

(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2005-15419

(P2005-15419A)

(43) 公開日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 211/61

C09K 11/06

H05B 33/14

F I

C07C 211/61

C09K 11/06 620

C09K 11/06 625

C09K 11/06 635

C09K 11/06 645

テーマコード (参考)

3K007

4H006

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-184263 (P2003-184263)

(22) 出願日

平成15年6月27日 (2003.6.27)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介

(74) 代理人 100110870

弁理士 山口 芳広

(72) 発明者 齊藤 章人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

ヤノン株式会社内

(72) 発明者 沖中 啓二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

ヤノン株式会社内

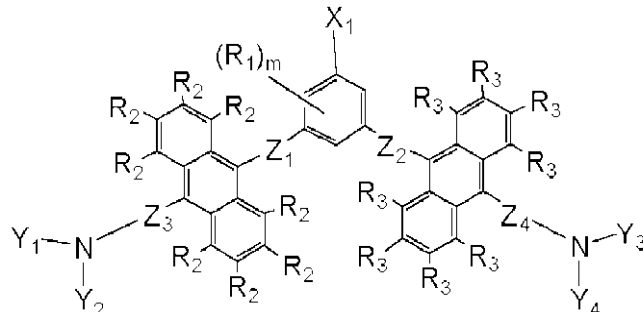
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミノアントリル誘導基置換化合物およびそれを使用した有機発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】極めて純度のよい発光色相を呈し、高効率で高輝度、高寿命の光出力を有する有機発光素子を提供する。

【解決手段】式〔1〕で示されることを特徴とするアミノアントリル誘導基置換化合物であり、該化合物を有機発光素子の発光層に使用する。



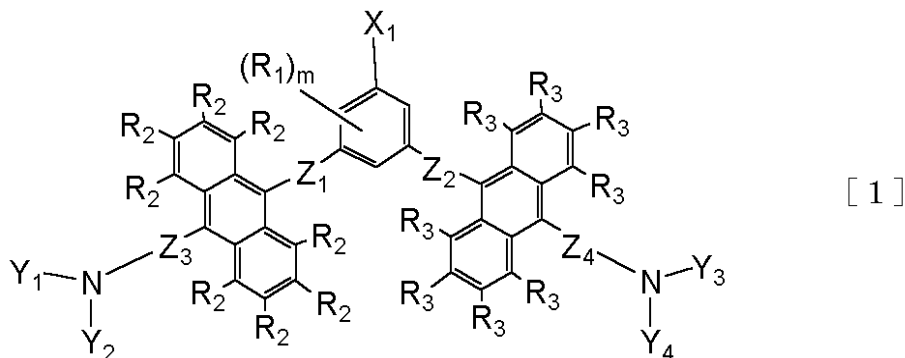
(Y₁ ~ Y₄は、置換または未置換のアルキル基、アリール基等であり、Y₁、Y₂およびY₃、Y₄は互いに結合し環を形成していてもよい。Z₁及びZ₂は、直接結合、置換または未置換のアルキレン基、アリーレン基等であり、Z₃及びZ₄は、直接結合、置換または未置換のアリーレン基、二価の複素環基等である。X₁は、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアルキル基、アリール基等である。R₁ ~ R₃は、水素原子、ハロゲン原子、

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [1] で示されることを特徴とするアミノアントリル誘導基置換化合物。

【化 1】



10

(一般式 [1] において、 $Y_1 \sim Y_4$ は、置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基及び複素環基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。また、 Y_1 、 Y_2 および Y_3 、 Y_4 は、互いに結合し環を形成していてもよい。

Z_1 および Z_2 は、直接結合、置換あるいは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アラルキレン基、アリーレン基及び二価の複素環基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 Z_3 および Z_4 は、直接結合、置換あるいは未置換のアリーレン基及び二価の複素環基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。

20

X_1 は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、スルフィド基、アリール基及び複素環基、置換のボラニル基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。

R_1 は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アルコキシ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 R_2 および R_3 は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。

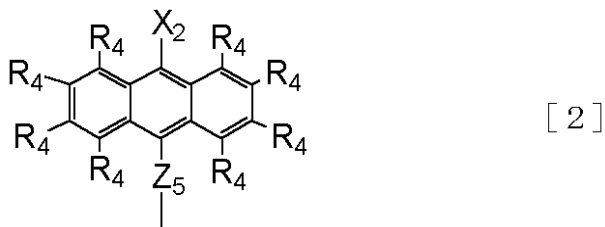
30

m は、0 ~ 3 の整数。))

【請求項 2】

前記 X_1 が、下記一般式 [2] で示されることを特徴とする請求項 1 に記載のアミノアントリル誘導基置換化合物。

【化 2】



40

(一般式 [2] において、 Z_5 は、直接結合、置換あるいは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アラルキレン基、アリーレン基及び二価の複素環基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 X_2 は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、スルフィド基、アミノ

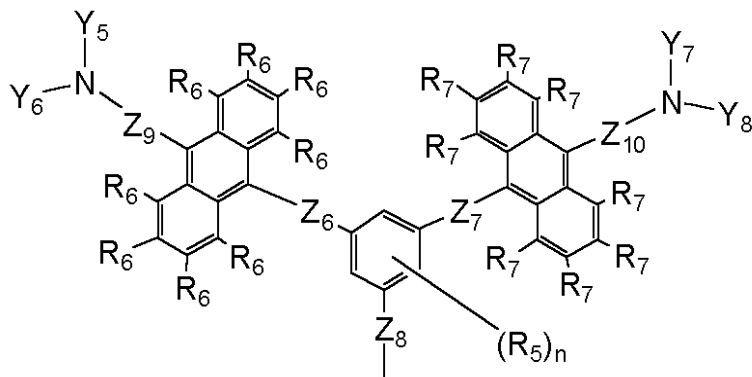
50

基、アリール基及び複素環基、置換のボラニル基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 R_4 は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。)

【請求項 3】

前記 X_1 が、下記一般式 [3] で示されることを特徴とする請求項 1 に記載のアミノアントリル誘導基置換化合物。

【化 3】



[3]

(一般式 [3] において、 $Y_5 \sim Y_8$ は、置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基及び複素環基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。また、 Y_5 、 Y_6 および Y_7 、 Y_8 は、互いに結合し環を形成していてもよい。 $Z_6 \sim Z_8$ は、直接結合、置換あるいは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アラルキレン基、アリーレン基及び二価の複素環基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 Z_9 および Z_{10} は、直接結合、置換あるいは未置換のアリーレン基及び二価の複素環基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 R_5 は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アルコキシ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 R_6 および R_7 は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 n は、0 ~ 3 の整数。)

【請求項 4】

$Y_1 \sim Y_4$ 、 $Z_1 \sim Z_4$ 、 X_1 、 $R_1 \sim R_3$ のうち、少なくとも一つが重水素原子を含む基があるいは重水素原子であることを特徴とする請求項 1 に記載のアミノアントリル誘導基置換化合物。

【請求項 5】

$Y_1 \sim Y_4$ 、 $Z_1 \sim Z_5$ 、 X_2 、 $R_1 \sim R_4$ のうち、少なくとも一つが重水素原子を含む基があるいは重水素原子であることを特徴とする請求項 2 に記載のアミノアントリル誘導基置換化合物。

【請求項 6】

$Y_1 \sim Y_8$ 、 $Z_1 \sim Z_4$ 、 $Z_6 \sim Z_{10}$ 、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ のうち、少なくとも一つが重水素原子を含む基があるいは重水素原子であることを特徴とする請求項 3 に記載のアミノアントリル誘導基置換化合物。

【請求項 7】

少なくとも一方が透明か半透明な陽極および陰極からなる一対の電極間に挟持された一層または複数層の有機化合物より構成される有機発光素子において、前記有機化合物のうち少なくとも一層が、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のアミノアントリル誘導基置換化合物を少なくとも 1 種類含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 8】

10

20

30

40

50

少なくとも一方が透明か半透明な陽極および陰極からなる一対の電極間に挟持された一層または複数層の有機化合物より構成される有機発光素子において、発光層が請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のアミノアントリル誘導基置換化合物を少なくとも 1 種類含有することを特徴とする有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機発光素子に関し、詳しくは有機化合物からなる薄膜に電界を印加することにより光を放出する素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機発光素子は、陽極と陰極間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟持させて、各電極から電子およびホール（正孔）を注入することにより、蛍光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態にもどる際に放射される光を利用する素子である。

【0003】

1987年コダック社の研究（非特許文献1）では、陽極にITO、陰極にマグネシウム銀の合金をそれぞれ用い、電子輸送材料および発光材料としてアルミニウムキノリノール錯体を用いホール輸送材料にトリフェニルアミン誘導体を用いた機能分離型2層構成の素子で、10V程度の印加電圧において1000cd/m²程度の発光が報告されている。関連の特許としては、特許文献1～3等が挙げられる。

【0004】

また、蛍光性有機化合物の種類を変えることにより、紫外から赤外までの発光が可能であり、最近では様々な化合物の研究が活発に行われている。例えば、特許文献4～11等に記載されている。

【0005】

さらに、上記のような低分子材料を用いた有機発光素子の他にも、共役系高分子を用いた有機発光素子が、ケンブリッジ大学のグループ（非特許文献2）により報告されている。この報告ではポリフェニレンビニレン（PPV）を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。共役系高分子を用いた有機発光素子の関連特許としては、特許文献12～16等が挙げられる。

【0006】

また最近では、Ir(ppy)₃（非特許文献3）等のイリジウム錯体を発光材料として用いた燐光有機発光素子が注目され、高い発光効率が報告されている。

【0007】

有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることから、広汎な用途への可能性を示唆している。しかしながら、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気や湿気などによる劣化等の耐久性の面で未だ多くの問題がある。フルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合、現状では更なる長寿命の、高変換効率、高色純度の青、緑、赤色発光が必要である。

【0008】

アントラセン環を含む材料および有機発光素子の例としては、特許文献17にフェニルアントラセン誘導体が開示されている。特に青色発光材料や電子注入輸送材料として用いた場合に、結晶性が低いために良好な有機膜を形成できるとしているが、発光効率および耐久寿命は実用上十分ではなかった。

【0009】

また他の例として、特許文献18、特許文献19には、それぞれ、アミノアントラセン誘導体とジアミノアントラセン誘導体が開示されている。発光材料として用いて緑色発光が得られるとしているが、素子の発光効率は低く、また、耐久寿命に関しても実用上十分ではなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

また他の例として、特許文献 2 0 には、特定のピアントリル化合物を発光材料として用いた素子が開示されており高輝度発光が得られるとしているが、発光効率や耐久寿命に関する記載がない。

【 0 0 1 1 】

また他の例として、特許文献 2 1 にはオレフィン部位を含む特定のアントラセン化合物を発光材料として用いた素子が開示されており、黄色から赤色の発光が得られるとしているが、発光効率は実用上十分ではなかった。

【 0 0 1 2 】

また他の例として、特許文献 2 2 には、発光媒体層に特定構造のアントラセン誘導体と電子輸送性化合物とさらにその他の蛍光性化合物を含む素子が開示されている。信頼性を改善した赤色発光素子が得られるとしているが、発光効率は実用上十分ではなく、また、素子構成上青色発光を得ることが困難であった。 10

【 0 0 1 3 】

【 特許文献 1 】

米国特許第 4 , 5 3 9 , 5 0 7 号明細書

【 特許文献 2 】

米国特許第 4 , 7 2 0 , 4 3 2 号明細書

【 特許文献 3 】

米国特許第 4 , 8 8 5 , 2 1 1 号明細書 20

【 特許文献 4 】

米国特許第 5 , 1 5 1 , 6 2 9 号明細書

【 特許文献 5 】

米国特許第 5 , 4 0 9 , 7 8 3 号明細書

【 特許文献 6 】

米国特許第 5 , 3 8 2 , 4 7 7 号明細書

【 特許文献 7 】

特開平 2 - 2 4 7 2 7 8 号公報

【 特許文献 8 】

特開平 3 - 2 5 5 1 9 0 号公報 30

【 特許文献 9 】

特開平 5 - 2 0 2 3 5 6 号公報

【 特許文献 1 0 】

特開平 9 - 2 0 2 8 7 8 号公報

【 特許文献 1 1 】

特開平 9 - 2 2 7 5 7 6 号公報

【 特許文献 1 2 】

米国特許第 5 , 2 4 7 , 1 9 0 号明細書

【 特許文献 1 3 】

米国特許第 5 , 5 1 4 , 8 7 8 号明細書 40

【 特許文献 1 4 】

米国特許第 5 , 6 7 2 , 6 7 8 号明細書

【 特許文献 1 5 】

特開平 4 - 1 4 5 1 9 2 号公報

【 特許文献 1 6 】

特開平 5 - 2 4 7 4 6 0 号公報

【 特許文献 1 7 】

特開平 8 - 1 2 6 0 0 号公報

【 特許文献 1 8 】

特開平 9 - 1 5 7 6 4 3 号公報 50

【特許文献 19】

特開平 10 - 72579 公報

【特許文献 20】

特許第 3008897 号

【特許文献 21】

特開平 11 - 8068 号公報

【特許文献 22】

特開 2001 - 284050 号公報

【非特許文献 1】

Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)

10

【非特許文献 2】

Nature, 347, 539 (1990)

【非特許文献 3】

Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、極めて純度のよい発光色相を呈し、高効率で高輝度、高寿命の光出力を有する有機発光素子を提供することにある。さらには製造が容易でかつ比較的安価に作成可能な有機発光素子を提供する事にある。

20

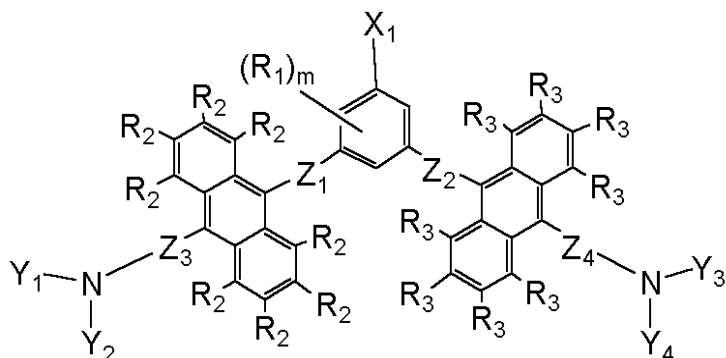
【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明のアミノアントリル誘導基置換化合物は、下記一般式 [1] で示されることを特徴とする。

【0016】

【化 4】



30

【0017】

(一般式 [1] において、 $Y_1 \sim Y_4$ は、置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基及び複素環基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。また、 Y_1 、 Y_2 および Y_3 、 Y_4 は、互いに結合し環を形成していてもよい。

40

【0018】

Z_1 および Z_2 は、直接結合、置換あるいは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アラルキレン基、アリーレン基及び二価の複素環基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 Z_3 および Z_4 は、直接結合、置換あるいは未置換のアリーレン基及び二価の複素環基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。

【0019】

50

X_1 は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アラ
ルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、スルフィド基、アリール基及び
複素環基、置換のボラニル基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基で
あり、同じであっても異なってもよい。

【0020】

R_1 は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アル
コキシ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 R_2 お
よび R_3 は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル基、
アリール基、アルコキシ基、アミノ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても
異なってもよい。

10

【0021】

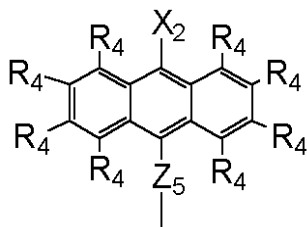
m は、0 ~ 3 の整数。）

【0022】

更に、本発明のアミノアントリル誘導基置換化合物は、一般式 [1] の X_1 が、下記一般
式 [2] で示されることを特徴とする。

【0023】

【化5】



[2]

20

【0024】

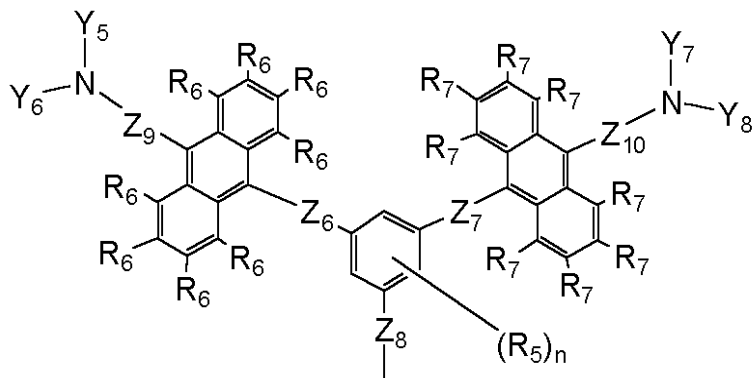
(一般式 [2] において、 Z_5 は、直接結合、置換あるいは未置換のアルキレン基、アル
ケニレン基、アルキニレン基、アラルキレン基、アリーレン基及び二価の複素環基、連結
基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもい
てもよい。 X_2 は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル
基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、スルフィド基、アミノ
基、アリール基及び複素環基、置換のボラニル基、連結基を有する二価の置換基からなる
群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 R_4 は、水素原子、重水
素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、
アミノ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。)

30

更に、本発明のアミノアントリル誘導基置換化合物は、一般式 [1] の X_1 が、下記一般
式 [3] で示されることを特徴とする。

【0025】

【化6】



[3]

40

【0026】

50

(一般式[3]において、 $Y_5 \sim Y_8$ は、置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基及び複素環基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。また、 Y_5 、 Y_6 および Y_7 、 Y_8 は、互いに結合し環を形成していてもよい。 $Z_6 \sim Z_8$ は、直接結合、置換あるいは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アラルキレン基、アリーレン基及び二価の複素環基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 Z_9 および Z_{10} は、直接結合、置換あるいは未置換のアリーレン基及び二価の複素環基、連結基を有する二価の置換基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 R_5 は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アルコキシ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 R_6 および R_7 は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 n は、0～3の整数。)

10

【0027】

更に、本発明の一般式[1]で示される化合物は、 $Y_1 \sim Y_4$ 、 $Z_1 \sim Z_4$ 、 X_1 、 $R_1 \sim R_3$ のうち、少なくとも一つが重水素原子を含む基かあるいは重水素原子であることを特徴とする。

【0028】

更に、本発明の一般式[1]で示される化合物は、 X_1 が一般式[2]で示され、 $Y_1 \sim Y_4$ 、 $Z_1 \sim Z_5$ 、 X_2 、 $R_1 \sim R_4$ のうち、少なくとも一つが重水素原子を含む基かあるいは重水素原子であることを特徴とする。

20

【0029】

更に、本発明の一般式[1]で示される化合物は、 X_1 が一般式[3]で示され、 $Y_1 \sim Y_8$ 、 $Z_1 \sim Z_4$ 、 $Z_6 \sim Z_{10}$ 、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ のうち、少なくとも一つが重水素原子を含む基かあるいは重水素原子であることを特徴とする。

【0030】

また本発明の有機発光素子は、少なくとも一方が透明か半透明な陽極および陰極からなる一対の電極間に挟持された一層または複数層の有機化合物より構成される有機発光素子において、前記有機化合物のうち少なくとも一層が、一般式[1]および一般式[1]の X_1 が一般式[2]あるいは[3]で示される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする。

30

【0031】

また本発明の有機発光素子は、少なくとも一方が透明か半透明な陽極および陰極からなる一対の電極間に挟持された一層または複数層の有機化合物より構成される有機発光素子において、前記有機化合物のうち発光層が、一般式[1]および一般式[1]の X_1 が一般式[2]あるいは[3]で示される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする。

【0032】

一般式[1]および一般式[1]の X_1 が一般式[2]あるいは[3]で示される化合物は主に有機発光素子用材料として使用できる。その中で発光用として使用する場合、発光層において単独で用いること、及びドーパント(ゲスト)材料、ホスト材料の目的で使用でき、高色純度、高発光効率、高寿命素子を得ることができる。

40

【0033】

一般式[1]および一般式[1]の X_1 が一般式[2]あるいは[3]で示される化合物は、ベンゼン環コアに高効率発光ユニットとして少なくとも二つのアントリル基を配し、さらに二つのアントリル基上がアミノ基あるいは連結基を有するアミノ基で置換されていることを特徴とする。置換アミノ基を導入することにおいては、アミノ基上の置換基の変換により材料のHOMO/LUMOレベルを調節し、青、緑、さらにより長波長側の発光色を容易に得ることが可能となる(B3LYP/3-21GによるHOMO/LUMOレベル計算例、例示化合物27:-5.030/-1.877;例示化合物33:-4.8

50

0.5 / - 1.696)。ドーパント材料として使用する場合、アミノ基上の置換基変換に関し、計算によるHOMO/LUMOレベルの予測を行い、ホスト材料のHOMO/LUMOレベルにあわせ、材料の設計、合成が容易に行える。ホスト材料として使用する場合も同様であり、またホール輸送層、電子輸送層とのエネルギーレベルの差も考慮した分子設計も容易である。アミノ基の置換に伴い、ホール輸送能の向上が期待できる。さらにアントリル基上のアミノ基により、高T_g化でき(例えば例示化合物28はT_g = 215)、スターバスト型のデンドリックな分子形状となることにより膜性及び熱安定性の良い材料を得ることができる。また、ベンゼン環コア、アントリル基、及びアミノ基上置換基に立体障害基や電気陰性度が大きく、近接分子との静電反撥を生じやすいフッ素原子を導入することにより、分子間の凝集を抑制し、特に素子寿命の向上に期待した。以上の考察に加え、本発明の材料は同位体効果により、分子振動を抑え、熱失活を抑制することを考慮し、重水素置換した分子ユニットの導入も考慮した。本発明は、以上のような考察のもとに分子設計し、発明がなされたものである。

10

【0034】

なお、ドーパント材料として使用する場合、ホスト材料に対するドーパント濃度は0.01%~80%、好ましくは1~40%である。ドーパント材料はホスト材料からなる層全体に均一あるいは濃度勾配を有して含まれるか、あるいはある領域に部分的に含まれてドーパント材料を含まないホスト材料層の領域があってもよい。

【0035】

【発明の実施の形態】

20

以下、本発明に関して詳細に説明する。

【0036】

上記一般式[1] - [3]における連結基、置換基の具体例を以下に示す。

【0037】

上記一般式[1] - [3]において、連結基としては、以下に示す置換あるいは未置換のアリーレン基あるいは二価の複素環基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0038】

上記一般式[1] - [3]において、連結基を有する二価の置換基としては、置換あるいは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アラルキレン基及びアミノ基、置換のシリル基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

30

【0039】

置換あるいは未置換のアルキル基としては、メチル基、メチル-d₁基、メチル-d₃基、エチル基、エチル-d₅基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基、iso-プロピル基、iso-プロピル-d₇基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ブチル-d₉基、iso-ペンチル基、ネオペンチル基、tert-オクチル基、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、2-フルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、パーフルオロプロピル基、4-フルオロブチル基、パーフルオロブチル基、5-フルオロペンチル基、6-フルオロヘキシル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、2-クロロエチル基、2,2,2-トリクロロエチル基、4-クロロブチル基、5-クロロペンチル基、6-クロロヘキシル基、ブromoメチル基、2-ブromoエチル基、ヨードメチル基、2-ヨードエチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、4-フルオロシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

40

【0040】

50

置換あるいは未置換のアラルキル基としては、ベンジル基、2 - フェニルエチル基、2 - フェニルイソプロピル基、1 - ナフチルメチル基、2 - ナフチルメチル基、2 - (1 - ナフチル)エチル基、2 - (2 - ナフチル)エチル基、9 - アントリルメチル基、2 - (9 - アントリル)エチル基、2 - フルオロベンジル基、3 - フルオロベンジル基、4 - フルオロベンジル基、2 - クロロベンジル基、3 - クロロベンジル基、4 - クロロベンジル基、2 - ブロモベンジル基、3 - ブロモベンジル基、4 - ブロモベンジル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0041】

置換あるいは無置換のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基(2 - プロペニル基)、1 - プロペニル基、i s o - プロペニル基、1 - ブテニル基、2 - ブテニル基、3 - ブテニル基、スチリル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0042】

置換あるいは無置換のアルキニル基としては、アセチレニル基、フェニルアセチレニル基、1 - プロピニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0043】

置換あるいは未置換のアリール基としては、フェニル基、フェニル - d 5 基、4 - メチルフェニル基、4 - メトキシフェニル基、4 - エチルフェニル基、4 - フルオロフェニル基、4 - トリフルオロフェニル基、3, 5 - ジメチルフェニル基、2, 6 - ジエチルフェニル基、メシチル基、4 - t e r t - ブチルフェニル基、ジトリルアミノフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - ナフチル - d 7 基、2 - ナフチル - d 7 基、1 - アントリル基、2 - アントリル基、9 - アントリル基、9 - アントリル - d 9 基、2 - フェナントリル基、3 - フェナントリル基、4 - フェナントリル基、9 - フェナントリル基、9 - フェナントリル - d 9 基、1 - ピレニル基、1 - ピレニル - d 9 基、2 - ピレニル基、4 - ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0044】

置換あるいは未置換の複素環基としては、ピロリル基、ピリジル基、ピリジル - d 5 基、ビピリジル基、メチルピリジル基、ターピロリル基、チエニル基、チエニル - d 4 基、ターチエニル基、プロピルチエニル基、フリル基、フリル - d 4 基、インドリル基、1, 10 - フェナントロリン基、フェナジニル基、キノリル基、カルバゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0045】

置換あるいは未置換のアルキレン基としては、メチレン基、メチレン - d 2 基、ジフルオロメチレン基、エチレン基、エチレン - d 4 基、パーフルオロエチレン基、プロピレン基、i s o - プロピレン基、ブチレン基、2, 2 - ジメチルプロピレン基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0046】

置換あるいは未置換のアラルキレン基としては、ベンジレン基、2 - フェニルエチレン基、2 - フェニルイソプロピレン基、1 - ナフチルメチレン基、2 - ナフチルメチレン基、9 - アントリルメチレン基、2 - フルオロベンジレン基、3 - フルオロベンジレン基、4 - フルオロベンジレン基、4 - クロロベンジレン基、4 - ブロモベンジレン基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0047】

置換あるいは無置換のアルケニル基としては、ビニレン基、i s o - プロペニレン基、スチリレン基、1, 2 - ジフェニルビニレン基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0048】

置換あるいは無置換のアルキニル基としては、アセチレニレン基、フェニルアセチレニル

ン基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0049】

置換あるいは未置換のアリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、テトラフルオロフェニレン基、ジメチルフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、ピレニレン基、テトラセニレン基、ペンタセニレン基、ペリレニレン基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0050】

置換あるいは未置換の二価の複素環基としては、フリレン基、ピロリレン基、ピリジレン基、ターピリジレン基、チエニレン基、ターチエニレン基、オキサゾリレン基、チアゾリレン基、カルバゾリレン等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。 10

【0051】

置換または未置換のアミノ基 ($\text{NR}^{\prime}\text{R}^{\prime\prime}$) としては、 R^{\prime} および $\text{R}^{\prime\prime}$ が、水素原子、重水素原子、上記に示した置換または未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、置換あるいは未置換のアリーレン基あるいは二価の複素環基からなる連結基を有するアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アラルキレン基及びアミノ基、置換のシリル基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基で表され、例えばアミノ基、N - メチルアミノ基、N - エチルアミノ基、N, N - ジメチルアミノ基、N, N - ジエチルアミノ基、N - メチル - N - エチルアミノ基、N - ベンジルアミノ基、N - メチル - N - ベンジルアミノ基、N, N - ジベンジルアミノ基、アニリノ基、N, N - ジフェニルアミノ基、N - フェニル - N - トリルアミノ基、N, N - ジトリルアミノ基、N - メチル - N - フェニルアミノ基、N, N - ジアニソリルアミノ基、N - メシチル - N - フェニルアミノ基、N, N - ジメシチルアミノ基、N - フェニル - N - (4 - tert - ブチルフェニル) アミノ基、N - フェニル - N - (4 - トリフルオロメチルフェニル) アミノ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。 20

【0052】

置換あるいは未置換のアルコキシ基としては、上記記載の置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基を有するアルキルオキシ基、アラルキルオキシ基、上記記載の置換あるいは未置換のアリール基、複素環基を有するアリールオキシ基が挙げられ、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、2 - エチル - オクチルオキシ基、フェノキシ基、4 - tert - ブチルフェノキシ基、ベンジルオキシ基、チエニルオキシ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。 30

【0053】

置換あるいは未置換のスルフィド基としては、上記記載の置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基を有するアルキルスルフィド基、アラルキルスルフィド基、上記記載の置換あるいは未置換のアリール基、複素環基を有するアリールスルフィド基が挙げられ、例えばメチルスルフィド基、エチルスルフィド基、フェニルスルフィド基、4 - メチルフェニルスルフィド基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

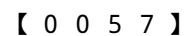
【0054】

上記置換基および連結基がさらに有しても良い置換基としては、重水素原子、メチル基、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、n - デシル基、iso - プロピル基、iso - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、iso - ペンチル基、ネオペンチル基、tert - オクチル基、ベンジル基、2 - フェニルエチル基等のアルキル基、アラルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、2 - エチル - オクチルオキシ基、フェノキシ基、4 - tert - ブチルフェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、4 - メチルフェニル基、4 - エチルフェニル基、3 - クロロフェニル基、3, 5 - ジメチルフェニル基、トリフェニルアミノ基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジル基、ビピリジル基、メチルピリジル基、チエニル基、ターチエニル基、プロピルチエニル基、フリル基、キノリル基、カルバゾリル基、N - エチルカルバゾリル基等の複素環基、ハロゲン基、水酸基、 40 50

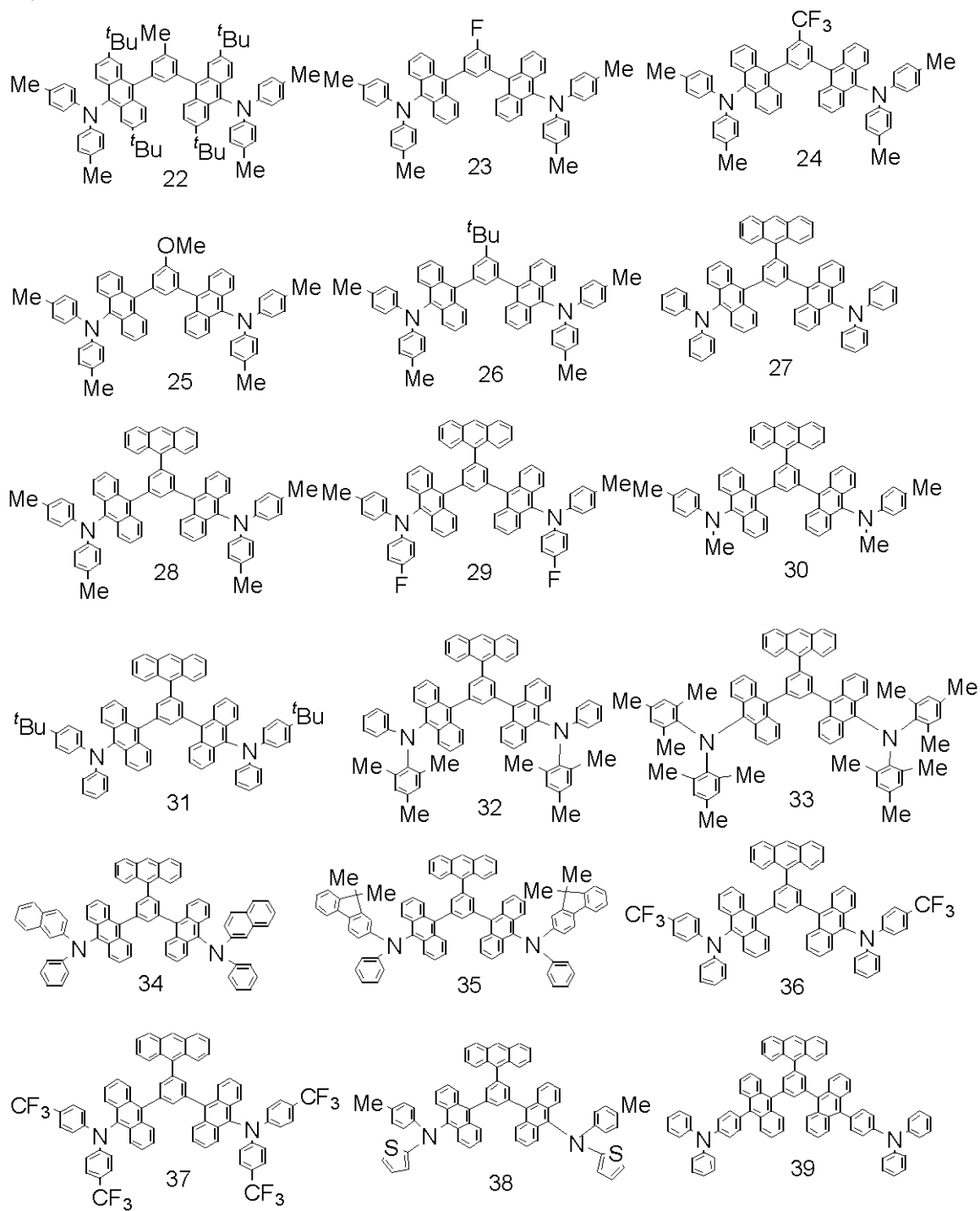
【 0 0 5 5 】

【 0 0 5 6 】

【化 7】



【化 8】



10

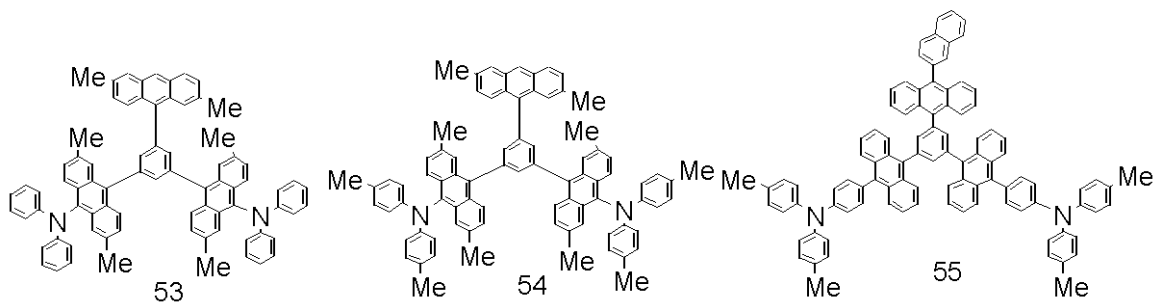
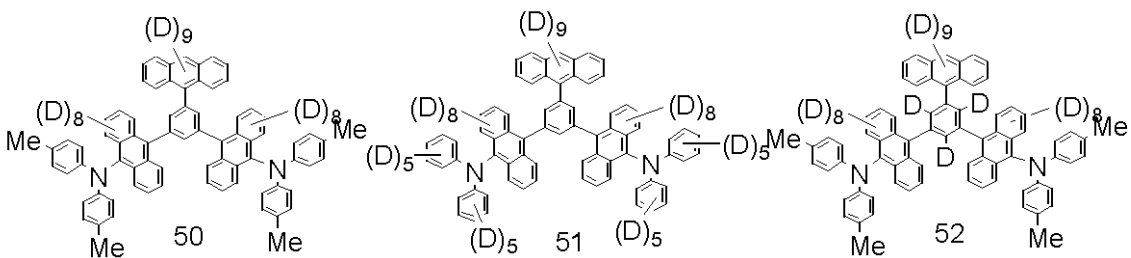
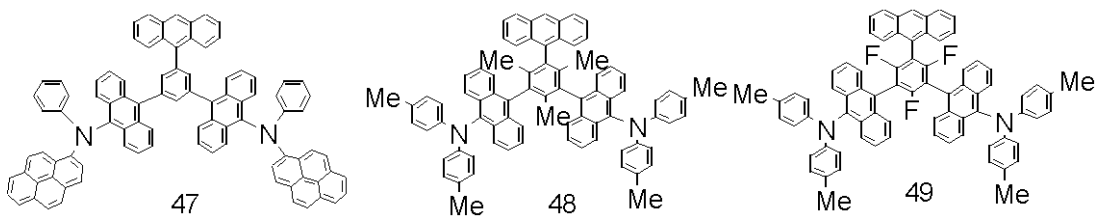
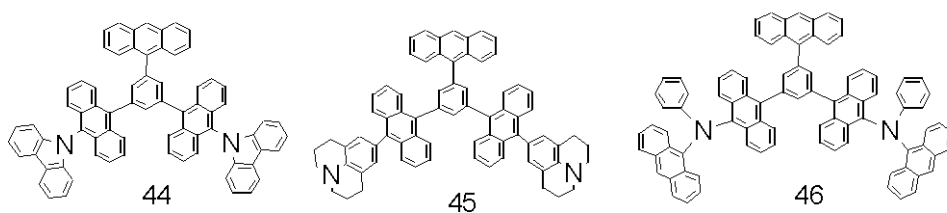
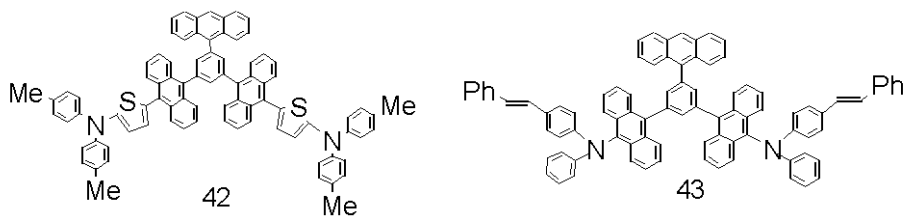
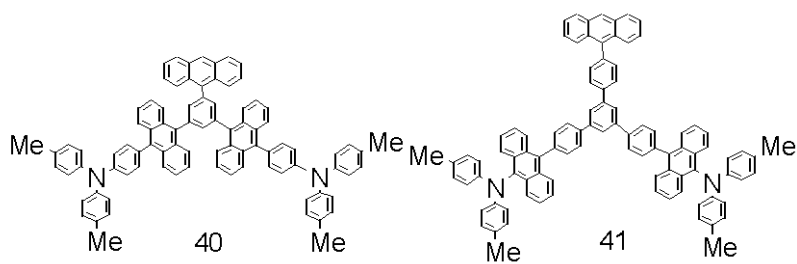
20

30

40

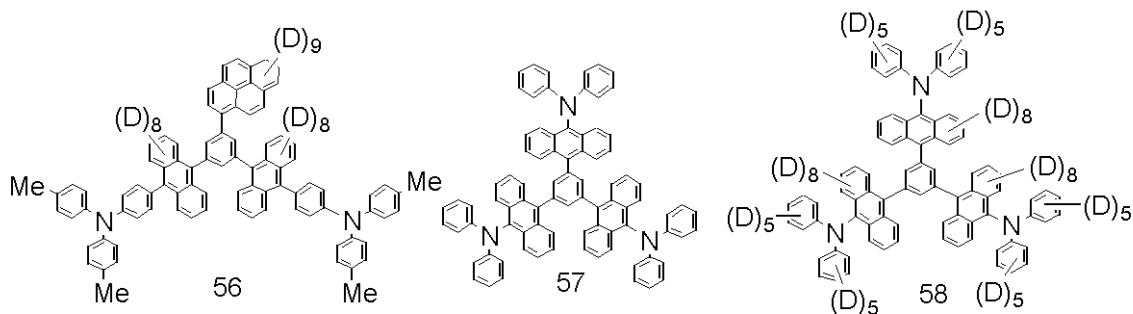
【 0 0 5 8 】

【化 9】

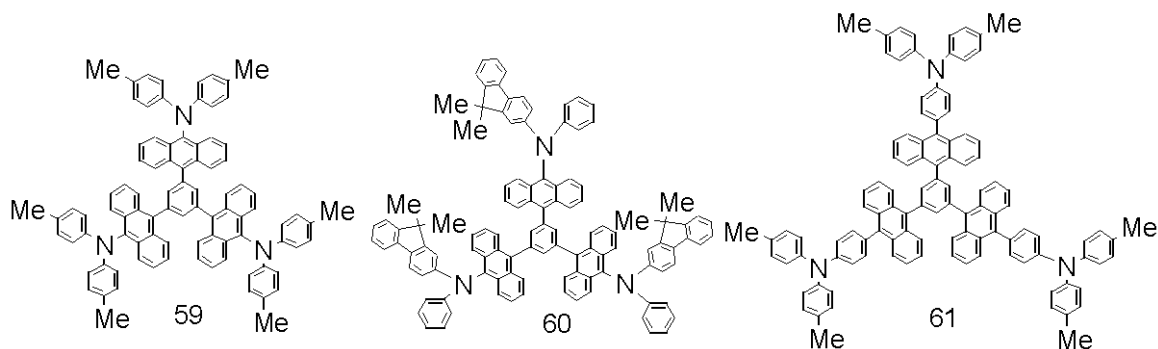


【 0 0 5 9 】

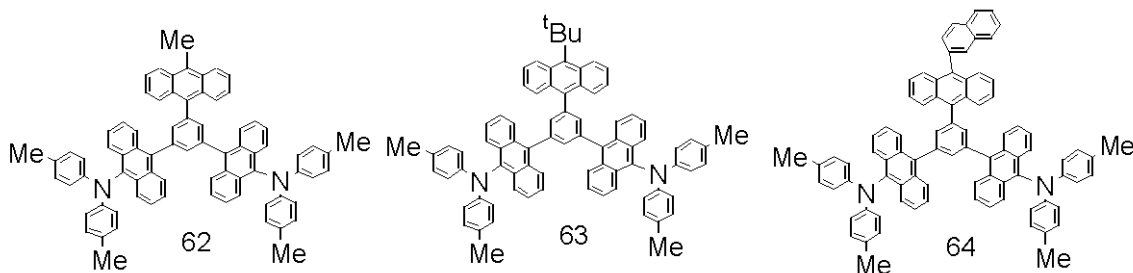
【 化 1 0 】



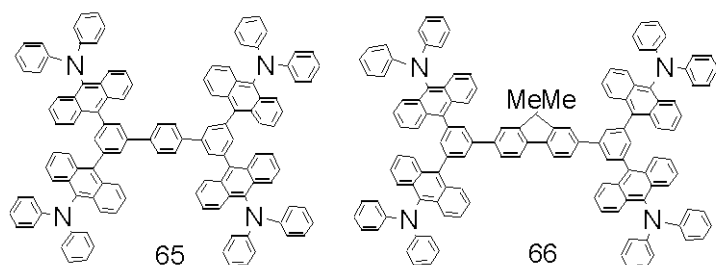
10



20



30



【 0 0 6 0 】

次に、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

【 0 0 6 1 】

本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が一般式 [1] および一般式 [1] の X_1 が一般式 [2] あるいは [3] で示される化合物の少なくとも一種を含有する。

40

【 0 0 6 2 】

図 1 ~ 図 5 に本発明の有機発光素子の好ましい例を示す。

【 0 0 6 3 】

図 1 は、本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。図 1 は、基板 1 上に、陽極 2、発光層 3 及び陰極 4 を順次設けた構成のものである。ここで使用する発光素子は、それ自体でホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能を単一で有している場合や、それぞれの特性を有する化合物を混ぜて使う場合に有用である。

【 0 0 6 4 】

50

図 2 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 2 は、基板 1 上に、陽極 2、ホール輸送層 5、電子輸送層 6 及び陰極 4 を順次設けた構成のものである。この場合は、発光物質はホール輸送性かあるいは電子輸送性のいずれか、あるいは両方の機能を有している材料をそれぞれの層に用い、発光性の無い単なるホール輸送物質あるいは電子輸送物質と組み合わせて用いる場合に有用である。また、この場合、発光層 3 は、ホール輸送層 5 あるいは電子輸送層 6 のいずれかから成る。

【0065】

図 3 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 3 は、基板 1 上に、陽極 2、ホール輸送層 5、発光層 3、電子輸送層 6 及び陰極 4 を順次設けた構成のものである。これは、キャリア輸送と発光の機能を分離したものであり、ホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した化合物と適時組み合わせて用いられ、極めて材料選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の化合物が使用できるため、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層 3 に各キャリアあるいは励起子を有効に閉じこめて、発光効率の向上を図ることも可能になる。

10

【0066】

図 4 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 4 は、図 3 に対して、ホール注入層 7 を陽極 2 側に挿入した構成であり、陽極 2 とホール輸送層 5 の密着性改善あるいはホールの注入性改善に効果があり、低電圧化に効果的である。

【0067】

図 5 は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 5 は、図 3 に対してホールあるいは励起子（エキシトン）が陰極 4 側に抜けることを阻害する層（ホール／エキシトンブロッキング層 8）を、発光層 3、電子輸送層 6 間に挿入した構成である。イオン化ポテンシャルの非常に高い化合物をホール／エキシトンブロッキング層 8 として用いる事により、発光効率の向上に効果的な構成である。

20

【0068】

ただし、図 1～図 5 はあくまでごく基本的な素子構成であり、本発明の化合物を用いた有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干涉層を設ける、ホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる 2 層から構成されるなど多様な層構成をとることができる。

【0069】

本発明に用いられる一般式 [1] および一般式 [1] の X_1 が一般式 [2] あるいは [3] で示される化合物は、図 1～図 5 のいずれの形態でも使用することができる。

30

【0070】

特に、本発明の化合物を用いた有機層は、発光層、電子輸送層あるいはホール輸送層として有用であり、また真空蒸着法や溶液塗布法などによって形成した層は結晶化などが起こりにくく経時安定性に優れている。

【0071】

本発明は、特に発光層の構成成分として、一般式 [1] および一般式 [1] の X_1 が一般式 [2] あるいは [3] で示される化合物を用いるが、必要に応じてこれまで知られている低分子系およびポリマー系のホール輸送性化合物、発光性化合物あるいは電子輸送性化合物などを一緒に使用することもできる。

40

【0072】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

【0073】

正孔（ホール）注入輸送性材料としては、陽極からのホールの注入を容易にし、また注入されたホールを発光層に輸送する優れたモビリティを有することが好ましい。正孔注入輸送性能を有する低分子および高分子系材料としては、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、オキサゾール誘導体、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、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、お

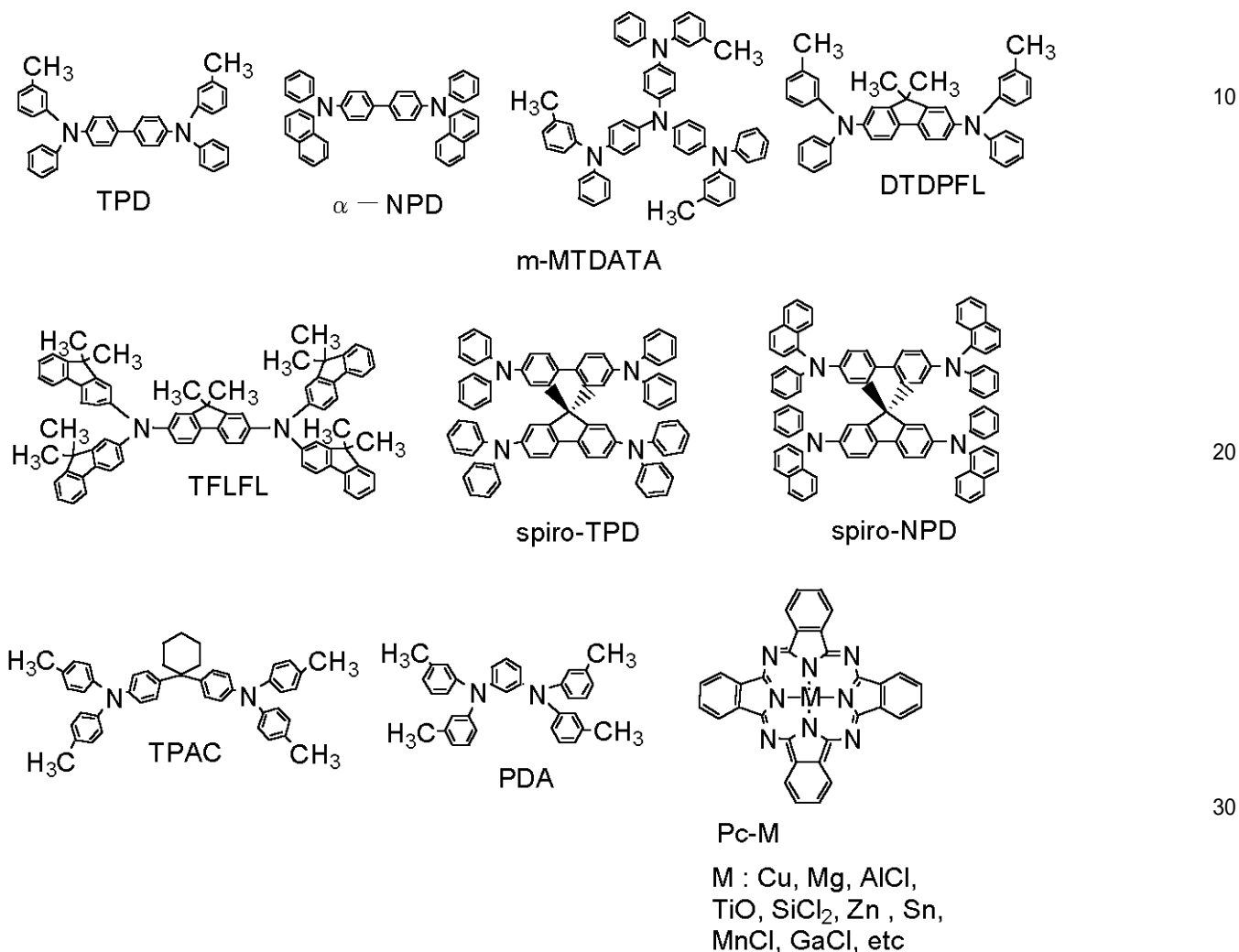
50

よびポリ（ビニルカルバゾール）、ポリ（シリレン）、ポリ（チオフェン）、その他導電性高分子が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。以下に、具体例の一部を示す。

【 0 0 7 4 】

【 化 1 1 】

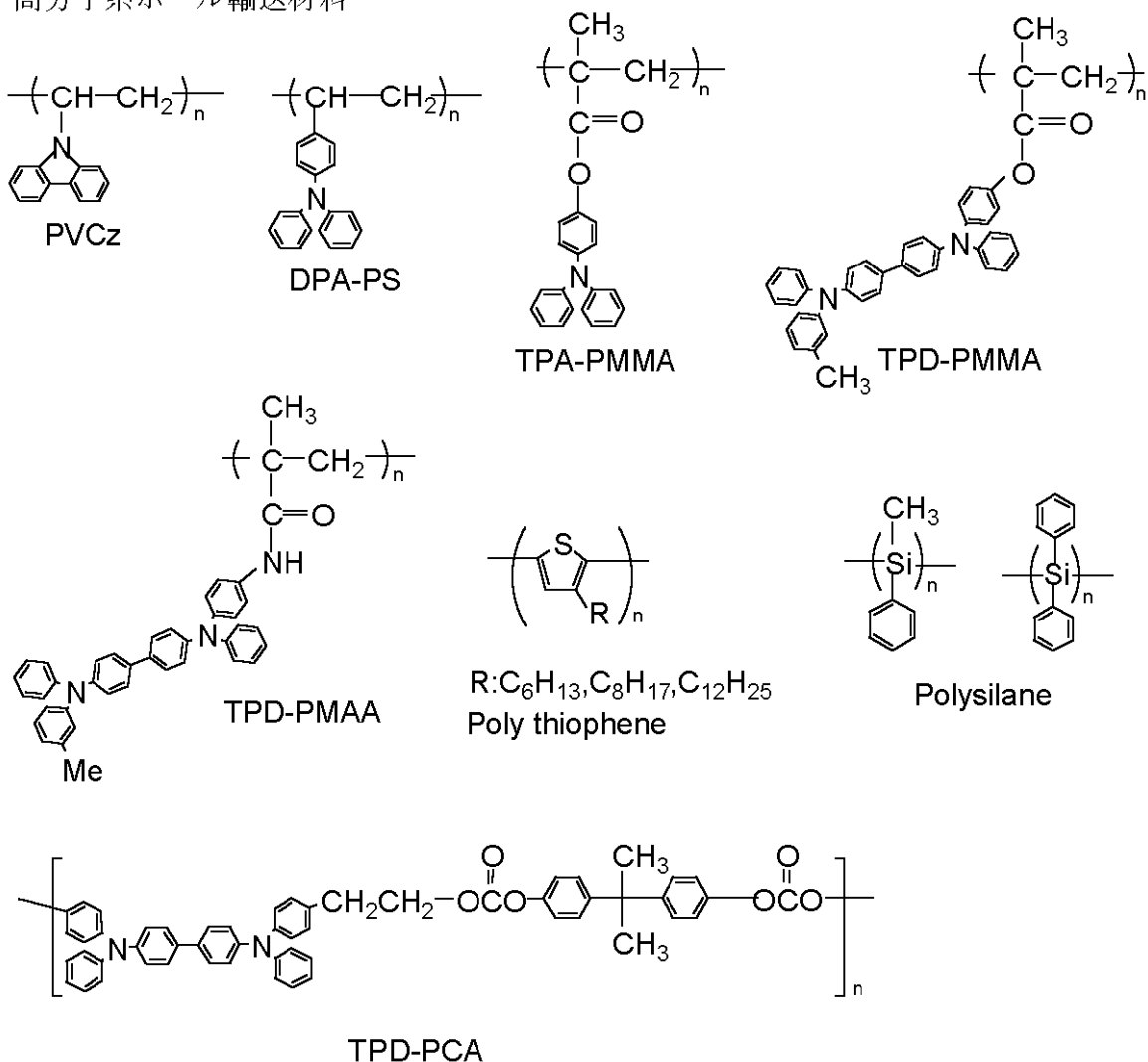
低分子系ホール注入輸送材料



【 0 0 7 5 】

【 化 1 2 】

高分子系ホール輸送材料



10

20

30

40

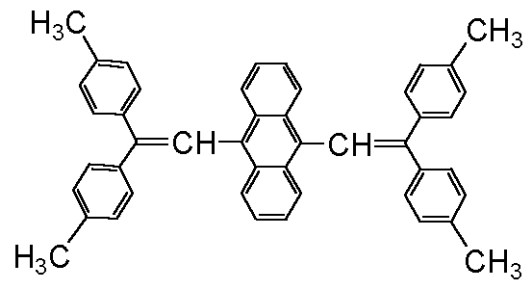
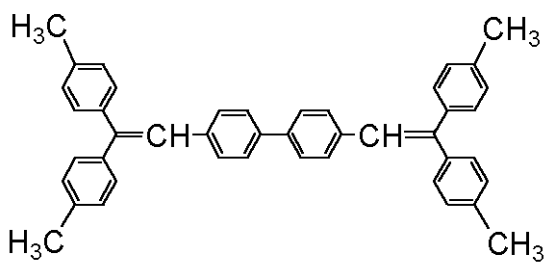
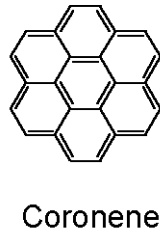
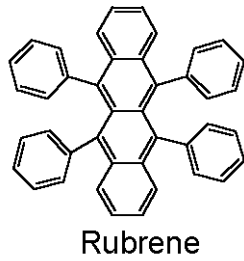
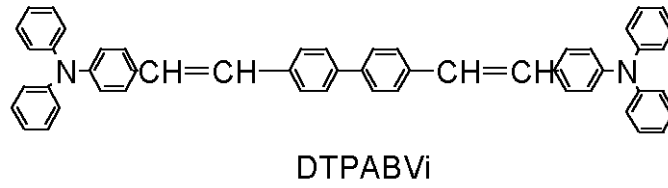
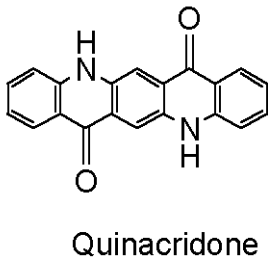
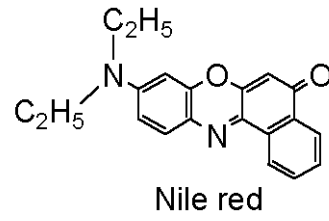
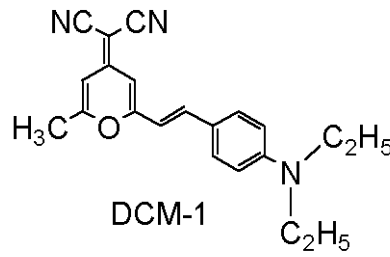
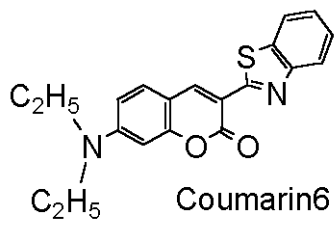
【 0 0 7 6 】

一般式 [1] および [2] で示されるアントリル誘導基置換化合物以外に使用できる、主に発光機能に関わる材料としては、多環縮合芳香族化合物（例えばナフタレン誘導体、フェナントレン誘導体、フルオレン誘導体、ピレン誘導体、テトラセン誘導体、コロネン誘導体、クリセン誘導体、ペリレン誘導体、9,10-ジフェニルアントラセン誘導体、ルブレンなど）、キナクリドン誘導体、アクリドン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、ナイルレッド、ピラジン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、スチルベン誘導体、有機金属錯体（例えば、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、有機ベリリウム錯体）およびポリ（フェニレンビニレン）誘導体、ポリ（フルオレン）誘導体、ポリ（フェニレン）誘導体、ポリ（チエニレンビニレン）誘導体、ポリ（アセチレン）誘導体等の高分子誘導体が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。以下に、具体例の一部を示す。

【 0 0 7 7 】

【 化 1 3 】

低分子系発光材料



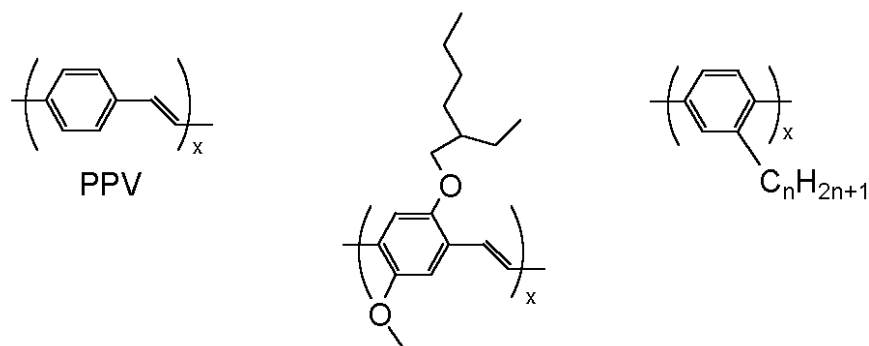
【 0 0 7 8 】
【 化 1 4 】

10

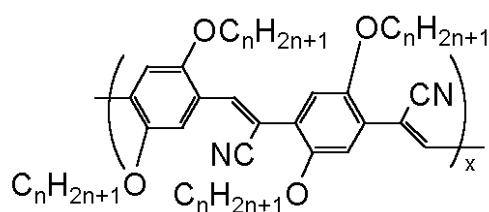
20

30

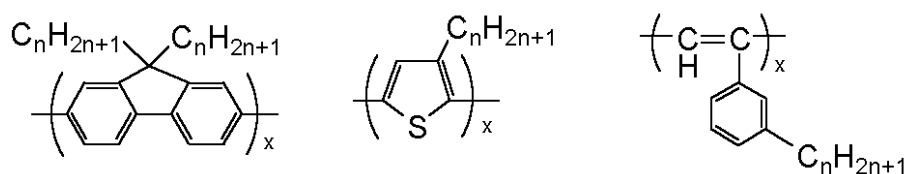
高分子系発光材料



10



20

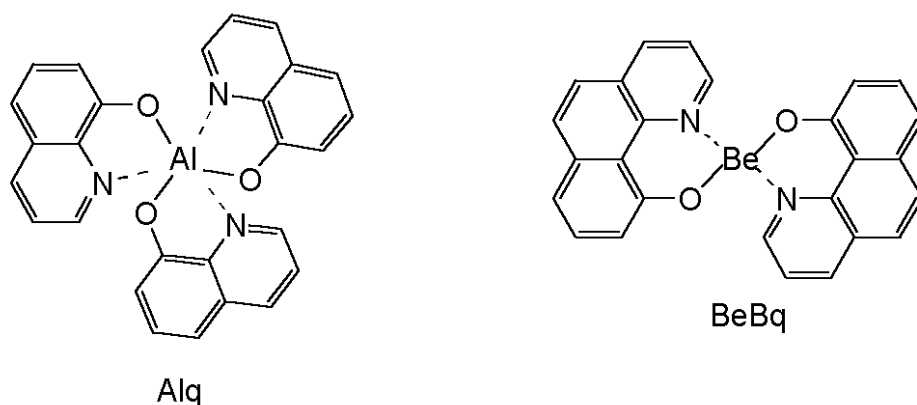


【 0 0 7 9 】

【 化 1 5 】

金属錯体系発光材料

30



40

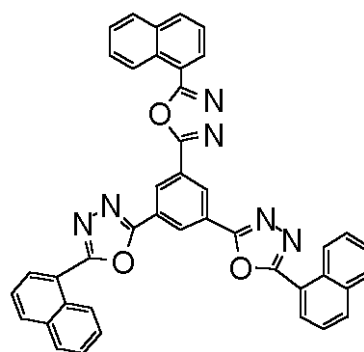
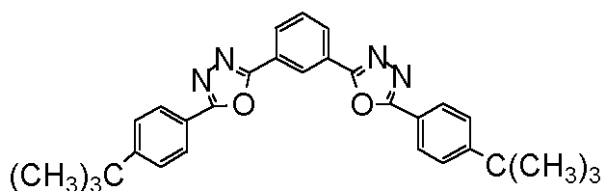
【 0 0 8 0 】

電子注入輸送性材料としては、陰極からの電子の注入を容易にし、注入された電子を発光層に輸送する機能を有するものから任意に選ぶことができ、ホール輸送材料のキャリア移動度とのバランス等を考慮し選択される。電子注入輸送性能を有する材料としては、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フルオレノン誘導体、アントロン誘導体、フェナントロリン誘導体、有機金属錯体等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。以下に、具体例の一部を示す。

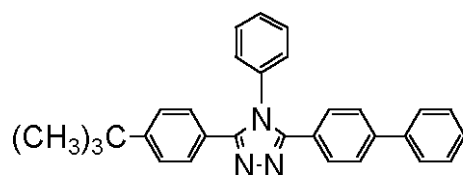
50

【 0 0 8 1 】

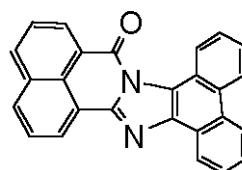
【 化 1 6 】



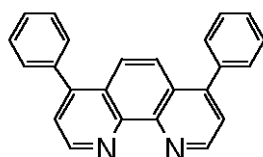
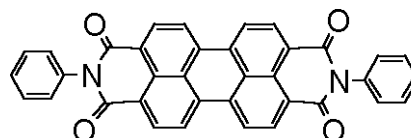
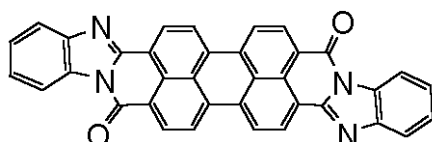
10



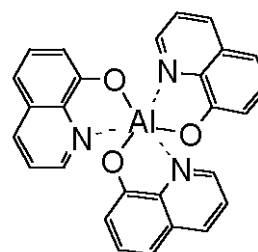
TAZ



20



Bphen



Alq

30

【 0 0 8 2 】

本発明の有機発光素子において、一般式 [1] および [2] で示されるアントリル誘導基置換化合物を含有する層およびその他の有機化合物からなる層は、一般には真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング、プラズマあるいは、適当な溶媒に溶解させて公知の塗布法（例えば、スピンコーティング、ディッピング、キャスト法、LB法、インクジェット法等）により薄膜を形成する。特に塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

40

【 0 0 8 3 】

上記結着樹脂としては、広範囲な結着性樹脂より選択でき、例えば、ポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ブチラル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独または共重合体ポリマーとして 1

50

種または2種以上混合してもよい。さらに必要に応じて、公知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を併用してもよい。

【0084】

陽極材料としては、仕事関数になるべく大きなものがよく、例えば、金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム、タングステン等の金属単体あるいはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は単独で用いるか、あるいは複数併用することもできる。また、陽極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

10

【0085】

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さなものがよく、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、ルテニウム、チタニウム、マンガン、イットリウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体あるいはリチウム-インジウム、ナトリウム-カリウム、マグネシウム-銀、アルミニウム-リチウム、アルミニウム-マグネシウム、マグネシウム-インジウム等、複数の合金として用いることができる。酸化錫インジウム（ITO）等の金属酸化物の利用も可能である。これらの電極物質は単独で用いるか、あるいは複数併用することもできる。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

【0086】

また陽極および陰極は、少なくともいずれか一方が透明または半透明であることが望ましい。

20

【0087】

本発明で用いる基板としては、特に限定するものではないが、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板が用いられる。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜などを用いて発色光をコントロールする事も可能である。

【0088】

なお、作成した素子に対して、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリパラキシレン、ポリエチレン、シリコン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜、さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性フィルム、金属などをカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。

30

【0089】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。

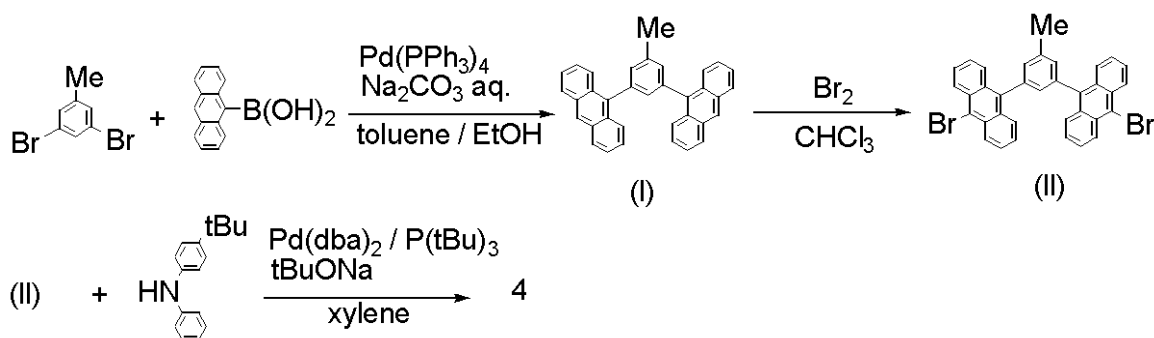
【0090】

<実施例1> [例示化合物No. 4の製造方法]

40

【0091】

【化17】



【 0 0 9 2 】

10

[中間体 (I I) の合成]

窒素気流下、3,5-ジブロモトルエン 20.5 g (82 mmol)、アントラセン-9-ボロニックアシド 73.1 g (0.328 mol) を、脱気したトルエン 1 L、エタノール 500 ml の混合溶媒中に溶解、攪拌し、そこに無水炭酸ナトリウム 58 g を水 500 ml に溶解させ調整した炭酸ナトリウム水溶液を滴下した。窒素気流下、80 に加熱したオイルバス上で 1 時間攪拌した後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 9.47 g (8.2 mmol) を加えた。80 に加熱したオイルバス上で約 4 時間、加熱攪拌した。反応溶液を室温に戻し、さらに 5 まで冷却し、析出した結晶をろ過した。結晶をトルエン、ヘキサン混合溶媒に加熱下溶解させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン：ヘキサン = 1：3)で精製して、中間体 (I) を 22 g 得た。

20

【 0 0 9 3 】

(I) 15 g (33.7 mmol)、クロロホルム 300 ml の溶液を 5 に冷却し、クロロホルム 70 ml に溶解した臭素 11.8 g (74.1 mmol) をゆっくり滴下した。滴下後、室温で 2 時間攪拌し、さらにメタノールを 300 ml 加えて 5 で 2 時間攪拌した。沈殿物をろ過し、沈殿物をアセトンで分散洗浄、その溶液を 5 に再冷却し、沈殿物をろ過し中間体 (I I) を 19.3 g 得た。

【 0 0 9 4 】

[例示化合物 No. 4 の合成]

窒素雰囲気下、パラジウムビス(ベンジリデンアセトン) 458 mg (0.797 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン 0.97 g (4.78 mmol) をキシレン 200 ml に溶解させ、1 時間室温で攪拌した。キシレン 100 ml をさらに加えた後、窒素気流下 (I I) 3 g (4.98 mmol) を加え、50 に加熱したオイルバス上で 5 分攪拌した。N-(4-tert-ブチルフェニル)-N-フェニルアミン 2.24 g (9.96 mmol) をキシレン 50 ml に溶解させ滴下し、続いて tert-ブトキシイドナトリウム 1.43 g (14.9 mmol) を加えた。130 に加熱したオイルバス上で約 5 時間、加熱攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、水 100 ml を加え、水層と有機層を分離し、さらに水層をトルエン及び酢酸エチルで抽出し、前の有機層とあわせ硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン：ヘキサン = 1：3)で精製して、例示化合物 No. 5 を 2.9 g 得た。

30

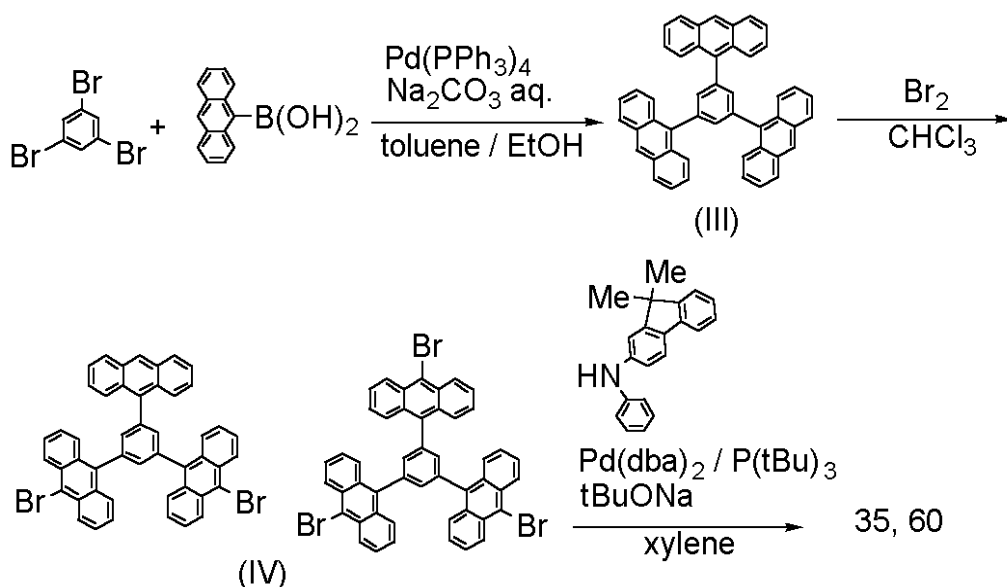
【 0 0 9 5 】

40

< 実施例 2 > [例示化合物 No. 35、60 の製造方法]

【 0 0 9 6 】

【 化 1 8 】



10

【 0 0 9 7 】

[中間体 (I V) の合成]

窒素気流下、トリプロモベンゼン 25.8 g (82 mmol)、アントラセン-9-ボロニックアシド 109.5 g (0.491 mol) を、脱気したトルエン 1 L、エタノール 500 ml の混合溶媒中に溶解、攪拌し、そこに無水炭酸ナトリウム 86.8 g を水 800 ml に溶解させ調整した炭酸ナトリウム水溶液を滴下した。窒素気流下、80 に加熱したオイルバス上で 1 時間攪拌した後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 14.2 g (12.3 mmol) を加えた。80 に加熱したオイルバス上で約 4 時間、加熱攪拌した。反応溶液を室温に戻し、さらに 5 まで冷却し、析出した結晶をろ過した。結晶をクロロベンゼン、ヘプタン混合溶媒に加熱下溶解させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロベンゼン：ヘプタン = 1：3)で精製して、中間体 (I I I) を 25 g 得た。

20

【 0 0 9 8 】

(I I I) 16.7 g (27.6 mmol)、クロロホルム 300 ml の溶液を 5 に冷却し、クロロホルム 70 ml に溶解した臭素 9.69 g (60.6 mmol) をゆっくり滴下した。滴下後、室温で 2 時間攪拌し、さらにメタノールを 300 ml 加えて 5 で 2 時間攪拌した。沈殿物をろ過し、沈殿物をアセトンで分散洗浄、その溶液を 5 に再冷却し、沈殿物をろ過し、モノプロモ体、ジプロモ体、およびトリプロモ体の混合物として中間体 (I V) を 21 g 得た (H P L C 分析、UV：面積比、モノプロモ体：ジプロモ体：トリプロモ体 = 1：2.3：3.3)。

30

【 0 0 9 9 】

[例示化合物 No. 35、60 の合成]

窒素雰囲気下、パラジウムビス(ベンジリデンアセトン) 361 mg (0.627 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン 0.76 g (3.76 mmol) をキシレン 230 ml に溶解させ、1 時間室温で攪拌した。キシレン 100 ml をさらに加えた後、窒素気流下 (I V) 3 g (3.92 mmol、ジプロモ体換算) 加え、50 に加熱したオイルバス上で 5 分攪拌した。N-[2-(9,9-ジメチルフルオレニル)]-N-フェニルアミン 2.24 g (7.84 mmol) をキシレン 50 ml に溶解させ滴下し、続いて tert-ブトキシドナトリウム 1.13 g (11.8 mmol) を加えた。130 に加熱したオイルバス上で約 5 時間、加熱攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、水 100 ml を加え、水層と有機層を分離し、さらに水層をトルエン及び酢酸エチルで抽出し、前の有機層とあわせ硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン：ヘキサン = 1：3)で精製して、例示化合物 No. 35 を 1.1 g、例示化合物 No. 60 を 2 g 得た。

40

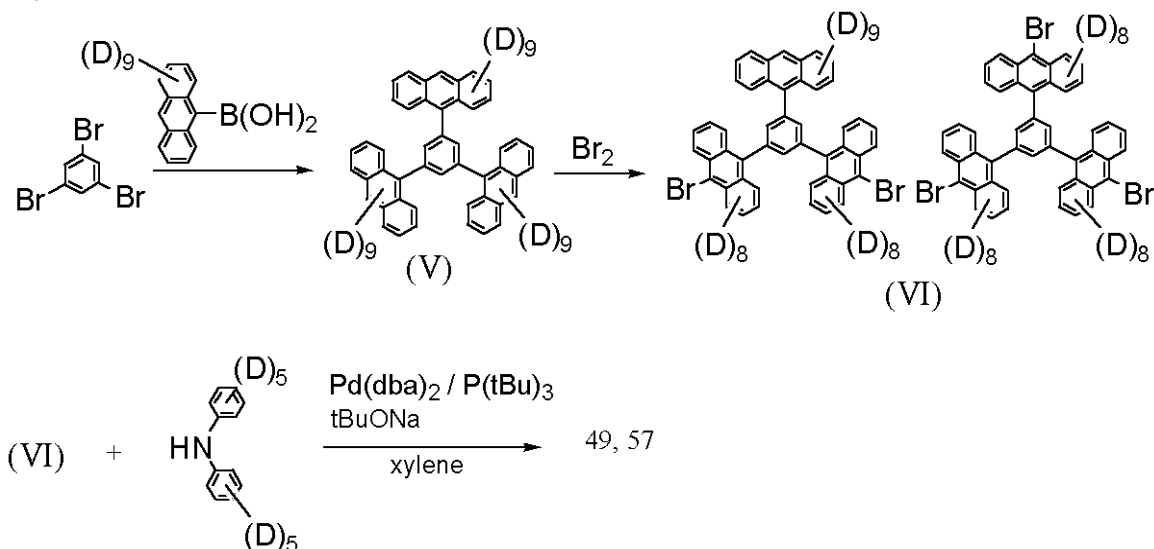
50

【 0 1 0 0 】

< 実施例 3 > [例示化合物 N o . 5 1、5 8 の製造方法]

【 0 1 0 1 】

【 化 1 9 】



10

【 0 1 0 2 】

20

[中間体 (V I) の合成]

中間体 (I V) の合成と同様な方法によりモノプロモ体、ジプロモ体、およびトリプロモ体の混合物として中間体 (V I) を得た (H P L C 分析、U V : 面積比、モノプロモ体 : ジプロモ体 : トリプロモ体 = 1 : 2 . 5 : 3)。

【 0 1 0 3 】

[例示化合物 N o . 5 1、5 8 の合成]

窒素雰囲気下、パラジウムビス(ベンジリデンアセトン) 180 mg (0 . 3 1 4 m m o l)、トリ-tert-ブチルホスフィン 0 . 3 8 g (1 . 8 8 m m o l) をキシレン 150 ml に溶解させ、1時間室温で攪拌した。キシレン 100 ml をさらに加えた後、窒素気流下 (V I) 1 . 5 5 g (1 . 9 6 m m o l、ジプロモ体換算) 加え、50 に加熱したオイルバス上で5分攪拌した。ジフェニルアミン-d10 0 . 7 0 g (3 . 9 2 m m o l) をキシレン 50 ml に溶解させ滴下し、続いてtert-ブトキシナトリウム 0 . 5 6 5 g (5 . 9 0 m m o l) を加えた。130 に加熱したオイルバス上で約5時間、加熱攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、水 100 ml を加え、水層と有機層を分離し、さらに水層をトルエン及び酢酸エチルで抽出し、前の有機層とあわせ硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン : ヘキサン = 1 : 3)で精製して、例示化合物 N o . 5 1 を 0 . 7 g、例示化合物 N o . 5 8 を 0 . 7 5 g 得た。

30

【 0 1 0 4 】

< 実施例 4 >

40

図 3 に示す構造の有機発光素子を以下に示す方法で作成した。

【 0 1 0 5 】

基板 1 としてのガラス基板上に、陽極 2 としての酸化錫インジウム (I T O) をスパッタ法にて 120 nm の膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール (I P A) で順次超音波洗浄し、次いで I P A で煮沸洗浄後乾燥した。さらに、U V / オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

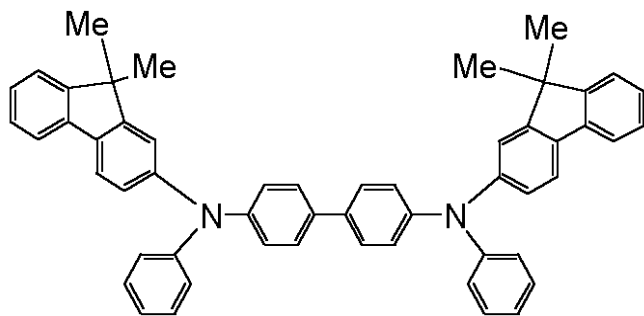
【 0 1 0 6 】

正孔輸送材料として下記構造式で示される化合物を用いて、濃度が 0 . 5 w t % となるようにクロロホルム溶液を調整した。

【 0 1 0 7 】

50

【化 20】



10

【0108】

この溶液を上記のITO電極上に滴下し、最初に500RPMの回転で10秒、次に1000RPMの回転で1分間スピンコートを行い膜形成した。その後10分間、80の真空オーブンで乾燥し、薄膜中の溶剤を完全に除去した。形成されたホール輸送層5の厚みは50nmであった。次に、ホール輸送層5の上に発光層3として前記例示化合物No. 27を蒸着して20nmの発光層3を設けた。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.2~0.3 nm/secの条件で成膜した。

【0109】

更に電子輸送層6としてバソフェナントロリン(BPhen)を真空蒸着法にて40nmの膜厚に形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.2~0.3 nm/secの条件であった。

20

【0110】

次に、アルミニウム-リチウム合金(リチウム濃度1原子%)からなる蒸着材料を用いて、先ほどの有機層の上に、真空蒸着法により厚さ10nmの金属層膜を形成し、更に真空蒸着法により厚さ150nmのアルミニウム膜を設け、アルミニウム-リチウム合金膜を電子注入電極(陰極4)とする有機発光素子を作成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は1.0~1.2 nm/secの条件で成膜した。

【0111】

得られた有機EL素子は、水分の吸着によって素子劣化が起こらないように、乾燥空気雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止した。

30

【0112】

この様にして得られた素子に、ITO電極(陽極2)を正極、Al-Li電極(陰極4)を負極にして、3Vの印加電圧で、発光輝度290 cd/m²、発光効率61 lm/Wの緑色の発光が観測された。

【0113】

さらに、窒素雰囲気下で電流密度を3.0 mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度280 cd/m²から100時間後、270 cd/m²と輝度劣化は小さかった。

【0114】

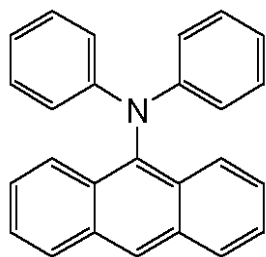
< 比較例 1 >

例示化合物No. 27に代えて、下記に示す比較化合物を用いた他は実施例4と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。3Vの印加電圧で、発光輝度190 cd/m²、発光効率21 lm/Wの緑色の発光が観測された。

40

【0115】

【化 21】



【 0 1 1 6 】

さらに、窒素雰囲気下で電流密度を 3.0 mA/cm^2 に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 180 cd/m^2 から 100 時間後、 80 cd/m^2 と輝度劣化が大きかった。

【 0 1 1 7 】

< 実施例 5 - 7 >

例示化合物 No. 27 に代えて、表 1 に示す化合物を用いた他は実施例 4 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 8 】

【 表 1 】

実施例	例示化合物 No.	印加電圧 (V)	輝度 (cd/m^2)	効率 (lm/W)
5	8	3	270	6
6	29	3	320	7
7	49	3	340	8

20

【 0 1 1 9 】

< 実施例 8 >

図 3 に示す構造の有機発光素子を、電子輸送層 6 に 2,9-ビス[2-(9,9-ジメチルフルオレニル)]フェナントロリンを用い、発光層 3 として前記例示化合物 No. 35 を蒸着した以外は実施例 4 と同様に有機発光素子を作成した。

【 0 1 2 0 】

この様にして得られた素子に、ITO 電極 (陽極 2) を正極、Al-Li 電極 (陰極 4) を負極にして、3 V の印加電圧で、発光輝度 340 cd/m^2 、発光効率 81 lm/W の緑色発光が観測された。

【 0 1 2 1 】

< 実施例 9 >

発光層 3 として前記例示化合物 No. 6 を蒸着した以外は実施例 8 と同様に有機発光素子を作成した。

【 0 1 2 2 】

この様にして得られた素子に、ITO 電極 (陽極 2) を正極、Al-Li 電極 (陰極 4) を負極にして、3 V の印加電圧で、発光輝度 210 cd/m^2 、発光効率 31 lm/W の青色の発光が観測された。

【 0 1 2 3 】

< 実施例 10 >

発光層 3 として前記例示化合物 No. 11 を蒸着した以外は実施例 8 と同様に有機発光素子を作成した。

【 0 1 2 4 】

この様にして得られた素子に、ITO 電極 (陽極 2) を正極、Al-Li 電極 (陰極 4) を負極にして、3 V の印加電圧で、発光輝度 200 cd/m^2 、発光効率 21 lm/W の橙

40

50

色の発光が観測された。

【 0 1 2 5 】

< 実施例 1 1 - 1 5 >

実施例 9、10と同様にして、発光層 3 として表 2 に示す化合物を用いた他は実施例 8 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 6 】

【 表 2 】

実施例	例示化合物 No.	印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	効率 (lm/W)
11	3	3	350	8
12	26	3	335	8
13	28	3	380	10
14	30	3	240	4
15	45	3	400	11

10

【 0 1 2 7 】

< 実施例 1 6 >

実施例 1 1 で作成した素子に、窒素雰囲気下で電流密度を 3.0 mA/cm^2 に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 345 cd/m^2 から 100 時間後、 325 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

【 0 1 2 8 】

< 実施例 1 7 >

実施例 1 2 で作成した素子に、窒素雰囲気下で電流密度を 3.0 mA/cm^2 に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 340 cd/m^2 から 100 時間後、 330 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

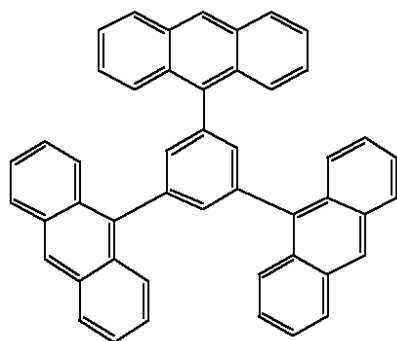
【 0 1 2 9 】

< 比較例 2 >

発光層 3 として下記無置換の比較化合物を用いた以外は、実施例 8 と同様にして素子を作成した。

【 0 1 3 0 】

【 化 2 2 】



40

【 0 1 3 1 】

この様にして得られた素子に、ITO 電極 2 を正極、Al-Li 電極 4 を負極にして、6 V の印加電圧で、発光輝度 240 cd/m^2 、発光効率 0.21 lm/W の発光が観測された。

【 0 1 3 2 】

【 発明の効果 】

本発明の一般式 [1] および一般式 [1] の X_1 が一般式 [2] あるいは [3] で示され

50

るアミノアントリル誘導基置換化合物は、発明を解決する手段において述べたような設計指針にもとづき開発がなされ、本発明の材料を用いた有機発光素子は、低い印加電圧で高効率な発光を与えた。また、置換基の変換により容易に種々の発光色が得られ、優れた耐久性も得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明における有機発光素子の一例を示す断面図である。

【図 2】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 3】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 4】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

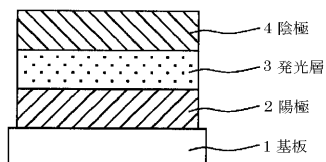
【図 5】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

10

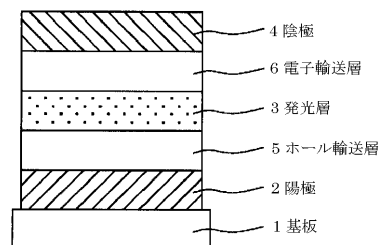
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 ホール輸送層
- 6 電子輸送層
- 7 ホール注入層
- 8 ホール / エキシトンブロッキング層

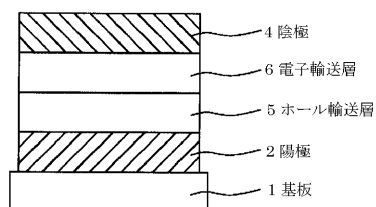
【図 1】



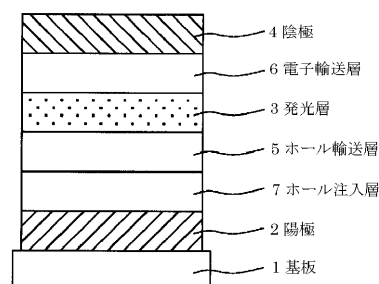
【図 3】



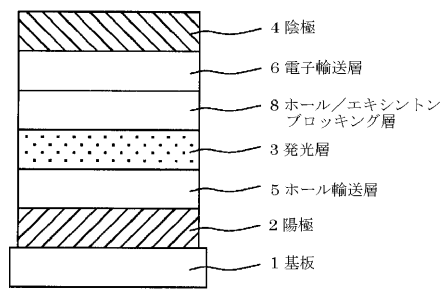
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/14 B

(72)発明者 鈴木 幸一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 妹尾 章弘
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 上野 和則
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 AB18 DB03 FA01
4H006 AA01 AA03 AB91

【要約の続き】

置換または未置換のアルキル基等である。mは、0～3の整数。)

【選択図】 なし

专利名称(译)	氨基蒽衍生物基团取代的化合物和使用该化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	JP2005015419A	公开(公告)日	2005-01-20
申请号	JP2003184263	申请日	2003-06-27
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	齊藤章人 沖中啓二 鈴木幸一 妹尾章弘 上野和則		
发明人	齊藤 章人 沖中 啓二 鈴木 幸一 妹尾 章弘 上野 和則		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/61 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0058 C07C211/61 C07C2603/18 C07C2603/24 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1014 H01L51/0034 H01L51/0035 H01L51/0036 H01L51/004 H01L51/0042 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0068 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/0094 H01L51/5048 H01L2251/308 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	C07C211/61 C09K11/06.620 C09K11/06.625 C09K11/06.635 C09K11/06.645 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4H006/AA01 4H006 /AA03 4H006/AB91 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD59		
代理人(译)	渡边圭佑 山口 芳広		
其他公开文献	JP3848307B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种有机发光器件，该有机发光器件显示出极高的发光色调，高效率，高亮度并且光输出寿命长。由式[1]表示的氨基蒽基衍生物取代的化合物，其用于有机发光器件的发光层。（Y₁至Y₄是取代或未取代的烷基，芳基等），并且Y₁，Y₂和Y₃，Y₄彼此键合形成环。Z₁和Z₂是直接键，取代或未取代的亚烷基，亚芳基等，Z₃和Z₄是直接键，X₁为氢原子，卤素原子，取代或未取代的烷基，芳基等。R₁至R₃是氢原子，卤素原子，取代或未取代的烷基等。m是0至3的整数。）[选择图]无

