

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公 開 特 許 公 報** (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002－105004
(P2002－105004A)

(43)公開日 平成14年4月10日(2002.4.10)

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 C 13/64		C 0 7 C 13/64	3 K 0 0 7
211/61		211/61	4 H 0 0 6
C 0 7 D245/04		C 0 7 D245/04	
C 0 9 K 11/06	610	C 0 9 K 11/06	610
	620		620
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 13数) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000－295683(P2000－295683)

(22)出願日 平成12年9月28日(2000.9.28)

(71)出願人 590000455
財団法人石油産業活性化センター
東京都港区虎ノ門四丁目3番9号
(71)出願人 000183646
出光興産株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(72)発明者 楠本 正
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(72)発明者 池田 秀嗣
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(74)代理人 100078732
弁理士 大谷 保

最終頁に続く

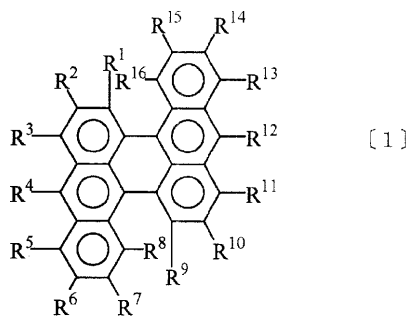
(54)【発明の名称】 新規炭化水素化合物及び有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 長寿命で、発光効率が高い赤色発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規炭化水素化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式〔1〕で表される新規炭化水素化合物、並びに少なくとも発光層を有する有機化合物層の少なくとも一層が該新規炭化水素化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【化1】



(式中、R¹ ～ R¹⁶の置換基は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アミノ基、シアノ基、アルキル

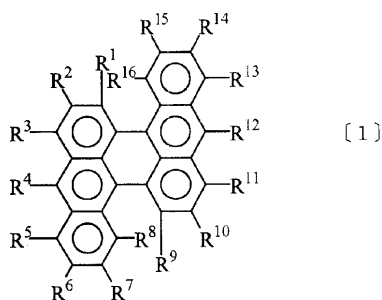
基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、アラルキル基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基又はカルボキシル基を表す。R¹ ～ R¹⁶の置換基は、それぞれ独立に、自分以外のR¹ ～ R¹⁶、アルキルチオ基又はアリールチオ基と環状構造を形成していてもよい。ただし、R¹ ～ R¹⁶の置換基の中の少なくとも3つは、アミノ基、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基である。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式〔1〕で表される新規炭化水素化合物。

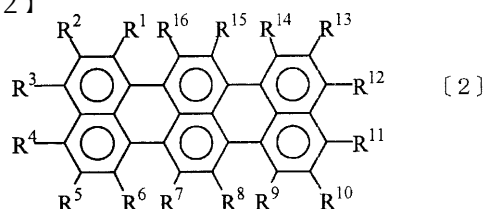
【化 1】



(式中、 $R^1 \sim R^{16}$ の置換基は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、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炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 3～30 のアルケニル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 5～30 のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の炭素原子数 2～40 の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7～40 のアラルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 のアリアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～30 のアルコキシカルボニル基又はカルボキシル基を表す。 $R^1 \sim R^{16}$ の置換基は、それぞれ独立に、自分以外の $R^1 \sim R^{16}$ 、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 のアリアルチオ基と環状構造を形成していてもよい。ただし、 $R^1 \sim R^{16}$ の置換基の中の少なくとも 3 つは、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 2～40 の芳香族炭化水素基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 2～40 の芳香族複素環基である。)

【請求項 2】 下記一般式〔2〕で表される新規炭化水素化合物。

【化 2】



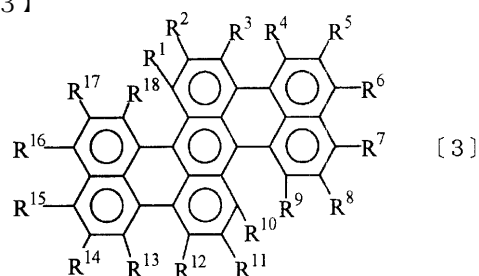
(式中、 $R^1 \sim R^{16}$ の置換基は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは未置換のアミノ基、シアノ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 3～30 のアルケニル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 5～30 のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の炭素原子数 2～40 の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7～40 のアラルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 のアリアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～30 のアルコキシカルボニル基又はカルボキシル基を表す。 $R^1 \sim R^{16}$ の置換基は、それぞれ独立に、自分以外の $R^1 \sim R^{16}$ 、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 のアリアルチオ基と環状構造を形成していてもよい。ただし、 $R^1 \sim R^{16}$ の置換基の中の少なくとも 3 つは、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 2～40 の芳香族炭化水素基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 2～40 の芳香族複素環基である。)

2

の炭素原子数 6～40 の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の炭素原子数 2～40 の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7～40 のアラルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 のアリアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～30 のアルコキシカルボニル基又はカルボキシル基を表す。 $R^1 \sim R^{16}$ の置換基は、それぞれ独立に、自分以外の $R^1 \sim R^{16}$ 、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 のアリアルチオ基と環状構造を形成していてもよい。ただし、 $R^1 \sim R^{16}$ の置換基の中の少なくとも 3 つは、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 2～40 の芳香族炭化水素基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 2～40 の芳香族複素環基である。)

【請求項 3】 下記一般式〔3〕で表される新規炭化水素化合物。

【化 3】



(式中、 $R^1 \sim R^{18}$ の置換基は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、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炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 3～30 のアルケニル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 5～30 のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の炭素原子数 2～40 の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7～40 のアラルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 のアリアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～30 のアルコキシカルボニル基又はカルボキシル基を表す。 $R^1 \sim R^{18}$ の置換基は、それぞれ独立に、自分以外の $R^1 \sim R^{18}$ 、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 のアリアルチオ基と環状構造を形成していてもよい。ただし、 $R^1 \sim R^{18}$ の置換基の中の少なくとも 3 つは、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 2～40 の芳香族炭化水素基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 2～40 の芳香族複素環基である。)

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の新規炭化水素化合物において、置換基の中の少なくとも 3 つ

が、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 のアリアルミノ基であることを特徴とする新規炭化水素化合物。

【請求項 5】 請求項 1～3 のいずれかに記載の新規炭化水素化合物において、置換基の中の少なくとも 4 つが、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 のアリアルミノ基であることを特徴とする新規炭化水素化合物。

【請求項 6】 請求項 1～3 のいずれかに記載の新規炭化水素化合物において、置換基の中の少なくとも 4 つが、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 のアリアルミノ基及び置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 の芳香族炭化水素基の中から選ばれる基であることを特徴とする新規炭化水素化合物。

【請求項 7】 一对の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物層の少なくとも一層が請求項 1～6 のいずれかに記載の新規炭化水素化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】 一对の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光層が請求項 1～6 のいずれかに記載の新規炭化水素化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】 一对の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光層が請求項 1～6 のいずれかに記載の新規炭化水素化合物とアリアルミン誘導体からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】 前記発光層と電極との間に、酸化性無機化合物層、還元性無機化合物又は還元性金属を設けたことを特徴とする請求項 7～9 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規炭化水素化合物及び有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、長寿命で、発光効率が高い赤色発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規炭化水素化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 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、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、盛んに開発が行われている。その中の一分野として、長寿命で発光効率が高い赤色発光をする素子の開発が行われている。例えば、特開昭 63-264692 号公報に

は、発光層に微量のペリレン系化合物を添加した素子が開示されている。これにより、赤色系の発光が可能になったが、発光効率及び寿命共に実用上十分ではなかった。その後、特開平 11-233261 号公報において、改良したペリレン系化合物を添加した素子が開示されているが、寿命が改善されたものの、発光効率が小さく、赤色発光純度も不足していた。また、特開平 8-19962 号公報には、アミノ置換された縮合芳香環化合物を発光層に添加した素子が開示されているが、寿命、発光効率共に改善されているものの、未だ十分ではなく、さらなる改良が求められていた。

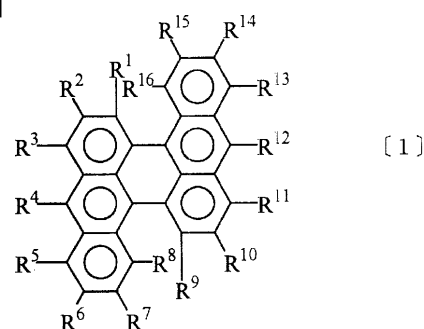
【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、長寿命で、発光効率が高い赤色発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規炭化水素化合物を提供することを目的とするものである。

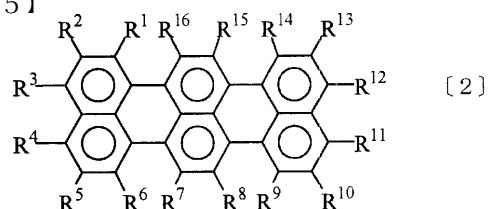
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機エレクトロルミネッセンス素子 (以下、有機 EL 素子) を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する新規炭化水素化合物を有機化合物層に添加すると有機エレクトロルミネッセンス素子の寿命が向上し、発光効率が高い赤色発光することを見出し本発明を完成するに至った。

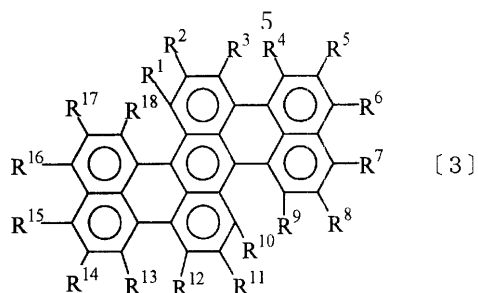
【0005】 すなわち、本発明は、下記一般式〔1〕、〔2〕及び〔3〕で表される新規炭化水素化合物、
【化 4】



【化 5】



【化 6】



【0006】（式中、一般式〔1〕及び〔2〕中の $R^1 \sim R^{16}$ と一般式〔3〕中の $R^1 \sim R^{18}$ の置換基は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、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炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数3～30のアルケニル基、置換もしくは未置換の炭素原子数5～30のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の炭素原子数2～40の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～40のアラルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～30のアルコキシカルボニル基又はカルボキシル基を表す。一般式〔1〕及び〔2〕において、 $R^1 \sim R^{16}$ の置換基は、それぞれ独立に、自分以外の $R^1 \sim R^{16}$ 、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基又は置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリールチオ基と環状構造を形成していてもよい。ただし、 $R^1 \sim R^{16}$ の置換基の中の少なくとも3つは、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換の炭素原子数2～40の芳香族炭化水素基又は置換もしくは未置換の炭素原子数2～40の芳香族複素環基である。一般式〔3〕において、 $R^1 \sim R^{18}$ の置換基は、それぞれ独立に、自分以外の $R^1 \sim R^{18}$ 、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基又は置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリールチオ基と環状構造を形成していてもよい。ただし、 $R^1 \sim R^{18}$ の置換基の中の少なくとも3つは、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換の炭素原子数2～40の芳香族炭化水素基又は置換もしくは未置換の炭素原子数2～40の芳香族複素環基である。）を提供するものである。また、本発明は、一対の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物層の少なくとも一層が前記新規炭化水素化合物を含有することを特徴とする有機EL素子をも提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳しく説明する。本発明の新規炭化水素化合物は、上記一般式〔1〕～〔3〕で表される。一般式〔1〕及び〔2〕

6

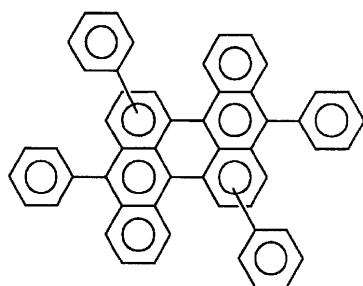
中の $R^1 \sim R^{16}$ と一般式〔3〕中の $R^1 \sim R^{18}$ の置換基は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは未置換のアミノ基、シアノ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数3～30のアルケニル基、置換もしくは未置換の炭素原子数5～30のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の炭素原子数2～40の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～40のアラルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～30のアルコキシカルボニル基又はカルボキシル基を表す。一般式〔1〕及び〔2〕において、 $R^1 \sim R^{16}$ の置換基は、それぞれ独立に、自分以外の $R^1 \sim R^{16}$ 、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基又は置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリールチオ基と環状構造を形成していてもよい。ただし、 $R^1 \sim R^{16}$ の置換基の中の少なくとも3つは、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換の炭素原子数2～40の芳香族炭化水素基又は置換もしくは未置換の炭素原子数2～40の芳香族複素環基である。一般式〔3〕において、 $R^1 \sim R^{18}$ の置換基は、それぞれ独立に、自分以外の $R^1 \sim R^{18}$ 、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基又は置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリールチオ基と環状構造を形成していてもよい。ただし、 $R^1 \sim R^{18}$ の置換基の中の少なくとも3つは、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換の炭素原子数2～40の芳香族炭化水素基又は置換もしくは未置換の炭素原子数2～40の芳香族複素環基である。

【0008】本発明の一般式〔1〕～〔3〕で表される新規炭化水素化合物において、置換基の中の少なくとも3つが、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリールアミノ基であると好ましく、置換基の中の少なくとも4つが、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリールアミノ基であるとさらに好ましい。さらに、置換基の中の少なくとも4つが、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリールアミノ基及び置換もしくは未置換の炭素原子数6～40の芳香族炭化水素基の中から選ばれる基であることも好ましい。

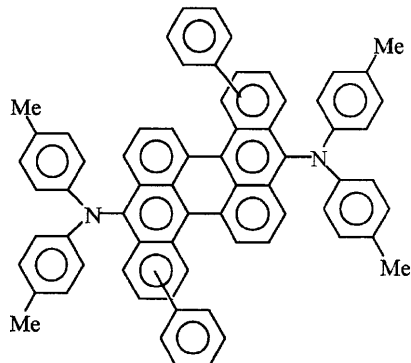
【0009】本発明の有機EL素子は、一対の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物層の少なくとも一層が前記一般式〔1〕～〔3〕で表される新規炭化水素化合物の少なくとも一種類を含有する。前記発光層が前記一般式〔1〕～〔3〕で表される新規炭化水素化合物の少なくとも一種類を含有することが好ましい。前記発光層が前記一般式〔1〕～〔3〕で表される新規炭化水素化合物

の少なくとも一種類とアリールアミン誘導体からなるとさらに好ましい。このアリールアミン誘導体としては、例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン, N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(α -ナフチル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン (NPD), N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(β -ナフチル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン等が挙げられる。前記発光層と電極との間に、酸化性無機化合物層、還元性無機化合物又は還元性金属を設けてもよい。このような無機化合物としては、例えばLiF、Li₂O、BaO、SrO、BaF₂、SrF₂等が挙げられる。

(E-1)



(E-3)



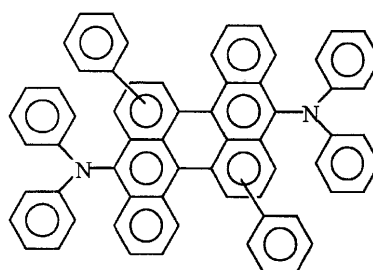
【0012】

*【0010】前記新規炭化水素化合物を、有機化合物層の少なくとも一層に含有させると有機EL素子の寿命及び発光効率が向上するのは、(1)正孔伝達及び電子伝達が安定してなされ、(2)置換基の少なくとも3つが、前記置換もしくは未置換のアミノ基、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基であるため、化合物同士がこれらの置換基による立体傷害のため重なりにくく、濃度消光しにくいからである。以下に、本発明の新規炭化水素化合物の代表例(E-1)～(E-15)を例示するが、本発明はこれらの代表例に限定されるものではない。

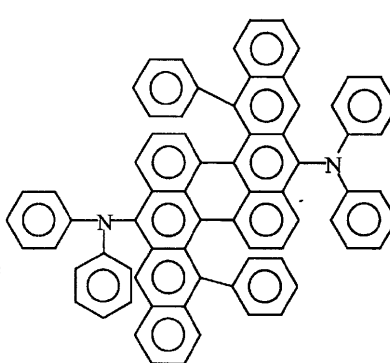
【0011】

【化7】

(E-2)



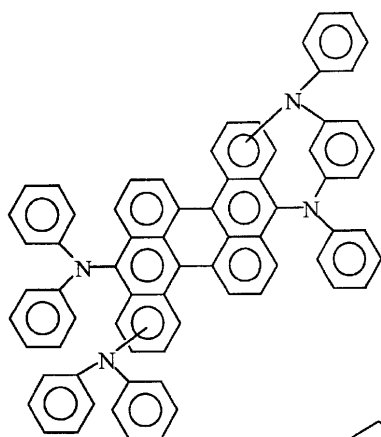
(E-4)



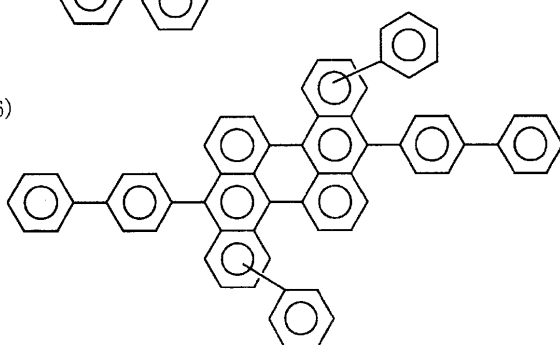
【化8】

(6)
9

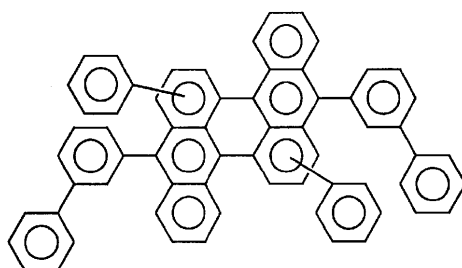
(E-5)



(E-6)



(E-7)

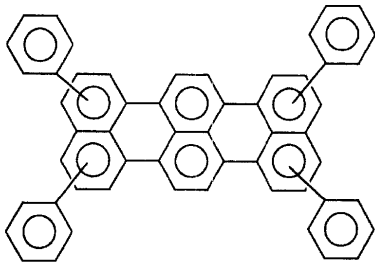


【0013】
【化9】

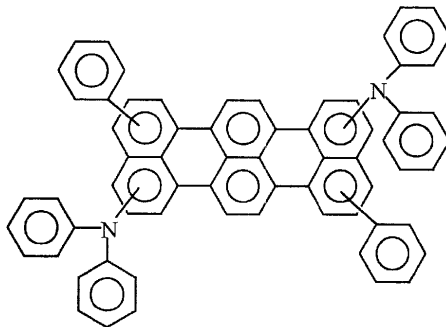
【0014】

【化10】

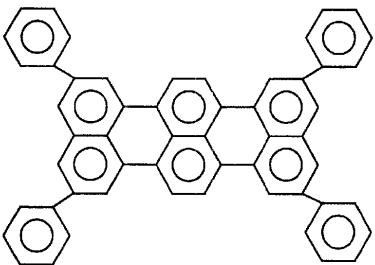
(E-8)



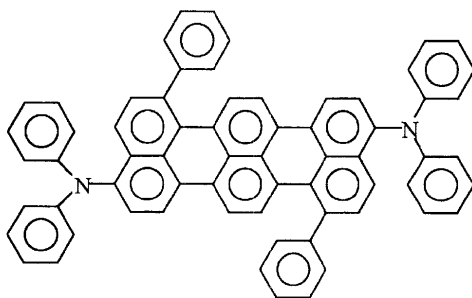
(E-9)

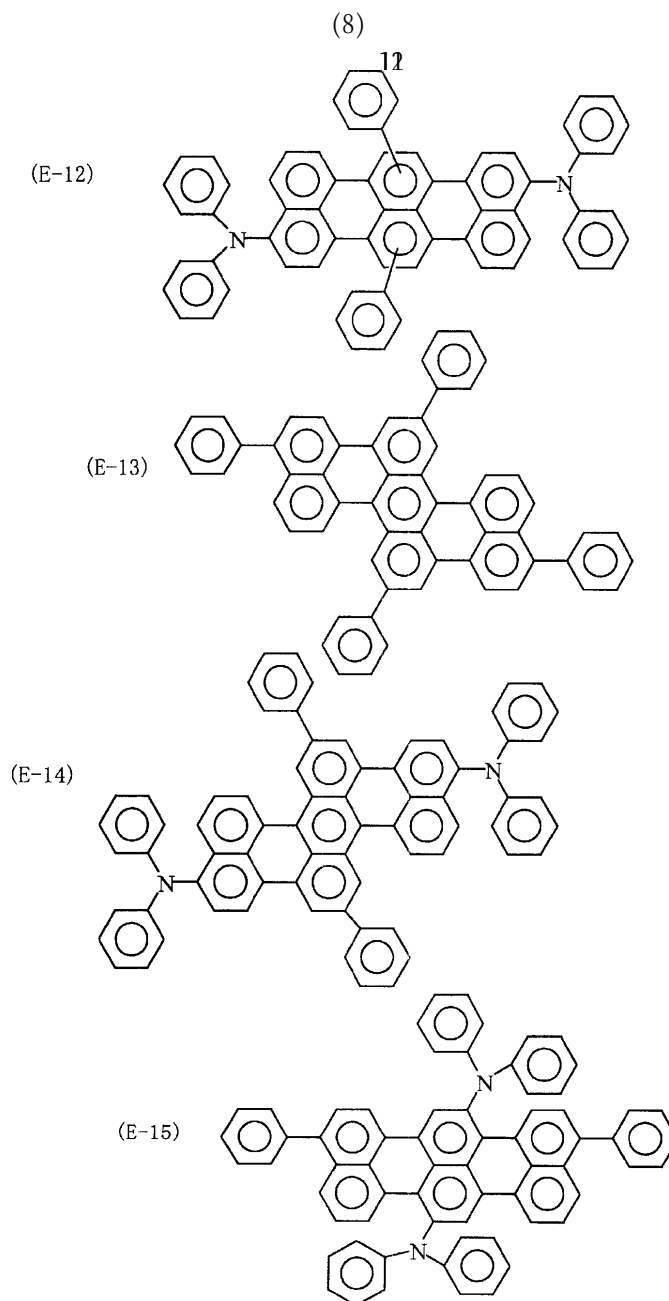


(E-10)



(E-11)





【0015】本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に単層もしくは多層の有機化合物層を形成した素子である。単層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子は、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／正孔注入層／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）の多層構成で積層したものがある。

【0016】発光層には、必要に応じて、本発明の新規炭化水素化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用するこ

ともできる。この新規炭化水素化合物の好ましい使用方法としては、発光層、電子注入層、正孔輸送層又は正孔注入層のいずれかの層に、濃度0.5～20重量%で添加する。さらに好ましくは、濃度1～10重量%である。有機EL素子は、多層構造にすることにより、消光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、他のドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせで使用することができる。また、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率を向上することもできる。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。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光

層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機化合物層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。ただし、発光層以外は、必ずしも有機物から形成される必要はなく、必要に応じて無機半導体材料、無機化合物材料等を使用してもよい。本発明において、各層に使用する材料は特に限定されるものではない。

【0017】前記新規炭化水素化合物と共に有機化合物層に使用できる発光材料またはホスト材料としては、縮合多環芳香族があり、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、ペンタセン、コロネン、クリセン、フルオレン、ペリレン、ルブレン及びそれらの誘導体がある。さらに、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン及びそれらの誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0018】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層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好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0019】本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体例は、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であるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、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タロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

【0020】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、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層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノロン、チオピランジオキsid、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挙げられるが、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電荷注入性を向上させることもできる。

【0021】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。金属錯体化合物の具体例は、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-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-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】また、含窒素五員誘導体は、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"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】次に、対向電極及びその作製工程について説明する。対向電極を陰極とするときは、アルカリ金属含有合金、アルカリ土類金属含有合金が好ましい。特に好ましい合金としては、Mg:Ag、Al:Li、Pb:Li、Zn:Li、Bi:Li、In:Li、Al:Ca等である。これらは比較的耐食性があり、低仕事関数であることが知られている。また別の好ましい例としては有機層界面にアルカリ化合物膜又はアルカリ土類化合物、または希土類化合物の超薄膜(膜厚0.1~10nm)を設け次に前述の金属、合金を用いるものがある。単体としては、Al、Cu、Ag、Cr、Ta、Mg、W、Zn、Ti等が挙げられる。合金としては、例えば、Al:Si、Al:Ta、Al:Li、Al:Ti、Al:In、Al:Ca等が挙げられる。さらに陰極に近接する有機層中にアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ化合物膜又はアルカリ土類化合物、また希土類化合物などの還元性化合物または金属を添加し、電子注入輸送性を強化した後、前記金属又は合金を用いる場合も好ましい。陰極と近接する有機層の間にアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ化合物膜、アルカリ土類化合物又は希土類化合物などの還元性化合物又は金属を添加して電子注入輸送性を強化する方法も好ましい。上記の中でCs及びCs化合物が特に電子注入性が強化されるので好ましい。これらを製膜するときは、蒸着法、スパッタリング法が好ましく用いられ、特に好ましい方法は蒸着法である。本発明では、蒸着方向は、限定されるものではないが、基板面に対して直下より蒸着することが好ましい。次に、

下部電極及びその作製工程について説明する。下部電極としては、通常用いられる導電性透明酸化物電極を用いれば良く、例えば、酸化In、Sn添加酸化In、フッ素添加酸化亜鉛、酸化In-酸化亜鉛などが好ましい。但し下部電極を配線層と半導電性の電極から構成することも可能である。例えば、半導電性電極として各種無機半導体、有機半導体を用いられ、具体的には、カーボン、DLC(ダイヤモンドライクカーボン)、ZnS、ZnSe、ZnSSe、MgS、MgSSe、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ルイス酸添加アミン化合物層などが挙げられる。さらに陽極に近接する有機層中に酸化性の無機化合物又はルイス酸などの酸化化合物を添加し、正孔注入輸送性を強化する方法がある。また陽極に近接する有機層の間に無機化合物又は酸化性の無機化合物を挿入し、正孔注入輸送性を強化する方法も好ましい。

【0024】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面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されるように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムが挙げられる。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

【0025】本発明の有機EL素子は、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。有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎ

るとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μ mの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

【0026】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られる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

【0027】本発明の有機EL素子は、例えば壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

【0028】

【実施例】以下、本発明を合成例及び実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

合成例1（化合物（E-1））

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、4,12-ジブロモ-2,10-ジフェニルジベンゾ [a, j] ペリレン6.6 g (10 mmol)、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム0.4 g (5 mmol)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド/トルエン溶液1ミリリットル（1M、1 mmol）、THF 200ミリリットルを加えた。ここに常法により調製したフェニルマグネシウムブロミド25ミリリットル（1.0M, THF）を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出した結晶を濾取し、メタノール50ミリリットル、アセトン50ミリリットルの順で洗浄し、黄色結晶3.3 gを得た。このものは、NMR、IR及びFD-MS（フィールドデソープションマスマスペクトル）の測定により、化合物（E-1）と同定された（収率51%）。

【0029】合成例2（化合物（E-2））

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、4,12-ジブロモ-2,10-ジフェニルジベンゾ [a, j] ペリレン6.6 g (10 mmol)、ジフェニルアミン6.5 g (20 mmol)、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム0.27 g (1.5 mmol)、トリ-*o*-トルイルホスフィン

0.18 g (3 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム2.9 g (30 mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末3.4 gを得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（E-2）と同定された（収率40%）。

【0030】合成例3（化合物（E-10））

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、2,10-ジブロモ-5,13-ジフェニルテリレン6.9 g (10 mmol)、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム0.4 g (5 mmol)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド/トルエン溶液1ミリリットル（1M、1 mmol）、THF 200ミリリットルを加えた。ここに常法により調製したフェニルマグネシウムブロミド25ミリリットル（1.0M, THF）を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出した結晶を濾取し、メタノール50ミリリットル、アセトン50ミリリットルの順で洗浄し、黄色粉末4.3 gを得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（E-10）と同定された（収率63%）。

【0031】合成例4（化合物（E-11））

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、2,10-ジブロモ-5,13-ジフェニルテリレン6.9 g (10 mmol)、ジフェニルアミン6.5 g (20 mmol)、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム0.27 g (1.5 mmol)、トリ-*o*-トルイルホスフィン0.18 g (3 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム2.9 g (30 mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末3.9 gを得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物（E-11）と同定された（収率45%）。

【0032】合成例5（化合物（E-13））

アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、（6,16-ジブロモ-2,11-ジフェニル）テトラベンゾ [de, hi, op, st] ペンタセン7.4 g (10 mmol)、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム0.4 g (5 mmol)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド/トルエン溶液1ミリリットル（1M、1 mmol）、THF 200ミリリットルを加えた。ここに常法により調製したフェニルマグネシウムブロミド25ミリリットル（1.0M, THF）を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出した結晶を濾取し、メタノール50ミリリットル、アセトン50ミ

リリットルの順で洗浄し、黄色粉末3.6gを得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(E-13)と同定された(収率50%)。

【0033】合成例6(化合物(E-14))

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、(6,16-ジブromo-2,11-ジフェニル)テトラベンゾ[de,hi,op,st]ペンタセン7.4g(10mmol)、ジフェニルアミン6.5g(20mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.27g(1.5mol%)、トリ
10
ーオートルイルホスフィン0.18g(3mol%)、
トートキシナトリウム2.9g(30mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末3.8gを得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(E-14)と同定された(収率42%)。

【0034】実施例1

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付
20
きガラス基板(ジオマテック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのN,N'-ビス(N,N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル膜(以下、TPD232膜)を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。次
30
に、TPD232膜上に膜厚20nmの4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜(以下、NPD膜)を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、NPD膜上に膜厚40nmに上記化合物(E-2)を蒸着し成膜した。この化合物(E-2)膜は発光層として機能する。この膜上に膜厚20nmのトリス(8-キノリノール)アルミニウム膜(以下、Alq膜)を成膜した。このAlq膜は、電子注入層として機能する。その後Cs(Cs源:
サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注
40
入層(陰極)としてAlq:Cs膜を形成した。このA*

*lq:Cs膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧5Vで発光輝度150cd/m²、最大発光輝度25000cd/m²、発光効率2.0cd/Aの赤色発光であった。また、初期輝度を500cd/m²として定電流駆動して寿命試験を行ったところ、半減寿命は3000時間と長かった。

【0035】実施例2~7

実施例1において、発光層として化合物(E-2)の代わりに表1に示す化合物を使用したことを除き同様にして、有機EL素子を作製し、表1に示す直流電圧で、発光輝度、発光効率、半減寿命を測定し、発光色を観察した。その結果を表1に示す。

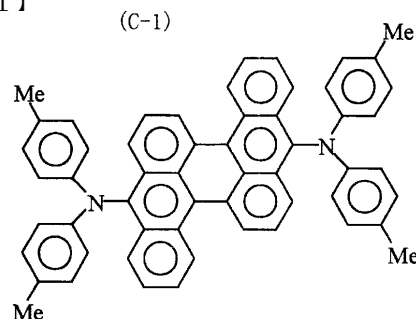
実施例8

実施例1において、発光層として化合物(E-2)のみではなく、化合物(E-2)とNPDを重量比2:40で用いたことを除き同様にして、有機EL素子を作製し、表1に示す直流電圧で、発光輝度、発光効率、半減寿命を測定し、発光色を観察した。その結果を表1に示す。

【0036】比較例1

実施例1において、発光層として化合物(E-2)の代わりに特開平2000-58261号公報記載の下記化合物(C-1)

【化11】



を使用したことを除き同様にして、有機EL素子を作製し、表1に示す直流電圧で、発光輝度、発光効率、半減寿命を測定し、発光色を観察した。その結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

表 1²¹

	化合物 の種類	電 圧 (V)	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (cd/A)	発光色	半減寿命 (時間)
実施例 2	(E-1)	5.5	320	3.4	橙	3400
実施例 3	(E-3)	5.0	170	1.9	赤	2800
実施例 4	(E-10)	6.0	420	3.8	赤橙	4200
実施例 5	(E-11)	5.0	280	2.3	赤	3600
実施例 6	(E-13)	6.0	320	1.9	赤橙	2600
実施例 7	(E-14)	5.0	290	3.6	赤	2800
実施例 8	(E-2), NPD	6.0	420	5.0	赤橙	4800
比較例 1	(C-1)	5.0	210	1.3	赤	1700

【0038】表1に示したように、本発明の新規炭化水素化合物を用いた有機EL素子は、長寿命で高発光効率な赤色発光が可能である。また、本発明の新規炭化水素化合物を主成分とする発光層、また本発明の新規炭化水素化合物を微量添加した発光層を有する有機EL素子のどちらであっても、長寿命で高発光効率な赤色発光が可能である。これは、少なくとも3つの特定の置換基を有するためである。

*

*【0039】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の新規炭化水素化合物を利用した有機エレクトロルミネセンス素子は、長寿命で、発光効率が高い赤色発光が可能である。このため、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 9 K 11/06	6 3 0	C 0 9 K 11/06	6 3 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	A
			C

(72)発明者 舟橋 正和
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(72)発明者 岩隈 俊裕
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

Fターム(参考) 3K007 AB03 CA01 CB01 DA06 DB03
EB00 EC00 FA01
4H006 AA01 AA03 AB92 BU48

专利名称(译)	新的碳氢化合物和有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2002105004A	公开(公告)日	2002-04-10
申请号	JP2000295683	申请日	2000-09-28
[标]申请(专利权)人(译)	基金会石油能源中心 出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	基金会石油能源中心 出光兴产株式会社		
[标]发明人	楠本正 池田秀嗣 舟橋正和 岩隈俊裕		
发明人	楠本 正 池田 秀嗣 舟橋 正和 岩隈 俊裕		
IPC分类号	H01L51/50 C07C13/64 C07C211/61 C07D245/04 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C07C13/64 C07C211/61 C07D245/04 C09K11/06.610 C09K11/06.620 C09K11/06.630 H05B33/14.B H05B33/22.A H05B33/22.C C07C13/62		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA06 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/EC00 3K007/ /FA01 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB92 4H006/BU48 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB03 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/ /DD84 3K107/DD86		
其他公开文献	JP4521105B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种能够发出具有长寿命和高发光效率的红光的有机电致发光器件，以及用于实现该有机电致发光器件的新型烃化合物。由以下通式[1]表示的新型烃化合物和有机电致发光器件，其中至少具有至少一个发光层的有机化合物层中的至少一种包含新型烃化合物。[化学1]（式中，R¹至R¹⁶的取代基分别独立地为氢原子，羟基，氨基，氰基，烷基，烯基，环烷基，烷氧基或芳族碳基。表示氢基，芳族杂环基，芳烷基，芳氧基，烷氧基羰基或羧基。R¹至R¹⁶的取代基各自独立为R¹。R¹⁶—R¹⁶，烷硫基或芳硫基可形成环状结构，条件是R¹至R¹⁶的至少三个取代基是氨基或芳族碳基。它是氢基或芳香族杂环基。

