

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003－68462
(P2003－68462A)

(43)公開日 平成15年3月7日(2003.3.7)

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	625	C 0 9 K 11/06	625
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B

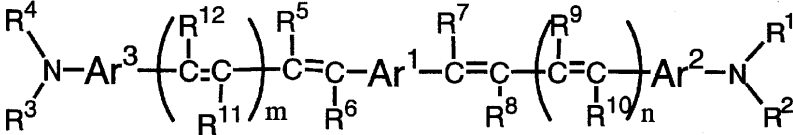
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 26数)

(21)出願番号	特願2001－190767(P2001－190767)	(71)出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22)出願日	平成13年6月25日(2001.6.25)	(72)発明者	玉野 美智子 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2001－174997(P2001－174997)	(72)発明者	矢内 宏幸 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
(32)優先日	平成13年6月11日(2001.6.11)	F ターム (参考)	3K007 AB00 AB02 AB03 AB04 AB06 AB15 CA01 CA05 CB01 DA00 DB03 EB00 FA01
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】本発明は、黄色から赤色までの発光色を持ちながら、発光輝度が高く、長い発光寿命を持つ有機E L素子用発光材料およびそれを用いた有機E L素子の提供に



[式中、Ar¹、Ar²およびAr³は、単環もしくは縮合多環を含む2価の有機残基を示し、R¹～R¹²は、水素原子などを表すが、R⁵並びにR⁶の少なくとも一方が

ある。

【解決手段】下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化1】

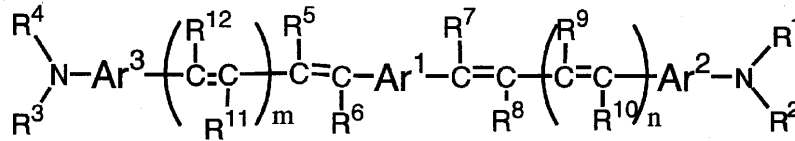
シアノ基であり、かつ、R⁷並びにR⁸の少なくとも一方がシアノ基である。]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 [1] で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

*一般式 [1]

【化 1】



〔式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 はそれぞれ独立に、単環もしくは縮合多環を含む 2 価の有機残基を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、または置換もしくは未置換のアリール基を表すが、 R^5 並びに R^6 の少なくとも一方がシアノ基であり、かつ、 R^7 並びに R^8 の少なくとも一方がシアノ基である。 R^1 もしくは R^2 と Ar^2 との間で、または R^3 もしくは R^4 と Ar^3 との間で環を成しても良い。 n および m は、それぞれ独立に 0 から 10 の整数である。〕

【請求項 2】 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記いずれかの層が、請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を単独もしくは混合物として含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を単独もしくは混合物として含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 さらに、陽極と発光層との間に正孔注入層を形成することを特徴とする請求項 2 または 3 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 さらに、陰極と発光層との間に電子注入層を形成することを特徴とする請求項 2 ないし 4 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】 電子注入層が、金属錯体化合物または含窒素芳香環化合物を含有する層であることを特徴とする請求項 5 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子用発光材料および高輝度の発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用した EL 素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に EL 素子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加される

と、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】 従来の有機 EL 素子は、無機 EL 素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V 以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機 EL 素子が報告され、関心を集めている (アプライド・フィジクス・レターズ、51 巻、913 ページ、1987 年参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7V の直流電圧で輝度は数 1000 cd/m^2 、最大発光効率は 1.5 lm/W を達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】 特に、黄色から赤色の発光を得るための有機 EL 素子用発光材料としては、電子輸送材料として、トリス (8-キノリノール) アルミニウム (以下、Alq3 と略称) に DCM (4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-メチル-4H-ピラジン) をドーブした橙色発光の例 (Chem. Funct. Dyes. Proc. Int. Symp., 2nd 536 ページ 1993 年) 等があるが、最高輝度、色純度ともにディスプレイ材料として満足行く物ではなく、さらに高輝度でかつ色純度の良い赤色発光素子の実現が望まれているのが現状である。

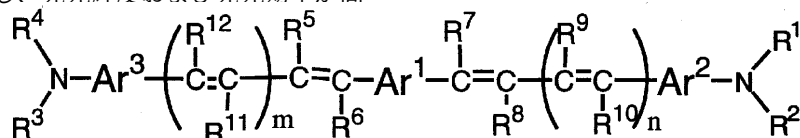
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、現在までの有機 EL 素子は、構成の改善により発光輝度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。これは、例えば、トリス (8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム錯体等の金属キレート錯体が、電界発光時に化学的に不安定であり、陰極との密着性も悪く、短時間の発光で大きく劣化していた。以上の理由により、高い発光輝度、発光効率を持ち、繰り返し使用時の安定性の優れた有機 EL 素子の開発のために、優れた発光能力を有し、耐久性のある発光材料の開発が望まれている。

【0006】 また、特開平 7-188649 号公報においては、特定のジスチリル化合物を有機電界発光材料とする事を提案しているが、目的の発光色が青色であり、

赤色用ではなく、特開平 11-329731 号公報においては、発光輝度が充分では無い。

【0007】本発明は、黄色から赤色までの発光色を持ちながら、発光輝度が高く、長い発光寿命を持つ有機 EL 素子用発光材料およびそれを用いた有機 EL 素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式 [1] で示される特定の化学構造を有するジスチリル化合物を発光材料に使用する事により、有機 EL 素子は黄色から赤色発光を示し、発光輝度および発光効率が高



【0010】〔式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 はそれぞれ独立に、単環もしくは縮合多環を含む 2 価の有機残基を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、または置換もしくは未置換のアリール基を表すが、 R^5 並びに R^6 の少なくとも一方がシアノ基であり、かつ、 R^7 並びに R^8 の少なくとも一方がシアノ基である。 R^1 もしくは R^2 と Ar^2 との間で、または R^3 もしくは R^4 と Ar^3 との間で環を成しても良い。 n および m は、それぞれ独立に 0 から 10 の整数である。〕

また、本発明は、一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記いずれかの層が、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を単独もしくは混合物として含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0011】また、本発明は、一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を単独もしくは混合物として含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0012】また、本発明は、さらに、陽極と発光層との間に正孔注入層を形成することを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0013】また、本発明は、さらに、陰極と発光層との間に電子注入層を形成することを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0014】また、本発明は、電子注入層が、金属錯体化合物または含窒素芳香環化合物を含有する層であることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0015】

【発明の実施の形態】即ち、本発明は、発光領域を有する有機層が陽極と陰極との間に設けられ、電流の注入により発光する有機物質を構成要素として含む有機エレクト

ロルミネッセンス素子において、前記有機層に、一般式 [1] で示される新規なジスチリル化合物が有機発光材料として含まれることを特徴とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式 [1] で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

一般式 [1]

【0009】

【化 2】

トロールミネッセンス素子において、前記有機層に、一般式 [1] で示される新規なジスチリル化合物が有機発光材料として含まれることを特徴とする。

【0016】本発明における一般式 [1] で示される化合物は、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 はそれぞれ独立に、単環もしくは縮合多環を含む 2 価の有機残基を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、または置換もしくは未置換のアリール基を表すが、 R^5 並びに R^6 の少なくとも一方がシアノ基であり、かつ、 R^7 並びに R^8 の少なくとも一方がシアノ基である。 R^1 もしくは R^2 と Ar^2 との間で、または R^3 もしくは R^4 と Ar^3 との間で環を成しても良い。

【0017】単環基の具体例としては、単環シクロアルキル基、単環アリール基、単環複素環基等がある。

【0018】単環シクロアルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基がある。

【0019】単環アリール基としては、フェニル基がある。

【0020】単環複素環基としては、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、トリアゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダジアゾリル基等がある。

【0021】置換もしくは未置換の縮合多環基としては、縮合多環アリール基、縮合多環複素環基、縮合多環シクロアルキル基等がある。

【0022】縮合多環アリール基としては、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、フルオレニル基、アセナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ピレニル基、ペリニル基、トリフェニレニル基等がある。

【0023】縮合多環複素環基としては、インドリル

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

【0024】さらに、上記単環基または縮合多環基は、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子からなる非芳香環構造単位を介して連結したしてもよい。

【0025】炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子からなる非芳香環構造単位は、2個以上であり、直線上、分岐上または環状であり、芳香環を含まないものもある。好ましくは、原子数1~40個である。非芳香環構造単位を例示するならば、酸素原子、硫黄原子の他、アルキル基、アルキレン基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキル基、アミノ基、アルキルアミノ基などの残基が例示出来る。

【0026】芳香環構造単位が直接ないしは非芳香環構造単位を介して連結する場合には、芳香環構造単位の数2~10個であり、2カ所以上でそれぞれ結合する場合もあり得る。さらには、芳香環構造単位は、少なくとも1つが縮合芳香環または縮合複素芳香環であればよく、単環と縮合環との間の結合もありうる。

【0027】芳香環構造単位は、アルキル基などで置換されても良い。

【0028】具体的には、2個以上の芳香環構造単位が直接結合した例としては、ビナフチル、ビキノリン、フ
ラボン、フェニルトリアジン、ビスベンゾチアゾール、
ビチオフェン、フェニルベンゾトリアゾール、フェニル
ベンズイミダゾール、フェニルアクリジン、ビス（ベン
ゾオキサゾリル）チオフェン、ビス（フェニルオキサゾ
リル）ベンゼン、ビフェニルフェニルオキサジアゾール、
ジフェニルベンゾキノン、ジフェニルイソベンゾフ
ラン、ジフェニルピリジン、スチルベン、ジベンジル、
ジフェニルメタン、ビス（フェニルイソプロピル）ベン
ゼン、ジフェニルフルオレン、ジフェニルヘキサフルオ
ロプロパンの骨格を有する残基が挙げられる。

【0029】また、2個以上の芳香環構造単位が非芳香環構造単位を介して結合した例としては、ジベンジルナフチルケトン、ジベンジリデンシクロヘキサノン、ジスチリルナフタレン、（フェニルエチル）ベンジルナフタレン、ジフェニルエーテル、メチルジフェニルアミン、ベンゾフェノン、安息香酸フェニル、ジフェニル尿素、ジフェニルスルフィド、ジフェニルスルホン、ジフェノキシビフェニル、ビス（フェノキシフェニル）スルホン、ビス（フェノキシフェニル）プロパン、ジフェノキシベンゼン、エチレングリコールジフェニルエーテル、

ネオペンチルグリコールジフェニルエーテル、ジピコリルアミン、ジピリジルアミンの骨格を有する残基が挙げられる。

【0030】好ましくは、炭素数10~40個からなる縮合芳香環基、または、少なくとも1つの炭素数10~40個からなる縮合芳香環を含む芳香環構造単位2~10個が直接連結した基である。その具体例は、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ペンタセン、ペリレン、アズレン、コロネン、ルビセン、デカシクレン、1, 1-ビナフタレン、9, 9-ビアントラセン等がある。

【0031】本発明における一般式〔1〕で示される構造式の Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 の置換しても良い置換基の具体例は、ハロゲン原子としては弗素、塩素、臭素、ヨウ素、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 α -フェノキシベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基、 α , α -メチルフェニルベンジル基、 α , α -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 α -ベンジルオキシベンジル基等がある。置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、t-オクチルオキシ基、1, 1, 1-テトラフルオロエトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、オクチルフェノキシ基等がある。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基ターフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ピレニル基等がある。置換もしくは未置換のアミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジベンジリアミノ基等がある。

また、隣接する置換基同士で、それぞれ互いに結合して、置換もしくは未置換の、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、フェニル環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環、フルオレン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピロリン環、ピラゾリン環、インドール環、キノリン環、キノキサリン環、キサントレン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントロリン環等を新たに形成しても良い。

【0032】本発明における一般式〔1〕で示される R^1 ~ R^{12} は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、置換

もしくは未置換のアルキル基、または置換もしくは未置換のアリール基を表すが、 R^5 並びに R^6 の少なくとも一方がシアノ基であり、かつ、 R^7 並びに R^8 の少なくとも一方がシアノ基である。 R^1 もしくは R^2 と Ar^2 との間で、または R^3 もしくは R^4 と Ar^3 との間で環を成しても良い。その具体例としては、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 α -フェノキシベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基、 α , α -メチルフェニルベンジル基、 α , α -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 α -ベンジルオキシベンジル基等がある。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アンスリル基、ピレニル基等がある。また、隣接する置換基同士で、それぞれ互いに結合して、置換もしくは未置換の、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環、フルオレン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピロリン環、ピラゾリン環、インドール環、キノリン環、キノキサリン環、キサンテン環、カ*

*ルバゾール環、アクリジン環、フェナントロリン環等を新たに形成しても良い。

【0033】本発明における化合物は、溶液のみならず、個体でも強い蛍光を有し、かつ、その蛍光色は黄色から赤色の蛍光材料として有用である。かつ、ガラス転移点や融点が高い為、電界発光時における有機層中、有機層間もしくは、有機層と金属電極間で発生するジュール熱に対する耐性（耐熱性）が向上するので、有機EL素子材料として使用した場合、高い発光輝度を示し、長時間発光させる際にも有利である。

【0034】また、シアノ基を含むエチニル基と、 Ar^2 または Ar^3 との間に置換もしくは未置換のエチニル基をn個またはm個導入することによって、より長波長側へ発光極大波長を調整することも可能である。

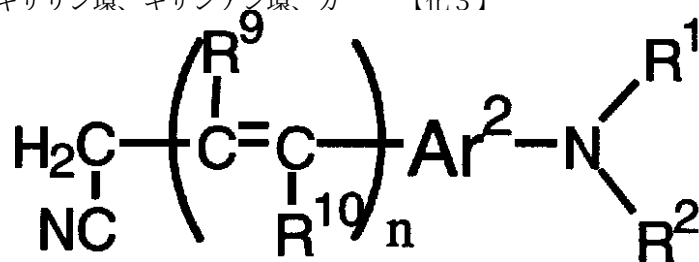
【0035】本発明の化合物の一般的な合成方法2種類を以下に示す。

【0036】第一の方法は、一般式〔2〕で示される化合物と、置換もしくは未置換の単環化合物又は置換もしくは未置換の縮合多環化合物化合物のホルミル置換体を、高沸点アルコール中、塩基を触媒として、脱水縮合させることにより、目的化合物を合成することができる。高沸点溶媒としては、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール、n-ペンチルアルコール、iso-ペンタノール等がある。塩基としては、ピペリジン、DBU等が挙げられる。

一般式〔2〕

【0037】

〔化3〕



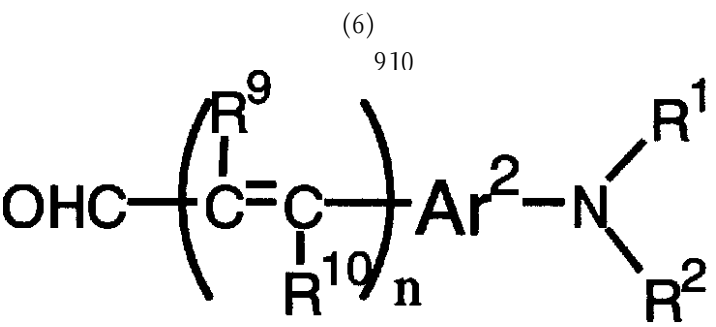
【0038】〔式中、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 R^9 、 R^{10} 、nは、一般式〔1〕の Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 R^9 、 R^{10} 、nもしくは Ar^3 、 R^3 、 R^4 、 R^{11} 、 R^{12} 、mと同等である。〕

第二の方法としては、少なくとも1種の一般式〔3〕で示される化合物と、少なくとも1種の一般式〔4〕で示される化合物を、高沸点アルコール中、塩基を触媒として、脱水縮合させることにより、目的化合物を合成することができる。高沸点溶媒としては、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール、n-ペンチルアルコール、iso-ペンタノール等がある。塩基としては、ピペリジン、DBU等が挙げられる。以上の合成法は一例であり、特に限定されるものではない。

一般式〔3〕

【0039】

〔化4〕

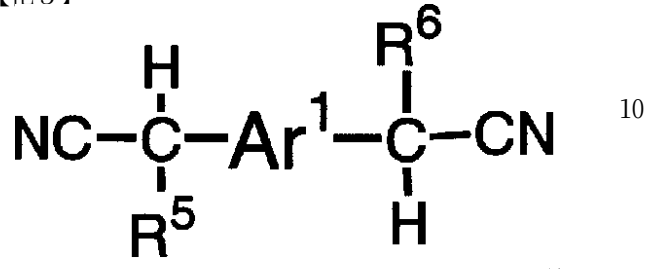


【0040】〔式中、Ar²、R¹、R²、R⁹、R¹⁰、nは、一般式〔1〕のAr²、R¹、R²、R⁹、R¹⁰、nもしくは、Ar³、R³、R⁴、R¹¹、R¹²、mと同等である。〕

一般式〔4〕

【0041】

【化5】



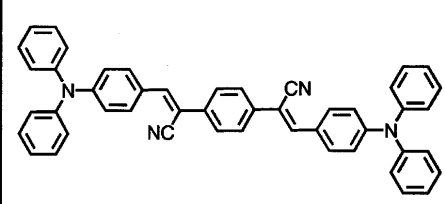
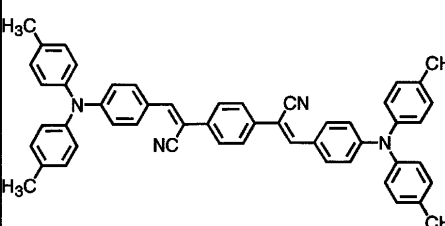
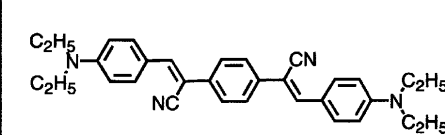
*【0042】〔式中、Ar¹、R⁵、R⁶は、一般式〔1〕のAr¹、R⁵、R⁶と同等である。〕

以下に、本発明の化合物の代表例を、表1に具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

表1

*【0043】

【表1】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	

【0044】

化合物	化学構造
(4)	
(5)	
(6)	

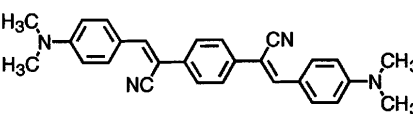
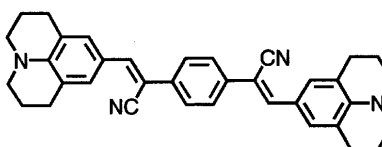
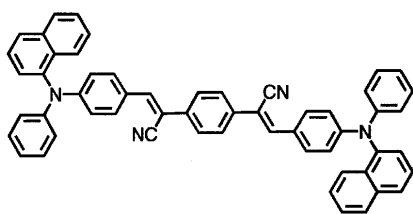
【0045】

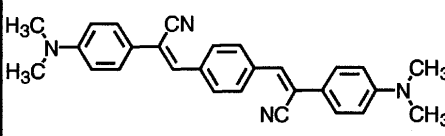
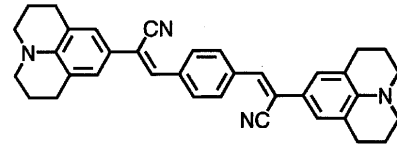
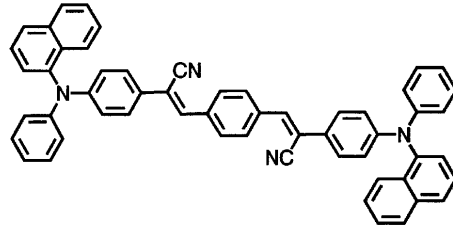
	化合物	化学構造
	(7)	
10	(8)	
20	(9)	

【0046】

化合物	化学構造
(10)	
(11)	
(12)	

【0047】

化合物	化学構造
(13)	
(14)	
(15)	

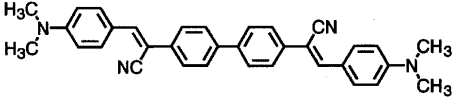
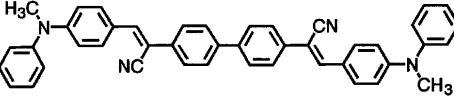
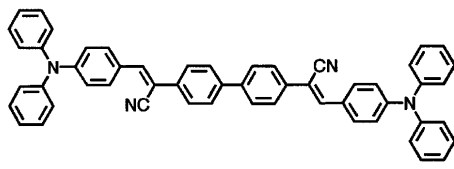
化合物	化 学 構 造
(16)	
(17)	
(18)	

化合物	化学構造
(19)	
(20)	
(21)	

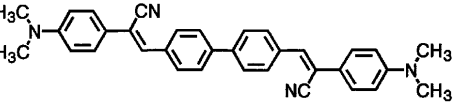
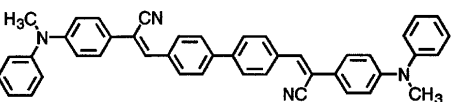
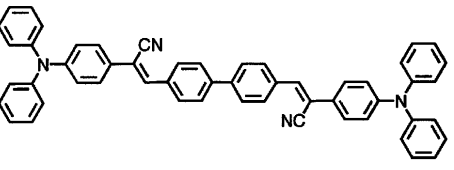
【0050】

化合物	化学構造
(22)	
(23)	
(24)	

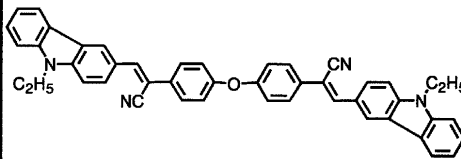
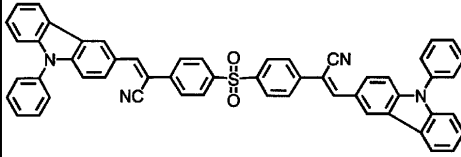
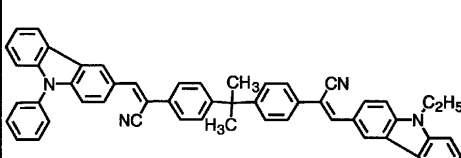
【0051】

化合物	化学構造
(25)	
(26)	
(27)	

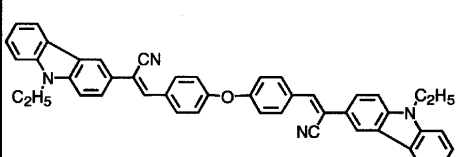
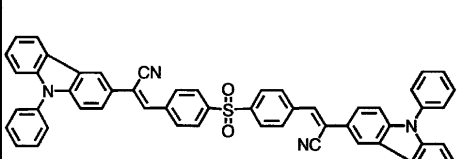
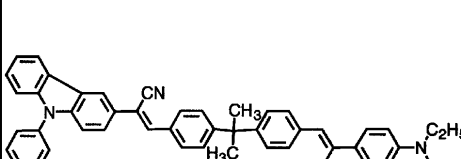
【0052】

化合物	化学構造
(28)	
(29)	
(30)	

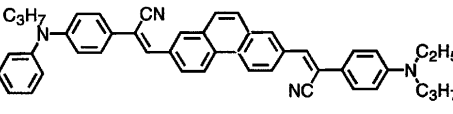
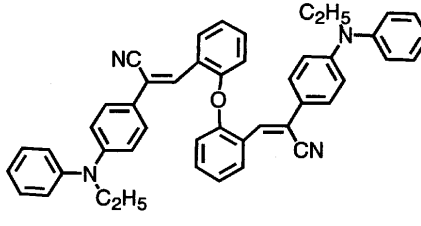
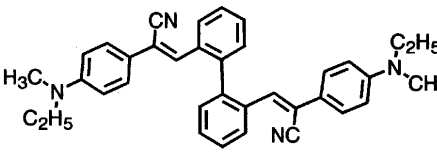
【0053】

化合物	化学構造
(31)	
(32)	
(33)	

【0054】

化合物	化学構造
(34)	
(35)	
(36)	

【0055】

化合物	化学構造
(37)	
(38)	
(39)	

【0056】

化合物	化学構造
(40)	
(41)	
(42)	

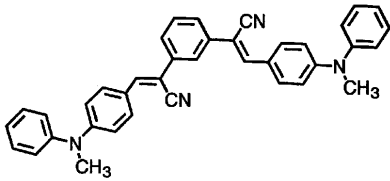
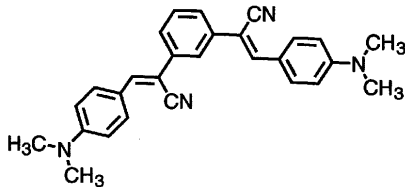
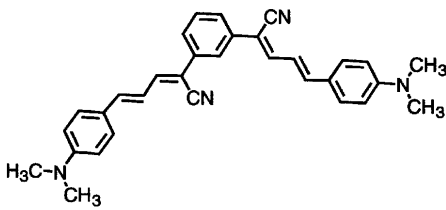
【0057】

化合物	化学構造
(43)	
(44)	
(45)	

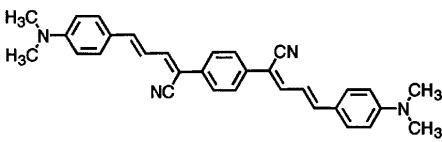
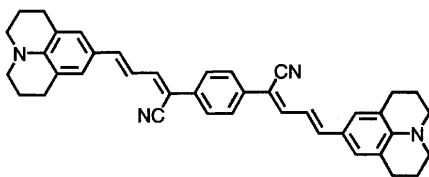
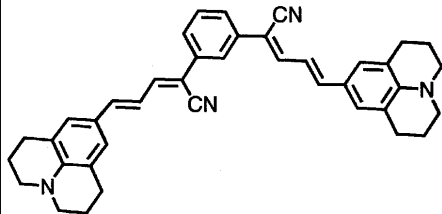
【0058】

化合物	化学構造
(46)	
(47)	
(48)	

【0059】

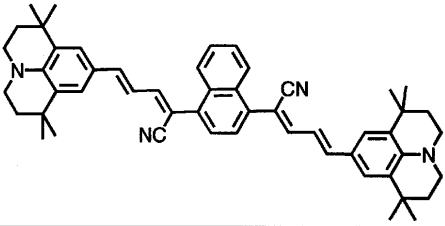
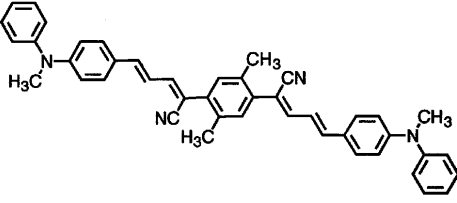
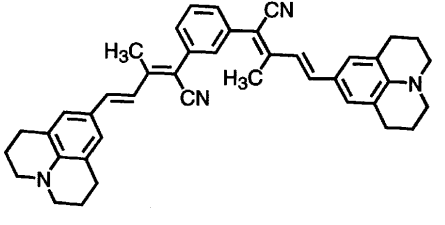
化合物	化学構造
(49)	
(50)	
(51)	

【0060】

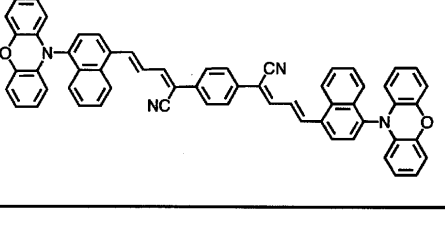
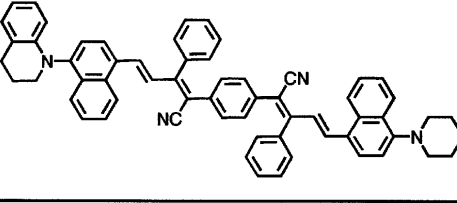
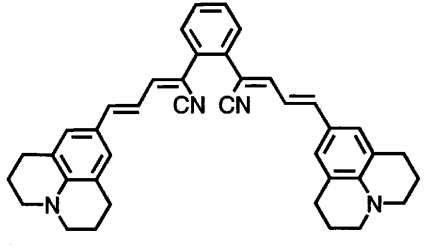
化合物	化学構造
(52)	
(53)	
(54)	

【0061】

23

化合物	化学構造
(55)	
(56)	
(57)	

【0062】

化合物	化学構造
(58)	
(59)	
(60)	

【0063】本発明の化合物は、固体状態において強い 50 蛍光を持つ化合物であり電場発光性にも優れている。ま

た、金属電極からの優れた電子注入性および電子輸送性を併せて持ち合わせているので、発光材料として有効に使用することができ、更には、他の正孔輸送性材料、電子輸送性材料もしくはドーピング材料を使用してもさしつかえない。

【0064】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、本発明の発光材料は、極めて高い発光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することができるので、本発明の発光材料のみで発光層を形成することも可能である。多層型は、（陽極／正孔注入帯域／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入帯域／陰極）、（陽極／正孔注入帯域／発光層／電子注入帯域／陰極）の多層構成で積層した有機EL素子がある。本発明の化合物は、高い発光特性を持ち、正孔注入性、正孔輸送特性および電子注入性、電子輸送特性をもっているので、発光材料として発光層に使用できる。

【0065】発光層には、必要があれば、本発明の化合物に加えて、さらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することが出来る。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入帯域、発光層、電子注入帯域は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入帯域の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入帯域の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

【0066】本発明の化合物と共に発光層に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ベリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯

体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレンおよび色素レーザー用や増白用の蛍光色素等があるが、これらに限定されるものではない。

【0067】本発明の化合物および共に発光層に使用できる上記の化合物の発光層中での存在比率はどれが主成分であってもよい。つまり、上記の化合物および本発明における化合物のそれぞれの組み合わせにより、本発明における化合物は発光層を形成する主材料にも他の主材料中へのドーピング材料にも成り得る。

【0068】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入帯域または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0069】本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、アリーラルアミン誘導体、フタロシアニン化合物ないしはトリフェニレン誘導体である。アリーラルアミン誘導体の具体例としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ-m-トリル-4, 4'-ビフェニルジアミン、N, N, N', N'-テトラ(p-トリル)-p-フェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ビフェニルジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(1-ナフチル)-4, 4'-ビフェニルジアミン、N, N'-ジ(4-n-ブチルフェニル)-N, N'-ジ-p-トリル-9, 10-フェナントレンジアミン、4, 4', 4''-トリス(N-フェニル-N-m-トリルアミノ)トリフェニルアミン、1, 1-ビス[4-(ジ-p-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマー等があるが、これらに限定されるものではない。

【0070】フタロシアニン(Pc)化合物の具体例と

しては、 H_2Pc 、 $CuPc$ 、 $CoPc$ 、 $NiPc$ 、 $ZnPc$ 、 $PdPc$ 、 $FePc$ 、 $MnPc$ 、 $ClAlPc$ 、 $ClGaPc$ 、 $ClInPc$ 、 $ClSnPc$ 、 Cl_2SiPc 、 $(HO)AlPc$ 、 $(HO)GaPc$ 、 $VOpc$ 、 $TiOPc$ 、 $MoOPc$ 、 $GaPc-O-GaPc$ 等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

【0071】トリフェニレン誘導体の具体例としては、ヘキサメトキシトリフェニレン、ヘキサエトキシトリフェニレン、ヘキサヘキシルオキシトリフェニレン、ヘキサベンジルオキシトリフェニレン、トリメチレンジオキシトリフェニレン、トリエチレンジオキシトリフェニレンなどのヘキサアルコキシトリフェニレン類、ヘキサフェノキシトリフェニレン、ヘキサナフチルオキシトリフェニレン、ヘキサビフェニルオキシトリフェニレン、トリフェニレンジオキシトリフェニレンなどのヘキサアリールオキシトリフェニレン類、ヘキサアセトキシトリフェニレン、ヘキサベンゾイルオキシトリフェニレンなどのヘキサアシロキシトリフェニレン類等があるが、これらに限定されるものではない。

【0072】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入帯域への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定

されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0073】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。具体的には、金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)

(2-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)フェノラートガリウム、ビス(o-(2-ベンゾオキサゾリル)フェノラート)亜鉛、ビス(o-(2-ベンゾチアゾリル)フェノラート)亜鉛、ビス(o-(2-ベンゾトリアゾリル)フェノラート)亜鉛等があるが、これらに限定されるものではない。また、含窒素五員誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等があるが、これらに限定されるものではない。

【0074】本有機EL素子においては、発光層中に、本発明の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

【0075】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESEA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0076】陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定さ

れるものではない。合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0077】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエチレンテレフテレート板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。

【0078】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5nmから10μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がさらに好ましい。

【0079】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0080】以上のように、有機EL素子の発光層に本発明の化合物を用いることにより、発光効率、最大発光輝度等の有機EL素子特性を改良することができた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さ

らには低い駆動電圧で実用的に使用可能の発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。

【0081】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0082】本発明の材料は、有機EL素子、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

【0083】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

化合物(5)の合成方法

窒素気流下、脱水エタノール50ml、4-ブロモベンジルシアニド9.8g、テレフタルアルデヒド3.1gを、室温で攪拌し溶解させる。これに、水酸化ナトリウム250mg、脱水エタノール30mlからなるナトリウムエチラートをゆっくりと滴下した。室温で1時間攪拌することにより、黄色の生成物が析出した。その後、100mlのメタノールで希釈し、析出した黄色個体を吸引濾別し、200mlのエタノールで分散洗浄して、10gの1,4-ビス(2-シアノー-2-(4-ブロモフェニル)ビニル)ベンゼンを得た。上記化合物4.9g、p, p-ジトリルアミン5.9g、炭酸カリウム3.8g、ニトロベンゼン50ml、塩化第一銅0.1gを、窒素気流下、200℃にて10時間加熱攪拌を行った。反応終了後、メタノール500ml中に投入し、析出した赤色固体を吸引濾別した。シリカゲルを用いたカラム精製により、5.1gの赤色固体を得た。FD-MSによる分子量分析、NMRスペクトル等の分析により、化合物(5)であることを確認した。この化合物の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図1に示す。

化合物(6)の合成方法

窒素気流下、脱水エタノール50ml、4-N,N-ジエチルアミノベンジルシアニド9.5g、テレフタルアルデヒド3.1gを、室温で攪拌し溶解させる。これに、水酸化ナトリウム250mg、脱水エタノール30mlからなるナトリウムエチラートをゆっくりと滴下した。室温で1時間攪拌することにより、赤黄色の生成物が析出した。その後、100mlのメタノールで希釈し、析出した赤黄色個体を吸引濾別し、200mlのエタノールで分散洗浄した。上記赤黄色固体をシリカゲルを用いたカラム精製により、8.2gの赤色固体を得た。FD-MSによる分子量分析、NMRスペクトル等の分析により、化合物(6)であることを確認した。この化合物の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図2に示す。

化合物(50)の合成方法

窒素気流下、脱水エタノール100ml、*m*-キシリレンジシアナイド4.0g、4-N, N-ジメチルアミノベンズアルデヒド7.5gを、室温で攪拌し溶解させる。これに、水酸化ナトリウム250mg、脱水エタノール30mlからなるナトリウムエチラートをゆっくりと滴下した。室温で1時間攪拌することにより、黄色の生成物が析出した。その後、100mlのメタノールで希釈し、析出した黄色個体を吸引濾別し、200mlのエタノールで分散洗浄して、化合物(50)を得た。シリカゲルを用いたカラム精製により、5.5gの黄色固

化合物(51)の合成方法

窒素気流下、脱水エタノール100ml、*m*-キシリレンジシアナイド4.0g、4-ジメチルアミノシンナムアルデヒド8.7gを、室温で攪拌し溶解させる。これに、水酸化ナトリウム250mg、脱水エタノール30mlからなるナトリウムエチラートをゆっくりと滴下した。室温で1時間攪拌することにより、赤黄色の生成物が析出した。その後、100mlのメタノールで希釈し、析出した赤黄色個体を吸引濾別し、200mlのエタノールで分散洗浄した。上記赤黄色固体をシリカゲルを用いたカラム精製により、6.2gの赤色固体を得た。FD-MSによる分子量分析、NMRスペクトル等の分析により、化合物(51)であることを確認した。この化合物の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図4に示す。

【0084】以下に本発明の化合物を用いた実施例を示す。本例では、電極面積2mm×2mmの有機EL素子の特性を測定した。

【0085】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として表1の化合物(22)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成：パンライトK-1300)を1:2:10の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5Vでの発光輝度60(cd/m^2)、最大発光輝度1200(cd/m^2)、発光効率0.10(lm/W)の黄色発光が得られた。

実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として表1の化合物(6)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成：パンライトK-1300)を1:2:10の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピコー

ティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5Vでの発光輝度80(cd/m^2)、最大発光輝度900(cd/m^2)、発光効率0.10(lm/W)の黄橙色発光が得られた。

【0086】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)を真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(5)を蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6}Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vでの発光輝度100(cd/m^2)、最大発光輝度4500(cd/m^2)、発光効率0.5(lm/W)の赤橙色発光が得られた。

【0087】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)を真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(2)を蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6}Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vでの発光輝度100(cd/m^2)、最大発光輝度3500(cd/m^2)、発光効率0.5(lm/W)の黄色発光が得られた。

【0088】実施例5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(28)を塩化メチレンに溶解させ、スピコーティング法により膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は 10^{-6}Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度120(cd/m^2)、最大発光輝度6200(cd/m^2)、発光効率0.50(lm/W)の赤橙色発光が得られた。

【0089】実施例6

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(16)を塩化メチレンに溶解させ、スピコート法により膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチルー8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度120(cd/m^2)、最大発光輝度5200(cd/m^2)、発光効率0.50(lm/W)の橙色発光が得られた。

【0090】実施例7

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(7)を真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチルー8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度90(cd/m^2)、最大発光輝度7100(cd/m^2)、発光効率0.6(lm/W)の橙色発光が得られた。

【0091】実施例8

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(24)を真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入型発光層を得

た。次いで、ビス(2-メチルー8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度180(cd/m^2)、最大発光輝度6200(cd/m^2)、発光効率0.5(lm/W)の橙色発光が得られた。

【0092】実施例9~18

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α -NPD)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、発光材料として表1の化合物を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。次いで、ビス(2-メチルー8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。ここでの発光輝度は、直流電圧5V印可時の輝度である。本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度10000(cd/m^2)以上の高輝度特性を有し、また、黄色~赤色までの発光色を得ることができた。

表2

【0093】

【表2】

実施例	表1の化合物	発光輝度 (cd/m^2)	最大発光輝度 (cd/m^2)	発光効率 (lm/W)
9	(5)	250	16200	1.6
10	(6)	200	15800	1.5
11	(8)	210	10200	1.0
12	(13)	180	11000	0.9
13	(14)	200	12000	1.0
14	(20)	190	12000	1.3
15	(25)	200	12000	1.2
16	(27)	120	12500	1.1
17	(33)	140	13000	1.2
18	(39)	190	10000	1.0

上記の発光輝度および発光効率は直流5V印加時の測定値を示す。

【0094】実施例19

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4',4"-トリリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンを真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、 α -NPDを真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さら

に、化合物(37)を真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらにビス(2-メチルー8-ヒドロキシキノリナート)(1-フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を

得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度 $210\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最大発光輝度 $6000\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、発光効率 0.5 (lm/W) の赤橙色発光が得られた。

【0095】実施例20

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4, 4', 4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンを真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、 α -NPDを真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、化合物(16)を真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度 $210\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最大発光輝度 $5000\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、発光効率 0.6 (lm/W) の赤橙色発光が得られた。

【0096】実施例21

ITO電極と化合物(44)との間に、銅フタロシアニンの膜厚5nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度 $190\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最大発光輝度 $8000\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、発光効率 0.6 (lm/W) の橙色発光が得られた。

【0097】実施例22

ITO電極と化合物(31)との間に、銅フタロシアニンの膜厚5nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度 $200\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最大発光輝度 $7000\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、発光効率 0.6 (lm/W) の赤色発光が得られた。

【0098】実施例23

4, 4', 4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンの代わりに無金属フタロシアニンの膜厚20nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例15と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度 $250\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最大発光輝度 $8000\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、発光効率 0.9 (lm/W) の赤色発光が得られた。

【0099】実施例24

4, 4', 4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンの代わりに無金属フタロシアニンの膜厚20nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例15と同様の方法で有機EL素子を

作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度 $250\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最大発光輝度 $7000\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、発光効率 0.8 (lm/W) の橙色発光が得られた。

【0100】実施例25

発光層として、化合物(16): α -NPDを1:100の割合で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度 $220\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最大発光輝度 $8500\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、発光効率 0.9 (lm/W) の橙色発光が得られた。

実施例26

発光層として、化合物(17): α -NPDを1:100の割合で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度 $320\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最大発光輝度 $9000\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、発光効率 1.0 (lm/W) の赤色発光が得られた。

【0101】実施例27

発光層として、化合物(2):ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を1:100の割合で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度 $300\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最大発光輝度 $31000\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、発光効率 2.8 (lm/W) の黄橙色発光が得られた。

【0102】実施例28

発光層として、化合物(5):ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を1:100の割合で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度 $300\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最大発光輝度 $21000\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、発光効率 2.0 (lm/W) の黄橙色発光が得られた。

【0103】実施例29

発光層として、化合物(2):トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体を1:100の割合で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度 $350\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最大発光輝度 $25100\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、発光効率 2.3 (lm/W) の黄橙色発光が得られた。

【0104】実施例30

発光層として、化合物(5):トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体を1:100の割合で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度 $350\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 最

大発光 輝度45100 (cd/m²)、発光効率4.3 (lm/W) の黄橙色発光が得られた。

【0105】実施例31

発光層として、化合物(14)：化合物(20)を50：50の割合で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度350 (cd/m²) 最大発光 輝度8100 (cd/m²)、発光効率0.9 (lm/W) の赤橙色発光が得られた。

【0106】実施例32

発光層として、化合物(13)：化合物(20)を50：50の割合で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度250 (cd/m²) 最大発光 輝度9100 (cd/m²)、発光効率0.9 (lm/W) の橙色発光が得られた。

【0107】実施例33

発光層として、α-NPD：化合物(22)を100：5の割合で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例15と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度240 (cd/m²) 最大発光輝度11500 (cd/m²)、発光効率1.1 (lm/W) の橙色発光が得られた。

【0108】実施例34

発光層として、α-NPD：化合物(21)を100：5の割合で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例15と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度340 (cd/m²) 最大発光輝度10500 (cd/m²)、発光効率1.0 (lm/W) の赤橙色発光が得られた。

【0109】実施例35

発光層として、化合物(14)：4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)を50：50の割合で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設け、さらにトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成する以外は、実施例15と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度500 (cd/m²) 最大発光 輝度18500 (cd/m²)、発光効率1.8 (lm/W) の赤橙色発光が得られた。

【0110】比較例1

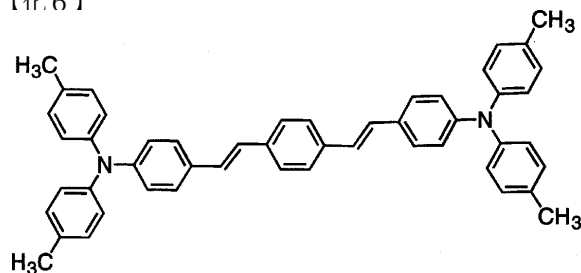
洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α-NPD)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、発光材料として化合物(61)を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと

*銀を10：1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度150 (cd/m²)、最大発光輝度15000 (cd/m²)、発光効率1.4 (lm/W) の青緑色発光が得られた。

化合物[61]

【0111】

10 【化6】



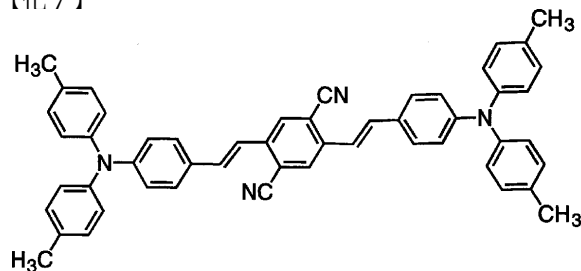
【0112】比較例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α-NPD)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、発光材料として化合物(62)を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10：1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度50 (cd/m²)、最大発光輝度1200 (cd/m²)、発光効率0.2 (lm/W) の赤色発光が得られ、その発光面は斑が見られ、発光寿命は数時間であった。

化合物[62]

【0113】

【化7】



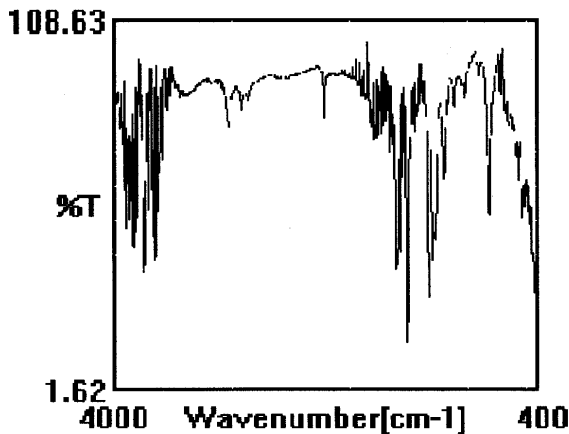
【0114】比較例1と実施例9を比較して明らかなように、R⁵とR⁸にシアノ基を有することによって、発光色が赤色に変化し、比較例2と実施例9を比較して明らかなように、赤色発光ではあるが、最大発光輝度などの特性に著しい向上が見られた。

【0115】本実施例で示された有機EL素子は、二層型以上の素子構成において、最大発光輝度10000 (cd/m^2) 以上の発光が得られ、全て高い発光効率を得ることができた。本実施例で示された有機EL素子について、3 (mA/cm^2) で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。

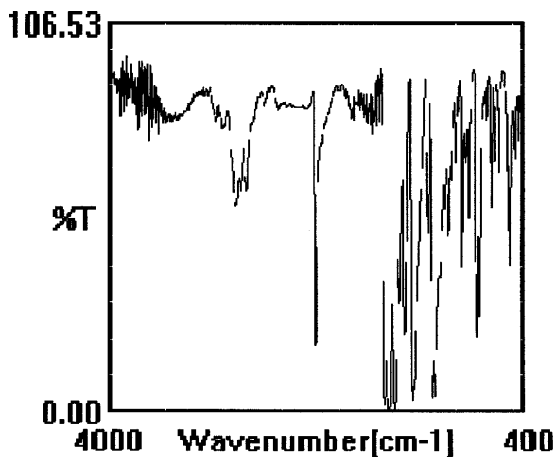
【0116】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0117】本実施例で示された有機EL素子は、二層型以上の素子構成において、最大発光輝度5000 (cd/m^2) 以上の発光が得られ、全て高い発光効率を得ることができた。本実施例で示された有機EL素子について、2 (mA/cm^2) で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。*

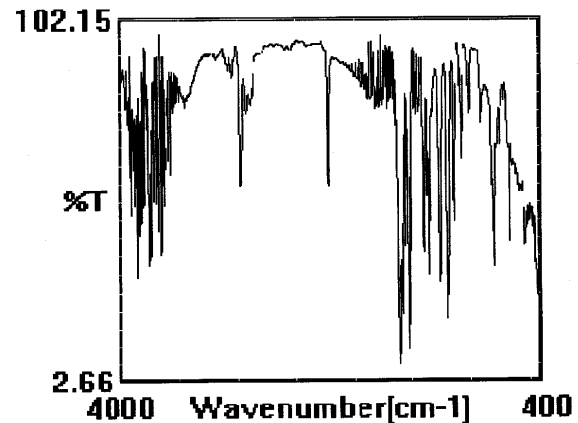
【図1】



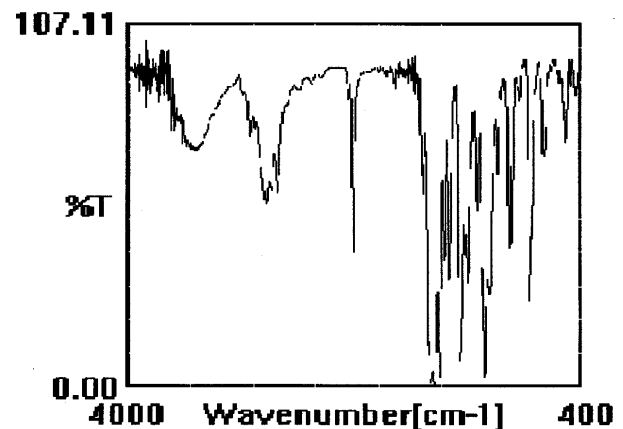
【図3】



【図2】



【図4】



*【0118】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0119】

【発明の効果】本発明の有機EL素子材料を発光材料として使用した有機EL素子は、ジスチリル骨格の二重結合にシアノ基を有するために、長波長である黄色から赤色の領域の発光ができ、かつ、従来に比べて高い発光効率で高輝度であり、長い発光寿命を持つ有機EL素子を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】化合物(5)の赤外線吸収スペクトル図

【図2】化合物(6)の赤外線吸収スペクトル図

【図3】化合物(50)の赤外線吸収スペクトル図

【図4】化合物(51)の赤外線吸収スペクトル図

专利名称(译)	用于有机电致发光元件的材料和使用该材料的有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2003068462A	公开(公告)日	2003-03-07
申请号	JP2001190767	申请日	2001-06-25
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋インキ制造株式会社		
[标]发明人	玉野美智子 矢内宏幸		
发明人	玉野 美智子 矢内 宏幸		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.625 H05B33/22.B		
F-TERM分类号	3K007/AB00 3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/AB15 3K007/CA01 3K007/CA05 3K007/CB01 3K007/DA00 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC22 3K107/CC25 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/DD80		
优先权	2001174997 2001-06-11 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：为具有从黄色到红色的发光颜色同时具有高发光亮度和长寿命的有机EL器件提供发光材料，以及使用该发光材料的有机EL器件。由以下通式[1]表示的用于有机电致发光器件的材料。嵌入图片 在该式中，Ar¹，Ar²和Ar³表示含有单环或稠合多环的二价有机残基R¹至R¹²表示氢原子等，但R⁵且R⁶它们中的至少一个是氰基，并且R⁷和R⁸中的至少一个是氰基。]

