

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-82702

(P2005-82702A)

(43) 公開日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06	C09K 11/06 610	3K007
H05B 33/14	C09K 11/06 635	
H05B 33/22	C09K 11/06 660	
	H05B 33/14 B	
	H05B 33/22 D	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 54 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-316324 (P2003-316324)	(71) 出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成15年9月9日(2003.9.9)	(72) 発明者	鬼久保 俊一 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	榎田 年男 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	須田 康政 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	鳥羽 泰正 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
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用素子材料およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】本発明は、高い発光輝度と特に高い発光効率を持ち、また繰り返し使用時での安定性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の提供にある。

【解決手段】下記一般式で示される部分構造を有する化合物、および燐光発光材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式

【化1】

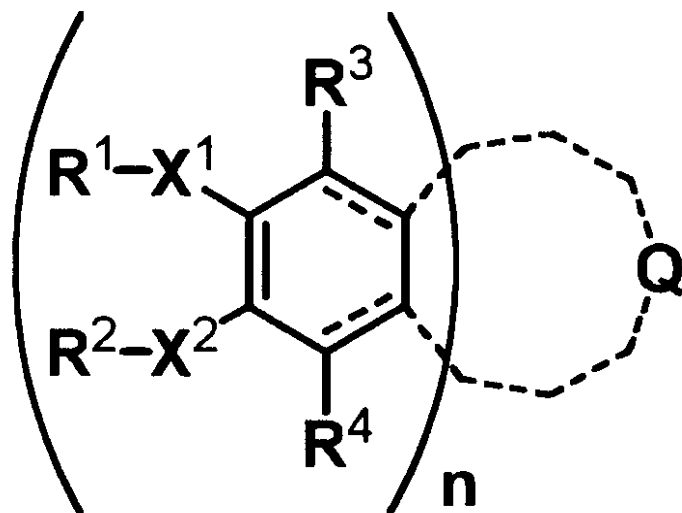
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [1] で示される部分構造を有する化合物、および燐光発光材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式 [1]

【化 1】



10

20

[式中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に、 O 、 $(C=O)O$ 、または $O(O=C)$ のいずれかであり、

R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または置換もしくは未置換の複素環基であり、置換基同士で一体となって環を形成していても良い。

R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、または置換もしくは未置換のアリール基または複素環基である。

30

Q は、縮合環構造または連結基を介して、 n 個の部分構造を環構造を形成するために連結することを表す。 Q 部の構成元素としてヘテロ原子を含んでもよく、また R^3 または R^4 と一体となって縮合環を形成していても良い。

n は2～6の整数であり、部分構造は n 個が同一でもそれぞれが異なっても良い。また、前記部分構造が R^1 または R^2 で別の部分構造に連結することで、構造拡張されていても良い。]

【請求項 2】

部分構造を連結する Q 部が、部分構造の6員環と一体になって、ヘテロ原子を含んでも良い縮合芳香環構造のみからなる請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

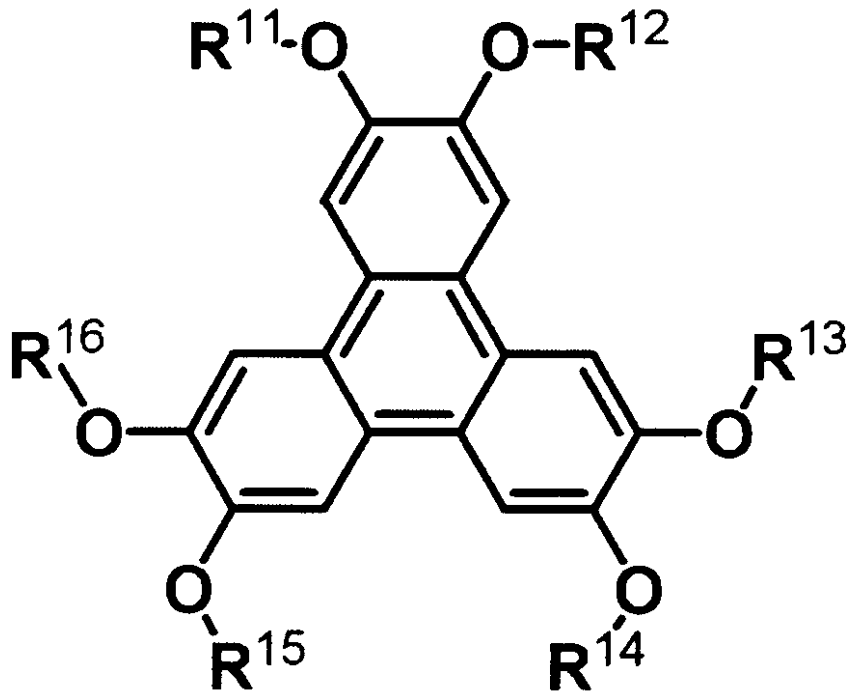
40

【請求項 3】

下記一般式 [2] ないしは [4] で示される化合物、および燐光発光材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式 [2]

【化 2】

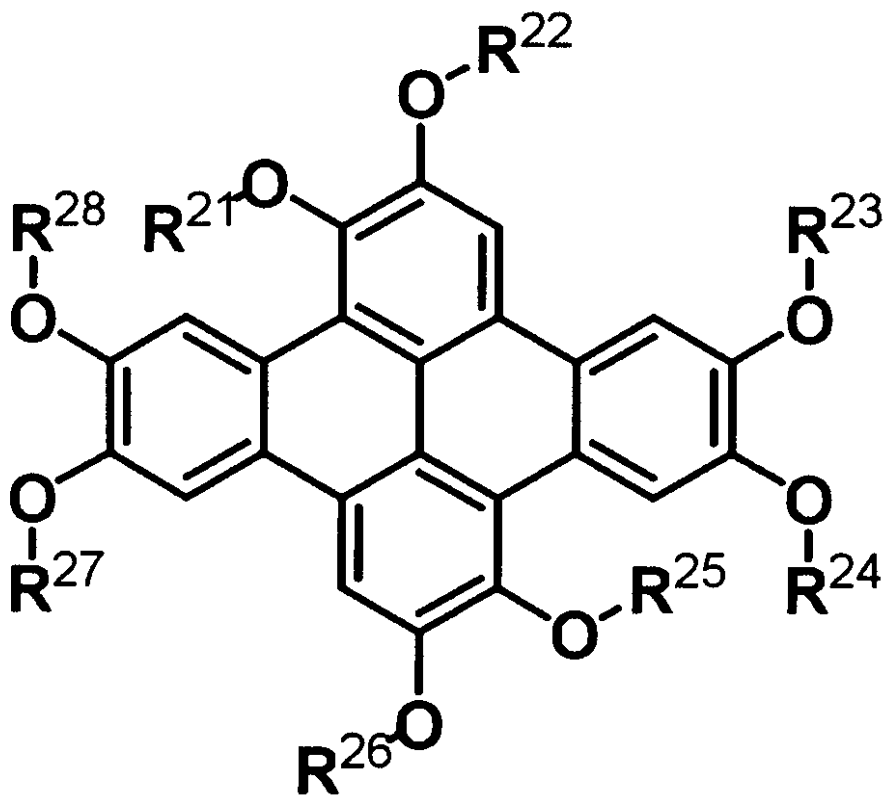


10

20

一般式 [3]

【化 3】

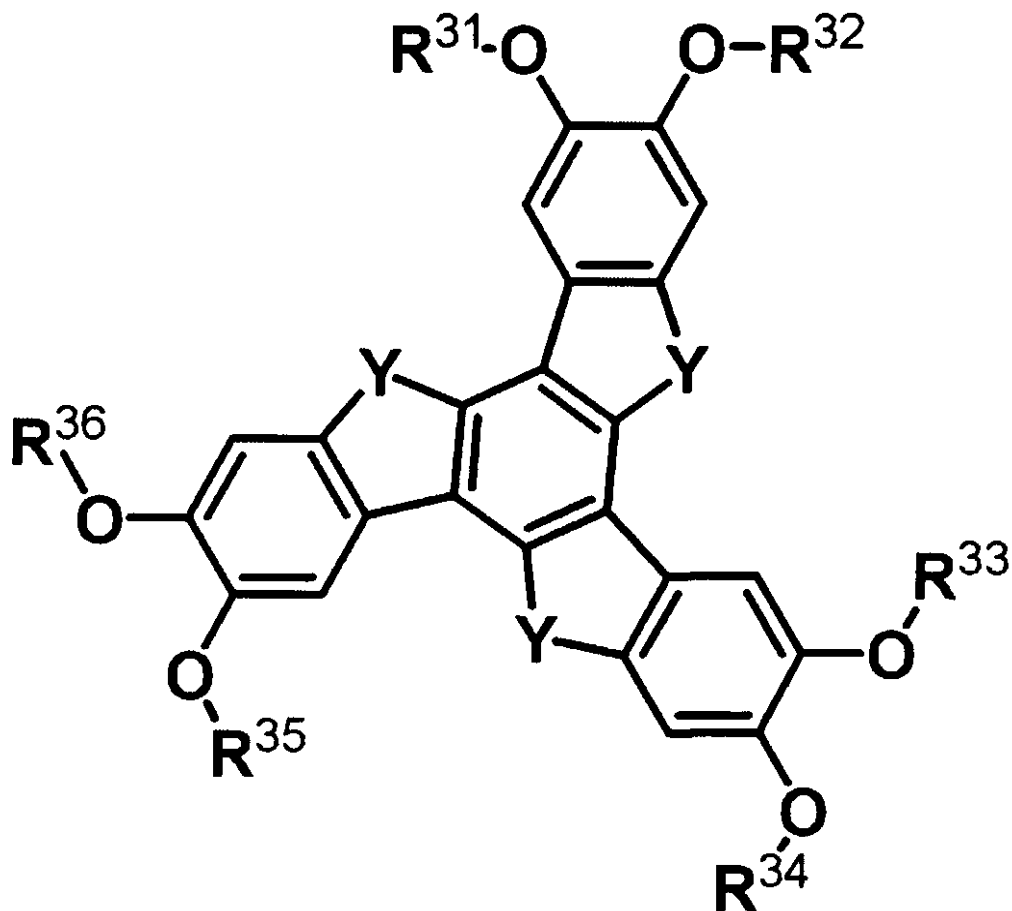


30

40

一般式 [4]

【化 4】



10

20

[式中、 R^{11} ないしは R^{36} は、互いにそれぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または複素環基であり、置換基同士で一体となって環を形成していても良い。

30

Y は、 CR_2R' または O であり、R または R' は、それぞれ独立に、水素原子または下記の置換基であるか、R と R' が一体でカルボニルの O を表す。

6 員環の水素原子部分は他の原子や基に置換されていても良い。

これらの置換基としては互いにそれぞれ独立に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、置換もしくは未置換のアリール基または複素環基である。また、前記構造が R^{11} ないしは R^{36} 、R、 R' を共有して別の構造に連結することで、構造拡張されていても良い。]

40

【請求項 4】

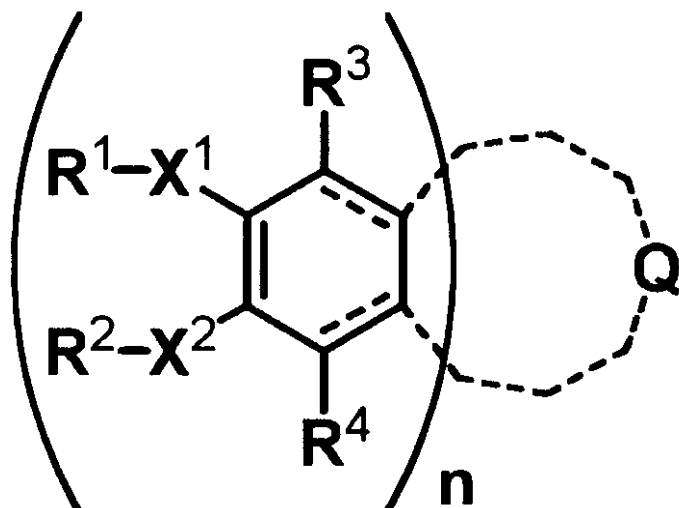
燐光発光材料が、有機化合物もしくは有機残基の配位子からなるイリジウムもしくは白金錯体を含んでなる請求項 1 ~ 3 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 5】

一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記層のいずれかが下記一般式 [1] で示される化合物を含んでなり、発光層が燐光発光材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式 [1]

【化 5】



10

[式中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に、 O 、 $(C=O)O$ 、または $O(O=C)$ のいずれかであり、

R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または置換もしくは未置換の複素環基であり、置換基同士で一体となって環を形成していても良い。

20

R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、または置換もしくは未置換のアリール基または複素環基である。

Q は、縮合環構造または連結基を介して、 n 個の部分構造を環構造を形成するために連結することを表す。 Q 部の構成元素としてヘテロ原子を含んでもよく、また R^3 または R^4 と一体となって縮合環を形成していても良い。

n は2～6の整数であり、部分構造は n 個が同一でもそれぞれが異なっても良い。また、前記部分構造が R^1 または R^2 で別の部分構造に連結することで、構造拡張されていても良い。]

30

【請求項 6】

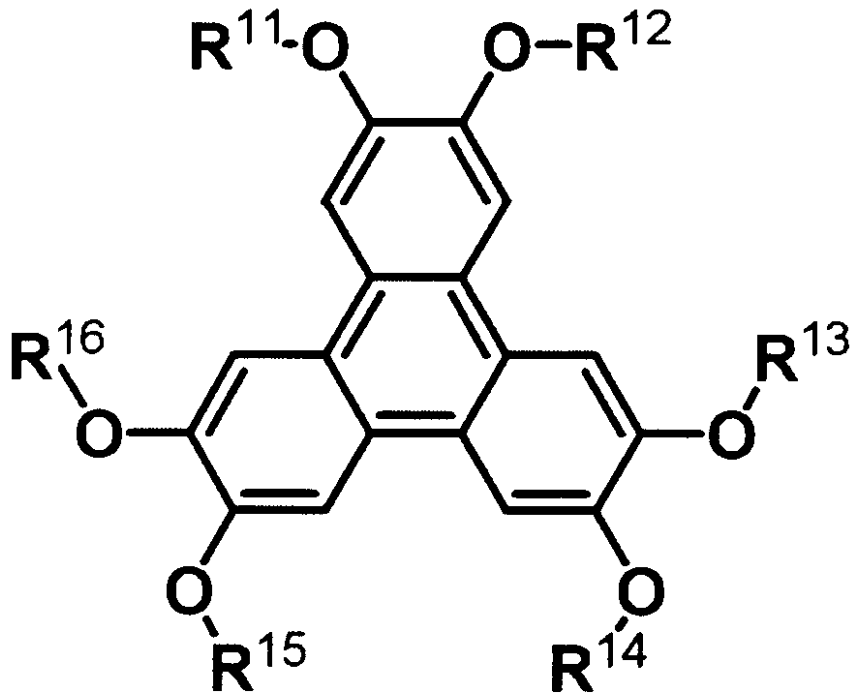
部分構造を連結する Q 部が、部分構造の6員環と一体になって、ヘテロ原子を含んでも良い縮合芳香環構造のみからなる請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

一般式[1]が、下記一般式[2]ないしは[4]で示される化合物である請求項5または6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式[2]

【化 6】

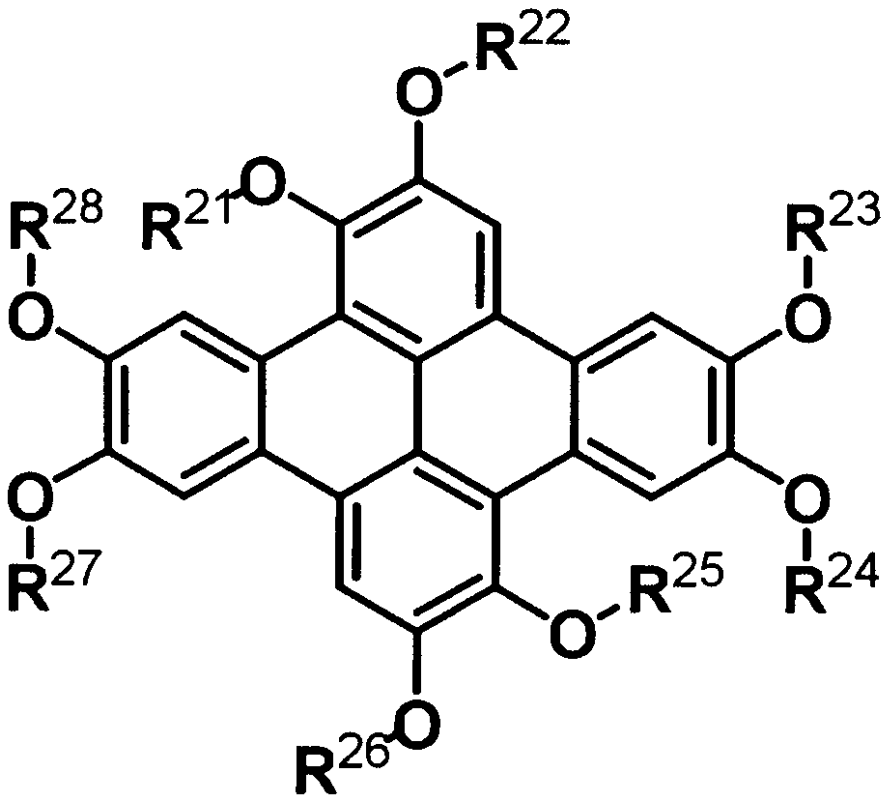


10

20

一般式 [3]

【化 7】

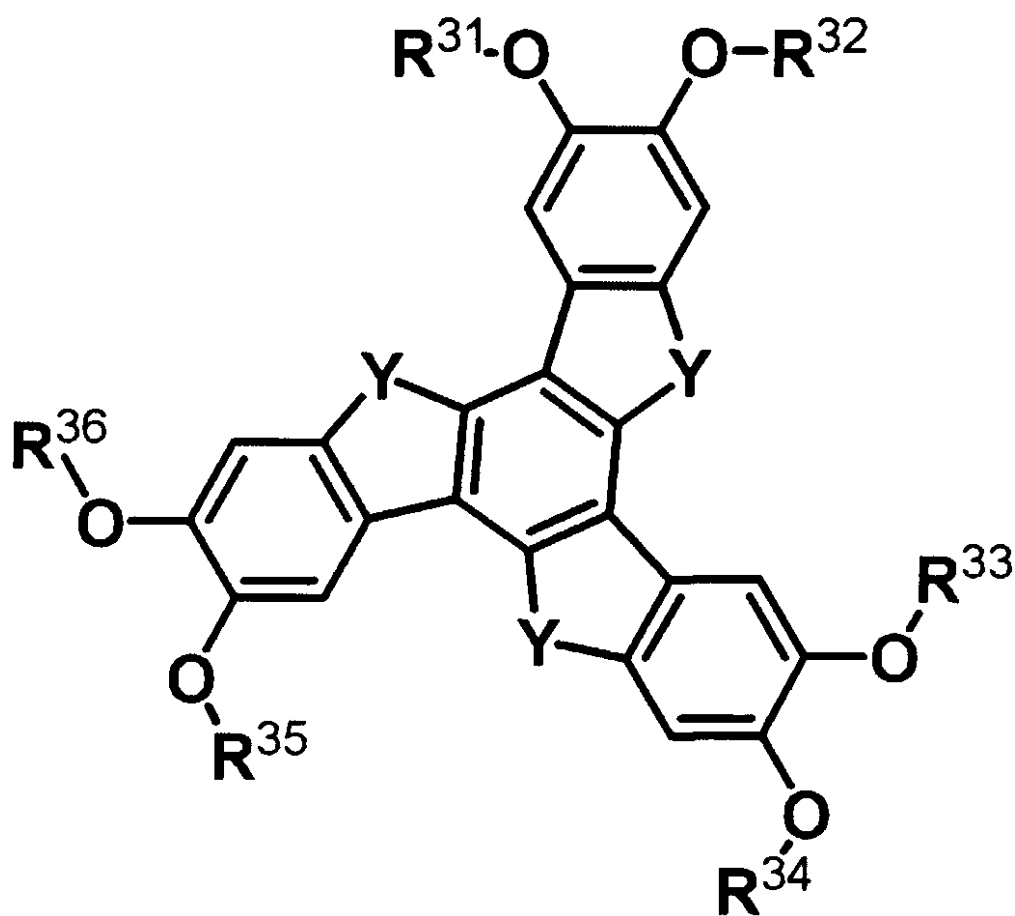


30

40

一般式 [4]

【化 8】



10

20

[式中、 R^{11} ないしは R^{36} は、互いにそれぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または複素環基であり、置換基同士で一体となって環を形成していても良い。

30

Yは、 CR^2R^3 またはOであり、Rまたは R^3 は、それぞれ独立に、水素原子または下記の置換基であるか、Rと R^3 が一体でカルボニルのOを表す。

6員環の水素原子部分は他の原子や基に置換されていても良い。

これらの置換基としては互いにそれぞれ独立に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、置換もしくは未置換のアリール基または複素環基である。また、前記構造が R^{11} ないしは R^{36} 、R、 R^3 を共有して別の構造に連結することで、構造拡張されていても良い。]

40

【請求項 8】

一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項 1 ~ 4 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

さらに、陽極と発光層との間に正孔注入層を形成することを特徴とする請求項 5 ~ 8 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】

さらに、正孔注入層と発光層との間に電子ブロッキング層を形成することを特徴とする請求項 9 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】

50

電子ブロッキング層が、一般式 [1] で示される化合物を含んでなる請求項 10 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 12】

発光層が燐光発光材料と主成分とからなり、主成分が電子輸送性を有する材料からなる請求項 5 ~ 11 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 13】

さらに、陰極と発光層との間に電子注入層を形成することを特徴とする請求項 5 ~ 12 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 14】

さらに、電子注入層と発光層との間に正孔ブロッキング層を形成することを特徴とする請求項 13 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は平面光源や表示に使用される有機燐光発光素子用発光材料および高輝度・高効率の発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に有機 EL 素子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。 20

【0003】

従来の有機 EL 素子は、無機 EL 素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V 以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機 EL 素子が報告され、関心を集めている (非特許文献 1 参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6 ~ 7V の直流電圧で輝度は数 1000 cd/m²、最大発光効率は 1.5 lm/W を達成して、実用領域に近い性能を持っている (非特許文献 1 参照)。 30

【0004】

さらには、従来の一重項励起状態を利用した有機 EL 素子に比べ、効率が大幅に改善された三重項励起状態からの発光を利用した有機 EL 素子 (以下、有機燐光発光素子と略す) が報告され、注目を集めている (非特許文献 2、3 参照)。

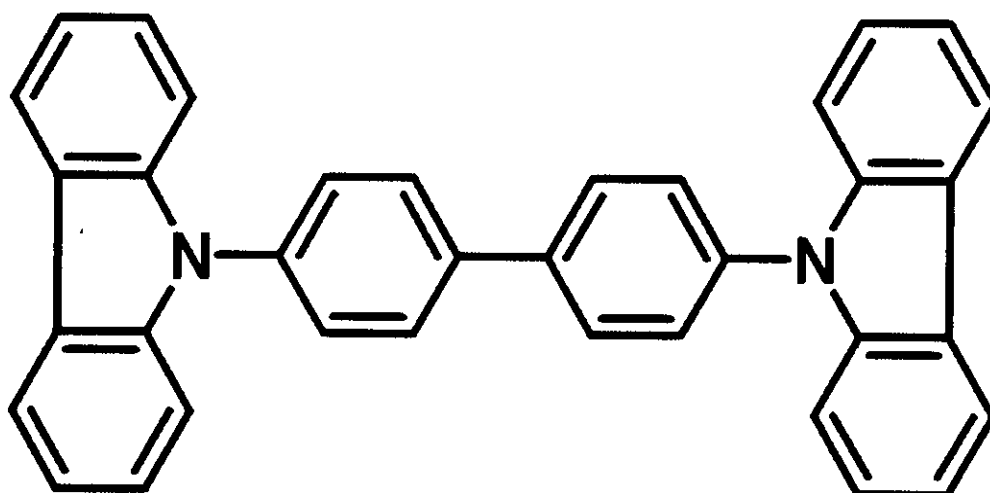
【0005】

これまでの有機燐光発光素子の多くは下記化合物 (以下、CBP と省略する) に示されるようなカルバゾール骨格を有する化合物を発光層に含んでいる。これらの化合物は非常に結晶性が高く、安定した膜を得ることが困難である。また、これらの化合物は正孔を注入するのに要する電位が高い割に正孔輸送性が強いため、注入された正孔が発光に使われずに陰極側に逃げてしまうことを防ぐために、正孔ブロッキング層を設けることが必須である。しかし、一般的に正孔ブロッキング層に使われる材料のうち、特に性能の良い材料は他の層に使用される材料に比べて結晶性の高い材料が多く、以上の材料を使った有機燐光発光素子は、寿命が短いといった問題を抱えている。 40

CBP

【0006】

【化 1】



10

【0007】

また、最近では、発光層に燐光材料とともに含まれる化合物として、電子輸送性の強い材料が見出されている（特許文献1～4参照）。このような材料の場合、発光層より陽極側に電子が突き抜けるのを防止する電子ブロッキング層を設けたほうが、より特性が向上

20

【0008】

一般的にはディスコティック液晶の基本骨格として知られるヘキサオキシトリフェニレン誘導体およびその類縁体は、高い正孔輸送性を有するとともに、長鎖アルキル基が置換した場合には液晶性を示す。これらの性質を有機EL素子へ応用した例はすでに知られている（特許文献5～10参照）。しかし、蛍光発光を利用した有機EL素子についてのみ記述がなされていて、燐光素子に適用した記述は見られない。

【非特許文献1】アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年

【非特許文献2】ネイチャー、395巻、151ページ、1998年

30

【非特許文献3】アプライド・フィジクス・レターズ、75巻、4ページ、1999年

【特許文献1】特開2002-100476号公報

【特許文献2】特開2002-203683号公報

【特許文献3】特開2002-305083号公報

【特許文献4】特開2002-319491号公報

【特許文献5】特開平10-284255号公報

【特許文献6】特開平10-294180号公報

【特許文献7】特開平11-8072号公報

【特許文献8】特開2000-91080号公報

【特許文献9】特開2001-89681号公報

40

【特許文献10】特開2002-155010号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、高い発光輝度と特に高い発光効率を持ち、また繰り返し使用時での安定性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、下記一般式[1]で示される部分構造を有する化合物、および燐光発光材料

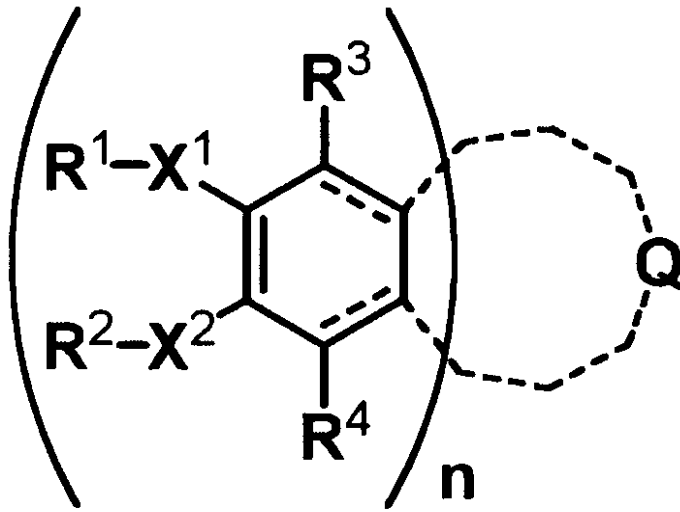
50

を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

一般式 [1]

【 0 0 1 1 】

【 化 2 】



10

20

【 0 0 1 2 】

[式中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に、 O 、 $(C=O)O$ 、または $O(O=C)$ のいずれかであり、

R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または置換もしくは未置換の複素環基であり、置換基同士で一体となって環を形成していても良い。

R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、または置換もしくは未置換のアリール基または複素環基である。

30

Q は、縮合環構造または連結基を介して、 n 個の部分構造を環構造を形成するために連結することを表す。 Q 部の構成元素としてヘテロ原子を含んでもよく、また R^3 または R^4 と一体となって縮合環を形成していても良い。

n は2～6の整数であり、部分構造は n 個が同一でもそれぞれが異なっても良い。また、前記部分構造が R^1 または R^2 で別の部分構造に連結することで、構造拡張されていても良い。]

また、本発明は、部分構造を連結する Q 部が、部分構造の6員環と一体になって、ヘテロ原子を含んでも良い縮合芳香環構造のみからなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

40

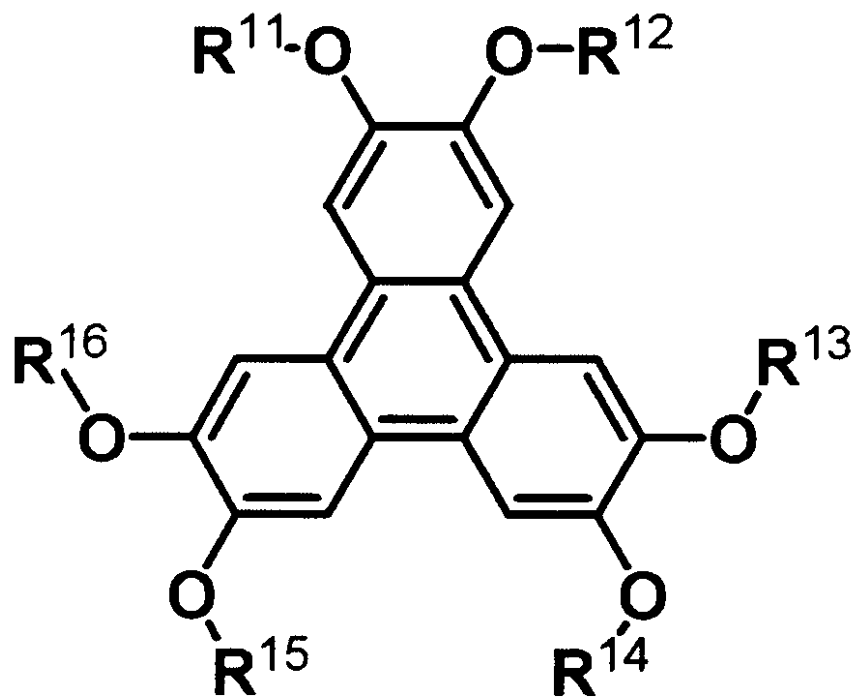
【 0 0 1 3 】

また、本発明は、下記一般式 [2] ないしは [4] で示される化合物、および燐光発光材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

一般式 [2]

【 0 0 1 4 】

【化 3】



10

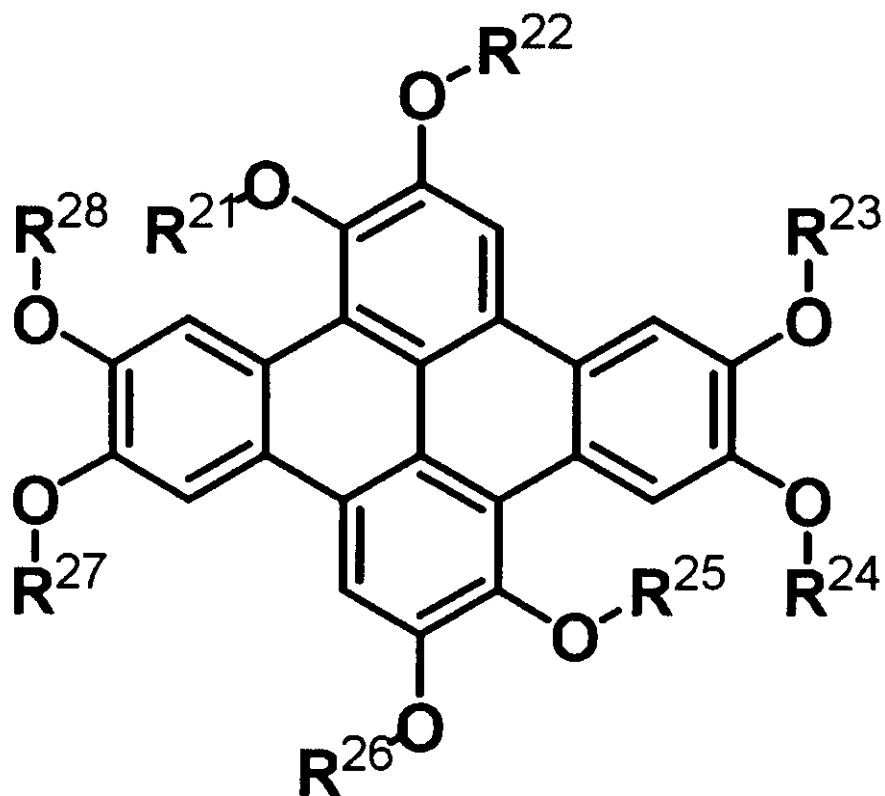
20

【 0 0 1 5 】

一般式 [3]

【 0 0 1 6 】

【化 4】



30

40

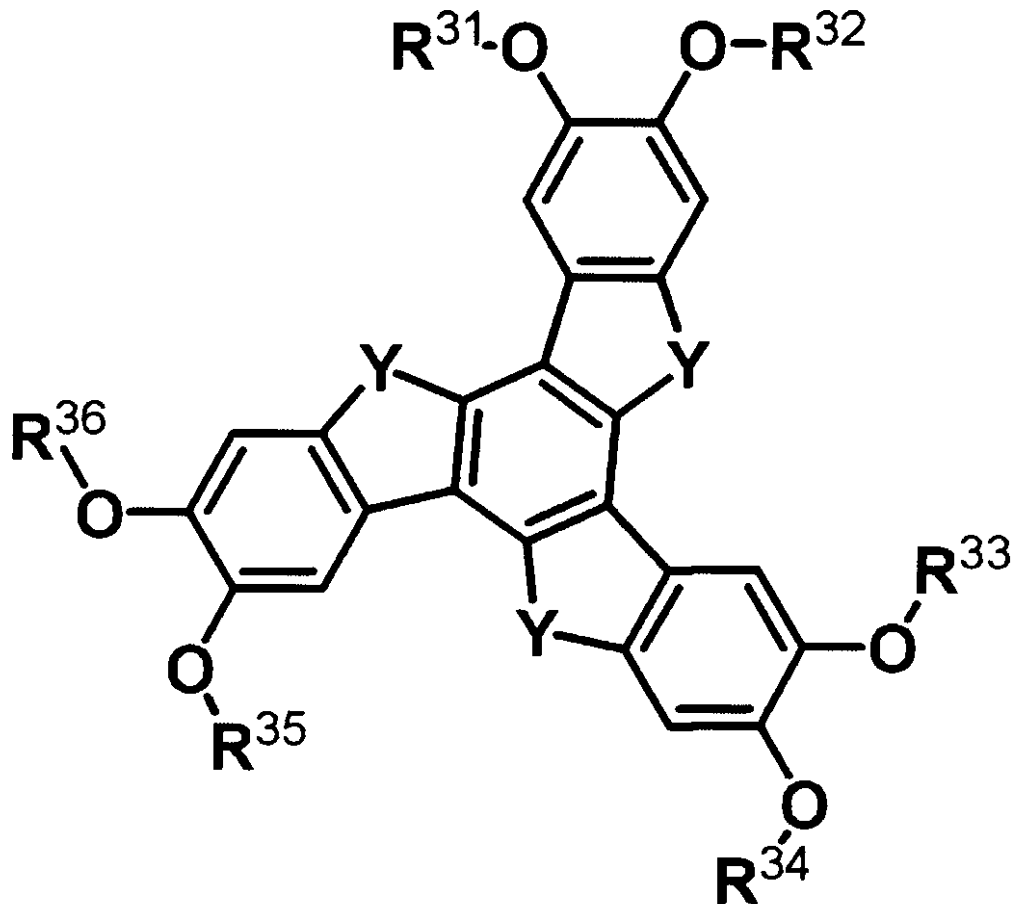
【 0 0 1 7 】

一般式 [4]

【 0 0 1 8 】

50

【化5】



10

20

【0019】

[式中、R¹¹ないしはR³⁶は、互いにそれぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または複素環基であり、置換基同士で一体となって環を形成していても良い。

30

Yは、CRR'またはOであり、RまたはR'は、それぞれ独立に、水素原子または下記の置換基であるか、RとR'が一体でカルボニルのOを表す。

6員環の水素原子部分は他の原子や基に置換されていても良い。

これらの置換基としては互いにそれぞれ独立に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、置換もしくは未置換のアリール基または複素環基である。また、前記構造がR¹¹ないしはR³⁶、R、R'を共有して別の構造に連結することで、構造拡張されていても良い。]

40

また、本発明は、燐光発光材料が、有機化合物もしくは有機残基の配位子からなるイリジウムもしくは白金錯体を含んでなる上記記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【0020】

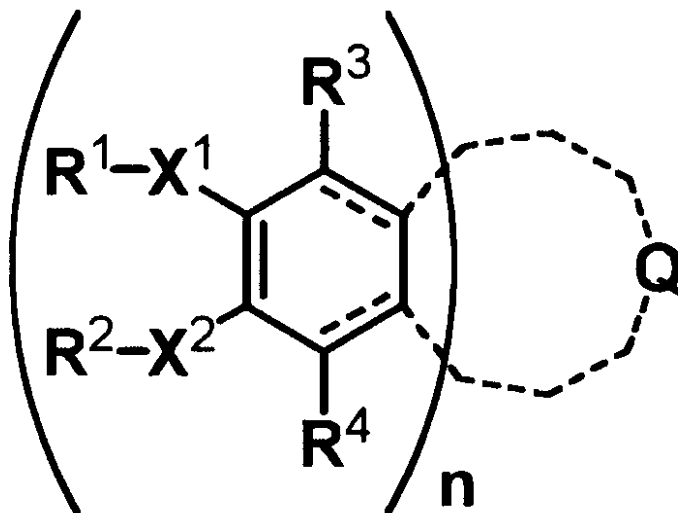
また、本発明は、一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記層のいずれかが下記一般式[1]で示される化合物を含んでなり、発光層が燐光発光材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

一般式[1]

【0021】

50

【化6】



10

【0022】

[式中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に、 O 、 $(C=O)O$ 、または $O(O=C)$ のいずれかであり、

20

R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または置換もしくは未置換の複素環基であり、置換基同士で一体となって環を形成していても良い。

R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、または置換もしくは未置換のアリール基または複素環基である。

Q は、縮合環構造または連結基を介して、 n 個の部分構造を環構造を形成するために連結することを表す。 Q 部の構成元素としてヘテロ原子を含んでもよく、また R^3 または R^4 と一体となって縮合環を形成しても良い。

30

n は2～6の整数であり、部分構造は n 個が同一でもそれぞれが異なっても良い。また、前記部分構造が R^1 または R^2 で別の部分構造に連結することで、構造拡張されていても良い。]

また、本発明は、部分構造を連結する Q 部が、部分構造の6員環と一体になって、ヘテロ原子を含んでも良い縮合芳香環構造のみからなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0023】

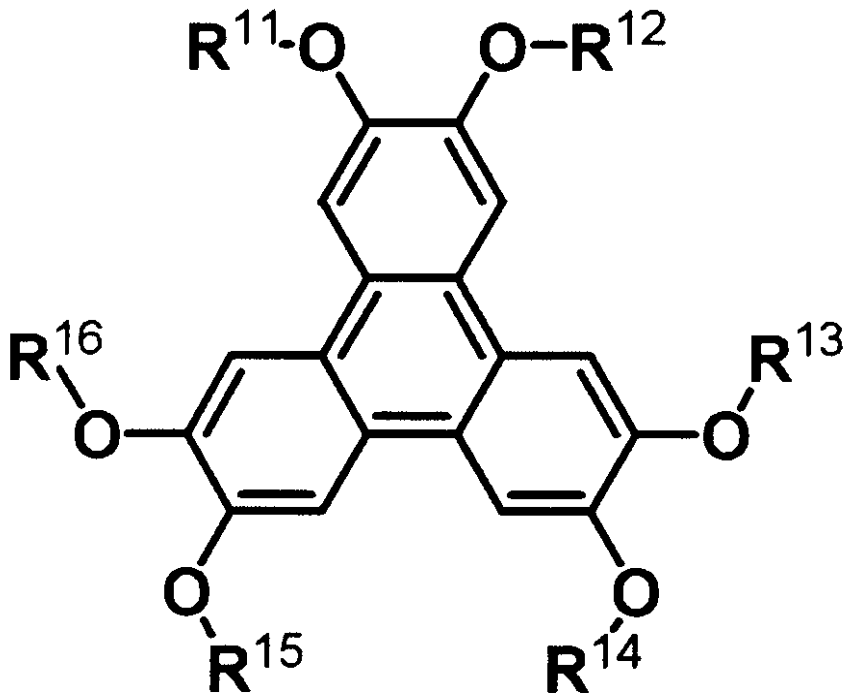
また、本発明は、一般式[1]が、下記一般式[2]ないしは[4]で示される化合物で上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

40

一般式[2]

【0024】

【化7】



10

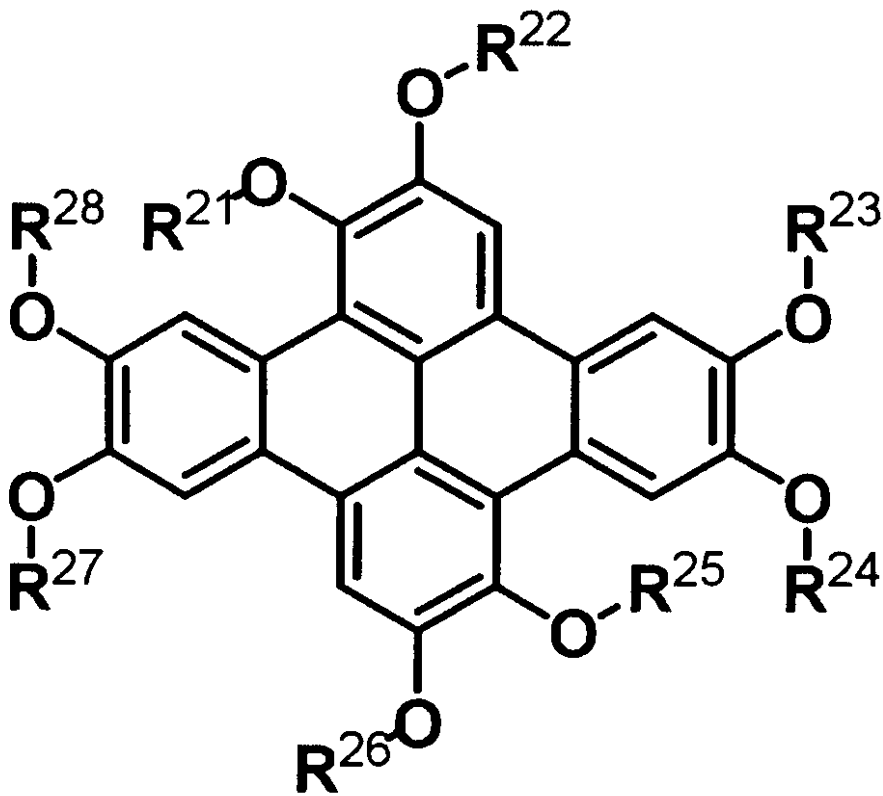
20

【0025】

一般式 [3]

【0026】

【化8】



30

40

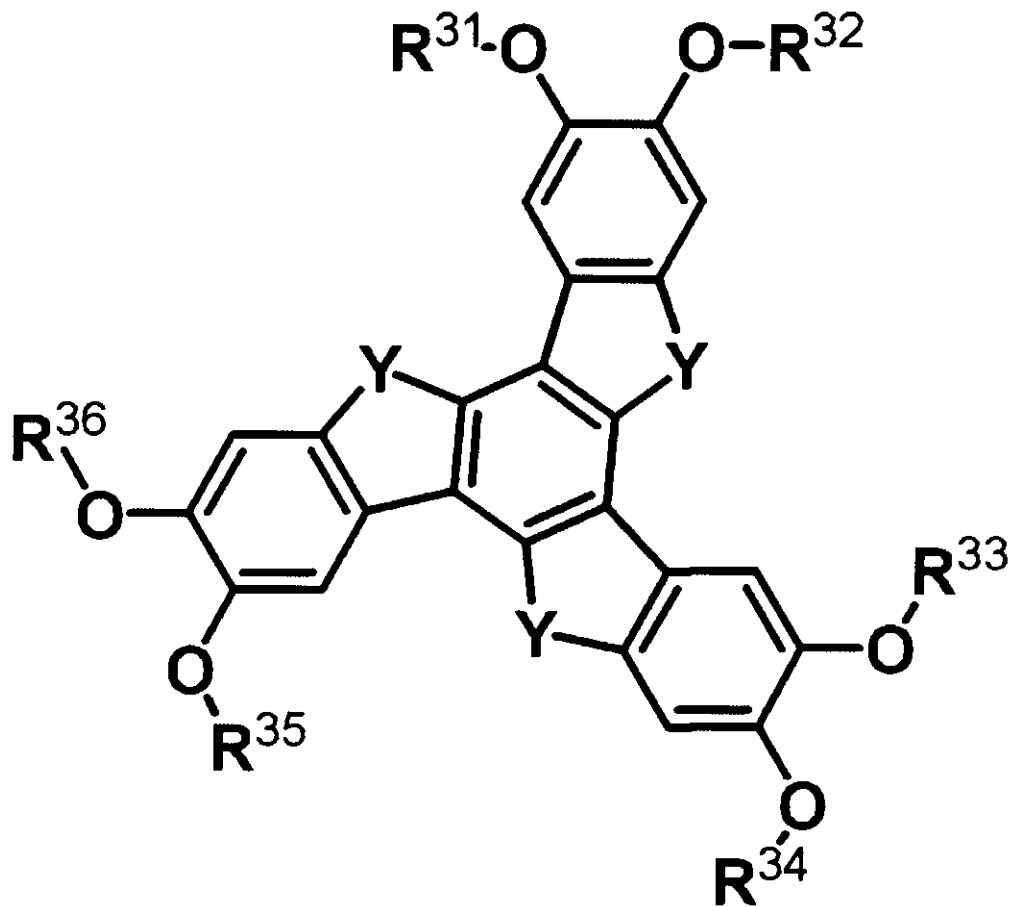
【0027】

一般式 [4]

50

【 0 0 2 8 】

【 化 9 】



10

20

【 0 0 2 9 】

[式中、 R^{11} ないしは R^{36} は、互いにそれぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または複素環基であり、置換基同士で一体となって環を形成していても良い。

30

Y は、 CR^2R^3 または O であり、R または R^3 は、それぞれ独立に、水素原子または下記の置換基であるか、R と R^3 が一体でカルボニルの O を表す。

6 員環の水素原子部分は他の原子や基に置換されていても良い。

これらの置換基としては互いにそれぞれ独立に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、置換もしくは未置換のアリール基または複素環基である。また、前記構造が R^{11} ないしは R^{36} 、R、 R^3 を共有して別の構造に連結することで、構造拡張されていても良い。]

40

また、本発明は、一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【 0 0 3 0 】

また、本発明は、さらに、陽極と発光層との間に正孔注入層を形成することを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【 0 0 3 1 】

また、本発明は、さらに、正孔注入層と発光層との間に電子ブロッキング層を形成することを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【 0 0 3 2 】

50

また、本発明は、電子ブロッキング層が、一般式 [1] で示される化合物を含んでなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【 0 0 3 3 】

また、本発明は、発光層が燐光発光材料と主成分とからなり、主成分が電子輸送性を有する材料からなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【 0 0 3 4 】

また、本発明は、さらに、陰極と発光層との間に電子注入層を形成することを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【 0 0 3 5 】

また、本発明は、さらに、電子注入層と発光層との間に正孔ブロッキング層を形成することを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。 10

【 発明の効果 】

【 0 0 3 6 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、特に正孔輸送性と電子ブロック性、および成膜時の安定性に優れ、それを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子は、駆動電圧、発光効率等の初期特性に優れるとともに、長い発光寿命を持つ有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 3 7 】

即ち、本発明は、発光領域を有する有機層が陽極と陰極との間に設けられ、電流の注入により三重項励起状態から発光する有機物質を構成要素として含む有機燐光発光素子において、前記有機層に本発明で示される化合物が含まれることにより、その電気的物性と科学的安定性によって、素子の性能と耐久性に優れることを特徴とする。 20

【 0 0 3 8 】

以下、本発明の化合物について具体的に説明する。

【 0 0 3 9 】

本発明における化合物は、一般式 [1] の部分構造を少なくとも 2 個以上有することが特徴である。即ち 6 員芳香環の隣り合うオルト位に必ず置換基を有している。X¹、X²は酸素原子またはカルボキシル基 (COO) であり、カルボキシル基の場合は、環に炭素で結合していても、カルボニルでない酸素で結合していても良い。化合物としては、X¹、X²が酸素原子、窒素原子等であることもあるが、この場合、エネルギーレベルが合わない、特に電子ブロッキング性に重要な LUMO の準位が下がるため、本発明の化合物としてはあまり好ましいものとは言い難い。しかし、個々の化合物の特性とその使用形態によっては、全く特性を発揮できないものではなく、特に正孔注入・輸送材料として好適に使用できる場合もある。6 員芳香環は一般式 [1] ~ [4] ではベンゼン環で表現したが、6 員環および Q 部に渡って共役構造を保っていれば良く、二重結合は一般式の位置に固定されることはない。場合によっては外側に二重結合が出ることもあり得る。 30

【 0 0 4 0 】

Q は環構造を形成するためのものであるとともに、縮合環構造または連結基を介して n 個の部分構造を連結することを表す。Q 部の構成元素としてヘテロ原子を含んでもよく、また R³ または R⁴ と一体となって縮合環を形成しても良い。Q 部に環同士の直接結合または鎖状の連結基を含んでも良いが、好ましくは、Q 部が、部分構造の 6 員環と一体になって、ヘテロ原子を含んでも良い縮合芳香環構造のみからなることである。n は最小は 2 であるが、多くても 6 であることが好ましい。6 を超える単一化合物を安定的に合成することが難しいからである。また、縮合芳香環のみからなる場合は、特性、特に電子ブロック性を大きく損なう可能性がある。ただし、n が 6 以下の構造が連なる場合にはこの限りではない。部分構造は n 個が同一でもそれぞれが異なっても良い。また、前記部分構造が R¹ または R² で別の部分構造に連結することで、後述の化合物 (5 1) ~ (7 5) のように構造拡張されていても良い。 40

【 0 0 4 1 】

R^1 、 R^2 は、原則は下記の R^3 、 R^4 の置換基で良いが、好ましくは、特に酸素原子を介して結合する場合には、炭素数1~4の、未置換もしくは水素原子の全てまたは一部がアルキル基以外置換基の、例えば、フッ素原子に置換されていてもよいアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、または置換もしくは未置換のアリール基または複素環基である。これらは置換基同士で一体となって環を形成していても良い。ここで、アルキル基を炭素数1~4が好ましくは、骨格構造や他の置換基にもよるが、概ね炭素数5以上になると液晶性を示すからである。従来の蛍光素子では、液晶性を示した方が好ましいという報告も見られるが、素子作成後に液晶性を示すことにより著しい配向性で界面状態や他の層の状態まで大きく変化し、作成直後と経時の特性が大きく異なることがある。その点、炭素数が4以下のアルキル基や、その他の置換基の場合は、室温または素子使用温度において液晶性を生じず、膜質が安定化する効果がある。これは蛍光素子でも燐光素子でも同様であるが、他の層に結晶性の高い材料を使用しているほどより悪い方向に顕著に出る可能性が高い。

10

【0042】

R^3 、 R^4 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、または置換もしくは未置換のアリール基または複素環基などの一般的な置換基である。

【0043】

前記一般式[1]の具体例であるとともに、より好ましい例としては、一般式[2]~[4]の化合物である。 R^{11} ~ R^{36} は、上記 R^1 、 R^2 と同じ置換基である。 Y は、 CR^2R^3 または O であり、 R または R^3 は水素原子または下記に挙げる置換基であるか、 R と R^3 が一体でカルボニルの O を表す。6員環の水素原子部分は上記 R^3 、 R^4 として挙げた置換基に置換されていても良い。これらの構造はディスコティック液晶の骨格構造としてよく知られるものであるが、前述の通り、液晶性を示すものは本発明の化合物としてはあまり好ましくない。

20

【0044】

以下に上記のそれぞれの置換基についてさらに詳細な代表例を示すが、これらに限定されるものではなく、またこれらの置換基にはさらに置換基が結合していても良い。

30

【0045】

本発明における置換基となるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子があげられる。

【0046】

本発明における置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、ベンジル基、*o*-フェノキシベンジル基、*m*-ジメチルベンジル基、*p*-メチルフェニルベンジル基、*o*-ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、*o*-ベンジルオキシベンジル基等がある。

40

【0047】

本発明におけるフッ素原子が置換しているアルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ノナフルオロブチル基等がある。

【0048】

本発明における置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、オクチルオキシ基、*tert*-オクチルオキシ基といった未置換のアルコキシ基や、3,3,3-トリフルオロエトキシ基、ベンジルオキシ基といった置換アルコキシ基があげられる。

50

【0049】

本発明における置換もしくは未置換のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンスリルオキシ基といった未置換のアリールオキシ基や、4-ニトロフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換アリールオキシ基があげられる。

【0050】

本発明における置換もしくは未置換のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基といった未置換のアルキルチオ基や、1,1,1-テトラフルオロエチルチオ基、ベンジルチオ基、トリフルオロメチルチオ基といった置換アルキルチオ基があげられる。

10

【0051】

本発明における置換もしくは未置換のアリールチオ基としては、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、4-tert-ブチルフェニルチオ基といった未置換のアリールチオ基や、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換アリールチオ基があげられる。

【0052】

本発明における置換もしくは未置換のアミノ基としては、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、モノまたはジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基などがある。アルキルアミノ基の具体例としてはエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基等があり、アリールアミノ基の具体例としては、フェニルアミノ基、(3-メチルフェニル)アミノ基、(4-メチルフェニル)アミノ基等があり、アリールアミノ基の具体例としては、フェニルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジビフェニルアミノ基、ジ(4-メチルピフェニル)アミノ基、ジ(3-メチルフェニル)アミノ基、ジ(4-メチルフェニル)アミノ基、ナフチルフェニルアミノ基、ビス[4-(, ' -ジメチルベンジル)フェニル]アミノ基等がある。アルキルアリールアミノ基の具体例としては、N-エチル-N-フェニルアミノ基、N-メチル-N-ナフチルアミノ基等がある。また、ビス(メトキシフェニル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基等のアミノ基への置換基がさらに置換された構造も含む。

20

30

【0053】

本発明における置換もしくは未置換の炭素環基としては、単環基もしくは縮合多環基がある。

【0054】

単環基の具体例としては、単環シクロアルキル基、単環アリール基がある。

【0055】

単環シクロアルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基がある。

【0056】

単環アリール基としては、フェニル基がある。

40

【0057】

置換もしくは未置換の縮合多環基としては、縮合多環アリール基、縮合多環シクロアルキル基等がある。

【0058】

縮合多環アリール基としては、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、フルオレニル基、アセナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ピレニル基、ペリレニル基、トリフェニレニル基等がある。

【0059】

本発明における置換もしくは未置換の複素環基としては、単環複素環基もしくは縮合多環複素環基がある。

50

【0060】

単環複素環基としては、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、トリアゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダジアゾリル基等がある。

【0061】

縮合多環複素環基としては、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、ベンゾフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、ピラニル基等がある。その他の縮合多環基として、1-テトラリル基、2-テトラリル基、テトラヒドロキノリル基等がある。

10

【0062】

本発明において、一般式〔2〕で表される化合物は、例えば特開2002-155010号公報に開示されるように、カテコールを出発物質にして数段階の工程を経て合成する方法がある。置換基が異なる場合にはこの方法は有用であるが、より簡便な方法としては、Macromol. Chem. Rapid Communication, 第4巻、812頁(1983年)、Advanced Materials, 第2巻40頁(1990年)、ないしは特開平7-330650号公報に開示される、塩化第二鉄または硫酸第二鉄と硫酸存在下での1,2-ジアルコキシベンゼンの酸化的三量化反応によって合成することが出来る。また、J. Mater. Chem., 第3巻11号、1117頁(1993年)に開示される酸化剤として鉄塩の代わりにクロラニルを用いる方法もある。

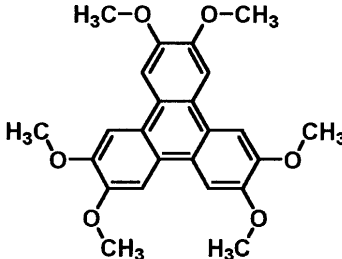
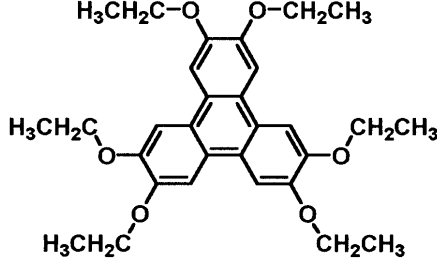
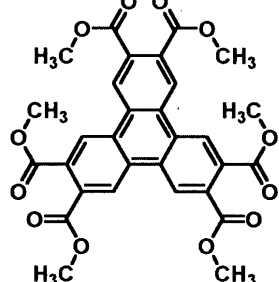
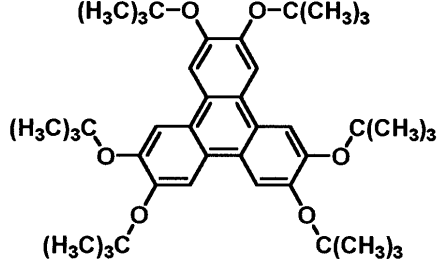
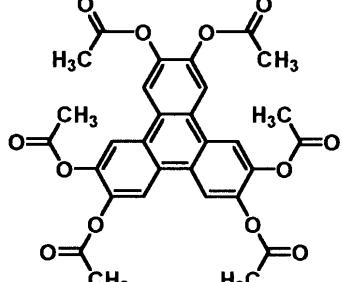
20

【0063】

以下に、本発明の化合物の代表例を、具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

【0064】

【表 1】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	

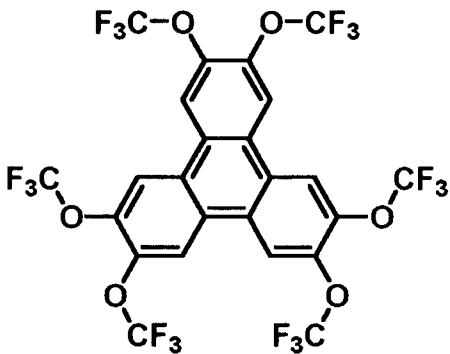
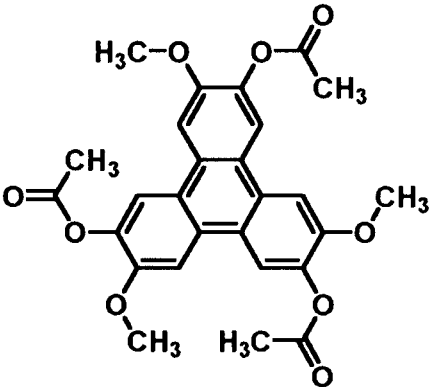
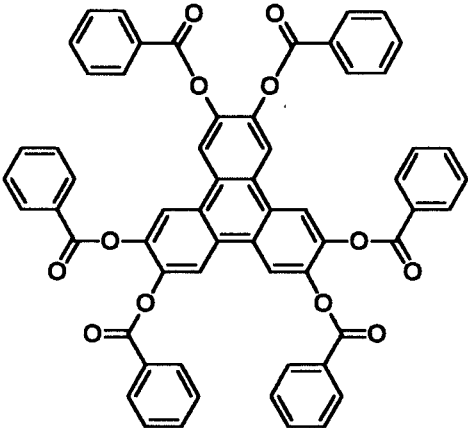
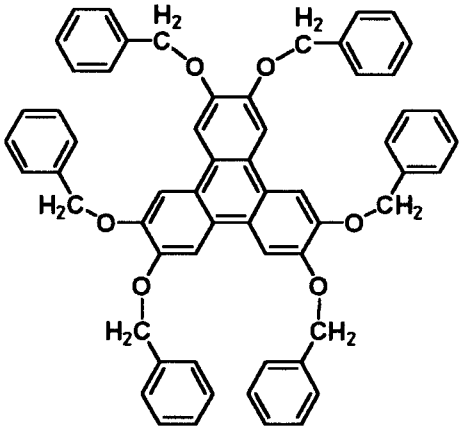
10

20

30

40

【 0 0 6 5 】

化合物	化学構造
(6)	 <p>Chemical structure (6) shows a fluorene core substituted with six trifluoromethoxy groups (-OCF₃) at the 1, 3, 6, 7, 9, and 10 positions.</p>
(7)	 <p>Chemical structure (7) shows a fluorene core substituted with six acetoxy groups (-OAc) at the 1, 3, 6, 7, 9, and 10 positions.</p>
(8)	 <p>Chemical structure (8) shows a fluorene core substituted with six benzoate groups (-OBz) at the 1, 3, 6, 7, 9, and 10 positions.</p>
(9)	 <p>Chemical structure (9) shows a fluorene core substituted with six benzyl groups (-OCH₂Ph) at the 1, 3, 6, 7, 9, and 10 positions.</p>

10

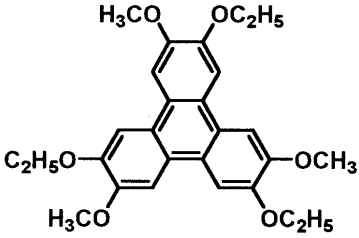
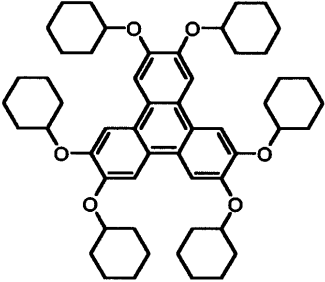
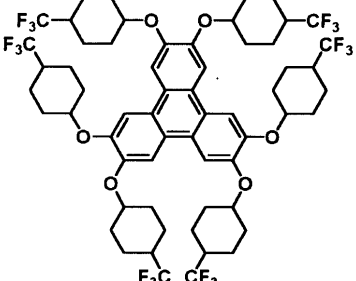
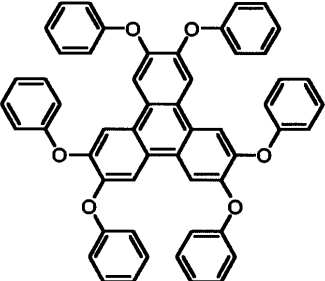
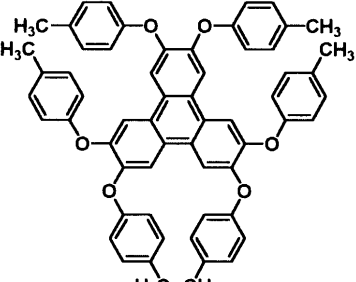
20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

化合物	化学構造
(10)	
(11)	
(12)	
(13)	
(14)	

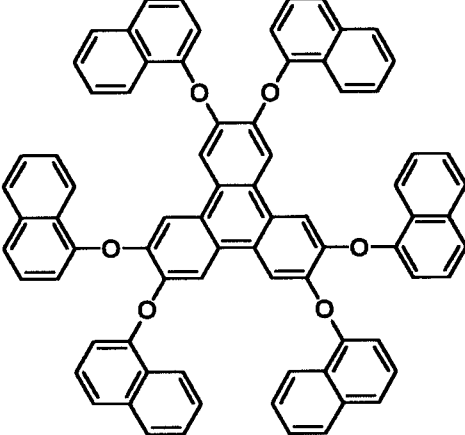
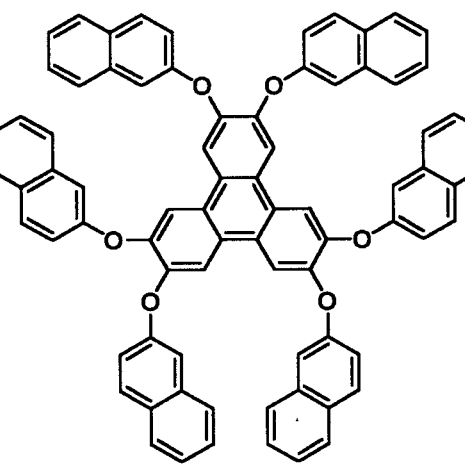
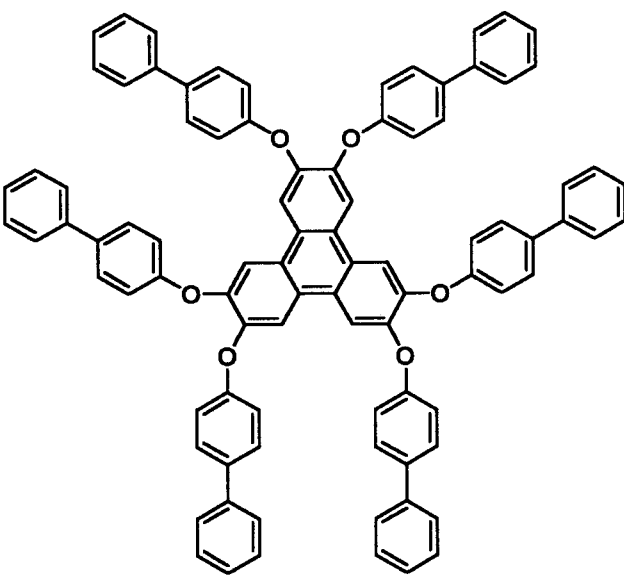
10

20

30

40

【 0 0 6 7 】

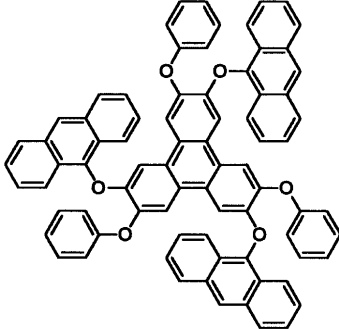
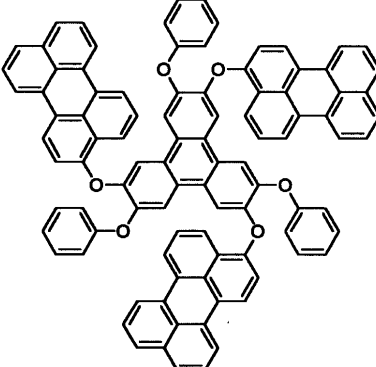
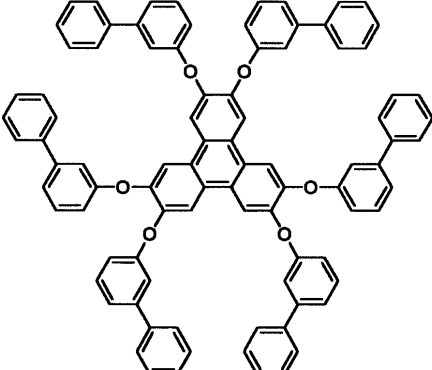
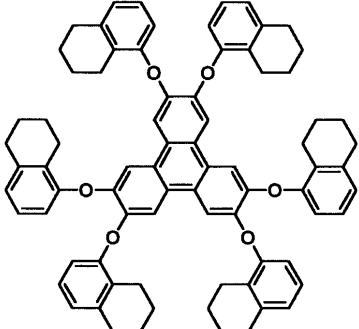
化合物	化学構造
(15)	
(16)	
(17)	

10

20

30

40

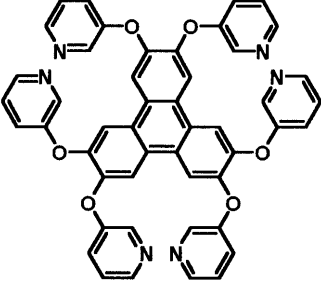
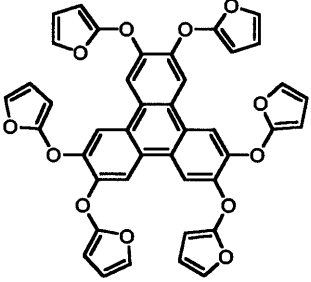
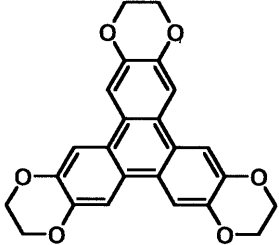
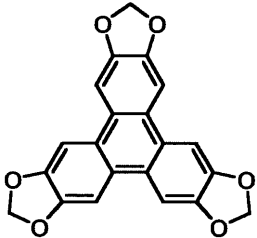
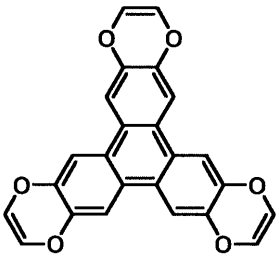
化合物	化学構造
(18)	
(19)	
(20)	
(21)	

10

20

30

40

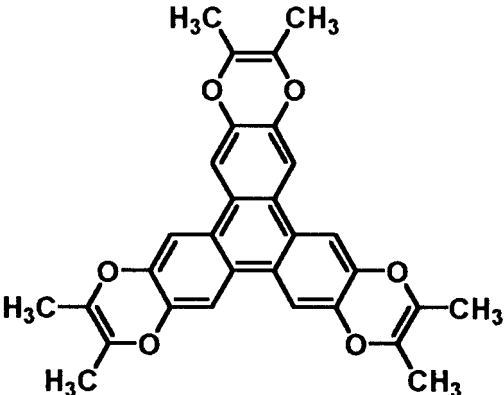
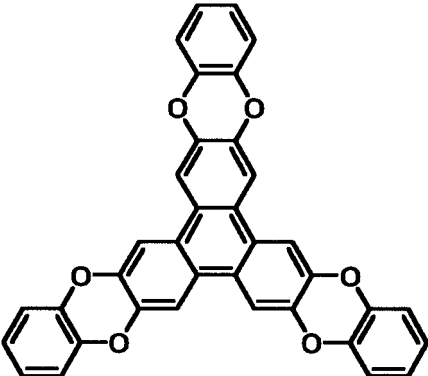
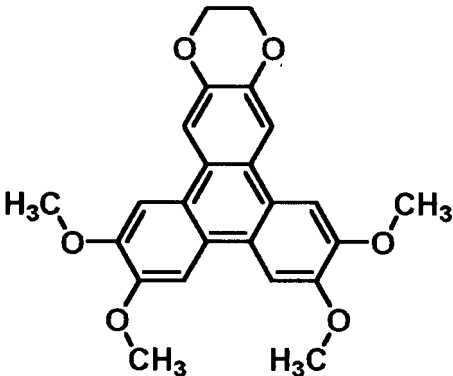
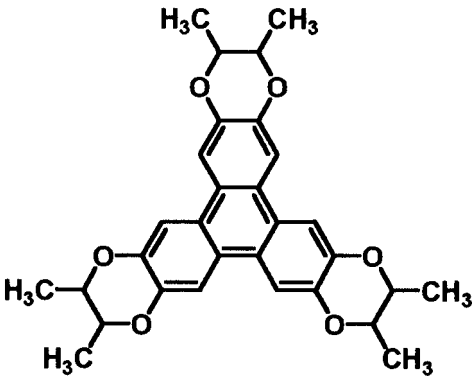
化合物	化学構造
(22)	
(23)	
(24)	
(25)	
(26)	

10

20

30

40

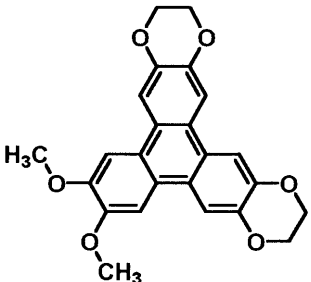
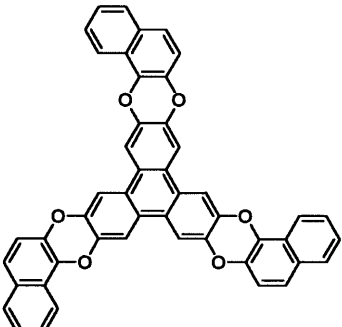
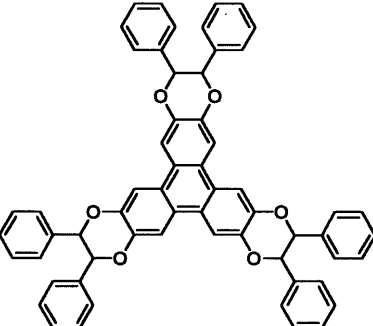
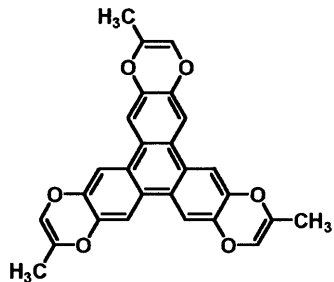
化合物	化学構造
(27)	
(28)	
(29)	
(30)	

10

20

30

40

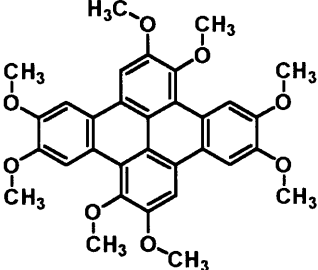
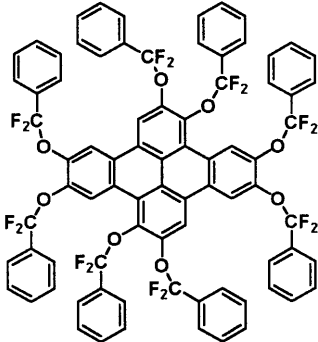
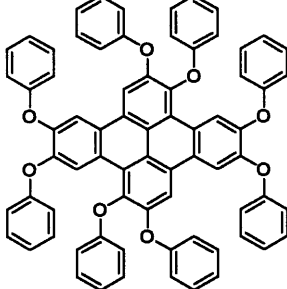
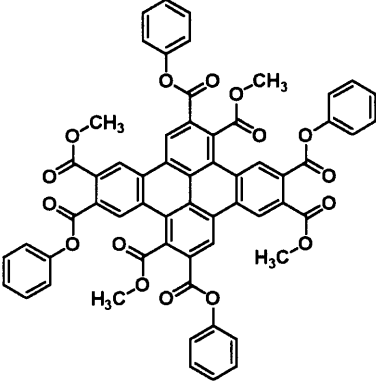
化合物	化学構造
(31)	
(32)	
(33)	
(34)	

10

20

30

【 0 0 7 2 】

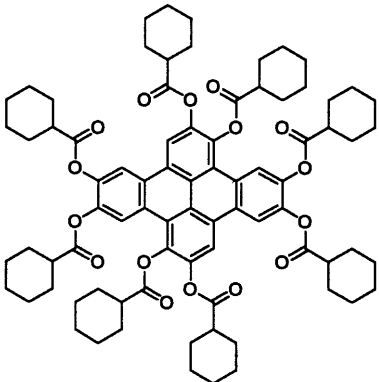
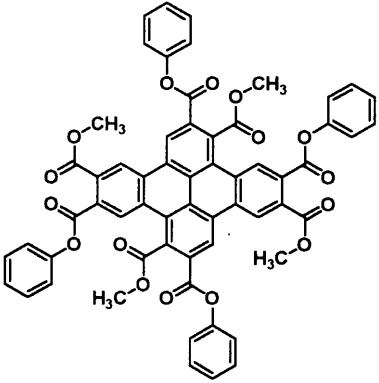
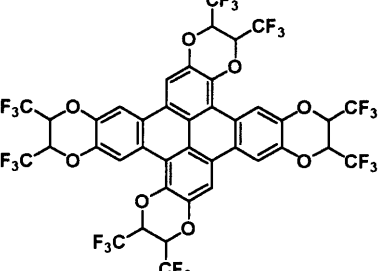
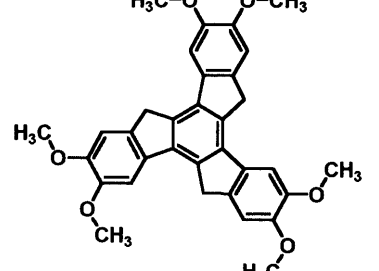
化合物	化学構造
(35)	
(36)	
(37)	
(38)	

10

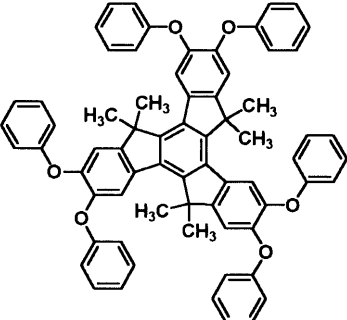
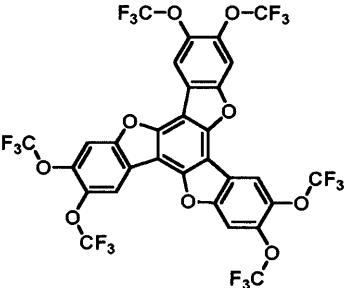
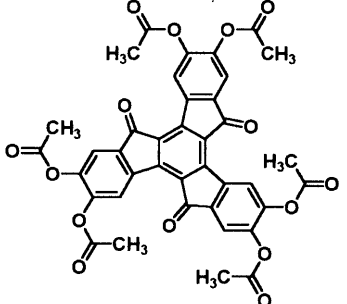
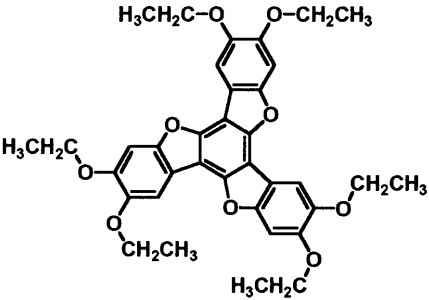
20

30

40

化合物	化学構造	
(39)		10
(40)		20
(41)		30
(42)		40

【 0 0 7 4 】

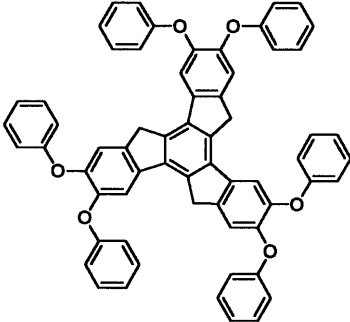
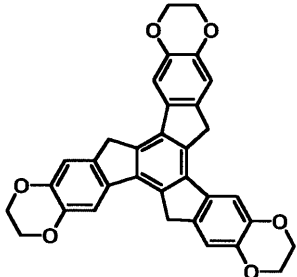
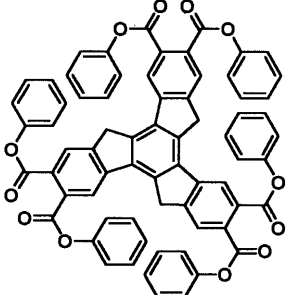
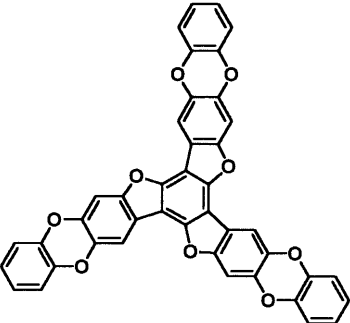
化合物	化学構造
(43)	
(44)	
(45)	
(46)	

10

20

30

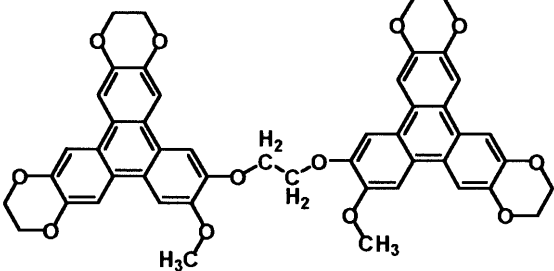
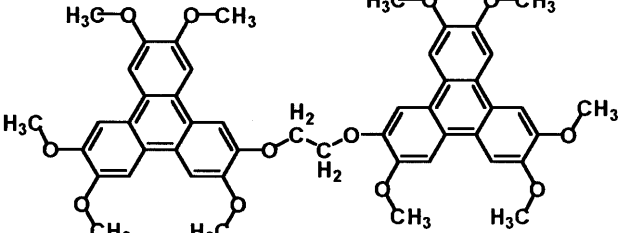
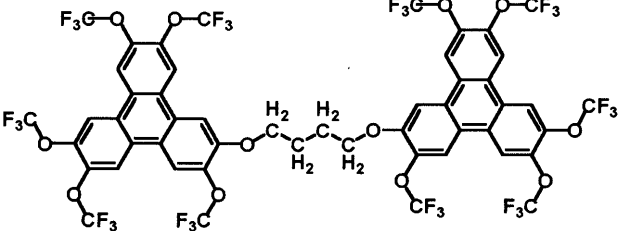
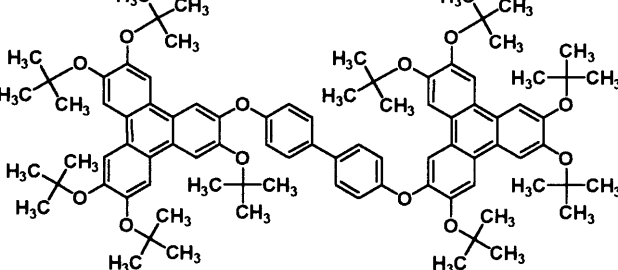
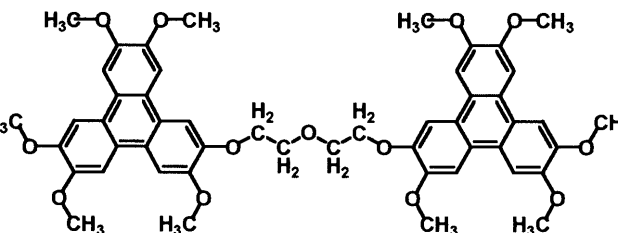
【 0 0 7 5 】

化合物	化学構造
(47)	
(48)	
(49)	
(50)	

10

20

30

化合物	化学構造
(51)	
(52)	
(53)	
(54)	
(55)	

10

20

30

40

化合物	化学構造
(56)	
(57)	
(58)	
(59)	
(60)	

10

20

30

40

化合物	化学構造
(61)	
(62)	
(63)	
(64)	

10

20

30

40

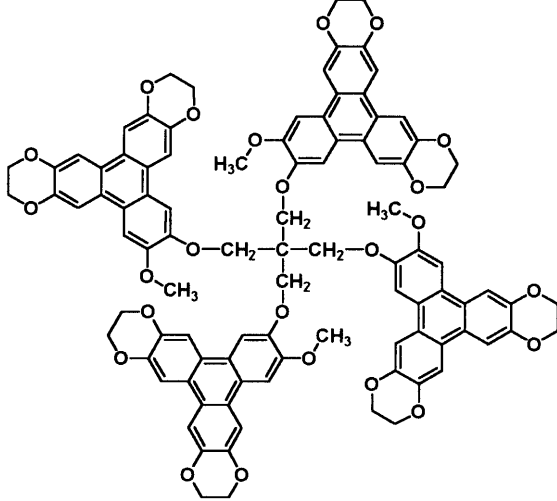
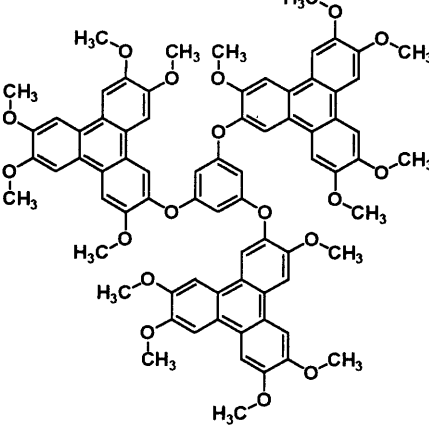
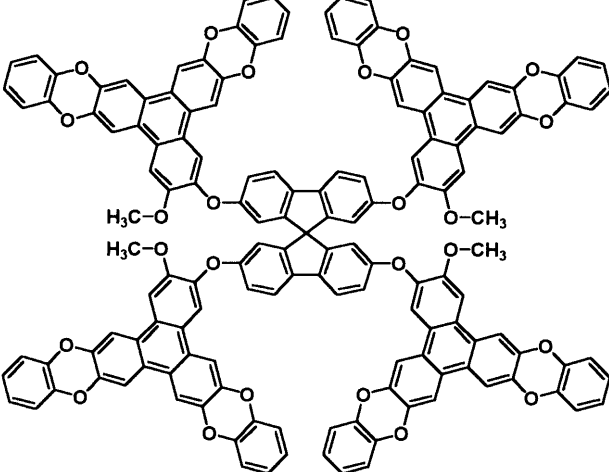
化合物	化学構造
(65)	<p>Chemical structure of compound (65) is a complex polycyclic molecule. It features a central benzene ring substituted with a methoxy group (H₃C-O) and a methoxy group (O-CH₃). This central ring is connected via ether linkages to two benzodioxole rings and two benzofuran rings. Additionally, it is linked to a central carbon atom (CH) which is bonded to two cyclohexane rings, one of which is further substituted with a methoxy group (O-CH₃).</p>
(66)	<p>Chemical structure of compound (66) is a complex polycyclic molecule. It features a central benzene ring substituted with a methoxy group (H₃C-O) and a methoxy group (O-CH₃). This central ring is connected via ether linkages to two benzodioxole rings and two benzofuran rings. Additionally, it is linked to a central nitrogen atom (N) which is bonded to two phenyl rings, one of which is further substituted with a methoxy group (O-CH₃).</p>

10

20

30

40

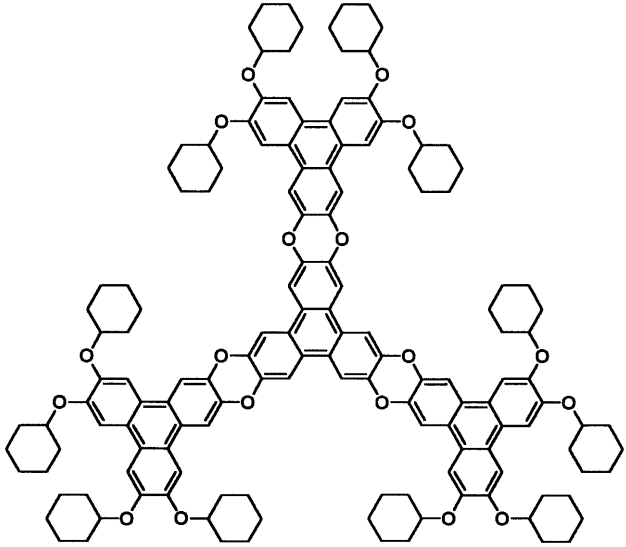
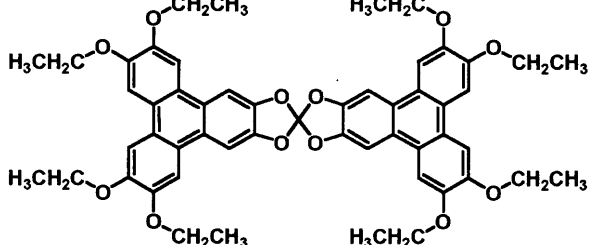
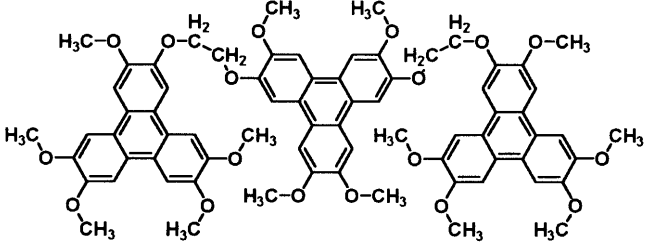
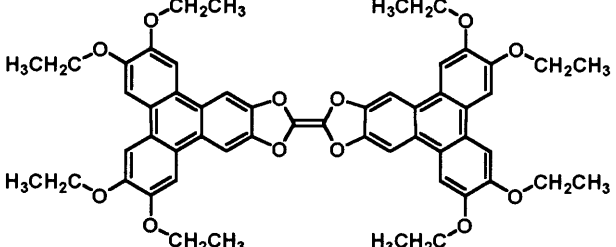
化合物	化学構造
(67)	
(68)	
(69)	

10

20

30

40

化合物	化学構造
(70)	
(71)	
(72)	
(73)	

10

20

30

40

化合物	化学構造
(74)	
(75)	

10

20

30

【0083】

本発明における化合物は、構造の中心部に縮合環という剛直な骨格を有するため、構造的に高い安定性を有する。このため、ガラス転移点や融点が高くなり、電界発光時における有機層中、有機層間もしくは、有機層と金属電極間で発生するジュール熱に対する耐性（耐熱性）が向上するので、有機燐光発光素子材料として使用した場合、高い発光輝度を示し、長時間発光させる際にも有利である。

【0084】

有機燐光発光素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。基本構成は従来の有機EL素子と同様であるが、三重項励起状態のエネルギーを発光に利用できるような材料の選択と層構成の工夫を施したところが特徴となる。なお、本発明において、「燐光発光素子」とは、発光材料またはドーピング材料が三重項状態から直接的に光を放出する場合だけでなく、両極から注入された電荷の再結合によって生じた三重項励起状態を光以外のエネルギー放出に回すことなく、素子中で有効に発光に利用するような機構、過程を有するように設計された構成の素子全般を含む。この意味において、本発明の化合物は、構造的、物性的に三重項励起状態を生成、保持しやすいため、各層を構成する材料として好適である。特に素子駆動中に三重項励起状態が最も多く存在する発光層の一成分に使用すると最大の効果を発揮する。また、本発明の化合物は、正孔は輸送し易いが、逆に電子は輸送し難く、さらにLUMO準位が高いために、発光層の陽極側に接した層に用いると、発光層から電子が逃げるのを防止する効果が高いために、注入された電流に対する発光効率が向上する。

40

50

【0085】

一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。電子注入材料とは陰極から電子を注入されうる能力を持つ材料であり、電子輸送材料とは注入された電子を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。正孔注入材料とは、陽極から正孔を注入されうる能力を持つ材料であり、正孔輸送材料とは、注入された正孔を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極)、の多層構成で積層した有機燐光発光素子がある。多層型の正孔輸送層および電子輸送層は複数の層からなってもよい。ここで、正孔注入層と正孔輸送層、場合によっては正孔輸送性の強い発光層までを正孔注入帯域、電子注入層と電子輸送層、場合によっては電子輸送性の強い発光層までを電子注入帯域とそれぞれ呼ぶことがあり、各帯域に使用する材料を一括りで正孔注入材料(または正孔輸送材料)もしくは電子注入材料(または電子輸送材料)と呼ぶこともある。また、有機燐光発光素子の場合、素子の特性や使用材料の点で、電子輸送層に要求される特性として、電子の輸送性より正孔が発光層から陰極側へ抜けてしまうことを阻止するブロック性をより重視するため、正孔ブロック層または正孔ブロック層と呼ばれることが多く、この層に用いられる材料を特に正孔ブロック材料と呼ぶことがある。また、特に本発明の素子においては、電子が発光層から陽極側へ抜けてしまうことを阻止するブロック性をより重視して、陽極側で発光層と接する層を電子ブロック層または電子ブロック層と呼び、この層に用いられる材料を特に電子ブロック材料と呼ぶ。これらの呼称は目的とする素子に対する材料の必要特性の一面を強調するために付けられているので、呼び方の違いにより材料の本質が異なることはない。これらの各層の材料とその構成は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択され、決定される。

10

20

【0086】

発光層には、必要があれば、本発明の化合物に加えて、さらなる既存の有機蛍光色素を含む公知の発光材料、ドーピング材料および正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機燐光発光素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することが出来る。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、青色から赤色にわたる発光を得ることもできる。

30

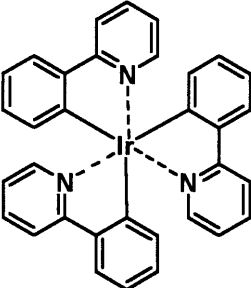
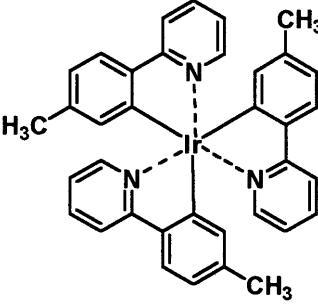
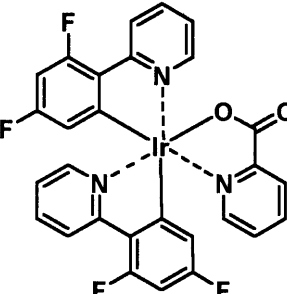
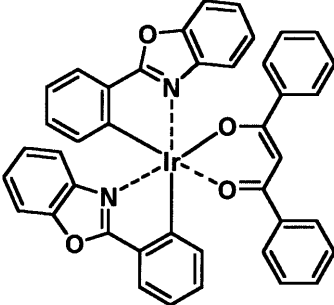
【0087】

本発明の化合物と共に発光層に使用できる燐光発光材料またはドーピング材料としては、有機化合物ないしは残基の配位子からなる金属錯体がある。金属原子は通常、遷移金属であり、好ましくは周期では第5周期または第6周期、族では6族から11族、さらに好ましくは8族から10族の元素が対象となる。具体的にはイリジウムや白金などである。また、配位子としては2-フェニルピリジンや2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジンなどがあり、これらの配位子上の炭素原子が金属と直接結合しているのが特徴である。別の例としてはポルフィリンまたはテトラアザポルフィリン環錯体などがある。中心金属としては白金などが挙げられる。燐光発光材料の代表例を以下に具体的に例示するが、本発明はこの代表例に限定されるものではない。なお、本例は三重項励起状態から直接発光するとの知見が得られている材料の例であり、素子内で三重項励起エネルギーが失われずに有効に発光に利用できる何らかの機構が別に存在する場合には、さらに多くの材料を発光材料またはドーピング材料として用いることができ、既存の有機蛍光色素、有機EL発光材料、ドーピング材料をも有機燐光発光素子に利用できる可能性を否定するものではない。

40

【0088】

【表 2】

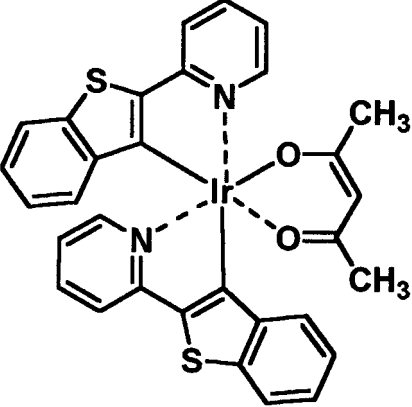
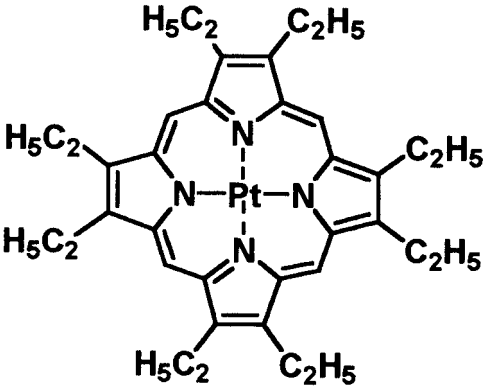
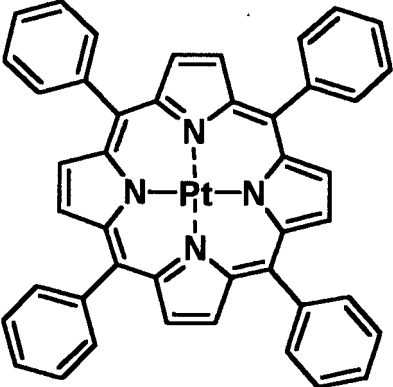
化合物	化学構造
(D1)	
(D2)	
(D3)	
(D4)	

10

20

30

40

化合物	化学構造
(D5)	
(D6)	
(D7)	

10

20

30

40

50

【0090】

共に発光層に使用できる上記の材料および本発明の化合物の発光層中での存在比はどれが主成分であってもよいが、好ましくは、上記、燐光発光材料またはドーピング材料に対して本発明の化合物の存在比が50%以上であるホスト材料として使用することである。

【0091】

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入帯域または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、

オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0092】

本発明の有機燐光発光素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、アリアルアミン誘導体、フタロシアニン化合物ないしはトリフェニレン誘導体である。アリアルアミン誘導体の具体例としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ - m - トリル - 4, 4' - ビフェニルジアミン、N, N, N', N' - テトラ (p - トリル) - p - フェニレンジアミン、N, N, N', N' - テトラ - p - トリル - 4, 4' - ビフェニルジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (1 - ナフチル) - 4, 4' - ビフェニルジアミン、N, N' - ジ (4 - n - ブチルフェニル) - N, N' - ジ - p - トリル - 9, 10 - フェナントレンジアミン、4, 4', 4'' - トリス (N - フェニル - N - m - トリルアミノ) トリフェニルアミン、1, 1 - ビス [4 - (ジ - p - トリルアミノ) フェニル] シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマー等があるが、これらに限定されるものではない。

10

【0093】

フタロシアニン (Pc) 化合物の具体例としては、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc - O - GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

20

【0094】

トリフェニレン誘導体の具体例としては、ヘキサメトキシトリフェニレン、ヘキサエトキシトリフェニレン、ヘキサヘキシルオキシトリフェニレン、ヘキサベンジルオキシトリフェニレン、トリメチレンジオキシトリフェニレン、トリエチレンジオキシトリフェニレンなどのヘキサアルコキシトリフェニレン類、ヘキサフェノキシトリフェニレン、ヘキサナフチルオキシトリフェニレン、ヘキサビフェニルオキシトリフェニレン、トリフェニレンジオキシトリフェニレンなどのヘキサアリアルオキシトリフェニレン類、ヘキサアセトキシトリフェニレン、ヘキサベンゾイルオキシトリフェニレンなどのヘキサアシロキシトリフェニレン類等があるが、これらに限定されるものではない。

30

【0095】

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入帯域への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

40

【0096】

本発明の有機燐光発光素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。具体的には、金属錯体化合物としては、8 - ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス (8 - ヒドロキシキノリナート) 亜鉛、ビス (8 - ヒドロキシキノリナート) 銅、ビス (8 - ヒドロキシキノリナート) マンガン、トリス (8 - ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス (2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス (8 - ヒドロキシキノリナート) ガリウム、ビス (10 - ヒドロキシベンゾ [h] キノリナート) ベリリウム、ビス (10 - ヒドロキシベンゾ [h]

50

キノリナート) 亜鉛、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート) クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(o-クレゾラート) ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート) アルミニウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート) ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート) フェノラートガリウム、ビス(o-(2-ベンゾオキサゾリル) フェノラート) 亜鉛、ビス(o-(2-ベンゾチアゾリル) フェノラート) 亜鉛、ビス(o-(2-ベンゾトリアゾリル) フェノラート) 亜鉛等があるが、これらに限定されるものではない。

【0097】

また、含窒素五員環誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等があるが、これらに限定されるものではない。

【0098】

正孔ブロッキング材料としては、正孔が陰極へ輸送されるのを阻止する能力を持ち、発光層で生成した励起子の電子注入帯域への移動を防止する効果を兼ね備え、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。前記の電子注入材料の多くは正孔ブロッキング材料として使用できるが、例えば、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-トリアゾールや2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾールに代表されるアゾール(含窒素五員環)類、バソクプロインに代表されるフェナントロリン誘導体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(4-ピフェニルオキサラート) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート) フェノラートガリウムに代表される金属錯体などの含窒素六員環類とそれらを配位子に有する金属錯体、シラシクロブテン(シロール)誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

【0099】

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

【0100】

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

【0101】

陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチ

10

20

30

40

50

ウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。また、陰極としてフッ化リチウム、フッ化マグネシウム、酸化リチウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属のフッ化物、酸化物を有機層上に1 nm以下の膜厚で成膜し、その上にアルミニウム、銀などの比較的導電性の高い金属を成膜してもよい。また、陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0102】

有機燐光発光素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエチレンテレフレート板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。

10

【0103】

本発明に係わる有機燐光発光素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常膜厚は5 nmから10 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

20

【0104】

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

30

【0105】

以上のように、有機燐光発光素子の発光層に本発明の化合物を用いることにより、発光効率、最大発光輝度等の有機燐光発光素子特性を改良することができた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。

【実施例】

40

【0106】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

【0107】

化合物(1)の合成方法

2リットルのフラスコ中に温水70 mLで塩化第二鉄6水和物115 gを完全に溶解した。ついで、1,2-ジメトキシベンゼン13.8 gを加え攪拌した。さらに濃硫酸240 mLを2時間掛けてゆっくり滴下した。滴下終了後、そのまま室温で24時間攪拌した。冷却後、氷水1 L中に注ぎ、そのまま1時間攪拌した。生じた沈殿をろ過し集めたのち、メタノールで洗浄した。クロロホルム溶媒でシリカゲルを用いてカラム精製をおこない、13.3 gの化合物(1)を得た。さらに昇華精製を行った。

50

【0108】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。実施例においては、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。蒸着（真空蒸着）は 10^{-6} Torrの真空中で、基板加熱、冷却等の温度制御なしの条件下で行った。また、素子の発光特性評価においては、電極面積 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の有機EL素子の特性を測定した。測定は1Vずつ上昇しながら各電圧で電流、輝度、色度を記録した。最大発光輝度および効率は各電圧ごとの測定値の最大値であり、その時の電圧は素子により異なる。

【0109】

実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(4)、化合物(D2)、N,N'-(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライトK-1300)を20:5:15:10:50の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。このとき得られた膜は非常に安定で、凝集し結晶化をおこすといった現象は観察されなかった。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧10Vでの発光輝度240(cd/m^2)、最大発光輝度10500(cd/m^2)、発光効率5.6(cd/A)の緑色発光が得られた。

【0110】

実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'-(1-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)を真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(2)と化合物(D1)を93:7の比率で共蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでビス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)フェノラートガリウム錯体を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10Vでの発光輝度8600(cd/m^2)、最大発光輝度68000(cd/m^2)、発光効率35(cd/A)の緑色発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は6200時間であった。さらに、同様に作成した素子を120の真空オープン中に3時間入れた後、室温大気圧下で素子特性を測定したところ、直流電圧10Vでの発光輝度9300(cd/m^2)、最大発光輝度66000(cd/m^2)、発光効率33(cd/A)の緑色発光を保っていた。

【0111】

実施例3

化合物(2)の代わりに化合物(35)を用いた他は実施例2と同様にして素子を作製した。この素子は直流電圧10Vでの発光輝度6400(cd/m^2)、最大発光輝度74500(cd/m^2)、発光効率42(cd/A)の緑色発光が得られた。

【0112】

実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、NPDを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(47)と化合物(D5)を95:5の比率で共蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム錯体を蒸着して膜厚10nmの正孔ブロッキング層、さらにトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(A1q3)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、まずフッ化リチウムを1nm、次いでアルミニウムを200nm蒸着して電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10Vでの発光輝度2700(cd/m^2)、最大発光輝度26800($\text{cd}/$

10

20

30

40

50

m^2)、発光効率 7.2 (cd/A) の赤色発光が得られた。

【0113】

実施例 5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(54)と化合物(D6)を98:2の比率で塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いでバソクプロインを蒸着して膜厚5nmの正孔ブロッキング層、さらにAlq3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、まずフッ化リチウムを0.5nm、次いでアルミニウムを200nm蒸着して電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの発光輝度1420(cd/m^2)、最大発光輝度12600(cd/m^2)、発光効率6.1(cd/A)の赤色発光が得られた。

10

【0114】

実施例 6

洗浄したITO電極付きガラス板上に、NPDを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで化合物(6)と化合物(D3)を94:6の比率で共蒸着して膜厚50nmの発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚20nmの正孔ブロッキング層、さらにAlq3を蒸着して膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚250nmの電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの発光輝度6300(cd/m^2)、最大発光輝度42300(cd/m^2)、発光効率10.1(cd/A)の青色発光が得られた

20

【0115】

実施例 7

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、NPDを真空蒸着して、膜厚30nmの正孔輸送層を得た。さらに、化合物(51)と化合物(D1)を93:7の比率で共蒸着して、膜厚40nmの発光層を作成し、次いでバソクプロインを蒸着して膜厚10nmの正孔ブロッキング層、さらにAlq3を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成した。その上に、フッ化リチウム(LiF)を0.7nm、次いでアルミニウム(Al)を150nm真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの発光輝度9960(cd/m^2)、最大発光輝度92300(cd/m^2)、発光効率48(cd/A)の緑色発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は7500時間であった。

30

【0116】

実施例 8

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚10nmの正孔注入層を得た。次いで、4,4'-ビス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ピフェニルを真空蒸着して膜厚40nmの正孔輸送層を得た。次いで、化合物(18)と化合物(D4)を92:8の比率で共蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、さらに3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾールを蒸着して膜厚5nmの正孔ブロッキング層を作成し、次に、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。さらにその上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚250nmの電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10Vで発光輝度4820(cd/m^2)、最大発光輝度32800(cd/m^2)、発光効率19(cd/A)の発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は4100時間であった。

40

【0117】

実施例 9

50

洗浄したITO電極付きガラス板上に、NPDを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(5)と化合物(D7)を97:3の比率で共蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、次いでビス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)アルミニウム錯体を蒸着して膜厚30nmの正孔ブロッキング層、さらにAlq3を真空蒸着して膜厚20nmの電子注入層を作成した。その上にまず、フッ化リチウムを0.5nm、さらにアルミニウムを200nm真空蒸着によって電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10Vでの発光輝度3200(c d / m²)、最大発光輝度19200(c d / m²)、発光効率11.4(c d / A)の赤色発光が得られた。また、発光輝度500(c d / m²)で定電流駆動したときの半減寿命は3900時間であった。

10

【0118】

実施例10

洗浄したITO電極付きガラス板上に、NPDを真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(49)と化合物(D3)を85:15の重量比で共蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム錯体を蒸着して膜厚10nmの正孔ブロッキング層、さらにAlq3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。さらにその上に、まず、フッ化マグネシウムを0.5nm、さらにアルミニウムを200nm真空蒸着によって電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10Vでの発光輝度4250(c d / m²)、最大発光輝度51500(c d / m²)、発光効率5.9(c d / A)の発光が得られた。また、発光輝度500(c d / m²)で定電流駆動したときの半減寿命は3200時間であった。

20

【0119】

比較例1

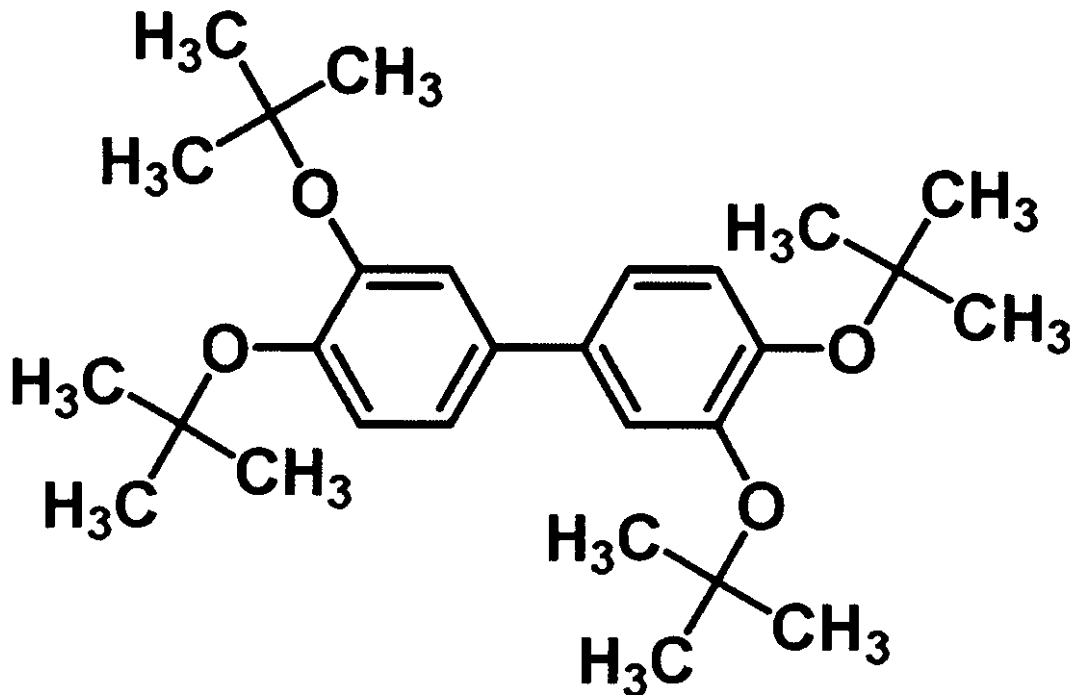
化合物(4)の代わりに下記化合物(C1)を用いた他は実施例1と同様にして素子を作成した。そのスパインコート膜は容易に凝集し結晶化を起こしてしまうといった欠点を持っていた。この素子の発光特性は、直流電圧10Vでの発光輝度70(c d / m²)、最大発光輝度1200(c d / m²)、発光効率1.7(c d / A)の発光は得られたが、均一の発光ではなく明るい部分と暗い部分が混在していた。また発光輝度500(c d / m²)で定電流駆動すると5時間ほどで短絡してしまった。

30

化合物(C1)

【0120】

【化10】



10

20

【0121】

比較例2

化合物(4)の代わりにCBPを用いた他は実施例10と同様にして素子を作成した。この素子の発光特性は、直流電圧10Vでの発光輝度2260(c d / m²)、最大発光輝度38200(c d / m²)、発光効率4.8(c d / A)の発光は得られた。しかし、発光輝度500(c d / m²)で定電流駆動したときの半減寿命は110時間であった。

【0122】

実施例11

化合物(47)の代わりに化合物(32)を用いた他は実施例4と同様にして素子を作成した。この素子は直流電圧10Vでの発光輝度910(c d / m²)、最大発光輝度21200(c d / m²)、発光効率11.2(c d / A)の赤色発光が得られた。また発光輝度500(c d / m²)で定電流駆動したときの半減寿命は9300時間であった。

30

【0123】

実施例12

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニン真空蒸着して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。次に、化合物(75)と化合物(D2)を90:10の比率で塩化メチレンに溶解させ、スピコート法により膜厚50nmの発光層を得た。次いでビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)アルミニウム錯体を蒸着して膜厚10nmの正孔プロッキング層、さらにAlq3を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成した。その上に、フッ化リチウムを0.7nm、次いでアルミニウムを200nm真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの発光輝度6280(c d / m²)、最大発光輝度81300(c d / m²)、発光効率37(c d / A)の発光が得られた。また、発光輝度500(c d / m²)で定電流駆動したときの半減寿命は4100時間であった。

40

【0124】

実施例13

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(9-フェナントリル)

50

- N - フェニルアミノ] ビフェニルを真空蒸着して膜厚 30 nm の正孔注入層を得た。次いで化合物 (26) と化合物 (D3) を 95 : 5 の比率で共蒸着して膜厚 50 nm の発光層を得た。次いで、ビス (2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) (p - フェニルフェノラート) アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚 10 nm の正孔ブロッキング層、さらにビス (2 - メチル - 5 - フェニル - 8 - ヒドロキシキノリナート) フェノラートガリウム錯体を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を 10 : 1 (重量比) で混合した合金で膜厚 250 nm の電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧 10 V での発光輝度 9200 (cd / m²)、最大発光輝度 58300 (cd / m²)、発光効率 8.5 (cd / A) の青色発光が得られた。

【 0125】

10

実施例 14

化合物 (51) の代わりに化合物 (31) を用いた他は実施例 7 と同様にして素子を作成した。この素子は直流電圧 10 V での発光輝度 12300 (cd / m²)、最大発光輝度 61200 (cd / m²)、発光効率 48 (cd / A) の緑色発光が得られた。また、発光輝度 500 (cd / m²) で定電流駆動したときの半減寿命は 7800 時間であった。

【 0126】

実施例 15

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、4, 4', 4" - トリス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] トリフェニルアミンを真空蒸着して膜厚 20 nm の正孔注入層を得た。次いで、NPD を真空蒸着して、膜厚 30 nm の正孔輸送層を得た。さらに、化合物 (41) と化合物 (D6) を 97 : 3 の比率で共蒸着して、膜厚 40 nm の発光層を作成し、次いでパソフェナントロリンを蒸着して膜厚 5 nm の正孔ブロッキング層、さらに Alq3 を真空蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を作成した。その上に、フッ化リチウムを 0.7 nm、次いでアルミニウムを 200 nm 真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧 10 V での発光輝度 9130 (cd / m²)、最大発光輝度 16400 (cd / m²)、発光効率 9.8 (cd / A) の発光が得られた。また、発光輝度 500 (cd / m²) で定電流駆動したときの半減寿命は 9200 時間であった。

20

【 0127】

30

実施例 16

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、NPD を真空蒸着して膜厚 30 nm の正孔注入層を得た。次いで、化合物 (46) と化合物 (D5) を 98 : 2 の比率で共蒸着し膜厚 40 nm の発光層を作成し、次いでビス (2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) (p - フェニルフェノラート) アルミニウム錯体を蒸着して膜厚 10 nm の正孔ブロッキング層、さらに Alq3 を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を得た。その上に、まずフッ化リチウムを 1 nm、次いでアルミニウムを 200 nm 蒸着して電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧 10 V での発光輝度 5420 (cd / m²)、最大発光輝度 24600 (cd / m²)、発光効率 7.2 (cd / A) の赤色発光が得られた。

【 0128】

40

実施例 17

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、NPD を真空蒸着して膜厚 30 nm の正孔注入層を得た。次いで、化合物 (11) と化合物 (D1) を 95 : 5 の比率で共蒸着し膜厚 40 nm の発光層を作成し、次いでビス (2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) フェノラートアルミニウム錯体を蒸着して膜厚 10 nm の正孔ブロッキング層、さらに Alq3 を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を得た。その上に、まずフッ化リチウムを 1 nm、次いでアルミニウムを 200 nm 蒸着して電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧 10 V での発光輝度 7620 (cd / m²)、最大発光輝度 98300 (cd / m²)、発光効率 48 (cd / A) の緑色発光が得られた。

【 0129】

50

実施例 18

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(22)と化合物(D1)を93:7の比率で共蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いで化合物(22)のみを単独で蒸着して膜厚10nmの正孔ブロッキング層、さらにAlq3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、まずフッ化リチウムを1nm、次いでアルミニウムを200nm蒸着して電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10Vでの発光輝度3840(cd/m²)、最大発光輝度103000(cd/m²)、発光効率52(cd/A)の緑色発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は8900時間であった。

10

【0130】

比較例 3

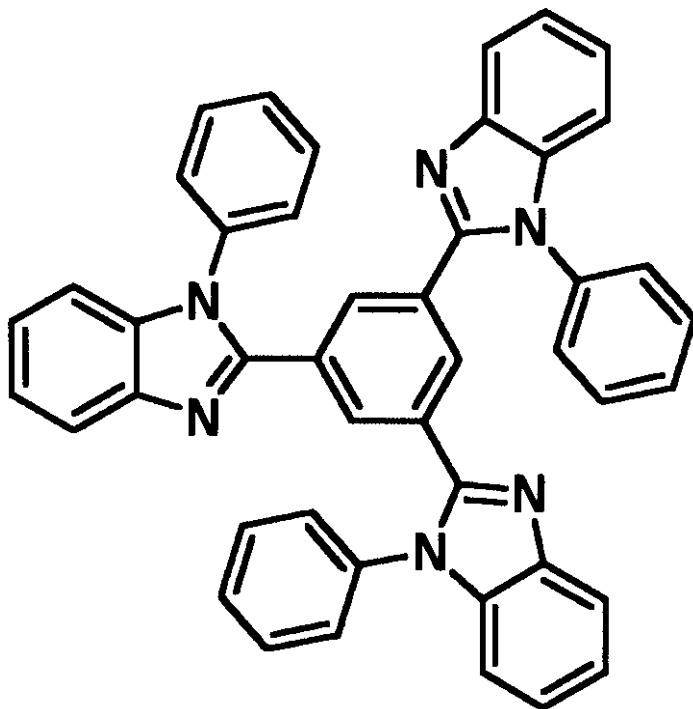
化合物(22)の代わりに下記化合物(C2)を用いた他は実施例18と同様にして素子を作成した。この素子は直流電圧10Vでの発光輝度150(cd/m²)、最大発光輝度20100(cd/m²)、発光効率22(cd/A)であり、また、発光輝度500(cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は920時間であった。

化合物(C2)

【0131】

【化12】

20



30

40

【0132】

実施例 19

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(1)を真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層兼電子ブロッキング層を得た。次いで、CBPと化合物(D1)を93:7の比率で共蒸着して、膜厚40nmの発光層を作成し、次いでビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム錯体を蒸着して膜厚10nmの正孔ブロッキング層、さらにAlq3を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成した。その上に、フッ化リチウムを0.7nm、次いでアルミニウムを200nm真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの発光輝度13200(cd/m²)、最大発光輝度112000(cd/m²)、発

50

光効率 3.2 (cd/A) の発光が得られた。また、発光輝度 500 (cd/m²) で定電流駆動したときの半減寿命は 5400 時間であった。

【0133】

比較例 4

化合物 (1) の代わりに NPD を用いた他は実施例 19 と同様にして素子を作成した。この素子は、直流電圧 10 V での発光輝度 6450 (cd/m²)、最大発光輝度 80200 (cd/m²)、発光効率 3.4 (cd/A) の発光が得られたが、発光輝度 500 (cd/m²) で定電流駆動したときの半減寿命は 1600 時間であった。

【0134】

実施例 20

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚 30 nm の正孔注入層を得た。次に、化合物 (60) を塩化メチレンに溶解させ、スピニング法により膜厚 20 nm の電子ブロッキング層を得た。さらに、CBP と化合物 (D3) を 90 : 10 の比率で共蒸着して、膜厚 40 nm の発光層を作成し、次いで化合物 (C2) を蒸着して膜厚 10 nm の正孔ブロッキング層、さらに Alq3 を真空蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を作成した。その上に、フッ化リチウムを 1 nm、次いでアルミニウムを 200 nm 真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧 10 V での発光輝度 9880 (cd/m²)、最大発光輝度 70800 (cd/m²)、発光効率 1.3 (cd/A) の発光が得られた。また、発光輝度 500 (cd/m²) で定電流駆動したときの半減寿命は 2700 時間であった。

10

20

【0135】

実施例 21

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、化合物 (62) を塩化メチレンに溶解させ、スピニング法により膜厚 50 nm の正孔注入層兼電子ブロッキング層を得た。次に、化合物 (C2) と化合物 (D5) を 95 : 5 の比率で共蒸着して、膜厚 40 nm の発光層を作成し、次いで化合物 (C2) のみを単独で蒸着して膜厚 10 nm の正孔ブロッキング層、さらにビス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)フェノラート加里ウム錯体を真空蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を作成した。その上に、フッ化マグネシウムを 1 nm、次いでアルミニウムを 200 nm 真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧 10 V での発光輝度 6700 (cd/m²)、最大発光輝度 23200 (cd/m²)、発光効率 8.1 (cd/A) の発光が得られた。また、発光輝度 500 (cd/m²) で定電流駆動したときの半減寿命は 7200 時間であった。

30

【0136】

比較例 5

化合物 (62) の代わりに TPD を用いた他は実施例 21 と同様にして素子を作成した。この素子は、直流電圧 10 V での発光輝度 3450 (cd/m²)、最大発光輝度 8020 (cd/m²)、発光効率 4.9 (cd/A) の発光が得られたが、発光輝度 500 (cd/m²) で定電流駆動したときの半減寿命は 2400 時間であった。

【0137】

実施例 22

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、化合物 (43) を塩化メチレンに溶解させ、スピニング法により膜厚 40 nm の正孔注入層兼電子ブロッキング層を得た。さらに、化合物 (C2) と化合物 (D2) を 92 : 8 の比率で共蒸着して、膜厚 40 nm の発光層を作成し、次いで化合物 (C3) を蒸着して膜厚 50 nm の電子注入層を作成した。その上に、マグネシウムと銀を 10 : 1 (重量比) で混合した合金で膜厚 250 nm の電極を共蒸着で形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧 10 V での発光輝度 8670 (cd/m²)、最大発光輝度 92800 (cd/m²)、発光効率 4.4 (cd/A) の発光が得られた。

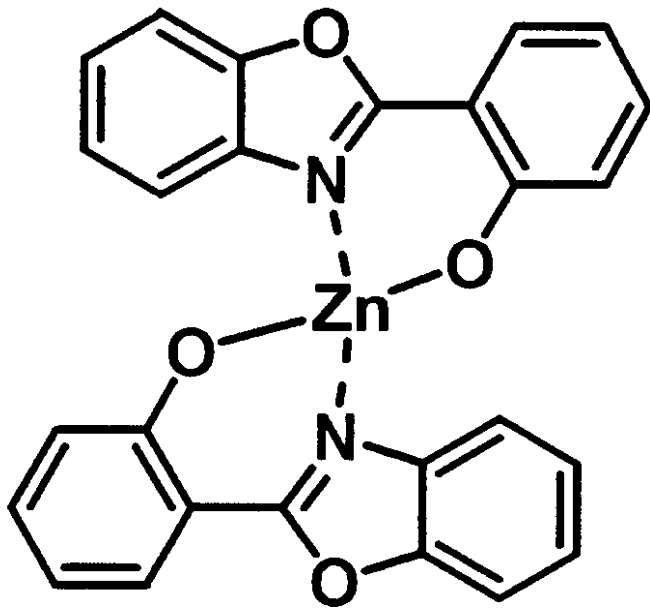
40

化合物 (C3)

50

【 0 1 3 8 】

【 化 1 3 】



10

20

【 0 1 3 9 】

実施例 2 3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4',4''-トリス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(17)を真空蒸着して膜厚10nmの電子ブロッキング層を得た。さらに、化合物(C3)と化合物(D1)を94:6の比率で共蒸着して、膜厚40nmの発光層を作成し、次いでバソクプロインを蒸着して膜厚10nmの正孔ブロッキング層、さらにAlq3を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成した。その上に、フッ化リチウムを1nm、次いでアルミニウムを200nm真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの発光輝度11100 (cd/m²)、最大発光輝度118000 (cd/m²)、発光効率58 (cd/A)の発光が得られた。

30

【 0 1 4 0 】

実施例 2 4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(24)のみを単独で真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層兼電子ブロッキング層を得た。さらに、化合物(24)と化合物(D1)を93:7の比率で共蒸着して、膜厚40nmの発光層を作成し、次いで化合物(C2)を蒸着して膜厚10nmの正孔ブロッキング層、さらに化合物(C3)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成した。その上に、フッ化リチウムを1nm、次いでアルミニウムを200nm真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの発光輝度15200 (cd/m²)、最大発光輝度81000 (cd/m²)、発光効率40 (cd/A)の発光が得られた。

40

【 0 1 4 1 】

実施例 2 5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(68)を塩化メチレンに溶解させ、スピコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層兼電子ブロッキング層を得た。さらに、化合物(C3)と化合物(D2)を88:12の比率で共蒸着して、膜厚50nmの発光層を作成し、次いで化合物(C3)のみを単独で真空蒸着して膜厚50nmの電子注入層を作成した。その上に、フッ化リチウムを1nm、次いでアルミニウムを200nm真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧1

50

0 Vでの発光輝度9400 (cd/m²)、最大発光輝度85400 (cd/m²)、発光効率47 (cd/A)の発光が得られた。

【0142】

本実施例で半減寿命を明記した例以外の素子において、発光輝度500 (cd/m²)で定電流駆動したところ、全ての実施例の素子において1000時間の時点で初期輝度の8割より低下したものはなかった。

【産業上の利用可能性】

【0143】

本発明の有機燐光発光素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。また、本発明の材料は、従来型の有機EL素子、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 木村 康典

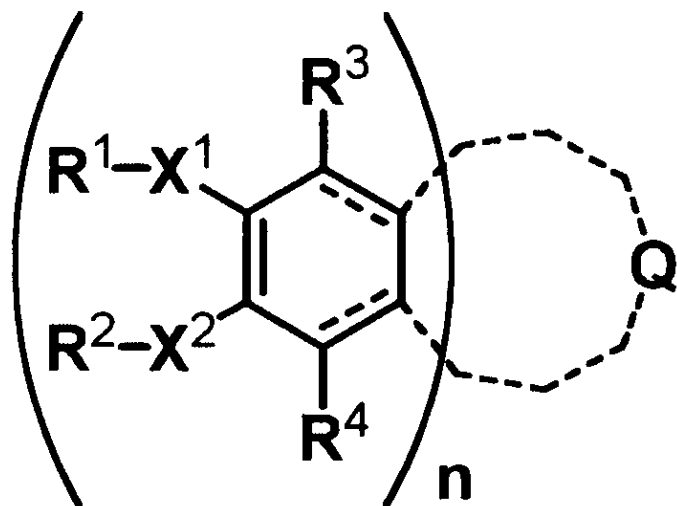
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 金子 哲也

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 DB03

【要約の続き】



[式中、 X^1 、 X^2 は、Oなどであり、 R^1 、 R^2 は、アルキル基などである。 R^3 、 R^4 は、水素原子などである。Qは部分構造を連結することを表す。nは2～6の整数である。]

专利名称(译)	用于有机电致发光的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2005082702A	公开(公告)日	2005-03-31
申请号	JP2003316324	申请日	2003-09-09
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋インキ制造株式会社		
[标]发明人	鬼久保俊一 榎田年男 須田康政 鳥羽泰正 木村康典 金子哲也		
发明人	鬼久保 俊一 榎田 年男 須田 康政 鳥羽 泰正 木村 康典 金子 哲也		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C09K11/06.610 C09K11/06.635 C09K11/06.660 H05B33/14.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC22 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD71 3K107/DD78		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：为具有高光致亮度和高发光效率以及重复使用时的优异稳定性的有机电致发光器件和使用该材料的电致发光器件提供材料。
 SOLUTION：用于有机电致发光器件的材料包括具有由通式表示的部分结构的化合物（其中X¹且X²各自为O等；R¹且R²各自为烷基等；R³且R⁴各自为氢原子或类似；Q表示部分结构的链接；n是2-6的整数）。
 。

