

(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2002 - 235075

(P2002 - 235075A)

(43)公開日 平成14年8月23日(2002.8.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参 考)
C 0 9 K 11/06	645	C 0 9 K 11/06	3 K 0 0 7
C 0 7 D223/14		C 0 7 D223/14	4 C 0 3 4
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12数)

(21)出願番号 特願2001 - 33683(P2001 - 33683)

(22)出願日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(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 五十嵐 達也

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 100080012

弁理士 高石 橘馬

F タ-ム (参 考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB06 CA01
CA05 CB01 DA00 DB03 EB00
FA01
4C034 DM01

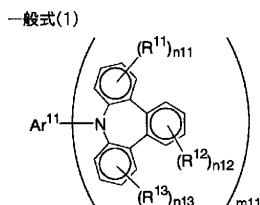
(54)【発明の名称】 アゼピン誘導体、発光素子材料及び発光素子

(57)【要約】

【課題】 高輝度発光が可能で耐久性に優れた発光素子を得るために使用する発光素子材料、それを用いた発光素子、並びに該発光素子材料として使用できる新規アゼピン誘導体を提供する。

【解決手段】 本発明の発光素子材料は下記一般式(1)で表される化合物からなる。

【化 1】



一般式(1)中、Ar¹¹は3環以上の縮環構造を有する1価若しくは多価の芳香族炭化水素基又は3環以上の縮環構造を有する1価若しくは多価の芳香族複素環基、或いはそれとアリール基、アリーレン基、ヘテロアリール基及び/又はヘテロアリーレン基との組み合わせからなる基を表し、R¹¹、R¹²及びR¹³はそれぞれ置換基を表し、n1

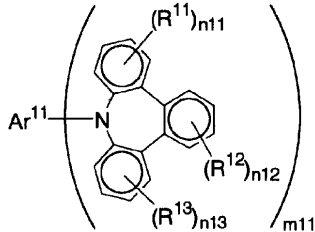
1、n12及びn13はそれぞれ0～4の整数を表し、m11は1以上の整数を表す。また本発明の発光素子是一对の電極間に、発光層又は発光層を含む複数の有機化合物層を有し、この発光層又は複数の有機化合物層のうち少なくとも一層が本発明の発光素子材料を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式(1)で表される化合物からなることを特徴とする発光素子材料。

【化 1】

一般式(1)



一般式(1)中、 Ar^{11} は3環以上の縮環構造を有する1価若しくは多価の芳香族炭化水素基又は3環以上の縮環構造を有する1価若しくは多価の芳香族複素環基、或いはそれとアリール基、アリーレン基、ヘテロアリール基及び/又はヘテロアリーレン基との組み合わせからなる基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ置換基を表し、 n_{11} 、 n_{12} 及び n_{13} はそれぞれ0～4の整数を表し、 m_{11} は1以上の整数を表す。

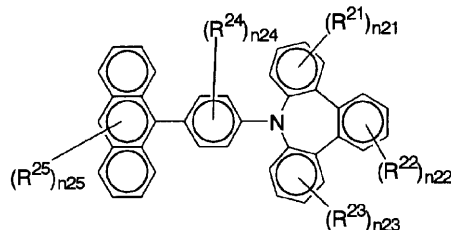
【請求項 2】 一对の電極間に、発光層又は発光層を含む複数の有機化合物層を有する発光素子において、前記発光層又は前記複数の有機化合物層のうち少なくとも一層が、請求項 1 に記載の発光素子材料を含有することを特徴とする発光素子。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の発光素子において、前記発光素子材料を含有する層が塗布プロセスで成膜した層であることを特徴とする発光素子。

【請求項 4】 下記一般式(2)で表されることを特徴とするアゼピン誘導体。

【化 2】

一般式(2)



一般式(2)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} はそれぞれ置換基を表し、 n_{21} 、 n_{22} 、 n_{23} 及び n_{24} はそれぞれ0～4の整数を表し、 n_{25} は0～9の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気エネルギーを光に変換して発光する発光素子に関し、特に表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信デバイス等に好適に使用できる発光素子に関する。更に本発明はその発光素子に用いる発光素子材

料、及び該発光素子材料として使用できる新規アゼピン誘導体に関する。

【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に行われており、中でも有機電界発光(EL)素子は低電圧で高輝度の発光が可能であるため注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により形成した有機薄膜を有する発光素子が知られている(アプライド フィジックス レターズ, 51巻, 913頁, 1987年)。この発光素子は、電子輸送材料(トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム錯体(Alq))と正孔輸送材料(アミン化合物)を積層した構造を有し、単層型素子に比べて大幅に向上した発光特性を示す。

【0003】近年、有機EL素子をフルカラーディスプレイへと適用することが活発に検討されているが、高性能フルカラーディスプレイを開発するためには、青・緑・赤それぞれの発光素子の特性を向上する必要がある。例えば青色発光素子においては、「有機EL素子とその工業化最前線」(エヌ・ティー・エス社)の38頁に記載のジスチリルアリーレン化合物(DPVBi)等が広範に検討されているが、色純度、耐久性、発光輝度及び効率の点で問題があり、改良が望まれている。また、特開平10-219241ではアゼピン誘導体を発光素子材料として用いているが、発光輝度や有機膜が白濁する点で問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高輝度発光が可能で耐久性に優れた発光素子を得るために使用する発光素子材料、それを用いた発光素子、並びに該発光素子材料として使用でき、医療用途、蛍光増白剤、写真用材料、UV吸収材料、レーザー色素、カラーフィルター用染料、色変換フィルター、記録材料等にも適用できる新規アゼピン誘導体を提供することである。

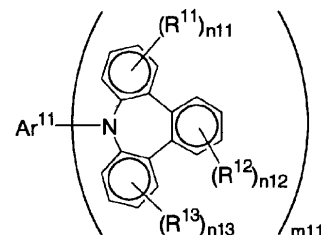
【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、特定の構造を有するアゼピン誘導体を発光素子材料として使用した発光素子は高輝度発光が可能であり、且つ耐久性に優れていることを発見し、本発明に想到した。

【0006】本発明の発光素子材料は、下記一般式(1)で表される化合物からなることを特徴とする。

【化 3】

一般式(1)



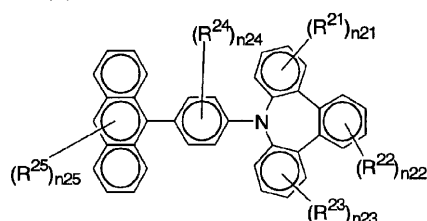
一般式(1)中、 Ar^{11} は3環以上の縮環構造を有する1価

若しくは多価の芳香族炭化水素基又は3環以上の縮環構造を有する1価若しくは多価の芳香族複素環基、或いはそれとアリール基、アリーレン基、ヘテロアリール基及び/又はヘテロアリーレン基との組み合わせからなる基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ置換基を表し、 $n11$ 、 $n12$ 及び $n13$ はそれぞれ0～4の整数を表し、 $m11$ は1以上の整数を表す。

【0007】本発明の発光素子是一对の電極間に、発光層又は発光層を含む複数の有機化合物層を有し、この発光層又は複数の有機化合物層のうち少なくとも一層が上記発光素子材料を含有することを特徴とする。発光素子材料を含有する層は塗布プロセスで成膜するのが特に好ましい。

【0008】また、本発明のアゼピン誘導体は下記一般式(2)で表されることを特徴とする。

【化4】
一般式(2)



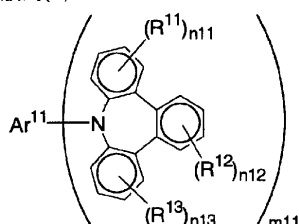
一般式(2)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} はそれぞれ置換基を表し、 $n21$ 、 $n22$ 、 $n23$ 及び $n24$ はそれぞれ0～4の整数を表し、 $n25$ は0～9の整数を表す。

【0009】

【発明の実施の形態】[1]発光素子材料

本発明の発光素子材料は、下記一般式(1)で表される化合物からなる。

【化5】
一般式(1)



【0010】一般式(1)中、 Ar^{11} は3環以上の縮環構造を有する1価若しくは多価の芳香族炭化水素基又は3環以上の縮環構造を有する1価若しくは多価の芳香族複素環基、或いはそれとアリール基、アリーレン基、ヘテロアリール基及び/又はヘテロアリーレン基との組み合わせからなる基を表す。 Ar^{11} は3環以上の縮環構造を有するアリール基又はアリーレン基であるのが好ましい。また Ar^{11} は置換基を有してもよい。

【0011】上記芳香族炭化水素基を構成する3環以上の縮環構造は特に限定されず、その例としてはアントラセン構造、フェナンスレン構造、ピレン構造、ペリレン構造、これらの構造の縮環体(クリセン構造、ベンゾア

ントラセン構造、ベンゾピレン構造等)等が挙げられる。中でもアントラセン構造、ピレン構造及びペリレン構造が好ましい。

【0012】上記芳香族複素環基を構成する3環以上の縮環構造は特に限定されないが、好ましくは含窒素ヘテロアリール構造である。具体的には、ベンゾキノリン構造、ベンゾキノキサリン構造、ベンゾキナゾリン構造、ベンゾナフチリジン構造、アクリジン構造、フェナントリジン構造、フタラジン構造、フェナントロリン構造、フェナジン構造等が挙げられ、中でもアクリジン構造、フェナントリジン構造及びフェナントロリン構造が好ましい。

【0013】 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ置換基を表す。該置換基の例としては、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1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、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2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基等)、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2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基等)、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、例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ビレニル基等)、アミノ基(好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～10であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基等)、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1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、2-エチルヘキシロキシ基等)、アリールオキシ基(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、例えばフェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等)、ヘテロアリールオキシ基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルオキシ基、ピラジルオキシ基、ピリミジルオキシ基、キノリルオキシ基等)、アシル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、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基、エトキシカル

ボニル基等)、アリアルオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、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基等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、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基、ベンゾイルアミノ基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、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基等)、アリアルオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、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基等)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、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基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、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等)、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1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)、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1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等)、アリアルチオ基(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、例えばフェニルチオ基等)、ヘテロアリアルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばピリジルチオ基、2-ベンズイミゾリルチオ基、2-ベンズオキサゾリルチオ基、2-ベンズチアゾリルチオ基等)、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1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル基、トシル基等)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、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基、ベンゼンスルフィニル基等)、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1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基等)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、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基、フェニルリン酸アミド基等)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例*

*例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、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1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を含み、脂肪族ヘテロ環基であってもヘテロアリアル基であってもよく、例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基等)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数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基、トリフェニルシリル基等)、ホスフィノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~12であり、例えばジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基等)等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよく、また置換基同士が結合して環構造を形成してもよい。

【0014】 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ好ましくはアルキル基又はアリアル基であり、より好ましくはアルキル基である。

【0015】 n_{11} 、 n_{12} 及び n_{13} はそれぞれ0~4の整数を表す。 n_{11} 、 n_{12} 、 n_{13} が2以上のときは複数の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ同じであっても異なってもよい。 n_{11} 、 n_{12} 及び n_{13} はそれぞれ0又は1であるのが好ましい。

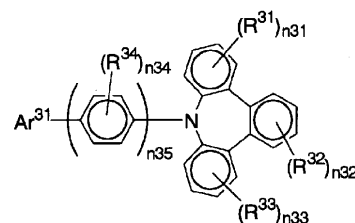
【0016】 m_{11} は1以上の整数を表す。 m_{11} は1~6の整数であるのが好ましく、1~3の整数であるのがより好ましく、1であるのが特に好ましい。 m_{11} が2以上であるとき、複数のアゼピニル基は同じであっても異なってもよい。

【0017】一般式(1)で表される化合物は、好ましくは下記一般式(3)で表され、より好ましくは下記一般式(2)で表される。

【0018】

【化6】

【化6】
一般式(3)

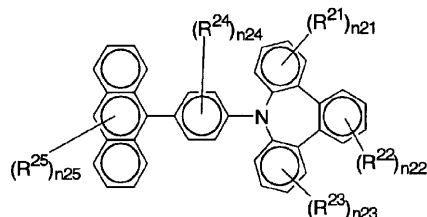


【0019】

【化7】

一般式(2)

7



【0020】一般式(3)中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} は上記 R^{11} と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $n31$ 、 $n32$ 及び $n33$ は上記 $n11$ と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $n34$ は0～4の整数を表し、好ましくは0～2の整数であり、より好ましくは0である。 $n34$ が2以上のときは、複数の R^{34} は同じであっても異なってもよい。 $n35$ は0～3の整数を表し、好ましくは0又は1であり、より好ましくは1である。 $n35$ が複数のときは、複数のフェニレン基は同じであっても異なってもよい。 Ar^{31} は3環以上の縮環アリール基を表し、その例としてはアンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、ペリレニル基、これらの縮環体等が挙げられる。中でもアンスリル基及びピレニル基が好ましい。

【0021】一般式(2)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は上記 R^{11} と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $n21$ 、 $n22$ 、 $n23$ 及び $n24$ は上記 $n11$ と同義であり、好ましい

範囲も同じである。 $n25$ は0～9の整数を表し、好ましくは0～2の整数である。

【0022】本発明で用いる一般式(1)で表される化合物は低分子化合物であるのが好ましいが、繰返し単位を有するいわゆるオリゴマーやポリマー化合物であってもよい。オリゴマー又はポリマーである場合、その質量平均分子量(ポリスチレン換算)は好ましくは1000～500000、より好ましくは2000～1000000、特に好ましくは3000～100000である。ここでポリマーはホモポリマーであっても、他のモノマーとの共重合体であってもよく、共重合体である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。

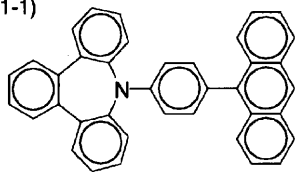
【0023】一般式(1)で表される化合物からなる本発明の発光素子材料は正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料、電子注入材料等として機能するものであってよく、複数の機能を併せ持ってもよい。本発明の発光素子材料は発光材料又は電荷輸送材料として使用するのが好ましい。以下、一般式(1)で表される化合物の具体例を示すが、それらは本発明を限定するものではない。

【0024】

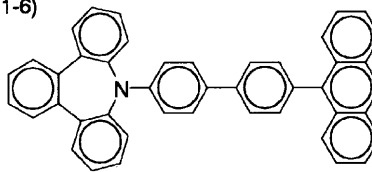
【化8】

(6)

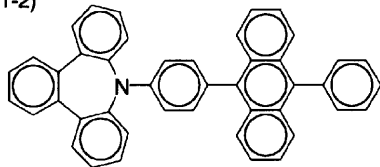
(1-1)



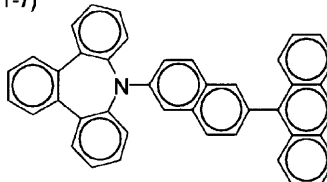
⁹¹⁰
(1-6)



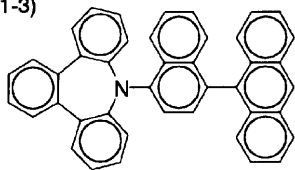
(1-2)



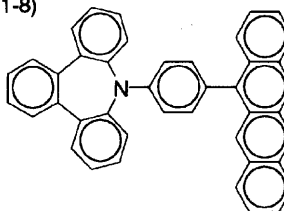
(1-7)



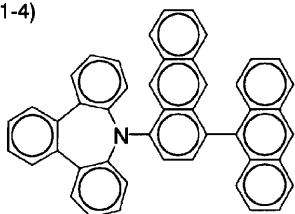
(1-3)



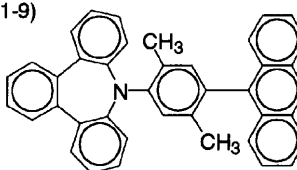
(1-8)



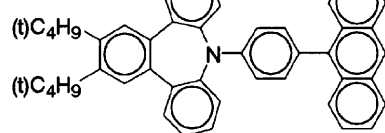
(1-4)



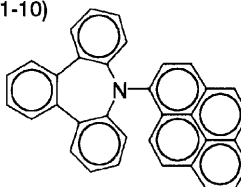
(1-9)



(1-5)



(1-10)

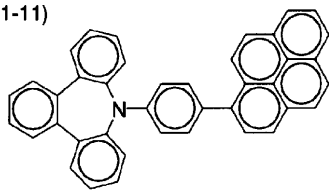


【 0 0 2 5 】

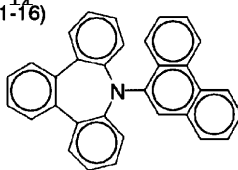
【 化 9 】

(7)

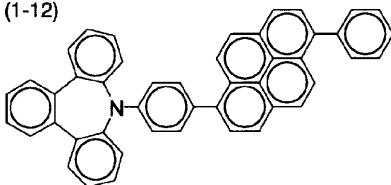
(1-11)



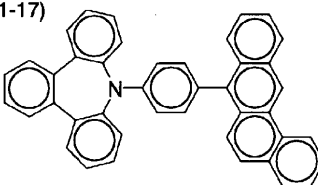
¹²
(1-16)



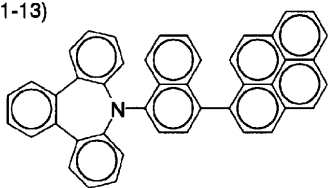
(1-12)



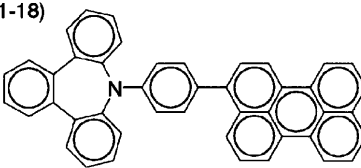
(1-17)



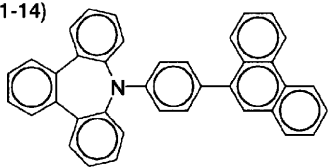
(1-13)



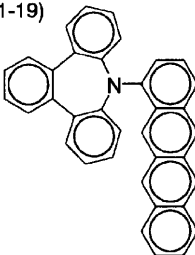
(1-18)



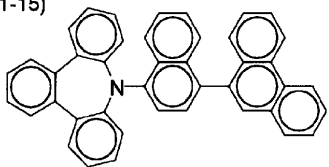
(1-14)



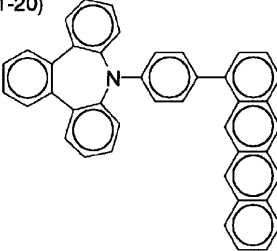
(1-19)



(1-15)



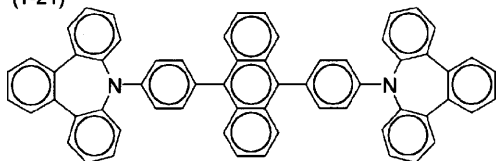
(1-20)



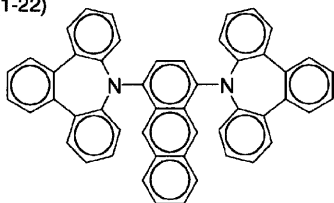
【 0 0 2 6 】

【化10】

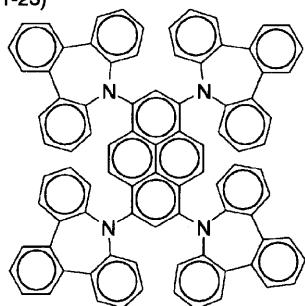
(1-21)



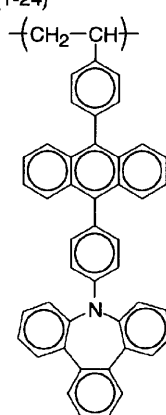
(1-22)



(1-23)

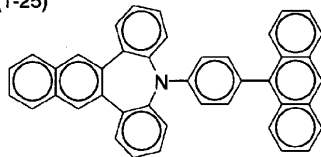


(1-24)

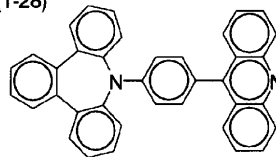


ポリスチレン換算
M_w = 7100

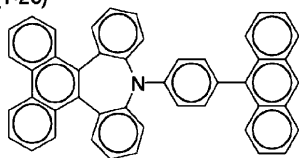
(1-25)



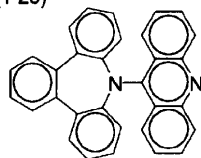
(1-28)



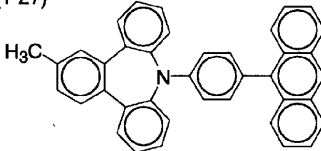
(1-26)



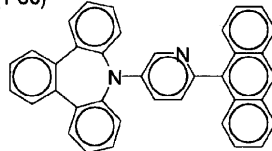
(1-29)



(1-27)



(1-30)



【0027】一般式(1)で表される化合物は種々の手法で合成することができる。例えば、アゼピン誘導体とアリールハライド誘導体に金属触媒（銅誘導体、パラジウム誘導体等）を作用させ、室温以下又は加熱しながら混合して得ることができる。必要に応じて、溶媒（ハロゲン系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、炭化水素系溶媒（トルエン、キシレン等）等）や、塩基（無機塩基であっても有機塩基であってもよく、例えばナトリウム

メトキシド、*t*-ブトキシカリウム、トリエチルアミン、炭酸カリウム等）を用いてもよい。

【0028】[2]発光素子

本発明の発光素子は、一対の電極（陽極及び陰極）間に、発光層又は発光層を含む複数の有機化合物層を有する。この発光層又は複数の有機化合物層のうち少なくとも一層は、前述した本発明の発光素子材料を含有する。本発明の発光素子のシステム、駆動方法、利用形態等は

特に問わないが、本発明の発光素子材料を発光材料又は電荷輸送材料として利用したものであるのが好ましい。代表的な発光素子として、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子を挙げることができる。

【0029】本発明の発光素子材料を含有する層の形成方法は特に限定されず、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、転写法等の方法が使用可能である。中でも、素子の特性及び製造面から抵抗加熱蒸着法及びコーティング法が好ましい。発光素子材料を含有する層は塗布プロセスで成膜するのが特に好ましい。

【0030】本発明の発光素子は、発光層に加えて正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層等を含んでいてよく、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。前述の通り、本発明の発光素子材料はこれらの層のいずれに含まれていてもよく、好ましくは発光層又は電荷輸送層に含まれる。以下、各層について詳述する。

【0031】(A)陽極

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層等に正孔を供給するものである。陽極を形成する材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等を用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料を用いる。具体例としては、金属（金、銀、クロム、ニッケル等）、導電性金属酸化物（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）、これら金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、無機導電性物質（ヨウ化銅、硫化銅等）、有機導電性材料（ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等）及びこれらとITOとの積層物等が挙げられる。陽極は導電性金属酸化物からなるのが好ましく、生産性、高導電性、透明性等の観点からITOが特に好ましい。

【0032】陽極の形成法は用いる材料に応じて適宜選択すればよく、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-ゲル法等）、酸化インジウムスズ分散物の塗布等の方法を用いることができる。陽極に洗浄等の処理を施すことにより、発光素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めたりすることも可能である。例えばITOからなる陽極の場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理等が効果的である。陽極のシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下とするのが好ましい。陽極の膜厚は材料に応じて適宜選択可能であるが、通常10nm～5 μm とするのが好ましく、50nm～1 μm とするのがより好ましく、100～500nmとするのが特に好ましい。

【0033】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂等からなる基板上に形成する。ガラス基板の場合、ガラスからの溶出イオンを低減するためには無アルカリガラスを用いるのが好ましい。ソーダライムガラス基板を用いる場合は、予めその表面にシリ

カ等のバリアコートを形成するのが好ましい。基板の厚さ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、ガラス基板の場合は通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上とする。

【0034】(B)陰極

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層等に電子を供給するものである。陰極の材料としては、金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等を用いることができ、発光層等の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択すればよい。具体例としては、アルカリ金属（Li、Na、K等）及びそのフッ化物や酸化物、アルカリ土類金属（Mg、Ca等）及びそのフッ化物や酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム及びカリウムを含む合金及び混合金属、リチウム及びアルミニウムを含む合金及び混合金属、マグネシウム及び銀を含む合金及び混合金属、希土類金属（インジウム、イッテリビウム等）、それらの混合物等が挙げられる。陰極は仕事関数が4 eV以下の材料からなるのが好ましく、アルミニウム、リチウムとアルミニウムを含む合金又は混合金属、或いはマグネシウムと銀を含む合金又は混合金属からなるのがより好ましい。

【0035】陰極は、上記のような材料からなる単層構造であっても、上記材料からなる層を含む積層構造であってもよい。例えば、アルミニウム/フッ化リチウム、アルミニウム/酸化リチウム等の積層構造が好ましい。陰極は電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法等により形成することができる。蒸着法の場合、材料を単独で蒸着することも、二種以上の材料を同時に蒸着することもできる。合金電極を形成する場合は、複数の金属を同時蒸着して形成することが可能であり、また予め調整した合金を蒸着してもよい。陰極のシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下とするのが好ましい。陰極の膜厚は材料に応じて適宜選択可能であるが、通常10nm～5 μm とするのが好ましく、50nm～1 μm とするのがより好ましく、100nm～1 μm とするのが特に好ましい。

【0036】(C)正孔注入層及び正孔輸送層

正孔注入層及び正孔輸送層に用いる材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、及び陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを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、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリーールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリーールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、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)、アニリン系共重

合体、チオフェンオリゴマーやポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン、これらの誘導体、カーボン膜、本発明の発光素子材料等が挙げられる。

【0037】正孔注入層及び正孔輸送層は1種又は2種以上の上記材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。正孔注入層及び正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、上記材料を溶媒中に溶解又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、ディップコート法等）、インクジェット法、印刷法、転写法等が用いられる。コーティング法の場合、上記材料を樹脂成分と共に溶解又は分散させて塗布液を調製してもよく、該樹脂成分としては、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、ポリ酢酸ビニル、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、シリコン樹脂等が使用できる。正孔注入層及び正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、通常1 nm～5 μmとするのが好ましく、5 nm～1 μmとするのがより好ましく、10～500nmとするのが特に好ましい。

【0038】(D)発光層

発光素子に電界を印加すると、発光層において陽極、正孔注入層又は正孔輸送層から注入された正孔と、陰極、電子注入層又は電子輸送層から注入された電子とが再結合し、光を発する。発光層をなす材料は、電界印加時に陽極等から正孔を受け取る機能、陰極等から電子を受け取る機能、電荷を移動させる機能、及び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特に限定されない。発光層の材料は一重項励起子及び三重項励起子のいずれから発光するものであってもよく、例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタリイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、金属錯体（8-キノリノール誘導体の金属錯体、希土類錯体等）、高分子発光材料（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）、有機シラン、これらの誘導体、本発明の発光素子材料等が使用できる。

【0039】発光層の形成方法は特に限定されず、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、

ディップコート法等）、インクジェット法、印刷法、LB法、転写法等が使用可能である。中でも抵抗加熱蒸着法及びコーティング法が好ましい。発光層の膜厚は特に限定されず、通常1 nm～5 μmとするのが好ましく、5 nm～1 μmとするのがより好ましく、10～500nmとするのが特に好ましい。

【0040】(E)電子注入層及び電子輸送層

電子注入層及び電子輸送層をなす材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、並びに陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。具体例としては、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、ナフタレンやペリレン等の芳香環を有するテトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、金属錯体（8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体等）、有機シラン、これらの誘導体、本発明の発光素子材料等が挙げられる。

【0041】電子注入層及び電子輸送層は1種又は2種以上の上記材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層及び電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、上記材料を溶媒中に溶解又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、ディップコート法等）、インクジェット法、印刷法、転写法等が用いられる。コーティング法の場合、上記材料を樹脂成分と共に溶解又は分散させて塗布液を調製してもよい。該樹脂成分としては、前述した正孔注入層及び正孔輸送層の場合と同様のものが使用できる。電子注入層及び電子輸送層の膜厚は特に限定されず、通常1 nm～5 μmとするのが好ましく、5 nm～1 μmとするのがより好ましく、10～500nmとするのが特に好ましい。

【0042】(F)保護層

保護層は水分、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する。保護層の材料としては、金属（In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等）、金属酸化物（MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等）、金属フッ化物（MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等）、窒化物（SiN、SiN_xO_y等）、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、ポリウレア、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種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合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使用できる。

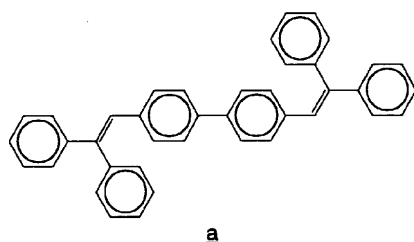
【0043】保護層の形成方法は特に限定されず、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エビタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、印刷法、転写法等が適用できる。

【0044】

【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、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0045】比較例1

洗浄したITO基板を蒸着装置に入れ、 α -NPD（N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（ α -ナフチル）-ベンジジン）を40nm蒸着し、この上に下記ジスチリル化合物aを20nm蒸着し、更 *



【0047】比較例2

40mgのポリ（N-ビニルカルバゾール）、12mgのPBD（2-（4-ピフェニル）-5-（4-t-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジ 30 アゾール）、及び1mgのジスチリル化合物aを2.5mlのジクロロエタンに溶解し、得られた溶液を洗浄した基板上にスピコート（1500rpm、20sec）して有機層を形成した。得られた有機層の膜厚は100nmであった。次に得られた有機層上に発光面積が4mm×5mmとなるようにパターニングしたマスクを設置し、蒸着装置内でマグネシウム及び銀（マグネシウム：銀=10：1（質量比））を50nm共蒸着し、更に銀を50nm蒸着して、比較例2の発光素子を作成した。得られた発光素子の発光輝度及び発光波長を上記比較例1と同様に測定した結果、水色発光が得 40 られ、最高輝度は1100cd/m²であった。また発光素子を室温で窒素雰囲気下1日放置し再度測定したところ、最高輝度は500cd/m²であった。

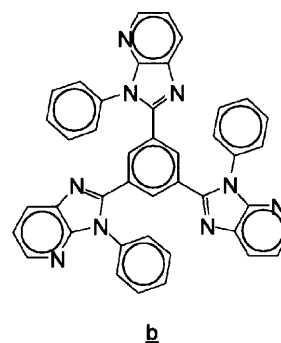
【0048】比較例3

洗浄したITO基板を蒸着装置に入れ、下記化合物c（特開平10-219241に記載の例示化合物2）を40nm蒸着し、こ

*にこの上に下記アゾール化合物bを40nm蒸着して有機薄膜を形成した。次に得られた有機薄膜上に発光面積が4mm×5mmとなるようにパターニングしたマスクを設置し、蒸着装置内でマグネシウム及び銀（マグネシウム：銀=10：1（質量比））を50nm共蒸着し、更に銀を50nm蒸着して、比較例1の発光素子を作成した。得られた発光素子に、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印加して発光させ、その発光輝度をトプコン社製「輝度計BM-8」、発光波長を浜松フォトニクス社製「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、青緑色発光が得られ、最高輝度は1130cd/m²であった。また発光素子を室温で窒素雰囲気下1日放置したところ、膜面の白濁が観察された。

【0046】

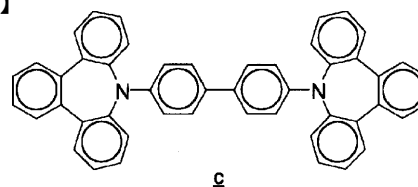
【化11】



の上にAlq（トリスキノリナトアルミニウム錯体）を60nm蒸着した。この上に上記比較例1と同様に陰極を形成し、比較例3の発光素子を作成した。得られた発光素子の発光輝度及び発光波長を上記比較例1と同様に測定した結果、緑色発光が得られ、最高輝度は8800cd/m²であった。また発光素子を室温で窒素雰囲気下一日放置したところ、有機膜の白濁が観測された。

【0049】

【化12】

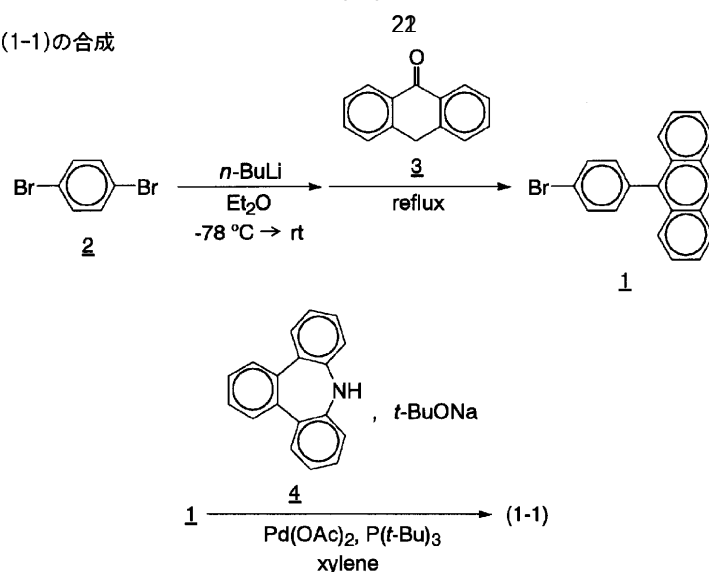


【0050】実施例1

以下のように化合物(1-1)を合成した。

【化13】

(1-1)の合成



38.3gの1,4-ジブロモベンゼン 2 を300mlのジエチルエーテルに加え、窒素雰囲気下-78 に冷却し、101.4mlのn-BuLi (1.6M/Hexane) を10分間かけて滴下した。これを30分間かけて室温まで昇温し、30gのアントロン 3 を5分間かけて添加した。この溶液を8時間還流した後、400mlの1M塩酸水をゆっくりと加え、溶液を分液ロートに移し、有機層を分離し濃縮して単黄色固体を得た。この固体をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン→ヘキサン/酢酸エチル=10/1 (vol/vol) →クロロホルム) で精製し、21gのプロモフェニルアントラセン 1 を白色固体として得た。1gのプロモフェニルアントラセン 1 を50mlのキシレンに溶解し、0.73gのベンゾアゼピン 4 を加えた。この溶液に0.35gのt-BuONa、0.02gのPd(OAc)₂ 及び0.1gのP(t-C₄H₉)₃ を加え、窒素気流下撹拌した。3時間撹拌した後、この反応液に100mlの1M塩酸及び100mlの酢酸エチルを加え、分液ロートに移し、有機層を100mlの飽和食塩水で洗浄した。これをカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル=10/1 (vol/vol) →クロロホルム) で精製し、単黄色固体を得た。この固体をクロロホルム/アセトニトリル系で再結晶し、0.5gの化合物(1-1)を淡黄色固体として得た。化合物(1-1)の構造はNMRにより確認した。また化合物(1-1)の蒸着膜の蛍光λ_{max}は458nmであり、融点は308 であつた。

【0051】ジスチリル化合物aに替えて上記のように得た化合物(1-1)を用いたこと以外は上記比較例1と同様に、実施例1の発光素子を作成した。得られた発光素子の発光輝度及び発光波長を上記比較例1と同様に測定した結果、青色発光が得られ、最高輝度は4700cd/m²であつた。また発光素子を室温で窒素雰囲気下一日放置したところ、膜面の白濁は観察されなかつた。

【0052】実施例2

ジスチリル化合物aに替えて化合物(1-10)を用いたこと以外は上記比較例2と同様に、実施例2の発光素子を作成した。得られた発光素子の発光輝度及び発光波長を上

記比較例1と同様に測定した結果、水色発光が得られ、最高輝度は3600cd/m²であつた。また発光素子を室温で窒素雰囲気下一日放置し再度測定したところ、最高輝度は2900cd/m²であつた。

【0053】実施例3

化合物cに替えて化合物(1-1)を用いたこと以外は上記比較例3と同様に、実施例3の発光素子を作成した。得られた発光素子の発光輝度及び発光波長を上記比較例1と同様に測定した結果、緑色発光が得られ、最高輝度は12100cd/m²であつた。また発光素子を室温で窒素雰囲気下一日放置したところ、有機膜の白濁は観測されず、透明であつた。

【0054】実施例4

ジスチリル化合物aに替えて化合物(1-21)を用いたこと以外は上記比較例2と同様に、実施例4の発光素子を作成した。得られた発光素子の発光輝度及び発光波長を上記比較例1と同様に測定した結果、青色発光が得られ、最高輝度は3300cd/m²であつた。

【0055】実施例5

ジスチリル化合物aに替えて化合物(1-28)を用いたこと以外は上記比較例2と同様に、実施例5の発光素子を作成した。得られた発光素子の発光輝度及び発光波長を上記比較例1と同様に測定した結果、青色発光が得られ、最高輝度は3000cd/m²であつた。

【0056】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の発光素子材料を用いた発光素子は高輝度発光が可能であり、耐久性に優れている。そのため本発明の発光素子は表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信デバイス等に好適に使用できる。また、本発明の発光素子材料をなす一般式(1)で表される化合物は、医療用途、蛍光増白剤、写真用材料、UV吸収材料、レーザー色素、カラーフィルター用染料、色変換フィルター、記録材料等に適用可能である。

专利名称(译)	氮杂衍生物，发光器件材料和发光器件		
公开(公告)号	JP2002235075A	公开(公告)日	2002-08-23
申请号	JP2001033683	申请日	2001-02-09
[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	五十嵐達也		
发明人	五十嵐 達也		
IPC分类号	H01L51/50 C07D223/14 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.645 C07D223/14 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB00 3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB06 3K007/CA01 3K007/CA05 3K007/CB01 3K007/DA00 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 4C034/DM01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD70 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD87 3K107/EE23 3K107/EE25		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种用于获得能够发出具有高亮度且耐久性优异的光的发光元件的发光元件材料，使用该发光元件材料的发光元件以及可以用作发光元件材料的新型novel庚因衍生物。本发明的发光器件材料包含由以下通式(1)表示的化合物。[化学1] 通式(1)中，Ar¹¹是具有三环以上稠环结构的一价或多价芳香族烃基或具有三环以上稠环结构的一价或多价芳香族基。杂环基或芳基，亚芳基，由杂芳基和/或杂亚芳基组成的基团，并且R¹¹，R¹²和R¹³各自表示取代基。N¹¹，n¹²和n¹³各自表示0至4的整数，并且m¹¹表示1以上的整数。本发明的发光元件在一对电极之间具有包括发光层的发光层或多个有机化合物层，该发光层或多个有机化合物层中的至少一个包含本发明的发光元件材料。包含。

