

(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 - 363549

(P2002 - 363549A)

(43)公開日 平成14年12月18日(2002.12.18)

(51) Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テマコード ⁸ (参考)
C 0 9 K 11/06	625	C 0 9 K 11/06	625 3 K 0 0 7
	630		630
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 60 L (全 25数)

(21)出願番号 特願2001 - 173614(P2001 - 173614)

(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

(22)出願日 平成13年6月8日(2001.6.8)

(72)発明者 鳥羽 泰正

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 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

F ターム (参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB04 CA01
CA05 CB01 DA00 DB03 EB00
FA01

(54)【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子用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

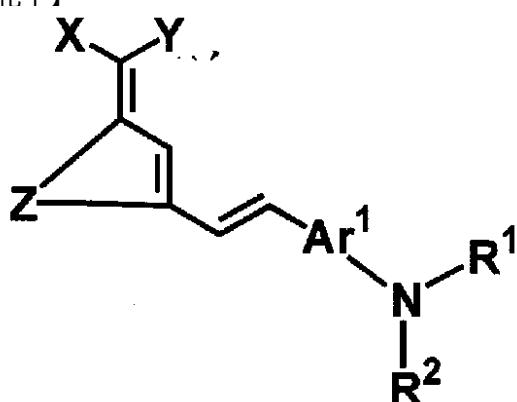
(57)【要約】

【課題】良好な発光色と、高い発光輝度、発光効率を示し、さらに長い寿命を持つ有機EL素子と、それを満足しうる有機EL素子用材料を提供すること。

~ 7 員環を形成するための炭素数 2 ~ 20 の置換もしくは未置換の 2 倍の脂肪族炭化水素基、Ar¹は、炭素数 4 ~ 30 の置換もしくは未置換の 2 倍の芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基、R¹およびR²は、炭素数 2 ~ 18 の 1 倍の直鎖脂肪族炭化水素基である。X と Y は、互いに結合して環を形成していても良い。]

【解決手段】下記一般式 [1] で表される化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。一般式 [1]

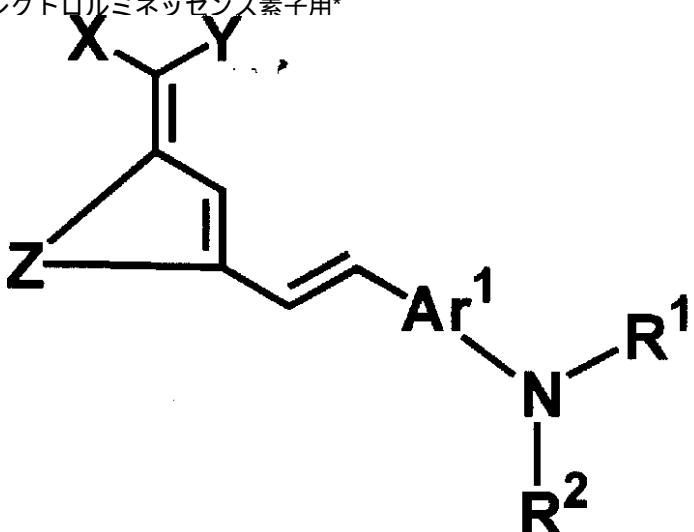
【化1】



[式中、X およびY は、それぞれ電子吸引基、Z は、5

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式[1]で表される化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用*

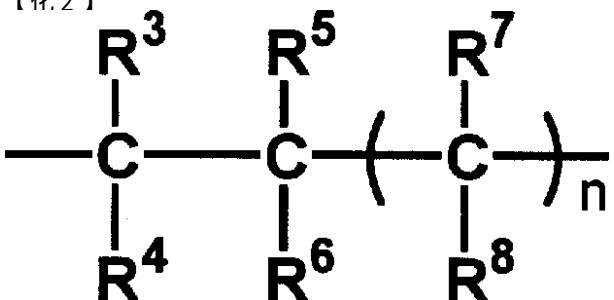


[式中、XおよびYは、それぞれ電子吸引基、Zは、5～7員環を形成するための炭素数2～20の置換もしくは未置換の2価の脂肪族炭化水素基、Ar¹は、炭素数4～30の置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基、R¹およびR²は、炭素数2～18の1価の直鎖脂肪族炭化水素基である。XとYは、互いに結合して環を形成しても良い。]

【請求項2】XおよびYが、いずれもシアノ基であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項3】Zが、下記一般式[2]であることを特徴とする請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。一般式[2]

【化1】



[式中、R³～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～18の置換もしくは未置換のアルキル基であり、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁷とR⁸は互いに結合して環を形成しても良い。nは、0または1の整数である。]

【請求項4】陽極と陰極とからなる一対の電極間に一層または多層の有機層を形成してなる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ないし3いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用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。

*材料。一般式[1]

【化1】

【請求項5】陽極と陰極とからなる一対の電極間に少なくとも一層の発光層を形成してなる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ないし3いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用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6】さらに、発光層と陰極との間に少なくとも一層の電子注入層を形成してなる請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【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)素子用材料およびそれを用いた有機EL素子に関する。さらに詳しくは、高輝度、高効率、長寿命を有し、赤色の発光を得ることのできる有機EL素子用材料およびそれを用いた有機EL素子に関する。

【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対の対向電極から構成されている。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、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。

【0003】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。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(App1.Phys.)。

s. Lett., 第51巻, 913頁, 1987年発行参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、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、6~10Vの直流電圧で輝度は数1000(cd/m²)、最大発光効率は1.5(1m/W)を達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】有機EL素子の中でも、特に赤色の発光を得るために有機EL素子用発光材料については報告例が少なく、例えば、X. T. Taoら著, Appl. Phys. Lett., 第78号, 第3号, 279~281頁, 2001年発行に記載されている3-(ジシアノメチレン)-5,5-ジメチル-1-(4-ジメチルアミノ-スチリル)シクロヘキセン(DCDDC)が知られている程度である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の技術に述べた赤色の発光を得るために有機EL素子用発光材料は、溶剤*

*に対する溶解性が低いため湿式成膜法で作成する際の有機EL素子にする際の含有量を高くするのが難しいことや、分子間の相互作用が強いため濃度消光といわれる好ましくない現象が起こりやすいこと等から、充分な発光輝度、発光効率が得られ難いという問題を持っていた。そのため、良好な赤色発光色と、高い発光輝度、発光効率を示す有機EL素子と、それを満足しうる有機EL素子用材料が求められていた。

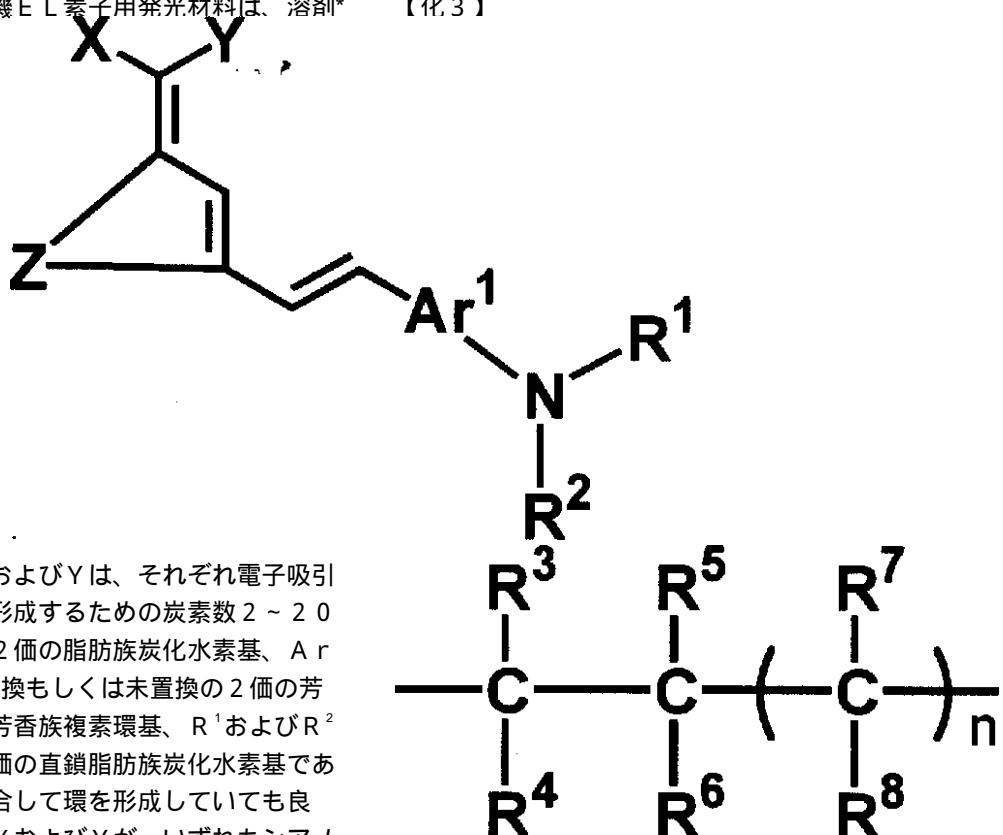
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸問題を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

【0007】すなわち、本発明は、下記一般式[1]で表される化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。一般式[1]

【0008】

【化3】



【0009】[式中、XおよびYは、それぞれ電子吸引基、Zは、5~7員環を形成するための炭素数2~20の置換もしくは未置換の2価の脂肪族炭化水素基、Ar¹は、炭素数4~30の置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基、R¹およびR²は、炭素数2~18の1価の直鎖脂肪族炭化水素基である。XとYは、互いに結合して環を形成していても良い。]また、本発明は、XおよびYが、いずれもシアノ基であることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【0010】また、本発明は、Zが、下記一般式[2]であることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。一般式[2]

【0011】

【化4】

【0012】[式中、R³~R⁸は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~18の置換もしくは未置換のアルキル基であり、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁷とR⁸は互いに結合して環を形成していても良い。nは、0または1の整数である。]また、本発明は、陽極と陰極とからなる一対の電極間に一層または多層の有機層を形成してなる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用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。

50 【0013】また、本発明は、陽極と陰極とからなる一

対の電極間に少なくとも一層の発光層を形成してなる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用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】また、本発明は、さらに、発光層と陰極との間に少なくとも一層の電子注入層を形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、詳細にわたって本発明を説明する。まずはじめに、本発明の有機EL素子用材料は、一般式[1]で表される化合物であることが特徴として挙げられる。

【0016】まず、一般式[1]中のXおよびYは、それぞれ電子吸引基をあらわし、XとYは、互いに結合して環を形成していても良い。ここでいう電子吸引基とは、ハメットの置換基定数 σ が0より大きい値を示す基を意味する。したがって、XおよびYの電子吸引基の例としては、シアノ基、2-シアノエテニル基、2,2-ジシアノエテニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、4-シアノフェニル基等をあげることができるが、本発明はこれ

らに限定されるものではない。

【0017】上記で、アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、シクロヘキシリカルボニル基、ベンゾイル基、トルオイル基、アニソイル基、シンナモイル基等があげられる。

【0018】また、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基等があげられる。

【0019】また、アリールオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等があげられる。

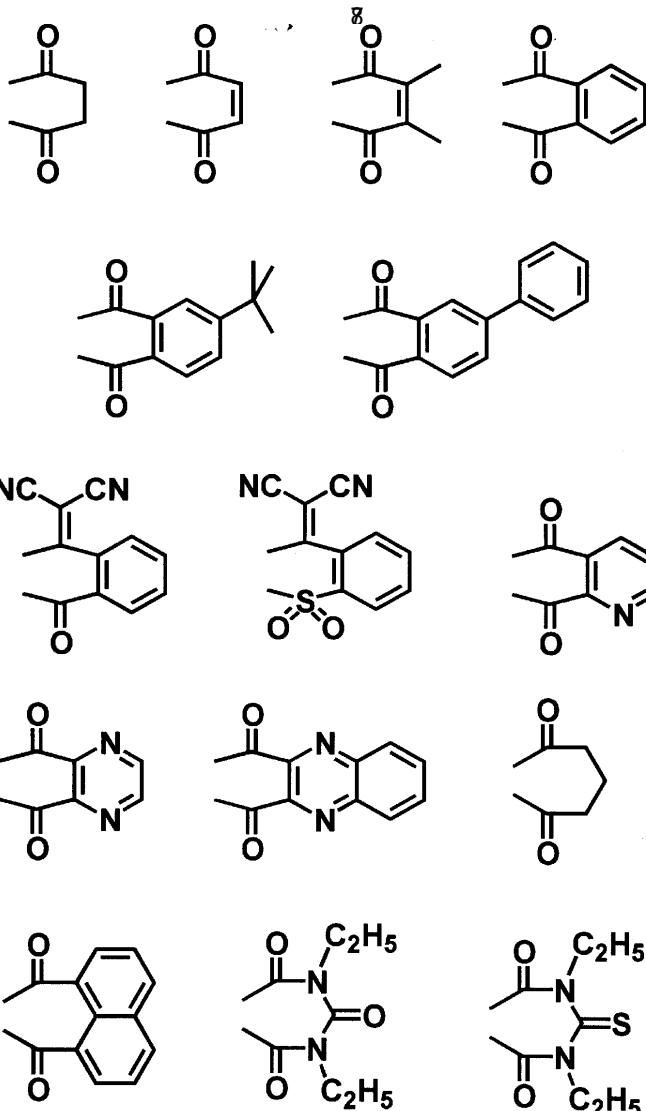
【0020】また、アルキルスルホニル基としては、メシル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基等があげられる。

【0021】また、アリールスルホニル基としては、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等があげられる。

【0022】その他、以下に示すように、XとYが互いに結合して環を形成するものも電子吸引基の例としてあげられる。

【0023】

【化5】



【0024】以上述べたXおよびYの組み合わせとしては、XおよびYが、シアノ基、2,2-ジシアノエテニル基、4-シアノフェニル基から選ばれる電子吸引基である場合が好ましく、XおよびYが、いずれもシアノ基である場合がより好ましい。この理由として、これらの基、特にシアノ基は強い電子吸引性を有するのみならず、高い耐熱性を持ち、化学的反応性が低いことがあげられる。

【0025】次に、一般式[1]中のZについて説明する。Zは、5~7員環を形成するための炭素数2~20の置換もしくは未置換の2価の脂肪族炭化水素基を表す。そのような脂肪族炭化水素基としては、例えば、5~7員環を形成する炭素数2~20の飽和もしくは不飽和の2価の脂肪族炭化水素基があげられ、分岐していても、環を形成していても構わない。

【0026】これら2価の脂肪族炭化水素基における置換基としては、1価の脂肪族炭化水素基の他、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシリル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、置換アミノ基、さらに、上述のXおよびYの電子吸引基の例で説明したアシリル基、

アルコキカルボニル基、アリールオキカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基があげられる。

【0027】ここで、1価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~18の1価の脂肪族炭化水素基を指し、そのようなものとしては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基があげられる。

【0028】したがって、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペントデシル基、オクタデシル基といった炭素数1~18のアルキル基があげられる。

【0029】また、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-オクテニル基、1-デセニル基、1-オクタデセニル基といった炭素数2~18のアルケニル基があげられる。

【0030】また、アルキニル基としては、エチニル

基、1 - プロピニル基、2 - プロピニル基、1 - ブチニル基、2 - ブチニル基、3 - ブチニル基、1 - オクチニル基、1 - デシニル基、1 - オクタデシニル基といった炭素数2～18のアルキニル基があげられる。

【0031】また、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基といった炭素数3～18のシクロアルキル基があげられる。

【0032】さらに、アリール基としては、フェニル基、o - トリル基、m - トリル基、p - トリル基、2 , 4 - キシリル基、p - クメニル基、メシチル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アンスリル基、9 - フェナントリル基、1 - アセナフチル基、2 - アズレニル基、1 - ピレニル基、2 - トリフェニレル基等の炭素数6～18のアリール基があげられる。

【0033】また、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子があげられる。

【0034】また、アルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec - ブトキシ基、tert - ブトキシ基、オクチルオキシ基、オクタデシルオキシ基といった炭素数1～18のアルコキシル基があげられる。

【0035】また、アリールオキシ基としては、フェノキシ基、4 - tert - ブチルフェノキシ基、1 - ナフチルオキシ基、2 - ナフチルオキシ基、9 - アンスリルオキシ基、1 - ピレニルオキシ基といった炭素数6～18のアリールオキシ基があげられる。

【0036】また、アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert - ブチルチオ基、ヘキシリチオ基、オクチルチオ基、オクタデシルチオ基といった炭素数1～18のアルキルチオ基があげられる。

【0037】また、アリールチオ基としては、フェニルチオ基、2 - メチルフェニルチオ基、4 - tert - ブチルフェニルチオ基、1 - ピレニルチオ基といった炭素数6～18のアリールチオ基があげられる。

【0038】また、脂肪族複素環基としては、2 - ピラゾリノ基、ペリジノ基、モルホリノ基、2 - モルホニル基といった炭素数3～18の脂肪族複素環基があげられる。

【0039】また、芳香族複素環基としては、2 - フリル基、3 - フリル基、2 - チエニル基、3 - チエニル基、1 - ピローリル基、2 - ピローリル基、3 - ピローリル基、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、4 - ピリジル基、2 - ピラジル基、2 - オキサゾリル基、3 - イソオキサゾリル基、2 - チアゾリル基、3 - イソチアゾリル基、2 - イミダゾリル基、3 - ピラゾリル基、2 - キノリル基、3 - キノリル基、4 - キノリル基、5 - キノ

リル基、6 - キノリル基、7 - キノリル基、8 - キノリル基、1 - イソキノリル基、2 - キノキサリニル基、2 - ベンゾフリル基、2 - ベンゾチエニル基、N - インドリル基、N - カルバゾリル基、N - アクリジニル基といった炭素数3～18の芳香族複素環基があげられる。

【0040】また、置換アミノ基としては、N - メチルアミノ基、N - エチルアミノ基、N , N - ジエチルアミノ基、N , N - ジイソプロピルアミノ基、N , N - ジブチルアミノ基、N - ベンジルアミノ基、N , N - ジベンジルアミノ基、N - フェニルアミノ基、N - フェニル - N - メチルアミノ基、N , N - ジフェニルアミノ基、N , N - ビス(m - トリル)アミノ基、N , N - ビス(p - トリル)アミノ基、N , N - ビス(p - ビフェニリル)アミノ基、ビス[4 - (4 - メチル)ビフェニリル]アミノ基、N - p - ビフェニリル - N - フェニルアミノ基、N - - ナフチル - N - フェニルアミノ基、N - - ナフチル - N - フェニルアミノ基、N - フェナントリル - N - フェニルアミノ基等の炭素数1～18の置換アミノ基があげられる。

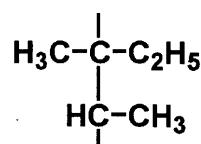
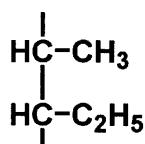
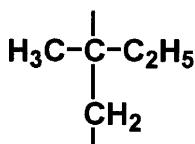
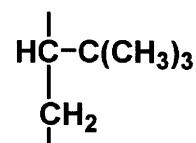
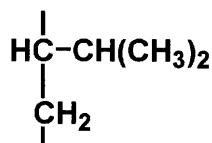
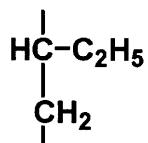
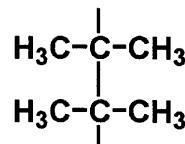
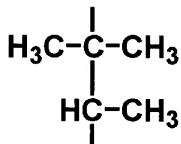
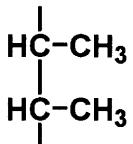
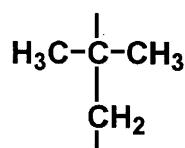
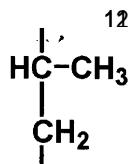
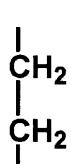
【0041】Zは、XおよびYが結合する不飽和二重結合と共に役しない脂肪族炭化水素基であることが好ましい。この理由としては、X . T . Taoら著、App 1 . Phys . Lett . , 第78号、第3号、279～281頁、2001年発行にも記述されているように、発光材料として用いる場合には、Zが一般式[1]中のXおよびYに結合する不飽和二重結合と共に役すると、Zが、XおよびYが結合する不飽和二重結合に対する電子供与基として働くため、一つの分子内に二つの電荷移動経路が生じ、発光波長領域の広帯域化を招く懸念があるためである。

【0042】例えば、Zは、一般式[2]で表される脂肪族炭化水素基であることが好ましい。一般式[2]におけるR³～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～18の置換もしくは未置換のアルキル基であり、ここで炭素数1～18の置換もしくは未置換のアルキル基とは、前述のZにおける置換基における炭素数1～18のアルキル基と同義である。また、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁷とR⁸は互いに結合して環を形成していても良く、そのような例としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタデシルメチレン基等の炭素数2～18のアルキレン基があげられる。Zが一般式[2]で表される基の場合、5ないし6員環を形成することになり、XおよびYに直接結合する不飽和二重結合と共に役している不飽和二重結合との平面性が高くなり、Ar¹に結合するアミノ基からの電荷移動が起こりやすくなり特に好ましい。以下に、一般式[2]の具体例を示す。

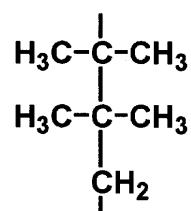
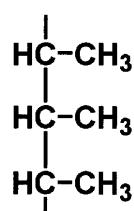
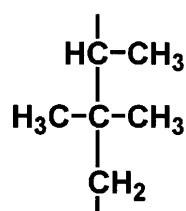
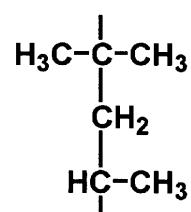
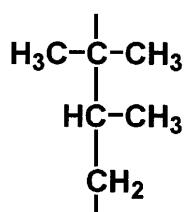
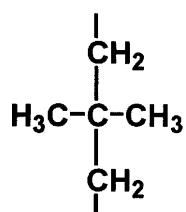
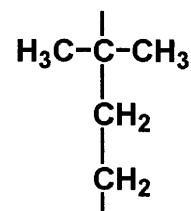
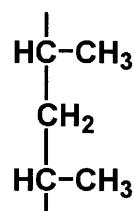
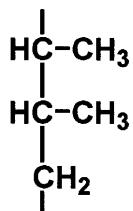
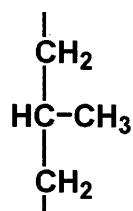
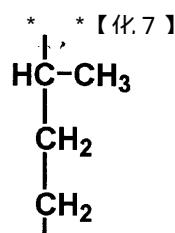
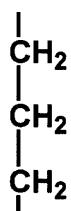
【0043】

【化6】

(7)

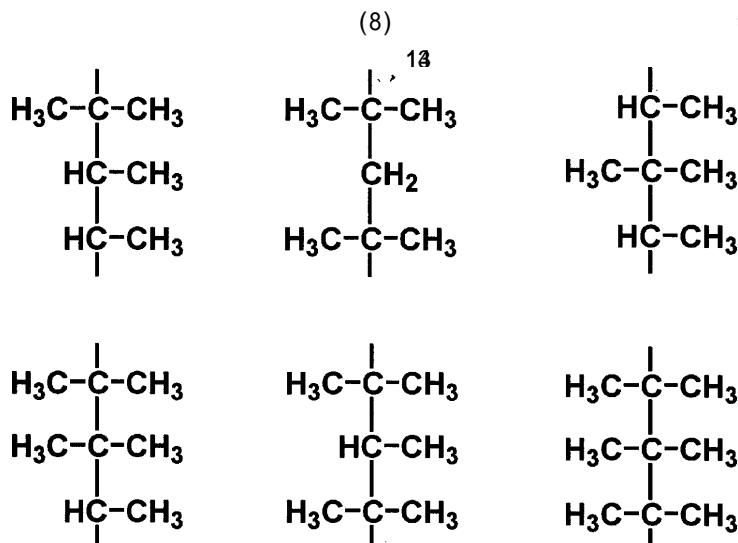


【0044】



【0045】

【化8】



【0046】次に、一般式[1]中のA_r¹について説明する。A_r¹は、炭素数4～30の置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。ここでいう置換基とは、Zにおける置換基と同義であり、また、2つ以上の置換基同士が互いに結合して環を形成していても構わない。

【0047】ここで2価の芳香族炭化水素基とは、2価の単環もしくは縮合環、環集合芳香族炭化水素基を意味し、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アンスリレン基、ビフェニレン基等の炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基があげられる。

【0048】また2価の芳香族複素環基とは、2価の単環もしくは縮合環、環集合芳香族複素環基を意味し、例えば、2,5-フリレン基、2,5-チエニレン基、2,4-ピリジレン基、2,6-キノリレン基等の炭素数4～30の2価の芳香族複素環基があげられる。

【0049】以上述べたA_r¹における2価の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基の内、好ましいものとしては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等の炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基があげられ 20

【0050】次に、一般式[1]中のR¹およびR²について説明する。R¹およびR²は、炭素数2～18の1価の直鎖脂肪族炭化水素基である。R¹およびR²が、炭素数2～18の1価の直鎖脂肪族炭化水素基であることによって、溶剤に対する溶解性が向上し、分子同士の会合が抑制されることで有機EL素子用いる際の濃度消光等の好ましくない現象が起こりにくくなることが本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の特徴としてあげられる。

【0051】ここで、炭素数2～18の1価の直鎖脂肪族炭化水素基としては、直鎖構造を有する炭素数2～18のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基があげられる。

【0052】直鎖構造を有する炭素数2～18のアルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、オクタデ

シル基といった炭素数2～18の未置換の直鎖アルキル基、および、2-シアノエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、2-アセチルエチル基、2-ベンゾイ ルエチル基といったアルキル基の末端が置換された炭素数2～18の置換直鎖アルキル基があげられる。

【0053】また、直鎖構造を有する炭素数2～18のアルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基といった炭素数2～18の未置換の直鎖アルケニル基、および、2-シアノエテニル基、2-メトキシエテニル基といったアルケニル基の末端が置換された炭素数2～18の置換直鎖アルケニル基があげられる。

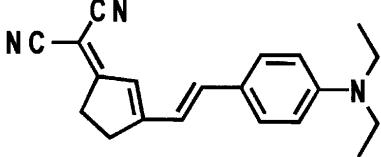
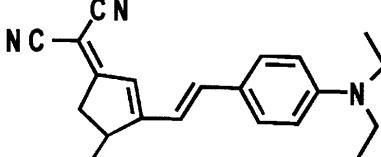
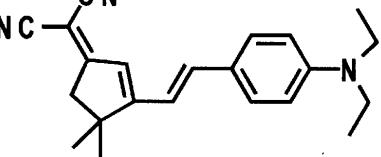
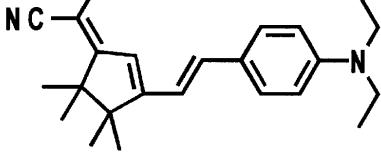
【0054】また、直鎖構造を有する炭素数2～18のアルキニル基としては、1-プロピニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、2-ヘプタデシニル基といった炭素数3～18の直鎖アルキニル基、および、4-シアノ-1-ブチニル基、4-フェノキシ-1-ブチニル基、4-ベンゾイル-1-ブチニル基といったアルキニル基の末端が置換された炭素数2～18の置換直鎖アルキニル基があげられる。

【0055】上に述べた、R¹およびR²において好ましい1価の直鎖脂肪族炭化水素基としては炭素数2～18の未置換の直鎖アルキル基、より好ましくは炭素数2～8の未置換の直鎖アルキル基があげられる。この理由として、炭素数が多くなると、素子作成時の蒸着性が悪くなる懸念や、融点の低下に伴う耐熱性の低下の懸念があげられるためである。

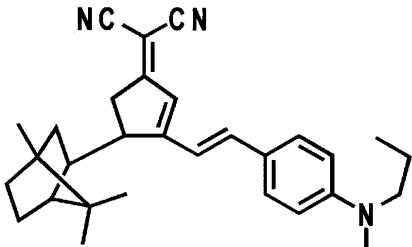
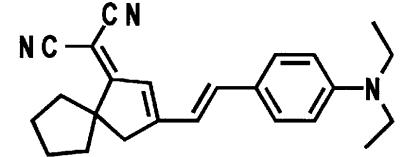
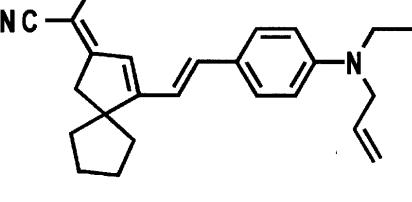
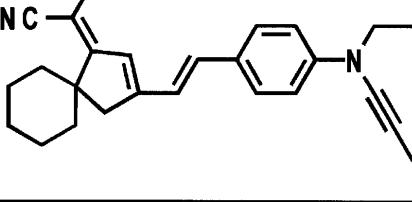
【0056】以下、表1に、本発明の有機EL素子用材料として用いることができる化合物の代表例を示すが、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない（ただし、表1中、Meはメチル基を、Phはフェニル基を表す）。表1

【0057】

【表1】

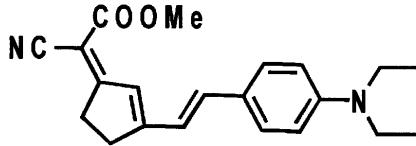
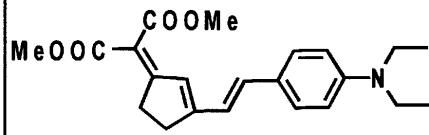
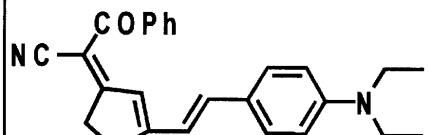
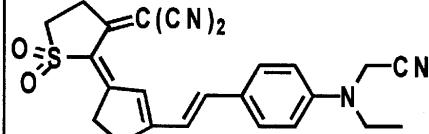
化合物	化 学・構 造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

【0058】

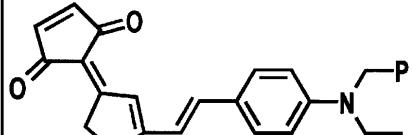
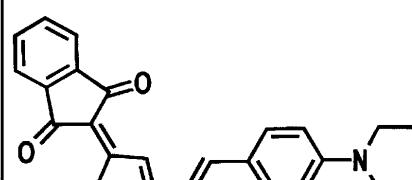
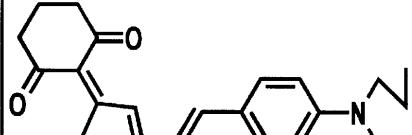
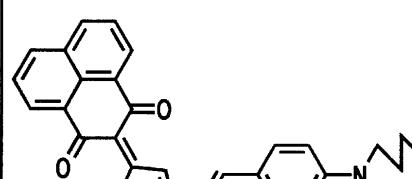
化合物	化 学・構 造
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	

【0059】

18

化合物	化 学 構 造
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	

【0060】

化合物	化 学 構 造
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	

【0061】

20

化合物	化 学 構 造
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

【0062】

化合物	化 学 構 造
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	

【0063】

22

化合物	化 学 構 造
(25)	
(26)	
(27)	
(28)	

【0064】

化合物	化 学 構 造
(29)	
(30)	
(31)	
(32)	

【0065】

24

化合物	化 学 構 造
(33)	
(34)	
(35)	
(36)	

【0066】

化合物	化 学 構 造
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	

【0067】

26

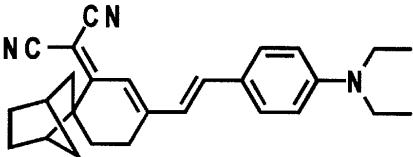
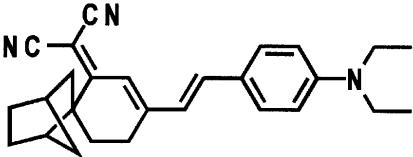
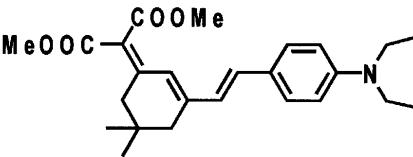
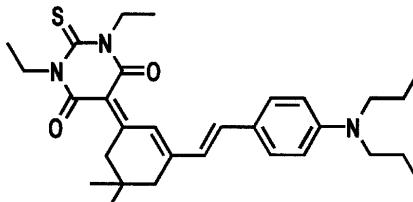
化合物	化 学 構 造
(41)	
(42)	
(43)	
(44)	

【0068】

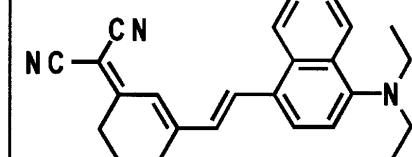
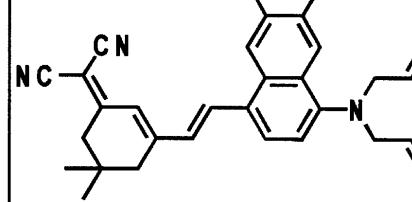
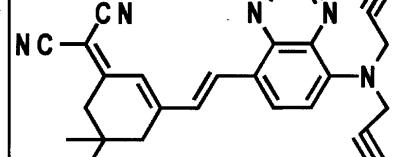
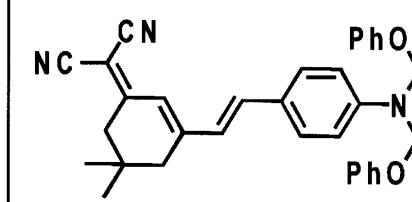
化合物	化 学 構 造
(45)	
(46)	
(47)	
(48)	

【0069】

28

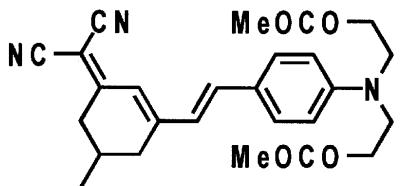
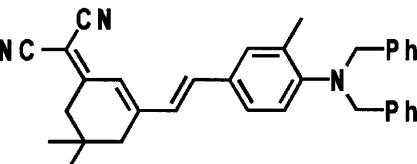
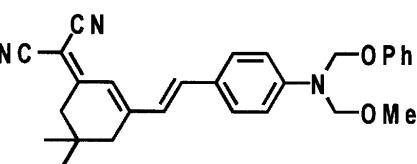
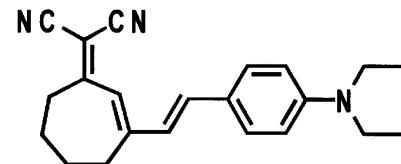
化合物	化 学 構 造
(49)	
(50)	
(51)	
(52)	

【0070】

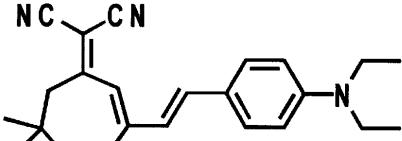
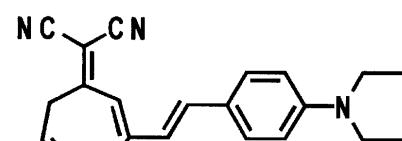
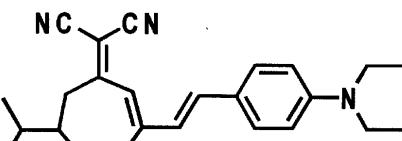
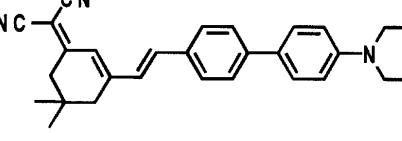
化合物	化 学 構 造
(53)	
(54)	
(55)	
(56)	

【0071】

30

化合物	化 学 構 造
(57)	
(58)	
(59)	
(60)	

【0072】

化合物	化 学 構 造
(61)	
(62)	
(63)	
(64)	

【0073】

化合物	化 学・構 造
(65)	
(66)	
(67)	
(68)	

【0074】ところで、有機EL素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機層を形成した素子であるが、ここで、一層型有機EL素子は、陽極と陰極との間に発光材料からなる発光層を有する。一方、多層型有機EL素子は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)等の多層構成で積層した有機EL素子である。本発明の有機EL素子用材料は、前記いずれの層にも使用できるが、これら一層型ないし多層型有機EL素子の発光材料として好適に使用することができる。特に、本有機EL素子用発光材料を用いて一層型有機EL素子を作成する場合、陽極から注入した正孔または陰極から注入した電子を発光材料まで効率よく輸送させるための正孔注入材料または電子注入材料を含むことができる。

【0075】ここで、正孔注入材料とは、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を示し、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、かつ薄膜形成性に優れた化合物を意味する。そのような正孔注入材料の例としては、フタロシア

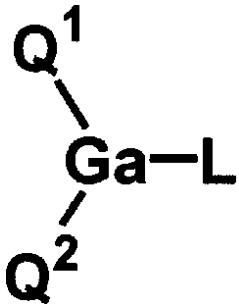
ニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシリヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、10 ポリシラン、導電性ポリマー等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。
【0076】上記正孔注入材料の中でも特に効果的な正孔注入材料としては、芳香族三級アミン誘導体またはフタロシアニン誘導体があげられる。芳香族三級アミン誘導体としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-(4-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-(メチルフェニル)-N,N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9,10-ジアミン、N,N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン、またはこれらの芳香族三級アミン骨格を有するオリゴマーまたはポリマーがあげられる。また、フタロシアニン(Pc)誘導体としては、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VO₂Pc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体があげられる。以上述べた正孔注入材料は、更に電子受容材料を添加して増感させることもできる。
【0077】一方、電子注入材料とは、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を示し、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、かつ薄膜形成性に優れた化合物を意味する。そのような電子注入材料の例としては、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、アセチルアセトン金属錯体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、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があげられる。また、セシウム等の金属をパソフェ

ナントロリンにドープした無機／有機複合材料（例えば、高分子学会予稿集、第50巻、4号、660頁、2001年発行）も電子注入材料の例としてあげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0078】上記電子注入材料の中でも特に効果的な電子注入材料としては、金属錯体化合物または含窒素五員環誘導体があげられる。ここで、金属錯体化合物の中でも、下記一般式〔3〕で示される化合物は好適に使用することができる。一般式〔3〕

【0079】

【化9】



【0080】〔式中、Q¹およびQ²は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体または置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体を表し、Lは、ハロゲン原子、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シクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、-OR（Rは水素原子、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シクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換の芳香族複素環基を表す。）、-O-Ga-Q³（Q⁴）（Q³およびQ⁴は、Q¹およびQ²と同じ意味を表す。）で表される配位子を表す。〕

ここで一般式〔3〕について説明する。一般式〔3〕で示される化合物のQ¹～Q⁴は、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体または置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体である。ここでいう置換基とは、一般式〔1〕中のZにおける置換基と同義である。

【0081】また、Lは、ハロゲン原子、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シクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基を表す。ここでいう置換基とは、一般式〔1〕中のZにおける置換基と同義である。また、置換もしくは未置換のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカニル基等をあげることができる。

【0082】したがって、一般式〔3〕で示される化合物の具体例としては、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、

ビス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）（2-ナフトラート）ガリウム錯体、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、ビス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）（4-シアノ-1-ナフトラート）ガリウム錯体、ビス（2、4-ジメチル-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、ビス（2、5-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナート）（2-ナフトラート）ガリウム錯体、ビス（2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート）（フェノラート）ガリウム錯体、ビス（2-メチル-5-シアノ-8-ヒドロキシキノリナート）（4-シアノ-1-ナフトラート）ガリウム錯体、ビス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）クロロガリウム錯体、ビス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）（o-クレゾラート）ガリウム錯体等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、これら一般式〔3〕で示される化合物は、特開平10-88, 121号公報記載の方法により合成することが可能である。

【0083】その他、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）亜鉛、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）銅、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）マンガン、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）ガリウム、ビス（10-ヒドロキシベンゾ[*h*]キノリナート）ベリリウム、ビス（10-ヒドロキシベンゾ[*h*]キノリナート）亜鉛、ニッケルアセチルアセトナートがあげられる。

【0084】また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい含窒素五員誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールまたはトリアゾール誘導体があげられ、具体的には、2,5-ビス（1-フェニル）-1,3,4-オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2,5-ビス（1-フェニル）-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス（1-フェニル）-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"

- ピフェニル) - 1 , 3 , 4 - トリアゾール、2 , 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1 , 3 , 4 - トリアゾール、1 , 4 - ビス[2 - (5 - フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等があげられる。以上述べた電子注入材料は、更に電子供与性材料を添加して増感させることもできる。

【0085】また、本発明の有機EL素子用材料は、発光層中にドーピングして使用することも可能である。この場合、本有機EL素子用材料は、以下に説明するホスト材料に対して0.001~50重量%の範囲で含有されることが好ましく、更には0.01~10重量%の範囲で含有されることがより好ましい。
10

【0086】本発明の有機EL素子用材料をドーピング材料として用いた時に共に使用できるホスト材料としては、キノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、ベンゾトリアゾール金属錯体、イミダゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体等の電子輸送性材料。または、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、ベンジジン型トリフェニルアミン誘導体、スチリルアミン型トリフェニルアミン誘導体、ジアミノアントラセン型トリフェニルアミン誘導体、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン誘導体、2 , 3 , 6 , 7 , 10 , 11 - ヘキサアルコキシトリフェニレン等の正孔輸送性材料、および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げられる。
20

【0087】また、本有機EL素子における発光層中には、本発明の有機EL素子用材料の他に、他の発光材料やドーピング材料を二種類以上組み合わせて使用することもできる。この場合は本発明の有機EL素子用材料はホスト材料として機能する場合もある。本発明の有機EL素子用材料と共に使用できる他の発光材料や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、3 , 4 , 9 , 10 - ペリレンテトラカルボン酸テトラアルキルエステル、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、ビスチリル、ピラジン、シクロヘキサジエン、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げられる。
30

【0088】本有機EL素子における発光層中には、本発明の有機EL素子用材料の他に、必要に応じて、他の発光材料やドーピング材料のみならず、先に述べた正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせて使用
50

することもできる。また、正孔注入層、発光層、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も良い。

【0089】さらに、本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料は、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、そのようなものとしては、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タンゲステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NEESA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性ポリマーがあげられる。

【0090】また、本発明の有機EL素子の陰極に使用される導電性材料は、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、そのようなものとしては、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、フッ化リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金があげられる。ここで、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あげられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、調製時の加熱温度、雰囲気、真密度により制御可能なもので、適切な比率からなる合金が調製可能である。これら陽極および陰極は、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。

【0091】本発明の有機EL素子を効率良く発光させるためには、素子を構成する材料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く、同時に基板も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作成することができる。特に、発光面の電極は、光透過率が10%以上であることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルファン、ポリプロピレン等の透明性ポリマーが推奨される。

【0092】また、本発明の有機EL素子の各層の形成方法としては、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法、もしくはスピンドルコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれかの方法を適用することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となり効率が悪くなる。逆に膜厚が薄すぎると、ピンホール等が発生し、電界を印加しても充分な発光輝度が得難くなる。したがって、通常の膜厚は、1 nmから1 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がより好ましい。

【0093】湿式成膜法の場合、各層は、それを構成す

る材料をトルエン、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または分散して薄膜を形成する。ここで用いられる溶媒は单一あるいは混合したもののいずれでも構わない。また、いずれの湿式成膜法においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切なポリマーや添加剤を使用しても良い。このようなポリマーとしては、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、ポリスルフォン、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ポリマー、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性ポリマー、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性ポリマー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、可塑剤等をあげることができる。本発明の材料を湿式で成膜する際には、各化合物の分子間の親和性が良いため、単独では凝集性が高く膜が不均一になりやすい化合物でも、凝集性の低い誘導体との混合材料にすることにより良好な膜を得ることができる。

【0094】また、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向上のために、さらに素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、ポリマー等により素子全体を被覆しても良い。

【0095】以上述べたように、本有機EL素子用材料を用いて作成した有機EL素子は、発光効率、発光輝度等の特性を向上させることができるのである。また、本有機EL素子は、熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能の発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができるのである。故に、本有機EL素子は、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、さらには、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考えられる。

【0096】

【実施例】以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。はじめに、実施例に先立って本発明の有機EL素子用材料の合成例を述べる。

合成例1 化合物(1)の合成方法

ジメチルホルムアミド100m1中に、3-メチルシクロペント-2-エノン9.6g(100mmol)、マロノジニトリル5.9g(90mmol)、ビペリジン1.5g、酢酸0.3g、無水酢酸0.2gを加え、室温にて1時間攪拌した。引き続き80にて1時間加熱攪拌した後、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド15.9g(90mmol)を加え、さらに80にて1時間加熱攪拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸3m1および水150m1を加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化

50

合物(1)20.5gを得た。マススペクトル、NMRスペクトル、元素分析により、化合物(1)の構造を確認した。

合成例2 化合物(10)の合成方法

ジメチルホルムアミド100m1中に、3-メチルシクロペント-2-エノン9.6g(100mmol)、マロン酸ジメチル11.9g(90mmol)、ビペリジン1.5g、酢酸0.3g、無水酢酸0.2gを加え、室温にて1時間攪拌した。引き続き80にて1時間加熱攪拌した後、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド15.9g(90mmol)を加え、さらに80にて1時間加熱攪拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸3m1および水150m1を加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(10)21.4gを得た。マススペクトル、NMRスペクトル、元素分析により、化合物(10)の構造を確認した。

合成例3 化合物(41)の合成方法

ジメチルホルムアミド100m1中に、3-メチルシクロヘキソ-2-エノン11.0g(100mmol)、マロノジニトリル5.9g(90mmol)、ビペリジン1.5g、酢酸0.3g、無水酢酸0.2gを加え、室温にて1時間攪拌した。引き続き80にて1時間加熱攪拌した後、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド15.9g(90mmol)を加え、さらに80にて1時間加熱攪拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸3m1および水150m1を加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(41)21.8gを得た。マススペクトル、NMRスペクトル、元素分析により、化合物(41)の構造を確認した。

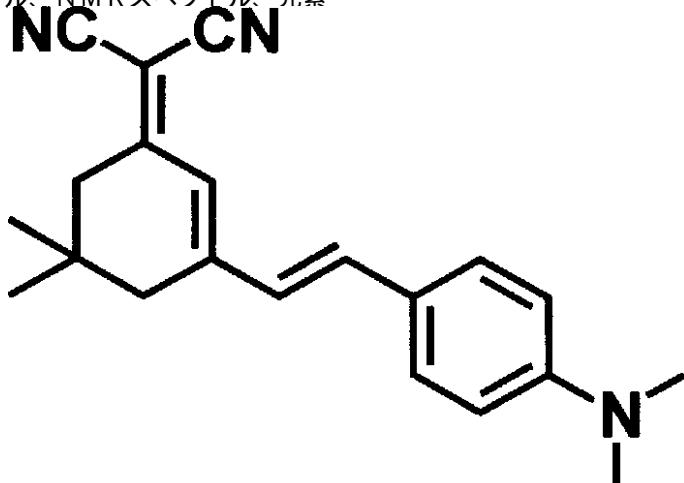
合成例4 化合物(45)の合成方法

ジメチルホルムアミド100m1中に、イソホロン13.8g(100mmol)、マロノジニトリル5.9g(90mmol)、ビペリジン1.5g、酢酸0.3g、無水酢酸0.2gを加え、室温にて1時間攪拌した。引き続き80にて1時間加熱攪拌した後、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド15.9g(90mmol)を加え、さらに80にて1時間加熱攪拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸3m1および水150m1を加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(45)22.4gを得た。マススペクトル、NMRスペクトル、元素分析により、化合物(45)の構造を確認した。CDC₁₃溶液中(テトラメチルシランを内部標準とする)で測定した化合物(45)の¹H-NMRスペクトルを図1に示す。

合成例5 化合物(46)の合成方法

ジメチルホルムアミド100m1中に、イソホロン13.8g(100mmol)、マロノジニトリル5.9g(90mmol)を加え、さらに80にて1時間加熱攪拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸3m1および水150m1を加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化

g (90 mmol)、ピペリジン1.5 g、酢酸0.3 g、無水酢酸0.2 gを加え、室温にて1時間攪拌した。引き続き80 °Cにて1時間加熱攪拌した後、4-ジプロピルアミノベンズアルデヒド18.5 g (90 mmol)を加え、さらに80 °Cにて1時間加熱攪拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸3 mlおよび水150 mlを加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(46)23.6 gを得た。マススペクトル、NMRスペクトル、元素*



【0099】(DCDDC)

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(1)、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、スピントーピング法により膜厚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10 Vでの発光輝度70 (cd/m²)、最大発光輝度820 (cd/m²)、発光効率0.39 (lm/W)の赤色発光が得られた。

【0100】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)とポリビニルカルバゾール(PVK)を1:1の重量比で1,2-ジクロロエタンに溶解させ、スピントーピング法により膜厚50 nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(45)をトルエンに溶解させ、スピントーピング法により膜厚60 nmの電子注入型発光層を作成し、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。電子注入型発光層は2×10⁻⁶ Torr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7 Vでの発光輝度0.6 (cd/m²)、最大発光輝度7200 (cd/m²)、最大発光効率1.8 (lm/W)の赤色発光が得られた。

*分析により、化合物(46)の構造を確認した。

【0097】以下に本発明の化合物を用いた実施例を示す。本例では、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。また、電極面積2 mm×2 mmの有機EL素子の特性を測定した。尚、比較のため、下記に示す公知の材料を用いた。

【0098】

【化10】

m²)、最大発光輝度40 (cd/m²)の赤色発光が得られた。

【0101】比較例1

電子注入型発光層として化合物(45)の代わりにDCDDCを用いる以外は、実施例2と同様の方法で有機EL素子の作成を試みたが、化合物(45)と同濃度のDCDDCのトルエン溶液を調製することができず、素子を作成することはできなかった。

【0102】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDとポリビニルカルバゾール(PVK)を1:1の重量比で1,2-ジクロロエタンに溶解させ、スピントーピング法により膜厚50 nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(45)とトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(A1q3)との1:100の重量比からなる混合物をトルエンに溶解させ、スピントーピング法により膜厚60 nmの電子注入型発光層を作成し、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。電子注入型発光層は2×10⁻⁶ Torr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7 Vでの発光輝度1.6 (cd/m²)、最大発光輝度7200 (cd/m²)、最大発光効率1.8 (lm/W)の赤色発光が得られた。

【0103】比較例2

化合物(45)の代わりにDCDDCを用いる以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を得た。この素子は直流電圧7 Vでの発光輝度1.0 (cd/m²)、最

大発光輝度5500 (cd/m²)、最大発光効率1.6 (1m/W)の赤色発光が得られたが、実施例3の結果よりも発光輝度、効率で劣っていることは明らかである。

【0104】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(2)を塩化メチレンに溶解させ、スピンドルティング法により膜厚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)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚40nm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。電子注入層は10⁻⁶Torr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8Vでの発光輝度3.5(cd/m²)、最大発光輝度7900(cd/m²)、発光効率1.8(1m/W)の赤色発光が得られた。

【0105】実施例5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(47)を塩化メチレンに溶解させ、スピンドルティング法により膜厚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10⁻⁶Torr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8Vでの発光輝度3.7(cd/m²)、最大発光輝度8200(cd/m²)、発光効率2.0(1m/W)の赤色発光が得られた。

【0106】実施例6

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPD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(11)を蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでAlq3を蒸着して膜厚30nm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200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torr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10Vで発光輝度3700(cd/m²)の赤色発光が得られた。

【0107】実施例7

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPD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(15)とAlq3を1:100(重量比)の組成比で共蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。さらにAlq3を蒸着して膜厚30nm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200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torr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12Vでの発光輝度が6900(cd/m²)、20Vでの発光輝度が26300(cd/m²)の赤色発光が得られた。

【0108】実施例8~30

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]ビフェニル(-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、表1の化合物とAlq3を1:100(重量比)の組成比で共蒸着し、膜厚30nmの発光層を得た。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10⁻⁶Torr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。本実施例の有機EL素子は、全て最大発光輝度25000(cd/m²)以上の高い輝度特性を示した。

表2

【0109】

【表2】

実施例	表1の化合物	発光輝度 (cd/m ²)	最大発光輝度 (cd/m ²)	最大発光効率 (lm/W)
8	(1)	10100	26700	1.6
9	(3)	10800	27600	1.7
10	(6)	10600	28900	1.8
11	(10)	10200	26400	1.8
12	(11)	10100	25500	1.7
13	(14)	8700	25300	1.6
14	(15)	8900	25400	1.7
15	(17)	10900	27600	1.8
16	(19)	10400	29600	1.8
17	(23)	10500	28400	1.9
18	(28)	11900	30100	2.0
19	(31)	10700	28700	1.7
20	(39)	10500	29900	1.5
21	(41)	11200	28600	1.5
22	(43)	11500	31000	1.8
23	(45)	11100	30900	1.9
24	(46)	11600	29800	2.0
25	(47)	10800	30900	1.9
26	(48)	11900	31200	1.8
27	(52)	10800	29400	1.7
28	(60)	8000	26900	1.5
29	(61)	8900	27800	1.5
30	(65)	10100	30600	2.0

表中、発光輝度は直流12V印加時の値を表す。

【0110】実施例31

洗浄したITO電極付きガラス板上に、-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(4)を真空蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いで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10⁻⁶Torr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10Vでの発光輝度5100(cd/m²)、最大発光輝度30900(cd/m²)、発光効率2.3(lm/W)の発光が得られた。

【0111】実施例32

発光層として、表1の化合物(1)と化合物(47)を1:1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8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12Vでの発光輝度10900(cd/m²)最大発光輝度31300(cd/m²)、発光効率2.2(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0112】実施例33

発光層として、表1の化合物(7)とビス(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1:50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8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12Vでの発光輝度12900(cd/m²)、最大発光輝度33400(cd/m²)、発光効率2.4(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0113】実施例34

発光層として、表1の化合物(49)とビス(2-メチル-5-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8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12Vでの発光輝度14500(cd/m²)、最大発光輝度34700(cd/m²)、発光効率2.7(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0114】実施例35

発光層として、表1の化合物(50)と-NPD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8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12Vでの発光輝度15700(cd/m²)最大発光輝度33900(cd/m²)、発光効率2.8(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0115】実施例36

発光層として、表1の化合物(53)と2,3,6,7,10,11-ヘキサメトキシリフェニレンを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8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12Vでの発光輝度11600(cd/m²)最大発光輝度32500(cd/m²)、発光効率2.7(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0116】実施例37

発光層として、表1の化合物(68)とN,N'-ジメチルキナクリドンを100:1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8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12Vでの発光輝度22900(cd/m²)最大発光輝度39800(cd/m²)、発光効率3.1(lm/W)の発光が得られた。

【0117】実施例38

発光層として、表1の化合物(43)と4,4'-ビフェニル(4,4'-ジフェニルビニル)ビフェニルを1:50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8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12Vでの発光輝度15600(c d / m²)、最大発光輝度29700(c d / m²)、発光効率2.0(1m / W)の発光が得られた。

【0118】実施例39

洗浄したITO電極付きガラス板上に、-NPD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(1)を真空蒸着して膜厚10nmの第一発光層を形成した後、表1の化合物(64)を真空蒸着して膜厚30nmの第二発光層を作成し、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10⁻⁶Torr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12Vでの発光輝度10300(c d / m²)、最大発光輝度30900(c d / m²)、発光効率2.101m / W)の発光が得られた。

【0119】実施例40

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60nmの第一正孔注入層を得た。次いで、-NPDを真空蒸着して、膜厚20nmの第二正孔注入層を得た。さらに、表1の化合物(48)を真空蒸着して、膜厚10nmの発光層を作成し、さらにA1q3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、LiFを0.2nm、次いでAlを150nm真空蒸着することで電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torr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12Vでの発光輝度11700(c d / m²)、最大発光輝度35700(c d / m²)、発光効率2.5(1m / W)の赤色発光が得られた。

【0120】実施例41

発光層として、表1の化合物(46)とA1q3を1:100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40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9Vでの発光輝度180(c d / m²)、発光効率2.6(c d / A)の赤色発光が得られた。

【0121】実施例42

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銅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41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9Vでの発光輝度200(c d / m²)、発光効率2.8(c d / A)の赤色発光が得られた。

*【0122】実施例43

電子注入層として、A1q3の代わりにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を用いる以外は、実施例41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9Vでの発光輝度310(c d / m²)、発光効率3.3(c d / A)の赤色発光が得られた。

【0123】実施例44

DCCDCをキシレンに溶解させ飽和溶液を調製し、その際の濃度を測定した。この濃度に対して2倍濃度となる量の表1の化合物(45)～(47)を採取し、キシレンに溶かしたところ、いずれの化合物も完全に溶解し、均一な溶液が得られた。

【0124】比較例3

実施例44と同じ操作をDCCDCに対しても行ったところ、DCCDCは完全にキシレンに溶解せず、均一な溶液は得られなかった。このことから、DCCDCは、本発明の化合物(45)～(47)よりもトルエンに対する溶解度に乏しいことは明らかである。

【0125】実施例45

DCCDCをトルエンに溶解させ飽和溶液を調製し、その際の濃度を測定した。この濃度に対して2倍濃度となる量の表1の化合物(1)～(68)をそれぞれ採取し、トルエンに溶かしたところ、いずれの化合物も完全に溶解し、均一な溶液が得られた。

【0126】比較例4

実施例45と同じ操作をDCCDCに対しても行ったところ、DCCDCは完全にトルエンに溶解せず、均一な溶液は得られなかった。このことから、DCCDCは、本発明の化合物よりもトルエンに対する溶解度に乏しいことは明らかである。

【0127】以上述べた実施例から明らかなように、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。

【0128】

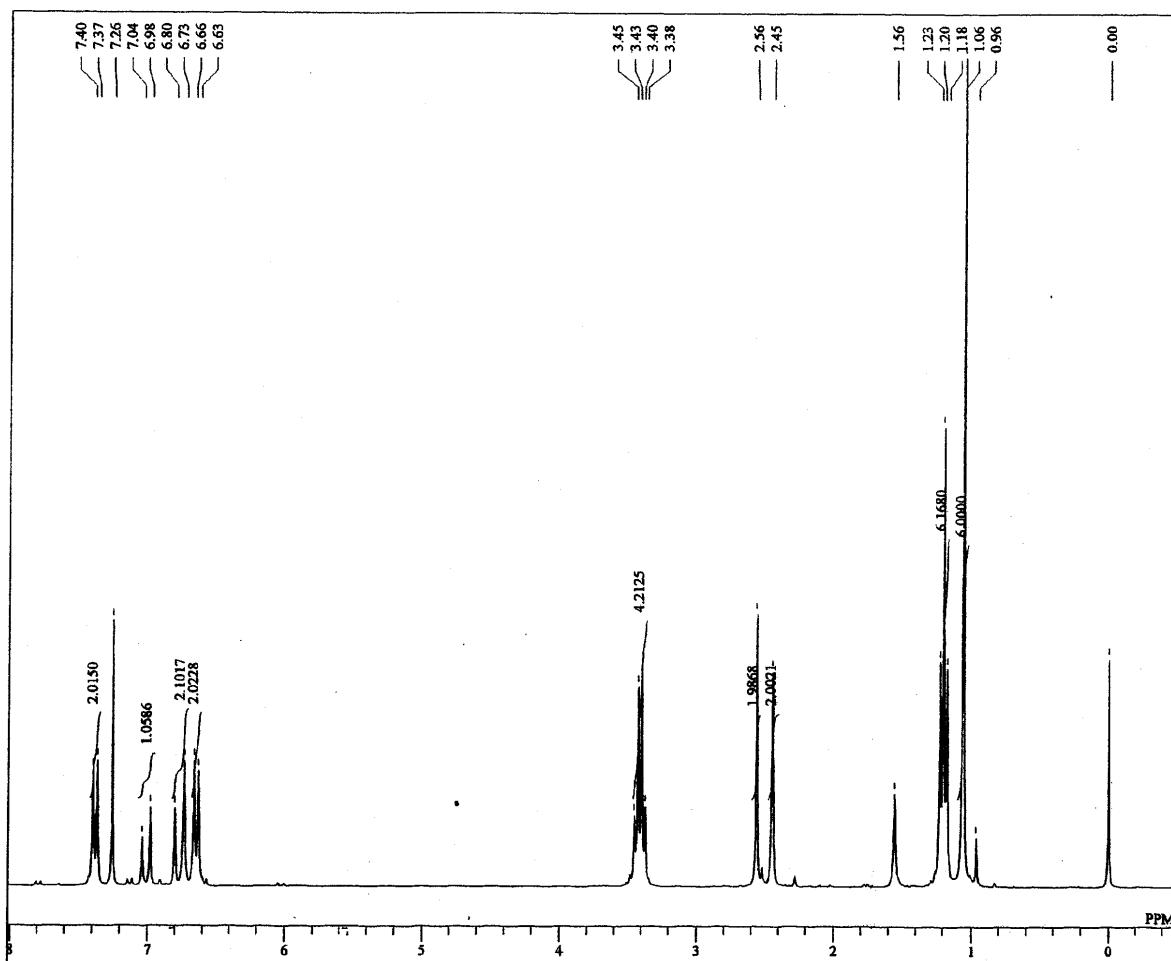
【発明の効果】本発明の有機EL素子用材料に用いて作成した有機EL素子は、赤色に発光し、従来に比べて高い発光効率で高輝度であり、長い発光寿命を持つため、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として好適に使用することができ、故に、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の化合物(45)の¹H-NMRスペクトル(CDCl₃溶液中、テトラメチルシランを内部標準とする)を示す説明図である。

【0000】

【図1】



专利名称(译)	用于有机电致发光元件的材料和使用该材料的有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2002363549A	公开(公告)日	2002-12-18
申请号	JP2001173614	申请日	2001-06-08
[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	鳥羽泰正 菅野真樹		
发明人	鳥羽 泰正 菅野 真樹		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14		
F1分类号	C09K11/06.625 C09K11/06.630 H05B33/14.B		
F-Term分类号	3K007/AB00 3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/CA01 3K007/CA05 3K007/CB01 3K007/DA00 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD74		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有良好发光颜色，高发光亮度和发光效率，并且具有更长寿命的有机EL元件，以及能够满足它的有机EL元件的材料。一种有机电致发光元件用材料，其特征在于，是下述通式[1]所示的化合物。通式[1] 嵌入图片 其中X和Y各自为吸电子基团，Z为取代或未取代的具有2-20个碳原子的二价脂族烃基，用于形成5-至7-元环，Ar 1 是取代或未取代的二价芳族烃基或具有4至30个碳原子的芳族杂环基，R 1 且R 2 是具有2-18个碳原子的单价直链脂族烃基。 X和Y可以彼此键合形成环。]

