

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4684527号
(P4684527)

(45) 発行日 平成23年5月18日(2011.5.18)

(24) 登録日 平成23年2月18日(2011.2.18)

(51) Int.Cl. F I
 CO9K 11/06 (2006.01) CO9K 11/06 660
 HO1L 51/50 (2006.01) HO5B 33/14 B
 HO5B 33/22 B

請求項の数 4 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2002-500633 (P2002-500633)
 (86) (22) 出願日 平成13年5月31日(2001.5.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2001/004607
 (87) 国際公開番号 W02001/092437
 (87) 国際公開日 平成13年12月6日(2001.12.6)
 審査請求日 平成19年3月23日(2007.3.23)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-164375 (P2000-164375)
 (32) 優先日 平成12年6月1日(2000.6.1)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-164376 (P2000-164376)
 (32) 優先日 平成12年6月1日(2000.6.1)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006644
 新日鐵化学株式会社
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 (73) 特許権者 591040074
 森 竜雄
 愛知県名古屋市千種区西日置1-5-6
 (73) 特許権者 597031634
 水谷 照吉
 愛知県名古屋市千種区北千種2-1-43
 (74) 代理人 100082739
 弁理士 成瀬 勝夫
 (74) 代理人 100087343
 弁理士 中村 智廣
 (74) 代理人 100088203
 弁理士 佐野 英一

最終頁に続く

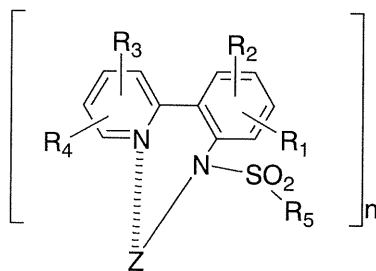
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(5)で表わされる有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化1】



(5)

(式中、R₁~R₄は、独立に水素、ハロゲン、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数6~18のアリールオキシ基、フェニル基、炭素数18までの置換フェニル基、アミノ基、置換アミノ基又は水酸基を示す。R₅は、水素又は、炭素数6~20のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数6~18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基及びハロゲンから選択される置換基を1又は2以上有することができる炭素数1~16のアルキル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基を示す。Zは、亜鉛、アルミニウム、銅、ベ

リリウム、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム及び白金から選択される 2 価又は 3 価の金属を示し、n は 2 又は 3 を示す)

【請求項 2】

有機エレクトロルミネッセンス素子材料が、ビス - 2 - (2 - (p - トルエンシルホンアミド)フェニル)ピリジネート亜鉛又はビス - 2 - (2 - (n - オクチルシルホンアミド)フェニル)ピリジネート亜鉛である請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項 3】

少なくとも一方が透明である 2 つの電極間に、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項 4】

発光層又は電子輸送層に、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を少なくとも 1 種類含有する請求項 3 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、発光材料及び有機電界発光素子に関するものであり、更に詳しくは、各種表示装置の発光体として用いられる有機エレクトロルミネッセンス素子発光材料 (E L 材料) と、該 E L 材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子 (E L 素子) に関するものである。

背景技術

20

電界発光を利用した E L 素子は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体素子であるため対衝撃性に優れているという特徴を有しており、薄型ディスプレイ素子、液晶ディスプレイのバックライト、平面光源などに用いられる。

E L 素子としては、正孔輸送層にジアミン誘導體、発光層にアルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体 (以下、A l q 3 という) を用いたものが使われ、直流低電圧で緑色発光を発するものが知られている (A p p l . P h y s . L e t t . 5 1 . 9 1 3 (1 9 8 7)) 。更に、A l q 3 単独で電界発光色である緑色から電界発光色を黄色、あるいは赤色に変化させることができることが開示されている (J . A p p l . P h y s . 6 5 (9) , M a y (1 9 8 9)) 。

ところで、現在実用化されている E L 素子の発光層は低分子材料を真空蒸着法により製膜されており、発光材料としては A l q 3 等が使われているが、1990 年にケンブリッジ大学の B u r r o u g h e s らによるポリパラフェニルビニレンからの E L 発光の成功をきっかけに、高分子 E L 材料の研究が活発に行われている。有機層を低分子材料から高分子材料に置き換えることによる最大の利点は、その製膜法にあるといえる。すなわち、高分子材料は、その溶液から、スピンコート法やディップコート法やインクジェット法などの塗布法で製膜できるという点である。塗布法の真空蒸着法に対する利点は、大面積基盤上への製膜が容易であることや、製膜装置が安価、製膜時間が短い等が挙げられるが、一般的に高分子材料は、分子量の制御や精製方法が困難であるという問題点も含んでいる。また、8 - アミノキノリン骨格を配位子とする金属錯体 (特開平 2 - 2 5 5 7 9 0 号公報) や、オキサゾール、フェニルピリジン環を配位子とする化合物 (豊田中央研究所 R & D レビュー , V o l . 3 3 , N o 2 , p 3 ~ 2 1 (1 9 9 8 年 6 月)) 等の報告例があるが、いずれも十分な性能を有する青色発光素子はできていない。

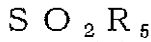
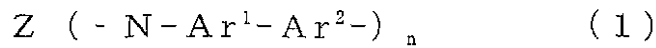
30

40

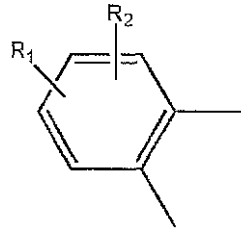
発明の開示

したがって、本発明の目的は、固体状態で前記 A l q 3 に匹敵する蛍光性を示し、しかもクロロホルム、トルエン等の有機溶剤に溶解する低分子系 E L 材料を提供することにある。また、本発明は上記 E L 材料を使用した E L 素子を提供することにある。また、他の目的は蛍光主波長が 4 5 0 n m 付近の青色を呈する E L 材料を提供することにある。

本発明は、一般式 (1) で表される有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

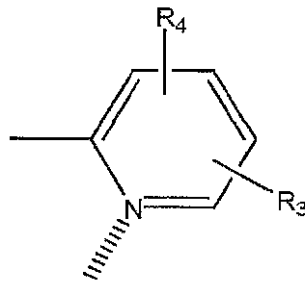


(式中、 Ar^1 は下記式 (2) 示される基であり、 Ar^2 は下記式 (3) 又は (4) で示される基であり、 Ar^2 が下記式 (3) で示される基の場合、 Ar^1 と Ar^2 は縮合して 10 員環を形成してもよい。



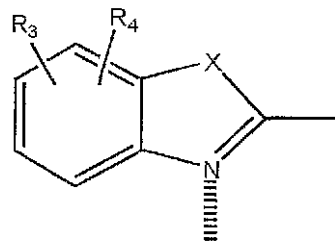
(2)

10



(3)

20



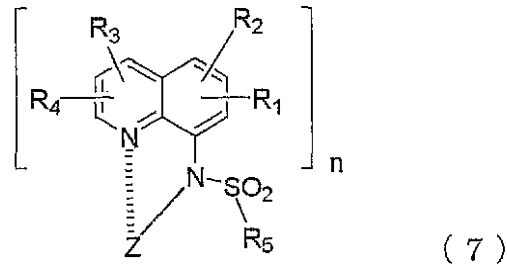
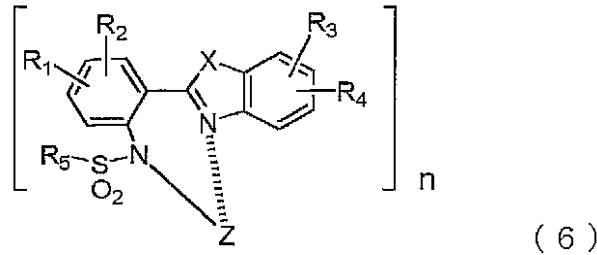
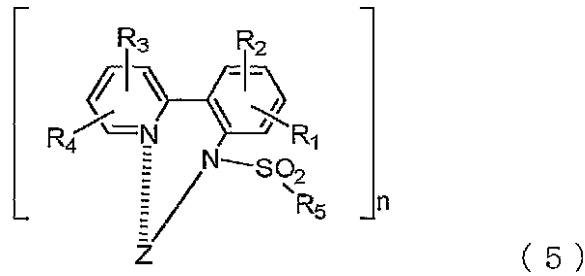
(4)

30

式 (2)、式 (3) 及び (4) において、 $R_1 \sim R_4$ は独立に、水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 18 のアリーロキシ基、フェニル基、炭素数 18 までの置換フェニル基、アミノ基、置換アミノ基又は水酸基を示し、隣接する R_1 と R_2 又は R_3 と R_4 は互いに結合して飽和又は不飽和の 5 員環又は 6 員環を形成してもよい。 R_5 は、水素又は 1 以上の炭素数 1 ~ 16 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 18 のアリーロキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基及びハロゲン原子から選択される置換基を有することができる炭素数 1 ~ 16 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基若しくは炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を示すが、 Ar^1 と Ar^2 が縮合して 10 員環を形成した場合は、 R_5 は、上記置換基を 1 以上有することができる炭素数 6 ~ 16 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基又は炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を示す。 X は O 又は S を示し、 Z は、式 (1) の N 及び Ar^2 のヘテロ環構成 N と結合する金属であり、亜鉛、アルミニウム、銅、ベリリウム、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム及び白金から選択される 2 価又は 3 価の金属を示し、 n は 2 又は 3 を示す)

40

上記一般式 (1) で示される EL 材料としては、下記一般式 (5)、(6) 又は (7) で表わされる化合物がある。



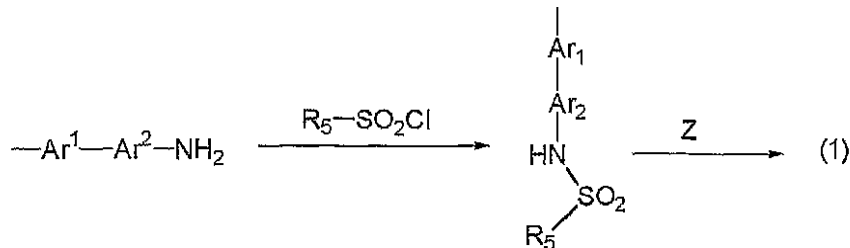
また、本発明は少なくとも一方が透明である2つの電極間に、前記EL材料を含有するEL素子である。更に、本発明は、発光層又は電子輸送層に、前記EL材料を少なくとも1種類含有するEL素子である。

本発明のEL材料は上記一般式(1)で表されるが、これには上記一般式(5)、(6)及び(7)で表される化合物が含まれる。

上記一般式(5)、(6)及び(7)で示される記号は、前記上記式(1)~(4)で説明したと同様である。しかし、R₅は、上記置換基を1以上有してもよい炭素数6~16のアルキル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基等の炭素数が6以上のものが溶剤可溶性も点から望ましい。特に、一般式(7)で表される化合物の場合は、炭素数6~16のアルキル基が好ましい。

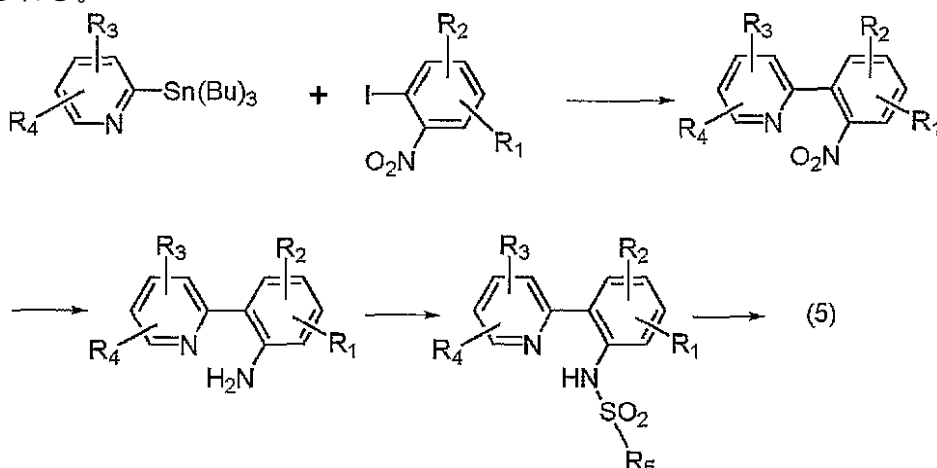
上記一般式(1)で表わされる化合物は、種々の公知の方法によって製造することができる。一例としては、以下の方法が挙げられる。

まず、アミン化合物とスルフォニルクロライド化合物をピリジン溶媒中で反応させ、その反応物をアルコール溶媒中、硫酸金属塩等と反応させて製造することができる。



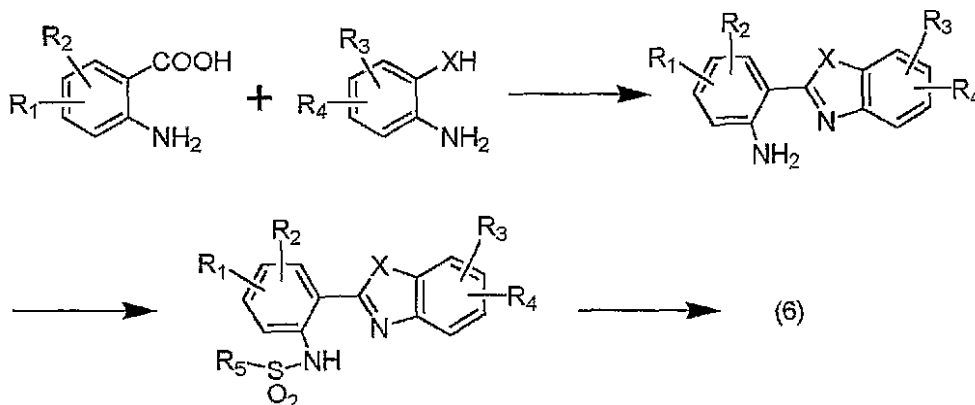
また、上記一般式(5)で表わされる化合物は、種々の公知の方法によって製造することができる。まず、2-トリブチルスタニルピリジン類と2-ヨードニトロベンゼン類をカップリングさせ、その後ニトロ基を還元してアミノ基とする。次に、その反応生成物をピリジン溶媒中、種々のスルフォニルクロライドと反応させ、その反応生成物をアルコール溶媒中、硫酸金属塩等と反応させて、製造することができる。一例としては、以下の方法

が挙げられる。



10

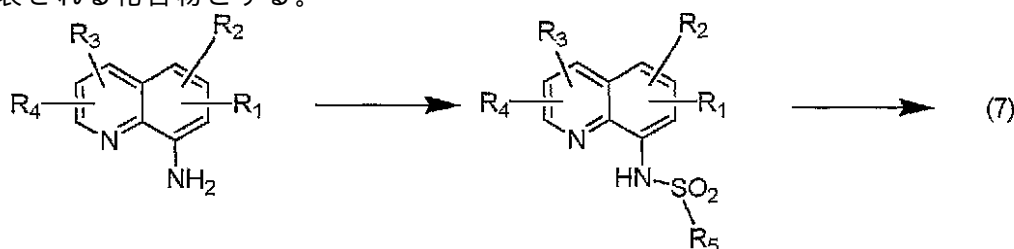
また、上記一般式(6)で表わされる化合物は、種々の公知の方法によって製造することができる。まず、アントラニル酸類とオルソアミノフェノール類又はオルソアミノチオール類をカップリングさせる。次に、その反応物をピリジン溶媒中、種々のスルフォニルクロライドと反応させ、その反応物をアルコール溶媒中、硫酸金属塩等と反応させて、一般式(6)で表される化合物とする。一例としては、以下の方法が挙げられる。



20

また、上記一般式(7)で表わされる化合物は、種々の公知の方法によって製造することができる。まず、8-アミノキノリン類をピリジン溶媒中、種々のスルフォニルクロライドと反応させ、その反応物をアルコール溶媒中、硫酸金属塩等と反応させて、一般式(7)で表される化合物とする。

30



40

上記一般式(1)~(7)において、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_5 、 X 、 Z 及び n は前記のとおりのもを示す。好ましい $R_1 \sim R_4$ としては、水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基(炭素数5以下)が挙げられる。また、 $R_1 \sim R_4$ の内、少なくとも2つは水素原子であることが好ましい。更に、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも2つが、隣接する $R_1 \sim R_4$ と環を構成する場合は、好ましい環としてはベンゼン環が挙げられ、この場合、このベンゼン環は $R_1 \sim R_4$ のいずれか2つが結合しているベンゼン環と縮合してナフタレン環となる。 R_5 としては、水素、炭素数1~16のアルキル基、フェニル基、アルキル基が1又は2個置換した置換フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基等の炭素数6~20のアリール基及び炭素数7~20のアラルキル基や、これらのアリール基、アルキル基又はアラルキル基に、炭素数1~16のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数6~18のア

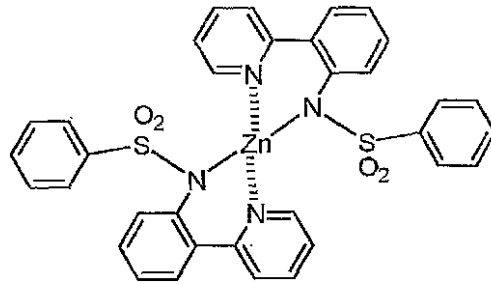
50

リールオキシ基、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基及びハロゲン原子から選択される1又は2以上の置換基を有する基を挙げることができる。ここで、 R_5 は、式(7)で表される化合物の場合は、炭素数が6以上であるが、この炭素数は置換基が炭素を有する場合は、それを加えて計算したものである。好ましい R_5 としては、炭素数6~16のアリール基、アルキル基又はアラルキル基が挙げられる。また、好ましいXとしてはO又はSが挙げられ、好ましいZとしてはZn又はAlが挙げられる。nはZの原子価に対応し、2又は3である。

上記一般式(1)で表される化合物の具体例としては、以下に示す化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

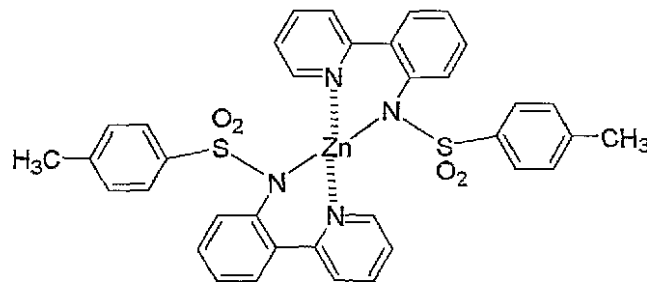
(化合物2)

10

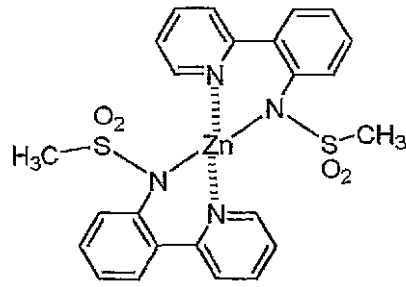


(化合物3)

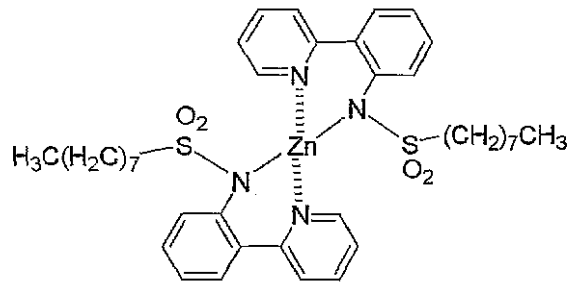
20



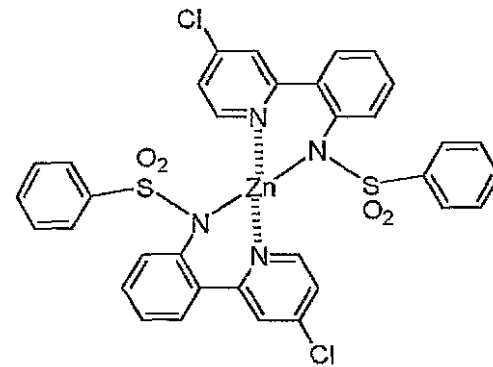
(化合物 4)



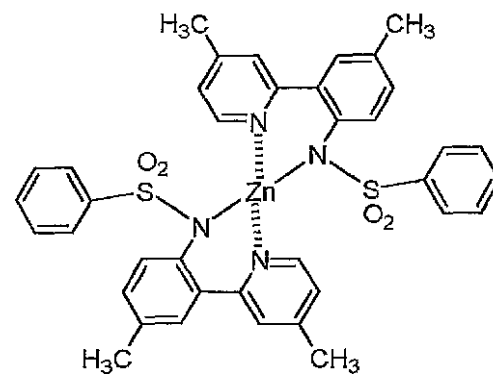
(化合物 5)



(化合物 6)



(化合物 7)



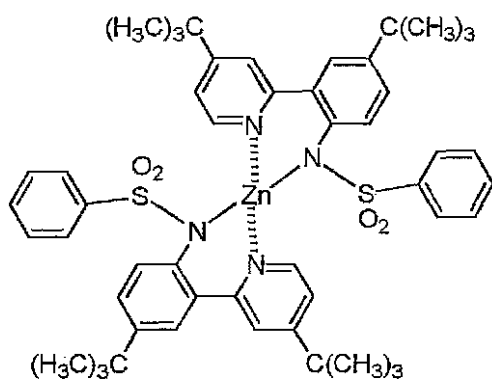
10

20

30

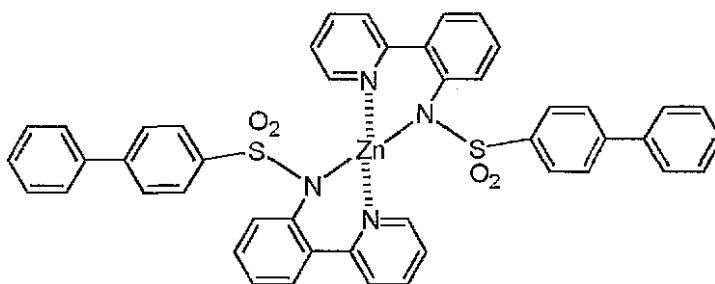
40

(化合物 8)



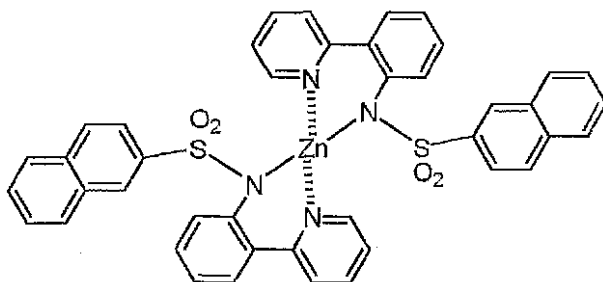
10

(化合物 9)



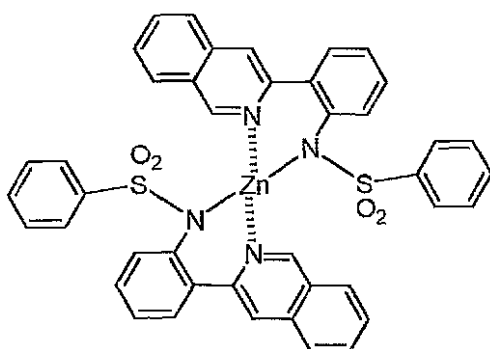
20

(化合物 10)



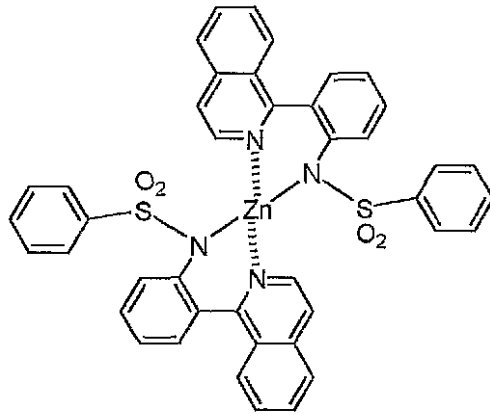
30

(化合物 11)



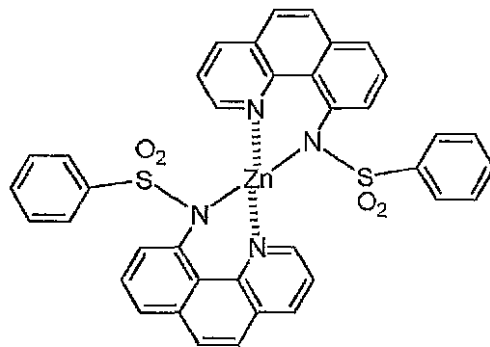
40

(化合物 1 2)



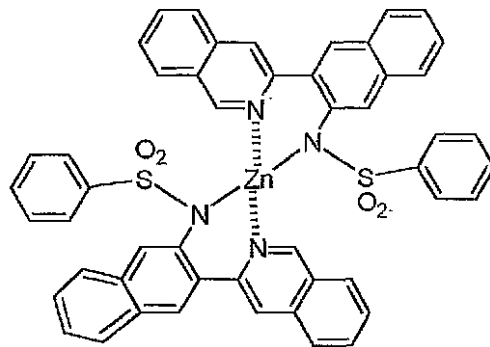
10

(化合物 1 3)



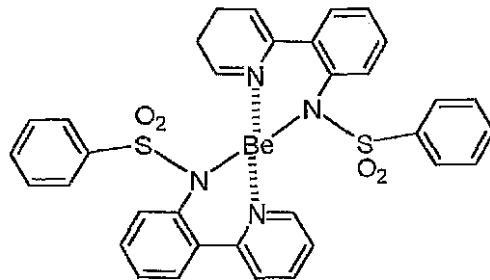
20

(化合物 1 4)



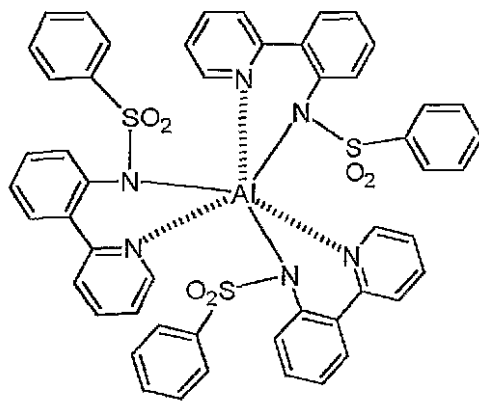
30

(化合物 1 5)



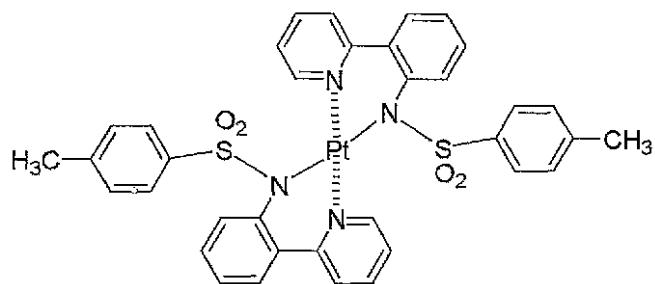
40

(化合物 16)



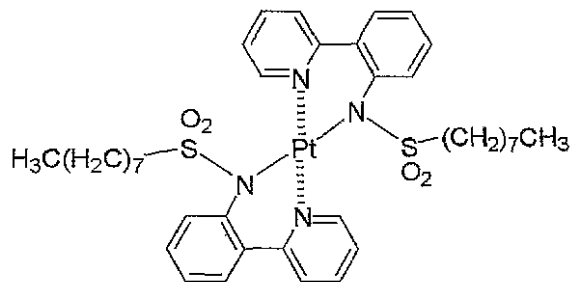
10

(化合物 17)



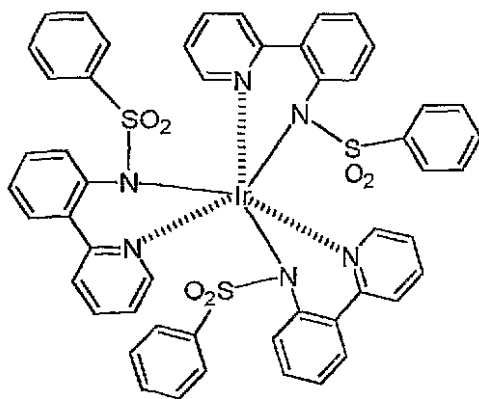
20

(化合物 18)



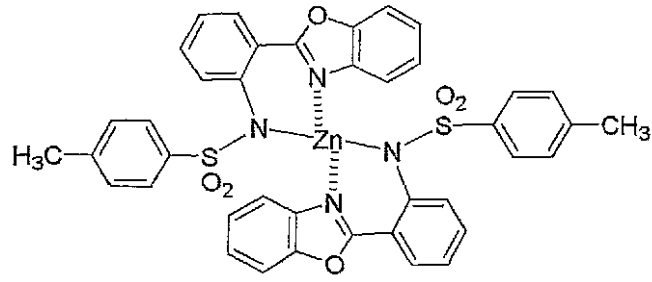
30

(化合物 19)



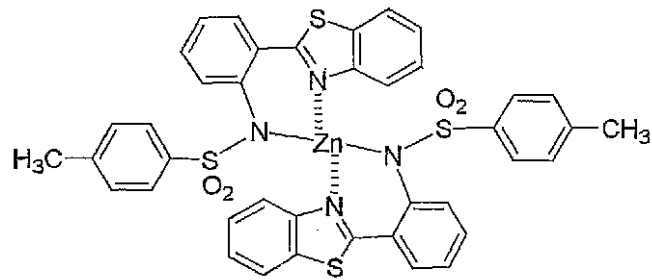
40

(化合物 2a)



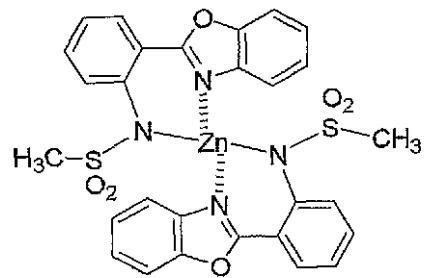
10

(化合物 3a)



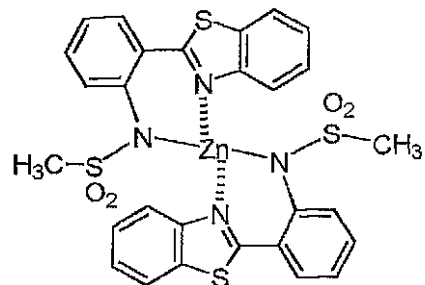
20

(化合物 4a)



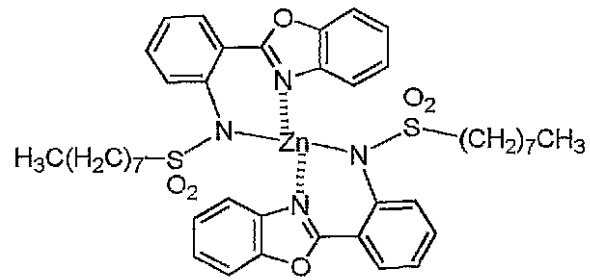
30

(化合物 5a)



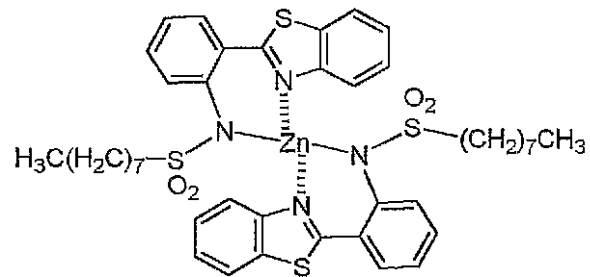
40

(化合物 6a)



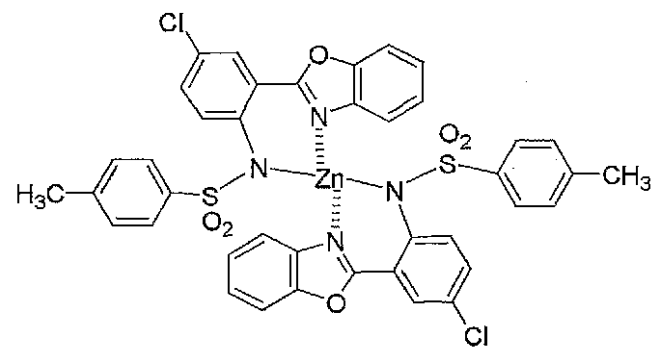
10

(化合物 7a)



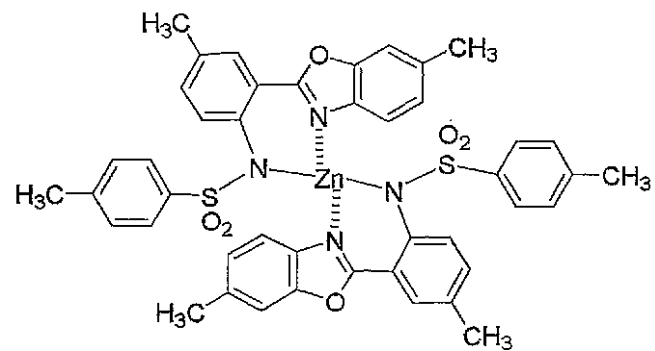
20

(化合物 8a)



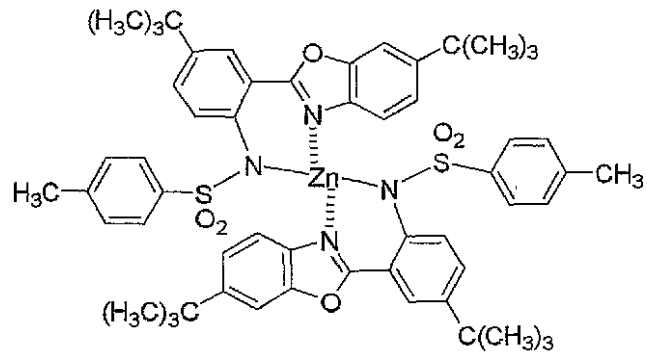
30

(化合物 9a)



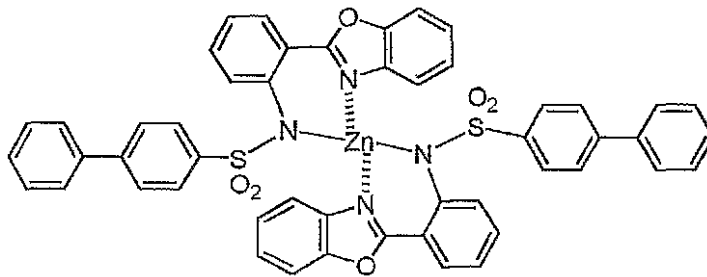
40

(化合物10a)



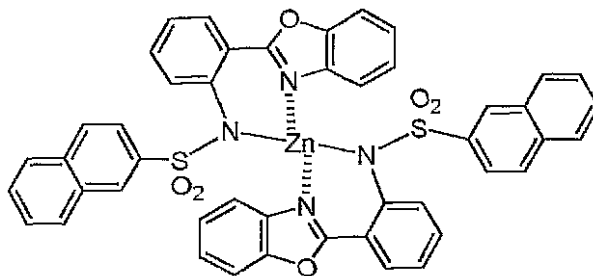
10

(化合物11a)



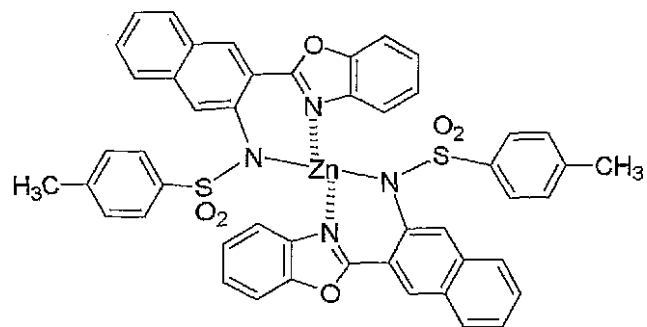
20

(化合物12a)



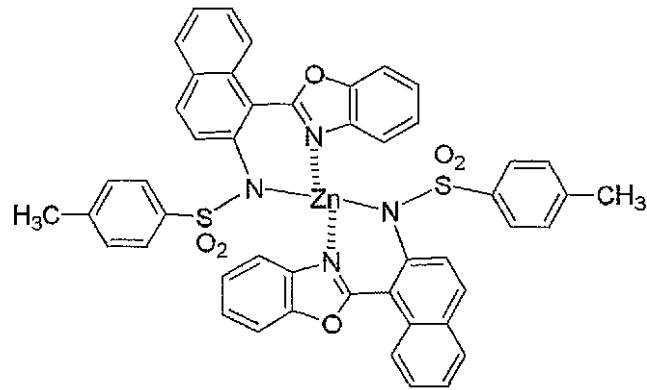
30

(化合物13a)



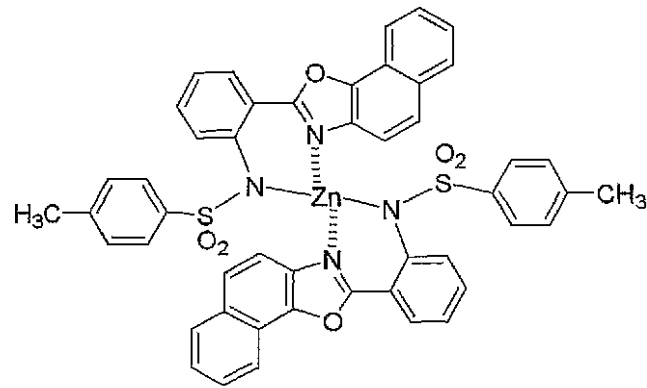
40

(化合物 14a)



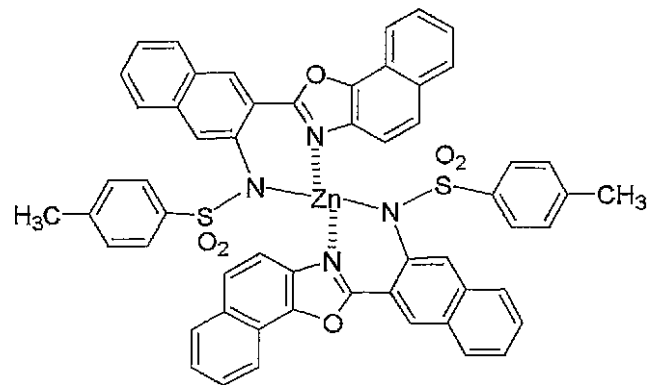
10

(化合物 15a)



20

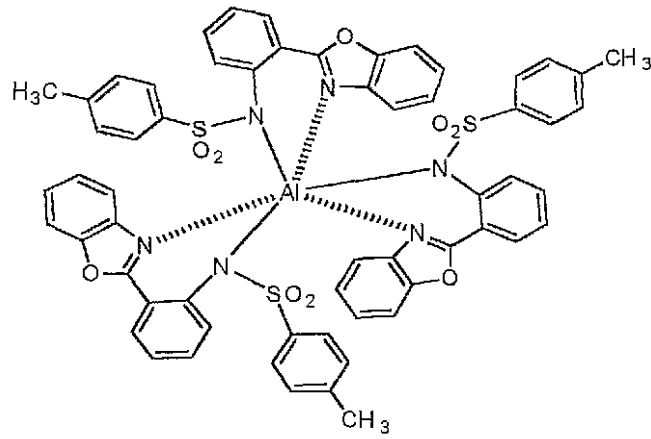
(化合物 16a)



30

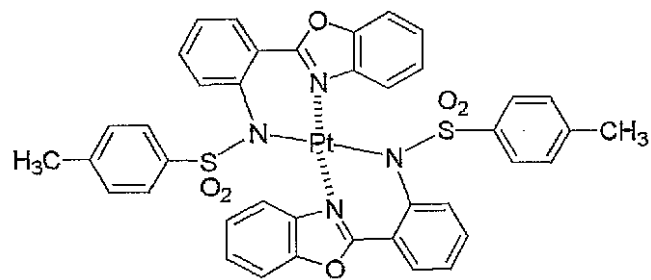
40

(化合物17a)



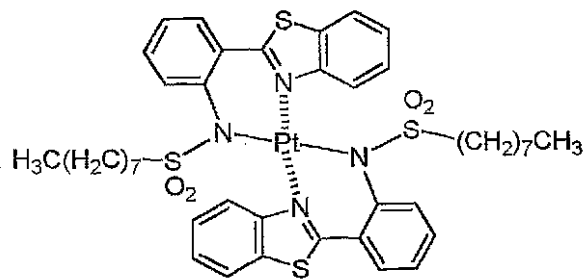
10

(化合物18a)



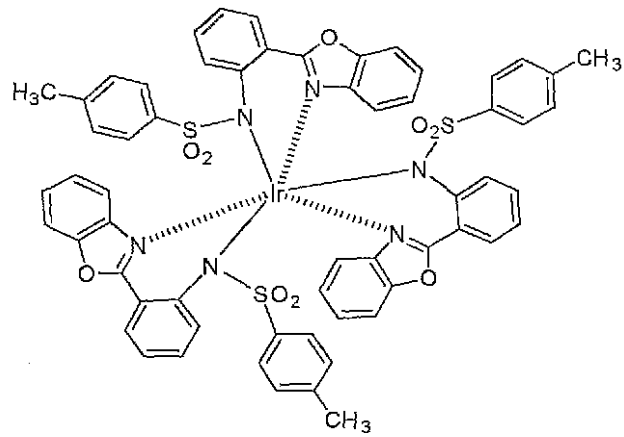
20

(化合物19a)



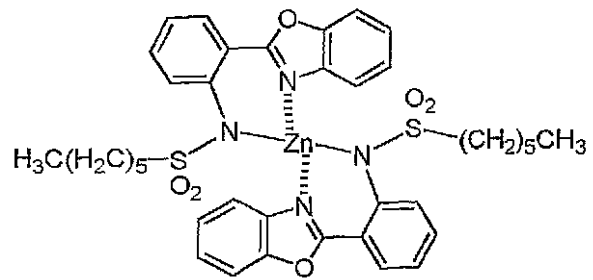
30

(化合物20a)



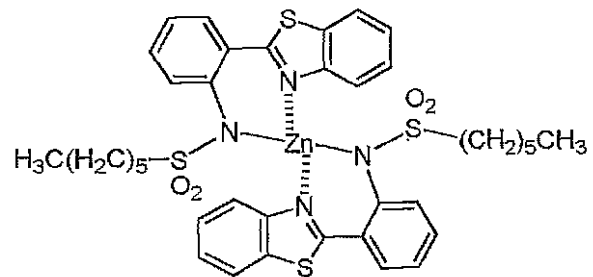
40

(化合物 21a)



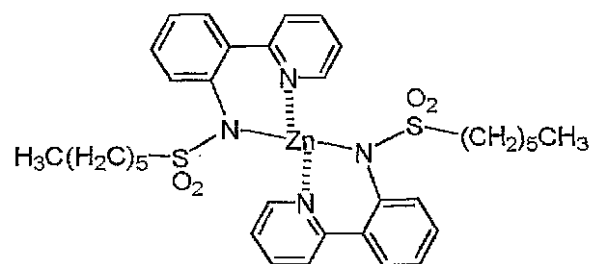
10

(化合物 22a)



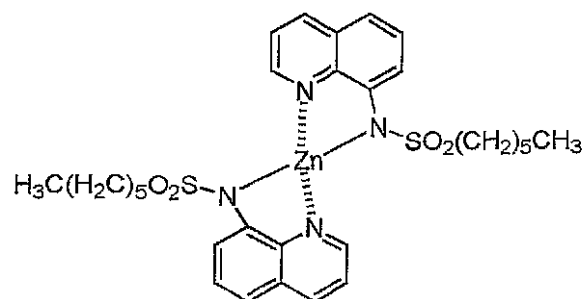
20

(化合物 23a)



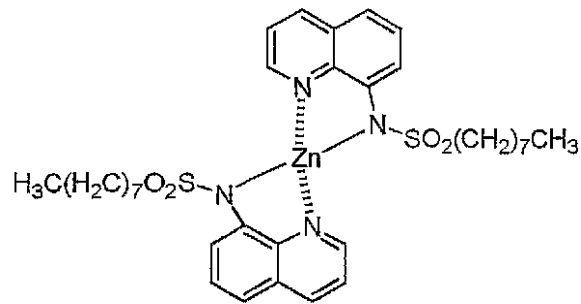
30

(化合物 A)



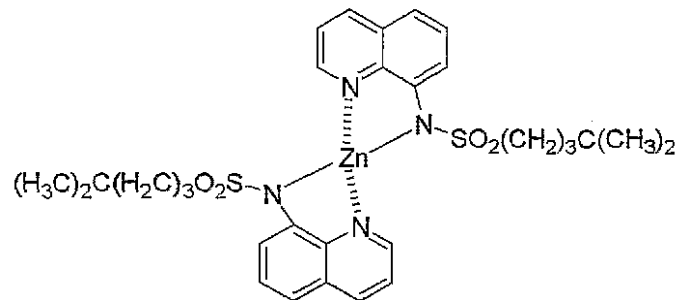
40

(化合物 B)



10

(化合物 C)



20

上記に例示された化合物の中でも、好ましい化合物としては、次に示すような化合物が挙げられる。ビス - 2 - (2 - (p - トルエン sulfonamide) フェニル) ピリジネート亜鉛、ビス - 2 - (2 - (n - オクチル sulfonamide) フェニル) ピリジネート亜鉛、ビス - 8 - (n - オクチル sulfonamide) キノリネート亜鉛、ビス - 2 - (p - トルエン sulfonamide) ベンゾオキサゾレート亜鉛、ビス - 2 - (p - トルエン sulfonamide) ベンゾチアゾレート亜鉛、ビス - 2 - (n - オクチル sulfonamide) ベンゾオキサゾレート亜鉛又はビス - 2 - (n - オクチル sulfonamide) ベンゾチアゾレート亜鉛。

{ Zinc bis - 2 - (2 - (p - toluenesulfonamide) phenyl) pyridinate、

30

Zinc bis - 2 - (2 - (n - octylsulfonamide) phenyl) pyridinate、

Zinc bis - 8 - (n - octylsulfonamide) - quinolinate、

Zinc Bis - 2 - (p - toluenesulfonamide) benzoxazolate、

Zinc Bis - 2 - (p - toluenesulfonamide) benzothiazolate、

Zinc Bis - 2 - (n - octylsulfonamide) benzoxazolate、

40

Zinc Bis - 2 - (n - octylsulfonamide) benzothiazolate }

上記一般式 (1) で表される有機金属錯体は、EL材料、特にEL素子における発光材料又は電子輸送材料として有効である。

EL素子の構成については、少なくとも一方が透明な一对の電極の間に有機発光層を必須構成層として介在させてあるものであれば制限はなく、例えば一对の電極の間に有機発光層と正孔注入層、電子輸送層とを介在させているものを好ましく挙げることができる。

このような具体例としては、

a) 陽極 / 有機発光層 / 陰極

50

- b) 陽極 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 陰極
- c) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 陰極
- d) 陽極 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- e) 陽極 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- f) 陽極 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- g) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- h) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

などの構成を挙げることができ、更に必要に応じて光吸収性拡散層等を介在させることもできる。そして、上記 E L 材料は電子輸送性と発光特性に優れるので、電子輸送層又は有機発光層に使用することが有利であり、特に有機発光層に使用することが有利である。また、本発明の E L 材料は 1 種類又は 2 種類以上を混合して使用することもできる。

10

この金属錯体化合物からなる本発明の E L 材料を発光層とする場合には、例えばスピコート法、キャスト法などの公知の方法によって、一般式 (1) で表される E L 材料を薄膜化することによって形成することができる他、インクジェット法等によるパターンニングも可能であることが期待される。もちろん従来の蒸着法でも薄膜化することができる。その膜厚は $10 \sim 1,000 \text{ nm}$ が好ましく、より好ましくは $20 \sim 200 \text{ nm}$ である。

同様に、この化合物を電子輸送層とする場合にも、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法等の公知の方法で、薄膜化することができる。その膜厚は $10 \sim 1,000 \text{ nm}$ が好ましく、より好ましくは $20 \sim 200 \text{ nm}$ である。

上記構成要素を支持するための基板としては、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示するとソーダガラス、無蛍光ガラス、リン酸系ガラス、珪酸系ガラス等のガラス板、石英、アクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリエステル、シリコン系樹脂等のプラスチック板及びプラスチックフィルム、アルミナ等の金属板及び金属ホイル等や公知のものが挙げられる。

20

陽極材料としては、仕事関数の大きい金属、合金、電気伝導性化合物やこれらの混合物などが挙げられる。具体例としては、金などの金属、CuI、インジウムチンオキサイド (ITO)、 SnO_2 、ZnO などや公知のものが挙げられる。

また、陰極材料としては、仕事関数の小さい金属、合金、電気伝導性化合物やこれらの混合物などが用いられる。具体例としては、Na、Na-K 合金、Mg、Li、Mg-Al 合金、Al- AlO_2 、In、希土類金属などや公知のものが挙げられる。

30

そして、上記電極の少なくとも一方が光を取り出すため透明又は半透明であることが必要であり、光を取り出す側の透過率を 10% より高くすることがよい。正孔輸送層として用いられる材料としては、芳香族アミン誘導体、ポリフィリン誘導体、フタロシアニン化合物、ポリビニルカルバゾールなどや公知のものが挙げられる。

正孔注入層として用いられる材料としては、トリアゾール化合物、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポルフィリン誘導体、芳香族第 3 級アミン化合物及びテトラフェニルベンジジン誘導体などや公知のものを使用することができる。特に、好ましくはポルフィリン化合物、第 3 級アミン化合物及びスチリルアミン化合物である。

40

電子注入層又は電子輸送層を形成する材料又は電子注入又は電子輸送材料 (発光層等に存在する場合もある) として用いられる電子輸送能を有する化合物としては、本発明の E L 材料の他に、LiF、Alq3 及びその誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体及びジフェノキノン誘導体、ペリレンテトラカルボキシル誘導体、アントラキノジメタン誘導体、フルオロニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリノン誘導体、キノリン誘導体等や公知の化合物を使用することができる。

なお、上記有機化合物層を構成する正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層等の耐熱性を改善するために各層を構成する有機化合物に重合性置換基を導入し、成膜前、成膜中あるいは

50

は成膜後に高分子化させてもよい。

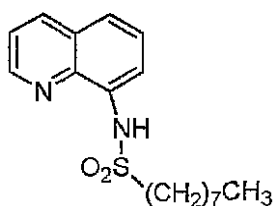
発明を実施するための最良の形態

以下、実施例に基づき、本発明の具体例を説明する。

実施例 1

Zinc bis - 8 - (n - octh y l s u l u f o n a m i d e) - q u i n o l i n a t e (化合物 B) の合成

8 - アミノキノリン 5 . 0 g (0 . 0 3 4 7 m o l) と n - オクタンスルフォニルクロライド 6 . 8 m l (0 . 0 3 4 7 m o l) を、ピリジン 1 0 m l 中 で 室 温 で 反 応 さ せ た 。 反 応 開 始 か ら 2 時 間 後 後 、 反 応 液 を 水 洗 し 、 ジ エ チ ル エー テ ル で 抽 出 後 、 カ ラ ム ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー で 精 製 、 濃 縮 す る こ と に よ り 、 8 - (n - o c t h y l s u l u f o n a m i d e) - q u i n o l i n e (化合物 J) 1 0 . 2 3 g (0 . 0 3 2 m o l 、 収 率 9 2 %) を 得 た 。



(化合物 J)

この化合物が上記化合物であることは、プロトン核磁気共鳴測定 [^1H - NMR , 溶媒 : CDCl_3] により同定した。

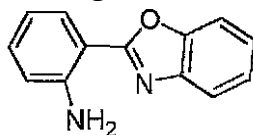
次に、(化合物 J) 5 . 0 g (0 . 0 1 6 m o l) 、 塩 化 亜 鉛 2 . 1 2 g (0 . 0 1 6 m o l) 、 ト リ エ チ ル ア ミ ン 4 . 7 4 g (0 . 0 4 7 m o l) を エ タ ノール 3 0 m l 中 に 懸濁し、室温にて反応させた。3 hr 後、析出した黄色粉末をろ過し、エタノールで洗浄後、カラムクロマトグラフィーで精製を行ったところ、黄色結晶の化合物 B 1 0 . 1 4 g (収率 9 0 . 0 %) が得られた。(化合物 B) のクロロホルム溶液中での最大 PL 波長は 5 0 9 n m で あ っ た (測 定 濃 度 ; 0 . 1 m M 、 CHCl_3 , $\text{EX} = 350 \text{ nm}$) 。

^1H - NMR . ($\text{DMSO}-d_6$) : 0 . 8 1 (t , $J = 6 . 8 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 1 7 - 1 . 2 9 (b r m , 2 0 H) , 1 . 6 8 (m , 2 H) , 7 . 5 7 (d d , $J = 1 . 2 \text{ Hz}$, 7 . 8 \text{ Hz} , 2 H) , 7 . 6 5 (d , $J = 7 . 6 \text{ Hz}$, 2 H) , 7 . 6 9 (d , $J = 7 . 6 \text{ Hz}$, 2 H) , 7 . 7 6 (d d , $J = 4 . 8 \text{ Hz}$, 8 . 4 \text{ Hz} , 2 H) , 8 . 7 1 (d , $J = 8 . 4 \text{ Hz}$, 2 H) , 8 . 8 0 (d , $J = 4 . 8 \text{ Hz}$, 2 H)

実施例 2

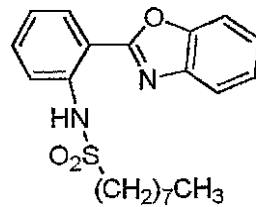
Zinc bis - 2 - (n - octh y l s u l u f o n a m i d e) b e n z o x a z o l a t e (化合物 6 a) の合成

アントラニル酸 1 3 . 7 1 g (0 . 1 0 m o l) と オ ル ソ ア ミ ノ フ ェ ノール 1 0 . 9 1 g (0 . 1 0 m o l) を、ポリりん酸 1 0 0 m l 中 で 2 0 0 で 反 応 さ せ た 。 反 応 開 始 か ら 1 0 時 間 後 後 、 反 応 液 を 氷 水 中 に 投 入 し 、 析 出 物 を 濾 過 、 乾 燥 さ せ た 。 得 ら れ た 固 体 を 、 カ ラ ム ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー で 精 製 後 、 濃 縮 す る こ と に よ り 、 オ ル ソ ア ミ ノ ベ ン ゾ オ キ サ ザール (化合物 K) 1 0 . 2 8 g (0 . 0 4 8 m o l 、 収 率 4 9 %) を 得 た 。



(化合物 K)

次に、このオルソアミノベンゾオキサゾール 1 0 . 2 8 g (0 . 0 4 8 m o l) を、ピリジン 4 0 m l 中 に 懸濁し、液温を 0 度にした。これにパラノルマルオクタンスルフォニルクロライド 1 0 . 2 1 g (0 . 0 4 8 m o l) を 反 応 さ せ 、 室 温 に 戻 し た 。 5 時 間 後 、 水 1 0 0 m l を 添 加 し 、 析 出 し た 茶 褐 色 粉 末 を ろ 過 し た 。 得 ら れ た 固 体 を シ リ カ ゲ ル ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー に て 精 製 し た と ころ 、 茶 褐 色 粉 末 状 の 1 5 . 6 7 g の 2 - (n - オ ク タ ン ス ル フ ォ ニ ル ア ミ ノ) ベ ン ゾ オ キ サ ザール (化合物 L) (0 . 0 4 3 m o l 、 9 0 . 0 %) が 得 ら れ た 。



(化合物L)

更に、(化合物L) 5.0 g (0.014 mol)、塩化亜鉛 1.91 g (0.014 mol)、トリエチルアミン 4.25 g (0.042 mol) をエタノール 100 ml 中に懸濁し、室温にて反応させた。3 時間後、析出した白色粉末をろ過し、エタノールで洗浄後、昇華精製を行ったところ、白色結晶の化合物(化合物 6a) 5.0 g (収率 90.0%) が得られた。

$^1\text{H-NMR}$. (DMSO-d₆): 0.70 (t, 6H), 1.00 - 1.05 (br m, 28H), 7.44 (m, 2H), 7.50 (m, 6H), 7.74 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.94 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.34 (d, J = 8.4 Hz, 2H)

MS: m/z 836 (M⁺)

実施例 3

表 1 にいくつかの化合物の、クロロホルム及びトルエンに対する溶解度 (wt%) を示す。表中、 Δ は完全に溶解、 \times はやや溶け残る、 \circ はかなり溶け残ることを意味する。

(表 1)

	クロロホルム				トルエン			
	0.1% 溶液	1%溶 液	5%溶 液	10% 溶液	0.1% 溶液	1%溶 液	5%溶 液	10% 溶液
Alq3	Δ	\times	\times	\times	\times	\times	\times	\times
化合物M	Δ	\times	\times	\times	\times	\times	\times	\times
化合物N	\circ	Δ	\times	\times	\times	\times	\times	\times
化合物A	\circ	\circ	\circ	\circ	\circ	\circ	Δ	\times
化合物6a	\circ	\circ	\circ	\circ	\circ	\circ	Δ	\times

注) 化合物M: ビス-8-(メチルスルホンアミド)キノリネート亜鉛

化合物N: ビス-8-(n-ブチルスルホンアミド)キノリネート亜鉛

実施例 4

Zinc bis-8-(methylsulfonamide)-quinolinate (化合物M) の合成

8-アミノキノリン 5.0 g (0.0347 mol) とメチルスルフォニルクロライド 3.97 g (0.0347 mol) を、ピリジン 10 ml 中で室温で反応させた。反応開始から 2 時間後、反応液を水洗し、ジエチルエーテルで抽出後、カラムクロマトグラフィーで精製、濃縮することにより、8-(methylsulfonamide)-quinoline 10.32 g (0.032 mol, 収率 92%) を得た。次に、この 8-(methylsulfonamide)-quinoline 5.0 g (0.016 mol)、塩化亜鉛 3.07 g (0.023 mol)、トリエチルアミン 6.98 g (0.069 mol) をエタノール 30 ml 中に懸濁し、室温にて反応させた。3 時間後、析出した黄色粉末をろ過し、エタノールで洗浄後、カラムクロマトグラフィーで精製を行ったところ、黄色結晶の(化合物M) 10.48 g (収率 90.0%) が得られた。この化合物の、クロロホルム溶液中での最大 PL 波長は、505 nm であった。

$^1\text{H-NMR}$. (DMSO-d₆): 1.04 (m, 6H), 7.59 (t, J = 8.

0 Hz, 2 H), 7.66 (m, 2 H), 7.80 (m, 4 H), 8.20 (d, J = 7.2 Hz, 2 H), 8.75 (m, 2 H)

実施例 5

Zinc bis-8-(n-butylsulfonamide)-quinolinate (化合物 N) の合成

8-アミノキノリン 5.0 g (0.0347 mol) と n-ブタンスルフォニルクロライド 5.43 g (0.0347 mol) を、ピリジン 10 ml 中で室温で反応させた。反応開始から 2 時間後、反応液を水洗し、ジエチルエーテルで抽出後、カラムクロマトグラフィーで精製、濃縮することにより、8-(buthylsulfonamide)-quinoline 10.32 g (0.032 mol, 収率 92%) を得た。次に、この 8-(buthylsulfonamide)-quinoline 5.0 g (0.019 mol)、塩化亜鉛 2.12 g (0.019 mol)、トリエチルアミン 4.76 g (0.047 mol) をエタノール 30 ml 中に懸濁し、室温にて反応させた。3 時間後、析出した黄色粉末をろ過し、エタノールで洗浄後、カラムクロマトグラフィーで精製を行ったところ、黄色結晶の (化合物 N) 8.62 g (収率 91.0%) が得られた。この化合物の、クロロホルム溶液中での最大 PL 波長は、510 nm であった。

$^1\text{H-NMR}$. (DMSO- d_6): 0.81 (t, J = 7.2 Hz, 6 H), 1.31 (m, 4 H), 1.68 (m, 2 H), 1.67 (m, 4 H), 3.20 (t, J = 7.2 Hz, 4 H), 7.56 (dd, J = 1.6 Hz, 7.6 Hz, 2 H), 7.65 (d, J = 7.6 Hz, 2 H), 7.69 (m, 2 H), 7.77 (dd, J = 4.4 Hz, 8.0 Hz, 2 H), 8.70 (dd, J = 1.6 Hz, 8.4 Hz, 2 H), 8.81 (dd, J = 1.6 Hz, 4.8 Hz, 2 H)

実施例 6

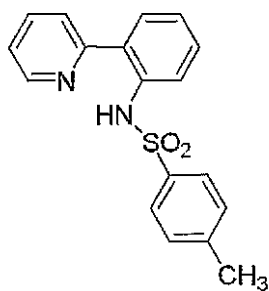
(化合物 3) の合成

オルソ(2-ピリジノ)アニリン誘導体を配位子とする金属錯体として(化合物 3)を、前記反応式に従って合成した。

2-トリブチルスタニルピリジン 8.0 g (0.022 mol) とオルソニトロヨウ化ベンゼン 4.92 g (0.020 mol)、ジクロロビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム 0.70 g (0.001 mol) とを、テトラヒドロフラン 100 ml 中で 110 で反応させた。反応開始から 24 時間後、飽和食塩水を加え、反応生成物をエーテルで抽出した。次に、該エーテル層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムにて乾燥し、濃縮した。得られた液体を、カラムクロマトグラフィーで精製後、濃縮することにより茶褐色液状のオルソ-2-ピリジノ-ニトロベンゼン 0.96 g (0.0048 mol, 収率 24.0%) を得た。

次に、このオルソ(2-ピリジノ)ニトロベンゼン 0.96 g (4.8 ミリモル)、硫酸銅 0.072 g (0.48 ミリモル)、水素化ホウ素ナトリウム 0.91 g (24.0 ミリモル) を、エチルアルコール 30 ml に懸濁し室温にて反応させた。反応開始から 5 時間後、反応液をセライトでろ過した。更に、エーテルを 50 ml 加え、該有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムにて乾燥し、濃縮した。得られた液体をカラムクロマトグラフィーで精製後、濃縮することにより茶褐色液状のオルソ(2-ピリジノ)アニリン 0.38 g (2.26 ミリモル, 収率 47%) を得た。

次に、このオルソ(2-ピリジノ)アニリン 0.38 g を、ピリジン 20 ml 中に懸濁し、液温を 0 にした。これにパラトルエンスルフォニルクロライド 0.47 g (2.49 ミリモル) を反応させ、室温に戻した。5 時間後、水 100 ml を添加し、析出した白色粉末をろ過した。得られたろ塊をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製したところ、茶褐色液状の 0.67 g の (化合物 22) (2.08 ミリモル, 収率 91.7%) が得られた。



(化合物 22)

次に、この(化合物 22) 0.67 g (2.08 ミリモル)、塩化亜鉛 0.28 g (2.08 ミリモル)、トリエチルアミン 0.63 g (6.24 ミリモル) をエタノール 30 ml 中に懸濁し、室温にて反応させた。3 時間後、析出した白色粉末をろ過し、エタノールで洗浄後、昇華精製を行ったところ、0.74 g の白色結晶の(化合物 3) (収率 90.0%) が得られた。

$^1\text{H-NMR}$. (DMSO-d₆): 2.19 (s, 6H), 6.78 (d, J = 7.6 Hz, 4H), 7.11 (d, J = 7.2 Hz, 6H), 7.28 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.32 (J = 8.0 Hz, 2H), 7.39 (J = 7.6 Hz, 2H), 7.45 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.51 (m, 2H), 7.93 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 8.88 (m, 2H)

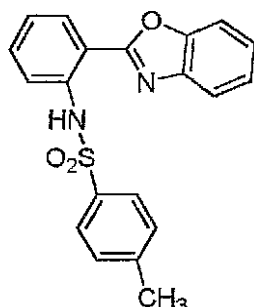
MS: m/z 711 (M⁺)

実施例 7

(化合物 2a) の合成

アントラニル酸 13.71 g (0.10 モル) とオルソアミノフェノール 10.91 g (0.10 モル) を、ポリリン酸 100 ml 中で 200 で反応させた。反応開始から 10 時間後、反応液を氷水中に投入し、析出物を濾過、乾燥させた。得られた固体を、カラムクロマトグラフィーで精製後、濃縮することにより、オルソアミノフェニルベンゾオキサゾール 10.28 g (0.048 モル、収率 49%) を得た。

次に、このオルソアミノフェニルベンゾオキサゾール 10.28 g (0.048 モル) を、ピリジン 40 ml 中に懸濁し、液温を 0 にした。これに p-トルエンсульフォニルクロライド 9.15 g (0.048 モル) を反応させ、室温に戻した。5 時間後、水 100 ml を添加し、析出した茶褐色粉末をろ過した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製したところ、茶褐色粉末状の 15.67 g の 2-(p-トルエンсульフォニルアミノ)フェニルベンゾオキサゾール(化合物 23) (0.043 モル、90.0%) が得られた。



(化合物 23)

更に、2-(p-トルエンсульフォニルアミノ)フェニルベンゾオキサゾール 5.0 g (0.014 モル)、塩化亜鉛 1.91 g (0.014 モル)、トリエチルアミン 4.25 g (0.042 モル) をエタノール 100 ml 中に懸濁し、室温にて反応させた。3 時間後、析出した白色粉末をろ過し、エタノールで洗浄後、昇華精製を行ったところ、5.0 g の白色結晶の(化合物 2a) (収率 90.0%) が得られた。

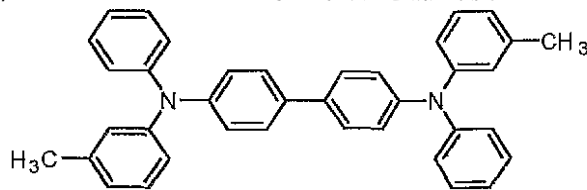
$^1\text{H-NMR}$. (DMSO-d₆): 2.27 (s, 6H), 7.08 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.14 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.30 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.44 (m, 2H), 7.50 (m, 6H), 7.74 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.94 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.34 (d, J = 8.4 Hz

, 2 H)

MS : m / z 791 (M⁺)

実施例 8

(化合物 2 a) を用いて図 1 に示す有機 EL 素子を作成した。図 1 は、本発明の有機 EL 素子の 1 例を示す断面説明図であり、図中、1 はガラス基板、2 は陽極 (ITO)、3 は正孔輸送材料、4 は発光及び電子輸送材料、5 は電子注入層 (LiF)、6 は陰極であり、これらは番号順に配列されて層を形成している。抵抗率 $15 \cdot \text{m}$ 及び電極面積 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の洗浄した ITO 電極付きガラス基板上 (三容真空製) に、抵抗加熱方式の真空蒸着装置を使用して、蒸着速度をアルバック製の水晶振動子コントローラーで制御しながら、蒸着中の真空度 $5 \sim 7 \text{ Pa}$ の条件で上記 ITO 付ガラス基板の ITO の上に、TPD を 50 nm の膜厚で形成し、正孔輸送層を形成した。その上へ、真空を破らず同じ真空蒸着装置内で、発光材料として (化合物 2 a) を 50 nm の膜厚で形成して発光層を得た。更にこの上に、真空条件を維持したまま、電子注入層としてフッ化リチウム (LiF) を 0.6 nm の膜厚で蒸着し、更にこの上に、アルミニウム (Al) を 20 nm の膜厚にて蒸着して陰極を形成した。このようにして得られた有機 EL 素子に電圧を印加して電流を流すと、発光開始電圧 5.5 V で、 $6,500 \text{ cd/m}^2$ の青色の発光が確認された。また、輝度 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 時の駆動電流密度は 60 A/cm^2 であった。



(TPD)

実施例 9

発光材料として (化合物 3 a) を用いた他は、実施例 8 と同様にして、有機 EL 素子を作成した。この有機 EL 素子に電圧を印加して電流を流すと、発光開始電圧 5.5 V で、 $6,800 \text{ cd/m}^2$ の青色発光が得られた。また、輝度 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 時の駆動電流密度は 65 A/cm^2 であった。

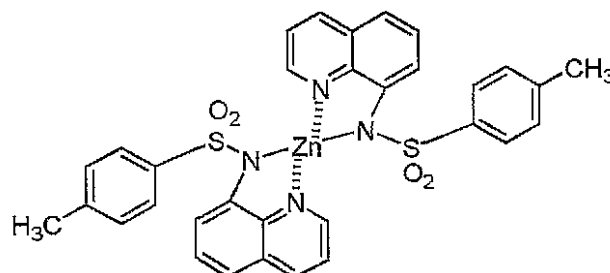
比較例 1

発光材料として 8 - アルミキノリロール錯体 (Alq3) を用いた他は、実施例 8 と同様にして、有機 EL 素子を作成した。この有機 EL 素子に電圧を印加して電流を流すと、発光開始電圧 3.5 V で、 $18,000 \text{ cd/m}^2$ の緑色発光が得られた。また、輝度 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 時の駆動電流密度は 50 A/cm^2 であった。

実施例 10

発光材料として (化合物 O) を用いた他は、実施例 8 と同様にして、有機 EL 素子を作成した。この有機 EL 素子に電圧を印加して電流を流すと、発光開始電圧 3.5 V で、 $15,000 \text{ cd/m}^2$ の緑色発光が得られた。また、輝度 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 時の駆動電流密度は 55 A/cm^2 であった。

(化合物 O)



実施例 11

発光材料として (化合物 3) を用いた他は、実施例 8 と同様にして、有機 EL 素子を作成した。この有機 EL 素子に電圧を印加して電流を流すと、発光開始電圧 5.5 V で、 $6,800 \text{ cd/m}^2$ の青色発光が得られた。また、輝度 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 時の駆動電流

密度は 6.5 A/cm^2 であった。

抵抗率 $1.5 \cdot \text{m}$ 及び電極面積 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の洗浄したITO電極付きガラス基板上（三容真空製）に、抵抗加熱方式の真空蒸着装置により、蒸着速度をアルバック製の水晶振動子コントローラーで制御しながら、蒸着中の真空度 $5 \sim 7 \text{ Pa}$ の条件で上記ITO付ガラス基板のITO上に、TPDを 50 nm の膜厚で形成し、正孔輸送層を形成した。その上へ、真空を破らず同じ真空蒸着装置内で、発光材料として（化合物3）を 50 nm の膜厚で形成して発光層を得た。更にこの上に、真空条件を維持したまま、電子注入層としてフッ化リチウム（LiF）を 0.6 nm の膜厚で蒸着し、更にこの上に、アルミニウム（Al）を 20 nm の膜厚にて蒸着して陰極を形成した。こようにして得られた有機EL素子に電圧を印加して電流を流すと、発光開始電圧 5.0 V で、 $6,000 \text{ cd/m}^2$ の青色の発光が確認された。

10

実施例 12 ~ 22

化合物2aに代えて表2に示した化合物を使用し、実施例8と同様の方法でEL素子を作製した。それぞれのEL素子の、発光開始電圧での発光輝度を表2に示す。

（表2）

実施例	化合物	発光開始電圧 (V)	発光輝度 (cd/m^2)
12	2	5.3	6,000
13	4	5.1	6,200
14	5	5.7	4,900
15	4a	4.9	3,200
16	5a	4.8	3,800
17	6a	5.8	4,900
18	7a	5.0	4,800
19	11a	4.8	6,400
20	12a	4.7	4,900
21	21a	5.8	3,000
22	22a	5.2	4,800

20

30

実施例 23

抵抗率 $1.5 \cdot \text{m}$ 及び電極面積 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の洗浄したITO電極付きガラス基板上（三容真空製）に、ポリマーの前駆体であるポリテトラヒドロチオフェニルフェニレンをコーティングし、加熱することによりポリフェニルビニレンとすることで正孔輸送層を形成させた。その上へ、スピコート法で、発光材料として（化合物A）を塗布した。更にこの上に、電子注入層としてフッ化リチウム（LiF）を蒸着し、更にこの上に、アルミニウム（Al）を蒸着して陰極を形成し、有機EL素子を得た。この素子は、直流電流 5.0 V で、約 200 cd/m^2 の発光が得られた。

40

実施例 24 ~ 30

化合物Aに代えて表3に示した化合物を使用し、実施例23と同様の方法でEL素子を作製した。それぞれの素子の、直流電流 5 V 時での発光輝度を表3に示す。

(表 3)

実施例	化合物	発光輝度 (cd/m^2)
24	5	80
25	6a	120
26	7a	80
27	21a	90
28	22a	150
29	B	210
30	C	190

10

産業上の利用可能性

従来、低分子系 E L 材料を用い、スピンコート法あるいはインクジェット法で E L 素子を作成することは困難とされていたが、分子内に特定のアルキル鎖等を導入することにより、可溶性になり、塗布法での E L 素子作成を実現した。これらの化合物を用いることにより、安価で大画面の E L 表示体が製造可能となり、効果は大である。

また、駆動電圧が低く、発光効率の高い、信頼性に優れた青色発光有機 E L 素子が得られる。また、種々の有機 E L 材料と組み合わせて用いることができる。

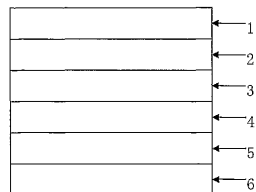
20

【図面の簡単な説明】

図 1 は、本発明の E L 素子の 1 例を示す断面説明図である。ガラス基板 1、陽極 (I T O) 2、正孔輸送材料 3、発光及び電子輸送材料材料 4、電子注入層 (L i F) 5 及び陰極 6 からなる層構造を有する。

【図 1】

Fig. 1



フロントページの続き

(72)発明者 森 竜雄

日本国愛知県名古屋市中川区西日置 1 - 5 - 6

(72)発明者 水谷 照吉

日本国愛知県名古屋市中種区丘上町 2 - 4 2 - 5

(72)発明者 武田 徹

日本国福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究所内

(72)発明者 宮崎 浩

日本国福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究所内

(72)発明者 山下 浩一

日本国福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究所内

審査官 木村 伸也

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 3 5 5 6 8 7 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 1 4 4 1 2 5 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 2 9 7 2 7 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09K 11/06 - 11/06

H01L 51/50 - 51/56

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)

专利名称(译)	有机电致发光元件材料和有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP4684527B2	公开(公告)日	2011-05-18
申请号	JP2002500633	申请日	2001-05-31
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社 森 竜雄 水谷Terukichi		
申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社 森 竜雄 水谷Terukichi		
当前申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社 森 竜雄 水谷Terukichi		
[标]发明人	森竜雄 水谷照吉 武田 徹 宫崎浩 山下浩一		
发明人	森 竜雄 水谷 照吉 武田 徹 宫崎 浩 山下 浩一		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0077 H01L51/0079 H01L51/0084 H01L51/0085 H01L51/5012 Y10S428/917		
FI分类号	C09K11/06.660 H05B33/14.B H05B33/22.B		
代理人(译)	佐野荣一		
审查员(译)	木村慎也		
优先权	2000164375 2000-06-01 JP 2000164376 2000-06-01 JP		
其他公开文献	JPWO2001092437A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

低分子量化合物本发明涉及一种可溶于溶剂并可用于发光材料的低分子量化合物和一种在其电致发光层中含有所述发光材料的有机电致发光元件(EL元件)。EL元件包括在电极之间由下式(1)表示的EL材料,其中至少一个是透明的。在式(1)中,Ar1是由下式(2)表示的基团,Ar2是在由下式(3)表示Ar2的情况下,由下式(3)或(4)表示的基团和Ar1和Ar2可缩合形成10元环;其中R1-R4和R5是氢,烷基,芳基等,Z是二价或三价金属,如锌,铝,铜,铍,钪,钴,铈,铈和铂,n是2或3。

