

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4424812号
(P4424812)

(45) 発行日 平成22年3月3日 (2010.3.3)

(24) 登録日 平成21年12月18日 (2009.12.18)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 9 K 11/06 (2006.01)

H O 1 L 51/50 (2006.01)

C O 7 D 519/00 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 4 5

H O 5 B 33/14 B

H O 5 B 33/22 D

H O 5 B 33/22 B

C O 7 D 519/00 3 1 1

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-89407 (P2000-89407)
 (22) 出願日 平成12年3月28日 (2000.3.28)
 (65) 公開番号 特開2001-278887 (P2001-278887A)
 (43) 公開日 平成13年10月10日 (2001.10.10)
 審査請求日 平成17年10月11日 (2005.10.11)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純
 (72) 発明者 田口 敏樹
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内

審査官 関 政立

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規インドリジン化合物、インドリジン骨格を有する有機発光素子材料、並びにそれらを用いた有機発光素子

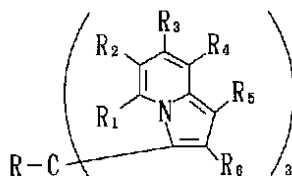
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)または(2)で表される化合物を少なくとも1つ有する有機発光素子材料。

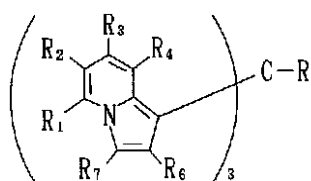
【化1】

一般式(1)



【化2】

一般式(2)



(式中、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、無置換のアルキル基及び無置換のアリール基から選ばれる置換基を表す。 R は水素原子を表す。 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つに水

素原子以外の前記置換基を有する。)

【請求項 2】

請求項 1 に記載の有機発光素子材料を少なくとも 1 つ有する有機発光素子。

【請求項 3】

一对の電極間に少なくとも 1 層の正孔輸送層を有する有機発光素子において、請求項 1 に記載の一般式 (1) または (2) で表される化合物の少なくとも 1 つを正孔輸送層に含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 4】

一对の電極間に少なくとも 1 層の正孔注入層を有する有機発光素子において、請求項 1 に記載の一般式 (1) または (2) で表される化合物の少なくとも 1 つを正孔注入層に含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 5】

一对の電極間に少なくとも 1 層の電子輸送層を有する有機発光素子において、請求項 1 に記載の一般式 (1) または (2) で表される化合物の少なくとも 1 つを電子輸送層に含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 6】

一对の電極間に少なくとも 1 層の電子注入層を有する有機発光素子において、請求項 1 に記載の一般式 (1) または (2) で表される化合物の少なくとも 1 つを電子注入層に含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 7】

一对の電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子において、請求項 1 に記載の一般式 (1) または (2) で表される化合物の少なくとも 1 つを発光層に含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 8】

有機層の少なくとも 1 層が塗布により形成された請求項 2 ~ 7 に記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なインドリジン化合物、それらを用いた有機発光素子材料、ならびに有機発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも、有機電界発光 (EL) 素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができ、有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する EL 素子が知られている (Applied Physics Letters, 51, p.913~, (1987))。該文献記載の有機発光素子は電子輸送材料と正孔輸送材料の積層構造を有し、従来の単層型素子に比べてその発光特性が大幅に向上している。この積層型素子で用いられている正孔輸送材料としては、TPD (N,N'-ジ-m-トリル-N,N'-ジフェニルベンジジン) に代表されるトリアリールアミン誘導体や、ピロール、カルバゾール、チオフェンといった π 電子過剰芳香族化合物が、優れた正孔輸送材料として知られている。また、これらの π 電子過剰芳香族化合物は正孔輸送材料のみならず、電子輸送材料や正孔注入性材料、さらには発光材料としても有効であることがわかっている。しかしながら、これらの化合物は結晶性が高く、これらの化合物を用いた有機発光素子は、保存時、特に高温での保存時において、素子性能が大きく劣化しやすいという問題があることがわかっていた。

この問題を解決する手段として、トリアリールアミン誘導体の場合には、縮合多環芳香族基を導入したり、対称性を向上させた化合物群を使用したりする技術が、Appl.Phys.Lett. 56,799(1990), Polymer Preprints(ACS) 349(1997)等の開示されている。また、カルバゾール誘導体などの含窒素ヘテロ環化合物についても同様の検討や、高分子化する技術が Appl.Phys.Lett. 63,2627(1993)等の開示されている。

発明者らは、有機発光素子材料としてインドリジン化合物が有効であることを見出し、この化合物について検討を進めてきた。インドリジン化合物も一連のヘテロ環化合物と同様、単純な構造の化合物は有機発光素子材料に用いたとき、十分な性能が得られないことがわかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、新規なインドリジン化合物を開発し、輝度が高く、素子の耐久性に優れた有機発光素子を作製するに適した有機発光素子材料を開発することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記の有機発光素子材料および有機発光素子によって達成された。

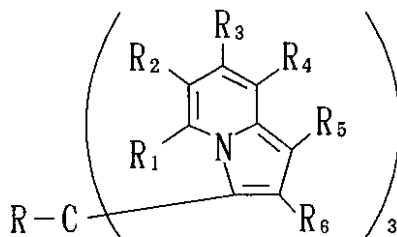
【0005】

1) 下記一般式(1)または(2)で表される化合物を少なくとも1つ有する有機発光素子材料。

【0006】

【化3】

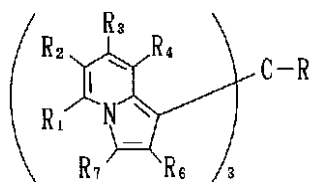
一般式(1)



【0007】

【化4】

一般式(2)



【0008】

(式中、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、無置換のアルキル基及び無置換のアリール基から選ばれる置換基を表す。 R は水素原子を表す。 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つに水素原子以外の前記置換基を有する。)

2) 第1項に記載の有機発光素子材料を少なくとも1つ有する有機発光素子。

3) 一对の電極間に少なくとも1層の正孔輸送層を有する有機発光素子において、第1項に記載の一般式(1)または(2)で表される化合物の少なくとも1つを正孔輸送層に含有することを特徴とする有機発光素子。

4) 一对の電極間に少なくとも1層の正孔注入層を有する有機発光素子において、第1項に記載の一般式(1)または(2)で表される化合物の少なくとも1つを正孔注入層に含有することを特徴とする有機発光素子。

5) 一对の電極間に少なくとも1層の電子輸送層を有する有機発光素子において、第1項に記載の一般式(1)または(2)で表される化合物の少なくとも1つを電子輸送層に含有することを特徴とする有機発光素子。

6) 一对の電極間に少なくとも1層の電子注入層を有する有機発光素子において、第1項に記載の一般式(1)または(2)で表される化合物の少なくとも1つを電子注入層に含

10

20

30

40

50

有することを特徴とする有機発光素子。

7) 一对の電極間に少なくとも1層の発光層を有する有機発光素子において、第1項に記載の一般式(1)または(2)で表される化合物の少なくとも1つを発光層に含有することを特徴とする有機発光素子。

8) 有機層の少なくとも1層が塗布により形成された第2～7項に記載の有機発光素子。

本発明は、上記1)～8)に係る発明であるが、以下、それ以外の事項についても記載している。

【0009】

【発明の実施の形態】

一般式(1)、(2)で表される化合物について説明する。一般式(1)、(2)で表される化合物は、3つのインドリジン環が1位または3位の部分でメチン基と結合したトリスヘテロアリールメタンである。

一般式(1)、(2)共通の置換基である $R_1 \sim R_7$ は、それぞれ独立に水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基(好ましくは炭素数1～20である。例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、オクチル基、ドデシル基、ベンジル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等である。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～20である。例えばエチニル基、プロペニル基、ブテニル基等である。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～20である。例えばエチニル基、プロピニル基、ブチニル基等である。)、アリール基(好ましくは炭素数6～20である。例えばフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、4-メトキシフェニル基、3-メチルフェニル基、9-フェナントリル基、9-アントリル基、1-ピレニル基等である。)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1～20である。好ましいヘテロ環の例としては、ピロール、チオフェン、フラン、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール等の5員芳香族環、あるいはこれが縮環したものや、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン等の6員芳香族環、あるいはこれが縮環したものを挙げることができる。さらには、ピペリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェンに代表されるような、非芳香族ヘテロ環であってもよい。)、アルキルアミノ基(メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基など。好ましくは3級アミノ基であり、炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～16である。)、アリールアミノ基(ヘテロアリールアミノ基も含む。アニリノ基、ジフェニルアミノ基、1-ナフチルフェニルアミノ基、2-ナフチルフェニルアミノ基、*N*-エチルフェニルアミノ基など。好ましくは3級アミノ基であり、炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～16である。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～15である。例えば、メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。)、アリールオキシ基(ヘテロアリールオキシ基も含む。好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～15である。例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-フェニルフェ

【0010】

ノキシ基シなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～15である。例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシルチオ基などが挙げられる。)、アリールチオ基(ヘテロアリールチオ基も含む。好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～15である。例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基などが挙げられる。)、アルキルカルボニル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～15である。例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ラウロイル基などが挙げられる。)、アリールカルボニル基(ヘテロアリールカルボニル基も含む。好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～15である。例えば、ベンゾイル基、ナフトイル基などが挙げられる。)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～15である。例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基などが挙げられる。)、アリールスルホニル基(ヘテロアリールスルホニル基も含む。好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～15である。例えば、ベンゼンスル

ホニル基、p-トルエンシルホニル基、1-ナフタレンシルホニル基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～15である。例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（ヘテロアリールオキシカルボニル基も含む。好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～15である。例えばフェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基などが挙げられる。）、アルキルカルボンアミド基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～15である。例えば、アセトアミド基、プロピオニルアミド基、ブチロイルアミド基などが挙げられる。）、アリールカルボンアミド基（ヘテロアリールカルボンアミド基も含む。好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～15である。例えば、ベンゾイルアミド基、N-メチルベンゾイルアミド基などが挙げられる。）、アルキルスルホンアミド基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～15である。例えば、メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基などが挙げられる。）、アリールスルホンアミド基（ヘテロアリールスルホンアミド基も含む。好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～15である。例えば、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンシルホンアミド基、1-ナフタレンシルホンアミド基などが挙げられる。）、カルバモイル基、アルキルカル

【0011】

バモイル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～15である。例えば、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基などが挙げられる。）、アリールカルバモイル基（ヘテロアリールカルバモイル基も含む。好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～15である。例えば、フェニルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基などが挙げられる。）、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～15である。例えば、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジオクチルスルファモイル基などが挙げられる。）、アリールスルファモイル基（ヘテロアリールスルファモイル基も含む。好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～15である。例えば、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基などが挙げられる。）、アルキルカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～15である。例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基などが挙げられる。）、アリールカルボニルオキシ基（ヘテロアリールカルボニルオキシ基も含む。好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～15である。例えばベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基などが挙げられる。）、ウレタン基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～15である。例えば、メトキシカルボンアミド基、フェノキシカルボンアミド基、メチルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～15である。例えば、メチルアミノカルボンアミド基、ジメチルアミノカルボンアミド基、ジフェニルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。）、炭酸エステル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～15である。例えば、メトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基などが挙げられる。）を表す。

【0012】

Rは水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～20である。例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、オクチル基、ドデシル基、ベンジル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等である。）、アリール基（好ましくは炭素数6～20である。例えばフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、4-メトキシフェニル基、3-メチルフェニル基、9-フェナントリル基、9-アントリル基、1-ピレニル基等である。）、またはヘテロ環基（好ましくは炭素数1～20である。好ましいヘテロ環の例としては、ピロール、チオフェン、フラン、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール等の5員芳香族環、あるいはこれが縮環したものや、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリア

10

20

30

40

50

ジン等の6員芳香族環、あるいはこれが縮環したものを挙げることができる。さらには、ピペリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェンに代表されるような、非芳香族ヘテロ環であってもよい。)を表す。好ましくはRは水素原子である。

【0013】

R₁ ~ R₇ のうち、R₁ ~ R₄ の少なくとも1つに水素原子以外の置換基が置換しているか、あるいはR₅ ~ R₇ の少なくとも1つに水素原子以外の置換基としてアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基から選ばれる置換基が置換していることが好ましい。さらに好ましくは、R₅ ~ R₇ の少なくとも1つに2つ以上のベンゼン環、もしくは少なくとも1つの縮合多環芳香族炭化水素基、およびヘテロ芳香族環基から選ばれる置換基を有する化合物である。

10

【0014】

一般式(1)、(2)で表される化合物は、最終的に機能を発現する構造となる化合物をそのまま使用することも可能であるし、その前駆体を有機電界発光素子に使用し、素子を構成した後、あるいはその途中で、物理的あるいは化学的な後処理によって最終的な構造に誘導してもよい。一般式(1)、(2)で表される化合物は、その分子量として好ましくは200~5000、好ましくは300~2000の範囲である。

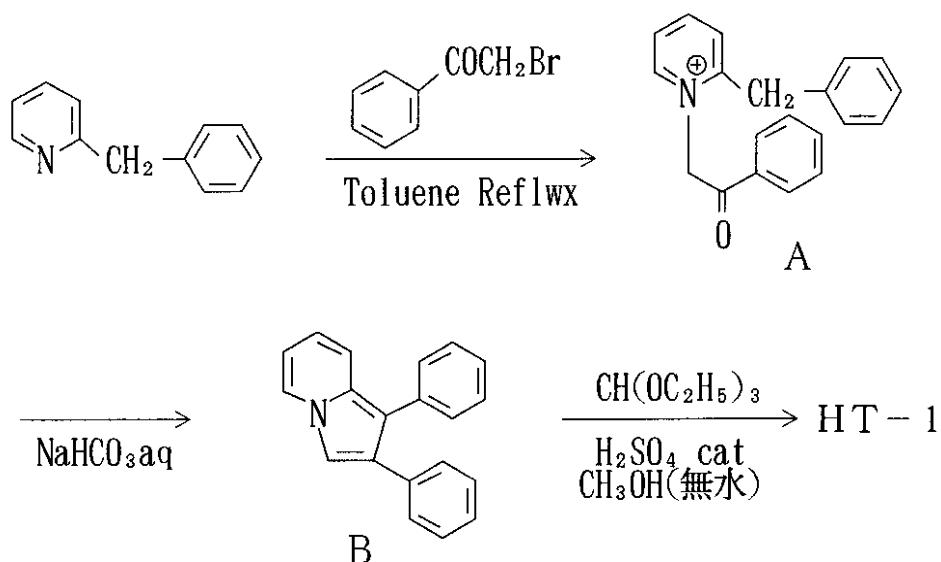
【0015】

一般式(1)、(2)で表される化合物は、公知の方法で合成可能である。インドリジン化合物についてはChichibabinの方法(ピコリン誘導体とα-ハロカルボニル化合物によるピリジニウム塩の生成と、それに続く塩基水溶液による環形成反応)で合成が可能である。このインドリジン化合物を、無水メタノール中で硫酸触媒により、オルト蟻酸エチル等のオルトエステルを用いて一般式(1)、(2)で表される化合物に誘導可能である(Chem. Ber. 120, 239-242(1987)に記載の方法)。以下に一般的な合成スキームを開示し、その後、本発明の化合物の具体例を例示する。この具体例によって、本発明は限定されるものではない。

20

【0016】

【化5】



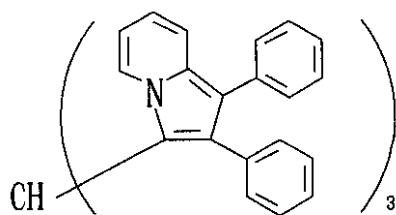
30

40

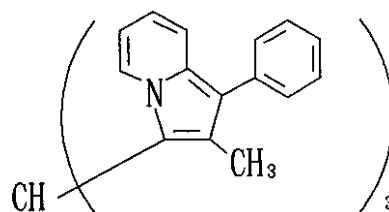
【0017】

【化6】

HT-1

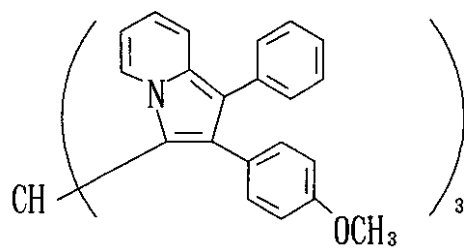


HT-2



10

HT-3

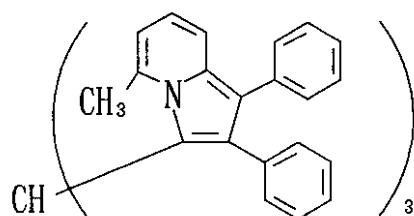


20

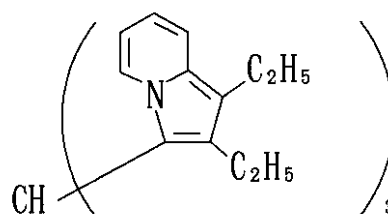
【0018】

【化7】

HT-4

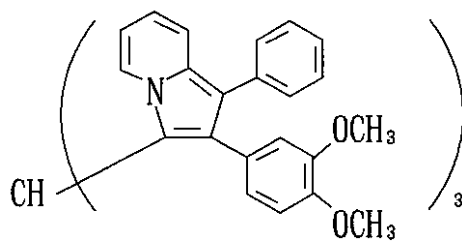


HT-5



30

HT-6

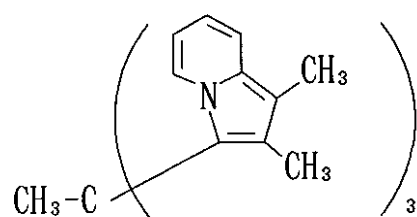


40

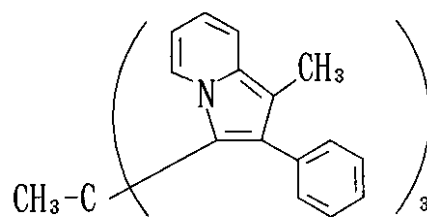
【0019】

【化8】

HT-7

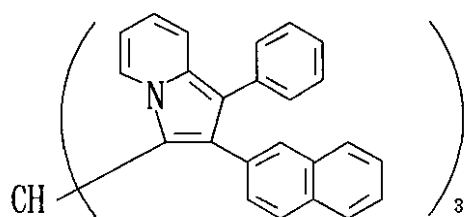


HT-8



10

HT-9

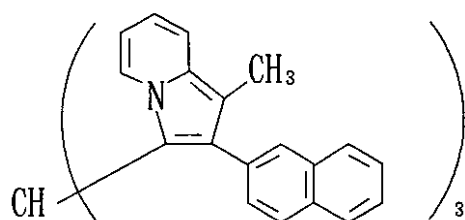


20

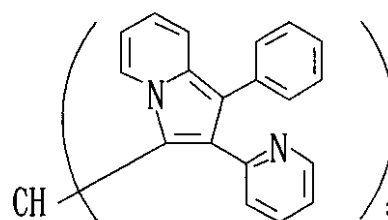
【0020】

【化9】

HT-10

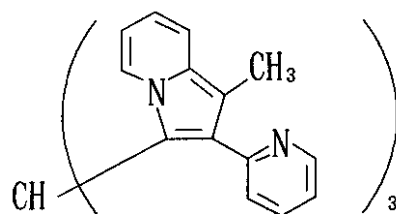


HT-11



30

HT-12

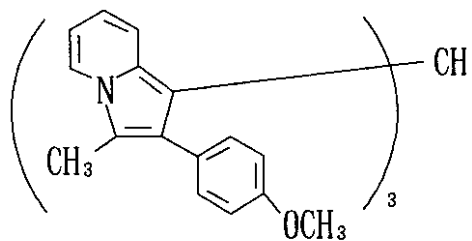


40

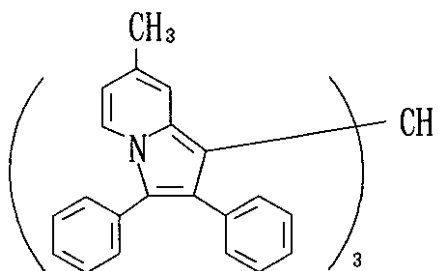
【0021】

【化10】

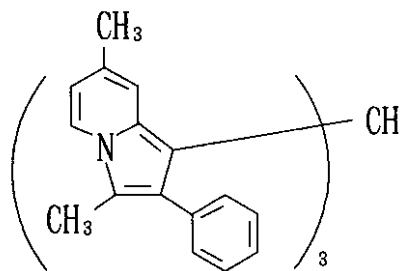
HT-13



HT-14



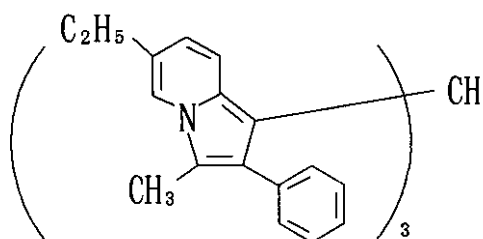
HT-15



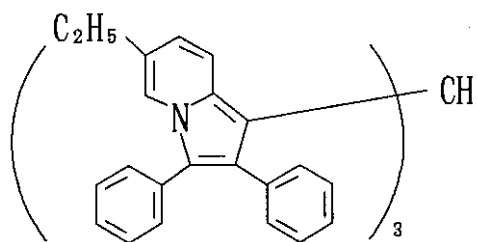
【0022】

【化11】

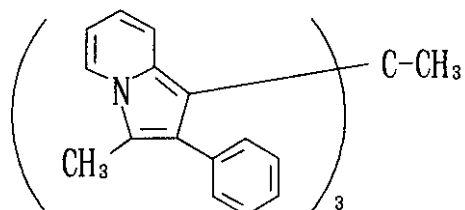
HT-16



HT-17



HT-18



【0023】

〔化合物HT-1の合成〕

〔化合物Aの合成〕

2-ベンジルピリジン 169.2g(1.0モル)をトルエン1200mlに攪拌しながら加え、均一溶液とした。溶液の温度を80℃まで上昇させて攪拌しながら、ここにフェナシルプロマイド199g

10

20

30

40

50

(1.0モル)を徐々に加えた。このまま攪拌を続けると結晶が析出した。還流条件まで温度を上げ、攪拌下さらに1時間反応させた。冷却後析出した結晶を濾別し、トルエン、続いてn-ヘキサンで洗浄し、化合物Aの結晶327gを得た。

(化合物Bの合成)

化合物A 295g (0.8モル)、を3000mlの3口フラスコに仕込み、水1000mlを加えて攪拌し溶解した。窒素気流を通じ、ここに炭酸水素ナトリウム84g(1.0モル)を加え、攪拌しながら水蒸気バスで内温を $\sim 85^{\circ}\text{C}$ まで上昇させた。このまま攪拌を続けると激しく発泡し淡黄色の結晶が析出した。さらに1時間このまま反応させ、室温まで冷却の後、析出した結晶を濾別した。この結晶をアセトニトリル-水の混合溶媒から再結晶して、化合物Bの結晶186gを得た。

10

(化合物HT-1の合成)

化合物B 67.3g (0.25モル)を有機合成用脱水メタノール300mlに加え攪拌した。ここにオルトギ酸エチル11.8g (0.08モル)、濃硫酸を1ml加え、還流条件下2時間反応させた。はじめ溶液の色は濃い青緑色に変化し、しばらくすると白色結晶が析出した。反応終了後、この結晶を熱時濾過し、得られた結晶をテトラヒドロフラン-メタノールの混合溶媒から再結晶して、化合物HT-1の結晶48gを得た。

【0024】

次に、本発明の化合物を含有する発光素子に関して説明する。本発明の化合物を含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、印刷法、インクジェット法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましい。

20

本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0025】

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(ITO)等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm $\sim$ 5 μm の範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm $\sim$ 1 μm であり、更に好ましくは100 nm $\sim$ 500 nmである。

30

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法(ゾルーゲル法など)、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

40

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性

50

等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）及びそのフッ化物、酸化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物、酸化物、金、銀、鉛、アルニウム、ナトリウム－カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム－アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム－銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム－アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム－銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることにもできる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～1 μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

10

【0026】

発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアプロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリディン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、オルトメタル化錯体等、ポリチオフエン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。

20

30

発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法、印刷法、インクジェット法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0027】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフエンオリゴマー、ポリチオフエン等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。正孔注入

40

50

層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよい、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法やインクジェット法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、印刷法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

10

【0028】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよい、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法やインクジェット法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、印刷法などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

20

【0029】

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

30

保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法、印刷法を適用できる。

40

【0030】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

（実施例1）

25mm×25mm×0.7mmのガラス基板の上にITOを150nmの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とした。この透明支持基板をエッチング、洗浄後、銅フタロシアンを約10nm蒸着した。次にTPD（N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-N,N'-ジフェニルベンジジン）約40nm、および第3層としてAlq（トリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニ

50

ウム) 約60nmを順に $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Paの真空中で、基板温度室温の条件下蒸着した。有機薄膜上にパターニングしたマスク(発光面積が5mm×5mmとなるマスク)を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀=10:1を250nm共蒸着した後、銀300nmを蒸着し、素子101を作製した。

素子101に対して、TPDの代わりに比較化合物3種と本発明の化合物4種を用いた以外は、101と全く同じ組成のEL素子102～110を作製した。

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、また発光波長については浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0031】

10

【表1】

表1

素子 No.	正孔輸送材料	発光 $\lambda_{\max}$ (nm)	印可電圧10Vでの輝度(cd/m ²)
101(比較例)	TPD	525	5450
102(比較例)	A	524	5200
103(比較例)	B	523	5350
104(比較例)	C	524	5550
105(本発明)	HT- 1	526	5600
106(本発明)	HT- 3	525	5650
107(本発明)	HT- 5	524	5450
108(本発明)	HT- 6	525	5450
109(本発明)	HT-10	524	5500
110(本発明)	HT-15	525	5600

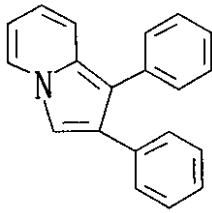
20

30

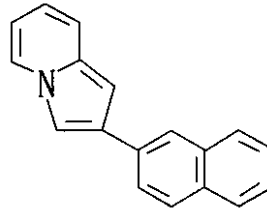
【0032】

【化12】

比較化合物A

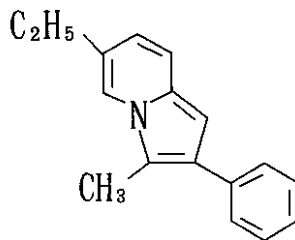


比較化合物B



10

比較化合物C



20

【0033】

また、これらの素子をアルゴンガスで置換したオートクレーブ中に封入し、85℃の加熱条件下、10日間保存した後に、同様の輝度測定・および発光面状観察を行った結果を表2に示す。

【0034】

【表2】

表2

素子 No.	発光 $\lambda_{\max}$ (nm)	印可電圧10Vで の輝度(cd/m^2)	発光面状 (目視評価)
101(比較例)	525	1350	×
102(比較例)	524	350	×
103(比較例)	523	200	×
104(比較例)	524	325	×
105(本発明)	525	5300	○
106(本発明)	525	5400	○
107(本発明)	524	5250	○
108(本発明)	525	5200	○
109(本発明)	526	5300	○
110(本発明)	525	5450	○

30

40

【0035】

50

表 1 の結果と表 2 の結果を比べると、素子作成直後は、どの素子においてもタイプ同等の発光が観測されている。これに対し、高温経時後の素子性能を比較すると、本発明の化合物を用いた素子105～110では、耐久性の面において、タイプ以上の性能が得られていることがわかる。

(実施例 2)

実施例 1 と同様にエッチング、洗浄したITOガラス基板上に、ポリカーボネート30mg、TPD 30mgを1,2-ジクロロエタン3mlに溶解した溶液をスピコートした。このときの有機層の膜厚は約60nmであった。次いで実施例 1 と同様にAlqおよび陰極を蒸着し、EL素子201を作製した。

素子201に対して、TPDの代わりに比較化合物 2 種と本発明の化合物 2 種を用いた以外は、201と全く同じ組成のEL素子202～205を作製した。

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、また発光波長については浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 6 】

【表 3】

表 3

素子 No.	正孔輸送材料	発光 $\lambda_{\max}$ (nm)	印可電圧18Vでの輝度(cd/m ²)
201(比較例)	TPD	522	2550
202(比較例)	A	521	2550
203(比較例)	C	522	2600
204(本発明)	HT- 1	521	2650
205(本発明)	HT-10	521	2600

【 0 0 3 7 】

また、これらの素子をアルゴンガスで置換したオートクレーブ中に封入し、85℃の加熱条件下、10日間保存した後に、同様の輝度測定・および発光面状観察を行った結果を表 4 に示す。

【 0 0 3 8 】

【表 4】

表 4

素子 No.	発光 $\lambda_{\max}$ (nm)	印可電圧18Vで の輝度(cd/m ²)	発光面状 (目視評価)
201(比較例)	521	200	×
202(比較例)	522	210	×
203(比較例)	522	190	×
204(本発明)	521	2350	○
205(本発明)	521	2400	○

10

【0039】

表3の結果ではどの素子も素子201と同等の輝度を得られている。しかしながら、表4の結果を見ると、本発明の化合物を用いた素子 204～205は、比較素子201～203に比べて、高温条件下の保存における耐久性の面において、比較例を越える性能が得られることがわかる。この結果は比較化合物に比べ、本発明の化合物が有効であるという効果を示している。

20

【0040】

【発明の効果】

本発明のインドリジン化合物を用いることによって、輝度が高く、且つ高温条件下の保存における耐久性に優れ、しかも発光面状が良好な発光素子が得られる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-063818 (JP, A)

Chemische Berichte, 1987年, Vol.120, No.2, p239-242

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/06

H01L 51/50

C07D 519/00

CA/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	新的中氮茚化合物，具有中氮嘧啶骨架的有机发光器件材料和使用它们的有机发光器件		
公开(公告)号	JP4424812B2	公开(公告)日	2010-03-03
申请号	JP2000089407	申请日	2000-03-28
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	田口敏樹		
发明人	田口 敏樹		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D519/00 H05B33/12 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C09K11/06.645 H05B33/14.B H05B33/22.D H05B33/22.B C07D519/00.311 H05B33/12.Z H05B33/14.Z H05B33/22.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB14 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/GG06 4C072/MM02		
其他公开文献	JP2001278887A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供用于发光元件的有机材料，具有高亮度和优异的耐久性。溶液：该发光元件用有机材料是使用式(1)或式(2)表示的中氮茚化合物得到的(R₁~R₇各自为H，烷基，芳基等；R_H是烷基，芳基或杂环基。

