

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)	
C 0 9 K 11/06	625	C 0 9 K 11/06	625	3 K 0 0 7
	635		635	
	645		645	
	650		650	
	655		655	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 25数) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願2001－182900(P2001－182900)	(71)出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22)出願日	平成13年6月18日(2001.6.18)	(72)発明者	鳥羽 泰正 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
		(72)発明者	菅野 真樹 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
		F ターム (参考)	3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 CA01 CB01 DA01 DB03 EB00

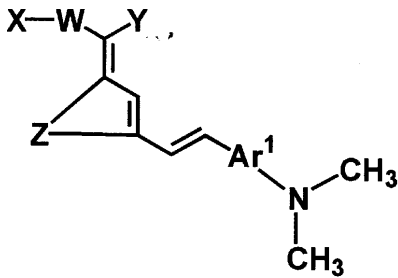
(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】良好な発光色と、高い発光輝度、発光効率を示す有機E L素子と、それを満足しうる有機E L素子用材料を提供すること。

【解決手段】下記一般式〔1〕で表される化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。一般式〔1〕

【化1】



〔式中、Wは、カルボニル基、スルフィニル基、スルホニル基のいずれか、Xは、炭素数1～18の有機残基、Yは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～18の有機残基のいずれか、Zは、5～7員環を形成するための炭

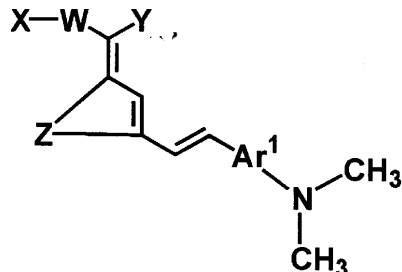
素数2～20の置換もしくは未置換の2価の脂肪族炭化水素基、A r¹は、炭素数4～30の置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基である。XとYは、互いに結合して環を形成していても良い。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で表される化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔1〕

【化1】

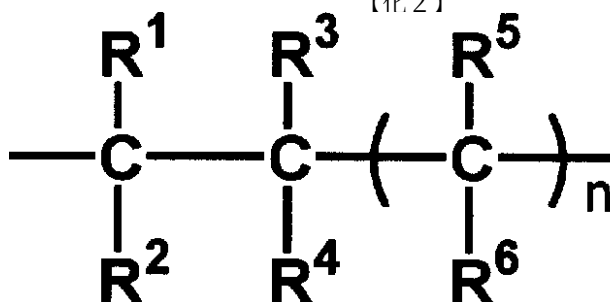


*〔式中、Wは、カルボニル基、スルフィニル基、または、スルホニル基を表し、Xは、炭素数1～18の有機残基を表し、Yは、水素原子、ハロゲン原子、または、炭素数1～18の有機残基を表し、Zは、5～7員環を形成するための炭素数2～20の置換もしくは未置換の2価の脂肪族炭化水素基を表し、Ar¹は、炭素数4～30の置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を表す。XとYは、互いに結合して環を形成していても良い。〕

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

一般式〔2〕

【化2】



〔式中、R¹～R⁶は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～18の置換もしくは未置換のアルキル基であり、R¹とR²、R¹とR³、R¹とR⁴、R¹とR⁵、R¹とR⁶、R²とR³、R²とR⁴、R²とR⁵、R²とR⁶、R³とR⁴、R³とR⁵、R³とR⁶、R⁴とR⁵、R⁴とR⁶、R⁵とR⁶は互いに結合して環を形成していても良い。nは、0または1の整数である。〕

【請求項3】 陽極と陰極とからなる一対の電極間に一層または多層の有機層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 陽極と陰極とからなる一対の電極間に少なくとも一層の発光層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 さらに、発光層と陰極との間に少なくとも一層の電子注入層を形成してなる請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

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

とのできる有機EL素子用材料およびそれを用いた有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

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

【0004】 有機EL素子の中でも、特に赤色の発光を得るための有機EL素子用発光材料については報告例が少なく、例えば、X. T. Taoら著, Appl. Ph

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

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の技術に述べた赤色の発光を得るための有機EL素子用発光材料は、十分な発光輝度、発光効率が得られ難いという問題を持っていた。そのため、良好な赤色発光色と、高い発光輝度、

【0006】

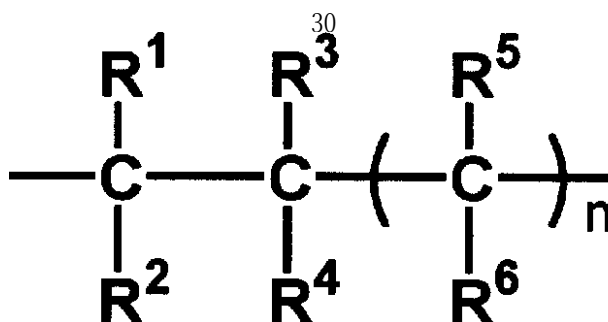
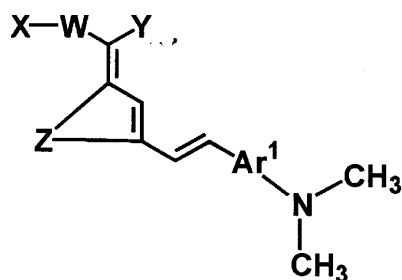
【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸問題を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

【0007】すなわち、本発明は、下記一般式〔1〕で表される化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

一般式〔1〕

【0008】

〔化3〕



【0011】〔式中、R¹~R⁶は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~18の置換もしくは未置換のアルキル基であり、R¹とR²、R¹とR³、R¹とR⁴、R¹とR⁵、R¹とR⁶、R²とR³、R²とR⁴、R²とR⁵、R²とR⁶、R³とR⁴、R³とR⁵、R³とR⁶、R⁴とR⁵、R⁴とR⁶、R⁵とR⁶は互いに結合して環を形成していても良い。nは、0または1の整数である。〕

また、本発明は、陽極と陰極とからなる一対の電極間に一層または多層の有機層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層で

*【0009】〔式中、Wは、カルボニル基、スルフィニル基、または、スルホニル基を表し、Xは、炭素数1~18の有機残基を表し、Yは、水素原子、ハロゲン原子、または、炭素数1~18の有機残基を表し、Zは、5~7員環を形成するための炭素数2~20の置換もしくは未置換の2価の脂肪族炭化水素基を表し、Ar¹は、炭素数4~30の置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を表す。XとYは、互いに結合して環を形成していても良い。〕

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

一般式〔2〕

【0010】

〔化4〕

20

*

ある有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0012】また、本発明は、陽極と陰極とからなる一対の電極間に少なくとも一層の発光層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0013】また、本発明は、さらに、発光層と陰極との間に少なくとも一層の電子注入層を形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、詳細にわたって本発明を説

50

明する。まずはじめに、本発明の有機EL素子用材料は、一般式〔1〕で表される化合物であることが特徴として挙げられる。ここで、一般式〔1〕中のWは、カルボニル基、スルフィニル基、スルホニル基のいずれかを表す。Wがこれらの基のいずれかである場合、Ar¹に結合するアミノ基からの電荷移動経路と蛍光性を確保することが可能となる。上記の中で、特にWがカルボニル基の場合が好ましい。

【0015】つぎに、一般式〔1〕中のXは、炭素数1～18の有機残基を表す。ここでいう炭素数1～18の有機残基とは、Wと安定な結合を形成する有機残基であれば何でも良いが、例えば、1価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、更には、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基等があげられる。

【0016】ここで、1価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～18の1価の脂肪族炭化水素基を指し、そのようなものとしては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基があげられる。

【0017】したがって、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基といった炭素数1～18のアルキル基があげられる。

【0018】また、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-オクテニル基、1-デセニル基、1-オクタデセニル基といった炭素数2～18のアルケニル基があげられる。

【0019】また、アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-オクチニル基、1-デシニル基、1-オクタデシニル基といった炭素数2～18のアルキニル基があげられる。

【0020】また、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基といった炭素数3～18のシクロアルキル基があげられる。

【0021】さらに、1価の芳香族炭化水素基としては、炭素数6～18の1価の単環、縮合環、環集合炭化水素基があげられる。ここで、炭素数6～18の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価の芳香族炭化水素基があげられる。

【0022】また、1価の縮合環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-トリフェニル基等の炭素数10～18の1価の縮合環炭化水素基があげられる。

【0023】また、1価の環集合炭化水素基としては、o-ビフェニル基、m-ビフェニル基、p-ビフェニル基等の炭素数12～18の1価の環集合炭化水素基があげられる。

【0024】また、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あげられる。

【0025】また、1価の芳香族複素環基としては、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、1-ピローリル基、2-ピローリル基、3-ピローリル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-ピラジル基、2-オキサゾリル基、3-イソオキサゾリル基、2-チアゾリル基、3-イソチアゾリル基、2-イミダゾリル基、3-ピラゾリル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、2-ベンゾフリル基、2-ベンゾチエニル基、N-インドリル基、N-カルバゾリル基、N-アクリジニル基といった炭素数3～18の1価の芳香族複素環基があげられる。

【0026】また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、オクチルオキシ基、オクタデシルオキシ基といった炭素数1～18のアルコキシ基があげられる。

【0027】また、アリーロキシ基としては、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンスリルオキシ基、1-ピレニルオキシ基といった炭素数6～18のアリーロキシ基があげられる。

【0028】また、アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、オクタデシルチオ基といった炭素数1～18のアルキルチオ基があげられる。

【0029】また、アリールチオ基としては、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、4-tert-ブチルフェニルチオ基、1-ピレニルチオ基といった炭素数6～18のアリールチオ基があげられる。

【0030】また、置換アミノ基としては、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N、N-ジエチルアミ

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

【0031】以上述べた一般式[1]中のXとして好ましい炭素数1~18の有機残基としては、1価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、置換アミノ基があげられる。

【0032】つぎに、一般式[1]中のYは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~18の有機残基のいずれかである。ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子があげられる。

【0033】Yの炭素数1~18の有機残基とは、Xにおける炭素数1~18の有機残基と同義であるが、電子吸引基であることが好ましい。ここでいう電子吸引基とは、ハメットの置換基定数 σ が0より大きい値を示す基を意味する。したがって、Yの有機残基として好ましいものとしては、シアノ基、2-シアノエチル基、2-ジシアノエチル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、4-シアノフェニル基等をあげることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、XとYは互いに結合して環を形成してもよい。この場合、形成される環が電子吸引性であることが好ましい。

【0034】上記で、アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基、トルオイル基、アニソイル基、シンナモイル基等があげられる。

【0035】また、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基等があげられる。

【0036】また、アリールオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等があげられる。

【0037】また、アルキルスルホニル基としては、メシル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基等があげられる。

【0038】また、アリールスルホニル基としては、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等があげられる。

【0039】次に、一般式[1]中のZについて説明す

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

【0040】これら2価の脂肪族炭化水素基における置換基としては、上述のXの有機残基の例で説明した1価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、更には、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基の他、上述のYの有機残基の例で説明したハロゲン原子、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等があげられる。

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

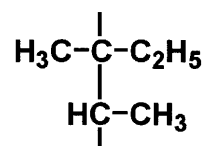
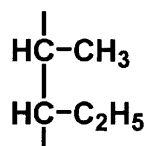
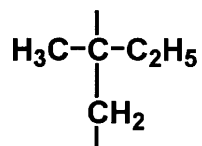
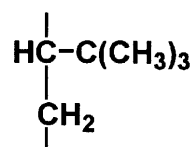
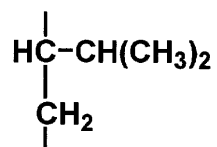
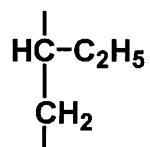
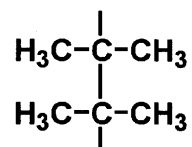
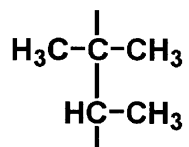
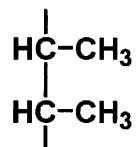
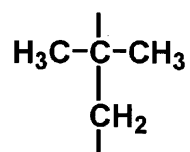
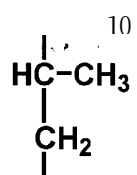
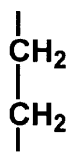
【0042】例えば、Zは、一般式[2]で表される脂肪族炭化水素基であることが好ましい。一般式[2]における $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~18の置換もしくは未置換のアルキル基である。ここで炭素数1~18の未置換のアルキル基とは、前述のXにおける炭素数1~18のアルキル基と同義である。また、置換基としては、上述のXの有機残基の例で説明した1価の芳香族炭化水素基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基、更には、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基の他、上述のYの有機残基の例で説明したハロゲン原子、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等があげられる。

【0043】また、 R^1 と R^2 、 R^1 と R^3 、 R^1 と R^4 、 R^1 と R^5 、 R^1 と R^6 、 R^2 と R^3 、 R^2 と R^4 、 R^2 と R^5 、 R^2 と R^6 、 R^3 と R^4 、 R^3 と R^5 、 R^3 と R^6 、 R^4 と R^5 、 R^4 と R^6 、 R^5 と R^6 は互いに結合して環を形成していても良い。Zが一般式[2]で表される基の場合、5ないし6員環を形成することになり、WおよびYに直接結合する不飽和二重結合と共役している不飽和二重結合との平面性が高くなり、Ar¹に結合するアミノ基からの電荷移動が起こりやすくなり特に好ましい。以下に、一般式[2]の具体例を示す。

【0044】

9

【化 5】

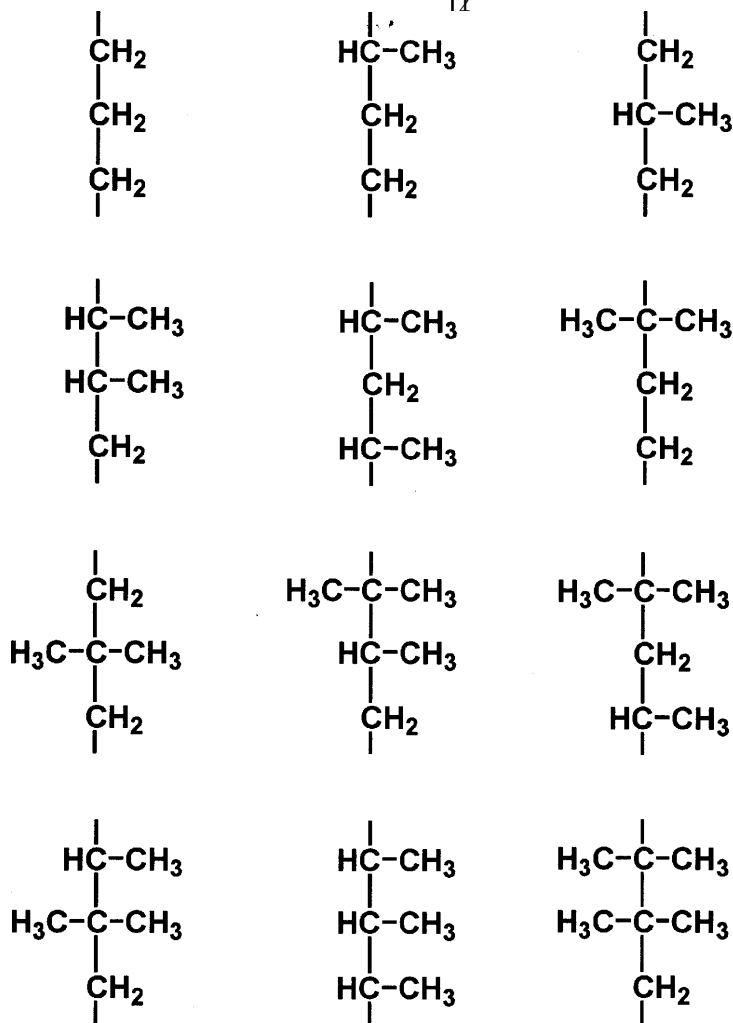


【0045】

【化 6】

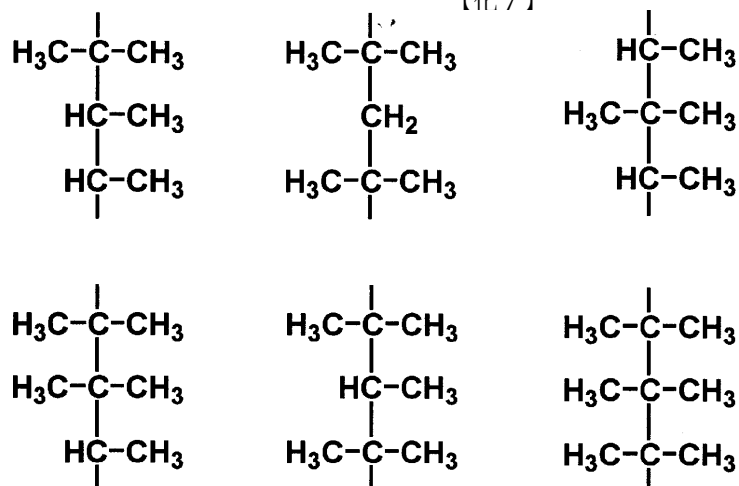
(7)

12



【0046】

【化7】



【0047】次に、一般式 [1] 中の Ar^1 について説明する。 Ar^1 は、炭素数 4～30 の置換もしくは未置換の 2 価の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。ここでいう置換基とは、乙における置換基と同義であり、また、2 つ以上の置換基同士が互いに結合して環を形成していても構わない。

【0048】ここで 2 価の芳香族炭化水素基とは、2 価の単環もしくは縮合環、環集合芳香族炭化水素基を意味

し、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アンスリレン基、ビフェニレン基等の炭素数 6～30 の 2 価の芳香族炭化水素基があげられる。

【0049】また 2 価の芳香族複素環基とは、2 価の単環もしくは縮合環、環集合芳香族複素環基を意味し、例えば、2, 5-フリレン基、2, 5-チエニレン基、2, 4-ピリジレン基、2, 6-キノリレン基等の炭素数 4～30 の 2 価の芳香族複素環基があげられる。

【0050】以上述べたAr¹における2価の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基の内、好ましいものとしては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等の炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基があげられる。

【0051】以下、表1に、本発明の有機EL素子用材料として用いることができる化合物の代表例を示すが、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない（ただし、表1中、Meはメチル基を、Etはエチル基を、Phはフェニル基を表す）。

【0052】

【表1】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

【0053】

化合物	化学構造
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	

【0054】

16

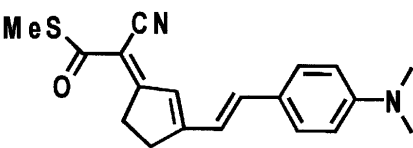
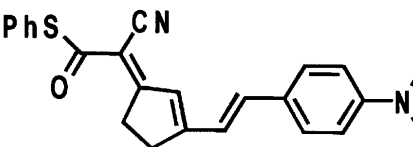
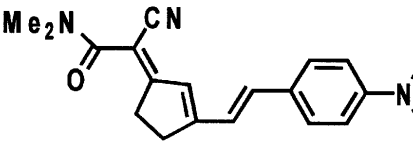
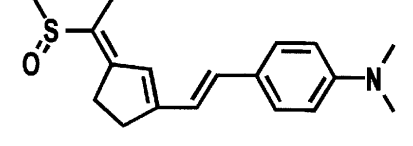
化合物	化学構造
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	

【0055】

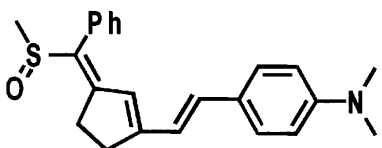
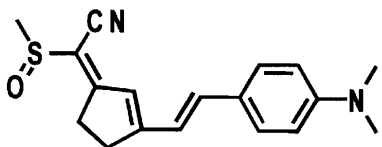
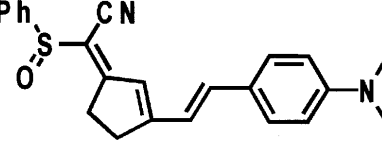
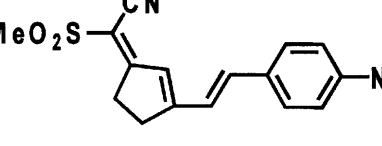
化合物	化学構造
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	

【0056】

18

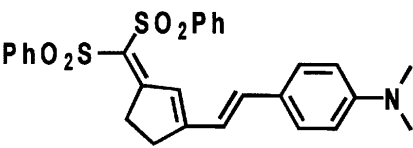
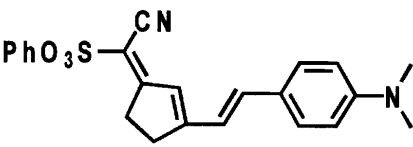
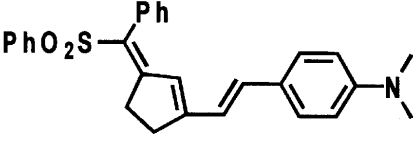
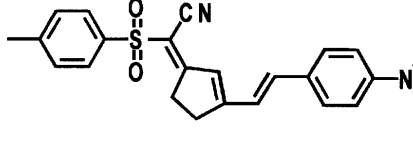
化合物	化学構造
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

【0057】

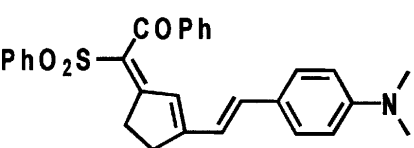
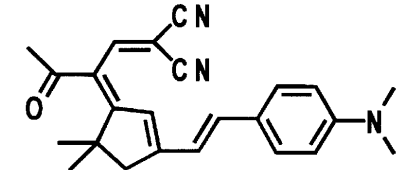
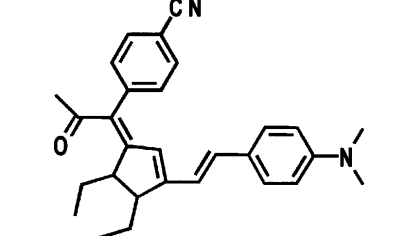
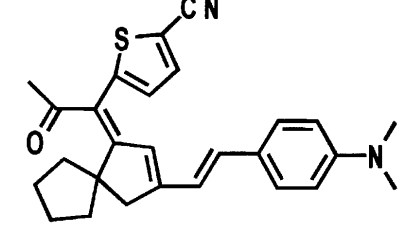
化合物	化学構造
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	

【0058】

29

化合物	化学構造
(25)	
(26)	
(27)	
(28)	

【0059】

化合物	化学構造
(29)	
(30)	
(31)	
(32)	

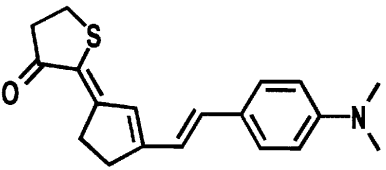
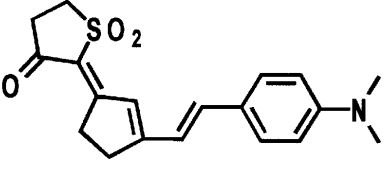
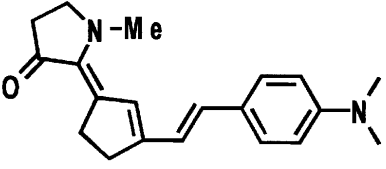
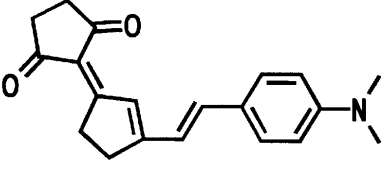
【0060】

化合物	化学構造
(33)	
(34)	
(35)	
(36)	

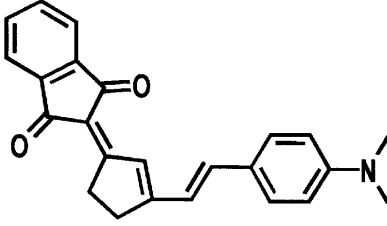
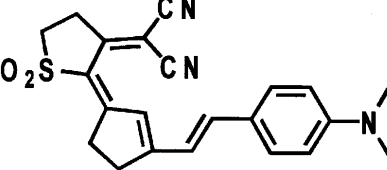
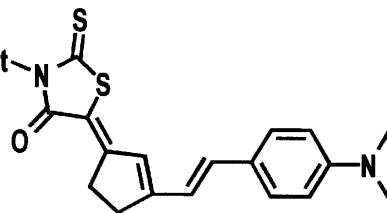
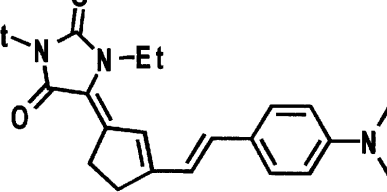
【0061】

化合物	化学構造
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	

【0062】

化合物	化学構造
(41)	
(42)	
(43)	
(44)	

【0063】

化合物	化学構造
(45)	
(46)	
(47)	
(48)	

【0064】

化合物	化学構造
(49)	
(50)	
(51)	
(52)	

【0065】

化合物	化学構造
(53)	
(54)	
(55)	
(56)	

【0066】

化合物	化学構造
(57)	
(58)	
(59)	
(60)	

【0067】

化合物	化学構造
(61)	
(62)	
(63)	
(64)	

【0068】

化合物	化学構造
(65)	
(66)	
(67)	
(68)	

【0069】

化合物	化学構造
(69)	
(70)	
(71)	
(72)	

【0070】

化合物	化学構造
(73)	
(74)	
(75)	
(76)	

【0071】

化合物	化学構造
(77)	
(78)	
(79)	
(80)	

【0072】ところで、有機EL素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機層を形成した素子であるが、ここで、一層型有機EL素子は、陽極と陰極との間に発光材料からなる発光層を有する。一方、多層型有機EL素子は、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）等の多層構成で積層した有機EL素子である。本発明の有機EL素子用材料は、前記いずれの層にも使用できるが、これら一層型ないし多層型有機EL素子の発光材料として好適に使用することができる。特に、本有機EL素子用発光材料を用いて一層型有機EL素子を作成する場合、陽極から注入した正孔または陰極から注入した電子を発光材料まで効率よく輸送させるための正孔注入材料または電子注入材料を含有させることができる。

【0073】ここで、正孔注入材料とは、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を示し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成性に優れた化合物を意味する。そのような正孔注入材料の例としては、フタロシア

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

【0074】上記正孔注入材料の中でも特に効果的な正孔注入材料としては、芳香族三級アミン誘導体またはフタロシアニン誘導体があげられる。芳香族三級アミン誘導体としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-(メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N'-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン、またはこれらの芳香族三級アミン骨格を有するオリゴマーまたはポリマーがあげられる。また、フタロシアニン(Pc)誘導体としては、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフトロシアニン誘導体があげられる。以上述べた正孔注入材料は、更に電子受容材料を添加して増感させることもできる。

【0075】一方、電子注入材料とは、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を示し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成性に優れた化合物を意味する。そのような電子注入材料の例としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があげられる。また、セシウム等の金属をバソフェ

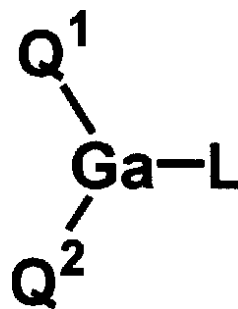
*ナントロリンにドーブした無機/有機複合材料(例えば、高分子学会予稿集、第50巻、4号、660頁、2001年発行)も電子注入材料の例としてあげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0076】上記電子注入材料の中でも特に効果的な電子注入材料としては、金属錯体化合物または含窒素五員環誘導体があげられる。ここで、金属錯体化合物の中でも、下記一般式[3]で示される化合物は好適に使用することができる。

一般式[3]

【0077】

【化8】



【0078】[式中、Q¹およびQ²は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体または置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体を表し、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、-OR(Rは水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換の芳香族複素環基を表す。)、-O-Ga-Q³(Q⁴)(Q³およびQ⁴は、Q¹およびQ²と同じ意味を表す。)で表される配位子を表す。]

ここで一般式[3]について説明する。一般式[3]で示される化合物のQ¹~Q⁴は、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体または置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体である。ここでいう置換基とは、一般式[1]のZにおける炭素数1~18の有機残基と同義である。

【0079】また、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基を表す。ここでいう置換基とは、一般式[1]中のZにおける炭素数1~18の有機残基と同義である。また、置換もしくは未置換のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロニル基、シクロデカニル基等をあげることができる。

【0080】したがって、一般式[3]で示される化合

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

【0081】その他、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ニッケルアセチルアセトナートがあげられる。

【0082】また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい含窒素五員誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールまたはトリアゾール誘導体等があげられ、具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、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ール)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾール)-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ール)]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-フェニルトリアゾール)]ベンゼン等があげられる。以上述べた電子注入材料は、更に電子供与性材料を添加して増感させることもできる。

【0083】また、本発明の有機EL素子用材料は、発光層中にドーピングして使用することも可能である。この場合、本有機EL素子用材料は、以下に説明するホスト材料に対して0.001~50重量%の範囲で含有されることが好ましく、更には0.01~10重量%の範囲で含有されることがより好ましい。

【0084】本発明の有機EL素子用材料をドーピング材料として用いた時に共に使用できるホスト材料としては、キノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、ベンゾトリアゾール金属錯体、イミダゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体等の電子輸送性材料。または、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、ベンジジン型トリフェニルアミン誘導体、スチリルアミン型トリフェニルアミン誘導体、ジアミノアントラセン型トリフェニルアミン誘導体、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン誘導体、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサアルコキシトリフェニレン等の正孔輸送性材料、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の導電性高分子の高分子材料等があげられる。

【0085】また、本有機EL素子における発光層中には、本発明の有機EL素子用材料の他に、他の発光材料やドーピング材料を二種類以上組み合わせ使用することもできる。この場合は本発明の有機EL素子用材料はホスト材料として機能する場合もある。本発明の有機EL素子用材料と共に使用できる他の発光材料やドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸テトラアルキルエステル、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、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、ルブレン等およびそれらの誘導体等があげられる。

【0086】本有機EL素子における発光層中には、本発明の有機EL素子用材料の他に、必要に応じて、他の

発光材料やドーピング材料のみならず、先に述べた正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせ使用することもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。

【0087】さらに、本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料は、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、そのようなものとしては、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性ポリマーがあげられる。

【0088】また、本発明の有機EL素子の陰極に使用される導電性材料は、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、そのようなものとしては、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、フッ化リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金があげられる。ここで、合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例としてあげられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、調製時の加熱温度、雰囲気、真空度により制御可能なため、適切な比率からなる合金が調製可能である。これら陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0089】本発明の有機EL素子を効率良く発光させるためには、素子を構成する材料は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましく、同時に基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して蒸着やスパッタリング等の方法で作成することができる。特に、発光面の電極は、光透過率が10%以上であることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルホン、ポリプロピレン等の透明性ポリマーが推奨される。

【0090】また、本発明の有機EL素子の各層の形成方法としては、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法、もしくはスピコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれかの方法を適用することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となり効率が悪くなる。逆に膜厚が薄すぎると、ピンホール等が発生し、電界を印加しても充分な発光輝度が得られ難くなる。したがって、通常の膜厚は、1 nmから1 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がより好

ましい。

【0091】湿式成膜法の場合、各層は、それを構成する材料をトルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成する。ここで用いられる溶媒は単一あるいは混合したもののもいづれでも構わない。また、いずれの湿式成膜法においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切なポリマーや添加剤を使用しても良い。このようなポリマーとしては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性ポリマー、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性ポリマー、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性ポリマーを挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等をあげることができる。本発明の材料を湿式で成膜する際には、各化合物の分子間の親和性が良いため、単独では凝集性が高く膜が不均一になりやすい化合物でも、凝集性の低い誘導体との混合材料にすることにより良好な膜を得ることができる。

【0092】また、本発明により得られた有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、さらに素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、ポリマー等により素子全体を被覆しても良い。

【0093】以上述べたように、本有機EL素子用材料を用いて作成した有機EL素子は、発光効率、発光輝度等の特性を向上させることが可能である。また、本有機EL素子は、熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることが可能である。故に、本有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として、さらには、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が考えられる。

【0094】

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

合成例1 化合物(11)の合成方法

ジメチルホルムアミド100 ml中に、3-メチルシクロペンタ-2-エノン9.6 g (100 mmol)、マロン酸ジメチル11.9 g (90 mmol)、ピペリジン1.5 g、酢酸0.3 g、無水酢酸0.2 gを加え、室温にて1時間攪拌した。引き続き80℃にて1時間加熱攪拌した後、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド13.4 g (90 mmol)を加え、さらに80℃にて1時間加熱攪拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に

濃塩酸 3 ml および水 150 ml を加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物 (11) 20.6 g を得た。マススペクトル、NMR スペクトル、元素分析により、化合物 (11) の構造を確認した。

合成例 2 化合物 (45) の合成方法

ジメチルホルムアミド 100 ml 中に、3-メチルシクロペント-2-エノン 9.6 g (100 mmol)、1, 3-インダンジオン 13.1 g (90 mmol)、ピペリジン 1.5 g、酢酸 0.3 g、無水酢酸 0.2 g を加え、室温にて 1 時間攪拌した。引き続き 80℃にて 1 時間加熱攪拌した後、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド 13.4 g (90 mmol) を加え、さらに 80℃にて 1 時間加熱攪拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸 3 ml および水 150 ml を加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物 (45) 21.6 g を得た。マススペクトル、NMR スペクトル、元素分析により、化合物 (45) の構造を確認した。

合成例 3 化合物 (47) の合成方法

ジメチルホルムアミド 100 ml 中に、3-メチルシクロペント-2-エノン 9.6 g (100 mmol)、3-エチルローダニン 14.5 g (90 mmol)、ピペリジン 1.5 g、酢酸 0.3 g、無水酢酸 0.2 g を加え、室温にて 1 時間攪拌した。引き続き 80℃にて 1 時間加熱攪拌した後、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド 13.4 g (90 mmol) を加え、さらに 80℃にて 1 時間加熱攪拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸 3 ml および水 150 ml を加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物 (47) 20.1 g を得た。マススペクトル、NMR スペクトル、元素分析により、化合物 (47) の構造を確認した。

合成例 4 化合物 (48) の合成方法

ジメチルホルムアミド 100 ml 中に、3-メチルシクロペント-2-エノン 9.6 g (100 mmol)、1, 3-ジエチルヒダントイン 14.1 g (90 mmol)、ピペリジン 1.5 g、酢酸 0.3 g、無水酢酸 0.2 g を加え、室温にて 1 時間攪拌した。引き続き 80℃にて 1 時間加熱攪拌した後、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド 13.4 g (90 mmol) を加え、さ

らに 80℃にて 1 時間加熱攪拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸 3 ml および水 150 ml を加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物 (48) 22.9 g を得た。マススペクトル、NMR スペクトル、元素分析により、化合物 (48) の構造を確認した。

合成例 5 化合物 (51) の合成方法

ジメチルホルムアミド 100 ml 中に、3-メチルシクロペント-2-エノン 9.6 g (100 mmol)、ジメドン 12.6 g (90 mmol)、ピペリジン 1.5 g、酢酸 0.3 g、無水酢酸 0.2 g を加え、室温にて 1 時間攪拌した。引き続き 80℃にて 1 時間加熱攪拌した後、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド 13.4 g (90 mmol) を加え、さらに 80℃にて 1 時間加熱攪拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸 3 ml および水 150 ml を加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物 (51) 20.6 g を得た。マススペクトル、NMR スペクトル、元素分析により、化合物 (51) の構造を確認した。

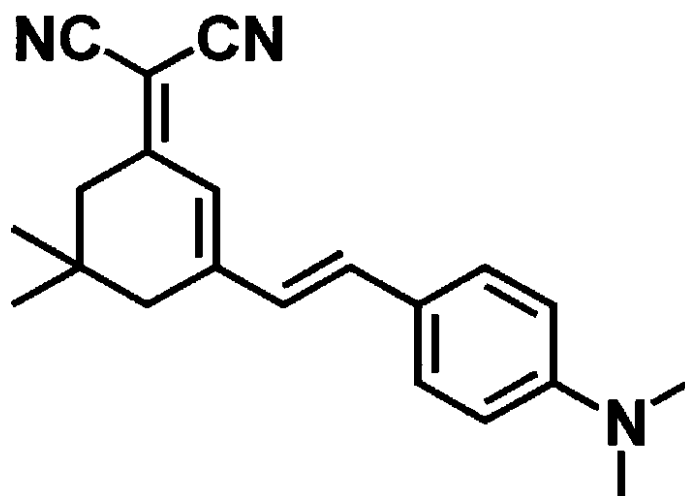
合成例 6 化合物 (75) の合成方法

ジメチルホルムアミド 100 ml 中に、イソホロン 13.8 g (100 mmol)、ジメドン 12.6 g (90 mmol)、ピペリジン 1.5 g、酢酸 0.3 g、無水酢酸 0.2 g を加え、室温にて 1 時間攪拌した。引き続き 80℃にて 1 時間加熱攪拌した後、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド 13.4 g (90 mmol) を加え、さらに 80℃にて 1 時間加熱攪拌した。この混合物を減圧下濃縮し、残渣に濃塩酸 3 ml および水 150 ml を加えて得られた析出物をカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物 (75) 22.9 g を得た。マススペクトル、NMR スペクトル、元素分析により、化合物 (75) の構造を確認した。

【0095】以下に本発明の化合物を用いた実施例を示す。本例では、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。また、電極面積 2 mm×2 mm の有機 EL 素子の特性を測定した。尚、比較のため、下記に示す公知の材料を用いた。

【0096】

【化 9】



【0097】 (DCDDC)

実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として表1の化合物(1)、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成：パンライトK-1300)を1:2:10の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧10Vでの発光輝度65(c d/m²)、最大発光輝度810(c d/m²)、発光効率0.42(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0098】 実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'- (3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)とポリビニルカルバゾール(PVK)を1:1の重量比で1, 2-ジクロロエタンに溶解させ、スピコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(12)を蒸着し膜厚60nmの電子注入型発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。電子注入型発光層は2×10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧7Vでの発光輝度0.6(c d/m²)、最大発光輝度40(c d/m²)の赤色発光が得られた。

【0099】 比較例1

電子注入型発光層として化合物(12)の代わりにDCDDCを用いる以外は、実施例2と同様の方法で有機EL素子を得た。この素子は直流電圧7Vでの発光輝度0.4(c d/m²)、最大発光輝度32(c d/m²)

の赤色発光が得られたが、実施例2の結果よりも発光輝度が劣っていることは明らかである。

【0100】 実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDとポリビニルカルバゾール(PVK)を1:1の重量比で1, 2-ジクロロエタンに溶解させ、スピコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(48)とトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)との1:100の重量比からなる混合物を蒸着し膜厚60nmの電子注入型発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。電子注入型発光層は2×10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧7Vでの発光輝度1.4(c d/m²)、最大発光輝度6900(c d/m²)、最大発光効率1.8(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0101】 比較例2

化合物(48)の代わりにDCDDCを用いる以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を得た。この素子は直流電圧7Vでの発光輝度1.0(c d/m²)、最大発光輝度5500(c d/m²)、最大発光効率1.6(lm/W)の赤色発光が得られたが、実施例3の結果よりも発光輝度、効率で劣っていることは明らかである。

【0102】 実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(9)を塩化メチレンに溶解させ、スピコーティング法により膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚10

0 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。電子注入層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧8 Vでの発光輝度 $3.2 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最大発光輝度 $7200 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、発光効率 1.7 (lm/W) の赤色発光が得られた。

【0103】実施例5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(14)を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50 nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧8 Vでの発光輝度 $3.3 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最大発光輝度 $7900 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、発光効率 1.9 (lm/W) の赤色発光が得られた。

【0104】実施例6

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDを真空蒸着して膜厚20 nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(28)を蒸着し膜厚40 nmの発光層を作成し、次いでAlq3を蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚200 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧10 Vで発光輝度 $3500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ の赤色発光が得られた。

*【0105】実施例7

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDを真空蒸着して膜厚40 nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(42)とAlq3を1:100(重量比)の組成比で共蒸着して膜厚30 nmの発光層を得た。さらにAlq3を蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚200 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧12 Vでの発光輝度が $6500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、20 Vでの発光輝度が $25300 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ の赤色発光が得られた。

【0106】実施例8~30

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α -NPD)を真空蒸着して膜厚30 nmの正孔注入層を形成した。次いで、表1の化合物とAlq3を1:100(重量比)の組成比で共蒸着し、膜厚30 nmの発光層を得た。さらに、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。本実施例の有機EL素子は、全て最大発光輝度 $25000 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 以上の高い輝度特性を示した。

【0107】

【表2】

実施例	表1の化合物	発光輝度 (cd/m^2)	最大発光輝度 (cd/m^2)	最大発光効率 (lm/W)
8	(4)	10000	25700	1.6
9	(7)	10200	26600	1.6
10	(9)	10300	26900	1.7
11	(12)	10200	25400	1.6
12	(13)	10100	25100	1.7
13	(14)	8800	25200	1.6
14	(16)	9100	25300	1.7
15	(25)	10500	26200	1.8
16	(28)	10600	28700	1.8
17	(32)	11100	27600	1.9
18	(48)	10900	28100	1.9
19	(49)	10300	26700	1.8
20	(53)	10600	28800	1.8
21	(54)	11000	27900	1.7
22	(56)	10100	30100	1.7
23	(57)	11300	30200	1.9
24	(60)	10900	28500	1.9
25	(62)	10500	29600	1.8
26	(69)	10900	30200	1.9
27	(73)	10100	27600	1.7
28	(75)	8100	25800	1.6
29	(76)	8500	26700	1.6
30	(77)	10000	29800	1.9

表中、発光輝度は直流12V印加時の値を表す。

【0108】実施例31

洗浄したITO電極付きガラス板上に、 α -NPDを真

空蒸着して膜厚20 nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(12)を真空蒸着し膜厚40 nmの発光

層を作成し、次いでAlq3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上にまず、フッ化リチウム(LiF)を0.5nm、さらにアルミニウム(Al)を200nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧10Vでの発光輝度4900(cd/m²)、最大発光輝度29800(cd/m²)、発光効率2.1(lm/W)の発光が得られた。

【0109】実施例32

発光層として、表1の化合物(30)と化合物(32)を1:1の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度10500(cd/m²)、最大発光輝度30300(cd/m²)、発光効率2.2(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0110】実施例33

発光層として、表1の化合物(33)とビス(2-メチルー8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を1:50の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度11800(cd/m²)、最大発光輝度31600(cd/m²)、発光効率2.2(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0111】実施例34

発光層として、表1の化合物(36)とビス(2-メチルー5-メチルー8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を1:10の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度13100(cd/m²)、最大発光輝度32100(cd/m²)、発光効率2.4(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0112】実施例35

発光層として、表1の化合物(37)とα-NPDを1:10の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度13300(cd/m²)、最大発光輝度31200(cd/m²)、発光効率2.5(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0113】実施例36

発光層として、表1の化合物(45)と2,3,6,7,10,11-ヘキサメトキシトリフェニレンを1:10の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度10600(cd/m²)、最大発光輝度31500(cd/

m²)、発光効率2.6(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0114】実施例37

発光層として、表1の化合物(47)とN,N'-ジメチルキナクリドンとを100:1の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度21900(cd/m²)、最大発光輝度35800(cd/m²)、発光効率2.7(lm/W)の発光が得られた。

【0115】実施例38

発光層として、表1の化合物(49)と4,4'-ビス(β,β-ジフェニルビニル)ビフェニルを1:50の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度13400(cd/m²)、最大発光輝度26700(cd/m²)、発光効率2.1(lm/W)の発光が得られた。

【0116】実施例39

洗浄したITO電極付きガラス板上に、α-NPDを真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(1)を真空蒸着して膜厚10nmの第一発光層を形成した後、表1の化合物(53)を真空蒸着して膜厚30nmの第二発光層を作成し、さらにビス(2-メチルー8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度10100(cd/m²)、最大発光輝度28300(cd/m²)、発光効率2.1(lm/W)の発光が得られた。

【0117】実施例40

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4',4"-トリリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンを真空蒸着して、膜厚60nmの第一正孔注入層を得た。次いで、α-NPDを真空蒸着して、膜厚20nmの第二正孔注入層を得た。さらに、表1の化合物(56)を真空蒸着して、膜厚10nmの発光層を作成し、さらにAlq3を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成した。その上に、LiFを0.2nm、次いでAlを150nm真空蒸着することで電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧12Vでの発光輝度10700(cd/m²)、最大発光輝度35800(cd/m²)、発光効率2.3(lm/W)の赤色発光が得られた。

【0118】実施例41

発光層として、表1の化合物(58)とAlq3を1:100の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例40と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧9Vでの発光輝度210(c d/m²)、発光効率2.5(c d/A)の赤色発光が得られた。

【0119】実施例42

4,4',4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンの代わりに銅フタロシアニンの膜厚20nmの正孔注入層を設ける10 10
 以外は、実施例41と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧9Vでの発光輝度220(c d/m²)、発光効率2.6(c d/A)の赤色発光が得られた。

【0120】実施例43

電子注入層として、Alq3の代わりにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を用いる以外は、実施例41と同様の方法で*

*有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧9Vでの発光輝度290(c d/m²)、発光効率3.0(c d/A)の赤色発光が得られた。

【0121】以上述べた実施例から明らかなように、本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0122】

【発明の効果】本発明の有機EL素子用材料に用いて作成した有機EL素子は、赤色に発光し、従来に比べて高い発光効率で高輝度であり、長い発光寿命を持つため、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として好適に使用することができ、故に、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が可能である。

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)

H05B 33/14

H05B 33/14

B

33/22

33/22

B

D

专利名称(译)	用于有机电致发光元件的材料和使用该材料的有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2002371271A	公开(公告)日	2002-12-26
申请号	JP2001182900	申请日	2001-06-18
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋インキ制造株式会社		
[标]发明人	鳥羽泰正 菅野真樹		
发明人	鳥羽 泰正 菅野 真樹		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C09K11/06.625 C09K11/06.635 C09K11/06.645 C09K11/06.650 C09K11/06.655 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD74 3K107/DD78		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有良好发光颜色，高发光亮度和高发光效率的有机电致发光元件，以及允许展示这些特性的有机电致发光元件材料。溶液：有机电致发光元件的材料是由通式(1)表示的化合物[其中W是羰基，亚磺酰基和磺酰基中的任何一种；X是1-18C有机残留物；Y是氢原子，卤原子和1-18C有机残基中的任何一种；Z是2-20C取代或未取代的二价脂肪族基，用于形成5-至7-元环；Ar¹是4-30C取代或未取代的二价芳族基或芳族杂环基；并且X和Y可以连接在一起形成环]。

