/22 | | 33/22 | D |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 39数) | | | |

(21)出願番号 特願2000 - 289680(P2000 - 289680)

(22)出願日 平成12年9月25日(2000.9.25)

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 菅野 真樹

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 須田 康政

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 鬼久保 俊一

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

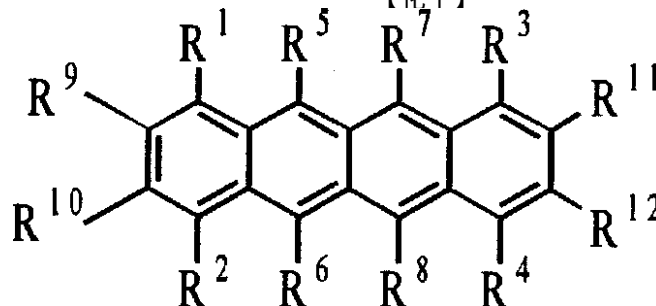
発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機 E L 素子の提供すること。

【課題】

【解決手段】 下記一般式 [1] で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式 [1]

【化1】



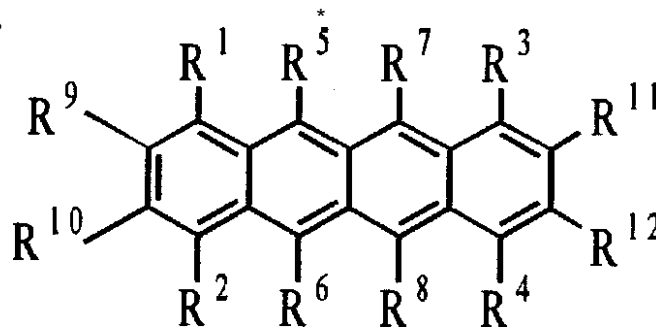
[但し、R¹ ~ R¹²の内の少なくとも7個はアリール基であり、かつ、R¹ ~ R⁴が全て同時に水素原子となるこ

とはない。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

*一般式〔1〕
【化1】



[但し、式中 $R^1 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基および複素環残基からなる群より選ばれる置換もしくは未置換の有機残基を表し、 $R^1 \sim R^{12}$ は近接した置換基同志で結合して新たな環を形成してもよい。また、 $R^1 \sim R^{12}$ の内の少なくとも7個は、置換もしくは未置換のアリール基であり、かつ、 $R^1 \sim R^4$ が 20 全て同時に水素原子となることはない。]

【請求項2】 一對の電極間に発光層を含む少なくとも一層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 一對の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。 30

【請求項4】 一對の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層と陽極との間の正孔注入帯域中の少なくとも一層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関するものである。 40

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層および該層をはさんだ一對の対向電極から構成されている。

【0003】発光は、両電極間に電界が印加されると、

陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0004】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。

【0005】近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている(アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。

【0006】この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で輝度は1000cd/m²、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るといふ大きな問題を持っている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式〔1〕で示される化合物の有機EL素子材料を少なくとも一層に使用した有機EL素子の発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見だし本発明に至った。

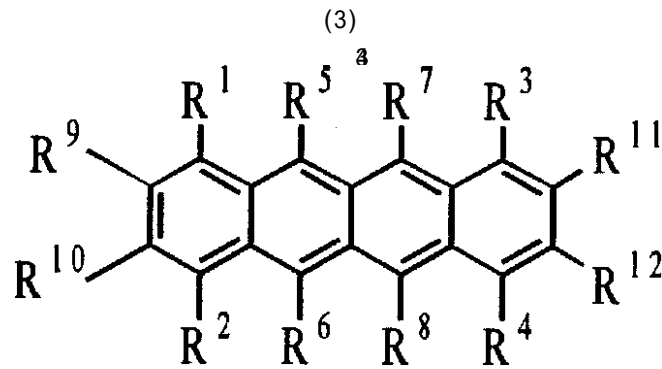
【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料に関する。

【0009】一般式〔1〕

【0010】

【化2】



【0011】[但し、式中 $R^1 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または、アルキル基、アリーール基、アルコキシ基、アリーールオキシ基、アルキルチオ基、アリーールチオ基、アミノ基および複素環残基からなる群より選ばれる置換もしくは未置換の有機残基を表し、 $R^1 \sim R^{12}$ は近接した置換基同志で結合して新たな環を形成してもよい。また、 $R^1 \sim R^{12}$ の内の少なくとも7個は、置換もしくは未置換のアリーール基であり、かつ、 $R^1 \sim R^4$ が全て同時に水素原子となることはない。]

また、本発明は一对の電極間に発光層を含む少なくとも一層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0012】また、本発明は一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0013】また、本発明は一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層と陽極との間の正孔注入帯域中の少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の一般式 [1] で表される化合物中の $R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または、下記に示す置換もしくは未置換の 30 有機残基を表す。

【0015】本発明の有機残基とは、アルキル基、アリーール基、アルコキシ基、アリーールオキシ基、アルキルチオ基、アリーールチオ基、アミノ基および複素環残基が挙げられる。

【0016】本発明におけるアリーール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、*o*-、*m*-、および *p*-トリル基、キシリル基、*o*-、*m*-、および *p*-クメニル基、メシチル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、ピナフタ 40 レニル基、ターナフタレニル基、クォーターナフタレニ

ル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ピフェニレニル基、インダセニル基、フルオランテニル基、アセナフチレニル基、アセアントリレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、ピアントラセニル基、ターアントラセニル基、クォーターアントラセニル基、アントラキノリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、ブレイアデニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルピセニル基、コロンニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等がある。

【0017】また、本発明における複素環残基としては、チエニル基、ベンゾ [*b*] チエニル基、ナフト [2 , 3 - *b*] チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、キサントニル基、フェノキサチエニル基、2H-ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル 20 基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3H-インドリル基、インドリル基、1H-インダゾリル基、プリニル基、4H-キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、4aH-カルバゾリル基、カルバゾリル基、*o*-カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、イソクロマニル基、クロマニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モルホリニル基等がある。

【0018】また、本発明におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-および *iso*-プロピル基、*n*-、*iso*-、*sec*-、および *tert*-ブチル基、*n*-、*iso*-、*neo*-、および *tert*-ペンチル基、*n*-、*iso*-、および *neo*-ヘキシル基、ベンジル基等がある。

5

【0019】本発明におけるアミノ基としては、1級アミノ基、モノアルキルアミノ基、モノアリアルアミノ基、モノ複素環残基アミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリアルアミノ基、ジ複素環残基アミノ基、アルキルアリアルアミノ基、アルキル複素環残基アミノ基、アリアル複素環残基アミノ基が挙げられる。

【0020】一般式[1]で表される化合物中、 $R^1 \sim R^{12}$ の有機残基は、他の置換基に置換されていても構わない。置換基の種類としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアルキルアミノ基がある。

【0021】本発明において、一般式[1]で表される化合物は、例えば次のような方法で合成することが出来る。なお、一般式[1]で表される化合物の合成法は、これらに限定されるものではない。

【0022】イソベンゾフラン誘導体をジブロモエチレンと反応させ、ジブロモナフタレン誘導体を合成する。このジブロモナフタレン誘導体をイソベンゾフラン誘導体と反応させ、一般式[1]で表される化合物を合成する。

【0023】

【実施例】1, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13-オクタフェニルナフタセンの合成法

2, 3, 6, 7-テトラフェニルイソベンゾフラン3 g(7.1 mmol)と1, 2-ジブロモエチレン2.6 g(14.2 mmol)とp-トルエンスルホン酸50 mgとを、キシレン15 ml中で12時*

6

*間加熱環流した。その後、メタノール15 mlを加え、析出した固体を濾取し、ベンゼン-エタノールで再結晶することで2, 3-ジブロモ-1, 4, 5, 8-テトラフェニルナフタレン2.8 gを得た(収率67%)。次に、2, 3-ジブロモ-1, 4, 5, 8-テトラフェニルナフタレン6.8 g(11.5 mmol)と2, 3, 6, 7-テトラフェニルイソベンゾフラン4.7 g(11.1 mmol)とをテトラヒドロフラン100 mlに溶解し、-78℃でn-ブチルリチウム0.73 g(11.4 mmol)を滴下し、室温まで加温し、12時間攪拌する。反応終了後、水100 mlを加え、さらにヘキサン100 mlを加えて0℃まで冷却して、析出した固体を濾取する。この析出固体をベンゼン-エタノールで再結晶することで5, 12-エポキシ-1, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12オクタフェニルナフタセン8.2 gを得た(収率89%)。次に、5, 12-エポキシ-1, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12オクタフェニルナフタセン8.5 g(10.2 mmol)をクロロホルム50 mlに溶解し、-78℃で臭化アルミニウム0.4 g(3.75 mmol)を含むジブロモメタン溶液3.75 mlを滴下し、室温まで加温する。反応終了後、5%二亜硫酸ナトリウム水溶液25 mlを加え、有機層を分離し、硫酸マグネシウムで乾燥を行う。有機層をエバポレーションし、残留物をベンゼン-エタノールで再結晶することで、1, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13-オクタフェニルナフタセン6.6 gを得た(収率80%)。

【0024】本発明の化合物の代表例を表1に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

【0025】表1

【表1】

| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | H | | | | | | | | H | H | H | H |
| 2 | | | | | | | | | H | H | H | H |
| 3 | | | | | H | | | | H | H | H | H |
| 4 | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | | H | H |
| 6 | | | H | H | | | | | | | | |
| 7 | | H | H | H | | | | | | | H | H |
| 8 | | H | H | H | | | | | | H | H | |

【0026】

| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 9 | | | H | H | | | | | H | H | | |
| 10 | | | H | H | | | | | | | H | H |
| 11 | | | | | | | | | CH ₃ | CH ₃ | H | H |
| 12 | | | | | | | | | CH ₃ | H | CH ₃ | H |
| 13 | | | | | | | | | CH ₃ | H | H | CH ₃ |
| 14 | | | | | | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | H | H |
| 15 | | | | | | | | | OCH ₃ | H | OCH ₃ | H |
| 16 | | | | | | | | | OCH ₃ | H | H | OCH ₃ |

【 0027 】

| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 17 | | | | | | | | | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ |
| 18 | | | | | | | | | CH ₃ | H | H | H |
| 19 | | | | | | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | OCH ₃ | OCH ₃ |
| 20 | | | | | | | | | OCH ₃ | H | H | H |
| 21 | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | SCH ₃ | SCH ₃ |
| 22 | | | | | | | | | SCH ₃ | H | H | H |
| 23 | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H |
| 24 | | | | | | | | | SCH ₃ | H | SCH ₃ | H |

【 0028 】

【0031】

| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| 49 | | | | | | | | | | | | |
| 50 | | | | | | | | | | H | H | H |
| 51 | | | | | | | | | | | H | H |
| 52 | | | | | | | | | | H | | H |
| 53 | | | | | | | | | | H | H | |
| 54 | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | | |
| 55 | | | | | | | | | CH ₃ | CH ₃ | | |
| 56 | | | | | | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | |

【0032】

| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| 57 | | | | | | | | | | | | |
| 58 | | | | | | | | | | H | H | H |
| 59 | | | | | | | | | | | H | H |
| 60 | | | | | | | | | | H | | H |
| 61 | | | | | | | | | | H | H | |
| 62 | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | | |
| 63 | | | | | | | | | CH ₃ | CH ₃ | | |
| 64 | | | | | | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | |

【0033】





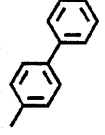
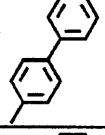
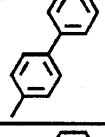
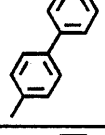
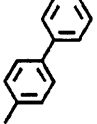
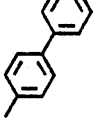
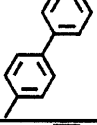
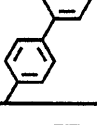








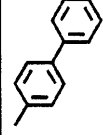
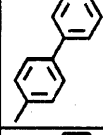
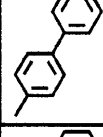
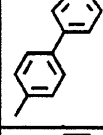
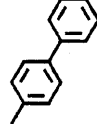
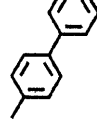
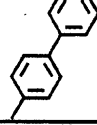
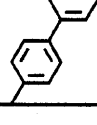








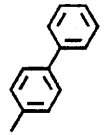
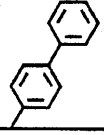
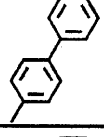
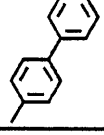
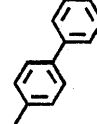
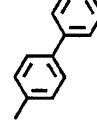
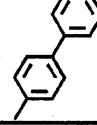
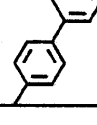


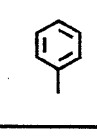

【0036】

| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 89 | | | | | | | | | H | H | H | H |
| 90 | | | | | | | | | H | H | H | H |
| 91 | | | | | | | | | H | H | H | H |
| 92 | | | | | | | | | H | H | H | H |
| 93 | | | | | | | | | H | H | H | H |
| 94 | | | | | | | | | | | H | H |

【0037】

| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 95 | | | CH ₃ | CH ₃ | | | | | CH ₃ | CH ₃ | | |
| 96 | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H | | | | | | | | |
| 97 | OCH ₃ | OCH ₃ | H | H | | | | | | | | |
| 98 | CH ₃ | CH ₃ | H | H | | | | | H | H | | |
| 99 | H | H | SCH ₃ | SCH ₃ | | | | | | | | |
| 100 | | | CH ₃ | CH ₃ | | | | | | | | |





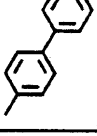
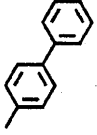




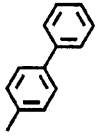
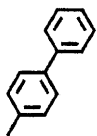








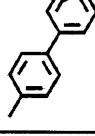
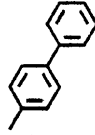




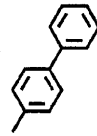
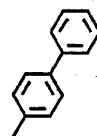








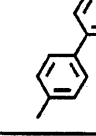
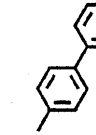




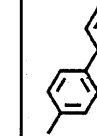
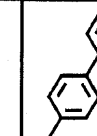




【0038】

















































| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|---|---|---|---|--|---|---|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 101 |  |  |  |  |  |  |  |  | H | H | H | H |
| 102 |  |  |  |  |  |  |  |  | H | H | H | H |
| 103 |  |  |  |  |  |  |  |  | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ |
| 104 |  |  |  |  |  |  |  |  | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ |
| 105 |  |  |  |  |  |  |  |  | CH ₃ | CH ₃ | H | H |
| 106 |  |  |  |  |  |  |  |  | CH ₃ | CH ₃ | H | H |


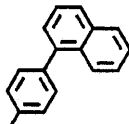

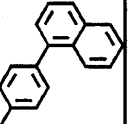

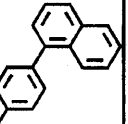

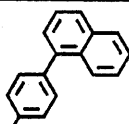

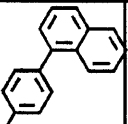

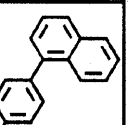

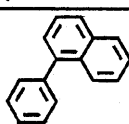

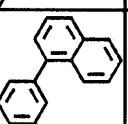

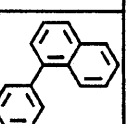

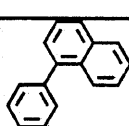

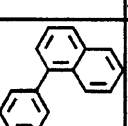

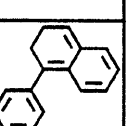
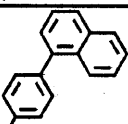

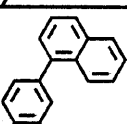

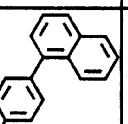

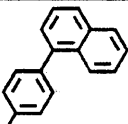

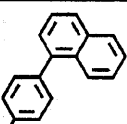

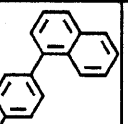

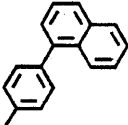

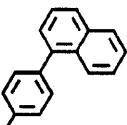

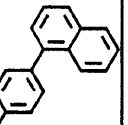

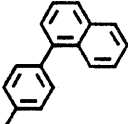

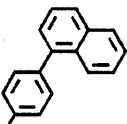

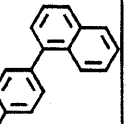

| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 107 | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | SCH ₃ | SCH ₃ |
| 108 | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | SCH ₃ | SCH ₃ |
| 109 | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H |
| 110 | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H |
| 111 | | | | | | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | OCH ₃ | OCH ₃ |
| 112 | | | | | | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | OCH ₃ | OCH ₃ |

















































| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 113 | | | | | | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | H | H |
| 114 | | | | | | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | H | H |
| 115 | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | CH ₃ | CH ₃ |
| 116 | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | OCH ₃ | OCH ₃ |
| 117 | | | | | | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | CH ₃ | CH ₃ |
| 118 | | | | | | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | CH ₃ | CH ₃ |

















































| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| 119 | | | | | | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | H | H |
| 120 | | | | | | | | | CH ₃ | CH ₃ | H | H |
| 121 | | | | | | | | | H | H | CH ₃ | CH ₃ |
| 122 | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H |
| 123 | | | | | | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | CH ₃ | CH ₃ |
| 124 | | | | | | | | | H | H | CH ₃ | CH ₃ |

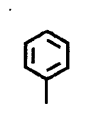
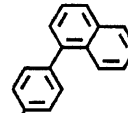

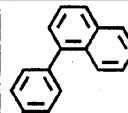

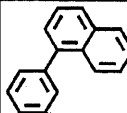

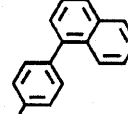

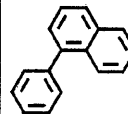

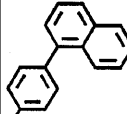
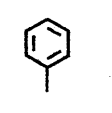
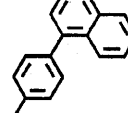

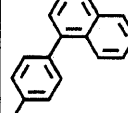

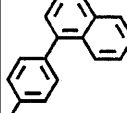

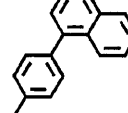

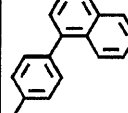

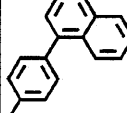
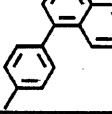

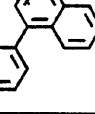

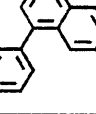
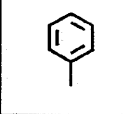
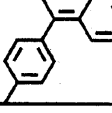
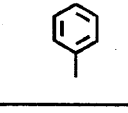
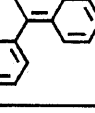
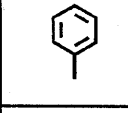
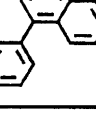
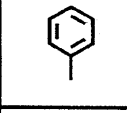
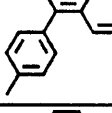
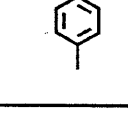
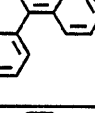
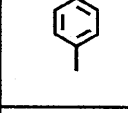
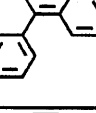
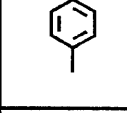
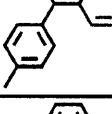
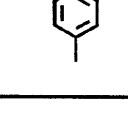
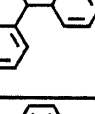
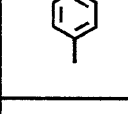
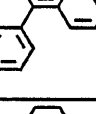
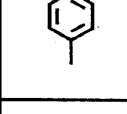
| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|---|---|--|---|---|---|---|---|
| 125 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 126 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 127 | CH ₃ | CH ₃ | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 128 | SCH ₃ | SCH ₃ | SCH ₃ | SCH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 129 | H | H | CH ₃ | CH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 130 | H | H | OCH ₃ | OCH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |


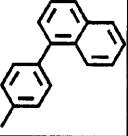

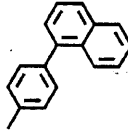

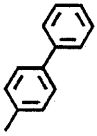

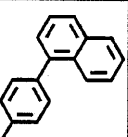

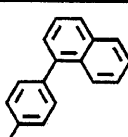

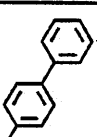

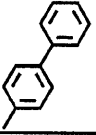

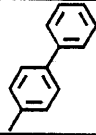

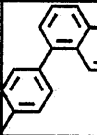

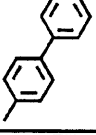

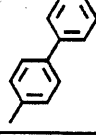

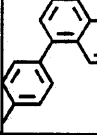
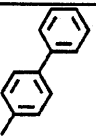

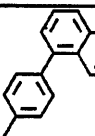

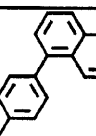

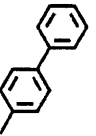

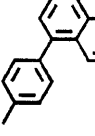

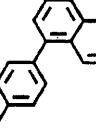

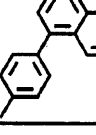

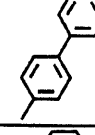

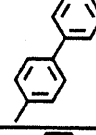

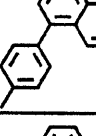

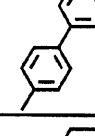

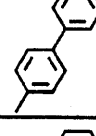

| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|---|--|---|---|---|---|---|---|
| 131 | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 132 | H | H | CH ₃ | CH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 133 | CH ₃ | CH ₃ | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 134 | SCH ₃ | SCH ₃ | SCH ₃ | SCH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 135 | H | H | CH ₃ | CH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 136 | H | H | OCH ₃ | OCH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |


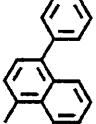

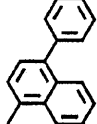

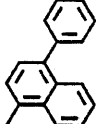

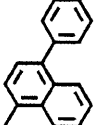

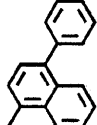

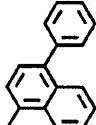

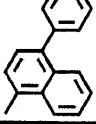

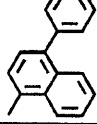

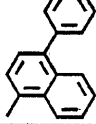

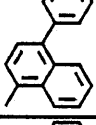

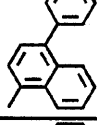

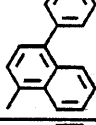
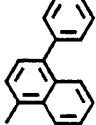

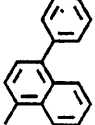

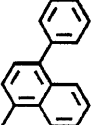

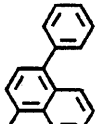

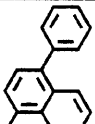

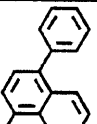

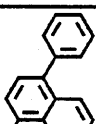

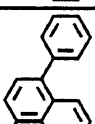

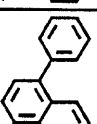

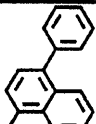

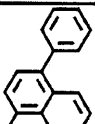

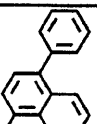

| | | | | | | |
|-----------------|---|---|---|---|---|---|
| 化合物 | 137 | 138 | 139 | 140 | 141 | 142 |
| R ¹ |  |  |  |  |  |  |
| R ² |  |  |  |  |  |  |
| R ³ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁴ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁵ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁶ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁷ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁸ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁹ | H | H | CH ₃ | OCH ₃ | SCH ₃ | OCH ₃ |
| R ¹⁰ | H | H | CH ₃ | OCH ₃ | SCH ₃ | OCH ₃ |
| R ¹¹ | H | H | H | CH ₃ | H | H |
| R ¹² | H | H | H | CH ₃ | H | H |


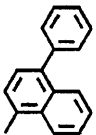

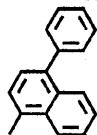

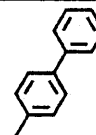

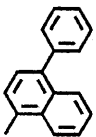

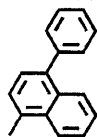

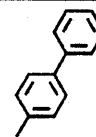

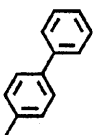

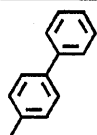

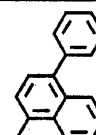

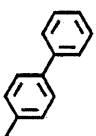

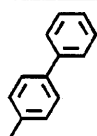

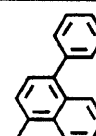
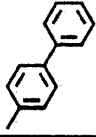

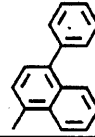

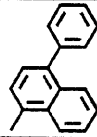

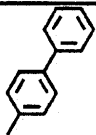

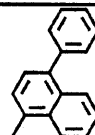

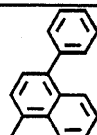

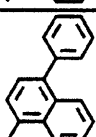

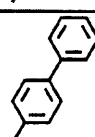

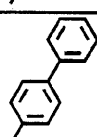

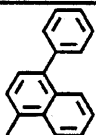

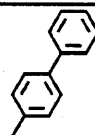

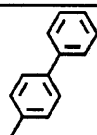

| | | | | | | |
|-----------------|---|---|---|---|---|---|
| 化合物 | 143 | 144 | 145 | 146 | 147 | 148 |
| R ¹ |  |  |  |  |  |  |
| R ² |  |  |  |  |  |  |
| R ³ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁴ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁵ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁶ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁷ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁸ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁹ | H | H | CH ₃ | OCH ₃ | SCH ₃ | OCH ₃ |
| R ¹⁰ | H | H | CH ₃ | OCH ₃ | SCH ₃ | OCH ₃ |
| R ¹¹ | H | H | H | CH ₃ | H | H |
| R ¹² | H | H | H | CH ₃ | H | H |



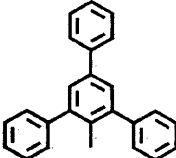
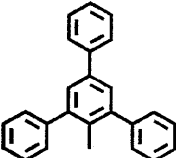










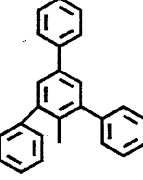
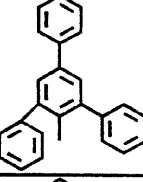


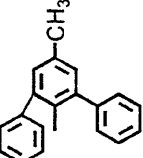
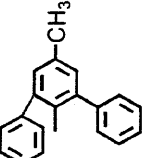










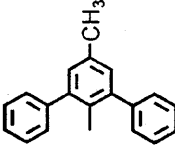
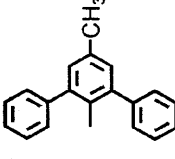


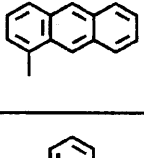
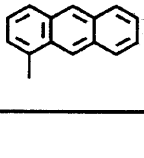




| | | | | | | | | | | | | |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|---|---|--|---|---|---|---|---|
| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
| 149 | H | H | CH ₃ | CH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 150 | H | H | CH ₃ | CH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 151 | H | H | OCH ₃ | OCH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 152 | OCH ₃ | OCH ₃ | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 153 | H | H | SCH ₃ | SCH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 154 | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |



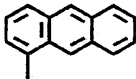
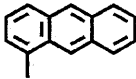


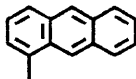
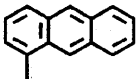



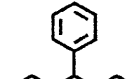







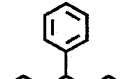










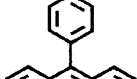
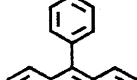








| | | | | | | |
|-----------------|---|---|---|---|---|---|
| 化合物 | 155 | 156 | 157 | 158 | 159 | 160 |
| R ¹ | H | H | H | OCH ₃ | H | SCH ₃ |
| R ² | H | H | H | OCH ₃ | H | SCH ₃ |
| R ³ | CH ₃ | CH ₃ | OCH ₃ | H | SCH ₃ | H |
| R ⁴ | CH ₃ | CH ₃ | OCH ₃ | H | SCH ₃ | H |
| R ⁵ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁶ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁷ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁸ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁹ |  |  |  |  |  |  |
| R ¹⁰ |  |  |  |  |  |  |
| R ¹¹ |  |  |  |  |  |  |
| R ¹² |  |  |  |  |  |  |

| | | | | | | |
|-----------------|---|---|---|---|---|---|
| 化合物 | 161 | 162 | 163 | 164 | 165 | 166 |
| R ¹ | H | H | H | OCH ₃ | H | SCH ₃ |
| R ² | H | H | H | OCH ₃ | H | SCH ₃ |
| R ³ | CH ₃ | CH ₃ | OCH ₃ | H | SCH ₃ | H |
| R ⁴ | CH ₃ | CH ₃ | OCH ₃ | H | SCH ₃ | H |
| R ⁵ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁶ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁷ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁸ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁹ |  |  |  |  |  |  |
| R ¹⁰ |  |  |  |  |  |  |
| R ¹¹ |  |  |  |  |  |  |
| R ¹² |  |  |  |  |  |  |

| | | | | | | |
|-----------------|---|---|---|---|--|---|
| 化合物 | 167 | 168 | 169 | 170 | 171 | 172 |
| R ¹ | H | H | H | OCH ₃ | H | SCH ₃ |
| R ² | H | H | H | OCH ₃ | H | SCH ₃ |
| R ³ | CH ₃ | CH ₃ | OCH ₃ | H | SCH ₃ | H |
| R ⁴ | CH ₃ | CH ₃ | OCH ₃ | H | SCH ₃ | H |
| R ⁵ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁶ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁷ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁸ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁹ |  |  |  |  |  |  |
| R ¹⁰ |  |  |  |  |  |  |
| R ¹¹ |  |  |  |  |  |  |
| R ¹² |  |  |  |  |  |  |

| | | | | | | |
|-----------------|---|---|---|---|--|---|
| 化合物 | 173 | 174 | 175 | 176 | 177 | 178 |
| R ¹ | H | H | H | OCH ₃ OCH ₃ | H | SCH ₃ SCH ₃ |
| R ² | H | H | H | H | H | H |
| R ³ | CH ₃ | CH ₃ | OCH ₃ | H | SCH ₃ | H |
| R ⁴ | CH ₃ | CH ₃ | OCH ₃ | H | SCH ₃ | H |
| R ⁵ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁶ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁷ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁸ |  |  |  |  |  |  |
| R ⁹ |  |  |  |  |  |  |
| R ¹⁰ |  |  |  |  |  |  |
| R ¹¹ |  |  |  |  |  |  |
| R ¹² |  |  |  |  |  |  |

| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|---|---|---|--|---|---|---|---|
| 179 | CH ₃ | CH ₃ | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 180 | H | H | CH ₃ | CH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 181 | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 182 | H | H | SCH ₃ | SCH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 183 | CH ₃ | CH ₃ | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |

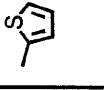
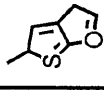
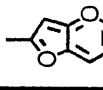

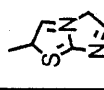
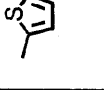
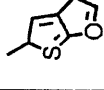
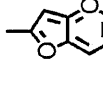
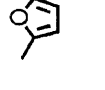
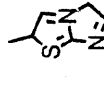
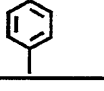
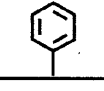
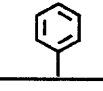
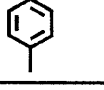
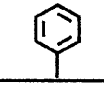
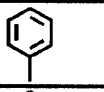

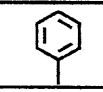
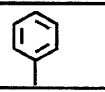

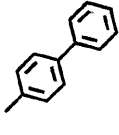
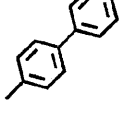
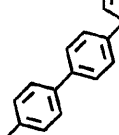
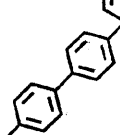
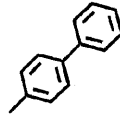
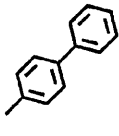
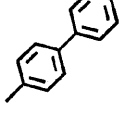
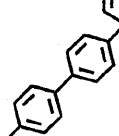
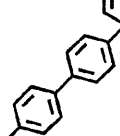
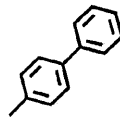
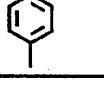
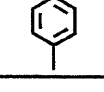
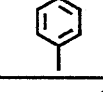
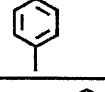


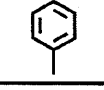
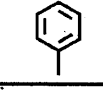
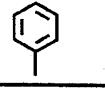
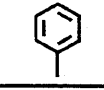
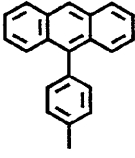


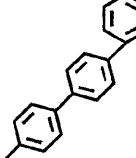
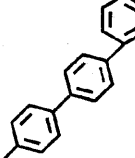
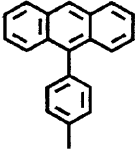


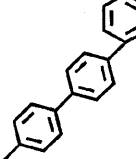
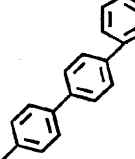
| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|---|---|--|---|---|---|---|---|
| 184 | CH ₃ | CH ₃ | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 185 | H | H | CH ₃ | CH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 186 | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 187 | H | H | SCH ₃ | SCH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 188 | CH ₃ | CH ₃ | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |

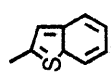
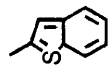


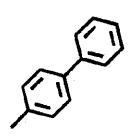
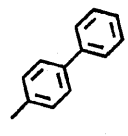


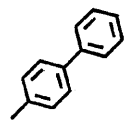
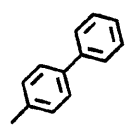




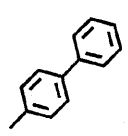
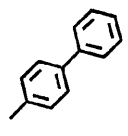


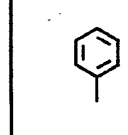

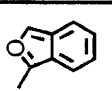
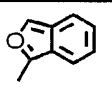


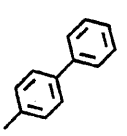
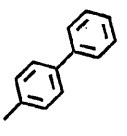


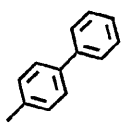

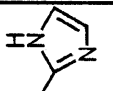
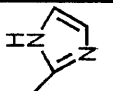


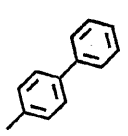
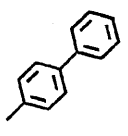


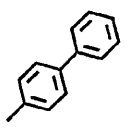
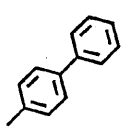
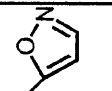
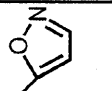


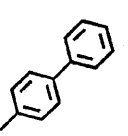
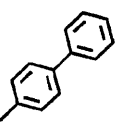


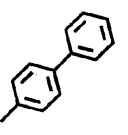
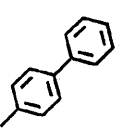
| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 189 | CH ₃ | CH ₃ | H | H | | | | | | | | |
| 190 | H | H | CH ₃ | CH ₃ | | | | | | | | |
| 191 | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H | | | | | | | | |
| 192 | H | H | SCH ₃ | SCH ₃ | | | | | | | | |
| 193 | CH ₃ | CH ₃ | H | H | | | | | | | | |

















































| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 194 | | | | | | | | | CH ₃ | CH ₃ | H | H |
| 195 | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H |
| 196 | | | | | | | | | H | H | OCH ₃ | OCH ₃ |
| 197 | | | | | | | | | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ |
| 198 | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H |

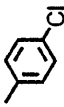
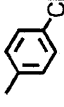


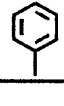



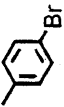



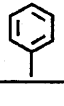



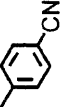
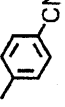








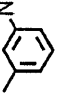

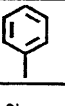





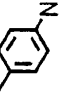
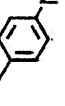




| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² | |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 199 | | | | | | | | | | CH ₃ | CH ₃ | H | H |
| 200 | | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H |
| 201 | | | | | | | | | | H | H | OCH ₃ | OCH ₃ |
| 202 | | | | | | | | | | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ |
| 203 | | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H |

| | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| R ¹² | H | H | H | H | H |
| R ¹¹ | H | H | H | H | H |
| R ¹⁰ | | | | | |
| R ⁹ | | | | | |
| R ⁸ | | | | | |
| R ⁷ | | | | | |
| R ⁶ | | | | | |
| R ⁵ | | | | | |
| R ⁴ | | | | | |
| R ³ | | | | | |
| R ² | | | | | |
| R ¹ | | | | | |
| 化合物 | 204 | 205 | 206 | 207 | 208 |

| | | | | | |
|-----------------|---|---|---|--|---|
| 化合物 | 209 | 210 | 211 | 212 | 213 |
| R ¹ | CH ₃ | H | SCH ₃ | H | CH ₃ |
| R ² | CH ₃ | H | SCH ₃ | H | CH ₃ |
| R ³ |  |  |  |  |  |
| R ⁴ |  |  |  |  |  |
| R ⁵ |  |  |  |  |  |
| R ⁶ |  |  |  |  |  |
| R ⁷ |  |  |  |  |  |
| R ⁸ |  |  |  |  |  |
| R ⁹ |  |  |  |  |  |
| R ¹⁰ |  |  |  |  |  |
| R ¹¹ |  |  |  |  |  |
| R ¹² |  |  |  |  |  |

| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|-----------------|-----------------|---|---|---|---|--|---|---|---|---|---|
| 214 | CH ₃ | CH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 215 | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 216 | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 217 | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 218 | CH ₃ | CH ₃ |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|----------------|----------------|-----------------|-----------------|---|---|--|---|---|---|---|---|
| 219 | H | H | CN | CN |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 220 | H | H | Br | Br |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 221 | H | H | NO ₂ | NO ₂ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 222 | CN | CN | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 223 | H | H | Br | Br |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 224 | Cl | Cl | H | H |  |  |  |  |  |  |  |  |

| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| 225 |  |  |  |  |  |  |  |  | H | H | H | H |
| 226 |  |  |  |  |  |  |  |  | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H |
| 227 |  |  |  |  |  |  |  |  | H | H | CH ₃ | CH ₃ |
| 228 |  |  |  |  |  |  |  |  | CH ₃ | CH ₃ | H | H |
| 229 |  |  |  |  |  |  |  |  | H | H | H | H |

| 化合物 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| 230 | | | | | | | | | H | H | H | H |
| 231 | | | | | | | | | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H |
| 232 | | | | | | | | | H | H | CH ₃ | CH ₃ |
| 234 | | | | | | | | | CH ₃ | CH ₃ | H | H |
| 235 | | | | | | | | | H | H | H | H |

【0062】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機化合物薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料、正孔輸送材料もしくは電子注入材料、電子輸送材料を含有しても良い。電子注入材料とは陰極から電子を注入されうる能力を持つ材料

であり、電子輸送材料とは注入された電子を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。正孔注入材料とは、陽極から正孔を注入されうる能力を持つ材料であり、正孔輸送材料とは、注入された正孔を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。

【0063】多層型としては、陽極/正孔注入帯域/発光層/陰極、陽極/発光層/電子注入帯域/陰極、陽極/正孔注入帯域/発光層/電子注入帯域/陰極の多層構

成で積層した有機EL素子がある。

【0064】本発明の一般式[1]で示される化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり、電界発光性に優れているので、発光材料として発光層内で使用することができる。また、一般式[1]の化合物は、発光層内においてドーピング材料として発光層中にて最適の割合でドーピングすることにより、高い発光効率および発光波長の最適な選択が可能である。更に、一般式[1]の化合物は、正孔もしくは電子等のキャリアを輸送することが出来るが、正孔輸送性がより優れているので、正孔注入層として使用することが出来る。正孔注入帯域が二層以上で構成される場合、いずれの正孔注入層にも使用することが出来る。

【0065】発光層のホスト材料に、ドーピング材料(ゲスト材料)として一般式[1]の化合物を使用して、発光輝度が高い有機EL素子を得ることもできる。一般式[1]の化合物は、発光層内において、ホスト材料に対して0.001重量%~50重量%の範囲で含有されていることが望ましく、更には0.01重量%~10重量%の範囲が効果的である。

【0066】一般式[1]の化合物と併せて使用できるホスト材料としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、トリアゾール、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミンフルオレノン、ジアミノアントラセン型トリフェニルアミン、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン、アントラキノジメタン、ジフェノキノ、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、トリフェニレン、アントロン等とそれらの誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の導電性高分子の高分子材料等がある。

【0067】更に、一般式[1]の化合物をホスト材料として、他のドーピング材料を使用して発光色を変化させることも可能である。一般式[1]と共に使用されるドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ピススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれら

の誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0068】発光層には、発光材料およびドーピング材料に加えて、必要があれば正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。

【0069】有機EL素子は、多層構造にすることによりクエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア注入を行う正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせ使用することも出来る。更に、正孔注入層、発光層および電子注入層はそれぞれ二層以上の層構成により形成されていてもよく、正孔もしくは電子が効率よく電極から注入され、効率よく層中で輸送され得る素子構造が選択される。

【0070】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESEA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、更にはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0071】陰極に使用される導電性材料としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられる。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、加熱の温度、雰囲気、真空度により制御され適切な比率が選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0072】有機EL素子では、効率良く発光させるために、用いられる陽極、陰極のうち少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板もまた透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。

【0073】基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルフォン板、ポリプロピレン板等の透明性樹脂が挙げられる。

【0074】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピニング、ディッピング等の湿式成膜法の何れの方法でも適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな

印加電圧が必要になり効率が悪くなり、膜が薄すぎるとピンホール等が発生し、電圧を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常用いられる膜厚としては5 nmから10 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲が更に好ましい。

【0075】湿式成膜法の場合には、各層を形成する材料をクロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解あるいは分散して有機化合物薄膜を形成する。

【0076】乾式あるいは湿式成膜法から調製される何れかの薄膜においても、成膜性向上、ピンホール防止等の目的の為に適切な樹脂あるいは添加剤を使用してもよい。この様な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることが

【0077】正孔注入材料としては、正孔を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン系化合物、ナフトロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0078】電子注入材料としては、電子を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電

子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することによる増感も可能である。

【0079】本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上の為に、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0080】

【実施例】以下に本発明の化合物を用いた実施例を示す。本例では、混合比は全て重量比である。また電極面積2 mm×2 mmの有機EL素子の特性を測定した。

【0081】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として表1の化合物(19)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライトK-1300)を1:2:10の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピニング法により膜厚100 nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚150 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5 Vでの発光輝度50 (cd/m²)、最大発光輝度580 (cd/m²)、発光効率0.62 (lm/W)の発光が得られた。

【0082】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'(3-メチルフェニル)N,N'ジフェニル1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)を真空蒸着して膜厚20 nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(2)を蒸着し膜厚40 nmの発光層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)を蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁴ Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5 Vでの発光輝度580 (cd/m²)、最大発光輝度13600 (cd/m²)、発光効率1.6 (lm/W)の発光が得られた。

【0083】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(31)を塩化メチレンに溶解させ、スピニング法により膜厚50 nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚40 nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。電子注入層は10⁻⁴ Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5 Vでの発光輝度320 (cd/m²)、最大発光輝度9300 (cd/m²)

2)、発光効率1.3(lm/W)の発光が得られた。

【0084】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(41)を真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁴Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度390(cd/m²)、最大発光輝度13900(cd/m²)、発光効率1.4(lm/W)の発光が得られた。

【0085】実施例5~19

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4.4'-ビス*

【表2】

*[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(-NPD)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、発光材料として表2に示した材料を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁴Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。ここでの発光輝度は、直流電圧5V印可時の輝度である。本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度10000(cd/m²)以上の高輝度特性を有した。

【0086】表2

【表2】

| 実施例 | 表1の発光材料 | 発光輝度 (cd/m ²) | 最大発光輝度 (cd/m ²) | 最大発光効率 (lm/W) |
|-----|---------|------------------------------|--------------------------------|------------------|
| 5 | (4) | 290 | 17500 | 1.4 |
| 6 | (40) | 610 | 19700 | 1.8 |
| 7 | (45) | 690 | 18700 | 1.5 |
| 8 | (92) | 140 | 12900 | 1.7 |
| 9 | (96) | 350 | 17200 | 1.3 |
| 10 | (101) | 550 | 17300 | 2.0 |
| 11 | (103) | 320 | 12600 | 1.5 |
| 12 | (104) | 520 | 19900 | 1.6 |
| 13 | (111) | 810 | 11300 | 1.4 |
| 14 | (133) | 420 | 11200 | 2.0 |
| 15 | (151) | 770 | 11500 | 1.3 |
| 16 | (168) | 420 | 18200 | 1.7 |
| 17 | (179) | 250 | 10700 | 1.0 |
| 18 | (194) | 290 | 18300 | 1.8 |
| 19 | (209) | 730 | 16900 | 1.3 |
| 27 | (81) | 530 | 18200 | 2.1 |
| 28 | (90) | 510 | 26300 | 2.3 |
| 29 | (102) | 610 | 27900 | 2.6 |
| 30 | (137) | 670 | 19900 | 1.9 |
| 31 | (197) | 420 | 20600 | 2.5 |

発光輝度は直流5V印加時の値

【0087】実施例20

洗浄したITO電極付きガラス板上に、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を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、-NPDを真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、表1の化合物(17)を真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は10⁻⁴Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5

Vでの発光輝度840(cd/m²)、最大発光輝度13200(cd/m²)、発光効率1.9(lm/W)の発光が得られた。

【0088】実施例21

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(-NPD)を真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(26)を真空蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上にまず、フッ化リチウム(LiF)を0.5nm、さらにアルミニウム(Al)を200nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁴P

aの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vでの発光輝度300 (cd/m^2)、最大発光輝度17400 (cd/m^2)、発光効率1.9 (lm/W)の発光が得られた。

【0089】実施例22

ITO電極と表1の化合物(201)の間に、銅フタロシアニンの膜厚5nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度580 (cd/m^2)、最大発光輝度16200 (cd/m^2)、発光効率1.7 (lm/W)の発光が得られた。

【0090】実施例23

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の代わりに無金属フタロシアニンの膜厚20nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例20と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度560 (cd/m^2)、最大発光輝度21100 (cd/m^2)、発光効率2.1 (lm/W)の発光が得られた。

【0091】実施例24

発光層として、表1の化合物(13)と(15)を2:3の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度900 (cd/m^2)、最大発光輝度21700 (cd/m^2)、発光効率2.5 (lm/W)の発光が得られた。

【0092】実施例25

発光層として、表1の化合物(24)とトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)を1:10の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度360 (cd/m^2)、最大発光輝度18900 (cd/m^2)、発光効率2.2 (lm/W)の発光が得られた。

【0093】実施例26

発光層として、表1の化合物(68)と4,4'-ビス(, -ジフェニルビニル)ピフェニルを3:100の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度440 (cd/m^2)、最大発光輝度23500 (cd/m^2)、発光効率2.5 (lm/W)の発光が得られた。

【0094】実施例27~31

発光層として、表2に示した化合物と4,4'-ビス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ピフェニルを1:20の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子の発光特性を表2に示す。ここでの発光輝度は、直流電圧5V印可時の輝度で

ある。本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度15000 (cd/m^2)以上の高輝度特性を有した。

【0095】実施例32

発光層として、表1の化合物(227)と4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)を100:3の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度880 (cd/m^2)、最大発光輝度15000 (cd/m^2)、発光効率1.8 (lm/W)の発光が得られた。

【0096】実施例33

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、-NPDを真空蒸着して、膜厚30nmの第二正孔注入層を得た。さらに、表1の化合物(73)を真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらにトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は 10^{-4} Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度740 (cd/m^2)、最大発光輝度18700 (cd/m^2)、発光効率2.4 (lm/W)の発光が得られた。また、この素子を3(mA/cm^2)で連続発光させたところ、3000時間以上安定した発光を観測できた。

【0097】実施例34

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(19)を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いでビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を蒸着して膜厚70nmの電子注入型発光層を得た。マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-4} Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vでの発光輝度940 (cd/m^2)、最大発光輝度15900 (cd/m^2)、発光効率1.7 (lm/W)の発光が得られた。

【0098】実施例35

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(49)を真空蒸着して、膜厚30nmの第二正孔注入層を得た。さらに、N,N,N',N'-テトラキス[p-(, -ジメチルベンジル)フェニル]-9,10-アントラセンジアミンを真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらにトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯

体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は 10^{-4} Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度670(cd/m^2)、最大発光輝度24500(cd/m^2)、発光効率2.6(lm/W)の発光が得られた。

【0099】実施例36

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(57)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、 NPD とルブレンを重量比100:3で共蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq_3)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上にまず、フッ化リチウム(LiF)を0.5nm、さらにアルミニウム(Al)を200nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-4} Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vでの発光輝度740(cd/m^2)、最大発光輝度16400(cd/m^2)、発光効率1.7(lm/W)の発光が得られた。

【0100】実施例37

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(65)を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、 NPD を真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウムと3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン6)を重量比100:2で共蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は 10^{-4} Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度860(cd/m^2)、最大発光輝度28100(cd/m^2)、発光効率2.3(lm/W)の発光が得られた。

【0101】実施例38

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(199)を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(49)を真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、4,4'-ビス(, -ジフェニルピニル)ピフェニルを真空蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと

銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-4} Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度380(cd/m^2)、最大発光輝度24300(cd/m^2)、発光効率2.4(lm/W)の発光が得られた。

【0102】実施例39

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(NPD)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウムと3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン6)を重量比100:2で共蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。次いで、表1の化合物(204)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-4} Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度290(cd/m^2)、最大発光輝度19700(cd/m^2)、発光効率2.6(lm/W)の発光が得られた。

【0103】実施例40

洗浄したITO電極付きガラス板上に、2,3,6,7,10,11-ヘキサメトキシトリフェニレンを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、N,N,N',N'-テトラ-p-ピフェニル-1,4-ナフタレンジアミンを真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。次いで、表1の化合物(217)を真空蒸着して膜厚10nmの第二電子注入層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの第一電子注入層を作成した。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-4} Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度760(cd/m^2)、最大発光輝度25400(cd/m^2)、発光効率2.9(lm/W)の発光が得られた。

【0104】実施例41

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ピフェニルを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、表1の化合物(235)とN,N'-ジメチルキナクリドン(重量比150:1)で共蒸着して膜厚40nmの発光層を得た。次いで、表1の化合物(227)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成した。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重

量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-4} Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度710(cd/m^2)、最大発光輝度35000(cd/m^2)、発光効率4.6(lm/W)の発光が得られた。

【0105】比較例1

発光層として、5, 6, 11, 12-テトラフェニルナフタセン(ルブレノ)を真空蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度50(cd/m^2)最大発光輝度1880(cd/m^2)、発光効率0.3(lm/W)の発光であった。

【0106】比較例2

発光層として、5, 6, 11, 12-テトラピフェニル-2, 3, 8, 9-テトラフェニルナフタセンを真空蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例20と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度270(cd/m^2)最大発光輝度2400(cd/m^2)、発光効率0.25(lm/W)の発光であった。

【0107】比較例3

発光層として、5, 6, 11, 12-テトラピフェニルナフタセンと4, 4'-ビス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ピフェニルを1:20の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例27と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度340(cd/m^2)最大発光輝度7200(cd/m^2)、発光効率0.95(lm/W)の発光であった。

【0108】比較例4

発光層として、2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12-オクタフェニルナフタセンとDCMを100:3の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例32と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度170(cd/m^2)最大発光輝度5400(cd/m^2)、発光効率0.85(lm/W)の発光であった。

【0109】本実施例で示された有機EL素子は、二層型以上の素子構成において、最大発光輝度10000(cd/m^2)以上の発光が得られ、全て高い発光効率を得ることができた。本実施例で示された有機EL素子について、3(mA/cm^2)で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。

【0110】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0111】

【発明の効果】本発明の有機EL素子用材料に用いて作成した有機EL素子は、従来に比べて高い発光効率で高輝度であり、長い発光寿命を持つ。特に発光材料に使用した場合には、非常に高特性の素子を作成でき、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として好適に使用することができる。故に、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が可能である。長寿命の有機EL素子を得ることができる。

| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 有机电致发光元件材料和使用其的有机电致发光元件 | | |
| 公开(公告)号 | JP2002097465A | 公开(公告)日 | 2002-04-02 |
| 申请号 | JP2000289680 | 申请日 | 2000-09-25 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 东洋油墨制造株式会社 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 东洋インキ制造株式会社 | | |
| [标]发明人 | 菅野真樹 須田康政 鬼久保俊一 | | |
| 发明人 | 菅野 真樹 須田 康政 鬼久保 俊一 | | |
| IPC分类号 | H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22 | | |
| FI分类号 | C09K11/06.610 C09K11/06.620 C09K11/06.630 H05B33/14.B H05B33/22.D | | |
| F-TERM分类号 | 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/CB03 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD78 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

要解决的问题：为了获得重复使用时具有高发光效率和优异稳定性的有机电致发光元件。溶液：有机电致发光元件材料由式[1]表示，其中R 1 - R 12中的至少七个各自为芳基，并且R 1至R 4的全部不同时为氢原子。

