

(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2002 - 241352

### (P2002 - 241352A)

(43)公開日 平成14年8月28日(2002.8.28)

(51) Int.Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 7 C211/54		C 0 7 C211/54	3 K 0 0 7
211/57		211/57	4 H 0 0 6
C 0 9 K 11/06	620	C 0 9 K 11/06	620
	645		645
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 63数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001 - 35233(P2001 - 35233)

(22)出願日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 植田 則子

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 山田 岳俊

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

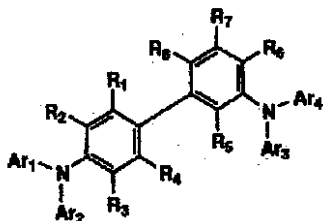
(54)【発明の名称】 新規化合物、それを用いる有機エレクトロルミネッセンス素子材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 新規化合物、それを用いて作製した高輝度に発光、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 一般式 I の新規化合物およびそれを用いる有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

(I)



[ R<sub>1</sub> ~ R<sub>8</sub> は各々 H または置換基を、Ar<sub>1</sub> ~ Ar<sub>4</sub> は各々芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。 ]

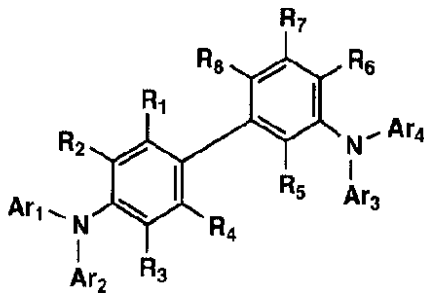
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される化合物。

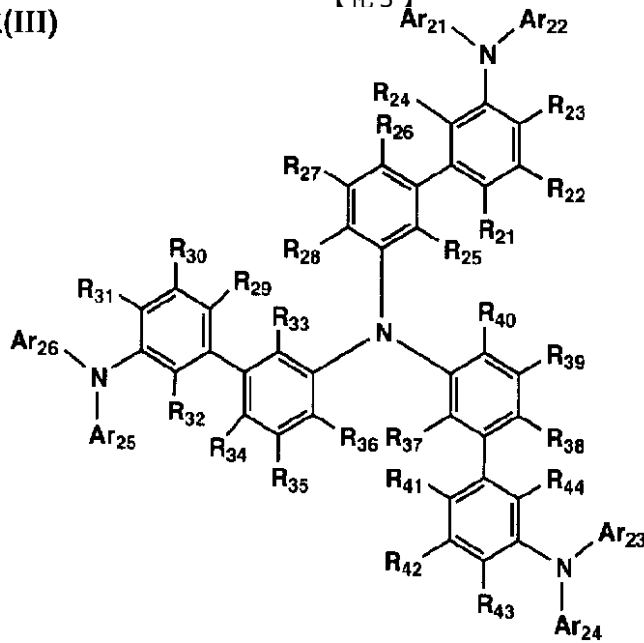
〔一般式(I)〕



〔式中、R<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>は各々、水素原子または置換基を表し、Ar<sub>1</sub>～Ar<sub>4</sub>は各々、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。〕

【請求項2】 前記一般式(I)において、R<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>の少なくとも一つが置換基であることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

一般式(III)



〔式中、R<sub>21</sub>～R<sub>44</sub>は各々、水素原子または置換基を表し、Ar<sub>21</sub>～Ar<sub>26</sub>は各々、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。〕

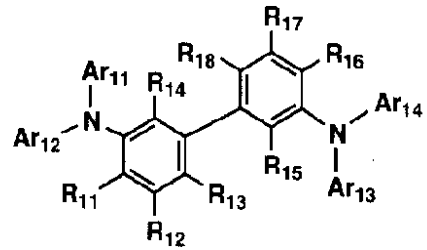
【請求項6】 前記一般式(III)において、R<sub>31</sub>～R<sub>44</sub>の少なくとも一つが置換基であることを特徴とする請求項5に記載の化合物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の化合物を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材料。

【請求項8】 互いに対向する2つの電極間に発光層を挟持した有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子において、該有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子が、単層または複数層の有機化合物薄膜を有し、且つ、該有機化合物薄膜の少なくとも1層が、請求項1～5のいずれか1項に記載の化合物を含有することを特徴とす

\*【請求項3】 下記一般式(II)で表される化合物

〔一般式(II)〕



10

〔式中、R<sub>11</sub>～R<sub>18</sub>は各々水素原子または置換基を表し、Ar<sub>11</sub>～Ar<sub>14</sub>は各々、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。〕

【請求項4】 前記一般式(II)において、R<sub>11</sub>～R<sub>18</sub>の少なくとも一つが置換基であることを特徴とする請求項3に記載の化合物。

【請求項5】 下記一般式(III)で表される化合物。

【化3】

る有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 請求項1～5のいずれか1項に記載の化合物が発光層に含有されることを特徴とする請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 請求項1～5のいずれか1項に記載の化合物が正孔輸送層に含有されることを特徴とする請求項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】 CIE色度座標の紫青、青紫または紫の領域で発光することを特徴とする請求項8～10のいずれか1項に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、新規化合物、それを用いる有機エレクトロルミネッセンス(有機ELとも

いう)素子材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を陰極と陽極で挟んだ構成を有し、薄膜に電子及び正孔を注入して再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・燐光)を利用して発光する素子であるが、数V~数十V程度の低電圧で面発光が可能であり、自己発光型であるために視野角依存性に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるので省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0003】有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子を光源として用いた有機ELディスプレイは、低電圧駆動、視野角が広い等優れた特性を有し、次世代フルカラーディスプレイとして期待されている。このようなフルカラーディスプレイを実現するためにはなお解決すべき問題があり、これを解決するための提案が種々なされている。

【0004】例えば、特開昭57-157487号では、赤(R)、緑(G)、青(B)の三原色で発光するエレクトロルミネッセンス材料をマトリックス状に配置する方法が提案されているが、この場合各色を独立に発光させるのでエネルギーロスが小さいが、パターンングが行い難い上に、R、G、B各色高輝度に発光する色純度の高い素子開発が必要であり、特に赤色発光素子に関してはまだまだ開発の余地がある。

【0005】また、特開平1-315988号においては白色発光する有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子とカラーフィルターを組み合わせるRGBの3原色を取り出す方法が提案されているが、この場合はパターンングは容易であるが、EL光の利用効率、すなわち変換効率が低いという欠点を有する。例えば、白色EL光が単純に強度の等しいRGB三原色からなっていて、これから赤色をカラーフィルターを用いて取り出すものとする、最高で33%の変換効率しか得られない。実際には、発光スペクトルや視感度などを考慮すると、これよりもかなり低い変換効率しか得られない。

【0006】これらに対し、特開平3-152897号において提案されている、光源として青色発光する有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子を用い、これによって励起された色素の蛍光変換により緑色や赤色の発光を得る方法は、上記カラーフィルターを用いる場合に比べて輝度の損失が少ない点で優れた方法であるが、使用されている蛍光変換膜の青色から赤色への変換効率が十分でないという難点がある。

【0007】さらに特開平2000-103975号では、この蛍光変換膜にローダミン系化合物を用いた高効率な青色から赤色への変換が提案されているが、色純度

に関してはまだ開発の余地がある。

【0008】青紫色~近紫外に高輝度に発光する有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子が得られれば、これを光源として、ユーロピウム錯体のようなストークスシフトの大きな蛍光体を用いることにより色純度の良い赤色に高効率で変換できる。

【0009】一方、近年の情報量の飛躍的増大に伴い、光ディスクの高密度化を目的として小型短波長光源の開発が活発に行われている。有機材料による青紫色~近紫外の面発光レーザーが実現されると、DVDディスクの読み書き光源以外にも、光造形など情報・半導体産業、化学分析、医療の様々な分野でおもしろい応用が生まれる。

【0010】これまで、様々な有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子が報告されているが、青紫色~近紫外の発光を示すものについては、発光輝度、及び、発光寿命などの諸性能において、十分な性能を満たすものはいまだに報告された例がない。たとえば、特開平3-152897号では、p-クオーターフェニルを含有する有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子が、420nmに発光することが報告されているが、発光輝度が低く十分なものではなかった。

【0011】また、特開平11-26159号等に開示されているポリシラン系化合物を使用すると比較的容易に紫外から近紫外の発光を得ることができるが、ポリシラン系化合物は一般に不安定であり、室温でこの発光を維持するのは難しく、有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子として用いた場合には、発光寿命が極めて短いという欠点を有していた。

【0012】特開昭59-194393号で開示されているジフェニルアミン誘導体を含有する有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子は、発光輝度が低く十分なものではなかった。しかも、熱安定性の観点からも不十分であり、素子の寿命が短いという欠点を有していた。

【0013】米国特許第5,061,569号には、ナフチル基を有するジアミン誘導体が熱安定性に優れていることが明細書に開示されているが、長時間連続駆動させると発光輝度が低下する等の問題があり、実用化の大きな障害となっていた。

【0014】また、特開平8-286033号において、N,N'-ジフェニルN,N'-ビス(3-メチルフェニル)[1,1'-ピフェニル]4,4'-ジアミン(TPD)はEL発光極大波長が420nmであることが知られているが、色変換フィルターにより赤色を出そうとすると、その色純度が悪いという欠点を有していた。

【0015】また、特許3109895号では、青紫色から近紫外に発光するポリマーが開示されているが、輝度、発光効率の点でまだまだ満足のできるものではない。

【0016】これらの観点から、青紫色～近紫外に発光する有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子としては、より高輝度で長寿命のものが求められており、エネルギー変換効率、発光量子効率の更なる向上が期待されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規化合物、それを用いて作製された高輝度に発光し、且つ、長寿命の有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子材料および有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子、更に詳しくは、青紫色の発光を可能にする発光輝度・寿命に優れた有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子材料および有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子を提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】1．前記一般式（I）で表される化合物。

【0019】2．前記一般式（I）において、 $R_1 \sim R_8$ の少なくとも一つが置換基であることを特徴とする前記1に記載の化合物。

【0020】3．前記一般式（II）で表される化合物。  
4．前記一般式（II）において、 $R_{11} \sim R_{18}$ の少なくとも一つが置換基であることを特徴とする前記3に記載の化合物。

【0021】5．前記一般式（III）で表される化合物。

6．前記一般式（III）において、 $R_{31} \sim R_{44}$ の少なくとも一つが置換基であることを特徴とする前記5に記載の化合物。

【0022】7．前記1～6のいずれか1項に記載の化合物を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材料。

【0023】8．互いに対向する2つの電極間に発光層を挟持した有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子において、該有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子が、単層または複数層の有機化合物薄膜を有し、且つ、該有機化合物薄膜の少なくとも1層が、前記1～5のいずれか1項に記載の化合物を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。

【0024】9．前記1～5のいずれか1項に記載の化合物が発光層に含有されることを特徴とする前記8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0025】10．前記1～5のいずれか1項に記載の化合物が正孔輸送層に含有されることを特徴とする前記8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0026】11．CIE色度座標の紫青、青紫または紫の領域で発光することを特徴とする前記8～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0027】以下、本発明を更に詳細に説明する。上記

記載の一般式（I）～（III）で表される有機化合物が各々、新規化合物であるが、それらを有機エレクトロルミネッセンス素子材料として用いる場合、各々の化合物の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」（日本色彩学会編、東京大学出版会、1985）の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000（ミノルタ製）で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定され、測定結果がCIE色度座標の紫青の領域である「Purple Blue」、青紫の領域である「Bluish Purple」または紫の領域である「Purple」に入ることを言い、特に「Bluish Purple」から「Purple」の領域であることが好ましい。

【0028】一般式（I）～（III）で表される化合物は、ガラス転位温度（Tg）が高いことから、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子の材料として用いる場合、優れた熱安定性を示すが、更に熱安定性を向上させるためには、Tgは100度以上であることが好ましい。

【0029】一般式（I）～（III）で表される化合物は、高輝度に発光する化合物であることから、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子の発光層に含有させる発光する化合物として有用であることはもちろんのこと、他にも上記性質を利用して、蛍光発光を利用した医薬品用の標識化合物等の材料としても用いることができる。

【0030】以下に、本発明の一般式（I）～（III）で表される化合物を有機エレクトロルミネッセンス素子材料としても用いる場合の構造的特徴について詳しく説明する。

【0031】一般式（I）～（III）において、 $R_1 \sim R_8$ 、 $R_{11} \sim R_{18}$ 及び $R_{21} \sim R_{44}$ は各々水素原子または置換基を表し、それぞれ異なっても同一でも良いが、本発明に記載の効果を好ましく得る観点から、前記一般式（I）においては、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも一つが置換基であることが好ましく、前記一般式（II）においては、 $R_{11} \sim R_{18}$ のうち少なくとも一つが置換基であることが好ましく、前記一般式（III）においては、 $R_{21} \sim R_{44}$ のうち少なくとも一つが置換基であることが好ましい。

【0032】ここで、上記記載の『少なくとも一つの置換基』としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基から選ばれる置換基が好ましい置換基として挙げられる。

【0033】『少なくとも一つの置換基』として更に好ましく用いられる置換基としては、メチル基、エチル基、i-プロピル基、トリフルオロメチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、フッ素原子、塩素原子、メトキシ基、エトキシ基、i-プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

【0034】前記一般式(I)~(III)において、各々 $Ar_1 \sim Ar_4$ 、 $Ar_{11} \sim Ar_{14}$ 及び $Ar_{21} \sim Ar_{26}$ で表される各々置換基を有していても良い芳香族炭化水素基または芳香族複素環基は、それぞれ異なっても同一でも良い。

【0035】 $Ar_1 \sim Ar_4$ 、 $Ar_{11} \sim Ar_{14}$ 及び $Ar_{21} \sim Ar_{26}$ として好ましく用いられる芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、ピナフチル基、アントリル基、フェナンスリル基等が挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよい。

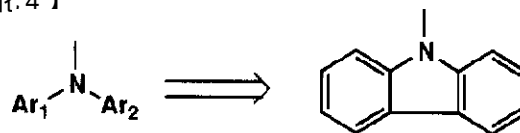
【0036】 $Ar_1 \sim Ar_4$ 、 $Ar_{11} \sim Ar_{14}$ 及び $Ar_{21} \sim Ar_{26}$ として好ましく用いられる芳香族複素環基としては、ピロリル基、ピロリジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、プリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基等が挙げられ、これらはさらに置換基を有していても良い。

【0037】また、 $Ar_1$ と $Ar_2$ 、 $Ar_3$ と $Ar_4$ 、 $Ar$

$Ar_{11}$ と $Ar_{12}$ 、 $Ar_{13}$ と $Ar_{14}$ 、 $Ar_{21}$ と $Ar_{22}$ 、 $Ar_{23}$ と $Ar_{26}$ の置換基は互いに結合し縮合環を形成できる。(例えば下記に示すカルバゾリル基のように縮合環を形成できる。)

【0038】

【化4】



( $Ar_1, Ar_2$ がともにフェニルの時)

【0039】以下に、本発明に係る一般式(I)~(II)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

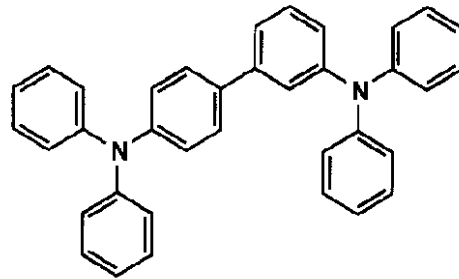
【0040】

【化5】

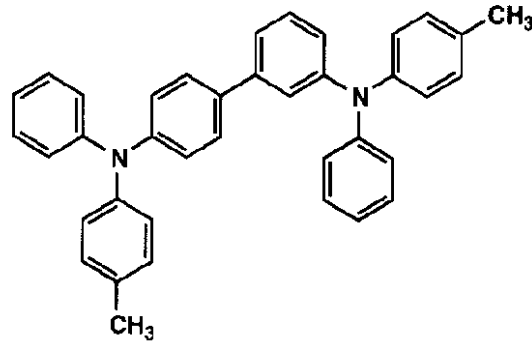
(6)

910

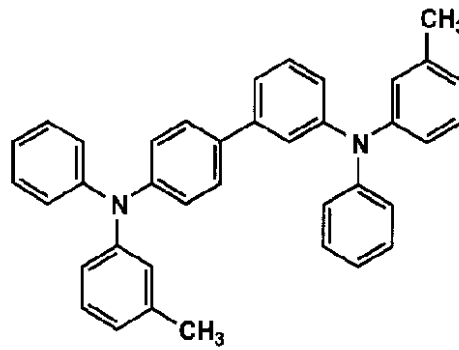
(I)-1



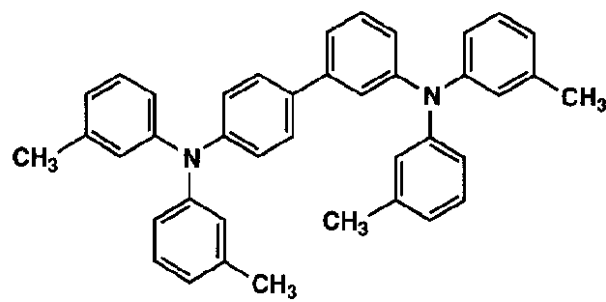
(I)-2



(I)-3



(I)-4



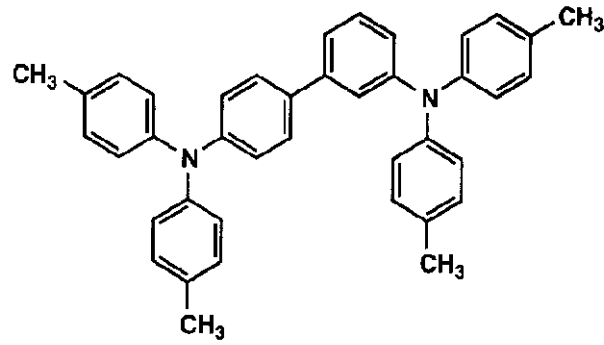
【0041】

【化6】

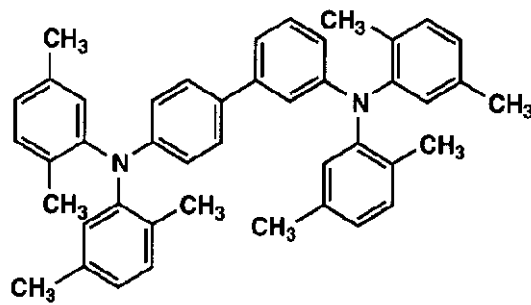
(7)

11

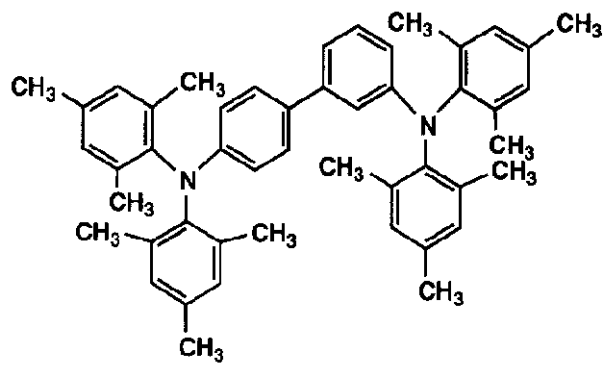
(I)-5



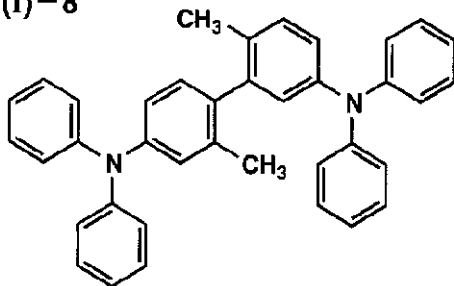
(I)-6



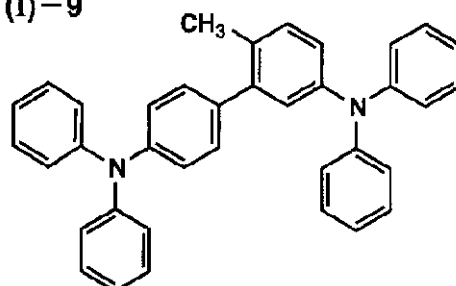
(I)-7



(I)-8



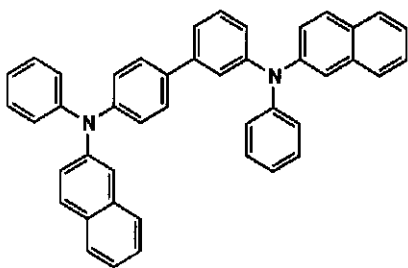
(I)-9



【0042】

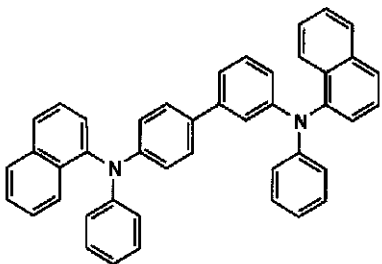
【化7】

(I)-10

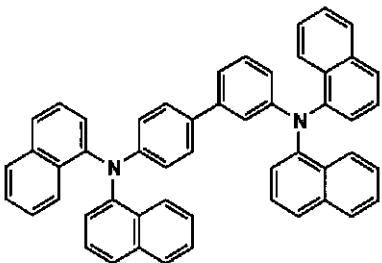


【0043】  
【化8】

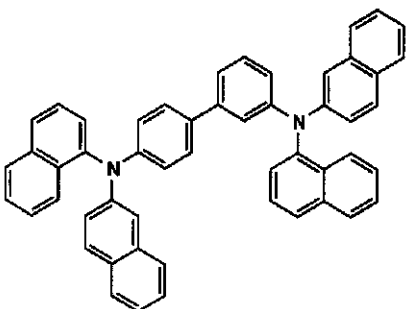
(I)-11



(I)-12



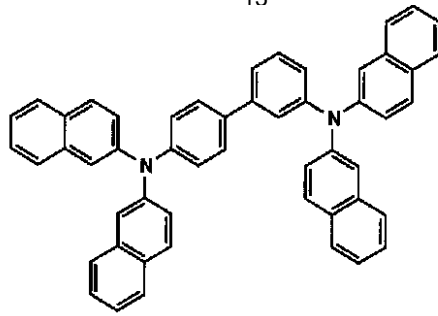
(I)-13



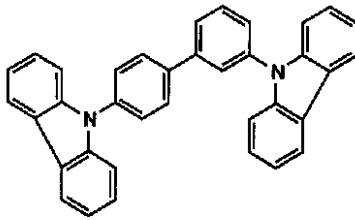
(9)

13

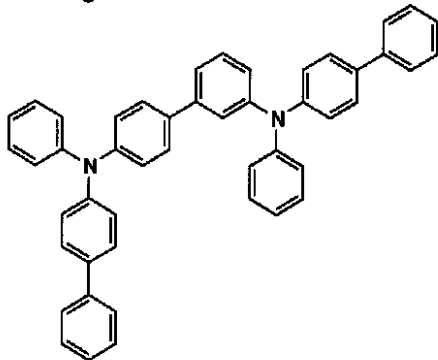
(I)-14



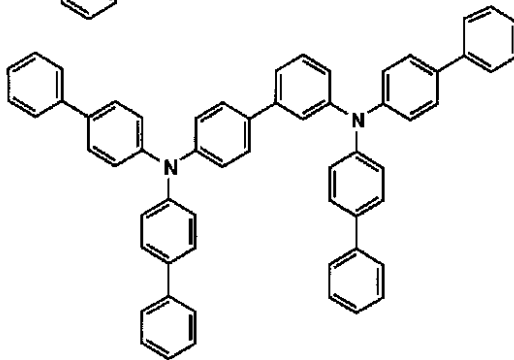
(I)-15



(I)-16



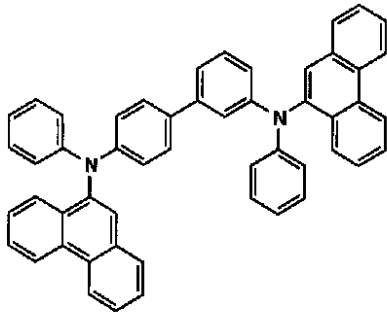
(I)-17



【 0 0 4 4 】

【 化 9 】

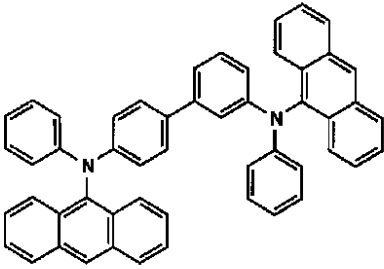
(I)-18



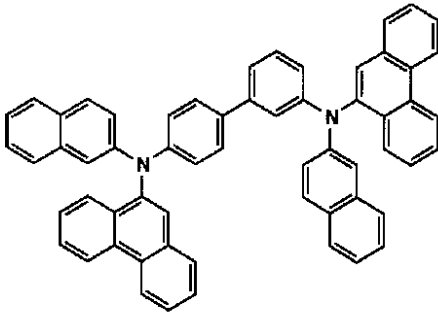
【0045】

【化10】

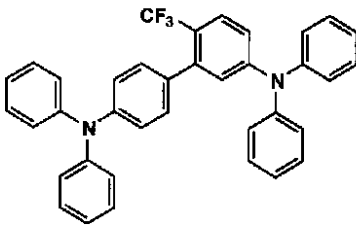
(I)-19



(I)-20

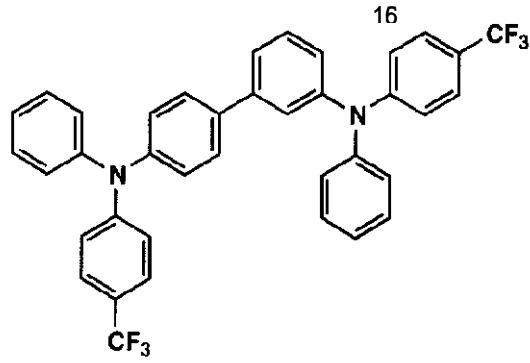


(I)-21

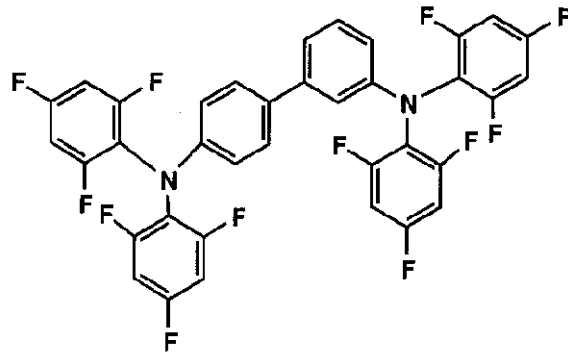


(11)

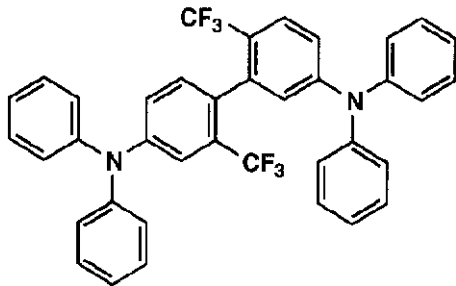
(I)-22



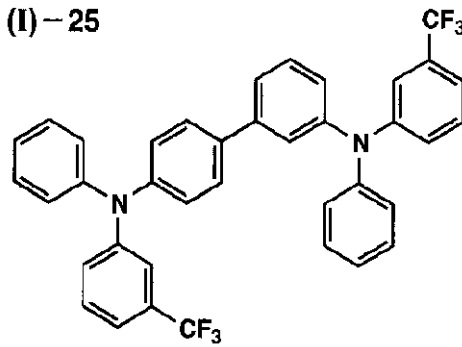
(I)-23



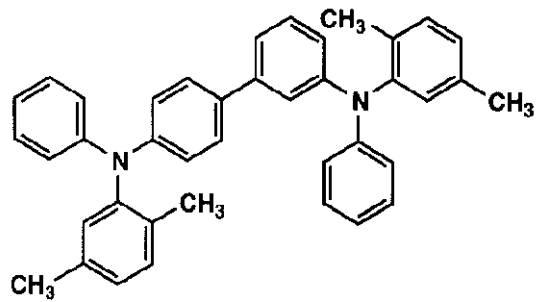
(I)-24



(I)-25



(I)-26

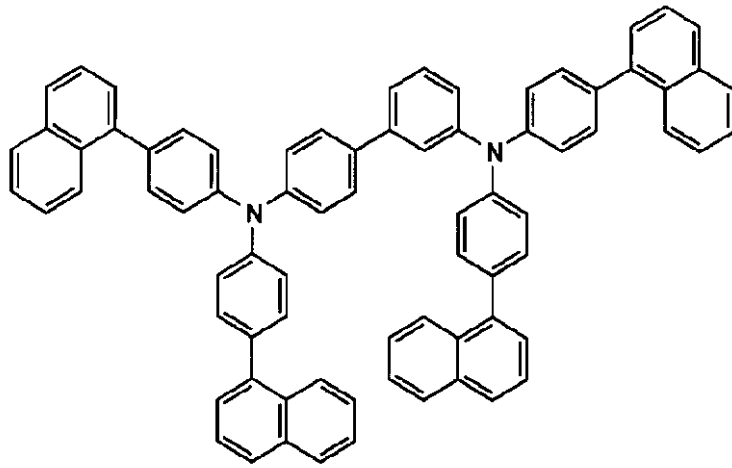


【0046】

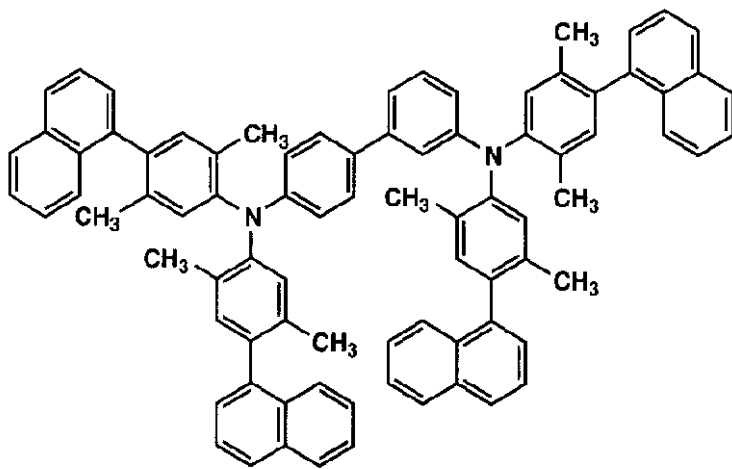
【化11】



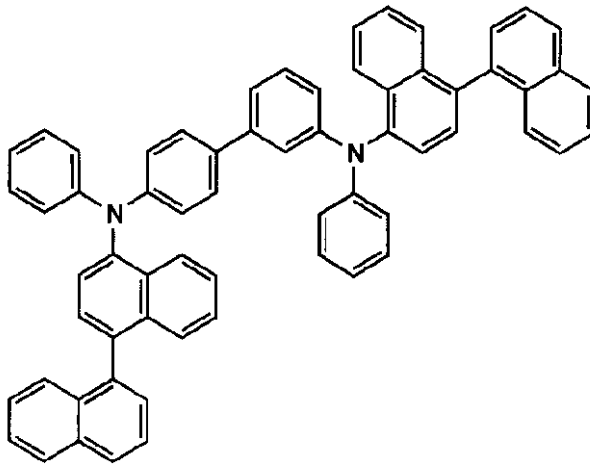
(I)-33



(I)-34



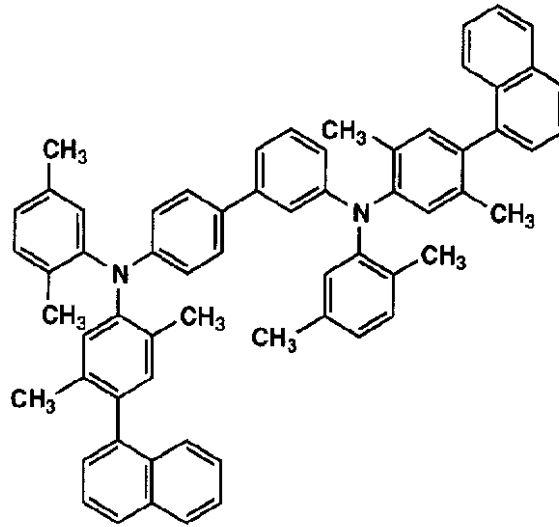
(I)-35



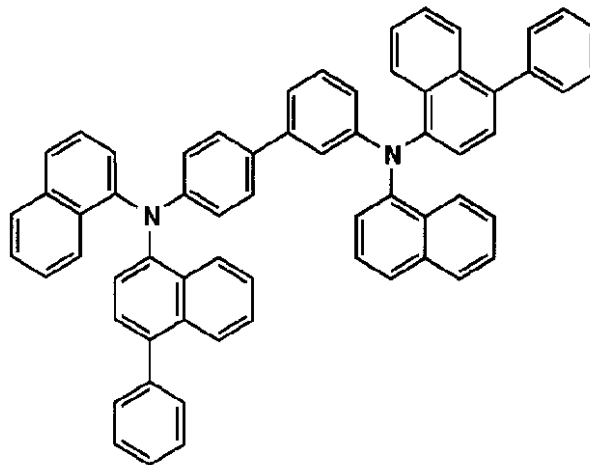
【0048】

【化13】

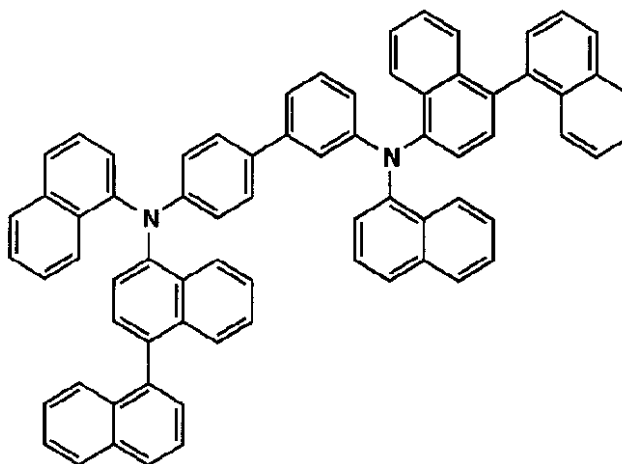
(I)-36



(I)-37

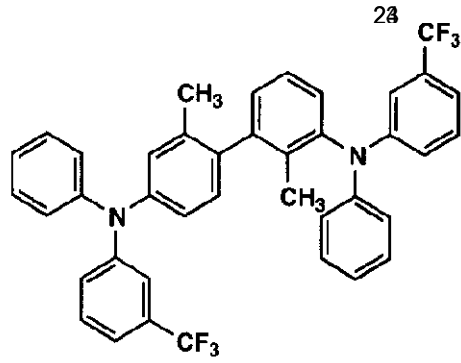


(I)-38

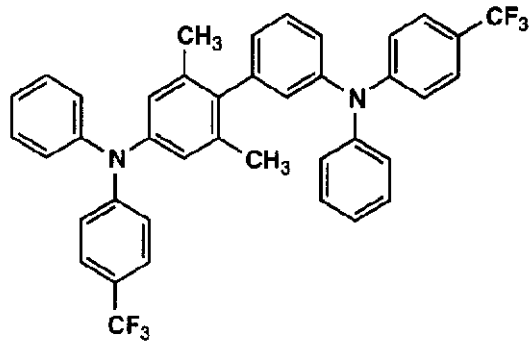


(15)

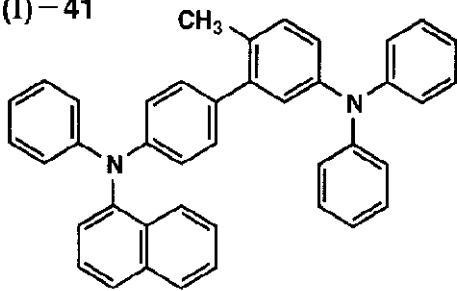
(I)-39



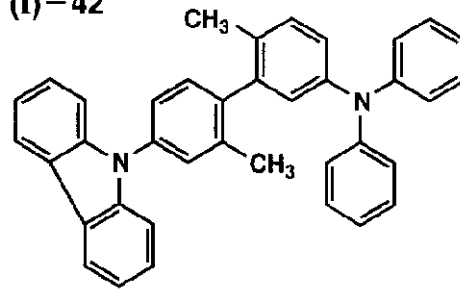
(I)-40



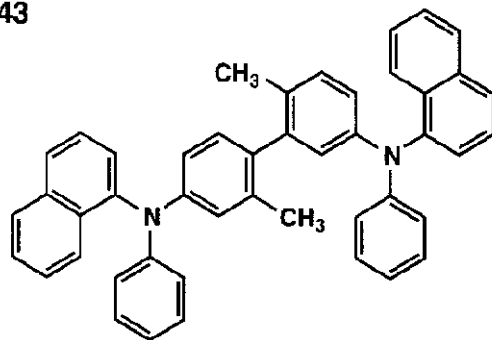
(I)-41



(I)-42



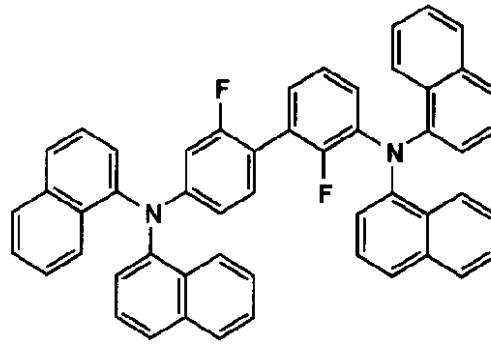
(I)-43



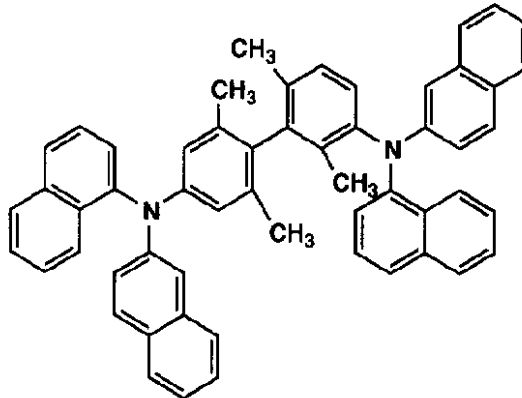
【0050】

【化15】

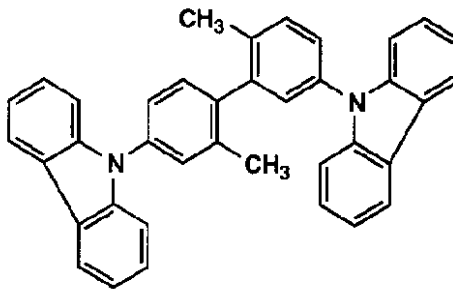
(I)-44



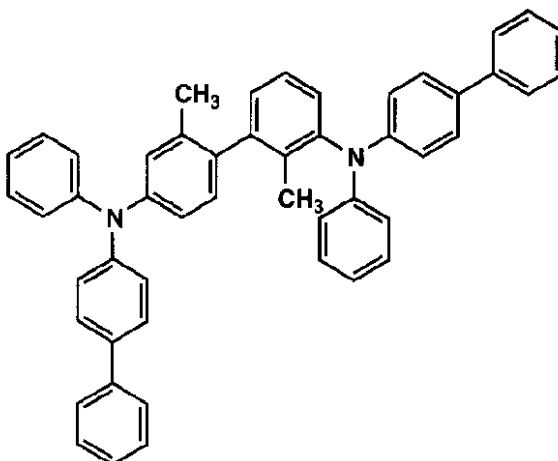
(I)-45



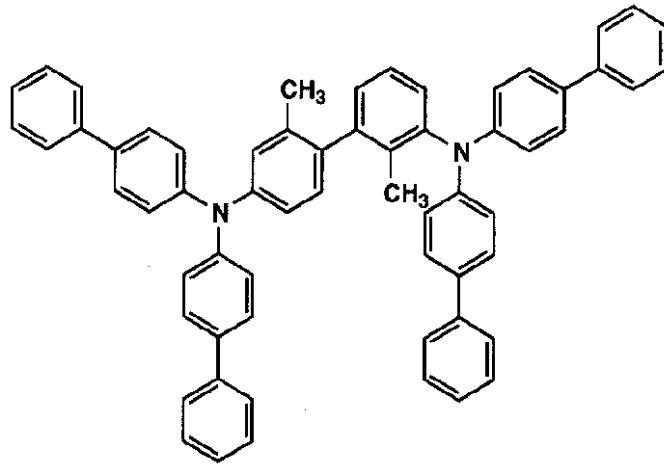
(I)-46



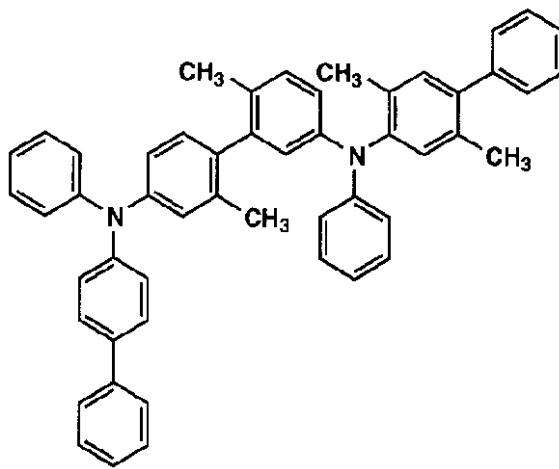
(I)-47



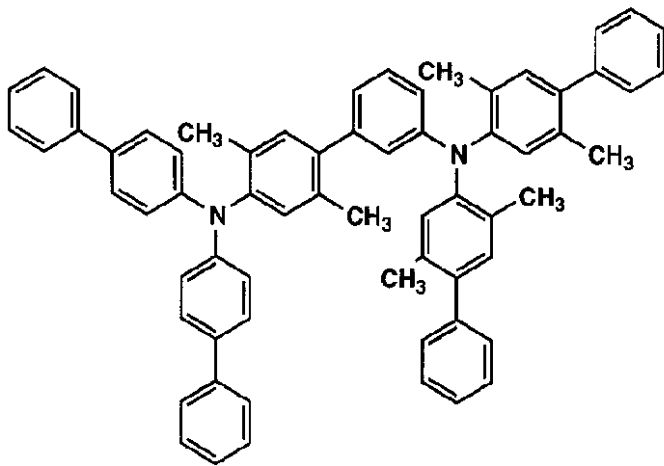
(I)-48



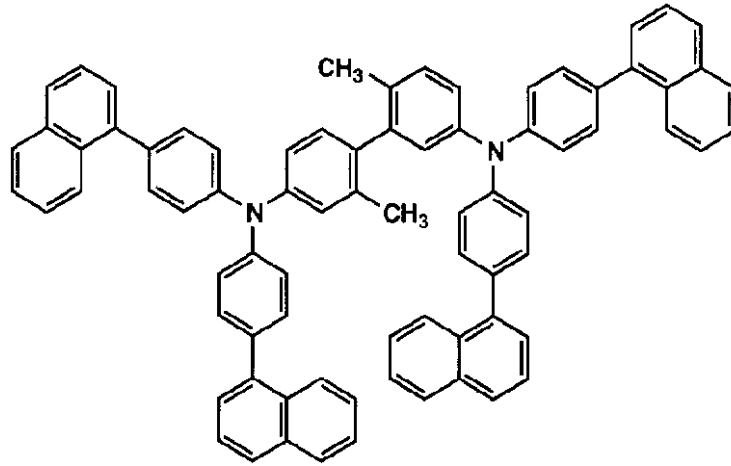
(I)-49



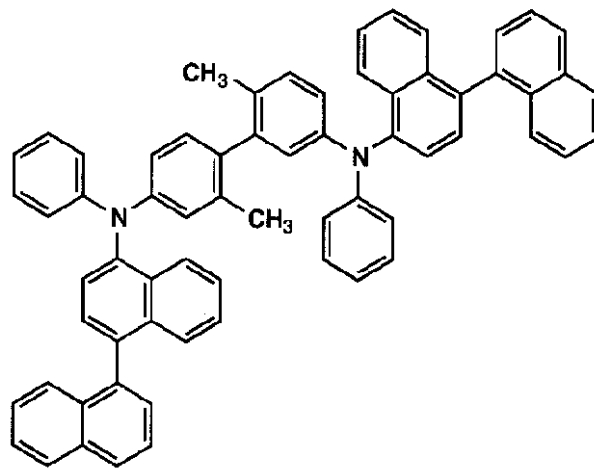
(I)-50



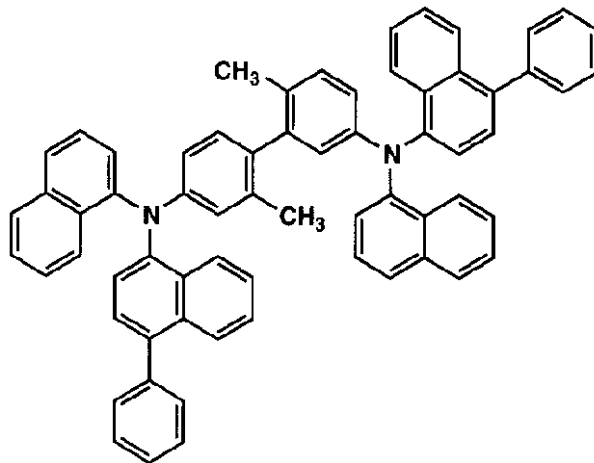
(I)-51



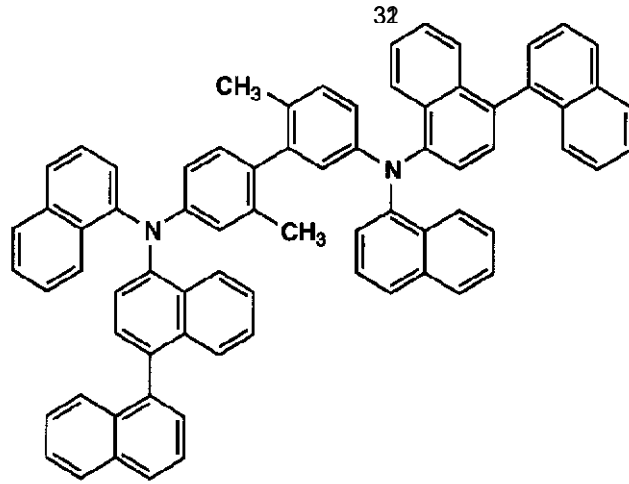
(I)-52



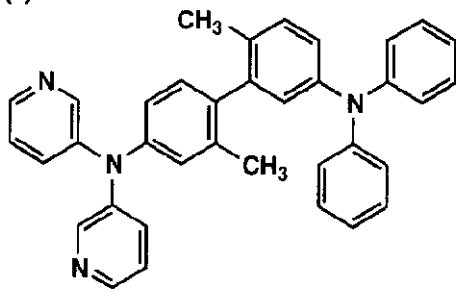
(I)-53



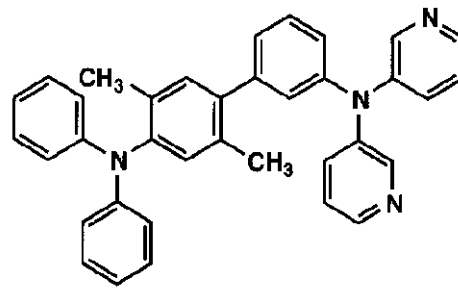
(I)-54



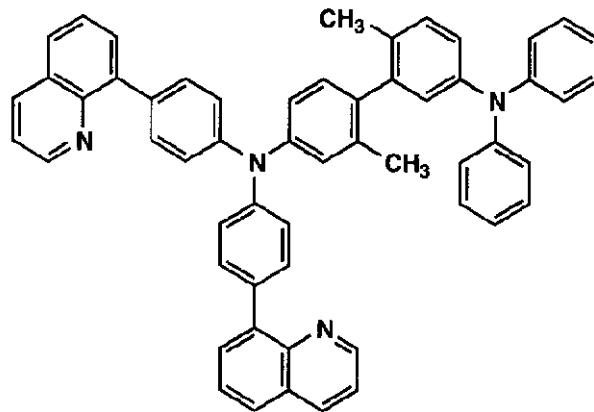
(I)-55



(I)-56



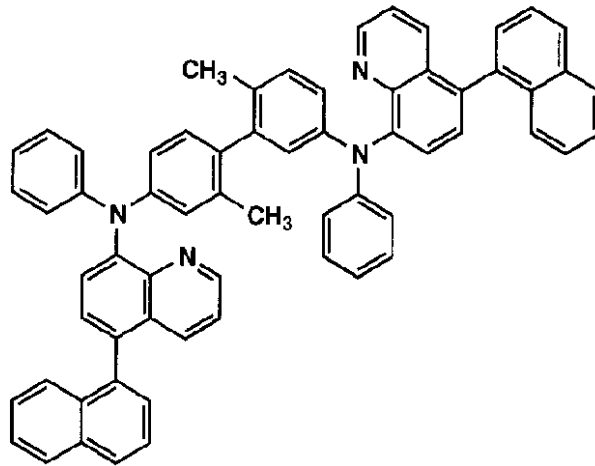
(I)-57



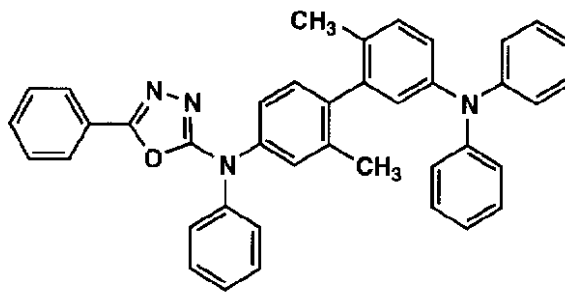
【0054】

【化19】

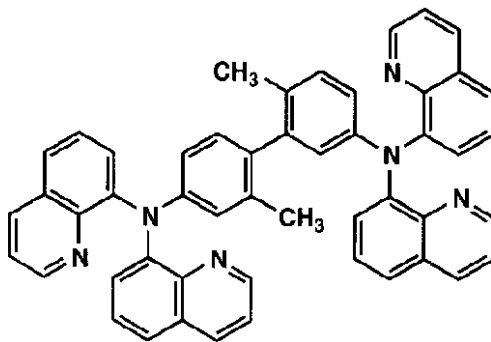
(I)-58



(I)-59



(I)-60



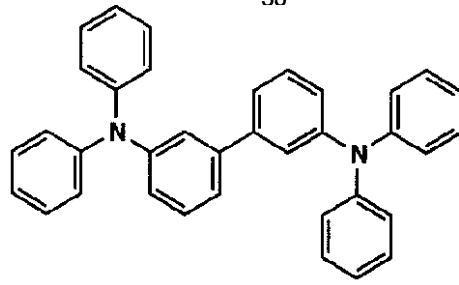
【0055】

【化20】

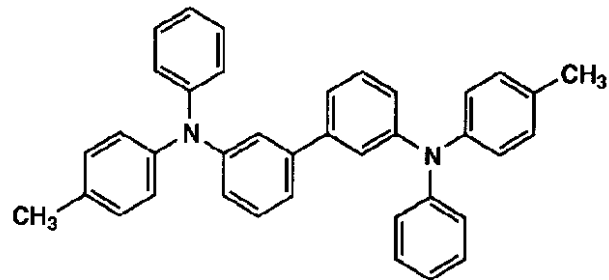
(21)

36

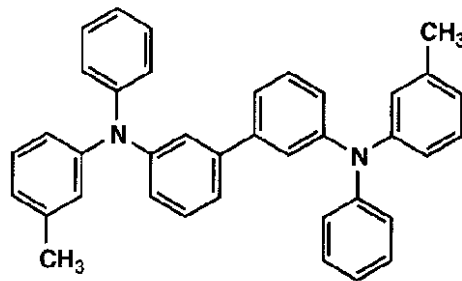
(II)-1



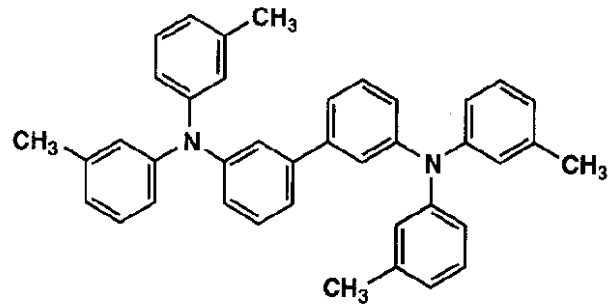
(II)-2



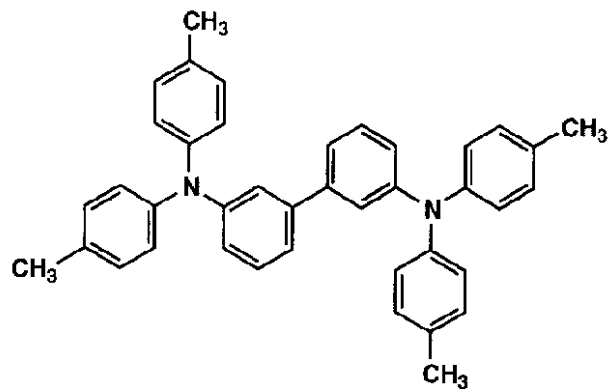
(II)-3



(II)-4



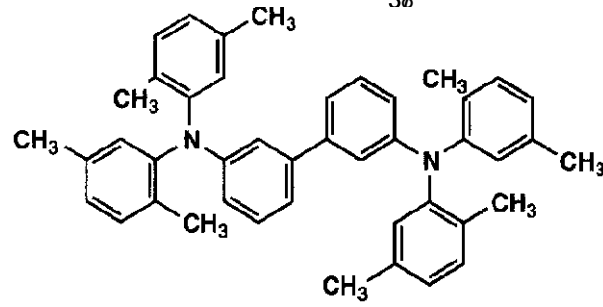
(II)-5



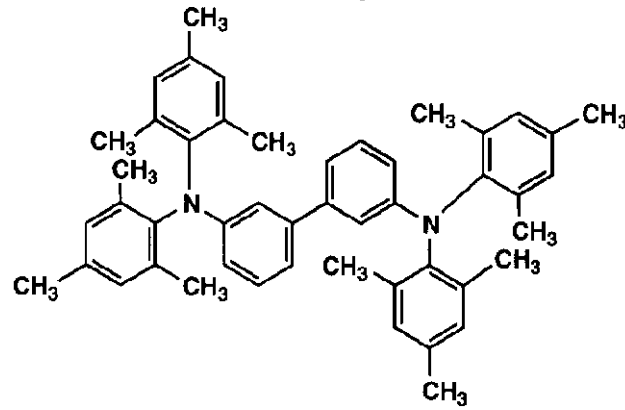
【0056】

【化21】

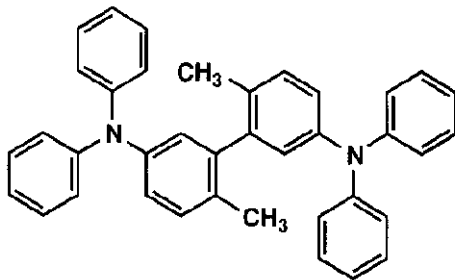
(II)-6



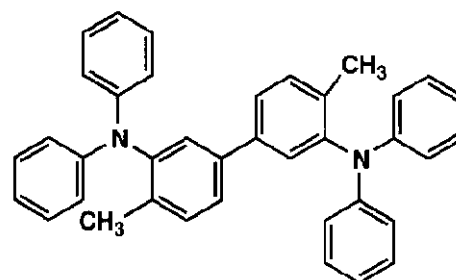
(II)-7



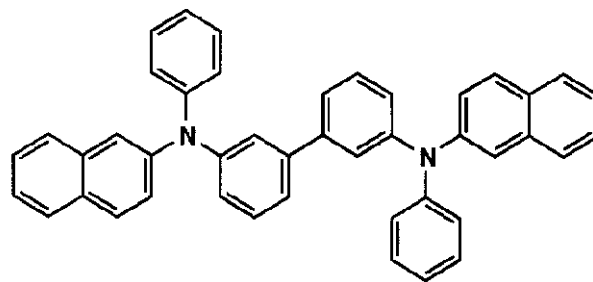
(II)-8



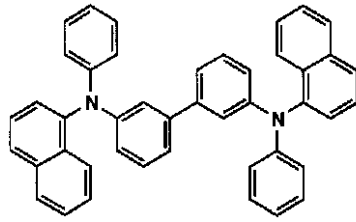
(II)-9



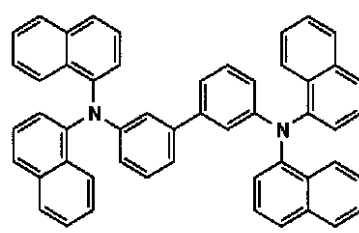
(II)-10



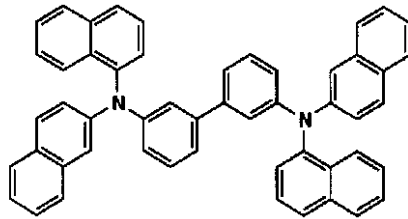
(II)-11



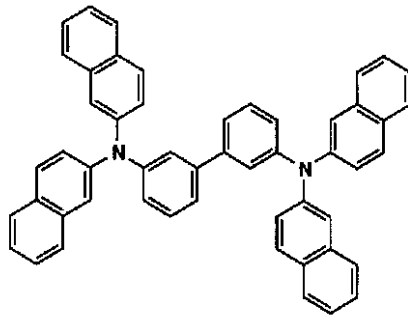
(II)-12



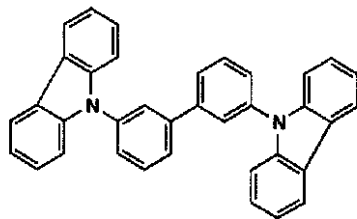
(II)-13



(II)-14



(II)-15



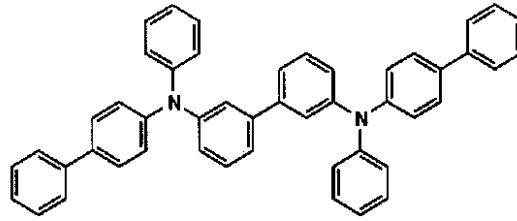
【0058】

【化23】

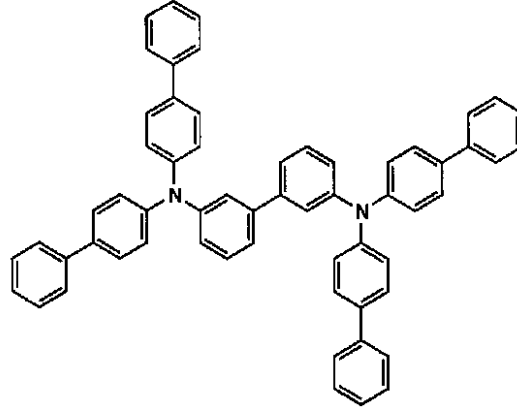
(24)

42

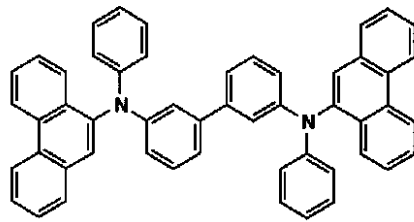
(II)-16



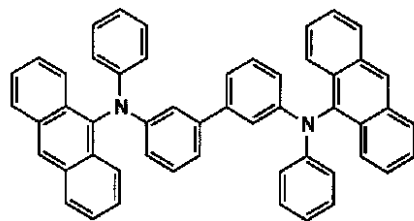
(II)-17



(II)-18



(II)-19



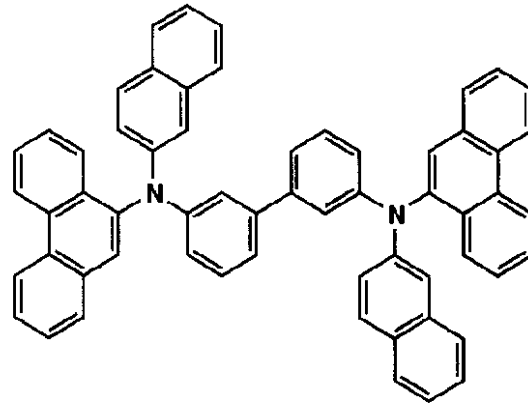
【0059】

【化24】

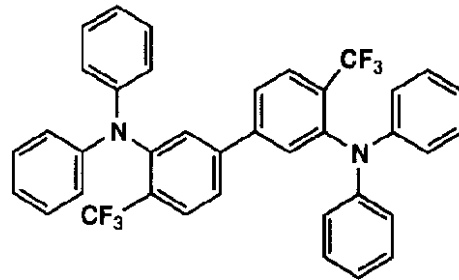
(25)

48

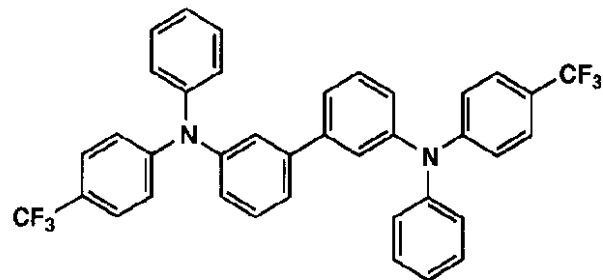
(II)-20



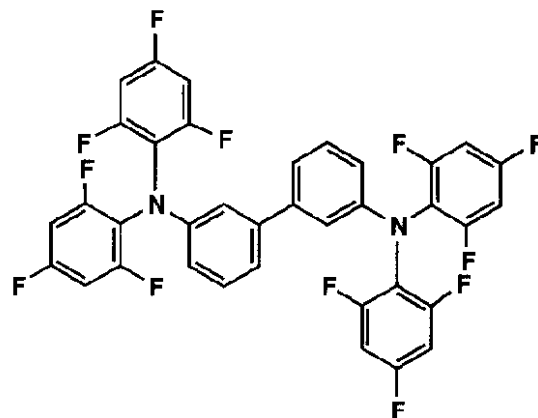
(II)-21



(II)-22



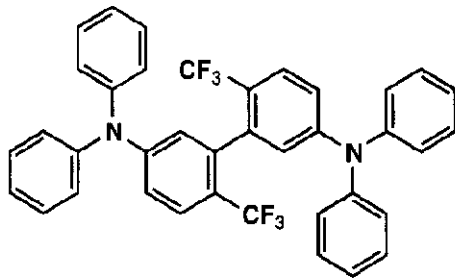
(II)-23



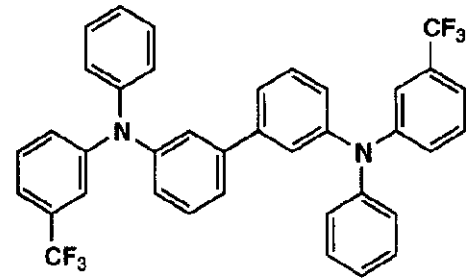
【0060】

【化25】

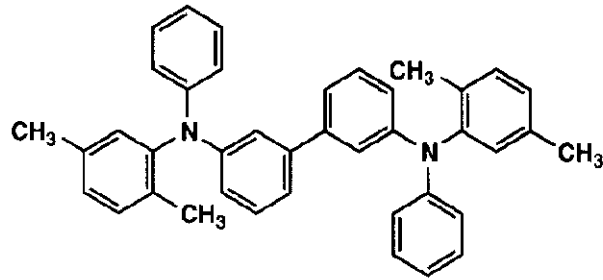
(II)-24



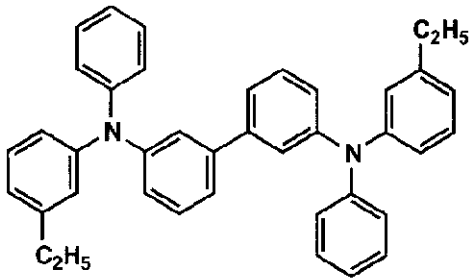
(II)-25<sup>46</sup>



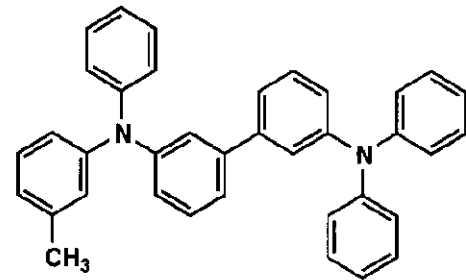
(II)-26



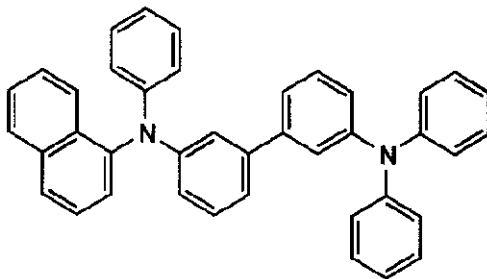
(II)-27



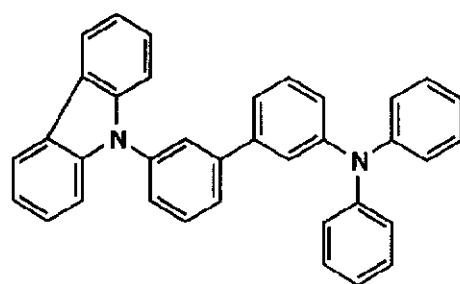
(II)-28



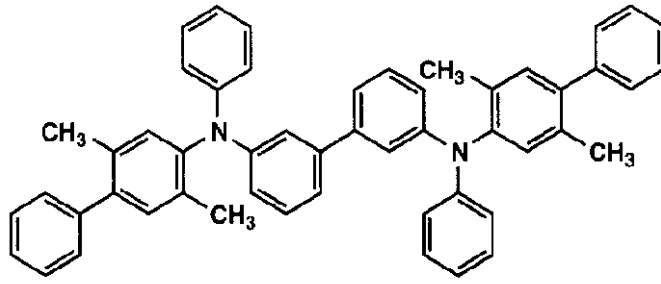
(II)-29



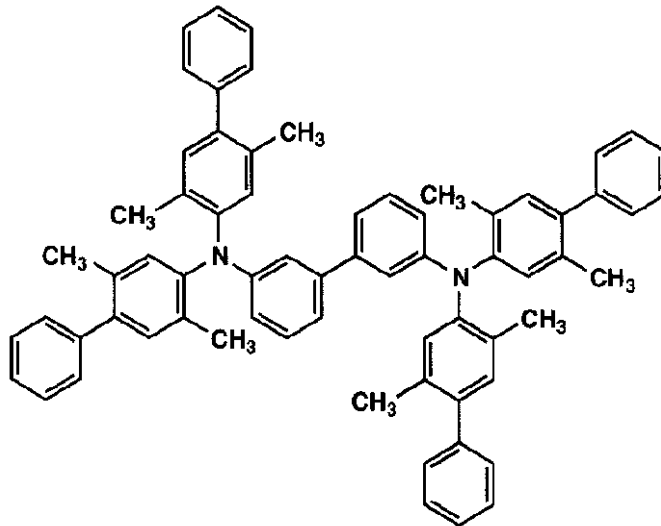
(II)-30



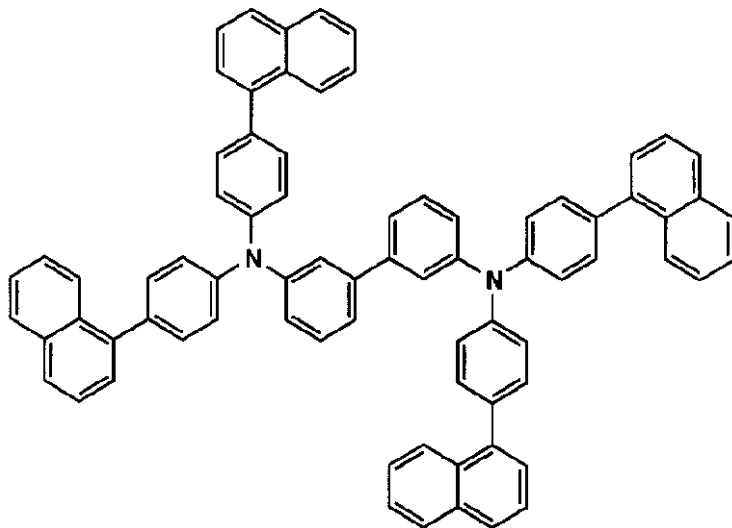
(II)-31



(II)-32



(II)-33

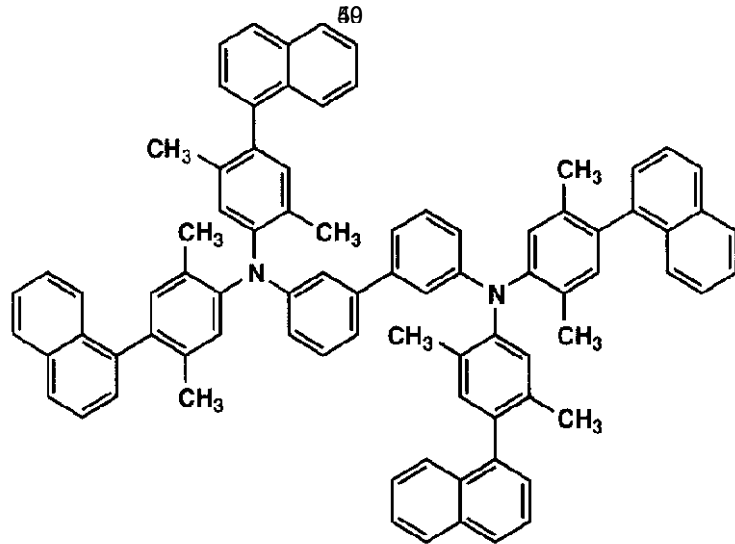


【0062】

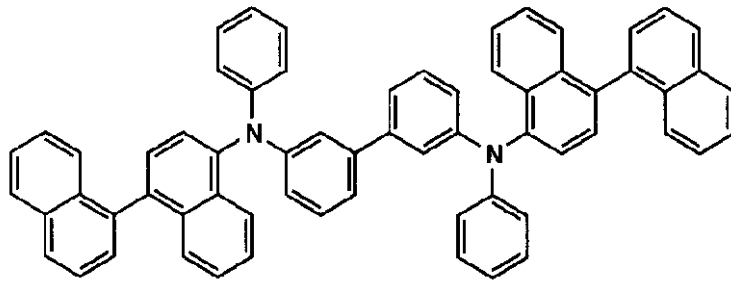
【化27】

(28)

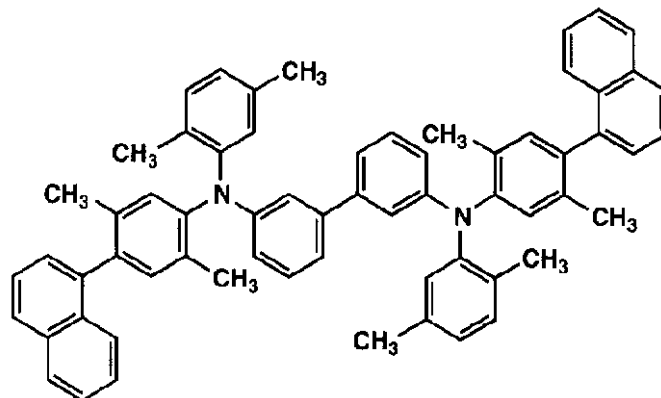
(II)-34



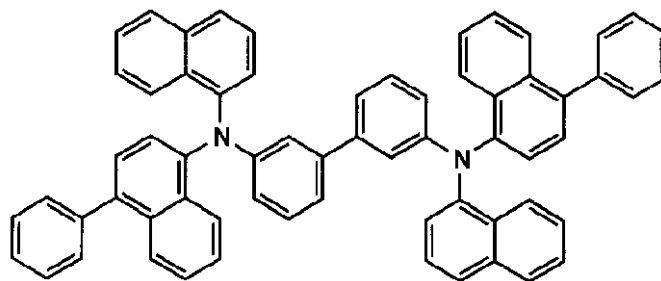
(II)-35



(II)-36

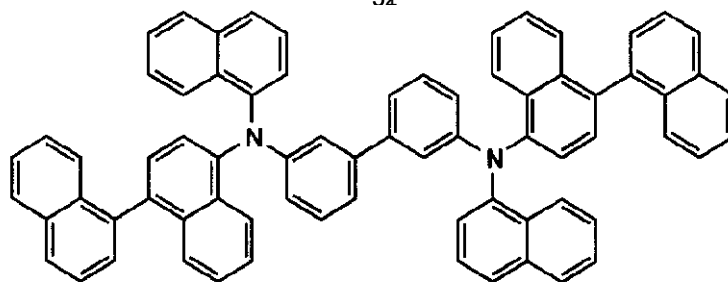


(II)-37

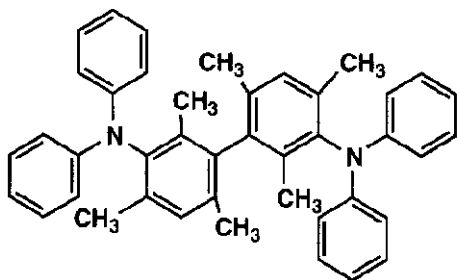


52

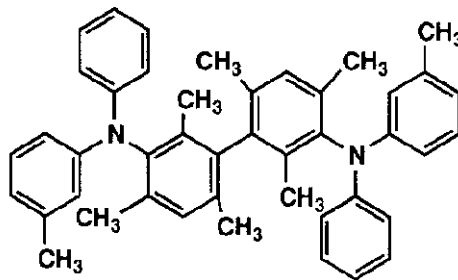
(II)-38



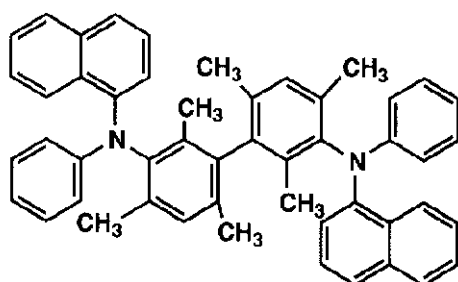
(II)-39



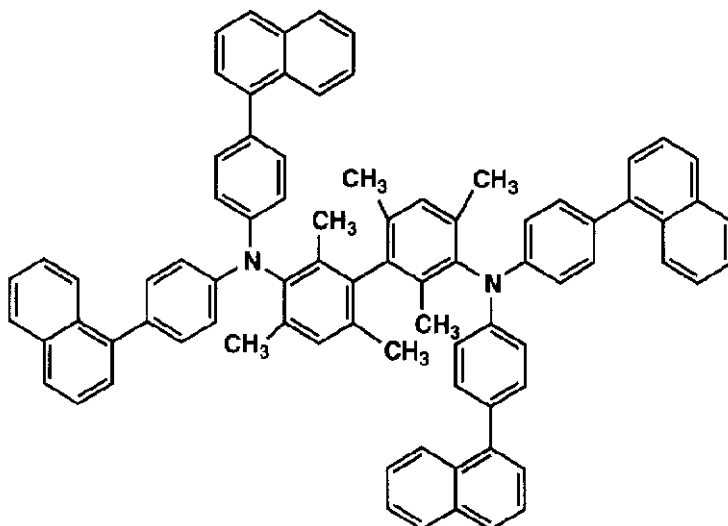
(II)-40



(II)-41



(II)-42

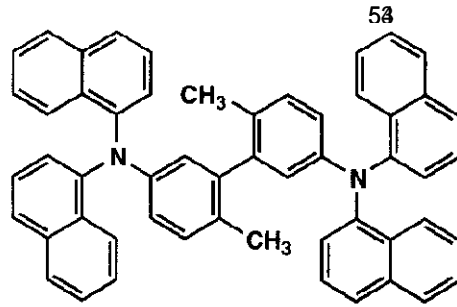


【0064】

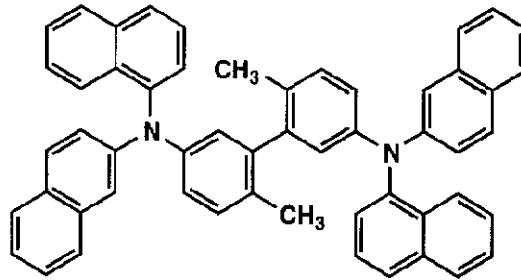
【化29】

(30)

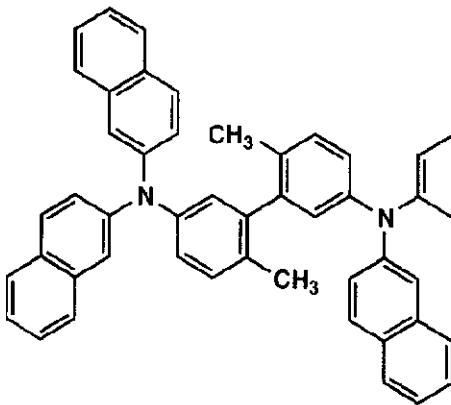
(II)-43



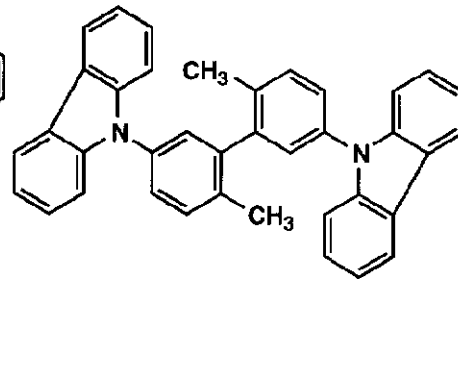
(II)-44



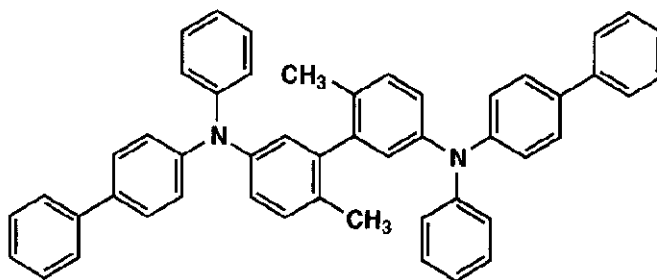
(II)-45



(II)-46



(II)-47



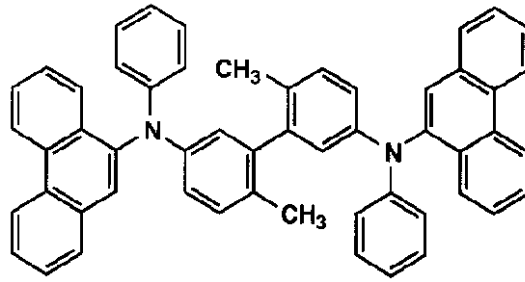
【0065】

【化30】

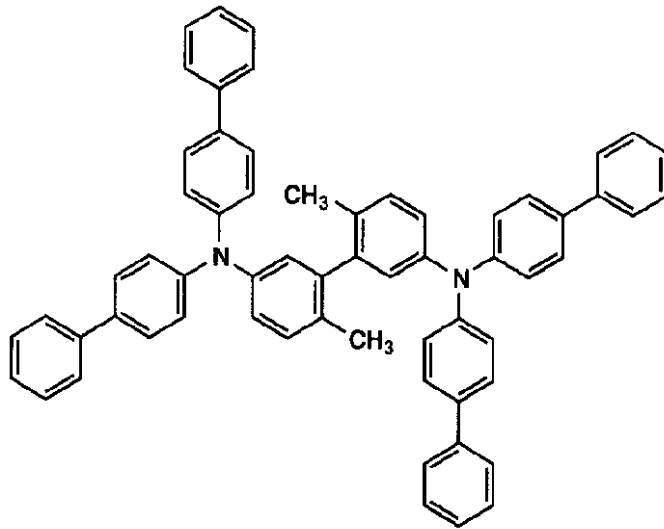
(31)

56

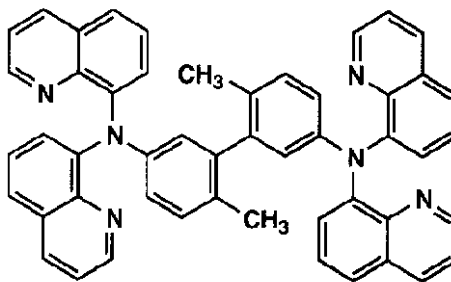
(II)-48



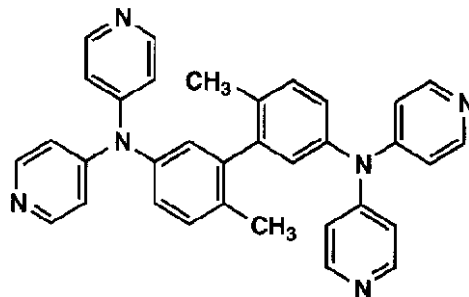
(II)-49



(II)-50



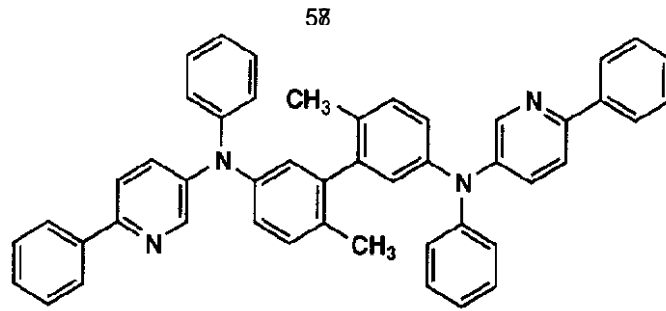
(II)-51



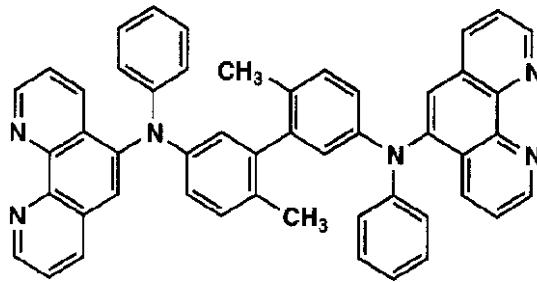
【0066】

【化31】

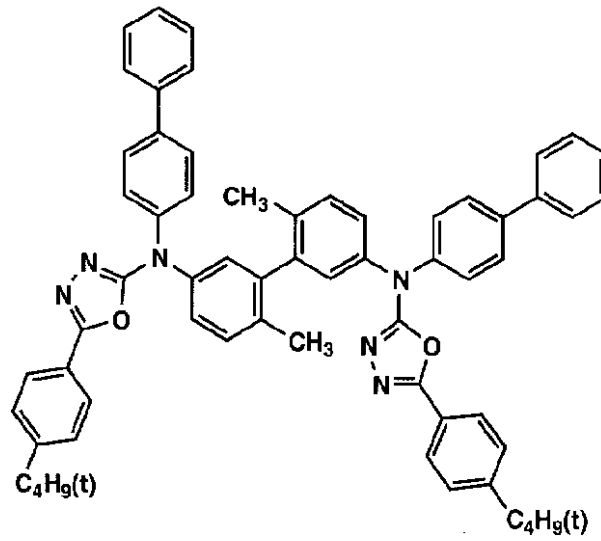
(II)-52



(II)-53



(II)-54



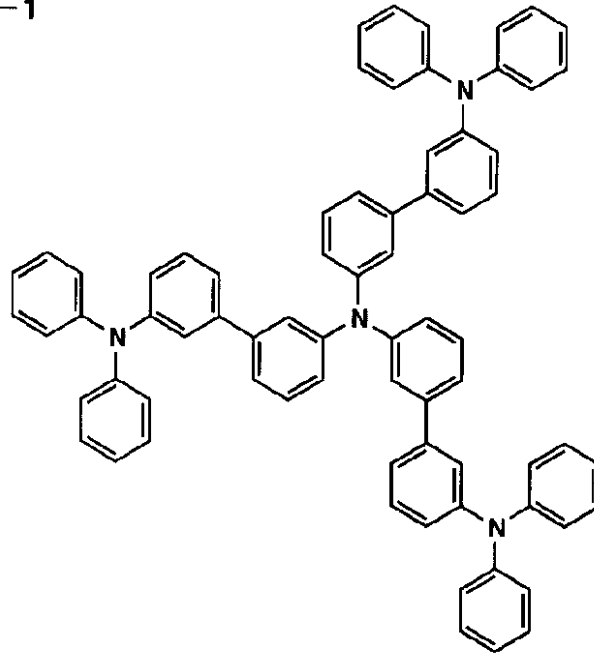
【0067】

【化32】

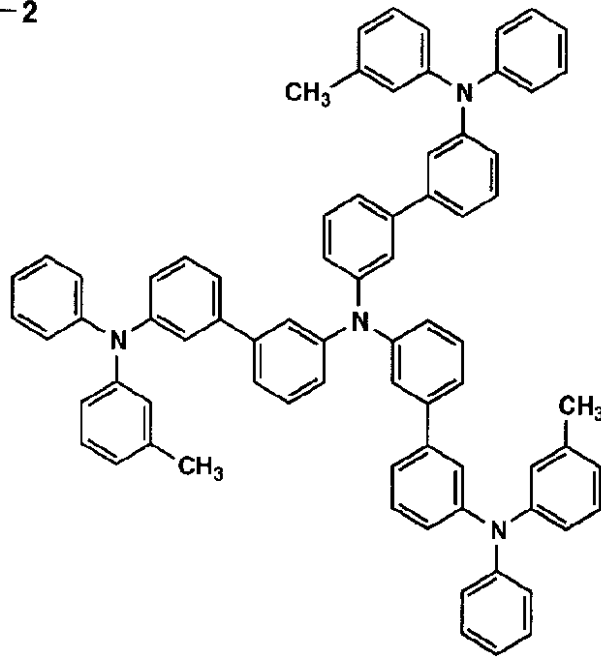
(33)

69

(III)-1



(III)-2

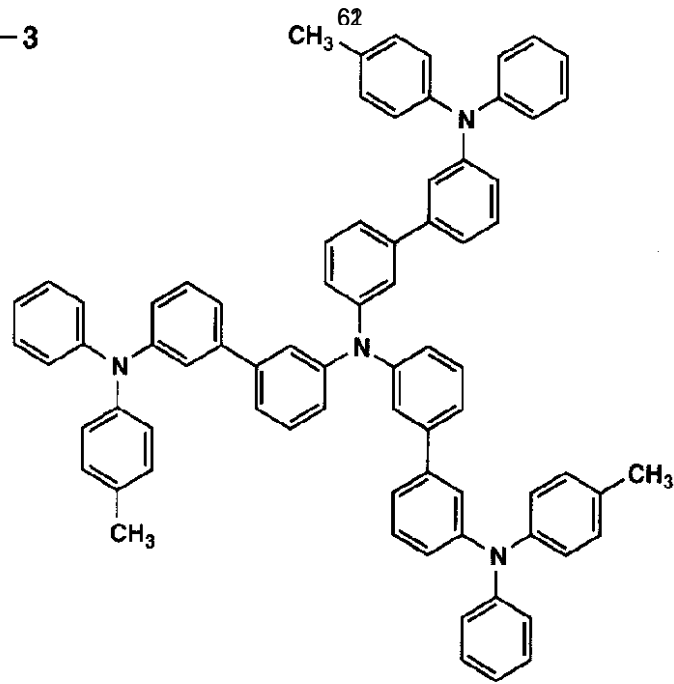


【0068】

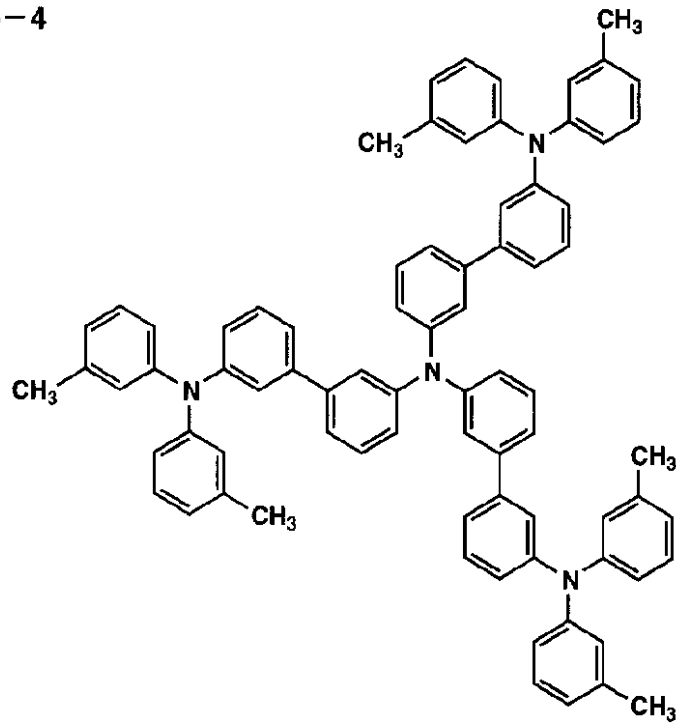
【化33】

(34)

(III)-3



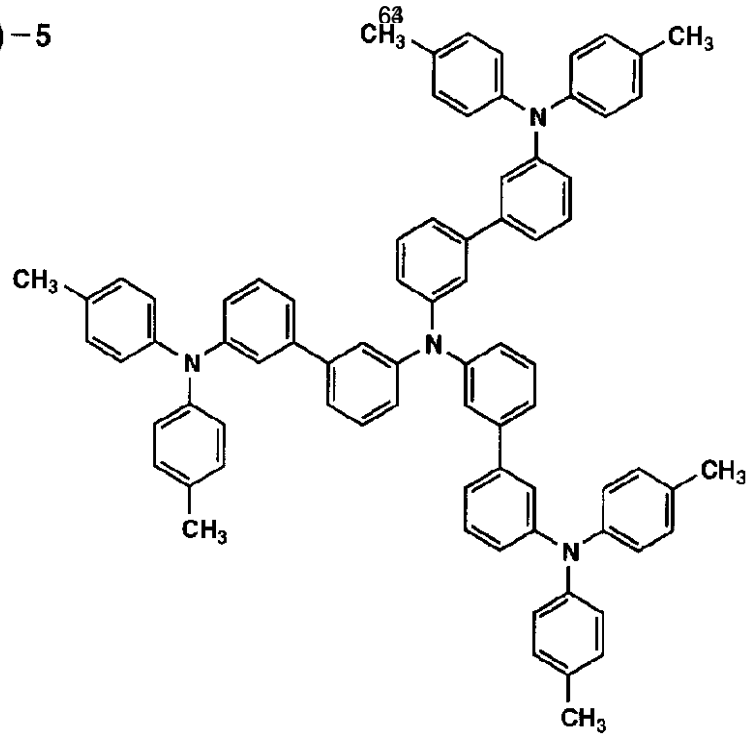
(III)-4



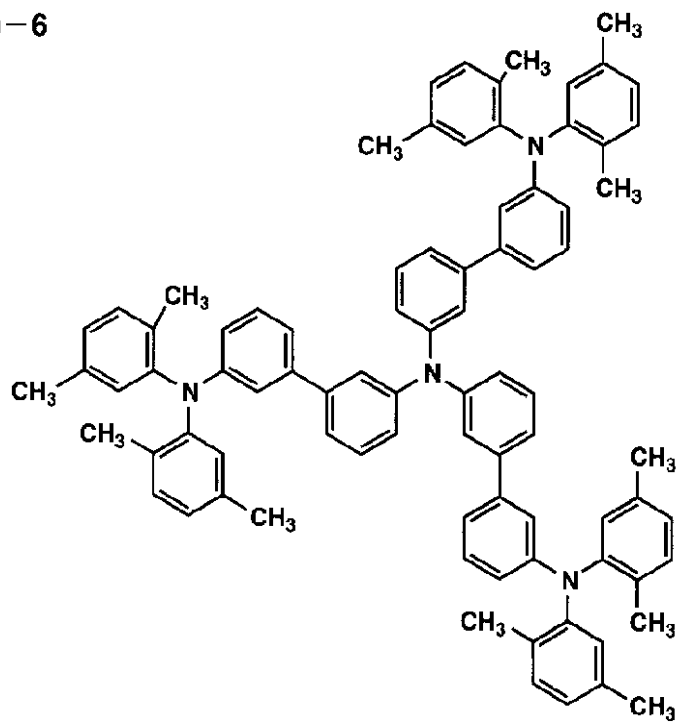
【0069】

【化34】

(III)-5



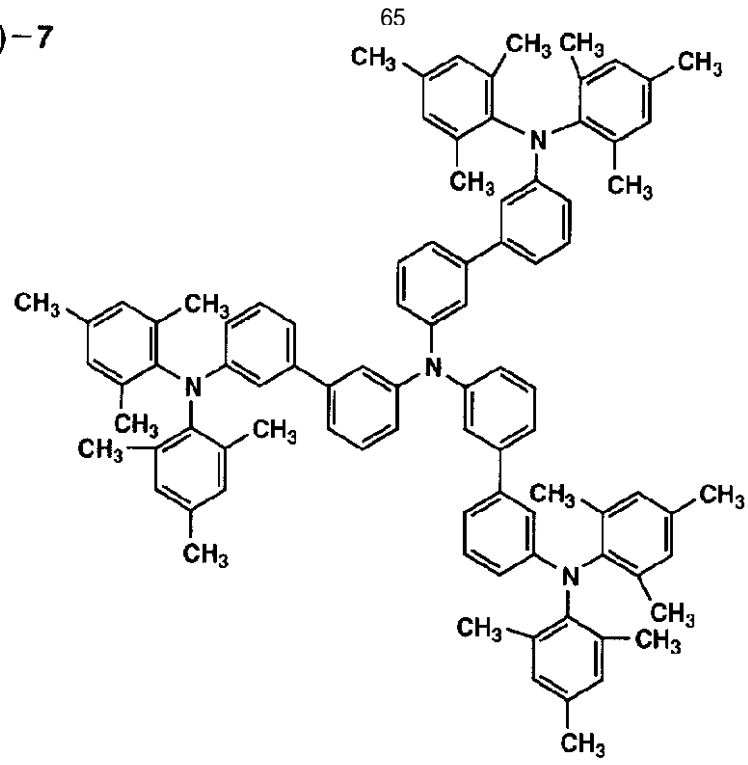
(III)-6



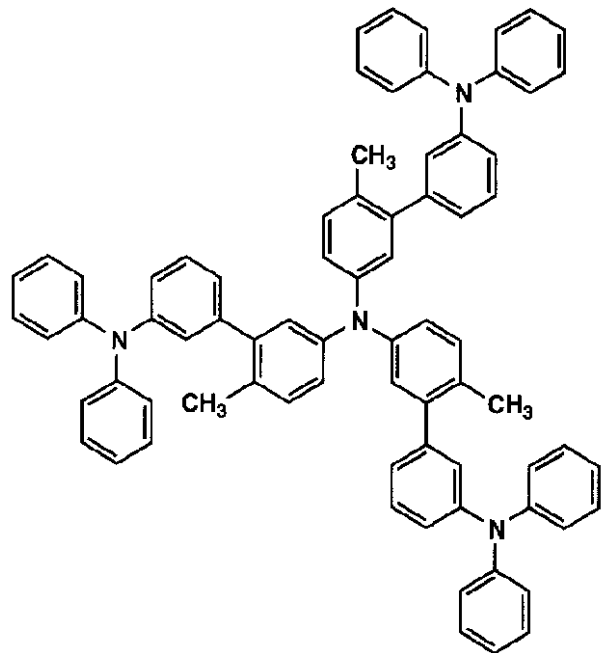
【0070】

【化35】

(III)-7

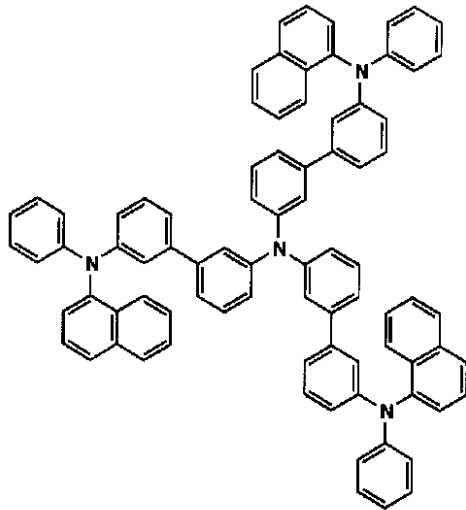


(III)-8



【0071】  
【化36】

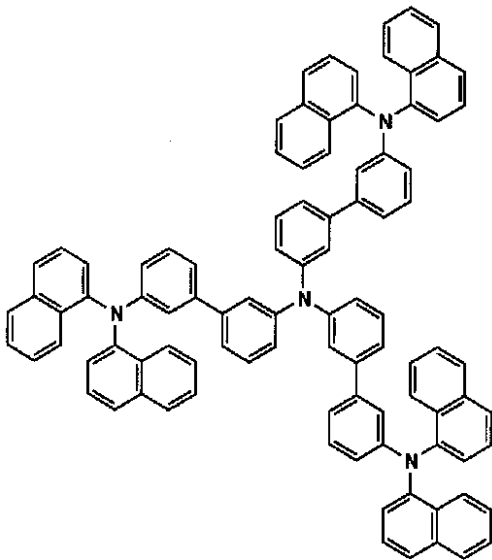
(III)-9



【0072】

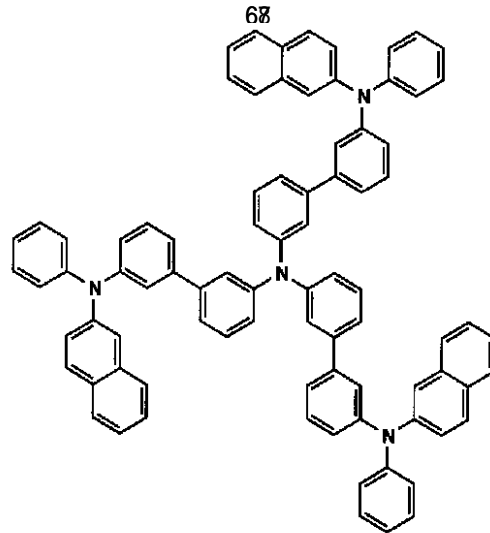
【化37】

(III)-10

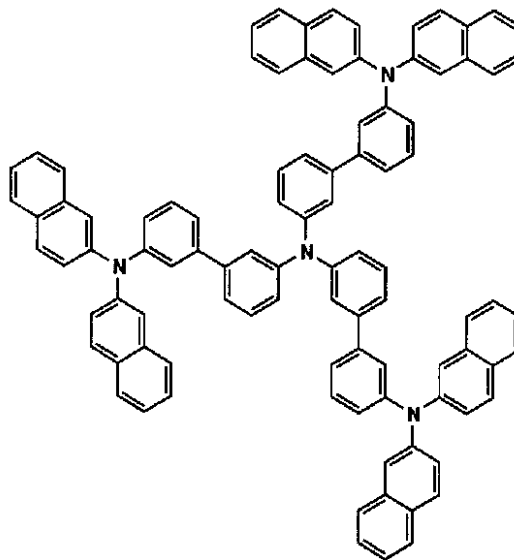


(38)

(III)-11



(III)-12

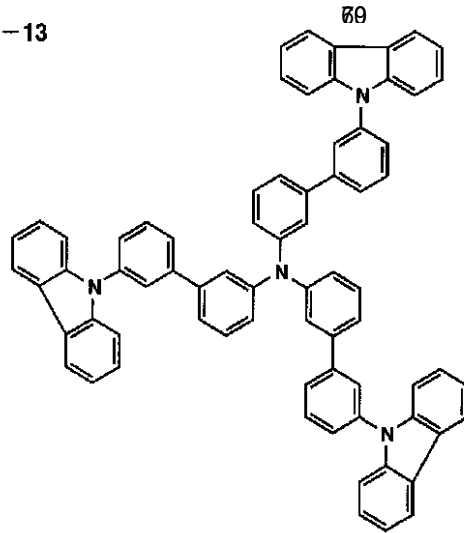


【0073】

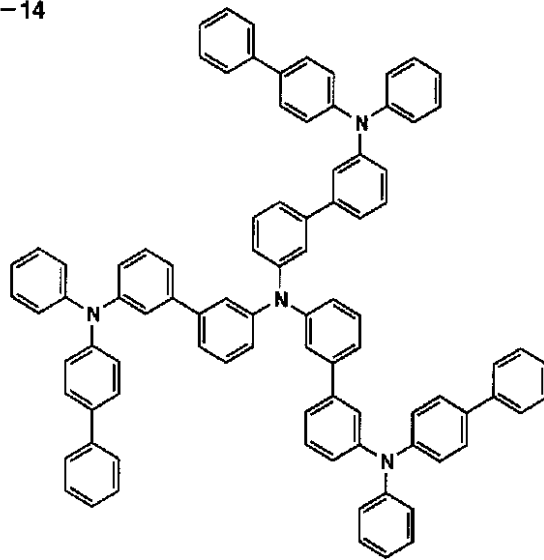
【化38】

(39)

(III)-13



(III)-14

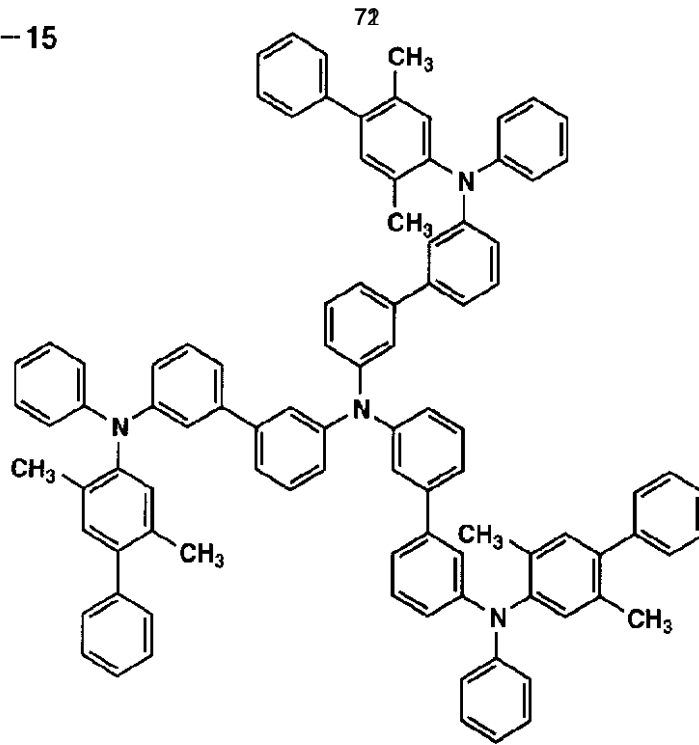


【0074】

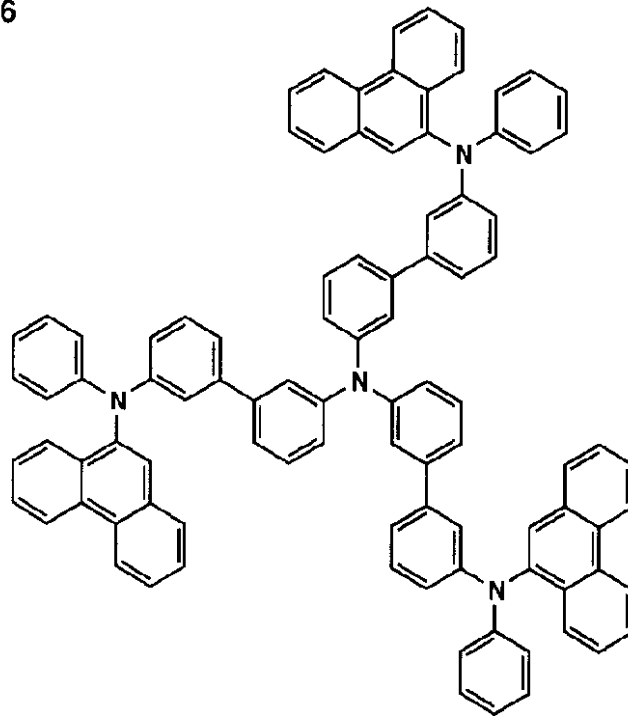
【化39】

(40)

(III)-15



(III)-16



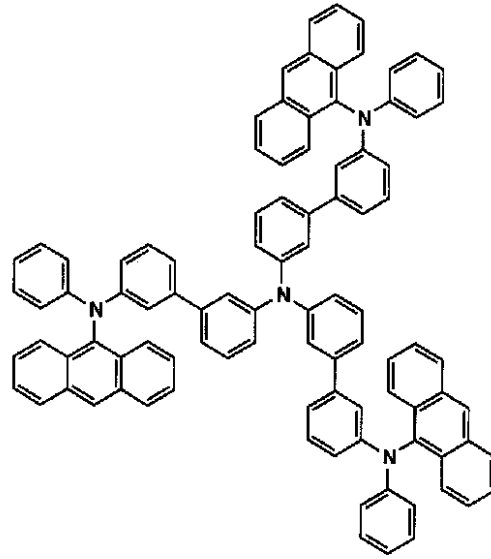
【0075】

【化40】

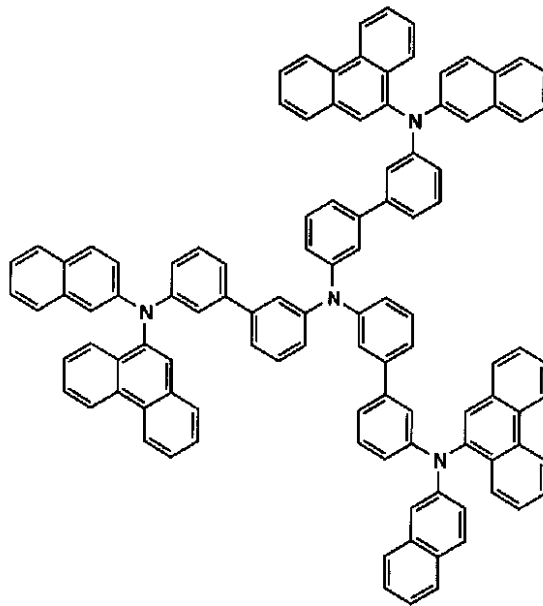
(41)

(III)-17

78



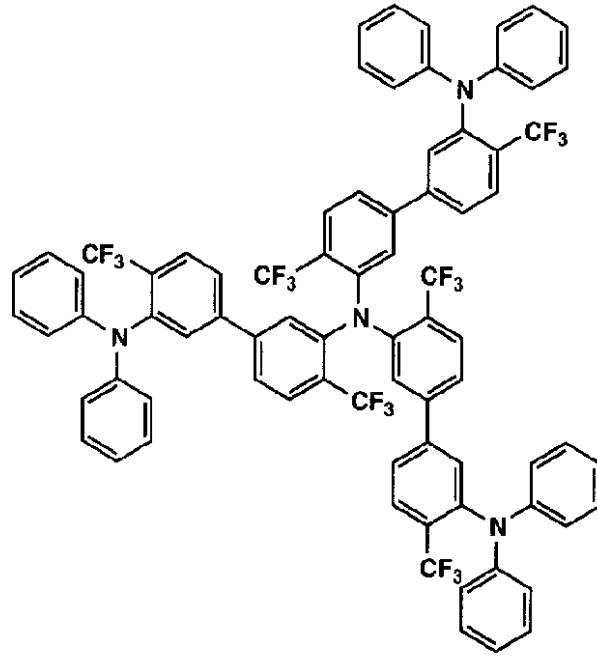
(III)-18



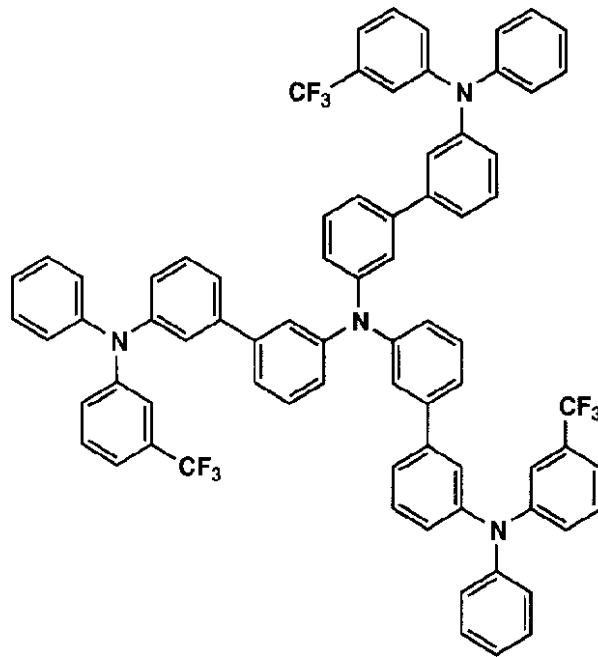
【0076】

【化41】

(III)-19



(III)-20



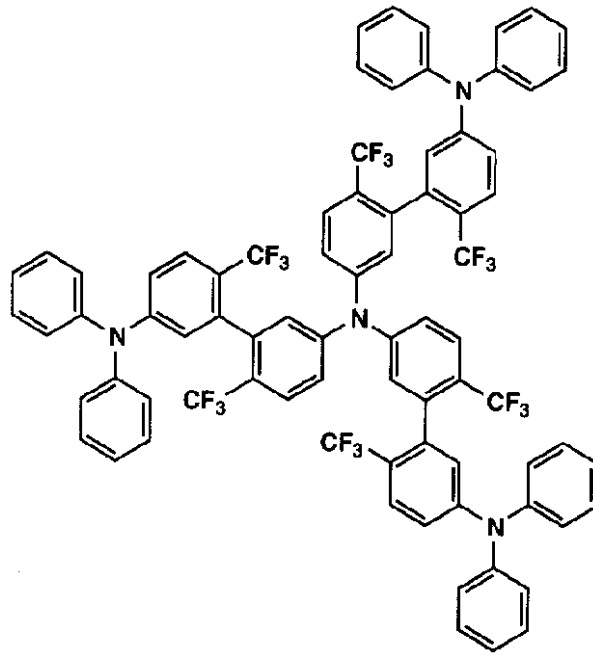
【0077】

【化42】

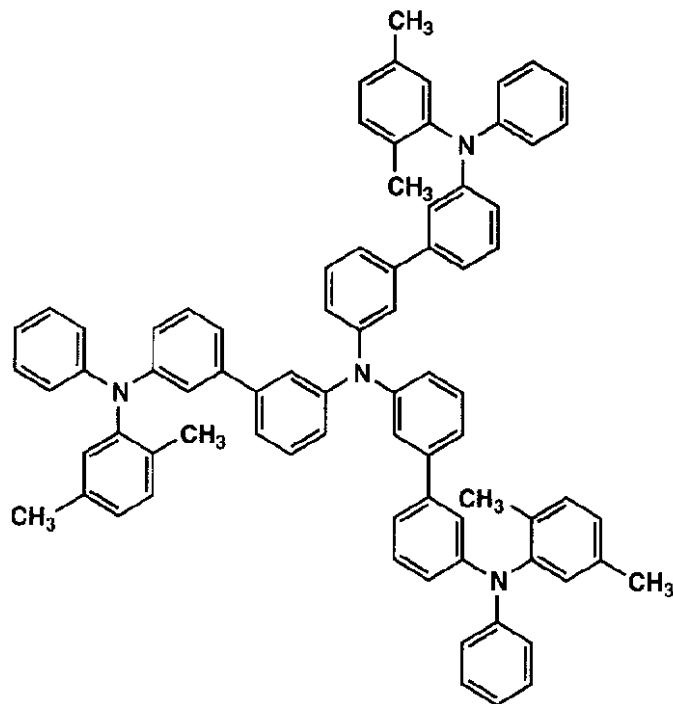
(43)

78

(III)-21



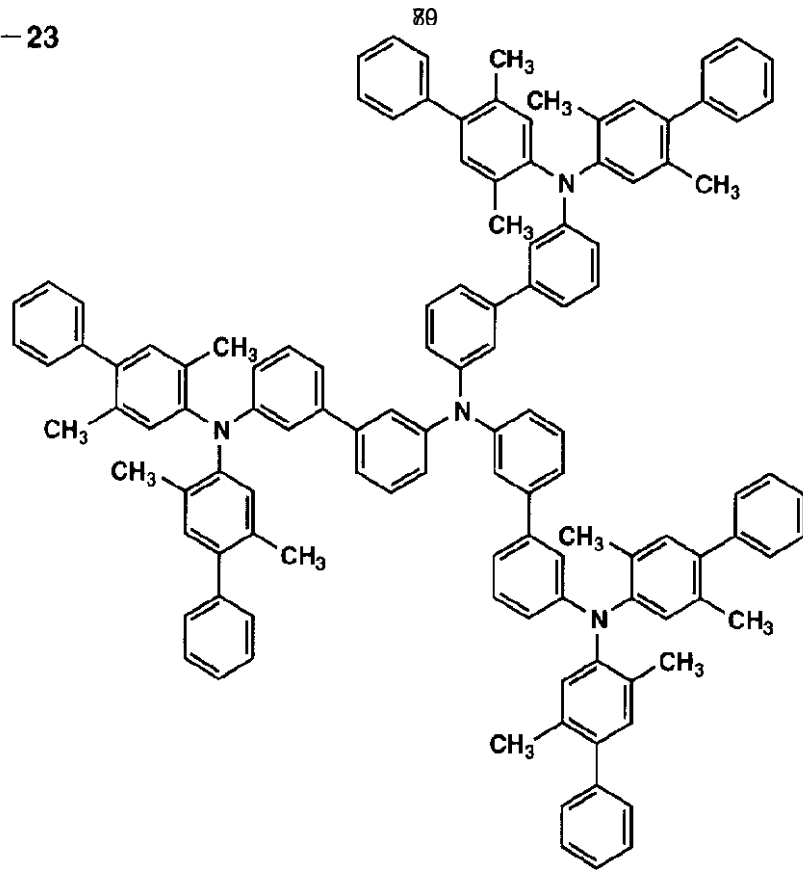
(III)-22



【0078】

【化43】

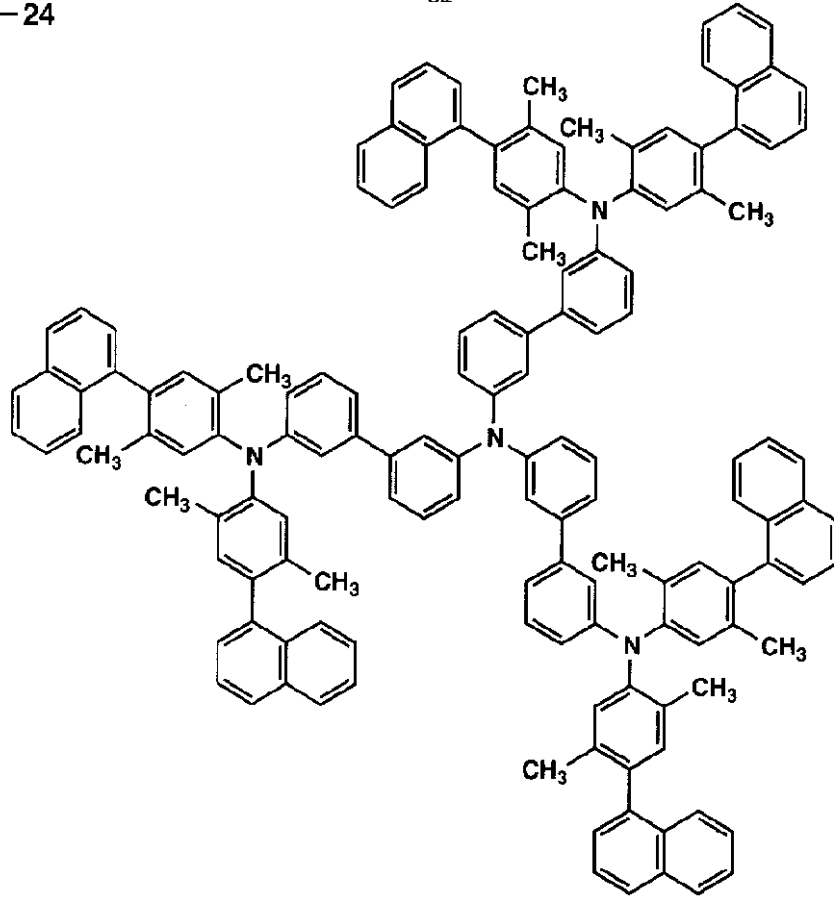
(III)-23



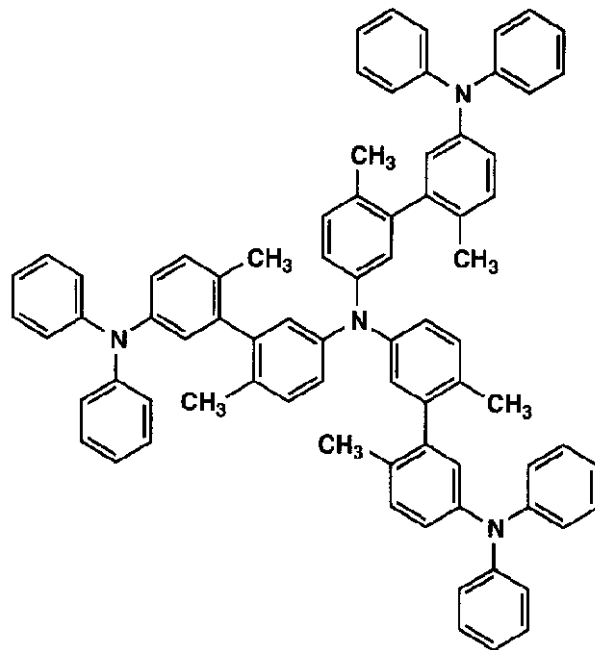
【0079】

【化44】

(III)-24

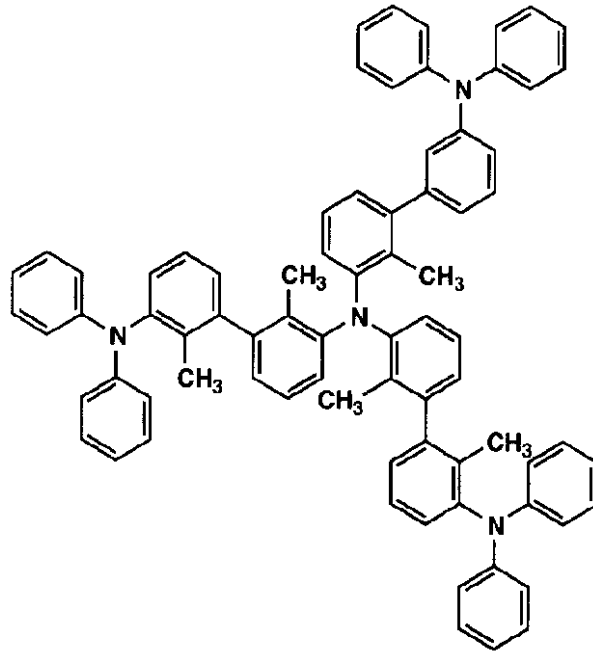


(III)-25

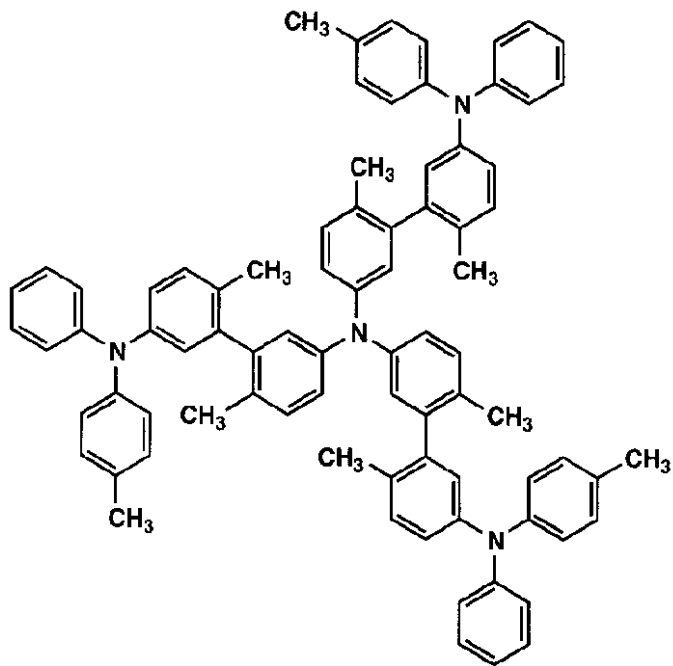


(III)-26

88



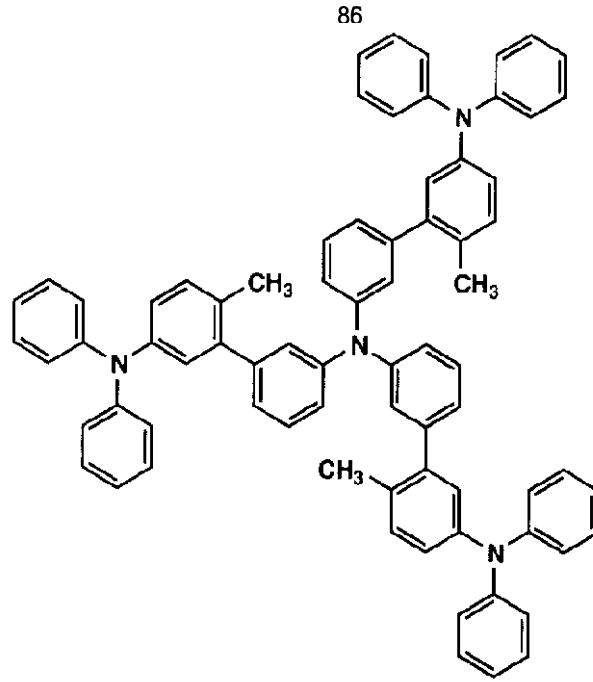
(III)-27



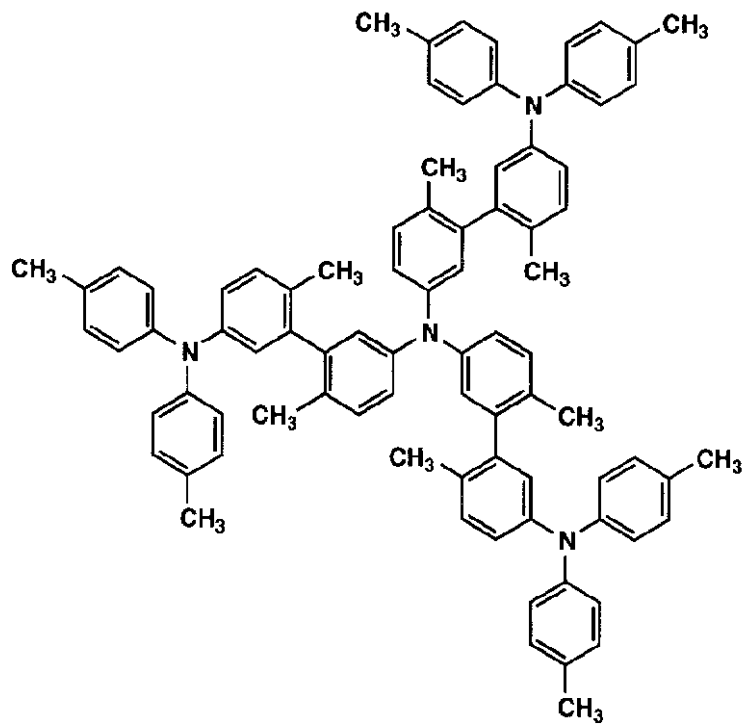
【0081】

【化46】

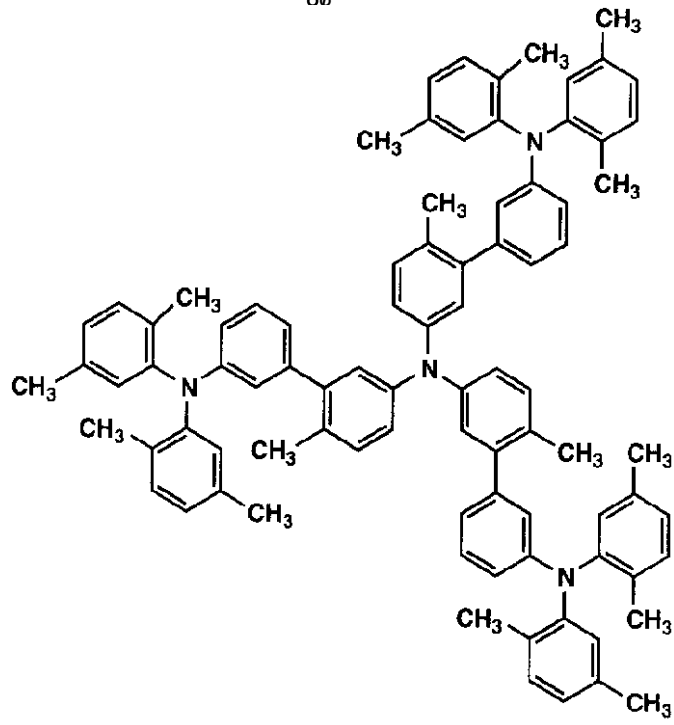
(III)-28



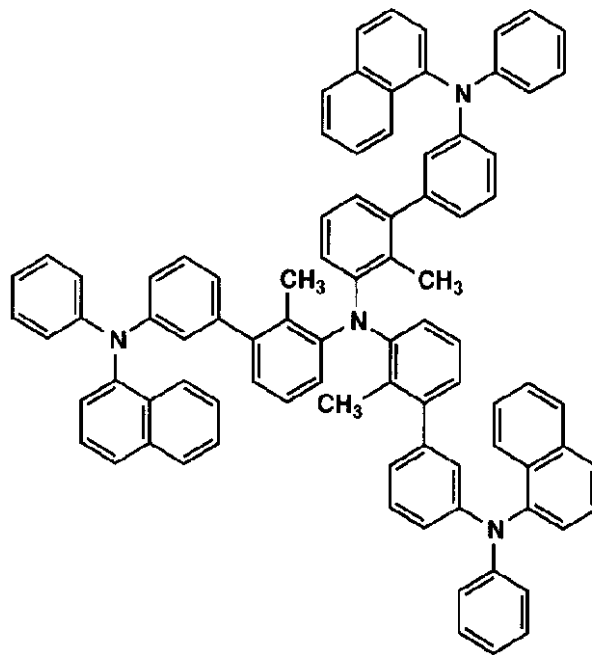
(III)-29



(III)-30



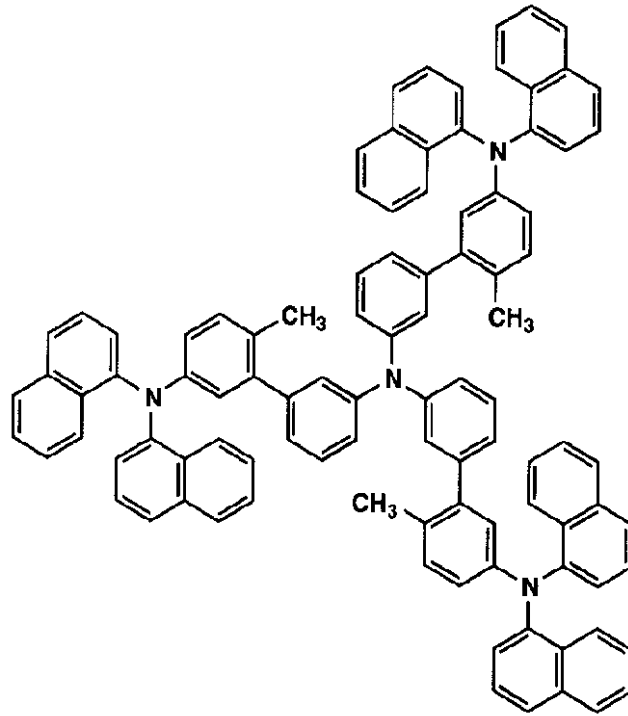
(III)-31



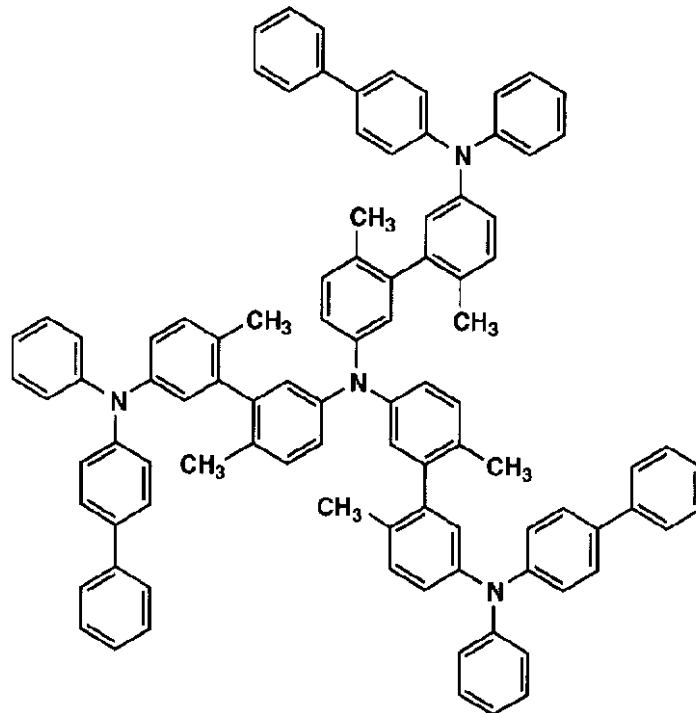
【0083】

【化48】

(III)-32



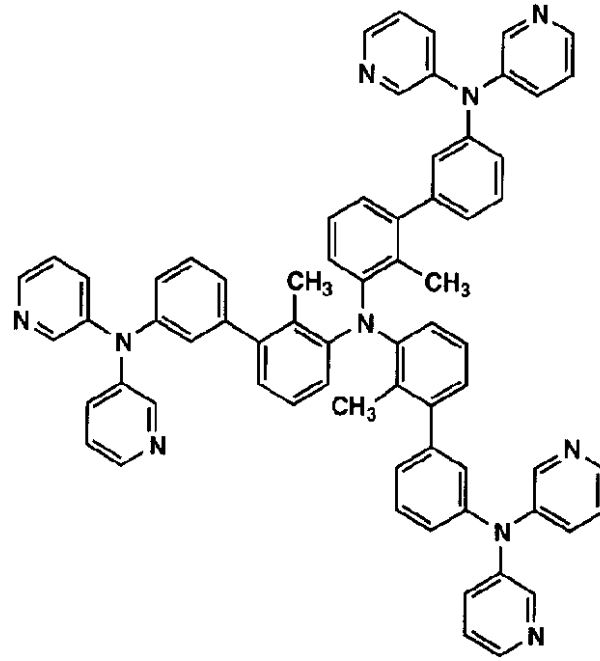
(III)-33



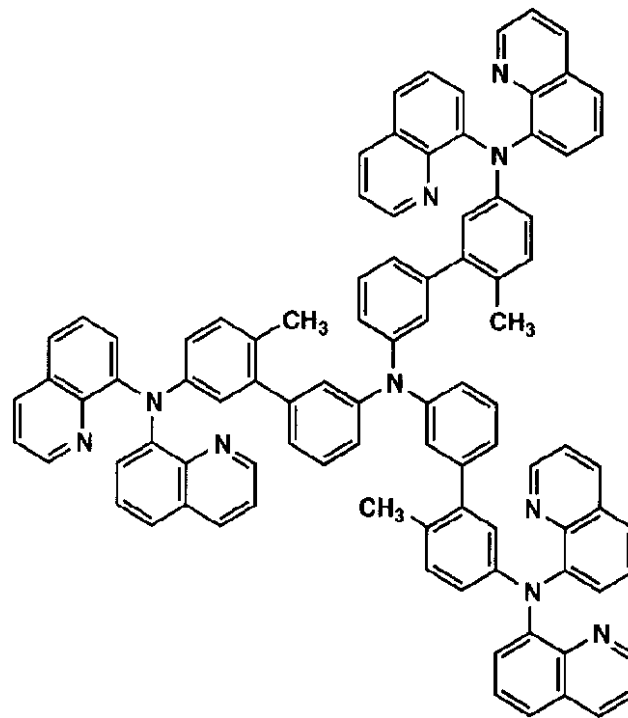
【0084】

【化49】

(III)-34



(III)-35

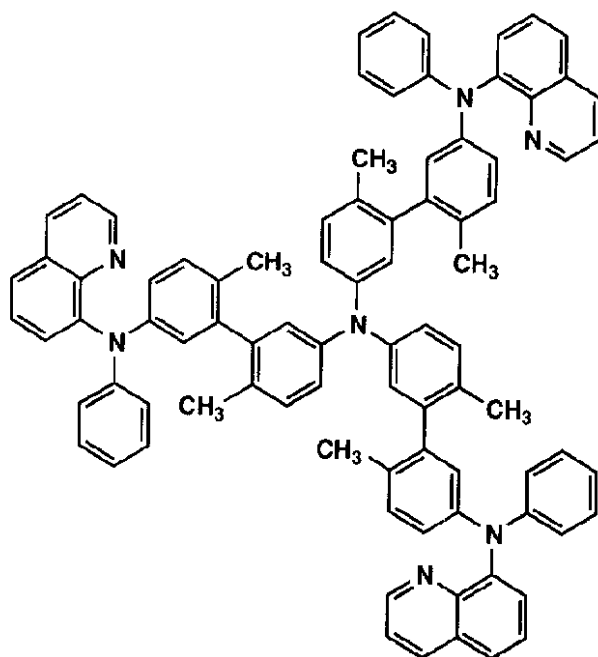


【0085】

【化50】

(III)-36

94



【0086】有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子は、基本的には一対の電極の間に発光層を挟持し、必要に応じ正孔輸送層や電子輸送層を有する。

【0087】本発明において、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子の有機層の層構成は単層でも多層積層でもよく、例えば、多層構成の場合には有機物以外の層（例えばフッ化リチウム層や無機金属塩の層、またはそれらを含む層など）が任意の位置に配置されていてもよい。

【0088】具体的に例を示すがこれらに限定されない。

(I) 陽極 / 発光層 / 陰極

(II) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

(III) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

(IV) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

(V) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

ここで、正孔注入層と正孔輸送層、電子注入層と電子輸送層及び正孔阻止層は、特に明確な定義があるわけではなく、便宜上記載しているものであり、必要に応じて使用できる。

【0089】本発明の有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子に好ましく用いられる基盤は、ガラス、プラスチックなどの種類には特に限定はなく、また、透明のものであれば特に制限はない。本発明のエレクトロルミネッセンス素子に好ましく用いられる基盤としては例えばガラス、石英、光透過性プラスチックフィルムを挙げることができる。

【0090】光透過性プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン

（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。

【0091】上記発光層は（1）電界印加時に、陽極、正孔注入層または、正孔輸送層により正孔を注入することができ、かつ陰極、電子輸送層または電子注入層より電子を注入することができる注入機能、（2）注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、（3）電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動させる機能を有するものが好ましい。この発光層に用いられる発光材料の種類については特に制限はなく、従来有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子における発光材料として公知のものを用いることができる。このような発光材料は主に有機化合物であり、所望の色調により、例えば、Macromol. Symp. 125巻17頁から26頁に記載の化合物が挙げられる。

【0092】発光材料はp-ポリフェニレンビニレンやポリフルオレンのような高分子材料でも良く、さらに前記発光材料を高分子鎖に導入した、または前記発光材料を高分子の主鎖とした高分子材料を使用しても良い。

【0093】また、発光層にはドーパント（ゲスト物質）を併用してもよく、EL（エレクトロルミネッセンス）素子のドーパントとして使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0094】ドーパントの具体例としては、例えばキナクリドン、DCM、クマリン誘導体、ローダミン、ルブレン、デカシクレン、ピラゾリン誘導体、スクアリリウム誘導体、ユーロピウム錯体等がその代表例として挙げられる。

【0095】この発光層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。発光層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm ~ 5 μmの範囲で選ばれる。この発光層は、これらの発光材料一種または二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0096】また、この発光層は、特開昭57-51781号公報に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5 nm ~ 5 μmの範囲である。

【0097】さらに、陽極と発光層または正孔輸送層の間、および、陰極と発光層または電子輸送層との間には電荷注入層（バッファ層、電極界面層）を存在させてもよい。

【0098】電荷注入層とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子とその工業化最前線（1998年11月30日、エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（第123頁~第166頁）に詳細に記載されており、陽極バッファ層（正孔注入層）と陰極バッファ層（電子注入層）とがある。

【0099】陽極バッファ層（正孔注入層）は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

【0100】陰極バッファ層（電子注入層）は、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

【0101】上記バッファ層（電荷注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚

は0.1~100 nmの範囲が好ましい。

【0102】さらに上記基本構成層の他に必要に応じてその他の機能を有する層を積層してもよく、例えば特開平11-204258号、同11-204359号、および「有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の第237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層などのような機能層を有していても良い。

【0103】本発明の有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子においては、上記発光層、正孔輸送層、電子輸送層、正孔阻止層、陰極バッファ層（電子注入層）または陽極バッファ層（正孔注入層）の少なくとも何れか1つの層内に本発明の化合物の少なくとも1種が存在するものである。

【0104】このEL（エレクトロルミネッセンス）素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムティンオキド（ITO）、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。

【0105】該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度を余り必要としない場合（100 μm以上程度）は、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、又、陽極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましい。更に、膜厚は、材料にもよるが、通常10 nm ~ 1 μm、好ましくは10 ~ 200 nmの範囲で選ばれる。

【0106】一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属と、これより仕事関数の値が大きく安定な金属である第2金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。

【0107】該陰極は、これらの電極物質を、蒸着やスパッタリングなどの方法により薄膜を形成させることにより作製することができる。又、陰極としてのシート抵抗は数百  $\Omega$  以下が好ましく、膜厚は通常10 nm ~ 1  $\mu$ m、好ましくは50 ~ 200 nmの範囲で選ばれる。尚、発光を透過させるため、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子の陽極または陰極の何れか一方が透明または半透明であれば、発光効率が向上し好都合である。

【0108】次に、必要に応じて設けられる正孔注入層または正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層または正孔輸送層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極、電子注入層または電子輸送層より注入された電子は、発光層と正孔注入層または正孔輸送層の界面に存在する電子の障壁により発光層内の界面に累積され、発光効率が向上するなど、発光性能の優れた素子となる。

【0109】この正孔注入層及び正孔輸送層の材料については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものや、EL（エレクトロルミネッセンス）素子の正孔注入層及び正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0110】上記正孔注入層及び正孔輸送層に用いられる材料は、正孔の注入、電子の障壁性の何れかを有するものであり、有機物、無機物の何れであってもよい。この材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導、イミダゾール誘導、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、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、オキサゾール誘導体、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、アニリン系共重合体、又、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

【0111】正孔注入材料及び正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。上記芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N, N - テトラフェニル - 4, 4 - ジアミノフェニル; N, N - ジフェニル - N, N - ビス(3 - メチルフェニル) - [1, 1 - ビフェニル] - 4, 4 - ジアミン(TPD); 2, 2 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N, N - テ

トラ - p - トリル - 4, 4 - ジアミノフェニル; 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン; ビス(4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N - ジフェニル - N, N - ジ(4 - メトキシフェニル) - 4, 4 - ジアミノフェニル; N, N, N, N - テトラフェニル - 4, 4 - ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4 - ビス(ジフェニルアミノ)クオオドリフェニル; N, N, N - トリ(p - トリル)アミン; 4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 4 - [4 - (ジ - p - トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4 - N, N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル)ベンゼン; 3 - メトキシ - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチルベンゼン; N - フェニルカルバゾール、更には、米国特許5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば4, 4 - ビス[N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4 - 308688号に記載されるトリフェニルアミンユニットが三つスターバースト型に連結された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(MTDATA)等が挙げられる。

【0112】さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0113】又、p型 - Si、p型 - SiC等の無機化合物も正孔注入材料または正孔輸送材料として使用することができる。この正孔注入層及び正孔輸送層は、上記材料を、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法など、公知の方法により薄膜化することにより形成できる。正孔注入層及び正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5 nm ~ 5  $\mu$ m程度である。

【0114】この正孔注入層及び正孔輸送層は、上記材料の1種または2種以上からなる1層構造であってもよく、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0115】更に、必要に応じて用いられる電子注入層及び電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0116】この電子注入層及び電子輸送層に用いられる材料の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。又、特開昭59 - 194393号に記載される一連の電子伝達性化合物は、

該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入材料または電子輸送材料として用い得ることが判った。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引性基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体なども、電子注入材料または電子輸送材料として用いることができる。

【0117】さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0118】又、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム(A1q)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も電子注入材料または電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホ基などで置換されているものも、電子注入材料または電子輸送材料として好ましく用いることができる。又、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子注入材料または電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層及び正孔輸送層と同様に、n型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子注入材料または電子輸送材料として用いることができ

【0119】この電子注入層及び電子輸送層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層及び電子輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm~5μmの範囲で選ばれる。

【0120】この電子注入層及び電子輸送層は、これらの電子注入材料または電子輸送材料1種または2種以上からなる1層構造でもよいし、同一組成または異種組成の複数層から成る積層構造でもよい。

【0121】次に、該有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極からなるEL(エレクトロルミネッセンス)素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上

に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層/電子注入層、正孔阻止層、陰極バッファ層または陽極バッファ層等の有機または無機材料からなる薄膜を形成させる。

【0122】この有機薄膜層の薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法またはスピンコート法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる製膜法を適用しても良い。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50~450、真空度10<sup>-6</sup>~10<sup>-2</sup>Pa、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度-50~300、膜厚5nm~5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0123】これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm以下好ましくは50~200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL(エレクトロルミネッセンス)素子が得られる。この有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわないが、その際には作業を乾燥不活性ガス雰囲気で行う等の配慮が必要となる。また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られたEL(エレクトロルミネッセンス)素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧5~40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0124】更に、本発明の有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子は、蛍光物質等を含有した色変換層または色変換フィルターを素子の内部または外部に有していても良く、また、カラーフィルター等の色相改良フィルターを有していても良い。

【0125】また、本発明の有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよい。特に、動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリックス(パッシブマトリックス)方式でもアクティブマトリックス方式でもどちらでも良い。

【0126】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、

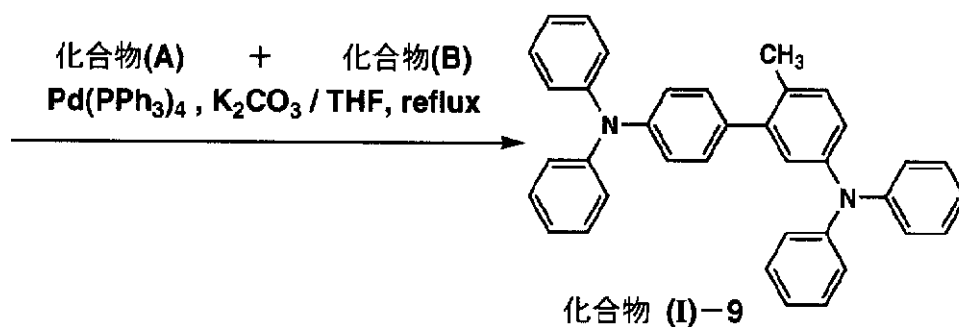
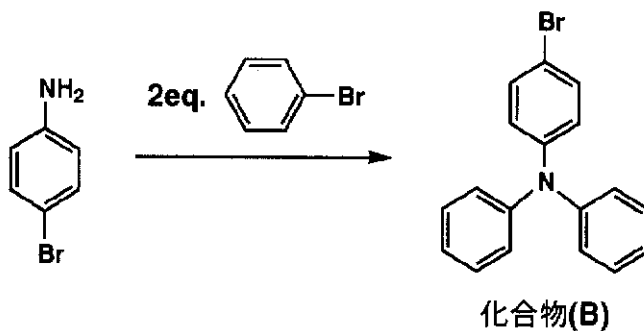
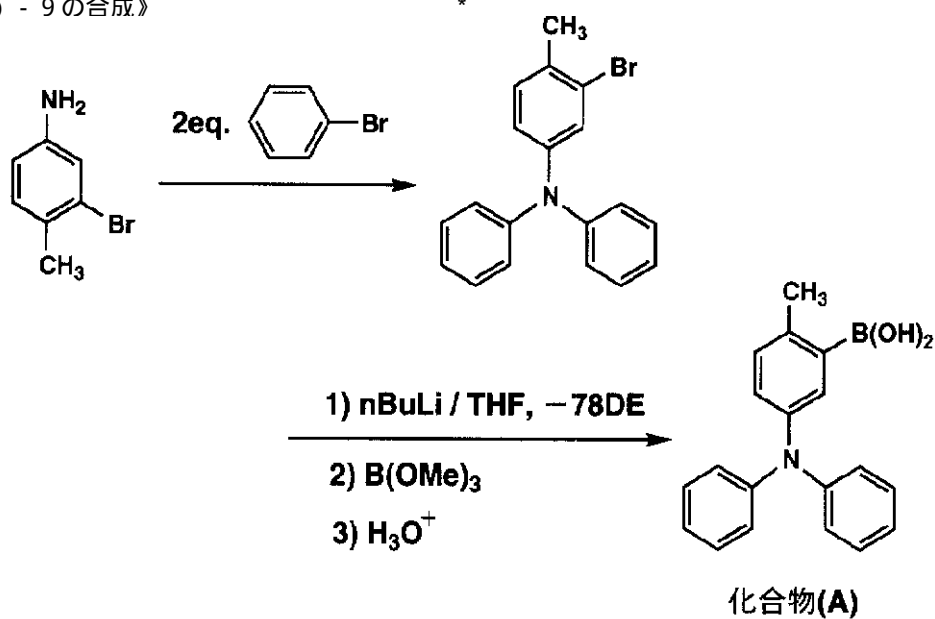
本発明はこれらに限定されない。

【0127】実施例1

《化合物(I)-9の合成》

\*【0128】

【化51】



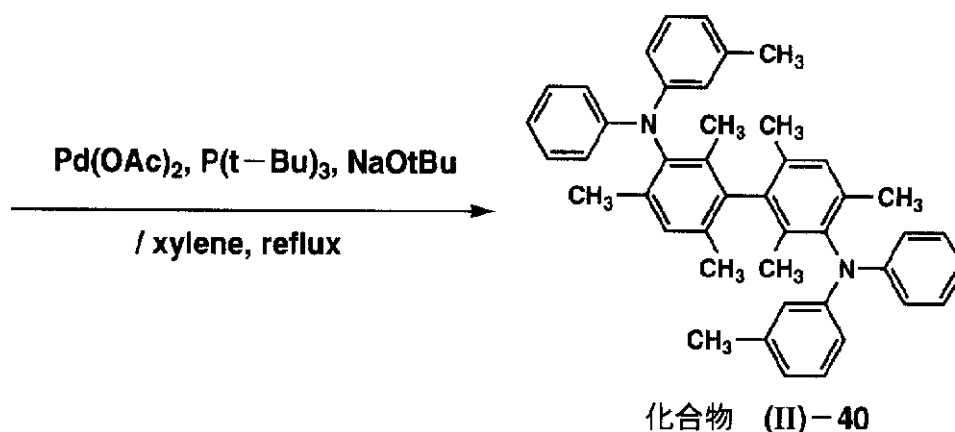
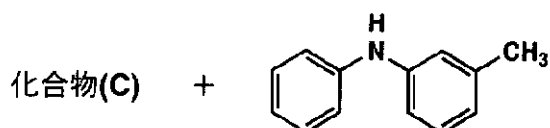
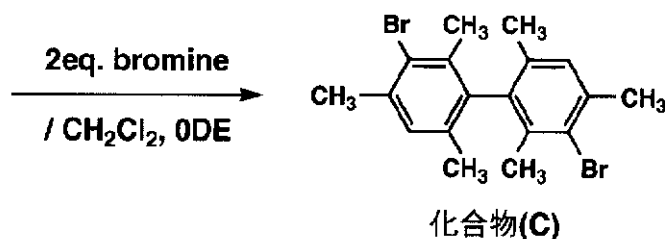
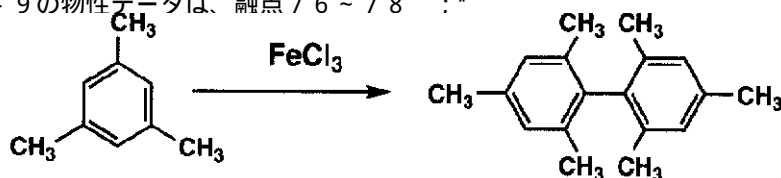
【0129】窒素雰囲気下、酢酸パラジウム72mgとトリ-tert-ブチルホスフィン0.32mLを脱水キシレン30mLに加え、そこにプロモベンゼン6.9gと、3-ブロモ-4-メチルアニリン3.7g、ナトリウム-tert-ブトキシド5.1gを添加し、3時間加熱還流した。その後、抽出処理、乾燥、カラムクロマトグラフィーで精製、再結晶することで、(3-ブロモ-4-メチルフェニル)ジフェニルアミン2.0gを得た。次にこれを窒素下テトラヒドロフラン30mLに溶解し、-78度でn-ブチルリチウム-ヘキサン(1.5M)溶液を4.4mL滴下し、30分搅拌後、

トリメトキシボラン1.5mLのテトラヒドロフラン10mL溶液を滴下した後、反応溶液に酸を加え、pH=2にした。反応溶液を抽出、乾燥、濃縮、再結晶することで化合物(A)を1.3g得た。(収率70%)別に、窒素雰囲気下、酢酸パラジウム72mgとトリ-tert-ブチルホスフィン0.32mLを脱水キシレン30mLに加え、そこにプロモベンゼン6.9gと、4-ブロモアニリン3.4g、ナトリウム-tert-ブトキシド5.1gを添加し、3時間加熱還流した。その後、抽出処理、乾燥、カラムクロマトグラフィーで精製、再結晶することで、化合物(B)を2.5g得た。

(収率39%)

化合物(A) 1.00gと化合物(B) 972mgをテトラヒドロフラン-水2層系の溶媒中、炭酸カリウム828mg、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 173mgの存在下、20時間還流することで化合物(I)-9を663mg得た。(収率44%)

化合物(I)-9の物性データは、融点76~78 :\*



【0132】メシチレン207mLに氷冷下、塩化鉄(III) 121.6gを4度に分けて加え、室温で5時間攪拌し、反応溶液を酢酸エチルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮したものを減圧蒸留した。(185度、1.33kPa(10mmHg))蒸留したものをアセトニトリルで再結晶することで、7.2gのピメシチルが得られた。(収率72%)

次に、ピメシチル7.15gを塩化メチレン70mLに溶解し、氷冷下臭素3.1mLを塩化メチレン30mLに溶解した溶液を2時間かけて滴下した後、反応溶液を 50

\*MS(FAB(高速原子衝撃質量分析法))は、 $m/z$ (502(M+))であった。

【0130】実施例2

《化合物(II)-40の合成》

【0131】

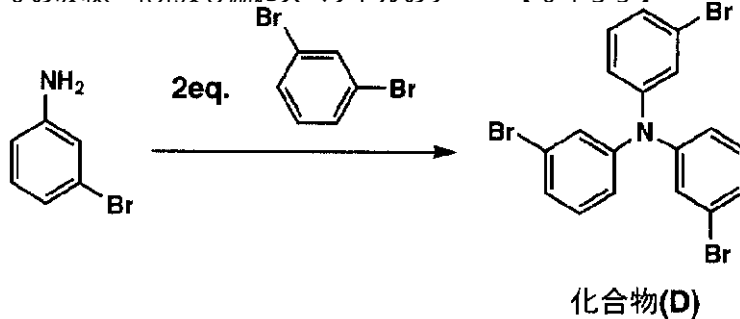
【化52】

濃縮し、アセトニトリルで2度再結晶することで化合物(C)を3.82g得た。(収率32%)

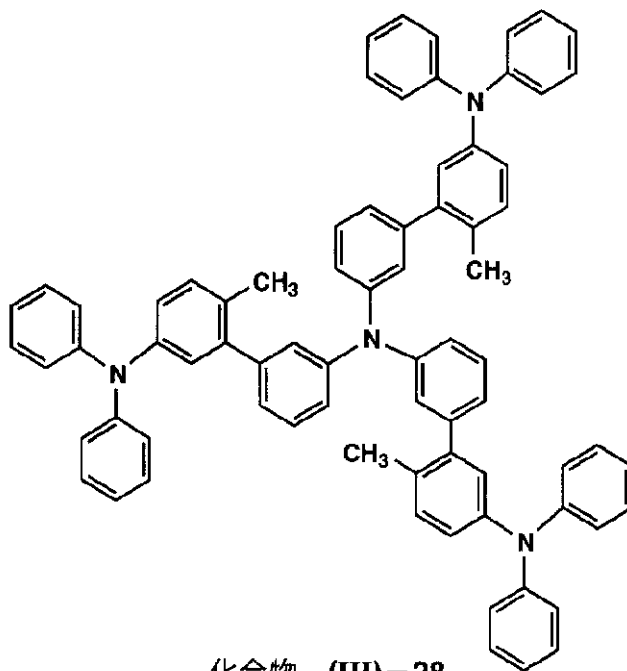
窒素雰囲気下、酢酸パラジウム101mgとトリ-tert-ブチルホスフィン370mgを脱水キシレン15mLに加え、そこに化合物(C)1.0gと、3-メチルジフェニルアミン1.1g、ナトリウム-tert-ブトキシド550mgを添加し、5時間加熱還流した。その後、抽出処理、乾燥、カラムクロマトグラフィーで精製、再結晶することで、目的の化合物(II)-40を800mg得た。(収率53%)

化合物(II) - 40の物性データは、融点82 - 84 ; MS (FAB) m/zは、600 (M+)であった。

【0133】また、テトラヒドロフラン中で測定した化合物(II) - 40の吸収、蛍光及び励起スペクトルのチ\*



Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / THF, reflux



【0136】3 - プロモアニリン 1.6 g と、1,3 - ジプロモベンゼン 14.3 g と、銅粉 1.5 g と、炭酸カリウム 5.6 g を攪拌しながら 200 度で 10 時間加熱することで化合物 (D) を 1.3 g 得た。(収率 29%)

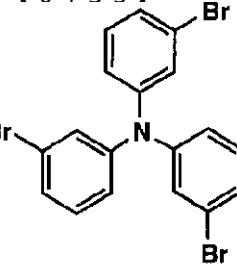
続いて、化合物 (D) 578 mg と、実施例 1 で合成した化合物 (A) 1.2 g をテトラヒドロフラン - 水 2 層系の溶媒中、炭酸カリウム 264 mg、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 55 mg の存在下、15 時間還流することで化合物 (III) - 28 を得た。

\*チャートを図 1 に示す。尚、蛍光量子収率は 0.12。

【0134】実施例 3

《化合物 (III) - 28 の合成》

【0135】



化合物(D)

【0137】化合物 (III) - 28 の物性データは、融点 122 - 125 ; MS (FAB) m/z は 1016 (M+) であった。

【0138】実施例 4

下記のように本発明の化合物の発光材料としての評価を行った。

【0139】《発光材料としての評価》陽極として一方の表面に ITO を 100 nm 成膜した透明ガラス基板 (マイクロ技術研究所製、表面抵抗 30 ) を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、タンタル製抵抗加熱ポートに、化合物 H - 1 を 200 mg 入れ、別

のタンタル製抵抗加熱ポートに比較化合物 L - 1 を 200 mg 入れ、別のタンタル製抵抗加熱ポートに化合物 E - 1 を 200 mg 入れ、真空蒸着装置に取付けた。

【0140】次いで、真空槽を  $4 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧した後、化合物 H - 1 の入った前記加熱ポートに通電して、膜厚 30 nm の正孔輸送層を設けた。更に、前記の比較化合物 L - 1 の入った前記加熱ポートに通電して前記正孔輸送層上に蒸着して、膜厚 40 nm の発光層を設けた。更に、化合物 E - 1 の入った前記加熱ポートに通電して前記発光層上に蒸着して、膜厚 30 nm の電子輸送層を設けた。

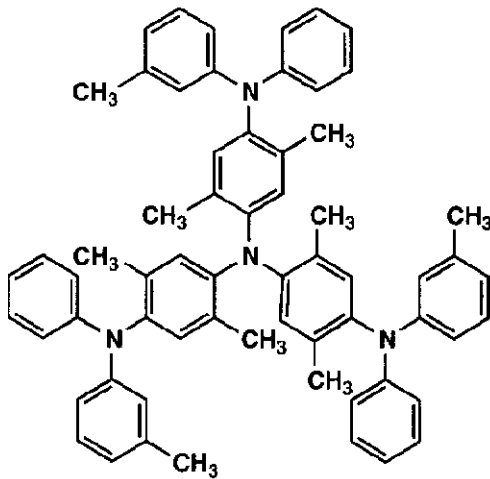
【0141】次に、真空槽をあげ、電子輸送層の上にス

テンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、タンタル製抵抗加熱ポートにマグネシウム 3 g を入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を 0.5 g 入れ、再び真空槽を  $2 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧した後、マグネシウム入りのポートに通電してマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、銀を蒸着し、膜厚 110 nm にして、前記マグネシウムと銀との混合物から成る対向電極を形成し、表 1 に示す比較用有機 EL (エレクトロルミネッセンス) 素子 OLED - 01 を作製した。

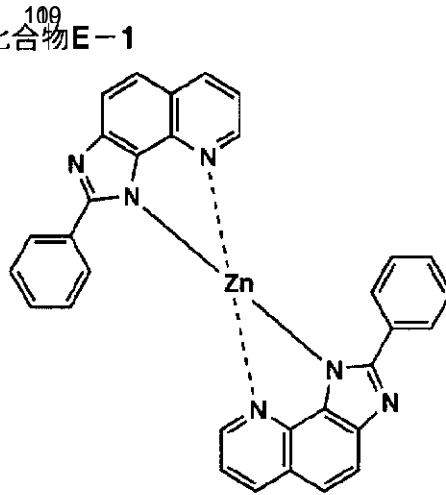
【0142】

【化54】

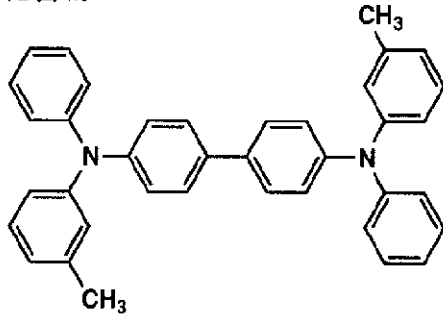
化合物H-1



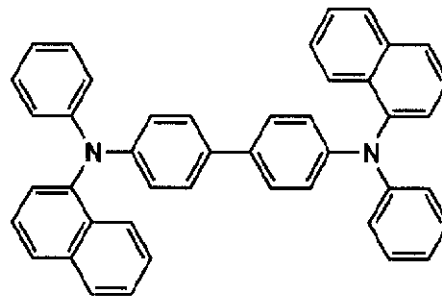
化合物E-1



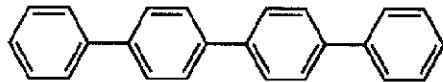
化合物L-1



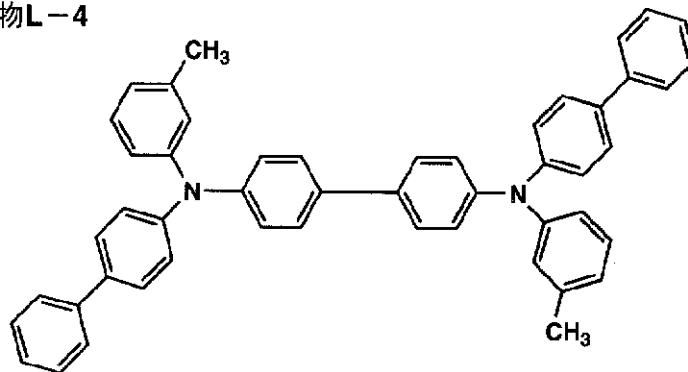
化合物L-2



化合物L-3



化合物L-4



【0143】同様に、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子OLED-01の発光材料である化合物L-1のみを表1に示す化合物に置き換えた有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子OLED-02～OLED-19を作製した。

【0144】これらの素子のITO電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極として温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下で12V直流電圧印加による連続点灯を

行い、点灯開始時の発光輝度（ $\text{cd}/\text{m}^2$ ）および輝度の半減する時間を測定した発光輝度は100とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間は有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子OLED-01の輝度が半減する時間を100とした相対値で表した。結果を表1に示す。

【0145】

【表1】

試料 No.	正孔輸送材料	発光材料	発光輝度 (相対値)	連続発光後の輝度 (相対値)	CIE色度座標 (x, y)	発光色	備考
OLED-01	H-1	L-1	100	100	(0.15, 0.15)	青	比較例
OLED-02	H-1	L-2	110	105	(0.15, 0.15)	青	比較例
OLED-03	H-1	L-3	90	70	(0.16, 0.08)	紫青	比較例
OLED-04	H-1	L-4	105	87	(0.15, 0.12)	青	比較例
OLED-05	H-1	(I)-8	151	157	(0.20, 0.05)	青紫	本発明
OLED-06	H-1	(I)-9	155	147	(0.20, 0.03)	青紫	本発明
OLED-07	H-1	(I)-24	163	152	(0.22, 0.07)	青紫	本発明
OLED-08	H-1	(I)-42	174	165	(0.21, 0.10)	青紫	本発明
OLED-09	H-1	(I)-47	158	172	(0.20, 0.06)	青紫	本発明
OLED-10	H-1	(II)-6	150	151	(0.19, 0.08)	青紫	本発明
OLED-11	H-1	(II)-9	148	167	(0.20, 0.08)	青紫	本発明
OLED-12	H-1	(II)-32	161	150	(0.20, 0.06)	青紫	本発明
OLED-13	H-1	(II)-34	175	155	(0.20, 0.05)	青紫	本発明
OLED-14	H-1	(II)-49	167	170	(0.18, 0.06)	青紫	本発明
OLED-15	H-1	(III)-6	155	153	(0.20, 0.06)	青紫	本発明
OLED-16	H-1	(III)-8	160	157	(0.20, 0.05)	青紫	本発明
OLED-17	H-1	(III)-25	177	166	(0.21, 0.11)	青紫	本発明
OLED-18	H-1	(III)-26	181	168	(0.18, 0.07)	青紫	本発明
OLED-19	H-1	(III)-30	176	163	(0.19, 0.10)	青紫	本発明

【0146】表1から明らかなように、比較化合物(L-1、L-2、L-3及びL-4)を発光材料として用いた試料に比べて、本発明の化合物を有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子の発光材料として使用した試料(OLED-05~OLED-19)は、CIE色度座標から、いずれも発光色が青紫~紫色の範囲にあり、高い発光輝度を示し、また連続発光後の輝度が高いことから有機エレクトロルミネッセンス素子の発光寿命が長いことが明らかである。

#### 【0147】実施例5

下記のように、本発明の化合物の正孔輸送材料としての評価を行った。

【0148】《正孔輸送材料としての評価》陽極として一方の表面にITOを100nm成膜した透明ガラス基板(ミクロ技術研究所製、表面抵抗30 $\Omega$ )を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、タンタル製抵抗加熱ポートに、比較化合物H-2を200mg入れ、別のタンタル製抵抗加熱ポートに化合物L-5を200mg入れ、別のタンタル製抵抗加熱ポートに化合物E-2を200mg入れ、真空蒸着装置に取付けた。

【0149】次いで、真空槽を $4 \times 10^{-4}$ Paまで減圧

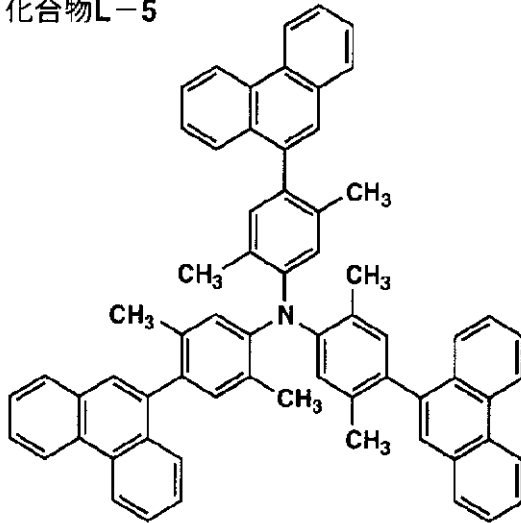
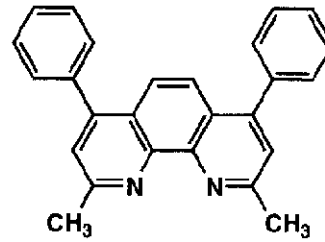
した後、比較化合物H-2の入った前記加熱ポートに通電して、膜厚40nmの正孔輸送層を設けた。更に、化合物L-5の入った前記加熱ポートに通電して前記正孔輸送層上に蒸着して、膜厚40nmの発光層を設けた。更に、化合物E-2の入った前記加熱ポートに通電して前記発光層上に蒸着して、膜厚20nmの正孔阻止層を設けた。

【0150】次に、真空槽を明け、正孔阻止層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、タンタル製抵抗加熱ポートにマグネシウム3gを入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を0.5g入れ、再び真空槽を $2 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した後、マグネシウム入りのポートに通電してマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、銀を蒸着し、膜厚110nmにして、前記マグネシウムと銀との混合物から成る対向電極とすることにより、表2に示す比較用有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子OLED-20を作製した。

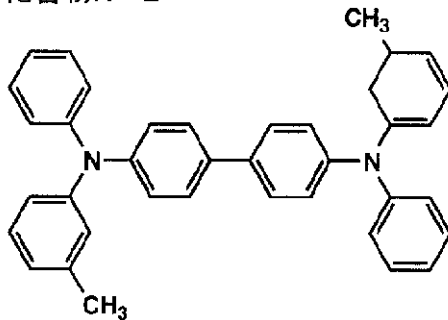
【0151】

【化55】

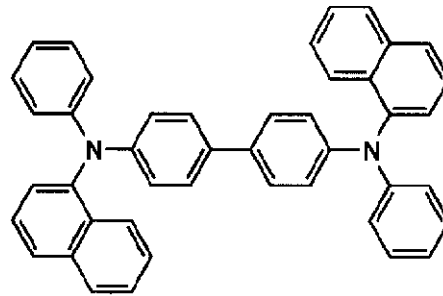
化合物L-5

113  
化合物E-2

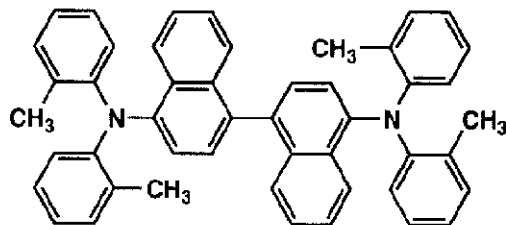
化合物H-2



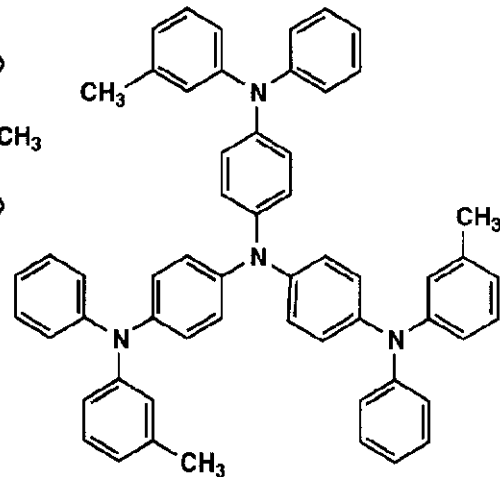
化合物H-3



化合物H-4



化合物H-5



【0152】これと同様に、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子OLED-35の正孔輸送材料である比較化合物H-2のみを表2に示す化合物に置き換えた有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子OLED-21～OLED-38を作製した。

【0153】これらの素子のITO電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下で15V直流電圧印可による連続

点灯を行い、点灯開始時の発光輝度（ $\text{cd}/\text{m}^2$ ）および輝度の半減する時間を測定した。発光輝度はOLED-20の発光輝度を100としたときの相対値で表し、輝度の半減する時間は試料OLED-20の輝度が半減する時間を100とした相対値で表した。結果を表2に示す。

【0154】

【表2】

試料 No.	正孔輸送材料	発光材料	発光輝度 (相対値)	連続発光後の輝度 (相対値)	CIE 色度座標 (x, y)	発光色	備考
OLED-20	H-2	L-5	100	100	(0.15, 0.15)	青	比較例
OLED-21	H-3	L-5	102	130	(0.15, 0.15)	青	比較例
OLED-22	H-4	L-5	110	145	(0.15, 0.12)	青	比較例
OLED-23	H-5	L-5	122	150	(0.16, 0.10)	青	比較例
OLED-24	(I)-6	L-5	155	161	(0.16, 0.04)	青紫	本発明
OLED-25	(I)-11	L-5	162	170	(0.16, 0.04)	青紫	本発明
OLED-26	(I)-31	L-5	154	178	(0.16, 0.04)	青紫	本発明
OLED-27	(I)-43	L-5	175	175	(0.16, 0.04)	青紫	本発明
OLED-28	(I)-49	L-5	178	181	(0.16, 0.04)	青紫	本発明
OLED-29	(II)-11	L-5	160	161	(0.16, 0.04)	青紫	本発明
OLED-30	(II)-17	L-5	154	168	(0.16, 0.04)	青紫	本発明
OLED-31	(II)-16	L-5	162	158	(0.16, 0.04)	青紫	本発明
OLED-32	(II)-40	L-5	172	165	(0.16, 0.04)	青紫	本発明
OLED-33	(II)-48	L-5	171	176	(0.16, 0.04)	青紫	本発明
OLED-34	(III)-2	L-5	166	181	(0.16, 0.04)	青紫	本発明
OLED-35	(III)-9	L-5	180	179	(0.16, 0.04)	青紫	本発明
OLED-36	(III)-13	L-5	179	174	(0.16, 0.04)	青紫	本発明
OLED-37	(III)-16	L-5	176	177	(0.16, 0.04)	青紫	本発明
OLED-38	(III)-28	L-5	168	171	(0.16, 0.04)	青紫	本発明

【0155】表2から明らかなように、比較化合物(H-2、H-3、H-4、H-5)を各々、正孔輸送材料として用いた比較試料に比べて、本発明の化合物を有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子の正孔輸送材料として使用した試料(OLED-24~OLED-38)は、従来公知の材料を正孔輸送層に用いた場合は低輝度でしか発光させることのできなかった短波長の有機エレクトロルミネッセンス素子を高輝度に発光させることができ、また素子の発光寿命も長いことが明らかである。

【0156】

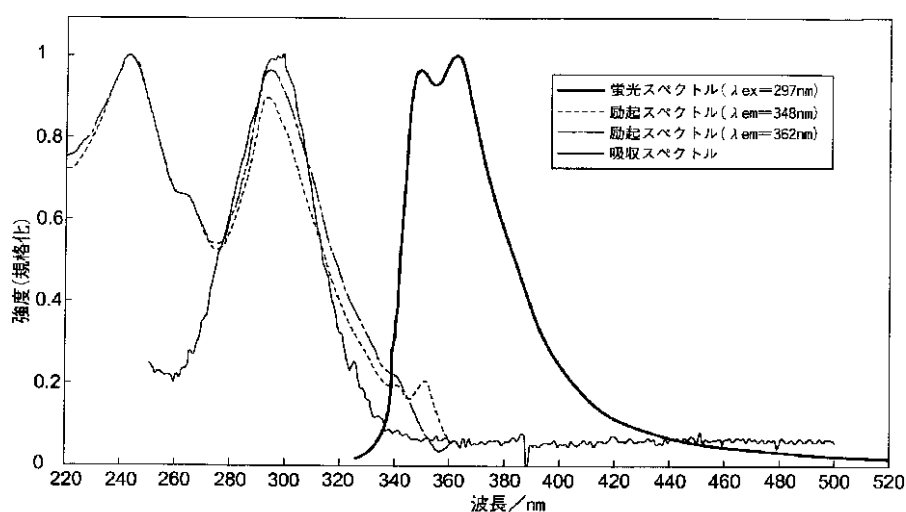
【発明の効果】本発明により、新規化合物、それを用いて作製した高輝度に発光し、且つ、長寿命の有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子材料および有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子を提供することが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の化合物(II)-40の吸収、蛍光及び励起スペクトルを示す。

10

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	D

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB11 CA01 CB01  
DA01 DB03 EB00  
4H006 AA01 AA03 AB92

专利名称(译)	新型化合物，使用其的有机电致发光元件材料和有机电致发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2002241352A</a>	公开(公告)日	2002-08-28
申请号	JP2001035233	申请日	2001-02-13
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡公司		
[标]发明人	植田 則子 山田 岳俊 北 弘志		
发明人	植田 則子 山田 岳俊 北 弘志		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/54 C07C211/57 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C07C211/54 C07C211/57 C09K11/06.620 C09K11/06.645 H05B33/14.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB92 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC02 3K107/CC06 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD78 3K107/FF13		
其他公开文献	JP4770033B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

(带更正) 解决的问题: 为了提供新型化合物, 使用该化合物生产的有机电致发光器件材料和有机电致发光器件, 该材料发射高亮度的光并具有长寿命。通式I的新型化合物和使用该化合物的有机电致发光器件材料。[R1至R8各自表示H或取代基, 并且Ar1至Ar4各自表示芳族烃基或芳族杂环基。]

る有機エレクトロルミネッセンス素子材料。  
(I)

