

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-132419

(P2011-132419A)

(43) 公開日 平成23年7月7日(2011.7.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 610	3K107
C09D 11/00 (2006.01)	C09K 11/06 660	4J039
C07D 333/56 (2006.01)	C09K 11/06 635	
C07D 295/02 (2006.01)	C09K 11/06 645	
C07D 333/08 (2006.01)	C09K 11/06 655	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 80 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-294760 (P2009-294760)	(71) 出願人	000222118
(22) 出願日	平成21年12月25日 (2009.12.25)		東洋インキＳＣホールディングス株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
		(72) 発明者	早川 純平 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	玉野 美智子 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	千阪 二郎 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
		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素子用材料およびその用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】分子が結晶化しにくいため、安定な薄膜を形成しやすく、有機ＥＬ素子用青色発光材料として用いた場合に、低電圧駆動、長寿命化、などの優れた特性を有する、高いガラス転移温度(T_g)を示す化合物を提供する。

【解決手段】特定のフェナントレン及びビフェニルを置換したアントラセン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。さらに特定の芳香族アミンを置換したピレン誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【選択図】なし

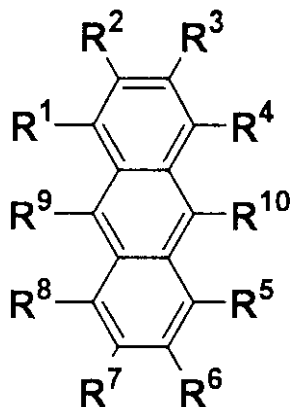
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [1] で表される化合物から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】



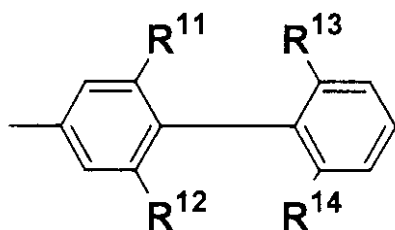
10

(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、または、置換シリル基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち少なくとも 1 つは、下記一般式 [2] で表わされる基であり、且つ、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち少なくとも 1 つは、下記一般式 [3] で表わされる基である。)

20

一般式 [2]

【化 2】

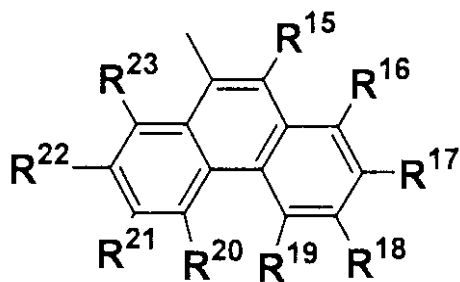


30

(式中、 R^{11} 、 R^{14} はそれぞれ独立に、置換または未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基を表し、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ独立に、水素原子、または、置換または未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基を表す。)

一般式 [3]

【化 3】



40

(式中、 $R^{15} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは

50

未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、または、置換シリル基を表す。)

【請求項 2】

R^9 が一般式 [2] で表わされる基であり、 R^{10} が一般式 [3] で表される基である請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

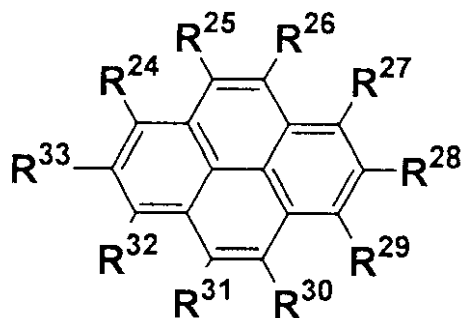
【請求項 3】

さらに、一般式 [4] で表される化合物を含有する、請求項 1 または 2 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。

一般式 [4]

【化 4】

10

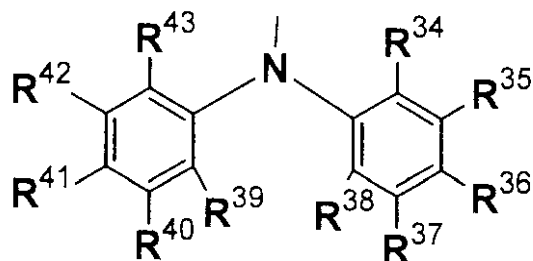


20

(式中、 $R^{25} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表し、 R^{24} は、一般式 [5] で表されるジアリール置換アミノ基である。)

一般式 [5]

【化 5】



30

(式中、 $R^{34} \sim R^{43}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。また、 $R^{34} \sim R^{38}$ 、並びに、 $R^{39} \sim R^{43}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。)

40

【請求項 4】

一对の電極間に発光層を含む複数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、前記有機層の少なくとも一層が、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んでな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、前記発光層が、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んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

50

発光層に更にリン光発光材料を含んでなる請求項 5 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

発光層が湿式成膜法により形成されてなる層である請求項 5 または 6 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

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と有機溶剤からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は新規な有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。さらに詳しくは、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下有機 EL 素子と略記）に用いた場合、蒸着やスピンコートにより製膜が可能であり、かつ優れた性能（高いガラス転移温度、高い発光効率、低電圧駆動、高色純度、長寿命）を発揮し、特に青色発光材料に好適に用いることができる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機 EL 素子においては、素子の長寿命化が求められている。素子の寿命に影響を及ぼす原因は様々な因子が考えられるが、その一つとして、素子を構成する材料のガラス転移温度（ T_g ）が、素子の寿命に大きな影響を及ぼすものと考えられている。すなわち、素子の使用環境や駆動時の発熱などにより、素子の温度が構成する材料の T_g を上回ると、構成する材料の結晶化が起こり、ダークスポットと呼ばれる非発光領域が発生することが指摘されている。そのため、より高い T_g を示す材料が求められてきた（非特許文献 1、2）。

20

【0003】

青色発光素子において、耐久性の優れた素子を提供する青色発光材料は少ない。一例として、アントラセン化合物を青色発光素子に用いる技術が開示されている。各種のアントラセン化合物（特許文献 1 ～ 4）を用いた青色発光素子が報告されているが、いずれも素子の寿命は短く、実用的な材料とはいいい難いという欠点があった。

30

【0004】

その中で、フェナントレンを置換したアントラセン誘導体を用いた有機電界発光素子が開示されている。（特許文献 5、6）しかしながら、この素子は青色発光の色純度が低く、濃い青色発光の達成が難しい。そのため前記素子はフルカラーディスプレイの製造には問題を有する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2003 - 306454 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 2351 号公報

40

【特許文献 3】WO 2005 - 113531 号公報

【特許文献 4】特開 2007 - 63501 号公報

【特許文献 5】特開 2005 - 41843 号公報

【特許文献 6】特開 2006 - 206551 号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】時任静士、安達千波矢、村田英幸共著、有機 EL ディスプレイ、オーム社、2004 年発行、139 ～ 143 頁

【非特許文献 2】技術情報協会編、最新機能性色素大全集、技術情報協会、2007 年発行、103 ～ 119 頁

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、有機ＥＬ素子用材料に有用で、蒸着が可能であり、且つ、高いＴｇを示す化合物を提供すること、および、特に青色発光する有機ＥＬ素子として好適に用いることができる化合物を提供することにある。さらには、この有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いることにより、高い発光効率、低電圧駆動、色純度、長寿命、耐熱性などの優れた特性を示す有機ＥＬ素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記諸問題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

10

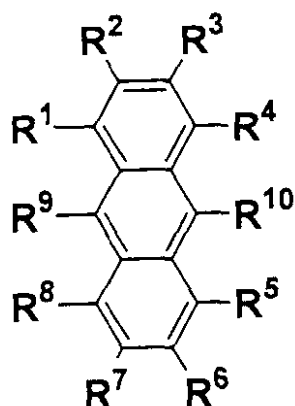
【0009】

すなわち本発明は、下記一般式〔１〕で表される化合物から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。

【0010】

一般式〔１〕

【化１】



20

30

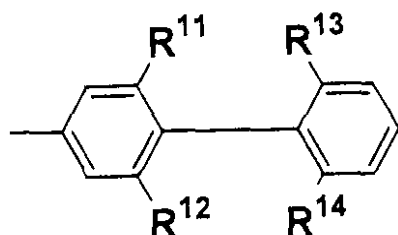
【0011】

（式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換の１価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の１価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の１価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の１価の芳香族複素環基、シアノ基、または、置換シリル基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち少なくとも１つは、下記一般式〔２〕で表わされる基であり、且つ、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち少なくとも１つは、下記一般式〔３〕で表わされる基である。）

【0012】

一般式〔２〕

【化２】



40

【0013】

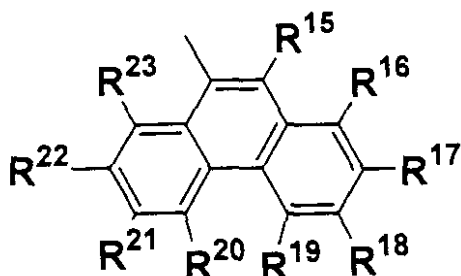
50

(式中、 R^{11} 、 R^{14} は、それぞれ独立に、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基を表し、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基を表す。)

【0014】

一般式 [3]

【化3】



10

【0015】

(式中、 $R^{15} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、または、置換シリル基を表す。)

20

【0016】

また、本発明は、 R^9 が一般式 [2] で表わされる基であり、 R^{10} が一般式 [3] で表される基であ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。

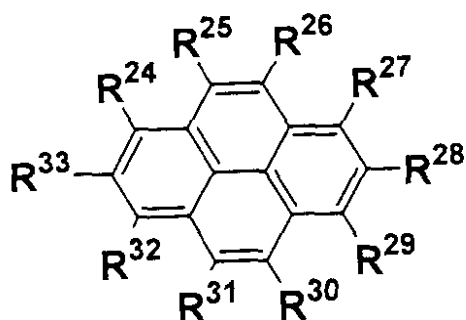
【0017】

また、本発明は、さらに一般式 [4] で表される化合物を含有する、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。

【0018】

一般式 [4]

【化4】



30

40

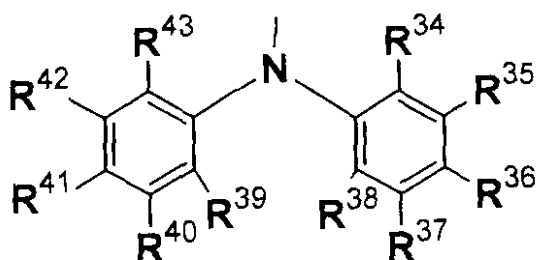
【0019】

(式中、 $R^{25} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表し、 R^{24} は、一般式 [5] で表されるジアリール置換アミノ基である。)

【0020】

一般式 [5]

【化 5】



10

【 0 0 2 1 】

(式中、 $R^{34} \sim R^{43}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。また、 $R^{34} \sim R^{38}$ 、並びに、 $R^{39} \sim R^{43}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。)

【 0 0 2 2 】

また、本発明は、一对の電極間に発光層を含む複数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、前記有機層の少なくとも一層が、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

20

【 0 0 2 3 】

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、前記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んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【 0 0 2 4 】

また、本発明は、発光層が、更にリン光発光材料を含んでなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【 0 0 2 5 】

また、本発明は、発光層が、塗布により成膜され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。

30

【 0 0 2 6 】

また、本発明は、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料と有機溶剤からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用インキ組成物に関する。

【発明の効果】

【 0 0 2 7 】

本発明の化合物を有機EL素子用材料として用いた有機EL素子は、低い電圧で駆動し、かつ、長寿命であるため、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として好適に使用することができ、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が可能である。

【図面の簡単な説明】

40

【 0 0 2 8 】

【図 1】図 1 はビフェニル骨格である。(左図：化学構造、右図：3次元立体構造 (Chem 3D, MM2 (分子力場) 計算結果))

【図 2】図 2 は 2, 2'-ジメチルビフェニル骨格である。(左図：化学構造、右図：3次元立体構造 (Chem 3D, MM2 (分子力場) 計算結果))

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 9 】

以下、詳細にわたって本発明を説明する。

【 0 0 3 0 】

まず、一般式 [1] における $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子

50

、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、または、置換シリル基を表す。

【0031】

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0032】

また、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挙げられる。

10

【0033】

ここで、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 のアルキル基が挙げられる。

【0034】

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 のアルケニル基が挙げられる。

20

【0035】

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 のアルキニル基が挙げられる。

【0036】

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、2-インデノ基といった炭素数 3 ~ 18 のシクロアルキル基が挙げられる。

【0037】

さらに、1 価の芳香族炭化水素基としては、1 価の単環、縮合環、環集合芳香族炭化水素基が挙げられる。

30

【0038】

ここで、1 価の単環芳香族炭化水素基としては、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、メシチル基等の炭素数 6 ~ 18 の 1 価の単環芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0039】

また、1 価の縮合環芳香族炭化水素基としては、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンスリル基、2-アンスリル基、5-アンスリル基、1-フェナンスリル基、9-フェナンスリル基、1-アセナフチル基、2-アズレニル基、1-ピレニル基、2-トリフェニレル基等の炭素数 10 ~ 18 の 1 価の縮合環芳香族炭化水素基が挙げられる。

40

【0040】

また、1 価の環集合芳香族炭化水素基としては、o-ビフェニリル基、m-ビフェニリル基、p-ビフェニリル基等の炭素数 12 ~ 18 の 1 価の環集合芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0041】

さらに、1 価の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 1 価の脂肪族複素環基が挙げられる。

【0042】

さらに、1 価の芳香族複素環基としては、トリアゾリル基、3-オキサジアゾリル基、

50

2 - フラニル基、3 - フラニル基、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 - リル基、2 - ピロ - リル基、3 - ピロ - 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、2 - チオフェニル基、3 - チオフェニル基、ビピリジル基、フェナントロリル基といった炭素数 2 ~ 18 の 1 価の芳香族複素環基が挙げられる。

【0043】

10

さらに、置換シリル基としては、置換もしくは未置換のアルキル基、または、置換もしくは未置換のアリール基によって置換されたシリル基であり、モノアルキルシリル基、モノアリールシリル基、ジアルキルシリル基、ジアリールシリル基、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基等といった置換シリル基が挙げられる。

【0044】

ここで、モノアルキルシリル基としては、モノメチルシリル基、モノエチルシリル基、モノブチルシリル基、モノイソプロピルシリル基、モノデカンシリル基、モノイコサンシリル基、モノトリアコンタンシリル基等のモノアルキルシリル基が挙げられる。

【0045】

また、モノアリールシリル基としては、モノフェニルシリル基、モノトリルシリル基、モノナフチルシリル基、モノアンスリルシリル基等のモノアリールシリル基が挙げられる。

20

【0046】

また、ジアルキルシリル基としては、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、ジイソプロピルシリル基、ジブチルシリル基、ジオクチルシリル基、ジデカンシリル基等のジアルキルシリル基が挙げられる。

【0047】

また、ジアリールシリル基としては、ジフェニルシリル基、ジトリルシリル基等のジアリールシリル基が挙げられる。

【0048】

また、トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリオクチルシリル基等のトリアルキルシリル基が挙げられる。

30

【0049】

また、トリアリールシリル基としては、トリフェニルシリル基、トリトリルシリル基等のトリアリールシリル基が挙げられる。

【0050】

これら $R^1 \sim R^{10}$ における、1 価の脂肪族炭化水素基、1 価の芳香族炭化水素基、1 価の脂肪族複素環基、および、1 価の芳香族複素環基は、さらに他の置換基によって置換されていても良い。そのような置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、1 価の脂肪族炭化水素基、1 価の芳香族炭化水素基、1 価の脂肪族複素環基、1 価の芳香族複素環基、置換シリル基が挙げられる。これらの置換基の例としては前述のものが挙げられる。

40

【0051】

また、一般式 [1] 中の $R^1 \sim R^{10}$ のうち、一般式 [2] および一般式 [3] 以外の置換基として好ましいものとしては、水素原子、1 価の脂肪族炭化水素基、1 価の芳香族炭化水素基が挙げられ、さらに好ましいものは、水素原子、1 価の芳香族炭化水素基が挙げられ、特に好ましいものは、水素原子が挙げられる。

【0052】

次に、一般式 [2] における R^{11} 、 R^{14} は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基を表し、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基を表す。

50

【 0 0 5 3 】

また、一般式[2]中の $R^{11} \sim R^{14}$ のうち好ましいものとしては、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の脂肪族炭化水素基が挙げられ、特に好ましいものは、炭素数 1 ~ 6 の 1 価の脂肪族炭化水素基が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

$R^{11} \sim R^{14}$ における、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基は、 $R^1 \sim R^{10}$ における置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基と同義である。

【 0 0 5 5 】

次に、一般式[3]における $R^{15} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、シアノ基、または、置換シリル基を表す。

【 0 0 5 6 】

$R^{15} \sim R^{23}$ における、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、および、置換シリル基は、 $R^1 \sim R^{10}$ におけるハロゲン原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、および、置換シリル基と同義である。

【 0 0 5 7 】

本発明の一般式[1]で表される化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料について説明したが、これらの有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて蒸着によって有機 EL 素子を作成する場合、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の分子量としては、1500 以下が好ましく、1200 以下がより好ましく、1000 以下がさらに好ましく、800 以下が特に好ましい。この理由として、分子量が大きいと、蒸着による分子の精製が困難になる懸念があるためである。

【 0 0 5 8 】

本発明で用いられる[1]で表される化合物の代表例を、以下の表 1 に示すが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

【 0 0 5 9 】

表 1

10

20

30

【表 1】

表 1

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(1)		(6)	
(2)		(7)	
(3)		(8)	
(4)		(9)	
(5)		(10)	

10

20

30

40

【 0 0 6 0 】

【表 1】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
(11)		(16)	
(12)		(17)	
(13)		(18)	
(14)		(19)	
(15)		(20)	

10

20

30

40

【表 1】

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(21)		(25)	
(22)		(26)	
(23)		(27)	
(24)		(28)	

10

20

30

40

【表 1】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
(29)		(33)	
(30)		(34)	
(31)		(35)	
(32)		(36)	

10

20

30

40

【表 1】

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(37)		(39)	
(38)		(40)	

10

20

【0064】

次に、一般式[4]における $R^{25} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表し、 R^{24} は、一般式[5]で表されるジアリール置換アミノ基である。

30

【0065】

$R^{25} \sim R^{33}$ における、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、および、置換シリル基は、 $R^1 \sim R^{10}$ におけるハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、および、置換シリル基と同義である。

【0066】

また、一般式[4]の $R^{25} \sim R^{33}$ において、好ましいものとしては、水素原子、1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基が挙げられ、さらに好ましいものは、水素原子、1価の芳香族炭化水素基が挙げられ、特に好ましいものは、水素原子が挙げられる。

40

【0067】

次に、一般式[5]における $R^{34} \sim R^{43}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、置換シリル基、および、置換アミノ基を表す。

【0068】

ここで、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-

50

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 - ビフェニリル) アミノ基、ビス [4 - (4 - メチル) ピフェニリル] 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 - フェニルアミノ基等の炭素数 2 ~ 26 の置換アミノ基が挙げられる。

【 0069 】

R³⁴ および R⁴³ における、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、および、置換シリル基は、R¹ ~ R¹⁰ におけるハロゲン原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、および、置換シリル基と同義である。

10

【 0070 】

本発明の一般式 [4] で表される化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料について説明したが、これらの有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて蒸着によって有機 EL 素子を作成する場合、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の分子量としては、1500 以下が好ましく、1200 以下がより好ましく、1000 以下がさらに好ましく、800 以下が特に好ましい。この理由として、分子量が大きいと、蒸着による分子の精製が困難になる懸念があるためである。

20

【 0071 】

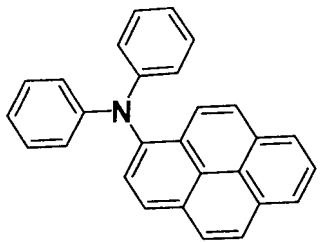
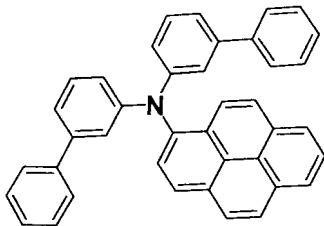
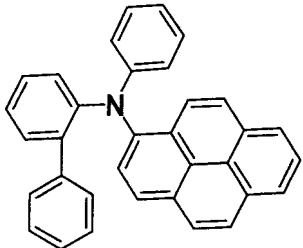
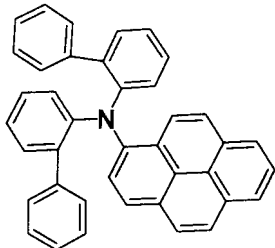
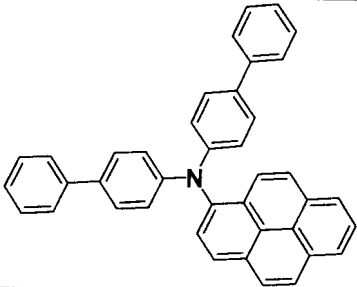
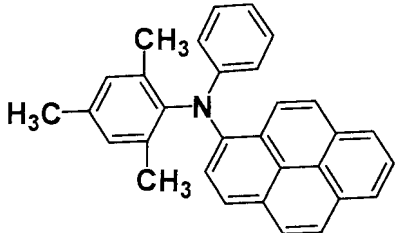
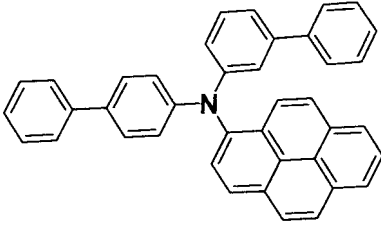
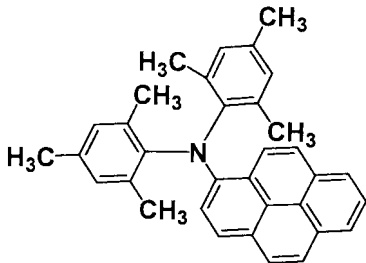
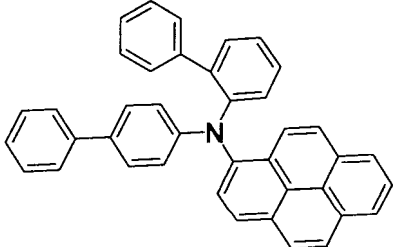
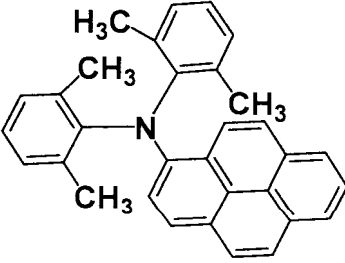
本発明で用いられる一般式 [4] で表される化合物の代表例を、以下の表 2 に示す。本発明は、この代表例に限定されるものではない。

【 0072 】

表 2

【表 2】

表 2

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(41)		(46)	
(42)		(47)	
(43)		(48)	
(44)		(49)	
(45)		(50)	

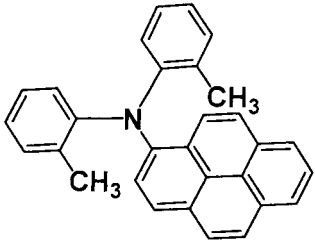
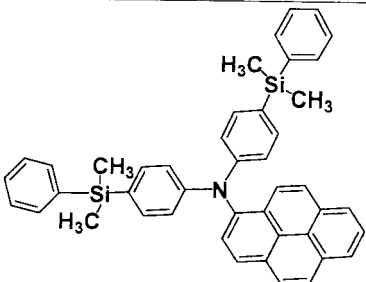
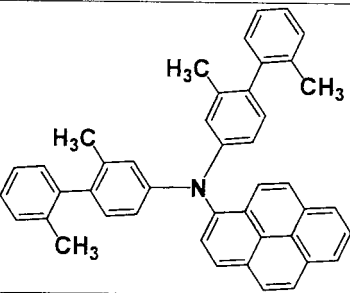
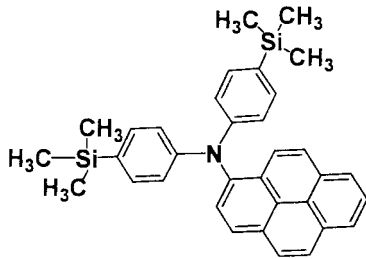
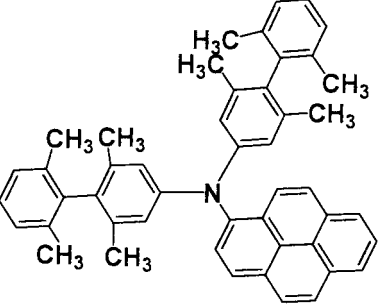
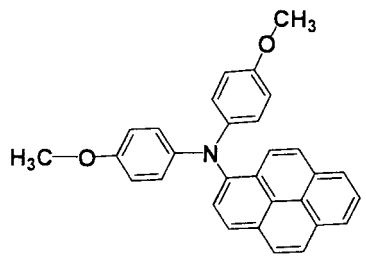
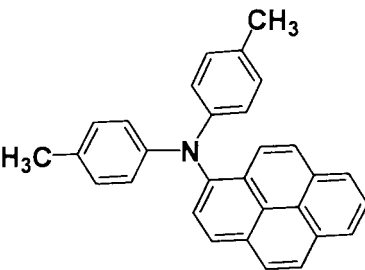
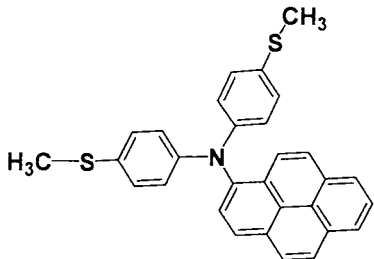
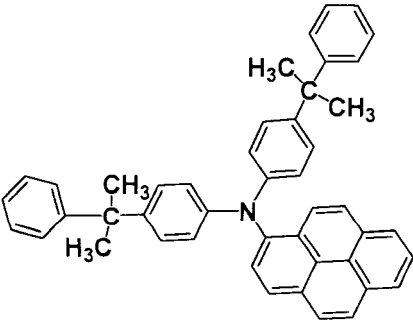
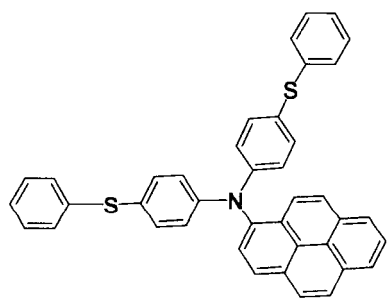
10

20

30

40

【表 2】

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(51)		(56)	
(52)		(57)	
(53)		(58)	
(54)		(59)	
(55)		(60)	

10

20

30

40

【表 2】

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(6 1)		(6 6)	
(6 2)		(6 7)	
(6 3)		(6 8)	
(6 4)		(6 9)	
(6 5)		(7 0)	

10

20

30

40

【表 2】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
(71)		(76)	
(72)		(77)	
(73)		(78)	
(74)		(79)	
(75)		(80)	

10

20

30

40

【表 2】

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(81)		(86)	
(82)		(87)	
(83)		(88)	
(84)		(89)	
(85)		(90)	

【0077】

以下に一般式〔2〕に示したビフェニル基を有することについての優位性を説明する。

【0078】

一般的に、ビフェニル基は、2つのフェニル基から構成され、互いに平面構造をとることが知られている。そのため、吸収スペクトルや発光スペクトル等の分光学的特性に影響を与えることが知られている。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 9 】

しかし、本発明の構造は、一般式 [2] で表す通り、 R^{11} 、 R^{14} はそれぞれ独立に、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基を表し、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ独立に、水素原子、または、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基を持つことを特徴とする。そのため、2つのフェニル基に置換した脂肪族炭化水素基間での立体反発が起こり、ビフェニル基内での立体的な分子構造の捻れが生じる、そのため、有機EL素子における発光特性に影響を与える。具体的には、より高い色純度の青色発光を与える効果を示す。(図1および図2参照)。

【 0 0 8 0 】

また、ビフェニル基に置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基を持つことにより、有機EL素子の有機層を作成時の膜質の安定化に繋がることが予想される。

10

【 0 0 8 1 】

また、一般式 [3] に示すフェナントレン誘導体基は、アントラセン骨格と立体構造において、平面性は保たれにくいので、分子の結晶性が低くなり、アモルファス性が高くなるため、薄膜形成した際の安定性向上にも大きく寄与することが可能である。

【 0 0 8 2 】

故に、本発明の化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、非対称であるのでアモルファス性が高くなり、その結果として結晶化が起こりにくい。この性状は、有機EL素子用の材料として用いる場合、薄膜の安定性が向上し、ダークスポットが起き難くなり、有機EL素子寿命が長くなる。

20

【 0 0 8 3 】

尚、本発明における、湿式成膜法とは、塗布法、インクジェット法、ディップコート法、ダイコート法、スプレーコート法、スピンコート法、ロールコーター法、湿漬塗布法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷、スクリーン印刷法、LB法等などにより、組成物を塗布して成膜するものである。

【 0 0 8 4 】

有機EL素子用材料は、高純度の材料が要求されるが、本発明の化合物は、昇華精製法や再結晶法、再沈殿法、ゾーンメルティング法、カラム精製法、吸着法など、あるいはこれら方法を組み合わせて行うことができる。これら精製法の中でも再結晶法によるのが好ましい。昇華性を有する化合物においては、昇華精製法によるのが好ましい。昇華精製においては、目的化合物が昇華する温度より低温で昇華ポートを維持し、昇華する不純物を予め除去する方法を採用するのが好ましい。また昇華物を採集する部分に温度勾配を施し、昇華物が不純物と目的物に分散するようにするのが望ましい。以上のような昇華精製は不純物を分離するような精製であり、本発明に適用しうるものである。また、昇華精製を行うことにより、材料の蒸着性の難易度を予測するのに役立つ。

30

【 0 0 8 5 】

次に、有機EL素子用インキ組成物について説明する。

【 0 0 8 6 】

本発明における有機EL素子用インキ組成物は、少なくとも本発明の有機EL素子用材料と溶剤を含有する。

40

【 0 0 8 7 】

上記、有機EL素子用インキ組成物に含まれる溶剤としては種々の溶剤が適用可能であり、特に限定されない。例えば、トルエン、キシレン、メチシレン、シクロヘキシルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2,3-ジメチルアニソール、2,4-ジメチルアニソール等の芳香族エーテル；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチル等の芳香族エステル；シクロヘキサノン、シクロオクタノン等の脂環を有するケトン；メチルエチルケトン、ジブチルケトン等の

50

脂肪族ケトン；メチルエチルケトン、シクロヘキサノール、シクロオクタノール等の脂環を有するアルコール；ブタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコール；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート（PGMEA）等の脂肪族エーテル；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル等の脂肪族エステル等が挙げられる。

【0088】

これらのうち、水の溶解度が低い点、容易には変質しない点で、トルエン、キシレン、メチシレン、シクロヘキシルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素が好ましい。

【0089】

また、これらの溶媒は単独で使用しても複数混合して用いてもよい。尚、使用可能な溶媒はこれらに限定されるものではない。

【0090】

有機電界発光素子には、陰極等の水分により著しく劣化する材料が多く使用されているため、組成物中の水分の存在は、乾燥後の膜中に水分が残留し、素子の特性を低下させる可能性が考えられ好ましくない。

【0091】

また、湿式成膜時における組成物からの溶剤蒸発による、成膜安定性の低下を低減するためには、有機EL素子用組成物の溶剤として、沸点が100以上、好ましくは沸点が150以上、より好ましくは沸点が200以上の溶剤を用いることが効果的である。

【0092】

本発明の有機EL素子用インキ組成物は、発光材料が低分子材料であって、湿式成膜法によりこの発光材料を含有する層が形成される有機EL発光素子に用いられることが好ましい。

【0093】

本発明の有機EL素子用インキ組成物は、主に、発光材料を含有させ、発光層を形成するために用いられるが、正孔輸送層などの他の層に用いてもよい。

【0094】

本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により発光層に本発明のインキ組成物に、他の公知の発光材料を含有させても良く、また、本発明の組成物を湿式成膜法により成膜した発光層に、他の公知の発光材料を含む発光層を積層しても良い。尚、この場合、他の公知の発光材料を含む発光層は真空蒸着法等の乾式法で形成してもよい。

【0095】

一般に有機EL素子は透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で、平滑な基板が好ましい。

【0096】

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

【0097】

本発明の有機EL素子用インキ組成物は、本発明の有機EL素子用材料の含有量が0.5wt%以上であることが好ましい。通常、有機EL素子の発光層膜厚は10～100nmであるが、一般的には50nm以上の場合が多い。50nmよりも薄い膜厚になると発光性能の低下や大幅な色調のずれ等の不具合を生じてしまう。50nm以上の膜厚を容易に形成するには0.5wt%以上の溶液濃度であることが好ましい。0.5wt%よりも濃度が低い場合は厚膜形成が困難となる。

【0098】

10

20

30

40

50

本発明の有機ＥＬ素子用インキ組成物には、上述した有機ＥＬ素子用材料と溶剤の他に、必要に応じて公知の添加剤を添加してもよい。

【００９９】

本発明の有機ＥＬ素子用インキ組成物は、公知の湿式成膜法、例えば、塗布法、インクジェット法、ディップコート法、ダイコート法、スプレーコート法、スピンコート法、ロールコーター法、湿漬塗布法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷、スクリーン印刷法、ＬＢ法等により成膜できる。

【０１００】

ここで、本発明の化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて作成することができる有機ＥＬ素子について詳細に説明する。

10

【０１０１】

有機ＥＬ素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機層を形成した素子から構成されるが、ここで、一層型有機ＥＬ素子とは、陽極と陰極との間に発光層のみからなる素子を指す。一方、多層型有機ＥＬ素子とは、発光層の他に、発光層への正孔や電子の注入を容易にしたり、発光層内での正孔と電子との再結合を円滑に行わせたりすることを目的として、正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子注入層などを積層させたものを指す。また、発光層と陽極との間で発光層に隣接して存在し、発光層と陽極、又は発光層と、正孔注入層若しくは正孔輸送層とを隔離する役割をもつ層であるインターレイヤー層を挿入しても良い。したがって、多層型有機ＥＬ素子の代表的な素子構成としては、（１）陽極／正孔注入層／発光層／陰極、（２）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極、（３）陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極、（４）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極、（５）陽極／正孔注入層／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、（６）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、（７）陽極／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、（８）陽極／発光層／電子注入層／陰極（９）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／インターレイヤー層／発光層／陰極、（１０）陽極／正孔注入層／インターレイヤー層／発光層／電子注入層／陰極、（１１）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／インターレイヤー層／発光層／電子注入層／陰極、等の多層構成で積層した素子構成が考えられる。

20

【０１０２】

また、上述した各有機層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、いくつかの層が繰り返し積層されていても良い。そのような例として、近年、光取り出し効率の向上を目的に、上述の多層型有機ＥＬ素子の一部の層を多層化する「マルチ・フォトン・エミッション」と呼ばれる素子構成が提案されている。これは例えば、ガラス基板／陽極／正孔輸送層／電子輸送性発光層／電子注入層／電荷発生層／発光ユニット／陰極から構成される有機ＥＬ素子に於いて、電荷発生層と発光ユニットの部分を複数層積層するといった方法が挙げられる。

30

【０１０３】

本発明の有機ＥＬ素子用材料は、上述したいかなる層に用いても構わないが、特に青色発光素子を作成する際の発光層材料として好適に用いることができる。また、本発明の有機ＥＬ素子用材料は、単一の化合物での使用はもちろんのこと、２種類以上の化合物を組み合わせて、すなわち混合、共蒸着、積層するなどして使用することが可能である。さらに、上述した発光層において、他の材料と共に用いても構わない。

40

【０１０４】

正孔注入層には、発光層に対して優れた正孔注入効果を示し、かつ陽極界面との密着性と薄膜形成性に優れた正孔注入層を形成できる正孔注入材料が用いられる。また、このような材料を多層積層させ、正孔注入効果の高い材料と正孔輸送効果の高い材料とを多層積層させた場合、それぞれに用いる材料を正孔注入材料、正孔輸送材料と呼ぶことがある。本発明の有機ＥＬ素子用材料は、正孔注入材料、正孔輸送材料いずれにも好適に使用することができる。これら正孔注入材料や正孔輸送材料は、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常 5 . 5 e V 以下と小さい必要がある。このような正孔注入層としては、よ

50

り低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$ V/cm の電界印加時に、少なくとも 10^{-6} cm² / V・秒であるものが好ましい。本発明の有機 EL 素子用材料と混合して使用することができる、他の正孔注入材料および正孔輸送材料としては、上記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機 EL 素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0105】

このような正孔注入材料や正孔輸送材料としては、具体的には、例えばトリアゾール誘導体（米国特許 3, 112, 197 号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許 3, 189, 447 号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭 37 - 16096 号公報等参照）、ポリアリアルカン誘導体（米国特許 3, 615, 402 号明細書、同第 3, 820, 989 号明細書、同第 3, 542, 544 号明細書、特公昭 45 - 555 号公報、同 51 - 10983 号公報、特開昭 51 - 93224 号公報、同 55 - 17105 号公報、同 56 - 4148 号公報、同 55 - 108667 号公報、同 55 - 156953 号公報、同 56 - 36656 号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第 3, 180, 729 号明細書、同第 4, 278, 746 号明細書、特開昭 55 - 88064 号公報、同 55 - 88065 号公報、同 49 - 105537 号公報、同 55 - 51086 号公報、同 56 - 80051 号公報、同 56 - 88141 号公報、同 57 - 45545 号公報、同 54 - 112637 号公報、同 55 - 74546 号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第 3, 615, 404 号明細書、特公昭 51 - 10105 号公報、同 46 - 3712 号公報、同 47 - 25336 号公報、特開昭 54 - 53435 号公報、同 54 - 110536 号公報、同 54 - 119925 号公報等参照）、アリアルアミン誘導体（米国特許第 3, 567, 450 号明細書、同第 3, 180, 703 号明細書、同第 3, 240, 597 号明細書、同第 3, 658, 520 号明細書、同第 4, 232, 103 号明細書、同第 4, 175, 961 号明細書、同第 4, 012, 376 号明細書、特公昭 49 - 35702 号公報、同 39 - 27577 号公報、特開昭 55 - 144250 号公報、同 56 - 119132 号公報、同 56 - 22437 号公報、西独特許第 1, 110, 518 号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第 3, 526, 501 号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第 3, 257, 203 号明細書等参照のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭 56 - 46234 号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭 54 - 110837 号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第 3, 717, 462 号明細書、特開昭 54 - 59143 号公報、同 55 - 52063 号公報、同 55 - 52064 号公報、同 55 - 46760 号公報、同 55 - 85495 号公報、同 57 - 11350 号公報、同 57 - 148749 号公報、特開平 2 - 311591 号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭 61 - 210363 号公報、同第 61 - 228451 号公報、同 61 - 14642 号公報、同 61 - 72255 号公報、同 62 - 47646 号公報、同 62 - 36674 号公報、同 62 - 10652 号公報、同 62 - 30255 号公報、同 60 - 93455 号公報、同 60 - 94462 号公報、同 60 - 174749 号公報、同 60 - 175052 号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第 4, 950, 950 号明細書）、ポリシラン系（特開平 2 - 204996 号公報）、アニリン系共重合体（特開平 2 - 282263 号公報）、特開平 1 - 211399 号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等をあげることができる。

【0106】

正孔注入材料や正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭 63 - 295696 号公報）、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物（米国特許第 4, 127, 412 号明細書、特開昭 53 - 27033 号公報、同 54 - 58445 号公報、同 54 - 149634 号公報、同 54 - 64299 号公報、同 55 - 79450 号公報、同 55 - 144250 号公報、同 56 - 11913

10

20

30

40

50

2号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)を用いることもできる。例えば、米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル等や、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4,4',4''-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン等をあげることができる。また、正孔注入材料として銅フタロシアニンや水素フタロシアニン等のフタロシアニン誘導体も挙げられる。さらに、その他、芳香族ジメチリデン系化合物、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入材料や正孔輸送材料として使用することができる。

10

【0107】

さらに、正孔注入層に使用できる材料としては、酸化モリブデン(MnO_x)、酸化バナジウム(VO_x)、酸化ルテニウム(RuO_x)、酸化銅(CuO_x)、酸化タングステン(WO_x)、酸化イリジウム(IrO_x)などの無機酸化物もあげられる。

【0108】

芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、例えば、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-(4-メチルフェニル)-1,1'-フェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-(4-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-(メチルフェニル)-N,N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9,10-ジアミン、N,N'-ビス(4'-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-フェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-フェニル)-N,N'-ジ(1-ナフチル)ベンジジン、N,N'-ビス(4'-フェニル(1-ナフチル)アミノ-4-フェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン、N,N'-ビス(4'-フェニル(1-ナフチル)アミノ-4-フェニル)-N,N'-ジ(1-ナフチル)ベンジジン等があげられ、これらは正孔注入材料、正孔輸送材料いずれにも使用することができる。

20

30

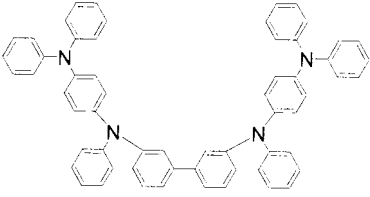
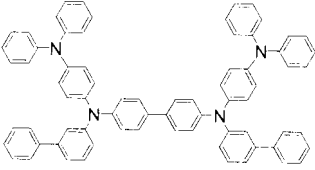
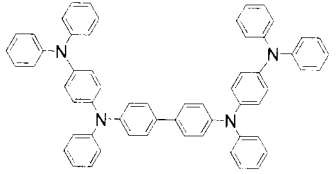
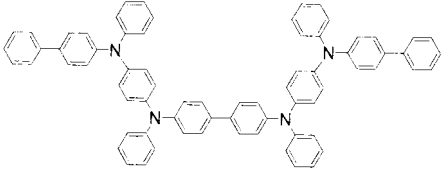
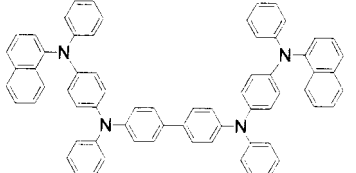
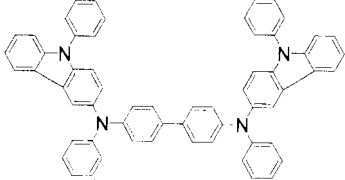
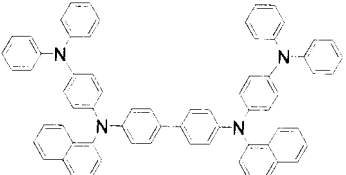
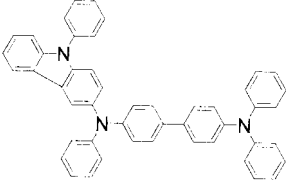
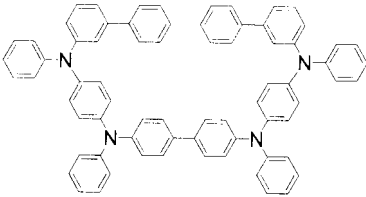
【0109】

正孔注入材料として、特に好ましい例を表3に示す。

【0110】

【表 3】

表 3

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
HIM1		HIM6	
HIM2		HIM7	
HIM3		HIM8	
HIM4		HIM9	
HIM5			

10

20

30

【0111】

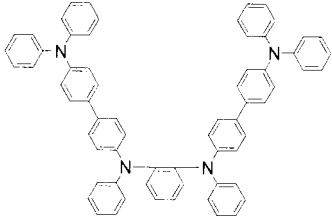
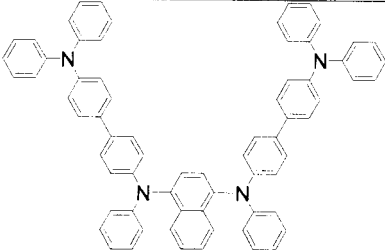
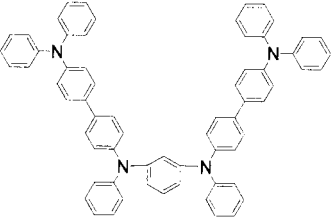
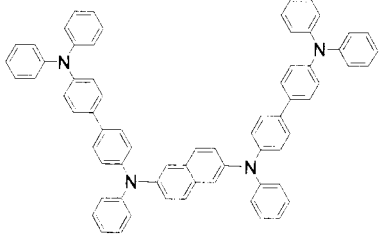
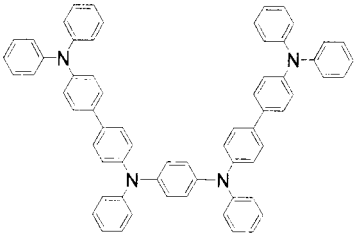
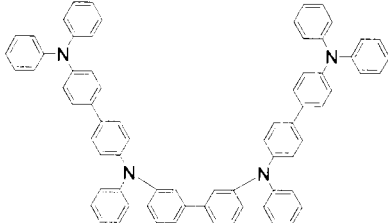
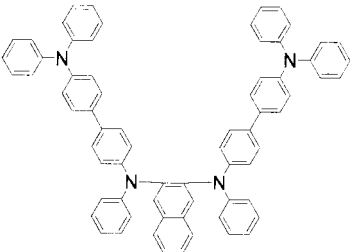
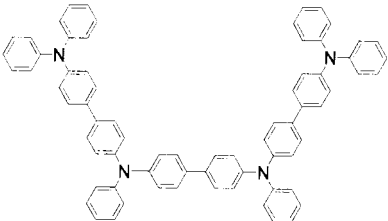
また、本発明の化合物（有機EL素子用材料）と共に用いることが出来る正孔輸送材料としては、下記表4に示す化合物も挙げられる。

40

【0112】

【表 4】

表 4

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
HTM1		HTM5	
HTM2		HTM6	
HTM3		HTM7	
HTM4		HTM8	

10

20

30

【0113】

上に説明した正孔注入層を形成するには、上述の化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化する。正孔注入層の膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm ~ 5 μmである。

【0114】

インターレイヤー層に用いる材料として、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミンを有するポリアリーレン誘導体、アリールアミン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体等の芳香族アミンを含むポリマーが例示される。また、インターレイヤー層の成膜方法は、高分子量の材料を用いる場合には、溶液からの成膜による方法が例示される。

40

【0115】

溶液からのインターレイヤー層の成膜には、公知の湿式成膜法、例えば、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法、キャピラ

50

リ・コート法、ノズルコート法等の塗布法を用いることができる。

【0116】

インターレイヤー層の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよく、通常、1 nm ~ 1 μm であり、好ましくは 2 ~ 500 nm であり、より好ましくは 5 ~ 200 nm である。

【0117】

一方、電子注入層には、発光層に対して優れた電子注入効果を示し、かつ陰極界面との密着性と薄膜形成性に優れた電子注入層を形成できる電子注入材料が用いられる。そのような電子注入材料の例としては、金属錯体化合物、含窒素五員環誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、シロール誘導体、トリアリールホスフィンオキシド誘導体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体、カルシウムアセチルアセトナート、酢酸ナトリウムなどが挙げられる。また、セシウム等の金属をバソフェナントロリンにドーブした無機/有機複合材料（高分子学会予稿集，第50巻，4号，660頁，2001年発行）や、第50回応用物理学関連連合講演会講演予稿集、No. 3、1402頁、2003年発行記載のBCP、TPP、T5MPyTZ等も電子注入材料の例として挙げられるが、素子作成に必要な薄膜を形成し、陰極からの電子を注入できて、電子を輸送できる材料であれば、特にこれらに限定されるものではない。

【0118】

上記電子注入材料の中で好ましいものとしては、金属錯体化合物、含窒素五員環誘導体、シロール誘導体、トリアリールホスフィンオキシド誘導体が挙げられる。本発明に使用可能な好ましい金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、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（4-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、トリス（5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、ビス（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（8-ヒドロキシキノリナート）（2-ナフトラート）アルミニウム、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）（フェノラート）アルミニウム、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）（4-シアノ-1-ナフトラート）アルミニウム、ビス（4-メチル-8-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（5-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）（2-ナフトラート）アルミニウム、ビス（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、ビス（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）アルミニウム、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）クロロアルミニウム、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）（o-クレゾラート）アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）ガリウム、トリス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）ガリウム、トリス（4-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）ガリウム、トリス（5-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）ガリウム、トリス（2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート）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）ガリウム、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（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、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、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、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、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、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)ガリウム等のガリウム錯体化合物の他、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)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、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(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛等の金属錯体化合物が挙げられる。

【0119】

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

10

20

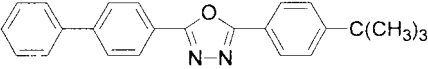
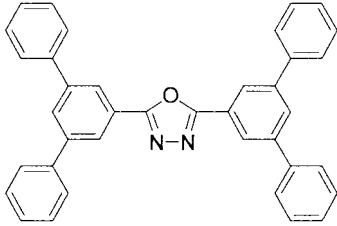
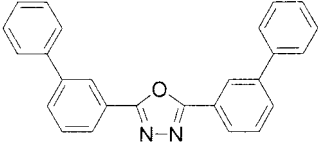
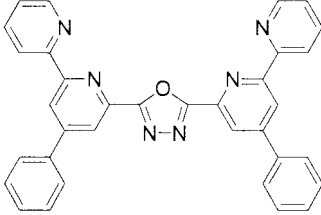
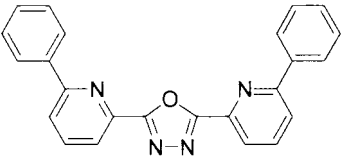
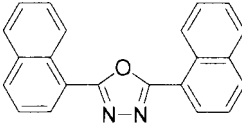
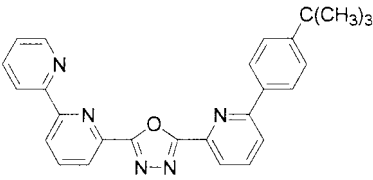
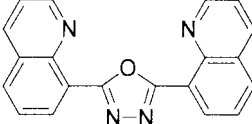
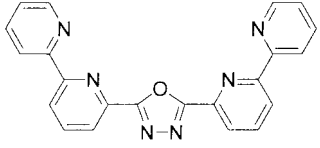
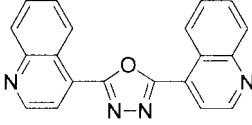
【0120】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、特に好ましいオキサジアゾール誘導体の具体例を表5に示す。

【0121】

【表 5】

表 5

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
EX1		EX6	
EX2		EX7	
EX3		EX8	
EX4		EX9	
EX5		EX10	

10

20

30

40

【 0 1 2 2 】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、特に好ましいトリアゾール誘導体の具体例を表 6 に示す。表 6 中、Ph は、フェニル基を表わす。

【 0 1 2 3 】

【表 6】

表 6

化合物	化学構造	化合物	化学構造
ET1		ET6	
ET2		ET7	
ET3		ET8	
ET4		ET9	
ET5		ET10	

10

20

30

【0124】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、特に好ましいシロール誘導体としての具体例を、表 7 に示す。

【0125】

40

【表 7】

表 7

化合物	化学構造	化合物	化学構造
ES1		ES6	
ES2		ES7	
ES3		ES8	
ES4		ES9	
ES5		ES10	
ES6			

10

20

30

40

【0126】

さらに、正孔阻止層には、発光層を経由した正孔が電子注入層に達するのを防ぎ、薄膜形成性に優れた層を形成できる正孔阻止材料が用いられる。そのような正孔阻止材料の例としては、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物や、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(4-フェニルフェノラート)ガリウム等のガリウム錯体化合物、2,9-ジメチル-4

50

、7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)等の含窒素縮合芳香族化合物が挙げられる。

【0127】

本発明の有機EL素子の発光層としては、以下の機能を併せ持つものが好適である。
注入機能；電界印加時に陽極または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極または電子注入層より電子を注入することができる機能

輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能

発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさには、違いがあってもよく、また正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよい。

10

【0128】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、発光層として好適に用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層中のホスト材料又はドーパント材料として使用し、他の化合物と組み合わせて発光層を形成することができるが、特に青色発光素子を作成する際のドーパント材料として好適に用いることができる。

【0129】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて、青色から緑色の発光を得るために、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物を用いることができる。これら化合物の具体例としては、例えば特開昭59-194393号公報に開示されている化合物をあげることができる。さらに他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ(1971)628~637頁および640頁に列挙されている。

20

【0130】

前記金属キレート化オキシノイド化合物としては、例えば、特開昭63-295695号公報に開示されている化合物を用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体や、ジリチウムエピントリジオン等が好適な化合物としてあげることができる。

【0131】

また、前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば、欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。そして、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も、発光層の材料として用いることができる。このほか、欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることができる。

30

【0132】

さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物およびスチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば12-フタロペリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713(1988年))、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、ナフタルイミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチリルアミン誘導体(Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際特許公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物、9,9'

40

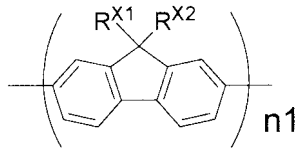
50

, 10, 10' - テトラフェニル - 2, 2' - ビアントラセン、PPV (ポリパラフェニレンビニレン) 誘導体、ポリフルオレン誘導体やそれら共重合体等、例えば、下記一般式 [6] ~ 一般式 [8] の構造をもつものが挙げられる。

【 0 1 3 3 】

一般式 [6]

【 化 6 】



10

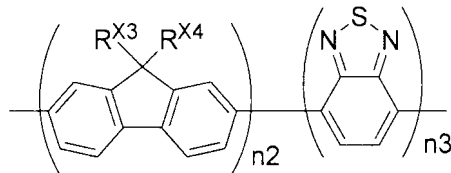
【 0 1 3 4 】

(式中、 R^{X1} および R^{X2} は、それぞれ独立に、1 価の脂肪族炭化水素基を、 $n1$ は、3 ~ 100 の整数を表す。)

【 0 1 3 5 】

一般式 [7]

【 化 7 】



20

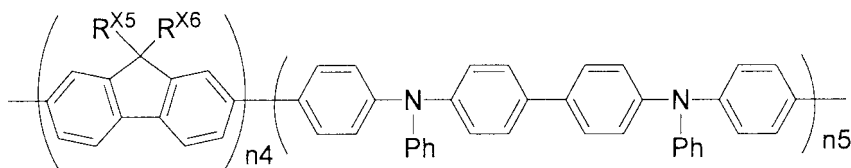
【 0 1 3 6 】

(式中、 R^{X3} および R^{X4} は、それぞれ独立に、1 価の脂肪族炭化水素基を、 $n2$ および $n3$ は、それぞれ独立に、3 ~ 100 の整数を表す。)

【 0 1 3 7 】

一般式 [8]

【 化 8 】



30

【 0 1 3 8 】

(式中、 R^{X5} および R^{X6} は、それぞれ独立に、1 価の脂肪族炭化水素基を、 $n4$ および $n5$ は、それぞれ独立に、3 ~ 100 の整数を表す。Ph はフェニル基を表す。)

40

【 0 1 3 9 】

また、特開平 5 - 258862 号公報等に記載されている一般式 $(Rs - Q)_2 - Al - O - L3$ (式中、 $L3$ はフェニル部分を含んでなる炭素原子 6 ~ 24 個の炭化水素であり、 $O - L3$ はフェノレート配位子であり、 Q は置換 8 - キノリノレート配位子を示し、 Rs はアルミニウム原子に置換 8 - キノリノレート配位子が 2 個を上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた 8 - キノリノレート環置換基を示す) で表される化合物も挙げられる。具体的には、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノレート) (パラ - フェニルフェノレート) アルミニウム (III)、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノレート) (1 - ナフトレート) アルミニウム (III) 等が挙げられる。

【 0 1 4 0 】

50

白色の発光を得る場合の発光層としては特に制限はないが、下記のものを用いることができる。

有機EL積層構造体の各層のエネルギー準位を規定し、トンネル注入を利用して発光させるもの（欧州特許第0390551号公報）。

同じくトンネル注入を利用する素子で実施例として白色発光素子が記載されているもの（特開平3-230584号公報）。

二層構造の発光層が記載されているもの（特開平2-220390号公報および特開平2-216790号公報）。

発光層を複数に分割してそれぞれ発光波長の異なる材料で構成されたもの（特開平4-51491号公報）。

青色発光体（蛍光ピーク380～480nm）と緑色発光体（480～580nm）とを積層させ、さらに赤色蛍光体を含有させた構成のもの（特開平6-207170号公報）。

青色発光層が青色蛍光色素を含有し、緑色発光層が赤色蛍光色素を含有した領域を有し、さらに緑色蛍光体を含有する構成のもの（特開平7-142169号公報）。

これらの中では、上記の構成のものが特に好ましい。

【0141】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子では、リン光発光材料を用いることもできる。この場合、本発明の化合物は発光層中のホスト材料として用いることができる。ここでいうリン光発光材料とは、励起三重項状態から基底状態へ遷移する際に発光する化合物を意味する。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に使用できるリン光発光材料は、例えば有機金属錯体があげられ、ここで金属原子は通常、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11族の元素が対象となる。具体的にはイリジウム、白金や銅などである。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り、中心金属としては白金などが挙げられる。例えば、下記に示す公知の化合物がリン光発光材料として好適に用いられる（ただし、Phはフェニル基を表す）。

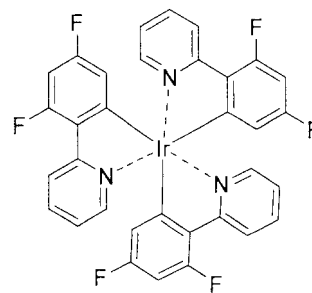
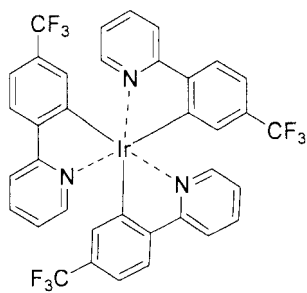
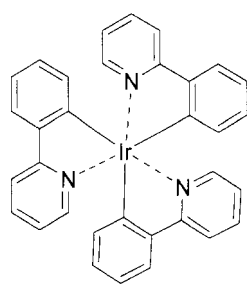
【0142】

10

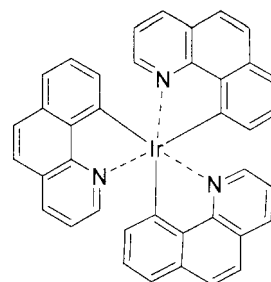
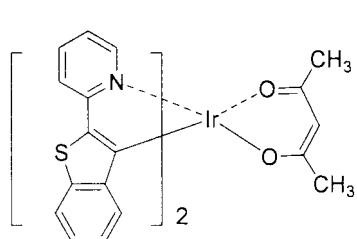
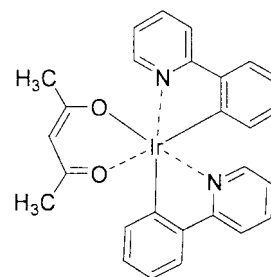
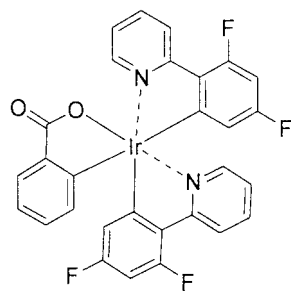
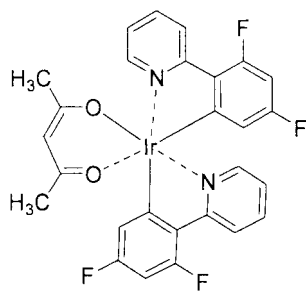
20

30

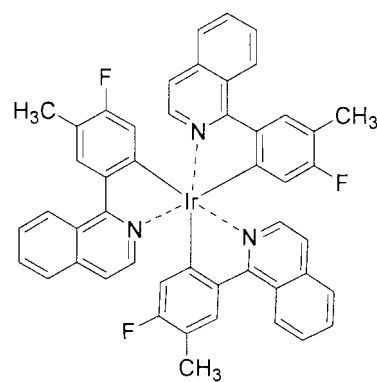
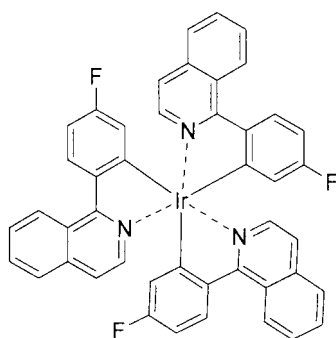
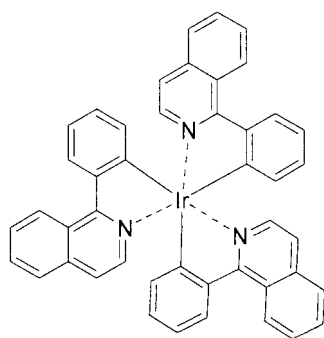
【化 9】



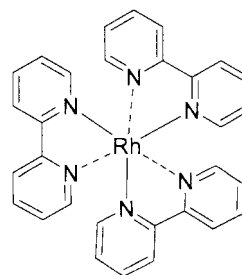
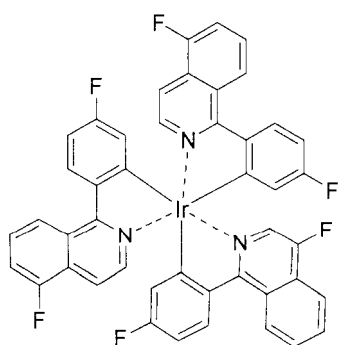
10



20



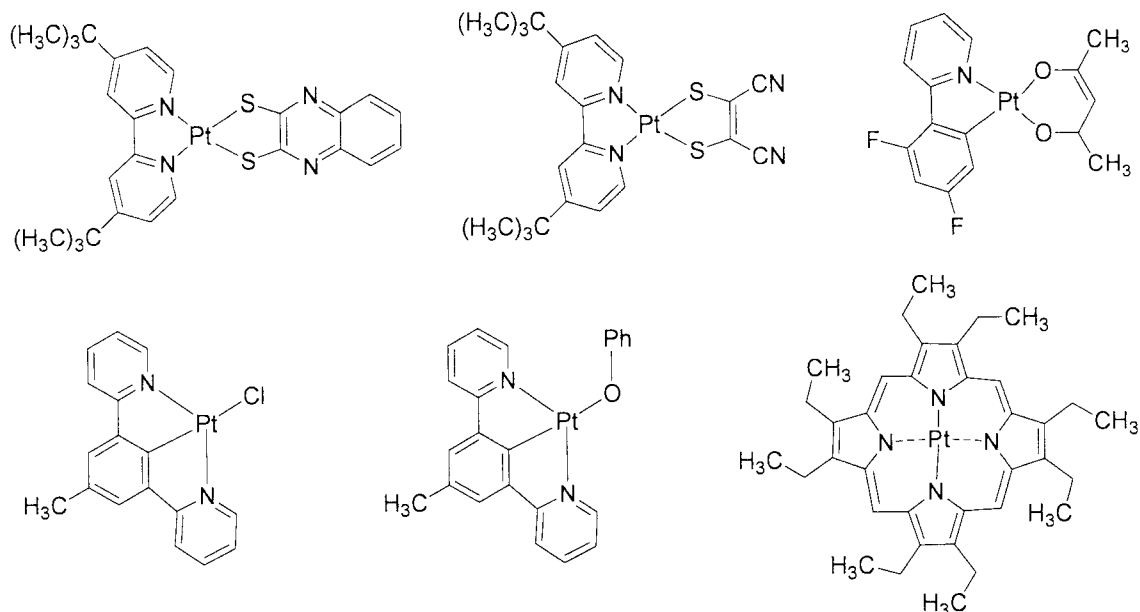
30



40

【 0 1 4 3 】

【化 10】



10

【0144】

20

さらに、本発明の有機EL素子の陽極に使用される材料は、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、 SnO_2 、ZnO等の導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることができる。この陽極は、上記発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 $\Omega/\square$ 以下としてあるものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10 nm～1 μm 、好ましくは10～200 nmの範囲で選択される。

【0145】

30

また、本発明の有機EL素子の陰極に使用される材料は、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム・カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10 nm～1 μm 、好ましくは50～200 nmである。

40

【0146】

本発明の有機EL素子を作製する方法については、上記の材料および方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

【0147】

この有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、その透光性については、400～700 nmの可視領域の光の透過率が50%以上、好ましくは90%以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

50

【0148】

これら基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの板が挙げられる。

【0149】

本発明の有機EL素子の各層の形成方法としては、真空蒸着、電子線ビーム照射、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法、もしくはスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれかの方法を適用することができる。また、特表2002-534782や、S. T. Lee, et al., Proceedings of SID'02, p. 784 (2002)に記載されているLITI (Laser Induced Thermal Imaging、レーザー熱転写) 法や、印刷(オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷)、インクジェット等の方法を適用することもできる。

10

【0150】

有機層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、有機層を形成することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、膜厚が厚すぎると一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となり効率が悪くなり、逆に膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生し、電界を印加しても十分な発光輝度が得にくくなる。したがって、各層の膜厚は、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。

20

【0151】

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

30

【0152】

本発明の有機EL素子に印加する電流は通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子破壊しない範囲内であれば特に制限はないが、素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率良く発光させることが望ましい。

【0153】

本発明の有機EL素子の駆動方法は、パッシブマトリクス法のみならず、アクティブマトリクス法での駆動も可能である。また、本発明の有機EL素子から光を取り出す方法としては、陽極側から光を取り出すボトム・エミッションという方法のみならず、陰極側から光を取り出すトップ・エミッションという方法にも適用可能である。これらの方法や技術は、城戸淳二著、「有機ELのすべて」、日本実業出版社(2003年発行)に記載されている。

40

【0154】

本発明の有機EL素子のフルカラー化方式の主な方式としては、3色塗り分け方式、色変換方式、カラーフィルター方式が挙げられる。3色塗り分け方式では、シャドウマスクを使った蒸着法や、インクジェット法や印刷法が挙げられる。また、特表2002-534782や、S. T. Lee, et al., Proceedings of SI

50

D'02, p. 784 (2002)に記載されているレーザー熱転写法(Laser Induced Thermal Imaging、LITI法ともいわれる)も用いることができる。色変換方式では、青色発光の発光層を使って、蛍光色素を分散した色変換(CCM)層を通して、青色より長波長の緑色と赤色に変換する方法である。カラーフィルター方式では、白色発光の有機EL素子を使って、液晶用カラーフィルターを通して3原色の光を取り出す方法であるが、これら3原色に加えて、一部白色光をそのまま取り出して発光に利用することで、素子全体の発光効率をあげることもできる。

【0155】

さらに、本発明の有機EL素子は、マイクロキャビティ構造を採用しても構わない。これは、有機EL素子は、発光層が陽極と陰極との間に挟持された構造であり、発光した光は陽極と陰極との間で多重干渉を生じるが、陽極及び陰極の反射率、透過率などの光学的な特性と、これらに挟持された有機層の膜厚とを適当に選ぶことにより、多重干渉効果を積極的に利用し、素子より取り出される発光波長を制御するという技術である。これにより、発光色度を改善することも可能となる。この多重干渉効果のメカニズムについては、J. Yamada等によるAM-LCD Digest of Technical Papers, OD-2, p. 77~80 (2002)に記載されている。

10

【0156】

以上述べたように、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いた有機EL素子は、低い駆動電圧で長時間の青色発光を得ることが可能である。故に、本有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや各種の平面発光体として、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。

20

【実施例】

【0157】

以下、本発明を実施例で説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。

【0158】

合成例 1

化合物 1 の合成方法

反応式(1-1)~(1-5)を用いて化合物 1 を合成した。

30

【0159】

反応式(1-1)

【化 1 1】



【0160】

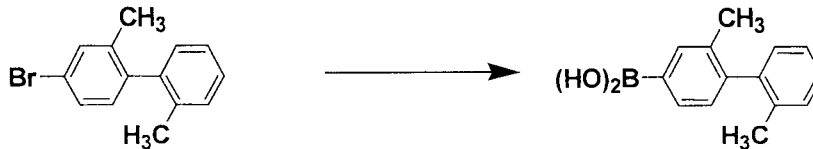
40

窒素雰囲気下、2-メチルフェニルボロン酸 5.0 g (0.038 mol)、2-ヨード-5-プロモトルエン 11.8 g (0.040 mol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.1 g、炭酸カリウム(2 M 水溶液) 50 g、テトラヒドロフラン 50 g を 4 つ口フラスコに加え、7 時間加熱還流した。その後、反応液をトルエンと水で抽出し、有機層を減圧濃縮した。その後、残渣をヘキサン 100% のカラムクロマトグラフィーで分離精製し、4-ブロモ-2,2'-ジメチルビフェニルを 7.8 g (78%) 得た。

【0161】

反応式(1-2)

【化 1 2】



【0 1 6 2】

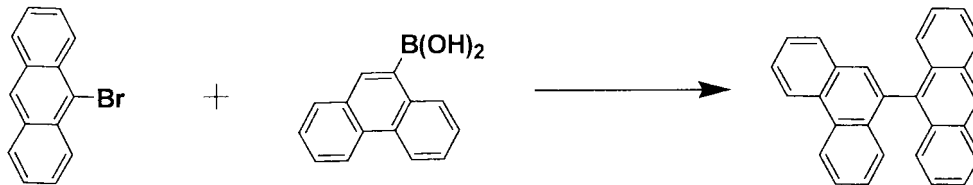
次に、窒素雰囲気下、 -78°C にて、テトラヒドロフラン (100 ml) 中、4 - プロモ - 2, 2' - ジメチルビフェニル 7.6 g (0.029 mol) を加え、1 時間攪拌を行った。その後、 n - ブチルリチウム (2.76 M ヘキサン溶液) を 14 ml 滴下し、2 時間攪拌を行った。その後、イソプロポキシボレート 11.0 g (0.059 mol) を加え、12 時間室温に戻しながら攪拌を行った。その後、反応液中に、1 規程塩酸水溶液を 100 ml 加え、酢酸エチルと水にて抽出、乾燥、エバポレーターにより溶剤を濃縮し、5.0 g の 4 - ボロン酸 - 2, 2' - ジメチルビフェニルを得た。

10

【0 1 6 3】

反応式 (1 - 3)

【化 1 3】



20

【0 1 6 4】

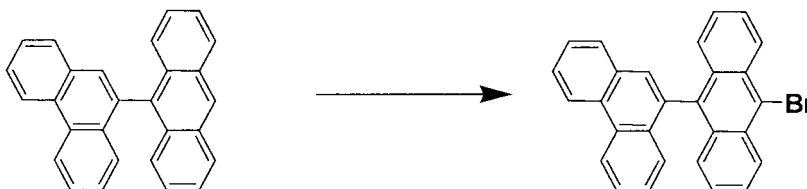
次に、窒素雰囲気下、9 - プロモアントラセン 11.8 g (0.046 mol)、9 - フェナントレンボロン酸 12.2 g (0.055 mol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.05 g、炭酸カリウム (2 M 水溶液) 50 g、テトラヒドロフラン 150 g を 4 つ口フラスコに加え、10 時間加熱還流した。その後、反応液をトルエンと水で抽出し、有機層を減圧濃縮した。その後、残渣をトルエンとヘキサンのカラムクロマトグラフィーで分離精製し、9 - フェナントリル - アントラセンを 9.5 g (60%) 得た。

30

【0 1 6 5】

反応式 (1 - 4)

【化 1 4】



40

【0 1 6 6】

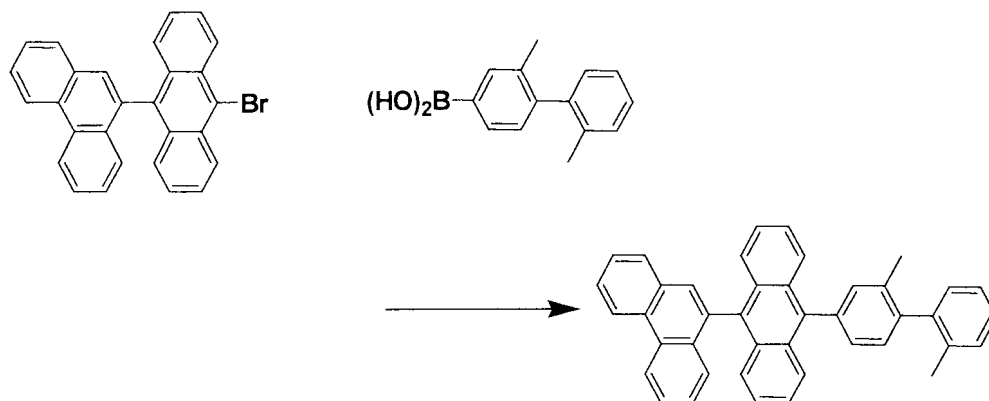
窒素雰囲気下、9 - フェナントリル - アントラセン 8.0 g (0.022 mol)、N - プロモスクシンイミド 4.4 g (0.024 mol)、テトラヒドロフラン 200 g をナスフラスコに加え、室温で 12 時間攪拌を行った。その後、反応液をトルエンと水で抽出し、有機層を減圧濃縮した。その後、残渣をトルエンとヘキサンのカラムクロマトグラフィーで分離精製し、9 - プロモ - 10 - フェナントリル - アントラセンを 6.4 g (95%) 得た。

50

【 0 1 6 7 】

反応式 (1 - 5)

【 化 1 5 】



10

【 0 1 6 8 】

窒素雰囲気下、9 - ブロモ - 10 - フェナントリル - アントラセン 3 . 3 g (0 . 0 0 7 m o l)、4 - ボロン酸 - 2 , 2 ' - ジメチルビフェニル 2 . 2 g (0 . 0 0 9 m o l)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0 . 0 5 g、炭酸カリウム (2 M 水溶液) 50 g、テトラヒドロフラン 1 5 0 g を 4 つ口フラスコに加え、1 0 時間加熱還流した。その後、反応液をトルエンと水で抽出し、有機層を減圧濃縮した。その後、残渣をトルエンとヘキサンのカラムクロマトグラフィーで分離精製し、化合物 1 を 3 . 3 g (6 0 %) 得た。得られた生成物を、トルエン再結晶、および昇華により精製を行った。

20

【 0 1 6 9 】

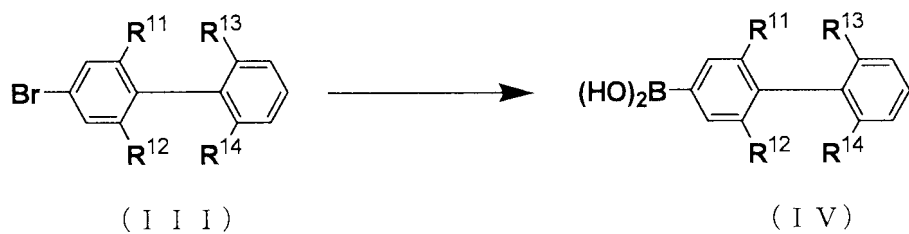
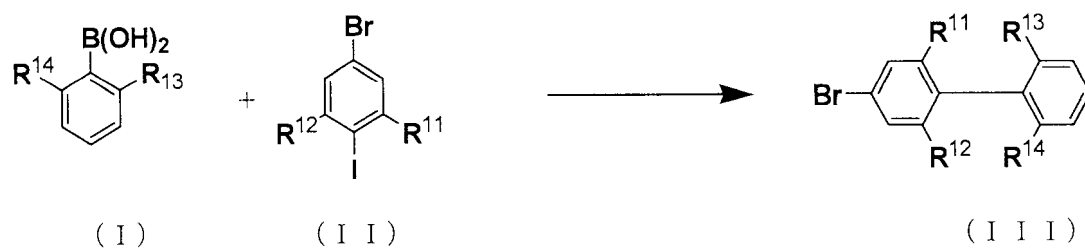
合成例 2 ~ 5 0

以下に示す反応式 (2) ~ 反応式 (6) を組み合わせて、表 1 中の化合物を合成した。

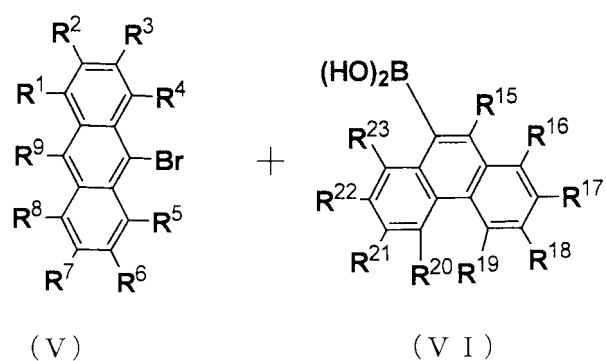
【 0 1 7 0 】

反応式 (2)

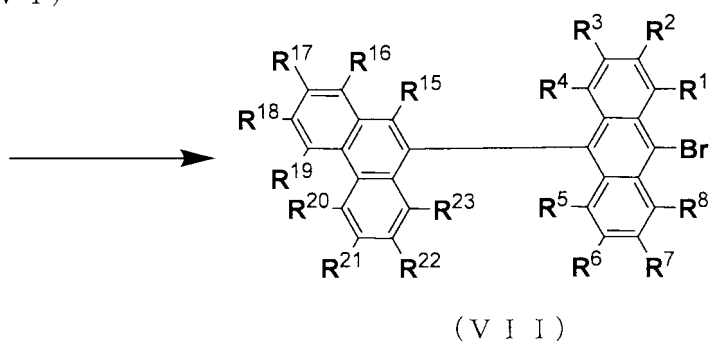
【化 1 6】



10



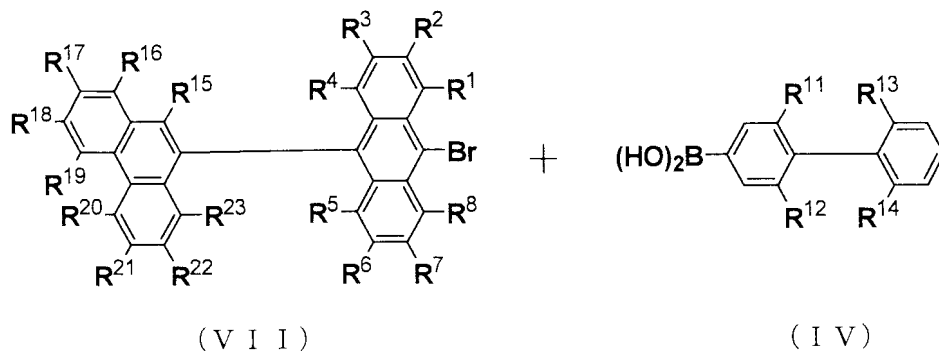
20



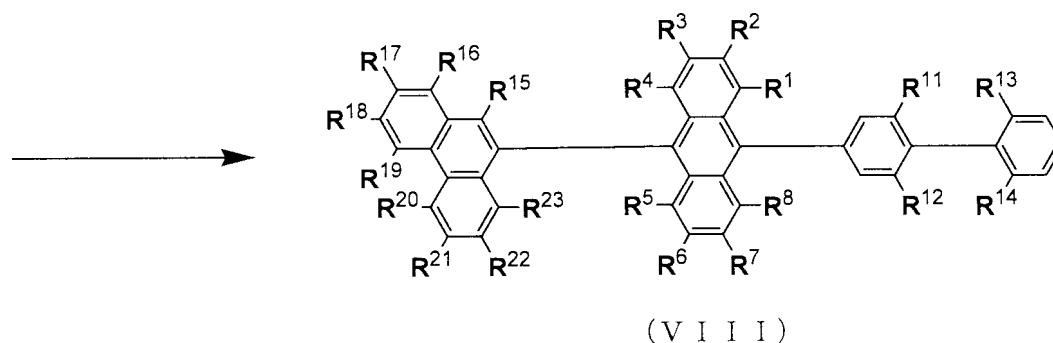
30

【 0 1 7 1】

【化 1 7】



10



20

【0 1 7 2】

反応式(2)中、 $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表し、 R^{11} 、 R^{14} は、それぞれ独立に、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基を表し、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基を表し、 $R^{15} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表す。

30

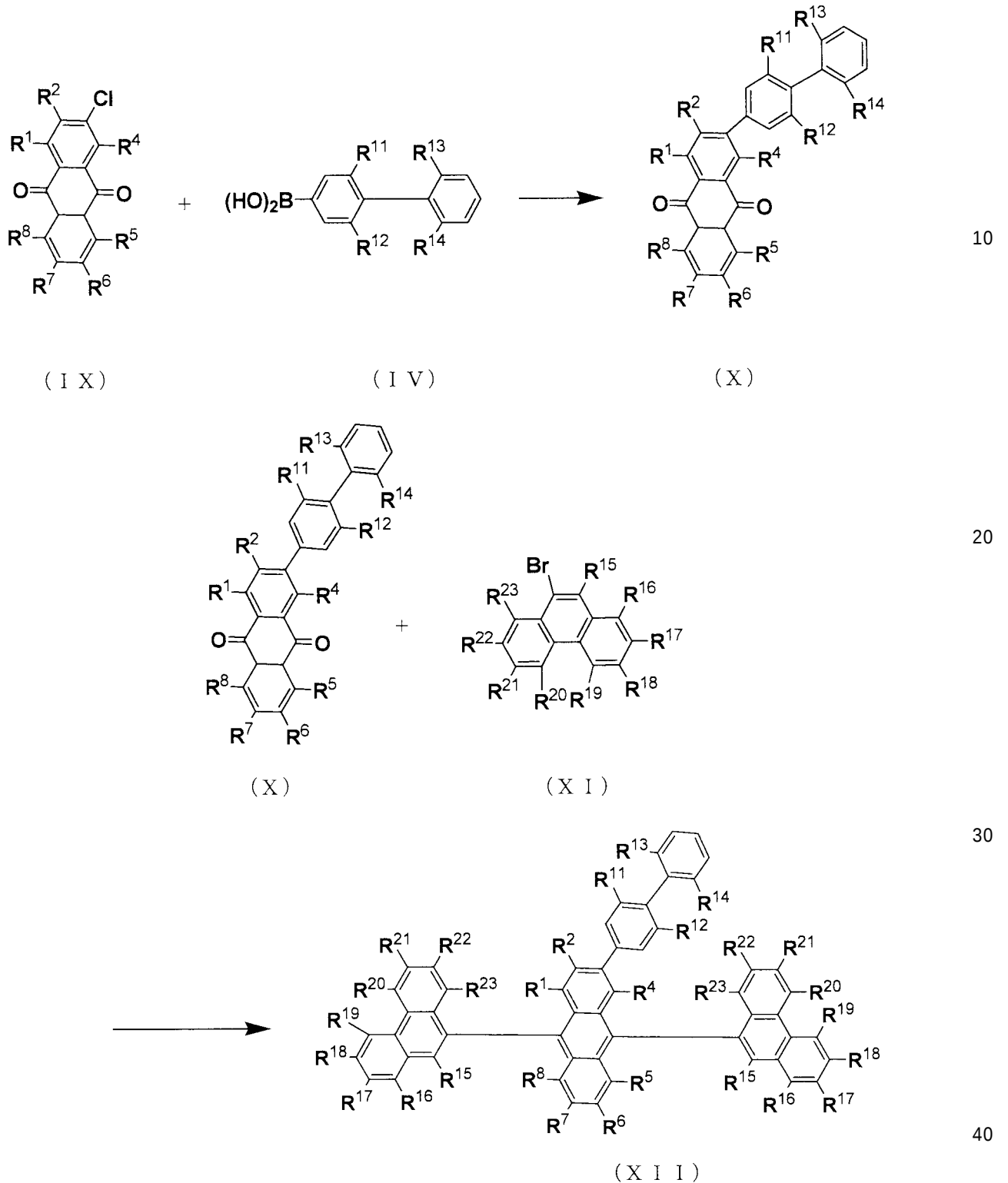
【0 1 7 3】

合成方法としては、合成例1と同様の操作で本発明の化合物(VII I)を得ることができる。

【0 1 7 4】

反応式(3)

【化 1 8】



【0175】

反応式(2)中、R¹、R²、R⁴、R⁵～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表し、R¹¹、R¹⁴は、それぞれ独立に、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基を表し、R¹²、R¹³は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基を表し、R¹⁵～R²³は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置

換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表す。

【0176】

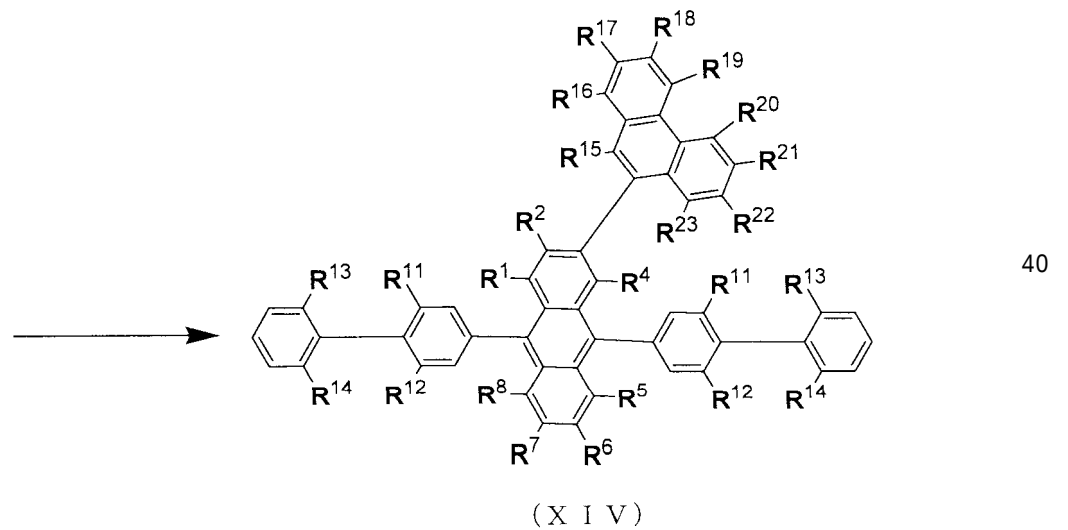
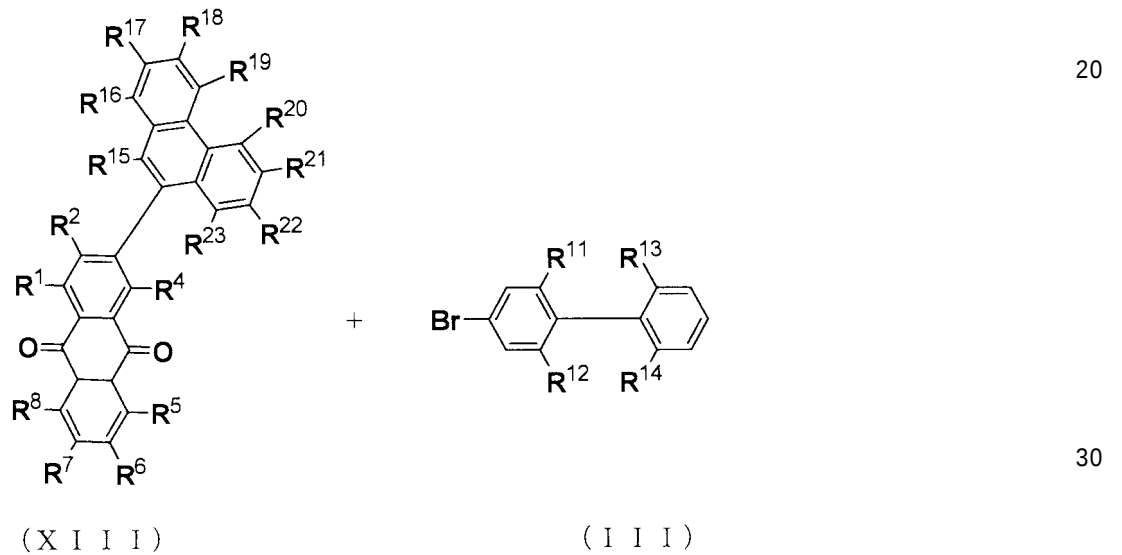
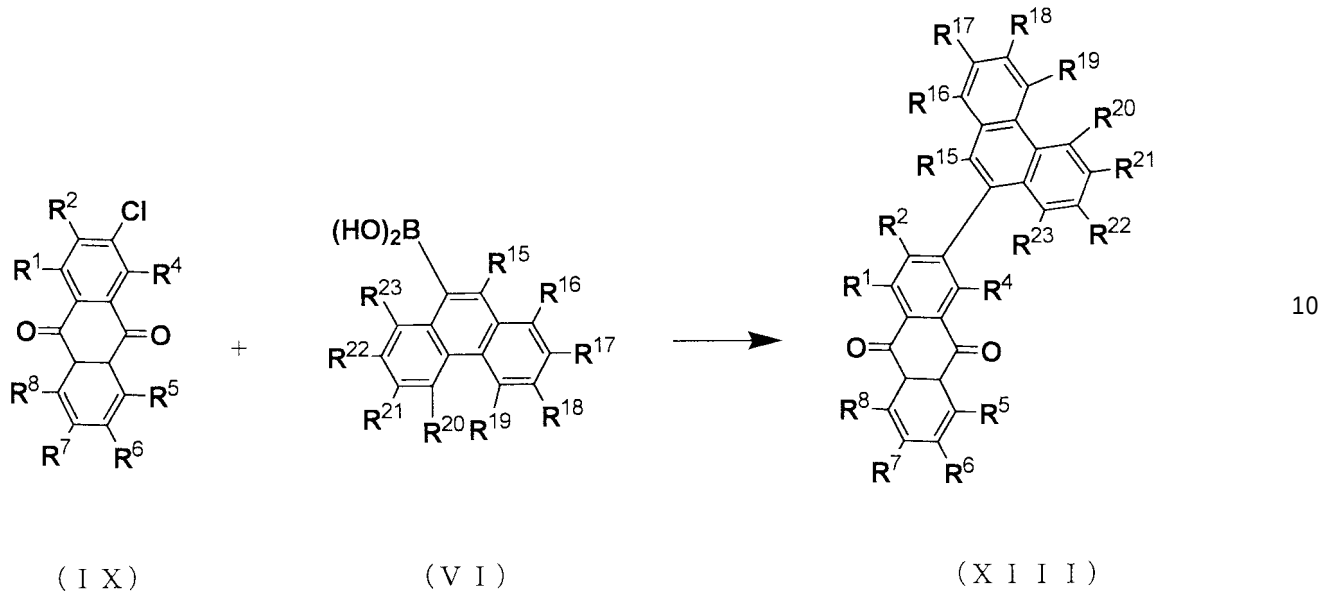
合成方法としては、テトラヒドロフラン溶媒中、窒素気流下、2 - クロロアントラキノン誘導体 (IX) 1 当量に対して、2, 2' - ジメチルビフェニルボロン酸誘導体 (IV) 1.2 当量と、トリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム 0.03 当量とトリシクロヘキシルホスフィン 0.045 当量とリン酸カリウムを加え、加熱反応させることによって、アントラキノン誘導体 (X) を合成する。次に、テトラヒドロフラン溶媒中、-78 °C において、アントラキノン誘導体 (X) 1.0 等量に対して、ノルマル - ブチルリチウムのヘキサン溶液を 2.5 当量加え、その後、9 - プロモフェナントレン誘導体 (XI) を 3.0 当量加え、12 時間室温で反応した。その後、ヨウ化ナトリウムを 10.0 当量とホスフィン酸ナトリウム一水和物 10.0 当量を加えた酢酸溶液中で、加熱還流し反応させることにより本発明の化合物 (XII) を得ることが出来る。

10

【0177】

反応式 (4)

【化 19】



【0178】

反応式(4)中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香

10

20

30

40

50

族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表し、 R^{11} 、 R^{14} は、それぞれ独立に、置換または未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基を表し、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換または未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基を表し、 $R^{15} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表す。

【0179】

合成方法としては、テトラヒドロフラン溶媒中、窒素気流下、2 - クロロアントラキノ誘導体 (IX) 1 当量に対して、9 - フェナントレンボロン酸誘導体 (VI) 1 . 2 当量と、トリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム 0 . 0 3 当量とトリシクロヘキシルホスフィン 0 . 0 4 5 当量とリン酸カリウムを加え、加熱反応させることによって、アントランキノ誘導体 (XIII) を合成する。次に、テトラヒドロフラン溶媒中、- 7 8 において、アントラキノ誘導体 (XIII) 1 . 0 等量に対して、ノルマル - ブチルリチウムのヘキサン溶液を 2 . 5 当量加え、その後、9 - プロモフェナントレン誘導体 (III) を 3 . 0 当量加え、1 2 時間室温で反応した。その後、ヨウ化ナトリウムを 1 0 . 0 当量とホスフィン酸ナトリウム一水和物 1 0 . 0 当量を加えた酢酸溶液中で、加熱還流し反応させることにより本発明の化合物 (XV) を得ることが出来る。

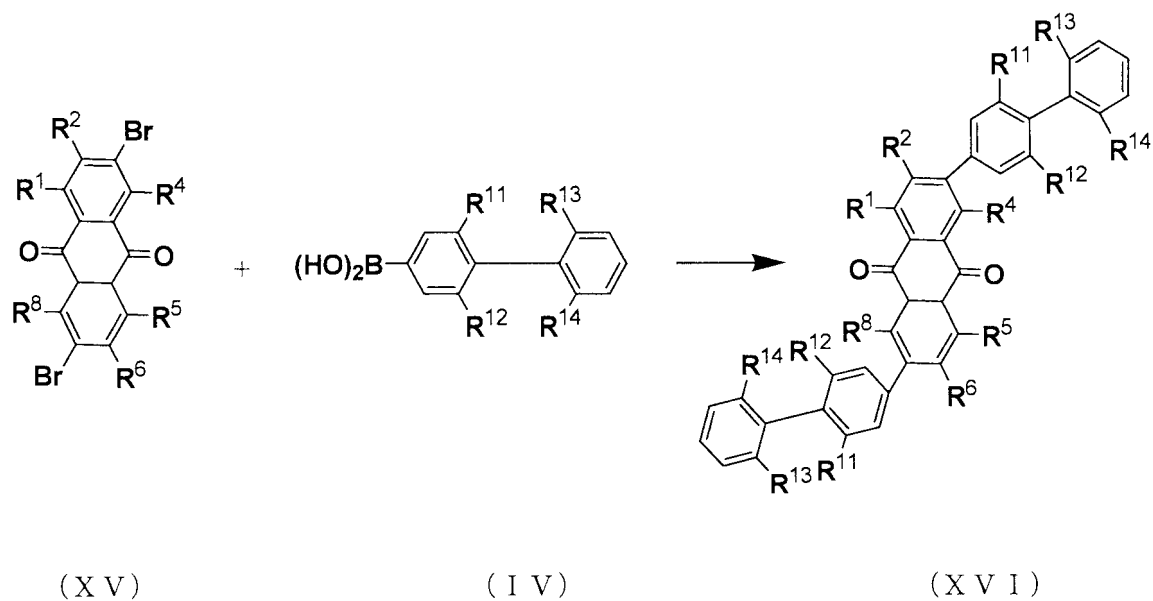
10

【0180】

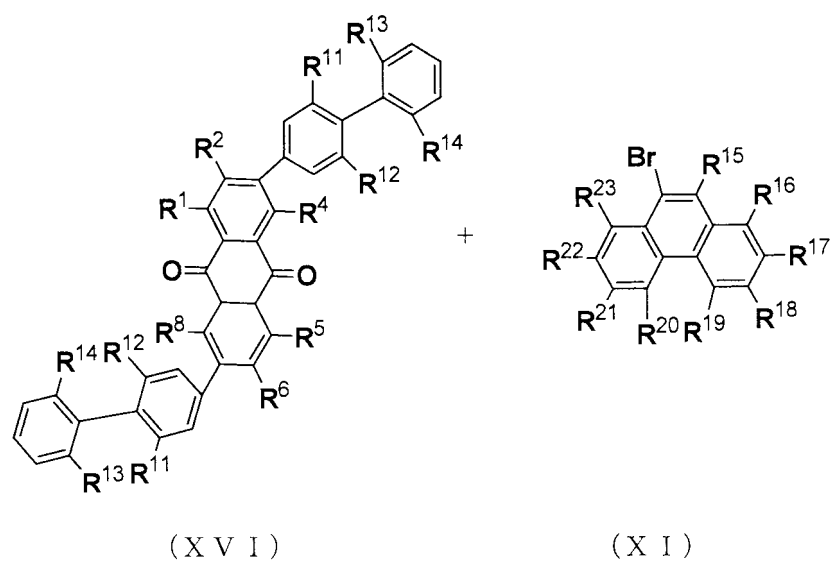
反応式 (5)

20

【化 20】

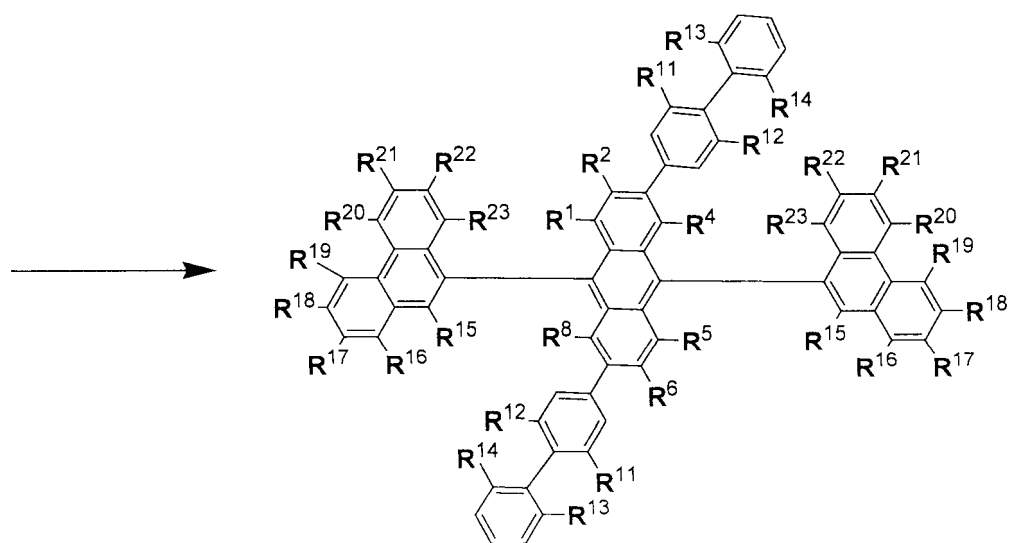


10



20

30



40

【0181】

50

反応式(5)中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表し、 R^{11} 、 R^{14} は、それぞれ独立に、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基を表し、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基を表し、 $R^{15} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表す。

合成方法としては、テトラヒドロフラン溶媒中、窒素気流下、2、6-ジブromoアントラキノン誘導体(XV)1当量に対して、2，2'-ジメチルピフェニルボロン酸誘導体(IV)2.2当量と、トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム0.03当量とトリシクロヘキシルホスフィン0.045当量とリン酸カリウムを加え、加熱反応させることによって、アントランキノン誘導体(XVI)を合成する。次に、テトラヒドロフラン溶媒中、-78において、アントラキノン誘導体(XVI)1.0等量に対して、ノルマル-ブチルリチウムのヘキサン溶液を2.5当量加え、その後、9-ブromoフェナントレン誘導体(XI)を3.0当量加え、12時間室温で反応した。その後、ヨウ化ナトリウムを10.0当量とホスフィン酸ナトリウム-水和物10.0当量を加えた酢酸溶液中で、加熱還流し反応させることにより本発明の化合物(XVII)を得ることが出来る。

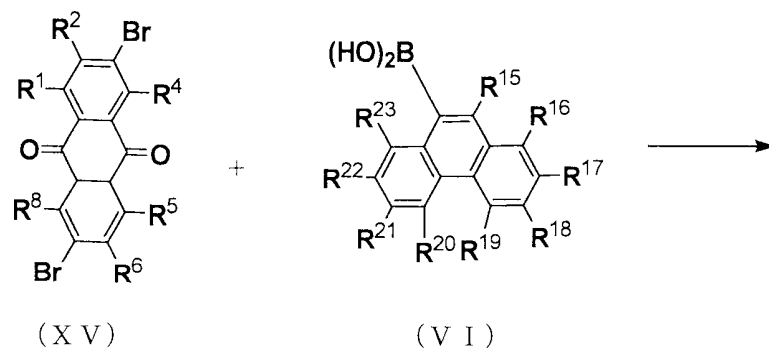
【0182】

反応式(6)

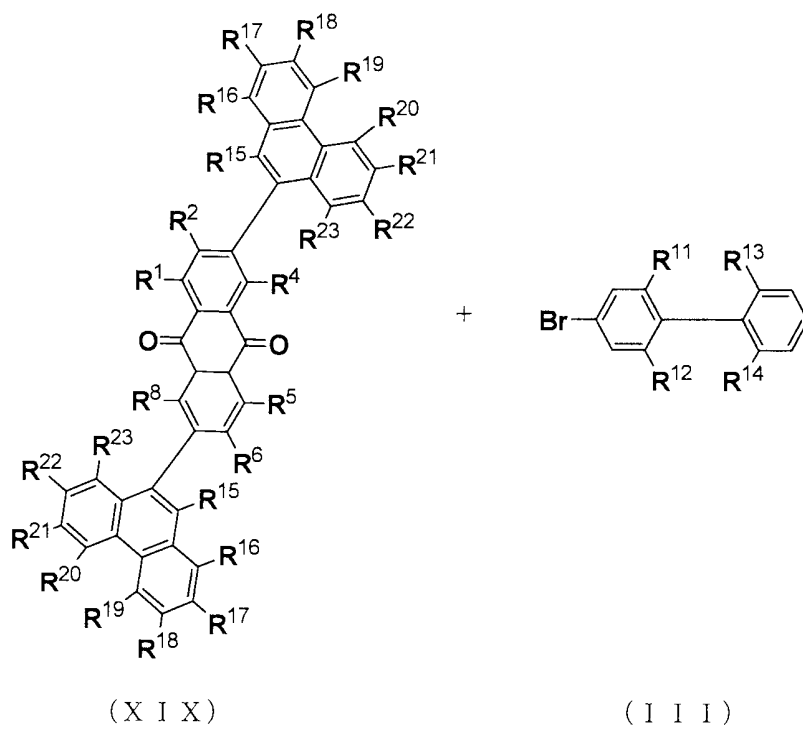
10

20

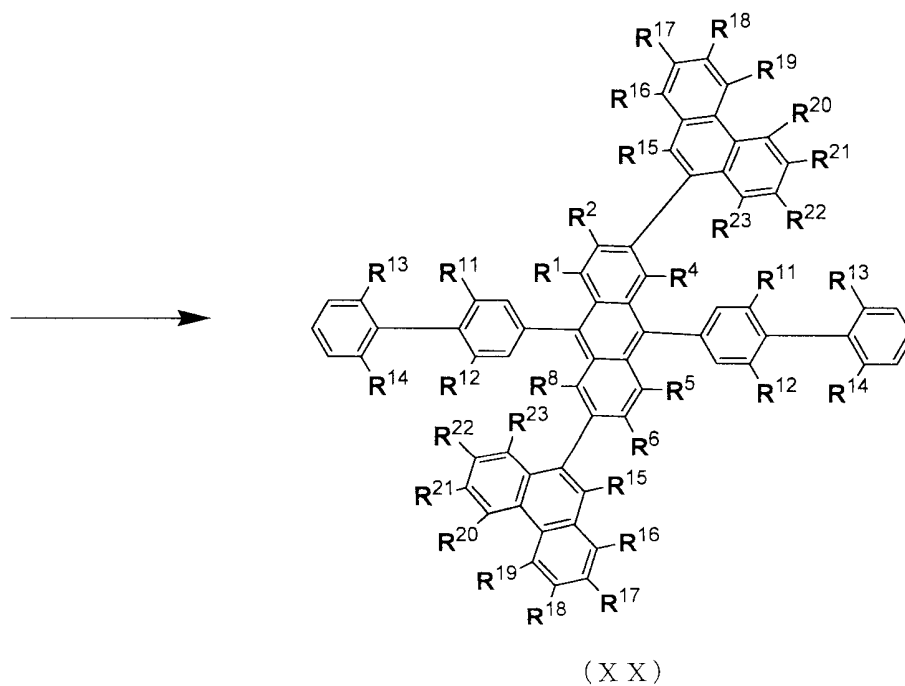
【化 2 1】



10



20



30

40

【 0 1 8 3】

50

反応式(6)中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表し、 R^{11} 、 R^{14} は、それぞれ独立に、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基を表し、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基を表し、 $R^{15} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表す。

【0184】

合成方法としては、テトラヒドロフラン溶媒中、窒素気流下、2、6-ジブromoアントラキノ誘導体(XV)1当量に対して、9-フェナントレンボロン酸誘導体(VI)2.2当量と、トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム0.03当量とトリシクロヘキシルホスフィン0.045当量とリン酸カリウムを加え、加熱反応させることによって、アントランキノ誘導体(XVI)を合成する。次に、テトラヒドロフラン溶媒中、-78において、アントラキノ誘導体(XIX)1.0等量に対して、ノルマル-ブチルリチウムのヘキサン溶液を2.5当量加え、その後、4-ブromo-2,2'-ジメチルビフェニル誘導体(III)を3.0当量加え、12時間室温で反応した。その後、ヨウ化ナトリウムを10.0当量とホスフィン酸ナトリウム一水和物10.0当量を加えた酢酸溶液中で、加熱還流し反応させることにより本発明の化合物(XX)を得ることが出来る。

【0185】

以上の反応(2)~反応(6)を組み合わせ得られた本発明で扱う化合物の構造については、マススペクトル(ブルカーダルトニクス社製、AutoflexII)にて同定した。結果を表8に示す。尚、化合物番号は表1のものと同様である。

【0186】

表 8

10

20

【表 8】

合成例	化合物	マススペクトル 実測値	理論値
1	(1)	606.43	606.86
2	(2)	548.32	548.71
3	(3)	646.54	646.90
4	(4)	590.32	590.79
5	(5)	533.89	534.69
6	(6)	686.12	686.88
7	(7)	597.34	597.19
8	(8)	716.49	716.86
9	(9)	586.24	587.75
10	(10)	694.23	694.94
11	(11)	616.90	616.81
12	(12)	619.32	619.79
13	(13)	793.45	793.08
14	(14)	846.79	847.13
15	(15)	930.90	931.29
16	(16)	775.55	775.97
17	(17)	559.43	559.70
18	(18)	715.01	714.93
19	(19)	776.45	777.43
20	(20)	798.41	799.09
21	(21)	710.57	710.90
22	(22)	923.80	924.29
23	(23)	828.34	828.01
24	(24)	963.42	963.33
25	(25)	780.67	781.03
26	(26)	931.87	932.15
27	(27)	890.87	891.15
28	(28)	1003.15	1003.03
29	(29)	1170.89	1171.68
30	(30)	891.02	891.15
31	(31)	1043.48	1043.34
32	(32)	1002.86	1003.36
33	(33)	1104.78	1105.49
34	(34)	1221.98	1223.71
35	(35)	1060.87	1061.36
36	(36)	950.86	951.28
37	(37)	678.94	679.05
38	(38)	827.03	827.15
39	(39)	674.88	674.95
40	(40)	612.56	612.70

10

20

30

40

【0187】

次に、表2の化合物(41)～(90)の合成方法を以下に示す

50

【 0 1 8 8 】

合成例 4 1

化合物 (4 1) の合成方法

【 0 1 8 9 】

3 ッコフラスコ中、1 - ブロモピレン 2.81 g (0.01 mol)、ジフェニルアミン 2.0 g (0.012 mol) を脱水トルエン 50 ml に溶解させ、トリ (tert - ブチル) ホスフィン 0.1 g、酢酸パラジウム (、銅粉 0.1 g、炭酸カリウム 1.26 g、ニトロベンゼン 20 ml をフラスコ中、0.01 g、tert - ブトキシドナトリウム 1.2 g を加え、窒素ガス下、5 時間加熱還流した。その後、反応液にトルエン 100 ml とメタノール (300 ml) 中に注入し、有機層を分離し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ロータリーエバポレーターにより濃縮した。さらに、シリカゲルによるクロマトグラフィーにより分離精製し、化合物 (41) の粗生成物を 1.25 g 得た。得られた生成物を、トルエン再結晶、および昇華により精製を行った。

【 0 1 9 0 】

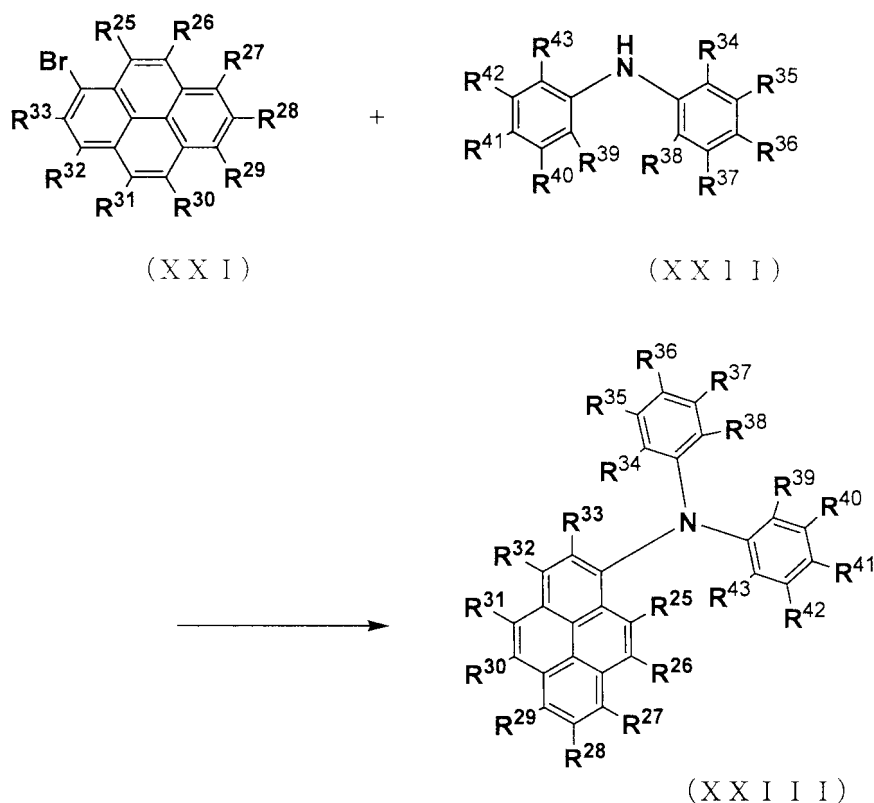
合成例 42 ~ 90

以下に示す反応式(7)～反応式(9)を組み合わせて、表2中の化合物を合成した。

【 0 1 9 1 】

反應式 (7)

【化 2 2】



【 0 1 9 2 】

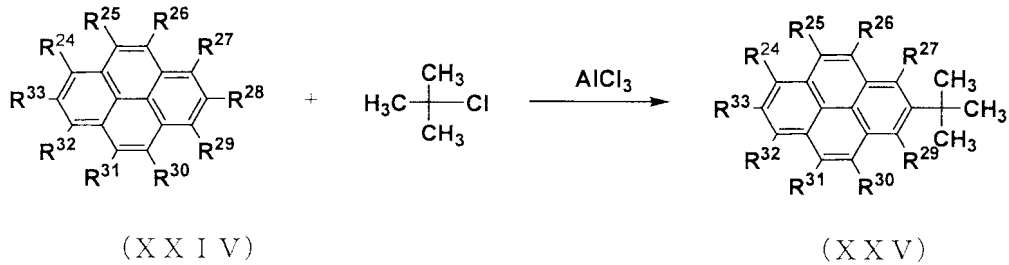
反応式(7)中、 $R^{25} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表し、 $R^{34} \sim R^{38}$ 、 $R^{39} \sim R^{43}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表す。

未置換の 1 価の芳香族複素環基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。合成方法としては、1 - プロモピレン誘導体 (XXI) 1 当量に対して、ジ置換アミン誘導体 (XXII) を 1.2 当量用いる以外は、実施例 1 と同様の操作で本発明の化合物 (XXIII) を得ることができる。

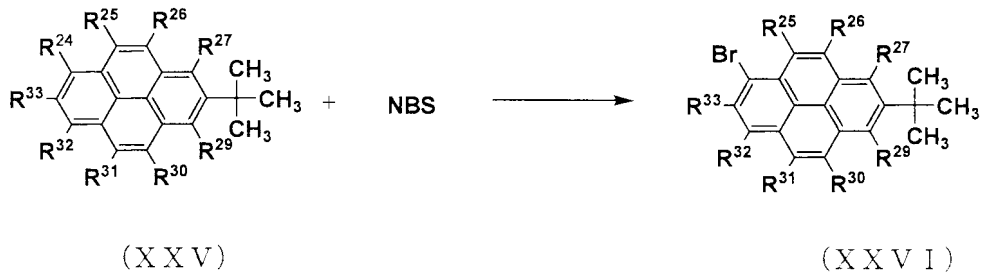
【0193】

反応式 (8)

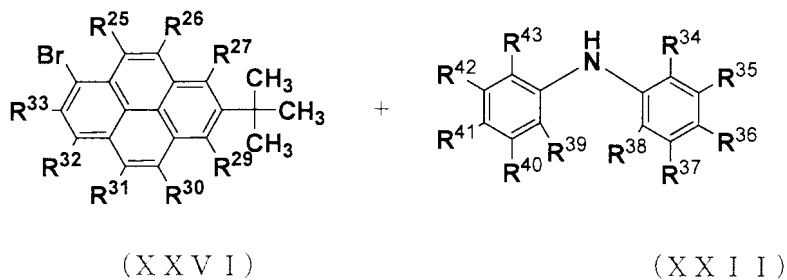
【化 23】



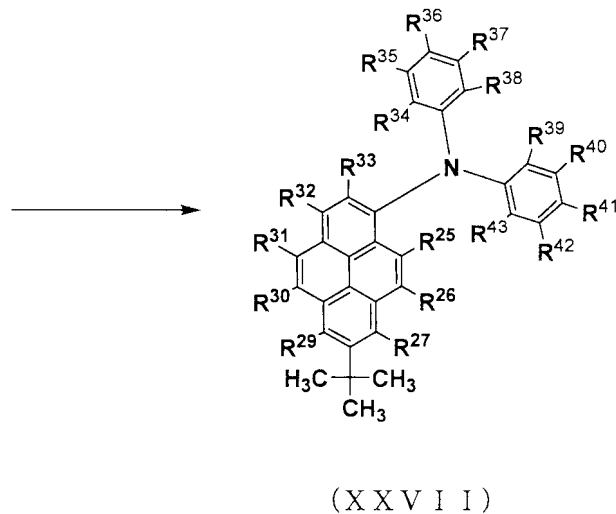
10



20



30



40

【0194】

50

反応式(8)中、 $R^{25} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、または、置換シリル基を表し、 $R^{34} \sim R^{38}$ 、 $R^{39} \sim R^{43}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。

【0195】

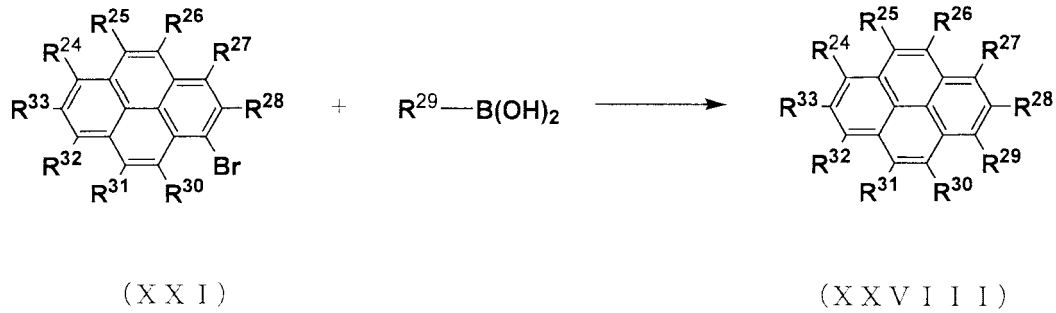
合成方法としては、ジクロロメタン溶媒中、 -20°C にて、ピレン誘導体(XXIV) 1当量に対して、当モルのtert-ブチルクロライドと塩化アルミニウムを反応させ、ピレン誘導体(XXV)を合成する。次に、このピレン誘導体(XXV)をジクロロメタン-メタノール溶媒に溶解させ、その中へNBSをジクロロメタンに溶解させた溶液を滴下し、5時間室温で攪拌することにより、モノブロモ化されたピレン誘導体(XXVI)を得た。このモノブロモ化されたピレン誘導体(XXVI) 1当量に対して、ジ置換アミン誘導体(XXII)を1.2当量用いることにより、実施例41と同様の操作で本発明の化合物(XXVII)を得ることができる。

10

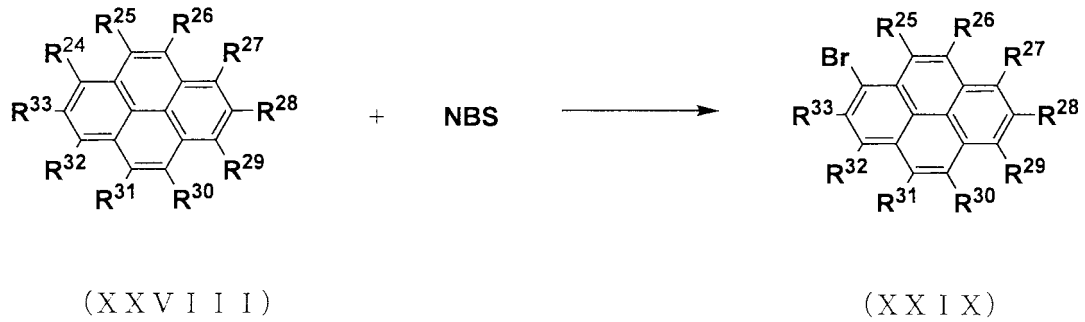
【0196】

反応式(9)

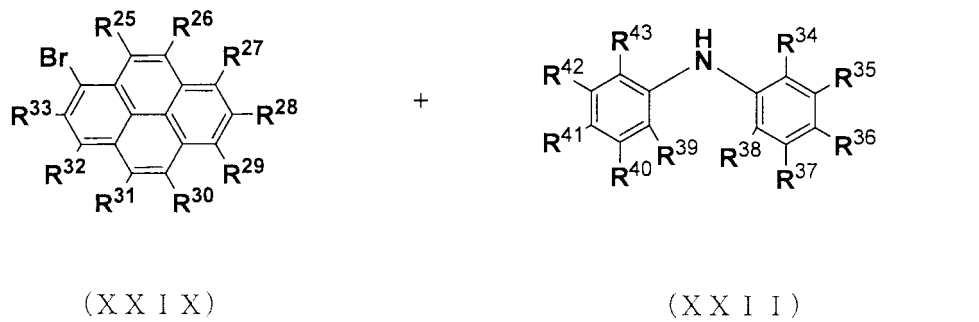
【化 2 4】



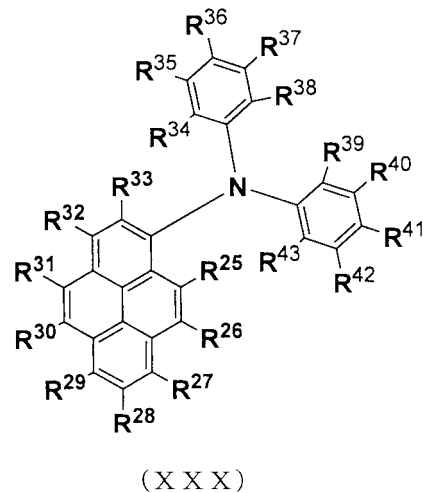
10



20



30



40

【0197】

反応式(9)中、 $R^{25} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環

50

基、または、置換シリル基を表し、 $R^{34} \sim R^{38}$ 、 $R^{39} \sim R^{43}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。

【0198】

合成方法としては、1-プロモピレン誘導体(XXI)に対して、鈴木カップリング法により、置換基 R^{29} を導入し、ピレン誘導体(XXVII)を合成する。次に、このピレン誘導体(XXVII)をジクロロメタンに溶解させ、その中へNBSをジクロロメタンに溶解させた溶液を滴下し、5時間室温で攪拌することにより、モノプロモ化されたピレン誘導体(XXIX)を得た。このモノプロモ化されたピレン誘導体(XXIX) 1

10

【0199】

以上の反応式(7)～反応式(9)を組み合わせ得られた本発明の化合物の構造については、合成例1と同様、マススペクトル、 1H -NMR、 ^{13}C -NMRによって同定した。合成した化合物のマススペクトルの測定結果を表9に示す。尚、化合物番号は本明細書中の表2に記載したものと同一である。

【0200】

表9

【表 9】

実施例	化合物	マススペクトル 実測値	理論値
4 1	(4 1)	5 3 2. 4 2	5 3 2. 6 3
4 2	(4 2)	5 3 2. 3 6	5 3 2. 6 3
4 3	(4 3)	5 3 2. 7 8	5 3 2. 6 3
4 4	(4 4)	6 8 4. 5 5	6 8 4. 8 2
4 5	(4 5)	6 8 4. 4 9	6 8 4. 8 2
4 6	(4 6)	6 8 4. 5 8	6 8 4. 8 2
4 7	(4 7)	8 3 6. 8 7	8 3 7. 0 2
4 8	(4 8)	8 3 7. 2 0	8 3 7. 0 2
4 9	(4 9)	8 3 7. 1 6	8 3 7. 0 2
5 0	(5 0)	9 1 3. 4 5	9 1 3. 1 1
5 1	(5 1)	9 1 3. 0 2	9 1 3. 1 1
5 2	(5 2)	9 8 9. 5 8	9 8 9. 2 1
5 3	(5 3)	9 8 9. 5 1	9 8 9. 2 1
5 4	(5 4)	9 8 1. 4 5	9 8 1. 3 8
5 5	(5 5)	9 8 1. 2 0	9 8 1. 3 8
5 6	(5 6)	9 2 1. 1 8	9 2 1. 3 6
5 7	(5 7)	1 5 6 5. 9 2	1 5 6 6. 1 9
5 8	(5 8)	5 8 8. 3 7	5 8 8. 7 4
5 9	(5 9)	5 8 8. 8 6	5 8 8. 7 4
6 0	(6 0)	7 9 6. 8 5	7 9 7. 0 0
6 1	(6 1)	7 9 7. 1 3	7 9 7. 0 0
6 2	(6 2)	9 4 9. 4 0	9 4 9. 2 3
6 3	(6 3)	9 4 9. 3 5	9 4 9. 2 3
6 4	(6 4)	6 3 2. 6 6	6 3 2. 7 5
6 5	(6 5)	6 3 2. 8 9	6 3 2. 7 5
6 6	(6 6)	8 4 1. 1 4	8 4 0. 9 7
6 7	(6 7)	8 4 1. 2 2	8 4 0. 9 7
6 8	(6 8)	9 0 1. 2 1	9 0 1. 0 1
6 9	(6 9)	9 0 0. 8 8	9 0 1. 0 1
7 0	(7 0)	9 4 9. 0 3	9 4 9. 2 3
7 1	(7 1)	8 9 3. 3 6	8 9 3. 1 2
7 2	(7 2)	1 0 0 5. 6 0	1 0 0 5. 3 3
7 3	(7 3)	8 9 3. 3 2	8 9 3. 1 2
7 4	(7 4)	9 2 1. 4 0	9 2 1. 1 8
7 5	(7 5)	9 6 5. 2 8	9 6 5. 1 1
7 6	(7 6)	1 0 6 1. 3 5	1 0 6 1. 4 4
7 7	(7 7)	9 0 9. 1 5	9 0 8. 9 8
7 8	(7 8)	9 1 3. 2 6	9 1 3. 1 1
7 9	(7 9)	9 5 7. 4 2	9 5 7. 1 2
8 0	(8 0)	8 9 3. 3 9	8 9 3. 1 2
8 1	(8 1)	9 1 9. 2 7	9 1 9. 1 4
8 2	(8 2)	6 9 7. 1 0	6 9 6. 9 2
8 3	(8 3)	8 6 7. 2 4	8 6 7. 0 5

10

20

30

40

【表 9】

84	(84)	1200.27	1200.49
85	(85)	849.08	849.23
86	(86)	893.37	893.12
87	(87)	1037.44	1037.25
88	(88)	1037.37	1037.25
89	(89)	774.12	773.92
90	(90)	1037.36	1037.25

10

【0202】

有機EL素子の実施例

以下、本発明の化合物を有機EL素子用材料として用いた有機EL素子について下記実施例により説明するが、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の真空中にて、基板の加熱や冷却といった温度制御はしない条件下で行った。また、素子の発光特性は、発光素子面積 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の有機EL素子を用いて特性を測定した。

【0203】

実施例91

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表4のHTM5を真空蒸着して膜厚 60 nm の正孔注入層を得た。次いで、本発明の表1中の化合物(1)を真空蒸着して膜厚 20 nm の発光層を得た。さらに、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体(Alq3)を真空蒸着して膜厚 20 nm の電子注入層を作成し、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(Al)を 150 nm 蒸着して電極を形成し、有機EL素子を得た。この素子を 6 V に駆動させた際の色度は、 $\text{CIE}(x, y) = (0.14, 0.10)$ の青色発光であった。この素子を発光輝度 $500\text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 12.5 mA/cm^2 で駆動させた時の初期輝度、および 80 の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表10に示す。

20

30

【0204】

実施例92～116

化合物(1)のかわりに、表1中に示す化合物を用いて発光層を作成した以外は実施例51と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度 $500\text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 15 mA/cm^2 で駆動させた時の初期輝度、および 80 の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表10に示す。

【0205】

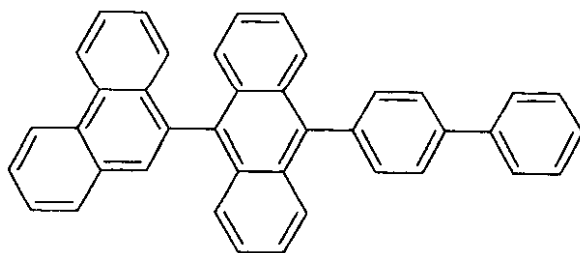
比較例1

以下に示す化合物(A)を用いて発光層を作成した以外は実施例91と同様に素子を作成した。この素子を 6 V に駆動させた際の色度は、 $\text{CIE}(x, y) = (0.15, 0.05)$ の青色発光であった。この素子を発光輝度 $500\text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの輝度と半減寿命を測定した。また、電流密度 12.5 mA/cm^2 で駆動させた時の初期輝度、および 80 の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表10に示す。

40

【0206】

【化 2 5】



10

化合物 (A)

【 0 2 0 7】

表 1 0

【表 10】

実施例	化合物	輝度半減寿命 (h r)	電流密度 12.5 mA/cm ²	
			初期輝度 (cd/m ²)	80℃、100時間後 の輝度 (cd/m ²)
91	(1)	>1000	780	690
92	(2)	>1000	840	800
93	(5)	>1000	880	850
94	(9)	>1000	750	720
95	(14)	>1000	730	690
96	(15)	>1000	850	800
97	(16)	>1000	750	710
98	(18)	>1000	860	850
99	(19)	>1000	870	830
100	(21)	>1000	890	860
101	(22)	>1000	650	600
102	(23)	>1000	540	480
103	(24)	>1000	500	430
104	(26)	>1000	590	540
105	(27)	>1000	550	510
106	(28)	>1000	670	650
107	(29)	>1000	750	700
108	(30)	>1000	870	810
109	(31)	>1000	770	700
110	(33)	>1000	690	650
111	(35)	>1000	680	630
112	(36)	>1000	780	750
113	(37)	>1000	590	550
114	(38)	>1000	560	510
115	(39)	>1000	700	680
116	(40)	>1000	710	690
比較例 1	(A)	260	170	50

10

20

30

40

【0208】

表 10 から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、比較例 1 で作成した素子よりも、長寿命で且つ、高い輝度が得られた。

【0209】

実施例 117

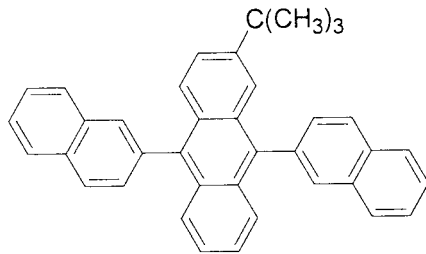
ITO 電極付きガラス板上に、表 3 の HIM3 を真空蒸着して膜厚 70 nm の正孔注入層を得た。次に、表 1 の化合物 (1) と化合物 (B) とを 3 : 100 の組成比で共蒸着して膜厚 40 nm の発光層を形成した。さらに Alq3 を蒸着して膜厚 20 nm の電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウム (Li₂O) を 1 nm、さらに Al を 100 nm

50

m蒸着によって陰極を形成して有機EL素子を得た。この素子を、直流10Vで駆動させた際の外部量子効率 η_{ext} は4.6%を示した。また、発光輝度500 (cd/m^2)で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 $13.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で駆動させた時の初期輝度、および80 の環境で100時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表11に示す。

【0210】

【化26】



化合物 (B)

10

【0211】

実施例 118 ~ 142

化合物(1)の代わりに表1中の化合物を用いた以外は、実施例117と同様に素子を作成した。これらの素子は、直流電圧10Vでの外部量子効率 η_{ext} がいずれも4%以上を示した。また、発光輝度500 (cd/m^2)で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 $12.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で駆動させた時の初期輝度、および80 の環境で100時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表11に示す。

20

【0212】

比較例 2

化合物(1)の代わりに、化合物(A)を用いた以外は実施例117と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度500 (cd/m^2)で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 $12.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で駆動させた時の初期輝度、および80 の環境で100時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表11に示す。

30

【0213】

表 11

【表 1 1】

実施例	化合物	輝度半減寿命 (h r)	電流密度 12.5 mA/cm ²	
			初期輝度 (cd/m ²)	80℃、100時間後の 輝度 (cd/m ²)
117	(1)	>1000	820	800
118	(2)	>1000	860	830
119	(4)	>1000	780	750
120	(8)	>1000	580	530
121	(10)	>1000	650	630
122	(12)	>1000	550	510
123	(14)	>1000	680	640
124	(16)	>1000	700	640
125	(17)	>1000	540	490
126	(19)	>1000	820	810
127	(21)	>1000	860	830
128	(22)	>1000	520	480
129	(25)	>1000	480	440
130	(26)	>1000	500	490
131	(27)	>1000	880	860
132	(28)	>1000	600	540
133	(29)	>1000	760	730
134	(30)	>1000	850	820
135	(31)	>1000	760	740
136	(32)	>1000	850	800
137	(34)	>1000	540	500
138	(36)	>1000	760	730
139	(37)	>1000	650	630
140	(38)	>1000	620	590
141	(39)	>1000	720	700
142	(40)	>1000	730	720
比較例 2	(A)	750	200	120

10

20

30

40

【0214】

表 1 1 から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、比較例 2 で作成した素子よりも、長寿命で且つ、高い輝度が得られた。

【0215】

実施例 1 4 3

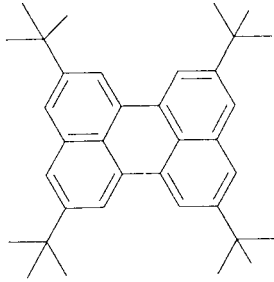
I T O 電極付きガラス板上に、表 3 の H I M 3 を真空蒸着して膜厚 70 nm の正孔注入層を得た。次に、化合物 (C) と表 1 の化合物 (1) とを 3 : 100 の組成比で共蒸着

50

して膜厚 40 nm の発光層を形成した。さらに Alq₃ を蒸着して膜厚 20 nm の電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウム (Li₂O) を 1 nm、さらに Al を 100 nm 蒸着によって陰極を形成して有機 EL 素子を得た。この素子を、直流 10 V で駆動させた際の外部量子効率 は 4.6 % を示した。また、発光輝度 500 (cd/m²) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 13.5 mA/cm² で駆動させた時の初期輝度、および 80 の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 12 に示す。

【0216】

【化 27】



化合物 (C)

10

20

【0217】

実施例 144 ~ 155

化合物 (1) の代わりに表 1 中の化合物を用いた以外は、実施例 143 と同様に素子を作成した。これらの素子は、直流電圧 10 V での外部量子効率がいずれも 4 % 以上を示した。また、発光輝度 500 (cd/m²) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 12.5 mA/cm² で駆動させた時の初期輝度、および 80 の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 12 に示す。

【0218】

表 12

【表 1 2】

実施例	化合物	輝度半減寿命 (h r)	電流密度 12.5 mA/cm ²	
			初期輝度 (cd/m ²)	80℃、100時間後の 輝度 (cd/m ²)
143	(2)	>1000	760	670
144	(5)	>1000	770	670
145	(15)	>1000	690	620
146	(18)	>1000	680	570
147	(21)	>1000	650	580
148	(27)	>1000	770	690
149	(29)	>1000	750	680
150	(30)	>1000	780	700
151	(31)	>1000	790	620
152	(32)	>1000	740	680
153	(36)	>1000	710	650
154	(39)	>1000	720	670
155	(40)	>1000	750	650

10

20

【0219】

表 1 2 から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、長寿命で且つ、高い輝度が得られた。

【0220】

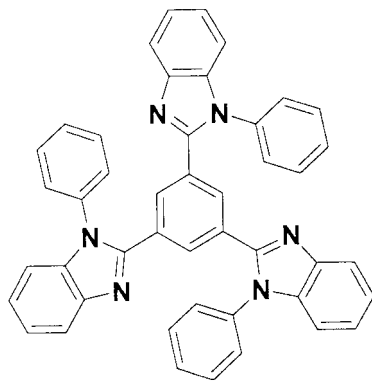
実施例 156

ITO 電極付きガラス板上に、表 3 の HIM8 を真空蒸着して膜厚 80 nm の正孔注入層を得た。次に、化合物 (B) と化合物 (1) とを 100 : 5 の重量組成比で共蒸着して膜厚 30 nm の発光層を形成した。さらに化合物 (D) を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウム (Li₂O) を 1 nm、さらに Al を 100 nm 蒸着によって陰極を形成して有機 EL 素子を得た。この素子は、直流電圧 10 V での外部量子効率 3.7 % を示した。また、発光輝度 500 (cd/m²) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 12.5 mA/cm² で駆動させた時の初期輝度、および 80 の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 1 3 に示す。

30

【0221】

【化 2 8】



化合物 (D)

10

【 0 2 2 2 】

実施例 1 5 7 ~ 1 7 6

化合物 (1) のかわりに表 1 中の化合物を用いた以外は、実施例 1 5 6 と同様に素子を作成した。これら素子は、直流電圧 1 0 V での外部量子効率はいずれも 3 % 以上を示し、また、発光輝度 5 0 0 (c d / m²) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 1 2 . 5 m A / c m² で駆動させた時の初期輝度、および 8 0 の環境で 1 0 0 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 1 3 に示す。

20

【 0 2 2 3 】

比較例 3

化合物 (1) のかわりに化合物 (A) を用いた以外は、実施例 1 5 6 と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度 5 0 0 (c d / m²) で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 1 2 . 5 m A / c m² で駆動させた時の初期輝度、および 8 0 の環境で 1 0 0 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 1 3 に示す。

30

【 0 2 2 4 】

表 1 3

【表 13】

実施例	化合物	輝度半減寿命 (h r)	電流密度 10 mA/cm ²	
			初期輝度 (cd/m ²)	100℃、100時間後 の輝度 (cd/m ²)
156	(1)	>1000	760	740
157	(2)	>1000	880	860
158	(4)	>1000	710	690
159	(5)	>1000	870	860
160	(9)	>1000	700	680
161	(14)	>1000	790	750
162	(15)	>1000	810	780
163	(16)	>1000	750	730
164	(18)	>1000	840	800
165	(19)	>1000	900	880
166	(21)	>1000	680	650
167	(27)	>1000	850	800
168	(29)	>1000	740	690
169	(30)	>1000	890	880
170	(31)	>1000	850	800
171	(32)	>1000	820	780
172	(36)	>1000	700	690
173	(37)	>1000	530	490
174	(38)	>1000	520	460
175	(39)	>1000	600	550
176	(40)	>1000	680	650
比較例 3	(A)	450	190	100

10

20

30

【0225】

表13から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、比較例3で作成した素子よりも、長寿命で高い輝度が得られた。

40

【0226】

実施例177

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表4のHTM8を真空蒸着して膜厚60nmの正孔注入層を得た。次いで、本発明の表1中の化合物(1)と表2中の化合物(79)を重量組成比3:100で真空下において共蒸着して膜厚50nmの発光層を得た。さらに、化合物(D)を真空蒸着して膜厚20nmの電子注入層を作成し、その上に、まずフッ化リチウムを1nm、次いでアルミニウム(Al)を200nm蒸着して電極を形成し、有機EL素子を得た。この素子は、8Vにて外部量子効率4.5%、発光輝度25000(c d/m²)の青色発光を示し、その色度は、x=0.15、y=0.06であった。この素子を発光輝度600(c d/m²)で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命

50

を測定した。また、電流密度 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で駆動させた時の発光効率、および 100 の環境で 100 時間連続駆動させた後の相対輝度 ($= (100 \text{ 時間後の輝度}) / (\text{初期輝度})$) を測定した。結果を表 14 に示す。

【0227】

実施例 178 ~ 225

化合物 (1) と (79) のかわりに表 1、表 2 に示す化合物を用いて発光層を作成した以外は実施例 177 と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度 $600 (\text{cd} / \text{m}^2)$ で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で駆動させた時の発光効率、および 100 の環境で 100 時間連続駆動させた後の相対輝度を測定した。結果を表 14 に示す。

10

【0228】

比較例 4

化合物 (1) のかわりに化合物 (B) と、化合物 (79) の代わりに化合物 (C) をそれぞれ用いた以外は、実施例 177 と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度 $600 (\text{cd} / \text{m}^2)$ で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で駆動させた時の発光効率、および 100 の環境で 100 時間連続駆動させた後の相対輝度を測定した。結果を表 14 に示す。

【0229】

表 14

【表 14】

実施例	表1の 化合物	表2の 化合物	輝度半減寿命※ ¹ (h r)	電流密度 10 mA/cm ²	
				発光効率 (cd/A)	100℃、 100時間後の 相対輝度※ ²
177	(1)	(79)	>1000	6.0	0.95
178	(1)	(80)	>1000	4.6	0.87
179	(1)	(44)	>1000	5.8	0.95
180	(1)	(42)	>1000	5.7	0.94
181	(2)	(43)	>1000	3.7	0.78
182	(2)	(82)	>1000	3.6	0.77
183	(3)	(81)	>1000	3.7	0.79
184	(4)	(44)	>1000	3.8	0.75
185	(4)	(83)	>1000	3.6	0.77
186	(5)	(46)	>1000	4.5	0.87
187	(5)	(89)	>1000	3.7	0.78
188	(6)	(88)	>1000	3.6	0.77
189	(7)	(67)	>1000	4.4	0.86
190	(8)	(68)	>1000	3.3	0.73
191	(8)	(45)	>1000	4.5	0.87
192	(9)	(40)	>1000	3.7	0.78
193	(10)	(49)	>1000	3.6	0.79
194	(12)	(47)	>1000	4.5	0.87
195	(13)	(48)	>1000	3.7	0.78
196	(14)	(56)	>1000	3.8	0.79
197	(15)	(50)	>1000	3.7	0.77
198	(17)	(76)	>1000	3.3	0.73
199	(17)	(77)	>1000	3.0	0.70
200	(18)	(69)	>1000	3.4	0.74
201	(18)	(72)	>1000	3.3	0.73
202	(19)	(51)	>1000	3.4	0.74
203	(19)	(78)	>1000	3.0	0.71
204	(20)	(60)	>1000	3.3	0.73
205	(22)	(52)	>1000	4.5	0.85
206	(22)	(70)	>1000	4.6	0.86
207	(23)	(66)	>1000	4.7	0.86

10

20

30

40

【表 1 4】

2 0 8	(2 4)	(5 3)	> 1 0 0 0	4. 4	0. 8 3
2 0 9	(2 5)	(5 4)	> 1 0 0 0	4. 4	0. 8 3
2 1 0	(2 6)	(4 2)	> 1 0 0 0	4. 7	0. 8 5
2 1 1	(2 7)	(5 6)	> 1 0 0 0	4. 3	0. 8 6
2 1 2	(2 8)	(6 9)	> 1 0 0 0	4. 4	0. 8 4
2 1 3	(2 8)	(7 0)	> 1 0 0 0	5. 1	0. 9 0
2 1 4	(2 9)	(5 7)	> 1 0 0 0	4. 3	0. 8 3
2 1 5	(2 9)	(7 5)	> 1 0 0 0	5. 2	0. 9 0
2 1 6	(3 0)	(9 0)	> 1 0 0 0	3. 8	0. 7 8
2 1 7	(3 0)	(7 4)	> 1 0 0 0	4. 6	0. 8 4
2 1 8	(3 1)	(5 8)	> 1 0 0 0	3. 3	0. 7 4
2 1 9	(3 2)	(8 8)	> 1 0 0 0	3. 7	0. 7 7
2 2 0	(3 3)	(5 9)	> 1 0 0 0	3. 6	0. 7 6
2 2 1	(3 4)	(8 6)	> 1 0 0 0	3. 8	0. 7 8
2 2 2	(3 5)	(6 1)	> 1 0 0 0	3. 7	0. 7 6
2 2 3	(3 6)	(9 0)	> 1 0 0 0	4. 4	0. 8 6
2 2 4	(3 7)	(6 4)	> 1 0 0 0	3. 8	0. 7 7
2 2 5	(3 8)	(6 5)	> 1 0 0 0	3. 6	0. 7 7
比較例 4	(B)	(C)	3 0 0	0. 8	0. 2 3

※ 1：初期輝度 600 (cd/m^2) で室温にて定電流駆動したときの輝度半減時間。

※ 2：電流密度 10 mA/cm^2 で 100℃ の環境で 100 時間連続駆動させた後の相対輝度 (= (100 時間後の輝度) / (初期輝度))

【0 2 3 1】

表 1 4 から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、比較例 4 で作成した素子よりも、長寿命で高い輝度が得られた。

【0 2 3 2】

実施例 2 2 6

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、表 4 の H T M 7 を真空蒸着して膜厚 60 nm の正孔注入層を得た。次いで、本発明の表 1 中の化合物 (2) を真空蒸着して膜厚 60 nm の電子輸送性発光層を得た。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 (A l) を 150 nm 蒸着して電極を形成し、有機 E L 素子を得た。結果を表 1 5 に示す。

【0 2 3 3】

実施例 2 2 7 ~ 2 3 9

化合物 (2) のかわりに表 1 中の化合物を用いた以外は、実施例 2 2 6 と同様に素子を作成した。これら素子は、直流電圧 10 V での外部量子効率はいずれも 3 % 以上を示し、また、発光輝度 500 (cd/m^2) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 12.5 mA/cm^2 で駆動させた時の初期輝度、および 80 の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 1 5 に示す。

【0 2 3 4】

比較例 5

化合物(1)のかわりに化合物(A)を用いた以外は、実施例226と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度600(cd/m^2)で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度10 mA/cm^2 で駆動させた時の発光効率、および100の環境で100時間連続駆動させた後の相対輝度を測定した。結果を表15に示す。

【0235】

表15

【表15】

実施例	化合物	輝度半減寿命 ^{※1} (hr)	電流密度10 mA/cm^2	
			発光効率 (cd/A)	100℃、 100時間後の 相対輝度 ^{※2}
226	(2)	>1000	6.0	0.95
227	(3)	>1000	4.6	0.87
228	(4)	>1000	5.8	0.95
229	(6)	>1000	5.7	0.94
230	(8)	>1000	3.7	0.78
231	(10)	>1000	3.6	0.77
232	(15)	>1000	3.7	0.79
233	(18)	>1000	3.8	0.75
234	(21)	>1000	3.6	0.77
235	(27)	>1000	4.5	0.87
236	(30)	>1000	3.7	0.78
237	(32)	>1000	3.6	0.77
238	(39)	>1000	4.4	0.86
239	(40)	>1000	3.3	0.73
比較例 5	(A)	200	0.9	0.21

10

20

30

40

【0236】

表15から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、比較例5で作成した素子よりも、長寿命で高い輝度が得られた。

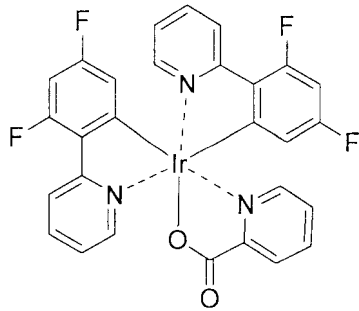
【0237】

実施例240

ITO電極付きガラス板上に、HIM2を蒸着して膜厚65nmの正孔注入層を形成した。次に、表1の化合物(2)と化合物(F)とを100:3の組成比で共蒸着して膜厚45nmの発光層を形成した。さらに、表7のES2を蒸着して膜厚20nmの電子輸送層を形成した。その上に、さらに、Alq3を真空蒸着して膜厚10nmの電子注入層を作成し、その上に、まずフッ化リチウムを1nm、次いでAlを200nm蒸着して電極を形成して、有機EL素子を得た。この素子を発光輝度500(cd/m^2)で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命は1000時間以上あった。

【0238】

【化 2 9】



10

【 0 2 3 9】

実施例 2 4 1 ~ 2 5 3

化合物 (2) のかわりに表 1 に示す化合物を用いて発光層を作成した以外は実施例 2 4 0 と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度 $600 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 10 mA/cm^2 で駆動させた時の発光効率、および 100 の環境で 100 時間連続駆動させた後の相対輝度を測定した。結果を表 1 6 に示す。

【 0 2 4 0】

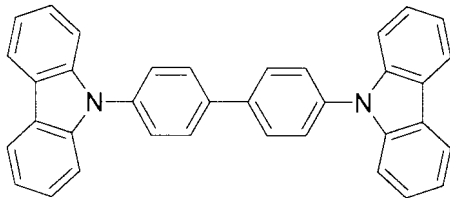
比較例 5

化合物 (2) のかわりに化合物 (G) を用いた以外は、実施例 2 4 0 と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度 $600 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 10 mA/cm^2 で駆動させた時の発光効率、および 100 の環境で 100 時間連続駆動させた後の相対輝度を測定した。結果を表 1 6 に示す。

20

【 0 2 4 1】

【化 3 0】



化合物 (G)

30

【 0 2 4 2】

表 1 6

【表 16】

実施例	化合物	輝度半減寿命 ^{※1} (h r)	電流密度 10 mA / cm ²	
			発光効率 (cd / A)	100℃、 100時間後の 相対輝度 ^{※2}
241	(4)	>1000	6.0	0.95
242	(5)	>1000	4.6	0.87
243	(9)	>1000	5.8	0.95
244	(14)	>1000	5.7	0.94
245	(15)	>1000	3.7	0.78
246	(16)	>1000	3.6	0.77
247	(18)	>1000	3.7	0.79
248	(19)	>1000	3.8	0.75
249	(21)	>1000	3.6	0.77
250	(27)	>1000	4.5	0.87
251	(29)	>1000	3.7	0.78
252	(30)	>1000	3.6	0.77
253	(32)	>1000	4.4	0.86
比較例 6	(G)	>1000	1.3	0.73

10

20

【0243】

表16から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、比較例6で作成した素子よりも、長寿命で高い輝度が得られた。

【0244】

実施例254

30

化合物(1)の溶解度測定

【0245】

この本発明の化合物(1)のトルエンへの溶解度を調べ、その結果を表17に示した。表1に示すが如く、化合物(1)はトルエンに対して成膜に十分必要な溶解性を示した。

【0246】

実施例255～293

化合物(1)のかわりに、表1中に示す化合物を用いてトルエンへの溶解度を調べた、その結果を表8に示す。

【0247】

比較例7

40

化合物(A)を用いてトルエンへの溶解度を調べた。その結果を表17に示す。

【0248】

【表 17】

表 17

実施例	化合物	トルエン中の化合物濃度	
		2.0 w t %	5.0 w t %
254	(1)	+	+
255	(2)	+	—
256	(3)	+	+
257	(4)	+	—
258	(5)	+	+
259	(6)	+	+
260	(7)	+	—
261	(8)	+	—
262	(9)	+	—
263	(10)	+	+
264	(11)	+	—
265	(12)	+	+
266	(13)	+	—
267	(14)	+	+
268	(15)	+	—
269	(16)	+	—
270	(17)	+	+
271	(18)	+	+
272	(19)	+	+
273	(20)	+	—
274	(21)	+	—
275	(22)	+	—
276	(23)	+	+
277	(24)	+	—
278	(25)	+	+
279	(26)	+	+
280	(27)	+	+
281	(28)	+	—
282	(29)	+	+
283	(30)	+	—
284	(31)	+	—
285	(32)	+	+
286	(33)	+	+
287	(34)	+	+
288	(35)	+	+
289	(36)	+	—
290	(37)	+	+
291	(38)	+	—
292	(39)	+	+
293	(40)	+	—
比較例 7	(A)	—	—

+：溶解した

—：溶解せず懸濁液となった

10

20

30

40

50

【 0 2 4 9 】

以下、本発明の化合物と有機溶剤からなる有機 E L 素子用インキ組成物を用いた有機 E L 素子について説明するが、本発明もまた、下記実施例に限定されるものではない。スピ
ンコートは溶媒種や目標の膜厚に合わせて、5 0 0 r p m ~ 2 5 0 0 r p m の間の回転速
度で1分間の回転動作をさせた。また、素子の発光特性は、発光素子面積 2 m m × 2 m m
の有機 E L 素子を用いて特性を測定した。

【 0 2 5 0 】

実施例 2 9 4

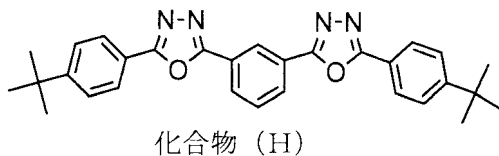
洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、P E D O T / P S S (ポリ(3 , 4 - エチレン
ジオキシ) - 2 , 5 - チオフェン / ポリスチレンスルホン酸、B a y e r 社製 B A Y T R
O N P V P C H 8 0 0 0) をスピコート法にて製膜し、膜厚 4 0 n m の正孔注入
層を得た。次いで、P V K (ポリビニルカルバゾール) を 6 0 % および、化合物 (2) を
3 % および電子輸送材料 (化合物 (H)) 3 7 % を 2 . 0 w t % の濃度でトルエンに溶解
させ、スピコーティング法により 7 0 n m の膜厚の発光層を得た。さらにその上に、C
a を 2 0 n m 蒸着した後、A l を 2 0 0 n m 蒸着して電極を形成して有機 E L 素子を得た
。この素子について通電試験を行ったところ、最大発光輝度 7 5 0 c d / m ² の青色発光
が得られた。

10

【 0 2 5 1 】

【 化 3 1 】

20



【 0 2 5 2 】

実施例 2 9 5 ~ 3 1 7

化合物 (2) のかわりに表 1 に示す化合物を用いて発光層を作成した以外は実施例 2 9
4 と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度 6 0 0 (c d / m ²) で室温にて定電流
駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 1 0 m A / c m ² で駆動させた
時の発光効率、および 1 0 0 の環境で 1 0 0 時間連続駆動させた後の相対輝度を測定し
た。結果を表 1 8 に示す。

30

【 0 2 5 3 】

比較例 8

化合物 (2) のかわりに化合物 (A) を用いた以外は、実施例 2 9 4 と同様に素子を
作成した。この素子を発光輝度 6 0 0 (c d / m ²) で室温にて定電流駆動したときの輝
度半減寿命を測定した。また、電流密度 1 0 m A / c m ² で駆動させた時の発光効率、お
よび 1 0 0 の環境で 1 0 0 時間連続駆動させた後の相対輝度を測定した。結果を表 1 8
に示す。

【 0 2 5 4 】

40

表 1 8

【表 18】

実施例	一般式 [1]の 化合物	輝度半減寿命 ^{※1} (h r)	電流密度 10 mA / cm ²	
			発光効率 (cd / A)	100℃、 100時間後の 相対輝度 ^{※2}
295	(4)	>1000	6.0	0.95
296	(5)	>1000	4.6	0.87
297	(9)	>1000	5.8	0.95
298	(14)	>1000	5.7	0.94
299	(15)	>1000	3.7	0.78
300	(16)	>1000	3.6	0.77
301	(18)	>1000	3.7	0.79
302	(19)	>1000	3.8	0.75
303	(21)	>1000	3.6	0.77
304	(27)	>1000	4.5	0.87
305	(29)	>1000	3.7	0.78
306	(30)	>1000	3.6	0.77
307	(32)	>1000	4.4	0.86
比較例 8	(A)	>1000	1.3	0.53

10

20

【0255】

表18から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、比較例3で作成した素子よりも、長寿命で高い輝度が得られた。

30

【0256】

実施例308

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOT/PSS（ポリ(3,4-エチレンジオキシ)-2,5-チオフェン/ポリスチレンスルホン酸、Bayer社製BAYTRON PVP CH8000）をスピンコート法にて製膜し、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、本発明の表1中の化合物(1)と表2中の化合物(79)を重量組成比3:100で2.0wt%の濃度でトルエンに溶解させ、スピンコーティング法により70nmの膜厚の発光層を得た。さらにその上に、Caを20nm蒸着した後、Alを200nm蒸着して電極を形成して有機EL素子を得た。この素子について通電試験を行ったところ、最大発光輝度640cd/m²の青色発光が得られた。

40

【0257】

実施例309～320

化合物(1)と(79)のかわりに表1、表2に示す化合物を用いて発光層を作成した以外は実施例308と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度600(cd/m²)で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度10mA/cm²で駆動させた時の発光効率、および100の環境で100時間連続駆動させた後の相対輝度を測定した。結果を表19に示す。

【0258】

比較例9

化合物(1)のかわりに化合物(B)と、化合物(79)の代わりに化合物(C)をそれぞれ用いた以外は、実施例308と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度600

50

(cd/m^2) で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ で駆動させた時の発光効率、および 100°C の環境で 100 時間連続駆動させた後の相対輝度を測定した。結果を表 19 に示す。

【0259】

表 19

【表 19】

実施例	一般式 [1]の 化合物	一般式 [2]の 化合物	輝度半減寿命 ^{*1} (hr)	電流密度 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$	
				発光効率 (cd/A)	100°C 、 100 時間後の 相対輝度 ^{*2}
308	(4)	(41)	>1000	6.0	0.95
309	(5)	(45)	>1000	4.6	0.87
310	(9)	(46)	>1000	5.8	0.95
311	(14)	(47)	>1000	5.7	0.94
312	(15)	(49)	>1000	3.7	0.78
313	(16)	(52)	>1000	3.6	0.77
314	(18)	(54)	>1000	3.7	0.79
315	(19)	(56)	>1000	3.8	0.75
316	(21)	(59)	>1000	3.6	0.77
317	(27)	(60)	>1000	4.5	0.87
318	(29)	(71)	>1000	3.7	0.78
319	(30)	(75)	>1000	3.6	0.77
320	(32)	(77)	>1000	4.4	0.86
比較例 9	(B)	(C)	>1000	3.3	0.73

10

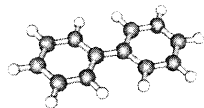
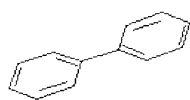
20

30

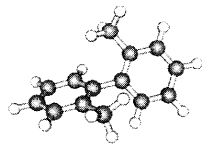
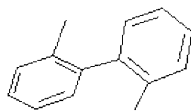
【0260】

以上のように、本発明で示された有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いることにより、高い性能の EL 素子が作成できる。比較化合物に対して格段に高い性能が発揮されることは明らかであり、有機 EL 素子の高い発光効率、低駆動電圧化、長寿命化、高色純度な青色発光が達成できる。

【 図 1 】



【 図 2 】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)

H 0 1 L 51/50 (2006.01)

C 0 9 K 11/06 6 2 0
 C 0 9 D 11/00
 C 0 7 D 333/56
 C 0 7 D 295/02 Z
 C 0 7 D 333/08
 H 0 5 B 33/14 B
 H 0 5 B 33/22 B

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB04 BB06 BB08 CC02 CC04 CC07
 CC12 CC22 CC24 CC27 CC45 DD53 DD59 DD66 DD67 DD68
 DD69 DD70 DD74 DD78 GG06
 4J039 AD00 BC04 BC68 BC69 BC72 BC77 BE01 BE02 BE12 EA16
 EA37

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料及其用途		
公开(公告)号	JP2011132419A	公开(公告)日	2011-07-07
申请号	JP2009294760	申请日	2009-12-25
[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)	东洋油墨SC控股有限公司		
[标]发明人	早川純平 玉野美智子 千阪二郎		
发明人	早川 純平 玉野 美智子 千阪 二郎		
IPC分类号	C09K11/06 C09D11/00 C07D333/56 C07D295/02 C07D333/08 H01L51/50		
FI分类号	C09K11/06.610 C09K11/06.660 C09K11/06.635 C09K11/06.645 C09K11/06.655 C09K11/06.620 C09D11/00 C07D333/56 C07D295/02.Z C07D333/08 H05B33/14.B H05B33/22.B C07D295/033		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/BB08 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/CC22 3K107/CC24 3K107/CC27 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD70 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/GG06 4J039/AD00 4J039/BC04 4J039/BC68 4J039/BC69 4J039/BC72 4J039/BC77 4J039/BE01 4J039/BE02 4J039/BE12 4J039/EA16 4J039/EA37		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：由于分子难以结晶，容易形成稳定的薄膜，并且在用作有机EL器件的蓝色发光材料时，它具有出色的特性，例如低电压驱动和长寿命，并具有高玻璃化转变温度。提供具有温度（T_g）的化合物。用于有机电致发光器件的材料，其包含被特定的菲和联苯取代的蒽衍生物。此外，用于有机电致发光器件的材料包含被特定芳族胺取代的a衍生物。[选择图]无

