

(51) Int.Cl ⁷	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D491/16			C 0 7 D491/16	
C 0 9 B 57/02			C 0 9 B 57/02	H
C 0 9 K 11/06			C 0 9 K 11/06	
		655		655
H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	A
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15数) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願2000 - 125537(P2000 - 125537)	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成12年4月26日(2000.4.26)	(72)発明者	照田 尚 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(31)優先権主張番号	特願平11 - 119972	(72)発明者	村田 勇吉 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(32)優先日	平成11年4月27日(1999.4.27)	(74)代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司
(33)優先権主張国	日本(JP)		
		最終頁に続く	

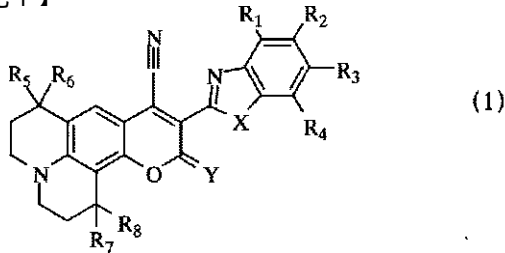
(54)【発明の名称】 クマリン系化合物、有機電界発光素子用色素及びこれを用いた有機電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 発光輝度が高く、堅牢で、溶解性が良好であり、有機電界発光素子に好適な赤色系蛍光色素を提供する。

【解決手段】 下記一般式（１）で示されるクマリン系化合物及びこれを有機層に含有させて有機電界発光素子を調製する

【化１】



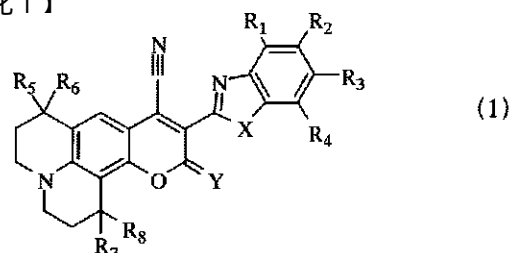
（式中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、任意の置換基を表し、隣接する二つの基で環を形成してもよい。 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は各々独立にアルキル基を示す。Xは酸素原子、イオウ原子、 $-NH-$ あるいは $-NR_9-$ であり、Yは酸素原子、NHあるいは NR_{10} であり、 R_9

及び R_{10} はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。）。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示されるクマリン系化合物

【化 1】



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、任意の置換基を表し、隣接する二つの基で環を形成してもよい。 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は各々独立にアルキル基を示す。X は酸素原子、イオウ原子、 $-NH-$ あるいは $-NR_9-$ であり、Y は酸素原子、NH あるいは NR_{10} であり、 R_9 及び R_{10} はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。)

【請求項 2】 上記一般式 (1) において R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換してもよいアミノ基、水酸基、置換してもよいアルコキシ基、置換してもよいアリールオキシ基、置換してもよいチオール基、置換してもよいシリル基、置換してもよいシロキシ基、置換してもよいアルキル基、置換してもよいアリール基、または置換してもよいカルボニル基を表すことを特徴とする請求項 1 に記載のクマリン系化合物。

【請求項 3】 上記一般式 (1) において、 $R_1 \sim R_4$ が各々独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアルコキシ基から選ばれる基であることを特徴とする請求項 2 に記載のクマリン系化合物。

【請求項 4】 上記一般式 (1) において $R_1 \sim R_4$ のうち少なくとも 3 個が水素原子であることを特徴とする請求項 3 に記載のクマリン系化合物。

【請求項 5】 上記一般式 (1) において R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 がともに水素原子である請求項 2 に記載の*

M C N

(式中、M は水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子あるいは銅原子を表す。) で示されるシアン化合物と反応させ、更に酸化剤で処理することを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載のクマリン系化合物の製造方法。

【請求項 10】 対向する陽極と陰極の間に有機層を有する有機電界発光素子において、該有機層に請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のクマリン系化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

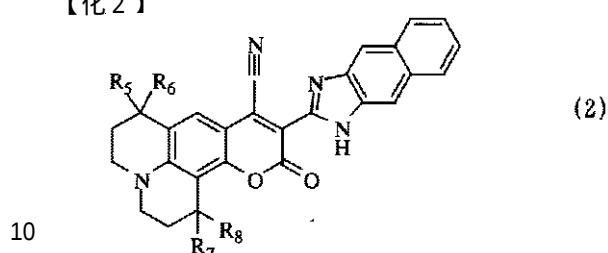
【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なクマリン系化 50

*クマリン系化合物。

【請求項 6】 下記式 (2) で示されるクマリン系化合物。

【化 2】



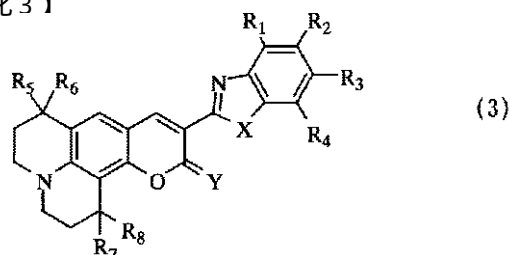
(式中、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は各々独立にアルキル基を示す。)

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のクマリン系化合物からなる色素。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のクマリン系化合物からなることを特徴とする有機電界発光素子用色素。

【請求項 9】 下記一般式 (3)

【化 3】



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、任意の置換基を表し、隣接する二つの基で環を形成してもよい。 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は各々独立にアルキル基を示す。X は酸素原子、イオウ原子、 $-NH-$ あるいは $-NR_9-$ であり、Y は酸素原子、NH あるいは NR_{10} であり、 R_9 及び R_{10} はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。) で示されるクマリン系化合物を、不活性溶媒中で、下記一般式 (4)

【化 4】

(4)

合物に関する。本発明の化合物は機能性色素、特に赤色系蛍光性色素として有用である。

【0002】

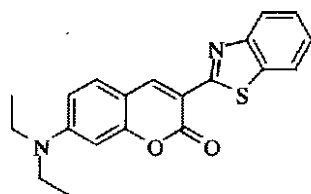
【従来の技術】 従来、蛍光性色素について種々の構造および発光色の色素が知られているが、赤色に高輝度で発光し、更に堅牢性、溶解性などの優れた化合物は少ない。例えば、Dyes and Pigment 1(1980), 3-15 には、下記の構造を有する 2 つのクマリン系化合物が報告されている。

【0003】

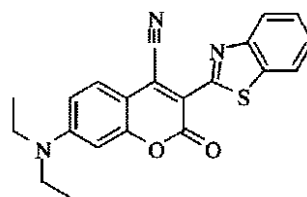
【化 5】

(3)

2



(5a)



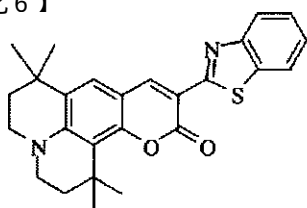
(5b)

【0004】上記構造の化合物のポリエステル中での蛍光スペクトルの $\lambda_{\max}$ は、化合物(5a)は520nm、シアノ基を導入した化合物(5b)は635nmである。しかして、より長波長の蛍光を有する化合物(5b)は、溶媒への溶解性がよくないという欠点を有する。

【0005】一方、蛍光を有するクマリン系化合物が種々知られている。例えば特開平6-9952、特開平7-166160には、下記構造式のクマリン系化合物が記載されている。

【0006】

【化6】



(6)

【0007】上記構造式(6)の化合物は強い蛍光を有しているが、蛍光は緑色である。

【0008】

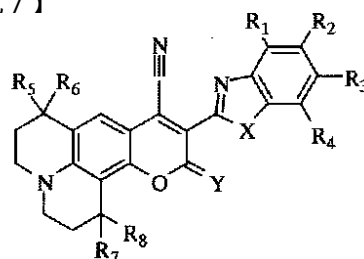
【発明が解決しようとする課題】蛍光性色素化合物については物質の着色という色素本来の用途に加え、最近では、電子分野等において種々の機能的用途が開発され、その多様性、機能性などのより一層の拡大を求めて、常に新しい化合物の開発が求められている。本発明はかかる事情に鑑みなされたものであって、発光輝度が高く、堅牢で、且つ、溶解性の良好な赤色系蛍光性色素であり、また、良好な昇華性、高い耐熱性が求められる有機EL用色素としても有用な新規化合物を提供することを

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は種々検討の結果、下記一般式(1)で示されるシアノ基を有するクマリン系化合物が赤色に高輝度で発光し、更に堅牢性、溶解性、昇華性などの優れた化合物であることを知り、本発明を達成した。即ち本発明の要旨は、下記一般式(1)で示されるクマリン系化合物及びその製造方法に存する。また、本発明は、下記一般式(1)で示されるクマリン系化合物からなる色素、有機電界発光素子用色素、さらにはこれを有機層に含有した有機電界発光素子にも関する。

【0010】

【化7】



(1)

【0011】(式中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、任意の置換基を表し、隣接する二つの基で環を形成してもよい。 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は各々独立にアルキル基を示す。 X は酸素原子、イオウ原子、 $-NH-$ あるいは $-NR_9-$ であり、 Y は酸素原子、 NH あるいは NR_{10} であり、 R_9 及び R_{10} はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。)

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。前記一般式(1)において、 $R_1 \sim R_4$ は任意の置換基を表し、隣接する二つの基で環を形成してもよい。任意の置換基としては、例えば水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換してもよいアミノ基、水酸基、置換してもよいアルコキシ基、置換してもよいアリールオキシ基、置換してもよいチオール基、置換してもよいシリル基、置換してもよいシロキシ基、置換してもよいアルキル基、置換してもよいアリール基または置換してもよいカルボニル基等が挙げられる。

【0013】具体的には、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられる。置換してもよいアミノ基としては、アミノ基の他に、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジ低級アルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基等のジアリールアミノ基等が挙げられる。置換してもよいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 t -ブチルオキシ基等の直鎖もしくは分岐鎖を有するアルコキシ基の他に、クロロメトキシ基等のハロゲン化アルコキシ基、メトキシメトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基、ベンジロキシ基等のアリール置換アルコキシ基、ヒドロキシメトキシ基等の水酸基置換アルコキシ基等が挙げられる。置換してもよいアリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等のアリールオキシ基の他に、クロロフェニルオキシ基等のハロゲン化アリールオキシ基、メトキシフェニルオキシ基等のアルコキシ置換

アリールオキシ基、メチルフェニルオキシ基等のアルキル置換アリールオキシ基等が挙げられる。置換してもよいチオール基としては、チオール基の他に、メチルチオ基、エチルチオ基、イソプロピルチオ基、*t*-ブチルチオ基等のアルキルチオ基、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等のアリールチオ基等が挙げられる。置換してもよいシリル基としては、トリメチルシリル基、トリメトキシシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基等の低級アルキル基、アルコキシ基又はアリール基で置換されたシリル基が挙げられる。置換しても良いシロキシ基としては、トリメチルシリルオキシ基、トリメトキシシリルオキシ基、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ基、*t*-ブチルジフェニルシリルオキシ等の低級アルキル基又はアリール基で置換されたシロキシ基が挙げられる。置換してもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基等の炭素数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐のアルキル基の他に、トリフルオロメチル基等のハロゲン化アルキル基、アミノアルキル基、ベンジル基等のアリール置換アルキル基、メトキシメチル基等のアルコキシアルキル基等が挙げられる。置換しても良いカルボニル基としては、カルボン酸基のように水酸基置換のカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシ置換カルボニル基、ベンゾイル基等のアリール置換カルボニル基等が挙げられる。

【0014】中でも、 $R_1 \sim R_4$ が水素原子、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよいアルコキシ基であるのが好ましく、特には $R_1 \sim R_4$ が水素原子または置換されていてもよいアルキル基であるのが好ましく、最も好ましくは水素原子またはアルキル基

である場合である。また $R_1 \sim R_4$ のうち少なくとも 3 個が水素原子である場合が好ましく、最も好ましくは $R_1 \sim R_4$ が全て水素原子である場合である。又、 $R_1 \sim R_4$ のうちいずれか隣接する二つの基で環を形成する場合の例としては、ベンゼン環に縮合して置換基を有してもよいナフタリン環、ベンゾジオキサラン環、ジュロリジン環を形成する場合等が挙げられる。

【0015】 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、各々独立して、アルキル基を表し、具体的には例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基等の直鎖もしくは分岐の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が挙げられる。 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 として好ましくはメチル基である。X は、酸素原子、イオウ原子、-NH- あるいは -NR₉- であり、 R_9 はアルキル基またはシクロアルキル基を示し、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等の炭素数 1 ~ 6 の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基が挙げられる。X として好ましくは、酸素原子、イオウ原子、-NH- 基である。

【0016】Y は =O、=NH あるいは =NR₁₀ であり、 R_{10} はアルキル基またはシクロアルキル基を、具体的には例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基等の炭素数 1 ~ 6 の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基が挙げられる。Y として好ましくは =O である。一般式 (1) で示される化合物の具体例を表 - 1 および表 - 2 に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】

【表 1】

表 - 8
1

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	Y	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
1	H	H	H	H	NH	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
2	H	H	H	H	O	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
3	H	H	H	H	S	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
4	H	H	H	H	NCH ₃	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
5	H	H	H	H	NC ₂ H ₅	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
6	H	H	H	H	NCH(CH ₃) ₂	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
7	H	H	H	H	NC(CH ₃) ₃	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
8	H	H	H	H	NH	NH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
9	H	H	H	H	O	NH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
10	H	H	H	H	S	NH	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
11	H	H	H	H	NCH ₃	NH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
12	H	H	H	H	NC ₂ H ₅	NH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
13	H	H	H	H	NH	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
14	H	H	H	H	O	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
15	H	H	H	H	S	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
16	H	H	H	H	NCH ₃	NCH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
17	H	H	H	H	NC ₂ H ₅	NCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
18	H	H	H	H	NH	NC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
19	H	H	H	H	O	NC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
20	H	H	H	H	S	NC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
21	H	H	H	H	NCH ₃	NC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
22	H	H	H	H	NC ₂ H ₅	NC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

【 0 0 1 8 】

【表 2】

表 - 1 ⁹¹⁰
(つづき)

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	Y	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
23	F	H	H	F	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
24	H	CN	CN	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
25	NO ₂	H	H	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
26	NH ₂	H	H	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
27	H	H	H	N(CH ₃) ₂	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
28	H	H	H	N(C ₆ H ₅) ₂	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
29	H	H	OH	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
30	H	H	OCH ₃	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
31	H	OC ₆ H ₅	H	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
32	H	H	SH	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
33	H	H	SC ₂ H ₅	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
34	H	SC ₆ H ₅	H	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
35	H	H	Si(CH ₃) ₃	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
36	OSi(CH ₃) ₃	H	H	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
37	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
38	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

【 0 0 1 9 】

* * 【 表 3 】

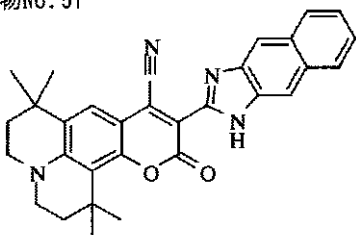
表-1 (つづき)

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	Y	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
39	H	F	H	H	O	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
40	H	Cl	CH ₃	Cl	O	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
41	H	OH	OH	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
42	H	H	OC ₂ H ₅	H	S	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
43	H	H	OCH ₂ OH	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
44	H	H	O-C ₆ H ₅	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
45	H	H	CH ₂ OH	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
46	H	H	COOCH ₃	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
47	H	CF ₃	H	H	S	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
48	H	H	CF ₃	H	NH	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
49	H	H	H	H	S	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
50	H	CH(CH ₃) ₂	H	H	O	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

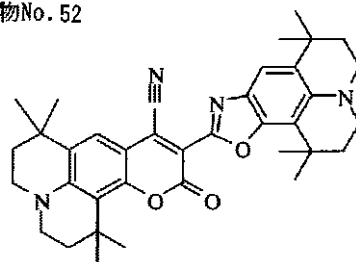
【 0 0 2 0 】

【 表 4 】

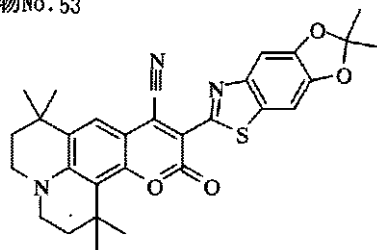
化合物No. 51



化合物No. 52



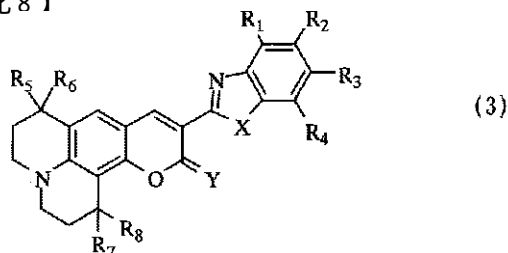
化合物No. 53



【0021】一般式(1)で示される本発明のクマリン系化合物は、本発明方法に従って、下記一般式(3)

【0022】

【化8】



【0023】(式中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、任意の置換基を表し、隣接する二つの基で環を形成してもよい。 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は各々独立にアルキル基を示す。Xは酸素原子、イオウ原子、 $-NH-$ あるいは $-NR_9-$ であり、Yは酸素原子、NHあるいは NR_{10} であり、 R_9 及び R_{10} はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。)で示されるクマリン系化合物を、不活性溶媒中で、下記一般式(4)

【0024】

【化9】MCN

(4)

【0025】(式中、Mは水素原子、ナトリウム原子、

(7)

特開2001-11079

12

カリウム原子あるいは銅原子を表す。)で示されるシアン化合物と反応させ、さらに酸化剤で処理することにより製造することができる。

【0026】使用される不活性溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、キシレン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブまたは酢酸エチルなどが挙げられるが、これらのうち、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)が好適である。溶媒の使用量は、一般式(3)のクマリン系化合物に対して2~100重量倍、好ましくは5~50重量倍程度である。

【0027】一般式(4)のシアン化合物としては、具体的にはシアン化ナトリウム、シアン化カリウム、シアン化銅、シアン化水素が挙げられるが、これらのうち、シアン化ナトリウム、シアン化カリウムが好適である。これらシアン化合物の使用量は、一般式(3)の化合物に対して1~10倍モルの範囲、好ましくは1~4倍モル程度である。

【0028】反応温度は $-78 \sim 300$ の範囲から選ばれ、 $0 \sim 50$ の範囲が適当である。反応時間は5分から10時間程度である。シアン化合物との反応後、処理に用いられる酸化剤としては、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン単体、四酢酸鉛、アルカリ-ペルオキソ二硫酸塩等の過酸化物が挙げられるが、これらのうち、臭素が好適である。これら酸化剤の使用量は一般式(3)のクマリン系化合物に対して0.9~1.0倍モル、好ましくは0.95~1.2倍モル程度である。

【0029】酸化剤処理の温度は $-78 \sim 300$ の範囲から選ばれ、 $0 \sim 50$ の範囲が適当である。処理時間は5分から10時間程度である。反応終了後、反応液を飽和重曹水で希釈後、結晶が析出する場合は濾別して乾燥する。結晶が析出しない場合には、有機溶媒で抽出し、溶媒除去後乾燥する。生成物は必要に応じて再結晶、昇華精製またはカラムクロマトグラフィー等の一般的手段により精製することができる。

【0030】再結晶溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、水、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トルエン、酢酸エチル、クロロホルム、塩化メチレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどが好適である。カラムクロマトグラフィー展開溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、酢酸エチル、ジエチルエーテル、塩化メチレン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、水、アセトニトリル、酢酸などが好適である。カラムクロマトグラフィー担体としてはシリカ、アルミナ、フロリジル、セルロースなどが好適である。

【0031】一般式(1)で示される本発明のクマリン系化合物は、有機溶媒に溶解すると赤色で高輝度の蛍光

を有する。従って、水不溶性の色素として用いるのが好ましく、各種樹脂、塗料、インクなどの着色、繊維の染色、その他レーザ、有機EL素子、蛍光標識試薬、蛍光コレクタ、蛍光センサ、シンチレータ、光ファイバ用増幅器など、機能性赤色系蛍光性色素として工業的な種々の用途が期待される。特に一般式(1)で示される化合物の中、良好な昇華性と高い耐熱性を示す化合物は有機EL素子の色素として期待される。

【0032】以下に、一般式(1)で示される化合物からなる色素を用いた有機電界発光素子について、図面を参照しつつ説明する。本発明の有機電界発光素子は、対向する陽極と陰極の間に有機層を有し、該有機層が一般式(1)の化合物からなる色素を含むことを特徴とする。図1は本発明の有機電界発光素子の、基本的な実施の形態を示す模式的な断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔輸送層、5は電子輸送層、6は陰極を各々表わす。なお本発明における「有機層」とは、陽極と陰極の間に位置する、実質的に有機物からなる層を意味し、これらの層は本発明の性能を損なわない範囲で無機物を含んでいてもよい。具体的には、例えば図1で表される構造の素子における正孔輸送層3や電子輸送層5などが「有機層」に相当する。

【0033】基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が低すぎると、基板を通過する外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板のどちらか片側もしくは両側に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0034】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔輸送層3への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、或は、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。

【0035】陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高

分子を塗布して陽極2を形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。陽極2は異なる2種以上の物質を積層して形成することも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は陽極2は基板1の厚みと同程度でもよい。また、さらには上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0036】陽極2の上には正孔輸送層3が設けられる。正孔輸送層3に用いられる正孔輸送材料としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、T_gとして70以上の値を有する材料が望ましい。

【0037】このような正孔輸送材料としては、例えば、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサンの3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4,923,774号)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4,764,625号)、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル- α, α' -ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-p-キシレン(特開平3-269084号公報)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N,N,N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香

族ジアミン（特開平7-138562号公報）、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体（特開平7-252474号公報）、ヒドラゾン化合物（特開平2-311591号公報）、シラザン化合物（米国特許第4,950,950号公報）、シラナミン誘導体（特開平6-49079号公報）、ホスファミン誘導体（特開平6-25659号公報）、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0038】上記の化合物以外に、正孔輸送層3の材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン（Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年）、ポリフォスファゼン（特開平5-310949号公報）、ポリアミド（特開平5-310949号公報）、ポリビニルトリフェニルアミン（特開平7-53953号公報）、トリフェニルアミン骨格を有する高分子（特開平4-133065号公報）、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子（Synthetic Metals, 55-57巻, 4163頁, 1993年）、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート（J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21巻, 969頁, 1983年）等の高分子材料が挙げられる。

【0039】上記の正孔輸送材料を塗布法或は真空蒸着法により前記陽極2上に積層することにより正孔輸送層3を形成する。塗布法の場合は、正孔輸送材料を1種又は2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層3を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0040】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合せて置かれた基板1上の陽極2上に正孔輸送層3を形成させる。正孔輸送層3の膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0041】正孔輸送層3の上には電子輸送層5が設けられる。電子輸送層5に用いられる電子輸送材料としては、陰極6からの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく正孔輸送層3の方向へ輸送することができる必要がある。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れたトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい材料であることが要求される。

【0042】このような条件を満たす材料としては、テ

トラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物（特開昭57-51781号公報）、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体（特開平6-322362号公報）、混合配位子アルミニウムキレート錯体（特開平5-198377号公報、特開平5-198378号公報、特開平5-214332号公報、特開平6-172751号公報）、シクロペンタジエン誘導体（特開平2-289675号公報）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号公報）、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号公報）、ビスチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号公報、同3-791号公報）、クマリン化合物（特開平2-191694号公報、同3-792号公報）、希土類錯体（特開平1-256584号公報）、ジスチリルピラジン誘導体（特開平2-252793号公報）、p-フェニレン化合物（特開平3-33183号公報）、チアジアゾロピリジン誘導体（特開平3-37292号公報）、ピロロピリジン誘導体（特開平3-37293号公報）、ナフチリジン誘導体（特開平3-203982号公報）、シロール誘導体（日本化学会第70春季年会, 2D1 02及び2D1 03, 1996年）などが挙げられる。

【0043】電子輸送層5の膜厚は、通常、10~200 nm、好ましくは30~100 nmである。電子輸送層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。前記一般式(I)で表される化合物は、正孔輸送層3および/または電子輸送層5にドーブされ発光する。例えば、電子輸送層5にドーブされた場合、前述の電子輸送材料がホスト材料の役割を果たし、正孔輸送層3にドーブされた場合には、前述の芳香族アミン化合物やヒドラゾン化合物などの正孔輸送材料がホスト材料として働く。以下、本発明のクマリン系化合物がドーブされた層を「発光層」と称す。

【0044】なお、例えば上述した「正孔輸送層」に本発明のクマリン系化合物をドーブして「発光層」とする場合、該「発光層」とは別に、更に「正孔輸送層」を設けても良く、また上述した「電子輸送層」に本発明のクマリン系化合物をドーブして「発光層」とする場合に、図2に示すように、該「発光層」とは別に更に「電子輸送層」を設けてもよい。

【0045】前記一般式(I)で表されるクマリン系化合物がドーブされる領域は、発光層全体であってもその一部分であってもよく、また発光層の膜厚方向において均一にドーブされても、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。なお、前記一般式(I)で表される化合物のドーブされる量は、ホスト材料に対して 10^{-3} ~10重量%が好ましい。

【0046】前記一般式(I)で表されるクマリン系化合物は、溶液状態で強い蛍光を示し、ホスト材料にドーブされた場合素子の発光効率が向上する。特に、このク

マリン系化合物はホスト材料にドーブされた場合、600nmより長波長の可視光を効率よく得ることができるため好ましい。前記一般式(I)で表されるクマリン系化合物のドーブは、ホストとなる層の形成方法に準じ、塗布法或は真空蒸着法による該層形成時に行われる。

【0047】塗布法の場合は、例えば電子輸送材料と、前記一般式(I)で表されるクマリン系化合物、さらに必要により、電子のトラップや発光の消光剤とならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピコート法などの方法により正孔輸送層3上に塗布し、乾燥して発光層を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと電子移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、50重量%以下が好ましい。

【0048】真空蒸着法の場合には、例えば、電子輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、前記一般式(I)で表されるクマリン系化合物を別のルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-6} Torr程度にまで排気した後、各々のルツボを同時に加熱して蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板上に層を形成する。また、他の方法として、上記の材料を予め所定比で混合したものを同一のルツボを用いて蒸発させてもよい。

【0049】正孔輸送材料にドーブする場合も、同様に行う。陰極6は、電子輸送層5(ここに本発明のクマリン系化合物がドーブされている場合には、「発光層」)に電子を注入する役割を果たす。陰極6として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。陰極6の膜厚は通常、陽極2と同様である。

【0050】なお、低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、アルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金等の、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層すると、素子の安定性を増すため好ましい。また、陰極6と、隣接する有機層(例えば電子輸送層5や、後述する電子注入層6)とのコンタクトを向上させるために、両者の間に界面層を設けてもよい。この界面層に用いられる化合物としては、芳香族ジアミン化合物(特開平6-267658号公報)、キナクリドン化合物(特開平6-330031号公報)、ナフタセン誘導体(特開平6-330032号公報)、有機シリコン化合物(特開平6-325871号公報)、有機リン化合物(特開平5-325872号公報)、N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物(特開平8-60144号公報)、N-ビニルカルバゾール重合体(特開平8-60145号公

報)等で構成された層が例示できる。界面層の膜厚は、通常、2~100nm、好ましくは5~30nmである。界面層を設ける代わりに、陰極に接する有機層の陰極界面近傍に上記界面層の材料を50重量%以上含む領域を設けてもよい。

【0051】図1の構成の素子では、正孔輸送層3は陽極2から正孔を受けとる(正孔注入)機能と、受けとった正孔を電子輸送層5へ運ぶ(正孔輸送)機能を果たしており、電子輸送層5は、陰極6から受け取った電子を正孔輸送層3へ運ぶ(電子輸送)機能をも果たしている。しかし本発明の素子の、更なる発光特性や駆動安定性の向上のために、例えば電子輸送層5と陰極6の間に電子注入層を設けたり、陽極2と正孔輸送層3の間に陽極バッファ層を設けるなど、機能毎に層を分ける構造、すなわち機能分離型の素子にすることも可能である。

【0052】電子輸送層5と陰極6の間に電子注入層を設けることにより、素子の発光効率をさらに向上させることが可能である。この電子注入層に用いられる材料には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、既に電子輸送層材料として挙げた8-ヒドロキシキノリンのアルミ錯体、オキサジアゾール誘導体(Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年他)やそれらをポリメタクリル酸メチル(PMMA)等の樹脂に分散した系(Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年)、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン(Phys. Stat. Sol. (a), 142巻, 489頁, 1994年)、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子注入層の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0053】さらに、陽極2と正孔輸送層3のコンタクトを向上させるために、陽極バッファ層を設けることが考えられる。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300以上、ガラス転移温度としては100以上が要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。この目的のために、これまでにポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物(特開昭63-295695号公報)、スターバスト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ヒドラゾン化合物(特開平4-320483号公報)、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体(特開平4-220995号公報)、p-(9-アントリル)-N,N'-ジ-p-トリルアニリン(特開平3-111485号公報)、ポリチエニレンビニレンやポリ-p-フェニレンビニレン(特開平4-145192号公報)、ポリアニリン(Appl. Phys. Lett., 64巻, 1245頁, 1994年参照)等の有機化合物や、スパッタ・カーボ

ン膜（特開平 8 - 31573号公報）や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（第43回応用物理学関係連合講演会，27a-SY-9，1996年）が報告されている。

【0054】上記陽極バッファ層材料としてよく使用される化合物としては、ポルフィリン化合物又はフタロシアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していてもよいし、無金属のものでもよい。好ましいこれらの化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる：

ポルフィン

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィンコバルト(II)

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン銅(II)

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン亜鉛(II)

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィンバナジウム(IV)オキシド5,10,15,20-テトラ(4-ピリジル)-21H,23H-ポルフィン

29H,31H-フタロシアニン

銅(II)フタロシアニン

亜鉛(II)フタロシアニン

チタンフタロシアニンオキシド

マグネシウムフタロシアニン

鉛フタロシアニン

銅(II)4,4',4'',4'''-テトラアザ-29H,31H-フタロシアニン

【0055】陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上の様にして形成される陽極バッファ層の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは10~50nmである。

【0056】図1および図2は、本発明で採用される素子構造の一例を示すものであって、本発明は何ら図示のものに限定されるものではない。例えば、図1とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極6、電子輸送層5、正孔輸送層3、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

【0057】

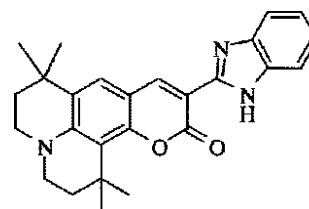
【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施

*例に制約されるものではない。なお、以下の実施例における化合物No. は表-1および表-2に記載のNo. に対応する。

実施例1 化合物No. 1の合成

【0058】

【化10】



【0059】上記式で示す構造の化合物0.5gを、DMF 10mlに溶解し、シアン化ナトリウム0.12gを加え、室温で30分撹拌した。さらに、臭素0.07mlを室温で滴下し、0℃に冷却して30分撹拌した。反応液を飽和重曹水中に注いで反応停止した。析出した固体を濾過し、固体から酢酸エチルで抽出し、溶媒除去して0.59gの粗生成物を得た。カラムクロマトグラフィー（富士シリシア社製塩基性シリカゲル、展開液；塩化メチレン）で精製し、紫色の固体0.27gを得た。分析結果は次の通りであり、化合物No. 1であることが確認された。

【0060】¹HNMR スペクトル：(300MHz CDCl₃ δ(ppm))：1.37(s,6H),1.59(s,6H),1.77-1.86(m,4H),3.34-3.46(m,4H),7.26-7.32(m,2H),7.51-7.54(m,1H),7.72(s,1H),7.89-7.92(m,1H),11.35(brs,1H)

マスペクトル(m/z)：438(M⁺)

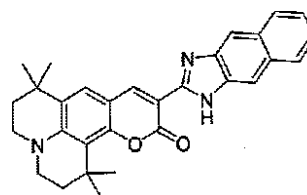
吸収スペクトル：λ_{max} = 560nm (塩化メチレン)

蛍光スペクトル：λ_{max} = 611nm (塩化メチレン)

実施例2 化合物No. 51の合成

【0061】

【化11】



【0062】上記式で示す構造の化合物0.123gをDMF 10mlに溶解し、シアン化ナトリウム0.12gを加え、室温で30分撹拌した。さらに、臭素0.05gを室温で滴下し、0℃に冷却して30分撹拌した。反応液を飽和重曹水中に注いで反応を停止した。酢酸エチルで抽出し、溶媒除去して0.156gの粗生成物を得た。カラムクロマトグラフィー（Merck社製シリカゲル、展開液；塩化メチレン）で精製し、紫色の固体0.09gを得た。分析結果は次の通りであり、化合物No. 39であることが確認された。

【0063】¹HNMR スペクトル：(300MHz CDCl₃ δ(ppm))

m)) : 1.38(s,6H), 1.59(s,6H), 1.77-1.87(m,4H), 3.35-3.47(m,4H), 7.36-7.39(m,2H), 7.73(s,1H), 7.80-8.05(m,3H), 8.35-8.42(m,1H), 11.30(brs,1H)

マスペクトル(m/z) : 488(M⁺)

吸収スペクトル: $\lambda_{\max}$ = 575nm (塩化メチレン)

蛍光スペクトル: $\lambda_{\max}$ = 620nm (塩化メチレン)

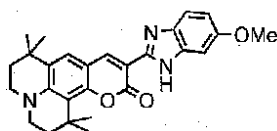
【0064】実施例3 化合物No. 1による樹脂の着色

実施例1で製造された化合物0.05gをポリメチルメタクリレート(「アクリペットMD」三菱レーヨン株式会社製品)100gに混合し、押し出し機を用いて200で処理し、着色ペレットを作製した。このペレットを射出成形機で200×5分で成形し、着色成形板を作成した。得られた着色板は非常に強い蛍光性の赤色を示し、耐光性、耐移行性が優れていた。

実施例4 化合物No. 30の合成

【0065】

【化12】



【0066】上記式で示す構造の化合物0.2gをDMF 4mlに溶解し、シアン化ナトリウム0.04gを加え、室温で30分撹拌した。さらに、0に冷却して臭素0.08gのDMF溶液を滴下し、1時間撹拌した。反応液を水に加え、塩化メチレンで抽出し、有機層を水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、粗生成物0.29gを得た。カラムクロマトグラフィーで精製し、紫色の固体0.06gを得た。分析結果は次の通りであり、化合物No. 30であることが確認された。

【0067】¹H-NMR (CDCl₃ δ (ppm)) : 1.37(s,6H), 1.58(s,6H), 1.83(dt,4H), 3.40(dt,4H), 3.89(s,3H), 6.97(d,1H), 6.99(s,1H), 7.71(s,1H), 7.80(d,1H), 11.25(bs,1H)

マスペクトル(m/z) : 468

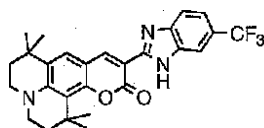
吸収スペクトル: $\lambda_{\max}$ = 569nm (塩化メチレン)

蛍光スペクトル: $\lambda_{\max}$ = 624nm (塩化メチレン)

実施例5 化合物No. 48の合成

【0068】

【化13】



【0069】上記式で示す構造の化合物0.1gをDMF 2mlに溶解し、シアン化ナトリウム0.02gを加え、室温で30分撹拌した。さらに、0に冷却して臭素0.04gのDMF溶液を滴下し、1時間撹拌した。

反応液を水に加え、塩化メチレンで抽出し、有機層を水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、粗生成物0.28gを得た。カラムクロマトグラフィーで精製し、紫色の固体0.06gを得た。分析結果は次の通りであり、化合物No. 48であることが確認された。

【0070】¹H-NMR (CDCl₃ δ (ppm)) : 1.37(s,6H), 1.58(s,6H), 1.83(dt,4H), 3.40(dt,4H), 7.54(d,1H), 7.60(d,1H), 7.73(s,1H), 7.81(s,1H), 11.60(d,1H)

マスペクトル(m/z) : 506

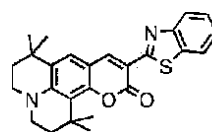
吸収スペクトル: $\lambda_{\max}$ = 562nm (塩化メチレン)

蛍光スペクトル: $\lambda_{\max}$ = 609nm (塩化メチレン)

実施例6 化合物No. 49の合成

【0071】

【化14】



【0072】上記式で示す構造の化合物0.2gをDMF 4mlに溶解し、シアン化ナトリウム0.05gを加え、室温で30分撹拌した。さらに、0に冷却して臭素0.08gのDMF溶液を滴下し、1時間撹拌した。反応液を水に加え、析出した固体を濾過し、水洗した後、乾燥すると、0.22gの粗生成物を得た。カラムクロマトグラフィーで精製し、紫色の固体0.05gを得た。分析結果は次の通りであり、化合物No. 49であることが確認された。

【0073】¹H-NMR (CDCl₃ δ (ppm)) : 1.37(s,6H), 1.58(s,6H), 1.83(dt,4H), 3.40(dt,4H), 7.41(t,1H), 7.52(t,1H), 7.72(s,1H), 7.96(d,1H), 8.19(d,1H)

マスペクトル(m/z) : 455

吸収スペクトル: $\lambda_{\max}$ = 566nm (塩化メチレン)

蛍光スペクトル: $\lambda_{\max}$ = 614nm (塩化メチレン)

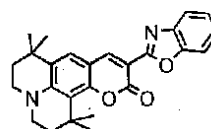
【0074】実施例7 化合物No. 49による樹脂の着色

実施例6で製造された化合物0.05gをポリメチルメタクリレート(「アクリペットMD」三菱レーヨン株式会社製品)100gに混合し、押し出し機を用いて200で処理し、着色ペレットを作製した。このペレットを射出成形機で200×5分で成形し、着色成形板を作製した。得られた着色板は非常に強い蛍光性の赤色を示し、耐光性、耐移行性が優れていた。

実施例8 化合物No. 2の合成

【0075】

【化15】



【0076】上記式で示す構造の化合物0.22gをD

MF 4.3 ml に溶解し、シアン化ナトリウム 0.05 g を加え、室温で 30 分撹拌した。さらに、0℃ に冷却して臭素 0.09 g の DMF 溶液を滴下し、1 時間撹拌した。反応液を水に加え、析出した固体を濾過し、水洗した後、乾燥し、粗生成物を得た。カラムクロマトグラフィーで精製し、紫色の固体 0.03 g を得た。分析結果は次の通りであり、化合物 No. 2 であることが確認された。

【0077】¹H-NMR (CDCl₃, δ (ppm)) : 1.36(s, 6H), 1.57(s, 6H), 1.81(dt, 4H), 3.40(dt, 4H), 7.38(t, 1H), 7.40(t, 1H), 7.58(s, 1H), 7.63(d, 1H), 7.86(d, 1H)

マスペクトル(m/z) : 439

吸収スペクトル: λ_{max} = 535nm (塩化メチレン)

蛍光スペクトル: λ_{max} = 606nm (塩化メチレン)

【0078】比較例 1

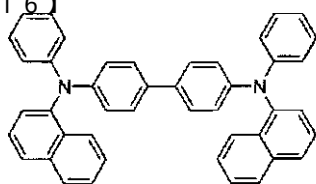
前記式(6)のクマリン系化合物を使用し、実施例 3 と同様にしてポリメチルメタクリレートの色形成板を作製した。得られた着色板は非常に強い蛍光性の緑色を示し、その蛍光スペクトルの λ_{max} は 497 nm であった。

【0079】実施例 9 化合物 No. 1 による有機 EL 素子の作製

図 2 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を 120 nm 堆積したもの(ジオマテック社製; 電子ビーム成膜品; シート抵抗 15 Ω)を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて 2 mm 幅のストライプにパターニングして陽極 2 を形成した。パターン形成した ITO 基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 2 × 10⁻⁶ Torr (約 2.7 × 10⁻⁴ Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックのつぼに入れた、下記構造式(7)で表される芳香族アミン化合物を、

【0080】

【化 16】



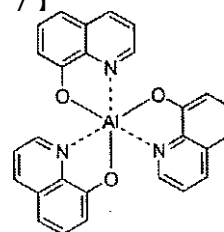
(7)

【0081】周囲の Ta 線ヒーターで加熱して真空容器内で蒸発させた。るつぼの温度は 270 ~ 273℃ の範囲で、蒸発時の真空度は 1.5 × 10⁻⁶ Torr (約 2.0 × 10⁻⁴ Pa) であった。このようにして、膜厚 60 nm の正

孔輸送層 3 を蒸着した。蒸着速度は 0.1 ~ 0.5 nm / 秒、蒸着時間は 3 分 2 秒であった。次いで、発光層 4 の材料として、下記構造式(8)に示すアルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体

【0082】

【化 17】



(8)

【0083】及びドーブする化合物として表 - 1 記載の化合物 No. 1 を各々、別々のるつぼを用いて、同時に加熱して蒸着を行った。この時の各るつぼの温度は、上記構造式(8)の錯体に対しては 302 ~ 321℃ の範囲、化合物 No. 1 に対しては 236 ~ 242℃ の範囲で制御した。蒸着時の真空度は 2.6 × 10⁻⁶ Torr (約 2.7 × 10⁻⁴ Pa)、蒸着速度は 0.1 ~ 0.2 nm / 秒で、蒸着時間は 2 分 15 秒であった。結果として、膜厚 30.3 nm で化合物 No. 1 が上記構造式(8)の錯体に対して 0.8 重量% ドーブされた発光層が得られた。

【0084】引き続き、電子輸送層 5 の材料として、上記構造式(8)の錯体を 45 nm 蒸着した。このときのるつぼの温度は 315 ~ 346℃ の範囲で制御した。蒸着時の真空度は 1.0 × 10⁻⁶ Torr (約 1.3 × 10⁻⁴ Pa)、蒸着速度は 0.1 ~ 0.5 nm / 秒で、蒸着時間は 2 分 18 秒であった。上記の正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0085】ここで、電子輸送層 5 までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして 2 mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極の ITO ストライプと直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様に装置内の真空度が 2 × 10⁻⁶ Torr (約 2.7 × 10⁻⁴ Pa) 以下になるまで排気した。続いて、フッ化マグネシウムをモリブデンボートを用いて膜厚 1.5 nm となるようにして蒸着した。蒸着時の真空度は 4 × 10⁻⁶ Torr (約 5.3 × 10⁻⁴ Pa) であった。

【0086】さらに、この上部に、アルミニウムをモリブデンボートを用いて 40 nm 蒸着した。蒸着時の真空度は 1.5 × 10⁻⁵ Torr (約 2.0 × 10⁻³ Pa)、蒸着時間は 50 秒であった。次いで、銅をモリブデンボートを用いて 40 nm 蒸着した。蒸着時の真空度は 1.0 × 10⁻⁵ Torr (約 1.3 × 10⁻³ Pa) であった。このようにして、フッ化マグネシウムの上部にアルミニウム及び銅が積層された、膜厚 81.5 nm の陰極 6 を蒸着した。陰極蒸着時の基板温度は室温に保持した。以上の様にして、2 mm × 2 mm のサイズの発光面積部分を有する有機電

界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表 - 3 に示した。

【0087】表 - 3 において、発光開始電圧は輝度が 1 cd/m^2 となる電圧、発光輝度は 250 mA/cm^2 の電流密度での値、発光効率は 100 cd/m^2 での値、輝度/電流は輝度 - 電流密度特性の傾きを、駆動電圧は 100 cd/m^2 での値を各々示す。素子の発光のピーク波長は 610 nm 、CIE 色度座標値 (JIS Z 8701) は $x = *$

表 - 3

実施例	化合物No.	発光開始電圧 [V]	発光輝度 [cd/m ²]	発光効率 [lm/W]	輝度/電流 [cd/A]	駆動電圧 [V]	素子発光 波長 [nm]	CIE 座標	
								x	y
9	1	3	7200	1.7	3.3	6	610	0.55	0.42
10	30	5	4100	0.6	1.7	9	629	0.53	0.42
11	48	3	5000	1.1	2.2	6	608	0.55	0.42
12	49	5	3900	0.6	1.6	9	626	0.55	0.41

*0.5、 $y = 0.42$ であった。

【0088】実施例 10 ~ 12 化合物 No. 30、48、49 による有機 EL 素子の作製

実施例 9 と同様の方法にて、化合物 No. 1 の代わりに化合物 No. 30、48、49 を用いて有機電界発光素子を作製した。これらの発光特性も表 - 3 に示す。

【0089】

【表 5】

【0090】

【発明の効果】本発明に係わる新規なクマリン系化合物は、赤色で高輝度の蛍光を有し、各種材料の着色剤として、又有機 EL 素子の色素としても優れた性能を有する機能性色素として有用である。また本発明にて得られる有機電界発光素子は、特定の (本発明の) クマリン系化合物からなる色素を含有することにより、発光開始電圧、発光輝度、発光効率など、いずれの点についても従来公知のクマリン系化合物を含む素子より優れた性能を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】有機電界発光素子の実施の形態の一例を示した

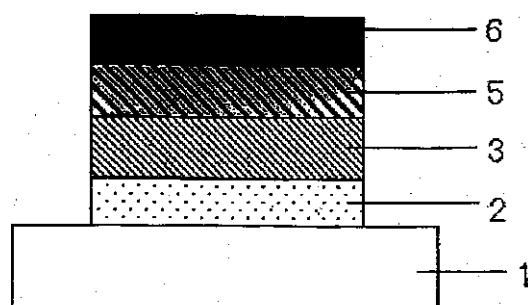
20 模式断面図である。

【図 2】実施例 9 で作成した有機電界発光素子の構造を示した模式断面図である。

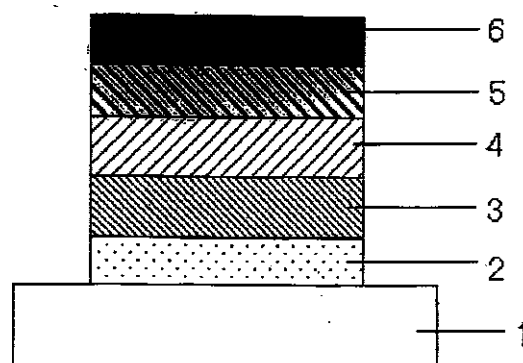
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 電子輸送層
- 6 電子注入層
- 30 7 陰極

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト ⁸ (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
(72)発明者 遠藤 恭子		(72)発明者 佐藤 秀樹	
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地		神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地	
三菱化学株式会社横浜総合研究所内		三菱化学株式会社横浜総合研究所内	
		(72)発明者 佐藤 佳晴	
		神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地	
		三菱化学株式会社横浜総合研究所内	

专利名称(译)	香豆素化合物，用于有机电致发光元件的染料和使用其的有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2001011079A	公开(公告)日	2001-01-16
申请号	JP2000125537	申请日	2000-04-26
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	照田尚 村田勇吉 遠藤恭子 佐藤秀樹 佐藤佳晴		
发明人	照田 尚 村田 勇吉 遠藤 恭子 佐藤 秀樹 佐藤 佳晴		
IPC分类号	H01L51/50 C07D491/16 C09B57/02 C09K11/06 H01L33/26 H01L33/50 H05B33/12 H05B33/14 H01L33/00		
FI分类号	C07D491/16 C09B57/02.H C09K11/06 C09K11/06.655 H01L33/00.A H05B33/14.B H01L33/00.180 H01L33/00.410 H01L33/26 H05B33/12.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB14 3K007/CA01 3K007/CA02 3K007/CA04 3K007/CA05 3K007/CA06 3K007/CB01 3K007/CB03 3K007/DA00 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB04 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD69 4C050/AA02 4C050/AA08 4C050/BB07 4C050/CC07 4C050/DD08 4C050/EE01 4C050/FF03 4C050/GG03 4C050/GG04 4C050/HH04 5F041/AA03 5F041/CA08 5F041/CA45 5F141/AA03 5F141/CA08 5F141/CA45 5F241/AA03 5F241/CA08 5F241/CA45		
优先权	1999119972 1999-04-27 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种红色荧光染料，其具有高发射亮度，坚固，具有良好的溶解性并且适合于有机电致发光器件。 解决方案：制备以下通式（1）表示的香豆素类化合物和在有机层中包含该化合物的有机电致发光器件。（式中，R1～R4分别独立地表示任意的取代基，相邻的2个基团可以形成环。R5，R6和R7和R8各自独立地表示烷基，X是氧原子，硫原子，-NH-或-NR9-，并且Y是氧原子，NH或NR10。并且，R9和R10表示烷基或环烷基。

【化1】

