

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4838969号
(P4838969)

(45) 発行日 平成23年12月14日 (2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日 (2011.10.7)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 2 5

H O 1 L 51/50 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 9 0

C O 7 C 211/54 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

C O 7 C 211/58 (2006.01)

H O 5 B 33/22 A

C O 7 C 211/60 (2006.01)

H O 5 B 33/22 B

請求項の数 4 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-525084 (P2002-525084)
 (86) (22) 出願日 平成13年8月27日 (2001.8.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2001/007295
 (87) 国際公開番号 W02002/020459
 (87) 国際公開日 平成14年3月14日 (2002.3.14)
 審査請求日 平成20年4月8日 (2008.4.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-265544 (P2000-265544)
 (32) 優先日 平成12年9月1日 (2000.9.1)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 舟橋 正和
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 (72) 発明者 新井 宏昌
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 (72) 発明者 細川 地潮
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

審査官 福島 芳隆

最終頁に続く

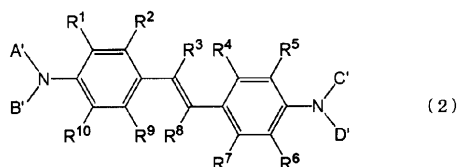
(54) 【発明の名称】 新規スチリル化合物及び有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機化合物膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光層が下記一般式(2)で表されるスチリル化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1】



10

(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、未置換の炭素原子数1～30のアルキル基、未置換の炭素原子数1～30のアルコキシ基、未置換の炭素原子数6～20のアリール基、未置換の炭素原子数6～18のアリールオキシ基、未置換の炭素原子数6～30の縮合多環基、アミノ基、炭素原子数2～30のアルキルアミノ基、炭素原子数6～30のアリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を表す。 $R^1 \sim R^{10}$ は、隣接する基が互いに結合して、飽和もしくは不飽和の炭素環を形成することはない。

B' 及び D' は、それぞれ独立に、メチル基置換もしくはメトキシ基置換又は未置換の

20

、フェニル、ナフチル、アントリル、アセナフテニル、フェナントリル、インデニル及びフルオランテニルから選択されるアリール基であり、かつA'及びC'は、メチル基置換もしくはメトキシ基置換又は未置換のナフチル基またはフェナントリル基である。)

【請求項2】

前記B'及びD'が、それぞれ独立して、メチル基置換もしくはメトキシ基置換又は未置換の、フェニル、ナフチル、アントリル及びフェナントリルから選択されるアリール基である、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】

前記B'及びD'が、それぞれ独立して、フェニル、ナフチル、アントリル及びフェナントリルから選択される未置換のアリール基であり、A'及びC'がいずれもメトキシ置換又は未置換のナフチル基である、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】

前記発光層と電極との間に無機化合物層を設けた請求項1～3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は新規スチリル化合物及び有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、耐熱性が高く、高発光効率、長寿命で、青色純度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規スチリル化合物に関するものである。

背景技術

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、盛んに開発が行われている。その中の一分野として、高発光効率で長寿命に青色発光素子に用いる材料の開発が行われている。

例えば、EP0610514号公報には、スチルベン化合物及びこれを用いた素子が開示されている。しかしながら、ここに開示された素子は、高発光効率の青色発光はするものの、色純度が低く、寿命も短かく実用的ではなかった。

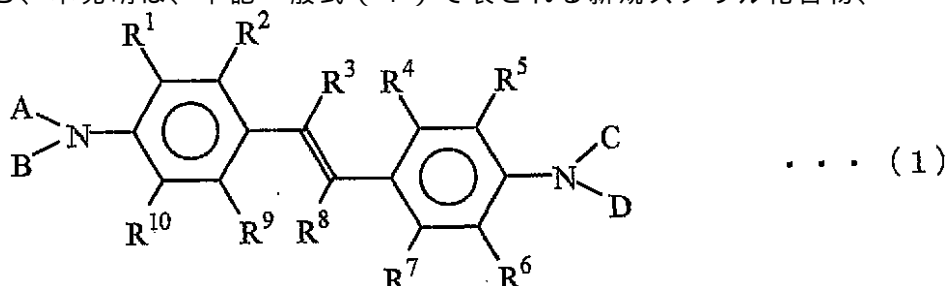
カラーディスプレイの青色用画素として実用上使用するには、具体的には、色度座標が(0.16, 0.19)程度であり、色度y座標が0.18より小さく、半減寿命が1万時間以上であることが必要であった。

発明の開示

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、耐熱性が高く、高発光効率、長寿命で、青色純度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規スチリル化合物を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子)を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する新規スチリル化合物を有機化合物膜に添加すると有機エレクトロルミネッセンス素子の耐熱性、寿命が向上し、さらに正孔輸送性及び電子輸送性が向上して高発光効率となり、青色純度が高くなることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される新規スチリル化合物、

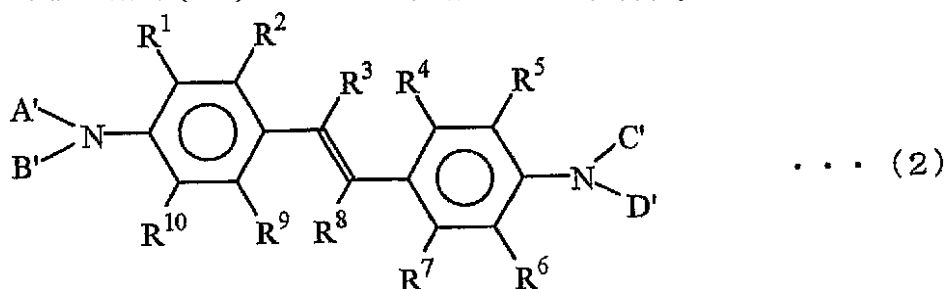


(式中、R¹～R¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数

1 ~ 30 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 18 のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 30 の縮合多環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 5 ~ 30 の複素環基、アミノ基、炭素原子数 2 ~ 30 のアルキルアミノ基、炭素原子数 6 ~ 30 のアリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を表し、隣接する基が互いに結合して、飽和もしくは不飽和の炭素環を形成していてもよい。

A、B、C 及び D は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 40 のアリール基であり、かつ A、B、C 又は D の中の少なくとも 2 つは、 $-Ar^1 - Ar^2$ であり、 Ar^1 は置換もしくは未置換のフェニレン基又はナフタレン基、 Ar^2 は置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 34 のアリール基である。ただし、A 及び C がビフェニル基、かつ B 及び D がフェニル基の場合を除く。)

並びに、下記一般式 (2) で表される新規スチリル化合物。



(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、前記と同一。

A' 、 B' 、 C' 及び D' は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 40 のアリール基であり、かつ A' 及び C' は、置換もしくは未置換の 2 ~ 5 環の縮合炭化水素基である。)

を提供するものである。

また、本発明は、一对の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機化合物膜を有する有機 EL 素子であって、該有機化合物膜の少なくとも一層が前記新規スチリル化合物を含有する有機 EL 素子をも提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の新規スチリル化合物は、上記一般式 (1) 又は (2) で表される。

一般式 (1) 及び (2) において、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 18 のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 30 の縮合多環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 5 ~ 30 の複素環基、アミノ基、炭素原子数 2 ~ 30 のアルキルアミノ基、炭素原子数 6 ~ 30 のアリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を表し、隣接する基が互いに結合して、飽和もしくは不飽和の炭素環を形成していてもよい。

また、一般式 (1) において、A、B、C 及び D は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 40 のアリール基であり、かつ A、B、C 又は D の中の少なくとも 2 つは、 $-Ar^1 - Ar^2$ であり、 Ar^1 は置換もしくは未置換のフェニレン基又はナフタレン基、 Ar^2 は置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 34 のアリール基である。ただし、A 及び C がビフェニル基、かつ B 及び D がフェニル基の場合を除く。

また、一般式 (2) において、 A' 、 B' 、 C' 及び D' は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6 ~ 40 のアリール基であり、かつ A' 及び C' は、置換もしくは未置換の 2 ~ 5 環の縮合炭化水素基である。

本発明の有機ＥＬ素子は、一対の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機化合物膜を有する有機ＥＬ素子であって、該有機化合物膜の少なくとも一層が前記新規スチリル化合物を含有する。

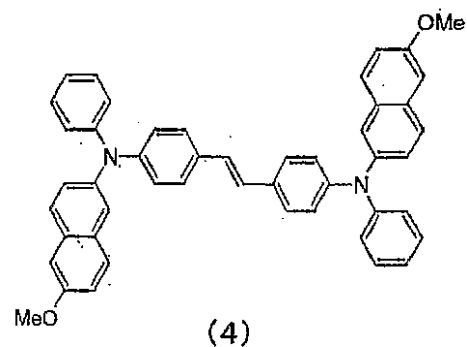
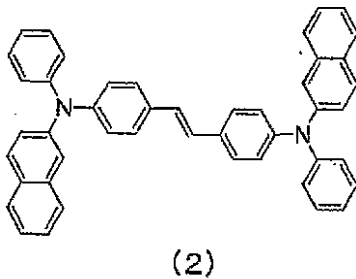
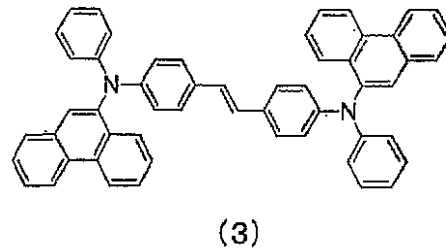
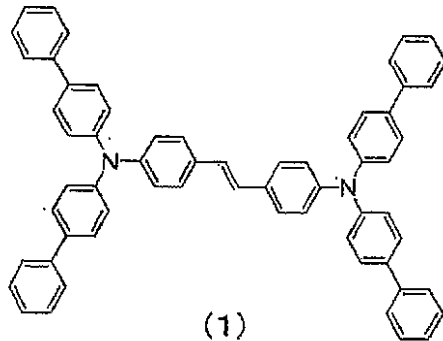
前記発光層が、前記新規スチリル化合物を含有することが好ましい。また、電子注入層又は正孔注入層が前記新規スチリル化合物を含有することも好ましい。

前記発光層と電極との間に無機化合物層を設けても良い。

前記新規スチリル化合物を、有機化合物膜の少なくとも一層に含有させると有機ＥＬ素子の耐熱性、発光効率、寿命及び青色純度が向上するのは、スチリル化合物の蛍光性が高く、蛍光スペクトルが短波長にピークを有するからである。さらに、前記新規スチリル化合物が８環以上、場合によっては１０環以上の炭化水素環を有し分子量が大きいため、該新規スチリル化合物を含有した膜が熱変化を受けにくくなるからである。

本発明の新規スチリル化合物において、アリール基としては、例えばフェニレン、ナフチル、アントリル、アセナフテニル、フルオレニル、フェアントリル、インデニル、ピレニル、フルオランテニルなどの基が挙げられる。

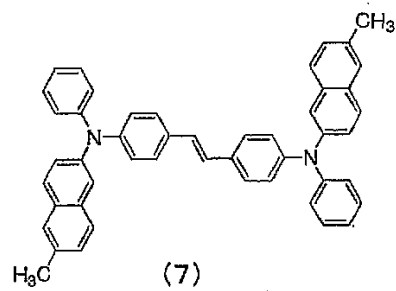
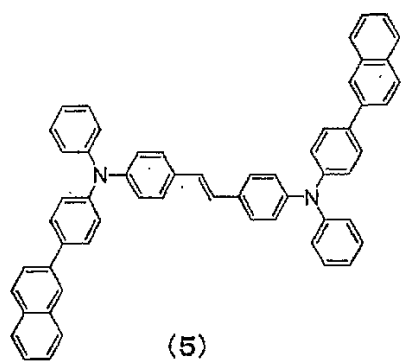
以下に、本発明の新規スチリル化合物の代表例（１）～（２２）を例示するが、本発明はこれらの代表例に限定されるものではない。



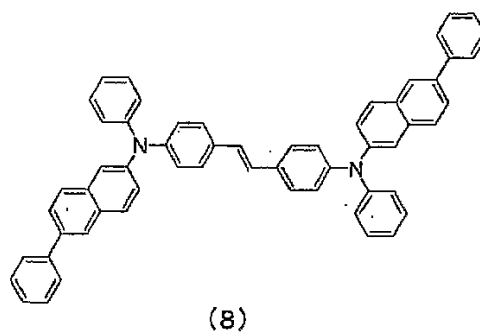
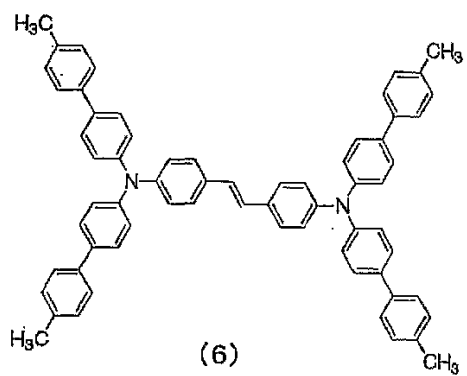
10

20

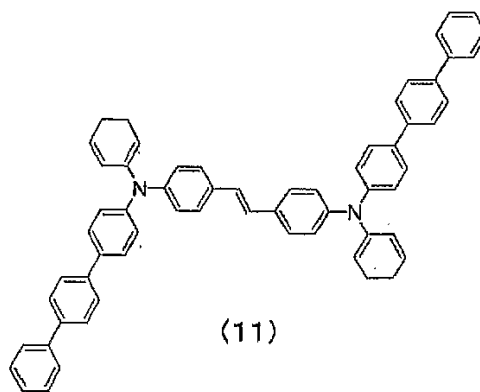
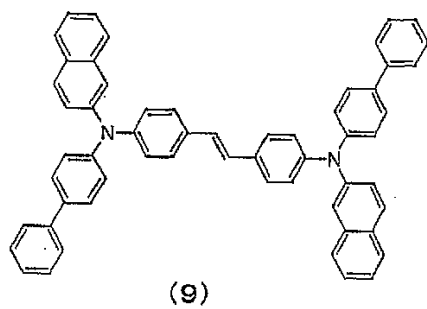
30



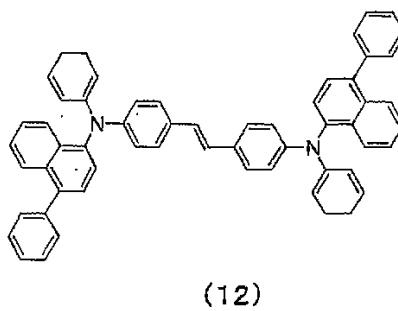
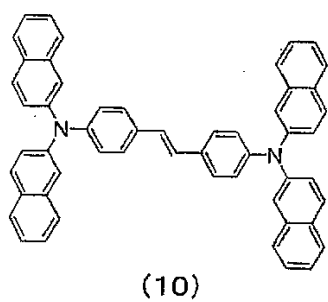
10

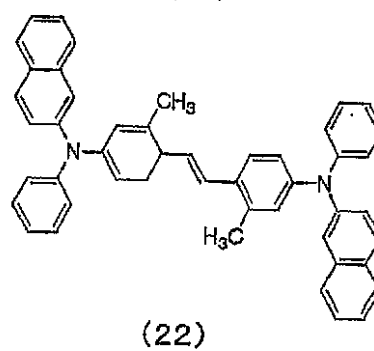
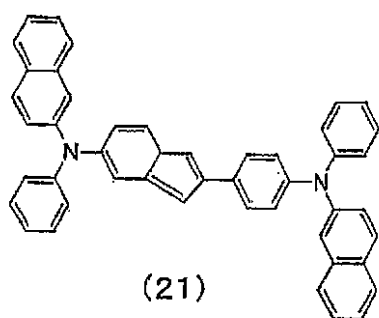
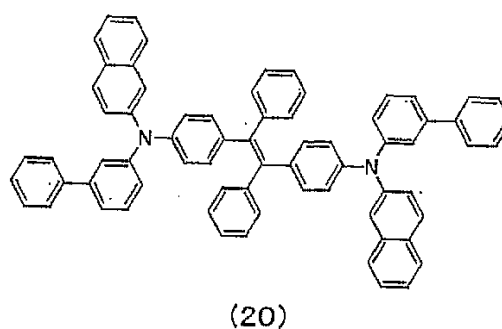
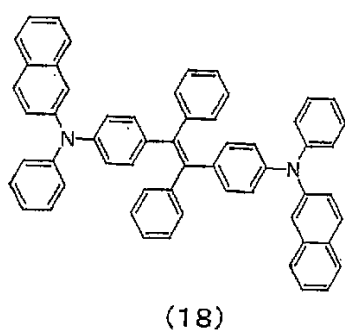
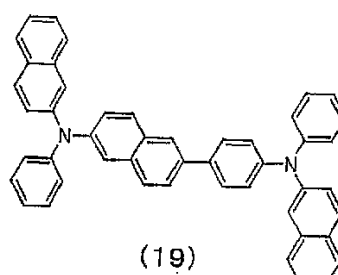
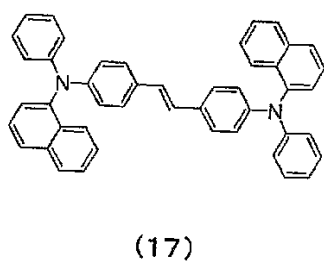
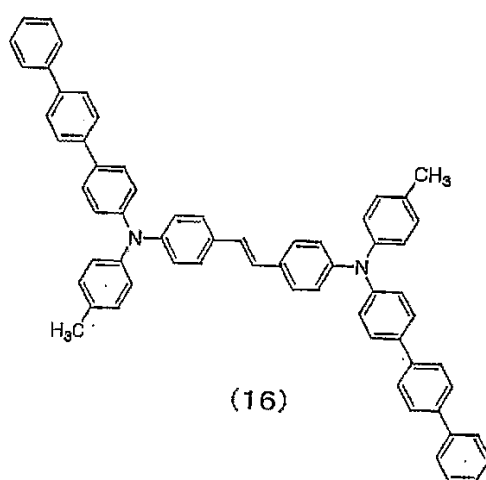
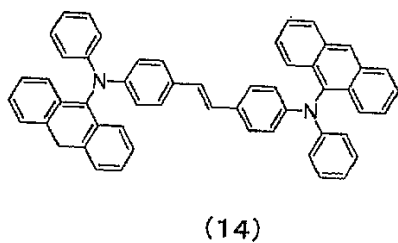
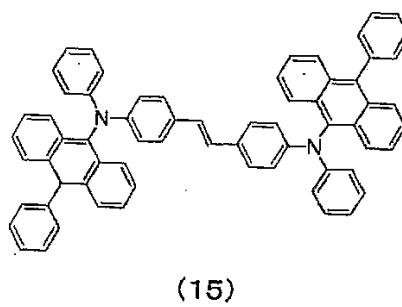
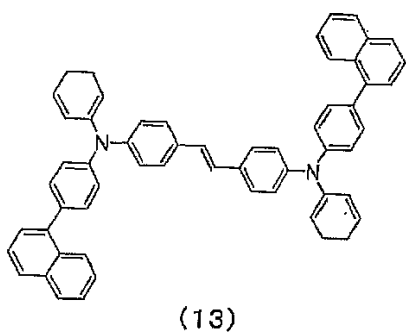


20



30





10

20

30

40

50

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に単層もしくは多層の有機化合物膜を形成した素子である。単層型の場合、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、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機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)の多層構成で積層したものがある。

発光層には、必要に応じて、本発明の新規スチリル化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。この新規スチリル化合物の好ましい使用法としては、ドーピング材料として用い、発光層、電子注入層、正孔輸送層又は正孔注入層のいずれかの層に、濃度0.1~20重量%で添加する。さらに好ましくは、濃度1~10重量%である。

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。必要があれば、発光材料、他のドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することができる。また、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や白色の発光を得ることもできる。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。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機化合物膜もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

前記新規スチリル化合物と共に有機化合物膜に使用できる発光材料またはホスト材料としては、縮合多環芳香族があり、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、ペンタセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、ルブレン及びそれらの誘導体がある。さらに、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、ビススチリル、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、ベンゾキノリン金属錯体、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、スチルベン及び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。

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、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、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、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が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体の具体例は、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

10

20

30

40

50

, 1' - 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 - プチルフェニル) - 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 - シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。

フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、 H_2Pc 、 $CuPc$ 、 $CoPc$ 、 $NiPc$ 、 $ZnPc$ 、 $PdPc$ 、 $FePc$ 、 $MnPc$ 、 $ClAlPc$ 、 $ClGaPc$ 、 $ClInPc$ 、 $ClSnPc$ 、 Cl_2SiPc 、 $(HO)AlPc$ 、 $(HO)GaPc$ 、 $VO P c$ 、 $TiOPc$ 、 $MoOPc$ 、 $GaPc - O - GaPc$ 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であるが、これらに限定されるものではない。

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、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への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、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sid、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、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り電荷注入性を向上させることもできる。

本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。

金属錯体化合物の具体例は、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、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)クロロガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)(o - クレゾラート)ガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)(1 - ナフトラート)アルミニウム、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)(2 - ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、含窒素五員環誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。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POPOP、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 - プチルフェニル) - 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 - プチルベンゼン]、2 - (4' - tert - プチルフェニル) - 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 - プチルフェニル) - 5 - (4'' - ビフェニル) - 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)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明においては、発光層と電極との間に無機化合物層を電荷注入性向上のために設けてもよい。このような無機化合物層としては、アルカリ金属化合物(フッ化物、酸化物など)、アルカリ土類金属化合物などがあり、具体的にはLiF、 Li_2O 、BaO、SrO、 BaF_2 、 SrF_2 などが挙げられる。

有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 e V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、NE SA基板に使用される酸化スズ、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樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 e V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、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。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、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。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。

10

有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、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所定の透光性が確保されるように設定する。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。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムが挙げられる。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

20

本発明の有機EL素子は、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

30

有機EL素子の各層の形成は、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やスピンコーティング、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の方法を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、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になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常膜厚は5 nmから10 μ mの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、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させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、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およびそれらの共重合体、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られる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

40

本発明の有機EL素子は、例えば壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

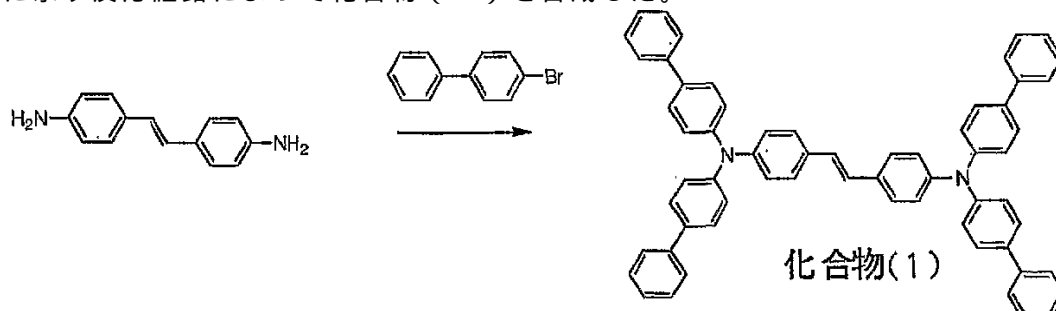
以下、本発明を合成例及び実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は、これら

50

の合成例及び実施例に限定されるものではない。

合成例 1 (化合物 (1))

以下に示す反応経路によって化合物 (1) を合成した。



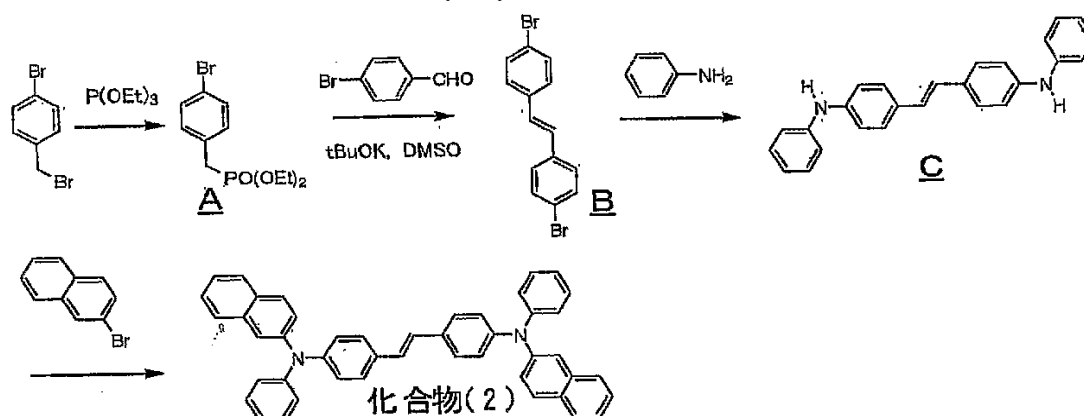
10

アルゴン気流下、冷却管付き 200 ミリリットル三口フラスコ中に、4,4'-ジアミノ
スチルベン 2 塩化水素 2.8 g (10 mmol)、4-ブロモビフェニル 10.3 g (4
4 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム 0.14 g (1.5 mmol %)
、トリ-t-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mmol %)、t-ブトキシナトリウム 4.2 g (44 mmol %)
、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100 にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4.9 g を得た。このものは、NMR、IR 及び FD-MS (フィールドディソープションマスペクトル) の測定により、化合物 (1) と同定された (収率 60%)。化合物 (1) の NMR チャートを図 1 に示す。

20

合成例 2 (化合物 (2))

以下に示す反応経路によって化合物 (2) を合成した。



30

中間体 A の合成

4-ブロモベンジルブロミド 150 g (0.6 mol)、亜リン酸エチル 299 g (1.8 mol) を加え、還流下 18 時間撹拌した。反応終了後、反応液について減圧下溶媒を留去した。留去残さは、減圧蒸留 (bp 75 / 2 torr) にて亜リン酸エチルを留去し、留去残さ 185 g (収率 100%) を目的物として得た。

中間体 B の合成

中間体 A 185 g (0.6 mol)、4-ブロモベンズアルデヒド 134 g (0.72 mol)、DMSO 1850 ミリリットルの溶液中、t-ブトキシカリウム 81 g (0.72 mol) を 30 分間を要して少しずつ添加し、室温のまま 18 時間撹拌した。反応液に水 3 リットルを加え分散、濾過の後、結晶に再度水 3 リットルを加え分散、濾過を行ない、水、ヘキサンにて順次洗浄した。この粗結晶は、酢酸エチルにて再結晶により精製し、目的とする中間体 B 151 g (収率 74%) を得た。

40

中間体 C の合成

中間体 B 130 g (0.38 mol)、アニリン 143 g (1.54 mol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム 5.3 g (1.5 mmol %)、トリ-t-ブチルホスフィン 2.3 g (3 mmol %)、t-ブトキシナトリウム 92.4 g (0.96 mmol %)、乾燥トルエン 2 リットルを加えた後、100 にて一晩加熱撹拌した。反応終了

50

後、析出した結晶を濾取し、メタノールにて洗浄した。この粗結晶はシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、目的とする中間体 C 5 0 g (収率 3 6 %) を得た。

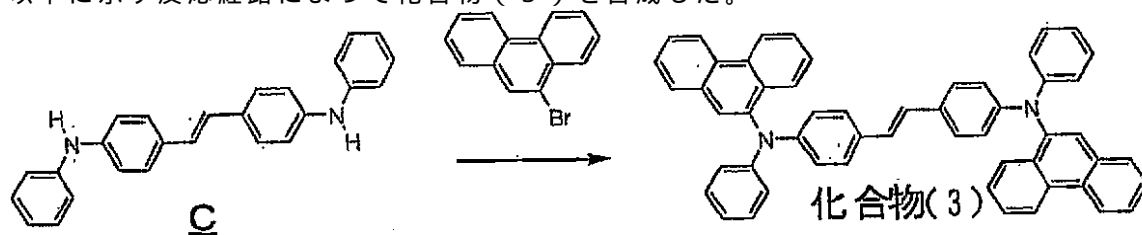
化合物 (2) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 2 0 0 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 C 3 . 6 g (1 0 m m o l)、2 - ブロモナフタレン 4 . 6 g (2 2 m m o l)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 0 . 1 4 g (1 . 5 m o l %)、トリ - t - ブチルホスフィン 0 . 0 6 g (3 m o l %)、t - ブトキシナトリウム 4 . 2 g (4 4 m m o l)、乾燥トルエン 1 0 0 ミリリットルを加えた後、1 0 0 にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 1 0 0 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 5 . 2 g を得た。このものは、NMR、IR 及び F D - M S の測定により、化合物 (2) と同定された (収率 8 5 %)。化合物 (2) の NMR チャートを図 2 に示す。

10

合成例 3 (化合物 (3))

以下に示す反応経路によって化合物 (3) を合成した。

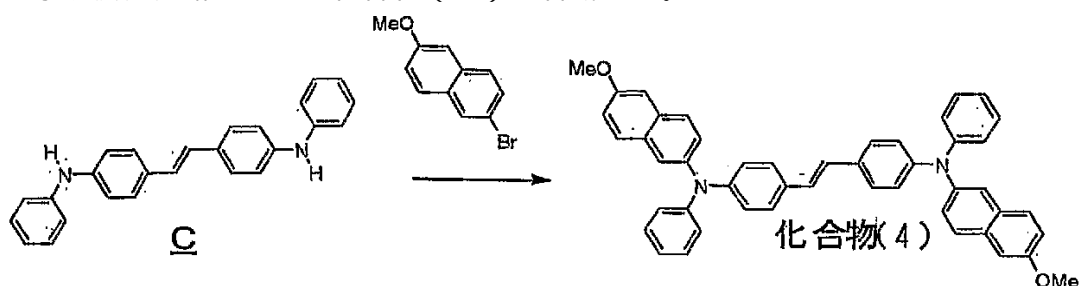


アルゴン気流下、冷却管付き 2 0 0 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 C 3 . 6 g (1 0 m m o l)、9 - ブロモフェナントレン 5 . 6 g (2 2 m m o l)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 0 . 1 4 g (1 . 5 m o l %)、トリ - t - ブチルホスフィン 0 . 0 6 g (3 m o l %)、t - ブトキシナトリウム 4 . 2 g (4 4 m m o l)、乾燥トルエン 1 0 0 ミリリットルを加えた後、1 0 0 にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 1 0 0 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 5 . 7 g を得た。このものは、NMR、IR 及び F D - M S の測定により、化合物 (3) と同定された (収率 8 0 %)。化合物 (3) の NMR チャートを図 3 に示す。

20

合成例 4 (化合物 (4))

以下に示す反応経路によって化合物 (4) を合成した。



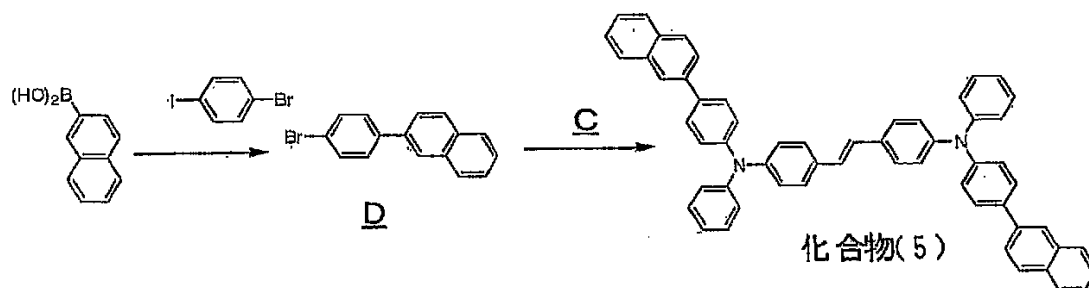
30

アルゴン気流下、冷却管付き 2 0 0 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 C 3 . 6 g (1 0 m m o l)、2 - ブロモ - 6 - メトキシナフタレン 5 . 2 g (2 2 m m o l)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 0 . 1 4 g (1 . 5 m o l %)、トリ - t - ブチルホスフィン 0 . 0 6 g (3 m o l %)、t - ブトキシナトリウム 4 . 2 g (4 4 m m o l)、乾燥トルエン 1 0 0 ミリリットルを加えた後、1 0 0 にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 1 0 0 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 5 . 4 g を得た。このものは、NMR、IR 及び P D - M S の測定により、化合物 (4) と同定された (収率 8 0 %)。化合物 (4) の NMR チャートを図 4 に示す。

40

合成例 5 (化合物 (5))

以下に示す反応経路によって化合物 (5) を合成した。



中間体 D の合成

冷却管付き 200 ミリリットル三口フラスコ中に、p - ブロモヨードベンゼン 12.5 g (44 mmol)、2 - ナフチルボロン酸 12.7 (40 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.7 g (1.5 mol %)、炭酸ナトリウム 0.06 g (0.12 mol)、トルエン 80 ミリリットル、水 60 ミリリットルを加えた後、一晚加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄した。この粗結晶を、酢酸エチルにて再結晶により精製し、目的とする中間体 D 9.0 (収率 72 %)を得た。

化合物 (5) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 200 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 C 3.6 g (10 mmol)、中間体 D 6.2 g (22 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム 0.14 g (1.5 mol %)、トリ - t - ブチルホスフィン 0.06 g (3 mol %)、t - ブトキシナトリウム 4.2 g (44 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100 にて一晚加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 6.5 g を得た。このものは、NMR、IR 及び FD - MS の測定により、化合物 (5) と同定された (収率 85 %)。化合物 (5) の NMR チャートを図 5 に示す。

実施例 1

25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚の ITO 透明電極付きガラス基板 (ジオマティック社製) をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行なった後、UV オゾン洗浄を 30 分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚 60 nm の N, N' - ビス (N, N' - ジフェニル - 4 - アミノフェニル) - N, N' - ジフェニル - 4, 4' - ジアミノ - 1, 1' - ビフェニル膜 (以下、TPD232 膜) を成膜した。この TPD232 膜は、第一の正孔注入層 (正孔輸送層) として機能する。次に、TPD232 膜上に膜厚 20 nm の 4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル膜 (以下、NPD 膜) を成膜した。この NPD 膜は第二の正孔注入層 (正孔輸送層) として機能する。さらに、NPD 膜上に膜厚 40 nm に 4', 4'' - ビス (2, 2 - ジフェニルビニル) - 9, 10 - ビフェニル (以下、DPVB1) と上記化合物 (1) を、化合物 (1) の組成比が 2.5 重量% となるように制御して二元蒸着し成膜した。この DPVB1 : 化合物 (1) 膜は発光層として機能する。この膜上に膜厚 20 nm のトリス (8 - キノリノール) アルミニウム膜 (以下、Alq 膜) を成膜した。この Alq 膜は、電子注入層として機能する。この後 Li (Li 源 : サエスゲッター社製) と Alq を二元蒸着させ、電子注入層 (陰極) として Alq : Li 膜を形成した。この Alq : Li 膜上に金属 Al を蒸着させ金属陰極を形成し有機 EL 素子を作製した。

この素子は直流電圧 6 V で発光輝度 275 cd/m²、発光効率 4.5 cd/A、色度 (0.15, 0.16) と純度の高い青色発光が得られた。また、初期輝度を 100 cd/m² として定電流駆動して寿命試験を行ったところ、半減寿命 12000 時間と極めて長かった。

実施例 2

25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚の ITO 透明電極付きガラス基板 (ジオマティック社

10

20

30

40

50

製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのTPD232膜を成膜した。このTPD232膜は、第一の正孔注入層(正孔輸送層)として機能する。次に、TPD232膜上に膜厚20nmのNPD膜を成膜した。このNPD膜は第二の正孔注入層(正孔輸送層)として機能する。さらに、NPD膜上に膜厚40nmに4',4''-ビス(2,2-ジフェニルビニル)-9,10-ビフェニルアントラセン(以下、DPVDPAN)と上記化合物(2)を、化合物(2)の組成比が2.5重量%となるように制御して二元蒸着し成膜した。このDPVDPAN:NPD膜は発光層として機能する。この膜上に膜厚20nmのAlq膜を成膜した。このAlq膜は、電子注入層として機能する。その後Li(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を作製した。

10

この素子は直流電圧6Vで発光輝度343cd/m²、発光効率4.1cd/A、色度(0.15, 0.16)と純度の高い青色発光が得られた。また、この素子のスペクトルは、約450nmがピークであり青色発光素子として有用である。さらに、初期輝度を100cd/m²として定電流駆動して寿命試験を行ったところ、半減寿命9800時間と極めて長かった。

実施例3

20

実施例2において、上記化合物(2)を上記化合物(3)に変えた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

この素子は直流電圧6Vで発光輝度103cd/m²、発光効率4.4cd/A、色度(0.15, 0.18)と純度の高い青色発光が得られた。また、この素子のスペクトルは、約460nmがピークであり青色発光素子として有用である。さらに、初期輝度を1000cd/m²として定電流駆動して寿命試験を行ったところ、半減寿命16000時間と極めて長かった。

実施例4

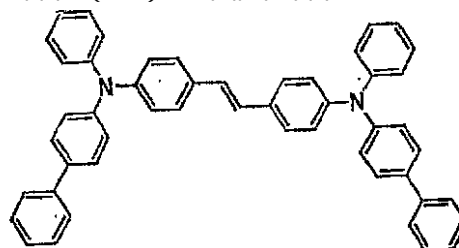
実施例2において、上記化合物(2)を上記化合物(4)に変えた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

30

この素子は直流電圧6Vで発光輝度62cd/m²、発光効率4.5cd/A、色度(0.15, 0.19)と純度の高い青色発光が得られた。また、この素子のスペクトルは、約460nmがピークであり青色発光素子として有用である。さらに、初期輝度を100cd/m²として定電流駆動して寿命試験を行ったところ、半減寿命18000時間と極めて長かった。

比較例1

実施例1において、上記化合物(1)を下記化合物



40

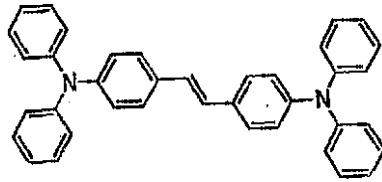
に変えた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

この素子は直流電圧6Vで発光効率3cd/Aと効率が低い青色発光が得られた。また、初期輝度を100cd/m²として定電流駆動して寿命試験を行ったところ、半減寿命2000時間と短かった。

比較例2

実施例1において、上記化合物(1)を下記化合物

50



に変えた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

この素子は直流電圧6Vで発光効率2.7cd/Aと効率が低い青色発光が得られた。また、初期輝度を100cd/m²として定電流駆動して寿命試験を行ったところ、半減寿命2300時間と短かった。

産業上の利用可能性

10

以上、詳細に説明したように、本発明の新規スチリル化合物を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子は、耐熱性、発光効率が高く、長寿命であり、さらに青色純度が高い。このため、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として有用である。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明の新規スチリル化合物(1)の¹H NMRチャートである。

図2は、本発明の新規スチリル化合物(2)の¹H NMRチャートである。

図3は、本発明の新規スチリル化合物(3)の¹H NMRチャートである。

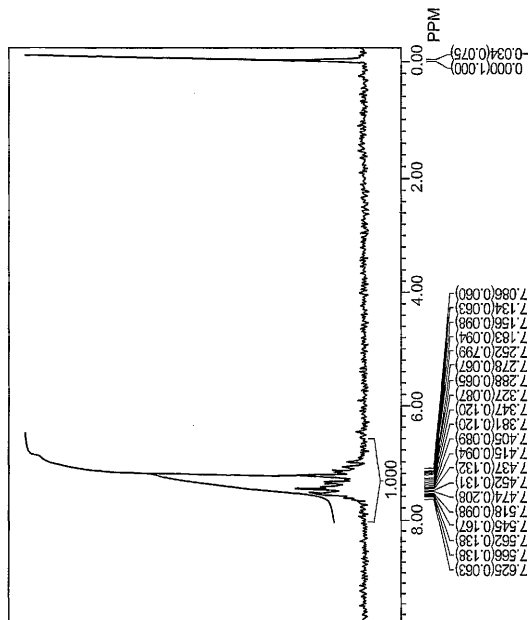
図4は、本発明の新規スチリル化合物(4)の¹H NMRチャートである。

図5は、本発明の新規スチリル化合物(5)の¹H NMRチャートである。

20

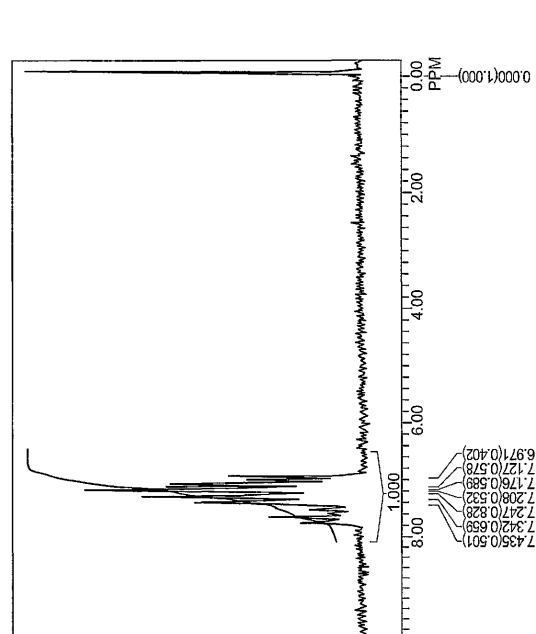
【図1】

図1



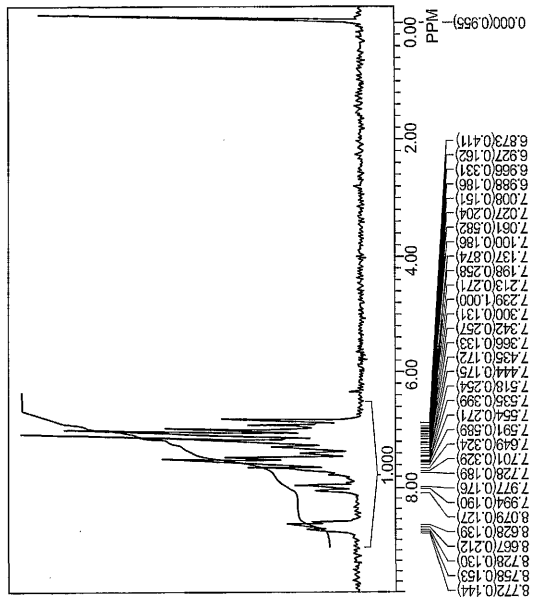
【図2】

図2



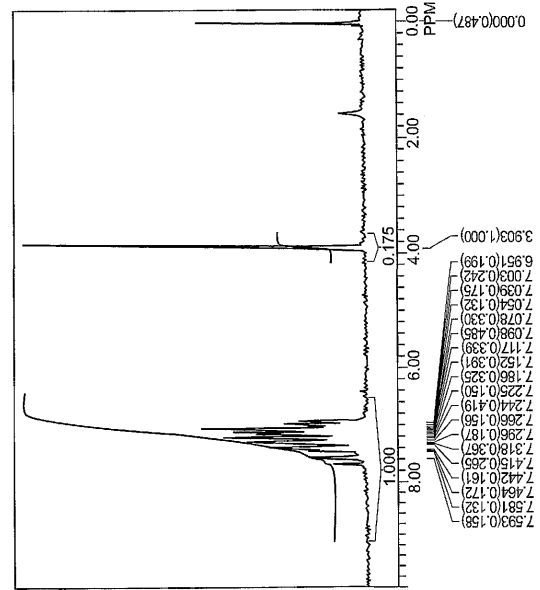
【図 3】

図 3



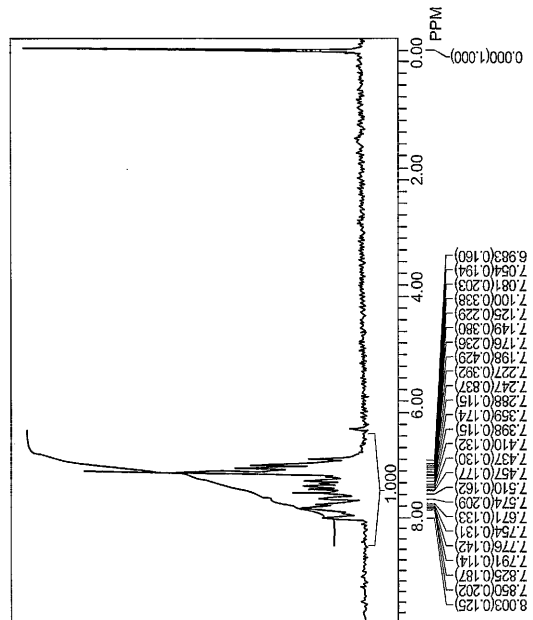
【図 4】

図 4



【図 5】

図 5



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 211/61	(2006.01)	H 0 5 B 33/22	C
C 0 7 C 217/94	(2006.01)	H 0 5 B 33/22	D
		C 0 7 C 211/54	
		C 0 7 C 211/58	
		C 0 7 C 211/60	
		C 0 7 C 211/61	
		C 0 7 C 217/94	

- (56)参考文献 特開昭 6 2 - 0 1 8 5 6 5 (J P , A)
 特開昭 6 3 - 0 6 3 0 4 7 (J P , A)
 特開平 0 1 - 2 8 0 7 6 4 (J P , A)
 特開平 0 3 - 0 2 4 5 5 4 (J P , A)
 特開平 0 4 - 2 5 3 0 6 5 (J P , A)
 特開平 0 4 - 2 6 4 1 8 9 (J P , A)
 特開平 0 6 - 0 2 7 7 0 1 (J P , A)
 特開平 0 7 - 2 4 9 4 9 0 (J P , A)
 特開平 0 8 - 3 0 5 0 5 3 (J P , A)
 特開平 1 0 - 1 2 5 4 6 8 (J P , A)
 特開平 1 0 - 2 5 1 6 3 3 (J P , A)
 特開平 1 1 - 0 0 8 0 6 8 (J P , A)
 特開平 1 1 - 0 3 5 5 3 2 (J P , A)
 特開平 1 1 - 0 4 0 3 5 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 0 1 2 2 2 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 211/54
 C07C 211/58
 C07C 211/60
 C07C 211/61
 C07C 217/94
 CAplus(STN)
 REGISTRY(STN)

专利名称(译)	新型苯乙烯基化合物和有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP4838969B2	公开(公告)日	2011-12-14
申请号	JP2002525084	申请日	2001-08-27
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	舟橋正和 新井宏昌 細川地潮		
发明人	舟橋 正和 新井 宏昌 細川 地潮		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07C211/54 C07C211/58 C07C211/60 C07C211/61 C07C217/94 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	C07C211/54 C07C211/58 C07C211/61 C07C217/94 C07C2603/26 C09K11/06 H01L51/005 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L2251/308 Y10S428/917		
FI分类号	C09K11/06.625 C09K11/06.690 H05B33/14.B H05B33/22.A H05B33/22.B H05B33/22.C H05B33/22.D C07C211/54 C07C211/58 C07C211/60 C07C211/61 C07C217/94		
审查员(译)	福島 芳隆		
优先权	2000265544 2000-09-01 JP		
其他公开文献	JPWO2002020459A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

由下列通式(1)和(2)表示的新型苯乙烯基化合物：其中R¹至R¹⁰各自独立地表示氢原子，烷基，烷氧基芳基，芳基，芳氧基，稠合多环基，杂环基，氨基，烷基氨基，芳氨基，氰基，硝基，羟基或卤原子，R¹至R¹⁰可以彼此键合并形成饱和或不饱和的碳环，以及A，B，C，D，A'，B'，C'，D'各自独立地表示具有特定结构的取代或未取代的烷基或芳基；和有机电致发光器件，包括至少包含发光层的有机化合物膜，其中有机化合物膜的至少一层包含新型苯乙烯基化合物。该有机电致发光器件具有优异的耐热性，高发光效率和长寿命，并发出高纯度的蓝光。该新型苯乙烯基化合物为有机电致发光器件提供了有利的性能。

