

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-127446

(P2008-127446A)

(43) 公開日 平成20年6月5日(2008.6.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 650	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	
	H05B 33/22 B	
	C09K 11/06 690	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 26 頁)

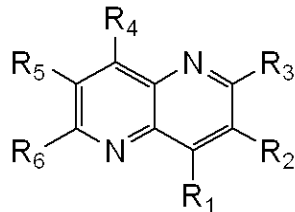
(21) 出願番号	特願2006-312826 (P2006-312826)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成18年11月20日 (2006.11.20)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介
		(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
		(72) 発明者	豊 智奈 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	大類 博揮 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		Fターム(参考)	3K107 AA01 CC02 CC04 CC21 CC42 CC45 DD59 DD74 DD78

(54) 【発明の名称】 1, 5-ナフチリジン化合物及び有機発光素子

(57) 【要約】

【課題】新規な1, 5-ナフチリジン化合物を提供する。

【解決手段】下記一般式 [I] で示される1, 5-ナフチリジン化合物。



[I]

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 および R_5 は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基等を表し、 R_3 および R_6 は、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基等を表す。)

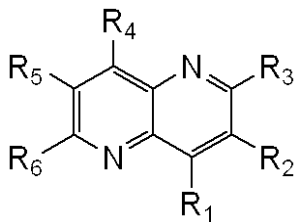
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [I] で示されることを特徴とする有機 E L 発光素子用 1, 5 - ナフチリジン化合物。

【化 1】



[I]

10

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、縮合多環芳香族基、縮合多環複素環基、アリールオキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基またはシアノ基から選ばれる基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、同じであっても異なってもよい。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 の少なくとも2つは、置換あるいは無置換のアラルキル基、アリール基、複素環基、縮合多環芳香族基、縮合多環複素環基、アリールオキシ基または置換アミノ基から選ばれる基を表す。)

【請求項 2】

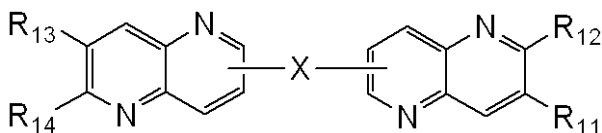
R_1 、 R_2 、 R_4 および R_5 は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基またはシアノ基から選ばれる基を表し、 R_3 および R_6 は、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、縮合多環複素環基、アリールオキシ基または置換アミノ基から選ばれる基を表すことを特徴とする請求項 1 に記載の 1, 5 - ナフチリジン化合物。

20

【請求項 3】

下記一般式 [II] で示されることを特徴とする有機 E L 発光素子用 1, 5 - ナフチリジン化合物。

【化 2】



[II]

30

(式中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、縮合多環複素環基、アリールオキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基またはシアノ基から選ばれる基を表す。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、同じであっても異なってもよい。)

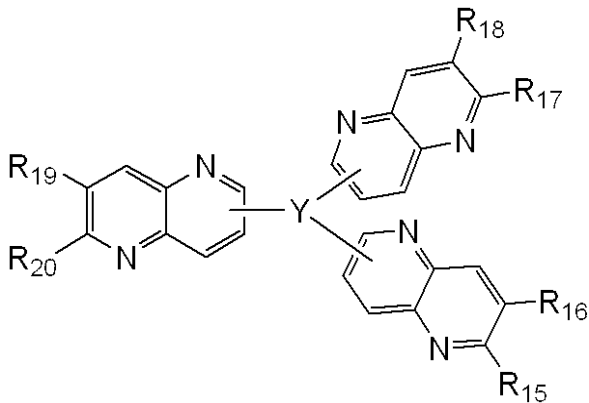
X は、2 価の置換あるいは無置換のアリーレン基、複素環基、縮合多環芳香族基または縮合多環複素環基から選ばれる基を表す。)

40

【請求項 4】

下記一般式 [III] で示されることを特徴とする有機 E L 発光素子用 1, 5 - ナフチリジン化合物。

【化 3】



[III]

10

(式中、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} および R_{20} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、縮合多環芳香族基、縮合多環複素環基、アリールオキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基またはシアノ基から選ばれる基を表す。 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} および R_{20} は、同じであっても異なってもよい。

Yは、3価の置換あるいは無置換のアリーレン基を表す。)

【請求項 5】

陽極及び陰極からなる一对の電極と、該一对の電極間に挟持された有機化合物を含む一または複数の層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の 1, 5 - ナフチリジン化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする有機発光素子。

20

【請求項 6】

有機化合物を含む層のうち少なくとも発光層または電子輸送層が、前記 1, 5 - ナフチリジン化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする請求項 5 に記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な有機化合物およびそれを用いた有機発光素子に関する。

30

【背景技術】

【0002】

有機発光素子における最近の進歩は著しく、低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性等の特徴を有し、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることから、広汎な用途への可能性を示唆している。

【0003】

しかしながら、現状では発光効率などの初期特性や長時間の発光による輝度劣化などの耐久特性の更なる向上が必要である。これらの初期特性や耐久特性は、素子を構成するホール注入層、ホール輸送層、発光層、ホールブロック層、電子輸送層や電子注入層などのすべての層が起因している。

40

【0004】

これまで知られているホールブロック層、電子輸送層や電子注入層に用いる材料としては、フェナントロリン化合物、アルミニウムキノリノール錯体、オキサジアゾール化合物やトリアゾール化合物などが挙げられる。これらの材料を発光層または電子輸送層に用いた例としては、特許文献 1 乃至 9 が挙げられるが、これらの EL 素子の初期特性および耐久特性は十分ではない。

【0005】

【特許文献 1】特開平 5 - 331459 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 82551 号公報

50

- 【特許文献3】特開2001-267080号公報
 【特許文献4】特開2001-131174号公報
 【特許文献5】特開平2-216791号公報
 【特許文献6】特開平10-233284号公報
 【特許文献7】米国特許4,539,507明細書
 【特許文献8】米国特許4,720,432明細書
 【特許文献9】米国特許4,885,211明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、新規な1,5-ナフチリジン化合物を提供することにある。

【0007】

また本発明の目的は、新規な1,5-ナフチリジン化合物を用い、高発光輝度で高発光効率な有機発光素子を提供することにある。さらに耐久性が高く、長時間の発光による輝度劣化が小さい有機発光素子を提供することにある。

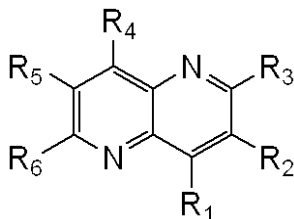
【課題を解決するための手段】

【0008】

即ち、本発明の1,5-ナフチリジン化合物は、下記一般式[I]乃至[III]のいずれかで示されることを特徴とする。

【0009】

【化1】



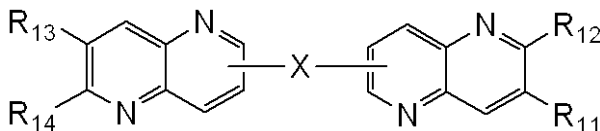
[I]

【0010】

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、縮合多環芳香族基、縮合多環複素環基、アリールオキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基またはシアノ基から選ばれる基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、同じであっても異なってもよい。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 の少なくとも2つは、置換あるいは無置換のアラルキル基、アリール基、複素環基、縮合多環芳香族基、縮合多環複素環基、アリールオキシ基または置換アミノ基から選ばれる基を表す。)

【0011】

【化2】



[II]

【0012】

(式中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、縮合多環複素環基、アリールオキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基またはシアノ基から選ばれる基を表す。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、同じであっても異なってもよい。)

【0013】

Xは、2価の置換あるいは無置換のアリーレン基、複素環基、縮合多環芳香族基または縮合多環複素環基から選ばれる基を表す。)

10

20

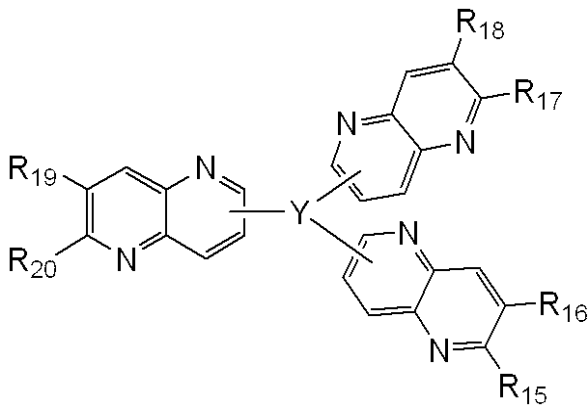
30

40

50

【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



【 III 】

10

【 0 0 1 5 】

(式中、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} および R_{20} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、縮合多環芳香族基、縮合多環複素環基、アリールオキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基またはシアノ基から選ばれる基を表す。 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} および R_{20} は、同じであっても異なってもよい。

【 0 0 1 6 】

Y は、3 価の置換あるいは無置換のアリーレン基を表す。

20

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明の 1, 5 - ナフチリジン化合物を用いた有機発光素子は、低い印加電圧で高輝度な発光が得られ、耐久性にも優れている。本発明の 1, 5 - ナフチリジン化合物を含有する有機層は、特に電子輸送層、且つ発光層として優れている。

【 0 0 1 8 】

さらに、真空蒸着あるいはキャストイング法等を用いて作成可能であり、比較的安価で大面積の素子を容易に作成できる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

30

【 0 0 1 9 】

以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 2 0 】

まず、本発明の 1, 5 - ナフチリジン化合物について説明する。

【 0 0 2 1 】

本発明の 1, 5 - ナフチリジン化合物は、上記一般式 [I] 乃至 [I I I] のいずれかで示される。そして、一般式 [I] で示される化合物のうち、 R_1 、 R_2 、 R_4 および R_5 は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基またはシアノ基から選ばれる基を表し、 R_3 および R_6 は、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、縮合多環複素環基、アリールオキシ基または置換アミノ基から選ばれる基を表す化合物が好ましい。

40

【 0 0 2 2 】

上記一般式 [I] 乃至 [I I I] における置換基の具体例を以下に示す。

【 0 0 2 3 】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、*i* s o - プロピル基、*n* - ブチル基、*t* e r - ブチル基、オクチル基などが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

50

アリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

【0026】

複素環基としては、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ビピリジル基、ターピリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基などが挙げられる。

【0027】

縮合多環芳香族基としては、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、ペリレニル基、トリフェニレニル基などが挙げられる。

【0028】

縮合多環複素環基としては、キノリル基、キノキサリル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジル基、フェナントロリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンズチアゾリル基などが挙げられる。

【0029】

アリールオキシ基としては、フェノキシル基、フルオレノキシル基、ナフトキシル基などが挙げられる。

【0030】

置換アミノ基としては、以下に示すものが挙げられる。

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、ジアニソリルアミノ基、フルオレニルフェニルアミノ基、ジフルオレニルアミノ基、ナフチルフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基など

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

【0031】

2価のアリーレン基としては、フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基などが挙げられる。

【0032】

2価の複素環基としては、フリレン基、ピロリレン基、ピリジレン基、ターピリジレン基、チエニレン基、ターチエニレン基、オキサゾリレン基、チアゾリレン基等が挙げられる。

【0033】

2価の縮合多環芳香族基としては、ナフチレン基、フルオレニレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基、トリフェニレン基などが挙げられる。

【0034】

2価の縮合多環複素環基としては、以下に示すものがあげられる。

キノリレン基、キノキサリレン基、カルバゾリレン基、フェナントレニレン基、チオフェニレン基、ピリジレン基、ピラジレン基、ピリミジレン基、ピリダジレン基、ベンゾオキサゾリレン基、ベンゾチアゾリレン基、フェナジレン基等

3価のアリーレン基としては、フェニレン基、トリフェニレン基などが挙げられる。

【0035】

上記置換基が有してもよい置換基としては、以下に示すものが挙げられる。

メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、ter-ブチル基、オクチル基などのアルキル基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基などのアリール基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ビピリジル基、ターピリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基などの複素環基、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、ペリレニル基、トリフェニレニル基などの縮合多環芳香族基、キノリル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジル基、フェナントロリル基などの縮合多環複素環基、フェノキシル基、フルオレノキシル基、ナフトキシル基などのアリールオキシ基、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

10

20

30

40

50

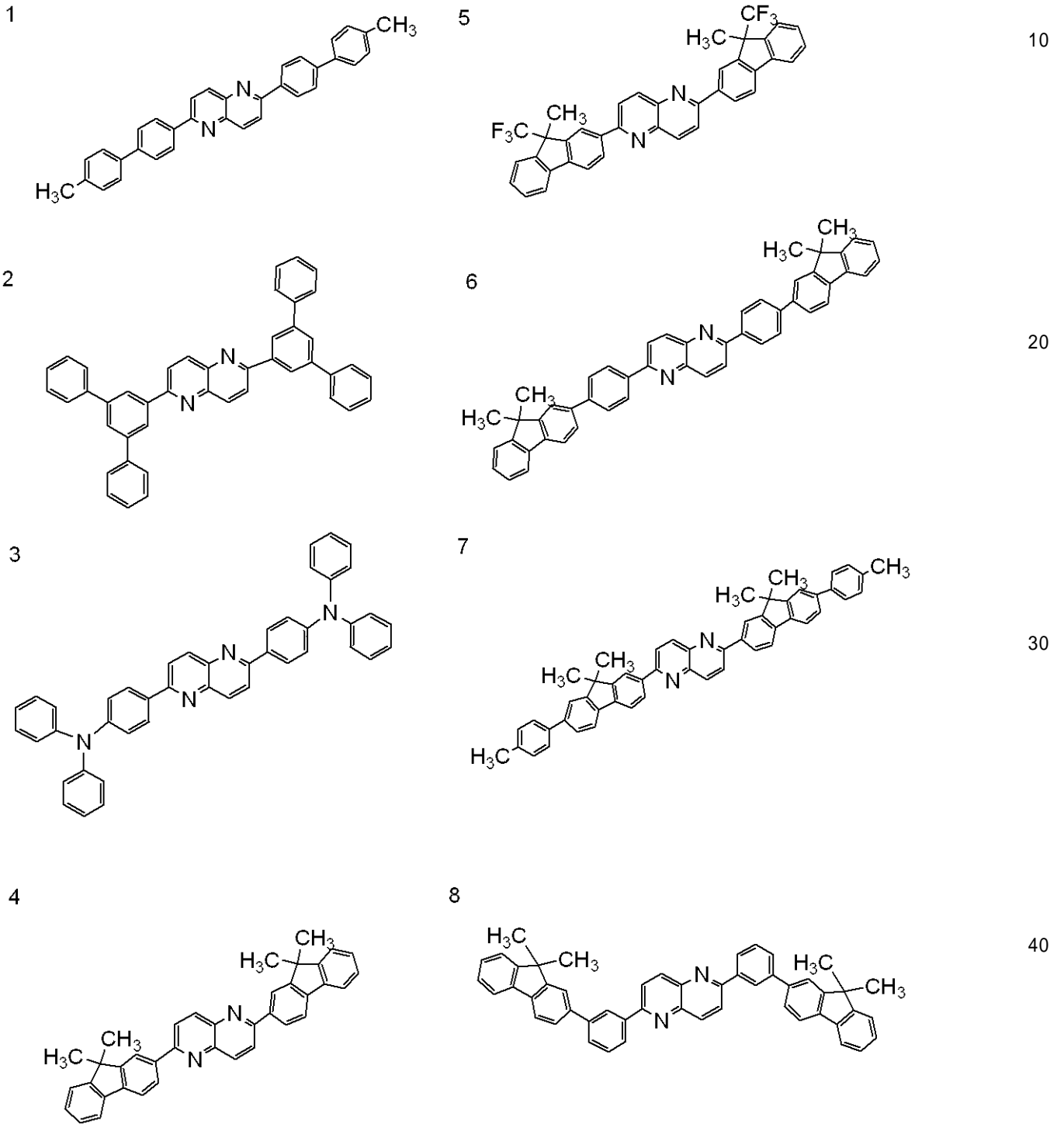
リルアミノ基、ジアニソリルアミノ基、フルオレニルフェニルアミノ基、ジフルオレニル基、ナフチルフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの置換アミノ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基など

【0036】

次に、本発明の1, 5-ナフチリジン化合物の代表例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0037】

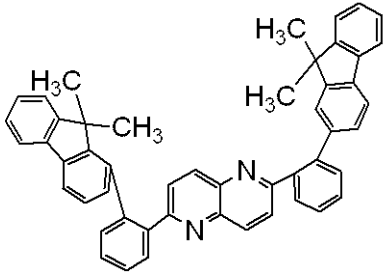
【化4】



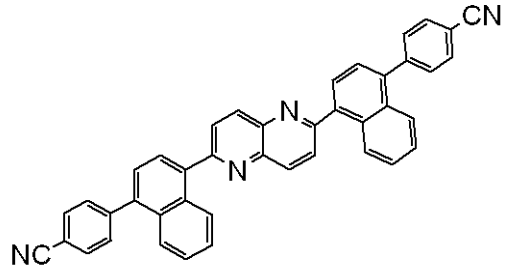
【0038】

【化 5】

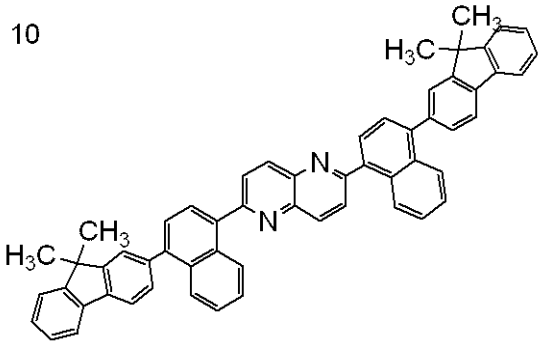
9



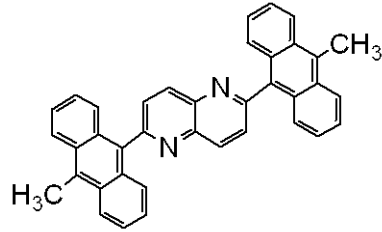
13



10

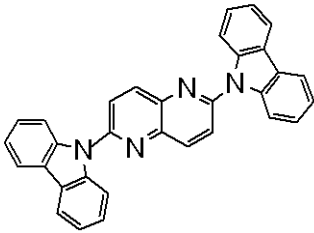


14

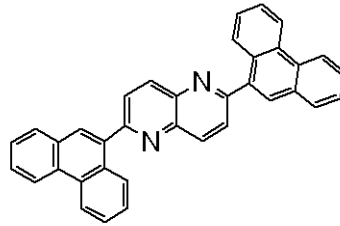


10

11

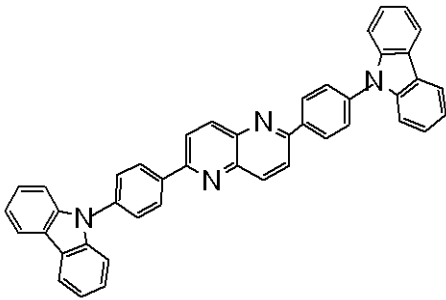


15

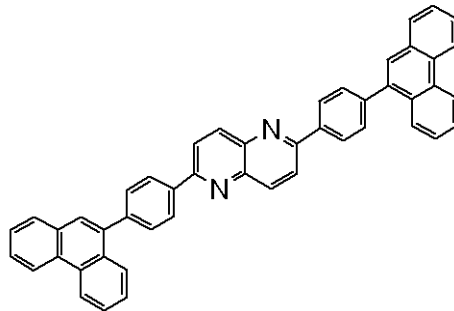


20

12



16

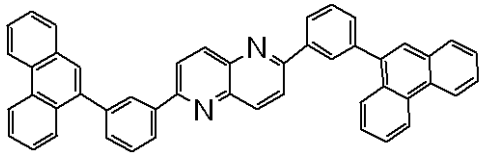


30

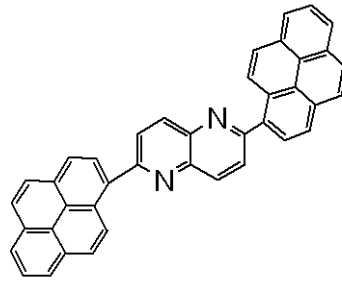
【 0 0 3 9 】

【化 6】

17

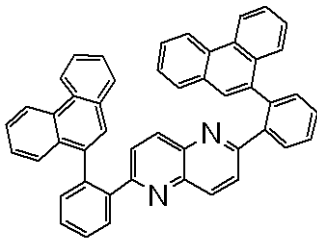


21

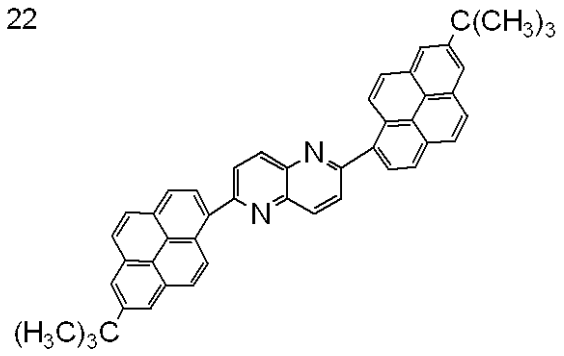


10

18

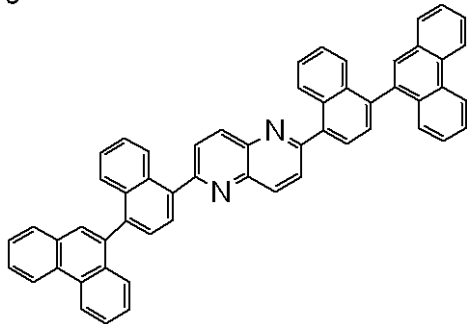


22

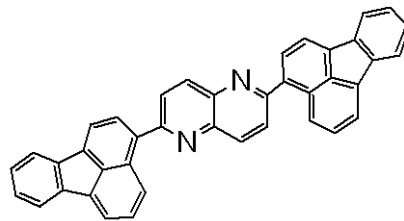


20

19

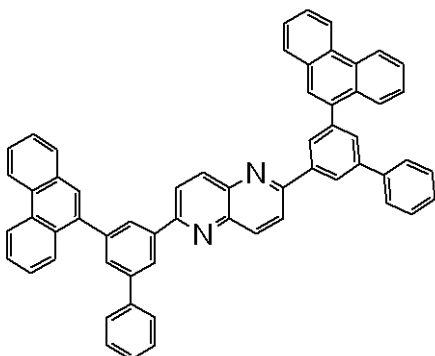


23

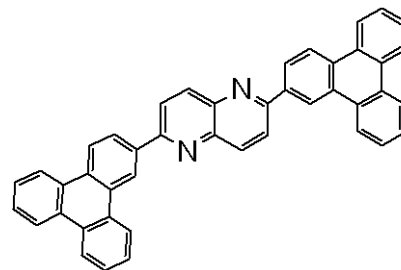


30

20



24

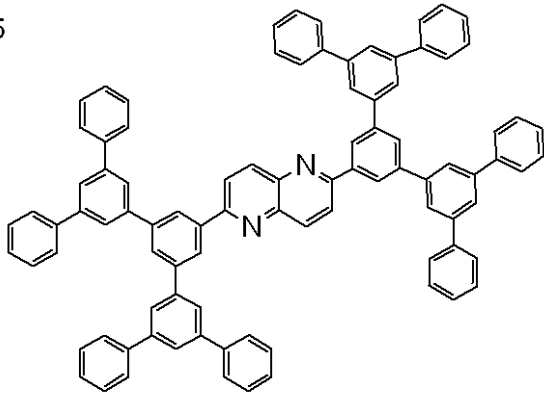


40

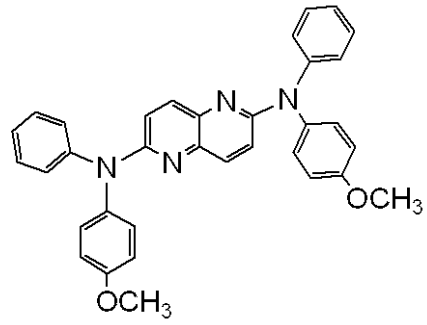
【 0 0 4 0 】

【化 7】

25

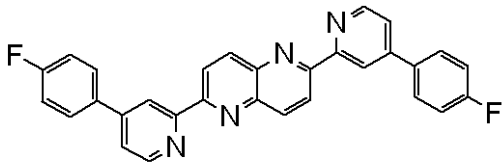


29

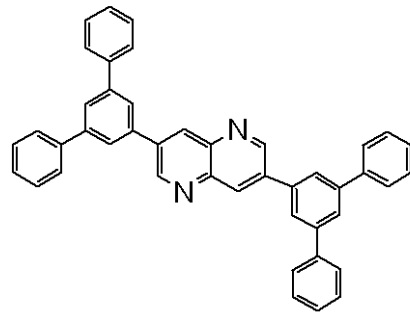


10

26

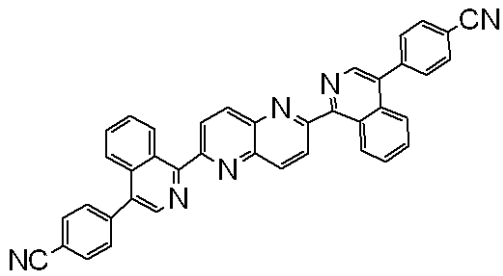


30

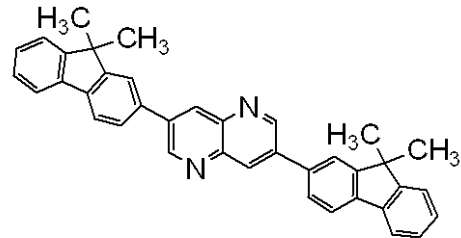


20

27

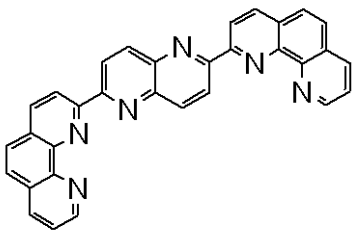


31

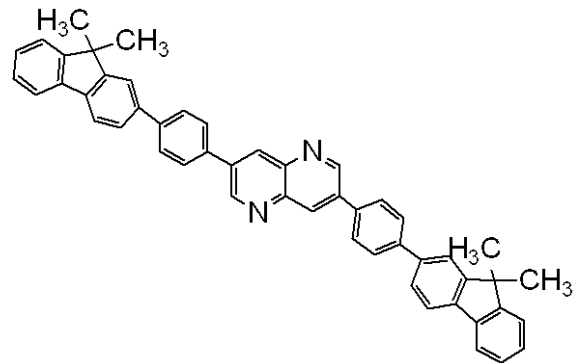


30

28



32

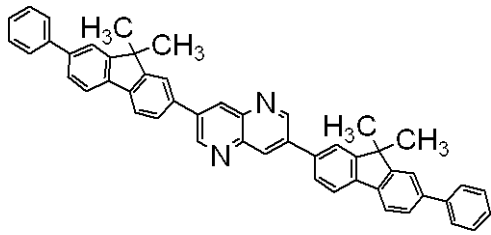


40

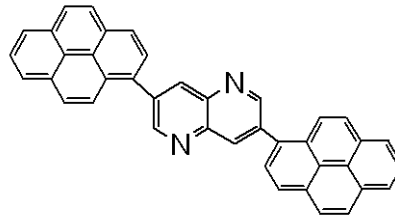
【 0 0 4 1 】

【化 8】

33

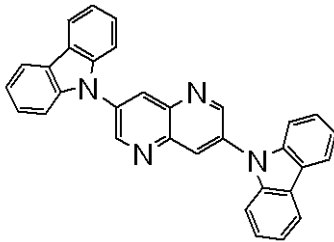


37

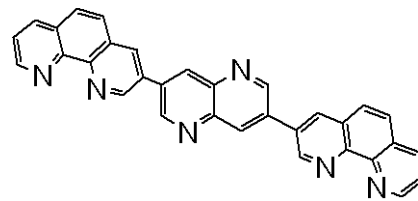


10

34

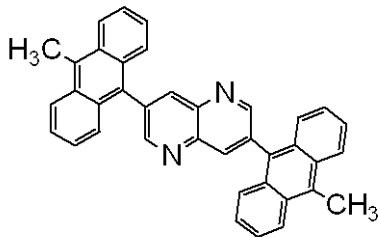


38

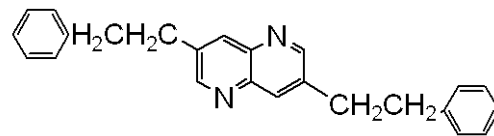


20

35

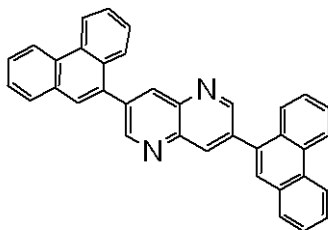


39

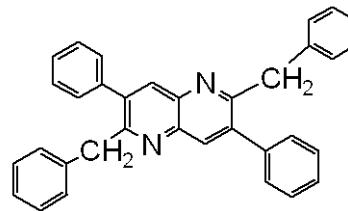


30

36



40

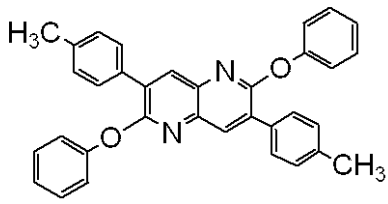


40

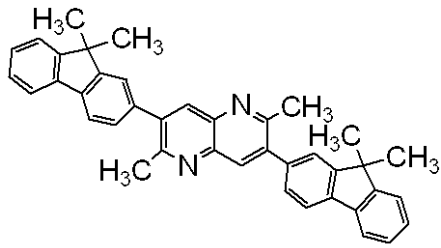
【 0 0 4 2 】

【化 9】

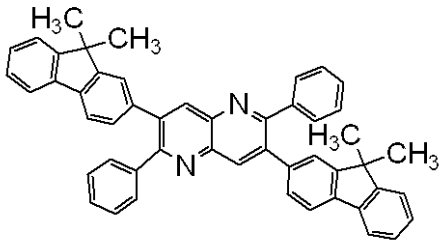
41



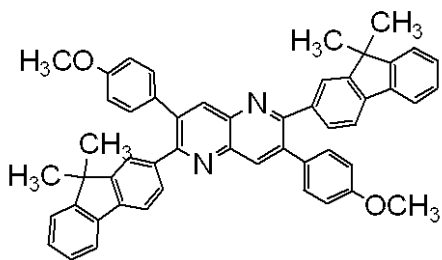
42



43

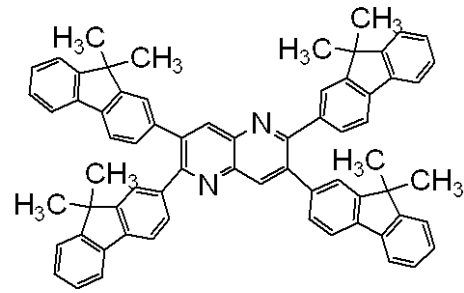


44



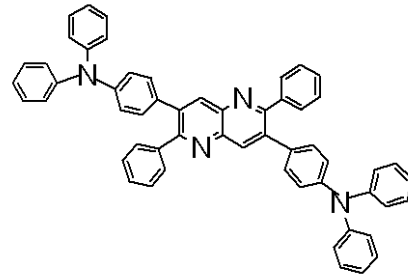
【 0 0 4 3 】

45

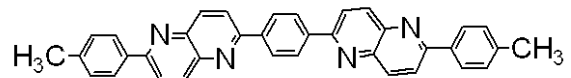


10

46

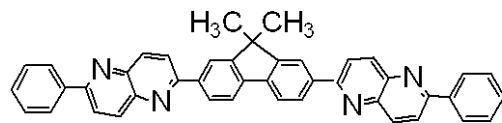


47



20

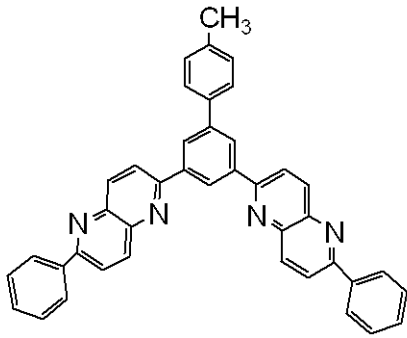
48



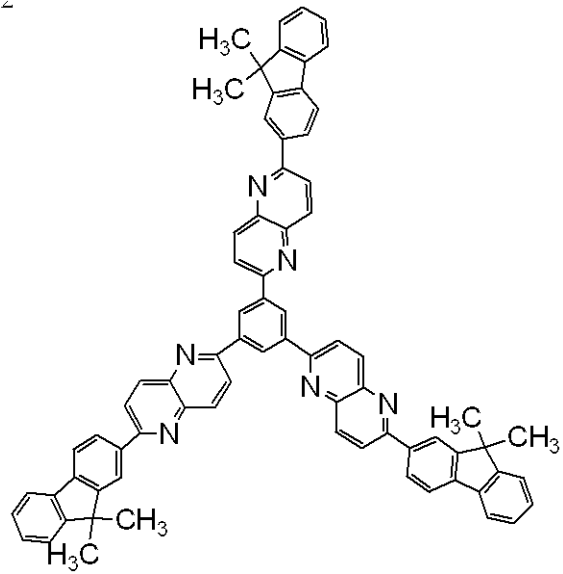
30

【化 1 0】

49

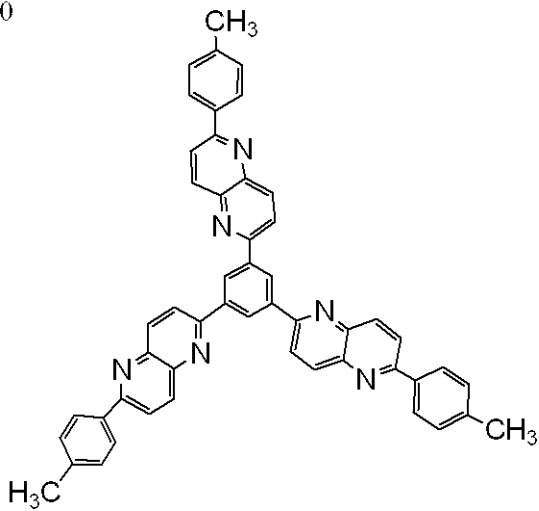


52



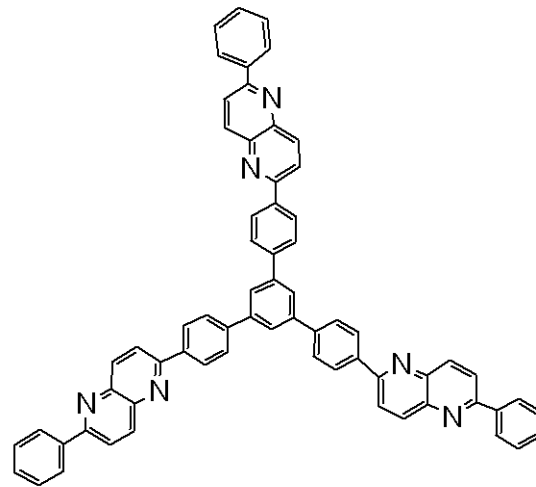
10

50



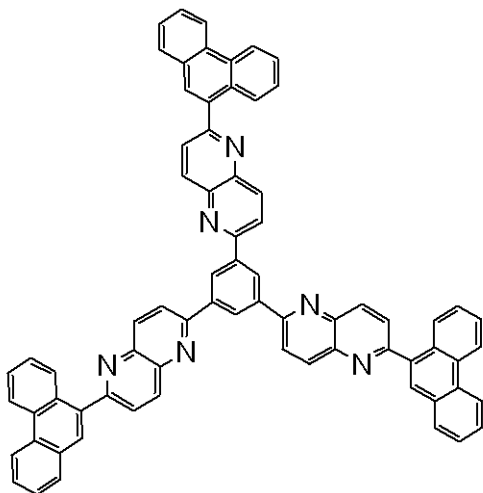
20

53



30

51



40

【 0 0 4 4】

本発明の 1, 5 - ナフチリジン化合物は、一般的に知られている方法で合成できる。例えば、以下に示す文献などに記載の方法で 1, 5 - ナフチリジン化合物中間体を得る。そして、パラジウム触媒を用いた Suzuki Coupling 法 (Chem. Rev., 95, 2457 (1995)) などの合成法を用いて目的物を得ることができる。
 J. Org. Chem., 33, 1384 (1968)
 J. Chem. Soc., 1879 (1954)

50

J. Org. Chem., 46, 833 (1981)

【0045】

本発明の1,5-ナフチリジン化合物は、従来の化合物に比べ電子輸送性、発光性および耐久性の優れた化合物であり、有機発光素子の有機化合物を含む層、特に、電子輸送層および発光層として有用である。また真空蒸着法や溶液塗布法などによって形成した層は結晶化などが起こりにくく経時安定性に優れている。

【0046】

次に、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

【0047】

本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一对の電極と、該一对の電極間に挟持された有機化合物を含む一または複数の層を少なくとも有する構成である。この発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が上記本発明の1,5-ナフチリジン化合物の少なくとも一種を含有する。

10

【0048】

本発明の有機発光素子は、有機化合物を含む層のうち少なくとも電子輸送層または発光層が、前記1,5-ナフチリジン化合物の少なくとも一種を含有することが好ましい。前記1,5-ナフチリジン化合物の中で、比較的HOMOが低いものはホールブロック性が高く、電子輸送層として特に好ましく、またホールブロック層としても好ましい。

【0049】

本発明の1,5-ナフチリジン化合物を含有する層は、真空蒸着法や溶液塗布法により陽極及び陰極の間に形成する。その有機層の厚みは10 μ mより薄く、好ましくは0.5 μ m以下、より好ましくは0.01乃至0.5 μ mの厚みに薄膜化することが好ましい。

20

【0050】

図1乃至図8に本発明の有機発光素子の好ましい例を示す。

【0051】

図1は本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。図1は基板1上に陽極2、発光層3及び陰極4を順次設けた構成のものである。ここで使用する発光素子はそれ自体でホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能を単一で有している化合物を使う場合や、それぞれの特性を有する化合物を混ぜて使う場合に有用である。

【0052】

図2は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図2は基板1上に陽極2、ホール輸送層5、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。この場合は、発光物質としてホール輸送性かあるいは電子輸送性のいずれかあるいは両方の機能を有している材料をそれぞれの層に用い、発光性の無い単なるホール輸送物質あるいは電子輸送物質と組み合わせて用いる場合に有用である。また、この場合、発光層はホール輸送層5あるいは電子輸送層6のいずれかから成る。

30

【0053】

図3は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図3は基板1上に陽極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。これはキャリア輸送と発光の機能を分離したものであり、ホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した化合物を適時組み合わせる。そのため、極めて材料選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の化合物が使用でき、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層3に各キャリアあるいは励起子を有効に閉じこめて発光効率の向上を図ることも可能になる。

40

【0054】

図4は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図4は図3に対してホール注入層7を陽極2側に挿入した構成であり、陽極2とホール輸送層5の密着性改善あるいはホールの注入性改善に効果があり、低電圧化に効果的である。

【0055】

図5および図6は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図5およ

50

び図6は、図3および図4に対してホールあるいは励起子（エキシトン）が陰極4側に抜けることを阻害する層（ホールブロック層8）を、発光層3、電子輸送層6間に挿入した構成である。イオン化ポテンシャルの非常に高い化合物をホールブロック層8として用いる事により、発光効率の向上に効果的な構成である。

【0056】

図7および図8は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図7および図8は、図3および図4に対して電子注入層9を、電子輸送層6、陰極4間に挿入した構成である。陰極4と電子輸送層6の密着性改善あるいは電子の注入性改善に効果があり、低電圧化に効果的である。

【0057】

ただし、図1乃至図8はあくまでごく基本的な素子構成であり、本発明の有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける、ホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる2層から構成されるなど多様な層構成をとることができる。

【0058】

本発明の有機発光素子は、本発明の1, 5-ナフチリジン化合物の他に、これまで知られている正孔（ホール）輸送性化合物、発光性化合物あるいは電子輸送性化合物などを必要に応じて一緒に使用することもできる。

【0059】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

【0060】

正孔（ホール）注入輸送性材料としては、陽極からのホールの注入を容易にし、また注入されたホールを発光層に輸送する優れたモビリティを有することが好ましい。正孔注入輸送性能を有する低分子および高分子系材料としては、以下に示すものが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、オキサゾール誘導体、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、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、およびポリ（ビニルカルバゾール）、ポリ（シリレン）、ポリ（チオフェン）、その他導電性高分子

【0061】

発光機能に関わる材料としては、以下に示す化合物が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

多環縮合芳香族化合物（例えばナフタレン誘導体、フェナントレン誘導体、フルオレン誘導体、ピレン誘導体、テトラセン誘導体、コロネン誘導体、クリセン誘導体、ペリレン誘導体、9, 10-ジフェニルアントラセン誘導体、ルブレンなど）、キナクリドン誘導体、アクリドン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、ナイルレッド、ピラジン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、スチルベン誘導体、有機金属錯体（例えば、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、有機ベリリウム錯体、有機白金錯体、有機イリジウム錯体）およびポリ（フェニレンピニレン）誘導体、ポリ（フルオレン）誘導体、ポリ（フェニレン）誘導体、ポリ（チエニレンピニレン）誘導体、ポリ（アセチレン）誘導体等の高分子誘導体

【0062】

本発明の1, 5-ナフチリジン化合物以外に用いられる電子注入輸送性材料は、陰極からの電子注入を容易にし、注入された電子を発光層に輸送する機能を有するものから任意に選ぶ事ができ、ホール輸送材料のキャリア移動度とのバランス等を考慮し選択される。電子注入輸送性能を有する材料としては、以下に示すものが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導

10

20

30

40

50

体、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、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、フルオレノン誘導体、アントロン誘導体、フェナントロリン誘導体、有機金属錯体等

【0063】

本発明の1, 5-ナフチリジン化合物を含有する層および他の有機化合物を含有する層は、一般には真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング、プラズマにより薄膜を形成する。あるいは、適当な溶媒に溶解させて公知の塗布法（例えば、スピンコーティング、ディッピング、キャスト法、LB法、インクジェット法等）により薄膜を形成する。特に塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

【0064】

上記結着樹脂としては広範囲な結着性樹脂より選択でき、たとえば以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独または共重合体ポリマーとして1種または2種以上混合してもよい。

ポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等

【0065】

陽極材料としては仕事関数ができるべく大きなものがよく、例えば、金、銀、白金、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム等の金属単体が使用できる。あるいはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化錫インジウム（ITO）、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は単独で用いてもよく、複数併用することもできる。

【0066】

一方、陰極材料としては仕事関数の小さなものがよく、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体あるいは複数の合金またはこれらの塩などを用いることができる。酸化錫インジウム（ITO）等の金属酸化の利用も可能である。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

【0067】

基板としては、特に限定するものではないが、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板が用いられる。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜などを用いて発色光をコントロールする事も可能である。

【0068】

なお、作製した素子に対して、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリパラキシレン、ポリエチレン、シリコン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性フィルム、金属などをカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。

【実施例】

【0069】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0070】

<実施例1 [例示化合物No. 4の製造方法]>

【0071】

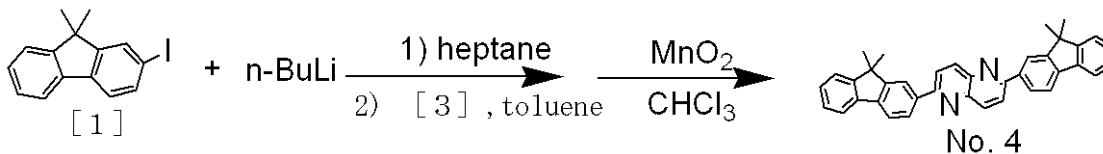
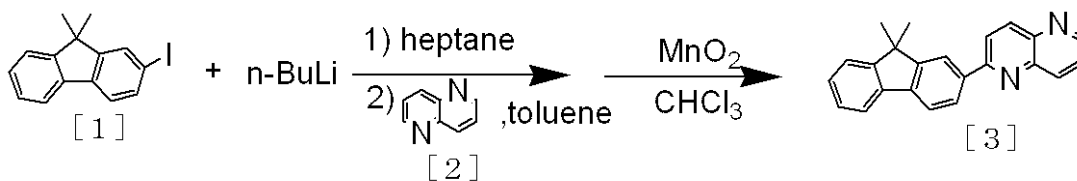
10

20

30

40

【化 1 1】



10

【0072】

窒素置換した200ml三口フラスコに、2-ヨード-9,9-ジメチル-フルオレン3.7g [1] (12mmol) 及びヘプタン111mlを入れ室温で攪拌して溶解させた。-40℃に冷却し、n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 [1.58mol/l] 7.5mL (12mmol) を加えた。0℃に昇温し、トルエン23mLに溶解した1,5-ナフチリジン [2] 1.0g (7.7mmol) を加えた後、室温まで徐々に昇温後2.5時間攪拌した。反応溶液に水を加え、得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒留去し、褐色油状物を得た。そこにクロロホルム30mL、酸化マンガン(IV) 1.4g (16mmol) を加え、室温で2時間攪拌した。反応溶液をろ過して得られたる液の溶媒を留去し、赤褐色油状物を得た。得られた反応物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム+メタノール混合展開溶媒)で分離精製し、中間体化合物 [3] 1.6g (収率64%) を得た。

20

【0073】

続いて、先の反応における化合物 [2] を化合物 [3] 0.56g (1.7mmol) に置き換える以外は同様にして先の反応を行った。得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム+メタノール混合展開溶媒)及び分取GPCで分離精製し、例示化合物 No. 4 (淡黄色結晶) 290mg (収率32%) を得た。

【0074】

<実施例2、3 [例示化合物 No. 5、7の製造方法]>

30

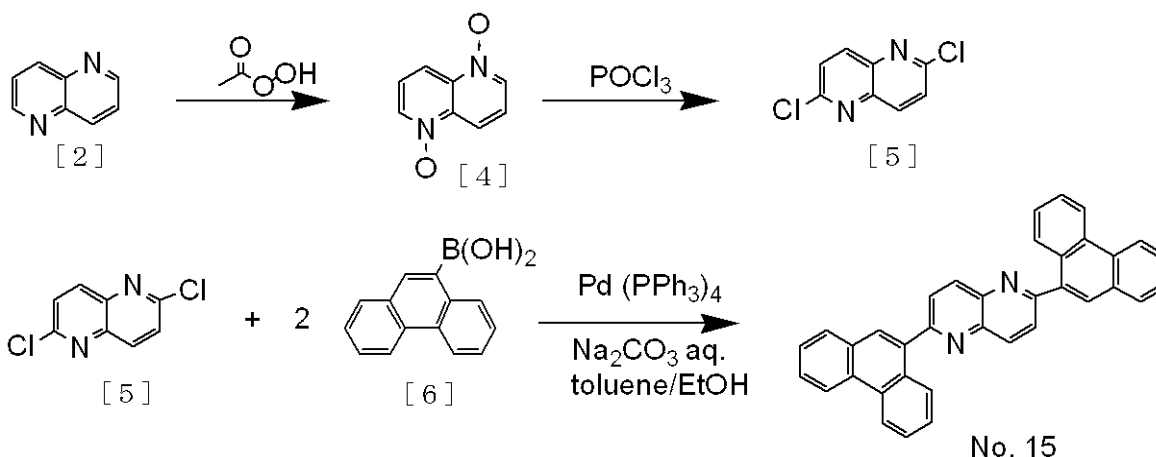
2-ヨード-9,9-ジメチル-フルオレン [1] のかわりにそれぞれ対応するヨード体を用いた他は実施例1と同様にして合成し、例示化合物 No. 5、7を得る。

【0075】

<実施例4 [例示化合物 No. 15の製造方法]>

【0076】

【化 1 2】



40

【0077】

J. Chem. Soc., 1879 (1954) に記載の合成法で、2,6-ジクロロ-

50

1,5-ナフチリジン [5] を収率 55% で得た。

【0078】

500 ml 三口フラスコに、化合物 [5] 1.1 g (5.6 mmol)、フェナンスレン-9-ボロン酸 [6] 3.7 g (17 mmol)、トルエン 200 ml およびエタノール 100 ml を入れた。そして、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸ナトリウム 20 g / 水 100 ml の水溶液を滴下した。次いでテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.33 g (0.29 mmol) を添加し、室温で 30 分攪拌した後 77 度に昇温し 5 時間攪拌した。反応後有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(トルエン+酢酸エチル混合展開溶媒)で精製し、例示化合物 No. 15 (淡黄色結晶) 1.8 g (収率 67%) を得た。

10

【0079】

<実施例 5 乃至 13 [例示化合物 No. 16 乃至 24 の製造方法]>

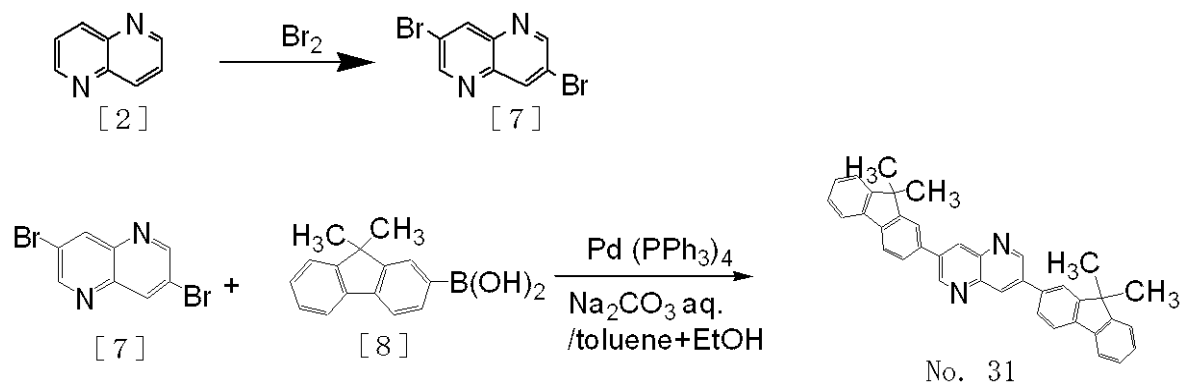
フェナンスレン-9-ボロン酸 [6] のかわりにそれぞれ対応するボロン酸を用いた他は実施例 4 と同様にして合成し、例示化合物 No. 16 乃至 24 を得る。

【0080】

<実施例 14 [例示化合物 No. 31 の製造方法]>

【0081】

【化 13】



20

【0082】

J. Org. Chem., 33, 1384 (1968) に記載の合成法で、3,7-ジブromo-1,8-ナフチリジン [7] (白色結晶) を収率 8% で得た。

30

【0083】

実施例 4 に記載の方法と同様の Suzuki Coupling 反応により、下記化合物から例示化合物 No. 31 (淡黄色結晶) 280 mg (収率 45%) を得た。

3,7-ジブromo-1,5-ナフチリジン [7] 330 mg (1.2 mmol)

9,9-ジメチルフルオレン-2-ボロン酸 [8] 1.1 g (4.0 mmol)

【0084】

<実施例 15 乃至 21 [例示化合物 No. 30、33、34 乃至 38 の製造方法]>

9,9-ジメチルフルオレン-2-ボロン酸 [8] のかわりにそれぞれ対応するボロン酸を用いた他は実施例 14 と同様にして合成し、例示化合物 No. 16 乃至 24 を得る。

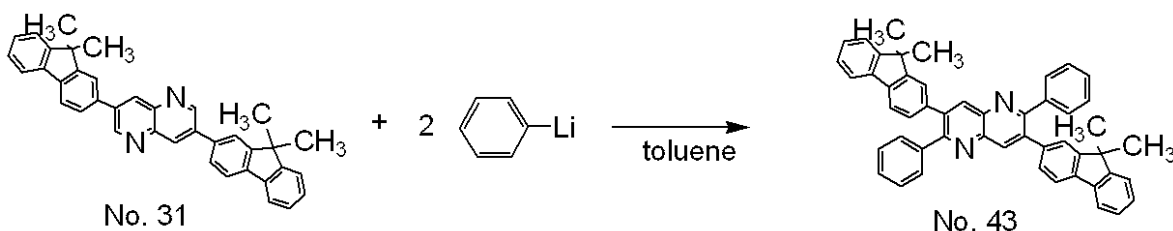
40

【0085】

<実施例 22 [例示化合物 No. 43 の製造方法]>

【0086】

【化14】



【0087】

100 ml 三口フラスコに、例示化合物 No. 31 220 mg (0.43 mmol) およびトルエン 20 ml を入れた。そして、窒素雰囲気中、-78℃ で攪拌下、フェニルリチウム/シクロヘキサン-ジエチルエーテル溶液 [1.04 mol/l] 2.6 ml (2.6 mmol) を滴下し、室温まで徐々に昇温後 7 時間攪拌した。反応後有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム (クロロホルム + メタノール混合展開溶媒) 及び分取 GPC で精製し、例示化合物 No. 43 (淡黄色結晶) 71 mg (収率 25%) を得た。

10

【0088】

<実施例 23 [例示化合物 No. 47 の製造方法]>

2,6-ジクロロ-1,5-ナフチリジン [5] に 1 当量の 4-メチルフェニルボロン酸を反応させる。続いてその反応生成物に 1/2 当量の 1,4-フェニレンジボロン酸を反応させることにより、例示化合物 No. 47 を得る。

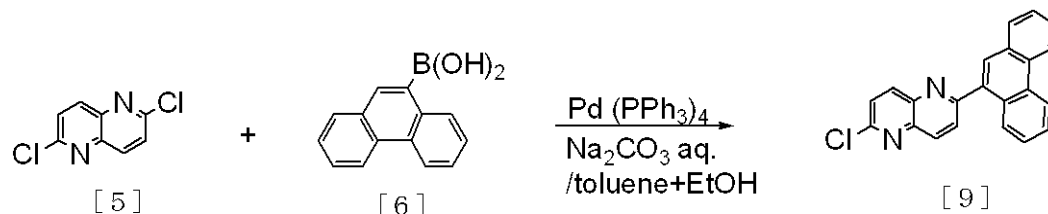
20

【0089】

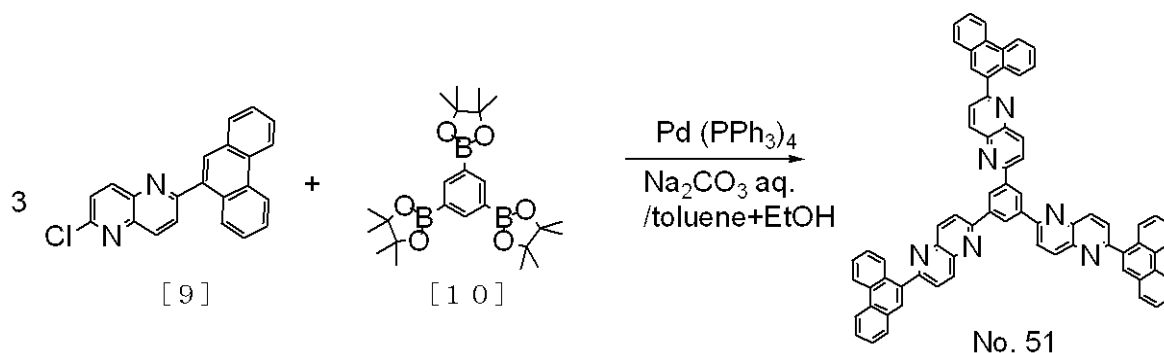
<実施例 24 [例示化合物 No. 51 の製造方法]>

【0090】

【化15】



30



40

【0091】

実施例 4 に記載の方法と同様の Suzuki Coupling 反応により、下記化合物から 2-クロロ-6-(フェナンスレン-9-イル)-1,5-ナフチリジン [9] 0.22 g (収率 31%) を得た。

2,6-ジクロロ-1,5-ナフチリジン [5] 0.50 g (2.5 mmol)

フェナンスレン-9-ボロン酸 [6] 0.47 g (2.1 mmol)

【0092】

続いて再度 Suzuki Coupling 反応を用い、化合物 [9] 0.22 g (0

50

・65 mmol)、トリピナコール体 [10] 73 mg (0.16 mmol) から、例示化合物 No. 51 (淡黄色結晶) 0.11 g (収率68%) を得た。

【0093】

<実施例25>

図3に示す構造の素子を作成した。

【0094】

基板1としてのガラス基板上に、陽極2としての酸化錫インジウム (ITO) をスパッタ法にて120 nmの膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール (IPA) で順次超音波洗浄し、次いでIPAで煮沸洗浄後乾燥した。さらに、UV/オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

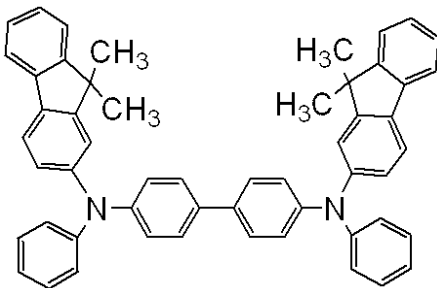
10

【0095】

透明導電性支持基板上に下記構造式で示される化合物のクロロホルム溶液をスピコート法により20 nmの膜厚で成膜しホール輸送層5を形成した。

【0096】

【化16】



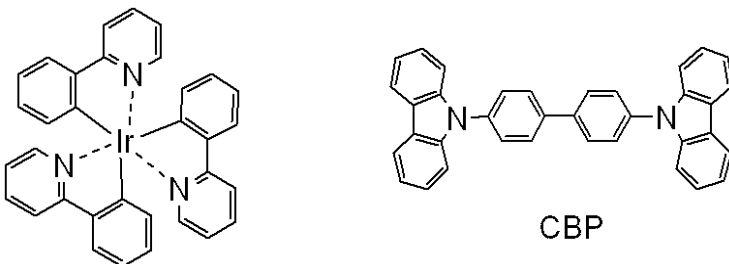
20

【0097】

さらに下記構造式で示されるIr錯体およびCBP (重量比5:100) を真空蒸着法により20 nmの膜厚で成膜し発光層3を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.2乃至0.3 nm/secの条件で成膜した。

【0098】

【化17】



30

【0099】

さらに、例示化合物 No. 4 を真空蒸着法により40 nmの膜厚で成膜し電子輸送層6を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.2乃至0.3 nm/secの条件で成膜した。

40

【0100】

次に、陰極4として、アルミニウムとリチウム (リチウム濃度1原子%) からなる蒸着材料を用いて、上記有機層の上に真空蒸着法により厚さ50 nmの金属層膜を形成した。さらに真空蒸着法により厚さ120 nmのアルミニウム層を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は1.0乃至1.2 nm/secの条件で成膜した。

【0101】

さらに、窒素雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止した。

【0102】

50

この様にして得られた素子に、ITO電極（陽極2）を正極、Al-Li電極（陰極4）を負極にして、8Vの直流電圧を印加すると15mA/cm²の電流密度で電流が素子に流れ、4300cd/m²の輝度で緑色の発光が観測された。

【0103】

さらに、電流密度を8.0mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度1100cd/m²から100時間後900cd/m²と輝度劣化は小さかった。

【0104】

<実施例26、27>

例示化合物No.4に代えて、例示化合物No.1, 15を用いた他は実施例25と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表1に示す。さらに、電流密度を8.0mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、輝度劣化は小さかった。

10

【0105】

<比較例1>

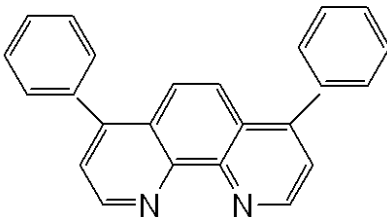
例示化合物No.4に代えて、下記構造式で示される化合物を用いた他は実施例25と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表1に示す。さらに、電流密度を8.0mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度830cd/m²から100時間後420cd/m²と輝度劣化を観測した。

【0106】

【化18】

比較化合物No.1

20



【0107】

【表1】

例No.	例示化合物No.	初期印加電圧(V)	輝度(cd/m ²)
実施例25	4	8	4300
実施例26	1	8	4200
実施例27	15	8	4600
比較例1	比較1	8	2800

30

【0108】

<実施例28>

実施例25と同様に、透明導電性支持基板上にホール輸送層5を形成した。

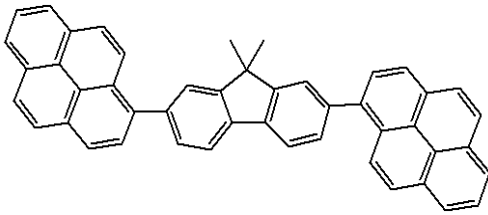
40

【0109】

さらに下記構造式で示される化合物を真空蒸着法により20nmの膜厚で成膜し発光層3を形成した。蒸着時の真空度は1.0×10⁻⁴Pa、成膜速度は0.2乃至0.3nm/secの条件で成膜した。

【0110】

【化 19】



【0111】

さらに、例示化合物 No. 2 を真空蒸着法により 20 nm の膜厚で成膜し電子輸送層 6 を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は 0.2 乃至 0.3 nm / sec の条件で成膜した。

10

【0112】

次に、実施例 25 と同様にして、陰極 4 を形成し、封止した。

【0113】

この様にして得られた素子に、ITO 電極（陽極 2）を正極、Al-Li 電極（陰極 4）を負極にして、7 V の直流電圧を印加すると $17 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で電流が素子に流れ、 $4500 \text{ cd} / \text{m}^2$ の輝度で青色の発光が観測された。

【0114】

さらに、電流密度を $20 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 $1900 \text{ cd} / \text{m}^2$ から 100 時間後 $1500 \text{ cd} / \text{m}^2$ と輝度劣化は小さかった。

20

【0115】

< 実施例 29、30 >

例示化合物 No. 2 に代えて、例示化合物 No. 4, 15 を用いた他は実施例 28 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 2 に示す。さらに、電流密度を $20 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に保ち 100 時間電圧を印加したところ、輝度劣化は小さかった。

【0116】

< 比較例 2 >

例示化合物 No. 2 に代えて、比較化合物 No. 1 を用いた他は実施例 28 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 2 に示す。さらに、電流密度を $20 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 $730 \text{ cd} / \text{m}^2$ から 100 時間後 $430 \text{ cd} / \text{m}^2$ の輝度劣化を観測した。

30

【0117】

【表 2】

例No.	例示化合物 No.	初期印加電圧 (V)	輝度 (cd/m^2)
実施例28	2	7	4500
実施例29	4	7	4400
実施例30	15	7	4700
比較例2	比較1	7	2400

40

【0118】

< 実施例 31 >

図 2 に示す構造の素子を作成した。

【0119】

実施例 25 と同様に、透明導電性支持基板上にホール輸送層 5 を形成した。

【0120】

さらに例示化合物 No. 4 を真空蒸着法により 40 nm の膜厚で成膜し発光層兼電子輸送層 6 を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は 0.2 乃至 0.3

50

nm / sec の条件で成膜した。

【0121】

次に、実施例25と同様にして、陰極4を形成し、封止した。

【0122】

この様にして得られた素子に、ITO電極(陽極2)を正極、Al-Li電極(陰極4)を負極にして、7Vの直流電圧を印加すると26mA/cm²の電流密度で電流が素子に流れ、2400cd/m²の輝度で青色の発光が観測された。

【0123】

さらに、電流密度を15mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度1800cd/m²から100時間後1300cd/m²と輝度劣化は小さかった。

10

【0124】

<実施例32、33>

例示化合物No.4に代えて、例示化合物No.16,21を用いた他は実施例31と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表3に示す。さらに、電流密度を15mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、輝度劣化は小さかった。

【0125】

<比較例3>

例示化合物No.4に代えて、比較化合物No.1を用いた他は実施例31と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表3に示す。さらに、電流密度を15mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度200cd/m²から100時間後80cd/m²の輝度劣化を観測した。

20

【0126】

【表3】

例No.	例示化合物 No.	初期 印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)
実施例31	4	7	2400
実施例32	16	7	2500
実施例33	21	7	1900
比較例3	比較1	7	420

30

【図面の簡単な説明】

【0127】

【図1】本発明における有機発光素子の一例を示す断面図である。

【図2】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図3】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図4】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図5】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図6】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

40

【図7】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図8】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【符号の説明】

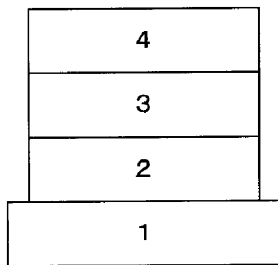
【0128】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 ホール輸送層
- 6 電子輸送層

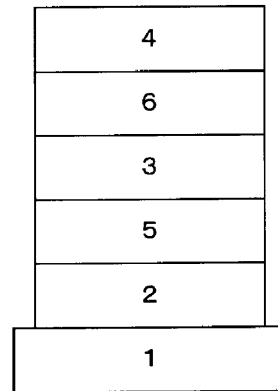
50

- 7 ホール注入層
- 8 ホールブロック層
- 9 電子注入層

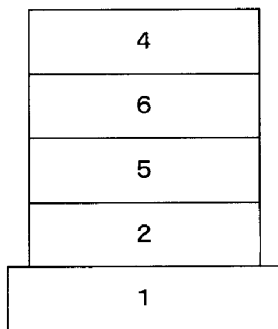
【図1】



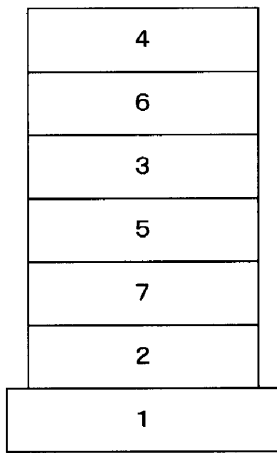
【図3】



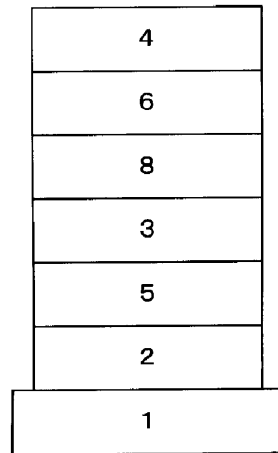
【図2】



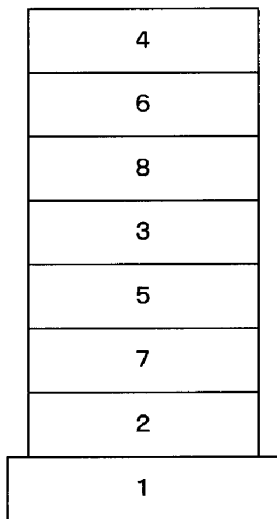
【 図 4 】



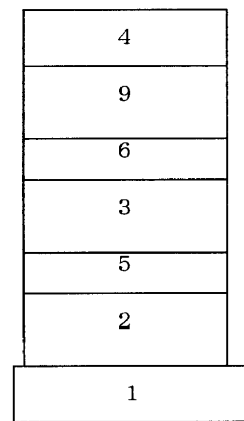
【 図 5 】



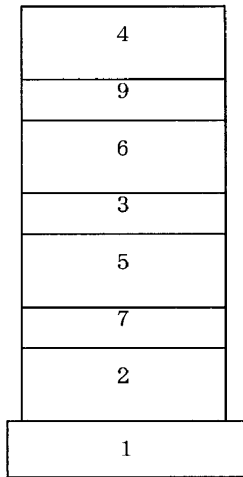
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



专利名称(译)	1,5-二氮杂萘化合物和有机发光器件		
公开(公告)号	JP2008127446A	公开(公告)日	2008-06-05
申请号	JP2006312826	申请日	2006-11-20
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	豊智奈 大類博揮		
发明人	豊智奈 大類博揮		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D519/00 H01L51/0054 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/0085 H01L51/5048 H01L2251/308		
FI分类号	C09K11/06.650 H05B33/14.B H05B33/22.B C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD59 3K107/DD74 3K107/DD78		
代理人(译)	渡边圭佑 山口芳広		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

问题得到解决提供一种新的1,5-二氮杂萘化合物。 溶液：由下列通式[I]表示的1,5-二氮杂萘化合物。(其中R₁，R₂，R₄和R₅是氢原子，R₃和R₆表示取代或未取代的芳烷基，取代或未取代的芳基等。【选择图】无

