

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-249551

(P2009-249551A)

(43) 公開日 平成21年10月29日 (2009. 10. 29)

(51) Int.Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

F I

C09K 11/06 620

H05B 33/14 B

C09K 11/06 635

C09K 11/06 690

テーマコード (参考)

3K107

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2008-100913 (P2008-100913)

(22) 出願日 平成20年4月9日 (2008. 4. 9)

(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

(72) 発明者 天野 真臣

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

(72) 発明者 高田 泰行

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

Fターム (参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC02 CC06

CC07 CC12 CC22 DD53 DD59

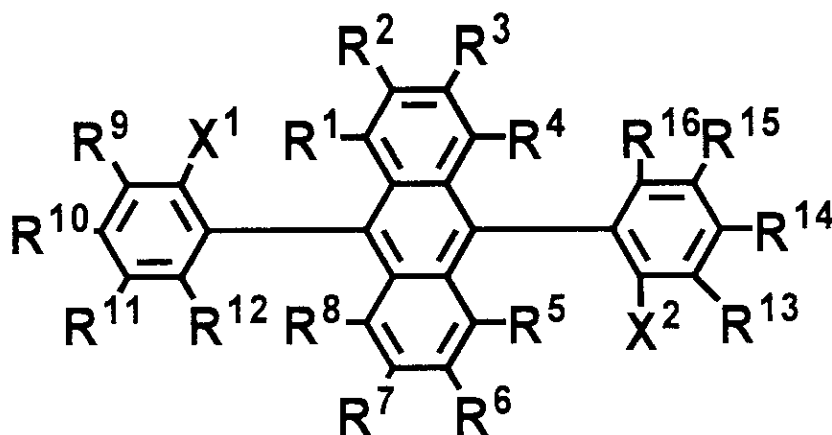
DD68 DD69

(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素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光効率が高く、長寿命な有機EL素子の提供及びそれを実現する発光材料。

【解決手段】 下記一般式 [1] で表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]

〔式中、X¹およびX²は、アルキル基、またはアリール基である。〕

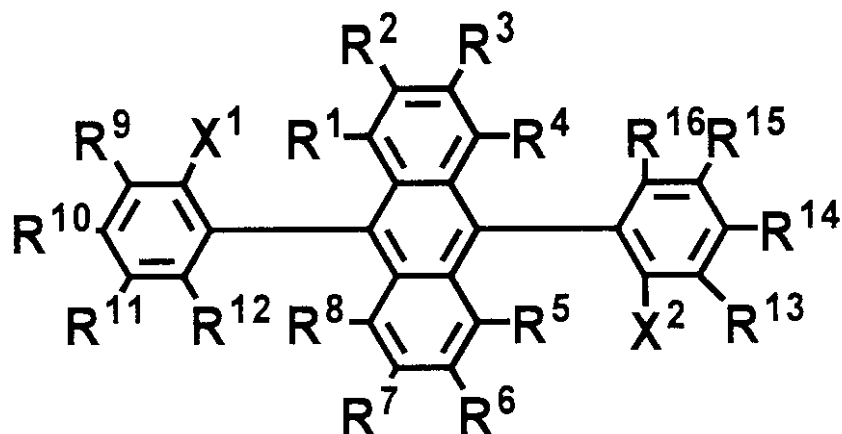
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式〔1〕で表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】



10

20

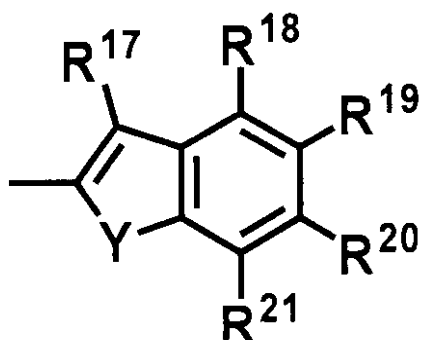
〔式中、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、または置換もしくは未置換のアリール基である。〕

$R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、置換もしくは未置換のアミノ基、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、または置換もしくは未置換のアシル基を表し、隣接する置換基同士は環状構造を形成してもよい。但し、 $R^9 \sim R^{16}$ の内少なくとも1つは、置換もしくは未置換のアミノ基、または下記一般式〔2〕で表される基である。〕

30

一般式〔2〕

【化 2】



40

〔式中、 $R^{17} \sim R^{21}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子、水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もし

50

くは未置換のアルキルチオ基、または置換もしくは未置換のアシル基を表し、隣接する置換基同士は環状構造を形成してもよい。

Yは硫黄原子、または酸素原子を表す。]

【請求項2】

X¹およびX²がそれぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項3】

請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んで成る有機エレクトロルミネッセンス素子用発光層材料。

【請求項4】

有機エレクトロルミネッセンス素子用発光層ドーパント材料である請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光層材料。

【請求項5】

陽極と陰極とからなる一対の電極間に、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、少なくとも一層の有機化合物薄膜に請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んで成る有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】

陽極と陰極とからなる一対の電極間に、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3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光層材料を含んで成る有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】

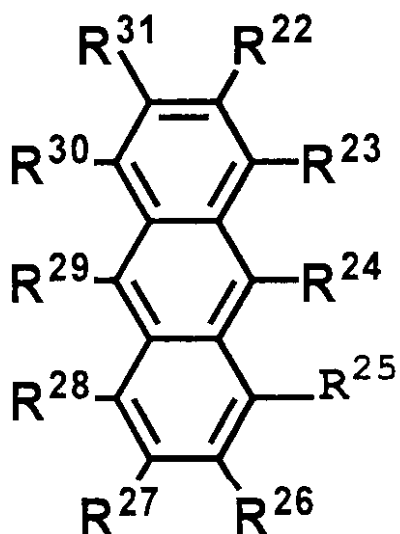
陽極と陰極とからなる一対の電極間に、発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光層材料を含んで成る有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】

請求項5～7いずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層がホスト材料として下記一般式[3]で表される化合物を含んで成る有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式[3]

【化3】



10

20

30

40

50

〔式中、 $R^{22} \sim R^{31}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、置換もしくは未置換のアミノ基、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、または置換もしくは未置換のアシル基を表し、隣接する置換基同士は環状構造を形成してもよい。〕

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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素子用の材料および有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。さらに詳しくは、高い蛍光発光特性を示し、熱及び光安定性に優れた新規の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料と、低い駆動電圧で高い色純度と輝度を示す青色発光を得るための長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とがこれら両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機エレクトロルミネッセンス（以下エレクトロルミネッセンスをELと略記する）素子は、固体発光型の表示素子としての用途が有望視され、近年、活発に研究開発が行われている。

【0003】

有機EL素子は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。イーストマン・コダック社のC. W. Tangらによる積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告（非特許文献1）がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。Tangらは、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送発光層の2層型、または正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（注入）層の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。また、発光材料としてはトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている（特許文献1、2、3）。

【0004】

また、発光材料としてフェニルアントラセン誘導体を用いた素子が開示されている（特許文献4）。このようなアントラセン誘導体は青色発光材料として用いられるが、これらの有機EL素子では、効率、駆動電圧、寿命などの性能において、十分な性能を有しているとは言い難く、更なる高効率、低駆動電圧、長寿命の有機EL素子を実現する材料の開発が求められている。また、アントラセンの9, 10位にフルオランテン基を有する素子材料が開示されている（特許文献5）。このようなアントラセン誘導体も青色発光材料として用いられるが、やはり効率、駆動電圧、寿命などの性能の改善が求められていた。

【0005】

【非特許文献1】App l . P h y s . L e t t . , 第51巻, 913頁, 1987年

10

20

30

40

50

【特許文献 1】特開平 8 - 2 3 9 6 5 5 号公報
 【特許文献 2】特開平 7 - 1 3 8 5 6 1 号公報
 【特許文献 3】特開平 3 - 2 0 0 2 8 9 号公報
 【特許文献 4】特開平 8 - 0 1 2 6 0 0 号公報
 【特許文献 5】特開 2 0 0 1 - 2 5 7 0 7 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、発光効率が高く、長寿命な有機 E L 素子の提供及びそれを実現する有機 E L 素子用発光材料を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、以上の諸問題を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式 [1] で表される特定構造を有するアントラセン構造を有する化合物を有機 E L 素子の発光材料として用いると、発光効率が高く、寿命が長い有機 E L 素子が得られることを見出し、本発明に至った。

【0008】

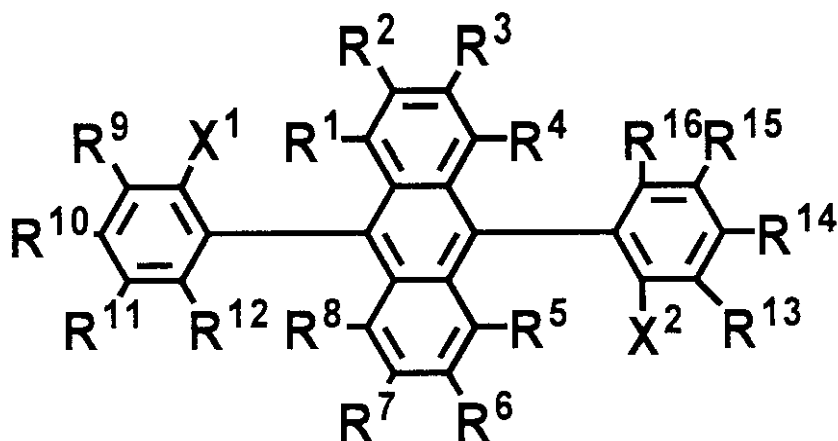
すなわち、本発明は、下記一般式 [1] で表される有機 E L 素子用材料に関する。

【0009】

一般式 [1]

20

【化 1】



30

【0010】

〔式中、X¹およびX²は、それぞれ独立に、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である。〕

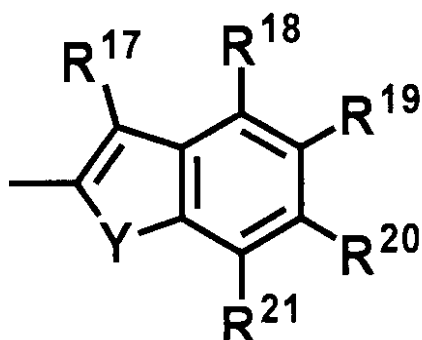
R¹ ~ R¹⁶は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、置換もしくは未置換のアミノ基、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、または置換もしくは未置換のアシル基を表し、隣接する置換基同士は環状構造を形成してもよい。但し、R⁹ ~ R¹⁶の内少なくとも1つは、置換もしくは未置換のアミノ基、または下記一般式 [2] で表される基である。〕

40

【0011】

一般式 [2]

【化 2】



10

【 0 0 1 2 】

〔式中、 $R^{17} \sim R^{21}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子、水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、または置換もしくは未置換のアシル基を表し、隣接する置換基同士は環状構造を形成してもよい。

20

Yは硫黄原子、または酸素原子を表す。〕

【 0 0 1 3 】

また本発明は、 X^1 および X^2 がそれぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基である上記に記載の有機EL素子用材料に関する。

【 0 0 1 4 】

また本発明は上記に記載の有機EL素子用材料を含んで成る有機EL素子用発光層材料に関する。

【 0 0 1 5 】

また本発明は有機EL素子用発光層ドーパント材料である上記に記載の有機EL素子用材料に関する。

30

【 0 0 1 6 】

また本発明は陽極と陰極とからなる一対の電極間に、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EL素子において、少なくとも一層の有機化合物薄膜に上記に記載の有機EL素子用材料を含んで成る有機EL素子に関する。

【 0 0 1 7 】

また本発明は陽極と陰極とからなる一対の電極間に、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EL素子において、発光層が上記に記載の有機EL素子において、発光層が上記に記載の有機EL素子用発光層材料を含んで成る有機EL素子に関する。

【 0 0 1 8 】

また本発明は陽極と陰極とからなる一対の電極間に、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EL素子において、発光層が上記に記載の有機EL素子において、発光層が上記に記載の有機EL素子用発光層ドーパント材料を含んで成る有機EL素子に関する。

40

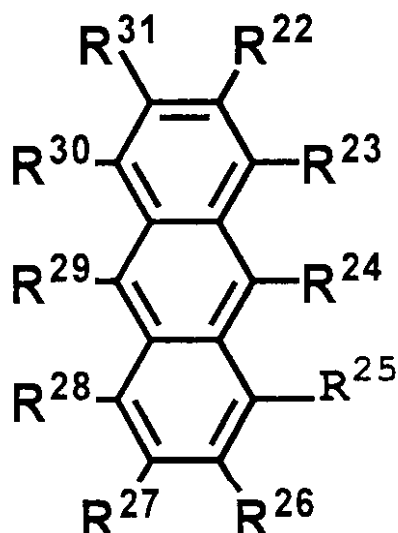
【 0 0 1 9 】

また本発明は上記に記載の有機EL素子において、発光層がホスト材料として下記一般式〔3〕で表される化合物を含んで成る有機EL素子に関する。

【 0 0 2 0 】

一般式〔3〕

【化 3】



10

【 0 0 2 1】

20

〔式中、 $R^{22} \sim R^{31}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子、水素原子、置換もしくは未置換のアミノ基、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、または置換もしくは未置換のアシル基を表し、隣接する置換基同士は環状構造を形成してもよい。〕

【発明の効果】

【 0 0 2 2】

本発明の有機EL素子用材料を用いて作成した有機EL素子は、従来に比べて低い駆動電圧で発光し長寿命であるため、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好適に使用することができ、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、標識灯等への応用が可能である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 3】

以下、詳細にわたって本発明を説明する。まず、一般式〔1〕で表されるアントラセン化合物について説明する。

【 0 0 2 4】

一般式〔1〕において、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、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である。

【 0 0 2 5】

40

X^1 および X^2 において、置換もしくは未置換のアルキル基としては、好ましくは炭素数1～20からなる置換もしくは未置換のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数1～10からなる置換もしくは未置換のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-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、オクチル基等の未置換直鎖状又は分枝状アルキル基の他、エトキシエチル基、エトキシメチル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、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等の置換アルキル基が挙げられる。

50

【 0 0 2 6 】

X^1 および X^2 において、置換もしくは未置換のアリール基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 40 からなる置換もしくは未置換のアリール基であり、更に好ましくは炭素数 6 ~ 18 からなる置換もしくは未置換のアリール基であり、具体的には、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、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、4 - エチルフェニル基、ピフェニル基、4 - メチルピフェニル基、4 - エチルピフェニル基、4 - シクロヘキシルピフェニル基、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、ピレニル基等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

一般式 [1] において、 $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアミノ基、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、または置換もしくは未置換のアシル基を表し、隣接する置換基同士は環状構造を形成してもよい。但し、 $R^9 \sim R^{16}$ の内少なくとも1つは、置換もしくは未置換のアミノ基又は下記一般式 [2] で表される基である。

【 0 0 2 8 】

$R^1 \sim R^{16}$ において、置換もしくは未置換のアミノ基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 40 からなる置換もしくは未置換のアミノ基であり、具体的には、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ(n - ブチル)アミノ基、ジ(sec - ブチル)アミノ基、ジ(tert - ブチル)アミノ基、ジペンチルアミノ基、ジイソペンチルアミノ基、ジネオペンチルアミノ基、ジ(tert - ペンチル)アミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジイソヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジビフェニルアミノ基、ジ(o - トリル)アミノ基、ジ(m - トリル)アミノ基、ジ(p - トリル)アミノ基、ジキシリルアミノ基、ジ(o - クメニル)アミノ基、ジ(m - クメニル)アミノ基、ジ(p - クメニル)アミノ基、ジフェナントリルアミノ基、ジピレニルアミノ基、ジクリセニルアミノ基、ジナフタセニルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルプロピルアミノ基、メチルブチルアミノ基、メチルペンチルアミノ基、メチルヘキシルアミノ基、エチルプロピルアミノ基、エチルブチルアミノ基、エチルペンチルアミノ基、エチルヘキシルアミノ基、プロピルブチルアミノ基、プロピルペンチルアミノ基、プロピルヘキシルアミノ基、ブチルペンチルアミノ基、ブチルヘキシルアミノ基、ペンチルヘキシルアミノ基、フェニルピフェニルアミノ基、フェニルターフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基、フェニルアントリルアミノ基、ピフェニルナフチルアミノ基、ピフェニルアントリルアミノ基、ピフェニルフェナントリルアミノ基、ナフチルアントリルアミノ基、ナフチルフェナントリルアミノ基、ナフチルターフェニルアミノ基、アントリルフェナントリルアミノ基、アントリルターフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、メチルピフェニルアミノ基、メチルナフチルアミノ基、メチルアントリルアミノ基、メチルフェナントリルアミノ基、メチルターフェニルアミノ基、エチルフェニルアミノ基、エチルピフェニルアミノ基、エチルナフチルアミノ基、エチルアントリルアミノ基、エチルフェナントリルアミノ基、エチルターフェニルアミノ基、プロピルフェニルアミノ基、プロピルピフェニルアミノ基、プロピルナフチルアミノ基、プロピルアントリルアミノ基、プロピルフェナントリルアミノ基、プロピルターフェニルアミノ基、ブチルフェニルアミノ基、ブチルピフェニルアミノ基、ブチルナフチルアミノ基、ブチルアントリルアミノ基、ブチルフェナントリルアミノ基、ブチルターフェニルアミノ基、ペンチルフェニルアミノ基、ペンチルピフェニルアミノ基、ペンチルナフチルアミノ基、ペンチルアントリルアミノ基、ペンチルフェナントリルアミノ基、ペンチルターフェニルアミノ基、ヘキシルフェニルアミノ基、ヘキシルピフェニルア

10

20

30

40

50

ミノ基、ヘキシルナフチルアミノ基、ヘキシルアントリルアミノ基、ヘキシルフェナントリルアミノ基、ヘキシルターフェニルアミノ基、ジピリジルアミノ基、ジキノリルアミノ基、フェニルピリジルアミノ基等が挙げられる。

【0029】

$R^1 \sim R^{16}$ において、置換もしくは未置換のアルケニル基としては、好ましくは炭素数2～40からなる置換もしくは未置換のアルケニル基であり、具体的には、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、オレイル基、エイコサペンタエニル基、ドコサヘキサエニル基、2,2-ジフェニルビニル基、1,2,2-トリフェニルビニル基、2-フェニル-2-プロペニル基等が挙げられる。

【0030】

10

$R^1 \sim R^{16}$ において、置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、好ましくは炭素数2～40からなる置換もしくは未置換のアルコキシ基であり、更に好ましくは炭素数2～10からなる置換もしくは未置換のアルコキシ基であり、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、イソペンチルオキシ基等のアルコキシ基が挙げられる。

【0031】

$R^1 \sim R^{16}$ において、置換もしくは未置換のアリールオキシ基としては、好ましくは炭素数6～40からなる置換もしくは未置換のアリールオキシ基であり、具体的には、フェノキシ基、*p*-ニトロフェノキシ基、*p*-*tert*-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基、アンスリルオキシ基等のアリールオキシ基が挙げられる。

20

【0032】

$R^1 \sim R^{16}$ において、置換もしくは未置換の芳香族複素環基としては、ヘテロ原子としてO、N、Sを含有する5員または6員環の芳香族複素環基、または、縮合多環芳香複素環基が挙げられる。縮合多環芳香複素環基としては炭素数4～40が好ましく、炭素数4～20が更に好ましい。また、芳香族複素環基及び縮合多環芳香複素環基としては、チエニル基、フリル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基、キノキサリル基、イミダゾピリジル基、ベンゾチアゾール基、フラニル基、チオフェニル基、ピロール基、ピラニル基、チオピラニル基、チアゾリル基、イミダゾール基、ピリミジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、プリニル基、ジオキサニル基、ジオキサラニル基等が挙げられる。

30

【0033】

$R^1 \sim R^{16}$ において、置換もしくは未置換のアリールチオ基としては、好ましくは炭素数6～50からなる置換もしくは未置換のアリールチオ基であり、更に好ましくは炭素数6～20からなる置換もしくは未置換のアリールチオ基であり、具体的には、フェニルチオ基、*p*-ニトロフェニルチオ基、*p*-*tert*-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等のアリールチオ基が挙げられる。

【0034】

$R^1 \sim R^{16}$ において、置換もしくは未置換のアルキルチオ基としては、好ましくは炭素数2～40からなる置換もしくは未置換のアルキルチオ基であり、更に好ましくは炭素数2～10からなる置換もしくは未置換のアルキルチオ基であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基等が挙げられる。

40

【0035】

$R^1 \sim R^{16}$ において、置換もしくは未置換のアシル基としては、好ましくは炭素数1～40からなる置換もしくは未置換のアシル基であり、更に好ましくは炭素数1～10からなる置換もしくは未置換のアシル基であり、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基、フェニルアセチル基等が挙げられる。

50

【 0 0 3 6 】

$R^1 \sim R^{16}$ における、置換もしくは未置換のアルキル基、および置換もしくは未置換のアリール基は、それぞれ、 X^1 および X^2 で説明した置換もしくは未置換のアルキル基、および置換もしくは未置換のアリール基と同義である。

【 0 0 3 7 】

また、 $R^1 \sim R^{16}$ は、隣接する置換基同士で環状構造を形成していてもよい。

【 0 0 3 8 】

隣接する置換基同士で、それぞれ互いに結合して形成される環としては、例えばインデン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、キノリン、*iso*-キノリン、キノキサリン、フェナジン、アクリジン、インドール、カルバゾール、フェノキサジン、フェノチアジン、ベンゾチアゾール、ベンゾチオフエン、ベンゾフラン、アクリドン、ベンズイミダゾール、クマリン、フラボン等が挙げられる。

10

【 0 0 3 9 】

$R^9 \sim R^{16}$ の内少なくとも1つは、置換もしくは未置換のアミノ基又は一般式〔2〕で表される基であり、一般式〔2〕において、 $R^{17} \sim R^{21}$ 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、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、または置換もしくは未置換のアシル基を表し、隣接する置換基同士は環状構造を形成してもよい。 Y は硫黄原子又は酸素原子を表す。

20

【 0 0 4 0 】

$R^{17} \sim R^{21}$ における、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、および置換もしくは未置換のアシル基は、それぞれ、 $R^1 \sim R^{16}$ で説明した置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、および置換もしくは未置換のアシル基と同義である。

30

【 0 0 4 1 】

以上、本発明に用いることができる一般式〔1〕で表されるアントラセン化合物について説明したが、これらアントラセン化合物の分子量は、2000以下が好ましく、1500以下が更に好ましく、1000以下が特に好ましい。この理由は、分子量が大きい程、蒸着により素子を作成しようとした場合の蒸着性が悪くなることが考えられるためである。

【 0 0 4 2 】

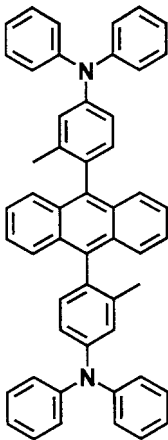
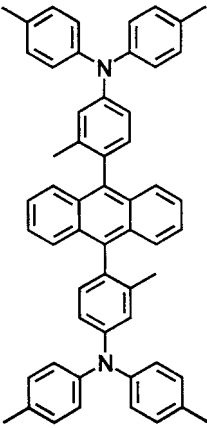
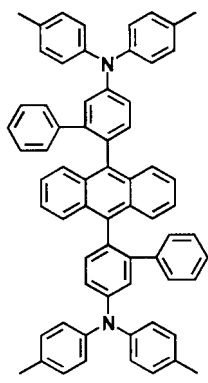
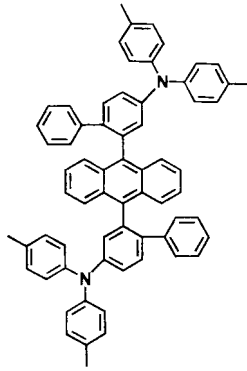
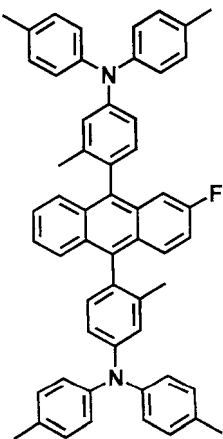
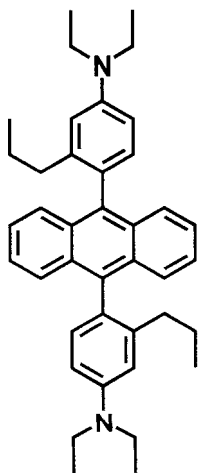
以下、表1に本発明の有機EL素子用材料として用いることができる一般式〔1〕で表されるアントラセン化合物の代表例を示す。しかしながら、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない。

40

【 0 0 4 3 】

表 1

【表 1】

A1	A2
	
A3	A4
	
A5	A6
	

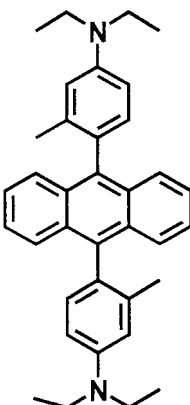
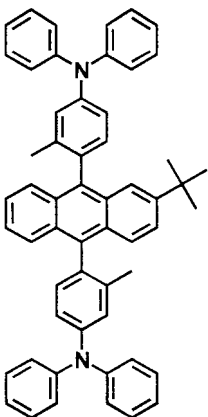
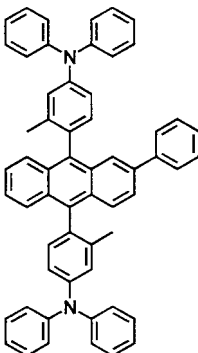
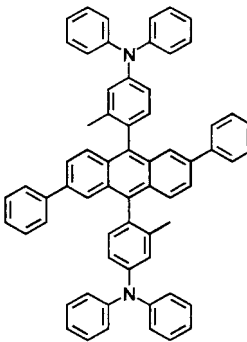
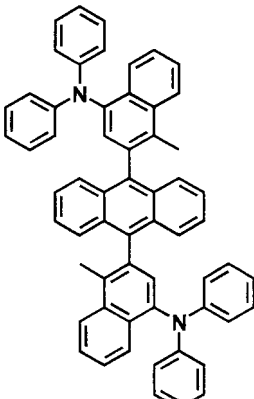
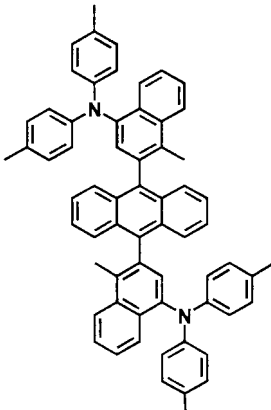
10

20

30

40

【表 1】

A7	A8
	
A9	A10
	
A11	A12
	

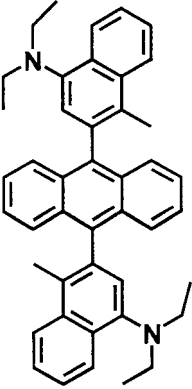
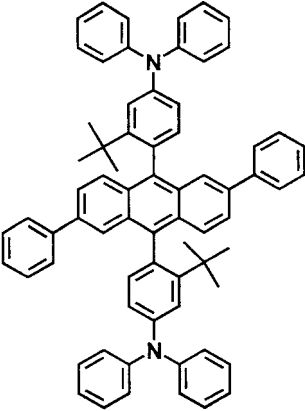
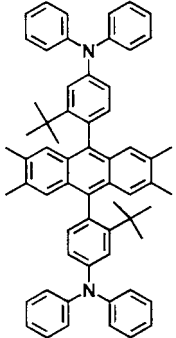
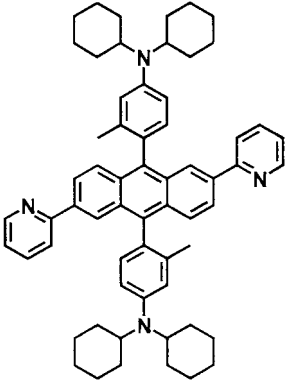
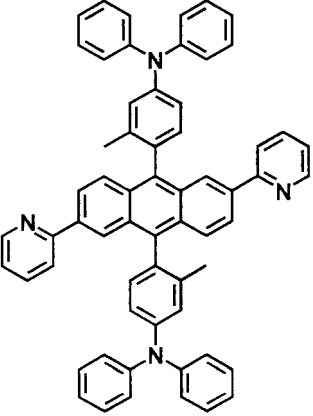
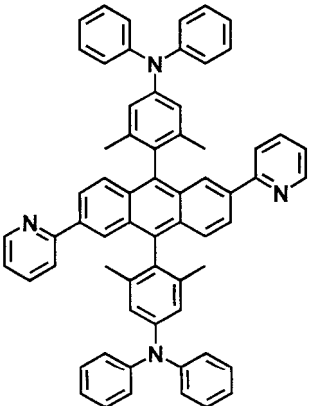
10

20

30

40

【表 1】

A13	A14
	
A15	A16
	
A17	A18
	

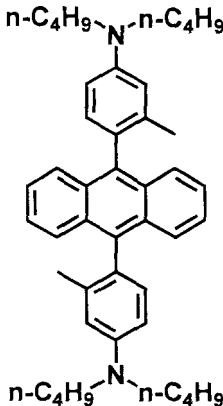
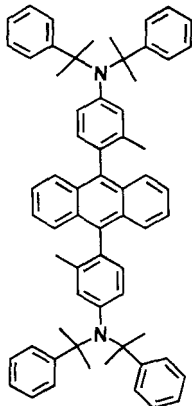
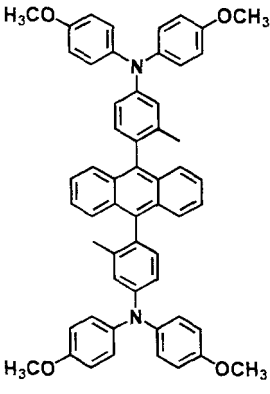
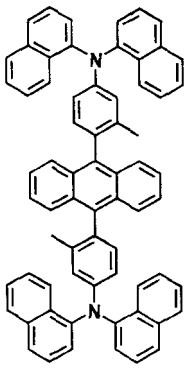
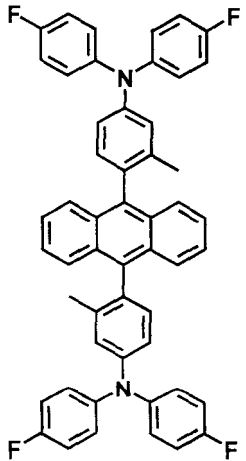
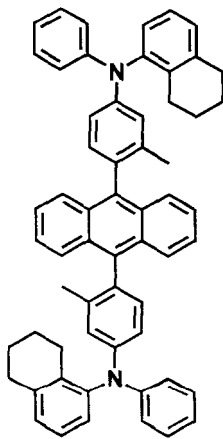
10

20

30

40

【表 1】

A19	A20
	
A21	A22
	
A23	A24
	

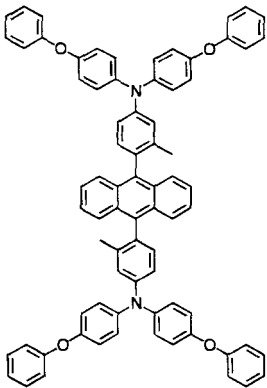
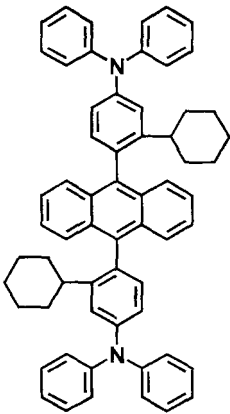
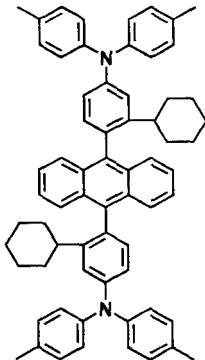
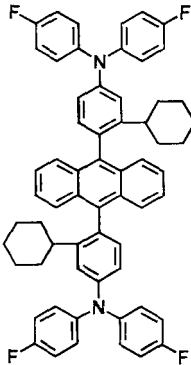
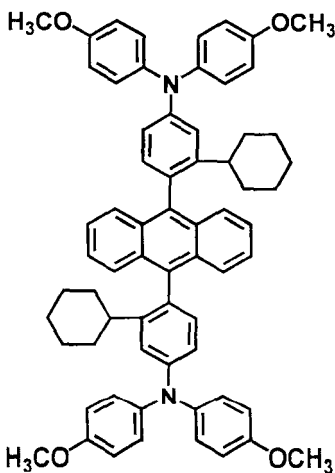
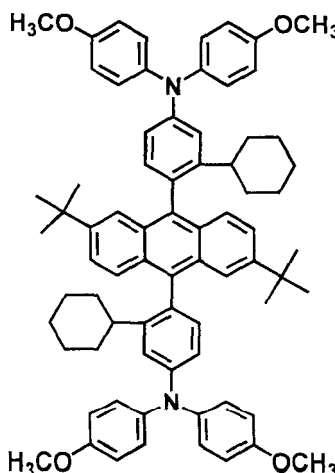
10

20

30

40

【表 1】

A25	A26
	
A27	A28
	
A29	A30
	

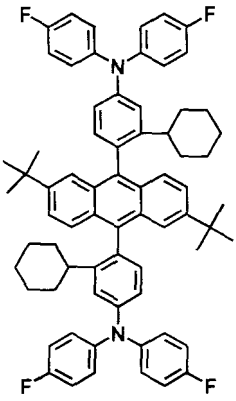
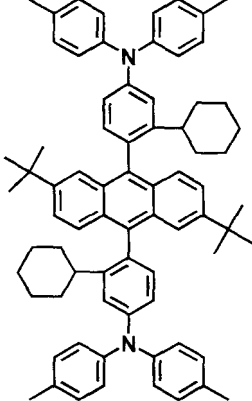
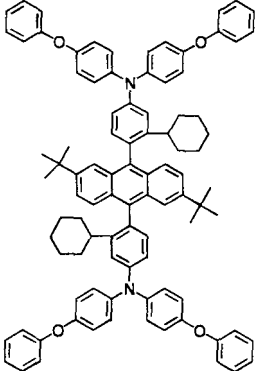
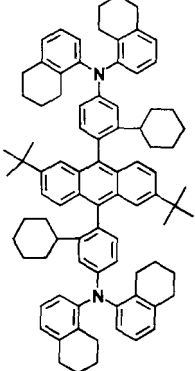
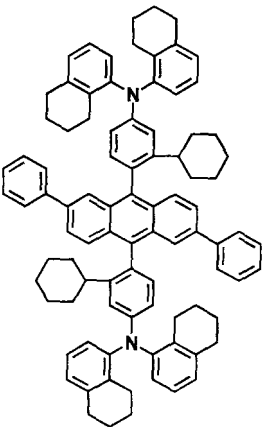
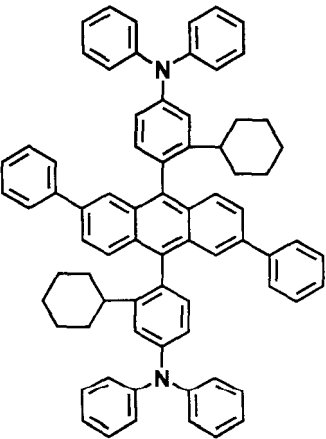
10

20

30

40

【表 1】

A31	A32
	
A33	A34
	
A35	A36
	

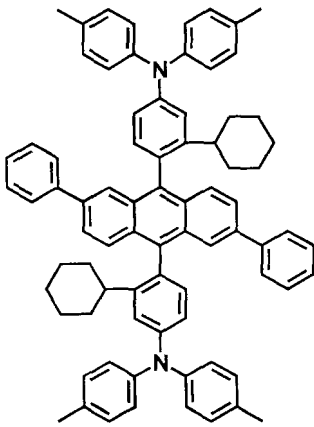
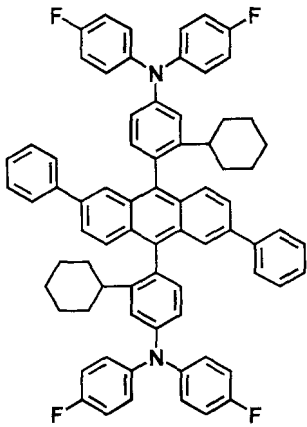
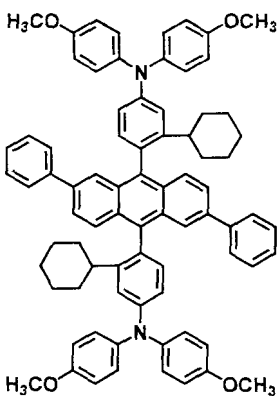
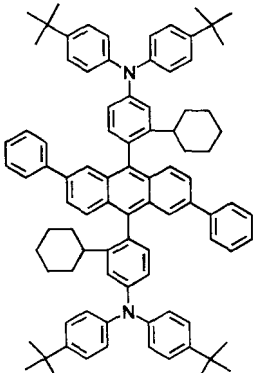
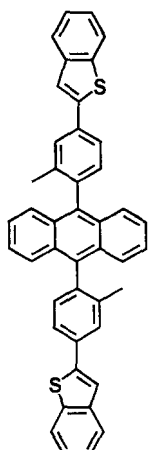
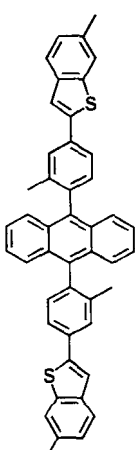
10

20

30

40

【表 1】

A37	A38
	
A39	A40
	
A41	A42
	

10

20

30

40

【表 1】

A43	A44
<chem>Cc1ccc2c(c1)sc(Cc3ccc(cc3)C4CCCCC4)c2</chem>	<chem>Cc1ccc2c(c1)sc(Cc3ccc(cc3)C4CCCCC4)c2</chem>
A45	A46
<chem>Cc1ccc2c(c1)sc(Cc3ccc(cc3)C4CCCCC4)c2</chem>	<chem>Cc1ccc2c(c1)sc(Cc3ccc(cc3)C4CCCCC4)c2</chem>
A47	A48
<chem>Cc1ccc2c(c1)sc(Cc3ccc(cc3)C4CCCCC4)c2</chem>	<chem>Cc1ccc2c(c1)sc(Cc3ccc(cc3)C4CCCCC4)c2</chem>

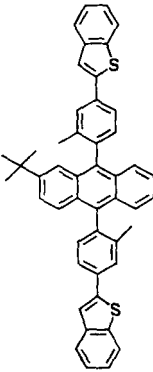
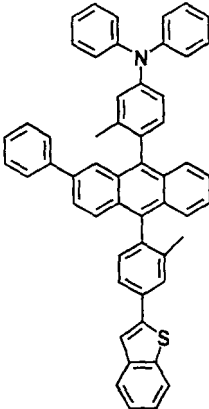
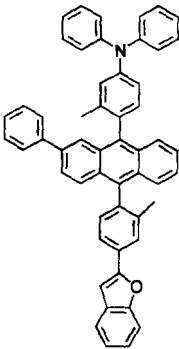
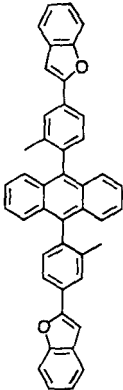
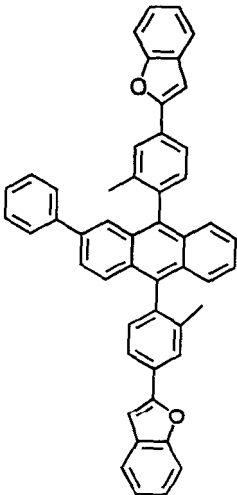
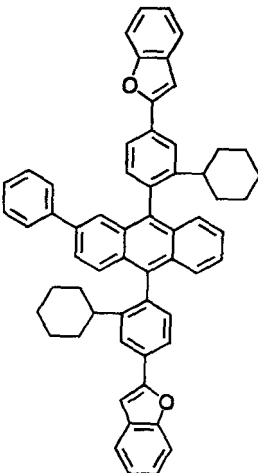
10

20

30

40

【表 1】

A49	A50
	
A51	A52
	
A53	A54
	

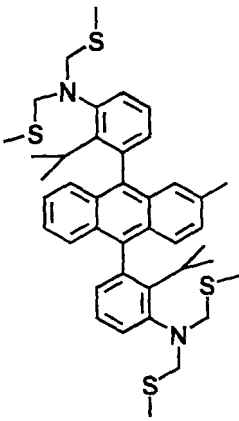
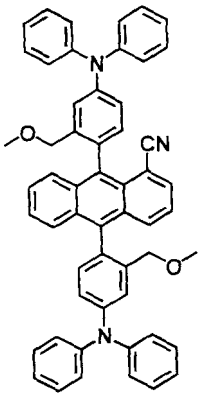
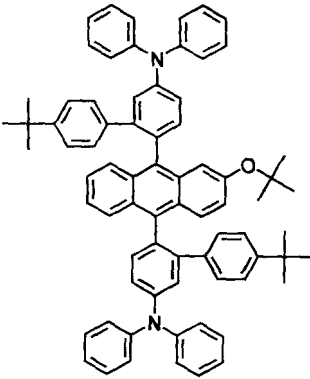
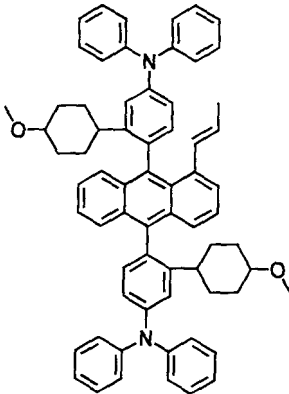
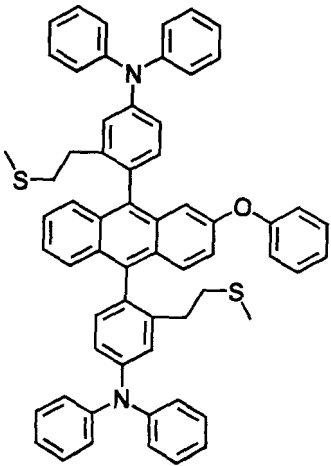
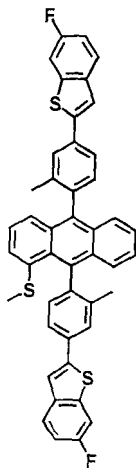
10

20

30

40

【表 1】

A55	A56
	
A57	A58
	
A59	A60
	

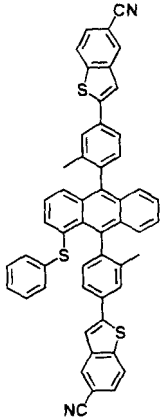
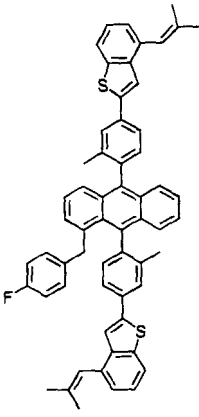
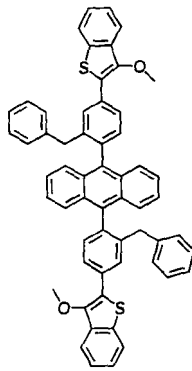
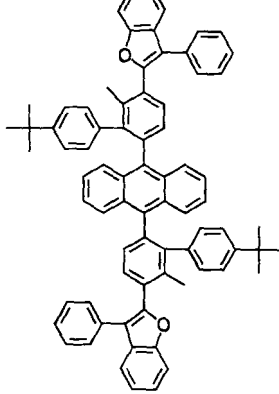
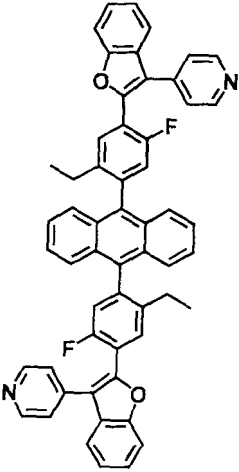
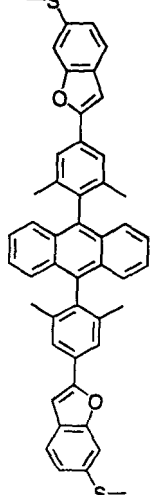
10

20

30

40

【表 1】

A61	A62
	
A63	A64
	
A65	A66
	

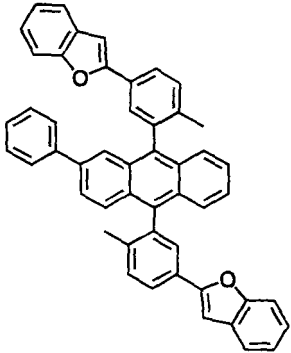
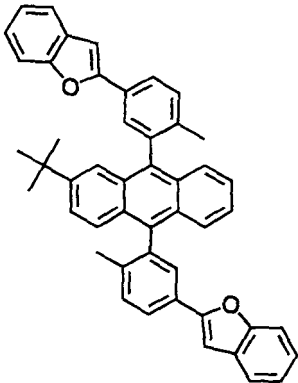
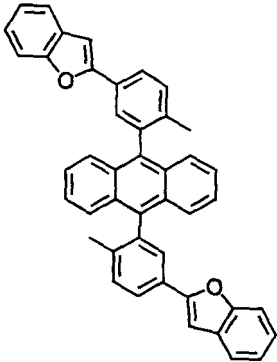
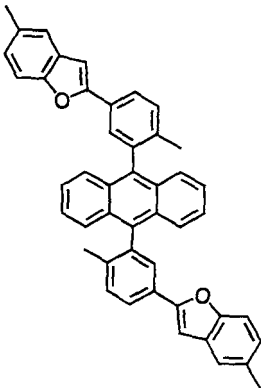
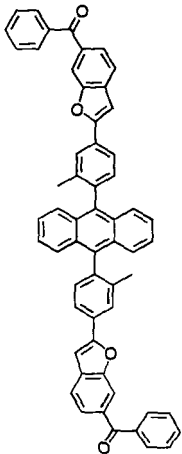
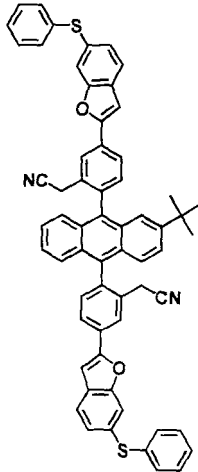
10

20

30

40

【表 1】

A67	A68
	
A69	A70
	
A71	A72
	

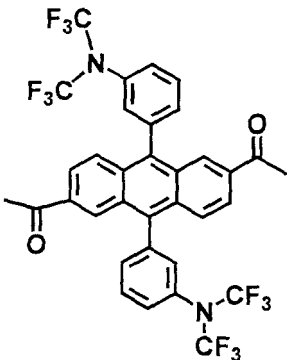
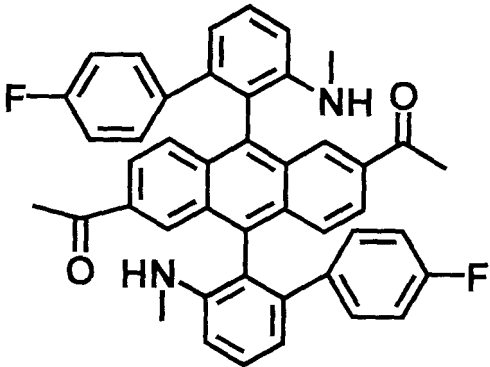
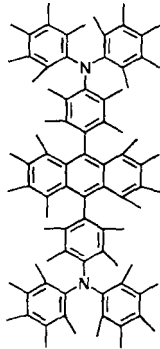
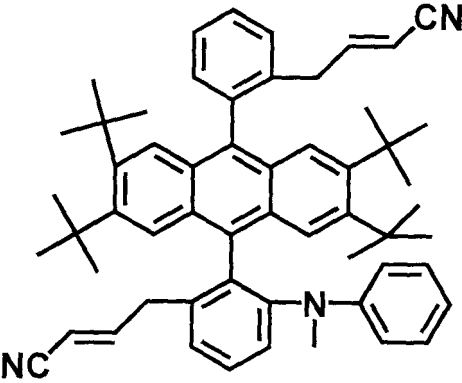
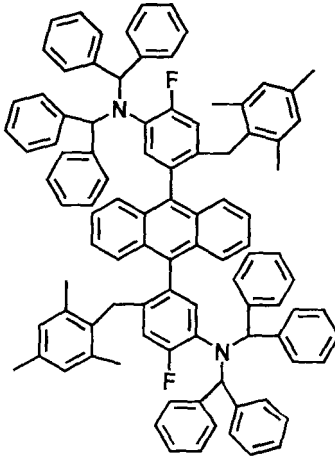
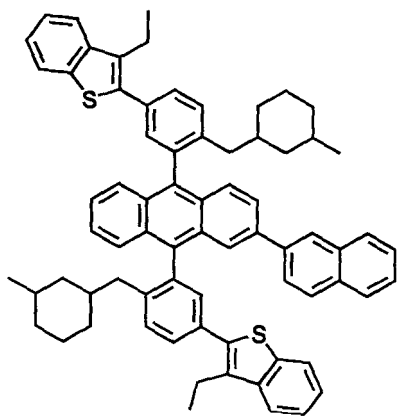
10

20

30

40

【表 1】

A73	A74
	
A75	A76
	
A77	A78
	

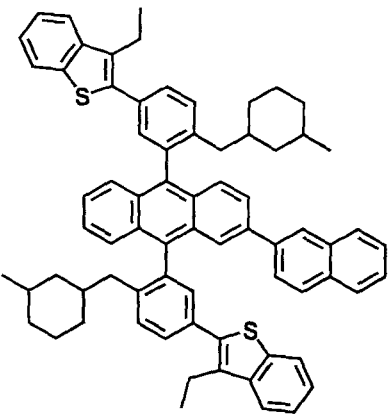
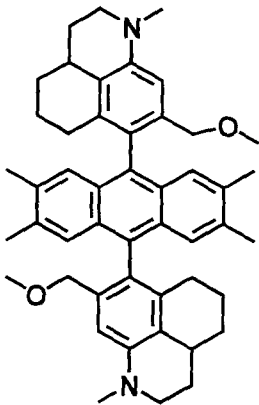
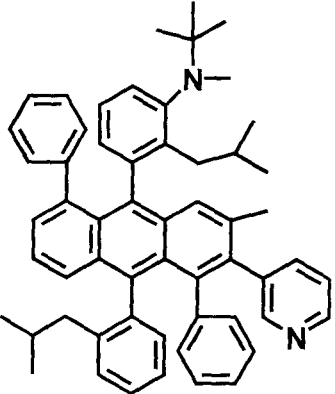
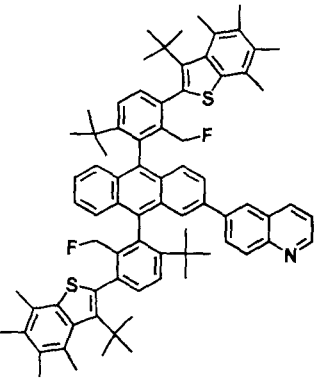
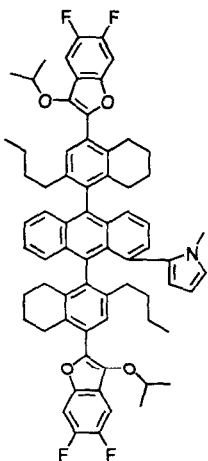
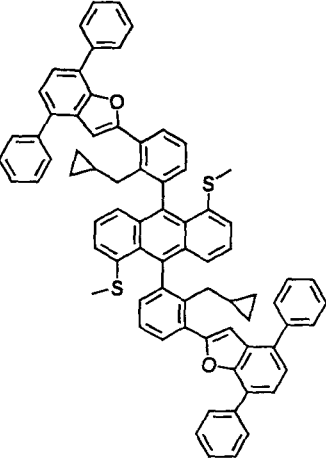
10

20

30

40

【表 1】

A79	A80
	
A81	A82
	
A83	A84
	

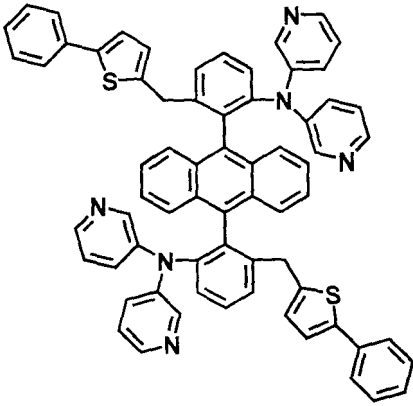
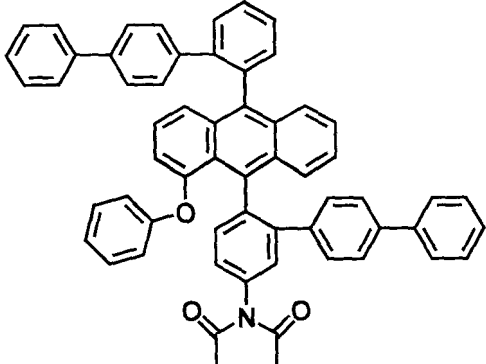
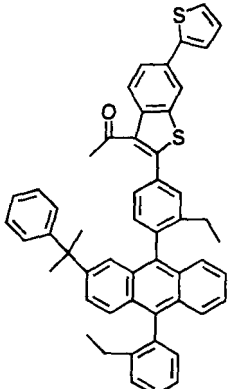
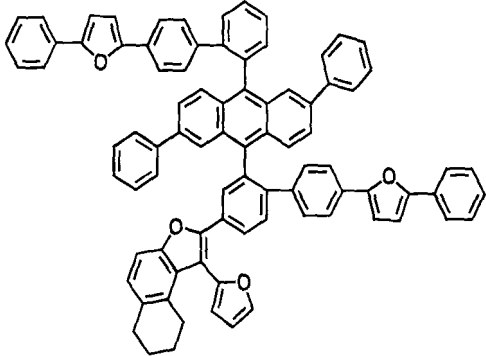
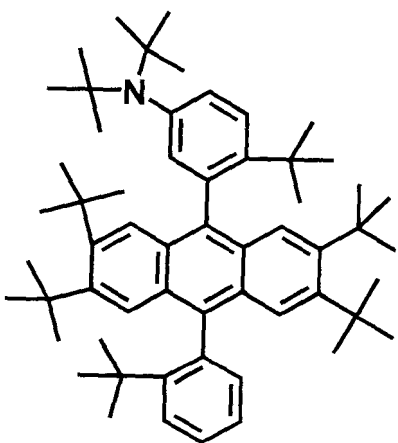
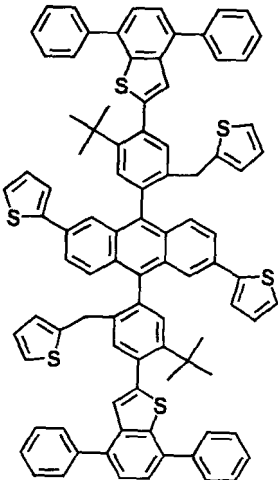
10

20

30

40

【表 1】

A85	A86
	
A87	A88
	
A89	A90
	

10

20

30

40

【0058】

本発明の有機EL素子に用いる一般式[1]のアントラセン誘導体は、市販のアミンもしくは既知の方法により合成したアミン又はその誘導体とハロゲン化アントラセン誘導体を出発原料として、アミノ化反応で合成することができる(J. Am. Chem. Soc.

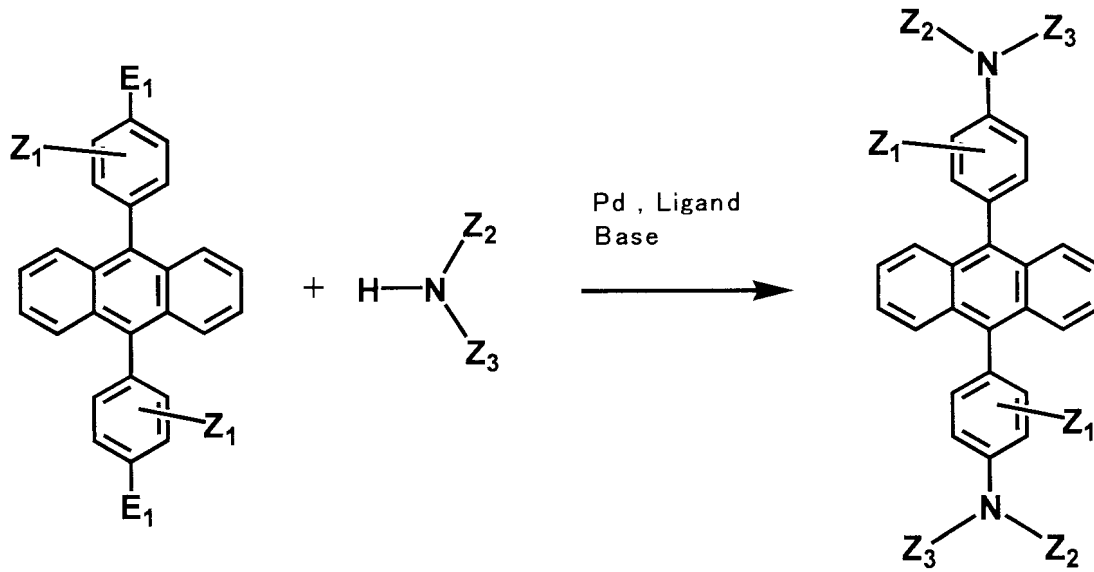
50

1994.116, 7901.等)。以下にその合成スキームの例を示す。

【0059】

式 1

【化 4】



10

20

$E_1 = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

$Z_1, Z_2, Z_3 = \text{置換基}$

【0060】

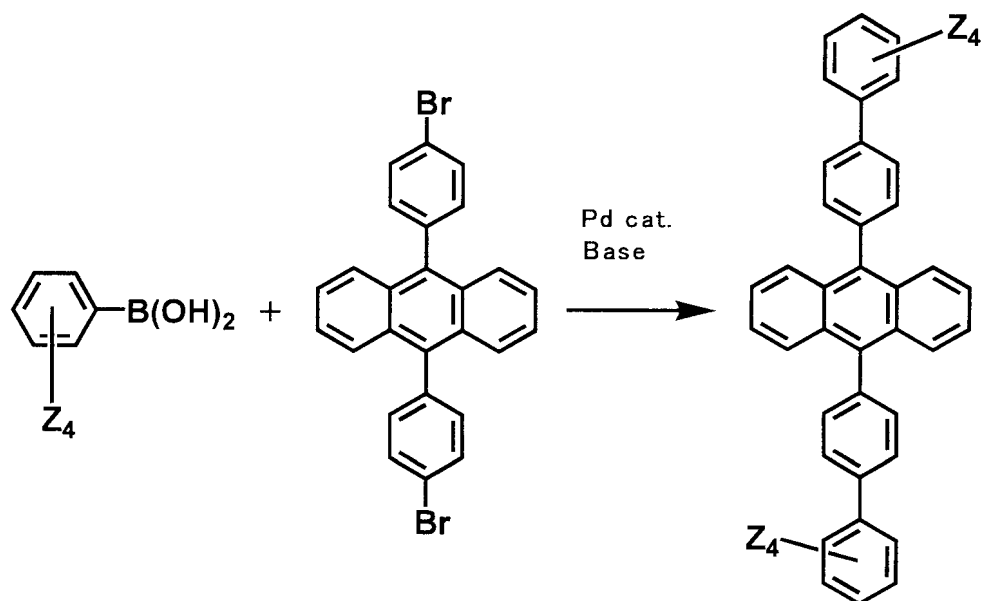
本発明の有機EL素子に用いる一般式[1]のアントラセン誘導体は、市販のボロン酸もしくは既知の方法により合成したボロン酸又はその誘導体とハロゲン化アントラセン誘導体を出発原料として、鈴木カップリング反応で合成することができる (Synth. Commun., 1981.11, 513.等)。以下にその合成スキームの例を示す。

【0061】

30

式 2

【化 5】



10

 $\text{Z}_4 =$ 置換基

20

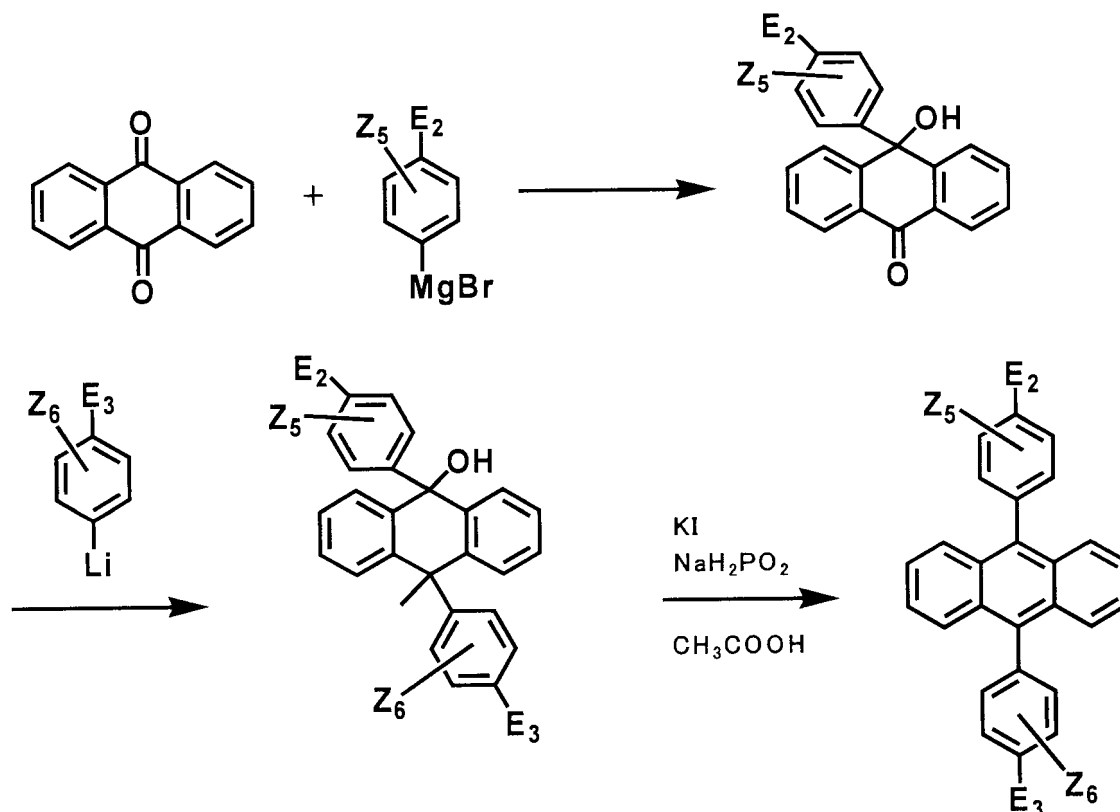
【0062】

ハロゲン化アントラセン誘導体はアントラキノン誘導体とハロゲン化グリニャール試薬とハロゲン化アリールリチウム誘導体から既知の方法により合成することが可能である (Molecules, 2000, 5, 620-628等)。以下にその合成スキームの例を示す。

【0063】

式 3

【化 6】



10

20

 $E_2, E_3 = Cl, Br, I$
 $Z_5, Z_6 = \text{置換基}$

【0064】

次に、一般式〔3〕で表されるアントラセン化合物について説明する。一般式〔3〕において、 $R^{22} \sim R^{31}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、置換もしくは未置換のアミノ基、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、または置換もしくは未置換のアシル基を表し、隣接する置換基同士は環状構造を形成してもよい。

30

【0065】

ここで、 $R^{22} \sim R^{31}$ における、置換もしくは未置換のアミノ基、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、および置換もしくは未置換のアシル基は、それぞれ、一般式〔1〕で説明した置換もしくは未置換のアミノ基、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、および置換もしくは未置換のアシル基と同義である。

40

【0066】

以上、本発明に用いる一般式〔3〕で表されるアントラセン化合物について説明したが、これらアントラセン化合物の分子量としては、2000以下が好ましく、1500以下がさらに好ましく、1000以下が特に好ましい。この理由として、分子量が大きいと、蒸着によって素子を作成する場合の蒸着性が悪くなる懸念が考えられるためである。

50

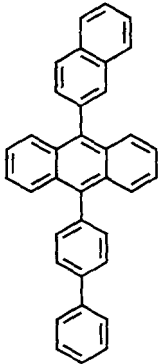
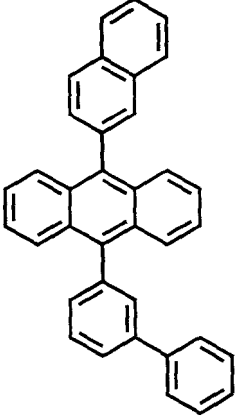
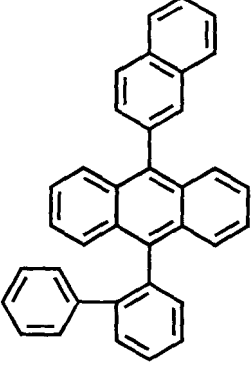
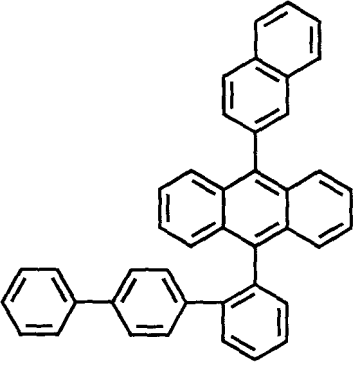
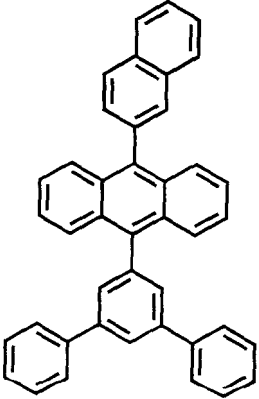
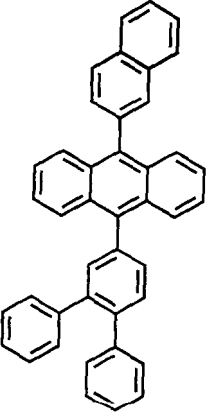
【 0 0 6 7 】

以下、表 2 に本発明の有機 E L 素子用材料として用いることができる一般式 [3] で表されるアントラセン化合物の代表例を示すが、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない。

【 0 0 6 8 】

表 2

【表 2】

B1	B2
	
B3	B4
	
B5	B6
	

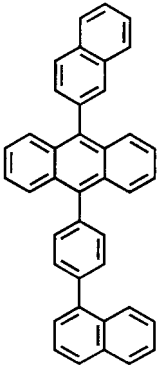
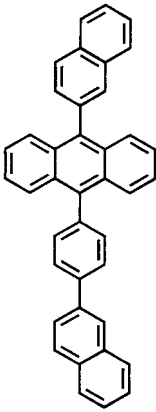
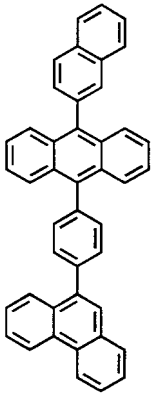
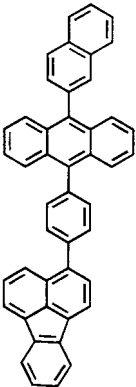
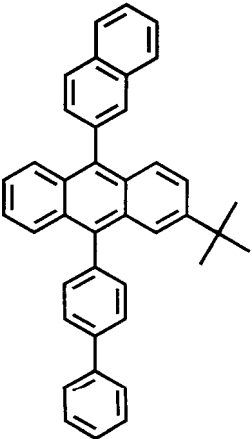
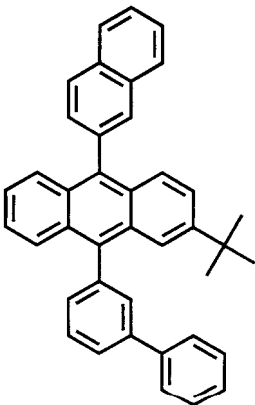
10

20

30

40

【表 2】

B7	B8
	
B9	B10
	
B11	B12
	

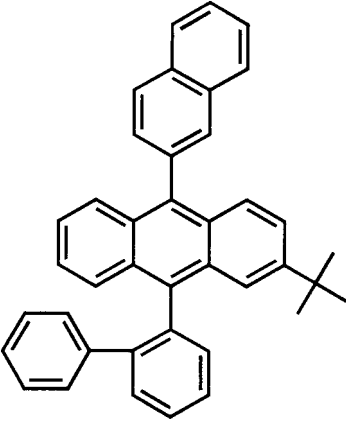
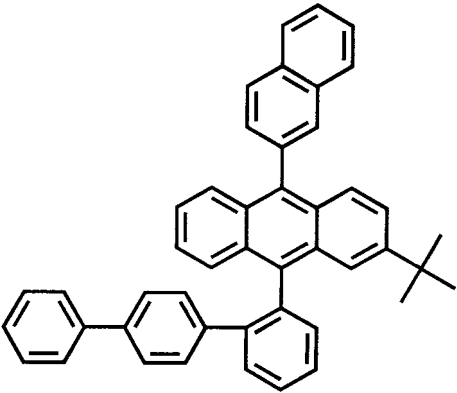
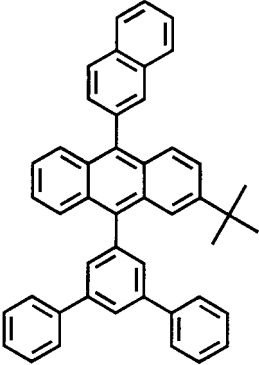
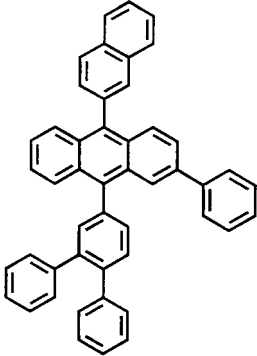
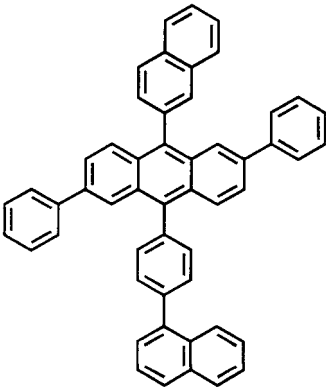
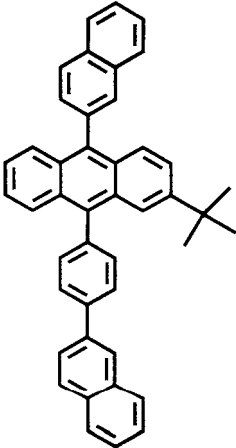
10

20

30

40

【表 2】

B13	B14
	
B15	B16
	
B17	B18
	

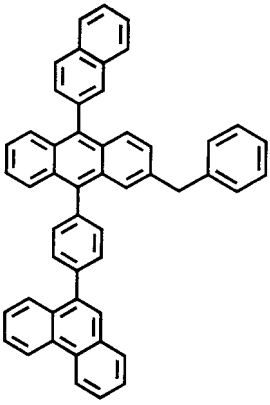
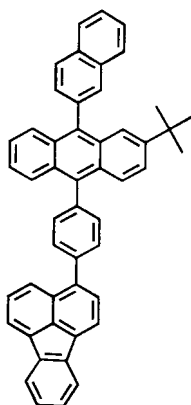
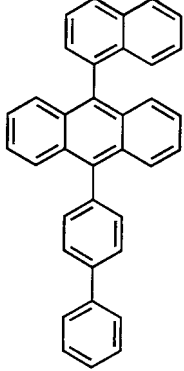
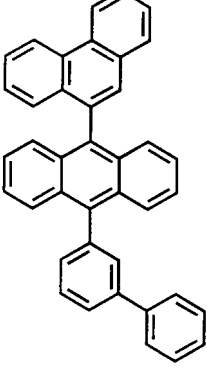
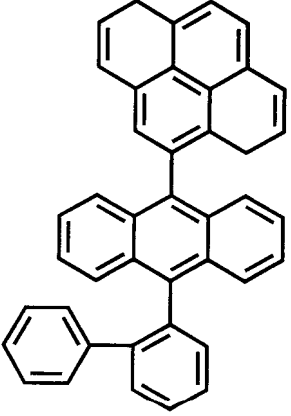
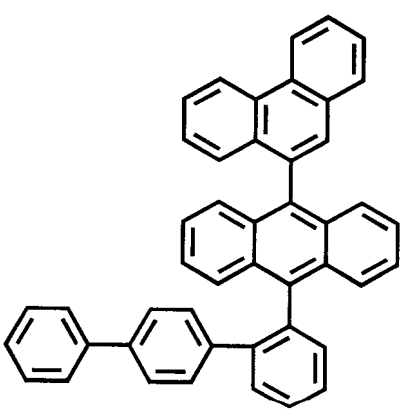
10

20

30

40

【表 2】

B19	B20
	
B21	B22
	
B23	B24
	

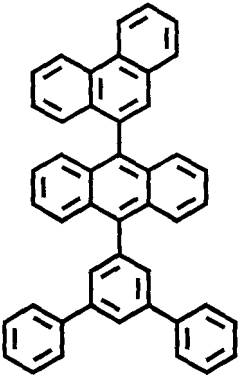
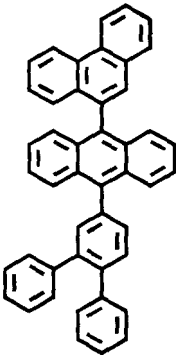
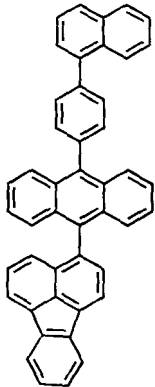
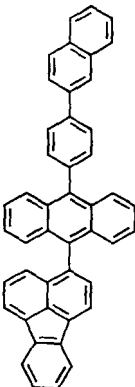
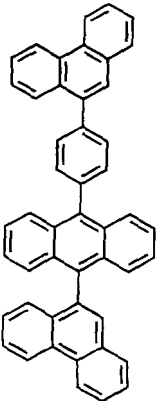
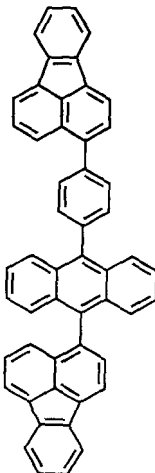
10

20

30

40

【表 2】

B25	B26
	
B27	B28
	
B29	B30
	

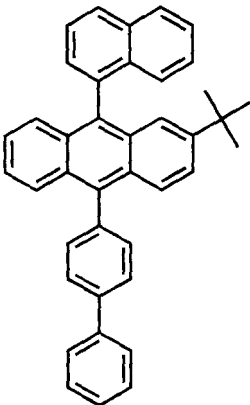
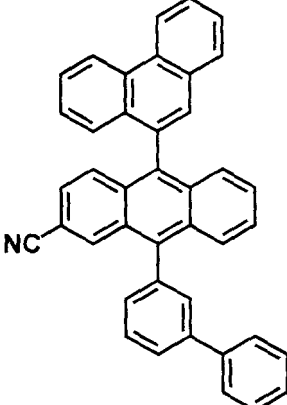
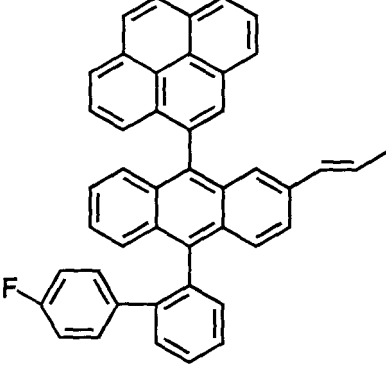
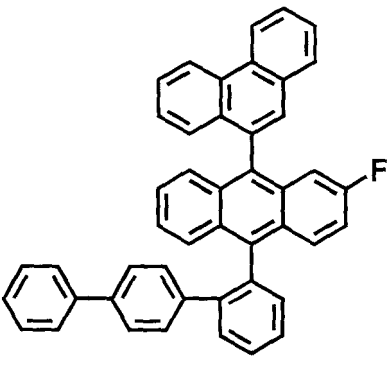
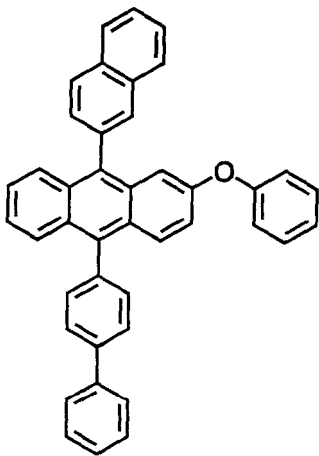
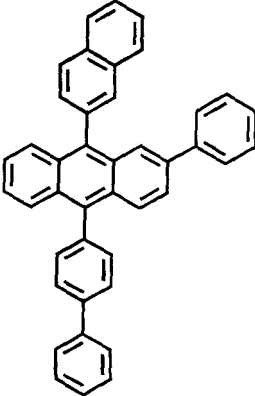
10

20

30

40

【表 2】

B31	B32
	
B33	B34
	
B35	B36
	

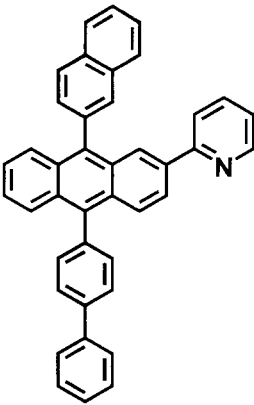
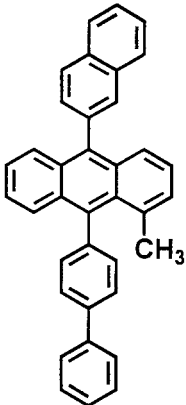
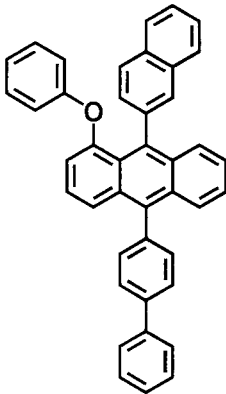
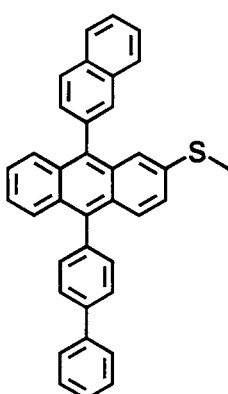
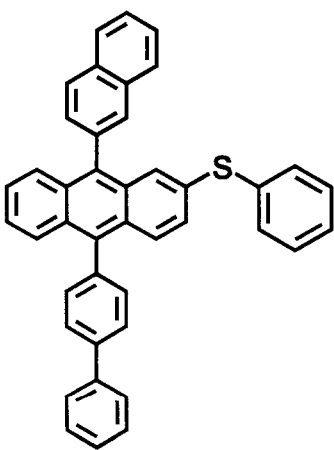
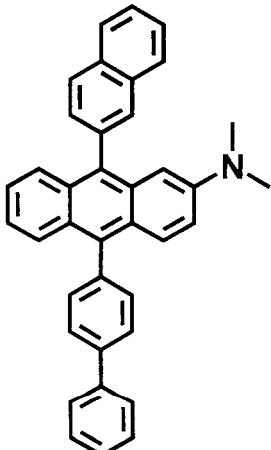
10

20

30

40

【表 2】

B37	B38
	
B39	B40
	
B41	B42
	

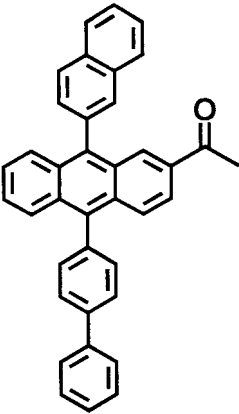
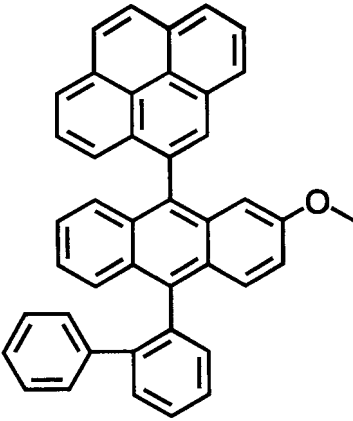
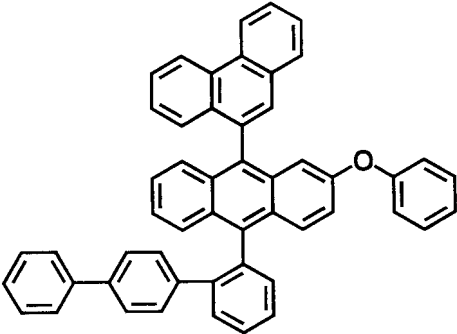
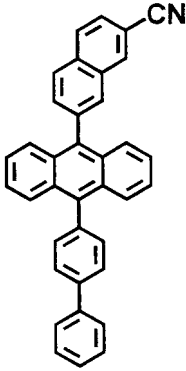
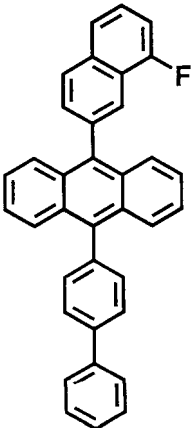
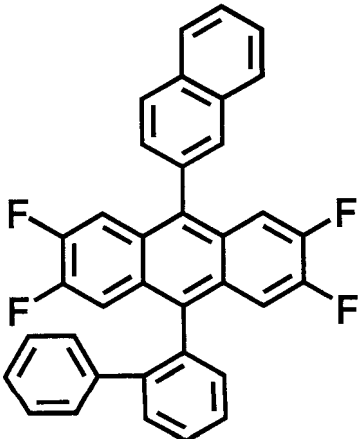
10

20

30

40

【表 2】

B43	B44
	
B45	B46
	
B47	B48
	

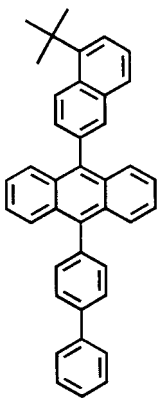
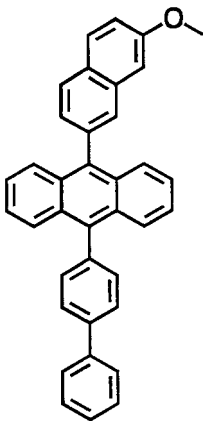
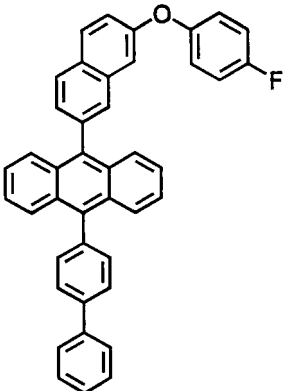
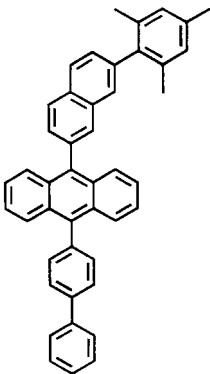
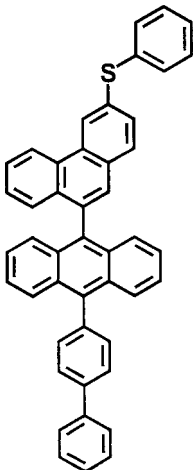
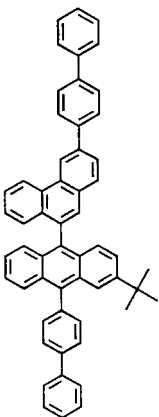
10

20

30

40

【表 2】

B49	B50
	
B51	B52
	
B53	B54
	

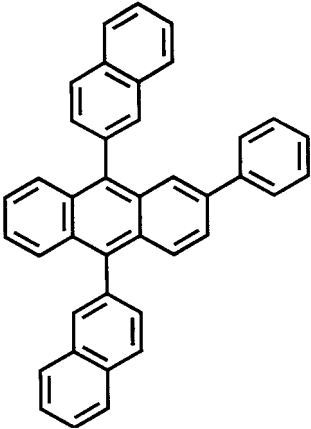
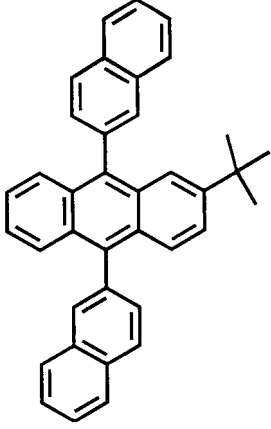
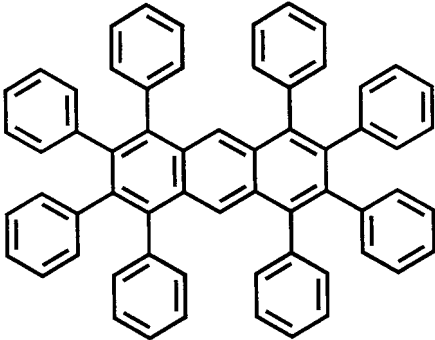
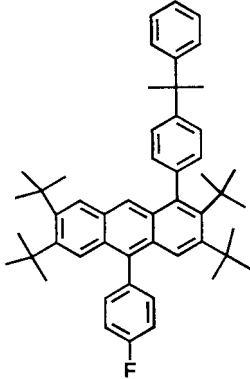
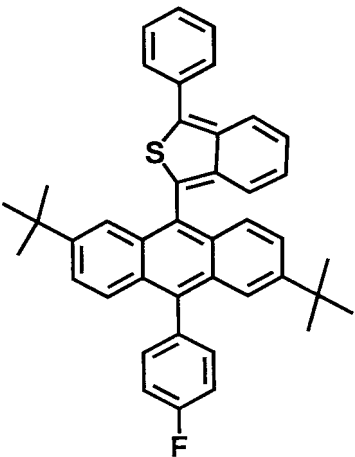
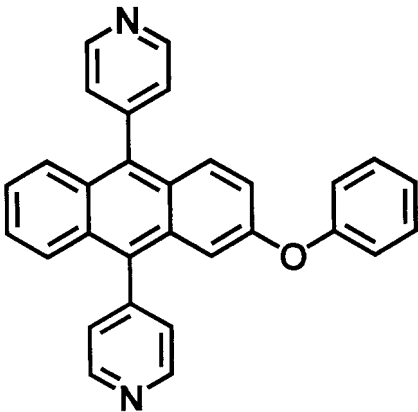
10

20

30

40

【表 2】

B55	B56
	
B57	B58
	
B59	B60
	

10

20

30

40

【0078】

ところで、有機EL素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機層を形成した素子から構成されるが、ここで、一層型有機EL素子とは、陽極と陰極との間に発光層のみからなる素子を指す。一方、多層型有機EL素子とは、発光層の他に、発光層への正孔や電子の注入を容易にしたり、発光層内での正孔と電子との再結合を円滑に行わせたりすること

50

を目的として、正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子注入層などを積層させたものを指す。したがって、多層型有機EL素子の代表的な素子構成としては、(1)陽極/正孔注入層/発光層/陰極、(2)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/陰極、(3)陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極、(4)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子注入層/陰極、(5)陽極/正孔注入層/発光層/正孔阻止層/電子注入層/陰極、(6)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子注入層/陰極、(7)陽極/発光層/正孔阻止層/電子注入層/陰極、(8)陽極/発光層/電子注入層/陰極等の多層構成で積層した素子構成が考えられる。

【0079】

本発明のアントラセン化合物は、上述したいかなる層に用いても構わないが、特に発光層に好適に使用することができる。また、本発明の有機EL素子用材料は、単一の化合物での使用はもちろんのこと、2種類以上の化合物を組み合わせ、すなわち混合、共蒸着、積層するなどして使用することが可能である。さらに、上述した正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層において、他の材料と共に用いても構わない。

【0080】

ここで、正孔注入層には、発光層に対して優れた正孔注入効果を示し、かつ陽極界面との密着性と薄膜形成性に優れた正孔注入層を形成できる正孔注入材料が用いられる。また、このような材料を多層積層させ、正孔注入効果の高い材料と正孔輸送効果の高い材料とを多層積層させた場合、それぞれに用いる材料を正孔注入材料、正孔輸送材料と呼ぶことがある。そのような正孔注入材料あるいは正孔輸送材料の例としては、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、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾールチオン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、テトラヒドロイミダゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、ヒドラゾン誘導体、アシルヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、芳香族三級アミン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリシラン誘導体等があげられるが、素子作成に必要な薄膜を形成し、陽極からの正孔を注入ができて、正孔を輸送できる材料であれば、特にこれらに限定されるものではない。

【0081】

上記材料の中でも特に好適に使用することのできる正孔注入材料あるいは正孔輸送材料としては、芳香族三級アミン誘導体およびフタロシアニン誘導体があげられる。芳香族三級アミン誘導体としては、例えば、N, N' - ジフェニル - N, N' - (3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - フェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジナフチル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) - N, N' - (4 - n - ブチルフェニル) - フェナントレン - 9, 10 - ジアミン、N, N - ビス(4 - ジ - 4 - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニル - シクロヘキサン、およびこれら芳香族三級アミン骨格を有するオリゴマーまたはポリマーがあげられ、これらは正孔注入材料、正孔輸送材料いずれにも好適に使用することができる。また、フタロシアニン(Pc)誘導体としては、例えば、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOpc、TiOPc、MoOPc、GaPc - O - GaPc等のフタロシアニン誘導体があげられ、これらは特に正孔注入材料に好適に使用することができる。

【0082】

一方、電子注入層には、発光層に対して優れた電子注入効果を示し、かつ陰極界面との密着性と薄膜形成性に優れた電子注入層を形成できる電子注入材料が用いられる。そのような電子注入材料の例としては、金属錯体化合物、含窒素五員環誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導

10

20

30

40

50

体、シロール誘導体、カルシウムアセチルアセトナート、酢酸ナトリウムなどがあげられる。また、セシウム等の金属をバソフェナントロリンにドーブした無機/有機複合材料(高分子学会予稿集, 第50巻, 4号, 660頁, 2001年発行に記載)や第50回応用物理学関連連合講演会講演予稿集、No. 3、1402頁、2003年発行記載のBCP、TPP、T5MPyTZ等も電子注入材料の例としてあげられるが、素子作成に必要な薄膜を形成し、陰極からの電子を注入できて、電子を輸送できる材料であれば、特にこれらに限定されるものではない。

【0083】

上記電子注入材料の中でも特に効果的な電子注入材料としては、金属錯体化合物または含窒素五員環誘導体があげられる。本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい金属錯体化合物としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、トリス(5-フェニル-8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)(2-ナフトラート)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)(フェノラート)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)(4-シアノ-1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(4-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(5-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラート)アルミニウム、ビス(5-フェニル-8-キノリノラト)(フェノラート)アルミニウム、ビス(5-シアノ-8-キノリノラト)(4-シアノ-1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)クロロアルミニウム、ビス(8-キノリノラト)(o-クレゾラート)アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物、トリス(8-キノリノラト)ガリウム、トリス(2-メチル-8-キノリノラト)ガリウム、トリス(2-メチル-5-フェニル-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(4-シアノ-1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2、4-ジメチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2、5-ジメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-5-フェニル-8-キノリノラト)(フェノラート)ガリウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(4-シアノ-1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(o-クレゾラート)ガリウム等のガリウム錯体化合物の他、8-キノリノラトリチウム、ビス(8-キノリノラト)銅、ビス(8-キノリノラト)マンガン、ビス(10-ベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウム、ビス(8-キノリノラト)亜鉛、ビス(10-ベンゾ[h]キノリノラト)亜鉛等の金属錯体化合物があげられる。

【0084】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい含窒素五員環誘導体としては、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体があげられ、具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、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"-ピフェニル)-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"-ピフェニル)-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"-ピフェニル)-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)]ベンゼン等があげられる。

【 0 0 8 5 】

さらに、正孔阻止層には、発光層を経由した正孔が電子注入層に達するのを防ぎ、薄膜形成性に優れた層を形成できる正孔阻止材料が用いられる。そのような正孔阻止材料の例としては、ビス(8-キノリノラト)(4-フェニルフェノラト)アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物や、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(4-フェニルフェノラト)ガリウム等のガリウム錯体化合物、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)等の含窒素縮合芳香族化合物があげられる。

【 0 0 8 6 】

本発明の有機EL素子用材料は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり、発光層内における発光材料として適している。さらに、他のホスト材料と組み合わせるドーピング材料として用いると、発光層中にて最適の割合でドーピングすることにより、高い発光効率および発光波長の選択が可能である。又、ドーピング材料として、本発明の有機EL素子用材料と共に他のドーピング材料を用いる事で青から赤色、さらには白色の発光を得ることができる。

10

【 0 0 8 7 】

発光層がホスト材料とドーピング材料からなる場合、その割合はホスト材料50.0~99.999重量%と、ドーパント材料0.001~50.0重量%であるが、好ましいドーピング材料の濃度は、ホスト材料に対して0.001~30重量%の範囲であり、より好ましくは、0.01~10重量%の範囲であり、さらに好ましくは0.1~5重量%の範囲である。

20

【 0 0 8 8 】

他のホスト材料としては特に限定はないが、アントラセン誘導体、ナフタレン誘導体又はピフェニル誘導体を含有することが好ましい。

【 0 0 8 9 】

他のドーパント材料としては特に限定はないが、ペリレン誘導体、クマリン誘導体又はキナクリドン誘導体を含有することが好ましい。

【 0 0 9 0 】

本有機EL素子における発光層中には、本発明の有機EL素子用材料の他に、必要に応じて、他の発光材料やドーピング材料のみならず、先に述べた正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせて使用することもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。

30

【 0 0 9 1 】

さらに、本発明の有機EL素子の陽極に使用される材料は、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、パラジウム等の金属およびそれらの合金、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)等の導電性金属酸化物、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性ポリマー等があげられる。特に本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、できるだけ抵抗値の低いものが好ましく、ITOガラス、NEGAガラスが好適に使用される。

【 0 0 9 2 】

また、本発明の有機EL素子の陰極に使用される材料は、電子を効率よく有機EL素子に注入できる材料であれば特に限定されないが、一般に、白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムおよびこれらの合金があげられる。ここで、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あげられるが、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの低仕事関数金属を含む合金が好ましい。また、フッ化リチウムのような無機塩を上記低仕事関数金属の代わりに使用することも可能である。また、これら陰極の作成方法としては、抵抗加熱、電子線ピーム照射、スパッタリング、イオンプレーティング、コーティングなどの業界公知の方法で作成することができる。以上述べた陽極および陰極は、必要に応じて二層以上の

40

50

層構成により形成されていても良い。

【0093】

本発明の有機EL素子からの発光を効率よく取り出すためには、発光を取り出す面の基板の材質が充分透明であることが望ましく、具体的には素子からの発光の発光波長領域における透過率が50%以上、好ましくは90%以上であることが望ましい。これら基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラスの他、ポリエチレン、ポリエーテルスルホン、ポリプロピレン等の透明性ポリマーが推奨される。

【0094】

また、本発明の有機EL素子の各層の形成方法としては、真空蒸着、電子線ビーム照射、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、もしくは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かの方法を適用することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、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となり効率が悪くなり、逆に膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生し、電界を印加しても十分な発光輝度が得にくくなる。したがって、各層の膜厚は、1nmから1μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がより好ましい。

10

【0095】

また、有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、樹脂等により素子全体を被覆や封止を施したりしても良い。特に素子全体を被覆や封止する際には、光によって硬化する光硬化性樹脂が好適に使用される。

20

【0096】

以上述べたように、本有機EL素子は、低い駆動電圧で高い色純度と輝度を示す青色発光を得ることが可能である。故に、本有機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、さらには、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、標識灯等への応用が考えられる。

【実施例】

【0097】

以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。はじめに、実施例に先立って本発明の有機EL素子用材料の合成例を述べる。

30

【0098】

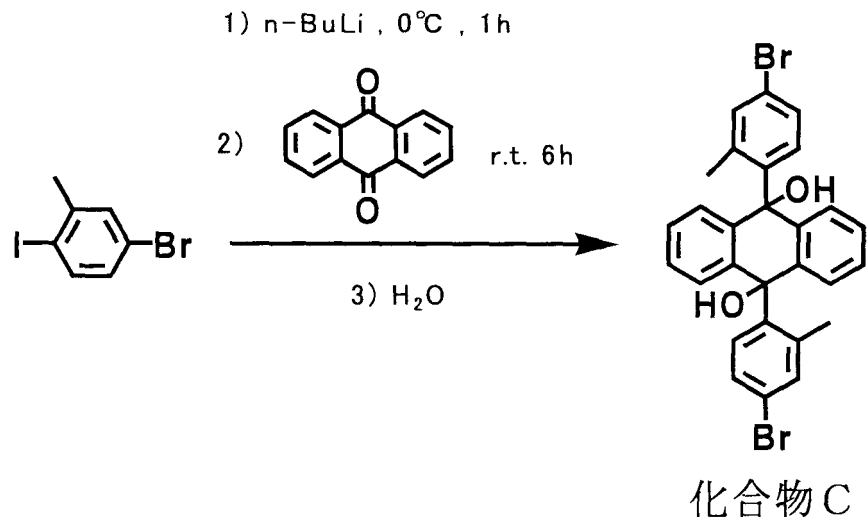
合成例1 化合物(C)の合成方法

合成スキームは式4のとおりである。

【0099】

式4

【化 7】



10

【0100】

THF 90 g 中に、5 - ブロモ - 2 ヨードトルエン 60 . 2 g を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら - 10 まで冷却。その後 2 . 6 mol / l の n - ブチルリチウム - ヘキサン溶液 30 ml を 30 分かけて滴下し、滴下終了後 0 以下を保持しながら 1 時間攪拌し、THF 溶液を調整した。次に別容器にてトルエン 90 g 中に、アントラキノン 20 . 8 g を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら - 15 まで冷却した。そして先ほど調整した THF 溶液を 25 分かけて滴下し、滴下終了後室温で 6 時間攪拌した。反応液に水 1000 g を加え、有機層のみを抽出した。これを減圧濃縮し、化合物 (C) 44 . 2 g を得た (収率 85%)。この化合物の TOF - MS (ブルカーダルトニクス社製、AutoFlex II) を測定したところ、化合物 (C) の分子量 = 550 に対し、 $m/z = 550$ が得られたことから構造を確認した。

20

【0101】

合成例 2 化合物 (D) の合成方法

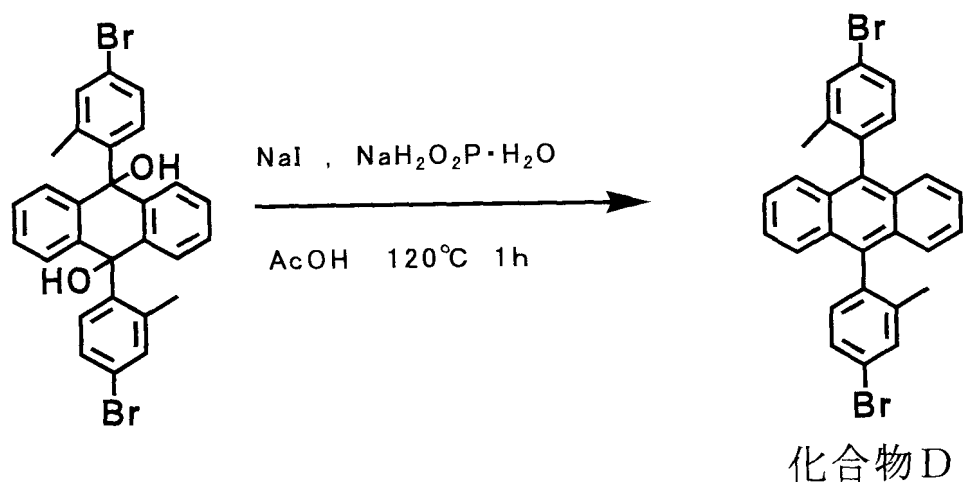
合成スキームは式 5 のとおりである。

30

【0102】

式 5

【化 8】



40

50

【0103】

酢酸300g中に、化合物(C)5.5g、よう化ナトリウム14.6g、ホスフィン酸ナトリウム水和物14.4gを加え、窒素雰囲気下、120℃で1時間攪拌。その後室温まで放冷した。次にこの反応液を水450g中に加えて攪拌し淡黄色析出物をろ取り、化合物(D)4.0gを得た(収率77%)。この化合物のTOF-MSを測定したところ、化合物(D)の分子量=516に対し、 $m/z = 516$ が得られたことから構造を確認した。

【0104】

合成例3 化合物(A1)の合成方法

トルエン150g中に、化合物(D)2.6g、ジフェニルアミン2.8g、酢酸パラジウム0.15g、ビス-[2-(ジフェニルホスフィノ)フェニル]エーテル0.34g、t-ブトキシナトリウム4.5gを加え、窒素雰囲気下、攪拌しながら3時間加熱還流した。放冷後、次にこのトルエン溶液をメタノール200g中に加えて室温で1時間攪拌。析出物をろ取した。これをクロロホルム：ヘキサン=1：3の混合溶媒中に溶解させ、カラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物(A1)3.1g(収率91%)を得た。この化合物のTOF-MSを測定したところ、化合物(A1)の分子量=693に対し、 $m/z = 693$ が得られたことから構造を確認した。

10

【0105】

合成例4 化合物(A2)の合成方法

合成例3において、ジフェニルアミン2.8gの代わりにジトリルアミンを3.0g用いた以外は同様に反応を行ったところ、化合物(A2)3.2g(収率85%)を得た。この化合物のTOF-MSを測定したところ、化合物(A2)の分子量=749に対し、 $m/z = 749$ が得られたことから構造を確認した。

20

【0106】

合成例5 化合物(A41)の合成方法

THF130g中に、化合物(D)2.6g、ベンゾ[b]チオフェン-2-イルボロン酸1.5g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム1.3g、炭酸カリウム38.5g、水128gを加え、窒素雰囲気下、60℃で3時間攪拌した。放冷後析出物をろ取した。これをメタノール400g中に加えて室温で1時間攪拌し、結晶をろ取した。得られた結晶をトルエンで再結晶して化合物(A41)2.4g(収率77%)を得た。この化合物のTOF-MSを測定したところ、化合物(A41)の分子量=623に対し、 $m/z = 623$ が得られたことから構造を確認した。

30

【0107】

合成例6 化合物(A52)の合成方法

合成例5において、ベンゾ[b]チオフェン-2-イルボロン酸1.5gの代わりに、ベンゾ[b]フラン-2-イルボロン酸1.3g用いた以外は同様に反応、精製を行ったところ、化合物(A52)2.2g(収率75%)を得た。この化合物のTOF-MSを測定したところ、化合物(A52)の分子量=591に対し、 $m/z = 591$ が得られたことから構造を確認した。

40

【0108】

以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。本実施例では、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。また、電極面積2mm×2mmの有機EL素子の特性を測定した。

【0109】

実施例1

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を、窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-6} Torrに減圧した。まず、ITO透明電極上に、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(3

50

” - メチルフェニル) アミノ] ビフェニルを、蒸着速度 0.2 nm/sec で 75 nm の厚さに蒸着し、正孔輸送層とした。次いで、表 1 の化合物 (A 1) を真空蒸着して膜厚 20 nm の発光層を得た。次に、トリス (8 - キノリノラト) アルミニウムを、蒸着速度 0.2 nm/sec で 50 nm の厚さに蒸着し電子輸送層とした。さらにその上に、弗化リチウムを 1 nm の厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを 150 nm の厚さに蒸着した。このアルミニウム / 弗化リチウムは陰極として働く。このようにして有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子に、直流電圧を印下したところ、電圧 6.5 V 、電流密度 10 mA/cm^2 にて、 200 cd/m^2 の青色発光 (発光極大波長: 450 nm) が得られた。電流密度 10 mA/cm^2 で直流の連続通電テストを行ったところ、半減寿命は 110 時間であった。

10

【0110】

実施例 2 ~ 実施例 10

化合物 (A 1) の代わりに表 3 に示すアントラセン化合物を用いる以外は、全て実施例 1 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。これらの素子における、電流密度 10 mA/cm^2 での輝度および半減寿命を併せて表 3 に示す。

【0111】

表 3

【表 3】

実施例	化合物	輝度 (cd/m^2) (注1)	輝度半減時間 (h) (注1)	発光色
2	A2	250	118	青色
3	A15	280	103	青色
4	A25	130	115	青色
5	A35	310	110	青色
6	A41	350	123	青色
7	A49	340	105	青色
8	A54	220	120	青色
9	A56	180	128	青色
10	A60	200	115	青色

20

注1) 10 mA/cm^2 での輝度 (cd/m^2)、輝度半減時間 (h) を表す

【0112】

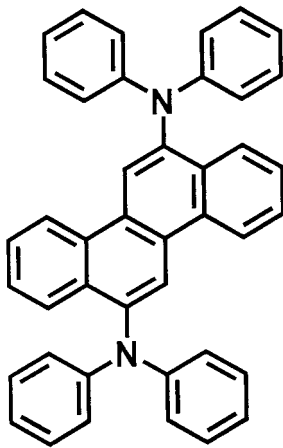
30

比較例 1

化合物 (A 1) の代わりに下記に示す 6, 12 - ビス (ジフェニルアミノ) クリセンを用いる以外は、実施例 1 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。この素子における駆動電圧 6.8 V 、電流密度 10 mA/cm^2 にて、 90 cd/m^2 の青色発光 (発光極大波長: 451 nm) が得られた。電流密度 10 mA/cm^2 で直流の連続通電テストを行ったところ、半減寿命は 30 時間であった。

【0113】

【化 9】



10

【0114】

実施例 11

発光層の構成を、表 1 の化合物 (A1) と表 2 の化合物 (B36) を 1 : 99 (重量比) の組成比で共蒸着して膜厚 20 nm の発光層にした以外は、実施例 1 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子に、直流電圧を印下したところ、この素子からは電圧 6.5 V、電流密度 10 mA / cm² にて、発光輝度 800 cd / m² の青色発光 (発光極大波長 : 445 nm) が得られた。電流密度 10 mA / cm² で連続通電試験を行ったところ、半減寿命は 2000 時間であった。

20

【0115】

実施例 12 ~ 実施例 21

実施例 11 の化合物 (A1) の代わりに表 4 に示す化合物を用いる以外は、全て実施例 11 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。これらの素子における、電流密度 10 mA / cm² での輝度および半減寿命を併せて表 4 に示す。

【0116】

表 4

30

【表 4】

実施例	化合物	輝度(cd/m ²)(注1)	輝度半減時間(h)(注1)	発光色
12	A2	850	2000	青色
13	A12	900	1840	青色
14	A25	820	2050	青色
15	A34	780	1800	青色
16	A40	840	1980	青色
17	A49	980	1970	青色
18	A54	820	2100	青色
19	A60	810	2030	青色
20	A70	780	1900	青色
21	A72	890	1850	青色

40

注1) 10mA/cm²での輝度(cd/m²)、輝度半減時間(h)を表す

【0117】

実施例 22 ~ 45

実施例 11 の化合物 (B36) の代わりに表 5 に示す化合物を用いる以外は、全て実施例 11 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。これらの素子における、電流密度 10 mA / cm² での輝度および半減寿命を併せて表 5 に示す。

【0118】

表 5

【表 5】

実施例	化合物	輝度(cd/m^2)(注1)	輝度半減時間(h)(注1)	発光色
22	B1	800	2100	青色
23	B7	920	1940	青色
24	B10	790	2000	青色
25	B15	780	1950	青色
26	B16	860	1900	青色
27	B19	920	1870	青色
28	B21	860	2060	青色
29	B24	800	2100	青色
30	B25	800	1950	青色
31	B29	870	1800	青色
32	B31	860	2100	青色
33	B34	920	1940	青色
34	B35	810	1950	青色
35	B37	770	1880	青色
36	B38	830	1900	青色
37	B40	980	1870	青色
38	B41	820	2050	青色
39	B42	810	2030	青色
40	B43	780	1900	青色
41	B47	900	1850	青色
42	B49	820	2050	青色
43	B51	810	2030	青色
44	B53	800	1900	青色
45	B54	890	1800	青色

10

20

注1) 10mA/cm²での輝度(cd/m^2)、輝度半減時間(h)を表す

【0119】

実施例46、47

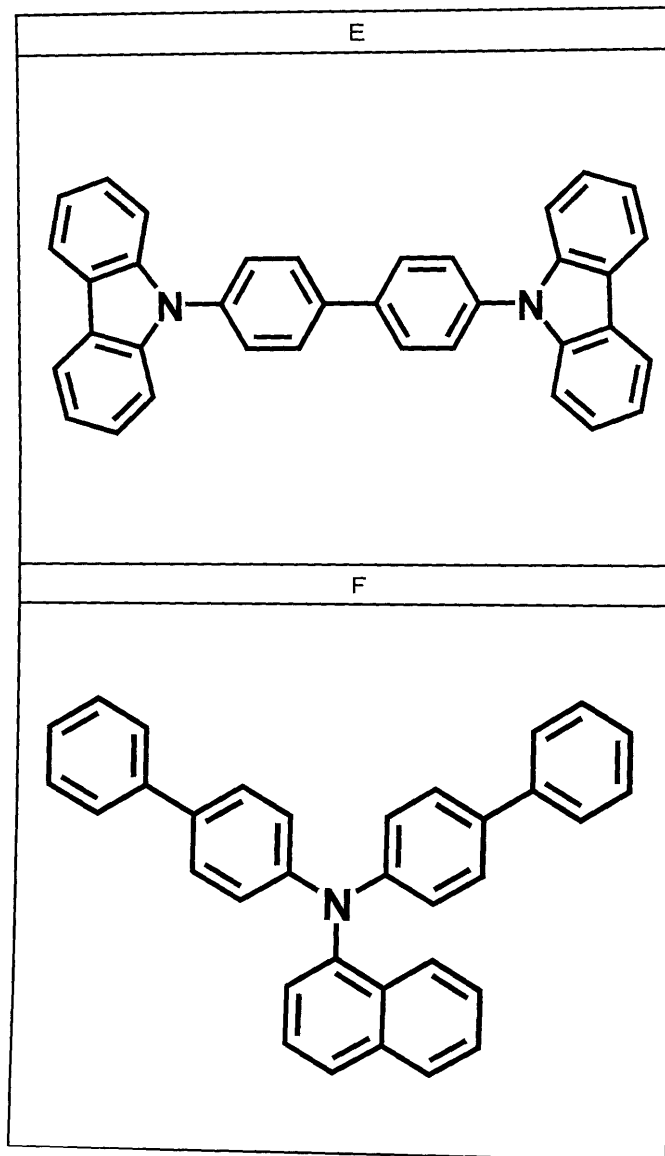
実施例11の化合物(B36)の代わりに表6に示す化合物である化合物(E)、化合物(F)を成膜して用いる以外は、全て実施例11と同様の方法で有機EL素子を作製した。これらの素子における、電流密度10mA/cm²での輝度および半減寿命を併せて表7に示す。

【0120】

表6

30

【表 6】



10

20

30

【 0 1 2 1 】

表 7

【表 7】

実施例	化合物	輝度(cd/m ²)(注1)	輝度半減時間(h)(注1)	発光色
46	E	390	300	青色
47	F	420	250	青色

注1)10mA/cm²での輝度(cd/m²)、輝度半減時間(h)を表す

40

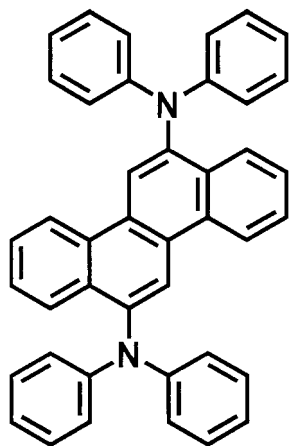
【 0 1 2 2 】

比較例 2

実施例 11 の化合物 (A1) の代わりに下記に示す 6,12-ビス(ジフェニルアミノ)クリセンを用いる以外は、実施例 11 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。この素子における駆動電圧 7.2 V、電流密度 10 mA/cm²にて 270 cd/m²の青色発光(発光極大波長: 455 nm)が得られた。電流密度 10 mA/cm²で直流の連続通電テストを行ったところ、半減寿命は 270 時間であった。

【 0 1 2 3 】

【化 1 0】



10

【 0 1 2 4】

比較例 3、比較例 4

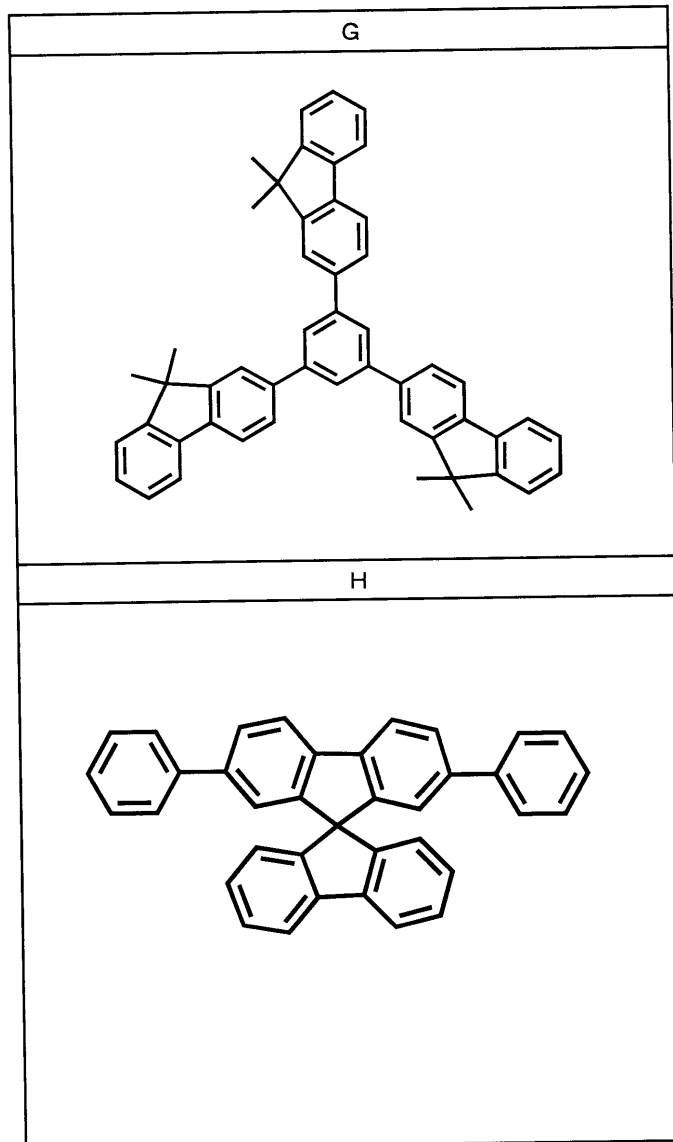
実施例 1 1 の化合物 (B 3 6) の代わりに表 8 に示す公知の化合物である化合物 (G)、化合物 (H) を成膜して用いる以外は、実施例 1 1 と同様の方法で有機 E L 素子を作製した。これらの素子における、電流密度 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ での輝度および半減寿命を併せて表 9 に示す。

20

【 0 1 2 5】

表 8

【表 8】



10

20

30

【 0 1 2 6 】

表 9

【表 9】

比較例	化合物	輝度 (cd/m ²) (注1)	輝度半減時間(h)(注1)	発光色
3	G	390	300	青色
4	H	420	250	青色

40

注1) 10mA/cm²での輝度(cd/m²)、輝度半減時間(h)を表す

【 0 1 2 7 】

実施例 4 8

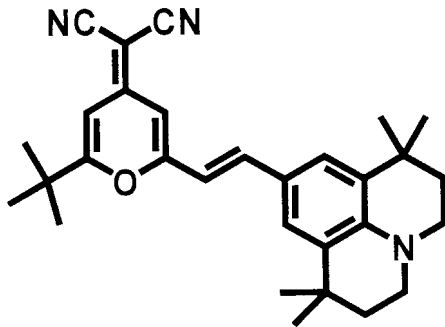
発光層の構成を、下記に示す D C J T B と表 1 の化合物 (A 1) と表 2 の化合物 (B 3 6) を 1 : 2 9 : 7 0 (重量比) の組成比で共蒸着させ、厚さ 1 5 n m の発光層にした以外は、実施例 1 と同様の方法で有機 E L 素子を作製した。作製した有機 E L 素子に、直流電圧を印下したところ、駆動電圧 7 . 2 V 、電流密度 1 0 m A / c m ² にて発光輝度 6 0 0 c d / m ² の白色発光が得られた。電流密度 1 0 m A / c m ² で連続通電試験を行った

50

ところ、半減寿命は 1 8 0 0 時間であった。

【 0 1 2 8 】

【 化 1 1 】



10

【 0 1 2 9 】

実施例 4 9 ~ 5 7

実施例 4 5 の化合物 (A 1) の代わりに表 1 0 に示す化合物を用いる以外は、全て実施例 3 6 と同様の方法で有機 E L 素子を作製した。これらの素子における、電流密度 1 0 m A / c m ² での輝度および半減寿命を併せて表 1 0 に示す。

【 0 1 3 0 】

20

表 1 0

【 表 1 0 】

実施例	化合物	輝度 (cd/m ²) (注1)	輝度半減時間(h)(注1)	発光色
49	A2	710	1830	白色
50	A13	620	1800	白色
51	A29	680	1750	白色
52	A31	620	1650	白色
53	A34	710	1830	白色
54	A40	600	1850	白色
55	A50	590	1800	白色
56	A52	620	1770	白色
57	A58	520	1750	白色

30

注1) 10mA/cm²での輝度(cd/m²)、輝度半減時間(h)を表す

【 0 1 3 1 】

実施例 5 8 ~ 6 6

実施例 4 8 の化合物 (B 3 6) の代わりに表 1 1 に示す化合物を用いる以外は、全て実施例 4 8 と同様の方法で有機 E L 素子を作製した。これらの素子における、電流密度 1 0 m A / c m ² での輝度および半減寿命を併せて表 1 1 に示す。

【 0 1 3 2 】

表 1 1

40

【表 1 1】

実施例	化合物	輝度(cd/m^2)(注1)	輝度半減時間(h)(注1)	発光色
58	B1	700	1890	白色
59	B12	630	1700	白色
60	B15	580	1780	白色
61	B26	600	1700	白色
62	B32	520	1800	白色
63	B41	620	1750	白色
64	B48	590	1790	白色
65	B50	600	1700	白色
66	B54	550	1650	白色

注1)10mA/cm²での輝度(cd/m^2)、輝度半減時間(h)を表す

10

【0133】

実施例 6 7

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOTをスピンコート法で50nmの膜厚に製膜し、次に、化合物2と化合物61を1:99の割合で混合し、2mmol/lの濃度でトルエンに溶解させ、スピンコーティング法により100nmの膜厚の発光層を得た。その上に、カルシウムを40nm、アルミニウムを80nmの膜厚の電極を形成して、有機EL素子を製作した。作製した有機EL素子に、直流電圧を印下したところ、最高輝度が500 cd/m^2 の青色発光が得られた。

20

【0134】

実施例 6 8

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(A6)を、蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔輸送層とした。次いで化合物(G)を真空蒸着して膜厚20nmの発光層を得た。次に、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し電子輸送層とした。その上に、弗化リチウムを1nm、アルミニウムを150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を製作した。作製した有機EL素子に、直流電圧を印下したところ、電圧6.0V、電流密度10mA/cm²にて、200 cd/m^2 の青色発光(発光極大波長:450nm)が得られた。電流密度10mA/cm²で直流の連続通電テストを行ったところ、半減寿命は100時間であった。

30

【0135】

以上述べた実施例から明らかなように、本発明の有機EL素子用材料を用いることで、有機EL素子の低電圧駆動時での発光輝度の向上と長寿命化を達成することが可能である。

フロントページの続き

【要約の続き】

【選択図】なし

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和器件		
公开(公告)号	JP2009249551A	公开(公告)日	2009-10-29
申请号	JP2008100913	申请日	2008-04-09
[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	天野真臣 高田泰行		
发明人	天野 真臣 高田 泰行		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
FI分类号	C09K11/06.620 H05B33/14.B C09K11/06.635 C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC02 3K107/CC06 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/CC22 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD69		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种具有高发光效率和长寿命的有机EL器件以及用于实现该有机EL器件的发光材料。 由以下通式[1]表示的用于有机电致发光器件的材料。 通用公式[1] [式中，X1和X2是烷基或芳基。] [选择图]无

