

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2004/096945

発行日 平成18年7月13日 (2006.7.13)

(43) 国際公開日 平成16年11月11日 (2004.11.11)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14	B 3 K 007
C07C 15/20 (2006.01)	C07C 15/20	4 C 037
C07D 307/91 (2006.01)	C07C 15/20	4 H 006
C09K 11/06 (2006.01)	C07D 307/91	
	C09K 11/06	6 1 O

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 49 頁) 最終頁に続く

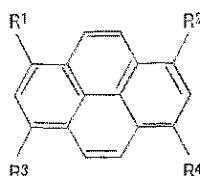
出願番号	特願2004-571322 (P2004-571322)	(71) 出願人 000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(21) 国際出願番号	PCT/JP2003/005577	(74) 代理人 100107515 弁理士 廣田 浩一
(22) 国際出願日	平成15年5月1日 (2003.5.1)	(74) 代理人 100107733 弁理士 流 良広
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR , JP, US)	(72) 発明者 外山 弥 日本国 211-8588 神奈川県川崎 市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通 株式会社内
		(72) 発明者 佐藤 博之 日本国 211-8588 神奈川県川崎 市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通 株式会社内

最終頁に続く

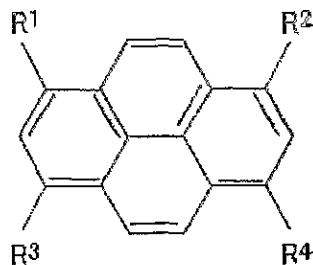
(54) 【発明の名称】 1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物、有機EL素子及び有機ELディスプレイ

(57) 【要約】

下記構造式(1)で表される1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物を発光材料として含有する有機EL素子。

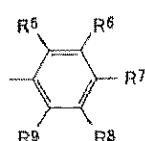


構造式(1)

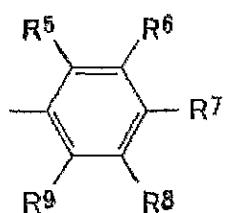


(1)

式中R1～R4は下記構造式(2)で表される基を表す。



構造式(2)



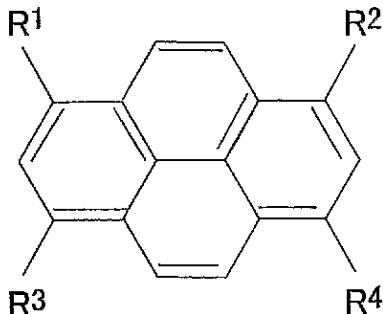
(2)

式(2)中、R5～R9は水素原子又は置換基を表し、少なくとも1つが置換又は無置換のアリール基を表す。

【特許請求の範囲】

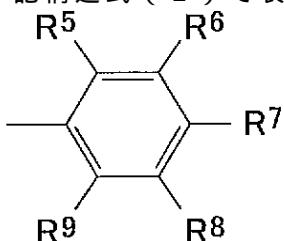
【請求項 1】

正極及び負極の間に有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層が、下記構造式(1)で表される1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物を発光材料として含有することを特徴とする有機EL素子。



構造式(1)

ただし、前記構造式(1)中、R¹～R⁴は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、下記構造式(2)で表される基を表す。



構造式(2)

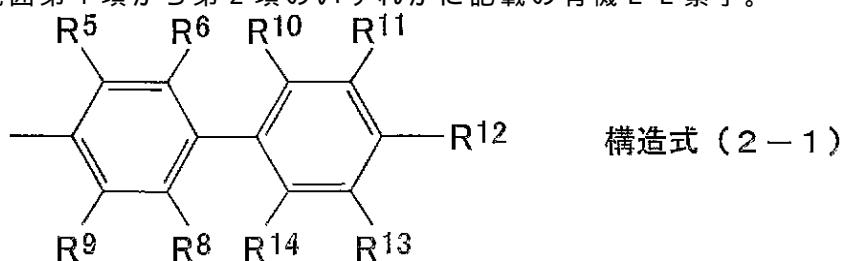
ただし、前記構造式(2)中、R⁵～R⁹は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表し、少なくとも1つが置換又は無置換のアリール基を表す。

【請求項 2】

R⁵～R⁹の少なくとも1つが置換又は無置換のフェニル基である請求の範囲第1項に記載の有機EL素子。

【請求項 3】

R¹～R⁴が下記構造式(2-1)で表される基であり、1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物が1, 3, 6, 8-テトラ(4-ビフェニル)ピレン及びその誘導体から選択される請求の範囲第1項から第2項のいずれかに記載の有機EL素子。



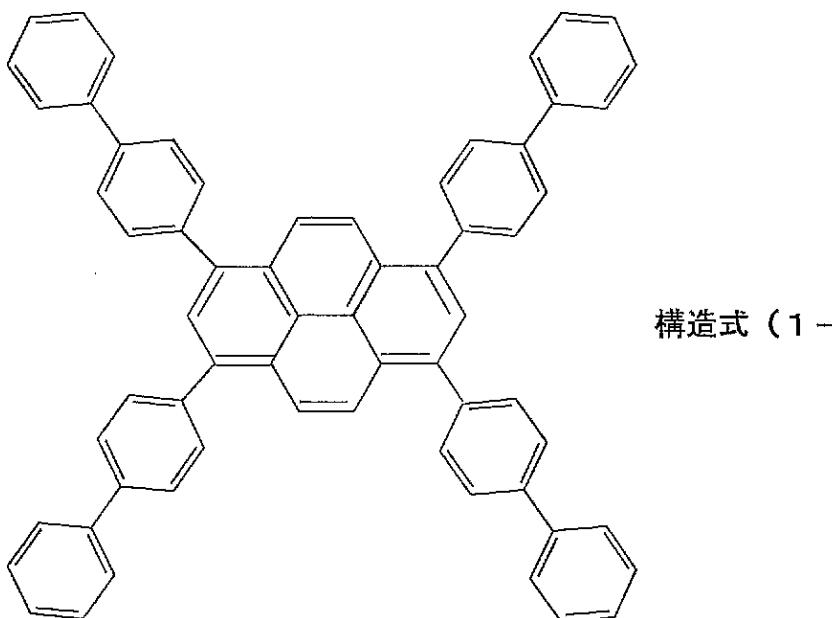
構造式(2-1)

30

ただし、前記構造式(2-1)中、R⁵～R⁶及びR⁸～R¹⁴は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表す。

【請求項 4】

1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物が、下記構造式(1-1)で表される1, 3, 6, 8-テトラ(4-ビフェニル)ピレンである請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の有機EL素子。

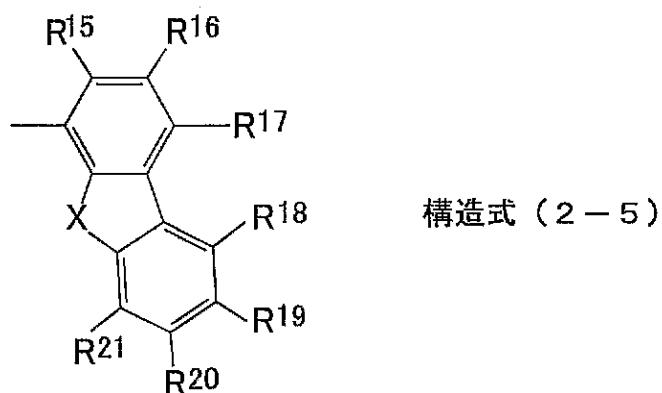
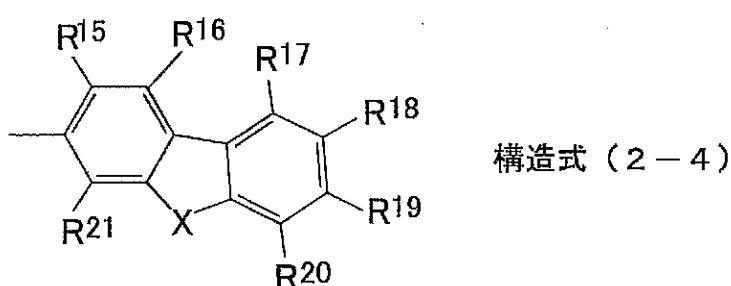
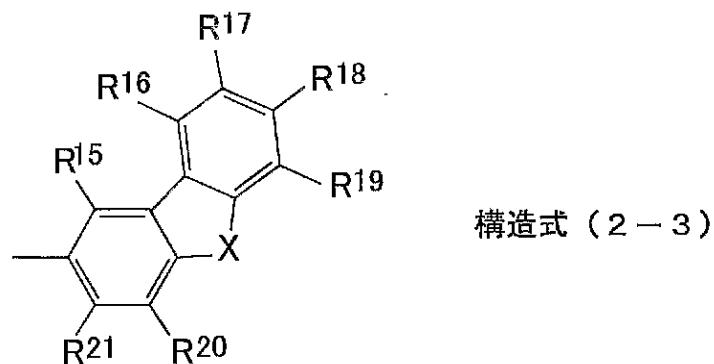
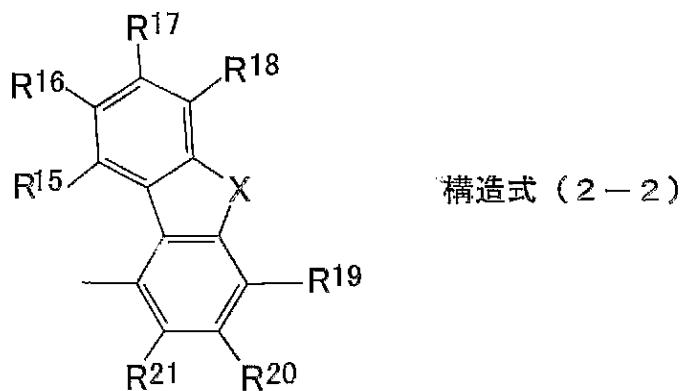


【請求項 5】

$R^5 \sim R^9$ が互いに直接的又は間接的に連結した請求の範囲第 1 項から第 2 項のいずれかに記載の有機 E L 素子。

【請求項 6】

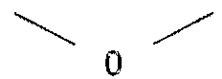
$R^1 \sim R^4$ が、下記構造式 (2-2) から (2-5) のいずれかで表される基である請求の範囲第 1 項に記載の有機 E L 素子。



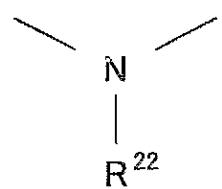
ただし、前記構造式(2-2)～(2-5)中、R¹⁵～R²¹は、互い同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表す。Xは、2価の有機基を表す。

【請求項7】

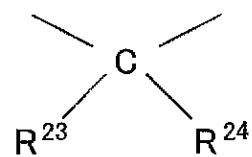
Xが、下記構造式(3)～(6)のいずれかで表される基である請求の範囲第6項に記載の有機EL素子。



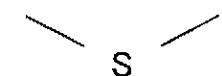
構造式 (3)



構造式 (4)



構造式 (5)

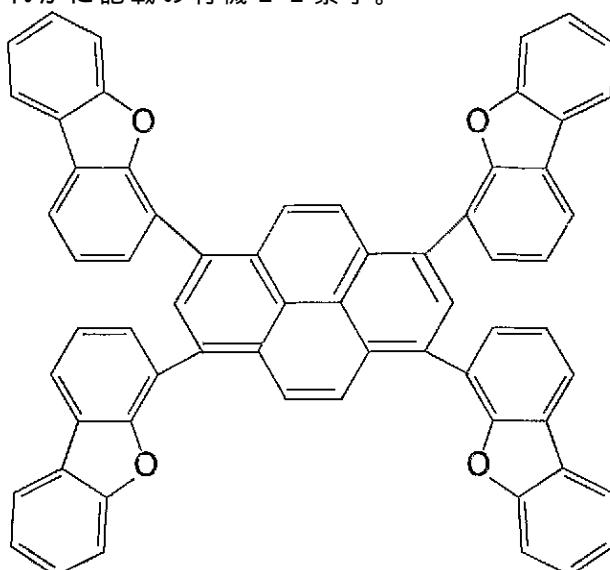


構造式 (6)

ただし、前記構造式 (3) ~ (6) 中、R²² ~ R²⁴ は、水素原子又は置換基を表す。

【請求項 8】

1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物が、下記構造式 (1 - 2) で表される 1, 3, 6, 8 - テトラ (4 - ジベンゾフラニル) ピレンである請求の範囲第 1 項及び第 6 項から第 7 項のいずれかに記載の有機 E L 素子。20



構造式 (1 - 2)

【請求項 9】

有機薄膜層が発光層兼電子輸送層を有してなり、該発光層兼電子輸送層が、1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物を発光材料として含有する請求の範囲第 1 項から第 8 項のいずれかに記載の有機 E L 素子。40

【請求項 10】

有機薄膜層が正孔輸送層と電子輸送層とに挟まれた発光層を有してなり、該発光層が、1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物を発光材料として含有する請求の範囲第 1 項から第 8 項のいずれかに記載の有機 E L 素子。

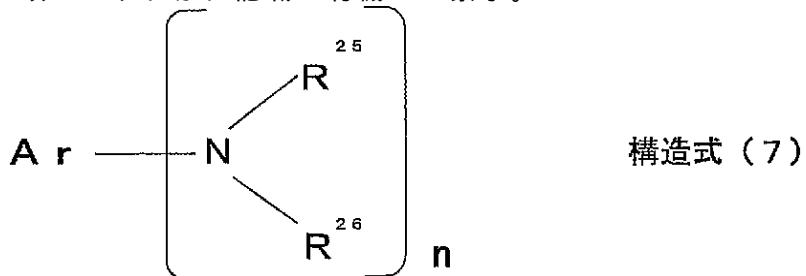
【請求項 11】

発光層が、構造式 (1) で表される 1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物が単独で成膜されてなる請求の範囲第 10 項に記載の有機 E L 素子。

【請求項 12】

発光層が、下記構造式 (7) で表される芳香族アミン誘導体を含有する請求の範囲第 10

項から第 1 1 項のいずれかに記載の有機 E L 素子。

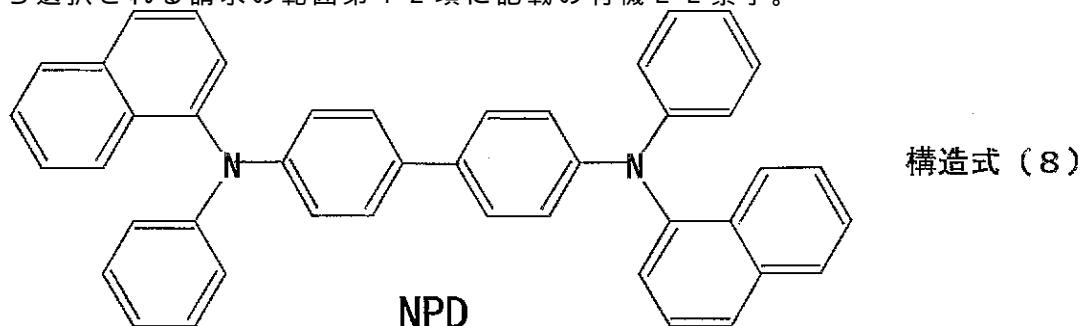


前記構造式 (7) 中、n は、2 又は 3 の整数を表す。Ar は、2 倍若しくは 3 倍の芳香族基又は複素環式芳香族基を表す。R²⁵ ~ R²⁶ は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、1 倍の芳香族基又は複素環式芳香族基を表す。

10

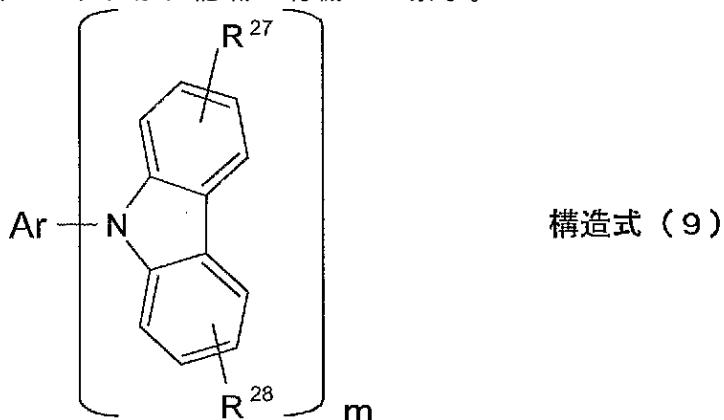
【請求項 1 3】

芳香族アミン誘導体が、下記構造式 (8) で表される N , N ' - ジナフチル - N , N ' - デフェニル - [1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 , 4 ' - ジアミン (NPD) 及びその誘導体から選択される請求の範囲第 1 2 項に記載の有機 E L 素子。



【請求項 1 4】

発光層が、下記構造式 (9) で表されるカルバゾール誘導体を含有する請求の範囲第 1 0 項から第 1 3 項のいずれかに記載の有機 E L 素子。



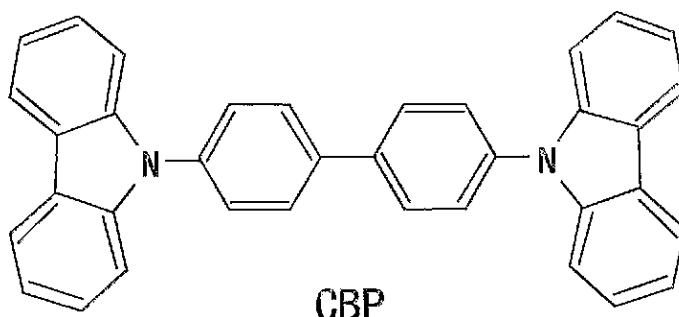
前記構造式 (9) 中、Ar は、芳香族環を含む 2 倍若しくは 3 倍の基、又は、複素環式芳香族環を含む 2 倍若しくは 3 倍の基を表す。R²⁷ 及び R²⁸ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、アミノ基、アシリル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、水酸基、アミド基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素環基、又は芳香族複素環基を表し、これらは置換基で更に置換されていてもよい。m は、2 又は 3 の整数を表す。

40

【請求項 1 5】

カルバゾール誘導体が、下記構造式 (10) で表される 4 , 4 ' - ビス (9 - カルバゾリル) - ビフェニル (CBP) 及びその誘導体から選択される請求の範囲第 1 4 項に記載の有機 E L 素子。

50

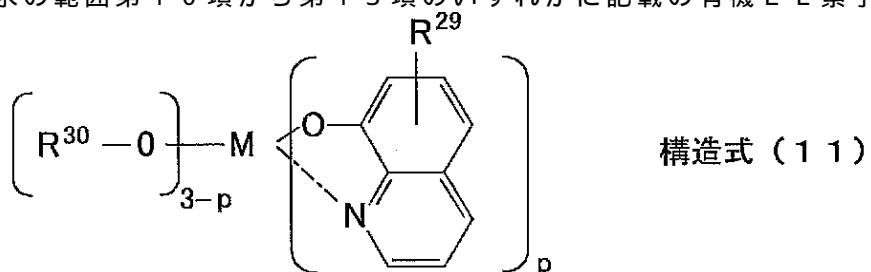


構造式 (10)

【請求項 16】

10

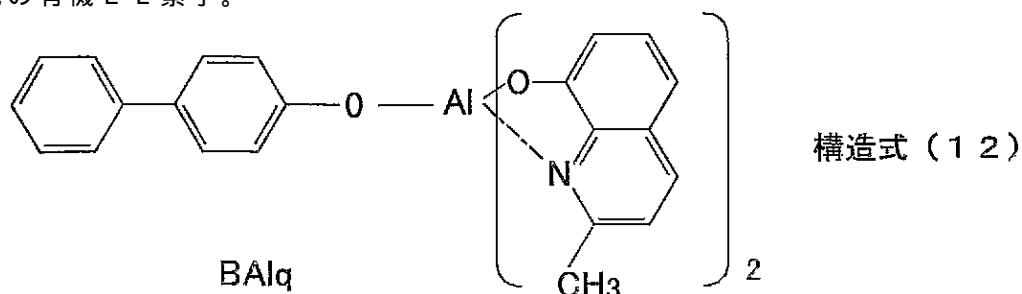
発光層が、下記構造式 (11) で表されるヒドロキシキノリン - オキシアリール錯体を含有する請求の範囲第 10 項から第 13 項のいずれかに記載の有機 E L 素子。



ただし、構造式 (11) 中、Mは、3価の金属元素を表す。R²⁹は、水素原子又はアルキル基を表す。R³⁰は、水素原子又はアリール基を表す。pは、1又は2の整数を表す。

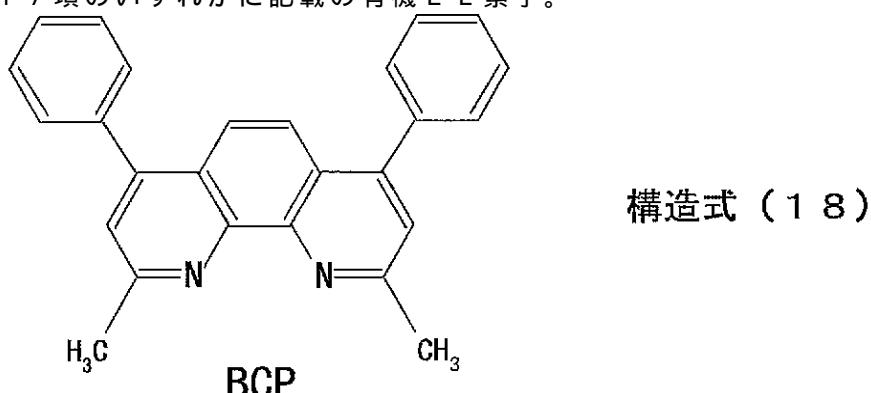
【請求項 17】

ヒドロキシキノリン - オキシアリール錯体が、下記構造式 (12) で表されるアルミニウムヒドロキシキノリン - オキシビフェニル錯体 (BA1q) である請求の範囲第 16 項に記載の有機 E L 素子。



【請求項 18】

電子輸送層に含まれる電子輸送材料が、下記構造式 (18) で表される 2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン (BCP) である請求の範囲第 10 項から第 17 項のいずれかに記載の有機 E L 素子。



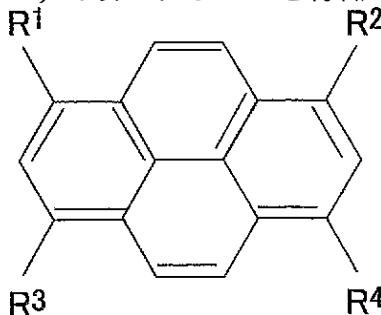
【請求項 19】

50

青色発光用である請求の範囲第1項から第18項のいずれかに記載の有機EL素子。

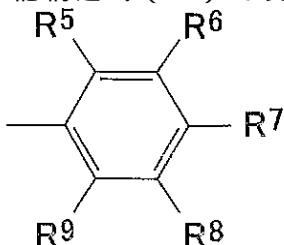
【請求項20】

下記構造式(1)で表されることを特徴とする1,3,6,8-四置換ピレン化合物。



構造式(1)

ただし、前記構造式(1)中、R¹～R⁴は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、下記構造式(2)で表される基を表す。



構造式(2)

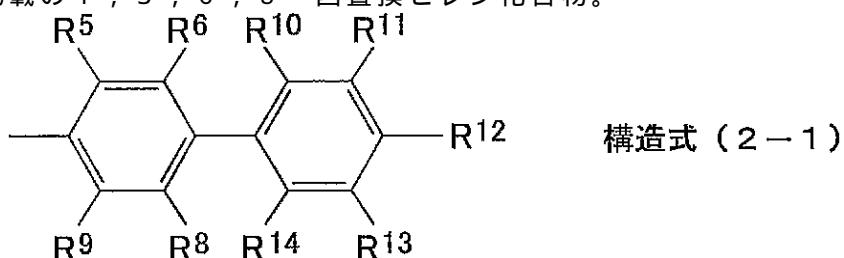
ただし、前記構造式(2)中、R⁵～R⁹は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表し、少なくとも1つが置換又は無置換のアリール基を表す。

【請求項21】

R⁵～R⁹の少なくとも1つが置換又は無置換のフェニル基である請求の範囲第20項に記載の1,3,6,8-四置換ピレン化合物。

【請求項22】

R¹～R⁴が下記構造式(2-1)で表される基であり、1,3,6,8-テトラ(4-ビフェニル)ピレン及びその誘導体から選択される請求の範囲第20項から第21項のいずれかに記載の1,3,6,8-四置換ピレン化合物。



構造式(2-1)

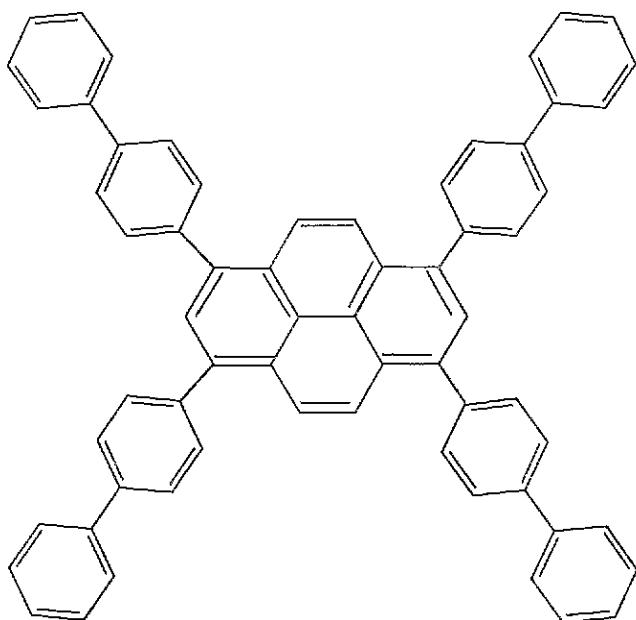
ただし、前記構造式(2-1)中、R⁵～R⁶及びR⁸～R¹⁴は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表す。

【請求項23】

1,3,6,8-四置換ピレン化合物が、下記構造式(1-1)で表される1,3,6,8-テトラ(4-ビフェニル)ピレンである請求の範囲第20項から第22項のいずれかに記載の1,3,6,8-四置換ピレン化合物。

30

40

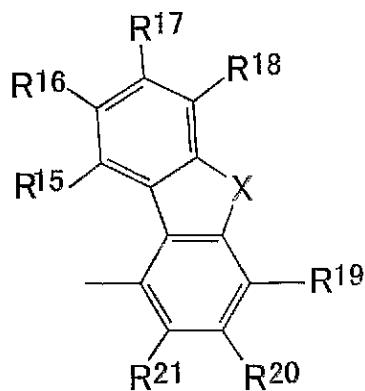


【請求項 24】

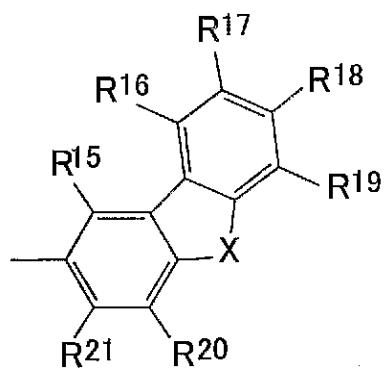
R^5 ~ R^9 が互いに直接的又は間接的に連結した請求の範囲第 20 項から第 21 項のいずれかに記載の 1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物。

【請求項 25】

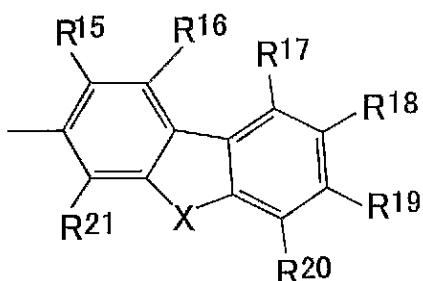
R^1 ~ R^4 が下記構造式 (2-2) から (2-5) のいずれかで表される基である請求の範囲第 20 項から第 21 項のいずれかに記載の 1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物。



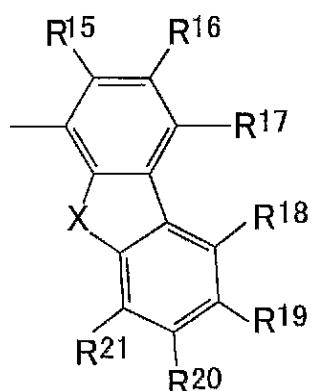
構造式 (2-2)



構造式 (2-3)



構造式 (2-4)

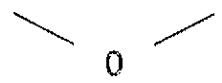


構造式 (2-5)

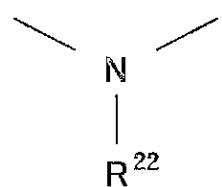
ただし、前記構造式(2-2)～(2-5)中、R¹⁵～R²¹は、互い同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表す。Xは、2価の有機基を表す。

【請求項26】

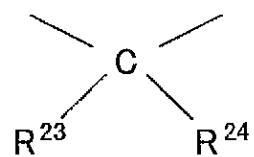
Xが、下記構造式(3)～(6)のいずれかで表される基である請求の範囲第25項に記載の1,3,6,8-四置換ピレン化合物。



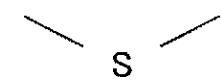
構造式 (3)



構造式 (4)



構造式 (5)

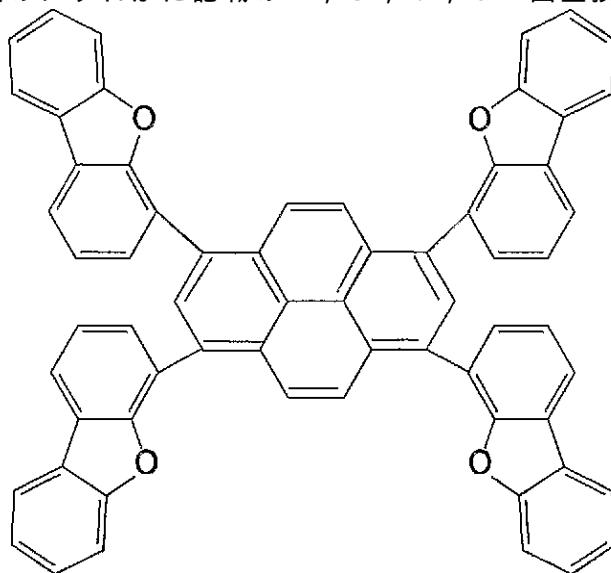


構造式 (6)

ただし、前記構造式 (3) ~ (6) 中、 R^{22} ~ R^{24} は、水素原子又は置換基を表す。

【請求項 27】

1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物が、下記構造式 (1 - 2) で表される 1, 3, 6, 8 - テトラ (4 - ジベンゾフラニル) ピレンである請求の範囲第 20 項及び第 25 項から第 26 項のいずれかに記載の 1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物。
20



構造式 (1-2)

【請求項 28】

有機 EL 素子における発光材料として用いられる請求の範囲第 20 項から第 27 項のいずれかに記載の 1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物。
40

【請求項 29】

請求の範囲第 1 項から第 19 項のいずれかに記載の有機 EL 素子を用いたことを特徴とする有機 EL ディスプレイ。

【請求項 30】

パッシブマトリクスパネル及びアクティブマトリクスパネルのいずれかである請求の範囲第 29 項に記載の有機 EL ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、有機 EL 素子における発光材料として好適な 1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物、該 1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物を用いた有機 EL 素子、及び該有機 EL

素子を用いた有機ELディスプレイに関する。

【背景技術】

有機EL素子は、自発光、高速応答などの特徴を持ち、フラットパネルディスプレイへの適用が期待されており、特に正孔輸送性の有機薄膜（正孔輸送層）と電子輸送性の有機薄膜（電子輸送層）とを積層した2層型（積層型）のものが報告されて以来（例えば、非特許文献1参照）、10V以下の低電圧で発光する大面積発光素子として関心を集めている。積層型の有機EL素子は、正極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／負極、を基本構成とし、このうち発光層は、前記2層型の場合のように前記正孔輸送層又は前記電子輸送層にその機能を兼ねさせててもよい。

有機EL素子は、近時、フルカラーディスプレイへの応用が期待されている。該フルカラーディスプレイにおいては、青（B）、緑（G）、赤（R）の3原色の発光を示す画素をパネル上に配列する必要があり、その方式として、（a）青（B）、緑（G）、赤（R）の各発光を示す3種類の有機EL素子を配列する方法、（b）白色発光（青（B）、緑（G）、赤（R）の光の混色）を示す有機EL素子からの発光をカラーフィルタで3原色に分離する方法、（c）青色発光を示す有機EL素子からの発光を、蛍光発光を利用する色変換層で緑（G）、赤（R）の発光に変換する方法、が提案されている。

一方、高発光効率の有機EL素子を得る観点から、主材料であるホスト材料に対し、蛍光発光性の高い色素分子をゲスト材料として少量ドープさせて、高い発光効率を示す発光層を形成することが提案されている（例えば、非特許文献2参照）。

前記有機EL素子においては、発光効率に優れることが望まれるが、高い発光効率を示す有機EL素子は未だ十分に提供されていないのが現状である。この現状に鑑み、本出願人は、先に1,3,6,8-テトラフェニルピレンを発光材料として用いた有機EL素子を提案した（例えば、特許文献1等参照）が、この有機EL素子の場合においても、負極層と正極層との間に10Vの電圧を印加した際の発光輝度が680cd/m²程度であり、より発光効率の向上が望まれ、また、初期輝度150cd/m²として定電流で連続駆動させた際ににおける、初期輝度から輝度が半減するまでの時間（輝度半減寿命）が30時間であり、ディスプレイ用途として十分な寿命を有することが望まれる。

【非特許文献1】 C. W. Tang and S. A. Van Slyke, Applied Physics Letters vol. 51, 913 (1987)

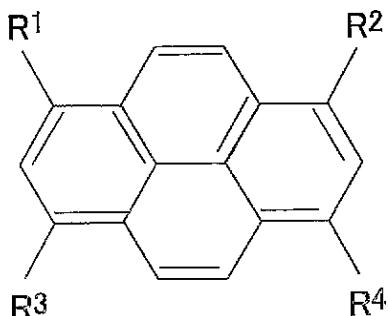
【非特許文献2】 C. W. Tang, S. A. Van Slyke, and C. H. Chen, Journal of Applied Physics vol. 65, 3610 (1989)

【特許文献1】 特開2001-118682号公報

【発明の開示】

本発明は、有機EL素子における青色発光材料として好適な1,3,6,8-四置換ピレン化合物、青色発光の発光効率・発光輝度・色純度等に優れ、長寿命な有機EL素子、及び、該有機EL素子を用い、高性能で長寿命な有機ELディスプレイを提供することを目的とする。

本発明の有機EL素子は、正極及び負極の間に有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層が、下記構造式（1）で表される1,3,6,8-四置換ピレン化合物を発光材料として含有する。



構造式（1）

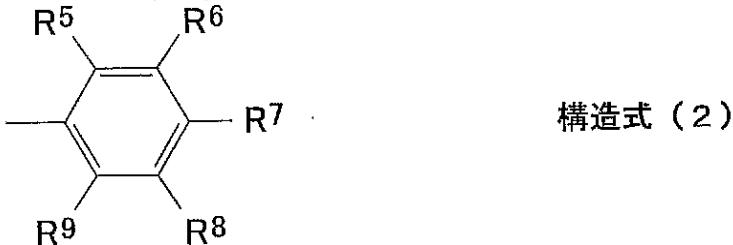
10

20

30

40

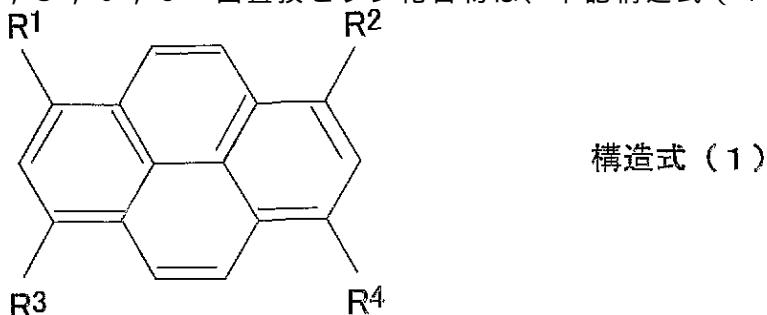
ただし、前記構造式(1)中、R¹～R⁴は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、下記構造式(2)で表される基を表す。



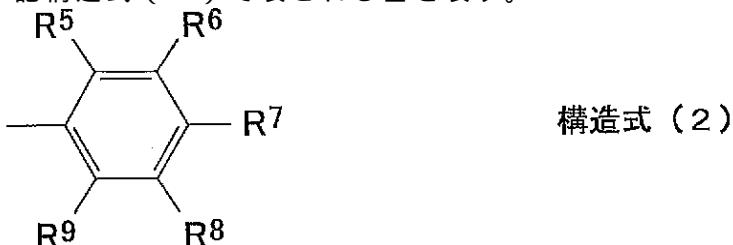
ただし、前記構造式(2)中、R⁵～R⁹は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表し、少なくとも1つが置換又は無置換のアリール基を表す。

本発明の有機EL素子は、前記特定の1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物を発光材料として含有するため、青色光の発光効率・発光輝度・色純度等に優れ、長い駆動寿命を有する。

本発明の1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物は、下記構造式(1)で表される。



ただし、前記構造式(1)中、R¹～R⁴は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、下記構造式(2)で表される基を表す。



ただし、前記構造式(2)中、R⁵～R⁹は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表し、少なくとも1つが置換又は無置換のアリール基を表す。

本発明の1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物は、有機EL素子における発光材料として用いると、発光効率・発光輝度・色純度等に優れた青色発光を示し、駆動寿命を長くすることができる。

本発明の有機ELディスプレイは、本発明の有機EL素子を用いてなる。本発明の有機ELディスプレイは、本発明の有機EL素子を用いているので、青色光の発光効率・発光輝度・色純度等に優れ、長時間駆動しても安定な性能を示す。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明の有機EL素子における層構成の一例を説明するための概略説明図である。

図2は、パッシブマトリクス方式の有機ELディスプレイ(パッシブマトリクスパネル)の一構造例を示す概略説明図である。

図3は、図2に示すパッシブマトリクス方式の有機ELディスプレイ(パッシブマトリクスパネル)における回路を示す概略説明図である。

図4は、アクティブマトリクス方式の有機ELディスプレイ（アクティブマトリクスパネル）の一構造例を示す概略説明図である。

図5は、図4に示すアクティブマトリクス方式の有機ELディスプレイ（アクティブマトリクスパネル）における回路を示す概略説明図である。

図6は、合成した1, 3, 6, 8-テトラ(4-ビフェニル)ピレンのIRスペクトルのチャート図である。

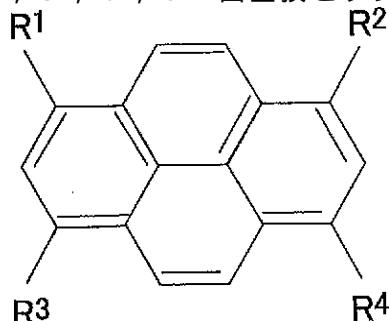
図7は、合成した1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾフラニル)ピレンのIRスペクトルのチャート図である。

【発明を実施するための最良の形態】

(1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物)

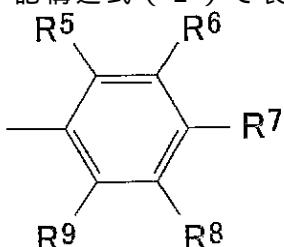
10

本発明の1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物は、下記構造式(1)で表される。



構造式(1)

ただし、前記構造式(1)中、R¹～R⁴は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、下記構造式(2)で表される基を表す。



構造式(2)

ただし、前記構造式(2)中、R⁵～R⁹は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表し、少なくとも1つが置換又は無置換のアリール基を表し、少なくとも1つが置換又は無置換のフェニル基であるのが好ましい。

前記置換基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アルキル基、アリール基などが挙げられ、これらは更に置換基で置換されていてよい。該置換基としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができる。

前記アルキル基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、炭素数が1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基が好適に挙げられ、具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ターシャリーブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、シクロペンチル、シクロブチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、などが好適に挙げられる。

前記アリール基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、単環芳香族環の基、芳香族環が4環以下結合してなる基、5環以下の縮合芳香族環を有し、炭素、酸素、窒素及び硫黄の原子数の合計が50以下である基、などが好適に挙げられる。

該単環芳香族環の基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、フェニル、トリル、キシリル、クメニル、スチリル、メシチル、シンナミル、フェネチル、ベンズヒドリル、などが挙げられ、これらは置換基で置換されていても

30

40

50

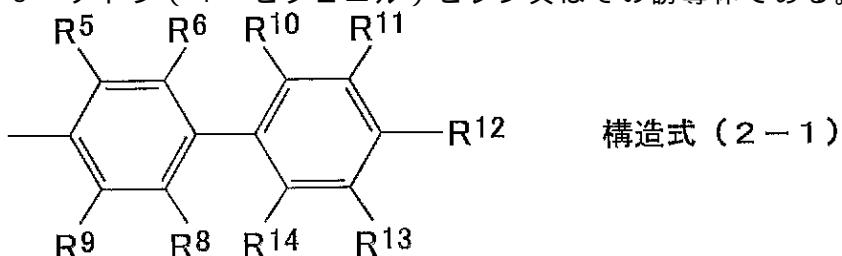
よい。これらの中でも、フェニルが好ましい。

該芳香族環が4環以下結合してなる基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ナフチル、アントリル、フェナントリル、インデニル、アズレニル、ベンズアントラセニル、などが挙げられ、これらは置換基で置換されていてもよい。

該5環以下の縮合芳香族環を有し、炭素、酸素、窒素及び硫黄の原子数の合計が30以下である基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ピロリリル、フリル、チエニル、ピリジル、キノリル、イソキノリル、イミダゾイル、ピリジニル、ピロロピリジニル、チアゾイル、ピリミジニル、チオフェニル、インドリル、キノリニル、ピリニル、アデニル、などが挙げられ、これらは置換基で置換されていてもよい。

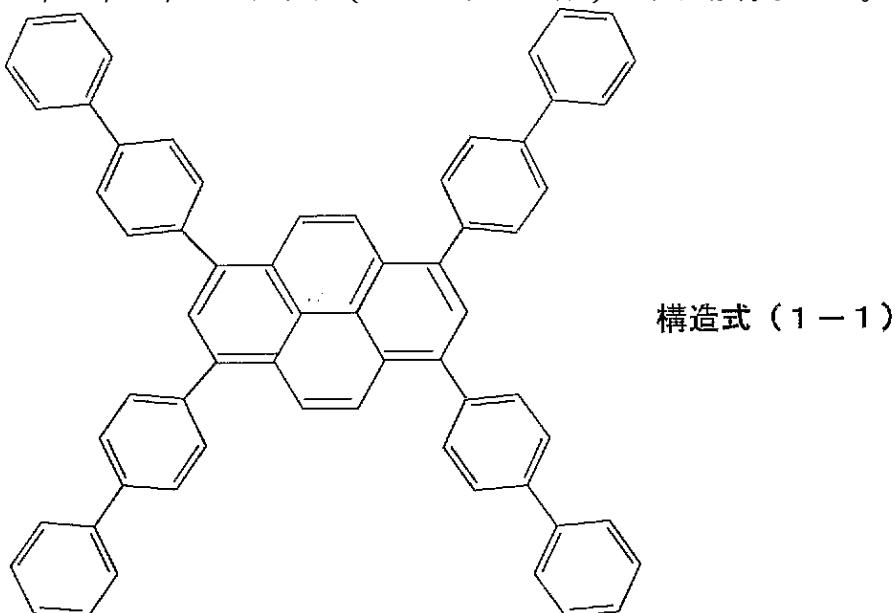
前記構造式(2)におけるR⁵～R⁹は、互いに直接又は間接に連結してもよく、この場合、例えば、ホウ素、炭素、窒素、酸素、ケイ素、リン及び硫黄から選択される少なくとも1つの原子を介して互いに連結して芳香族環、脂肪族環、芳香族複素環、複素環などの環を形成してもよく、該環は更に置換基で置換されていてもよい。

前記構造式(1)におけるR¹～R⁴(前記構造式(2)で表される基)が、下記構造式(2-1)で表される基である場合、前記1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物は、1, 3, 6, 8-テトラ(4-ビフェニル)ピレン又はその誘導体である。

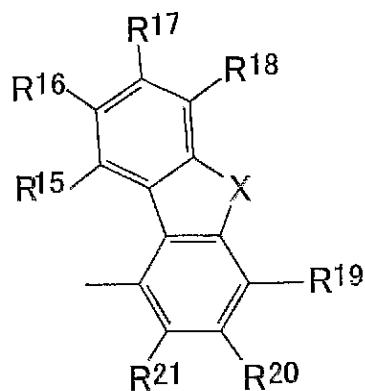


ただし、前記構造式(2-1)中、R⁵～R⁶及びR⁸～R¹⁴は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表す。なお、前記置換基としては、上述のものが挙げられる。

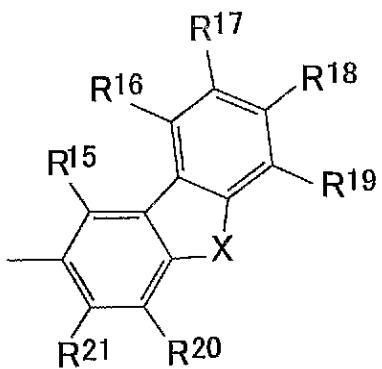
前記1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物の具体例としては、下記構造式(1-1)で表される1, 3, 6, 8-テトラ(4-ビフェニル)ピレンが好ましい。



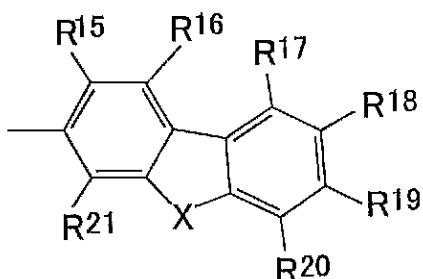
また、前記構造式(1)におけるR¹～R⁴(前記構造式(2)で表される基)が、下記構造式(2-2)から(2-5)のいずれかで表される基であるのが好ましい。



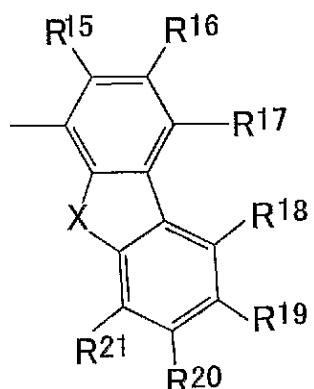
構造式 (2-2)



構造式 (2-3)



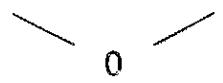
構造式 (2-4)



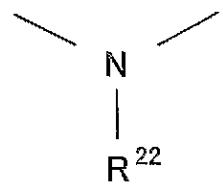
構造式 (2-5)

ただし、前記構造式(2-2)～(2-5)中、R¹⁵～R²¹は、互い同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表す。なお、前記置換基としては、上述のものが挙げられる。

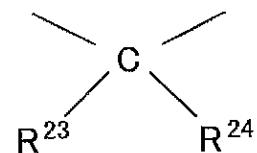
前記Xは、2価の有機基を表す。前記2価の有機基としては、例えば、下記構造式(3)～(6)のいずれかで表される基が好ましい。



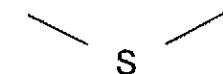
構造式 (3)



構造式 (4)



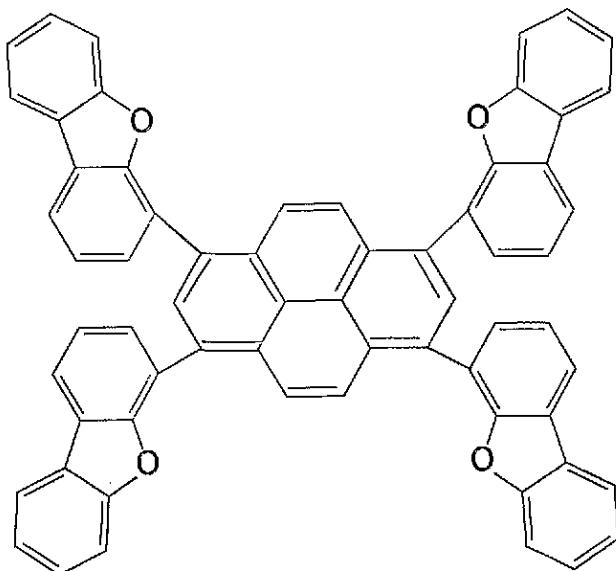
構造式 (5)



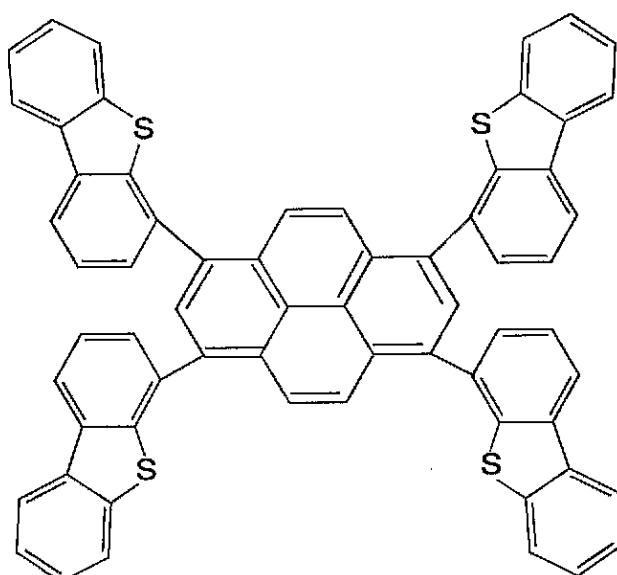
構造式 (6)

ただし、前記構造式(3)～(6)中、R²²～R²⁴は、水素原子又は置換基を表す。なお、前記置換基としては、上述のものが挙げられる。

また、前記1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物の具体例としては、下記構造式(1-2)で表される1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾフラニル)ピレン、下記構造式(1-3)で表される1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾチオニル)ピレン、なども好ましい。



構造式 (1-2)



構造式 (1-3)

本発明の 1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の方法の中から適宜選択することができるが、例えば、以下に示す方法が好適に挙げられる。

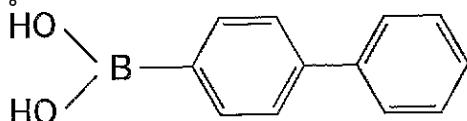
まず、1当量のピレンと4当量のハロゲンとの反応により、1, 3, 6, 8 - 四ハロゲン化ピレンを合成する。四ハロゲン化は、ピレンの反応性により1, 3, 6, 8位置に起こり易い。ハロゲン化反応の方法としては、Annalen der Chemie 531巻、81ページに記載の方法のように、溶媒に溶解したピレンにハロゲンの単体を加える一般的な芳香族炭化水素のハロゲン化手法と同様の方法が好適に挙げられる。前記ハロゲンとしては、塩素、臭素、ヨウ素などが次段階の反応を行う上では有利であるが、これらの中でも特に塩素、臭素がハロゲン化反応が容易である点で好ましい。

次に、1, 3, 6, 8 - 四ハロゲン化ピレンと、所望する化合物に対応するアリールボロン酸とを、触媒及び塩基の存在下で加熱し、所謂「鈴木カップリング」として知られる反応により、本発明の1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物が得られる。

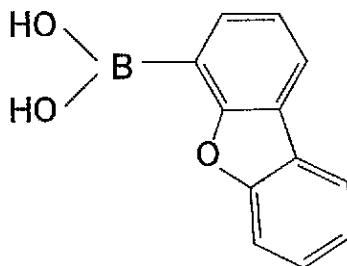
なお、前記触媒としては、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(O)等のパラジウム化合物などを使用することができる。また、前記塩基としては、炭酸ナトリ

ウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、ナトリウム - t - ブトキシド等のナトリウムアルコキシド、などを使用することができる。

以上的一般手法により、1, 3, 6, 8 - テトラ(4 - ビフェニル)ピレンを製造する場合、まず、ピレンと臭素との反応により1, 3, 6, 8 - テトラプロモピレンを合成する。そして、該1, 3, 6, 8 - テトラプロモピレンを所謂「鈴木カップリング」に従って反応させ、1, 3, 6, 8 - テトラ(4 - ビフェニル)ピレンを合成する。即ち、1, 3, 6, 8 - テトラプロモピレンに対し、下記構造式で表される4.4倍当量の4 - ビフェニルボロン酸、10倍当量の炭酸ナトリウムの2 mol / 1水溶液、及び0.12倍当量のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(O)を加え、ベンゼンを溶媒として3時間加熱還流し、反応させる。そして、反応終了後、冷却し、反応液を水で数回洗浄した後、ベンゼンを留去する。残った油状物をメタノールで洗浄した後、THF - メタノールで再結晶することにより反応粗生成物を得る。この反応粗生成物を真空昇華により精製することにより、所望の1, 3, 6, 8 - テトラ(4 - ビフェニル)ピレンを合成することができる。



また、1, 3, 6, 8 - テトラ(4 - ジベンゾフラニル)ピレンを製造する場合、まず、ピレンと臭素との反応により1, 3, 6, 8 - テトラプロモピレンを合成する。そして、該1, 3, 6, 8 - テトラプロモピレンを所謂「鈴木カップリング」に従って反応させて1, 3, 6, 8 - テトラ(4 - ビフェニル)ピレンを合成する。即ち、1, 3, 6, 8 - テトラプロモピレンに対し、下記構造式で表される4.4倍当量の4 - ジベンゾフラニルボロン酸、10倍当量の炭酸ナトリウムの2 mol / 1水溶液、及び0.12倍当量のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(O)を加え、ベンゼンを溶媒として3時間加熱還流し、反応させる。そして、反応終了後、冷却し、反応液を水で数回洗浄した後、ベンゼンを留去する。残った油状物をメタノールで洗浄した後、THF - メタノールで再結晶することにより反応粗生成物を得る。この反応粗生成物を真空昇華により精製することにより、所望の1, 3, 6, 8 - テトラ(4 - ジベンゾフラニル)ピレンを合成することができる。



本発明の1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物は、各種分野において好適に使用することができるが、有機EL素子における発光材料等として特に好適に使用することができる。なお、本発明の1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物を有機EL素子における発光材料として使用すると、青色発光が得られる。

(有機EL素子)

本発明の有機EL素子は、正極及び負極の間に有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層が、前記本発明の1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物、即ち前記構造式(1)で表される1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物を発光材料として含有する。

なお、上述の通り、本発明においては、前記構造式(1)におけるR¹ ~ R⁴(前記構造式(2)で表される基)が、前記構造式(2-1)で表される置換基であるのが好ましい。また、前記構造式(1)におけるR¹ ~ R⁴(前記構造式(2)で表される基)が、前記構造式(2-2)から(2-5)のいずれかで表される置換基であるのが好ましい。

本発明において、前記1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物は、発光材料として前記有

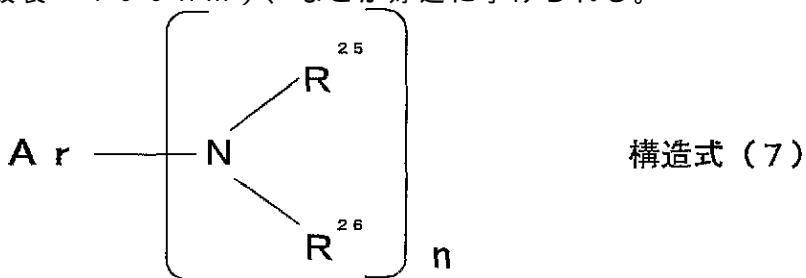
機薄膜層に含有されるが、該有機薄膜層における発光層に含有されていてもよいし、発光層兼電子輸送層、発光層兼正孔輸送層等に含有されていてもよい。前記 1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物が前記発光層に含有される場合、該発光層は、該 1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物単独で成膜して形成してもよいし、該 1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物以外に他の材料を含んで形成してもよい。

本発明においては、前記有機薄膜層における発光層、発光層兼電子輸送層、発光層兼正孔輸送層等が、ゲスト材料として本発明の前記 1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物を含有し、該ゲスト材料のほかに、更に発光波長が該ゲスト材料の光吸收波長付近にあるホスト材料を含有するのが好ましい。なお、前記ホスト材料は前記発光層に含有されているのが好ましいが、正孔輸送層、電子輸送層などに含有されているもよい。

前記ゲスト材料と前記ホスト材料とを併用する場合、有機EL発光が生ずる際、まず、前記ホスト材料が励起される。そして、該ホスト材料の発光波長と、前記ゲスト材料 (1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物) の吸收波長 (330 ~ 500 nm) とが重なり合うので、該ホスト材料から該ゲスト材料へと励起エネルギーが効率的に移動し、該ホスト材料は発光することなく基底状態に戻り、励起状態となった該ゲスト材料のみが励起エネルギーを青色光として放出するため、青色光の発光効率・発光輝度・色純度等に優れる。

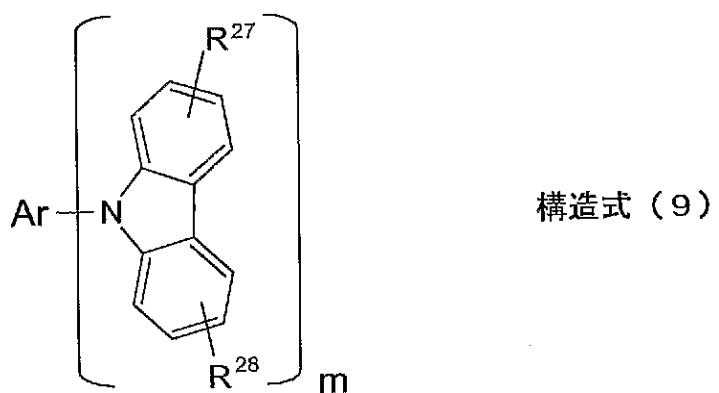
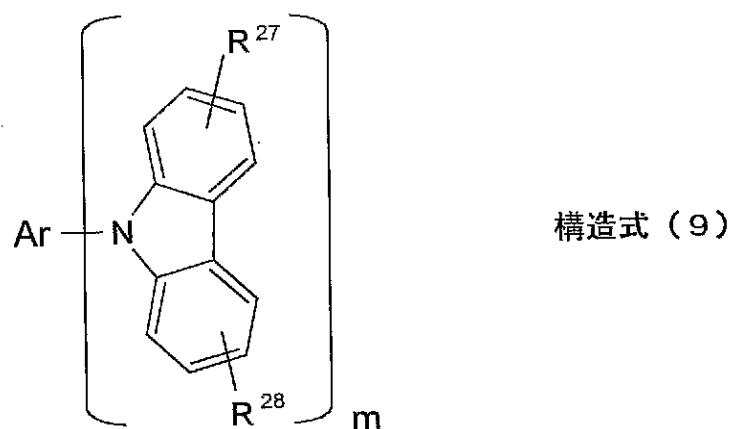
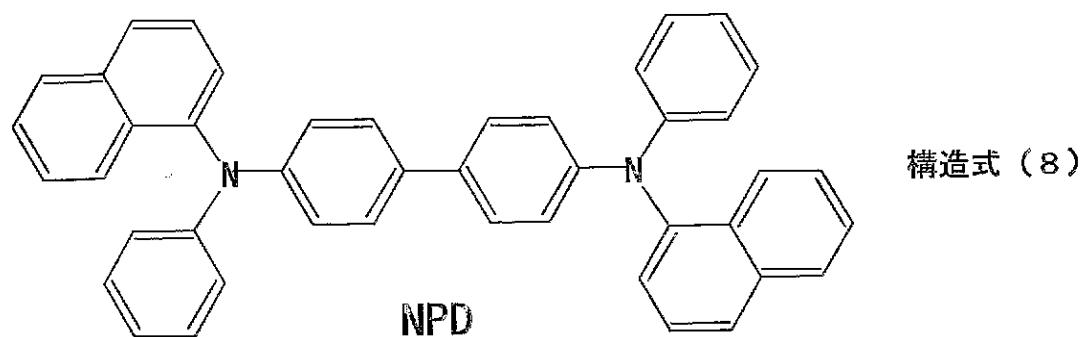
また、一般に薄膜中に発光分子が単独又は高濃度で存在する場合には、発光分子どうしが接近することにより発光分子間で相互作用が生じ、「濃度消光」と呼ばれる発光効率低下現象が起こるが、前記ゲスト材料と前記ホスト材料とを併用する場合、前記ゲスト化合物である前記 1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物が、前記ホスト化合物中に比較的低濃度で分散されているので、前記「濃度消光」が効果的に抑制され、発光効率に優れる点で有利である。更に、前記ゲスト材料と前記ホスト材料とを前記発光層において併用する場合には、前記ホスト材料が一般に成膜性に優れるので、発光特性を維持しつつ成膜性に優れる点で有利である。

前記ホスト材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、発光波長が該ゲスト材料の光吸收波長付近にあるものが好ましく、例えば、下記構造式 (7) で表される芳香族アミン誘導体、下記構造式 (8) で表されるカルバゾール誘導体、下記構造式 (11) で表されるヒドロキシキノリン - オキシアリール錯体、下記構造式 (13) で表される 1, 3, 6, 8 - テトラフェニルピレン化合物、下記構造式 (15) で表される 4, 4' - ピス (2, 2' - ジフェニルビニル) - 1, 1' - ビフェニル (DPVBi) (主発光波長 = 470 nm)、下記構造式 (16) で表される p - セシキフェニル (主発光波長 = 400 nm)、下記構造式 (17) で表される 9, 9' - ピアントリル (主発光波長 = 460 nm)、などが好適に挙げられる。

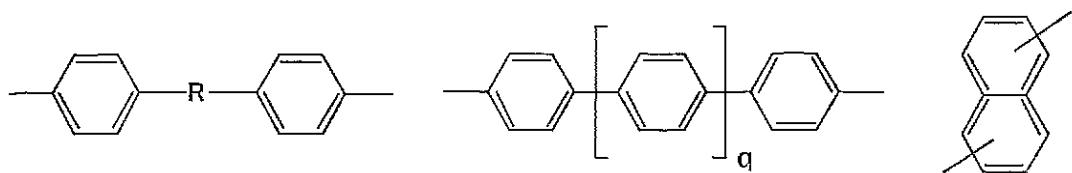


前記構造式 (7) 中、n は、2 又は 3 の整数を表す。Ar は、2 価若しくは 3 価の芳香族基又は複素環式芳香族基を表す。R²⁵ 及び R²⁶ は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、1 価の芳香族基又は複素環式芳香族基を表す。前記 1 価の芳香族基又は複素環式芳香族基としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。

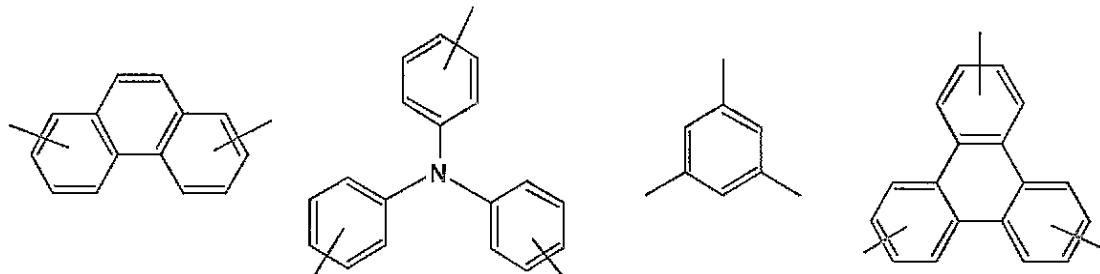
前記構造式 (7) で表される芳香族アミン誘導体の中でも、下記構造式 (8) で表される N, N' - ジナフチル - N, N' - ジフェニル - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン (NPD) (主発光波長 = 430 nm) 及びその誘導体が好ましい。



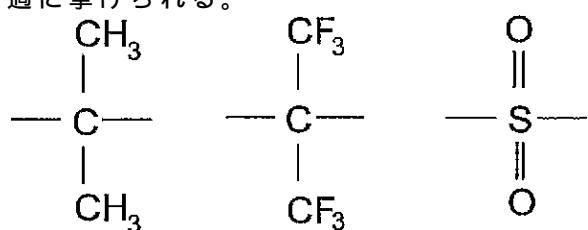
前記構造式 (9) 中、Arは、以下に示す、芳香族環を含む2価若しくは3価の基、又は、複素環式芳香族環を含む2価若しくは3価の基を表す。



但し、qは0~4である。



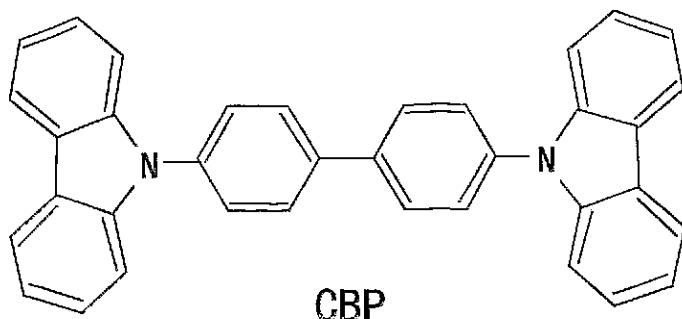
これらは、非共役性の基で置換されていてもよく、また、前記Rは、連結基を表し、例えば以下のものが好適に挙げられる。



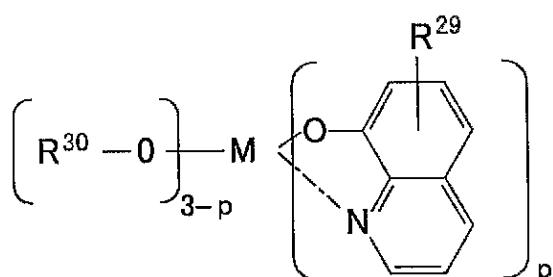
前記構造式(9)中、 R^{27} 及び R^{28} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、水酸基、アミド基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素環基、又は芳香族複素環基を表し、これらは置換基で更に置換されていてもよい。

前記構造式(9)中、mは、整数を表し、2又は3が好適に挙げられる。

前記構造式(9)で表される芳香族アミン誘導体の中でも、Arが、ベンゼン環が単結合を介して2つ連結された芳香族基であり、 R^{27} 及び R^{28} が水素原子であり、m=2であるもの、即ち、下記構造式(10)で表される4,4'-ビス(9-カルバゾリル)-ビフェニル(CBP) (主発光波長=380 nm)及びその誘導体から選択されるものが、青色光の発光効率・発光輝度・色純度等に特に優れる点で好ましい。



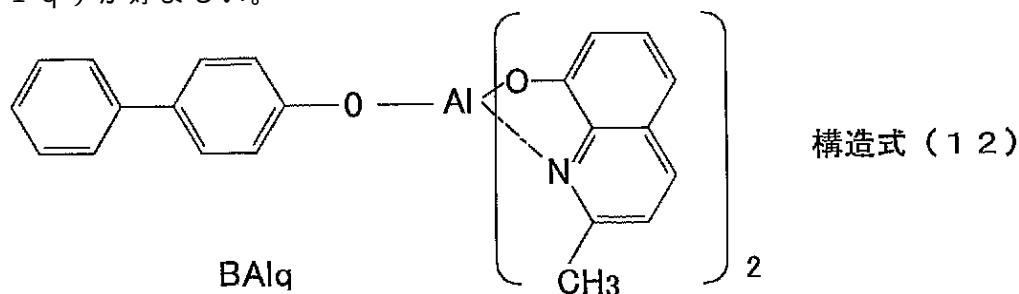
構造式 (10)



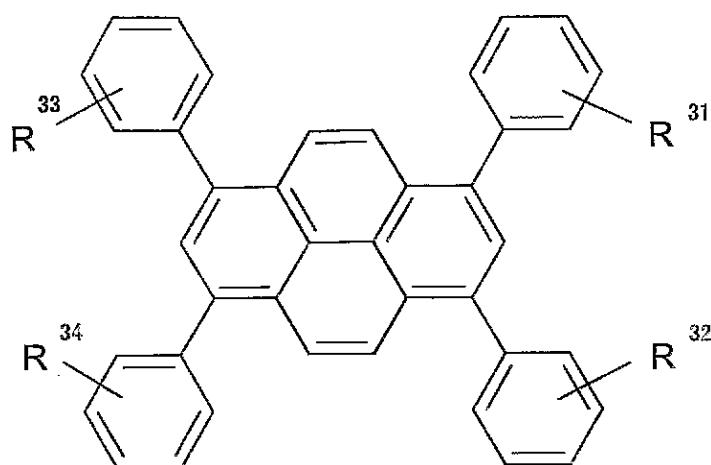
構造式 (11)

Mは、3価の金属元素を表す。R²⁹は、水素原子又はアルキル基を表す。R³⁰は、水素原子又はアリール基を表す。pは、1又は2の整数を表す。

前記構造式(11)で表されるヒドロキシキノリン-オキシアリール錯体の中でも、下記構造式(12)で表されるアルミニウムヒドロキシキノリン-オキシビフェニル錯体(BAlq)が好ましい。



構造式 (12)

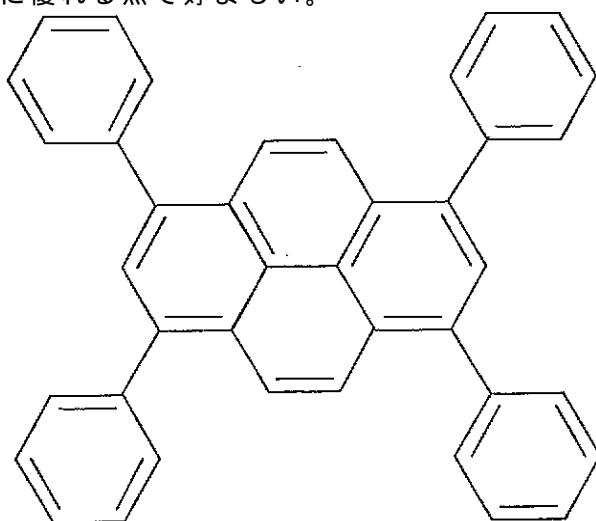


構造式 (13)

ただし、前記構造式(13)中、R³¹～R³⁴は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表す。該置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基が好適に挙げられ、これらは更に置換基で置換されていてもよい。

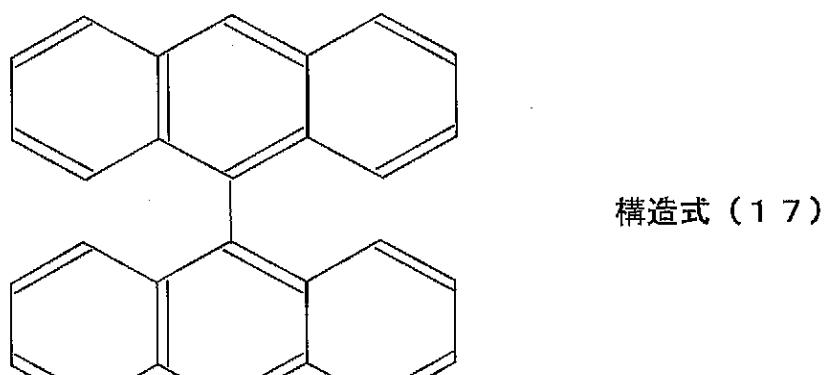
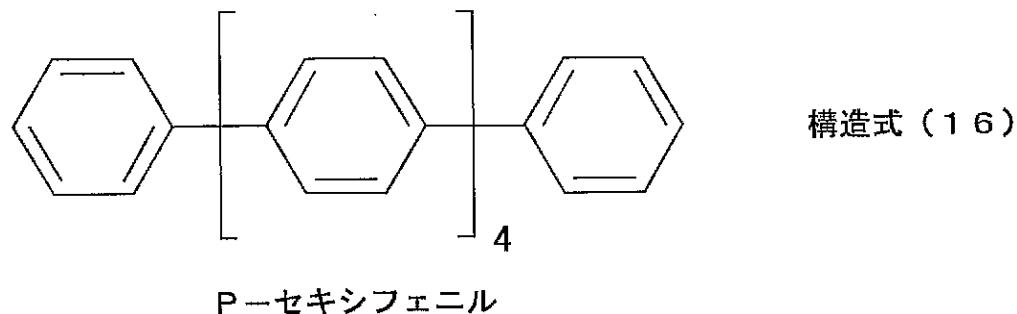
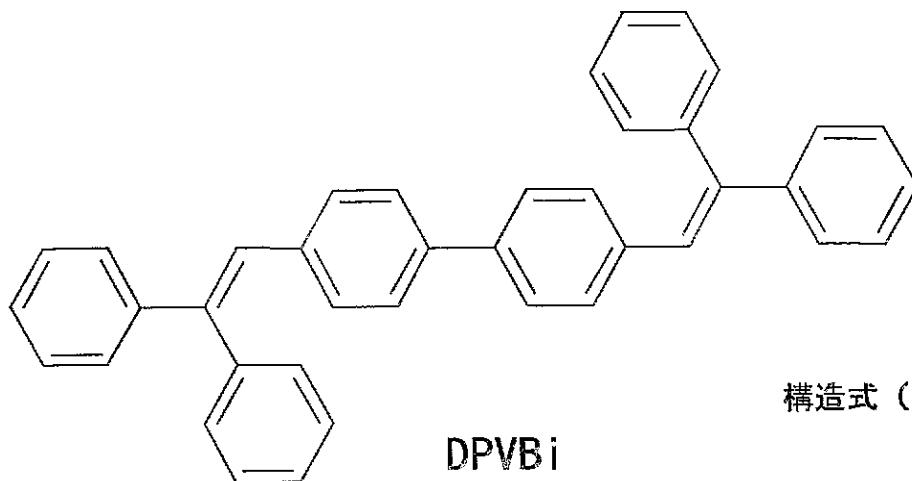
前記構造式(13)で表される1,3,6,8-テトラフェニルビレンの中でも、R³

¹ ~ R^{3,4} が水素原子である、即ち、下記構造式(14)で表される 1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン(主発光波長 = 440 nm)が、青色光の発光効率・発光輝度・色純度等に特に優れる点で好ましい。



構造式(14)

1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン



9, 9' - ビアントリル

前記構造式 (1) で表される 1 , 3 , 6 , 8 - 四置換ピレン化合物を含有する層における該 1 , 3 , 6 , 8 - 四置換ピレン化合物の含有量としては、0 . 1 ~ 50 質量%であるのが好ましく、0 . 5 ~ 20 質量%であるのがより好ましい。

前記含有量が、0 . 1 質量%未満であると、発光効率・発光輝度・色純度等が十分でないことがあり、50 質量%を超えると、色純度が低下することがあり、一方、前記より好ましい範囲であると、発光効率・発光輝度・色純度等に優れる点で好ましい。

本発明の有機 E L 素子における前記発光層は、電界印加時に前記正極、正孔注入層、前記正孔輸送層等から正孔を注入することができ、前記負極、電子注入層、前記電子輸送層等から電子を注入することができ、更に該正孔と該電子との再結合の場を提供し、該再結合の際に生ずる再結合エネルギーにより、青色の発光を示す前記 1 , 3 , 6 , 8 - 四置換

ピレン化合物（発光材料、発光分子）を発光させる機能を有していればよく、該1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物以外に、該青色の発光を害しない範囲内において他の発光材料を含有していてもよい。

前記発光層は、公知の方法に従って形成することができるが、例えば、蒸着法、湿式成膜法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、などにより好適に形成することができる。

これらの中でも、有機溶媒を用いず廃液処理の問題がなく、低コストで簡便かつ効率的に製造することができる点で蒸着法が好ましいが、前記発光層を単層構造に設計する場合には、例えば、該発光層を正孔輸送層兼発光層兼電子輸送層等として形成する場合には湿式成膜法も好ましい。

前記蒸着法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、真空蒸着法、抵抗加熱蒸着、化学蒸着法、物理蒸着法、などが挙げられ、該化学蒸着法としては、例えば、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法などが挙げられる。前記蒸着法による前記発光層の形成は、例えば、前記1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物を真空蒸着することにより、該発光層が前記1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物以外に前記ホスト材料を含有する場合には該1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物及び該ホスト材料を真空蒸着による同時蒸着することにより、好適に行うことができる。前者の場合は、共蒸着の必要がない点で製造が容易である。

前記湿式成膜法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、インクジェット法、スピンドルコート法、ニーダーコート法、バーコート法、ブレードコート法、キャスト法、ディップ法、カーテンコート法などが挙げられる。

前記湿式成膜法の場合、前記発光層の材料を樹脂成分と共に溶解乃至分散させた溶液を用いる（塗布等する）ことができ、該樹脂成分としては、例えば、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、などが挙げられる。

前記湿式成膜法による前記発光層の形成は、例えば、前記1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物及び必要に応じて用いる前記樹脂材料を溶剤に溶液（塗布液）を用いる（塗布し乾燥する）ことにより、該発光層が前記1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物以外に前記ホスト材料を含有する場合には該1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物、該ホスト材料及び必要に応じて用いる前記樹脂材料を溶剤に溶解した溶剤に溶液（塗布液）を用いる（塗布し乾燥する）ことにより、好適に行うことができる。

前記発光層の厚みとしては、1~50nmが好ましく、3~20nmがより好ましい。

前記発光層の厚みが、前記好ましい数値範囲であると、該有機EL素子により発光される青色光の発光効率・発光輝度・色純度が十分であり、前記より好ましい数値範囲であるとそれが顕著である点で有利である。

本発明の有機EL素子は、正極及び負極の間に、発光層を含む有機薄膜層を有してなり、目的に応じて保護層等のその他の層を有していてもよい。

前記有機薄膜層は、少なくとも前記発光層を有し、更に必要に応じて、正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロッキング層、電子輸送層、電子注入層、などを有していてもよい。

- 正極 -

前記正極としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記有機薄膜層に、具体的には該有機薄膜層が前記発光層のみを有する場合には該発光層に、該有機薄膜層が更に前記正孔輸送層を有する場合には該正孔輸送層に、該有機薄膜層が更に前記正孔注入層を有する場合には該正孔注入層に、正孔（キャリア）を供給することができるものが好ましい。

10

20

30

40

50

前記正極の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられ、これらの中でも、前記有機薄膜層への正孔の注入し易さの点で、仕事関数が4 eV以上の材料が好ましい。

前記正極の材料の具体例としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(ITO)等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅等の無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料、これらとITOとの積層物、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、導電性金属酸化物が好ましく、生産性、高伝導性、透明性などの観点からはITOが特に好ましい。

前記正極の厚みとしては、特に制限はなく、材料等により適宜選択可能であるが、電気抵抗と光吸収とのバランスの観点からは、1~5000 nmが好ましく、20~200 nmがより好ましい。

前記正極は、通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス等のガラス、透明樹脂等の基板上に形成される。

前記基板として前記ガラスを用いる場合、該ガラスからの溶出イオンを少なくする観点からは、前記無アルカリガラス、シリカなどのバリアコートを施した前記ソーダライムガラスが好ましい。

前記基板の厚みとしては、機械的強度を保つのに充分な厚みであれば特に制限はないが、該基材としてガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上であり、0.7 mm以上が好ましい。

前記正極は、例えば、蒸着法、湿式成膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE(分子線エピタキシー)法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、化学反応法(ゾル-ゲル法など)により該ITOの分散物を塗布する方法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

前記正極は、洗浄、その他の処理を行うことにより、該有機EL素子の駆動電圧を低下させたり、発光効率を高めることも可能である。前記その他の処理としては、例えば、前記正極の素材がITOである場合には、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが好適に挙げられる。

- 負極 -

前記負極としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記有機薄膜層に、具体的には該有機薄膜層が前記発光層のみを有する場合には該発光層に、該有機薄膜層が更に前記電子輸送層を有する場合には該電子輸送層に、該有機薄膜層及び該負極間に電子注入層を有する場合には該電子注入層に、電子を供給することができるものが好ましい。

前記負極の材料としては、特に制限はなく、前記電子輸送層、前記発光層などの該負極と隣接する層乃至分子との密着性、イオン化ポテンシャル、安定性等に応じて適宜選択することができ、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられる。

前記負極の材料の具体例としては、アルカリ金属(例えばLi、Na、K、Csなど)、アルカリ土類金属(例えばMg、Caなど)、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金又はそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金又はそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、これらの合金、などが挙げられる。

これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、仕事関数が4 eV以下の材料が好ましく、アルミニウム、リチウム-アルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金又はそれらの混合金属、などがより好ましい。

10

20

30

40

50

前記負極の厚みとしては、特に制限はなく、該負極の材料等に応じて適宜選択することができるが、電気抵抗の観点からは、1~10000 nmが好ましく、20~200 nmがより好ましい。

前記負極は、例えば、蒸着法、湿式成膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

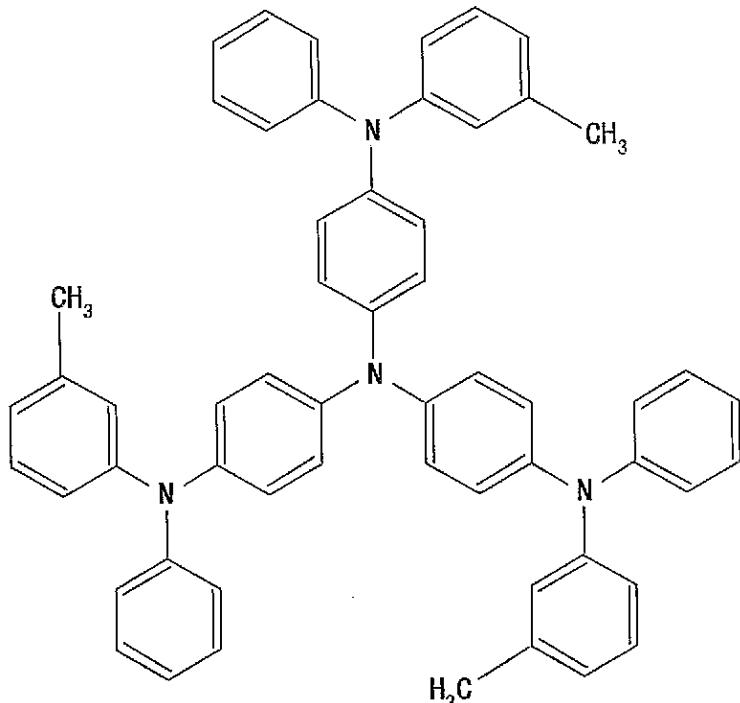
前記負極の材料として2種以上を併用する場合には、該2種以上の材料を同時に蒸着し、合金電極等を形成してもよいし、予め調製した合金を蒸着させて合金電極等を形成してもよい。

前記正極及び前記負極の抵抗値としては、低い方が好ましく、数百 / 以下であるのが好ましい。

- 正孔注入層 -

前記正孔注入層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、電界印加時に前記正極から正孔を注入する機能を有しているものであるのが好ましい。

前記正孔注入層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、下記構造式で表されるスターバーストアミン（4,4',4''-tris[3-methylphenyl(phenyl)amino]triphenylamine : m-MTDA）²⁰、銅フタロシアニン、ポリアニリン、などが好適に挙げられる。



前記正孔注入層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、1~100 nm程度が好ましく、5~50 nmがより好ましい。

前記正孔注入層は、例えば、蒸着法、湿式成膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

- 正孔輸送層 -

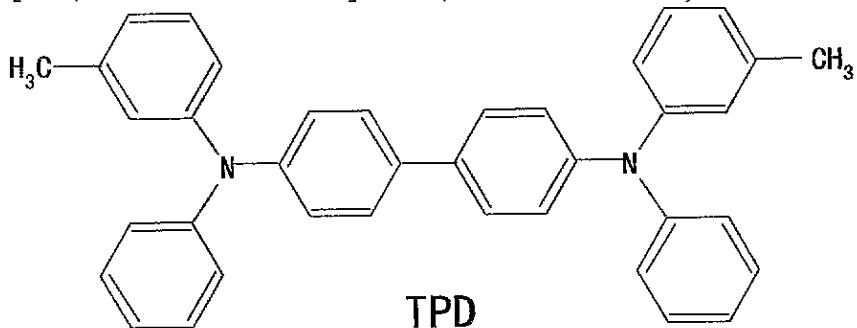
前記正孔輸送層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、電界印加時に前記正極からの正孔を輸送する機能を有しているものが好ましい

。

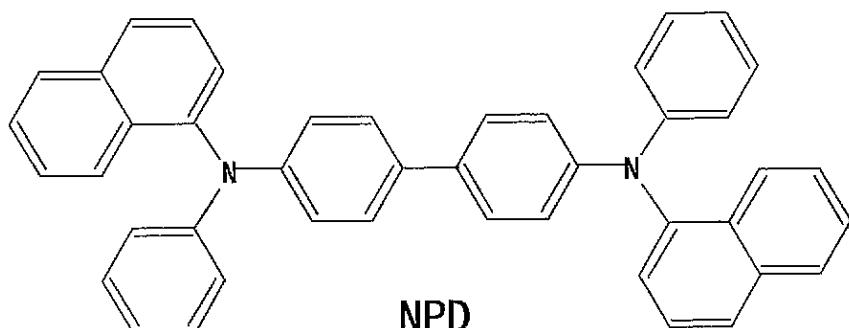
前記正孔輸送層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、芳香族アミン化合物、カルバゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N - ビニルカルバゾール)、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー及びポリマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー及びポリマー、カーボン膜、などが挙げられる。なお、これらの正孔輸送層の材料を前記発光層の材料と混合して成膜すると正孔輸送層兼発光層を形成することができる。

10

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、これらの中でも、芳香族アミン化合物が好ましく、具体的には、下記構造式で表される T P D (N , N ' - ジフェニル - N , N ' - ビス (3 - メチルフェニル) - [1 , 1 ' - ピフェニル] - 4 , 4 ' - ジアミン) 、下記式で表される N P D (N , N ' - ジナフチル - N , N ' - ジフェニル - [1 , 1 ' - ピフェニル] - 4 , 4 ' - ジアミン) などがより好ましい。



TPD



NPD

前記正孔輸送層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、通常 1 ~ 500 nm であり、発光効率の観点からは、10 ~ 100 nm が好ましい。

40

前記正孔輸送層は、例えば、蒸着法、湿式成膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、M B E (分子線エピタキシー) 法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法 (高周波励起イオンプレーティング法) 、分子積層法、L B 法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

- 正孔プロッキング層 -

前記正孔プロッキング層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記正極から注入された正孔を障壁する機能を有しているものが好ましい。

50

前記正孔プロッキング層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記有機 E L 素子が前記正孔プロッキング層を有していると、正極側から輸送されてきた正孔が該正孔プロッキング層でプロックされ、負極から輸送されてきた電子は該正孔プロッキング層を通過して前記発光層に到達することにより、該発光層で効率良く電子と正孔との再結合が生じるため、該発光層以外の有機薄膜層での前記正孔と前記電子との再結合を防ぐことができ、目的とする発光材料である前記 1 , 3 , 6 , 8 - 四置換ピレン化合物からの発光が効率的に得られ、色純度等の点で有利である。

前記正孔プロッキング層は、前記発光層と前記電子輸送層との間に配置されるのが好ましい。

前記正孔プロッキング層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、通常 1 ~ 500 nm 程度であり、10 ~ 50 nm が好ましい。

前記正孔プロッキング層は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

前記正孔プロッキング層は、例えば、蒸着法、湿式成膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE (分子線エピタキシー) 法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法 (高周波励起イオンプレーティング法) 、分子積層法、LB 法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

- 電子輸送層 -

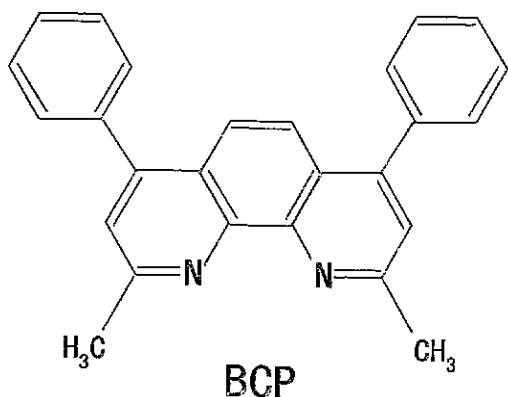
前記電子輸送層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記負極からの電子を輸送する機能、前記正極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものが好ましい。

前記電子輸送層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記アルミニウムキノリン錯体 (Alq) 等のキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体など、などが挙げられる。なお、これらの電子輸送層の材料を前記発光層の材料と混合して成膜すると電子輸送層兼発光層を形成することができ、更に前記正孔輸送層の材料も混合させて成膜すると電子輸送層兼正孔輸送層兼発光層を形成することができ、この際、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート等のポリマーを使用することができる。

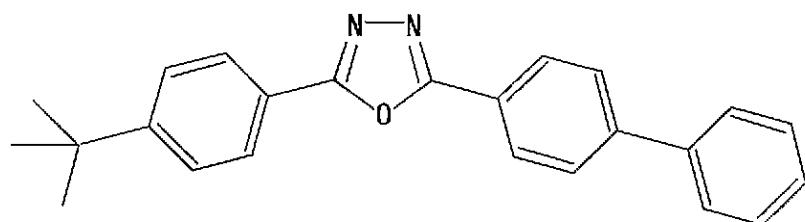
前記電子輸送層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、通常 1 ~ 500 nm 程度であり、10 ~ 50 nm が好ましい。

前記電子輸送層は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

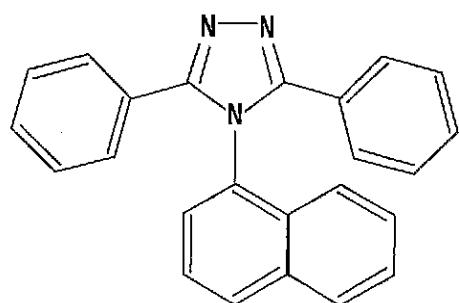
この場合、前記発光層に隣接する該電子輸送層に用いる電子輸送材料としては、前記 1 , 3 , 6 , 8 - 四置換ピレン化合物よりも光吸收端が短波長である電子輸送材料を用いることが、有機 E L 素子中の発光領域を前記発光層に限定し、前記電子輸送層からの余計な発光を防ぐ観点からは好ましい。前記 1 , 3 , 6 , 8 - 四置換ピレン化合物よりも光吸收端が短波長である電子輸送材料としては、例えば、フェナントロリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体などが挙げられ、下記構造式 (18) で表される 2 , 9 - ジメチル - 4 , 7 - ジフェニル - 1 , 10 - フェナントロリン (BCP) 、 2 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4 - ピフェニルイル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、 3 - フェニル - 4 - (1 - ナフチル) - 5 - フェニル - 1 , 2 , 4 - トリアゾール、 3 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 4 - フェニル - 5 - (4' - ピフェニルイル) - 1 , 2 , 4 , - トリアゾール、などが好適に挙げられる。



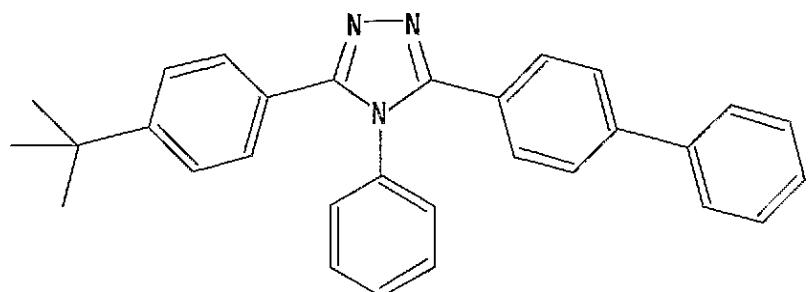
構造式 (18)



2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニルイル)
-1,3,4-オキサジアゾール



3-フェニル-4-(1-ナフチル)
-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール



3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル
-5-(4'-ビフェニルイル)-1,2,4-トリアゾール

前記電子輸送層は、例えば、蒸着法、湿式成膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、

反応性スパッタリング法、MBE(分子線エピタキシー)法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

- 電子注入層 -

前記電子注入層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記負極からの電子を注入し、電子輸送層へ送る機能、を有しているものが好ましい。

前記電子注入層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属フッ化物、フッ化ストロンチウム等のアルカリ土類金属フッ化物、などが挙げられる。

前記電子注入層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、通常0.1~10nm程度であり、前記有機薄膜層への電子の注入し易さの点で、0.5~2nmが好ましい。

前記電子注入層は、例えば、蒸着法、湿式成膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE(分子線エピタキシー)法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

- その他の層 -

本発明の有機EL素子は、目的に応じて適宜選択したその他の層を有していてもよく、該その他の層としては、例えば、保護層、などが好適に挙げられる。

前記保護層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、水分や酸素等の有機EL素子を劣化促進させる分子乃至物質が有機EL素子内に侵入することを抑止可能であるものが好ましい。

前記保護層の材料としては、例えば、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、SiN、SiN_xO_y等の窒化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質などが挙げられる。

前記保護層は、例えば、蒸着法、湿式成膜法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE(分子線エピタキシー)法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

本発明の有機EL素子の構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、その層構成としては、例えば、以下の(1)~(13)の層構成、即ち、(1)正極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/負極、(2)正極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/負極、(3)正極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/負極、(4)正極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/負極、(5)正極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層兼電子輸送層/電子注入層/負極、(6)正極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層兼電子輸送層/負極、(7)正極/正孔輸送層/発光層兼電子輸送層/電子注入層/負極、(8)正極/正孔輸送層/発光層兼電子輸送層/負極、(9)正極/正孔注入層/正孔輸送層兼発光層/電子輸送層/電子注入層/負極、(10)正極/正孔注入層/正孔輸送層兼発光層/電子輸送層/負極、(11)正極/正孔輸送層兼発光層/電子輸送層/電子注入層/負極、(12)正極/正孔輸送層兼発光層/電子輸送層/電子注入層/負極、(13)正極/正孔輸送層兼発光層/電子輸送層/電子注入層/負極。

10

20

30

40

50

層兼発光層／電子輸送層／負極、(13)正極／正孔輸送層兼発光層兼電子輸送層／負極、などが好適に挙げられる。

なお、前記有機EL素子が前記正孔プロッキング層を有する場合には、前記(1)～(13)において、前記発光層と前記電子輸送層との間に該正孔プロッキング層が配置される層構成が好適に挙げられる。

これらの層構成の内、前記(4)正極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／負極の態様を図示すると、図1の通りであり、有機EL素子10は、ガラス基板12上に形成された正極14(例えばITO電極)と、正孔輸送層16と、発光層18と、電子輸送層20と、負極22(例えばAl-Li電極)とをこの順に積層してなる層構成を有する。なお、正極14(例えばITO電極)と負極22(例えばAl-Li電極)とは電源を介して互いに接続されている。正孔輸送層16と発光層18と電子輸送層20とで青色発光用の有機薄膜層24が形成されている。

本発明の有機EL素子の発光ピーク波長としては、400～480nmが好ましい。

本発明の有機EL素子の発光効率としては、実用上の観点からは、電圧10V以下で青色発光することが望まれ、7V以下で青色発光するのが好ましく、5V以下で青色発光するのがより好ましい。

本発明の有機EL素子の発光輝度としては、実用上の観点からは、印加電圧10Vにおいて、100cd/m²以上であるのが好ましく、500cd/m²以上であるのがより好ましく、1000cd/m²以上であるのが特に好ましい。

本発明の有機EL素子は、例えば、コンピュータ、車載用表示器、野外表示器、家庭用機器、業務用機器、家電用機器、交通関係表示器、時計表示器、カレンダ表示器、ルミネッセントスクリーン、音響機器等をはじめとする各種分野において好適に使用することができるが、以下の本発明の有機ELディスプレイに特に好適に使用することができる。

(有機ELディスプレイ)

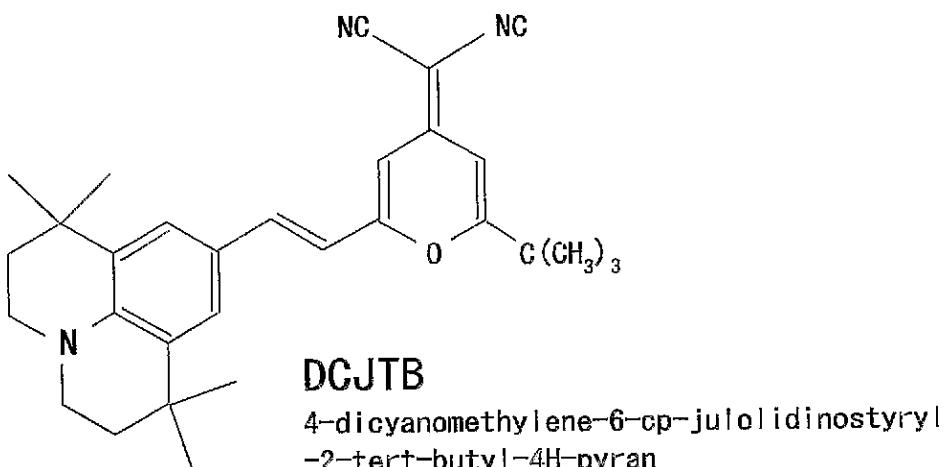
本発明の有機ELディスプレイは、前記本発明の有機EL素子を用いたこと以外は、特に制限はなく、公知の構成を適宜採用することができる。

前記有機ELディスプレイは、青色の単色発光のものであってもよいし、多色発光のものであってもよいし、フルカラータイプのものであってもよい。

前記有機ELディスプレイをフルカラータイプのものとする方法としては、例えば「月刊ディスプレイ」、2000年9月号、33～37ページに記載されているように、色の3原色(青色(B)、緑色(G)、赤色(R))に対応する光をそれぞれ発光する有機EL素子を基板上に配置する3色発光法、白色発光用の有機EL素子による白色発光をカラーフィルタを通して3原色に分ける白色法、青色発光用の有機EL素子による青色発光を蛍光色素層を通して赤色(R)及び緑色(G)に変換する色変換法、などが知られているが、本発明においては、用いる前記本発明の有機EL素子が青色発光用であるので、3色発光法、色変換法などを好適に採用することができ、3色発光法を特に好適に採用することができる。

前記3色発光法によりフルカラータイプの有機ELディスプレイを製造する場合には、青色発光用としての前記本発明の有機EL素子のほかに、赤色発光用の有機EL素子及び緑色発光用の有機EL素子が必要になる。

前記赤色発光用の有機EL素子としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、層構成が、ITO(正極)／前記NPD／下記式で表されるDCJTB 1%アルミニウムキノリン錯体(Alq)／前記Alq／Al-Li(負極)、であるものなどが好適に挙げられる。前記DCJTBは、4-dicyanomethylene-6-cp-julolidinostyryl-2-tert-butyl-4H-pyranである。なお、前記Alqは先に示した通りである。



前記緑色発光用の有機EL素子としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば層構成が、ITO(正極) / 前記NPD / 前記DPVBi / 前記A1q / A1-Li(負極)、であるものなどが好適に挙げられる。

前記有機ELディスプレイの態様としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、「日経エレクトロニクス」、No. 765, 2000年3月13日号、55~62ページに記載されているような、パッシブマトリクスパネル、アクティブマトリクスパネルなどが好適に挙げられる。

前記パッシブマトリクスパネルは、例えば、図2に示すように、ガラス基板12上に、互いに平行に配置された帯状の正極14(例えばITO電極)を有し、正極14上に、互いに順番に平行にかつ正極14と略直交方向に配置された帯状の青色発光用の有機薄膜層24、緑色発光用の有機薄膜層26及び赤色発光用の有機薄膜層28を有し、青色発光用の有機薄膜層24、緑色発光用の有機薄膜層26及び赤色発光用の有機薄膜層28上に、これらと同形状の負極22を有してなる。

前記パッシブマトリクスパネルにおいては、例えば、図3に示すように、複数の正極14からなる正極ライン30と、複数の負極22からなる負極ライン32とが互いに略直行方向に交差して回路が形成されている。各交差点に位置する、青色発光用、緑色発光用及び赤色発光用の各有機薄膜層24、26及び28が画素として機能し、各画素に対応して有機EL素子34が複数存在している。該パッシブマトリクスパネルにおいて、正極ライン30における正極14の1つと、負極ライン32における負極22の1つとに対し、定電流源36により電流を印加すると、その際、その交差点に位置する有機EL薄膜層に電流が印加され、該位置の有機EL薄膜層が発光する。この画素単位の発光を制御することにより、容易にフルカラーの画像を形成することができる。

前記アクティブマトリクスパネルは、例えば、図4に示すように、ガラス基板12上に、走査線、データライン及び電流供給ラインが碁盤目状に形成されており、碁盤目状を形成する走査線等に接続され、各碁盤目中に配置されたTFT回路40と、TFT回路40により駆動可能であり、各碁盤目中に配置された正極14(例えばITO電極)とを有し、正極14上に、互いに順番に平行に配置された帯状の青色発光用の有機薄膜層24、緑色発光用の有機薄膜層26及び赤色発光用の有機薄膜層28を有し、青色発光用の有機薄膜層24、緑色発光用の有機薄膜層26及び赤色発光用の有機薄膜層28上に、これらを全部覆うようにして配置された負極22を有してなる。青色発光用の有機薄膜層24、緑色発光用の有機薄膜層26及び赤色発光用の有機薄膜層28は、それぞれ、正孔輸送層16、発光層18及び電子輸送層20を有している。

前記アクティブマトリクスパネルにおいては、例えば、図5に示すように、複数平行に設けられた走査線46と、複数平行に設けられたデータライン42及び電流供給ライン44とが互いに直交して碁盤目を形成しており、各碁盤目には、スイッチング用TFT48と、駆動用TFT50とが接続されて回路が形成されている。駆動回路38から電流を印加すると、碁盤目毎にスイッチング用TFT48と駆動用TFT50とが駆動可能となっている。そして、各碁盤目は、青色発光用、緑色発光用及び赤色発光用の各有機薄膜素子

24、26及び28が画素として機能し、該アクティブマトリクスパネルにおいて、横方向に配置された走査線46の1つと、縦方向に配置された電流供給ライン44とに対し、駆動回路38から電流を印加すると、その際、その交差点に位置するスイッチング用TFT48が駆動し、それに伴い駆動用TFT50が駆動し、該位置の有機EL素子52が発光する。この画素単位の発光を制御することにより、容易にフルカラーの画像を形成することができる。

本発明の有機ELディスプレイは、青色光の発光効率・発光輝度・色純度等に優れ、長時間駆動に対して安定な性能を有するので、例えば、コンピュータ、車載用表示器、野外表示器、家庭用機器、業務用機器、家電用機器、交通関係表示器、時計表示器、カレンダ表示器、ルミネッセントスクリーン、音響機器等をはじめとする各種分野において好適に使用することができる。

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

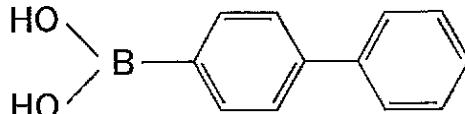
【実施例1】

- 1, 3, 6, 8 - テトラ(4 - ビフェニル) ピレンの合成 -

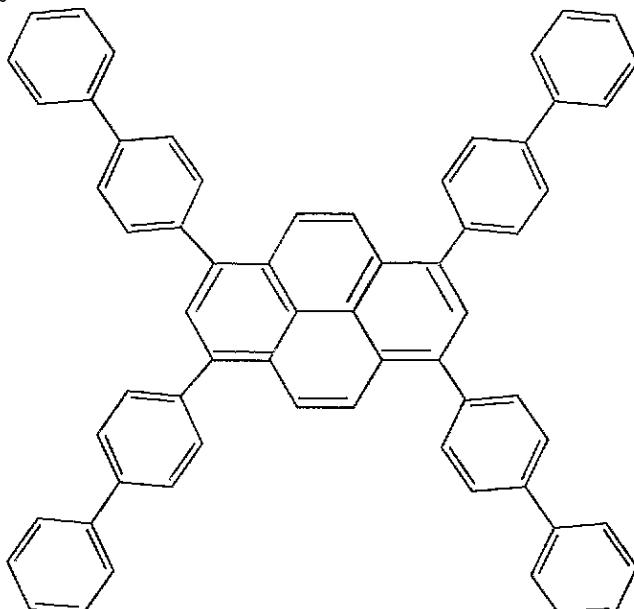
Annalen der Chemie 531巻、81ページに記載の方法に従って、ニトロベンゼン中で1当量のピレンと4倍当量の臭素との反応により1, 3, 6, 8 - テトラプロモピレンを合成した。

そして、1, 3, 6, 8 - テトラプロモピレンを所謂「鈴木カップリング」に従って反応させて1, 3, 6, 8 - テトラ(4 - ビフェニル) ピレンを合成した。即ち、1, 3, 6, 8 - テトラプロモピレンに対し、下記構造式で表される4.4倍当量の4 - ビフェニルボロン酸、10倍当量の炭酸ナトリウムの2mol/1水溶液、及び0.12倍当量のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を加え、ベンゼンを溶媒として3時間加熱還流し、反応させた。

反応終了後、冷却し、反応液を水で数回洗浄した後、ベンゼンを留去した。残った油状物をメタノールで洗浄した後、THF - メタノールで再結晶することにより反応粗生成物を得た。この反応粗生成物を真空昇華により精製することにより1, 3, 6, 8 - テトラ(4 - ビフェニル) ピレンを得た。



合成された1, 3, 6, 8 - テトラ(4 - ビフェニル) ピレンは、下記構造式で示される化合物である。



なお、合成した1, 3, 6, 8 - テトラ(4 - ビフェニル) ピレンに関し、以下にマ

スペクトル結果及びIR分析結果を示した。

<マススペクトル結果>

合成した1, 3, 6, 8-テトラ(4-ビフェニリル)ピレンについて、日本電子社製、SX-102A型を用いてマススペクトル分析を行った。

マススペクトルの結果は、m/e = 810であった。

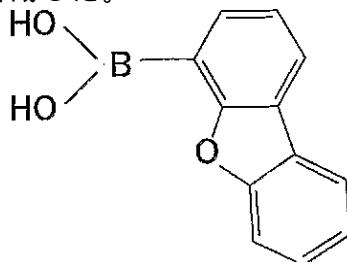
<IR分析結果>

合成した1, 3, 6, 8-テトラ(4-ビフェニリル)ピレンのKBr錠剤法によるIRスペクトルを図6に示した。

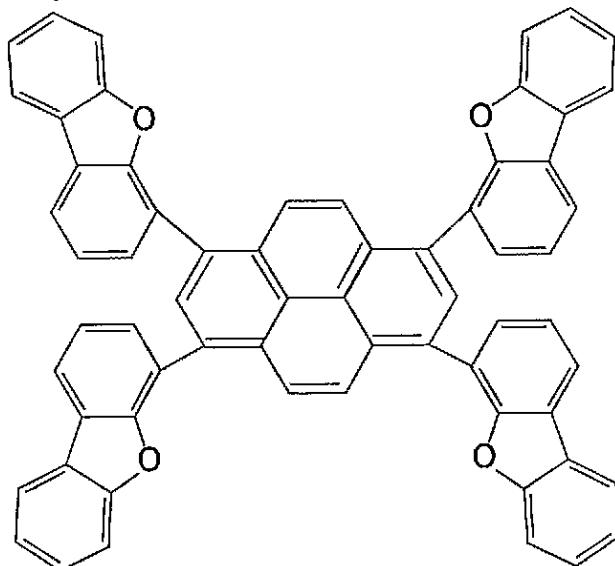
【実施例2】

- 1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾフラニル)ピレンの合成 -

実施例1において、4-ビフェニリルボロン酸を下記構造式で表される4-ジベンゾフランボロン酸に代えた以外は、実施例1と同様にして、1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾフラニル)ピレンを合成した。



合成された1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾフラニル)ピレンは、下記構造式で示される化合物である。



なお、合成した1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾフラニル)ピレンに関し、以下にマススペクトル結果及びIR分析結果を示した。

<マススペクトル結果>

合成した1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾフラニル)ピレンについて、日本電子社製、SX-102A型を用いてマススペクトル分析を行った。

マススペクトルの結果は、m/e = 866であった。

<IR分析結果>

合成した1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾフラニル)ピレンのKBr錠剤法によるIRスペクトルを図7に示した。

【実施例3】

- 有機EL素子の作製 -

実施例1で合成した1, 3, 6, 8-テトラ(4-ビフェニリル)ピレンを発光材料として発光層に用いた積層型の有機EL素子を以下のようにして作製した。即ち、正極とし

てのITO電極を形成したガラス基板を、水、アセトン及びイソプロピルアルコールにて超音波洗浄し、UVオゾン処理した後、真空蒸着装置（真空度 = 1×10^{-6} Torr (1.3 × 10⁻⁴ Pa)、基板温度 = 室温）を用いて、このITO電極上に正孔輸送層としてのN,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(NPD)を厚みが50nmとなるように被覆した。次に、このN,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(NPD)による正孔輸送層上に、発光層としての1,3,6,8-テトラ(4-ビフェニリル)ピレンを厚みが20nmとなるように被覆蒸着した。そして、該発光層上に第一の電子輸送層としてのアルミニウムヒドロキシキノリン-オキシビフェニル錯体(BAlq)を厚みが10nmとなるように被覆蒸着した。更に、該第一電子輸送層上に第二の電子輸送層として、アルミニウムキノリン錯体(A1q)を厚みが20nmとなるように被覆蒸着し、該アルミニウムキノリン錯体(A1q)による該第二電子輸送層上に負極としてのAl-Li合金(Liの含有量 = 0.5質量%)を厚みが50nmとなるように蒸着した。以上により、有機EL素子を作製した。

作製した有機EL素子における、ITO電極（正極）及びAl-Li合金（負極）に電圧を印加すると、該有機EL素子においては、電圧5V以上で青色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度1500cd/m²の高純度の青色発光が観測された。

【実施例4】

- 有機EL素子の作製 -

実施例3において、発光層を、1,3,6,8-テトラ(4-ビフェニリル)ピレンと、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(NPD)とを、蒸着速度比が該1,3,6,8-テトラ(4-ビフェニリル)ピレン10に対し該NPD90となるように同時蒸着して形成した以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を作製した。

作製した有機EL素子における、ITO電極（正極）及びAl-Li合金（負極）に電圧を印加すると、該有機EL素子においては、電圧4V以上で青色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度3860cd/m²の高純度の青色発光が観測された。

【実施例5】

- 有機EL素子の作製 -

実施例4において、発光層の材料としてのN,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(NPD)を、アルミニウムヒドロキシキノリン-オキシビフェニル錯体(BAlq)に代えた以外は、実施例4と同様にして有機EL素子を作製した。

作製した有機EL素子における、ITO電極（正極）及びAl-Li合金（負極）に電圧を印加すると、該有機EL素子においては、電圧4V以上で青色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度3770cd/m²の高純度の青色発光が観測された。

【実施例6】

- 有機EL素子の作製 -

実施例4において、発光層の材料としてのN,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(NPD)を、4,4'-ビス(9-カルバゾリル)-ビフェニル(CBP)に代えた以外は、実施例4と同様にして有機EL素子を作製した。

作製した有機EL素子における、ITO電極（正極）及びAl-Li合金（負極）に電圧を印加すると、該有機EL素子においては、電圧4V以上で青色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度4790cd/m²の高純度の青色発光が観測された。

作製した有機EL素子を、初期輝度150cd/m²として定電流連続駆動させたところ、初期輝度から輝度が半減するまでの時間（輝度半減寿命）は500時間であった。

【実施例7】

- 有機EL素子の作製 -

実施例6において、発光材料としての実施例1で合成した1,3,6,8-テトラ(4-

10

20

30

40

50

- ビフェニリル) ピレンを、実施例 2 で合成した 1, 3, 6, 8 - テトラ (4 - ジベンゾ フラニル) ピレンに代えた以外は、実施例 6 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

作製した有機 E L 素子における、ITO 電極 (正極) 及び Al - Li 合金 (負極) に電圧を印加すると、該有機 E L 素子においては、電圧 5 V 以上で青色発光が観測され、印加電圧 10 V において発光輝度 4500 cd / m² の高純度の青色発光が観測された。

作製した有機 E L 素子を、初期輝度 150 cd / m² として定電流連続駆動させたところ、初期輝度から輝度が半減するまでの時間 (輝度半減寿命) は 480 時間であった。

(比較例 1)

- 有機 E L 素子の作製 -

実施例 6 において、1, 3, 6, 8 - テトラ (4 - ビフェニリル) ピレンを 1, 3, 6, 8 - テトラフェニルピレンに代えた以外は、実施例 6 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

作製した有機 E L 素子における、ITO 電極 (正極) 及び Al - Li 合金 (負極) に電圧を印加すると、該有機 E L 素子においては、電圧 5 V 以上で青色発光が観測され、印加電圧 10 V において発光輝度 680 cd / m² の高純度の青色発光が観測された。

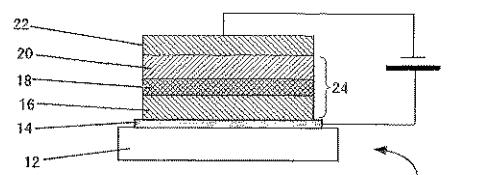
作製した有機 E L 素子を、初期輝度 150 cd / m² として定電流連続駆動させたところ、初期輝度から輝度が半減するまでの時間 (輝度半減寿命) は 30 時間であった。

【産業上の利用可能性】

本発明によると、従来における前記問題を解決し、有機 E L 素子における青色発光材料として好適な 1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物、青色発光の発光効率・発光輝度・色純度等に優れ、長寿命な有機 E L 素子、及び、該有機 E L 素子を用い、高性能で長寿命な有機 E L ディスプレイを提供することができる。

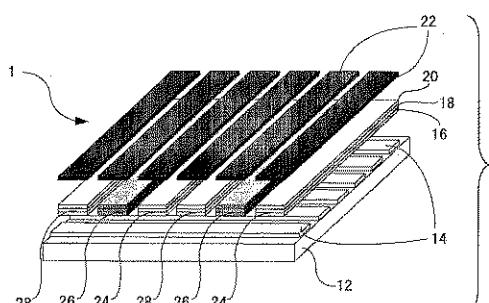
【図 1】

図 1



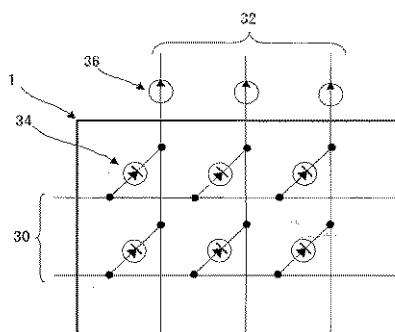
【図 2】

図 2



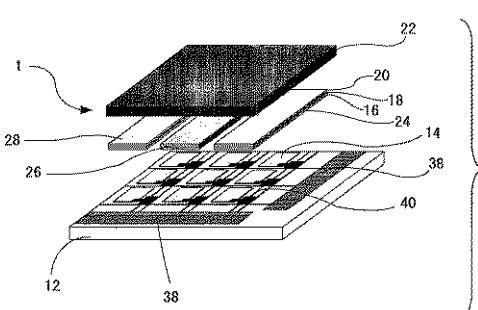
【図 3】

図 3



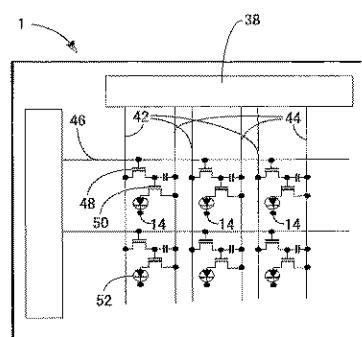
【図 4】

図 4



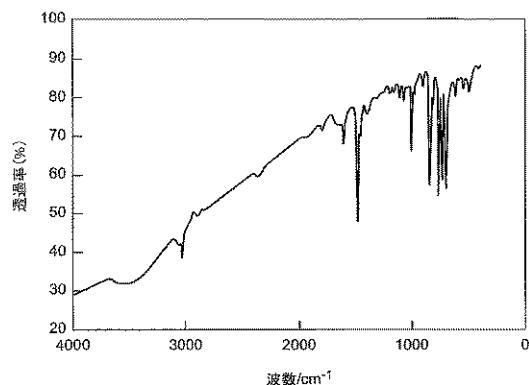
【図 5】

図 5



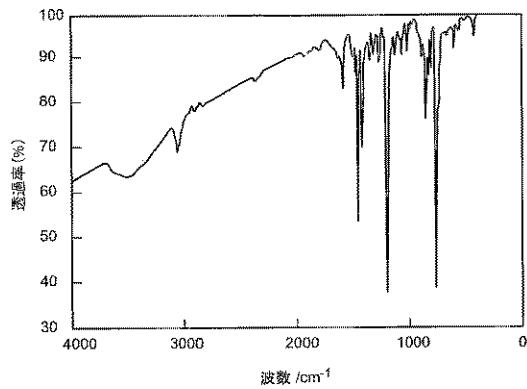
【図 6】

図 6



【図 7】

図 7



【手続補正書】

【提出日】平成17年5月18日(2005.5.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

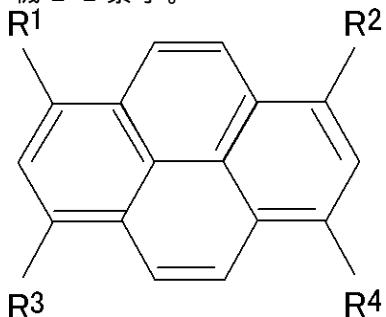
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

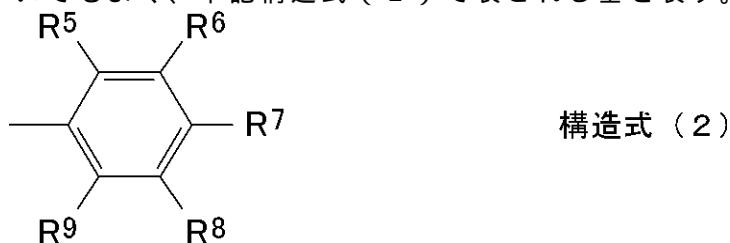
【請求項1】

正極及び負極の間に有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層が、下記構造式(1)で表される1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物を発光材料として含有することを特徴とする有機EL素子。10



構造式(1)

ただし、前記構造式(1)中、R¹～R⁴は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、下記構造式(2)で表される基を表す。



構造式(2)

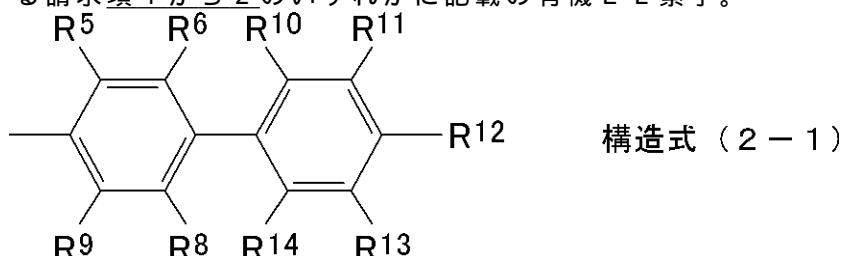
ただし、前記構造式(2)中、R⁵～R⁹は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表し、少なくとも1つが置換又は無置換のアリール基を表す。

【請求項2】

R⁵～R⁹の少なくとも1つが置換又は無置換のフェニル基である請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項3】

R¹～R⁴が下記構造式(2-1)で表される基であり、1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物が1, 3, 6, 8-テトラ(4-ビフェニル)ピレン及びその誘導体から選択される請求項1から2のいずれかに記載の有機EL素子。40

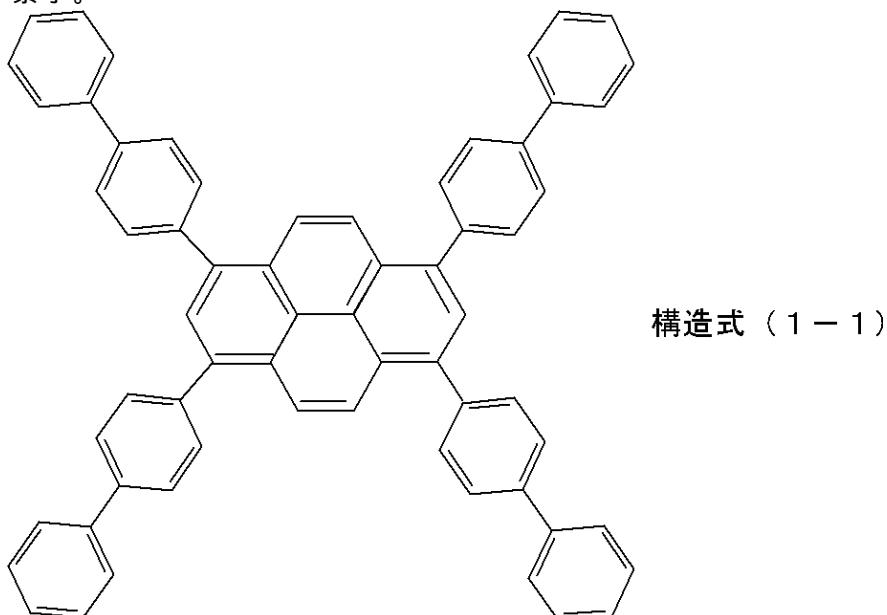


構造式(2-1)

ただし、前記構造式(2-1)中、R⁵～R⁶及びR⁸～R¹⁴は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表す。

【請求項4】

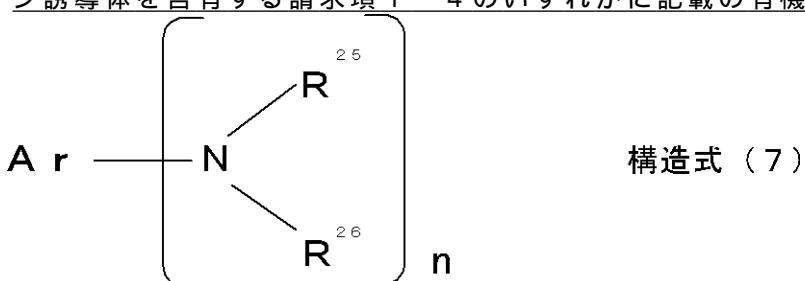
1, 3, 6, 8 - 四置換ピレン化合物が、下記構造式(1-1)で表される1, 3, 6, 8 - テトラ(4-ビフェニル)ピレンである請求項1から3のいずれかに記載の有機EL素子。



【請求項5】

20

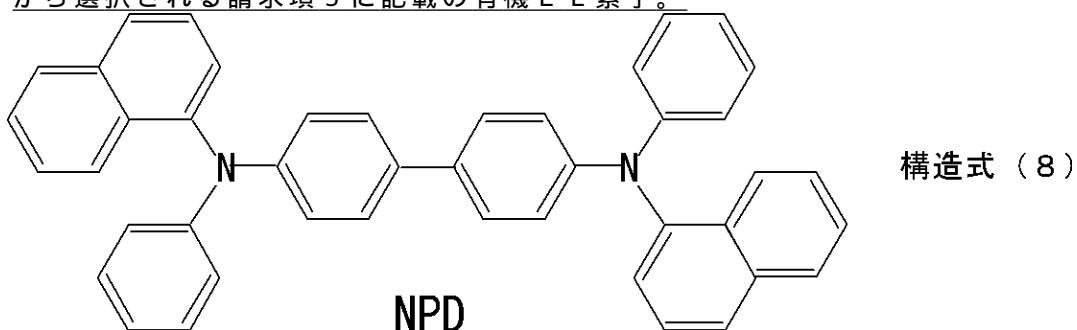
有機薄膜層は発光層を有してなり、該発光層が、下記構造式(7)で表される芳香族アミン誘導体を含有する請求項1～4のいずれかに記載の有機EL素子。



前記構造式(7)中、nは、2又は3の整数を表す。Arは、2価若しくは3価の芳香族基又は複素環式芳香族基を表す。R²⁵～R²⁶は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、1価の芳香族基又は複素環式芳香族基を表す。

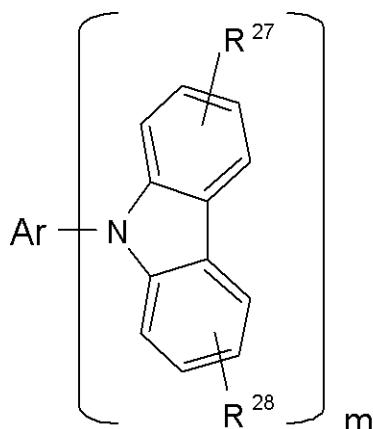
【請求項6】

芳香族アミン誘導体が、下記構造式(8)で表されるN,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(NPD)及びその誘導体から選択される請求項5に記載の有機EL素子。



【請求項7】

発光層が、下記構造式(9)で表されるカルバゾール誘導体を含有する請求項5から6のいずれかに記載の有機EL素子。

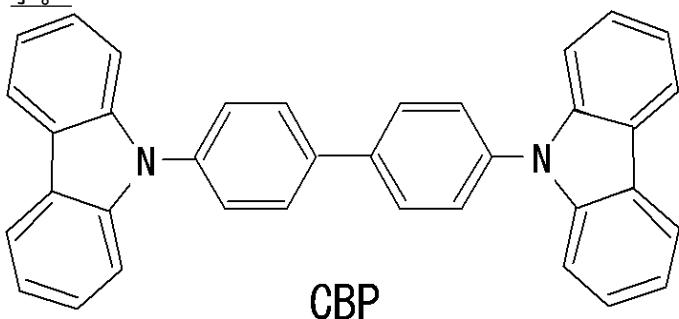


構造式 (9)

前記構造式(9)中、Arは、芳香族環を含む2価若しくは3価の基、又は、複素環式芳香族環を含む2価若しくは3価の基を表す。R²⁷及びR²⁸は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、アミノ基、アシリル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、水酸基、アミド基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素環基、又は芳香族複素環基を表し、これらは置換基で更に置換されていてもよい。mは、2又は3の整数を表す。

【請求項8】

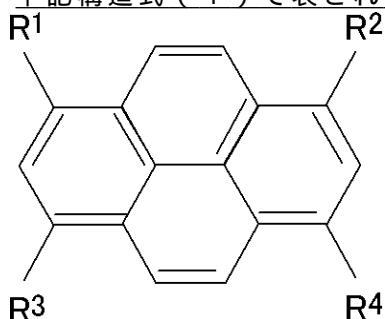
カルバゾール誘導体が、下記構造式(10)で表される4,4'-ビス(9-カルバゾリル)-ビフェニル(CBP)及びその誘導体から選択される請求項7に記載の有機EL素子。



構造式(10)

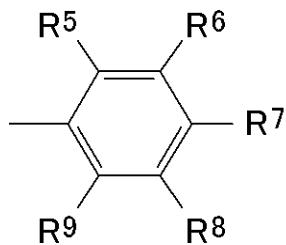
【請求項9】

下記構造式(1)で表されることを特徴とする1,3,6,8-四置換ピレン化合物。



構造式(1)

ただし、前記構造式(1)中、R¹～R⁴は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、下記構造式(2)で表される基を表す。



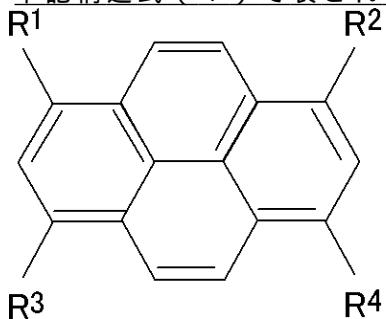
構造式 (2)

ただし、前記構造式(2)中、R⁵～R⁹は、互いに直接的又は間接的に連結し、また、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表し、少なくとも1つが置換又は無置換のアリール基を表す。

10

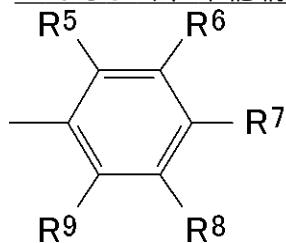
【請求項10】

下記構造式(1)で表されることを特徴とする1,3,6,8-四置換ピレン化合物。



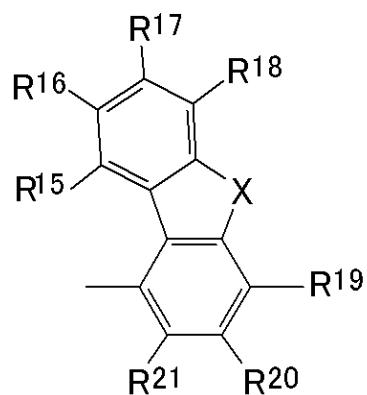
構造式 (1)

ただし、前記構造式(1)中、R¹～R⁴は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよく、下記構造式(2)で表される基を表す。

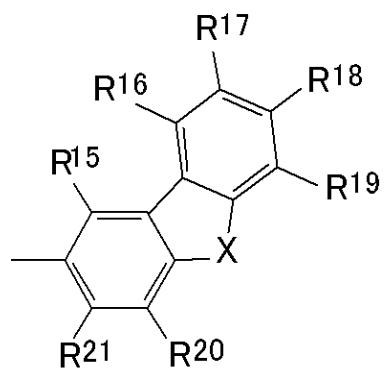


構造式 (2)

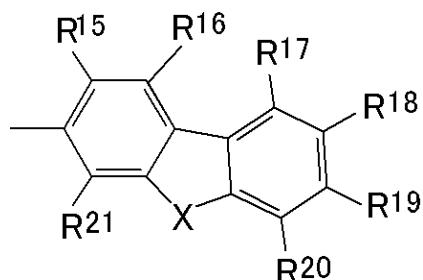
ただし、前記構造式(2)中、R⁵～R⁹は、下記構造式(2-2)から(2-5)のいずれかで表される基を表す。



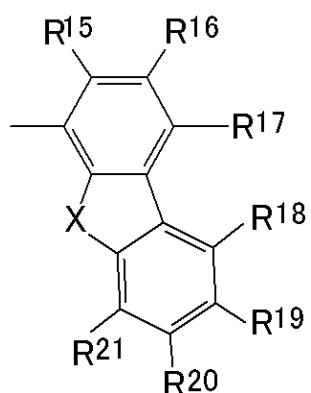
構造式 (2-2)



構造式 (2-3)



構造式 (2-4)



構造式 (2-5)

ただし、前記構造式 (2-2) ~ (2-5) 中、R¹⁵ ~ R²¹ は、互い同一であって
もよいし、異なっていてもよく、水素原子又は置換基を表す。X は、2 値の有機基を表す

。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP03/05577																					
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C09K11/06, H05B33/14																							
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																							
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C09K11/06, H05B33/14																							
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN)																							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">JP 2001-118682 A (Fujitsu Ltd.), 27 April, 2001 (27.07.01), Claims; Fig. 3; Par. No. [0013] (Family: none)</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-4, 9-11 12-30 5-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;"></td> <td style="text-align: center; padding: 2px;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;"></td> <td style="text-align: center; padding: 2px;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">JP 2002-63988 A (Toray Industries, Inc.), 28 February, 2002 (28.02.02), Claims; Par. Nos. [0004], [0021] to [0022] (Family: none)</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-4, 9-11 12-30 5-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">EP 468439 A2 (EASTMAN KODAK CO.), 23 July, 1991 (23.07.91), & JP 4-233194 A & DE 69104297 C & US 5059861 A</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">12, 13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;"></td> <td style="text-align: center; padding: 2px;"></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2001-118682 A (Fujitsu Ltd.), 27 April, 2001 (27.07.01), Claims; Fig. 3; Par. No. [0013] (Family: none)	1-4, 9-11 12-30 5-8	Y			A			X	JP 2002-63988 A (Toray Industries, Inc.), 28 February, 2002 (28.02.02), Claims; Par. Nos. [0004], [0021] to [0022] (Family: none)	1-4, 9-11 12-30 5-8	Y	EP 468439 A2 (EASTMAN KODAK CO.), 23 July, 1991 (23.07.91), & JP 4-233194 A & DE 69104297 C & US 5059861 A	12, 13	Y		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	JP 2001-118682 A (Fujitsu Ltd.), 27 April, 2001 (27.07.01), Claims; Fig. 3; Par. No. [0013] (Family: none)	1-4, 9-11 12-30 5-8																					
Y																							
A																							
X	JP 2002-63988 A (Toray Industries, Inc.), 28 February, 2002 (28.02.02), Claims; Par. Nos. [0004], [0021] to [0022] (Family: none)	1-4, 9-11 12-30 5-8																					
Y	EP 468439 A2 (EASTMAN KODAK CO.), 23 July, 1991 (23.07.91), & JP 4-233194 A & DE 69104297 C & US 5059861 A	12, 13																					
Y																							
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																							
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																							
Date of the actual completion of the international search 17 July, 2003 (17.07.03)		Date of mailing of the international search report 29 July, 2003 (29.07.03)																					
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer																					
Facsimile No.		Telephone No.																					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05577

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-92186 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 28 March, 2003 (28.03.03), Claims; Par. No. [0005] (Family: none)	14, 15
Y	EP 554569 A2 (EASTMAN KODAK CO.), 30 November, 1994 (30.11.94), & JP 5-258862 A & CA 2085445 A1	16, 17
Y	EP 564224 A2 (PIONEER ELECTRONIC CORP.), 06 October, 1993 (06.10.93), & JP 5-331459 A & US 5393614 A1 & DE 69310982 C	18
X	MODRAKOWSKI CLAUDIA et al., "Synthesis of pyrene containing building blocks for dendrimer synthesis", Synthesis, 2001, No.14, pages 2143 to 2155	20-23

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP03/05577	
A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))			
Int. C17 C09K11/06, H05B33/14			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))			
Int. C17 C09K11/06, H05B33/14			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)			
CA(STN)、REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y A	JP 2001-118682 A(富士通株式会社)2001.04.27、特許請求の範囲、図3、【0013】(ファミリーなし)	1-4, 9-11 12-30 5-8	
X Y A Y	JP 2002-63988 A(東レ株式会社)2002.02.28、特許請求の範囲、【0004】、【0021】～【0022】(ファミリーなし) EP 468439 A2(EASTMAN KODAK COMPANY)1991.07.23 & JP 4-233194 A & DE 69104297 C & US 5059861 A	1-4, 9-11 12-30 5-8 12, 13	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>			
国際調査を完了した日 17.07.03	国際調査報告の発送日 29.07.03		
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 渡辺 陽子	4V	9279
	電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO3/05577
C(続き)引用文献の カテゴリー*	関連すると認められる文献 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-92186 A(株式会社豊田中央研究所)2003.03.28、請求項 2、【0005】(ファミリーなし)	14, 15
Y	EP 554569 A2(EASTMAN KODAK COMPANY)1994.11.30 & JP 5-258862 A & CA 2085445 A1	16, 17
Y	EP 564224 A2(PIONEER ELECTRONIC CORPORATION)1993.10.06 & JP 5-331459 A & US 5393614 A1 & DE 69310982 C	18
X	MODRAKOWSKI CLAUDIA et.al, "Synthesis of pyrene containing building blocks for dendrimer synthesis", Synthesis, 2001, No. 14, P. 2143-2155	20-23

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	C 0 9 K 11/06	6 2 0
	C 0 9 K 11/06	6 3 5
	C 0 9 K 11/06	6 4 5
	C 0 9 K 11/06	6 6 0

(72)発明者 松浦 東

日本国 2 1 1 - 8 5 8 8 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(72)発明者 木下 正兒

日本国 2 1 1 - 8 5 8 8 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(72)発明者 高橋 俊朗

日本国 2 1 1 - 8 5 8 8 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 DB03

4C037 SA02 SA10

4H006 AA01 AA03 AB92

(注)この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に
係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法
第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	1,3,6,8-四取代的茈化合物，有机EL元件和有机EL显示器		
公开(公告)号	JPWO2004096945A1	公开(公告)日	2006-07-13
申请号	JP2004571322	申请日	2003-05-01
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	外山 弥 佐藤 博之 松浦 東 木下 正兒 高橋 俊朗		
发明人	外山 弥 佐藤 博之 松浦 東 木下 正兒 高橋 俊朗		
IPC分类号	H01L51/50 C07C15/20 C07D307/91 C09K11/06 C07C15/38 H05B33/14		
CPC分类号	H05B33/14 C07C15/38 C07C2603/50 C07D307/91 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1048 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/186 H01L51/0054 H01L51/0073 H01L51/5012		
FI分类号	H05B33/14.B C07C15/20 C07C15/20.CSP C07D307/91 C09K11/06.610 C09K11/06.620 C09K11/06. 635 C09K11/06.645 C09K11/06.660		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/DB03 4C037/SA02 4C037/SA10 4H006 /AA01 4H006/AA03 4H006/AB92		
代理人(译)	广田幸一		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供发光效率，亮度和色纯度优异并且寿命长的有机电致发光元件。根据本发明的有机EL元件包括在正极和负极之间的有机薄层，并且该有机薄层包括由式(1)表示的1、3、6、8-四取代的compound化合物作为发光材料，其中式(1)中的R1至R4可以彼此相同或不同，并且各自为由式(2)表示的基团：其中式(2)中的R5至R9可以为彼此相同或不同，分别为氢原子或取代基。R5至R9中的至少一个为取代或未取代的芳基。

