

(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2006-52324  
(P2006-52324A)

(43) 公開日 平成18年2月23日(2006.2.23)

|                                      |                |             |
|--------------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int. Cl.                        | F I            | テーマコード (参考) |
| <b>CO9K 11/06 (2006.01)</b>          | CO9K 11/06 610 | 3K007       |
| <b>HO1L 51/50 (2006.01)</b>          | CO9K 11/06 635 |             |
|                                      | CO9K 11/06 645 |             |
|                                      | CO9K 11/06 650 |             |
|                                      | CO9K 11/06 660 |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 28 頁) 最終頁に続く |                |             |

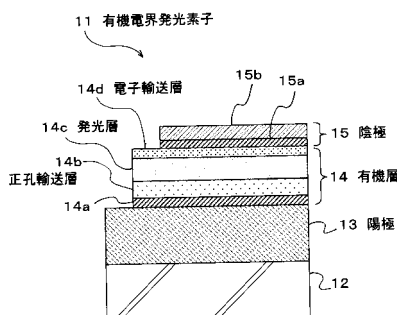
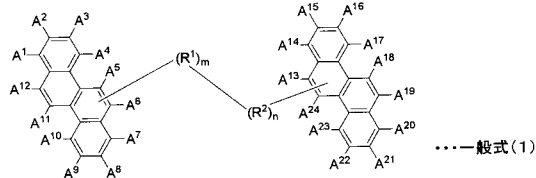
|           |                              |          |                                           |
|-----------|------------------------------|----------|-------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2004-235124 (P2004-235124) | (71) 出願人 | 000002185<br>ソニー株式会社<br>東京都品川区北品川6丁目7番35号 |
| (22) 出願日  | 平成16年8月12日 (2004.8.12)       | (74) 代理人 | 100086298<br>弁理士 船橋 國則                    |
|           |                              | (72) 発明者 | 松波 成行<br>東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内       |
|           |                              | (72) 発明者 | 宮林 善久<br>東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内       |
|           |                              | (72) 発明者 | 市村 真理<br>東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内       |
|           |                              | 最終頁に続く   |                                           |

(54) 【発明の名称】 有機材料、有機電界発光素子、および表示装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光効率が高く発光寿命に優れた有機材料、およびこれを用いた有機電界発光素子、さらにはこの有機電界発光素子を用いた表示装置を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で示されるクリセン化合物である有機電界発光素子用の有機材料。



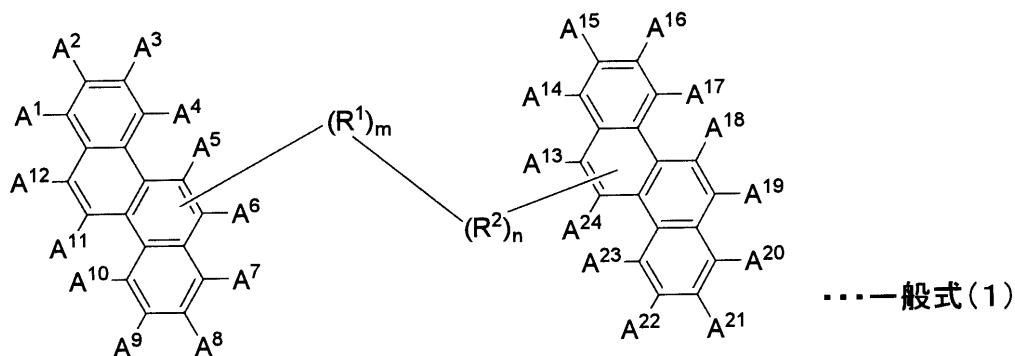
【選択図】 図1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で示される有機電界発光素子用の有機材料。

## 【化 1】



10

ただし、一般式(1)中において、 $A^1 \sim A^{24}$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニルエステル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルケニル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルコキシル基、炭素数30以下の置換あるいは無置換のアリール基、炭素数30以下の置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基、ニトロ基、または炭素数30以下の置換あるいは無置換のシリル基を示す。また、 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立に炭素数30以下の置換あるいは無置換のアリール基、もしくは炭素数30以下の置換あるいは無置換の複素環基を示し、 $m$ および $n$ は0~2の整数でありかつ $1 \leq m+n \leq 4$ である。

20

## 【請求項 2】

請求項1記載の有機材料において、前記一般式(1)中の $m$ および $n$ が、 $m+n=2$ であることを特徴とする有機材料。

## 【請求項 3】

請求項1記載の有機材料において、前記一般式(1)中の $R^1$ と $R^2$ が同一であることを特徴とする有機材料。

30

## 【請求項 4】

請求項1記載の有機材料において、 $R^1$ と $R^2$ が、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、クリセン、フルオランテン、もしくはペリレンを含む骨格から選ばれることを特徴とする有機材料。

## 【請求項 5】

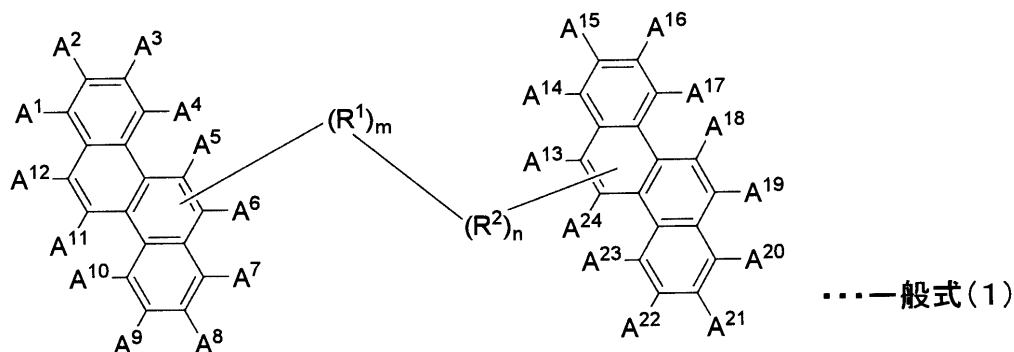
請求項1記載の有機材料において、前記 $A^1 \sim A^{24}$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ のうちの少なくとも1つが複素環基であることを特徴とする有機材料。

40

## 【請求項 6】

陽極と陰極との間に有機層を挟持してなる有機電界発光素子において、前記有機層が、下記一般式(1)で示される有機材料を用いて構成されていることを特徴とする有機電界発光素子。

## 【化 2】



10

ただし、一般式(1)中において、 $A^1 \sim A^{24}$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニルエステル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルケニル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルコキシル基、炭素数30以下の置換あるいは無置換のアリール基、炭素数30以下の置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基、ニトロ基、または炭素数30以下の置換あるいは無置換のシリル基を示す。また、 $R^1, R^2$ は、それぞれ独立に炭素数30以下の置換あるいは無置換のアリール基、もしくは炭素数30以下の置換あるいは無置換の複素環基を示し、 $m$ および $n$ は0~2の整数でありかつ $1 \leq m+n \leq 4$ である。

20

## 【請求項7】

請求項6記載の有機電界発光素子において、

前記有機層が、前記一般式(1)に示される有機材料を用いて構成された発光層を備えている

ことを特徴とする有機電界発光素子。

## 【請求項8】

請求項7記載の有機電界発光素子において、

前記発光層が、少なくとも一種の蛍光性ドーパントを含有している

ことを特徴とする有機電界発光素子。

30

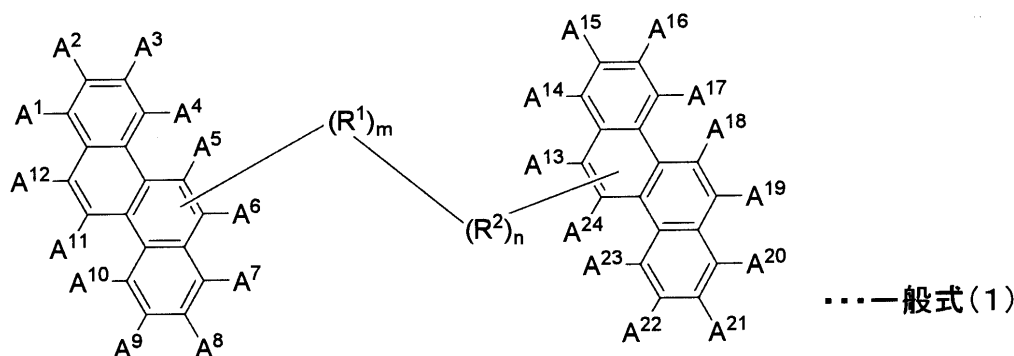
## 【請求項9】

陽極と陰極の間に少なくとも有機層を挟持してなる有機電界発光素子を、基板上に複数配列形成してなる表示装置において、

前記有機層が、下記一般式(1)で示される有機材料を用いて構成されている

ことを特徴とする表示装置。

## 【化 3】



40

ただし、一般式(1)中において、 $A^1 \sim A^{24}$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニルエステル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルケニル基、炭素数20以下の置

50

換あるいは無置換のアルコキシル基、炭素数30以下の置換あるいは無置換のアリール基、炭素数30以下の置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基、ニトロ基、または炭素数30以下の置換あるいは無置換のシリル基を示す。また、 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立に炭素数30以下の置換あるいは無置換のアリール基、もしくは炭素数30以下の置換あるいは無置換の複素環基を示し、 $m$ および $n$ は0~2の整数でありかつ $1 \leq m+n \leq 4$ である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機材料、これを用いた有機電界発光素子、およびこれを用いた表示装置に関する。 10

【背景技術】

【0002】

近年、軽量で高効率のフラットパネルディスプレイが、例えばコンピュータやテレビジョンの画面表示用として盛んに研究、開発されている。最も代表的な表示装置であるブラウン管(CRT)は、輝度が高く、色再現性が良いため、現在ディスプレイとして最も多く使われているが、嵩高く、重く、また消費電力も高いという問題がある。

【0003】

また、軽量で高効率のフラットパネルディスプレイとして、アクティブマトリクス駆動などの液晶ディスプレイが商品化されている。しかしながら、液晶ディスプレイは、視野角が狭く、また、自発光でないため周囲が暗い環境下ではバックライトの消費電力が大きいことや、今後実用化が期待されている高精細度の高速ビデオ信号に対して十分な応答性能を有しない等の問題点がある。特に、大画面サイズのディスプレイを製造することは困難であり、そのコストが高い等の課題もある。 20

【0004】

そこで、これらの諸課題を解決する可能性のあるフラットパネルディスプレイとして、最近、有機材料を用いた有機電界発光素子(いわゆる有機EL素子)が注目されている。即ち、発光材料として有機化合物を用いることにより、自発光で、応答速度が高速であり、視野角依存性の無いフラットパネルディスプレイの実現が期待されている。 30

【0005】

一般的な有機電界発光素子の構成は、透光性の陽極と金属材料からなる陰極との間に、電流を流すことによって発光する有機材料を含む有機層を挟持してなる。この有機電界発光素子の歴史的背景としては、まず、有機層を正孔輸送性材料からなる薄膜と電子輸送性材料からなる薄膜との2層構造とし、この有機層を挟む状態で設けられた陽極および陰極から、有機層中にそれぞれ注入された正孔(ホール)と電子とが再結合することにより発光する素子構造が開発された(例えば、下記非特許文献1参照)。

【0006】

その後、有機層が、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料の3層構造からなる有機電界発光素子が開発され(例えば、下記非特許文献2参照)、さらに電子輸送材料中に発光材料を含ませた素子構造などが開発された(例えば、下記非特許文献3参照)。これらの研究により、有機電界発光素子において、低電圧で、高輝度の発光の可能性が検証され、近年、研究開発が非常に活発に行われている。 40

【0007】

図2は、このような有機電界発光素子の一構成例を示す断面図である。この図に示す有機電界発光素子1は、例えばガラス等からなる透明な基板2上に設けられており、基板2上に設けられたITO(Indium Tin Oxide:透明電極)からなる陽極3、陽極3上に設けられた有機層4、および有機層4上に設けられた陰極5により構成されている。有機層4は、陽極3側から、正孔注入層4a、正孔輸送層4bおよび電子輸送性の発光層4cを順次積層させた構成を有している。この有機電界発光素子1では、陰極5から注入された電子と陽極3から注入された正孔とが発光層4cにて再結合し、この再結合の際に生じる光 50

が陽極 3 を介して基板 2 側から取り出される。

【0008】

有機電界発光素子 1 としては、このような構成を有するものの他に、基板側から順に、陰極、有機層、陽極を順次積層した構成のものや、上方に位置する電極（陰極または陽極としての上部電極）を透明材料で構成することによって、基板と反対側の上部電極側から光を取り出すようにした、いわゆる上面発光型の有機電界発光素子もある。

【0009】

特に、基板上に薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor：TFT）を設けてなるアクティブマトリックス型の表示装置においては、TFTが形成された基板上に上面発光型の有機電界発光素子を設けた、いわゆるTAC（Top Emitting Adoptive Current drive）構造とすることが、発光部の開口率を向上させる上で有利になる。 10

【0010】

そして、このような構成の有機電界発光素子における有機材料については様々な検討がなされており、特に青色発色材料についてはスチリルアレンもしくはアントラセン誘導体について改良が進められてきた（例えば、下記非特許文献4参照）。

【0011】

その代表的な誘導体としてはアントラセンの9、10位にフェニル基やナフチル基が置換した化合物（例えば、下記特許文献1～3参照）が示されている。

【0012】

またクリセンを母骨格とする誘導体としてはスチリル部位を有する化合物（例えば、下記非特許文献5、特許文献4、5参照）が開示されている。 20

【0013】

【非特許文献1】Applied Physics Letters（米）1987年、第51巻、12号、p. 913-915

【非特許文献2】Japanese Journal of Applied Physics、1988年、第27巻、2号、p. 269-271

【非特許文献3】Journal of Applied Physics（米）1989年、第65巻、9号、p. 3610～3616

【非特許文献4】Materials Science and Engineering: R: Reports Volume 39、Issues 5-6、Pages 143-222、2002 30

【非特許文献5】Journal of the American Chemical Society（米）1968年、第90巻、3号、p. 566～569

【特許文献1】特開平11-329732号公報

【特許文献2】特開2000-182775号公報

【特許文献3】特開2000-182776号公報

【特許文献4】特開2000-273055号公報

【特許文献5】特開2004-75567号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】 40

ところで、上述した有機電界発光素子は自発光素子であるため、この有機電界発光素子を用いて表示装置を構成する場合、有機電界発光素子の長寿命化および信頼性の確保が最も重要な課題の一つである。このため、上述したように、有機電界発光素子を構成する有機材料に関する研究が進められているものの、発光効率や発光寿命においては実用性に達するものは未だにない。例えば、上述したアントラセン誘導体は良好な青色発光を示すものの、実用においては有機電界発光に用いられた場合には、その発光寿命が短く実用化には更なる改良が必要となっていた。また、スチリル部位を有するクリセンを母骨格とする誘導体は、化合物内に二重結合を有することから、電界を印加させると選択的に二重結合部位での電子的酸化および結合の切断が生じることがあり、そのために発光寿命が短く実用化には達していない。 50

## 【0015】

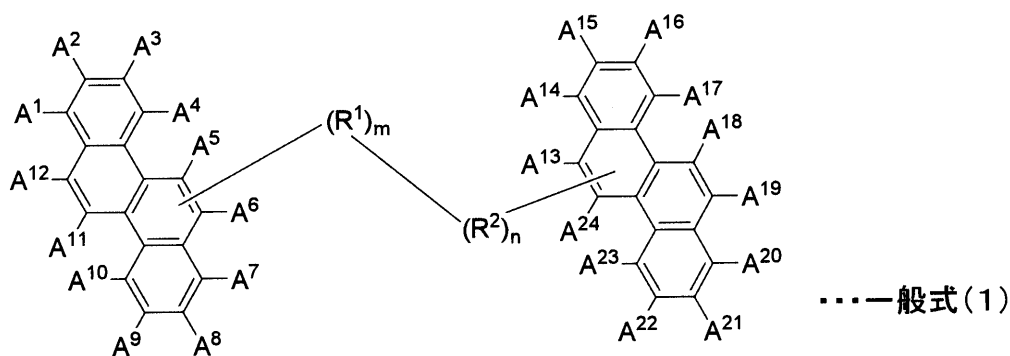
そこで本発明は、発光効率が高く発光寿命に優れた有機材料、およびこれを用いた有機電界発光素子、さらにはこの有機電界発光素子を用いた表示装置を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0016】

このような目的を達成するための本発明の有機材料は、有機電界発光素子用の有機材料であり、下記一般式(1)示すクリセン化合物である。

## 【化4】



10

20

## 【0017】

ただし、一般式(1)中において、 $A^1 \sim A^{24}$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニルエステル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルケニル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルコキシル基、炭素数30以下の置換あるいは無置換のアリール基、炭素数30以下の置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基、ニトロ基、または炭素数30以下の置換あるいは無置換のシリル基を示す。また、 $R^1, R^2$ は、それぞれ独立に炭素数30以下の置換あるいは無置換のアリール基、もしくは炭素数30以下の置換あるいは無置換の複素環基を示し、 $m$ および $n$ は0~2の整数でありかつ $1 \leq m+n \leq 4$ である。

30

## 【0018】

また、上記のカルボニル基は、アルデヒド基、ケトン基およびカルボキシル基を含む。そして、上記のアルキル基は、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基を含む。

## 【0019】

尚、上述した置換基を有しても良い基、すなわち、カルボニル基、カルボニルエステル基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、アリール基、複素環基、およびシリル基に対する置換基としては、ハロゲン、ヒドロキシル基、カルボニル基、カルボニルエステル基、環状アルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、アリール基、複素環基、ニトリル基、ニトロ基、またはシリル基を挙げることができる。

40

## 【0020】

そして特に、一般式(1)中において、 $m+n=2$ であることが好ましく、また $R^1$ と $R^2$ が同一であることが好ましい。また、 $R^1$ と $R^2$ がアリール基である場合、 $R^1, R^2$ は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、クリセン、フルオランテン、もしくはペリレンを含む骨格から選ばれることが好ましい。

## 【0021】

一般式(1)中において、 $A^1 \sim A^{24}, R^1, R^2$ のうちの少なくとも1つが複素環基であることが好ましい。

ことを特徴とする有機材料。

50

## 【0022】

また、本発明は、このような有機材料を用いた有機電界発光素子（有機EL素子）でもあり、この有機電界発光素子を基板上に複数配列して設けた表示装置でもある。有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に有機層を挟持してなり、この有機層が上記一般式（1）で示される有機材料を用いて構成されている。さらに詳しくは、有機層が、前記一般式（1）に示される有機材料を用いて構成された発光層を備えている。この発光層は、蛍光性ドーパントを含有していても良い。蛍光性ドーパントとしては、特に芳香族第三級アミン化合物が好ましく用いられる。

## 【0023】

以上のような構成の本発明の有機材料は、上記クリセン構造を分子内に有するため、熱的な物性が良好であり、外部からの力や熱的な耐久性に優れており、電圧による変動力にも安定性を有している。また、クリセン特有の高い蛍光性、および長い蛍光寿命に基づく電界発光が得られる。

10

## 【0024】

したがって、このような有機材料を用いて有機層を構成した本発明の有機電界発光素子は、長時間駆動において有機層の耐久性が優れたものになる。また、特に、上記有機材料を発光層に用いた場合には、上述した耐久性を備えながらも、発光波長が長波長側にシフトし難く、青色～赤色の広い波長の発光領域において優れた発光特性を示すことができる。このため、この有機電界発光素子を用いた表示装置においては、発光特性に優れた各発光色の有機電界発光素子を用いてカラー表示が行われる。

20

## 【発明の効果】

## 【0025】

以上説明したように、本発明の有機材料を有機電界発光素子の有機層に用いることにより、有機層の耐久性の向上を図り有機電界発光素子における発光寿命の向上を図ることが可能になる。そして特に、有機電界発光素子の有機層における発光層にこの有機材料を用いることにより、有機層の耐久性を維持しつつも青色から緑色の短波長側の発光領域にわたる発光効率の向上を図ることが可能になる。この結果、この有機電界発光素子を、青色発光素子や緑色発光素子として構成し、さらに赤色発光素子と組み合わせることで画素を構成することにより、色再現性の高いフルカラー表示が可能になる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

30

## 【0026】

以下、本発明の有機材料、有機電界発光素子および表示装置の構成をさらに詳しく説明する。

## 【0027】

## &lt;有機材料&gt;

上述した一般式（1）で示される本発明の有機材料は、有機電界発光素子の有機層に用いられるクリセン化合物である。上述した一般式（1）におけるクリセン化合物は、少なくとも2つのクリセンが、少なくとも1つ以上のアリール基もしくは複素環基を介在させて結合されるものであって、4個以下、好ましくは2個以下のアリール基もしくは複素環基を含んで結合されることが好ましい。

40

## 【0028】

上記一般式（1）で表される代表的な構造例を以下に示す。

## 【0029】

イ)  $m + n = 1$  の例

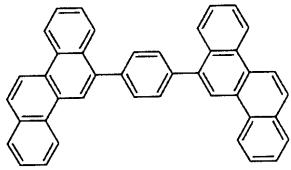
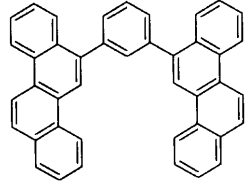
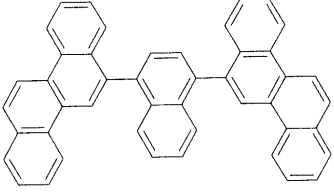
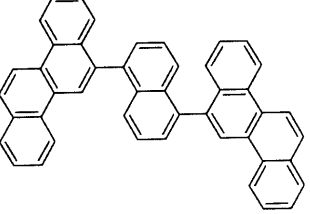
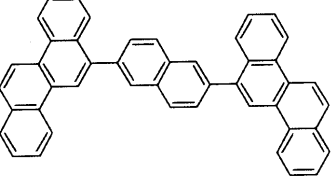
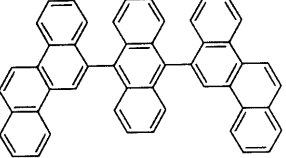
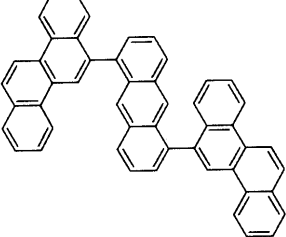
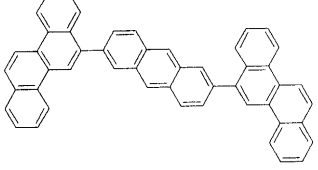
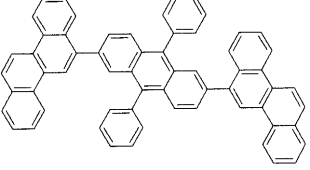
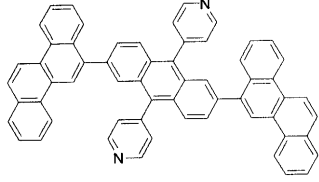
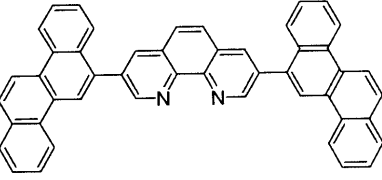
一般式（1）において  $m + n = 1$  の場合は2つのクリセンが少なくとも1つのアリールもしくは1つの複素環基を介在させて互いに結合していることを示し、以下の表1～表3の構造例を挙げることができる。尚、クリセンの結合部に位置するアリール基や複素環基は、一般式（1）中の  $R^1$ 、 $R^2$  が炭素数30以下の範囲であれば、それぞれ独立に置換基で置換されていても良い。例えば、構造式（10）は、複素環基で置換された化合物であり、構造式（31）は直鎖状アルキル基で置換された化合物であり、構造式（34）は分岐

50

鎖状アルキル基で置換された化合物である。

【 0 0 3 0 】

【 表 1 】

|         |                                                                                     |         |                                                                                       |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 構造式(1)  |    | 構造式(2)  |    |
| 構造式(3)  |    | 構造式(4)  |    |
| 構造式(5)  |   | 構造式(6)  |    |
| 構造式(7)  |  | 構造式(8)  |  |
| 構造式(9)  |  | 構造式(10) |  |
| 構造式(11) |  | 構造式(12) |  |

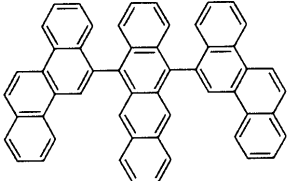
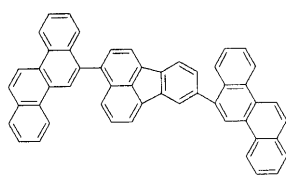
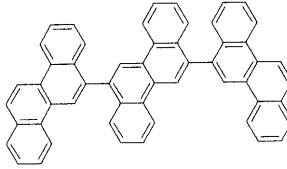
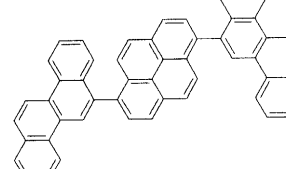
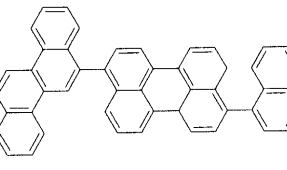
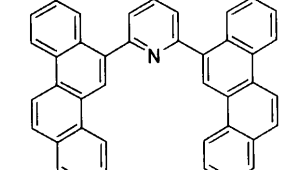
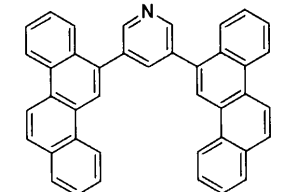
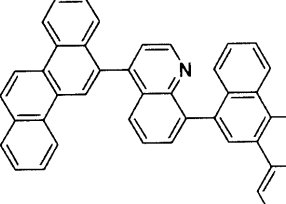
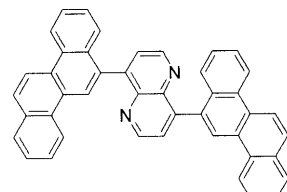
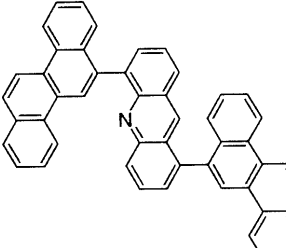
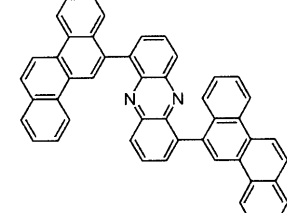
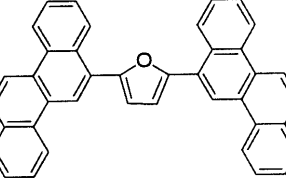
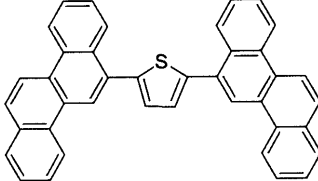
10

20

30

40

【表 2】

|         |                                                                                     |         |                                                                                       |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 構造式(13) |    | 構造式(14) |    |
| 構造式(15) |    | 構造式(16) |    |
| 構造式(17) |    | 構造式(18) |    |
| 構造式(19) |   | 構造式(20) |   |
| 構造式(21) |  | 構造式(22) |  |
| 構造式(23) |  | 構造式(24) |  |
| 構造式(25) |  |         |                                                                                       |

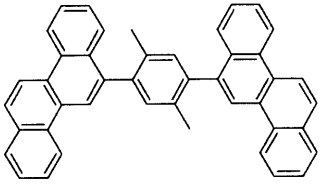
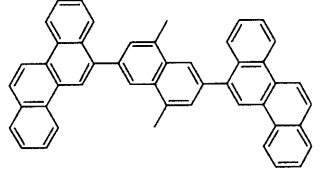
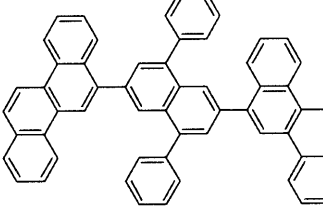
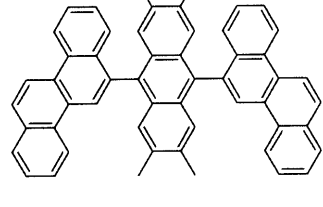
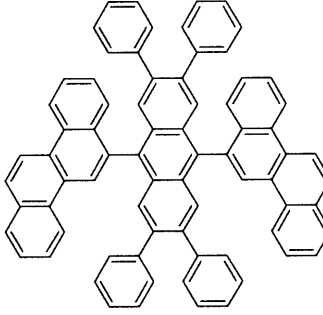
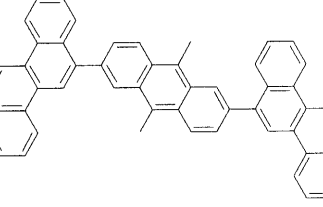
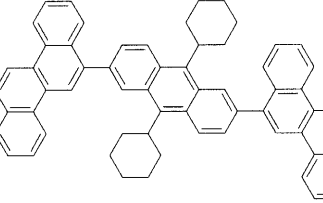
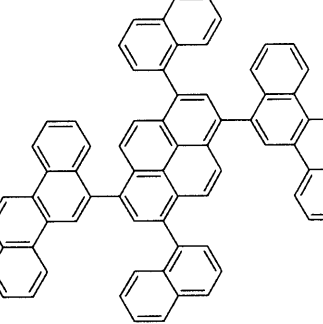
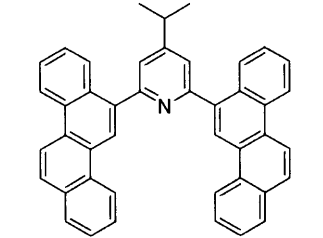
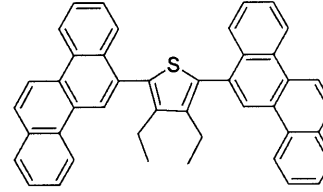
10

20

30

40

【表 3】

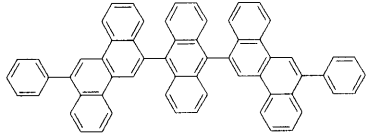
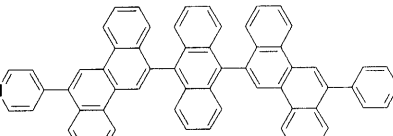
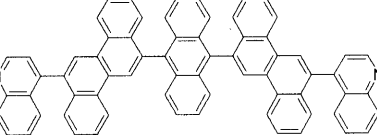
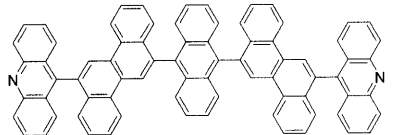
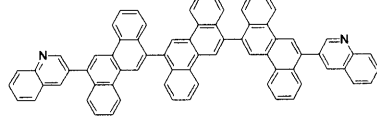
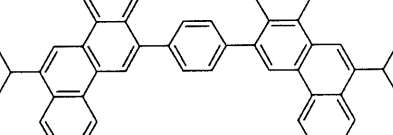
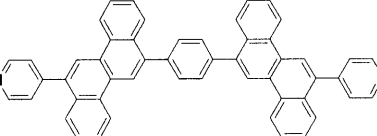
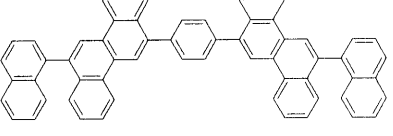
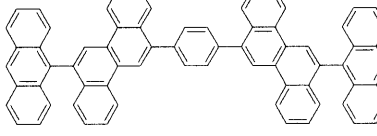
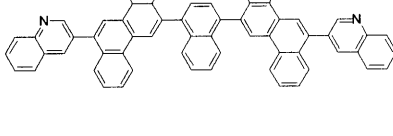
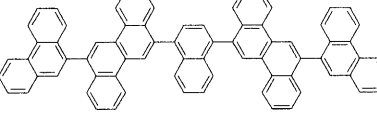
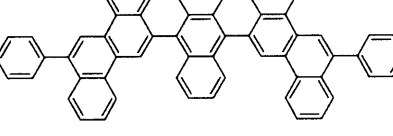
|         |                                                                                     |         |                                                                                       |    |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 構造式(26) |    | 構造式(27) |    | 10 |
| 構造式(28) |    | 構造式(29) |    | 20 |
| 構造式(30) |   | 構造式(31) |   | 30 |
| 構造式(32) |  | 構造式(33) |  | 40 |
| 構造式(34) |  | 構造式(35) |  |    |

【0031】

またさらに、以下の表4、表5に示すように、クリセンの各部位が置換基で置換された構造であっても良い。

【0032】

【表 4】

|         |                                                                                     |         |                                                                                      |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 構造式(36) |    | 構造式(37) |    |
| 構造式(38) |    | 構造式(39) |    |
| 構造式(40) |    | 構造式(41) |    |
| 構造式(42) |  | 構造式(43) |  |
| 構造式(44) |  | 構造式(45) |  |
| 構造式(46) |  | 構造式(47) |  |

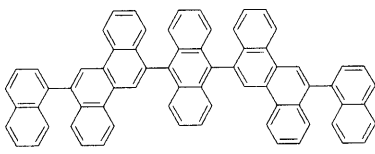
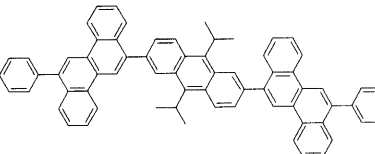
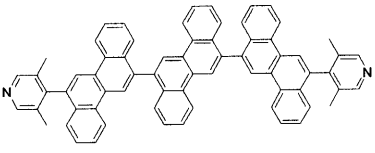
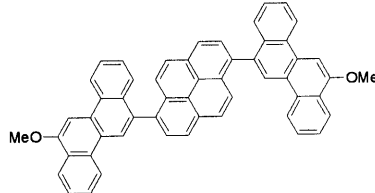
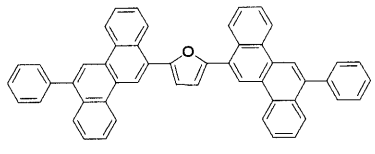
10

20

30

40

【表 5】

|         |                                                                                   |         |                                                                                     |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 構造式(48) |  | 構造式(49) |  |
| 構造式(50) |  | 構造式(51) |  |
| 構造式(52) |  |         |                                                                                     |

10

20

## 【0033】

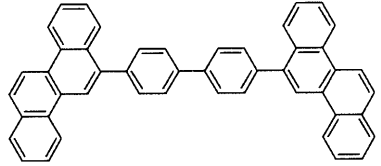
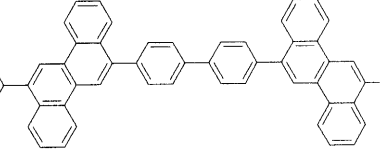
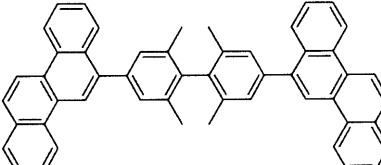
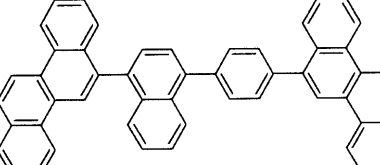
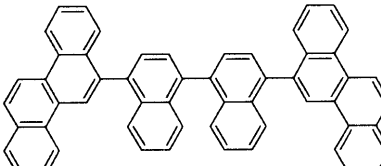
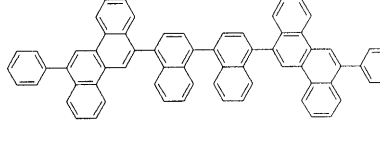
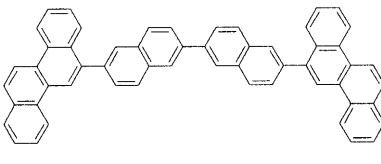
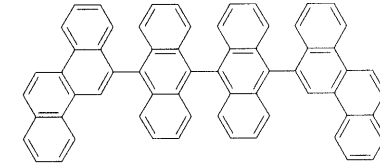
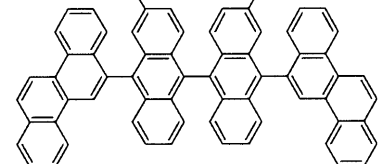
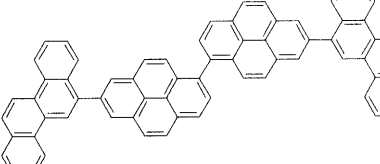
八)  $m + n = 2$  の例

一般式(1)において  $m + n = 2$  の場合は、2つのクリセンが合計2つのアリールもしくはヘテロアリール基を介在させて互いに結合していることを示し、以下の表6、表7の構造例を挙げることができる。尚、表6は一般式(1)における  $R^1$ 、 $R^2$  がアリール基の場合であり、表7は一般式(1)における  $R^1$ 、 $R^2$  が複素環基の場合である。また、構造式(56)に示すように  $R^1$ 、 $R^2$  が同一でなくても良く、またここでの表示は省略したが、 $R^1$ 、 $R^2$  の一方がアリール基であり他方が複素環基であっても良い。

30

## 【0034】

【表 6】

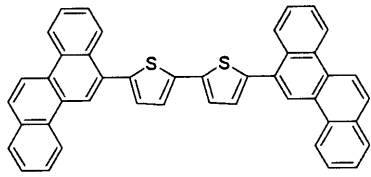
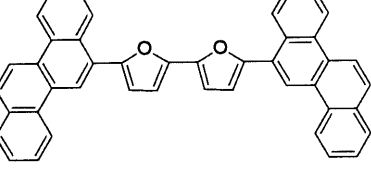
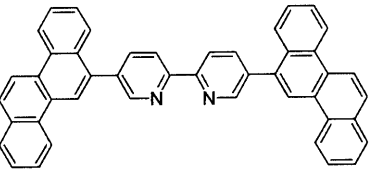
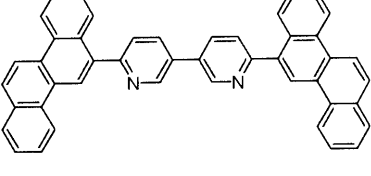
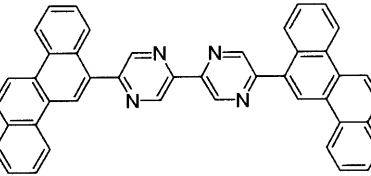
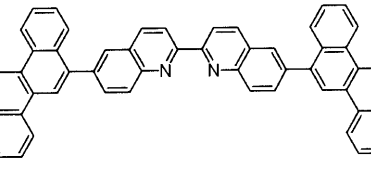
|                |                                                                                     |                |                                                                                      |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>構造式(53)</p> |    | <p>構造式(54)</p> |    |
| <p>構造式(55)</p> |    | <p>構造式(56)</p> |    |
| <p>構造式(57)</p> |    | <p>構造式(58)</p> |    |
| <p>構造式(59)</p> |   | <p>構造式(60)</p> |   |
| <p>構造式(61)</p> |  | <p>構造式(62)</p> |  |

10

20

30

【表 7】

|         |                                                                                   |         |                                                                                     |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 構造式(63) |  | 構造式(64) |  |
| 構造式(65) |  | 構造式(66) |  |
| 構造式(67) |  | 構造式(68) |  |

10

20

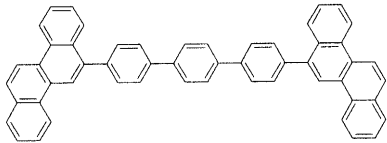
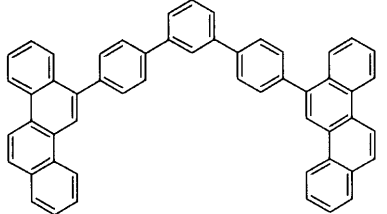
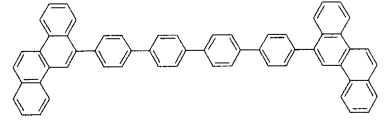
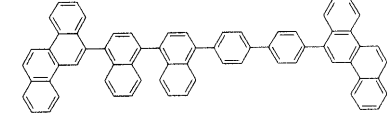
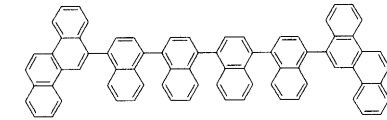
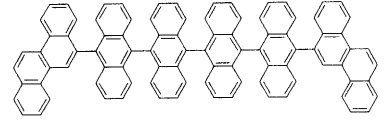
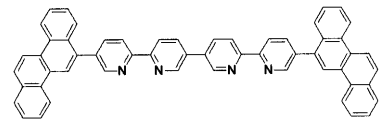
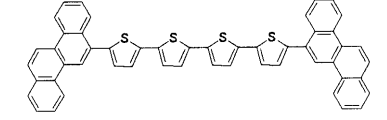
【 0 0 3 5 】

二) 3 m + m 4 の例

一般式(1)において  $m + n = 2$  より大きな組み合わせについて、以下の表 8 の構造例を挙げることができる。構造式(76)に示すように  $R^1$ 、 $R^2$  が同一でなくても良く、またここでの表示は省略したが、 $R^1$ 、 $R^2$  の一方がアリール基であり他方が複素環基であっても良い。

【 0 0 3 6 】

【表 8】

|         |                                                                                     |         |                                                                                      |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 構造式(69) |    | 構造式(70) |    |
| 構造式(71) |    | 構造式(72) |    |
| 構造式(73) |    | 構造式(74) |    |
| 構造式(75) |  | 構造式(76) |  |

10

20

## 【0037】

以上で一例を示した本発明の有機材料は、種々の方法によって合成が可能であり、例えば次の a) ~ c) の方法が例示される。

30

a) ハロゲン化されたクリセンを、マグネシウムを用いたグリニャー反応によって任意のアリール化合物または複素環化合物とカップリングさせる合成方法。

b) ハロゲン化されたクリセンを、銅触媒存在下でウルマン反応によって任意のアリール化合物または複素環化合物とカップリングさせる方法。

c) クリセنبoron酸もしくはクリセنبoron酸エステルを、任意のハロゲン化アリールもしくはハロゲン化複素環化合物とを、パラジウムに代表される遷移金属触媒によってカップリングさせる（いわゆる鈴木カップリング反応）によって合成させる方法。

## 【0038】

尚、本発明のクリセン化合物からなる有機材料は、有機電界発光素子の有機層を構成する材料として用いられるものであり、有機電界発光素子の製造プロセスに供する前に純度を高めておくことが好ましく、該純度が95%以上、より好ましくは99%以上とするのがよい。かかる高純度の有機化合物を得る方法としては有機化合物の合成後の精製である再結晶法、再沈殿法、もしくはシリカやアルミナを用いたカラム精製のほかに、昇華精製やゾーンメルト法による公知の高純度化方法を用いることができる。

40

## 【0039】

また、これらの精製方法を繰り返し行うことや異なる精製法を組み合わせることで本発明における有機材料中の未反応物、反応副生成物、触媒残渣、もしくは残存溶媒などの混合物を低減させ、よりデバイス特性の優れた有機電界発光素子を得ることが可能となる。

50

## 【0040】

さらに本化合物は、光や酸素といった外因から以下に掲げる a) ~ c) の保管方法をとることによって、その酸化、分解からの劣化反応を抑制し、特にこの有機材料を用いて構成される有機電界発光素子において、より優れた発光特性をもたらすことだけでなく、製造装置の負荷の軽減などに効果を発揮する。

- a) 有機材料を合成した後、速やかに冷所に静置する。その保管温度は -100 から 100 の範囲が好ましく、より好ましくは -50 から 50 の温度範囲で保管する。
- b) 有機材料を合成した後、速やかに遮光性を有する容器に保管する。
- c) 有機材料を合成した後、合成した有機材料を窒素、二酸化炭素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で保管する。

10

## 【0041】

以上説明した本発明の有機材料は、クリセン構造を分子内に有するため、熱的な物性が良好であり、外部からの力や熱的な耐久性に優れており、電圧による変動力にも安定性を有している。特に、2つのクリセンを有し、これらの中に結合させるアリール基もしくは複素環基を4個以下、好ましくは2個以下とすることにより、2つのクリセン間の相互作用を抑えてそれぞれにおいてクリセン特有の高い蛍光性に基づく電界発光が確実に維持することが可能で、かつ結晶化も十分に抑えられたものになる。

## 【0042】

したがって、このような構造の有機材料を、次に説明する有機電界発光素子の有機層に用いることにより、有機層の耐久性の向上を図り有機電界発光素子における発光寿命の向上を図ることが可能になる。また、特に、上記有機材料を発光層に用いた場合には、上述した耐久性を備えながらも、発光波長が長波長側にシフトし難く、青色~赤色の広い波長の発光領域において優れた発光特性を示すことが可能になる。

20

## 【0043】

また、このクリセンに、上述したように炭素数を規定した適切な置換基を導入することによって、発光効率と発光寿命の向上をさらに図ることが可能になる。特に、一般式(1)中において2つのクリセンを結合する部位に配置される  $R^1$  と  $R^2$  が、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、クリセン、フルオランテン、もしくはペリレンを含む骨格から選ばれる場合には、2つのクリセン分子の分子間距離を適性に保持することによって、エキサイマー発光などの二分子励起の抑制に対して効果を示す。また、上記一般式(1)中における  $A^1 \sim A^{24}$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  のうちの少なくとも1つを複素環基とすることにより、分子骨格内に電荷輸送部位が与えられることによるため、発光効率の向上に対して機能を発揮するとともに、この部位の置換基を適宜に選択することによって発光効率の制御が可能となる。

30

## 【0044】

また、本発明に基づくクリセン化合物からなる有機材料は、電子輸送性能と正孔輸送性能の両方を持つ。このため、以下に詳しく説明するように、有機電界発光素子の有機層のうち、電子輸送層を兼ねた発光層としても、或いは正孔輸送層と兼ねた発光層としても用いることが可能である。また、本発明に基づくクリセン化合物を用いた発光層を、電子輸送層と正孔輸送層とで挟み込んだ構成とすることも可能である。

40

## 【0045】

<有機電界発光素子>

次に、上述した有機材料を用いた有機電界発光素子(有機EL素子)の構成を、図1に基づいて詳細に説明する。

## 【0046】

図1に示す有機電界発光素子11は、基板12上に陽極13、有機層14、および陰極15をこの順に積層してなり、基板12と反対側から光を取り出す上面発光型の素子として構成されている。

## 【0047】

ここで、基板12は、その一主面側に有機電界発光素子11が配列形成される支持体で

50

あって、公知のものであって良く、例えば、石英、ガラス、金属箔、もしくは樹脂製のフィルムやシートなどが用いられるこの中でも石英やガラスが好ましく、樹脂製の場合には、その材質としてポリメチルメタクリレート (PMMA) に代表されるメタクリル樹脂類、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリブチレンナフタレート (PBN) などのポリエステル類、もしくはポリカーボネート樹脂などが挙げられるが、透水性や透ガス性を抑える積層構造、表面処理を行うことが必要である。

#### 【0048】

この基板 12 上に設けられる陽極 13 には、効率良く正孔を注入するために電極材料の真空準位からの仕事関数が高いもの、例えばクロム (Cr)、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、銅 (Cu)、銀 (Ag)、金 (Au)、酸化スズ (SnO<sub>2</sub>) とアンチモン (Sb) との合金、ITO (インジウムチンオキシド)、InZnO (インジウム亜鉛オキシド)、酸化亜鉛 (ZnO) とアルミニウム (Al) との合金、さらにはこれらの金属や合金の酸化物等が、単独または混在させた状態で用いられる。この陽極 13 は例えばスパッタリング法等により作製することができる。

10

#### 【0049】

そして、この有機電界発光素子 11 を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブマトリクス方式である場合には、陽極 13 は画素毎にパターンニングされ、基板 12 に設けられた駆動用の薄膜トランジスタに接続された状態で設けられている。また、この陽極 13 の上には、ここでの図示を省略したが絶縁膜が設けられ、この絶縁膜の開口部から、各画素の陽極 13 の表面が露出されるように構成されていることとする。

20

#### 【0050】

そして、この陽極 13 上に設けられた有機層 14 が、本発明に特有の有機材料を用いて構成された層となる。この有機層 14 は、例えば陽極 13 側から順に、正孔注入層 14a、正孔輸送層 14b、発光層 14c、および電子輸送層 14d の 4 層を積層してなるものである。

#### 【0051】

そして、本発明の有機電界発光素子 11 においては、正孔輸送層 14b、発光層 14c、および電子輸送層 14d の少なくとも一層が、上述した有機材料を用いて構成されているのである。特に、発光層 14c が、上述した有機材料を用いて構成されることが好ましい。

30

#### 【0052】

ここで、正孔注入層 14a および正孔輸送層 14b は、それぞれ発光層 14c への正孔注入効率を高めるためのものである。このような正孔注入層 14a、もしくは正孔輸送層 14b の材料としては、例えば、ベンジン、スチリルアミン、トリフェニルアミン、ポルフィリン、トリアゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、ポリアリールアルカン、フェニレンジアミン、アリールアミン、オキサゾール、アントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、あるいはこれらの誘導体、または、ポリシラン系化合物、ビニルカルバゾール系化合物、チオフェン系化合物あるいはアニリン系化合物等の複素環式共役系のモノマー、オリゴマーあるいはポリマーを用いることができる。

40

#### 【0053】

具体的には、  
 - ナフチルフェニルフェニレンジアミン、ポルフィリン、金属テトラフェニルポルフィリン、金属ナフトロシアニン、4,4,4-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン、N,N,N',N'-テトラキス(p-トリル)p-フェニレンジアミン、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル、N-フェニルカルバゾール、4-ジ-p-トリルアミノスチルベン、ポリ(パラフェニレンビニレン)、ポリ(チオフェンビニレン)、ポリ(2,2'-チエニルピロール)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0054】

そして、発光層 14c は、陽極 13 と陰極 15 による電圧印加時に、陽極 13 と陰極 1

50

5のそれぞれから正孔および電子が注入され、さらにこれらが再結合する領域である。このような発光層14cに、一般式(1)を用いて説明した上述の有機材料を用いる場合、この有機材料がホスト材料として用いられることとする。そして、この発光層14c中には、少なくとも一種の蛍光性ドーパントが含有されていることとする。蛍光性ドーパントとしては、特に芳香族第三級アミン化合物が好ましく用いられる。

【0055】

尚、この発光層14cのホスト材料としては、一般式(1)の有機材料と共に、発光効率が高い材料、例えば、低分子蛍光色素、蛍光性の高分子、金属錯体等の有機材料を含有させても良い。このようなホスト材料の具体例としては、アントラセン、ナフタレン、インデン、フェナントレン、ピレン、ナフタセン、トリフェニレン、クリセン、ペリレン、ピセン、フルオランテン、アセフェナントリレン、ペンタフェン、ペンタセン、コロネン、ブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、あるいはこれらの誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体、ビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体、トリ(ジベンゾイルメチル)フェナントロリンユーロピウム錯体ジトルイルビニルピフェニルが挙げられる。

10

【0056】

また、電子輸送層14dは、陰極15から注入される電子を発光層14cに輸送するためのものである。電子輸送層14dの材料としては、例えば、キノリン、ペリレン、ビススチリル、ピラジン、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、またはこれらの誘導体が挙げられる。具体的には、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(略称Alq3)、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、またはこれらの誘導体が挙げられる。

20

【0057】

これらの各層は、例えば真空蒸着法や、スピンコート法などの方法によって形成することができる。特に、発光層14cの形成においては、発光層14cでの発光スペクトルの制御を目的として、発光層14cを形成する際に微量の蛍光分子の共蒸着を行っても良い。この場合、例えば蛍光分子として、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、ナフタセン誘導体、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ピラン系色素等の有機物質を微量含む有機薄膜により発光層14cを形成するようにしてもよい。

30

【0058】

尚、有機層14は、このような層構造に限定されることはなく、少なくとも発光層14cと共に、陽極13と発光層14cとの間に、正孔輸送層14aまたは正孔注入層14bを有する構成であれば、必要に応じた積層構造を選択することができる。

【0059】

また、発光層14cは、正孔輸送性の発光層や電子輸送性の発光層として有機電界発光素子11に設けられていても良い。さらに、以上の有機層14を構成する各層、例えば正孔注入層14a、正孔輸送層14b、発光層14c、および電子輸送層14dは、それぞれが複数層からなる積層構造であっても良い。

【0060】

そして、このような有機層14を構成する有機化合物は、電場が印加されることによって蛍光やリン光が発光する化合物を用いることのほかに、電子、若しくは正孔(ホール)の輸送能を有する化合物が適宜用いられることとする。

40

【0061】

次に、このような構成の有機層14上に設けられる陰極15は、例えば、有機層14側から順に第1層15a、第2層15bを積層させた2層構造で構成されている。

【0062】

第1層15aは、仕事関数が小さく、かつ光透過性の良好な材料を用いて構成される。このような材料としては、例えばリチウム(Li)の酸化物である酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)や、セシウム(Cs)の酸化物である酸化セシウム(Cs<sub>2</sub>O)、さらにはこれらの

50

酸化物の混合物を用いることができる。また、第1層15aは、このような材料に限定されることはなく、例えば、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)等のアルカリ土類金属、リチウム、セシウム等のアルカリ金属、さらにはインジウム(In)、マグネシウム(Mg)等の仕事関数の小さい金属、さらにはこれらの金属の酸化物等を、単体でまたはこれらの金属および酸化物の混合物や合金として安定性を高めて使用しても良い。

【0063】

第2層15bは、例えば、MgAgなどの光透過性を有する層を用いた薄膜により構成されている。この第2層15bは、さらに、アルミキノリン錯体、スチリルアミン誘導体、フタロシアニン誘導体等の有機材料を含有した混合層であっても良い。この場合には、さらに第3層としてMgAgのような光透過性を有する層を別途有していてもよい。

10

【0064】

以上の陰極15を構成する各層は、真空蒸着法、スパッタリング法、更にはプラズマCVD法などの手法によって形成することができる。また、この有機電界発光素子11を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブマトリクス方式である場合、陰極15は、有機層14とここでの図示を省略した上述の絶縁膜とによって、陽極13と絶縁された状態で基板12上にベタ膜状に形成され、各画素の共通電極として用いられる。

【0065】

なお、陰極15は上記のような積層構造に限定されることはない。この積層構造は電極各層の機能分離(例えば電子注入を促進させる無機層と電極を司る無機層との機能分離)を行った際に必要なものである。したがって、第2層15bのみで構成したり、第1層15aを形成した後にITOなどの透明電極を形成したりすることも可能であり、作製されるデバイスの構造に応じて最適な組み合わせ、積層構造を取れば良いことは言うまでもない。

20

【0066】

そして上記した構成の有機電界発光素子11に印加する電流は通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子は介しない範囲内であれば特に制限はないが、有機電界発光素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率良く発光させることが望ましい。

【0067】

なお、図1に示した有機電解発光素子11においては、陽極13にITO等よりなる透明電極を用いることにより上下の両サイドから光を取り出す構成であってもよい。

30

【0068】

また、この有機電界発光素子11が、キャビティ構造となっている場合、有機層14と透明材料あるいは半透明材料からなる電極層との合計膜厚は、発光波長によって規定され、多重干渉の計算から導かれた値に設定されることになる。そして、TFEが形成された基板上に上面発光型の有機電界発光素子を設けた、いわゆるTAC(Top Emitting Adoptive Current drive)構造では、このキャビティ構造を積極的に用いることにより、外部への光取り出し効率の改善や発光スペクトルの制御を行うことが可能である。

【0069】

以上説明した構成の有機電界発光素子11によれば、一般式(1)を用いて説明したピクリセン化合物を用いて有機層14を構成した。これにより、有機層14の耐久性および安定性の向上を図ることが可能になると共に、ピクリセン特有の高い蛍光性に基づく電界発光が得られる。この結果、有機電界発光素子11における発光寿命の向上を図ることが可能になる。また特に、このピクリセン化合物を発光層のホスト材料として用いることにより、上述のように発光寿命を向上させつつも、発光波長が長波長側にシフトし難く、青色~赤色の広い波長の発光領域において発光効率の向上を図ることが可能になる。

40

【0070】

したがって、このような本発明の有機電界発光素子を青色発光素子や緑色発光素子とし、さらに赤色発光素子と共に画素を構成して表示装置とすることにより、色再現性の高いフルカラー表示が可能になる。

50

## 【0071】

尚、以上の実施形態においては、本発明の有機材料を発光層（電子輸送性発光層、正孔輸送性発光層、および両電荷輸送性発光層を含む）の構成材料として用いることのみを説明した。しかしながら、本発明の有機材料が、上述したように耐久性に優れており、また、電子輸送性および正孔輸送性を有していることからすれば、この有機材料を、発光層以外の層、例えば電子輸送層や正孔輸送層さらには正孔注入層等を構成する材料として用いることもでき、これによってこれらの層における耐久性の向上を図ることが可能になる。

## 【0072】

また、本発明の有機電界発光素子は、上面発光型、これを用いたTAC構造への適用に限定されるものではなく、陽極と陰極との間に少なくとも発光層を有する有機層を挟持してなる構成に広く適用可能である。したがって、基板側から順に、陰極、有機層、陽極を順次積層した構成のものや、基板側に位置する電極（陰極または陽極としての下部電極）を透明材料で構成することによって、基板と反対側の上部電極側から光を取り出すようにした、いわゆる透過型の有機電界発光素子にも適用可能である。このような構成であっても、一般式（1）を用いて説明した有機材料を有機層に用いることにより、同様の効果を得ることが可能である。

10

## 【0073】

さらに、本発明の有機電界発光素子とは、一对の電極（陽極と陰極）、およびその電極間に有機層が挟持されることによって形成される素子であれば良い。このため、一对の電極および有機層のみで構成されたものに限定されることはなく、本発明の効果を損なわない範囲で他の構成要素（例えば、無機化合物層や無機成分）が共存することを排除するものではない。

20

## 【実施例】

## 【0074】

本発明の有機材料の合成例、およびこの有機材料を用いた本発明の有機電界発光素子の実施例について具体的に説明する。尚ここでは先ず、本発明の有機材料の合成例1～合成例7を説明し、次いでこれらの有機材料を用いた有機電界発光素子および比較例の有機電界発光素子の作製手順、さらにはこれらの評価結果を説明する。

## 【0075】

<有機材料の合成例1>

30

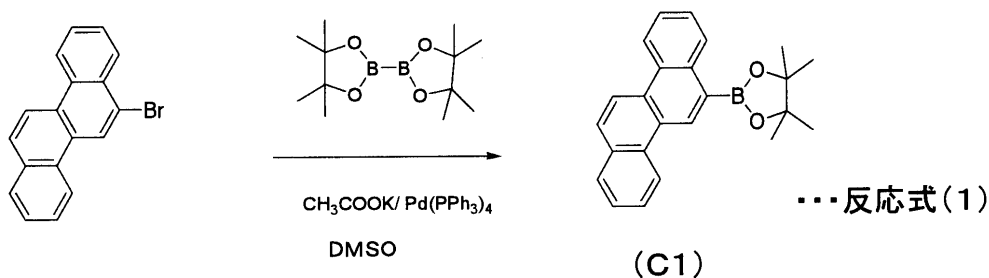
表1の構造式（5）で示した2,6-ジ（6-クリセニル）ナフタレンを次の手順で合成した。

## 【0076】

先ず、下記反応式（1）を参照し、メカニカルスターラーを装着させた1000mlの三口フラスコを窒素で十分に置換した後に、溶媒として500mlのDMSOを加え、続いて6-プロモクリセン（31g、100mmol）、ビスピナコレートジボロン（30g、120mmol）、酢酸カリウム（ $\text{CH}_3\text{COOK}$ ）（20g、200mmol）、およびテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム [ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ]（1.16g、1mmol）を順次溶媒に加えた。攪拌しながら温度を90℃まで昇温させ、定常状態になってから4時間反応させた。反応終了後、溶媒のDMSOを真空条件下で蒸留にて除去、その後トルエンで再溶解させ、水で洗浄した。続いてトルエン層側を硫酸ナトリウムで乾燥させた後に濃縮し、ヘキサン：トルエンの混合溶媒にてシリカカラムを通し、化合物（C1）を収率78%で得た。

40

## 【化5】



10

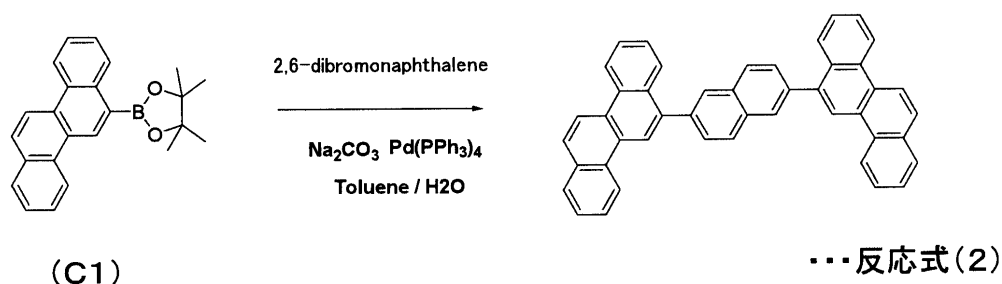
## 【0077】

続いて、下記反応式(2)を参照し、メカニカルスターラーを装着させた500mlの三口フラスコを窒素で十分に置換した後に、上記で合成した(C1)(18.0g、50mmol)、2,6-ジブロモナフタレン(6.5g、23mmol)を順次加え、100mLのトルエンを注ぎ入れた。攪拌しながら、2.0mol/リットルのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液を150mL添加し、その混合溶液を窒素にて10分間バブリングを行い溶液中の溶存酸素を十分に排気させた。続いて、パラジウム触媒成分としてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](290mg、250μmol)を加えてから昇温を開始し還流温度で8時間反応させた。

## 【0078】

20

## 【化6】



30

反応終了後に室温まで冷却し、有機層を分離させ、水で5回洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。この溶液を濃縮させた後にヘキサン：トルエンの混合溶媒にてシリカカラムを通し、白色固体16.3g(収率72%)を得た。得られた固体を<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、およびFD-MSにて測定した結果、目的物である2,6-ジ(6-クリセニル)ナフタレン[表1：構造式(5)]であることを確認した。

## 【0079】

<有機発光材料の合成例2~5>

合成例1における上記反応式(2)の反応に用いた2,6-ジブロモナフタレンに替えて、下記の物質を用いた以外は同様の反応を行い、各構造式の化合物を合成した。

合成例2：9,10-ジブロモアントラセン 表1の構造式(6)、

40

合成例3：2,6-ジブロモアントラセン 表1の構造式(8)、

合成例4：6,12-ジブロモクリセン 表1の構造式(15)、

合成例5：2,6-ジブロモピリジン 表1の構造式(18)

## 【0080】

<有機発光材料の合成例6>

表4の構造式(43)で示した化合物を次の方法で合成した。

## 【0081】

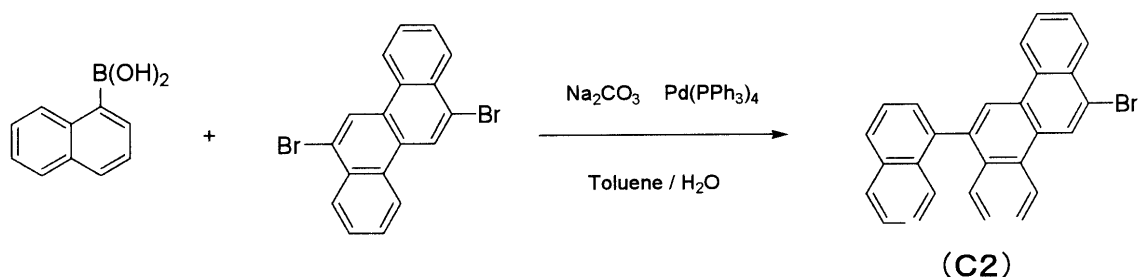
まず、下記反応式(3)を参照し、メカニカルスターラーを装着させた500mlの三口フラスコを窒素で十分に置換した後に、6,12-ジブロモクリセン(16.9g、50mmol)、1-ナフタレンボロン酸(9g、53mmol)を順次加え、300ml

50

のトルエンを注ぎ入れた。攪拌しながら、2.0 mol / リットルの  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液を 100 mL 添加し、その混合溶液を窒素にて 10 分間バブリングを行い溶液中の溶存酸素を十分に排気させた。続いて、パラジウム触媒成分としてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム [ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ] (260 mg、250  $\mu\text{mol}$ ) を加えてから昇温を開始し還流温度で 6 時間反応させた。

【0082】

【化7】



10

…反応式(3)

【0083】

反応終了後に室温まで冷却し、有機層を分離させ、水で 3 回洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。この溶液を濃縮させた後にヘキサン：トルエンの混合溶媒にてシリカカラムを通し、上記反応式(3)の(C2)：6-ブromo-12-(1-ナフチル)クリセンを 11.5 g (収率 53%) 得た。

20

【0084】

続いて、メカニカルスターラーを装着させた 500 mL の三口フラスコを窒素で十分に置換した後に、上記で合成した(C2)：6-ブromo-12-(1-ナフチル)クリセン (10.0 g、23 mmol)、1,4-ジボロン酸ベンゼン (1.6 g、10 mmol) を順次加え、300 mL のトルエンを注ぎ入れた。攪拌しながら、2.0 mol / リットルの  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液を 100 mL 添加し、その混合溶液を窒素にて 10 分間バブリングを行い溶液中の溶存酸素を十分に排気させた。続いて、パラジウム触媒成分としてテ

30

【0085】

反応終了後に室温まで冷却し、析出した固体をアセトンおよびエタノールで十分に洗浄し白色固体 6.2 g (収率 80%) を得た。得られた固体を  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、および  $\text{FD-MS}$  にて測定した結果、目的物である [表 4：構造式(43)] であることを確認した。

【0086】

<有機発光材料の合成例 7>

合成例 6 における上記反応式(3)の反応に用いた 1-ナフタレンボロン酸に替えて 3-キノリンボロン酸を用いた他は、合成例 6 と同様に反応を行い表 4 の構造式(45)に示した化合物を合成した。

40

<実施例 1>

合成例 1 によって得られた 2,6-ジ(6-クリセニル)ナフタレン [表 1：構造式(5)] を用い、以下のように有機電界発光素子 (図 2 参照) を作製した。

【0087】

まず、30 mm x 30 mm のガラス板からなる基板 12 上に、陽極 13 としてクロム (Cr) よりなる膜 (膜厚約 100 nm) を形成し、さらに二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) を蒸着させることにより 2 mm x 2 mm の発光領域以外を絶縁膜でマスクした有機電界発光素子用のセルを作製した。

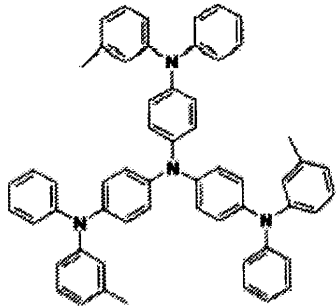
50

## 【0088】

次に、真空蒸着法により、有機層14の正孔注入層14aとして、下記構造式(101)に示されるm-MTDATAよりなる膜を30nmの膜厚(蒸着速度0.2~0.4nm/sec)で形成した。ただし、m-MTDATAは、4,4',4''-トリス(フェニル-m-トリルアミノ)トリフェニルアミンである。

## 【化8】

m-MTDATA



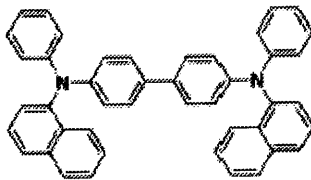
...構造式(101)

10

## 【0089】

次いで、正孔輸送層14bとして、下記構造式(102)に示される $\alpha$ -NPDよりなる膜を30nmの膜厚(蒸着速度0.2~0.4nm/sec)で形成した。ただし、 $\alpha$ -NPDは、N,N'-ビス(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミンである。

## 【化9】

 $\alpha$ -NPD

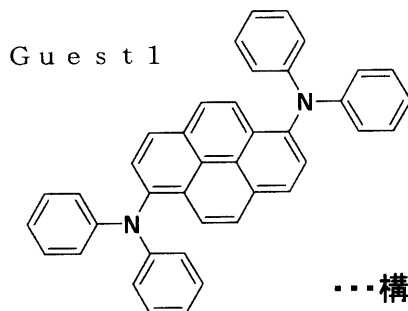
...構造式(102)

30

## 【0090】

このようにして形成された正孔注入層14aおよび正孔輸送層14b上に、ホスト材料として2,6-ジ(6-クリセニル)ナフタレン[表1:構造式(5)]を蒸着し、膜厚50nmの膜を形成した。その際、2,6-ジ(6-クリセニル)ナフタレン[表1:構造式(5)]には下記構造式(103)に示す化合物Guest1をドーパント材料として相対膜厚比で5%ドーピングして発光層14cとした。

## 【化10】



...構造式(103)

40

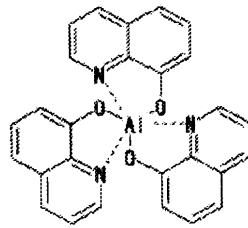
## 【0091】

50

次いで、電子輸送層 14 d として、下記構造式 (104) に示す Alq3 (8-ヒドロキシキノリンアルミニウム) を 20 nm の膜厚で蒸着した。

【化 11】

Alq3



…構造式(104)

10

【0092】

以上のようにして、正孔注入層 14 a、正孔輸送層 14 b、発光層 14 c、および電子輸送層 14 d を順次積層してなる有機層 14 を形成した後、陰極 15 の第 1 層 15 a として、 $Li_2O$  よりなる膜を真空蒸着法により約 0.3 nm (蒸着速度 0.01 nm/sec) の膜厚で形成した。最後に、真空蒸着法により、第 2 層 15 a 上に陰極 15 の第 2 層 15 b として膜厚 10 nm の MgAg 膜を形成した。

【0093】

こうして作製した有機電界発光素子を直流電圧駆動したところ、青色の発色を確認し、発光輝度は電圧 6 V で  $770 \text{ cd/m}^2$  であった。また、この発光輝度における発光効率 は  $3.2 \text{ cd/A}$  であった。

【0094】

下記表 9 の実施例 1 には、発光層 14 c に用いたホスト材料、ドーパント材料と共に、上記の評価結果も合わせて示した。尚、この表 4 には、以下の実施例 2 ~ 9、および比較例 1 ~ 3 についてのホスト材料、ドーパント材料と共に評価結果も合わせて示した。

【表 9】

|      | ホスト材料   | ドーパント  | 発光輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 発光効率<br>(cd/A) | 発光色 |
|------|---------|--------|------------------------------|----------------|-----|
| 実施例1 | 構造式(5)  | Guest1 | 770                          | 3.2            | 青   |
| 実施例2 | 構造式(6)  | 〃      | 760                          | 3.2            | 〃   |
| 実施例3 | 構造式(8)  | 〃      | 760                          | 3.5            | 〃   |
| 実施例4 | 構造式(8)  | Guest2 | 2100                         | 16.4           | 緑   |
| 実施例5 | 構造式(15) | 〃      | 1900                         | 15.8           | 〃   |
| 実施例6 | 構造式(18) | 〃      | 2000                         | 17.1           | 〃   |
| 実施例7 | 構造式(6)  | Guest3 | 1720                         | 2.5            | 赤   |
| 実施例8 | 構造式(26) | 〃      | 1730                         | 2.2            | 〃   |
| 実施例9 | 構造式(45) | 〃      | 1700                         | 2.6            | 〃   |
| 比較例1 | ADN     | Guest1 | 650                          | 2.5            | 青   |
| 比較例2 | 〃       | Guest2 | 1800                         | 15.0           | 緑   |
| 比較例3 | 〃       | Guest3 | 1500                         | 1.5            | 赤   |

30

40

【0095】

< 実施例 2、3 >

50

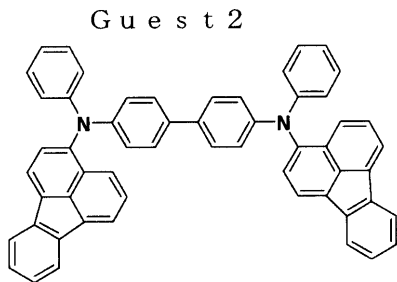
図1の発光層14cのホスト材料として、上記表9に記載した各構造式の化合物をした使用した以外は、実施例1と全く同様に有機電界発光素子を作製し、同様の評価を行った。

【0096】

<実施例4、5、6>

図1の発光層14cのホスト材料として、上記表9に記載した各構造式の化合物を使用し、またドーパント材料として下記構造式(105)に示す化合物Guest2を用いて実施例1と全く同様に有機電界発光素子を作製し、同様の評価を行った。

【化12】



…構造式(105)

10

【0097】

<実施例7>

真空蒸着装置中に、100nmの厚さのITOからなる陽極が一表面に形成された30mm×30mmのガラス基板をセッティングした。

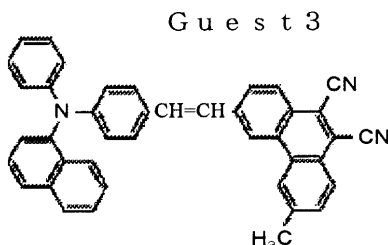
【0098】

蒸着マスクとして、複数の2.0mm×2.0mmの単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により、有機層14の正孔注入層14aとして、上記構造式(101)に示したm-MTDAよりなる膜を30nmの膜厚で形成した。次いで、正孔輸送層14bとして、上記構造式(102)に示した-NPDよりなる膜を35nmの膜厚(蒸着速度0.2~0.4nm/sec)で形成した。

【0099】

このようにして形成された正孔注入層14aおよび正孔輸送層14b上に、ホスト材料として表1の構造式(6)に示した化合物を蒸着し、膜厚40nmの膜を形成した。その際、構造式(6)の化合物には下記構造式(106)に示す化合物Guest3をドーパント材料として相対膜厚比で2%ドーピングして発光層14cとした。

【化13】



…構造式(106)

40

【0100】

次いで、電子輸送層14dとして、下記構造式(104)に示すAlq3(8-ヒドロキシキノリンアルミニウム)を20nmの膜厚で蒸着した。

【0101】

以上のようにして、正孔注入層14a、正孔輸送層14b、発光層14c、および電子

50

輸送層 1 4 d を順次積層してなる有機層 1 4 を形成した後、陰極 1 5 の第 1 層 1 5 a として、LiF よりなる膜を真空蒸着法により約 0.3 nm (蒸着速度 0.01 nm/sec) の膜厚で形成した。最後に、真空蒸着法により、第 2 層 1 5 a 上に陰極 1 5 の第 2 層 1 5 b として膜厚 10 nm の MgAg 膜を形成した。

【0102】

こうして作製した有機電界発光素子についても、同様の評価を行った。

【0103】

<実施例 8, 9>

図 1 の発光層 1 4 c のホスト材料として、上記表 4 に記載した各構造式の化合物をし、またドープ材料として下記に示す化合物 Guest 3 を用いて実施例 7 と全く同様に有機電界発光素子を作製し、同様の評価を行った。 10

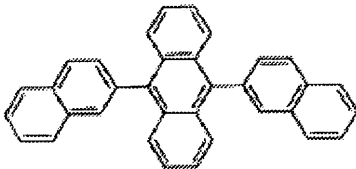
【0104】

<比較例 1 ~ 3>

図 1 の発光層 1 4 c の有機材料として、下記構造式 (107) に示す 9、10 - ジ (2 - ナフチル) アントラセン (ADN) を使用した以外は、実施例 1、4、7 と全く同様に有機電界発光素子を作成し同じく評価を行った。その結果を合わせて上記表 9 に示した。

【化 1 4】

ADN



...構造式(107)

【0105】

以上の表 9 に示した結果から、本発明の有機発光材料を発光層 1 4 c のホスト材料として用いた実施例 1 ~ 3 では、従来の公知材料をホスト材料に用いた比較例 1 ~ 3 とに比べ、青から赤色の広い範囲の波長域にわたって発光輝度および発光効率が高く維持されることが確認できた。 30

【図面の簡単な説明】

【0106】

【図 1】本発明を適用した実施形態における有機電界発光素子の構成を示す断面図である。

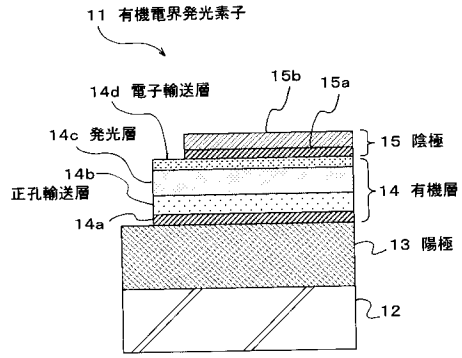
【図 2】有機電界発光素子の一構成を示す断面図である。

【符号の説明】

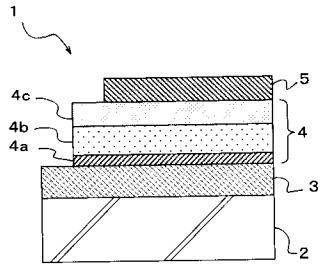
【0107】

1 1 ... 有機電界発光素子、1 3 ... 陽極、1 4 ... 有機層、1 5 ... 陰極、1 4 b ... 正孔輸送層、1 4 c ... 発光層、1 4 d ... 電子輸送層 40

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
H 0 5 B 33/14 B

(72)発明者 田村 眞一郎  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内  
Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 DB03 FA01

|                |                                                                                                                                                                                                       |         |            |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 有机材料，有机电致发光器件和显示器件                                                                                                                                                                                    |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP2006052324A</a>                                                                                                                                                                         | 公开(公告)日 | 2006-02-23 |
| 申请号            | JP2004235124                                                                                                                                                                                          | 申请日     | 2004-08-12 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 索尼公司                                                                                                                                                                                                  |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 索尼公司                                                                                                                                                                                                  |         |            |
| [标]发明人         | 松波成行<br>宫林善久<br>市村真理<br>田村真一郎                                                                                                                                                                         |         |            |
| 发明人            | 松波 成行<br>宫林 善久<br>市村 真理<br>田村 真一郎                                                                                                                                                                     |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 H01L51/50                                                                                                                                                                                   |         |            |
| FI分类号          | C09K11/06.610 C09K11/06.635 C09K11/06.645 C09K11/06.650 C09K11/06.660 H05B33/14.B                                                                                                                     |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC11 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD68 3K107/DD69 |         |            |
| 代理人(译)         | 船桥 国则                                                                                                                                                                                                 |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                                             |         |            |

摘要(译)

提供具有高发光效率和优异的发光寿命的有机材料，使用该有机材料的有机电致发光元件以及使用该有机电致发光元件的显示装置。用于有机电致发光器件的有机材料是由以下通式(1)表示的represented化合物。[选型图]图1

