

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A) (11)特許出願公開番号

特開2001 - 288172

(P2001 - 288172A)

(43)公開日 平成13年10月16日(2001.10.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 7 D235/18		C 0 7 D235/18	3 K 0 0 7
249/08	512	249/08	4 C 0 5 6
263/54		263/54	4 C 0 6 5
271/06		271/06	4 C 0 7 2
271/10		271/10	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 19数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000 - 98821(P2000 - 98821)

(22)出願日 平成12年3月31日(2000.3.31)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 田口 敏樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フ

イルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外 4 名)

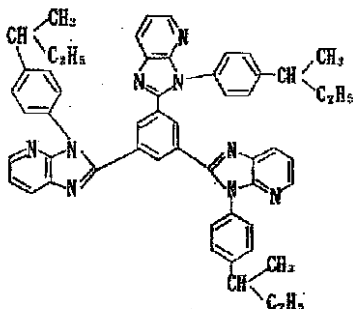
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機発光素子材料、新規ヘテロ環化合物、およびそれらを用いた有機発光素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】輝度が高く、しかも保存耐久性に優れた発光素子を提供する。

【解決手段】1つの分子中に不斉炭素原子を2つ以上有する電子欠損型ヘテロ芳香族環化合物、好ましくはヘテロ原子を2つ以上含む、縮合あるいは非縮合型の含窒素5～6員ヘテロ芳香族環例えば下記 E T - 1 9 を含有する化合物を用いる。



ET-19

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1つの分子中に不斉炭素原子を2つ以上有する電子欠損型ヘテロ芳香族環化合物を、少なくとも1つ含有することを特徴とする有機発光素子材料。

【請求項2】 1つの分子中に不斉炭素原子を2つ以上有する電子欠損型ヘテロ芳香族環化合物が、ヘテロ原子を2つ以上含む、縮合あるいは非縮合型の含窒素5員環ヘテロ芳香族環を含有することを特徴とする、請求項1記載の有機発光素子材料。

【請求項3】 1つの分子中に不斉炭素原子を2つ以上有する電子欠損型ヘテロ芳香族環化合物が、縮合あるいは非縮合型の含窒素6員環ヘテロ芳香族環を含有することを特徴とする、請求項1記載の有機発光素子材料。

【請求項4】 該電子欠損型ヘテロ芳香族環化合物の分子量が10000 以下100 以上であることを特徴とする、請求項1～3記載の有機発光素子材料。

【請求項5】 一对の電極間に少なくとも1層の電子輸送層を有する有機発光素子において、請求項1～4記載の化合物のうち、少なくとも1つを電子輸送層に含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項6】 一对の電極間に少なくとも1層の電子注入層を有する有機発光素子において、請求項1～4記載の化合物のうち、少なくとも1つを電子注入層に含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項7】 一对の電極間に少なくとも1層の発光層を有する有機発光素子において、請求項1～4記載の化合物のうち、少なくとも1つを発光層に含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項8】 1つの分子中に不斉炭素原子を2つ以上有する電子欠損型ヘテロ芳香族環化合物。

【請求項9】 1つの分子中に不斉炭素原子を2つ以上有する電子欠損型ヘテロ芳香族環化合物が、ヘテロ原子を2つ以上含む、縮合あるいは非縮合型の含窒素5員環ヘテロ芳香族環であることを特徴とする、請求項8記載の化合物。

【請求項10】 1つの分子中に不斉炭素原子を2つ以上有する電子欠損型ヘテロ芳香族環化合物が、縮合あるいは非縮合型の含窒素6員環ヘテロ芳香族環であることを特徴とする、請求項8記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐久性に優れた有機発光素子を与える有機発光材料、新規ヘテロ環化合物、ならびにそれらを用いた有機発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも、有機電界発光(EL)素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができ、有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成するEL素子が知られている(Applied Phy

sics Letters, 51,p.913～,(1987))。該文献記載の有機電界発光素子は電子輸送材料と正孔輸送材料の積層構造を有し、従来の単層型素子に比べてその発光特性が大幅に向上している。

【0003】この積層型素子で用いられている電子輸送材料としては、Alq(トリス-(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム)に代表される軽金属錯体や、オキサジアゾール、トリアゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾールといったπ電子欠損型芳香族化合物が、優れた電子輸送材料として知られている。しかしながら、これらの化合物の中で、特にπ電子欠損型芳香族化合物を電子輸送材料として使用した場合、その有機発光素子は、保存時、特に高温での保存時において、素子性能が大きく劣化し易いという問題があることがわかっていった。

【0004】この問題を解決する手段として、縮合多環芳香族基を導入したり、対称性を向上させた化合物群を使用したりする技術が、Appl.Phys.Lett. 56,799(1990), Polymer Preprints(ACS) 349(1997)等に開示されている。また、高分子化するなどの技術についても、Appl.Phys.Lett. 63,2627(1993)等に開示されている。発明者らも、この電子輸送材料由来の有機発光素子の保存耐久性を改良する技術について、これまで検討を重ねてきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐久性に優れた電子輸送性化合物を開発し、輝度が高く、素子の保存耐久性に優れた有機発光素子を与えることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の有機発光素子材料、新規ヘテロ環化合物、および有機発光素子によって達成された。

【0007】1) 1つの分子中に不斉炭素原子を2つ以上有する電子欠損型ヘテロ芳香族環化合物を、少なくとも1つ含有することを特徴とする有機発光素子材料。

2) 1つの分子中に不斉炭素原子を2つ以上有する電子欠損型ヘテロ芳香族環化合物が、ヘテロ原子を2つ以上含む、縮合あるいは非縮合型の含窒素5員環ヘテロ芳香族環を含有することを特徴とする、第1項記載の有機発光素子材料。

3) 1つの分子中に不斉炭素原子を2つ以上有する電子欠損型ヘテロ芳香族環化合物が、縮合あるいは非縮合型の含窒素6員環ヘテロ芳香族環を含有することを特徴とする、第1項記載の有機発光素子材料。

4) 該電子欠損型ヘテロ芳香族環化合物の分子量が1000 以下100 以上であることを特徴とする、第1～3項記載の有機発光素子材料。

5) 一对の電極間に少なくとも1層の電子輸送層を有する有機発光素子において、第1～4項記載の化合物のう

ち、少なくとも 1 つを電子輸送層に含有することを特徴とする有機発光素子。

6) 一对の電極間に少なくとも 1 層の電子注入層を有する有機発光素子において、第 1 ~ 4 項記載の化合物のうち、少なくとも 1 つを電子注入層に含有することを特徴とする有機発光素子。

7) 一对の電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子において、第 1 ~ 4 項記載の化合物のうち、少なくとも 1 つを発光層に含有することを特徴とする有機発光素子。

8) 1 つの分子中に不斉炭素原子を 2 つ以上有する電子欠損型ヘテロ芳香族環化合物。

9) 1 つの分子中に不斉炭素原子を 2 つ以上有する電子欠損型ヘテロ芳香族環化合物が、ヘテロ原子を 2 つ以上含む、縮合あるいは非縮合型の含窒素 5 員環ヘテロ芳香族環であることを特徴とする、第 8 項記載の化合物。

10) 1 つの分子中に不斉炭素原子を 2 つ以上有する電子欠損型ヘテロ芳香族環化合物が、縮合あるいは非縮合型の含窒素 6 員環ヘテロ芳香族環であることを特徴とする、第 8 項記載の化合物。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で使用する化合物について説明する。本発明で使用する化合物は、電子欠損型のヘテロ環に代表される電子輸送性の化合物に対して、不斉炭素を 2 つ以上有する置換基が結合した構造の化合物である。

【0009】まず、電子輸送性を有する化合物骨格について説明する。電子輸送性を有する基としては、当該分野では種々の構造の化合物が公知であり、特にヘテロ芳香族環が有効な基として使用される。例えば、まず第一に 2 つ以上のヘテロ原子を有する含窒素 5 員環型ヘテロ芳香族化合物が挙げられる。その例としては、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール(1,2,3-および 1,2,4-)、テトラゾール、オキサジアゾール(1,2,4-, 1,2,5-および 1,3,4-)、チアジアゾール(1,2,4-, 1,2,5- および 1,3,4-)、などを挙げることができる。これら同士、あるいは芳香族炭化水素と縮合したタイプの化合物も同様に使用可能である。次に挙げることができるのが、電子不足の含窒素 6 員環型ヘテロ芳香族化合物である。この例としては、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジンなどを挙げることができる。これらの化合物についても、これら同士、あるいは芳香族炭化水素、5 員並びに 6 員環型のヘテロ芳香族と縮合したタイプの化合物も同様に使用可能である。その一例としては、例えばキナゾリン、キノキサリンなどを挙げることができる。また、これらヘテロ環化合物が、金属原子またはイオンに対して配位した錯体化合物を挙げることができる。錯体化合物の例としては、ヘテロ芳香族環に含有されるヘテロ原子、もしくは置換したアニオン性置換基が有するローンペア電

子が金属に対して配位した化合物(例えば先に言及した Alq の誘導体等)や、ヘテロ芳香族環や芳香族環の π 電子が金属に対して配位した化合物(例えばメタロセン化合物等)、さらにはヘテロ芳香族環や芳香族環に直接金属が結合したオルトメタル化錯体などを挙げることができる。さらに、単一のヘテロ原子を有する電子輸送性ヘテロ環化合物の例としてシロール誘導体を挙げることができる。

【0010】次に、不斉炭素原子を有する置換基について説明する。本発明の化合物は不斉炭素原子を有する置換基を含有することが特徴である。不斉炭素原子とは、有機化学の分野では基礎的に知られている概念の 1 つであり、 sp^3 結合で結合している炭素原子の 4 つの結合手に、それぞれ互いに異なった基または原子が置換している炭素原子のことを表す。本発明の化合物はこの不斉炭素原子を有する置換基を 2 つ以上含有する化合物を使用する。この、不斉炭素原子を有する置換基の例としては、例えば、*sec*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、 α -置換ベンジル基、グリシン、アラニン等をはじめとするアミノ酸誘導体や天然物由来の置換基を挙げることができる。これらの中でも本発明では、R, S の両者が混合したラセミ体の状態での不斉炭素原子を用いることが好ましい。本発明の化合物には、不斉炭素原子を有する置換基の他に、水素原子以外にさまざまな置換基が置換可能である。その例を列挙すると、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)、シアノ基、ホルミル基、もしくは置換あるいは無置換のアルキル基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 15 である。例えば、メチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 15 である。例えば、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基などが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 15 である。例えばエチニル基、1-プロピニル基などが挙げられる。)、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 ~ 15 である。例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基、ピレニル基などが挙げられる。)、ヘテロ環基(好ましくは 5 または 6 員環であり、他の環と縮合しても良い。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る。好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 15 である。例えば、ピリジル基、ピペリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、カルバゾリル基、

【0011】チエニル基などが挙げられる。)、1 ~ 3 級アミノ基(アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ビスヘテ

口環アミノ基など。好ましくは3級アミノ基であり、炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~16である。例えばジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基などが挙げられる。)、イミノ基($-CR_{11}=NR_{12}$ または $-N=CR_{13}R_{14}$ で表される基。ここで $R_{11} \sim R_{14}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、1~3級アミノ基から選ばれる基である。好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。)、アリールオキシ基(ヘテロアリールオキシ基も含む。好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-フェニルフェノキシ基などが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシルチオ基などが挙げられる。)、アリールチオ基(ヘテロアリールチオ基も含む。好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基などが挙げられる。)、カルボンアミド基

【0012】(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、アセトアミド基、ベンゾイルアミド基、N-メチルベンゾイルアミド基などが挙げられる。)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基などが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、無置換のスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、ジオクチルスルファモイル基などが挙げられる。)、アルキルカルボニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ラウロイル基などが挙げられる。)、アリールカルボニル基(ヘテロアリールカルボニル基も含む。好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、ベンゾイル基、ナフトイル基などが挙げられる。)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基などが挙げられる。)、アリー

ルスルホニル基(ヘテロアリールスルホニル基も含む。好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、1-ナフトエンスルホニル基などが挙げられる。)、アルコシカルボニル基(好ましくは炭素数1~

【0013】30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトシカルボニル基、エトシカルボニル基、ブトシカルボニル基などが挙げられる。)、アリールオシカルボニル基(ヘテロアリールオシカルボニル基も含む。好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えばフェノシカルボニル基、1-ナフトシカルボニル基などが挙げられる。)、アルキルカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基などが挙げられる。)、アリールカルボニルオキシ基(ヘテロアリールカルボニルオキシ基も含む。好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えばベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基などが挙げられる。)、ウレタン基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトシカルボンアミド基、フェノシカルボンアミド基、メチルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メチルアミノカルボンアミド基、ジメチルアミノカルボンアミド基、ジフェニルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。)、炭酸エステル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトシカルボニルオキシ基、フェノシカルボニルオキシ基などが挙げられる。))などである。さらに、本発明の化合物は低分子化合物であってもよいし、残基がポリマー主鎖に接続された高分子量化合物(好ましくは平均分子量(Mw)1000~500000より好ましくは5000~1000000、さらに好ましくは10000~1000000)もしくは本発明の化合物を主鎖にもつ高分子量化合物(好ましくは平均分子量(Mw)1000~5000000より好ましくは5000~1000000、さらに好ましくは10000~1000000)であってもよい。高分子量化合物の場合はホモポリマーであってもよいし、他のポリマーとの共重合体であってもよく、共重合体の場合はランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。しかしながら、本発明の化合物としては分子量1000以下の低分子化合物であることが好ましく、さらに好ましくは分子量2000以下である。分子量の下限としては100以上が好ましく、300以上がより好ましい。

【0014】本発明の化合物は、低分子・高分子いずれの場合であっても、最終的に機能を発現する構造となる化合物をそのまま使用することも可能であるし、その前駆体を有機電界発光素子に使用し、素子を構成した後、

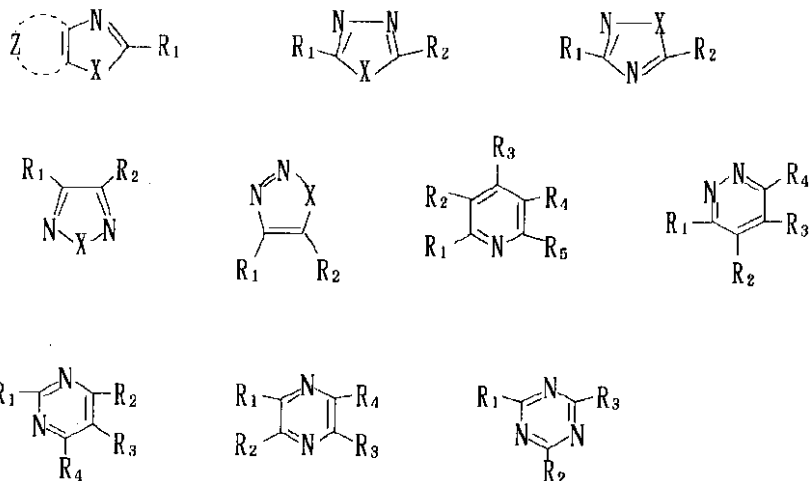
あるいはその途中で、物理的あるいは化学的な後処理によって最終的な構造に誘導してもよい。本発明の化合物は、公知の方法で合成可能である。以下に一般的な化合物例を基本骨格の一般例から具体的な化合物例まで列挙し、その後に代表的な化合物の合成スキームを開示す *

本発明の化合物の基本骨格

*る。この具体例によって、本発明は限定されるものではない。

【0015】

【化1】



【0016】式中、Xは-O-, -S-,または-N(R₆)-を表す。Zは単なる2重結合またはヘテロ環も含めた環を形成可能な原子群を表す。ここで、Zにより形成される環のうち好ましくは、芳香族環、または5もしくは6員のヘテロ芳香族環である。R₁~R₆は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基(ヘテロアリールオキシ基も含む)、アルキルチオ基、アリールチオ基(ヘテロアリールチオ基も含む)、1~3級アミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、カルボンアミド基、スルホンア

ミド基、アシル基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基(ヘテロアリールオシカルボニル基も含む)、アシルオキシ基、ウレタン基、ウレイド基、または炭酸エステル基を表す。構造式中R₁~R₆の中で隣接する基は互いに結合して環を形成してもよい。本発明の化合物とは、このR₁~R₆もしくはZで形成される環に不斉炭素原子が合計で2つ以上含まれる化合物である。

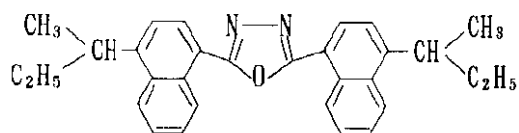
【0017】

【化2】

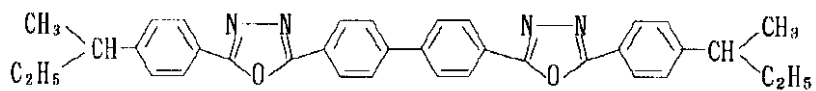
(6)

910

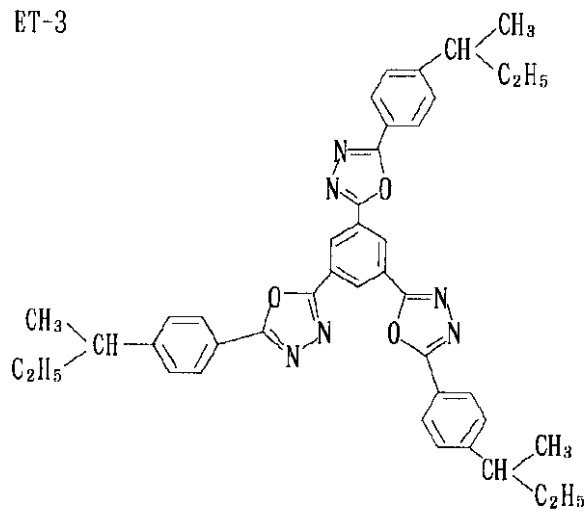
ET-1



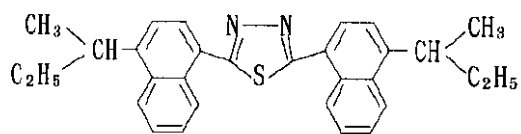
ET-2



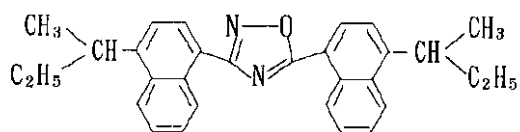
ET-3



ET-4



ET-5



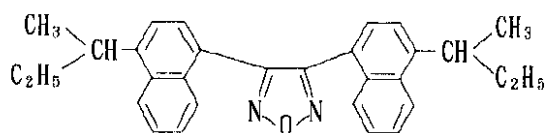
【 0 0 1 8 】

【 化 3 】

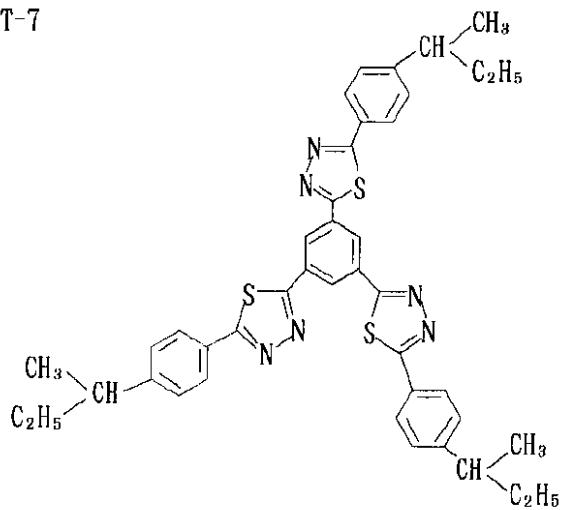
(7)

12

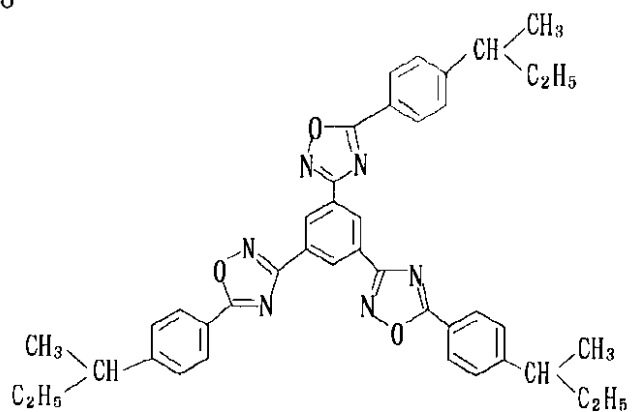
ET-6



ET-7



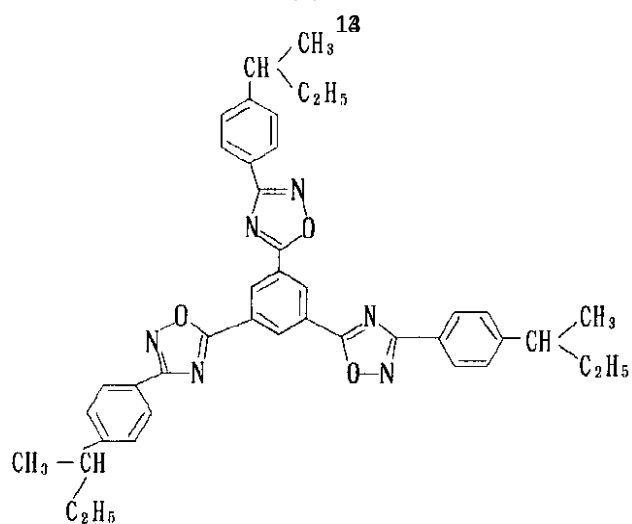
ET-8



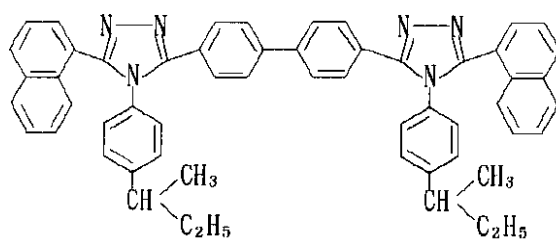
【 0 0 1 9 】

【 化 4 】

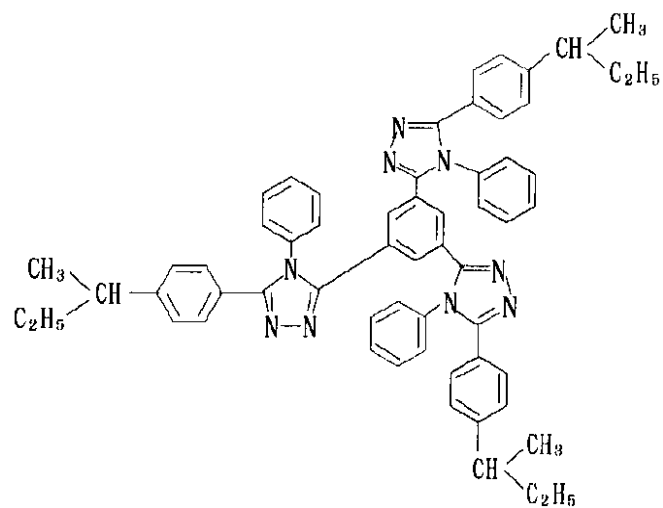
(8)



ET-10



ET-11



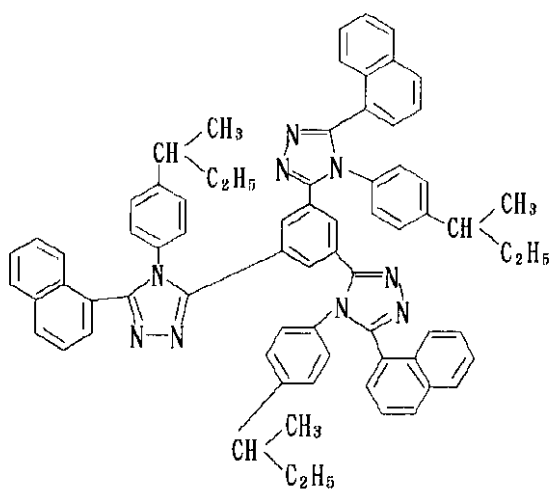
【 0 0 2 0 】

【 化 5 】

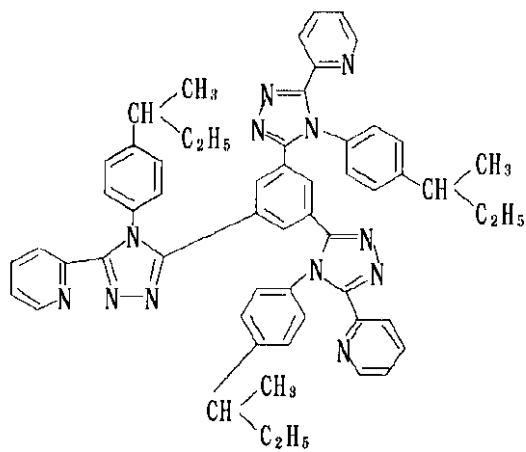
(9)

ET-12

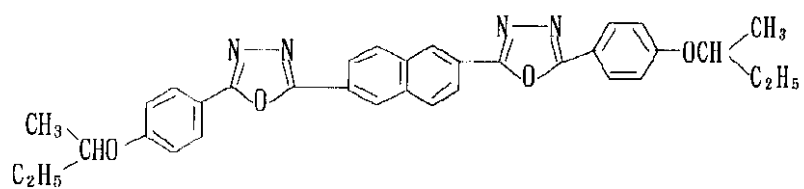
16



ET-13



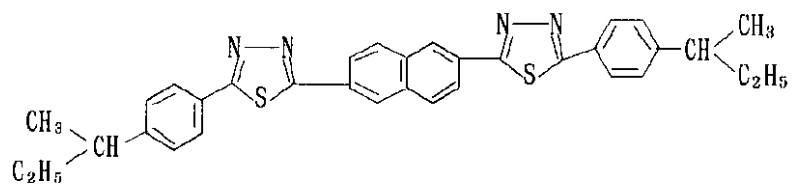
ET-14



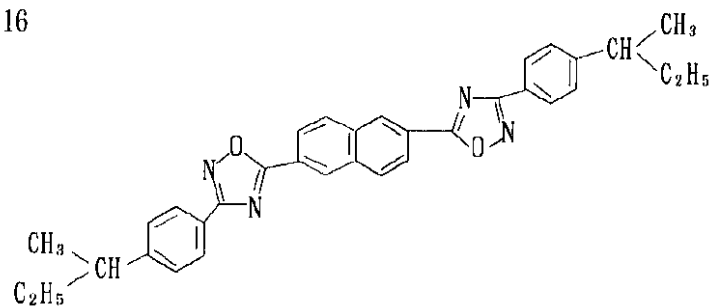
【 0 0 2 1 】

【 化 6 】

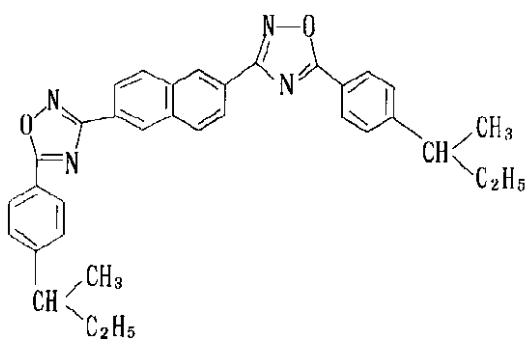
ET-15



ET-16



ET-17



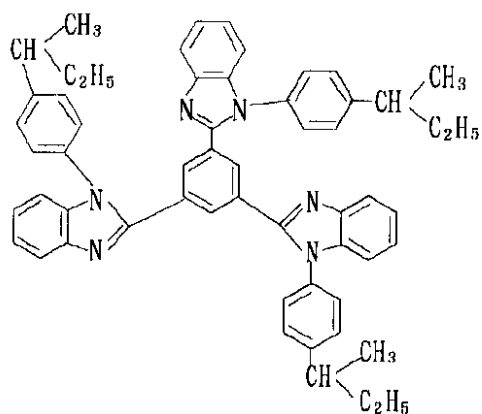
【 0 0 2 2 】

【 化 7 】

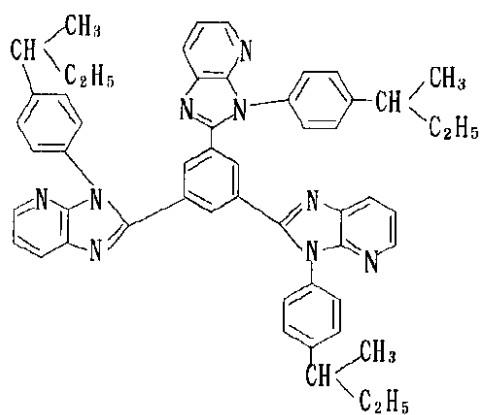
ET-18

【 0 0 2 3 】

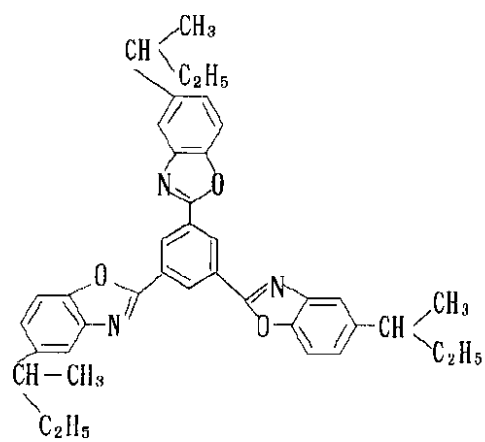
【 化 8 】



ET-19



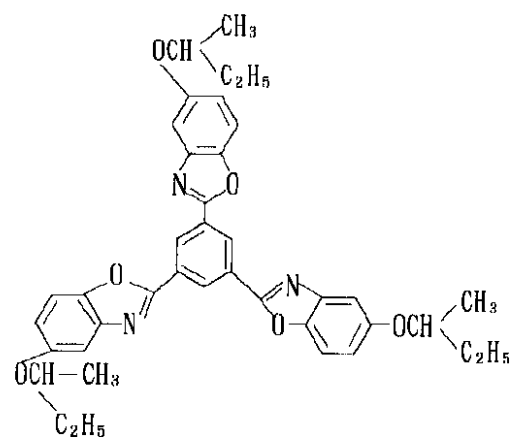
ET-20



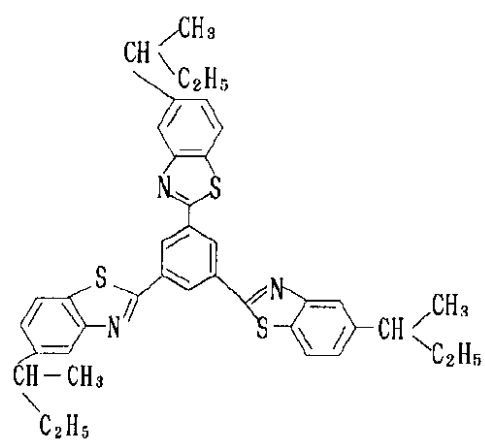
(12)

29

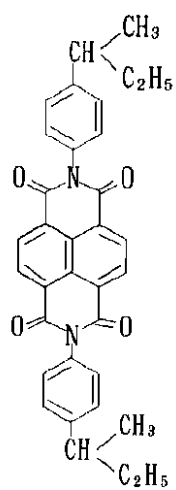
ET-21



ET-22



ET-23



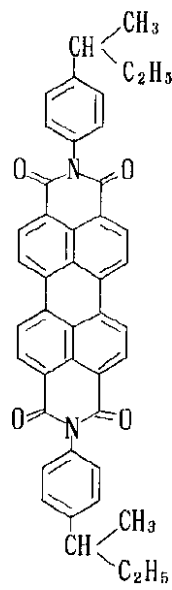
【 0 0 2 4 】

【 化 9 】

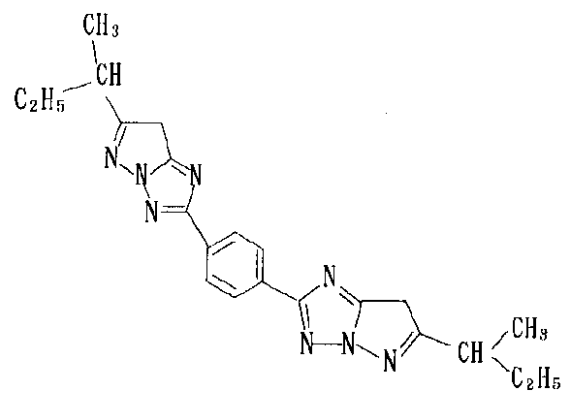
(13)

22

ET-24



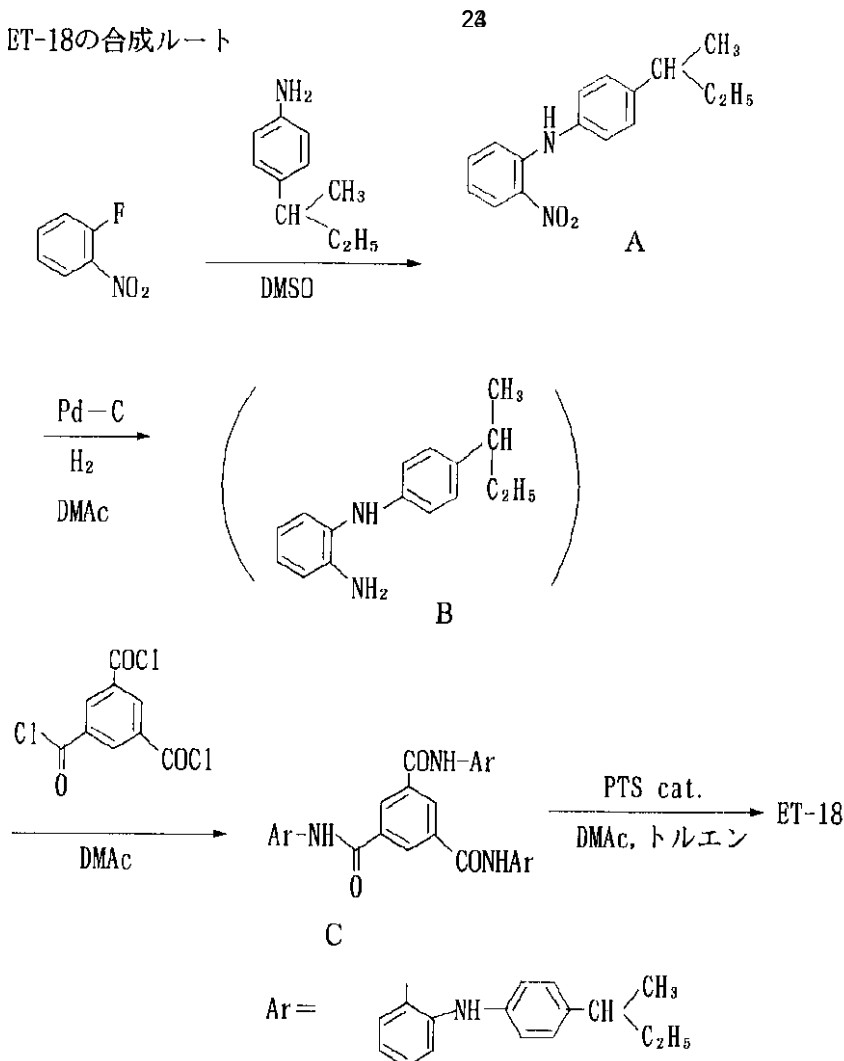
ET-25



【 0 0 2 5 】

【 化 1 0 】

ET-18の合成ルート



【0026】〔化合物ET-18の合成〕

（化合物Aの合成）o-ニトロフルオロベンゼン 28.2g (0.2モル) をジメチルスルホキシド(DMSO)100ml に攪拌しながら溶解した。ここにp-sec-ブチルアニリン32.8g (0.22モル) を加え、攪拌しながら油浴を用いて150℃まで加熱し、4時間そのまま反応させた。反応終了後、内容物を冷塩化アンモニウム水溶液に注ぐとオイル状化合物が分離した。上澄みをデカンテーション後、このオイルに酢酸エチルと水を加えて分液操作した。酢酸エチル相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、得られたオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。このようにして、化合物A 46.5gを得た。

（化合物A → B → Cの合成）化合物A 35.1g(0.13モル) をN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 150ml に溶解し、この溶液を日東高压(株)社製、内容積1000mlのオートクレーブ中に注ぎ入れた。ここに5% Pd-C触媒 3g を加え、ここに水素ガスを10Mpa 充填し、内温を40~50℃にコントロールしながら電磁攪拌下3時間反応させた。反応終了後、水素ガスを除き、窒素ガスでバージした後、内容物を取り出し、セライトを敷いたヌッチェを用いて減圧濾過し、さらにDMAc 50ml で中を洗い出した洗

液もこれを通すことで、溶液から触媒を除去した。合わせた濾液を1000mlの3つ口フラスコに移し、温度計をセットした後に攪拌しながら、ここに1,3,5-ベンゼントリカルボニルクロライド 7.96g(0.03モル) を徐々に加えた。反応時、内温が上昇するので、水浴を用いて内温が25℃を越えないように注意しながら反応させた。添加終了後、さらに室温で攪拌を続けると、結晶が析出してきた。そのまま室温で3時間攪拌の後、内容物を冷水に注ぐと結晶が析出した。これを濾取し、水洗の後、この粗結晶を熱アセトニトリルで洗浄し、濾過、乾燥して化合物Cの結晶20gを得た。

（化合物ET-18の合成）化合物C 17.5g(0.02モル) をDMAc 60ml, トルエン60mlの混合溶媒に加え、ここにp-トルエンスルホン酸 1水和物2gを添加した。ここにDean-Stark水分離器を連結した冷却管を取り付け、攪拌しながら油浴を用いて6時間還流した。反応後、冷却すると結晶が析出したのでこれを濾別し、水洗、乾燥した。このようにして得られた粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製し、化合物ET-18の結晶9.5gを得た。

【0027】次に、本発明の化合物を含有する発光素子に関して説明する。本発明の化合物を含有する発光素子

の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、印刷法、インクジェット法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましい。

【0028】本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0029】陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(ITO)等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～500 nmである。

【0030】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートをしたものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法(ゾル-ゲル法など)、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料とし

ては金属、合金、金属ハロゲン化合物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属(例えばLi、Na、K、Cs等)及びそのフッ化物、酸化物、アルカリ土類金属(例えばMg、Ca等)及びそのフッ化物、酸化物、金、銀、鉛、アルニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることもできる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～1 μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0031】発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリディン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、オルトメタル化錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。発光層の形成方法は、特

に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法、印刷法、インクジェット法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0032】正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法やインクジェット法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、印刷法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0033】電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以

上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法やインクジェット法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、印刷法などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0034】保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーを含むモノマー混合物を共重畳させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法、印刷法を適用できる。

【0035】

【実施例】（実施例1）以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。25mm×25mm×0.7mmのガラス基板上にITOを150nmの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とした。この透明支持基板をエッチング、洗浄後、銅フタロシアニンを約10nm蒸着した。次にNPD（N,N'-ビス（1-ナフチル）-N,N'-ジフェニルベンジジン）約40nm、Alq（トリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム）約20nm、さらにDNPB（2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-オキサジアゾール）約40nmを順に10⁻³～10⁻⁴Paの真空中で、基板温度室温の条件下蒸着した。有機薄膜上にパターンニングしたマスク（発光面積が5mm×5mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀＝10：1を250nm共蒸着した後、銀300nmを蒸着し、素子101を作製した。素子101に対して、DNPBの代わ

りに比較化合物3種と本発明の化合物6種を用いた以外は、101と全く同じ組成のEL素子102～110を作製した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、また発光波長については浜松*

*ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

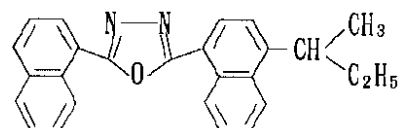
素子 No.	電子輸送材料	発光 $\lambda_{\max}$ (nm)	印可電圧10Vでの輝度 (cd/m ²)
101(比較例)	DNPB	524	3400
102(比較例)	A	523	3200
103(比較例)	B	525	3300
104(比較例)	C	526	3250
105(本発明)	ET-1	524	3500
106(本発明)	ET-4	525	3550
107(本発明)	ET-7	524	3300
108(本発明)	ET-9	526	3550
109(本発明)	ET-18	525	3600
110(本発明)	BT-19	524	3650

比較化合物A

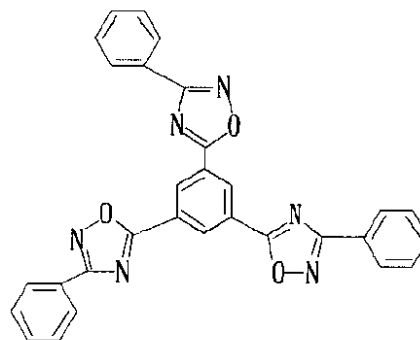
【0037】

【化11】

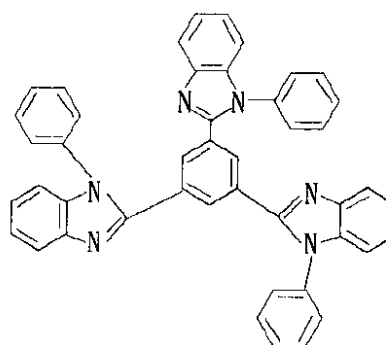
20



比較化合物B



比較化合物C



【0038】また、これらの素子をアルゴンガスで置換したオートクレーブ中に封入し、85℃の加熱条件下、10日間保存した後に、同様の輝度測定・および発光面状観察を行った結果を表2に示す。さらに、これらの素子を窒素ガスで置換したグローブボックス中で、電圧を10*

*Vとした定電圧駆動を100時間行った際の輝度の維持率（初期値に対する百分率）を表3に示す。

【0039】

【表2】

素子 No.	発光λ max (nm)	印可電圧10Vでの輝度 (cd/m ²)	発光面状 (目視評価)
101(比較例)	524	250	×
102(比較例)	525	1250	△
103(比較例)	524	2200	△
104(比較例)	525	2100	△
105(本発明)	526	3500	○
106(本発明)	525	3450	○
107(本発明)	524	3200	○
108(本発明)	525	3500	○
109(本発明)	526	3550	○
110(本発明)	525	3600	○

【0040】

【表3】
表3

素子 No.	連続駆動後の輝度維持率（対初期値％）
101(比較例)	14
102(比較例)	58
103(比較例)	63
104(比較例)	75
105(本発明)	94
106(本発明)	96
107(本発明)	96
108(本発明)	93
109(本発明)	95
110(本発明)	96

【0041】表1の結果ではどの素子も素子101と同等の輝度が得られている。しかしながら、表2、3の結果を見ると、本発明の化合物を用いた素子105～110は、比較素子101～104に比べて、高温条件下の保存における、耐久性の面においても、連続駆動試験における、駆動耐久性の面においても比較例を越える性能が得られている

表4

素子 No.	電子輸送材料	発光λ max (nm)	印可電圧18Vでの輝度 (cd/m ²)
201(比較例)	DNPB	521	2550
202(比較例)	A	520	2500
203(比較例)	B	521	2550
204(本発明)	ET-1	521	2650
205(本発明)	ET-9	522	2600

【0044】また、これらの素子をアルゴンガスで置換したオートクレーブ中に封入し、85℃の加熱条件下、10日間保存した後に、同様の輝度測定・および発光面状観察を行った結果を表5に示す。さらに、これらの素子

ことがわかる。この結果は比較化合物に比べ、不斉炭素数が多い化合物が有効であるという本発明の効果を現している。

【0042】（実施例2）実施例1と同様にエッチング、洗浄したITOガラス基板上に、ポリ（N-ビニルカルバゾール(PVK)）40mg、2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-オキサジアゾール(DNPB)12mg、クマリン-6 10mgを1,2-ジクロロエタン3mlに溶解した溶液をスピンコートした。このときの有機層の膜厚は約120nmであった。次いで実施例1と同様に陰極を蒸着し、EL素子201を作製した。素子201に対して、DNPBの代わりに比較化合物2種と本発明の化合物2種を用いた以外は、201と全く同じ組成のEL素子202～205を作製した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、また発光波長については浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果を表4に示す。

【0043】

【表4】

を窒素ガスで置換したグローブボックス中で、電圧を10Vとした定電圧駆動を100時間行った際の輝度の維持率（初期値に対する百分率）を表6に示す。

【0045】

33

【表5】

34

表5

素子 No.	発光λmax (nm)	印可電圧18Vでの輝度 (cd/m ²)	発光面状 (目視評価)
201(比較例)	521	240	×
202(比較例)	520	200	×
203(比較例)	522	220	×
204(本発明)	521	2200	○
205(本発明)	520	2300	○

【0046】

【表6】
表6

素子 No.	連続駆動後の輝度維持率(対初期値%)
201(比較例)	14
202(比較例)	22
203(比較例)	25
204(比較例)	89
205(本発明)	91

【0047】表4の結果ではどの素子も素子201と同等の輝度が得られている。しかしながら、表5、6の結果を見ると、本発明の化合物を用いた素子204,5は、比較

10 素子201～203に比べて、高温条件下の保存における、耐久性の面においても、連続駆動試験における、駆動耐久性の面においても比較例を越える性能が得られていることがわかる。この結果は比較化合物に比べ、不斉炭素数が多い化合物が有効であるという本発明の効果を現している。

【0048】

【発明の効果】本発明の化合物を有機発光素子材料として用いることによって、高い輝度が得られるばかりでなく、高温条件下の保存における耐久性においても、また連続駆動試験における駆動耐久性においても著しく改良される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード ⁷ (参考)
C 0 7 D 277/64		C 0 7 D 277/64	
471/06		471/06	
519/00	3 1 1	519/00	3 1 1
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	B
// C 0 9 K 11/06	6 9 0	C 0 9 K 11/06	6 9 0

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB14 DA02
 4C056 AA01 AB01 AB02 AC02 AC05
 AC07 AD01 AD03 AE02 AE03
 CA03 CC01 CD02 CD06 FA04
 FB01 FC01
 4C065 AA07 BB09 CC09 DD02 EE02
 HH01 JJ04 KK01 LL04 PP03
 4C072 MM01 MM02

专利名称(译)	有机发光器件材料，新型杂环化合物和使用它们的有机发光器件		
公开(公告)号	JP2001288172A	公开(公告)日	2001-10-16
申请号	JP2000098821	申请日	2000-03-31
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	田口敏樹		
发明人	田口 敏樹		
IPC分类号	H01L51/50 C07D235/18 C07D249/08 C07D263/54 C07D271/06 C07D271/10 C07D277/64 C07D471/06 C07D519/00 C09K11/06 H05B33/12 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C07D235/18 C07D249/08.512 C07D263/54 C07D271/06 C07D271/10 C07D277/64 C07D471/06 C07D519/00.311 H05B33/14.B H05B33/22.B C09K11/06.690 C07D271/107 H05B33/12.Z H05B33/14.Z H05B33/22.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB14 3K007/DA02 4C056/AA01 4C056/AB01 4C056/AB02 4C056/AC02 4C056/AC05 4C056/AC07 4C056/AD01 4C056/AD03 4C056/AE02 4C056/AE03 4C056/CA03 4C056/CC01 4C056/CD02 4C056/CD06 4C056/FA04 4C056/FB01 4C056/FC01 4C065/AA07 4C065/BB09 4C065/CC09 4C065/DD02 4C065/EE02 4C065/HH01 4C065/JJ04 4C065/KK01 4C065/LL04 4C065/PP03 4C072/MM01 4C072/MM02 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD62 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/DD79 3K107/FF18		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有高亮度和优异的保存耐久性的发光元件。解决方案：该发光元件通过使用在一个分子中具有两个或更多个不对称碳原子的缺电子杂芳族环状化合物获得，优选为含有两个或更多个杂原子的稠合或非稠合含氮5-或6-元杂芳环，例如，式ET-19的化合物。

