

(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2011-174025

(P2011-174025A)

(43) 公開日 平成23年9月8日 (2011.9.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 645	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	4C204
C07F 7/08 (2006.01)	C09K 11/06 655	4H049
C09D 11/00 (2006.01)	C09K 11/06 660	4J039
C07D 209/82 (2006.01)	C09K 11/06 620	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 75 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2010-41171 (P2010-41171)
 (22) 出願日 平成22年2月26日 (2010.2.26)

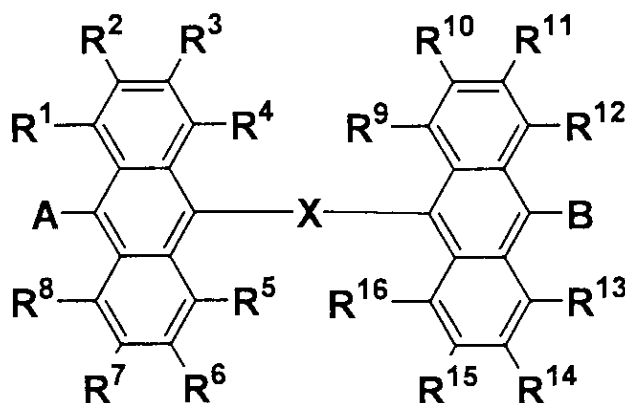
(71) 出願人 000222118
 東洋インキＳＣホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋二丁目３番１３号
 (72) 発明者 早川 純平
 東京都中央区京橋二丁目３番１３号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 玉野 美智子
 東京都中央区京橋二丁目３番１３号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 高田 泰行
 東京都中央区京橋二丁目３番１３号 東洋
 インキ製造株式会社内
 Fターム (参考) 3K107 AA01 CC04 CC06 CC07 CC12
 CC21 CC24 DD59 DD67 DD68
 DD69 DD70 GG06
 最終頁に続く

(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】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〕



10

20

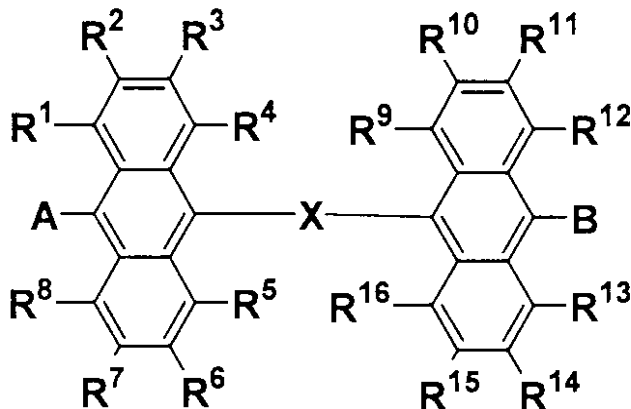
【特許請求の範囲】

【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

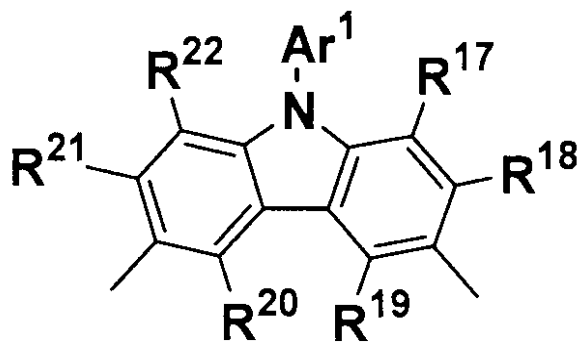
(式中、 $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、または、置換シリル基を表し、

20

A および B はそれぞれ独立に、互いに同じ、もしくは、異なることができ、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基であり、X は下記一般式 [2] で表される基である。)

一般式 [2]

【化 2】



30

式中、 Ar^1 は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基を表し、

40

$R^{17} \sim R^{22}$ 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、シアノ基、アルコキシ基、アリ - ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ - ルチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ - ルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリ - ルスルホニル基を表す。)

【請求項 2】

Ar^1 が、置換もしくは未置換の炭素数 6 ~ 18 の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の炭素数 6 ~ 18 の 1 価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の炭

50

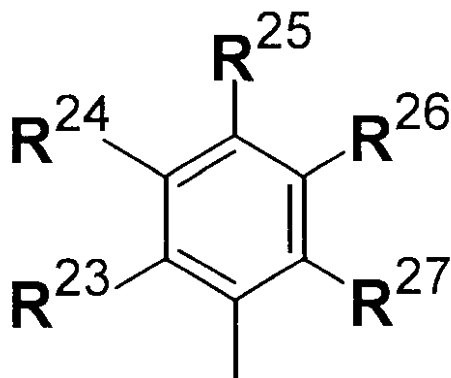
素数 2 ～ 18 の芳香族複素環基である請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 3】

A および B が、下記一般式 [3] で表される置換もしくは未置換のフェニル基である請求項 1 または 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式 [3]

【化 3】



10

20

(式中、R²³ ～ R²⁷ 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、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、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、または、アリールスルホニル基を表し、R²³ ～ R²⁷ は、それぞれ隣り合う置換基同士で環を形成しても良い。)

【請求項 4】

30

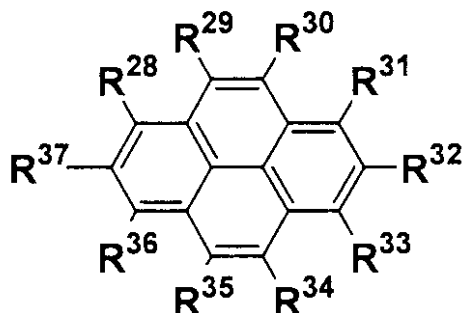
R¹⁷ ～ R²² が水素原子である請求項 1 ないし 3 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 5】

さらに、下記一般式 [4] で表される化合物を含有してなる請求項 1 ないし 4 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】



40

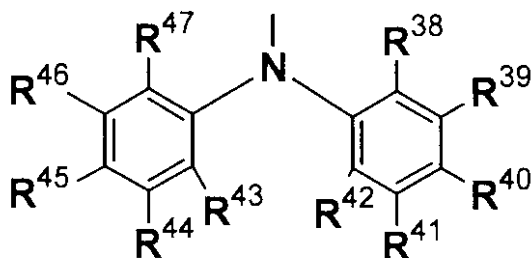
(式中、R²⁹ ～ R³⁷ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、または、

50

置換シリル基を表し、 R^{28} 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】



10

(式中、 $R^{38} \sim R^{47}$ 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、 $R^{38} \sim R^{42}$ 、並びに、 $R^{43} \sim R^{47}$ 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。)

20

【請求項６】

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ないし５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７】

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ないし５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８】

発光層に更にリン光発光材料を含んでなる請求項７記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項９】

発光層が塗布により成膜されてなる請求項７または８記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項１０】

請求項１ないし５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】

【０００１】

本発明は新規な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）用材料に関し、さらに詳しくは、有機ＥＬ素子に用いた場合、蒸着もしくは塗布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（ T_g ）、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。

40

【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（非特許文献１参照）、その一つとして、素子を構成する材料の 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により、素子の温度が、構成する材料の T_g を上回る

50

と、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という現象が指摘されている。そのため、より高いT_gを示す材料の開発が活発に検討されている。

【0003】

ところで、カルバゾール誘導体は各種機能材料、電子材料への応用が検討されてきた。カルバゾール骨格は、正孔輸送性を有すること、耐熱性の高い構造であることを利用して、例えば、電子写真感光体の電荷輸送材料や有機EL素子用材料等への応用が検討されている。代表的なものとしては、ポリビニルカルバゾール(PVK)や、N,N'-ジカルバゾイル-4,4'-ビフェニル(CBP)は有機EL素子用材料として広く検討されている(非特許文献2,3参照)。PVKやCBPのようなカルバゾール類はT_gが比較的高く、耐熱性を有しているものの、いずれも薄膜を形成した際の、膜の安定性が低いことや、素子の寿命が極端に短いという問題点を有していた。

10

【0004】

また、低分子のカルバゾリル基を有する誘導体としては、2価の連結基で結ばれたチオフェン誘導体やナフタレン誘導体、スピロ誘導体が報告されている(特許文献1参照)。しかし、これら誘導体を用いて作成した有機EL素子は、発光寿命が短く、色純度が優れていないという問題点を有している。

【0005】

また、カルバゾリル基を有する化合物と三重項発光化合物を含む発光素子、およびカルバゾール骨格を有する化合物と、スチリル誘導体、ペリレン誘導体、クマリン誘導体などの蛍光材料を含む発光素子が報告されている(特許文献2~3参照)。

20

【0006】

一方、低分子のカルバゾリル基を有する誘導体としては、2価の連結基で結ばれたアントラセン誘導体が報告されている(特許文献4参照)。

【0007】

また、カルバゾリル基をアントラセンの9,10-位置の片方にのみ有するアントラセン誘導体に関する報告がなされている(特許文献5~7参照)。これら化合物は、いずれもアントラセン環との間に連結基を有するため、直接結合に比較して、T_gが低くなる傾向が見られる。その結果、高温での環境試験において、発光寿命が短くなるという問題点を有している。

【0008】

一方、2価の連結基で結ばれた芳香族複素環基誘導体に直接アントラセン部位が置換した誘導体としての報告がなされている。(特許文献8参照)しかし、特許文献8では明細書内では、望ましい置換基としてチオフェン誘導体やフラン誘導体が望ましいと記載されており、本発明におけるカルバゾール誘導体の優位性は記載されていない。また、上記、文献におけるカルバゾール誘導体を青色発光用ホスト材料に用いた実施例においては、いずれも、スチリル誘導体をドーパントに用いた際の性能しか示されていない。また、本願における、ピレン誘導体をドーパント材料として組み合わせて成る有機エレクトロルミネッセンス素子に関する記載がなされているものの、実施例には明確な記載がなされていないため性能としては不明である。

30

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2004-217557号公報

【特許文献2】特開2003-133075号公報

【特許文献3】特開2007-194241号公報

【特許文献4】米国特許第2003-0215667号明細書

【特許文献5】国際公開第2005/113531号パンフレット

【特許文献6】特開2007-63501号公報

【特許文献7】特開2007-131722号公報

【特許文献8】特開2004-2351号公報

50

【非特許文献】

【0010】

【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頁

【非特許文献2】Applied Physics Letters、2001年発行、78巻、278頁

【非特許文献3】Journal of the American Chemical Society 2001年、123巻、4304頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0011】

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T_g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】

【0012】

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。

20

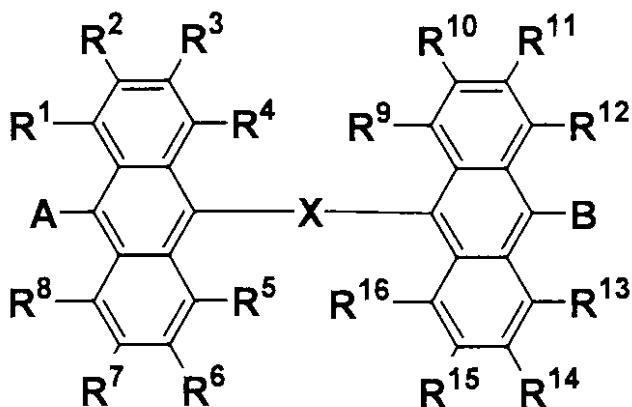
【0013】

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。

【0014】

一般式〔1〕

【化1】



30

40

【0015】

(式中、R¹～R¹⁶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、置換シリル基を表し、

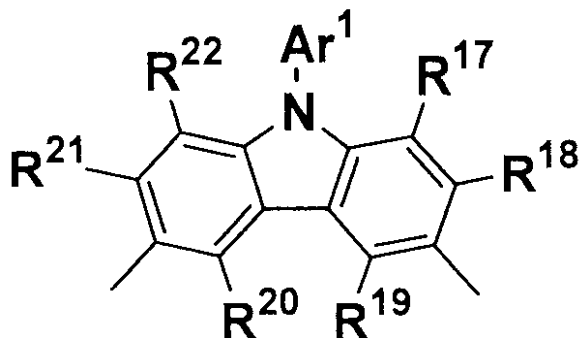
AおよびBはそれぞれ独立に、互いに同じ、もしくは、異なることができ、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基であり、Xは下記一般式〔2〕で表される基である。)

【0016】

50

一般式 [2]

【化 2】



10

【 0 0 1 7 】

(式中、 Ar^1 は置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基を表し、

$R^{17} \sim R^{22}$ 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、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、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、または、アリールスルホニル基を表す。)

20

【 0 0 1 8 】

また、本発明は、 Ar^1 が、置換もしくは未置換の炭素数6～18の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の炭素数6～18の1価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の炭素数2～18の芳香族複素環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。

30

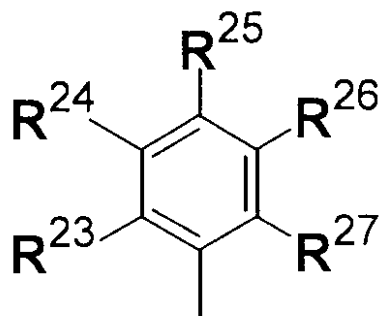
【 0 0 1 9 】

また、本発明は、AおよびBが、下記一般式[3]で表される置換もしくは未置換のフェニル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。

【 0 0 2 0 】

一般式 [3]

【化 3】



40

【 0 0 2 1 】

(式中、 $R^{23} \sim R^{27}$ 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

50

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、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、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、または、アリールスルホニル基を表し、 $R^{22} \sim R^{26}$ は、それぞれ隣り合う置換基同士で環を形成しても良い。))

【 0 0 2 2 】

また、本発明は、 $R^{17} \sim R^{22}$ が水素原子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。

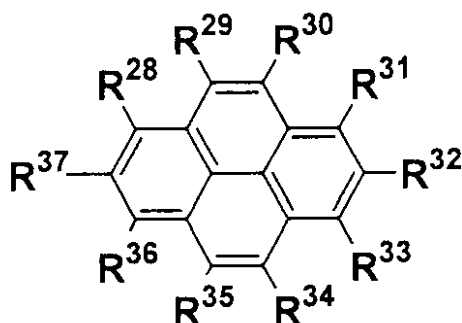
【 0 0 2 3 】

また、本発明は、さらに、下記一般式 [4] で表される化合物を含有してな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。

【 0 0 2 4 】

一般式 [4]

【 化 4 】



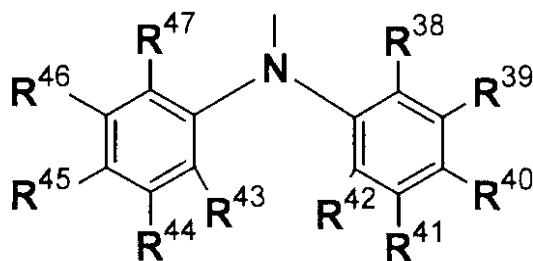
【 0 0 2 5 】

(式中、 $R^{28} \sim R^{37}$ 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^{28} は、一般式 [5] で表されるジアリール置換アミノ基である。)

【 0 0 2 6 】

一般式 [5]

【 化 5 】



【 0 0 2 7 】

(式中、 $R^{38} \sim R^{47}$ 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、 $R^{38} \sim R^{42}$ 、並びに、 $R^{43} \sim R^{47}$ 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 8 】

また、本発明は、一対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。

【 0 0 2 9 】

また、本発明は、一対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 3 0 】

また、本発明は、発光層に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。

10

【 0 0 3 1 】

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。

【 0 0 3 2 】

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 3 3 】

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。

20

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 4 】

以下、詳細にわたって本発明を説明する。

【 0 0 3 5 】

まず、一般式 [1] における $R^1 \sim R^{16}$ 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、シアノ基、または、置換シリル基を表す。

30

【 0 0 3 6 】

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。

【 0 0 3 7 】

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。

【 0 0 3 8 】

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。

40

【 0 0 3 9 】

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。

【 0 0 4 0 】

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

50

- 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。

【0041】

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。

【0042】

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。

【0043】

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。

【0044】

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。

【0045】

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。

【0046】

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。

【0047】

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、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等の炭素数 2 ~ 18 の 1 価の芳香族複素環基が挙げられる。

【0048】

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。

【0049】

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、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。

【0050】

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が挙げられる。

【0051】

10

20

30

40

50

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。

【0052】

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。

【0053】

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。

10

【0054】

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。

【0055】

これら $R^1 \sim R^{16}$ 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。

【0056】

また、一般式[1]中の $R^1 \sim R^{16}$ のうち、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。

20

【0057】

次に、一般式[1]中のAおよびBはそれぞれ独立に、互いに同じ、もしくは、異なることができ、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基を表す。

【0058】

また、一般式[1]中のAおよびBのうち好ましいものとしては、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基であり、さらに好ましいものは、炭素数6～16の芳香族炭化水素基であり、特に好ましいものは、炭素数6～14の芳香族炭化水素基である。

30

【0059】

AおよびBにおける、置換または未置換の1価の芳香族炭化水素基、および、置換または未置換の1価の芳香族複素環基は、 $R^1 \sim R^{16}$ における置換または未置換の1価の芳香族炭化水素基、および、置換または未置換の1価の芳香族複素環基と同義である。

【0060】

これら、AおよびBにおける、置換または未置換の1価の芳香族炭化水素基、および、置換または未置換の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、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

【0061】

また、AおよびBにおける、置換または未置換の1価の芳香族炭化水素基、および、置換または未置換の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好ましくは、1価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0062】

次に、一般式[2]中の、 $R^{17} \sim R^{22}$ 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

50

族複素環基、シアノ基、アルコキシル基、アリ - ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ - ルチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ - ルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリ - ルスルホニル基を表す。

【 0 0 6 3 】

一般式 [2] 中の、 $R^{17} \sim R^{22}$ 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、及び、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基は、それぞれ、 $R^1 \sim R^{16}$ 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、及び、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基と同義である。

10

【 0 0 6 4 】

一般式 [2] 中の $R^{17} \sim R^{22}$ 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。

【 0 0 6 5 】

ここで、アルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、*tert* - ブトキシ基、オクチルオキシ基、*tert* - オクチルオキシ基といった炭素数 1 ~ 8 のアルコキシル基が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

また、アリ - ルオキシ基としては、フェノキシ基、4 - *tert* - ブチルフェノキシ基、1 - ナフチルオキシ基、2 - ナフチルオキシ基、9 - アンスリルオキシ基といった炭素数 6 ~ 14 のアリ - ルオキシ基が挙げられる。

20

【 0 0 6 7 】

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、オクチルチオ基といった炭素数 1 ~ 8 のアルキルチオ基が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

また、アリ - ルチオ基としては、フェニルチオ基、2 - メチルフェニルチオ基、4 - *tert* - ブチルフェニルチオ基といった炭素数 6 ~ 14 のアリ - ルチオ基が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

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 - 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。

30

【 0 0 7 0 】

また、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、シンナモイル基等の炭素数 2 ~ 14 のアシル基が挙げられる。

40

【 0 0 7 1 】

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の炭素数 2 ~ 14 のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

【 0 0 7 2 】

また、アリ - 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の炭素数 2 ~ 14 のアリ - ルオキシカルボニル基が挙げられる。

【 0 0 7 3 】

50

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の炭素数 2 ~ 14 のアルキルスルホニル基が挙げられる。

【0074】

また、アリ-ルスルホニル基としては、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等の炭素数 2 ~ 14 のアリ-ルスルホニル基が挙げられる。

【0075】

一般式 [2] における $A r^1$ は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基を表し、これらは、それぞれ $R^1 \sim R^{16}$ 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同義とである。

【0076】

これら $A r^1$ 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、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。

【0077】

また、一般式 [2] 中の $A r^1$ のうち好ましいものとしては、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基であり、さらに好ましいものは、炭素数 6 ~ 16 の芳香族炭化水素基であり、特に好ましいものは、炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基である。

【0078】

一般式 [3] 中の $R^{23} \sim R^{27}$ 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、シアノ基、アルコキシ基、アリ-ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ-ルチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ-ルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリ-ルスルホニル基を表す。

【0079】

一般式 [3] 中の $R^{23} \sim R^{27}$ 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、シアノ基、アルコキシ基、アリ-ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ-ルチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ-ルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、及び、アリ-ルスルホニル基は、それぞれ、 $R^1 \sim R^{16}$ 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、シアノ基、アルコキシ基、アリ-ルオキシ基、アルキルチオ基、アリ-ルチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリ-ルオキシカルボニル基、及び、アルキルスルホニル基、アリ-ルスルホニル基と同義である。

【0080】

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。

【0081】

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。

【0082】

表 1

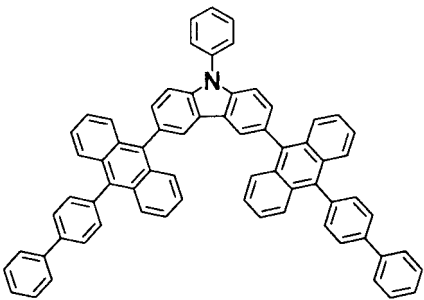
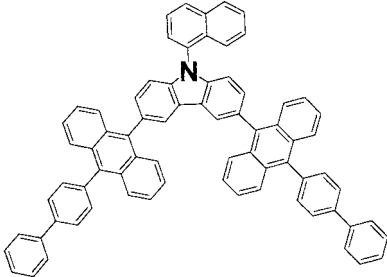
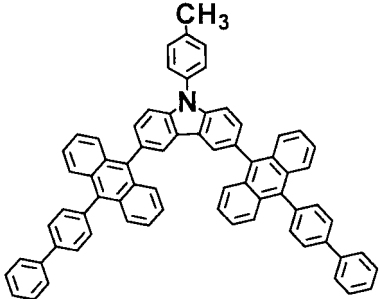
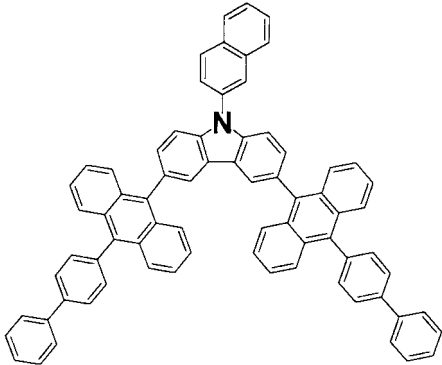
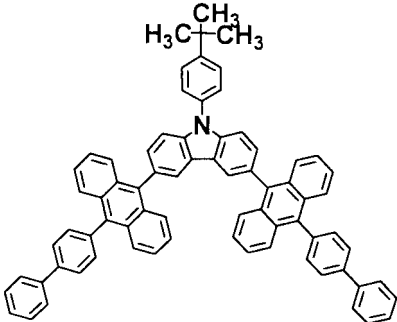
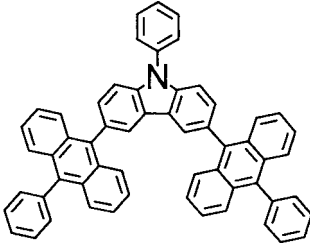
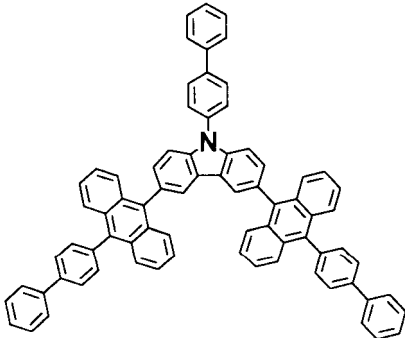
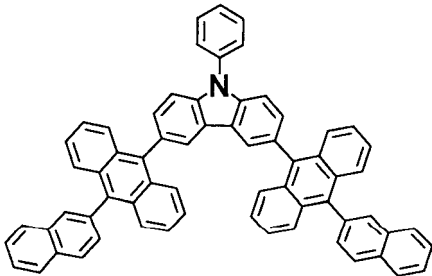
10

20

30

40

【表 1】

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

10

20

30

40

【表 1】

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(9)		(13)	
(10)		(14)	
(11)		(15)	
(12)		(16)	

10

20

30

40

【表 1】

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(17)		(21)	
(18)		(22)	
(19)		(23)	
(20)		(24)	

10

20

30

40

【 0 0 8 5 】

【表 1】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
(25)		(29)	
(26)		(30)	
(27)		(31)	
(28)		(32)	

10

20

30

40

【表 1】

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(33)		(37)	
(34)		(38)	
(35)		(39)	
(36)		(40)	

10

20

30

【0087】

次に、一般式〔4〕における $R^{29} \sim R^{37}$ 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^{28} は、一般式〔5〕で表されるジアリール置換アミノ基である。

【0088】

一般式〔4〕における $R^{29} \sim R^{37}$ 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、 $R^1 \sim R^{16}$ 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

40

50

、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。

【0089】

また、一般式 [4] の $R^{29} \sim R^{37}$ 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。

【0090】

次に、一般式 [5] における $R^{38} \sim R^{47}$ 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。

10

【0091】

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 - 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 - 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。

20

【0092】

$R^{38} \sim R^{47}$ 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、 $R^1 \sim R^{16}$ 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。

【0093】

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。

30

【0094】

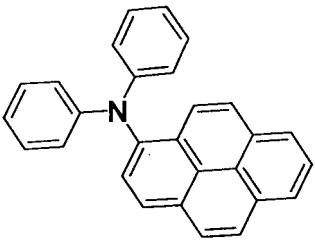
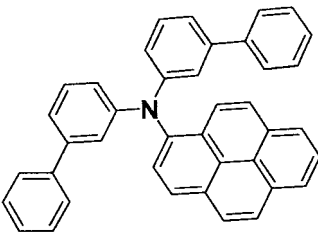
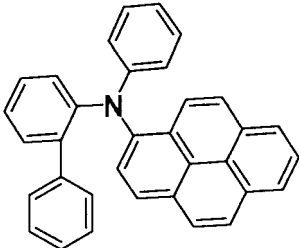
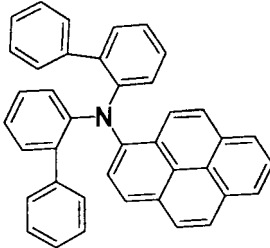
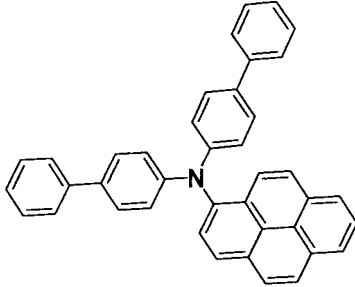
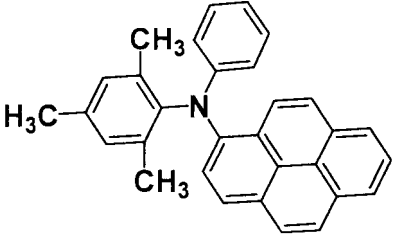
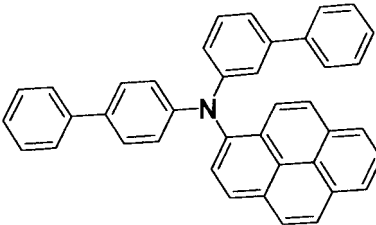
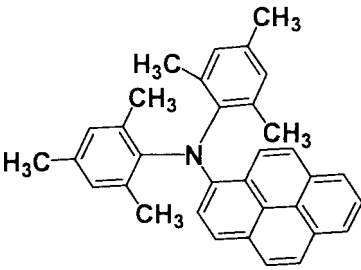
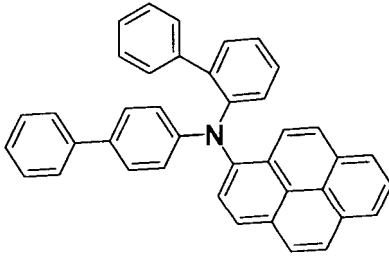
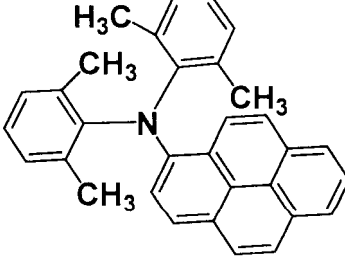
本発明で用いられる一般式 [4] で表される化合物の代表例を、以下の表 2 に示す。本発明は、この代表例に限定されるものではない。

【0095】

表 2

40

【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)	

【0100】

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。

【0101】

10

20

30

40

50

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、昇華精製法によることが好ましい。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。

【０１０２】

10

次に、有機ＥＬ素子用インキ組成物について説明する。

【０１０３】

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。

【０１０４】

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。

20

【０１０５】

30

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。

【０１０６】

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。

【０１０７】

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。

【０１０８】

40

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。

【０１０９】

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。

【０１１０】

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。

50

【0111】

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。

【0112】

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。

10

【0113】

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。

【0114】

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。

20

【0115】

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。

【0116】

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。

30

【0117】

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。

【0118】

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)

40

50

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。

【0119】

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。

10

【0120】

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。

【0121】

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 eV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。

20

30

【0122】

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）、ポリアリールアルカン誘導体（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45-5555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）、アリールアミン誘導体（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,

40

50

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)、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。

10

【0123】

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63-2956965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56-119132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)ピフェニル等や、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。

20

30

【0124】

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)、酸化タンゲステン(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。

【0125】

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'-ピフェニル-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'-ピフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ピフェニル-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-ピフェニル)-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(

40

50

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。

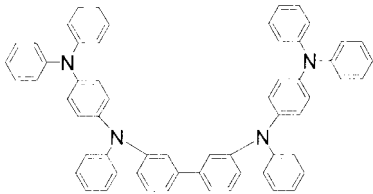
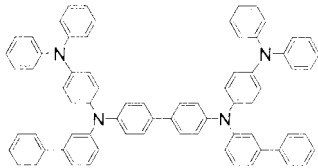
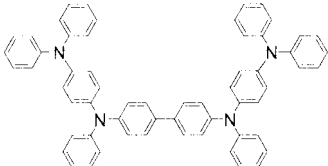
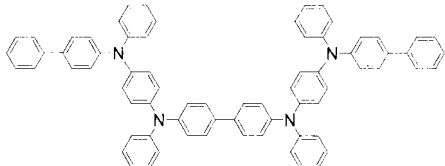
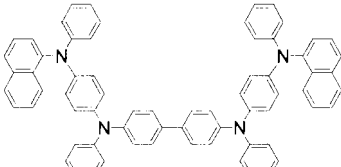
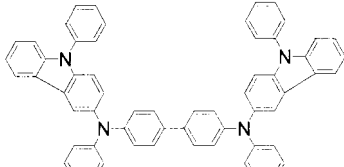
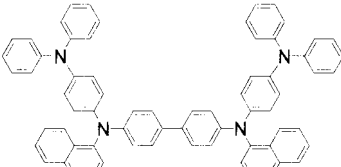
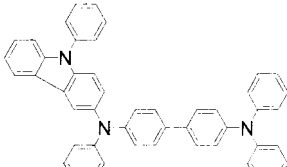
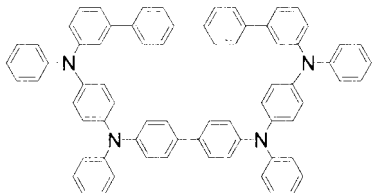
【0126】

正孔注入材料として、特に好ましい例を表3に示す。

【0127】

【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

40

【0128】

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。

【0129】

【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

【 0 1 3 0 】

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。

40

【 0 1 3 1 】

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。

【 0 1 3 2 】

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、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリ

50

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、キャピラリー・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。

【0133】

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。

【0134】

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。

【0135】

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。

【0136】

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"-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられる。

10

20

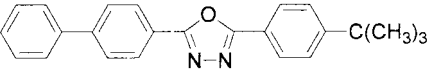
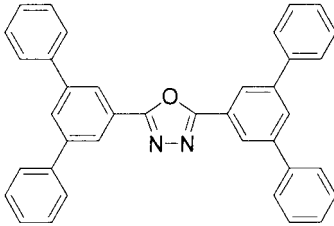
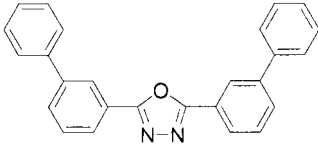
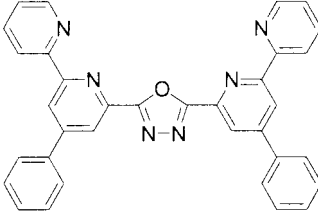
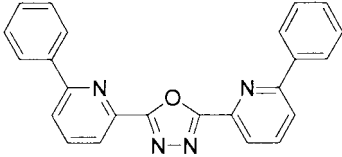
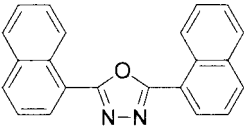
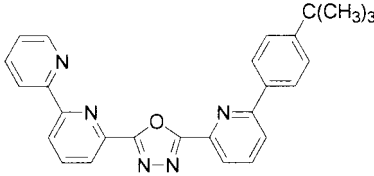
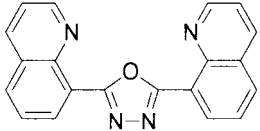
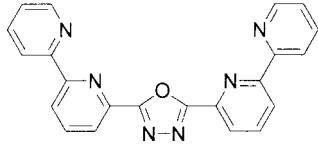
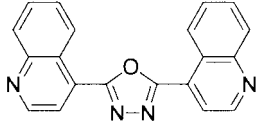
【0137】

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。

【0138】

【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	

【 0 1 3 9 】

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 4 0 】

10

20

30

40

【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

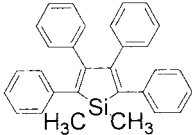
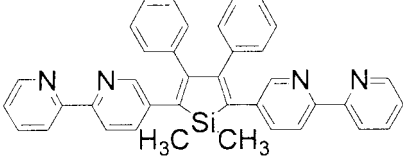
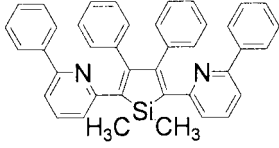
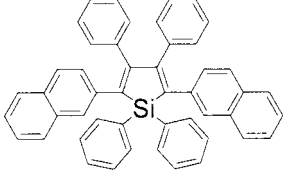
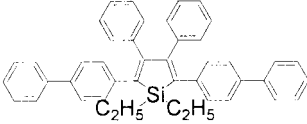
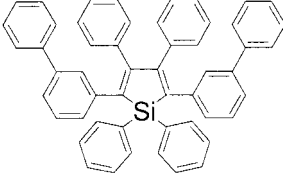
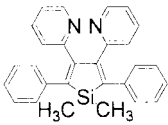
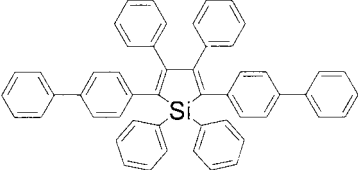
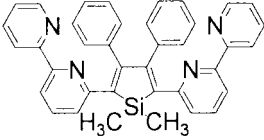
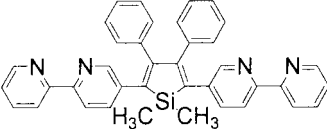
【 0 1 4 1 】

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。

【 0 1 4 2 】

【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			

【 0 1 4 3 】

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-4,7-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。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 4 】

本発明の有機 E L 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。

【 0 1 4 5 】

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。

10

【 0 1 4 6 】

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 5 9 - 1 9 4 3 9 3 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（1 9 7 1）6 2 8 ~ 6 3 7 頁および 6 4 0 頁に列挙されている。

20

【 0 1 4 7 】

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 6 3 - 2 9 5 6 9 5 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。

【 0 1 4 8 】

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 0 3 1 9 8 8 1 号明細書や欧州特許第 0 3 7 3 5 8 2 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 - 2 5 2 7 9 3 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 0 3 8 7 7 1 5 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

【 0 1 4 9 】

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 1 2 - フタロペリノン（J . Appl . Phys . , 第 2 7 巻 , L 7 1 3（1 9 8 8 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 5 6 巻 , L 7 9 9（1 9 9 0 年））、ナフタルイミド誘導体（特開平 2 - 3 0 5 8 8 6 号公報）、ペリレン誘導体（特開平 2 - 1 8 9 8 9 0 号公報）、オキサジアゾール誘導体（特開平 2 - 2 1 6 7 9 1 号公報、または第 3 8 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 - 2 2 0 3 9 3 号公報）、ピラジリン誘導体（特開平 2 - 2 2 0 3 9 4 号公報）、シクロペンタジエン誘導体（特開平 2 - 2 8 9 6 7 5 号公報）、ピロロピロール誘導体（特開平 2 - 2 9 6 8 9 1 号公報）、スチリルアミン誘導体（Appl . Phys . Lett . , 第 5 6 巻 , L 7 9 9（1 9 9 0 年））、クマリン系化合物（特開平 2 - 1 9 1 6 9 4 号公報）、国際特許公報 WO 9 0 / 1 3 1 4 8 や Appl . Phys . Lett . , vol 5 8 , 1 8 , P 1 9 8 2（1 9 9 1）に記載されているような高分子化合物、9 , 9 ' , 1 0 , 1 0 ' - 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

40

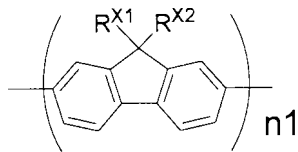
50

[6] ~ 一般式 [8] の構造をもつものが挙げられる。

【 0 1 5 0 】

一般式 [6]

【 化 6 】



10

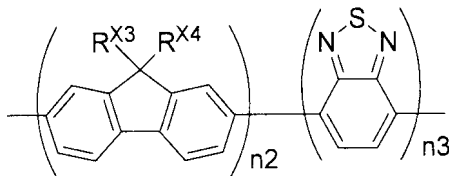
【 0 1 5 1 】

(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 5 2 】

一般式 [7]

【 化 7 】



20

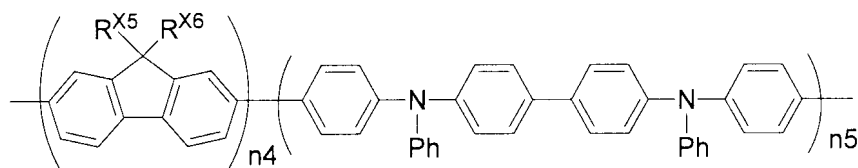
【 0 1 5 3 】

(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 5 4 】

一般式 [8]

【 化 8 】



30

【 0 1 5 5 】

(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 5 6 】

また、特開平5 - 258862号公報等に記載されている一般式 $(Rs - Q)_2 - A1 - O - L3$ (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 5 7 】

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。

【0158】

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）。

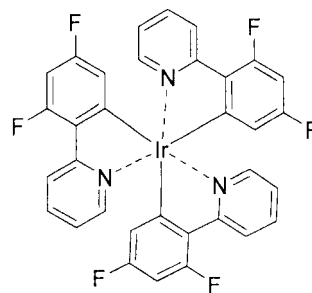
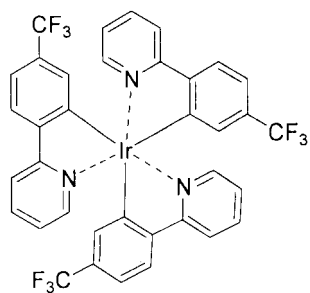
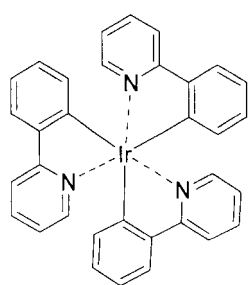
【0159】

10

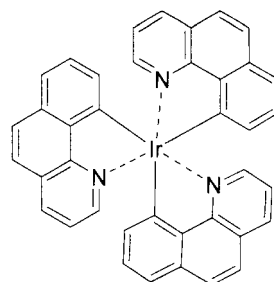
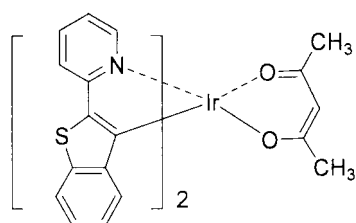
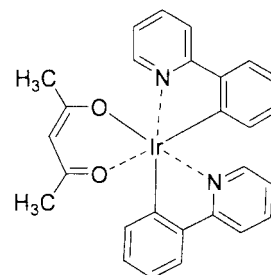
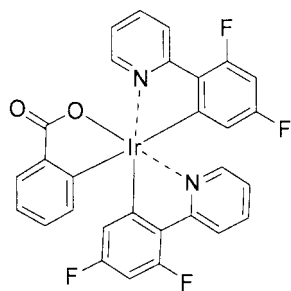
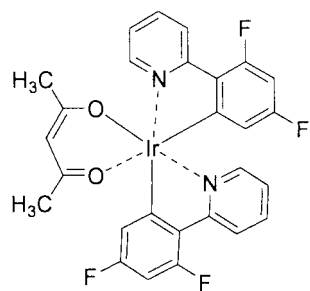
20

30

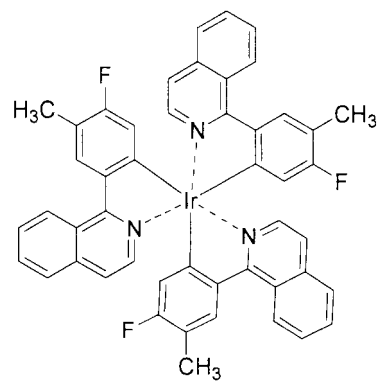
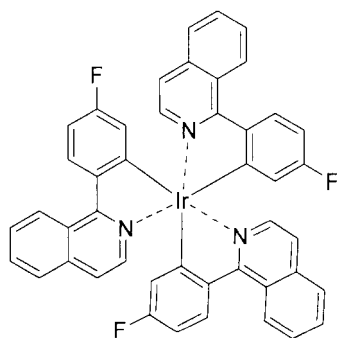
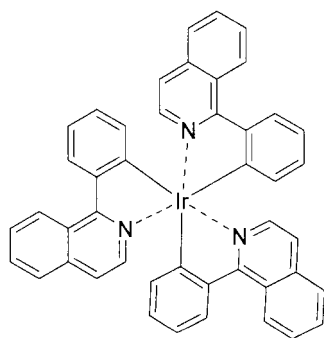
【化 9】



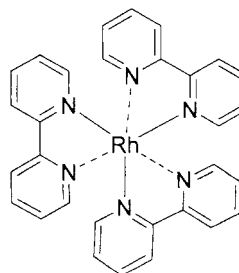
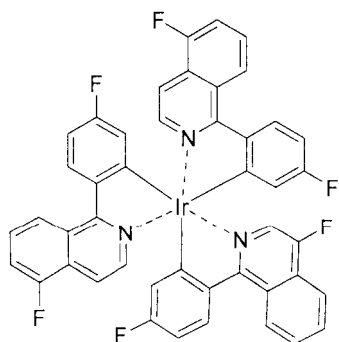
10



20

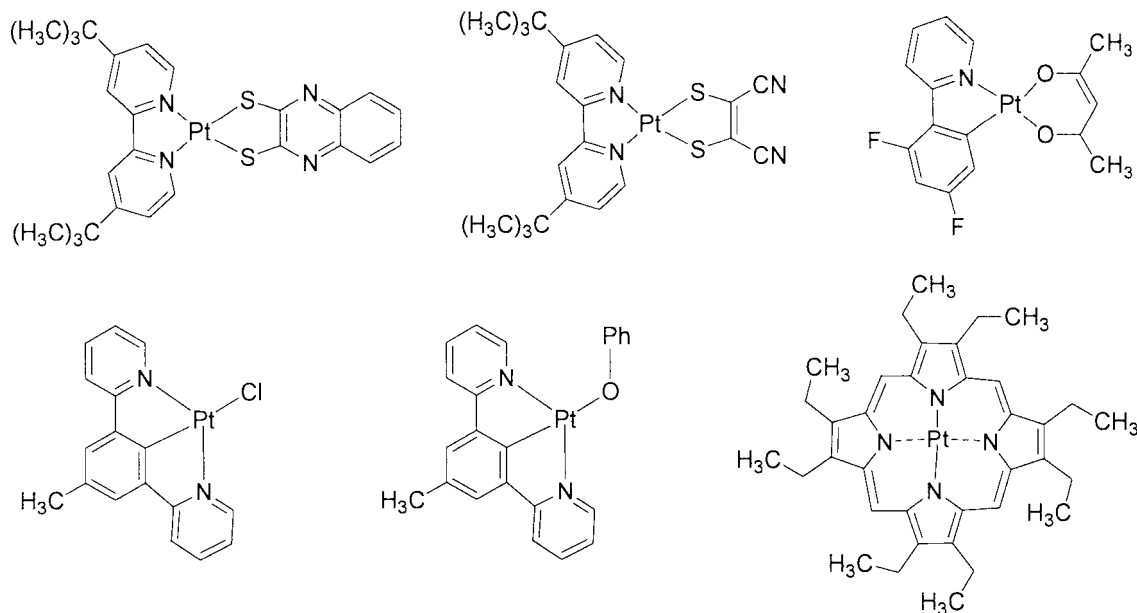


30



40

【化 10】



10

20

【0161】

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。

30

【0162】

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

【0163】

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。

【0164】

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

50

のが好ましい。

【0165】

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。

【0166】

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。

【0167】

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。

【0168】

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。

【0169】

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。

【0170】

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。

【0171】

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2002-53

10

20

30

40

50

4782や、S. T. Lee, et al., Proceedings of SID '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。

【0172】

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。

【0173】

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。

【実施例】

【0174】

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。

【0175】

合成例1

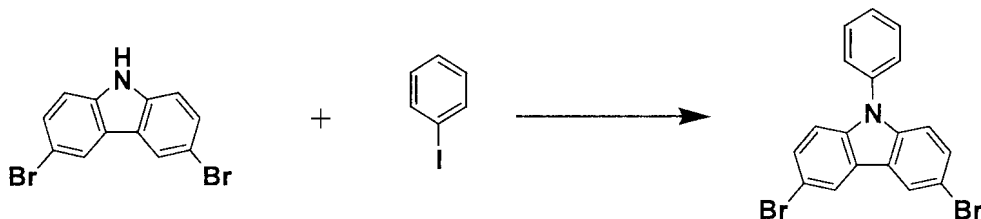
化合物1の合成方法

反応式(1-1)~(1-5)を用いて化合物1を合成した。

【0176】

反応式(1-1)

【化11】



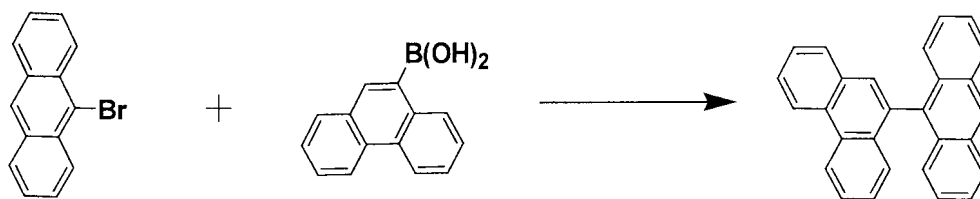
【0177】

窒素気流下、300ml四つ口フラスコ中に、3,6-ジブromoカルバゾール25.0g(0.077mol)、とジヨードベンゼン17.3g(0.085mol)を加え、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.05g)と2M-炭酸カリウム(100ml)とテトラヒドロフラン(150ml)を加え、60℃にて12時間撹拌を行った。その後、トルエン(200ml)と水(100ml)にて抽出を行い、有機層を取り出し、硫酸マグネシウム10gで乾燥させ、エバポレーターで減圧濃縮を行った。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、3,6-ジブromoフェニルカルバゾール30.0g(88%)得た。

【 0 1 7 8 】

反応式 (1 - 2)

【 化 1 2 】



10

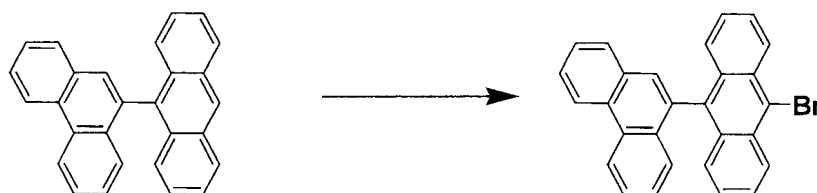
【 0 1 7 9 】

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。

【 0 1 8 0 】

反応式 (1 - 3)

【 化 1 3 】



20

【 0 1 8 1 】

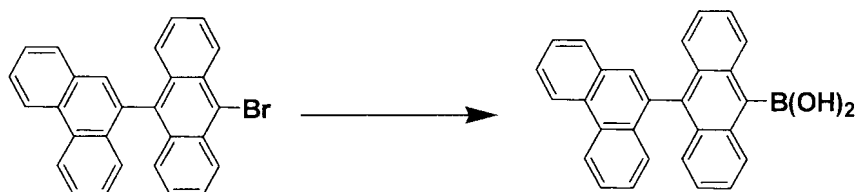
窒素雰囲気下、9 - フェナントリル - アントラセン 8.0 g (0.022 mol)、N - プロモスクシンイミド 4.4 g (0.024 mol)、テトラヒドロフラン 200 g をナスフラスコに加え、室温で 12 時間攪拌を行った。その後、反応液をトルエンと水で抽出し、有機層を減圧濃縮した。その後、残渣をトルエンとヘキサンのカラムクロマトグラフィーで分離精製し、9 - プロモ - 10 - フェナントリル - アントラセンを 6.4 g (95 %) 得た。

30

【 0 1 8 2 】

反応式 (1 - 4)

【 化 1 4 】



40

【 0 1 8 3 】

窒素気流下、300 ml ナスフラスコ中に、9 - プロモ - 10 - フェナントリル - アントラセン 6.4 g (0.014 mol) のテトラヒドロフラン(100 ml) 溶液を - 78 °C で攪拌し、1 時間放置した。その後、n - ブチルリチウム溶液(2.76 M、5 ml) を滴下し、2 時間放置した。その後、ホウ酸トリメチル(4.4 g) を滴下し、室温

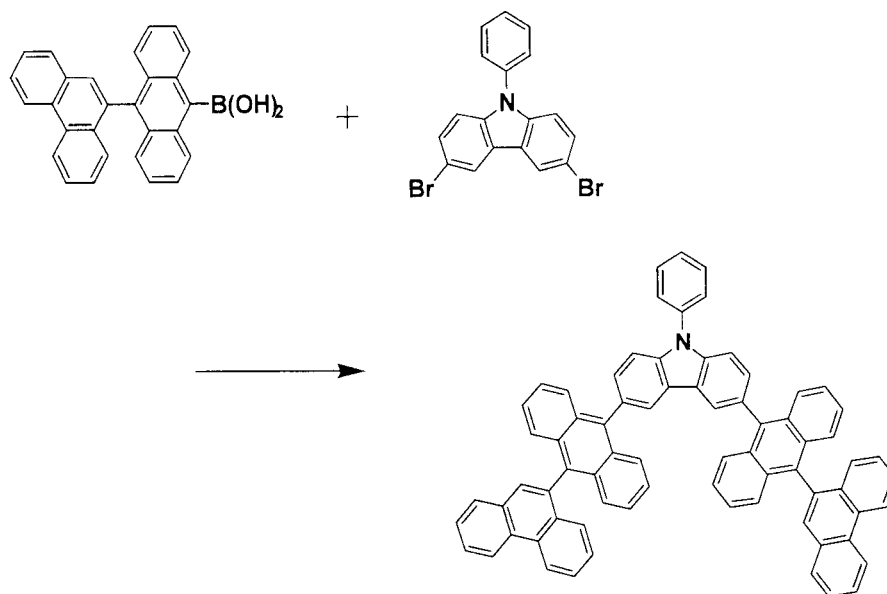
50

に戻しながら、12時間攪拌を行った。その後、1%塩酸水溶液を加え、pHを6から7へ戻した。その後、トルエン(200ml)と水(100ml)にて抽出を行い、有機層を取り出し、硫酸マグネシウム10gで乾燥させ、エバポレーターで減圧濃縮を行った。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、9-ボロン酸-10-フェナントリル-アントラセン4.5g(80%)得た。

【0184】

反応式(1-5)

【化15】



10

20

【0185】

窒素雰囲気下、9-ボロン酸-10-フェナントリル-アントラセン4.5g(0.012mol)、3,6-ジブロモフェニルカルバゾール2.4g(0.007mol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.05g、炭酸カリウム(2M水溶液)50g、テトラヒドロフラン100g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、化合物1を3.3g(53%)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。

30

【0186】

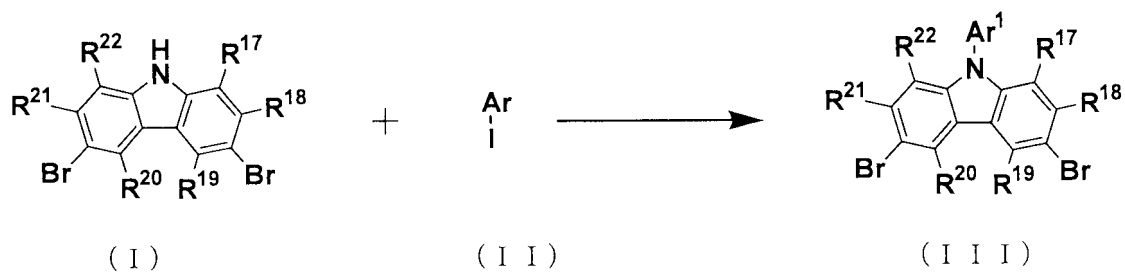
合成例2~50

以下に示す反応式(2)によって、表1中の化合物を合成した。

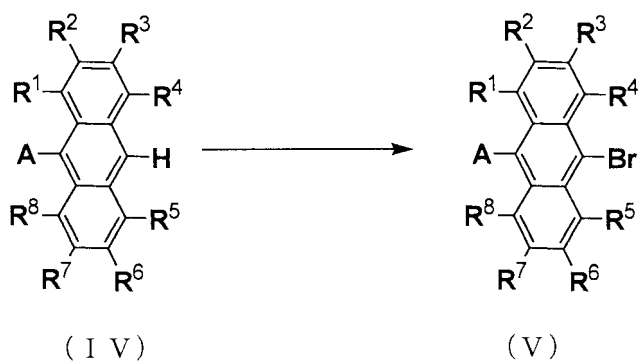
【0187】

反応式(2)

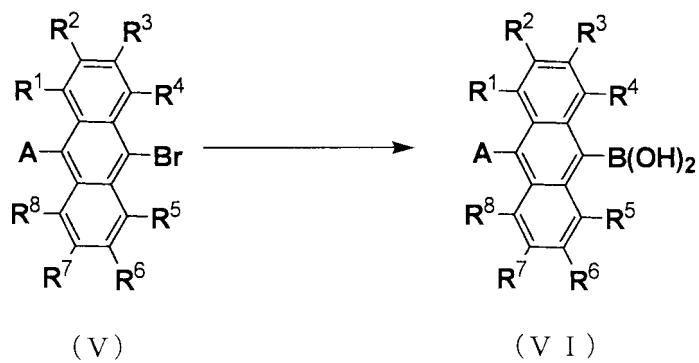
【化 1 6】



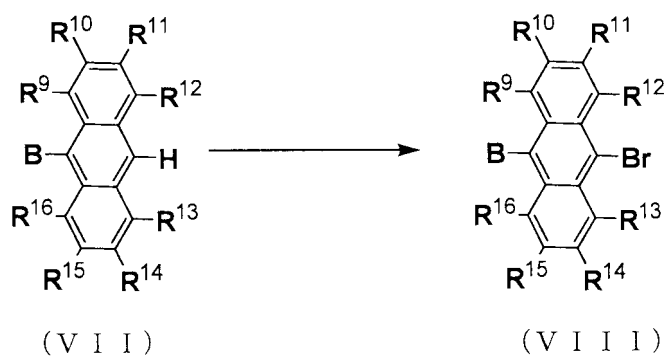
10



20



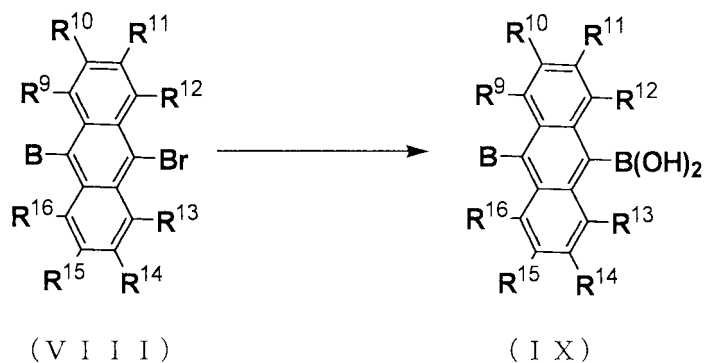
30



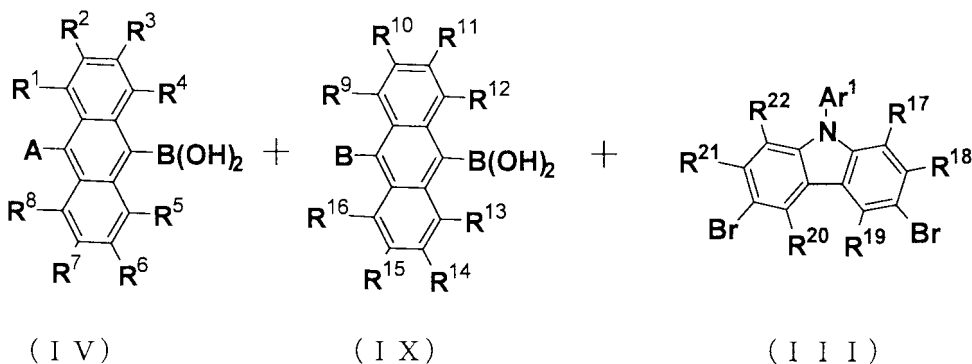
40

【 0 1 8 8 】

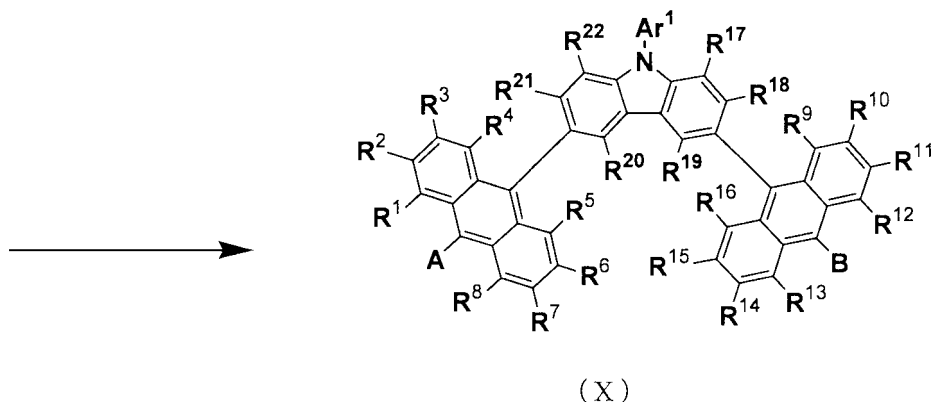
【化 17】



10



20



30

【0189】

反応式(2)中、 $R^1 \sim R^{16}$ 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、AおよびBはそれぞれ独立に、互いに同じ、もしくは異なることができ、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の芳香族複素環基であり、 Ar^1 は置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基を表し、 $R^{17} \sim R^{22}$ 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、シアノ基、アルコキシル基、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、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、または、アリールスルホニル基を表す

40

【0190】

50

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 (X) を得ることができる。

【 0 1 9 1 】

反応 (2) によって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、 A u t o f l e x I I) 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。

【 0 1 9 2 】

表 8

【表 8】

合成例	化合物	マススペクトル 実測値	理論値
1	(1)	900. 11	900. 11
2	(2)	914. 11	914. 14
3	(3)	956. 23	956. 22
4	(4)	976. 21	976. 21
5	(5)	949. 86	950. 17
6	(6)	949. 17	950. 17
7	(7)	748. 02	747. 92
8	(8)	848. 45	848. 38
9	(9)	908. 24	908. 18
10	(10)	874. 98	874. 16
11	(11)	1051. 89	1052. 35
12	(12)	948. 16	948. 16
13	(13)	898. 14	898. 10
14	(14)	898. 53	898. 10
15	(15)	947. 15	948. 16
16	(16)	848. 05	848. 04
17	(17)	873. 05	873. 05
18	(18)	1070. 45	1069. 12
19	(19)	905. 15	904. 15
20	(20)	861. 05	860. 13
21	(21)	1183. 54	1182. 45
22	(22)	999. 02	998. 21
23	(23)	1075. 87	1076. 33
24	(24)	960. 56	960. 25
25	(25)	1057. 38	1056. 25
26	(26)	1111. 09	1110. 34
27	(27)	1285. 05	1284. 65
28	(28)	1197. 05	1196. 60
29	(29)	1118. 35	1117. 29
30	(30)	1013. 67	1012. 29
31	(31)	964. 58	964. 46
32	(32)	1103. 83	1104. 36
33	(33)	1100. 90	1100. 35
34	(34)	996. 20	996. 20
35	(35)	996. 31	996. 20
36	(36)	1048. 36	1048. 27
37	(37)	1096. 95	1096. 32
38	(38)	998. 21	996. 20
39	(39)	946. 21	948. 16
40	(40)	1254. 53	1252. 54

10

20

30

40

【0193】

次に、表2の化合物(41)～(90)の合成方法を以下に示す

50

【 0 1 9 4 】

合成例 4 1

化合物 (4 1) の合成方法

【 0 1 9 5 】

3 ッコフラスコ中、1 - ブロモピレン 2 . 8 1 g (0 . 0 1 m o l)、ジフェニルアミン 2 . 0 g (0 . 0 1 2 m o l) を脱水トルエン 5 0 m l 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 . 2 6 g、ニトロベンゼン 2 0 m l をフラスコ中、0 . 0 1 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 1 0 0 m l とメタノール (3 0 0 m l) 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 (4 1) の粗生成物を 1 . 2 5 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。

10

【 0 1 9 6 】

合成例 4 2 ~ 9 0

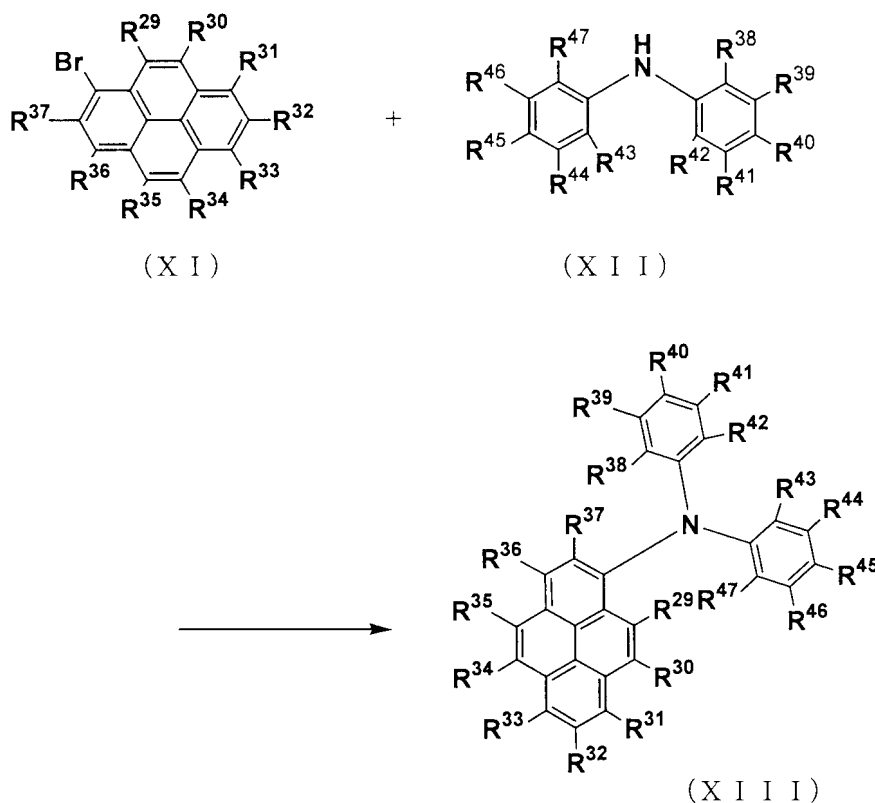
以下に示す反応式 (3) ~ 反応式 (5) を組み合わせて、表 2 中の化合物を合成した。

【 0 1 9 7 】

反応式 (3)

【 化 1 8 】

20



30

40

【 0 1 9 8 】

反応式 (3) 中、 $R^{29} \sim R^{37}$ 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、 $R^{38} \sim R^{42}$ 、 $R^{43} \sim R^{47}$ 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

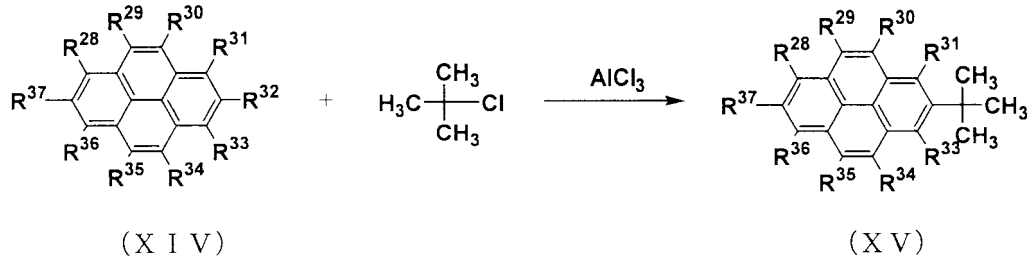
50

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。合成方法としては、1 - プロモピレン誘導体 (X I) 1 当量に対して、ジ置換アミン誘導体 (X I I) 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 (X I I I) を得ることができる。

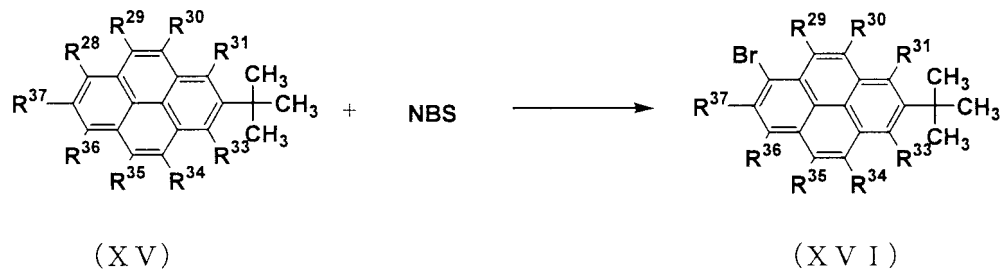
【 0 1 9 9 】

反応式 (4)

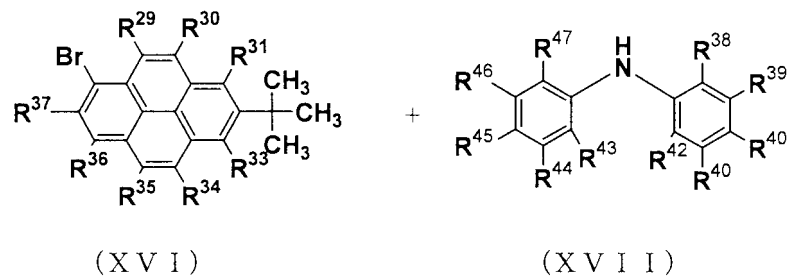
【 化 1 9 】



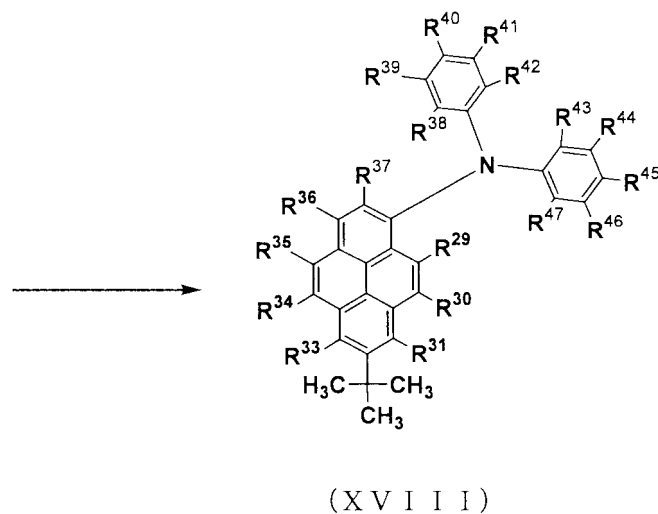
10



20



30



40

【 0 2 0 0 】

50

反応式(4)中、 $R^{29} \sim R^{37}$ 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、 $R^{38} \sim R^{42}$ 、 $R^{43} \sim R^{47}$ 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。

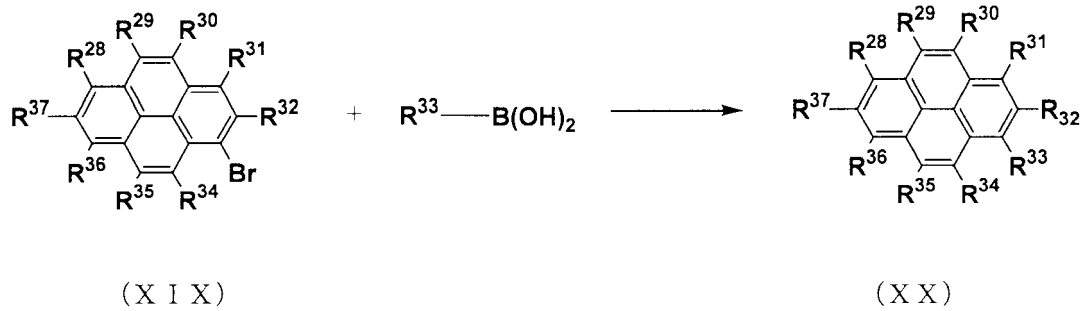
【0201】

合成方法としては、ジクロロメタン溶媒中、-20℃にて、ピレン誘導体(XIV)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(XV)を合成する。次に、このピレン誘導体(XV)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、モノプロモ化されたピレン誘導体(XVI)を得た。このモノプロモ化されたピレン誘導体(XVI)1当量に対して、ジ置換アミン誘導体(XVII)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(XVIII)を得ることができる。

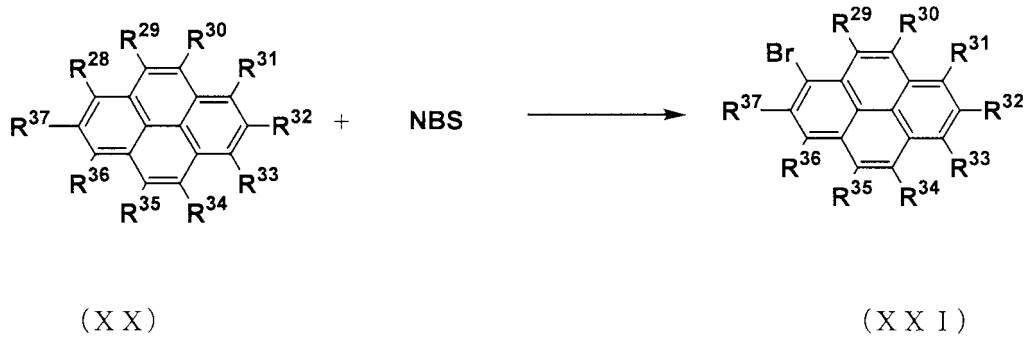
【0202】

反応式(5)

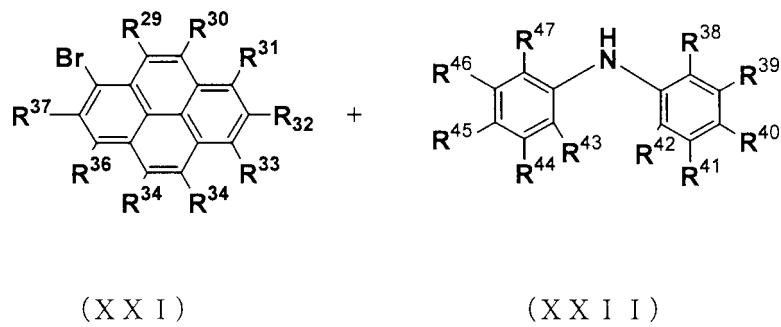
【化 2 0】



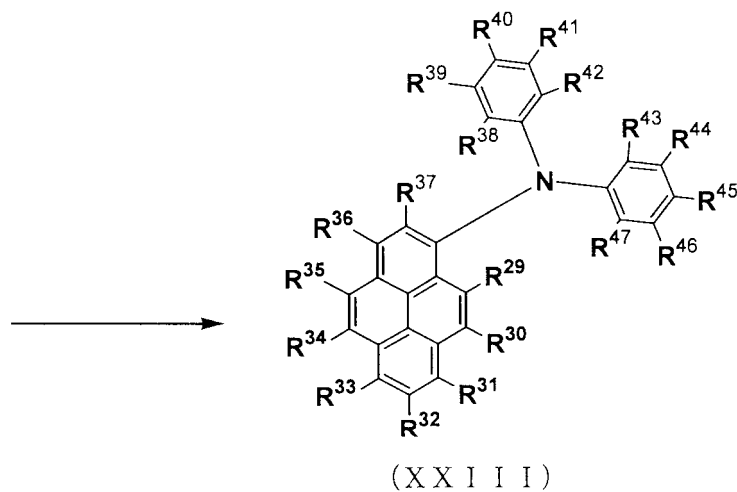
10



20



30



40

【0203】

反応式(5)中、R²⁹～R³⁷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、R³⁸～R⁴²、R⁴³～R⁴⁷は、それぞれ独立に、水素原

50

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。

【0204】

合成方法としては、1 - ブロモピレン誘導体 (X I X) に対して、鈴木カップリング法により、置換基 R^{33} を導入し、ピレン誘導体 (X X) を合成する。次に、このピレン誘導体 (X X) をジクロロメタンに溶解させ、その中へ N B S 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 (X X I) を得た。このモノブロモ化されたピレン誘導体 (X X I) 1 当量に対して、ジ置換アミン誘導体 (X X I I) を 1 . 2 当量用いることにより、実施例 4 1 と同様の操作で本発明の化合物 (X X I I I) を得ることができる。

10

【0205】

以上の反応式 (3) ~ 反応式 (5) を組み合わせて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 - N M R、 ^{13}C - N M R 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。

【0206】

表 9

【表 9】

合成例	化合物	マスペクトル 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

【0208】

有機EL素子の実施例

以下、本発明の有機EL素子用材料を用いた有機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。

【0209】

実施例 1

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-ヒドロキシキノリノ)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、 $CIE(x, y) = (0.14, 0.10)$ 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

【0210】

実施例 2 ~ 26

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1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。

30

【0211】

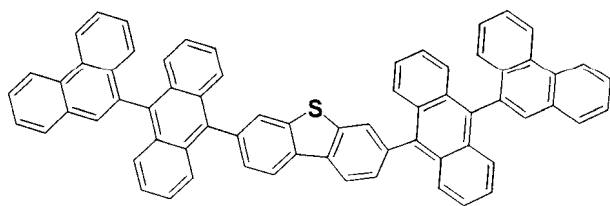
比較例 1

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1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、 $CIE(x, y) = (0.15, 0.05)$ 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

【0212】

【化 2 1】



化合物 (A)

10

【 0 2 1 3】

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)
1	(1)	>1000	870	850
2	(2)	>1000	850	810
3	(5)	>1000	860	840
4	(9)	>1000	800	780
5	(14)	>1000	850	840
6	(15)	>1000	840	820
7	(16)	>1000	840	800
8	(18)	>1000	680	650
9	(19)	>1000	740	730
10	(21)	>1000	690	680
11	(22)	>1000	690	650
12	(23)	>1000	640	620
13	(24)	>1000	680	650
14	(26)	>1000	580	550
15	(27)	>1000	560	540
16	(28)	>1000	550	530
17	(29)	>1000	560	530
18	(30)	>1000	590	560
19	(31)	>1000	600	580
20	(33)	>1000	540	500
21	(35)	>1000	590	570
22	(36)	>1000	530	510
23	(37)	>1000	540	520
24	(38)	>1000	550	540
25	(39)	>1000	570	530
26	(40)	>1000	500	480
比較例 1	(A)	260	180	150

10

20

30

40

【0214】

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。

【0215】

実施例 27

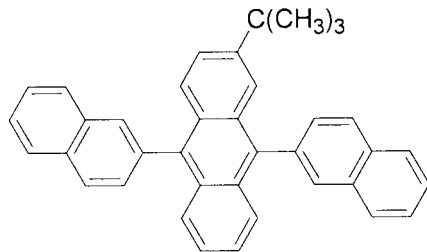
ITO 電極付きガラス板上に、表 3 の HIM3 を真空蒸着して膜厚 70 nm の正孔注入層を得た。次に、表 1 の化合物 (1) と化合物 (B) とを 3 : 100 の組成比で共蒸着して膜厚 40 nm の発光層を形成した。さらに Alq3 を蒸着して膜厚 20 nm の電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウム (Li₂O) を 1 nm、さらに Al を 100 nm

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。

【0216】

【化22】



化合物(B)

10

【0217】

実施例28～52

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27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

【0218】

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27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

【0219】

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)
27	(1)	>1000	800	790
28	(2)	>1000	820	800
29	(4)	>1000	840	820
30	(8)	>1000	810	790
31	(10)	>1000	780	750
32	(12)	>1000	790	710
33	(14)	>1000	750	740
34	(16)	>1000	780	750
35	(17)	>1000	700	690
36	(19)	>1000	650	640
37	(21)	>1000	660	640
38	(22)	>1000	640	620
39	(25)	>1000	600	590
40	(26)	>1000	640	600
41	(27)	>1000	630	600
42	(28)	>1000	650	630
43	(29)	>1000	620	600
44	(30)	>1000	610	590
45	(31)	>1000	580	560
46	(32)	>1000	560	510
47	(34)	>1000	570	550
48	(36)	>1000	550	530
49	(37)	>1000	590	580
50	(38)	>1000	560	540
51	(39)	>1000	550	530
52	(40)	>1000	590	560
比較例 2	(A)	750	200	120

10

20

30

40

【0220】

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。

【0221】

実施例 53

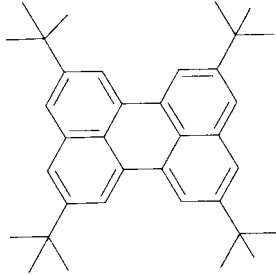
ITO 電極付きガラス板上に、表 3 の HIM3 を真空蒸着して膜厚 70 nm の正孔注入層を得た。次に、化合物 (C) と表 1 の化合物 (1) とを 3 : 100 の組成比で共蒸着して膜厚 40 nm の発光層を形成した。さらに Alq3 を蒸着して膜厚 20 nm の電子注

50

入層を形成した。その上に、酸化リチウム (Li_2O) 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 4.6% を示した。また、発光輝度 $500\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 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/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 12 に示す。

【0222】

【化23】



化合物 (C)

10

【0223】

実施例 54 ~ 65

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 53 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 $500\text{ (cd/m}^2\text{)}$ 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 12 に示す。

【0224】

表 12

20

【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)
53	(2)	>1000	780	740
54	(5)	>1000	790	750
55	(10)	>1000	750	730
56	(12)	>1000	760	740
57	(21)	>1000	730	710
58	(27)	>1000	740	720
59	(29)	>1000	720	700
60	(30)	>1000	700	690
61	(31)	>1000	670	650
62	(32)	>1000	650	610
63	(36)	>1000	580	530
64	(39)	>1000	590	540
65	(40)	>1000	570	550

10

20

【0225】

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。

【0226】

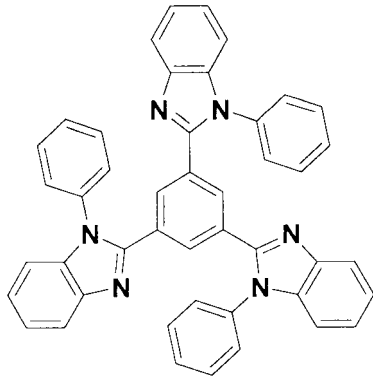
実施例 6 6

I T O 電極付きガラス板上に、表 3 の H I M 8 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 (L i ₂ O) を 1 nm、さらに A l を 100 nm 蒸着によって陰極を形成して有機 E L 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 (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 12.5 mA / c m² 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

【0227】

【化 2 4】



化合物 (D)

10

【 0 2 2 8】

実施例 6 7 ~ 8 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 6 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 9】

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 6 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 3 0】

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)
66	(1)	>1000	760	740
67	(2)	>1000	880	860
68	(4)	>1000	710	690
69	(5)	>1000	870	860
70	(9)	>1000	700	680
71	(14)	>1000	790	750
72	(15)	>1000	810	780
73	(16)	>1000	750	730
74	(18)	>1000	840	800
75	(19)	>1000	900	880
76	(21)	>1000	680	650
77	(26)	>1000	850	800
78	(29)	>1000	740	690
79	(30)	>1000	890	880
80	(31)	>1000	850	800
81	(32)	>1000	820	780
82	(36)	>1000	700	690
83	(37)	>1000	530	490
84	(38)	>1000	520	460
85	(39)	>1000	600	550
86	(40)	>1000	680	650
比較例3	(A)	450	190	100

10

20

30

【0231】

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

【0232】

実施例87

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。

【0233】

実施例 88 ~ 135

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 87 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

【0234】

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 87 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。

【0235】

表 14

【表 1 4】

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
87	(1)	(79)	>1000	7.5	0.95
88	(1)	(80)	>1000	7.0	0.87
89	(1)	(44)	>1000	6.9	0.95
90	(1)	(42)	>1000	6.6	0.94
91	(2)	(43)	>1000	6.4	0.78
92	(2)	(82)	>1000	6.2	0.77
93	(3)	(81)	>1000	6.0	0.79
94	(4)	(44)	>1000	6.3	0.75
95	(4)	(83)	>1000	6.5	0.77
96	(5)	(46)	>1000	6.6	0.87
97	(5)	(89)	>1000	6.8	0.78
98	(6)	(88)	>1000	6.9	0.77
99	(7)	(67)	>1000	7.1	0.86
100	(8)	(68)	>1000	7.3	0.73
101	(8)	(45)	>1000	6.6	0.87
102	(9)	(40)	>1000	6.9	0.78
103	(10)	(49)	>1000	6.6	0.79
104	(12)	(47)	>1000	6.5	0.87
105	(13)	(48)	>1000	5.7	0.78
106	(14)	(56)	>1000	5.4	0.79
107	(15)	(50)	>1000	5.5	0.77
108	(17)	(76)	>1000	5.2	0.73
109	(17)	(77)	>1000	5.8	0.70
110	(18)	(69)	>1000	5.4	0.74
111	(18)	(72)	>1000	5.3	0.73
112	(19)	(51)	>1000	5.7	0.74
113	(19)	(78)	>1000	5.2	0.71
114	(20)	(60)	>1000	5.8	0.73
115	(22)	(52)	>1000	5.9	0.85
116	(22)	(70)	>1000	5.4	0.86
117	(23)	(66)	>1000	5.1	0.86

10

20

30

40

【表 1 4】

1 1 8	(2 4)	(5 3)	> 1 0 0 0	4 . 4	0 . 8 3
1 1 9	(2 5)	(5 4)	> 1 0 0 0	4 . 4	0 . 8 3
1 2 0	(2 6)	(4 2)	> 1 0 0 0	4 . 7	0 . 8 5
1 2 1	(2 7)	(5 6)	> 1 0 0 0	4 . 3	0 . 8 6
1 2 2	(2 8)	(6 9)	> 1 0 0 0	4 . 4	0 . 8 4
1 2 3	(2 8)	(7 0)	> 1 0 0 0	5 . 1	0 . 9 0
1 2 4	(2 9)	(5 7)	> 1 0 0 0	4 . 3	0 . 8 3
1 2 5	(2 9)	(7 5)	> 1 0 0 0	5 . 2	0 . 9 0
1 2 6	(3 0)	(9 0)	> 1 0 0 0	3 . 8	0 . 7 8
1 2 7	(3 0)	(7 4)	> 1 0 0 0	4 . 6	0 . 8 4
1 2 8	(3 1)	(5 8)	> 1 0 0 0	3 . 3	0 . 7 4
1 2 9	(3 2)	(8 8)	> 1 0 0 0	3 . 7	0 . 7 7
1 3 0	(3 3)	(5 9)	> 1 0 0 0	3 . 6	0 . 7 6
1 3 1	(3 4)	(8 6)	> 1 0 0 0	3 . 8	0 . 7 8
1 3 2	(3 5)	(6 1)	> 1 0 0 0	3 . 7	0 . 7 6
1 3 3	(3 6)	(9 0)	> 1 0 0 0	4 . 4	0 . 8 6
1 3 4	(3 7)	(6 4)	> 1 0 0 0	3 . 8	0 . 7 7
1 3 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 $600 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 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°C の環境で 100 時間連続駆動させた後の相対輝度 $(= (100 \text{ 時間後の輝度}) / (\text{初期輝度}))$

【0 2 3 7】

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 8】

実施例 1 3 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 9】

実施例 1 3 7 ~ 1 4 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 1 3 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 $500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 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 4 0】

比較例 5

10

20

30

40

50

化合物(1)のかわりに化合物(A)を用いた以外は、実施例136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15に示す。

【0241】

表15

【表15】

実施例	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}
136	(2)	>1000	6.7	0.95
137	(3)	>1000	6.4	0.87
138	(4)	>1000	6.3	0.95
139	(6)	>1000	6.7	0.94
140	(8)	>1000	6.2	0.78
141	(10)	>1000	6.4	0.77
142	(15)	>1000	6.0	0.79
143	(18)	>1000	5.8	0.75
144	(21)	>1000	5.6	0.77
145	(26)	>1000	5.5	0.87
146	(30)	>1000	5.3	0.78
147	(32)	>1000	5.4	0.77
148	(39)	>1000	5.2	0.86
149	(40)	>1000	4.9	0.73
比較例5	(A)	200	0.9	0.21

10

20

30

【0242】

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。

【0243】

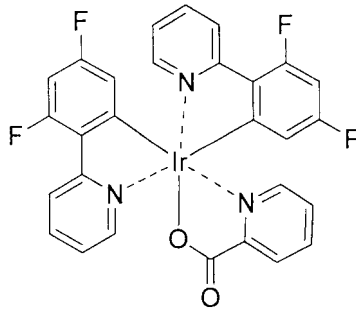
実施例150

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 $500(\text{cd}/\text{m}^2)$ で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命は1000時間以上あった。

40

【0244】

【化 2 5】



化合物 (F)

10

【 0 2 4 5】

実施例 1 5 1 ~ 1 6 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 1 5 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 6】

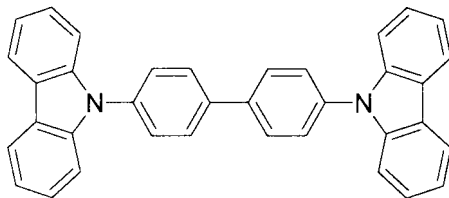
20

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 1 5 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 7】

【化 2 6】



化合物 (G)

30

【 0 2 4 8】

表 1 6

40

【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
151	(4)	>1000	5.6	0.95
152	(5)	>1000	4.6	0.87
153	(9)	>1000	5.8	0.95
154	(12)	>1000	5.7	0.94
155	(15)	>1000	3.7	0.78
156	(16)	>1000	3.6	0.77
157	(18)	>1000	3.7	0.79
158	(19)	>1000	3.8	0.75
159	(21)	>1000	3.6	0.77
160	(27)	>1000	4.5	0.87
161	(29)	>1000	3.7	0.78
162	(30)	>1000	3.6	0.77
163	(32)	>1000	4.4	0.86
比較例 6	(G)	>1000	1.3	0.73

10

20

30

40

【0249】

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。

【0250】

実施例 164

化合物 (1) の溶解度測定

【0251】

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 17 に示すが如く、化合物 (1) は有機 EL 素子用インキ組成物を形成するのに十分な溶解性を示した。

【0252】

実施例 165 ~ 203

化合物 (1) のかわりに、表 17 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 17 に示す。

【0253】

比較例 7

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。

【0254】

【表 17】

表 17

実施例	化合物	トルエン中の化合物濃度		
		0.5 wt %	2.0 wt %	5.0 wt %
164	(1)	+	+	+
165	(2)	+	+	—
166	(3)	+	+	+
167	(4)	+	+	—
168	(5)	+	+	+
169	(6)	+	+	+
170	(7)	+	+	—
171	(8)	+	+	—
172	(9)	+	+	—
173	(10)	+	+	+
174	(11)	+	+	—
175	(12)	+	+	+
176	(13)	+	+	—
177	(14)	+	+	+
178	(15)	+	+	—
179	(16)	+	+	—
180	(17)	+	+	+
181	(18)	+	+	+
182	(19)	+	+	+
183	(20)	+	+	—
184	(21)	+	+	—
185	(22)	+	+	—
186	(23)	+	+	+
187	(24)	+	+	—
188	(25)	+	+	+
189	(26)	+	+	+
190	(27)	+	+	+
191	(28)	+	+	—
192	(29)	+	+	+
193	(30)	+	+	—
194	(31)	+	+	—
195	(32)	+	+	+
196	(33)	+	+	+
197	(34)	+	+	+
198	(35)	+	+	+
199	(36)	+	+	—
200	(37)	+	+	+
201	(38)	+	+	—
202	(39)	+	+	+
203	(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

【0255】

以下、本発明の化合物と有機溶剤からなる有機EL素子用インキ組成物を用いた有機EL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。スピコートは溶媒種や目標の膜厚に合わせて、500rpm～2500rpm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2mm×2mmの有機EL素子を用いて特性を測定した。

【0256】

実施例204

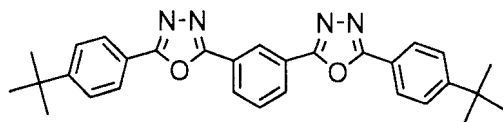
洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOT/PSS（ポリ(3,4-エチレンジオキシ)-2,5-チオフェン/ポリスチレンスルホン酸、Bayer社製BAYTRON PVP CH8000）をスピコート法にて製膜し、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、PVK（ポリビニルカルバゾール）を60%および、化合物(2)を3%および電子輸送材料（化合物(H)）37%を2.0wt%の濃度でトルエンに溶解させ、スピコーティング法により70nmの膜厚の発光層を得た。さらにその上に、Caを20nm蒸着した後、Alを200nm蒸着して電極を形成して有機EL素子を得た。この素子について通電試験を行ったところ、最大発光輝度750cd/m²の青色発光が得られた。

10

【0257】

【化27】

20



化合物(H)

【0258】

実施例205～217

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204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18に示す。

30

【0259】

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204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18に示す。

【0260】

40

表18

【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
205	(4)	>1000	6.0	0.95
206	(5)	>1000	4.6	0.87
207	(9)	>1000	5.8	0.95
208	(14)	>1000	5.7	0.94
209	(15)	>1000	3.7	0.78
210	(16)	>1000	3.6	0.77
211	(18)	>1000	3.7	0.79
212	(19)	>1000	3.8	0.75
213	(21)	>1000	3.6	0.77
214	(27)	>1000	4.5	0.87
215	(29)	>1000	3.7	0.78
216	(30)	>1000	3.6	0.77
217	(32)	>1000	4.4	0.86
比較例 8	(A)	>1000	1.3	0.53

10

20

【0261】

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

【0262】

実施例218

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

【0263】

実施例219～230

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218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。

【0264】

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218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。

【0265】

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}
218	(4)	(41)	>1000	6.0	0.95
219	(5)	(45)	>1000	4.6	0.87
220	(9)	(46)	>1000	5.8	0.95
221	(14)	(47)	>1000	5.7	0.94
222	(15)	(49)	>1000	3.7	0.78
223	(16)	(52)	>1000	3.6	0.77
224	(18)	(54)	>1000	3.7	0.79
225	(19)	(56)	>1000	3.8	0.75
226	(21)	(59)	>1000	3.6	0.77
227	(27)	(60)	>1000	4.5	0.87
228	(29)	(71)	>1000	3.7	0.78
229	(30)	(75)	>1000	3.6	0.77
230	(32)	(77)	>1000	4.4	0.86
比較例 9	(B)	(C)	>1000	3.3	0.73

10

20

30

【0266】

実施例 231

ITO 電極付きガラス板上に、表 1 の化合物 (6) を蒸着して膜厚 50 nm の正孔注入層を得た。次に、 Alq_3 を蒸着して膜厚 50 nm の発光層兼電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウム (Li_2O) 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、緑色の発光を示し、外部量子効率は 2.6% をであった。また、発光輝度 $500 (\text{cd}/\text{m}^2)$ で定電流駆動したときの輝度半減寿命は 1000 時間以上であった。

40

【0267】

実施例 232

ITO 電極付きガラス板上に、表 1 の化合物 (7) と表 2 の化合物 (102) とを $100:8$ の組成比で共蒸着して膜厚 40 nm の正孔注入層を得た。次に、 Alq_3 と下記化合物 (B) とを $100:8$ の組成比で共蒸着して膜厚 50 nm の発光層を形成した。さらに、表 5 の化合物 EX1 を蒸着し 30 nm の電子輸送層を得た。その上に、フッ化リチウム (LiF) を 0.5 nm 、さらに Al を 150 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、青色の発光を示し、外部量子効率は 3.2% をであった。また、発光輝度 $500 (\text{cd}/\text{m}^2)$ で定電流駆動したときの輝度半減寿命は 1000 時間以上であった。

50

【0268】

実施例 2 3 3

I T O 電極付きガラス板上に、表 3 の H I M 9 を真空蒸着して膜厚 4 0 n m の正孔注入層を得た。次に、A l q₃ と化合物 (B) とを 1 0 0 : 8 の組成比で共蒸着して膜厚 3 0 n m の発光層を形成した。さらに、表 1 の化合物 (2 1) を蒸着して膜厚 2 0 n m の電子輸送層を得た。その上に、フッ化リチウム (L i F) を 1 n m、さらに A l を 1 5 0 n m 蒸着によって陰極を形成して有機 E L 素子を得た。この素子を、直流 1 0 V で駆動させた際、青色の発光を示し、外部量子効率 は 2 . 8 % をであった。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は 1 0 0 0 時間以上であった。

【 0 2 6 9 】

実施例 2 3 4

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 6 0 n m の正孔注入層を得た。次に、A l q₃ と化合物 (B) とを 1 0 0 : 1 0 の組成比で共蒸着して膜厚 3 0 n m の発光層を形成した。さらに、表 1 の化合物 (2 7) と表 2 の化合物 (1 1 7) とを 1 0 0 : 1 の組成比で共蒸着して膜厚 2 5 n m の電子輸送層を得た。その上に、酸化リチウム (L i₂O) を 1 n m、さらに A l を 2 0 0 n m 蒸着によって陰極を形成して有機 E L 素子を得た。この素子を、直流 1 0 V で駆動させた際、青色の発光を示し、外部量子効率 は 3 . 3 % をであった。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は 1 0 0 0 時間以上であった。

【 0 2 7 0 】

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 E L 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 E L 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。

10

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	C 0 7 F 7/08	R
	C 0 7 F 7/08	W
	C 0 9 D 11/00	
	C 0 7 D 209/82	

F ターム(参考) 4C204 BB05 CB25 DB01 EB01 FB08 GB07
4H049 VN01 VP01 VP03 VQ60 VR24 VU29
4J039 BC03 BC04 BC32 BC50 BC53 BC55 BC67 BC68 BC69 BC72
BC73 BC76 BE12 BE33 EA27 GA02 GA03 GA09 GA10 GA24

【要約の続き】

【選択図】なし

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	JP2011174025A	公开(公告)日	2011-09-08
申请号	JP2010041171	申请日	2010-02-26
[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 高田泰行		
发明人	早川 純平 玉野 美智子 高田 泰行		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07F7/08 C09D11/00 C07D209/82 C09D11/38		
FI分类号	C09K11/06.645 H05B33/14.B C09K11/06.655 C09K11/06.660 C09K11/06.620 C07F7/08.R C07F7/08.W C09D11/00 C07D209/82 C09D11/38		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD59 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD70 3K107/GG06 4C204/BB05 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/EB01 4C204/FB08 4C204/GB07 4H049/VN01 4H049/VP01 4H049/VP03 4H049/VQ60 4H049/VR24 4H049/VU29 4J039/BC03 4J039/BC04 4J039/BC32 4J039/BC50 4J039/BC53 4J039/BC55 4J039/BC67 4J039/BC68 4J039/BC69 4J039/BC72 4J039/BC73 4J039/BC76 4J039/BE12 4J039/BE33 4J039/EA27 4J039/GA02 4J039/GA03 4J039/GA09 4J039/GA10 4J039/GA24		
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，其包含由以下通式[1]表示的化合物。通用公式[1] [选择图]无

