

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参 考)	
C O 9 K 11/06	625	C O 9 K 11/06	625	3 K 0 0 7
	630		630	
H O 5 B 33/14		H O 5 B 33/14	B	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 25数)

(21)出願番号	特願2001 - 173616(P2001 - 173616)	(71)出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22)出願日	平成13年6月8日(2001.6.8)	(72)発明者	鳥羽 泰正 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	菅野 真樹 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-ム (参 考)	3K007 AB00 AB02 AB03 AB04 CA01 CA05 CB01 DA00 DB03 EB00 FA01

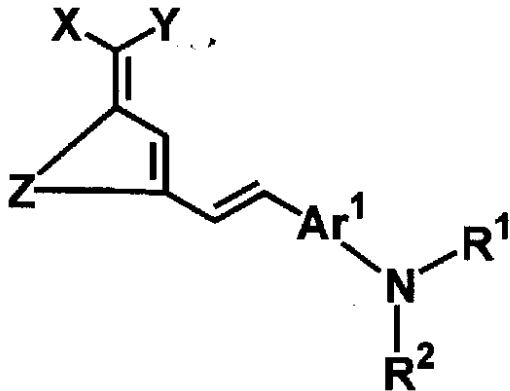
(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】良好な発光色と、高い発光輝度、発光効率を示し、さらに長い寿命を持つ有機 E L 素子と、それを満足しうる有機 E L 素子用材料を提供すること。

【解決手段】下記一般式〔 1 〕で表される化合物であ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用材料。一般式〔 1 〕

【化 1 〕



～ 7 員環を形成する炭素数 2 ～ 2 0 の置換もしくは未置換の 2 価の脂肪族炭化水素基、 A r¹は、炭素数 4 ～ 3 0 の置換もしくは未置換の 2 価の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基、 R¹および R²は、炭素数 1 ～ 1 8 の置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基であって、 R¹および R²の少なくとも一つは、炭素数 3 ～ 1 8 の置換もしくは未置換の 1 価の分岐脂肪族炭化水素基である。 X と Y 、 A r¹と R¹、 R¹と R²、 R²と A r¹は、互いに結合して環を形成していても良い。〕

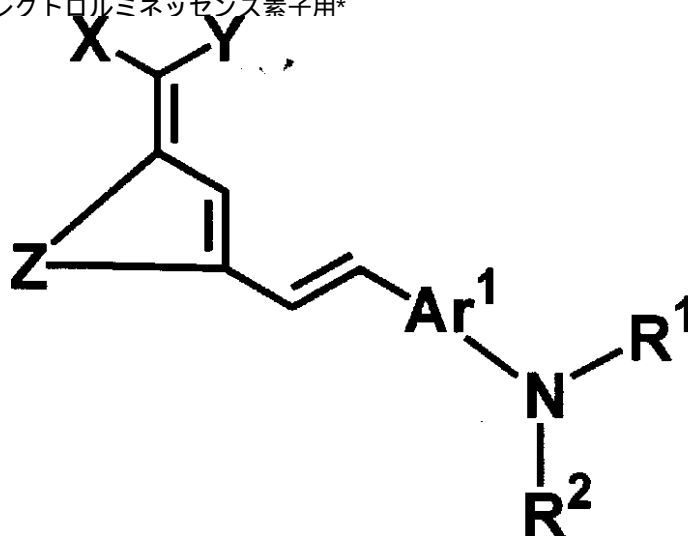
[式中、 X および Y は、それぞれ電子吸引基、 Z は、 5

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 [1] で表される化合物であ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用*

*材料。一般式 [1]

【化 1】



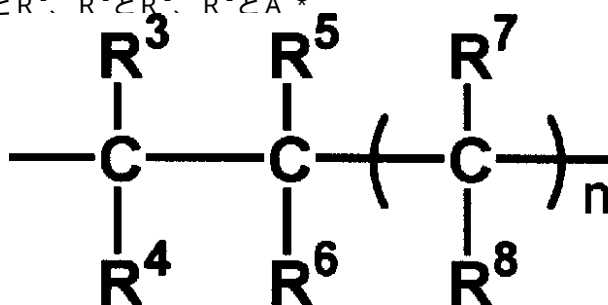
[式中、X および Y は、それぞれ電子吸引基、Z は、5 ~ 7 員環を形成するための炭素数 2 ~ 20 の置換もしくは未置換の 2 価の脂肪族炭化水素基、Ar¹ は、炭素数 4 ~ 30 の置換もしくは未置換の 2 価の芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基、R¹ および R² は、炭素数 1 ~ 18 の置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基であって、R¹ および R² の少なくとも一つは、炭素数 3 ~ 18 の置換もしくは未置換の 1 価の分岐脂肪族炭化水素基である。X と Y、Ar¹ と R¹、R¹ と R²、R² と A *

*r¹ は、互いに結合して環を形成していても良い。]

【請求項 2】 X および Y が、いずれもシアノ基であることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 3】 Z が、下記一般式 [2] であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。一般式 [2]

【化 2】



[式中、R³ ~ R⁸ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 18 の置換もしくは未置換のアルキル基であり、R³ と R⁴、R⁵ と R⁶、R⁷ と R⁸ は互いに結合して環を形成していても良い。n は、0 または 1 の整数である。]

【請求項 4】 陽極と陰極とからなる一対の電極間に一層または多層の有機層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、少なくとも一層が請求項 1 ないし 3 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 陽極と陰極とからなる一対の電極間に少なくとも一層の発光層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項 1 ないし 3 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素

子。

【請求項 6】 さらに、発光層と陰極との間に少なくとも一層の電子注入層を形成してなる請求項 5 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子用材料およびそれを用いた有機 EL 素子に関する。さらに詳しくは、高輝度、高効率、長寿命を有し、赤色の発光を得ることのできる有機 EL 素子用材料およびそれを用いた有機 EL 素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用した EL 素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に EL 素

子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている(Appl. Phys. Lett., 第51巻, 913頁, 1987年発行参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~10Vの直流電圧で輝度は数1000 (cd/m²)、最大発光効率は1.5 (lm/W)を達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】有機EL素子の中でも、特に赤色の発光を得るための有機EL素子用発光材料については報告例が少なく、例えば、特開平10-308281号公報に記載されているDCJTBといった4H-ピラン誘導体や、X.T.Taoら著, Appl. Phys. Lett.*

*t., 第78号, 第3号, 279~281頁, 2001年発行に記載されている3-(ジシアノメチレン)-5,5-ジメチル-1-(4-ジメチルアミノ-スチリル)シクロヘキセン(DCDDC)が知られている程度である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の技術に述べた赤色の発光を得るための有機EL素子用発光材料は、いずれも未だ十分な発光輝度、発光効率、発光色を有しているとはいえず、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。そのため、良好な赤色発光色と、高い発光輝度、発光効率を示し、さらに長い寿命を持つ有機EL素子と、それを満足しうる有機EL素子用材料が求められていた。

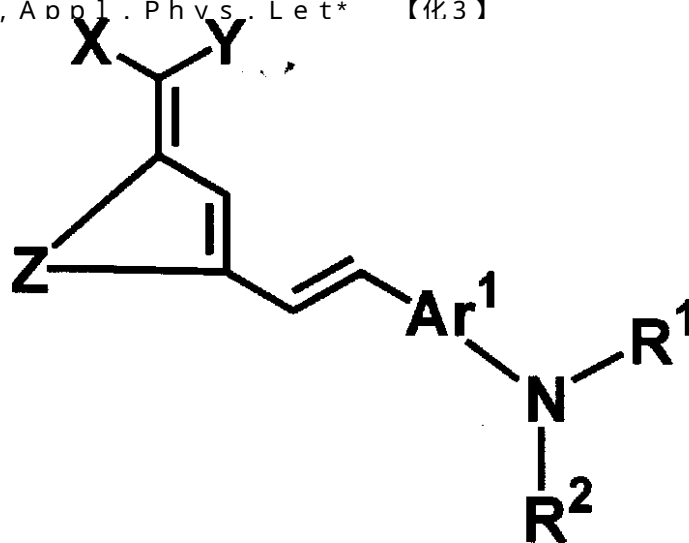
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、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、本発明に至った。

【0007】すなわち、本発明は、下記一般式[1]で表される化合物であ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用材料に関する。一般式[1]

【0008】

【化3】



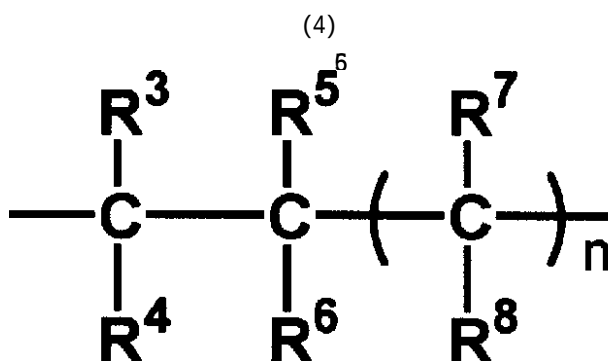
【0009】[式中、XおよびYは、それぞれ電子吸引基、Zは、5~7員環を形成するための炭素数2~20の置換もしくは未置換の2価の脂肪族炭化水素基、Ar¹は、炭素数4~30の置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基、R¹およびR²は、炭素数1~18の置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基であって、R¹およびR²の少なくとも一つは、炭素数3~18の置換もしくは未置換の1価の分岐脂肪族炭化水素基である。XとY、Ar¹とR¹、R¹と

R²、R²とAr¹は、互いに結合して環を形成していても良い。]また、本発明は、XおよびYが、いずれもシアノ基であることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【0010】また、本発明は、Zが、下記一般式[2]であることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。一般式[2]

【0011】

【化4】



【0012】[式中、 $R^3 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～18の置換もしくは未置換のアルキル基であり、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 は互いに結合して環を形成していても良い。 n は、0または1の整数である。]また、本発明は、陽極と陰極とからなる一対の電極間に一層または多層の有機層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、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0013】また、本発明は、陽極と陰極とからなる一対の電極間に少なくとも一層の発光層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0014】また、本発明は、さらに、発光層と陰極との間に少なくとも一層の電子注入層を形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、詳細にわたって本発明を説明する。まずはじめに、本発明の有機EL素子用材料は、一般式[1]で表される化合物であることが特徴として挙げられる。

【0016】まず、一般式[1]中のXおよびYは、それぞれ電子吸引基をあらわし、XとYは、互いに結合して環を形成していても良い。ここでいう電子吸引基とは、ハメットの置換基定数 σ が0より大きい値を示す基を意味する。したがって、XおよびYの電子吸引基の例

としては、シアノ基、2-シアノエチニル基、2,2-ジシアノエチニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、4-シアノフェニル基等をあげることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】上記で、アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基、トルオイル基、アニソイル基、シンナモイル基等があげられる。

【0018】また、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジロキシカルボニル基等があげられる。

【0019】また、アリールオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、ナフチロキシカルボニル基等があげられる。

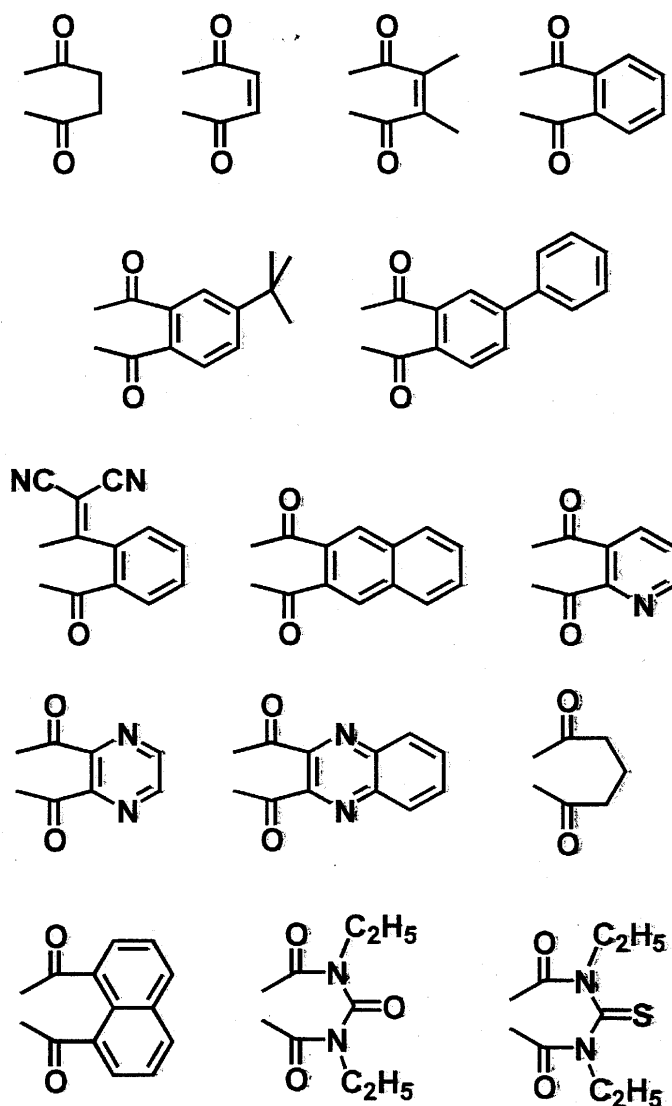
【0020】また、アルキルスルホニル基としては、メシル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基等があげられる。

【0021】また、アリールスルホニル基としては、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等があげられる。

【0022】その他、以下に示すように、XとYが互いに結合して環を形成するものも電子吸引基の例としてあげられる。

【0023】

【化5】



【0024】以上述べたXおよびYの組み合わせとしては、XおよびYが、シアノ基、2,2-ジシアノエチル基、4-シアノフェニル基から選ばれる電子吸引基である場合が好ましく、XおよびYが、いずれもシアノ基である場合がより好ましい。この理由として、これらの基、特にシアノ基は強い電子吸引力を有するのみならず、高い耐熱性を持ち、化学的反応性が低いことがあげられる。

【0025】次に、一般式[1]中のZについて説明する。Zは、5～7員環を形成するための炭素数2～20 10の置換もしくは未置換の2価の脂肪族炭化水素基を表す。そのような脂肪族炭化水素基としては、例えば、5～7員環を形成する炭素数2～20の飽和もしくは不飽和の2価の脂肪族炭化水素基があげられ、分岐していても、環を形成していても構わない。

【0026】これら2価の脂肪族炭化水素基における置換基としては、1価の脂肪族炭化水素基の他、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、置換アミノ基、さらに、上 20

述のXおよびYの電子吸引基の例で説明したアシル基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基があげられる。

【0027】ここで、1価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～18の1価の脂肪族炭化水素基を指し、そのようなものとしては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基があげられる。

【0028】したがって、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基といった炭素数1～18のアルキル基があげられる。

【0029】また、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-オクテニル基、1-デセニル基、1-オクタデセニル基といった炭素数2～18のアルケニル基があげ

られる。

【0030】また、アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-オクチニル基、1-デシニル基、1-オクタデシニル基といった炭素数2～18のアルキニル基があげられる。

【0031】また、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基といった炭素数3～18のシクロアルキル基があげられる。

【0032】さらに、アリール基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,4-キシリル基、p-クメニル基、メシチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンスリル基、9-フェナントリル基、1-アセナフチル基、2-アズレニル基、1-ピレニル基、2-トリフェニレニル基等の炭素数6～18のアリール基があげられる。

【0033】また、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子があげられる。

【0034】また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、オクチルオキシ基、オクタデシルオキシ基といった炭素数1～18のアルコキシ基があげられる。

【0035】また、アリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンスリルオキシ基、1-ピレニルオキシ基といった炭素数6～18のアリールオキシ基があげられる。

【0036】また、アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、オクタデシルチオ基といった炭素数1～18のアルキルチオ基があげられる。

【0037】また、アリールチオ基としては、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、4-tert-ブチルフェニルチオ基、1-ピレニルチオ基といった炭素数6～18のアリールチオ基があげられる。

【0038】また、脂肪族複素環基としては、2-ピラゾリノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、2-モルホリニル基といった炭素数3～18の脂肪族複素環基があげられる。

【0039】また、芳香族複素環基としては、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、1-ピローリル基、2-ピローリル基、3-ピローリル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-ピラジル基、2-オキサゾリル基、3-イソオキサゾリル基、2-チアゾリル基、3-イソチアゾリル基、2-イミダゾリル基、3-ピラゾリル基、2-キ

ノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、2-ベンゾフリル基、2-ベンゾチエニル基、N-インドリル基、N-カルバゾリル基、N-アクリジニル基といった炭素数3～18の芳香族複素環基があげられる。

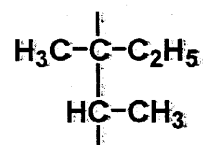
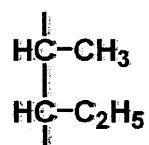
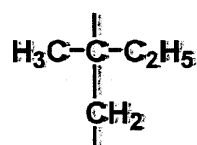
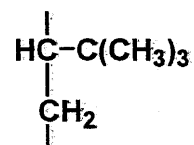
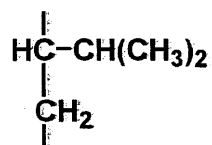
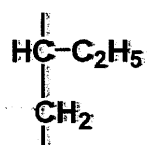
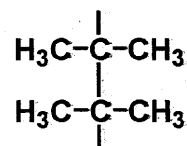
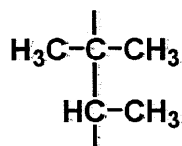
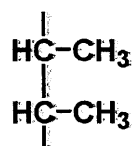
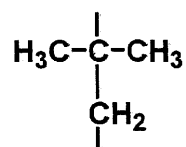
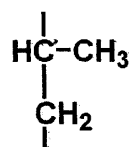
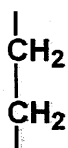
【0040】また、置換アミノ基としては、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジイソプロピルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N-フェニル-N-メチルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ビス(m-トリル)アミノ基、N,N-ビス(p-トリル)アミノ基、N,N-ビス(p-ピフェニル)アミノ基、ビス[4-(4-メチル)ピフェニル]アミノ基、N-p-ピフェニル-N-フェニルアミノ基、N-α-ナフチル-N-フェニルアミノ基、N-β-ナフチル-N-フェニルアミノ基、N-フェナントリル-N-フェニルアミノ基等の炭素数1～18の置換アミノ基があげられる。

【0041】Zは、XおよびYが結合する不飽和二重結合と共役しない脂肪族炭化水素基であることが好ましい。この理由としては、X・T・Taoら著、Appl. Phys. Lett., 第78号, 第3号, 279～281頁, 2001年発行にも記述されているように、発光材料として用いる場合には、Zが一般式[1]中のXおよびYに結合する不飽和二重結合と共役すると、Zが、XおよびYが結合する不飽和二重結合に対する電子供与基として働くため、一つの分子内に二つの電荷移動経路が生じ、発光波長領域の広帯域化を招く懸念があるためである。

【0042】例えば、Zは、一般式[2]で表される脂肪族炭化水素基であることが好ましい。一般式[2]における $R^3 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～18の置換もしくは未置換のアルキル基であり、ここで炭素数1～18の置換もしくは未置換のアルキル基とは、前述のZにおける置換基における炭素数1～18のアルキル基と同義である。また、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 は互いに結合して環を形成していても良く、そのような例としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタデシルメチレン基等の炭素数2～18のアルキレン基があげられる。Zが一般式[2]で表される基の場合、5ないし6員環を形成することになり、XおよびYに直接結合する不飽和二重結合と共役している不飽和二重結合との平面性が高くなり、 Ar^1 に結合するアミノ基からの電荷移動が起こりやすくなり特に好ましい。以下に、一般式[2]の具体例を示す。

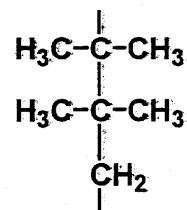
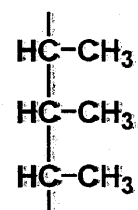
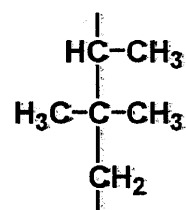
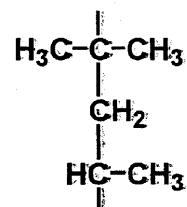
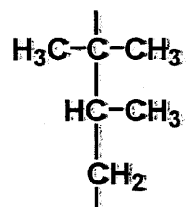
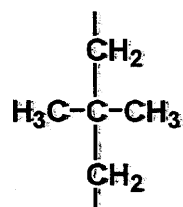
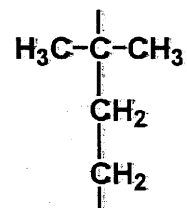
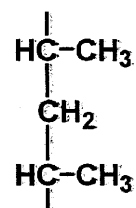
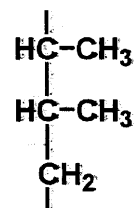
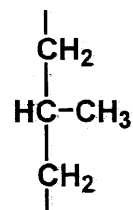
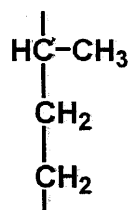
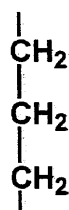
【0043】

【化6】



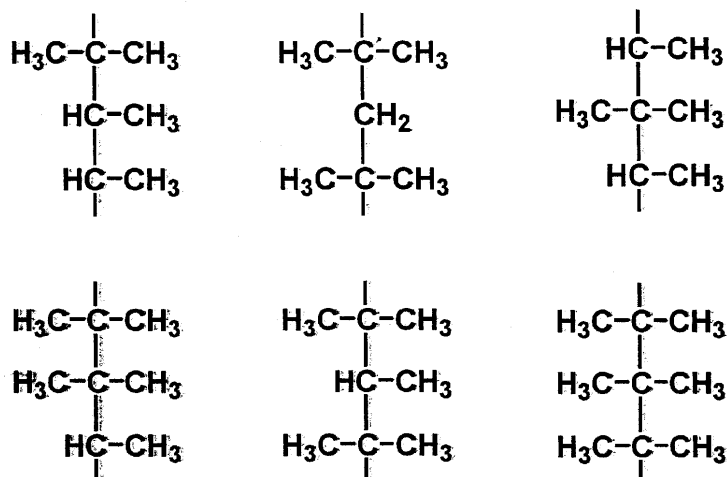
【 0 0 4 4 】

【 化 7 】



【0045】

【化 8】



【0046】次に、一般式[1]中の Ar^1 について説明する。 Ar^1 は、炭素数4～30の置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。ここでいう置換基とは、Zにおける置換基と同義であり、また、2つ以上の置換基同士が互いに結合して環を形成していても構わない。

【0047】ここで2価の芳香族炭化水素基とは、2価の単環もしくは縮合環、環集合芳香族炭化水素基を意味し、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アンスリレン基、ピフェニレン基等の炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基があげられる。

【0048】また2価の芳香族複素環基とは、2価の単環もしくは縮合環、環集合芳香族複素環基を意味し、例えば、2,5-フリレン基、2,5-チエニレン基、2,4-ピリジレン基、2,6-キノリレン基等の炭素数4～30の2価の芳香族複素環基があげられる。

【0049】以上述べた Ar^1 における2価の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基の内、好ましいものとしては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等の炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基があげられる。

【0050】次に、一般式[1]中の R^1 および R^2 について説明する。 R^1 および R^2 は、炭素数1～18の置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基であって、 R^1 および R^2 の少なくとも一つは、炭素数3～18の置換もしくは未置換の1価の分岐脂肪族炭化水素基を表す。ここでいう置換基とはZにおける置換基と同義であり、2つ以上の置換基同士が互いに結合して環を形成していても構わない。また、ここでいう炭素数1～18の未置換の1価の脂肪族炭化水素基とは、Zにおける炭素数1～18の1価の脂肪族炭化水素基と同義である。

【0051】また、炭素数3～18の置換もしくは未置換の1価の分岐脂肪族炭化水素基とは、直鎖の炭化水素基の水素原子の少なくとも1つが炭素を含む有機残基に置換されたものであり、通常の分岐構造の炭化水素基の

他、シアノ基、アルコキシル基などを有する炭化水素基も本発明の分岐脂肪族炭化水素基である。すなわち、シアノ基、アルコキシル基などの置換基に含まれる炭素も含めて分岐構造を有する炭素数3～18の炭化水素基であれば良く、この場合、母体となる炭化水素基の炭素数は1であっても構わない。また、分岐脂肪族炭化水素基は不飽和結合を有してもよく、アルコキシル基などで分岐構造となった分岐脂肪族炭化水素基がさらに、置換基を有していてもよい。

【0052】本発明の特徴である化合物[1]が、このように R^1 および R^2 の少なくとも一つが上記分岐構造をとることによって、分子同士の会合が抑制され、有機EL素子に用いる際の濃度消光等の好ましくない現象が起こりにくくなるものと考えられる。したがって、より好ましくは、 R^1 および R^2 が、いずれも炭素数3～18の置換もしくは未置換の1価の分岐脂肪族炭化水素基であることがあげられる。

【0053】ここで、炭素数3～18の置換もしくは未置換の1価の分岐脂肪族炭化水素基としては、分岐構造を有する置換もしくは未置換の炭素数3～18のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、または置換もしくは未置換の炭素数3～18のシクロアルキル基があげられる。

【0054】分岐構造を有する置換もしくは未置換の炭素数3～18のアルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、イソデシル基、イソオクタデシル基といった炭素数3～18の未置換のアルキル基、および、1-シアノエチル基、1-メトキシエチル基、1,1-ジメトキシメチル基、 α -メチルベンジル基、ベンズヒドリル基、1-アセチルエチル基、1-ベンゾイルエチル基といった炭素数3～18の置換アルキル基があげられる。

【0055】また、分岐構造を有する置換もしくは未置

換の炭素数 3 ~ 18 のアルケニル基としては、イソプロペニル基、2 - メチル - 2 - プロペニル基、3 - メチル - 2 - ブテニル基、3 - メチル - 2 - ヘプタデセニル基といった炭素数 3 ~ 18 の未置換のアルケニル基、および、1 - シアノエテニル基、1 - メトキシエテニル基、1 - フェニル - 2 - プロペニル基、3 - メトキシ - 2 - ヘプタデセニル基といった炭素数 3 ~ 18 の置換アルケニル基があげられる。

【0056】また、分岐構造を有する置換もしくは未置換の炭素数 3 ~ 18 のアルキニル基としては、3 - メチル - 1 - プロピニル基、1 - メチル - 2 - プロピニル基、1 - メチル - 2 - ブチニル基、1 - メチル - 2 - ヘプタデシニル基といった炭素数 3 ~ 18 のアルキニル基、および、3 - シアノ - 1 - ブチニル基、3 - フェノキシ - 1 - ブチニル基、3 - ベンゾイル - 1 - ブチニル基、5 - メトキシ - 2 - ヘプタデシニル基といった炭素数 3 ~ 18 の置換アルキニル基があげられる。

【0057】また、置換もしくは未置換の炭素数 3 ~ 18 のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基といった炭素数 3 ~ 18 のシクロアルキル基、および、2 - メチルシクロペンチル基、1 - ノルボルニル基、2 - ノルボルニル基、ボルニル基、イソボルニル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、3 - フェニルシクロヘキシル基、4 - シアノシクロヘプチル基、2, 6 - ジフェニルシクロヘキシル基といった炭素数 3 ~ 18 の置換シクロアルキル基があげられる。

【0058】上に述べた、R¹およびR²において好ましい 1 価の分岐脂肪族炭化水素基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基、2 - エチルヘキシル基といった炭素数 3 ~ 8 の未置換のアルキル基、1 - シアノエチル基、1 - メトキシエチル基、α - メチルベンジル基、1 - アセチルエチル基といった炭素数 3 ~ 8 の置換アルキル基、イソプロペニル基、2 - メチル - 2 - プロペニル基、3 - メチル - 2 - ブテニル基といった炭素数 3 ~ 8 の未置換のアルケニル基、1 - シアノエテニル基、1 - メトキシエテニル基といった炭素数 3 ~ 8 の置換アルケニル基、3 - メチル - 1 - プロピニル基、1 - メチル - 2 - プロピニル基、1 - メチル - 2 - ブチニル基といった炭素数 3 ~ 8 のアルキニル基、3 - シアノ - 1 - ブチニル基、3 - メトキシ - 1 - ブチニル基、3 - クロロ - 1 - ブチニル基といった炭素数 3 ~ 8 の置換アルキニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基といった炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基、2 - メチルシクロペンチル基、3 - フェニルシクロヘキシル基、4 - シアノシクロヘプチル基といった炭素数 3 ~ 8 の置換シクロアル

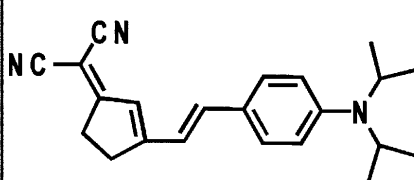
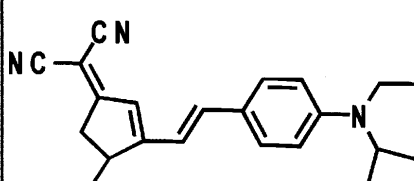
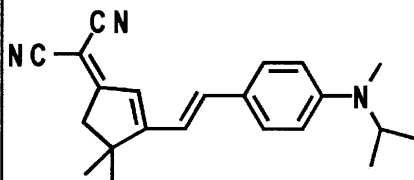
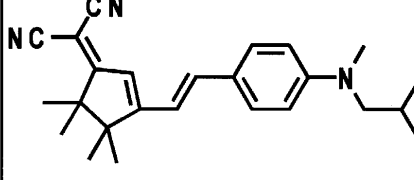
*キル基があげられる。この理由として、炭素数があまり多くなると、素子作成時の蒸着性が悪くなる懸念や、融点の低下に伴う耐熱性の低下の懸念があげられるためである。

【0059】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（ただし、表 1 中、Me はメチル基を、Ph はフェニル基を表す）。

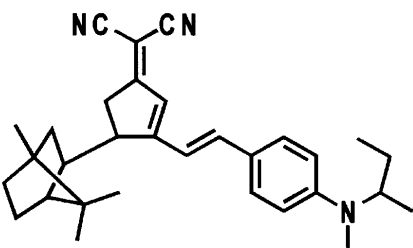
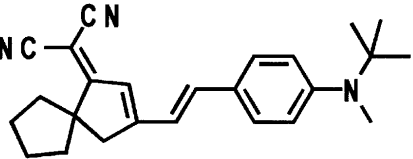
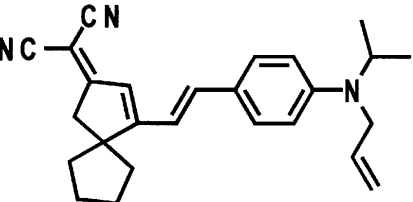
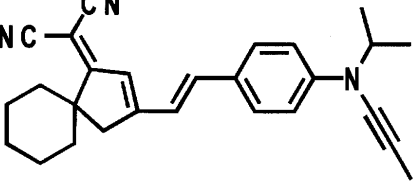
表 1

【0060】

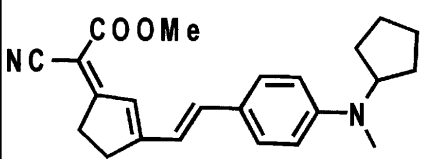
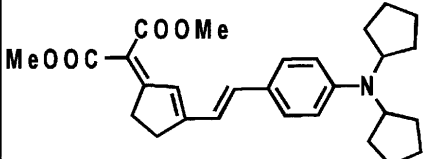
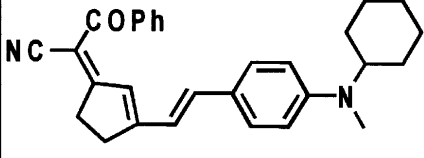
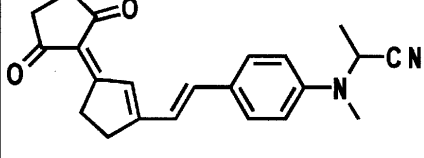
【表 1】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

【0061】

化合物	化学構造
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	

【0062】

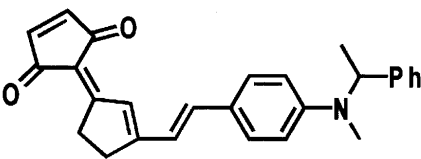
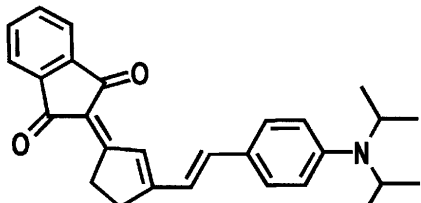
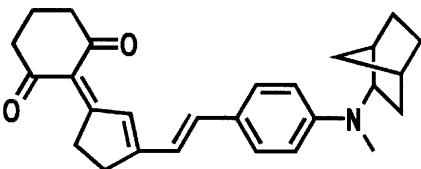
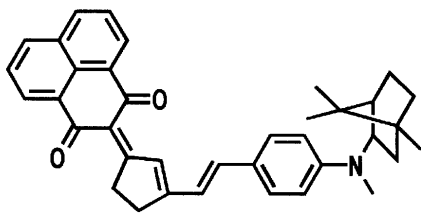
化合物	化学構造
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	

【0063】

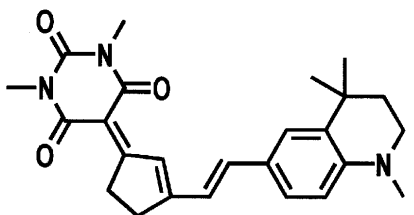
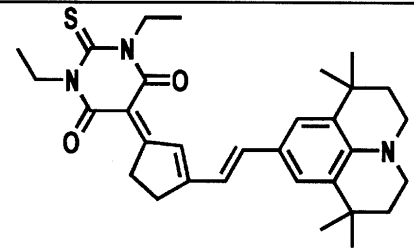
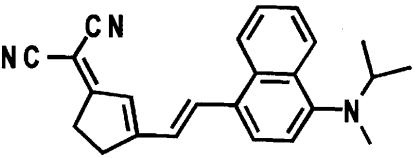
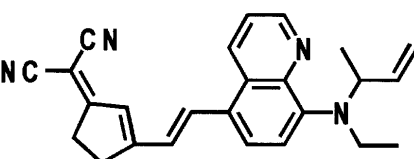
(11)

特開2002-363551

29

化合物	化学構造
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	

【0064】

化合物	化学構造
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

【0065】

22

化合物	化学構造
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	

【0066】

化合物	化学構造
(25)	
(26)	
(27)	
(28)	

【0067】

23

化合物	化学構造
(29)	
(30)	
(31)	
(32)	

【0068】

化合物	化学構造
(33)	
(34)	
(35)	
(36)	

【0069】

26

化合物	化学構造
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	

【0070】

化合物	化学構造
(41)	
(42)	
(43)	
(44)	

【0071】

化合物	化学構造
(45)	
(46)	
(47)	
(48)	

【0072】

化合物	化学構造
(49)	
(50)	
(51)	
(52)	

【0073】

化合物	化 学 構 造
(53)	
(54)	
(55)	
(56)	

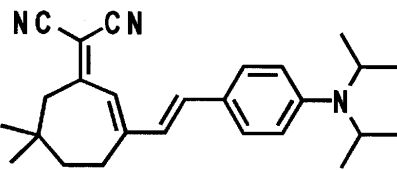
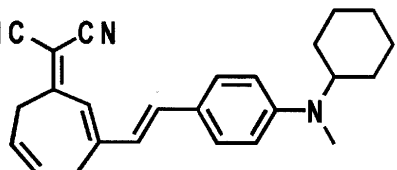
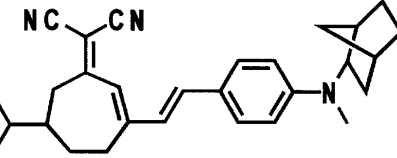
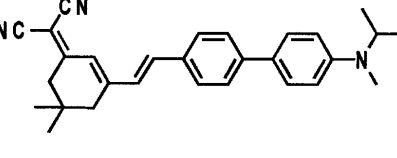
【0074】

(16)

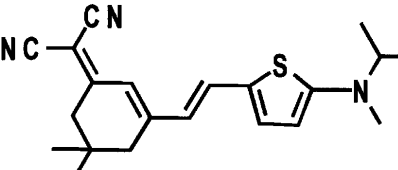
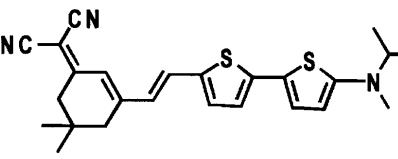
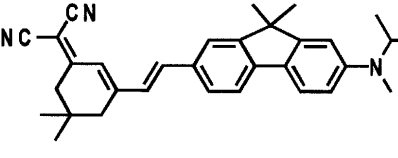
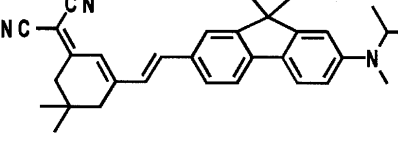
特開2002-363551

化合物	化 学 構 造
(57)	
(58)	
(59)	
(60)	

【0075】

化合物	化学構造
(61)	
(62)	
(63)	
(64)	

【0076】

化合物	化学構造
(65)	
(66)	
(67)	
(68)	

【0077】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であるが、ここで、一層型有機EL素子は、陽極と陰極との間に発光材料からなる発光層を有する。一方、多層型有機EL素子は、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）等の多層構成で積層した有機EL素子である。本発明の有機EL素子用材料は、前記

10 いずれの層にも使用できるが、これら一層型ないし多層型有機EL素子の発光材料として好適に使用することができる。特に、本有機EL素子用発光材料を用いて一層型有機EL素子を作成する場合、陽極から注入した正孔または陰極から注入した電子を発光材料まで効率よく輸送させるための正孔注入材料または電子注入材料を含有させることができる。

【0078】ここで、正孔注入材料とは、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を示し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成性に優れた化合物を意味す

20 る。そのような正孔注入材料の例としては、フタロシア

ニン系化合物、ナフトロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性ポリマー等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0079】上記正孔注入材料の中でも特に効果的な正孔注入材料としては、芳香族三級アミン誘導体または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、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - (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、またはこれらの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る。また、フタロシアニン(Pc)誘導体としては、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およびナフトロシアニン誘導体があげられる。以上述べた正孔注入材料は、更に電子受容材料を添加して増感させることもできる。

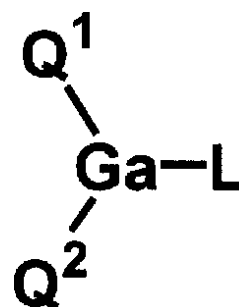
【0080】一方、電子注入材料とは、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を示し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成性に優れた化合物を意味する。そのような電子注入材料の例としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があげられる。また、セシウム等の金属をバソフェナントロリンにドーブした無*

*機ノ有機複合材料(例えば、高分子学会予稿集、第50巻、4号、660頁、2001年発行)も電子注入材料の例としてあげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0081】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。ここで、金属錯体化合物の中でも、下記一般式[3]で示される化合物は好適に使用することができる。一般式[3]

【0082】

【化9】



【0083】[式中、Q¹およびQ²は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体または置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体を表し、Lは、ハロゲン原子、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シクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、-OR(Rは水素原子、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シクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換の芳香族複素環基を表す。)、-O-Ga-Q³(Q⁴)(Q³およびQ⁴は、Q¹およびQ²と同じ意味を表す。)で表される配位子を表す。]

ここで一般式[3]について説明する。一般式[3]で示される化合物のQ¹~Q⁴は、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体または置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体である。ここでいう置換基とは、一般式[1]中のZにおける置換基と同義である。

【0084】また、Lは、ハロゲン原子、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シクロアルキル基、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を表す。ここでいう置換基とは、一般式[1]中のZにおける置換基と同義である。また、置換もしくは未置換のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロニル基、シクロデカニル基等をあげることができる。

【0085】したがって、一般式[3]で示される化合物の具体例としては、ビス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)(1 - ナフトラート)ガリウム錯体、

ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2,4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2,5-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)クロロガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム錯体等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、これら一般式[3]で示される化合物は、特開平10-88,121号公報記載の方法により合成することが可能である。

【0086】その他、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、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛等があげられる。

【0087】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誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールまたは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、ジメチルPOPPOP、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。以上述べた電子注入材料は、更に電子供与性材料を添加して増感させることもできる。

【0088】また、本発明の有機EL素子用材料は、発光層中にドーピングして使用することも可能である。この場合、本有機EL素子用材料は、以下に説明するホスト材料に対して0.001~50重量%の範囲で含有されることが好ましく、更には0.01~10重量%の範囲で含有されることがより好ましい。

【0089】本発明の有機EL素子用材料をドーピング材料として用いた時に共に使用できるホスト材料としては、キノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、ベンゾトリアゾール金属錯体、イミダゾール誘導体、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等の電子輸送性材料。または、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、ベンジジン型トリフェニルアミン誘導体、スチリルアミン型トリフェニルアミン誘導体、ジアミノアントラセン型トリフェニルアミン誘導体、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン誘導体等の正孔輸送性材料、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の導電性高分子の高分子材料等があげられる。

【0090】また、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、他の発光材料やドーピング材料を二種類以上組み合わせ使用することもできる。この場合は本発明の有機EL素子用材料はホスト材料として機能する場合もある。本発明の有機EL素子用材料と共に使用できる他の発光材料やドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ピニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があげられる。

【0091】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。

【0092】さらに、本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料は、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、そのようなものとしては、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、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性ポリマーがあげられる。

【0093】また、本発明の有機EL素子の陰極に使用される導電性材料は、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、そのようなものとしては、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、フッ化リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそ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、これらに限定されるものではない。合金の比率は、調製時の加熱温度、雰囲気、真空度により制御可能なため、適切な比率からなる合金が調製可能である。これら陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0094】本発明の有機EL素子を効率良く発光させるためには、素子を構成する材料は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましく、同時に基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して蒸着やスパッタリング等の方法で作成することができる。特に、発光面の電極は、光透過率が10%以上であることが望ましい。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、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルホン、ポリプロピレン等の透明性ポリマーが推奨される。

【0095】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、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、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となり効率が悪くなる。逆に膜厚が薄すぎると、ピンホール等が発生し、電界を印加しても充分な発光輝度が得られなくなる。したがって、通常の膜厚は、1 nmから1 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がより好ましい。

【0096】湿式成膜法の場合、各層は、それを構成する材料をトルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成する。ここで用いられる溶媒は単一あるいは混

合したもののいずれでも構わない。また、いずれの湿式成膜法においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切なポリマーや添加剤を使用しても良い。このようなポリマーとしては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性ポリマー、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性ポリマー、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性ポリマーを挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等をあげることができる。本発明の材料を湿式で成膜する際には、各化合物の分子間の親和性が良いため、単独では凝集性が高く膜が不均一になりやすい化合物でも、凝集性の低い誘導体との混合材料にすることにより良好な膜を得ることができる。

【0097】また、本発明により得られた有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、さらに素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、ポリマー等により素子全体を被覆しても良い。

【0098】以上述べたように、本有機EL素子用材料を用いて作成した有機EL素子は、発光効率、最大発光輝度等の特性を向上させることが可能である。また、本有機EL素子は、熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることが可能である。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。

【0099】

【実施例】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。

合成例1 化合物(1)の合成方法

ジメチルホルムアミド100 ml中に、3-メチルシクロペンタ-2-エノン9.6 g (100 mmol)、マロノジニトリル5.9 g (90 mmol)、ピペリジン1.5 g、酢酸0.3 g、無水酢酸0.2 gを加え、室温にて1時間攪拌した。引き続き80℃にて1時間加熱攪拌した後、4-ジイソプロピルアミノベンズアルデヒド18.5 g (90 mmol)を加え、さらに80℃にて1時間加熱攪拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸3 mlおよび水150 mlを加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(1)21.5 gを得た。マススペクトル、NMRスペクトル、元素分析により、化合物(1)の構造を確認した。

39

合成例 2 化合物 (10) の合成方法

ジメチルホルムアミド 100 ml 中に、3 - メチルシクロペンタ - 2 - エノン 9.6 g (100 mmol)、マロン酸ジメチル 11.9 g (90 mmol)、ピペリジン 1.5 g、酢酸 0.3 g、無水酢酸 0.2 g を加え、室温にて 1 時間撹拌した。引き続き 80 °C にて 1 時間加熱撹拌した後、4 - ジシクロペンチルアミノベンズアルデヒド 23.2 g (90 mmol) を加え、さらに 80 °C にて 1 時間加熱撹拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸 3 ml および水 150 ml を加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物 (10) 25.1 g を得た。マススペクトル、NMR スペクトル、元素分析により、化合物 (10) の構造を確認した。

合成例 3 化合物 (41) の合成方法

ジメチルホルムアミド 100 ml 中に、3 - メチルシクロヘキサ - 2 - エノン 11.0 g (100 mmol)、マロノジニトリル 5.9 g (90 mmol)、ピペリジン 1.5 g、酢酸 0.3 g、無水酢酸 0.2 g を加え、室温にて 1 時間撹拌した。引き続き 80 °C にて 1 時間加熱撹拌した後、4 - ジイソプロピルアミノベンズアルデヒド 18.5 g (90 mmol) を加え、さらに 80 °C にて 1 時間加熱撹拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸 3 ml および水 150 ml を加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物 (41) 21.0 g を得た。マススペクトル、NMR スペクトル、元素分析により、化合物 (41) の構造を確認した。

合成例 4 化合物 (46) の合成方法

ジメチルホルムアミド 100 ml 中に、イソホロン 13.8 g (100 mmol)、マロノジニトリル 5.9 g (90 mmol)、ピペリジン 1.5 g、酢酸 0.3 g、無水酢酸 0.2 g を加え、室温にて 1 時間撹拌した。引き続き 80 °C にて 1 時間加熱撹拌した後、4 - ジイソプロピルアミノベンズアルデヒド 18.5 g (90 mmol) を加え、さらに 80 °C にて 1 時間加熱撹拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸 3 ml およ

40

*よび水 150 ml を加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物 (46) 23.4 g を得た。マススペクトル、NMR スペクトル、元素分析により、化合物 (46) の構造を確認した。

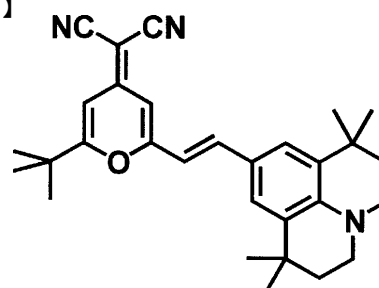
合成例 5 化合物 (47) の合成方法

ジメチルホルムアミド 100 ml 中に、イソホロン 13.8 g (100 mmol)、マロノジニトリル 5.9 g (90 mmol)、ピペリジン 1.5 g、酢酸 0.3 g、無水酢酸 0.2 g を加え、室温にて 1 時間撹拌した。引き続き 80 °C にて 1 時間加熱撹拌した後、1, 1, 7, 7 - テトラメチル - 2, 3, 6, 7 - テトラヒドロ - 1H, 5H - ピリド [3, 2, 1 - i j] キノリン - 9 - カルボアルデヒド 23.2 g (90 mmol) を加え、さらに 80 °C にて 1 時間加熱撹拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸 3 ml および水 150 ml を加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物 (47) 25.1 g を得た。マススペクトル、NMR スペクトル、元素分析により、化合物 (47) の構造を確認した。

【0100】以下に本発明の化合物を用いた実施例を示す。本例では、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 2 mm × 2 mm の有機 EL 素子の特性を測定した。尚、比較のため、下記に示す公知の材料を用いた。

【0101】

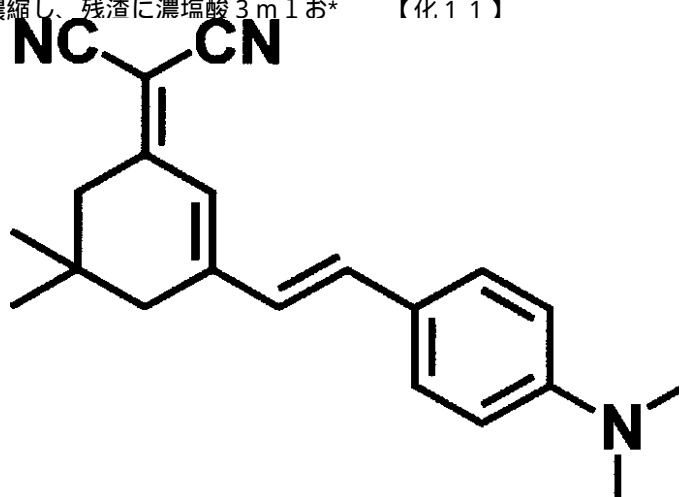
【化10】



【0102】(DCJTB)

【0103】

【化11】



【0104】(DCDDC)

実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として表1の化合物(1)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライトK-1300)を1:2:10の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧10Vでの発光輝度74(c d/m²)、最大発光輝度920(c d/m²)、発光効率0.42(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0105】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'-(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)とポリビニルカルバゾール(PVK)を1:1の重量比で1,2-ジクロロエタンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(10)を蒸着し膜厚60nmの電子注入型発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。電子注入型発光層は2×10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧7Vでの発光輝度0.9(c d/m²)、最大発光輝度44(c d/m²)の赤色発光が得られた。

【0106】比較例1

電子注入型発光層として化合物(10)の代わりにDCDDCを用いる以外は、実施例2と同様の方法で有機EL素子を得た。この素子は直流電圧7Vでの発光輝度0.4(c d/m²)、最大発光輝度32(c d/m²)の赤色発光が得られたが、実施例2の結果よりも発光輝度が劣っていることは明らかである。

【0107】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDとポリビニルカルバゾール(PVK)を1:1の重量比で1,2-ジクロロエタンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(41)とトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)との1:100の重量比からなる混合物を蒸着し、膜厚60nmの電子注入型発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。電子注入型発光層は2×10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧7Vでの発光輝度3.2(c d/m²)、最大発光輝度8400(c d/

m²)、最大発光効率2.2(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0108】比較例2

化合物(41)の代わりに比較例1で用いたDCDDCを用いる以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を得た。この素子は直流電圧7Vでの発光輝度1.0(c d/m²)、最大発光輝度5500(c d/m²)、最大発光効率1.6(lm/W)の赤色発光が得られたが、実施例3の結果よりも発光輝度、効率で劣っていることは明らかである。

【0109】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(2)を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。電子注入層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧8Vでの発光輝度3.6(c d/m²)、最大発光輝度8400(c d/m²)、発光効率1.9(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0110】実施例5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(7)を真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧8Vでの発光輝度4.4(c d/m²)、最大発光輝度9300(c d/m²)、発光効率2.2(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0111】実施例6

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDを真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(11)を蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでAlq3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧10Vで発光輝度4100(c d/m²)の赤色発光が得られた。

【0112】実施例7

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDを真空蒸

着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(14)とAlq3を1:100(重量比)の組成比で共蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。さらにAlq3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度が7300(cd/m²)、20Vでの発光輝度が27600(cd/m²)の赤色発光が得られた。

【0113】実施例8~30

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェ*

*ニル(α -NPD)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、表1の化合物とAlq3を1:100(重量比)の組成比で共蒸着し、膜厚30nmの発光層を得た。さらに、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。本実施例の有機EL素子は、全て最大発光輝度29000(cd/m²)以上の高い輝度特性を示した。

【0114】

【表2】

実施例	表1の化合物	発光輝度 (cd/m ²)	最大発光輝度 (cd/m ²)	最大発光効率 (lm/W)
8	(1)	11100	30200	1.7
9	(3)	11900	31200	1.9
10	(6)	12900	33300	2.1
11	(10)	10100	32100	1.8
12	(11)	12100	33100	2.3
13	(14)	9800	32900	2.0
14	(15)	9600	29700	1.6
15	(17)	12300	30400	2.1
16	(19)	10400	29500	1.8
17	(23)	11500	31300	2.0
18	(28)	12300	33100	2.0
19	(31)	10700	30300	1.7
20	(39)	11900	32900	2.1
21	(41)	11400	30600	1.8
22	(43)	13100	32400	2.2
23	(45)	12100	31900	2.0
24	(46)	12300	32100	2.1
25	(47)	10900	30900	1.9
26	(48)	13200	33300	2.1
27	(52)	12900	32700	1.9
28	(60)	9400	29100	1.6
29	(61)	9900	29500	1.6
30	(65)	11900	32800	2.0

表中、発光輝度は直流12V印加時の値を表す。

【0115】実施例31

洗浄したITO電極付きガラス板上に、 α -NPDを真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(4)を真空蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでAlq3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上にまず、フッ化リチウム(LiF)を0.5nm、さらにアルミニウム(Al)を200nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧10Vでの発光輝度5900(cd/m²)、最大発光輝度32900(cd/m²)、発光効率2.3(lm/W)の発光が得られた。

【0116】実施例32

発光層として、表1の化合物(1)と化合物(47)を1:1の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度13900(cd/m²)、最大発光輝度34300(cd/m²)、発光効率2.2(lm/W)の赤色発光が得ら

れた。

【0117】実施例33

発光層として、表1の化合物(7)とビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を1:50の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度15600(cd/m²)、最大発光輝度38400(cd/m²)、発光効率2.8(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0118】実施例34

発光層として、表1の化合物(49)とビス(2-メチル-5-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を1:10の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度16300(cd/m²)、最大発光輝度37700(cd/m²)、発光効率3.1(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0119】実施例35

発光層として、表1の化合物(50)と α -NPDを1:10の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度17100(cd/m^2)、最大発光輝度36700(cd/m^2)、発光効率3.1(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0120】実施例36

発光層として、表1の化合物(53)と2,3,6,7,10,11-ヘキサメトキシトリフェニレンを1:10の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度13300(cd/m^2)、最大発光輝度34700(cd/m^2)、発光効率2.9(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0121】実施例37

発光層として、表1の化合物(68)とN,N'-ジメチルキナクリドンと1:1の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度21900(cd/m^2)、最大発光輝度43400(cd/m^2)、発光効率3.5(lm/W)の発光が得られた。

【0122】実施例38

発光層として、表1の化合物(43)と4,4'-ビス(β , β -ジフェニルビニル)ビフェニルを1:50の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度17700(cd/m^2)、最大発光輝度31300(cd/m^2)、発光効率2.2(lm/W)の発光が得られた。

【0123】実施例39

洗浄したITO電極付きガラス板上に、 α -NPDを真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(1)を真空蒸着して膜厚10nmの第一発光層を形成した後、表1の化合物(64)を真空蒸着して膜厚30nmの第二発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6}Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度11700(cd/m^2)、最大発光輝度34400(cd/m^2)、発光効率2.4(lm/W)の発光が得られた。

【0124】実施例40

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル

アミノ]トリフェニルアミンを真空蒸着して、膜厚60nmの第一正孔注入層を得た。次いで、 α -NPDを真空蒸着して、膜厚20nmの第二正孔注入層を得た。さらに、表1の化合物(48)を真空蒸着して、膜厚10nmの発光層を作成し、さらにAlq3を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成した。その上に、LiFを0.2nm、次いでAlを150nm真空蒸着することで電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は 10^{-6}Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度14500(cd/m^2)、最大発光輝度39900(cd/m^2)、発光効率3.3(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0125】実施例41

発光層として、表1の化合物(46)とAlq3を1:100の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例40と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧9Vでの発光輝度210(cd/m^2)、発光効率3.2(cd/A)の赤色発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は1100時間であった。

【0126】比較例3

化合物(46)の代わりにDCJTBを用いる以外は、実施例41と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧9Vでの発光輝度は90(cd/m^2)であり、発光輝度500(cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は120時間であった。

【0127】実施例42

4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンの代わりに銅フタロシアニンの膜厚20nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例41と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧9Vでの発光輝度230(cd/m^2)、発光効率3.3(cd/A)の赤色発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は1300時間であった。

【0128】比較例4

化合物(46)の代わりにDCJTBを用いる以外は、実施例42と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧9Vでの発光輝度100(cd/m^2)であり、発光輝度500(cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は150時間であった。

【0129】実施例43

電子注入層として、Alq3の代わりにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を用いる以外は、実施例41と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧9Vでの発光輝度330(cd/m^2)、発光効率3.6(cd/A)の赤色発光が得られた。

d / A) の赤色発光が得られた。また、発光輝度 500 (cd / m²) で定電流駆動したときの半減寿命は 1000 時間であった。

【0130】以上述べた実施例から明らかなように、本発明の有機 EL 素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0131】

【発明の効果】本発明の有機 EL 素子用材料に用いて作成した有機 EL 素子は、赤色に発光し、従来に比べて高い発光効率で高輝度であり、長い発光寿命を持つため、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、故に、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。

专利名称(译)	用于有机电致发光元件的材料和使用该材料的有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2002363551A	公开(公告)日	2002-12-18
申请号	JP2001173616	申请日	2001-06-08
[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	鳥羽泰正 菅野真樹		
发明人	鳥羽 泰正 菅野 真樹		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.625 C09K11/06.630 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB00 3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/CA01 3K007/CA05 3K007/CB01 3K007/DA00 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD74		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种具有良好发光颜色，高发光强度和高发光效率并具有长寿命的有机EL元件，以及用于有机EL元件并且能够满足要求的有机EL元件。那些特点。解决方案：该有机电致发光元件材料包含通式[1]代表的化合物（其中X和Y各自为吸电子基团；Z为任选取代的2-20C二价脂族烃基，用于形成5-7个-环状；Ar¹是任选取代的4-30C二价芳族烃基或芳族杂环基；R¹和R²各自是任选取代的1-18C单价脂族烃基，条件是至少R¹和R²中的一个是任选取代的3-18C一价支链脂族烃基；和X和Y，Ar¹和R¹，R¹和R²，和R²和Ar¹可以相互结合形成环）。

