

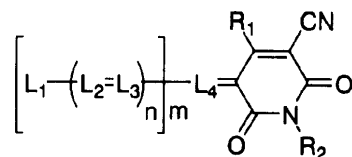
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（Ⅰ）で表される新規メチン化合物。

【化 1】

一般式(Ⅰ)



10

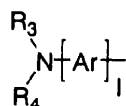
（式中、 R_1 、 R_2 は水素原子または置換基を表す。 L_1 、 L_4 はそれぞれ π 電子共役系を構成する原子団を表す。 L_2 、 L_3 はそれぞれメチン基または置換メチン基を表す。 m 、 n は1または2を表す。）

【請求項 2】

前記一般式（Ⅰ）において、 L_1 が下記一般式（1）で表されるアリールアミノ基である請求項 1 記載の新規メチン化合物。

【化 2】

一般式(1)



20

（式中、 Ar は芳香族環あるいは複素芳香族環を表し、水素原子あるいは置換基を持つ。 R_3 、 R_4 はそれぞれ置換基を表し、同一であってもまたは異なってもよい。また互いに連結して環を形成していてもよく、隣接する Ar 上に結合して環を形成していてもよい。 I は1または2の整数を表す。）

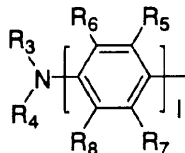
30

【請求項 3】

前記一般式（Ⅰ）において、 L_1 が下記一般式（2）で表されるアリールアミノ基である請求項 1 記載の新規メチン化合物。

【化 3】

一般式(2)



40

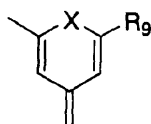
（式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 はそれぞれ水素原子または置換基を表す。 R_3 、 R_4 は互いに結合して環を形成していてもよく、隣接する芳香族環上の R_6 、 R_8 と結合してそれぞれ環を形成していてもよい。 I は1または2を表す。）

【請求項 4】

前記一般式（Ⅰ）において、 m が1であり、 L_4 が下記一般式（3）で表される請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の新規メチン化合物。

【化 4】

一般式(3)



(式中、 R_9 は水素原子または置換基を表し、もしくは隣接する複素芳香族環と結合して環を形成してもよい。 X は酸素原子または $N-R_{10}$ を表す。 R_{10} は置換基を表す。)

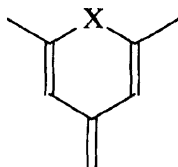
10

【請求項 5】

前記一般式(Ⅰ)において、 m が2であり、 L_4 が下記一般式(4)で表される請求項1～3いずれかに記載の新規メチン化合物。

【化 5】

一般式(4)



(式中、 X は酸素原子または $N-R_{10}$ を表す。 R_{10} は置換基を表す。)

20

【請求項 6】

請求項1～5のいずれかに記載の新規メチン化合物からなることを特徴とする有機電界発光素子用材料。

【請求項 7】

一対の電極間に、発光層を含む一層以上の有機薄膜層を有し、該有機薄膜層の少なくとも一層が、請求項1～5のいずれかに記載の新規メチン化合物を一種または二種以上含有する層であることを特徴とする有機電界発光素子。

30

【請求項 8】

請求項1～5のいずれかに記載の新規メチン化合物を一種または二種以上含有する層が、発光層である請求項7記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】

請求項1～5のいずれかに記載の新規メチン化合物を一種または二種以上含有する層が、正孔注入輸送層である請求項7記載の有機電界発光素子。

【請求項 10】

請求項1～5のいずれかに記載の新規メチン化合物を一種または二種以上含有する層が、電子注入輸送層である請求項7記載の有機電界発光素子。

【請求項 11】

請求項1～5のいずれかに記載の新規メチン化合物の一種または二種以上含有する層が、バインダー樹脂中に該新規メチン化合物が分散されている層である請求項7～10のいずれかに記載の有機電界発光素子。

40

【請求項 12】

前記発光層が、多環芳香族化合物、発光性有機金属錯体およびトリアリールアミン誘導体からなる群から選択される少なくとも一種を含有する請求項7～11のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 13】

前記発光層中に、請求項1～5のいずれかに記載の新規メチン化合物を0.001～99.999重量%含有する請求項8記載の有機電界発光素子。

50

【請求項 14】

前記正孔注入輸送層中に、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の新規メチン化合物を 0.1 重量 % 以上含有する請求項 9 記載の有機電界発光素子。

【請求項 15】

前記電子注入輸送層中に、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の新規メチン化合物を 0.1 ~ 40 重量 % 含有する請求項 10 記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なメチン化合物、該メチン化合物からなる有機電界発光素子用材料、及び該メチン化合物を用いた有機電界発光素子に関し、該有機電界発光素子は、パネル型光源、発光素子、表示素子、標識、センサーなどに有用なものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、無機電界発光素子は、例えば、バックライトなどのパネル型光源として使用されてきたが、該発光素子を駆動させるには、交流の高電圧が必要である。最近になり、発光材料に有機材料を用いた有機電界発光素子（有機エレクトロルミネッセンス素子：有機 EL 素子）が開発された（例えば、非特許文献 1 参照）。有機電界発光素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜が、陽極と陰極間に挟持された構造を有し、該薄膜に電子および正孔（ホール）を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、この励起子が失活する際に放出される光を利用して発光する素子である。有機電界発光素子は、数 V ~ 数十 V 程度の直流の低電圧で、発光が可能であり、また蛍光性有機化合物の種類を選択することにより、種々の色（例えば、赤色、青色、緑色）の発光が可能である。このような特徴を有する有機電界発光素子は、種々の発光素子、表示素子等への応用が期待されている。しかしながら、一般に、有機電界発光素子は、安定性、耐久性に乏しいなどの難点がある。さらに、発光輝度が低く、実用上充分ではない。

【0003】

有機電界発光素子における正孔注入輸送材料として、4,4'-ビス〔N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ〕ビフェニルを用いることが提案されている（例えば、非特許文献 2 参照）。しかしながら、この有機電界発光素子も、安定性、耐久性に乏しいなどの難点がある。発光輝度を向上させる方法として、発光層として、例えば、トリス（8-キノリノラート）アルミニウムをホスト化合物、クマリン誘導体、ピラン誘導体をゲスト化合物（ドーパント）として用いた有機電界発光素子が提案されている（例えば、非特許文献 3 参照）。また、発光層として、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（4-フェニルフェノラート）アルミニウムをホスト化合物、アクリドン誘導体（例えば、N-メチル-2-メトキシアクリドン）をゲスト化合物として用いた有機電界発光素子が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。しかしながら、これらの発光素子も十分な発光輝度を有しているとは言い難い。現在では、更に改良された有機電界発光素子が望まれている。

【0004】

また、有機電界発光素子における電子注入輸送材料も満足いくものがなく、更に改良された有機電界発光素子が望まれている。

【0005】

従って、本発明の課題は、安定性、耐久性、発光輝度及び発光効率に優れた有機電界発光素子を提供することができる、有機電界発光素子用材料に有用な新規な化合物、該化合物からなる有機電界発光素子用材料、及び該有機電界発光素子用材料を用いた有機電界発光素子を提供することにある。

【0006】

【非特許文献 1】

Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)

10

20

30

40

50

【化 6】

20

$$\text{R}_3\text{N}(\text{R}_4)\text{Ar}$$

40

【化 8】

一般式(2)



(式中、 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 および R_8 はそれぞれ水素原子または置換基を表す。 R_3 , R_4 は互いに結合して環を形成していてもよく、隣接する芳香族環上の R_6 , R_8 と結合してそれぞれ環を形成してもよい。 l は1または2を表す。)

10

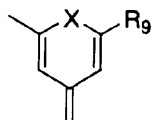
【0014】

また、本発明(請求項4記載の発明)は、前記一般式(I)において、 m が1であり、 L_4 が下記一般式(3)で表される請求項1~3のいずれかに記載の新規メチン化合物を提供するものである。

【0015】

【化9】

一般式(3)



20

(式中、 R_9 は水素原子または置換基を表し、もしくは隣接する複素芳香族環と結合して環を形成してもよい。 X は酸素原子または $N-R_{10}$ を表す。 R_{10} は置換基を表す。)

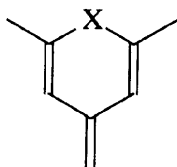
【0016】

また、本発明(請求項5記載の発明)は、前記一般式(I)において、 m が2であり、 L_4 が下記一般式(4)で表される請求項1~3のいずれかに新規メチン化合物を提供するものである。 30

【0017】

【化10】

一般式(4)



40

(式中、 X は酸素原子または $N-R_{10}$ を表す。 R_{10} は置換基を表す。)

【0018】

また、本発明(請求項6記載の発明)は、請求項1~5のいずれかに記載の新規メチン化合物からなることを特徴とする有機電界発光素子用材料を提供するものである。

また、本発明(請求項7記載の発明)は、一对の電極間に、発光層を含む一層以上の有機薄膜層を有し、該有機薄膜層の少なくとも一層が、請求項1~5のいずれかに記載の新規メチン化合物を一種または二種以上含有する層であることを特徴とする有機電界発光素子を提供するものである。 50

また、本発明（請求項 8 記載の発明）は、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の新規メチン化合物を一種または二種以上含有する層が、発光層である請求項 7 記載の有機電界発光素子を提供するものである。

また、本発明（請求項 9 記載の発明）は、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の新規メチン化合物を一種または二種以上含有する層が、正孔注入輸送層である請求項 7 記載の有機電界発光素子を提供するものである。

また、本発明（請求項 10 記載の発明）は、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の新規メチン化合物を一種または二種以上含有する層が、電子注入輸送層である請求項 7 記載の有機電界発光素子を提供するものである。

また、本発明（請求項 11 記載の発明）は、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の新規メチン化合物の一種または二種以上含有する層が、バインダー樹脂中に該新規メチン化合物が分散されている層である請求項 7 ～ 10 のいずれかに記載の有機電界発光素子を提供するものである。

また、本発明（請求項 12 記載の発明）は、前記発光層が、多環芳香族化合物、発光性有機金属錯体およびトリアリールアミン誘導体からなる群から選択される少なくとも一種を含有する請求項 7 ～ 11 のいずれかに記載の有機電界発光素子を提供するものである。

また、本発明（請求項 13 記載の発明）は、前記発光層中に、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の新規メチン化合物を 0.001 ～ 99.999 重量% 含有する請求項 8 記載の有機電界発光素子を提供するものである。

また、本発明（請求項 14 記載の発明）は、前記正孔注入輸送層中に、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の新規メチン化合物を 0.1 重量% 以上含有する請求項 9 記載の有機電界発光素子を提供するものである。

また、本発明（請求項 15 記載の発明）は、前記電子注入輸送層中に、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の新規メチン化合物を 0.1 ～ 40 重量% 含有する請求項 10 記載の有機電界発光素子を提供するものである。

【0019】

【発明の実施の形態】

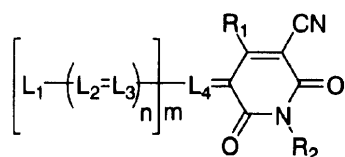
以下、本発明に関して詳細に説明する。

まず、下記一般式（I）で表される本発明の新規メチン化合物について説明する。

【0020】

【化 1 1】

一般式(I)



（式中、 R_1 、 R_2 は水素原子または置換基を表す。 L_1 、 L_4 はそれぞれ π 電子共役系を構成する原子団を表す。 L_2 、 L_3 はそれぞれメチン基または置換メチン基を表す。 m 、 n は1または2を表す。）

【0021】

前記一般式（I）中の、 L_1 、 L_4 は、芳香族環、複素芳香族環等の、 π 電子共役系を構成することができる原子団であればよいが、 L_1 は、下記一般式（1）で表されるアリールアミノ基又は下記一般式（2）で表されるアリールアミノ基であることが好ましい。

【0022】

【化 1 2】

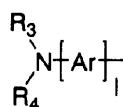
10

20

30

40

一般式(1)



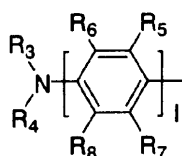
(式中、Arは芳香族環あるいは複素芳香族環を表し、水素原子あるいは置換基を持つ。R₃、R₄はそれぞれ置換基を表し、同一であってもまたは異なってもよい。また互いに連結して環を形成していてもよく、隣接するAr上に結合して環を形成していてもよい。lは1または2の整数を表す。)

10

【 0 0 2 3 】

【 化 1 3 】

一般式(2)



(式中、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇およびR₈はそれぞれ水素原子または置換基を表す。R₃、R₄は互いに結合して環を形成していてもよく、隣接する芳香族環上のR₆、R₈と結合してそれぞれ環を形成してもよい。lは1または2を表す。)

20

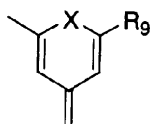
【 0 0 2 4 】

前記一般式(I)中のL₄は、前記一般式(I)中のmが1の場合、下記一般式(3)で表される基が好ましく、mが2の場合は、下記一般式(4)で表される基が好ましい。

【 0 0 2 5 】

【 化 1 4 】

一般式(3)



(式中、R₉は水素原子または置換基を表し、もしくは隣接する複素芳香族環と結合して環を形成してもよい。Xは酸素原子またはN-R₁₀を表す。R₁₀は置換基を表す。)

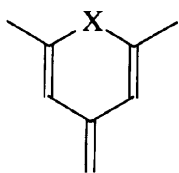
30

【 0 0 2 6 】

【 化 1 5 】

40

一般式(4)



(式中、Xは酸素原子またはN-R₁₀を表す。R₁₀は置換基を表す。)

10

【0027】

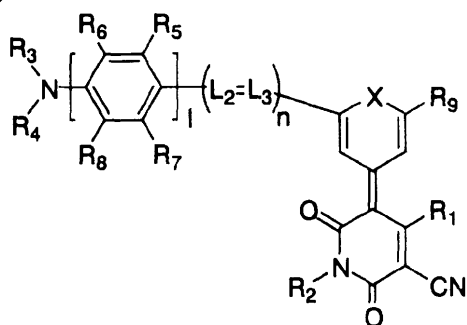
前記一般式(I)において、L₁が前記一般式(2)で表されるアリールアミノ基であり、mが1であり、L₄が前記一般式(3)で表される化合物の代表例としては、下記一般式(II)又は(IV)で表される化合物が挙げられ、また、L₁が前記一般式(2)で表されるアリールアミノ基であり、mが2であり、L₄が前記一般式(4)で表される化合物の代表例としては、下記一般式(III)で表される化合物が挙げられる。本発明の新規メチン化合物としては、下記一般式(II)~(IV)のいずれかで表される化合物が特に好ましい。

【0028】

【化16】

20

一般式(II)



30

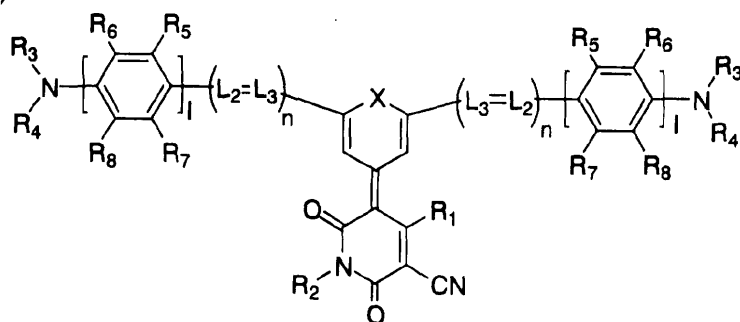
(式中、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈およびR₉はそれぞれ水素原子または置換基を表す。R₃, R₄は互いに結合して環を形成していてもよく、隣接する芳香環上のR₆, R₈と結合してそれぞれ環を形成してもよい。Xは酸素原子またはN-R₁₀を表す。R₁₀は置換基を表す。L₂, L₃はそれぞれメチン基または置換メチン基を表す。l, nは1または2を表す。)

【0029】

【化17】

40

一般式(Ⅲ)



10

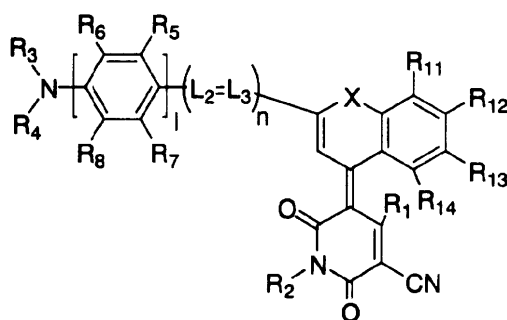
(式中、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , および R_8 はそれぞれ水素原子または置換基を表す。 R_3 , R_4 は互いに結合して環を形成していてもよく、隣接する芳香族環上の R_6 , R_8 と結合してそれぞれ環を形成していてもよい。 X は酸素原子または $N-R_{10}$ を表す。 R_{10} は置換基を表す。 L_2 , L_3 はそれぞれメチン基または置換メチン基を表す。 l , n は1または2を表す。)

【0030】

【化18】

20

一般式(Ⅳ)



30

(式中、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} はそれぞれ水素原子または置換基を表す。 R_3 , R_4 は互いに結合して環を形成していてもよく、隣接する芳香族環上の R_6 , R_8 と結合してそれぞれ環を形成していてもよい。 X は酸素原子または $N-R_{10}$ を表す。 R_{10} は置換基を表す。 L_2 , L_3 はそれぞれメチン基または置換メチン基を表す。 l , n は1または2を表す。)

【0031】

前記一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)及び(1)～(4)中の $R_1 \sim R_{14}$ は、それぞれ、水素原子または置換基を表すが、置換基としては、例えば、アルキル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、エチル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、*p*-メチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、ナフチル、メトキシフェニル基、エトキシフ

40

50

エニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基などが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)
10、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられ、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは、炭素数3~40、より好ま
20
30
40
50

しくは炭素数 3 ~ 30、特に好ましくは、炭素数 3 ~ 24 であり、例えばトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には連結して環を形成してもよい。

【0032】

R₁ は、メチル基、エチル基、i s o - プロピル基、n - ブチル基、t e r t - ブチル基等のアルキル基、またはフェニル基であることがより好ましい。

【0033】

R₂ は、フェニル基、p - メチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基であることがより好ましい。

10

【0034】

R₃ および R₄ は、それぞれ、メチル基、エチル基、i s o - プロピル基、n - ブチル基、t e r t - ブチル基等のアルキル基、またはフェニル基であることがより好ましい。

【0035】

R₅、R₆、R₇ および R₈ は、それぞれ、水素原子またはメチル基、エチル基、i s o - プロピル基、n - ブチル基、t e r t - ブチル基等のアルキル基であることがより好ましい。

【0036】

R₉ は、メチル基、エチル基、i s o - プロピル基、n - ブチル基、t e r t - ブチル基等のアルキル基であることがより好ましい。

20

【0037】

R₁₀ は、メチル基、エチル基、i s o - プロピル基、n - ブチル基、t e r t - ブチル基等のアルキル基、フェニル、p - メチルフェニル、2, 4, 6 - トリメチルフェニル、ナフチル、メトキシフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基等の、アリール基または置換アリール基であることがより好ましい。

【0038】

前記一般式 (I) 中の、L₂、L₃ は、それぞれメチン基または置換メチン基を表し、また置換メチン基の置換基を介して L₂ もしくは L₃ と同じで、または L₂ と L₃ は連結して 4 ないし 6 員環を形成してもよい。置換メチン基の置換基としては例えば R₁ ~ R₁₀ の置換基として挙げたものが適用でき、好ましくはアルキル基、アリール基、アラルキル基、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、シアノ基、ハロゲン原子であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基であり、更に好ましくは低級アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4 である。) である。L₂ および L₃ として好ましくは無置換メチン基、アルキル置換メチン基、アルコキシ置換メチン基であり、より好ましくは無置換メチン基である。また、前記一般式 (I) 中の m 及び n は 1 または 2 を表し、好ましくは 1 である。

30

【0039】

本発明の新規メチン化合物は、具体的には後述の合成例のようにして得ることができる。代表的な本発明の新規メチン化合物である下記化合物 (4) は、下記合成スキームに例示する一連の反応式 (I) (II) (IV) によって合成することができる。前記一般式 (I) で表される本発明の新規メチン化合物は、この合成スキームに準じて合成することができる。

40

【0040】

化合物 (1) は、R. M. Mohareb et al., Liebigs Ann. Chem. 1986, 1632 に記載の合成法に準じて合成される (反応式 (I))。

化合物 (2) は、L. L. Woods., J. Am. Chem. Soc. 80, 1440 (1958) と同様の反応条件下で合成される (反応式 (II))。

化合物 (3) は、Y. Shvo et al., J. Org. Chem. 39, 989 (1974) に記載の合成法に準じて合成される (反応式 (III))。

50

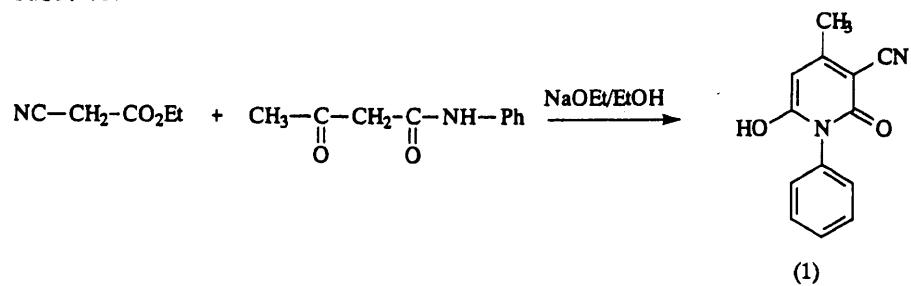
化合物(4)は、R. Lemke, *Synthesis* 1974, 359等に記載の Knoevenagel 反応によって合成される(反応式(IV))。

【0041】

【化19】

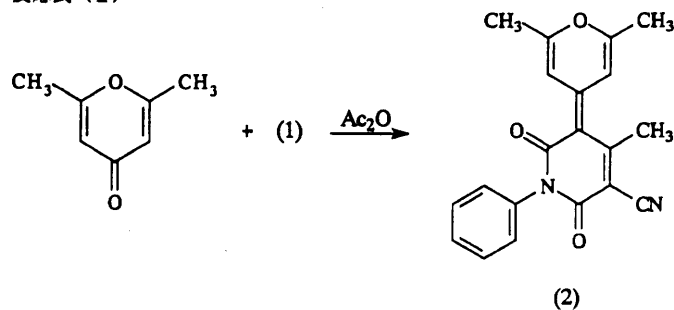
合成スキーム

反応式(I)



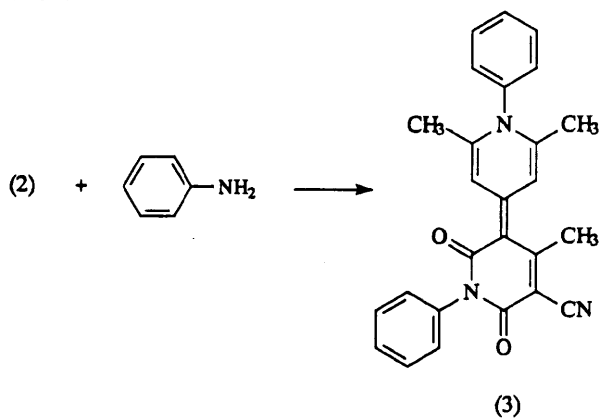
10

反応式(II)



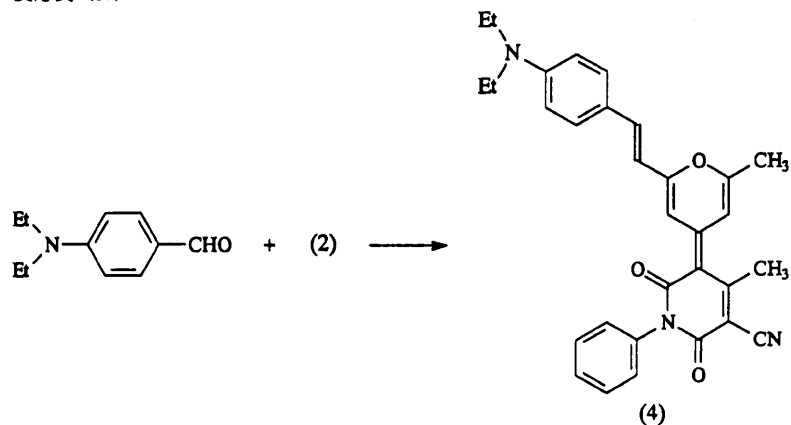
20

反応式(III)



30

反応式(IV)



40

50

【 0 0 4 2 】

前記一般式 (I) で表される本発明の新規メチン化合物は、有機電界発光素子材料として好適に用いることができ、前記一般式 (I I)、前記一般式 (I I I)、または前記一般式 (I V) で表される新規メチン化合物が特に好ましく用いられる。

【 0 0 4 3 】

次に、本発明の新規メチン化合物を有機電界発光素子材料として用いた有機電界発光素子について説明する。

本発明の有機電界発光素子は、通常、一对の電極間に、少なくとも1種の発光成分を含有する発光層を、少なくとも一層挟持してなるものである。発光層に使用する化合物の正孔注入および正孔輸送、電子注入および電子輸送の各機能レベルを考慮し、所望に応じて、正孔注入輸送成分を含有する正孔注入輸送層および/または電子注入輸送成分を含有する電子注入輸送層を設けることもできる。例えば、発光層に使用する化合物の正孔注入機能、正孔輸送機能および/または電子注入機能、電子輸送機能が良好な場合には、発光層が正孔注入輸送層および/または電子注入輸送層を兼ねた型の素子の構成とすることができる。勿論、場合によっては、正孔注入輸送層および電子注入輸送層の両方の層を設けない型の素子 (一層型の素子) の構成とすることもできる。また、正孔注入輸送層、電子注入輸送層および発光層のそれぞれの層は、一層構造であっても多層構造であってもよく、正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、それぞれの層において、注入機能を有する層と輸送機能を有する層を別々に設けて構成することもできる。

10

【 0 0 4 4 】

本発明の有機電界発光素子において、本発明の新規メチン化合物からなる有機電界発光素子材料は、正孔注入輸送成分、発光成分または電子注入輸送成分に用いることが好ましく、正孔注入輸送成分または発光成分に用いることがより好ましい。

20

【 0 0 4 5 】

本発明の有機電界発光素子においては、本発明の新規メチン化合物は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【 0 0 4 6 】

本発明の有機電界発光素子の構成としては、特に限定するものではなく、例えば、(A) 陽極 / 正孔注入輸送層 / 発光層 / 電子注入輸送層 / 陰極型素子 (図 1)、(B) 陽極 / 正孔注入輸送層 / 発光層 / 陰極型素子 (図 2)、(C) 陽極 / 発光層 / 電子注入輸送層 / 陰極型素子 (図 3)、(D) 陽極 / 発光層 / 陰極型素子 (図 4) などを挙げることができる。さらには、発光層を電子注入輸送層で挟み込んだ型の素子である (E) 陽極 / 正孔注入輸送層 / 電子注入輸送層 / 発光層 / 電子注入輸送層 / 陰極型素子 (図 5) とすることもできる。(D) 型の素子構成としては、発光成分を一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子は勿論であるが、さらには、例えば、(F) 正孔注入輸送成分、発光成分および電子注入輸送成分を混合させた一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子 (図 6)、(G) 正孔注入輸送成分および発光成分を混合させた一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子 (図 7)、(H) 発光成分および電子注入輸送成分を混合させた一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子 (図 8) がある。

30

【 0 0 4 7 】

本発明の有機電界発光素子においては、これらの素子構成に限るものではなく、それぞれの型の素子において、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層を複数層設けることもできる。また、それぞれの型の素子において、正孔注入輸送層と発光層との間に、正孔注入輸送成分と発光成分の混合層および/または発光層と電子注入輸送層との間に、発光成分と電子注入輸送成分の混合層を設けることもできる。

40

【 0 0 4 8 】

より好ましい有機電界発光素子の構成は、(A) 型素子、(B) 型素子、(C) 型素子、(E) 型素子、(F) 型素子、(G) 型素子または(H) 型素子であり、さらに好ましくは、(A) 型素子、(B) 型素子、(C) 型素子、(F) 型素子または(G) 型素子である。

50

【 0 0 4 9 】

本発明の有機電界発光素子について、その好ましい一例である図 1 に示す (A) 陽極 / 正孔注入輸送層 / 発光層 / 電子注入輸送層 / 陰極型素子に基づいて説明する。図 1 において、1 は基板、2 は陽極、3 は正孔注入輸送層、4 は発光層、5 は電子注入輸送層、6 は陰極、7 は電源を示す。

【 0 0 5 0 】

本発明の有機電界発光素子は、基板 1 に支持されていることが好ましい。基板 1 としては、特に限定されるものではないが、透明ないし半透明であるものが好ましく、例えば、ガラス板、透明プラスチックシート (例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのシート)、半透明プラスチックシート、石英、透明セラミックスあるいはこれらを組み合わせた複合シートからなるものを挙げることができる。さらに、基板 1 に、例えば、カラーフィルター膜、色変換膜、誘電体反射膜等を組み合わせて、発光色をコントロールすることもできる。

10

【 0 0 5 1 】

陽極 2 としては、比較的仕事関数の大きい金属、合金または電気電導性化合物を電極物質として使用することが好ましい。陽極 2 に使用する電極物質としては、例えば、金、白金、銀、銅、コバルト、ニッケル、パラジウム、バナジウム、タングステン、酸化錫、酸化亜鉛、ITO (インジウム・ティン・オキサイド)、ポリチオフェン、ポリピロールなどを挙げることができる。これらの電極物質は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。陽極 2 は、これらの電極物質を用いて、例えば、蒸着法、スパッタリング法等の方法により、基板 1 の上に形成することができる。また、陽極 2 は一層構造であってもよく、あるいは多層構造であってもよい。陽極 2 のシート電気抵抗は、好ましくは数百 $\Omega / \square$ 以下、より好ましくは 5 ~ 50 $\Omega / \square$ に設定する。陽極 2 の厚みは、使用する電極物質の材料にもよるが、一般に 5 ~ 1000 nm、より好ましくは 10 ~ 500 nm に設定する。

20

【 0 0 5 2 】

正孔注入輸送層 3 は、陽極 2 からの正孔 (ホール) の注入を容易にする機能、および注入された正孔を輸送する機能を有する化合物を含有する層である。正孔注入輸送層 3 は、本発明の新規メチン化合物および / または他の正孔注入輸送機能を有する化合物 (例えば、フタロシアニン誘導体、トリアリールメタン誘導体、トリアリールアミン誘導体、オキサゾール誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体など) を少なくとも 1 種用いて形成することができる。尚、正孔注入輸送機能を有する化合物は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

30

【 0 0 5 3 】

本発明の有機電界発光素子において用いる他の正孔注入輸送機能を有する化合物としては、トリアリールアミン誘導体 (例えば、4, 4' - ビス [N - フェニル - N - (4' - メチルフェニル) アミノ] ビフェニル、4, 4' - ビス [N - フェニル - N - (3' - メチルフェニル) アミノ] ビフェニル、4, 4' - ビス [N - フェニル - N - (3' - メトキシフェニル) アミノ] ビフェニル、4, 4' - ビス [N - フェニル - N - (1' - ナフチル) アミノ] ビフェニル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ビス [N - フェニル - N - (3' - メチルフェニル) アミノ] ビフェニル、1, 1' - ビス [4' - [N, N - ジ (4' - メチルフェニル) アミノ] フェニル] シクロヘキサン、9, 10 - ビス [N - (4' - メチルフェニル) - N - (4' - n - ブチルフェニル) アミノ] フェナントレン、3, 8 - ビス (N, N - ジフェニルアミノ) - 6 - フェニルフェナントリジン、4 - メチル - N, N - ビス [4' , 4' - ビス [N' , N' - ジ (4 - メチルフェニル) アミノ] ビフェニル - 4 - イル] アニリン、N, N' - ビス [4 - (ジフェニルアミノ) フェニル] - N, N' - ジフェニル - 1, 3 - ジアミノベンゼン、N, N

40

50

、 - ビス〔 4 - (ジフェニルアミノ)フェニル〕 - N, N' - ジフェニル - 1, 4 - ジアミノベンゼン、 5, 5' - ビス〔 4 - (ビス〔 4 - メチルフェニル〕アミノ)フェニル〕 - 2, 2' : 5, 5', 2' - ターチオフエン、 1, 3, 5 - トリス(ジフェニルアミノ)ベンゼン、 4, 4', 4'' - トリス(N - カルバゾリル)トリフェニルアミン、 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、 4, 4', 4'' - トリス〔 N, N - ビス(4' - tert - ブチルピフェニル - 4' - イル)アミノ〕トリフェニルアミン、 1, 3, 5 - トリス〔 N - (4' - ジフェニルアミノフェニル) - N - フェニルアミノ〕ベンゼンなど)、ポリチオフエンおよびその誘導体、ポリ - N - ビニルカルバゾール誘導体がより好ましい。

10

【 0 0 5 4 】

本発明の新規メチン化合物と他の正孔注入輸送機能を有する化合物を併用する場合、正孔注入輸送層 3 中に占める本発明の新規メチン化合物は、好ましくは 0 . 1 重量 % 以上、より好ましくは 0 . 1 ~ 9 9 . 9 重量 %、さらに好ましくは 1 ~ 9 9 重量 %、特に好ましくは 5 ~ 9 5 重量 % に調製する。

【 0 0 5 5 】

発光層 4 は、正孔および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子との再結合により励起子を生成させる機能を有する化合物を含有する層である。発光層 4 は、本発明の新規メチン化合物および/または他の発光機能を有する化合物(例えば、アクリドン誘導体、キナクリドン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、多環芳香族化合物〔例えば、ルブレン、アントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレン、クリセン、デカシクレン、コロネン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、 9, 10 - ジフェニルアントラセン、 9, 10 - ビス(フェニルエチニル)アントラセン、 1, 4 - ビス(9' - エチニルアントラセニル)ベンゼン、 4, 4' - ビス(9' - エチニルアントラセニル)ピフェニル〕、トリアリールアミン誘導体〔例えば、正孔注入輸送機能を有する化合物として前述した化合物を挙げることができる〕、有機金属錯体〔例えば、トリス(8 - キノリノラート)アルミニウム、ビス(10 - ベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウム、 2 - (2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾールの亜鉛塩、 2 - (2' - ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの亜鉛塩、 4 - ヒドロキシアクリジンの亜鉛塩、 3 - ヒドロキシフラボンの亜鉛塩、 5 - ヒドロキシフラボンのベリリウム塩、 5 - ヒドロキシフラボンのアルミニウム塩〕、スチルベン誘導体〔例えば、 1, 1, 4, 4 - テトラフェニル - 1, 3 - ブタジエン、 4, 4' - ビス(2, 2 - ジフェニルビニル)ピフェニル、 4, 4' - ビス〔(1, 1, 2 - トリフェニル)エテニル〕ピフェニル〕、クマリン誘導体〔例えば、クマリン 1、クマリン 6、クマリン 7、クマリン 30、クマリン 106、クマリン 138、クマリン 151、クマリン 152、クマリン 153、クマリン 307、クマリン 311、クマリン 314、クマリン 334、クマリン 338、クマリン 343、クマリン 500〕、ピラン誘導体〔例えば、DCM1、DCM2〕、オキサゾン誘導体〔例えば、ナイルレッド〕、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ピラジン誘導体、ケイ皮酸エステル誘導体、ポリ - N - ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリチオフエンおよびその誘導体、ポリフェニレンおよびその誘導体、ポリフルオレンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリピフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリターフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリナフチレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体など)を少なくとも 1 種用いて形成することができる。

20

30

40

【 0 0 5 6 】

本発明の有機電界発光素子においては、発光層 4 に本発明の新規メチン化合物を含有していることが好ましい。発光層 4 において本発明の新規メチン化合物と他の発光機能を有する化合物を併用する場合、発光層 4 中に占める本発明の新規メチン化合物の割合は、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 9 9 . 9 9 9 重量 %、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 9 9 . 9 9 % 程度、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 9 9 . 9 重量 % とする。

50

【 0 0 5 7 】

本発明の有機電界発光素子において用いられる他の発光機能を有する化合物としては、多環芳香族化合物、発光性有機金属錯体及びトリアリールアミン誘導体からなる群から選択される少なくとも一種がより好ましい。例えば、J. Appl. Phys., 65、3610 (1989)、特開平5-214332号公報に記載のように、発光層4をホスト化合物及びゲスト化合物(ドーパント)より構成することもできる。この場合、本発明の新規メチン化合物を、ホスト化合物として用いて発光層4を形成することができ、さらには、ゲスト化合物として用いて発光層4を形成することもできる。本発明の新規メチン化合物を、ホスト化合物として用いて発光層4を形成する場合、ゲスト化合物としては、例えば、前記の他の発光機能を有する化合物を挙げることができ、中でも、多環芳香族化合物が好ましい。この場合、本発明の新規メチン化合物に対して、他の発光機能を有する化合物を、好ましくは0.001~40重量%、より好ましくは0.01~30重量%、特に好ましくは0.1~20重量%使用する。

10

【 0 0 5 8 】

本発明の新規メチン化合物と併用する多環芳香族化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、ルブレン、アントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレン、クリセン、デカシクレン、コロネン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、1,4-ビス(9'-エチニルアントラセニル)ベンゼン、4,4'-ビス(9'-エチニルアントラセニル)ビフェニルなどを挙げることができる。勿論、これらの多環芳香族化合物は単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

20

【 0 0 5 9 】

本発明の新規メチン化合物を、ゲスト化合物として用いて発光層4を形成する場合、ホスト化合物としては、例えば、前記の他の発光機能を有する化合物を挙げることができ、発光性有機金属錯体またはトリアリールアミン誘導体がより好ましい。この場合、発光性有機金属錯体またはトリアリールアミン誘導体に対して、本発明の新規メチン化合物を、好ましくは0.001~40重量%、より好ましくは0.01~30重量%、特に好ましくは0.1~20重量%使用する。

【 0 0 6 0 】

本発明の新規メチン化合物と併用する発光性有機金属錯体としては、特に限定されるものではないが、発光性有機アルミニウム錯体が好ましく、置換または未置換の8-キノリノラート配位子を有する発光性有機アルミニウム錯体がより好ましい。好ましい発光性有機金属錯体としては、下記一般式(a)~(c)のいずれかで表される発光性有機アルミニウム錯体を挙げることができる。

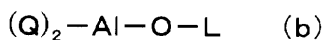
30

【 0 0 6 1 】

【 化 2 0 】



(式中、Qは置換または未置換の8-キノリノラート配位子を表す)



(式中、Qは置換8-キノリノラート配位子を表し、O-Lはフェノラート配位子を表し、Lはフェニル部分を含む炭素数6~24の炭化水素基を表す)



(式中、Qは置換8-キノリノラート配位子を表す)

10

【 0 0 6 2 】

発光性有機金属錯体の具体例としては、例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(3,4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4,5-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4,6-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(フェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2-メチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3-メチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-メチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,3-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,6-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,4-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,5-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,6-ジフェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,4,6-トリフェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,4,6-トリメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,4,5,6-テトラメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(2-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(3-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(3,5-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-4-メトキシ

20

30

40

50

- 8 - キノリノラート) アルミニウム - μ - オキソ - ビス (2 - メチル - 4 - メトキシ - 8 - キノリノラート) アルミニウム、ビス (2 - メチル - 5 - シアノ - 8 - キノリノラート) アルミニウム - μ - オキソ - ビス (2 - メチル - 5 - シアノ - 8 - キノリノラート) アルミニウム、ビス (2 - メチル - 5 - トリフルオロメチル - 8 - キノリノラート) アルミニウム - μ - オキソ - ビス (2 - メチル - 5 - トリフルオロメチル - 8 - キノリノラート) アルミニウムなどを挙げることができる。勿論、これらの発光性有機金属錯体は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【 0 0 6 3 】

電子注入輸送層 5 は、陰極 6 からの電子の注入を容易にする機能、そして注入された電子を輸送する機能を有する化合物を含有する層である。電子注入輸送層 5 は、本発明の新規メチン化合物および/または他の電子注入輸送機能を有する化合物 (例えば、有機金属錯体 [例えば、トリス (8 - キノリノラート) アルミニウム、ビス (10 - ベンゾ [h] キノリノラート) ベリリウム、5 - ヒドロキシフラボンのベリリウム塩、5 - ヒドロキシフラボンのアルミニウム塩]、オキサジアゾール誘導体 [例えば、1, 3 - ビス [5' - (p - t e r t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2' - イル] ベンゼン]、トリアゾール誘導体 [例えば、3 - (4' - t e r t - ブチルフェニル) - 4 - フェニル - 5 - (4' - ビフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール]、トリアジン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体など) を少なくとも 1 種用いて形成することができる。

【 0 0 6 4 】

本発明の新規メチン化合物と他の電子注入輸送機能を有する化合物を併用する場合、電子注入輸送層 5 中に占める本発明の新規メチン化合物の割合は、好ましくは 0 . 1 ~ 40 重量%、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 30 重量%、最も好ましくは 0 . 1 ~ 20 重量% に調製する。本発明の有機電界発光素子においては、本発明の新規メチン化合物と有機金属錯体 [例えば、前記一般式 (a) ~ (c) のいずれかで表される化合物] を併用して、電子注入輸送層 5 を形成することが好ましい。

【 0 0 6 5 】

陰極 6 としては、比較的仕事関数の小さい金属、合金または電気導性化合物を電極物質として使用することが好ましい。陰極 6 に使用する電極物質としては、例えば、リチウム、リチウム - インジウム合金、ナトリウム、ナトリウム - カリウム合金、カルシウム、マグネシウム、マグネシウム - 銀合金、マグネシウム - インジウム合金、インジウム、ルテニウム、チタニウム、マンガン、イットリウム、アルミニウム、アルミニウム - リチウム合金、アルミニウム - カルシウム合金、アルミニウム - マグネシウム合金、グラファイト薄膜等を挙げることができる。これらの電極物質は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【 0 0 6 6 】

陰極 6 は、これらの電極物質を用いて、例えば、蒸着法、スパッタリング法、イオン化蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法等の方法により、電子注入輸送層 5 の上に形成することができる。また、陰極 6 は一層構造であってもよく、あるいは多層構造であってもよい。尚、陰極 6 のシート電気抵抗は、数百 $\Omega / \square$ 以下に設定するのが好ましい。陰極 6 の厚みは、使用する電極物質の材料にもよるが、一般に 5 ~ 1000 nm、より好ましくは 10 ~ 500 nm に設定する。尚、有機電界発光素子の発光の効率を良くするために、陽極 2 または陰極 6 の少なくとも一方の電極が、透明ないし半透明であることが好ましく、一般に、発光光の透過率が 70 % 以上となるように陽極 2 の材料、厚みなどを設定することがより好ましい。

【 0 0 6 7 】

また、本発明の有機電界発光素子においては、その少なくとも一層中に、一重項酸素クエンチャーを含有させてもよい。一重項酸素クエンチャーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ルブレン、ニッケル錯体、ジフェニルイソベンゾフランなどが挙げら

10

20

30

40

50

れ、特に好ましくはルブレンである。一重項酸素クエンチャーを含有させる層としては、特に限定されるものではないが、好ましくは発光層 4 または正孔注入輸送層 3 であり、より好ましくは正孔注入輸送層 3 である。尚、例えば、正孔注入輸送層 3 に一重項酸素クエンチャーを含有させる場合、正孔注入輸送層 3 中に均一に含有させてもよく、正孔注入輸送層 3 と隣接する層（例えば、発光層 4、発光機能を有する電子注入輸送層 5）の近傍に含有させてもよい。一重項酸素クエンチャーの含有量は、含有させる層（例えば、正孔注入輸送層 3）を構成する全体量の、通常は 0.01 ~ 50 重量%、好ましくは 0.05 ~ 30 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 20 重量% である。

【0068】

正孔注入輸送層 3、発光層 4、電子注入輸送層 5 の形成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、真空蒸着法、イオン化蒸着法、溶液塗布法（例えば、スピンコート法、キャスト法、ディップコート法、バーコート法、ロールコート法、ラングミュア・ブロゼット法、インクジェット法など）により薄膜を形成することにより作製することができる。

10

【0069】

真空蒸着法により、各層を形成する場合、真空蒸着の条件は、特に限定されるものではないが、 10^{-5} Torr 程度以下の真空下で、50 ~ 600 程度のボート温度（蒸着源温度）、-50 ~ 300 程度の基板温度で、0.005 ~ 50 nm/sec 程度の蒸着速度で実施することが好ましい。この場合、正孔注入輸送層 3、発光層 4、電子注入輸送層 5 等の各層は、真空下で、連続して形成することにより、諸特性に一層優れた有機電界発光素子を製造することができる。真空蒸着法により、正孔注入輸送層 3、発光層 4、電子注入輸送層 5 等の各層を、複数の化合物を用いて形成する場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して、共蒸着することが好ましい。

20

【0070】

溶液塗布法により、各層を形成する場合、各層を形成する成分あるいはその成分とバインダー樹脂等を、溶媒に溶解または分散させて塗布液とする。正孔注入輸送層 3、発光層 4、電子注入輸送層 5 の各層に使用しうるバインダー樹脂としては、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリパラキシレン、ポリエチレン、ポリエチレンエーテル、ポリプロピレンエーテル、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルスルホン、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフエンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリフルオレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体等の高分子化合物が挙げられる。これらのバインダー樹脂は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

30

【0071】

溶液塗布法により、各層を形成する場合、各層を形成する成分あるいはその成分とバインダー樹脂等を、適当な有機溶媒（例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1-メチルナフタレン等の炭化水素系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶媒、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール等のエーテル系溶媒、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルフォキシド等の極性溶媒）および/または水に溶解または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により、薄膜を形成することができる。

40

50

【0072】

各層を形成する成分あるいはその成分とバインダー樹脂等を有機溶媒および/または水に分散させる方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、アトライター、ホモジナイザー等を用いて微粒子状に分散させることができる。塗布液の濃度は、特に限定されるものではなく、実施する塗布法により、所望の厚みを作製するに適した濃度範囲に設定することができ、一般には0.1～50重量%、好ましくは1～30重量%の溶液濃度である。尚、バインダー樹脂を使用する場合、その使用量には、特に限定されるものではないが、一般には、各層を形成する成分に対して（一層型の素子を形成する場合には、各成分の総量に対して）、5～99.9重量%、好ましくは10～99重量%、より好ましくは15～90重量%に設定する。

10

【0073】

本発明の有機電界発光素子においては、前記バインダー樹脂を使用し、本発明の新規メチン化合物の一種又は二種以上が、上記バインダー樹脂中に分散された層を形成することが好ましい。

【0074】

正孔注入輸送層3、発光層4、電子注入輸送層5の膜厚は、特に限定されるものではないが、一般に5nm～5μm程度に設定することが好ましい。

【0075】

また、作製した有機電界発光素子には、酸素や水分等との接触を防止する目的で、保護層（封止層）を設けることができ、また、有機電界発光素子を、例えば、パラフィン、流動パラフィン、シリコンオイル、フルオロカーボン油、ゼオライト含有フルオロカーボン油などの不活性物質中に封入して保護することができる。

20

【0076】

保護層に使用する材料としては、例えば、有機高分子材料（例えば、フッ素化樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリパラキシレン、ポリエチレン、ポリフェニレンオキサイド）、無機材料（例えば、ダイヤモンド薄膜、アモルファスシリカ、電気絶縁性ガラス、金属酸化物、金属窒化物、金属炭素化物、金属硫化物）、さらには光硬化性樹脂などを挙げることができ、保護層に使用するこれらの材料は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。保護層は、一層構造であってもよく、また多層構造であってもよい。

30

【0077】

また、電極に、保護膜として、例えば、金属酸化膜（例えば、酸化アルミニウム膜）、金属フッ化膜を設けることもできる。また、例えば陽極の表面に、例えば、有機リン化合物、ポリシラン、芳香族アミン誘導体、フタロシアニン誘導体（例えば、銅フタロシアニン）、カーボンから成る界面層（中間層）を設けることもできる。さらに、電極、例えば陽極は、その表面を、例えば、酸、アンモニア/過酸化水素、あるいはプラズマで処理して使用することもできる。

【0078】

本発明の有機電界発光素子は、一般に、直流駆動型の素子として使用されるが、パルス駆動型または交流駆動型の素子としても使用することができる。尚、印加電圧は、一般に2～30V程度である。本発明の有機電界発光素子は、例えば、パネル型光源、各種の発光素子、各種の表示素子、各種の標識、各種のセンサーなどに好適に使用することができる。

40

【0079】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0080】

〔合成例1〕化合物（I）（一般式（II）で表される化合物）の合成

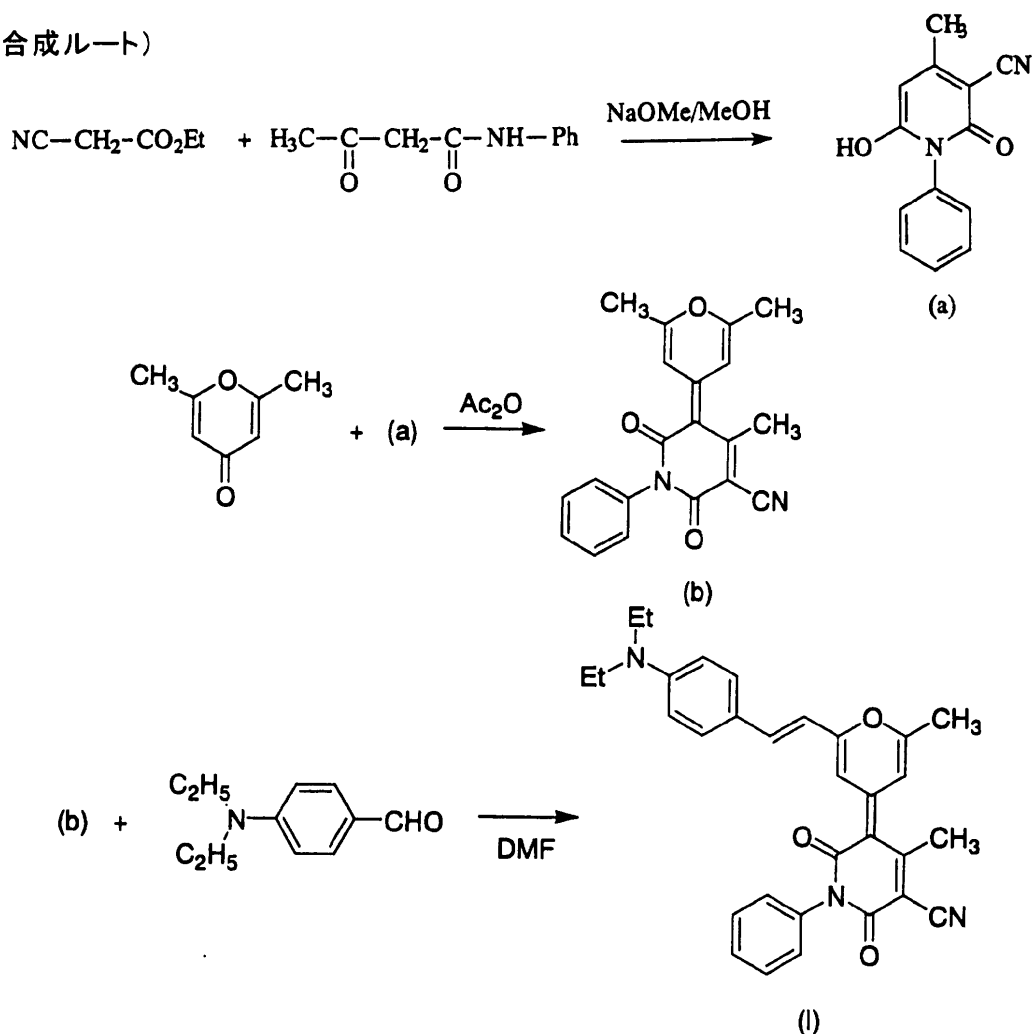
50

下記合成ルートにより、化合物 (I) を合成した。

【 0 0 8 1 】

【 化 2 1 】

(合成ルート)



10

20

30

【 0 0 8 2 】

化合物 (a) の合成：

ナトリウムメトキシド 11.89 g (220 mM) をメタノール 100 ml に溶解し、水冷下シアノ酢酸エチルエステル 24.89 g (220 mM) を 10 分間で滴下した。室温で 20 分間攪拌した後、アセト酢酸フェニルアミド 35.44 g (200 mM) を 5 分間で添加し、その後 60 ~ 65 °C で 2 時間反応させた。減圧下メタノール等を留去して乾固状態にし、蒸留水 200 ml さらに 3 規定 - HCl 水溶液を加えて pH を 1 以下にし、室温で 30 分間攪拌した。生成した固体を濾過し、水洗後に乾燥し、粗生成物を得た。得られた粗生成物をジメチルホルムアミド (DMF) に加熱溶解して室温に戻した後、生成した固体を濾別して減圧乾燥し、白色固体 24.90 g (収率 55%) を得た。この白色固体は、マスペクトル測定を行ったところ分子量は 226 で、NMR 測定結果は下記の通りであり、化合物 (a) であることが確認できた。

40

【 0 0 8 3 】

(NMR 測定結果)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 (δ = ppm)) : 2.27 (s, 3H), 5.68 (s, 1H), 7.21 ~ 7.48 (m, 5H)

【 0 0 8 4 】

化合物 (b) の合成：

上記の化合物 (a) 22.62 g (100 mM)、2,6-ジメチル- γ -ピロン 12. 50

50

4.1 g (100 mM) および無水酢酸 300 ml の混合物を 5 時間加熱還流させた。反応溶液を室温まで冷却して生成した固体を濾別した。この固体をエタノールで洗浄後に減圧乾燥し、赤紫色の固体 23.60 g (収率 71%) を得た。得られた赤紫色の固体は、マススペクトル測定を行ったところ分子量は 332 であり、NMR 測定結果は下記の通りであり、化合物 (b) であることが確認できた。

【0085】

(NMR 測定結果)

^1H -NMR (CDCl_3 ($\delta = \text{ppm}$)): 2.50 (s, 6H), 2.65 (s, 3H), 7.20 ~ 7.48 (m, 5H), 7.68 (s, 2H)

【0086】

化合物 (I) の合成:

4-ジエチルアミノベンズアルデヒド 0.89 g (5 mM) と化合物 (b) 3.32 g (10 mM) を DMF 30 ml に溶解し、ピペリジン 0.17 g (2 mM)、酢酸 0.06 g (1 mM) および無水酢酸 0.05 g (0.5 mM) を加え、90 - 95 °C で 8 時間反応させた。減圧下 DMF 等を留去し、残渣をエーテル洗浄後に減圧乾燥し、粗生成物を得た。得られた粗生成物を、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/メタノール (9/1)) による精製を 2 回を行い、紫色の結晶 0.93 g (収率 38%) を得た。得られた紫色の結晶は、マススペクトル測定を行ったところ分子量が 491 で、NMR 測定結果も下記の通りであり、化合物 (I) であることが確認できた。

【0087】

(NMR 測定結果)

^1H -NMR (CDCl_3 ($\delta = \text{ppm}$)): 1.22 (t, 6H), 2.53 (s, 3H), 2.61 (s, 3H), 3.34 (q, 4H), 6.59 (d, 1H), 6.67 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.33 - 7.50 (m, 5H), 7.55 (d, 1H), 7.63 (s, 2H)

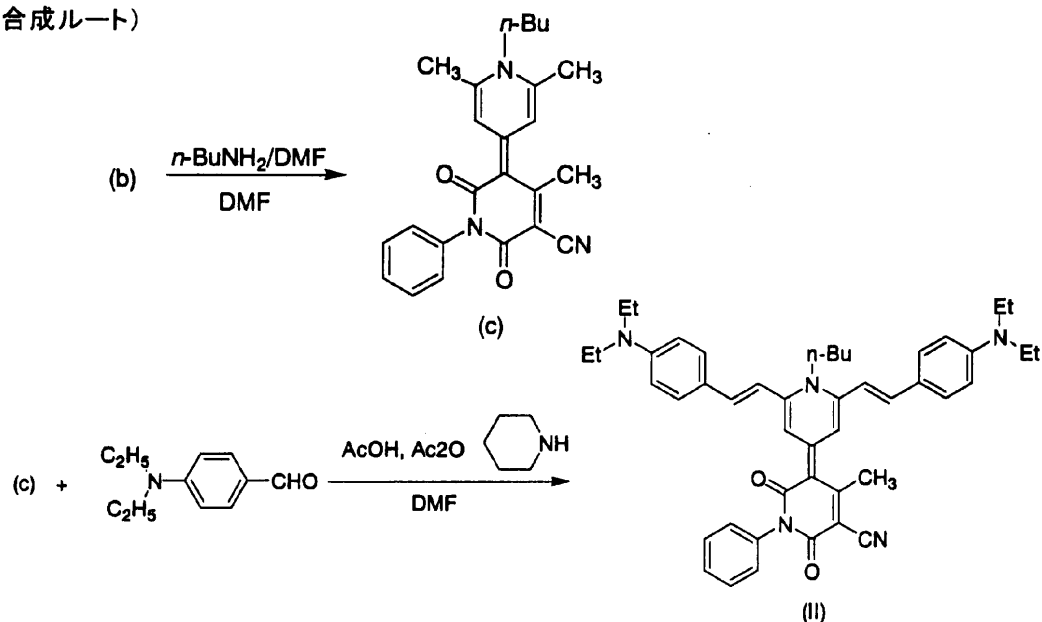
【0088】

〔合成例 2〕化合物 (II) (一般式 (III) で表される化合物) の合成
下記合成ルートにより、化合物 (II) を合成した。

【0089】

〔化 2.2〕

(合成ルート)



【0090】

化合物 (c) の合成:

10

20

30

40

50

実施例 1 で得られた化合物 (b) 3 . 3 2 g (1 0 m M) の D M F 5 0 m l 溶液に、水冷下 $n\text{-BuNH}_2$ 2 . 1 9 g (3 0 m M) の D M F 1 0 m l 溶液を 1 0 分間で滴下した。室温で 3 0 分間攪拌し、その後 7 5 ° で 2 時間反応させた。室温に冷却後、生成した固体を濾別してエタノールで洗浄し、減圧乾燥して橙色の固体 3 . 4 2 g (収率 8 8 %) を得た。得られた橙色の固体は、マススペクトル測定を行ったところ分子量は 3 8 7 で、NMR 測定結果も下記の通りであり、化合物 (c) であることが確認できた。

【 0 0 9 1 】

(NMR 測定結果)

^1H -NMR (DMSO- d_6 (δ = p p m)) : 0 . 9 4 (t , 3 H) , 1 . 4 3 (q , 2 H) , 1 . 7 5 (m , 2 H) , 2 . 2 5 (s , 3 H) , 2 . 7 4 (s , 6 H) , 4 . 3 0 (m , 2 H) , 7 . 0 6 (d , 2 H) , 7 . 2 7 - 7 . 3 2 (m , 1 H) , 7 . 3 6 - 7 . 4 0 (m , 2 H) , 7 . 9 4 (s , 2 H) 10

【 0 0 9 2 】

化合物 (I I) の合成 :

4 - ジエチルアミノベンズアルデヒド 2 . 6 6 g (1 5 m M) と化合物 (c) 1 . 9 4 g (5 m M) を D M F 3 0 m l に溶解し、ピペリジン 0 . 1 7 g (2 m M) 、酢酸 0 . 0 6 g (1 m M) 及び無水酢酸 0 . 0 5 g (0 . 5 m M) を加え 9 0 - 9 5 ° で 5 時間反応させた。室温に戻した後、氷浴中で 2 時間放置した。生成した固体をろ別し、冷エタノールで洗浄後、減圧乾燥し、粗生成物を得た。得られた粗生成物を、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン / メタノール (9 / 1)) で精製し、赤紫色の結晶 2 . 5 1 g (収率 7 1 %) を得た。得られた赤紫色の結晶は、マススペクトル測定を行ったところ分子量が 7 0 5 で、NMR 測定結果も下記の通りであり、化合物 (I I) であることが確認できた。この化合物 (I I) について、常法に従って可視吸収スペクトル (塩化メチレン溶液) および蛍光スペクトル (塩化メチレン溶液) を測定したところ、それぞれ波長 4 9 8 n m および 5 8 5 n m に吸収極大及び発光極大を示した。 20

【 0 0 9 3 】

(NMR 測定結果)

^1H -NMR (CDCl $_3$ (δ = p p m)) : 1 . 0 7 (t , 3 H) , 1 . 2 1 (t , 1 2 H) , 1 . 5 3 (m , 2 H) , 1 . 9 0 (m , 2 H) , 2 . 4 7 (s , 3 H) , 3 . 4 2 (q , 8 H) , 4 . 2 9 (m , 2 H) , 6 . 6 8 (d , 4 H) , 6 . 7 9 (d , 2 H) , 7 . 2 0 - 7 . 3 4 (m , 5 H) , 7 . 3 7 - 7 . 4 7 (m , 6 H) , 8 . 0 2 (s , 1 H) 30

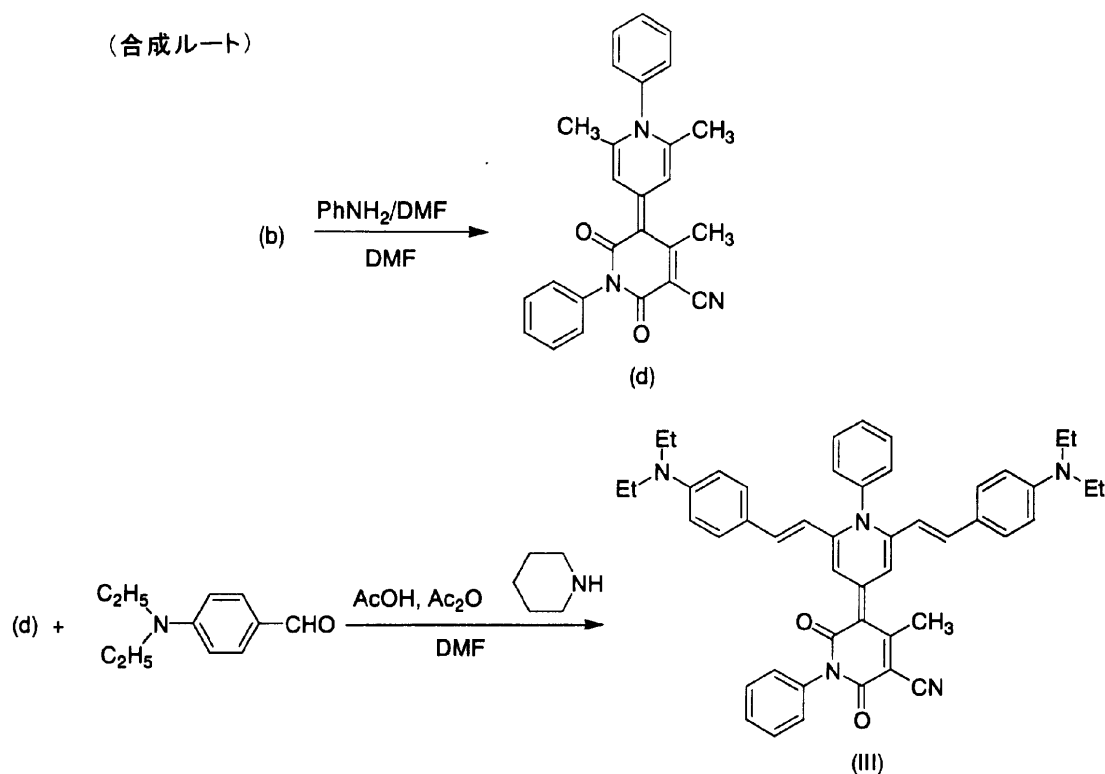
【 0 0 9 4 】

[合成例 3] 化合物 (I I I) (一般式 (I I I) で表される化合物) の合成
下記合成ルートにより、化合物 (I I I) を合成した。

【 0 0 9 5 】

【 化 2 3 】

(合成ルート)



10

20

【0096】

化合物(d)の合成:

化合物(b) 6.65 g (20 mM) の DMF 100 ml 溶液に、アニリン 9.31 g (100 mM) を加え、15 時間環流させた。減圧下 DMF 等を留去し、固形物をエタノールで洗浄した後、熱アセトン 3 L に溶解し、さらにアセトンの一部留去して室温に戻した。生成した固体を濾別して減圧乾燥し、橙色の結晶 5.36 g (収率 66%) を得た。得られた橙色の結晶は、マススペクトル測定を行ったところ分子量が 407 で、NMR 測定結果も下記の通りであり、化合物(d)であることが確認できた。

【0097】

(NMR 測定結果)

^1H -NMR (CDCl₃ (δ = ppm)): 2.24 (s, 6H), 2.48 (s, 3H), 7.17 - 7.35 (m, 5H), 7.42 (m, 2H), 7.64 (m, 3H), 7.82 (s, 2H)

【0098】

化合物(III)の合成:

4-ジエチルアミノベンズアルデヒド 3.55 g (20 mM) と化合物(d) 2.04 g (5 mM) を DMF 30 ml に溶解しピペリジン 0.17 g (20 mM)、酢酸 0.06 g (1 mM)、無水酢酸 0.05 g (0.5 mM) を加え、95 - 100 °C で 7 時間反応させた。減圧下 DMF 等を留去し、エタノールおよびアセトンで洗浄し、粗生成物を得た。粗生成物を、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/メタノール (9/1)) で精製したところ、紫色の結晶 2.55 g (収率 70%) を得た。得られた紫色の結晶は、マススペクトル測定を行ったところ分子量が 725 で、NMR 測定結果も下記の通りであり、化合物(III)であることが確認できた。この化合物(III)について、常法に従って可視吸収スペクトル (塩化メチレン溶液) および蛍光スペクトル (塩化メチレン溶液) を測定したところ、それぞれ波長 525 nm および 595 nm に吸収極大及び発光極大を示した。

40

【0099】

(NMR 測定結果)

^1H -NMR (CDCl₃ (δ = ppm)): 1.16 (t, 12H), 2.58 (s, 50

50

3 H), 3.36 (q, 8 H), 6.01 (d, 2 H), 7.09 (d, 2 H), 7.24 - 7.37 (m, 4 H), 7.41 - 7.49 (m, 1 H), 7.71 (m, 2 H), 7.98 (s, 2 H)

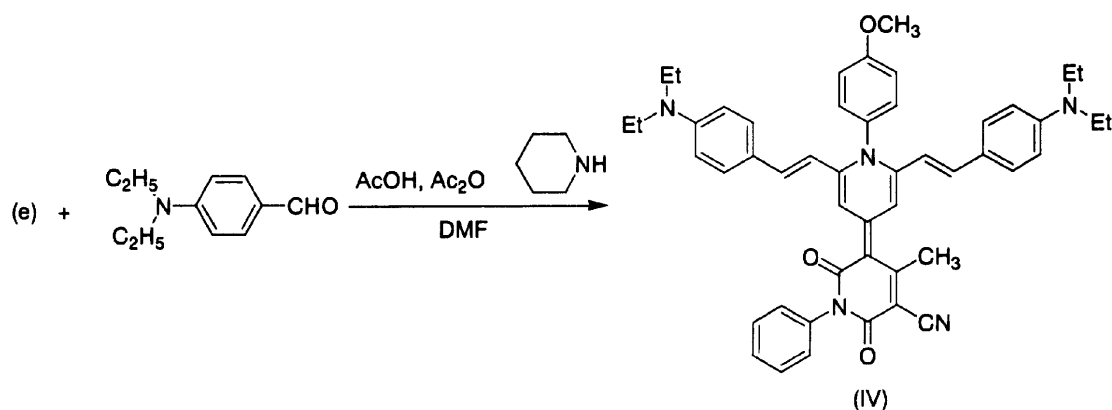
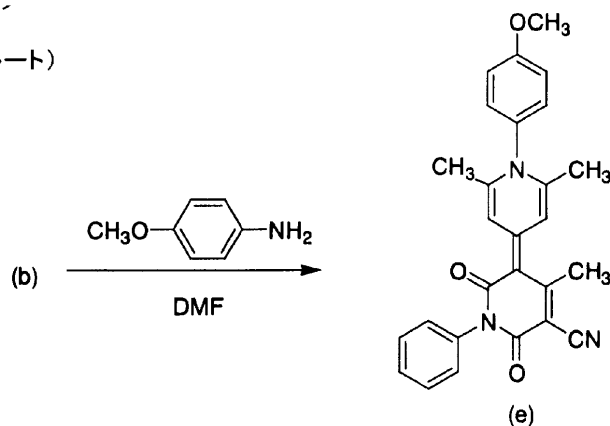
【0100】

〔合成例4〕化合物(IV)(一般式(III)で表される化合物)の合成
下記合成ルートにより、化合物(IV)を合成した。

【0101】

【化24】

(合成ルート)



【0102】

化合物(e)の合成：

アニリンの代わりにp-メトキシアニリン3.69g(30mM)を用いた他は、合成例3の化合物(d)の合成と同様に反応後、同様に処理し、黄橙色の結晶3.35g(収率77%)を得た。得られた黄橙色の結晶は、マススペクトル測定を行ったところ分子量が437で、NMR測定結果も下記の通りであり、化合物(e)であることが確認できた。

【0103】

(NMR測定結果)

¹H-NMR(CDCl₃(δ=ppm)): 2.26(s, 6H), 2.46(s, 3H), 3.90(s, 3H), 7.07-7.22(m, 6H), 7.30-7.37(m, 1H), 7.39-7.46(m, 2H), 7.79(s, 2H)

【0104】

化合物(IV)の合成：

化合物(d)の代わりに化合物(e)を2.19g(5mM)用いた他は、実施例3の化合物(III)の合成と同様に反応後、同様に処理し、紫色の結晶2.87g(収率76%)を得た。得られた紫色の結晶は、マススペクトル測定を行ったところ分子量が755で、NMR測定結果も下記の通りであり、化合物(IV)であることが確認できた。この化合物(IV)について、常法に従って可視吸収スペクトル(塩化メチレン溶液)および蛍光スペクトル(塩化メチレン溶液)を測定したところ、それぞれ波長515nmおよび

590 nm に吸収極大及び発光極大を示した。

【0105】

(NMR 測定結果)

^1H -NMR (CDCl_3 ($\delta = \text{ppm}$)): 1.16 (t, 12H), 2.56 (s, 3H), 3.37 (t, 8H), 3.96 (s, 3H), 6.04 (d, 2H), 6.57 (d, 4H), 7.07 - 7.20 (m, 8H), 7.24 - 7.36 (m, 5H), 7.41 - 7.47 (m, 2H), 7.96 (s, 2H)

【0106】

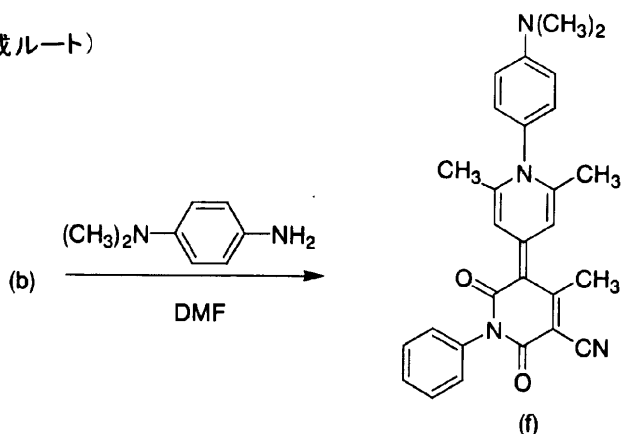
〔合成例5〕化合物(V) (一般式(III)) で表される化合物) の合成
下記合成ルートにより、化合物(V) を合成した。

10

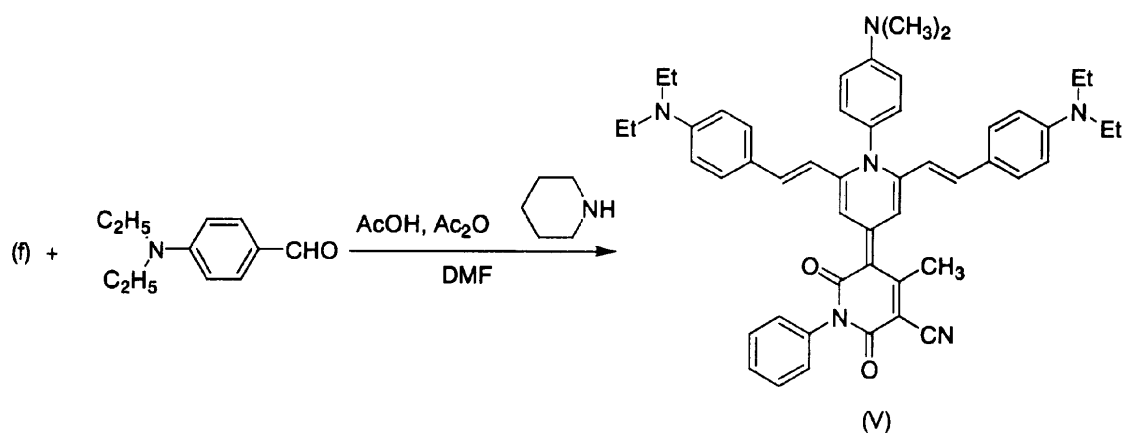
【0107】

【化25】

(合成ルート)



20



30

【0108】

化合物(f) の合成:

アニリンの代わりに p - ジメチルアミノアニリン 4.09 g (30 mM) を用いた他は、
合成例3の化合物(d)の合成と同様に反応後、同様に処理し、黄橙色の結晶 4.19 g
(収率93%)を得た。得られた黄橙色の結晶は、マススペクトル測定を行ったところ分子
量が450で、NMR測定結果も下記の通りであり、化合物(f)であることが確認で
きた。

40

【0109】

(NMR 測定結果)

^1H -NMR (CDCl_3 ($\delta = \text{ppm}$)): 2.28 (s, 6H), 2.47 (s, 3H), 3.06 (s, 6H), 6.68 (d, 2H), 6.94 (d, 2H), 7.19 (d, 2H), 7.32 (m, 1H), 7.42 (m, 2H), 7.78 - 8 (s, 2H)

【0110】

50

化合物 (V) の合成 :

化合物 (d) の代わりに化合物 (f) を 2.25 g (5 mM) 用いた他は、実施例 3 の化合物 (III) の合成と同様に反応後、同様に処理し、紫色の結晶 2.77 g (収率 72%) を得た。得られた紫色の結晶は、マスペクトル測定を行ったところ分子量が 768 で、NMR 測定結果も下記の通りであり、化合物 (V) であることが確認できた。この化合物 (V) について、常法に従って可視吸収スペクトル (塩化メチレン溶液) および蛍光スペクトル (塩化メチレン溶液) を測定したところ、それぞれ波長 509 nm および 590 nm に吸収極大及び発光極大を示した。

【0111】

(NMR 測定結果)

^1H -NMR (CDCl₃ (δ = ppm)) : 1.16 (t, 12 H), 2.55 (s, 3 H), 3.12 (s, 6 H), 3.37 (q, 8 H), 6.15 (d, 2 H), 6.55 (d, 4 H), 6.80 (d, 2 H), 7.02 (d, 2 H), 7.17 (d, 4 H), 7.24 - 7.37 (m, 5 H), 7.47 (m, 2 H), 7.92 (s, 2 H)

10

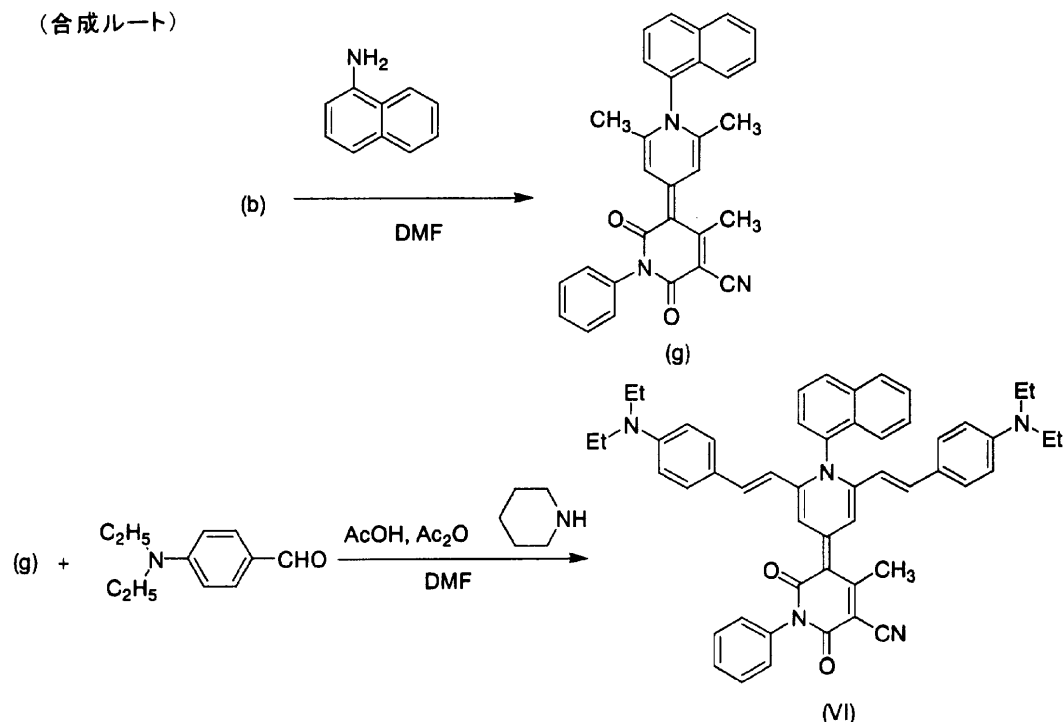
【0112】

〔合成例 6〕化合物 (VI) (一般式 (III)) で表される化合物) の合成
下記合成ルートにより、化合物 (VI) を合成した。

【0113】

〔化 2 6〕

(合成ルート)



20

30

【0114】

化合物 (g) の合成 :

アニリンの代わりに 1-ナフチルアミン 4.30 g (30 mM) を用いた他は、実施例 3 の化合物 (d) の合成と同様に反応後、同様に処理し、黄橙色の結晶 4.21 g (収率 92%) を得た。得られた黄橙色の結晶は、マスペクトル測定を行ったところ分子量が 457 で、NMR 測定結果も下記の通りであり、化合物 (g) であることが確認できた。

【0115】

(NMR 測定結果)

^1H -NMR (CDCl₃ (δ = ppm)) : 2.17 (s, 6 H), 2.58 (s, 3 H), 7.03 (d, 1 H), 7.20 - 7.37 (m, 3 H), 7.40 - 7.51 (m, 3 H), 7.54 - 7.61 (m, 1 H), 7.64 - 7.75 (m, 2 H), 7.

40

50

9.4 (s, 2H), 8.05 (m, 1H), 8.16 (d, 1H)

【0116】

化合物(VI)の合成：

化合物(d)の代わりに化合物(g)を2.29 g (5 mM)用いた他は、実施例3の化合物(III)の合成と同様に反応後、同様に処理し、黒紫色の結晶2.45 g (収率63%)を得た。得られた黒紫色の結晶は、マススペクトル測定を行ったところ分子量が775で、NMR測定結果も下記の通りであり、化合物(VI)であることが確認できた。この化合物(VI)について、常法に従って可視吸収スペクトル(塩化メチレン溶液)および蛍光スペクトル(塩化メチレン溶液)を測定したところ、それぞれ波長523 nmおよび600 nmに吸収極大及び発光極大を示した。

10

【0117】

(NMR測定結果)

¹H-NMR(CDCl₃ (δ = ppm)) : 1.11 (t, 12H), 2.64 (s, 3H), 3.31 (q, 8H), 5.84 (d, 2H), 6.45 (d, 4H), 6.92 (d, 4H), 7.24 - 7.41 (m, 6H), 7.44 - 7.51 (m, 3H), 7.54 - 7.78 (m, 3H), 8.05 - 8.13 (s, 3H), 8.19 (d, 1H)

【0118】

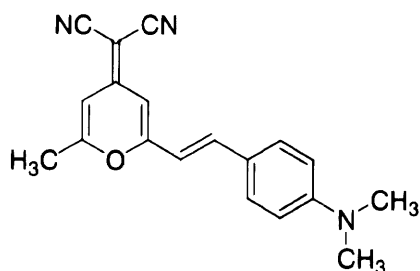
下記実施例1～3においては、前記合成例1～6それぞれにおいて得られた化合物(I)～(VI)を用いて本発明の有機電界発光素子を作成した。尚、下記実施例1～3において用いた比較化合物1～3は、それぞれ下記の通りである。

20

【0119】

【化27】

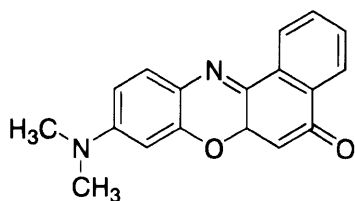
比較化合物1



10

(上記式で表される化合物をアルドリッチ社から購入し、そのまま比較化合物1として用いた。)

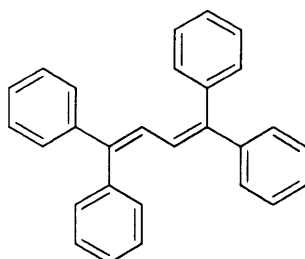
比較化合物2



20

(上記式で表される化合物をエキシトン社から購入し、そのまま比較化合物2として用いた。)

比較化合物3



30

(上記式で表される化合物をアルドリッチ社から購入し、そのまま比較化合物3として用いた。)

【0120】

〔実施例1〕

40

厚さ130nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、アセトン、基板洗浄剤、蒸留水、イソプロピルアルコールを洗浄液としてこの順で用いて超音波洗浄した。超音波洗浄後のガラス基板を、更にUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置のホルダーに固定した。蒸着槽を 10^{-6} Torr程度に減圧し、ITO透明電極上に、TPD[N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン]を膜厚約30nmに蒸着した後に、表1記載の試料化合物及びAlq₃[トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム]を1:100の重量比で膜厚約40nmに蒸着した。更に、Alq₃を単独で膜厚約20nmに蒸着した。次いで、有機薄膜上にパターンニングしたマスク(発光面積は5mm×5mm)を設置し、マグネシウム及び銀を膜厚約150nmに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機EL素子を作製した。この有機EL素子をKEITHLEY

50

Y社製ソースメータ2400型を用い直流電圧を印加して発光させ、その輝度をTOPCON社の輝度計BM-9型、発光波長を浜松ホトニクス社製マルチチャンネル検出器PMA-11型を用いて測定した。結果を表1に示す。

【0121】

【表1】

試料化合物	最高輝度 (cd/m ²)	駆動電圧 (V)	発光波長 (nm)
化合物 (I)	2100	11	520
化合物 (II)	2000	12	525
化合物 (III)	2600	14	530
化合物 (IV)	2700	13	520
化合物 (V)	2800	14	520
化合物 (VI)	2400	14	525
比較化合物 1	1400	15	600
比較化合物 2	320	15	570

10

20

【0122】

〔実施例2〕

実施例1と同様に、ITO透明電極を洗浄後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した。蒸着槽を 10^{-6} Torr程度に減圧し、ITO透明電極上に、TPD[N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン]を膜厚約30nm、表2記載の試料化合物を膜厚約40nm、Alq₃[トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム]を膜厚約60nm、この順に蒸着した。次いで、実施例1と同様に、陰極を蒸着し有機EL素子を得た。得られた有機EL素子について、実施例1と同様にして輝度及び発光波長を測定した。結果を表2に示す。

30

【0123】

【表2】

試料化合物	最高輝度 (cd/m^2)	駆動電圧 (V)	発光波長 (nm)
化合物 (I)	2 4 0 0	1 2	5 1 5
化合物 (II)	2 2 0 0	1 1	5 2 5
化合物 (III)	2 5 0 0	1 3	5 3 0
化合物 (IV)	2 8 0 0	1 3	5 2 0
化合物 (V)	2 4 0 0	1 3	5 2 5
化合物 (VI)	2 6 0 0	1 2	5 2 0
比較化合物 1	1 1 0 0	1 3	6 0 0

10

【 0 1 2 4 】

〔 実施例 3 〕

PVK [ポリ (N - ビニルカルバゾール)] 2 1 m g 、 PBD [2 - (4 - ビフェニルイ
 ル) - 5 - (4 - t e r t - ブチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール] 9 m g
 、 及び表 3 記載の試料化合物 1 m g を 1 , 2 - ジクロロエタン 3 m l に溶解し、実施例 1
 と同様に洗浄したITO透明電極にスピンコートした。有機薄膜の膜厚は約 6 0 n m であ
 った。次いで、実施例 1 と同様に、陰極 (約 1 5 0 n m) を蒸着し有機EL素子を得た。
 得られた有機EL素子について、実施例 1 と同様にして輝度及び発光波長を測定した。結
 果を表 3 に示す。

20

【 0 1 2 5 】

【 表 3 】

試料化合物	最高輝度 (cd/m^2)	駆動電圧 (V)	発光波長 (nm)
化合物 (I)	1 2 0 0	1 5	5 1 5
化合物 (II)	1 1 0 0	1 6	5 2 5
化合物 (III)	1 2 0 0	1 6	5 4 0
化合物 (IV)	1 3 0 0	1 7	5 2 0
化合物 (V)	1 4 0 0	1 6	5 2 5
化合物 (VI)	1 1 0 0	1 6	5 3 0
比較化合物 1	7 0 0	1 6	6 0 0
比較化合物 3	6 8 0	1 6	4 8 0

30

40

【 0 1 2 6 】

表 1 ~ 3 の結果から明らかなように、本発明の新規メチン化合物を含有する有機薄膜層を
 有する有機電界発光素子は、低い駆動電圧を維持しつつ、発光輝度に優れるものであった
 。

50

【 0 1 2 7 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、有機電界発光素子用材料として好適な新規なメチン化合物を提供することができ、該メチン化合物からなる有機電界発光素子用材料は、安定性、耐久性、発光輝度及び発光効率に優れた有機電界発光素子を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 図 1 は、有機電界発光素子の一例（ A ）の概略構造図である。

【 図 2 】 図 2 は、有機電界発光素子の一例（ B ）の概略構造図である。

【 図 3 】 図 3 は、有機電界発光素子の一例（ C ）の概略構造図である。

【 図 4 】 図 4 は、有機電界発光素子の一例（ D ）の概略構造図である。

10

【 図 5 】 図 5 は、有機電界発光素子の一例（ E ）の概略構造図である。

【 図 6 】 図 6 は、有機電界発光素子の一例（ F ）の概略構造図である。

【 図 7 】 図 7 は、有機電界発光素子の一例（ G ）の概略構造図である。

【 図 8 】 図 8 は、有機電界発光素子の一例（ H ）の概略構造図である。

【 符号の説明 】

1 : 基板

2 : 陽極

3 : 正孔注入輸送層

3 a : 正孔注入輸送成分

4 : 発光層

20

4 a : 発光成分

5 : 電子注入輸送層

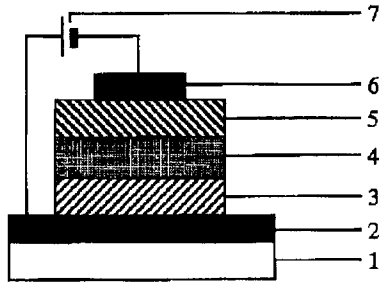
5 ' ' : 電子注入輸送層

5 a : 電子注入輸送成分

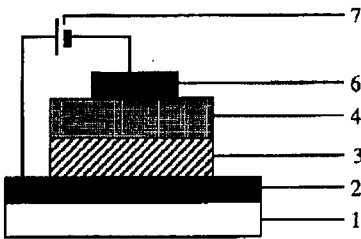
6 : 陰極

7 : 電源

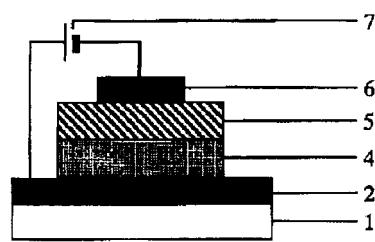
【図 1】



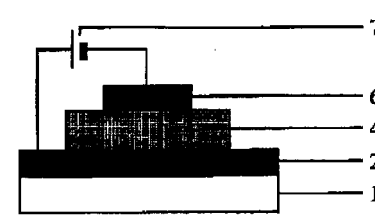
【図 2】



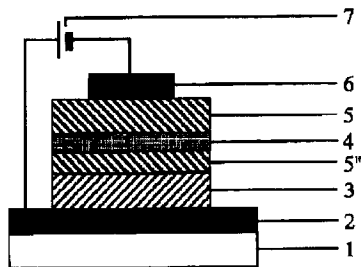
【図 3】



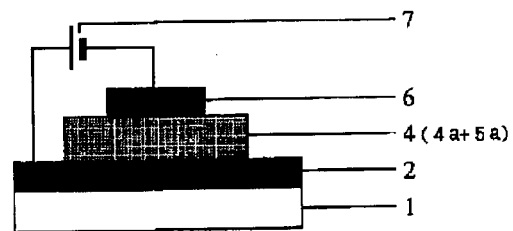
【図 4】



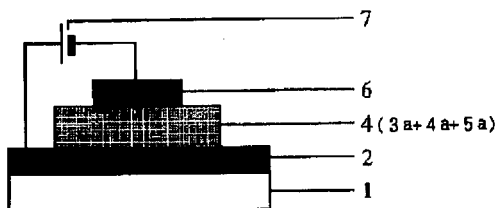
【図 5】



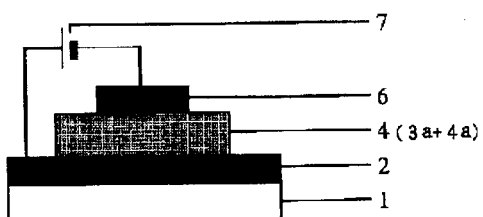
【図 8】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/22

D

F ターム(参考) 4C055 AA06 BA03 BA42 CA03 CA07 CA27 CA59 CB02 CB04 DA06
4C063 AA01 BB01 CC78 DD12 EE05

专利名称(译)	新型次甲基化合物和使用其的功能性薄膜		
公开(公告)号	JP2004131427A	公开(公告)日	2004-04-30
申请号	JP2002297825	申请日	2002-10-10
[标]申请(专利权)人(译)	旭电化工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	旭电化工业株式会社		
[标]发明人	土屋浩 坂巻功一 武捨清		
发明人	土屋 浩 坂巻 功一 武捨 清		
IPC分类号	H01L51/50 C07D213/90 C07D405/04 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C07D213/90 C07D405/04 C09K11/06.645 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C07D213/90.CSP		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 4C055/AA06 4C055/BA03 4C055/BA42 4C055/CA03 4C055/CA07 4C055/CA27 4C055/CA59 4C055/CB02 4C055/CB04 4C055/DA06 4C063/AA01 4C063/BB01 4C063/CC78 4C063/DD12 4C063/EE05 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB06 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD71 3K107/DD73 3K107/DD74 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/FF14		
其他公开文献	JP4259845B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种稳定性，耐久性，发光亮度和发光效率优异的有机电致发光器件，以及用作有机电致发光器件的材料的新化合物，以及包含该化合物的有机电致发光器件。提供一种材料和使用该材料的有机电致发光器件。由以下通式(Ⅰ)表示的新型次甲基化合物：[化学1]
[选择图]无

一般式(Ⅰ)



(式中、R1、R2は水素原子または置換基を表す。L1、L2は有機・無機電子供与基を有する基を表す。R1、R2は有機・無機電子受容基を表す。m、nは正整数を表す。)