

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4363133号  
(P4363133)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月28日(2009.8.28)

(51) Int.Cl. F I  
**CO9K 11/06 (2006.01)** CO9K 11/06 645  
**HO1L 51/50 (2006.01)** CO9K 11/06 640  
 CO9K 11/06 650  
 CO9K 11/06 660  
 HO5B 33/14 B

請求項の数 8 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2003-316323 (P2003-316323)  
 (22) 出願日 平成15年9月9日(2003.9.9)  
 (65) 公開番号 特開2005-82701 (P2005-82701A)  
 (43) 公開日 平成17年3月31日(2005.3.31)  
 審査請求日 平成18年6月19日(2006.6.19)

(73) 特許権者 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 矢内 宏幸  
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
 インキ製造株式会社内  
 (72) 発明者 鬼久保 俊一  
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
 インキ製造株式会社内  
 (72) 発明者 榎田 年男  
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
 インキ製造株式会社内  
 (72) 発明者 須田 康政  
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
 インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス用素子材料およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

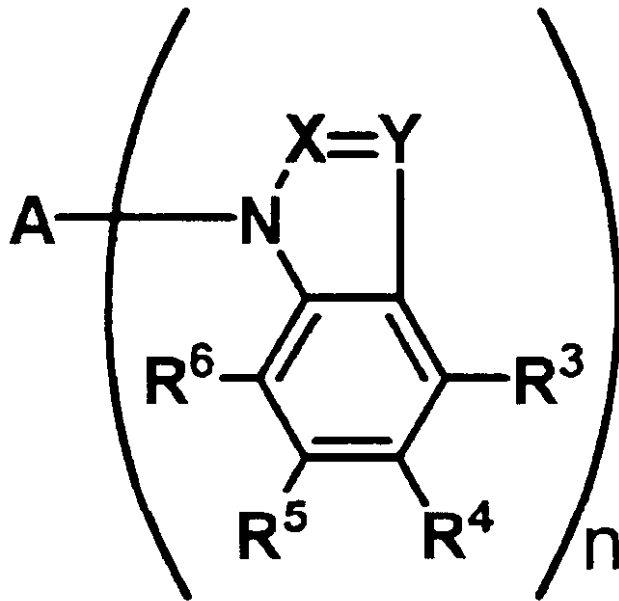
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式〔1〕で示されるベンゼン環および含窒素五員環が縮合した縮合複素芳香環と、アリーレン基を含有する連結基とを含む化合物(A)、および、燐光発光材料(B)とを含んでな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、 $n$ は2～6の整数である。

$A$ は2個以上のアリーレン環の直接結合による環集合体、またはアリーレン環・炭素-炭素二重結合・アリーレン環からなる集合体を表す。

$X$ は、 $N$ または $C-R^1$ であり、

$Y$ は、 $X$ が $N$ の時は $N$ または $C-R^2$ 、 $X$ が $C-R^1$ の時は $C-R^2$ である。

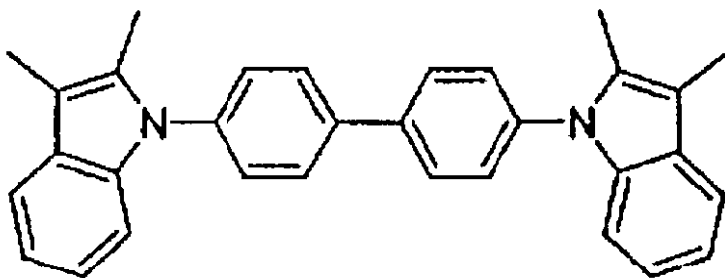
$R^1 \sim R^6$ は、互いにそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアリール基、または置換もしくは未置換の複素環基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ がともに存在する場合はそのどちらかが、 $R^2$ のみの場合は $R^2$ が水素原子以外の置換基である。

30

また、 $R^2 \sim R^6$ はそれぞれ近接する置換基同士で一体となって環を形成していてもよい。 $A$ に結合する $n$ 個の縮合複素芳香環は、 $X$ 、 $Y$ 、 $R^3 \sim R^6$ の構造は、 $n$ 個とも同一であってもそれぞれが異なってもよい。

ただし、一般式[1]が下記構造となる場合を除く。]

## 【化3】



40

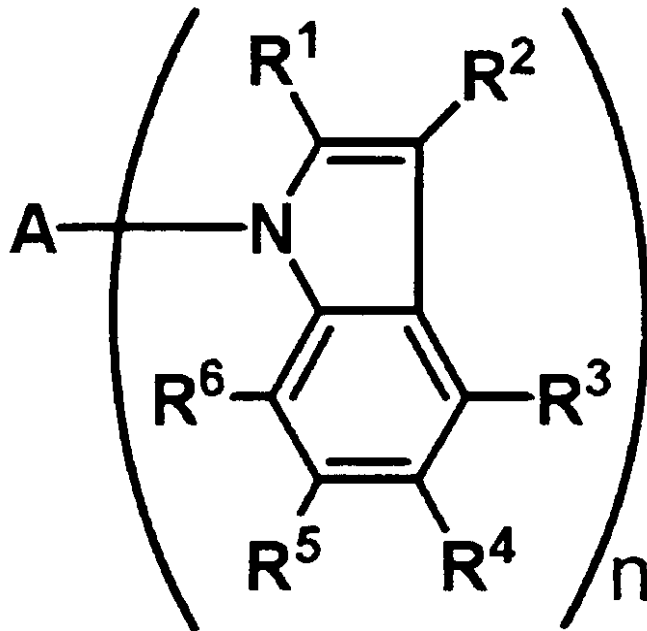
## 【請求項2】

50

化合物(A)が、下記一般式[2]で示される化合物である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式[2]

【化2】



10

20

[式中、nは2～6の整数である。]

Aは2個以上のアリーレン環の直接結合による環集合体、またはアリーレン環・炭素-炭素二重結合・アリーレン環からなる集合体を表す。

30

R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、互いにそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、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ルキルチオ基、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ミノ基、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複素環基を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>のどちらかは水素原子以外の置換基である。

また、R<sup>2</sup>～R<sup>6</sup>はそれぞれ近接する置換基同士で一体となって環を形成していてもよい。Aに結合するn個の縮合複素芳香環は、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>の構造は、n個とも同一であってもそれぞれが異なってもよい。]

【請求項3】

40

燐光発光材料(B)が、有機化合物もしくは有機残基の配位子からなるイリジウムもしくは白金錯体を含んでなる請求項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。

【請求項4】

一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記層のいずれかが、請求項1～3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有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】

一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エ

50

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 ~ 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有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

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

【請求項 7】

さらに、電子注入層と発光層との間に正孔ブロッキング層を形成することを特徴とする請求項 4 ~ 6 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

さらに、陽極と発光層との間に正孔注入層を形成することを特徴とする請求項 4 ~ 7 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【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燐光発光素子用発光材料および高輝度・高効率の発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス(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。一般に有機EL素子は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

20

【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(非特許文献1参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で輝度は数1000cd/m<sup>2</sup>、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている(非特許文献1参照)。

30

【0004】

さらには、従来の一重項励起状態を利用した有機EL素子に比べ、効率が大幅に改善された三重項励起状態からの発光を利用した有機EL素子(以下、有機燐光発光素子と略す)が報告され、注目を集めている(非特許文献2、3参照)。

【0005】

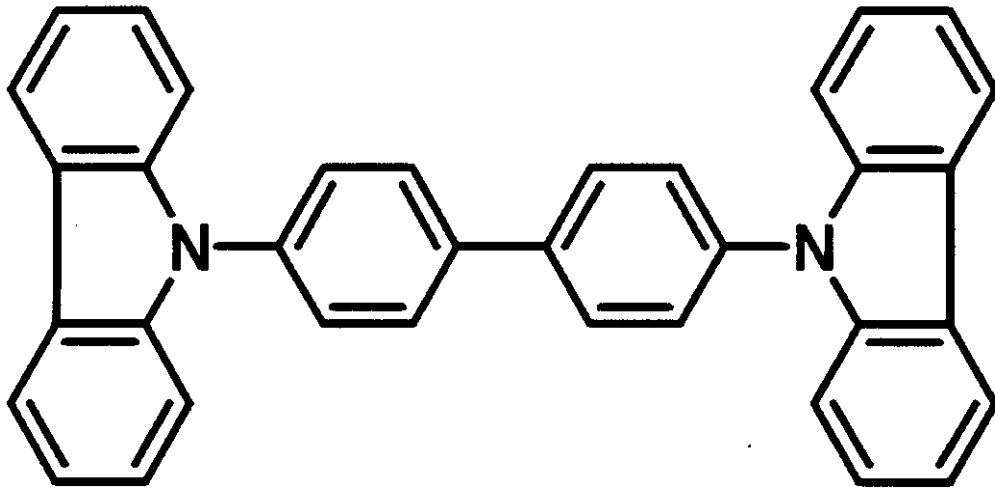
これまでの有機燐光発光素子の多くは下記化合物(以下、CBPと省略する)に示されるようなカルバゾール骨格を有する化合物を含んでいる。また、これらの化合物は非常に結晶性が高く、安定した膜を得ることが困難である。よって、これらの材料を使った有機燐光発光素子は、寿命が短いといった問題を抱えている。

40

CBP

【0006】

## 【化 1】



10

## 【0007】

インドール誘導体を有機EL素子へ応用した例はすでに知られている（特許文献1参照）。しかし、蛍光発光を利用した有機EL素子についてのみ記述がなされている。また、アゾール環を有機燐光発光素子へ応用した例も報告がある（特許文献2および3参照）。

20

【非特許文献1】アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年

【非特許文献2】ネイチャー、395巻、151ページ、1998年

【非特許文献3】アプライド・フィジクス・レターズ、75巻、4ページ、1999年

【特許文献1】特許3229654号

【特許文献2】特開2002-100476号公報

【特許文献3】特開2002-203683号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

30

本発明の目的は、高い発光輝度、発光効率を持ち、繰り返し使用時での安定性の優れた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用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明は、下記一般式[1]で示される化合物(A)が、燐光発光材料と共に用いた場合、優れた有機エレクトロルミネッセンス素子となったことより見出された。

## 【0010】

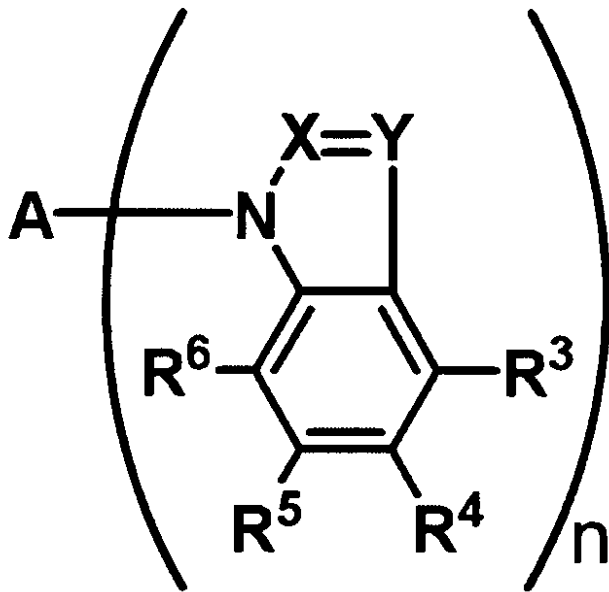
すなわち、本発明は、下記一般式[1]で示されるベンゼン環および含窒素五員環が縮合した縮合複素芳香環と、アリーレン基を含有する連結基とを含む化合物(A)、および、燐光発光材料(B)とを含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

40

一般式[1]

## 【0012】

【化2】



10

【0013】

20

[式中、 $n$ は2～6の整数である。

Aは2個以上のアリーレン環の直接結合による環集合体、またはアリーレン環・炭素-炭素二重結合・アリーレン環からなる集合体を表す。

Xは、NまたはC-R<sup>1</sup>であり、

Yは、XがNの時はNまたはC-R<sup>2</sup>、XがC-R<sup>1</sup>の時はC-R<sup>2</sup>である。

R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、互いにそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、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ルキルチオ基、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ミノ基、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複素環基を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>がともに存在する場合はそのどちらかが、R<sup>2</sup>のみの場合はR<sup>2</sup>が水素原子以外の置換基である。

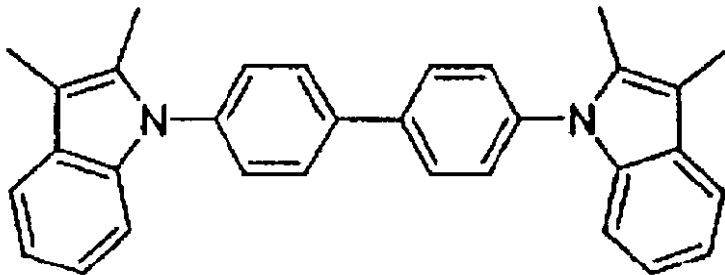
30

また、R<sup>2</sup>～R<sup>6</sup>はそれぞれ近接する置換基同士で一体となって環を形成していてもよい。

Aに結合する $n$ 個の縮合複素芳香環は、X、Y、R<sup>3</sup>～R<sup>6</sup>の構造は、 $n$ 個とも同一であってもそれぞれが異なってもよい。

ただし、一般式[1]が下記構造となる場合を除く。]

【化9】



40

また、本発明は、化合物(A)が、下記一般式[2]で示される化合物である上記有機工

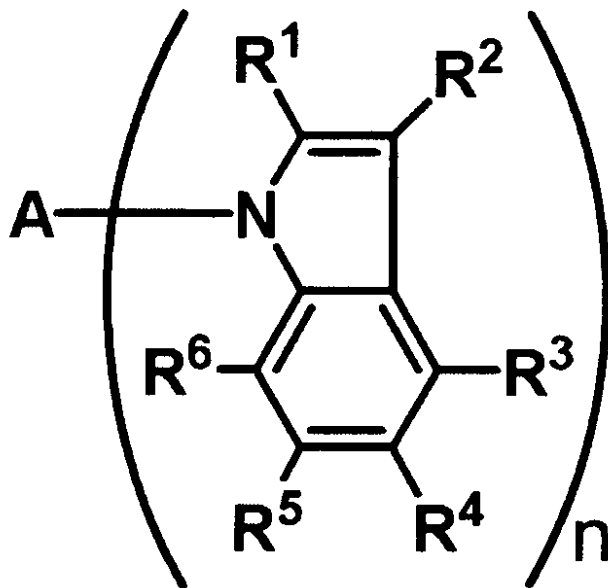
50

レクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

一般式 [ 2 ]

【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



10

20

【 0 0 1 5 】

[ 式中、 $n$ は2～6の整数である。

Aは2個以上のアリーレン環の直接結合による環集合体、またはアリーレン環・炭素-炭素二重結合・アリーレン環からなる集合体を表す。

$R^1 \sim R^6$ は、互いにそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、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ルキルチオ基、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ミノ基、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複素環基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ のどちらかは水素原子以外の置換基である。

30

また、 $R^2 \sim R^6$ はそれぞれ近接する置換基同士で一体となって環を形成していてもよい。Aに結合する $n$ 個の縮合複素芳香環は、 $R^1 \sim R^6$ の構造は、 $n$ 個とも同一であってもそれぞれが異なってもよい。

【 0 0 1 6 】

また、本発明は、燐光発光材料 ( B ) が、有機化合物もしくは有機残基の配位子からなるイリジウムもしくは白金錯体を含んでなる上記有機レクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機レクトロルミネッセンス素子において、前記層のいずれかが、上記有機レクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機レクトロルミネッセンス素子に関する。

40

【 0 0 1 8 】

また本発明は、一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機レクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機レクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機レクトロルミネッセンス素子に関する。

【 0 0 1 9 】

また本発明は、さらに、陰極と発光層との間に電子注入層を形成することを特徴とする

50

上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0020】

また本発明は、さらに、電子注入層と発光層との間に正孔ブロッキング層を形成することを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0021】

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

【発明の効果】

【0022】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、薄膜の安定性がとても高く、それを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子は、長い発光寿命を持つ有機エレクトロルミネッセンス素子である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

即ち、本発明は、発光領域を有する有機層が陽極と陰極との間に設けられ、電流の注入により三重項励起状態から発光する有機物質を構成要素として含む有機燐光発光素子において、前記有機層に本発明で示される化合物(A)が含まれることにより、化学的な安定性の向上と薄膜状態での結晶化の抑制することを特徴とする。

【0024】

以下、本発明の化合物(A)について具体的に説明する。

20

【0025】

本発明における含窒素五員環としては、ピロール環、ピラゾール環、トリアゾール環がある。

【0026】

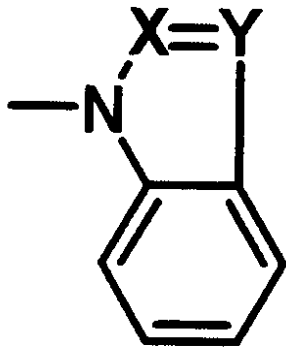
本発明におけるベンゼン環と含窒素五員環とが縮合した縮合複素芳香環は、下記一般式[3]である。

一般式[3]

【0027】

【化4】

30



40

【0028】

[式中、Xは、NまたはC - R<sup>1</sup>であり、Yは、XがNの時はNまたはC - R<sup>2</sup>、XがC - R<sup>1</sup>の時はC - R<sup>2</sup>である。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は後述する置換基を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>がともに存在する場合はそのどちらかが水素原子以外の置換基である。ベンゼン環部分には置換基が結合していても良く、置換基同士あるいはR<sup>2</sup>とで、一体となって環を形成していてもよい。]

【0030】

上記一般式で表される骨格環の具体例としては、インドール、イソインドール、インダゾール、ベンゾトリアゾールなどがある。また、X、YがNか否かに関わらず、R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>が存在する場合は水素原子以外の置換基であった方が構造の安定度の点でより好ましい。また化合物を形成する複数個の上記環の置換基まで含めた構造は全てが同一であって

50

も、それぞれが異なっても良い。

【0031】

本発明におけるアリーレン基を含有する2個以上の連結基は、2個以上のアリーレン環の直接結合による環集合体、またはアリーレン環・炭素-炭素二重結合・アリーレン環からなる集合体からなるものである。

【0032】

本発明におけるアリーレン基の具体例としては、単環のフェニレン基、および縮合多環であるナフタレン、アンストラセン、フェナントレン、フルオレン、アセナフテン、アズレン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、ナフタセン、ペンタセン、アズレン、コロネン、ルピセン骨格を有する基がある。

10

【0033】

また、2個以上のアリーレン環が直接結合した例としては、単環アリーレン基または縮合多環アリーレン基同士、あるいは前記単環アリーレン基と縮合多環アリーレン基からなるものがあり、具体的にはビフェニル、テルフェニル、ピナフチル、ピフルオレニル、フェニレンナフチレン等がある。

【0034】

さらに、2個以上のアリーレン基が、共役二重結合を介して結合した例としては、スチルベン骨格を有する基がある。

【0036】

本発明における縮合複素芳香環や連結基Aは、置換基を有していても良い。置換基の種類具体例としては、後で個別に挙げる置換基、置換位置を除き、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、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ルキルチオ基、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ミノ基、または置換もしくは未置換の炭素環基または複素環基などが挙げられる。以下にそれぞれの置換基についてさらに詳細な代表例を示すが、これらに限定されるものではなく、またこれらの置換基にはさらに置換基が結合していても良い。

20

【0037】

本発明における置換基となるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子があげられる。

30

【0038】

本発明における置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、*o*-フェノキシベンジル基、*m*-ジメチルベンジル基、*p*-メチルフェニルベンジル基、*o*-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、*o*-ベンジルオキシベンジル基等がある。

【0039】

本発明における置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、オクチルオキシ基、*tert*-オクチルオキシ基といった未置換のアルコキシ基や、3,3,3-トリフルオロエトキシ基、ベンジルオキシ基といった置換アルコキシ基があげられる。

40

【0040】

本発明における置換もしくは未置換の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-アンズリルオキシ基といった未置換のアリールオキシ基や、4-ニトロフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換アリールオキシ基があげられる。

【0041】

本発明における置換もしくは未置換のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチル

50

チオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基といった未置換のアルキルチオ基や、1,1,1-テトラフルオロエチルチオ基、ベンジルチオ基、トリフルオロメチルチオ基といった置換アルキルチオ基があげられる。

【0042】

本発明における置換もしくは未置換の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といった未置換のアリールチオ基や、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置換アリールチオ基があげられる。

【0043】

本発明における置換もしくは未置換のアミノ基としては、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、モノまたはジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基などがある。アルキルアミノ基の具体例としてはエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基等があり、アリールアミノ基の具体例としては、フェニルアミノ基、(3-メチルフェニル)アミノ基、(4-メチルフェニル)アミノ基等があり、アリールアミノ基の具体例としては、フェニルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジピフェニルアミノ基、ジ(4-メチルピフェニル)アミノ基、ジ(3-メチルフェニル)アミノ基、ジ(4-メチルフェニル)アミノ基、ナフチルフェニルアミノ基、ピス[4-( , ' -ジメチルベンジル)フェニル]アミノ基等がある。アルキルアリールアミノ基の具体例としては、N-エチル-N-フェニルアミノ基、N-メチル-N-ナフチルアミノ基等

10

20

【0044】

本発明における置換もしくは未置換の炭素環基としては、単環基もしくは縮合多環基がある。

【0045】

単環基の具体例としては、単環シクロアルキル基、単環アリール基がある。

【0046】

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

30

【0047】

単環アリール基としては、フェニル基がある。

【0048】

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

【0049】

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

【0050】

本発明における置換もしくは未置換の複素環基としては、単環複素環基もしくは縮合多環複素環基がある。

40

【0051】

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

【0052】

縮合多環複素環基としては、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジ

50

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

【 0 0 5 3 】

本発明における  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、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ルキルチオ基、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ミノ基、または置換もしくは未置換の、アリール基または複素環基である。この中でも特に水素原子もしくは置換もしくは未置換の、アルキル基、アリール基または複素環基が好ましい。

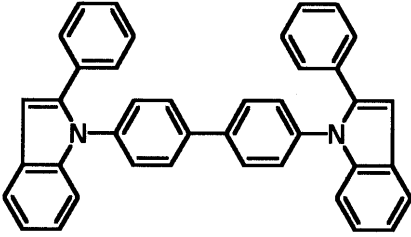
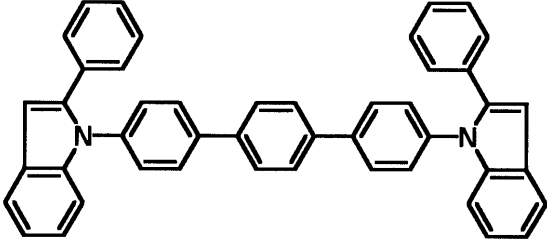
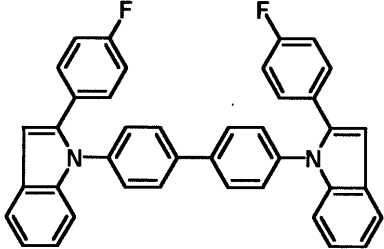
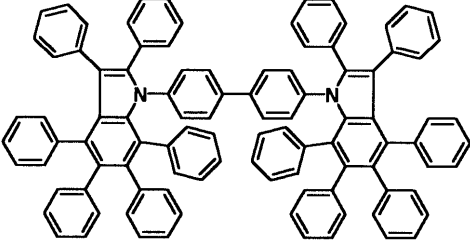
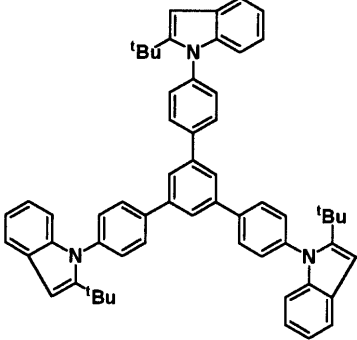
10

【 0 0 5 4 】

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

【 0 0 5 5 】

【表 1】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	

10

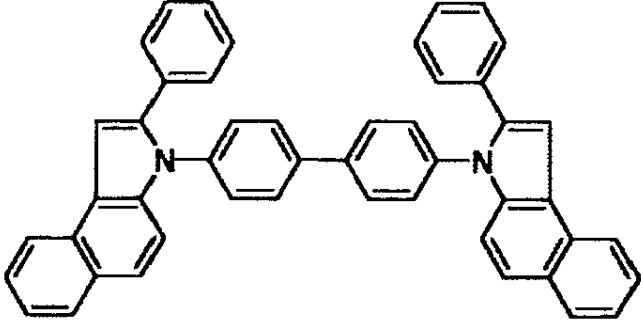
20

30

40

【 0 0 5 6 】

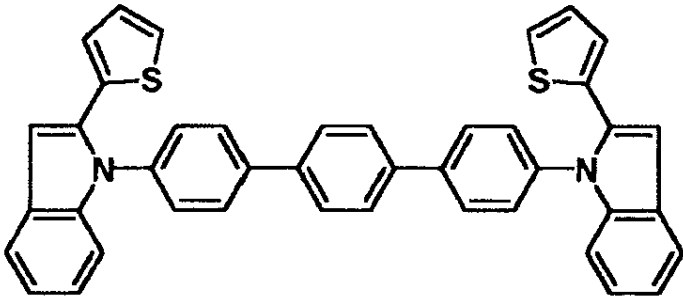
【表 1】

化合物	化学構造
(9)	

10

【0057】

【表 1】

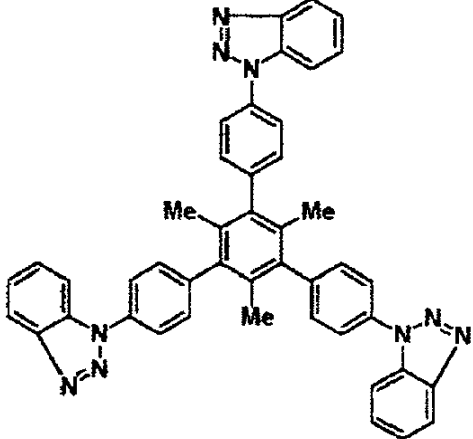
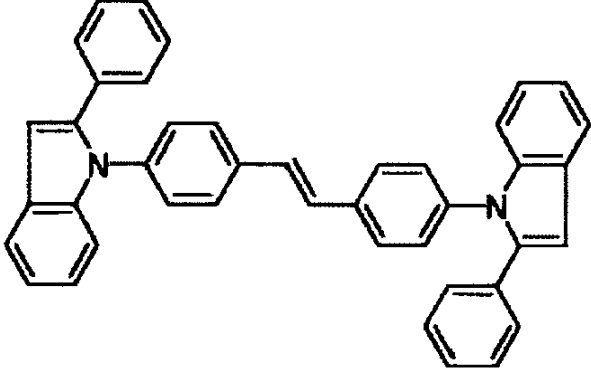
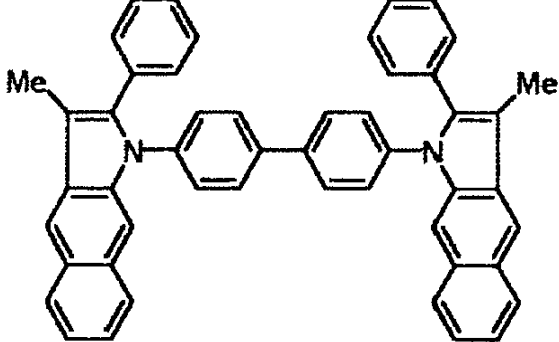
化合物	化学構造
(10)	

20

30

【0058】

【表 1】

化合物	化学構造
(14)	
(16)	
(17)	

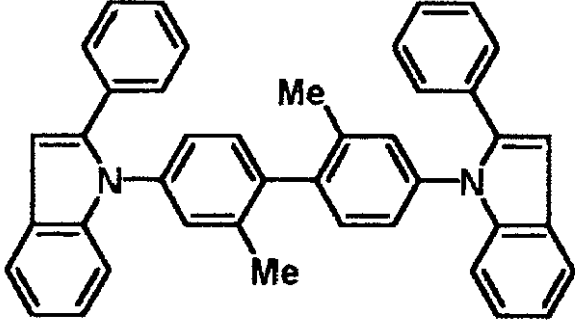
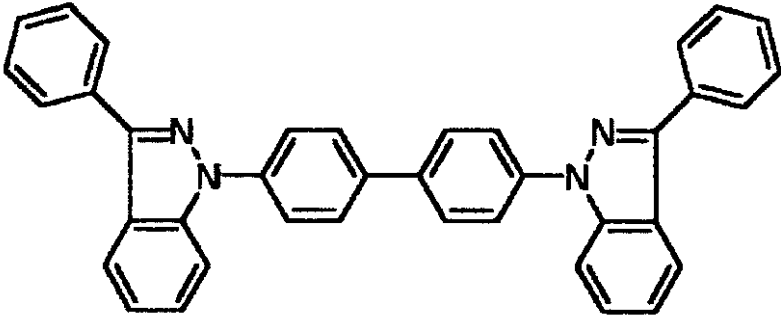
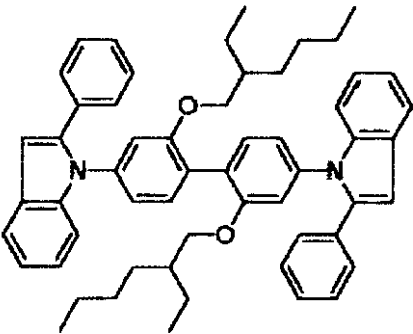
10

20

30

40

【表 1】

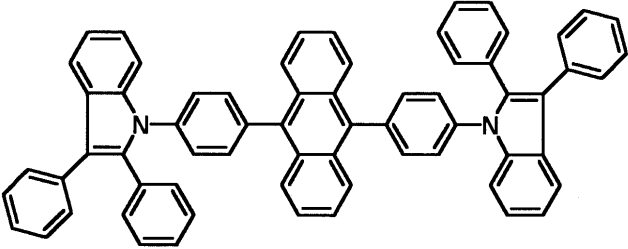
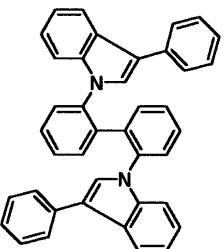
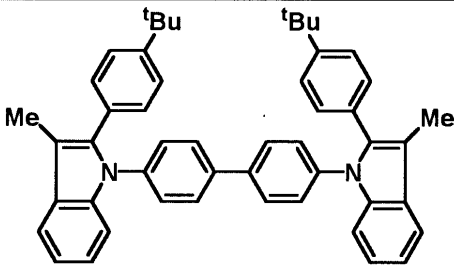
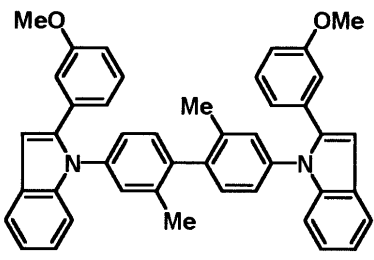
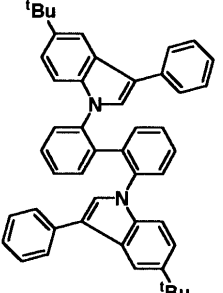
化合物	化学构造
(18)	
(19)	
(22)	

10

20

30

【 0 0 6 0 】

化合物	化学構造
(23)	
(24)	
(25)	
(26)	
(27)	

10

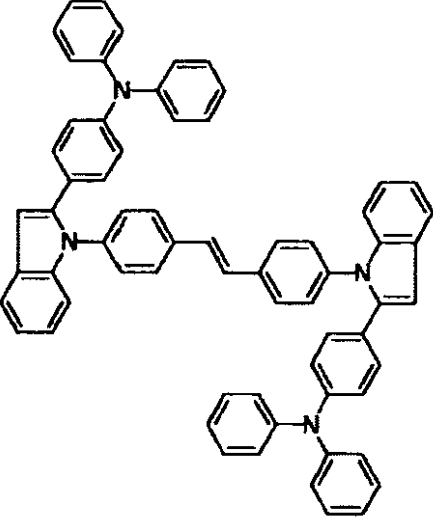
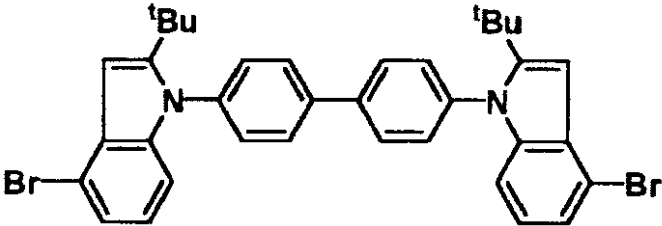
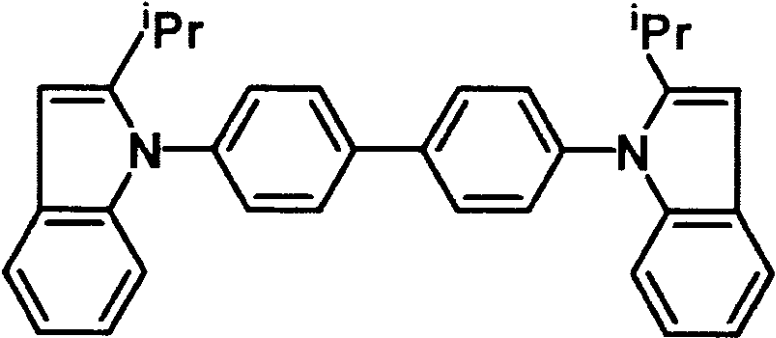
20

30

40

【 0 0 6 1 】

【表 1】

化合物	化学構造
(28)	
(30)	
(31)	

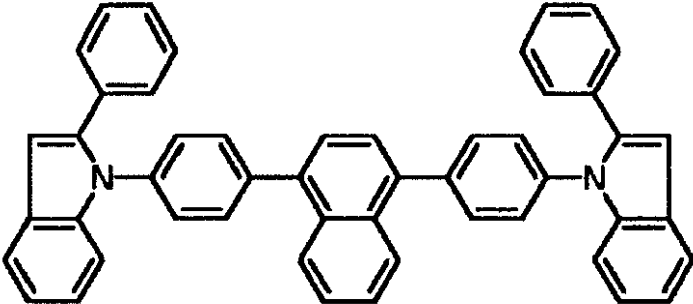
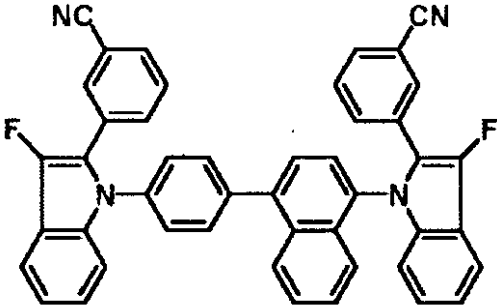
10

20

30

40

【表 1】

化合物	化学構造
(33)	
(34)	

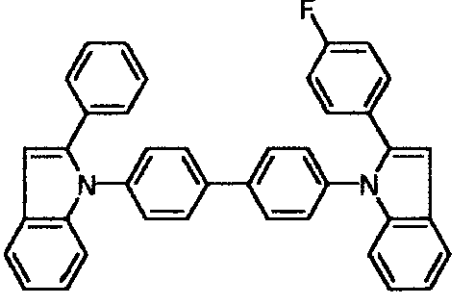
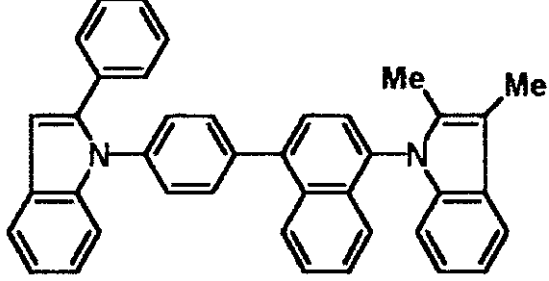
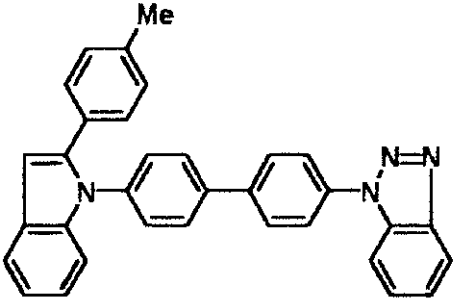
10

20

30

【 0 0 6 3 】

【表 1】

化合物	化学構造
(38)	
(39)	
(40)	

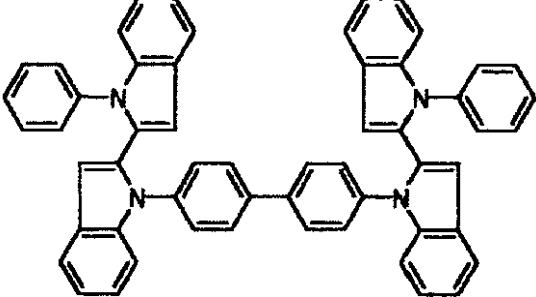
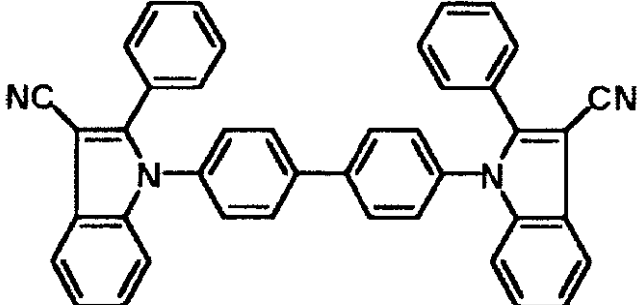
10

20

30

【 0 0 6 4 】

【表 1】

化合物	化学構造
(45)	
(46)	

10

20

## 【0066】

本発明の化合物(A)は一般式[1]の構造を持つものであり、さらに好ましくはX、YがともにNでない場合、つまりインドール環である場合である。含窒素縮合芳香環の個数は $n = 2 \sim 6$ が好ましい。7以上になると同一構造の高純度のものを合成することが難しくなるのと、素子を蒸着成膜で作成する場合に蒸着が困難になるためである。

30

## 【0067】

本発明における化合物(A)は、含窒素五員環上に少なくとも一つ以上の置換基を有するか、または窒素原子を2個以上有し、かつ2価以上の連結基を有することにより、分子同士のスタッキングや凝集を抑制し、高い安定性を持つ有機薄膜を作製することが可能である。かつ、ガラス転移点や融点が高い為、電界発光時における有機層中、有機層間もしくは、有機層と金属電極間で発生するジュール熱に対する耐性(耐熱性)が向上するので、有機燐光発光素子材料として使用した場合、高い発光輝度を示し、長時間発光させる際にも有利である。

40

## 【0068】

有機燐光発光素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。基本構成は従来の有機EL素子と同様であるが、三重項励起状態のエネルギーを発光に利用できるような材料の選択と層構成の工夫を施したところが特徴となる。なお、本発明において、「燐光発光素子」とは、発光材料またはドーピング材料が三重項状態から直接的に光を放出する場合だけでなく、両極から注入された電荷の再結合によって生じた三重項励起状態を光以外のエネルギー放出に回すことなく、素子中で有効に発光に利用するような機構、過程を有するように設計された構成の素子全般を含む。この意味において、本発明の化合物は、構造的、物性的に三重項励起状態を生成、保持しやすいため、各層を構成する材料として好適である。特に素子駆動中に三重項励起状態が最も多く存在する発光

50

層の成分に使用すると最大の効果を発揮する。

【0069】

一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。電子注入材料とは陰極から電子を注入されうる能力を持つ材料であり、電子輸送材料とは注入された電子を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。正孔注入材料とは、陽極から正孔を注入されうる能力を持つ材料であり、正孔輸送材料とは、注入された正孔を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極)、の多層構成で積層した有機燐光発光素子がある。多層型の正孔輸送層および電子輸送層は複数の層からなってもよい。ここで、正孔注入層と正孔輸送層、場合によっては正孔輸送性の強い発光層までを正孔注入帯域、電子注入層と電子輸送層、場合によっては電子輸送性の強い発光層までを電子注入帯域とそれぞれ呼ぶことがあり、各帯域に使用する材料を一括りで正孔注入材料(または正孔輸送材料)もしくは電子注入材料(または電子輸送材料)と呼ぶこともある。また、有機燐光発光素子の場合、素子の特性や使用材料の点で、電子輸送層に要求される特性として、電子の輸送性より正孔が発光層から陰極側へ抜けてしまうことを阻止するブロック性をより重視するため、正孔ブロッキング層または正孔ブロック層と呼ばれることが多く、この層に用いられる材料を特に正孔ブロッキング材料と呼ぶことがある。これらの呼称は目的とする素子に対する材料の必要特性の一面を強調するために付けられているので、呼び方の違いにより材料の本質が異なることはない。これらの各層の材料とその構成は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択され、決定される。

【0070】

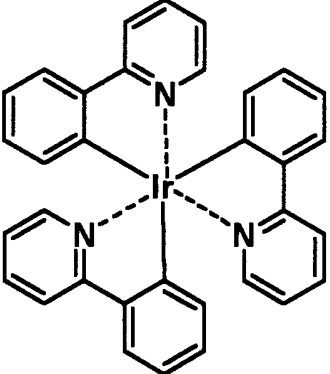
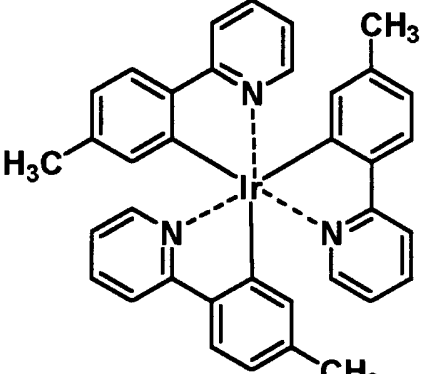
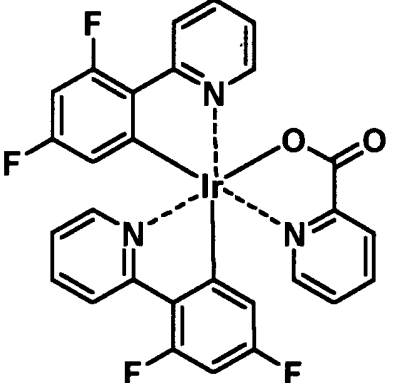
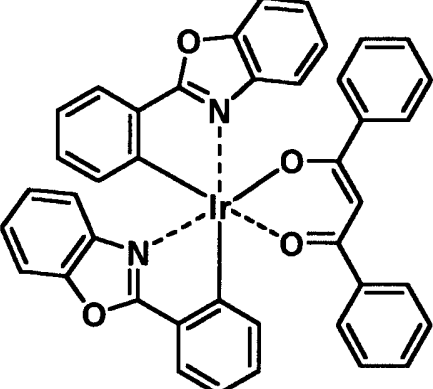
発光層には、必要があれば、本発明の化合物に加えて、さらなる既存の有機蛍光色素を含む公知の発光材料、ドーピング材料および正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機燐光発光素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせて使用することが出来る。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、青色から赤色にわたる発光を得ることもできる。

【0071】

本発明の化合物(A)と共に発光層に使用できる燐光発光材料(B)またはドーピング材料としては、有機化合物もしくは有機残基の配位子からなる金属錯体がある。金属原子は通常、遷移金属であり、好ましくは周期では第5周期または第6周期、族では6族から11族、さらに好ましくは8族から10族の元素が対象となる。具体的にはイリジウムや白金などである。また、配位子としては2-フェニルピリジンや2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジンなどがあり、これらの配位子上の炭素原子が金属と直接結合しているのが特徴である。別の例としてはポルフィリンまたはテトラアザポルフィリン環錯体などがある。中心金属としては白金などが挙げられる。燐光発光材料(B)の代表例を以下に具体的に例示するが、本発明はこの代表例に限定されるものではない。なお、本例は三重項励起状態から直接発光するとの知見が得られている材料の例であり、素子内で三重項励起エネルギーが失われずに有効に発光に利用できる何らかの機構が別に存在する場合には、さらに多くの材料を発光材料またはドーピング材料として用いることができ、既存の有機蛍光色素、有機EL発光材料、ドーピング材料をも有機燐光発光素子に利用できる可能性を否定するものではない。

【0072】

【表 2】

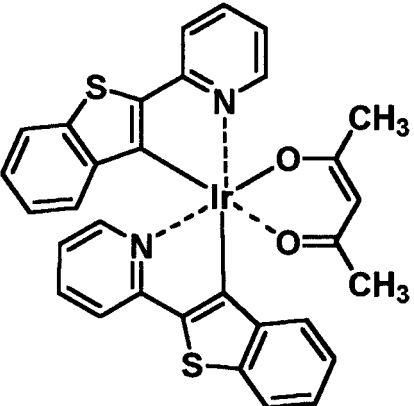
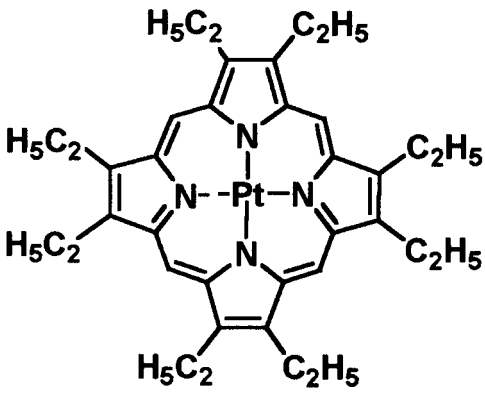
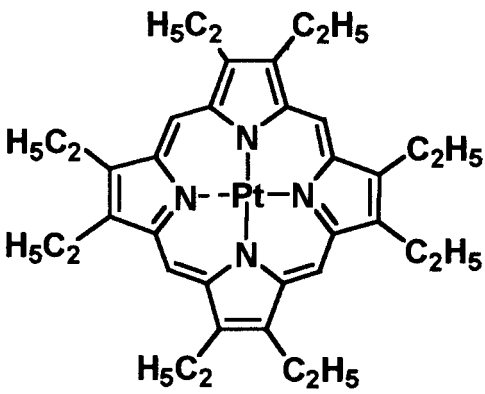
化合物	化学構造
(D1)	
(D2)	
(D3)	
(D4)	

10

20

30

40

化合物	化学構造
(D5)	
(D6)	
(D7)	

10

20

30

## 【0074】

共に発光層に使用できる上記の材料および本発明の化合物(A)の発光層中での存在比はどれが主成分であってもよいが、好ましくは、上記、燐光発光材料(B)またはドーピング材料に対して本発明の化合物の存在比が50%以上であるホスト材料として使用することである。

40

## 【0075】

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入帯域または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、

50

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、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0076】

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

10

【0077】

フタロシアニン (Pc) 化合物の具体例としては、H<sub>2</sub>Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl<sub>2</sub>SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc - O - GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

20

【0078】

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

30

【0079】

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

40

【0080】

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

50

キノリナート) 亜鉛、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)フェノラートガリウム、ビス(o-(2-ベンゾオキサゾリル)フェノラート)亜鉛、ビス(o-(2-ベンゾチアゾリル)フェノラート)亜鉛、ビス(o-(2-ベンゾトリアゾリル)フェノラート)亜鉛等があるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0081】

また、含窒素五員環誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、ジメチル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)]ベンゼン等があるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0082】

正孔ブロッキング材料としては、正孔が陰極へ輸送されるのを阻止する能力を持ち、発光層で生成した励起子の電子注入帯域への移動を防止する効果を兼ね備え、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。前記の電子注入材料の多くは正孔ブロッキング材料として使用できるが、例えば、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-トリアゾールや2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾールに代表されるアゾール(含窒素五員環)類、バソクプロインに代表されるフェナントロリン誘導体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(4-ピフェニルオキサラート)アルミニウム(III)、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に代表される金属錯体などの含窒素六員環類とそれらを配位子に有する金属錯体、シラシクロブテン(シロール)誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0083】

本発明により得られた有機燐光発光素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

#### 【0084】

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

#### 【0085】

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

10

20

30

40

50

ウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。また、陰極としてフッ化リチウム、フッ化マグネシウム、酸化リチウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属のフッ化物、酸化物を有機層上に1 nm以下の膜厚で成膜し、その上にアルミニウム、銀などの比較的導電性の高い金属を成膜してもよい。また、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。

#### 【0086】

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

10

#### 【0087】

本発明に係わる有機燐光発光素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

20

#### 【0088】

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

30

#### 【0089】

以上のように、有機燐光発光素子の発光層に本発明の化合物を用いることにより、発光効率、最大発光輝度等の有機燐光発光素子特性を改良することができた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能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できた。

#### 【実施例】

40

#### 【0090】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

#### 【0091】

例示化合物(1)の合成方法

合成は、J. Am. Chem. Soc.、123巻、7727ページ、2001年を参考におこなった。

#### 【0092】

窒素雰囲気下、2-フェニルインドール(5.7 g)、4,4'-ジヨードビフェニル(5.0 g)、ヨウ化銅(47 mg)、シクロヘキサジアミン(280 mg)、リン酸カリウム(11 g)、ジオキサン(50 mL)をシュレンク管に計り取り110 で8時

50

間攪拌した。クロロホルム(100 mL × 3) - イオン交換水(100 mL)で抽出し、メタノールより再沈殿することにより、目的化合物(2.0 g)を30%の収率で得た。

【0093】

例示化合物(19)の合成方法

例示化合物(1)の合成方法において、2-フェニルインドールの代わりに3-フェニル-1H-インダゾールを用いた以外は、例示化合物(1)の合成方法と同様にして例示化合物(19)を収率40%で得た。

【0094】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。実施例においては、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。蒸着(真空蒸着)は $10^{-6}$  Torrの真空中で、基板加熱、冷却等の温度制御なしの条件下で行った。また、素子の発光特性評価においては、電極面積2 mm × 2 mmの有機EL素子の特性を測定した。測定は1 Vずつ上昇しながら各電圧で電流、輝度、色度を記録した。最大発光輝度および効率はいずれも各電圧ごとの測定値の最大値であり、その時の電圧は素子により異なる。

【0095】

実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(5)、化合物(D2)、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)、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20:5:15:10:50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100 nmの発光層を得た。このとき得られた膜は非常に安定で、凝集し結晶化をおこすといった現象は観察されなかった。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150 nmの電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧10 Vでの発光輝度150 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度15000 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率8.7 (cd/A)の緑色発光が得られた。

【0096】

実施例2

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20 nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(1)と化合物(D1)を93:7の比率で共蒸着し膜厚40 nmの発光層を作成し、次いでビス(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を蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100 nmの電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10 Vでの発光輝度4300 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度85000 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率32 (cd/A)の緑色発光が得られた。

【0098】

実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'(1-ナフチル)N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(NPD)を真空蒸着して膜厚30 nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(28)と化合物(D5)を95:5の比率で共蒸着し膜厚40 nmの発光層を作成し、次いでビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム錯体を蒸着して膜厚10 nmの正孔ブロッキング層、さらにトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)を蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を得た。その上に、まずフッ化リチウムを1 nm、次いでアルミニウムを200 nm蒸着して電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10 Vでの発光輝度520 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度24800 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率8.5 (cd/A)の赤色発光が得られた。

【0099】

10

20

30

40

50

## 実施例 5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(22)と化合物(D6)を98:2の比率で塩化メチレンに溶解させ、スピニング法により膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いでバソクプロインを蒸着して膜厚5nmの正孔ブロッキング層、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、まずフッ化リチウムを0.5nm、次いでアルミニウムを200nm蒸着して電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの発光輝度310(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度9800(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率4.4(cd/A)の赤色発光が得られた。

【0100】

## 実施例 6

洗浄したITO電極付きガラス板上に、NPDを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで化合物(24)と化合物(D3)を94:6の比率で共蒸着して膜厚50nmの発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(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20nmの正孔ブロッキング層、さらにAlq3を蒸着して膜厚20nm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250nmの電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの発光輝度3800(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度31600(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率9.7(cd/A)の青色発光が得られた。

【0101】

## 実施例 7

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、NPDを真空蒸着して、膜厚30nmの正孔輸送層を得た。さらに、化合物(2)と化合物(D1)を93:7の比率で共蒸着して、膜厚40nmの発光層を作成し、次いでバソクプロインを蒸着して膜厚10nmの正孔ブロッキング層、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、フッ化リチウム(LiF)を0.7nm、次いでアルミニウム(Al)を150nm真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの発光輝度3810(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度95600(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率45(cd/A)の緑色発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したときの半減寿命は5200時間であった。

【0102】

## 実施例 8

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚10nmの正孔注入層を得た。次いで、4,4'-ビス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを真空蒸着して膜厚40nmの正孔輸送層を得た。次いで、化合物(19)と化合物(D4)を92:8の比率で共蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、さらに3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾールを蒸着して膜厚5nmの正孔ブロッキング層を作成し、次に、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)ガリウム錯体を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。さらにその上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚250nmの電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10Vで発光輝度2390(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度38900(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率12(cd/A)の発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したときの半減寿命は3700時間であった。

【0103】

## 実施例 9

洗浄したITO電極付きガラス板上に、NPDを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(3)と化合物(D7)を97:3の比率で共蒸着して膜厚4

10

20

30

40

50

0 nmの発光層を作成し、次いでビス(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)アルミニウム錯体を蒸着して膜厚30 nmの正孔ブロッキング層、さらにAlq<sub>3</sub>を真空蒸着して膜厚20 nmの電子注入層を作成した。その上にまず、フッ化リチウムを0.5 nm、さらにアルミニウムを200 nm真空蒸着によって電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10 Vでの発光輝度1800 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度16200 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率9.6 (cd/A)の赤色発光が得られた。また、発光輝度500 (cd/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したときの半減寿命は4400時間であった。

【0104】

実施例10

洗浄したITO電極付きガラス板上に、NPDを真空蒸着して膜厚50 nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(14)と化合物(D3)を85:15の重量比で共蒸着して膜厚40 nmの発光層を作成し、次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム錯体を蒸着して膜厚10 nmの正孔ブロッキング層、さらにAlq<sub>3</sub>を蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を得た。さらにその上に、まず、フッ化マグネシウムを0.5 nm、さらにアルミニウムを200 nm真空蒸着によって電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10 Vでの発光輝度2750 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度46500 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率6.4 (cd/A)の発光が得られた。また、発光輝度500 (cd/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したときの半減寿命は2800時間であった。

【0105】

比較例1

化合物(5)に代わりに2-<sup>t</sup>Bu-インドール環をカルバゾール環に置き換えた下記化合物(C1)を用いた他は実施例1と同様にして素子を作成した。そのスパインコート膜は容易に凝集し結晶化を起こしてしまうといった欠点を持っていた。この素子の発光特性は、直流電圧10 Vでの発光輝度60 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度1200 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.8 (cd/A)の発光は得られたが、均一の発光ではなく明るい部分と暗い部分が混在していた。また発光輝度500 (cd/m<sup>2</sup>)で定電流駆動すると3時間ほどで短絡してしまった。

化合物(C1)

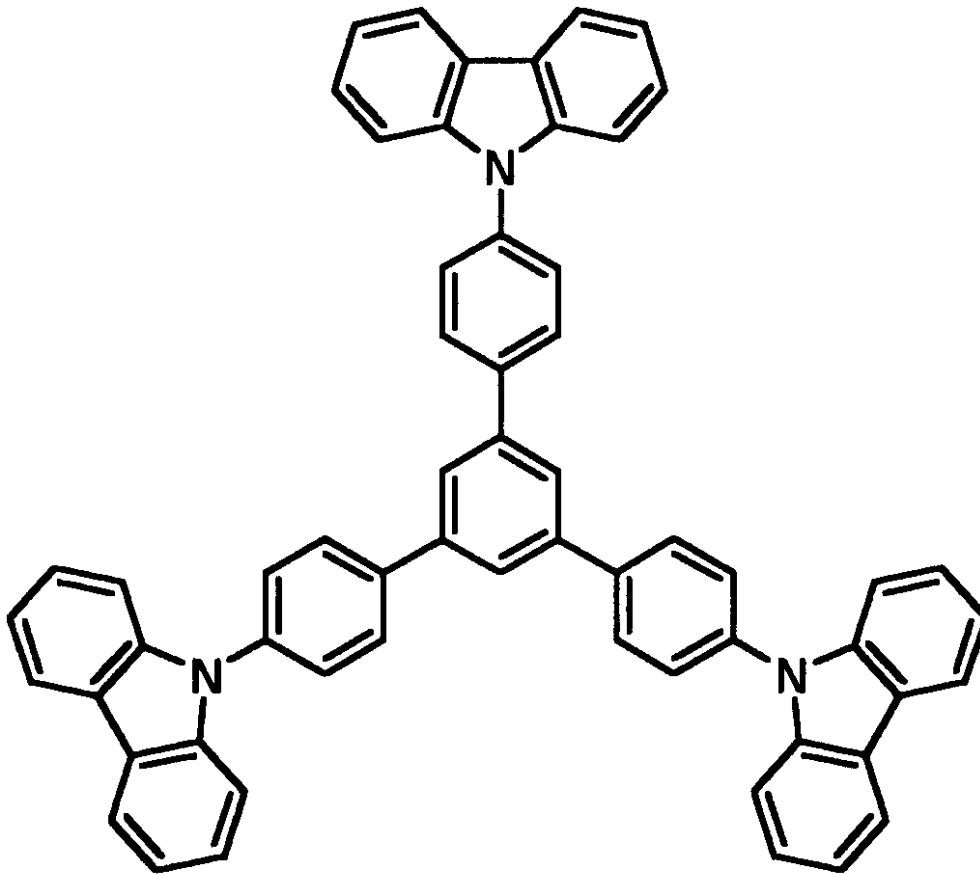
【0106】

10

20

30

## 【化6】



10

20

## 【0107】

## 比較例2

化合物(1)に代わりにCBPを用いた他は実施例2と同様にして素子を作成した。この素子の発光特性は、直流電圧10Vでの発光輝度1800( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最大発光輝度52000( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率24( $\text{cd}/\text{A}$ )の発光は得られた。しかし、発光輝度500( $\text{cd}/\text{m}^2$ )で定電流駆動したときの半減寿命は700時間であった。

30

## 【0108】

## 比較例3

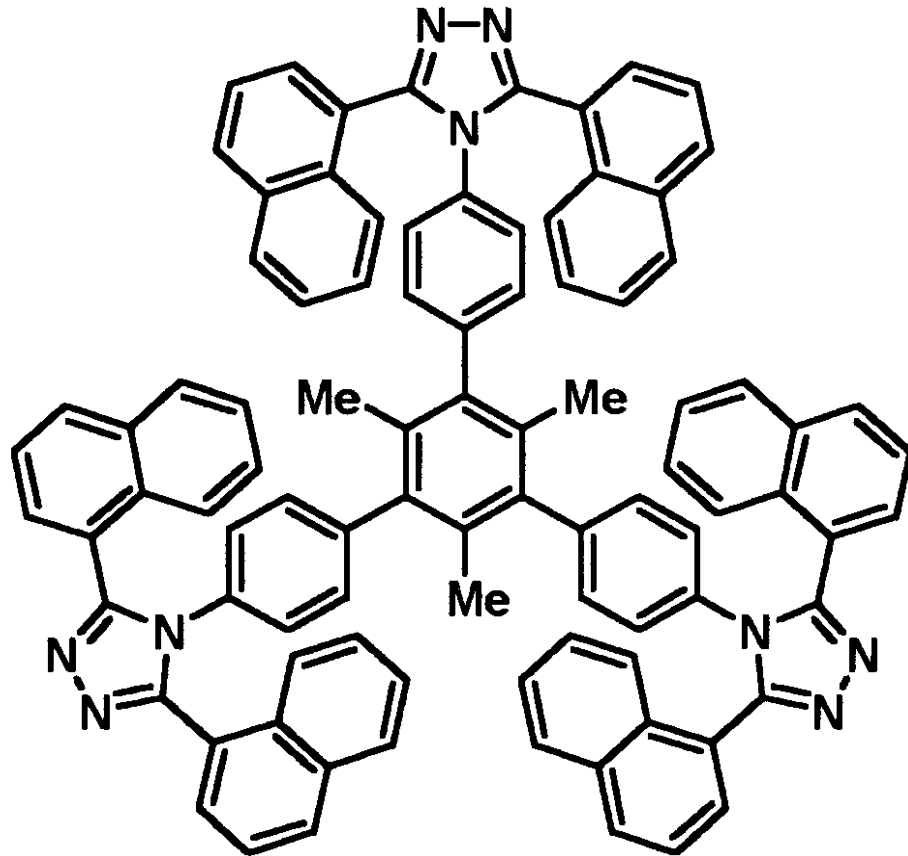
化合物(14)に代わりに1,2,3-ベンゾトリアゾール環を2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール環に置き換えた下記化合物(C2)を用いた他は実施例10と同様にして素子を作成した。この素子の発光特性は、直流電圧10Vでの発光輝度1560( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最大発光輝度32400( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率4.2( $\text{cd}/\text{A}$ )の発光は得られた。しかし、発光輝度500( $\text{cd}/\text{m}^2$ )で定電流駆動したときの半減寿命は150時間であった。

40

化合物(C2)

## 【0109】

【化 7】



10

20

【 0 1 1 1 】

実施例 1 2

洗淨したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(10)のみを単独で真空蒸着して、膜厚30nmの正孔輸送層を得た。さらに、化合物(10)と化合物(D2)を90:10の比率で共蒸着して、膜厚40nmの発光層を作成し、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)アルミニウム錯体を蒸着して膜厚10nmの正孔ブロッキング層、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、フッ化リチウムを0.7nm、次いでアルミニウムを200nm真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの発光輝度8510(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度74300(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率34(cd/A)の発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したときの半減寿命は4800時間であった。

30

【 0 1 1 2 】

実施例 1 3

洗淨したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで化合物(16)と化合物(D3)を95:5の比率で共蒸着して膜厚50nmの発光層を得た。次いで、化合物(34)を真空蒸着して膜厚10nmの正孔ブロッキング層、さらにビス(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250nmの電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの発光輝度7800(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度51600(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率8.2(cd/A)の青色発光が得られた。

40

【 0 1 1 4 】

50

## 実施例 15

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4',4"-トリス[N-(1-ナフチル)-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20nmの正孔注入層を得た。次いで、NPDを真空蒸着して、膜厚30nmの正孔輸送層を得た。さらに、化合物(38)と化合物(D6)を97:3の比率で共蒸着して、膜厚40nmの発光層を作成し、次いでバソフェナントロリンを蒸着して膜厚5nmの正孔ブロッキング層、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、フッ化リチウムを0.7nm、次いでアルミニウムを200nm真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの発光輝度7530(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度12400(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率5.9(c d/A)の発光が得られた。また、発光輝度500(c d/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したときの半減寿命は6800時間であった。

【0118】

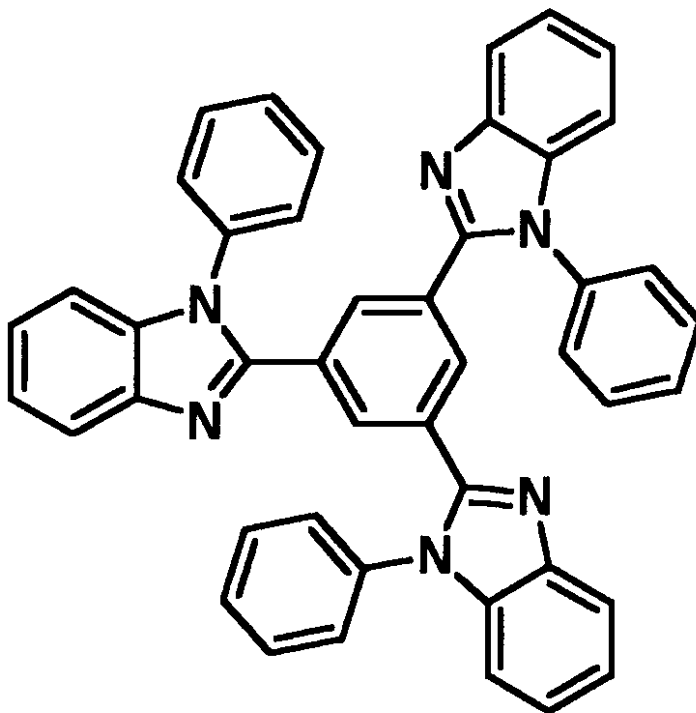
## 比較例 4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、NPDを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、下記化合物(C3)と化合物(D1)を93:7の比率で共蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)フェノラートアルミニウム錯体を蒸着して膜厚10nmの正孔ブロッキング層、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、まずフッ化リチウムを1nm、次いでアルミニウムを200nm蒸着して電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10Vでの発光輝度250(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度24600(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率18(c d/A)であり、また、発光輝度500(c d/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したときの半減寿命は900時間であった。

化合物(C3)

【0119】

【化8】



【0120】

本実施例で半減寿命を明記した例以外の素子において、発光輝度500(c d/m<sup>2</sup>)で定電流駆動したところ、全ての実施例の素子において1000時間の時点で初期輝度の8割より低下したものはなかった。

## 【0121】

最後に、本発明の化合物と比較化合物の成膜性の差を観察した結果を示す。

## 【0122】

## 比較例5

洗浄した石英基板上に、50nmの膜厚でCBPを成膜した。成膜直後は、均一な膜が得られたが、大気下常温で一週間ほど放置したところ、膜が白濁した。

## 【0123】

一週間放置したCBP蒸着膜を原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、その表面形状を測定した。その測定結果を図1に示す。図1から分かるとおり、約200nmほどの起伏が観察された。分子同士が容易凝集することが示唆される。また、このときの自乗平均面粗さ(RMS)は49nm、表面積率は1.30797であった。

10

## 【0124】

## 実施例19

洗浄した石英基板上に、50nmの膜厚で例示化合物(1)を成膜した。成膜直後と大気下常温で一週間ほど放置した膜において、目視では違いを観察することはできなかった。

## 【0125】

一週間放置した例示化合物(1)の蒸着膜を原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、その表面形状を測定した。その測定結果を図2に示す。Z軸方向の目盛りを見て分かるように約10nm程度と非常に平らな膜であることが分かる。このときの自乗平均面粗さ(RMS)は0.85nm、表面積率は1.00067であった。

20

## 【0126】

比較例5と実施例19を比較して明らかなように、本発明で示された化合物を用いることにより、より安定な有機薄膜を成膜することができる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0127】

本発明の有機燐光発光素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。また、本発明の材料は、従来型の有機EL素子、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

30

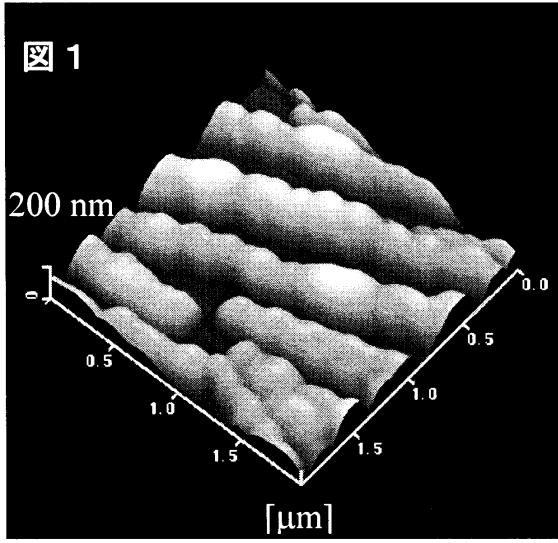
## 【図面の簡単な説明】

## 【0128】

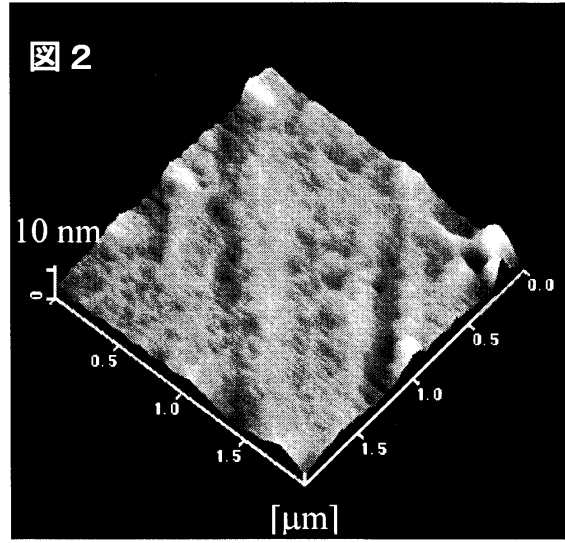
【図1】一週間放置したときのCBPの蒸着膜の表面形状

【図2】一週間放置したときの例示化合物(1)の蒸着膜の表面形状

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

- (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 木村 康典  
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 金子 哲也  
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

審査官 木村 伸也

- (56)参考文献 特表2006-513278(JP,A)  
特開2002-305084(JP,A)  
特開2003-277743(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |               |       |   |       |
|---------------|-------|---|-------|
| C09K          | 11/06 | - | 11/07 |
| H01L          | 51/50 | - | 51/56 |
| CAplus(STN)   |       |   |       |
| REGISTRY(STN) |       |   |       |

专利名称(译)	用于有机电致发光的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP4363133B2</a>	公开(公告)日	2009-11-11
申请号	JP2003316323	申请日	2003-09-09
[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		
当前申请(专利权)人(译)	东洋インキ制造株式会社		
[标]发明人	矢内宏幸 鬼久保俊一 榎田年男 須田康政 鳥羽泰正 木村康典 金子哲也		
发明人	矢内 宏幸 鬼久保 俊一 榎田 年男 須田 康政 鳥羽 泰正 木村 康典 金子 哲也		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.645 C09K11/06.640 C09K11/06.650 C09K11/06.660 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC22 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD67		
审查员(译)	木村慎也		
其他公开文献	JP2005082701A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

要解决的问题：为具有高膜稳定性和长发光寿命的有机电致发光元件提供材料，以及使用该材料的有机电致发光元件。溶解：电致发光元件的材料由含有通过缩合苯环和含氮五环形成的稠合杂芳环的化合物(A)和亚芳基构成;和磷光材料(B);化合物(A)具有两个以上的稠合杂芳环，在化合物(A)中，缩合的杂芳环和亚芳基的全部氮原子直接相互键合，含氮五环具有取代基或含有相互邻近的两个或多个氮原子。Z

