

(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2010-21561

(P2010-21561A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	3 K 1 0 7
C O 9 K 11/06 (2006.01)	H O 5 B 33/22 B	4 H O 0 6
C O 7 C 25/22 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D	4 H O 4 9
C O 7 C 15/58 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 6 0	
C O 7 F 7/08 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 1 0	
審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-206785 (P2009-206785)	(71) 出願人	501426046
(22) 出願日	平成21年9月8日 (2009.9.8)		エルジー ディスプレイ カンパニー リ
(62) 分割の表示	特願2005-28449 (P2005-28449)		ミテッド
原出願日	平成17年2月4日 (2005.2.4)		大韓民国 ソウル, ヨンドゥンポーク, ヨ
(31) 優先権主張番号	10/774577	(74) 代理人	100064447
(32) 優先日	平成16年2月9日 (2004.2.9)		弁理士 岡部 正夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100094112
			弁理士 岡部 譲
		(74) 代理人	100085176
			弁理士 加藤 伸晃
		(74) 代理人	100104352
			弁理士 朝日 伸光
		最終頁に続く	

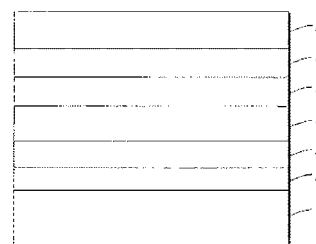
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子に使用する新規青色発光体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】特に青色領域で優れた発光特性を有する新規ルミネセンス材料を提供する。

【解決手段】陽極と、有機エレクトロルミネセンス素子と、陰極とを有する有機エレクトロルミネセンス装置であって、ホール輸送層がN, N' - 1 - ナフチル - N, N' - ジフェニル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミンを含み、該電子輸送層がトリス (1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) - 1, 3, 5 - トリアジンを含み、特定の構造を有する蛍光性 1, 1' - ピナフチル誘導体新規青色発光体を用いた、有機エレクトロルミネセンス装置。

【選択図】 図 1



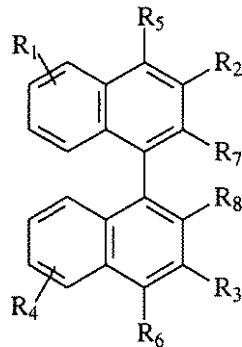
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一電極と、有機エレクトロルミネセンス素子と、第二電極と、該第一電極と該有機エレクトロルミネセンス素子の間に位置するホール輸送層と、該第二電極と該エレクトロルミネセンス素子の間に位置する電子輸送層とを有し、該ホール輸送層が N, N' - 1 - ナフチル - N, N' - ジフェニル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミンを含み、該電子輸送層がトリス(1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) - 1, 3, 5 - トリアジンを含む、エレクトロルミネセンス素子であって、該エレクトロルミネセンス素子が式(IV)で示される蛍光性 1, 1' - ビナフチル誘導体を含むことを特徴とするエレクトロルミネセンス素子：

10

【化 1】



20

式 (IV)

式(IV)において、R₁、R₂、R₃、R₄、R₇及びR₈は、それぞれ水素；R₅及びR₆は、トリメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニル基又はこれらの組み合わせで置換されていてもよいケイ素原子である。

【請求項 2】

該 1, 1' - ビナフチル誘導体が、4, 4' - トリフェニルシリル - 1, 1' - ビナフチルであることを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロルミネセンス素子。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は有機発光素子(OLED)に関し、特にエレクトロルミネセンス技術を利用したディスプレイ素子への応用に関する。

【0002】

本明細書は有機エレクトロルミネセンス(EL)素子、特に青発光EL素子の実現を含めて多くの優れた特徴性能を有する有機EL素子を開示する。これらの素子は優れた高い温度安定性、成膜性、及び強い青色蛍光を有する複数又は一種の発光成分を含む。有機EL素子は均一なルミネセンスを示すこと、可視スペクトルの特に青色領域に於いて飽和色を有すること、及び駆動電圧が低いことが望まれる。ここに開示する有機EL素子はこれらの特徴を可能とするものである。これら素子は蛍光性の 1, 1' - ビナフチル誘導体を含む有機ルミネセンス材料又は有機発光材料を含むものである。これら素子はテレビ画面、コンピュータ画面等を含むフラットパネル発光ディスプレイ技術に使用することが出来る。

40

【0003】

単純な有機EL素子は有機ルミネセンス材料の層を典型的には透明な導電体例えば酸化インジウム錫から成る陽極と、低仕事関数金属例えばマグネシウム、カルシウム、アルミニウム、又はこれらと他の金属との合金から成る陰極との間に導電的に挟んで構成することが出来る。EL素子は電界下に於いて、正電荷(ホール)と負電荷(電子)がそれぞれ陽極及び陰極から発光層に注入されて再結合して励起子状態を形成し、これがついで光を

50

放出する原理で作動する。

【 0 0 0 4 】

多層構造を有する有機 E L 素子は二重層構造として構成でき、これは陽極に隣接してホール移動を助ける有機層と、陰極に隣接して電子移動を助けかつ素子の有機発光領域として作用する他の有機層とを含んで構成される。さらに他の素子構造は分離した 3 個の層、即ちホール輸送層、発光層及び電子輸送層を含み、これらの層は順次積層されて陽極と陰極の間に挟まれる。所望に応じて蛍光性ドーパント物質を発光領域又は発光層に加えることができ、これにより電荷の再結合による蛍光性物質の励起を行うことが出来る。

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 においては、導電性ガラス透明陽極、1、1 - ビス (4 - p - トリルアミノフェニル) シクロヘキサンのホール輸送層、4、4' - ビス (5、7 - ジ - t e r t - ペンチル - 2 - ベンズオキシゾリル) スチルベンの電子輸送層、およびインジウム陰極からなる E L 装置が開示されている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 米国特許 4 5 3 9 5 0 7 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

20

従って、真空蒸着でき、優れた熱的安定性を示す薄膜を形成しうる有機 E L 素子用の改良されたルミネセンス組成物が要望されている。また光スペクトルの青色領域において均一かつ十分な発光を示しうるルミネセンス組成物も要望されている。特に、蛍光性または燐光性の染料によって任意にドーブされていてもよい有機 E L 素子用の効率的な青色ルミネセンス物質が要望されている。更に電荷輸送特性を増強でき、従って素子の駆動電圧を低下させうるルミネセンス組成物も要望されている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明の第一の特徴は、特に青色領域に於いて改良された優れた発光特性、例えば青の純色 (飽和色) や狭い発光スペクトルなど、を提供しうるある種の蛍光性 1 , 1' - ビナフチル誘導体を含む新規なルミネセンス材料を提供することにある。

30

【 0 0 0 9 】

本例示実施態様は上記の問題等を克服しうる新規な種類の青色光発光物質を対象とする。

【 0 0 1 0 】

本発明の特徴の一つは有機 E L 素子用の新規なルミネセンス組成物を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

本開示は、多くの利点例えば低い駆動電圧、青色から長波長にわたるスペクトルに於ける均一な発光、熱的安定性、電気化学的安定性、及び電荷輸送能力を提供しうる O L E D 素子 (有機発光素子) に使用しうる 1 , 1' - ビナフチル誘導体からなる新規な青色発光物質に関する。

40

【 0 0 1 2 】

本発明の他の特徴は新規な蛍光性 1 , 1' - ビナフチル誘導体化合物からなるルミネセンス物質を含む発光層を有する有機 E L 素子を提供することにある。

【 0 0 1 3 】

また本発明のその他の特徴は、例えばガラスから成る支持体と、陽極と、任意に設けられるバッファ層と、N , N' - 1 - ナフチル - N , N' - ジフェニル - 1 , 1' - ビフェニル - 4 , 4' - ジアミン等の第三級芳香族アミン類からなり真空蒸着された有機ホール輸送層と、蛍光性 1 , 1' - ビナフチル誘導体からなり真空蒸着された発光層と、任意

50

に設けられる真空蒸着された電子輸送層と、これに接触する陰極としてのマグネシウム、リチウム又はその合金等の低仕事関数の金属と、を含む有機EL素子に関する。

【0014】

また本発明のさらにその他の特徴は、例えばガラスから成る支持体と、陽極と、任意に設けられるバッファ層と、N, N'-1-ナフチル-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン等の第三級芳香族アミン類からなり真空蒸着された有機ホール輸送層と、真空蒸着された発光層と、任意に設けられる真空蒸着された電子輸送層と、これに接触する陰極としてのマグネシウム又はその合金等の低仕事関数の金属と、を含む有機EL素子であって、発光層がホスト成分としての新規な1, 1'-ビナフチル誘導体と、任意の蛍光性又は燐光性物質との混合物を含む有機EL素子に関する。

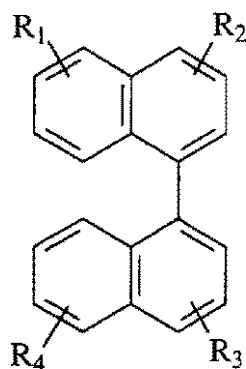
10

【0015】

本明細書に開示される本発明のこれら及びその他の特徴は、式(I)に示される1, 1'-ビナフチル誘導体からなるルミネセンス性または発光性の成分の提供によって達成される。

【0016】

【化1】



式 (I)

20

【0017】

式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は各々、単独の置換基又は置換基群であり、それぞれ水素；炭素原子1乃至約25個を有するアルキル；炭素原子3乃至15個を有する脂環式アルキル；炭素原子約6乃至約30個を有するアリールまたは置換アリール；ナフタレン、アントラセン、ペリレン等の縮合芳香族環を完成するのに必要な炭素原子4乃至24個；炭素原子約3乃至約15個を有する脂環式アルキル基；トリメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニル基等で置換されていてもよいケイ素原子；フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、その他の複素環系の縮合複素芳香族環を完成するのに必要な炭素原子である炭素原子5乃至24個を有するヘテロアリール又は置換ヘテロアリール；炭素原子1乃至約25個を有するアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、又はアリールアミノ；ハロゲン、シアノ基等から成る群から選択可能である。

30

40

【0018】

ここに示すルミネセンス性または発光性の1, 1'-ビナフチル誘導体は実施上いくつかの利点を有する。例えば、これら化合物は約400ナノメートルから長波長側例えば約600ナノメートルまでの領域に於いて固体状態で強い蛍光を示す；また真空蒸着によって優れた熱的安定性を有する薄膜を形成する能力を有する；安定である；広い範囲の蛍光性又は燐光性物質と混合して共通相(common phase)を形成しうる。

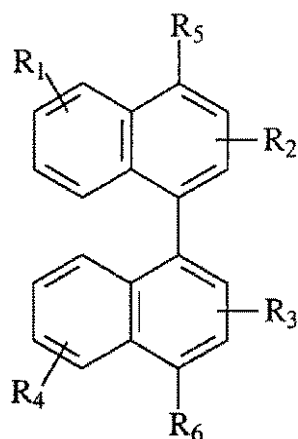
【0019】

優れた色純度を有する1, 1'-ビナフチル誘導体からなる発光性成分の好ましい構造は式(II)によって示される。この種の化合物は、4及び4'位に更に共役を加えることによって色の調整を行うことが出来る。

50

【 0 0 2 0 】

【 化 2 】



10

式 (II)

【 0 0 2 1 】

式 (I I) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々、単独の置換基又は置換基群であり、それぞれ水素；炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルキル；炭素原子 3 乃至 15 個を有する脂環式アルキル；炭素原子約 6 乃至約 30 個を有するアリールまたは置換アリール；ナフタレン、アントラセン、ペリレン等の縮合芳香族環を完成するのに必要な炭素原子 4 乃至 24 個；炭素原子約 3 乃至約 15 個を有する脂環式アルキル基；トリメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニル基等で置換されていてもよいケイ素原子；フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、その他の複素環系の縮合複素芳香族環を完成するのに必要な炭素原子である炭素原子 5 乃至 24 個を有するヘテロアリール又は置換ヘテロアリール；炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、又はアリールアミノ；ハロゲン、シアノ基等から成る群から選択可能である。 R_5 及び R_6 は、炭素原子約 6 乃至約 30 個を有するアリールまたは置換アリール；フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、その他の複素環系の複素芳香族縮合環を完成するのに必要な炭素原子である炭素原子 5 乃至 24 個を有するヘテロアリール又は置換ヘテロアリール；ナフタレン、アントラセン、ペリレン等の縮合芳香族環を完成するのに必要な炭素原子 4 乃至 24 個；及びトリメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニル基等で置換されていてもよいケイ素原子から成る群から選択される置換基を示す。

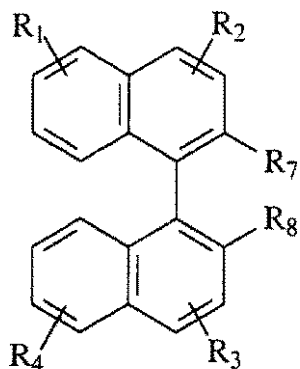
20

30

良好な非晶質性を有する 1, 1' - ビナフチル誘導体からなる発光性成分の好ましい構造は式 (I I I) によって示される。この種の化合物は、2 及び 2' 位への基の追加によって素子内での結晶充填度及び分子凝集が最小化されるため、優れた薄膜を形成する。

【 0 0 2 2 】

【化 3】



式 (III)

10

【0023】

式 (III) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々、単独の置換基又は置換基群であり、それぞれ水素；炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルキル；炭素原子 3 乃至 15 個を有する脂環式アルキル；炭素原子約 6 乃至約 30 個を有するアリールまたは置換アリール；ナフタレン、アントラセン、ペリレン等の縮合芳香族環を完成するのに必要な炭素原子 4 乃至 24 個；炭素原子約 3 乃至約 15 個を有する脂環式アルキル基；トリメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニル基等で置換されていてもよいケイ素原子；フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、その他の複素環系の縮合複素芳香族環を完成するのに必要な炭素原子である炭素原子 5 乃至 24 個を有するヘテロアリール又は置換ヘテロアリール；炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、又はアリールアミノ；ハロゲン、シアノ基等から成る群から選択可能である。 R_7 及び R_8 は、炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルキル；炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、又はアリールアミノ；ハロゲン、シアノ基等から成る群から選択される置換基を示す。

20

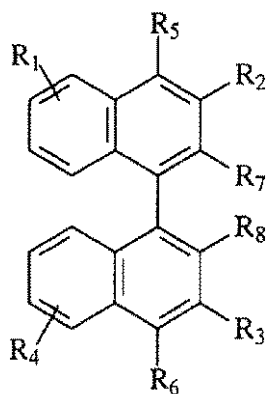
【0024】

1, 1'-ビナフチル誘導体からなる発光性成分の他の好ましい構造は式 (IV) によって示される如く式 (II) と式 (III) の化合物の特徴を組み合わせたものである。

30

【0025】

【化 4】



式 (IV)

40

【0026】

式 (IV) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々、単独の置換基又は置換基群であり、それぞれ水素；炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルキル；炭素原子 3 乃至 15 個を有する脂環式アルキル；炭素原子約 6 乃至約 30 個を有するアリールまたは置換アリール；

50

ナフタレン、アントラセン、ペリレン等の縮合芳香族環を完成するのに必要な炭素原子 4 乃至 24 個；炭素原子約 3 乃至約 15 個を有する脂環式アルキル基；トリメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニル基等で置換されていてもよいケイ素原子；フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、その他の複素環系の縮合複素芳香族環を完成するのに必要な炭素原子である炭素原子 5 乃至 24 個を有するヘテロアリール又は置換ヘテロアリール；炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、又はアリールアミノ；ハロゲン、シアノ基等から成る群から選択可能である。R₅及びR₆は、炭素原子約 6 乃至約 30 個を有するアリールまたは置換アリール；フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、その他の複素環系の複素芳香族縮合環を完成するのに必要な炭素原子である炭素原子 5 乃至 24 個を有するヘテロアリール又は置換ヘテロアリール；ナフタレン、アントラセン、ペリレン等の縮合芳香族環を完成するのに必要な炭素原子 4 乃至 24 個；及びトリメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニル基等で置換されていてもよいケイ素原子から成る群から選択される置換基を示す。R₇及びR₈は、炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルキル；炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、又はアリールアミノ；ハロゲン、シアノ基等から成る群から選択される置換基を示す。

10

20

30

40

50

【0027】

本発明は、いくつかの実施態様においては、例えばガラスから成る支持体と、陽極と、任意に設けられるバッファ層と、有機ホール輸送層と、有機発光性 1, 1'-ビナフチル誘導体層と、任意に設けられる電子輸送層と、これに接触する陰極としての低仕事関数の金属とをこの順序で有し、発光層が式(Ⅰ)等の本明細書中に記載の式によって表されかつこれに包含される少なくとも一種のルミネセンス性 1, 1'-ビナフチル誘導体を含む有機 EL 素子と；ホール-電子再結合を維持するホスト物質としての例えば式(Ⅰ)で示される 1, 1'-ビナフチル誘導体と、ホール-電子再結合によって放出されるエネルギーに反応して光を放出する蛍光性または燐光性ゲスト物質とを含むルミネセンス性組成物からなる発光層を有する積層型 EL 素子に関する。発光層は蛍光性 1, 1'-ビナフチル誘導体の蒸発による真空蒸着によって形成でき、蛍光性物質の存在によって広い範囲の発光波長が可能となり、またエレクトロルミネセンス効率の向上及び素子作動の安定性の改良が可能となる。

【0028】

本発明の他の利点は OLED での使用に特に適した青色発光物質を提供することにある。

【0029】

本発明のさらに他の利点及び特徴は、以下の好ましい実施態様の詳細な説明によって当業者に明らかなものとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図 1】図 1 は好ましい EL 素子の多層構造の模式図である。

【図 2】図 2 は実施例 5 の EL 素子のスペクトル特性を表す。

【図 3】図 3 は実施例 6 の EL 素子のスペクトル特性を表す。

【図 4】図 4 は実施例 7 の EL 素子のスペクトル特性を表す。

【発明を実施するための形態】

【0031】

図 1 は EL 素子または有機発光ダイオードを示し、これは例えばガラスから成る支持体 1 と、酸化インジウム錫等から成り約 1 乃至約 100 ナノメートル、好ましくは約 10 乃至約 80 ナノメートルの厚さ（ここで各層の厚さ範囲は例であって他の適当な厚さを選択することが可能である）を有する陽極 2 と、銅(Ⅰ)フタロシアニン等から成り約 5 乃至約 80 ナノメートル、好ましくは約 10 乃至約 40 ナノメートルの厚さを有し任意に設けられるバッファ層 3 と、N, N'-1-ナフチル-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン等の芳香族アミン化合物から成り約 1 乃至約 100 ナノメートル、好ましくは約 5 乃至約 80 ナノメートルの厚さを有する有機ホール輸送層 4

と、本明細書に示す式によって表され又は包含されるルミネセンス性 1, 1' - ビナフチル誘導体を含み約 1 乃至約 100 ナノメートル、好ましくは約 20 乃至約 80 ナノメートルの厚さを有する有機発光層 5 と、4, 4' - ビス - [2 - (4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジニル)] - 1, 1' - ビフェニルまたはトリス - (8 - ヒドロキシキノリナト) アルミニウム等から成り約 1 乃至約 300 ナノメートル、好ましくは約 10 乃至約 80 ナノメートルの厚さを有する有機電子輸送層またはホール阻止層 6 と、これに接触する陰極 7 としての低仕事関数の金属とを有する。この EL 素子に於いては、ホール輸送層と発光層との間に接合部が形成される。作動時に於いて、陽極が陰極に対して正電位にバイアスされると、ホールが有機ホール輸送層に注入され、この層を經由して接合部に輸送される。同時に電子が陰極から電子輸送層に注入され、同じ接合部に輸送される。ホールと電子の再結合が接合部近傍で生じ、発光を生じる。発光層は二種以上のルミネセンス物質を含んでいても良く、そのうちの一つは式 (I) で表されかつ包含されるルミネセンス性 1, 1' - ビナフチル誘導体でもよく、これはホール - 電子再結合を維持するホスト成分として、或いはホール - 電子再結合によって放出されるエネルギーに反応して光を放出しうる蛍光性または燐光性ゲスト物質として作用しうる。

10

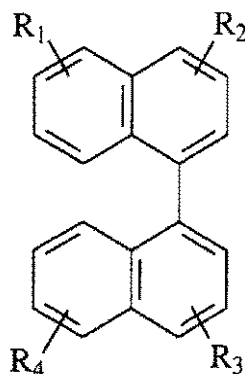
【 0032 】

本発明はいくつかの実施形態において、陽極及び陰極と、陽極及び陰極の間に設けられた EL 素子とを有する有機エレクトロルミネセンス素子であって、該 EL 素子が式 (I) のルミネセンス性 1, 1' - ビナフチル誘導体を含む発光層を少なくとも有している、有機エレクトロルミネセンス素子に関する。

20

【 0033 】

【 化 5 】



30

式 (I)

【 0034 】

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々、単独の置換基又は置換基群であり、それぞれ水素；炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルキル；炭素原子 3 乃至 15 個を有する脂環式アルキル；炭素原子約 6 乃至約 30 個を有するアリールまたは置換アリール；ナフタレン、アントラセン、ペリレン等の縮合芳香族環を完成するのに必要な炭素原子 4 乃至 24 個；炭素原子約 3 乃至約 15 個を有する脂環式アルキル基；トリメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニル基等で置換されていてもよいケイ素原子；フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、その他の複素環系の縮合複素芳香族環を完成するのに必要な炭素原子である炭素原子 5 乃至 24 個を有するヘテロアリール又は置換ヘテロアリール；炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、又はアリールアミノ；ハロゲン、シアノ基等から成る群から選択可能である。

40

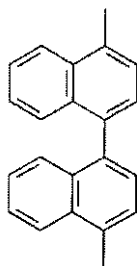
【 0035 】

式 (I) で表される 1, 1' - ビナフチル誘導体の実例としては下記の化合物が挙げられる。

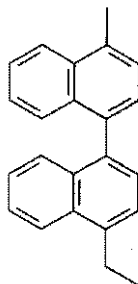
【 0036 】

50

【化 6】

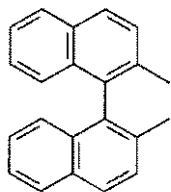


化合物 1

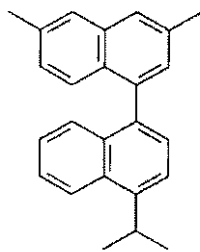


化合物 2

10

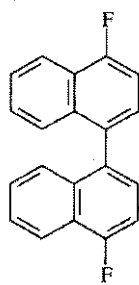


化合物 3

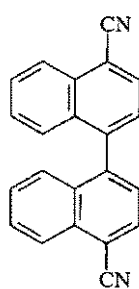


化合物 4

20

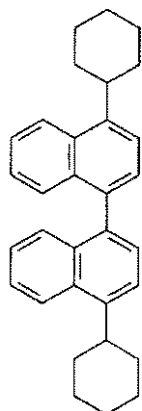


化合物 5

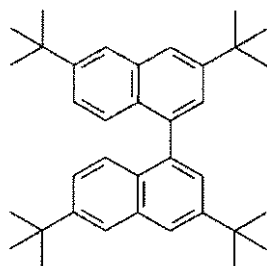


化合物 6

30



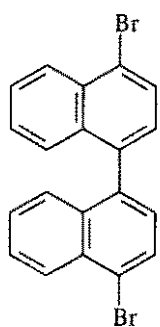
化合物 7



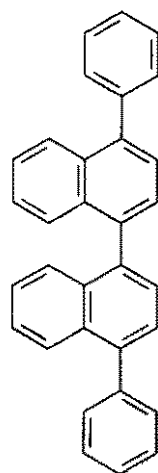
化合物 8

40

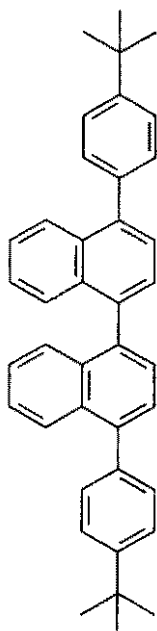
【化 7】



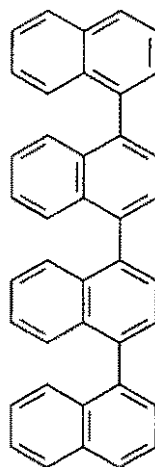
化合物 9



化合物 10



化合物 11



化合物 12

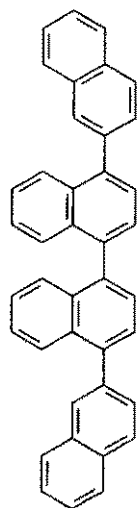
10

20

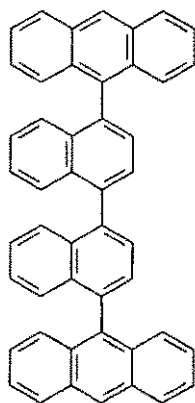
30

【 0 0 3 8 】

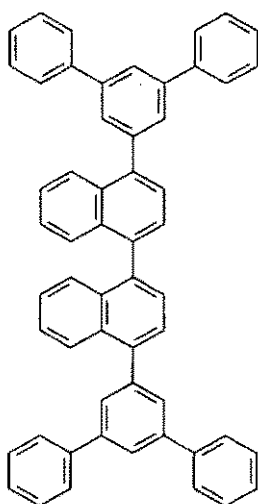
【化 8】



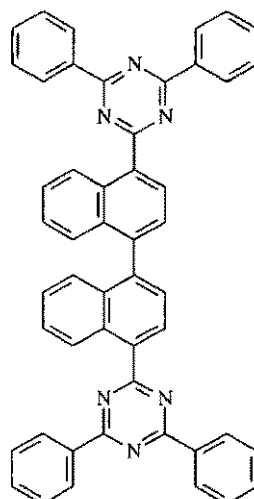
化合物 13



化合物 14



化合物 15



化合物 16

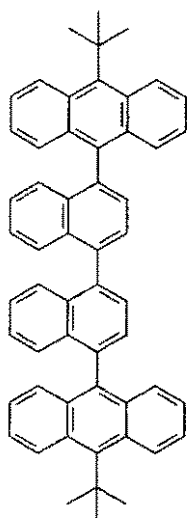
10

20

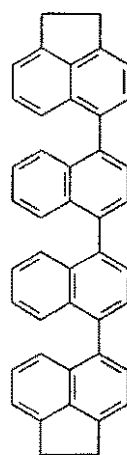
30

【 0 0 3 9 】

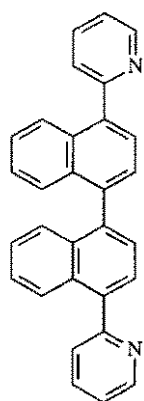
10



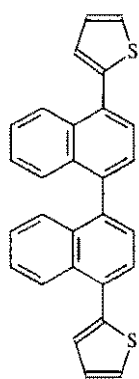
化合物 17



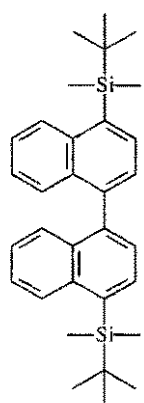
化合物 18



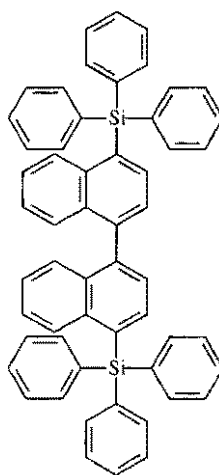
化合物 19



化合物 20



化合物 21



化合物 22

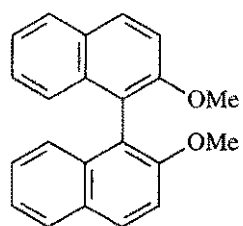
20

30

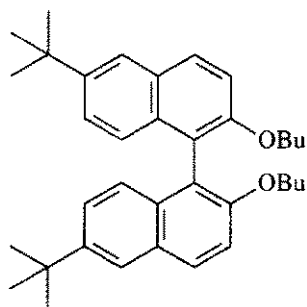
40

【 0 0 4 0 】

【化 1 0】

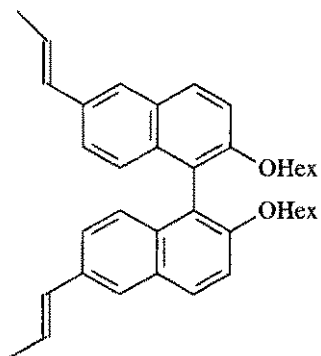


Compound 23

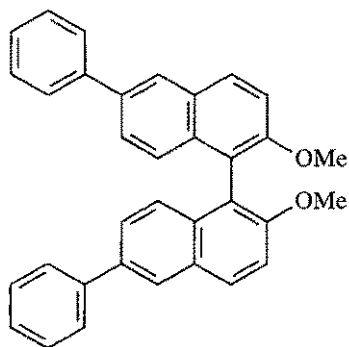


Compound 24

10

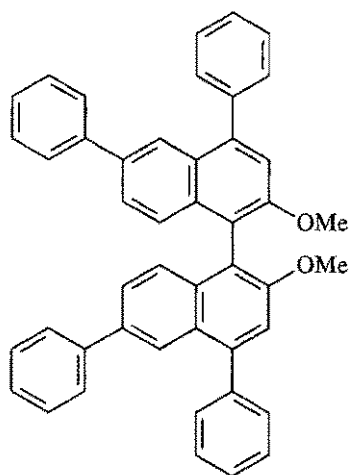


Compound 25

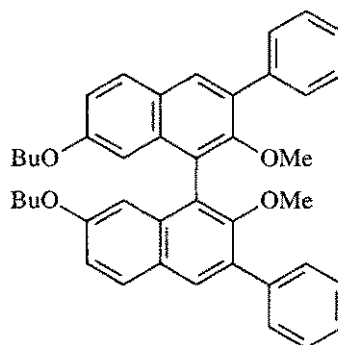


Compound 26

20



Compound 27



Compound 28

30

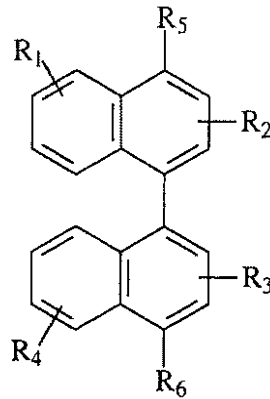
【 0 0 4 1】

優れた色純度を有する 1, 1' - ビナフチル誘導体からなる発光性成分の好ましい構造は式 (II) によって示される。この種の化合物は、4 及び 4' 位に更に共役を加えること

40

【 0 0 4 2】

【化 1 1】



10

式 (II)

【0043】

式 (II) において、R₁、R₂、R₃及びR₄は各々、単独の置換基又は置換基群であり、それぞれ水素；炭素原子1乃至約25個を有するアルキル；炭素原子3乃至15個を有する脂環式アルキル；炭素原子約6乃至約30個を有するアリールまたは置換アリール；ナフタレン、アントラセン、ペリレン等の縮合芳香族環を完成するのに必要な炭素原子4乃至24個；炭素原子約3乃至約15個を有する脂環式アルキル基；トリメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニル基等で置換されていてもよいケイ素原子；フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、その他の複素環系の縮合複素芳香族環を完成するのに必要な炭素原子である炭素原子5乃至24個を有するヘテロアリール又は置換ヘテロアリール；炭素原子1乃至約25個を有するアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、又はアリールアミノ；ハロゲン、シアノ基等から成る群から選択可能である。R₅及びR₆は、炭素原子約6乃至約30個を有するアリールまたは置換アリール；フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、その他の複素環系の複素芳香族縮合環を完成するのに必要な炭素原子である炭素原子5乃至24個を有するヘテロアリール又は置換ヘテロアリール；ナフタレン、アントラセン、ペリレン等の縮合芳香族環を完成するのに必要な炭素原子4乃至24個；及びトリメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニル基等で置換されていてもよいケイ素原子から成る群から選択される置換基を示す。

20

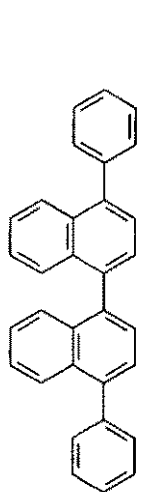
30

【0044】

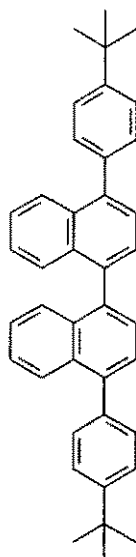
式 (II) で表される1,1'-ビナフチル誘導体の実例としては下記の化合物が挙げられる。

【0045】

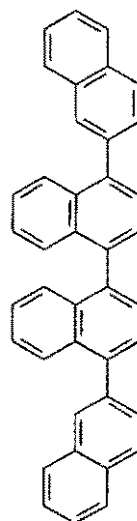
【化 1 2】



化合物 10

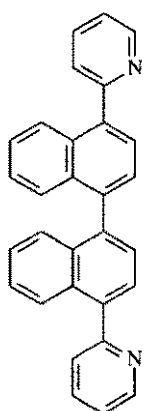


化合物 11

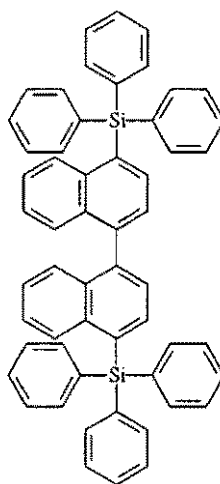


化合物 13

10



化合物 19



化合物 20

20

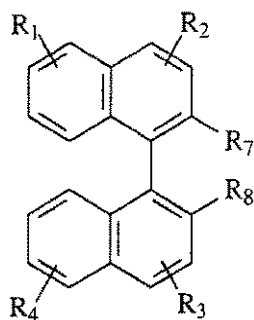
30

【0046】

良好な非晶質性を有する1, 1'-ビナフチル誘導体からなる発光性成分の好ましい構造は式(III)によって示される。この種の化合物は、2及び2'位への基の追加によって素子内での結晶充填度及び分子凝集が最小化されるため、優れた薄膜を形成する。

【0047】

【化 1 3】



式 (III)

40

50

【 0 0 4 8 】

式 (I I I) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々、単独の置換基又は置換基群であり、それぞれ水素；炭素原子 1 乃至約 2 5 個を有するアルキル；炭素原子 3 乃至 1 5 個を有する脂環式アルキル；炭素原子約 6 乃至約 3 0 個を有するアリールまたは置換アリール；ナフタレン、アントラセン、ペリレン等の縮合芳香族環を完成するのに必要な炭素原子 4 乃至 2 4 個；炭素原子約 3 乃至約 1 5 個を有する脂環式アルキル基；トリメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニル基等で置換されていてもよいケイ素原子；フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、その他の複素環系の縮合複素芳香族環を完成するのに必要な炭素原子である炭素原子 5 乃至 2 4 個を有するヘテロアリール又は置換ヘテロアリール；炭素原子 1 乃至約 2 5 個を有するアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、又はアリールアミノ；ハロゲン、シアノ基等から成る群から選択可能である。 R_7 及び R_8 は、炭素原子 1 乃至約 2 5 個を有するアルキル；炭素原子 1 乃至約 2 5 個を有するアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、又はアリールアミノ；ハロゲン、シアノ基等から成る群から選択される置換基を示す。

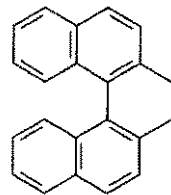
10

【 0 0 4 9 】

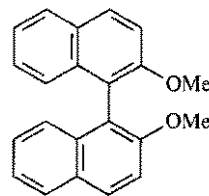
式 (I I I) で表される 1, 1' - ビナフチル誘導体の実例としては下記の化合物が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

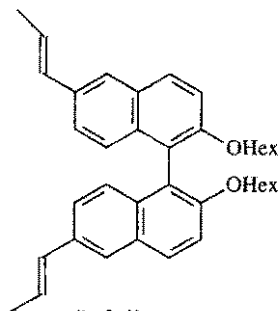
【 化 1 4 】



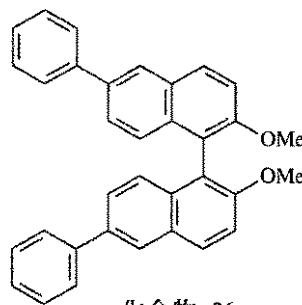
化合物 3



化合物 23



化合物 25



化合物 26

20

30

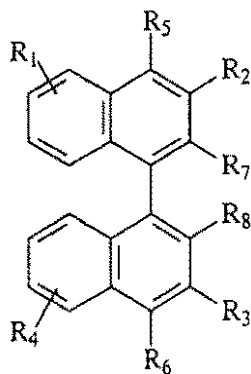
【 0 0 5 1 】

1, 1' - ビナフチル誘導体を含む発光性成分の他の好ましい構造は式 (I V) によって示される如く式 (I I) と式 (I I I) の化合物の特徴を組み合わせたものである。

40

【 0 0 5 2 】

【化 1 5】



10

式 (IV)

【0053】

式 (IV) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々、単独の置換基又は置換基群であり、それぞれ水素；炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルキル；炭素原子 3 乃至 15 個を有する脂環式アルキル；炭素原子約 6 乃至約 30 個を有するアリールまたは置換アリール；ナフタレン、アントラセン、ペリレン等の縮合芳香族環を完成するのに必要な炭素原子 4 乃至 24 個；炭素原子約 3 乃至約 15 個を有する脂環式アルキル基；トリメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニル基等で置換されていてもよいケイ素原子；フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、その他の複素環系の縮合複素芳香族環を完成するのに必要な炭素原子である炭素原子 5 乃至 24 個を有するヘテロアリール又は置換ヘテロアリール；炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、又はアリールアミノ；ハロゲン、シアノ基等から成る群から選択可能である。 R_5 及び R_6 は、炭素原子約 6 乃至約 30 個を有するアリールまたは置換アリール；フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、その他の複素環系の複素芳香族縮合環を完成するのに必要な炭素原子である炭素原子 5 乃至 24 個を有するヘテロアリール又は置換ヘテロアリール；ナフタレン、アントラセン、ペリレン等の縮合芳香族環を完成するのに必要な炭素原子 4 乃至 24 個；及びトリメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニル基等で置換されていてもよいケイ素原子から成る群から選択される置換基を示す。 R_7 及び R_8 は、炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルキル；炭素原子 1 乃至約 25 個を有するアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、又はアリールアミノ；ハロゲン、シアノ基等から成る群から選択される置換基を示す。

20

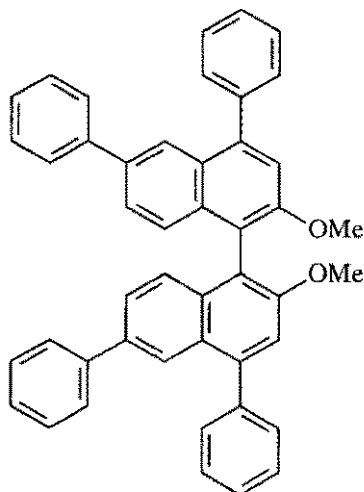
30

【0054】

式 (IV) で示す 1, 1'-ビナフチル誘導体の实例には下記の化合物が含まれる。

【0055】

【化 16】



化合物 27

10

【0056】

本明細書記載の 1, 1' - ビナフチル誘導体は通常的合成法で得てもよい。化合物 1, 1' - ビナフチル自身は所望のハロゲン化ナフタレンをトルエン、ニトロベンゼン、DMF、DMSOなどの溶剤中で銅ブロンズなどの触媒の存在下に還流温度でウルマン反応によって結合させて得ることが出来る。化合物 1 - 8 等の化合物はこの方法によって調製された。ウルマン反応は文献により周知である。

20

【0057】

化合物 9 は 1, 1' - ビナフチルのブロム化によって調製することもできる。臭素をジクロロメタン中で 1, 1' - ビナフチルに添加して（実施例 I）4, 4' - ジクロロ - 1, 1' - ビナフチルを得、続いてスズキ反応（実施例 II 及び III）を行って化合物 10 - 20 等を得ることもできる。

【0058】

化合物 1, 1' - ビ - 2 - ナフトールは市販であり、化合物 23 - 28 等化合物の調製に利用しうる。この種の化合物の調製反応は文献中で周知である。

30

【0059】

本明細書記載のルミネセンス性 1, 1' - ビナフチル誘導体は約 400 ナノメートルから例えば約 600 ナノメートルの領域に於いて固体状態で強い蛍光を示す。これはまた真空蒸着によって優れた熱的安定性を有する薄膜を形成しうる。

【0060】

いくつかの実施形態においては、本明細書記載の発光層 5 はさらに蛍光性又は燐光性物質を含むことが出来、該層は式 (I) で示す 1, 1' - ビナフチル誘導体をホスト物質として含むルミネセンス性組成物により構成される。ホスト成分である 1, 1' - ビナフチル誘導体と、ホール - 電子再結合に反応して光を放出しうる少量の蛍光性または燐光性ゲスト物質とを混合することによって、発光の色調及びエレクトロルミネセンス効率等の素子性能の改良が達成可能である。蛍光性又は燐光性物質は例えば約 0.01 乃至約 10 重量%、またはホスト成分 1, 1' - ビナフチル誘導体のモル数に対して約 0.01 乃至約 10 モル%、好ましくはホスト成分 1, 1' - ビナフチル誘導体に対して約 1 乃至約 5 重量%存在する。ゲスト物質として使用される適当な蛍光性又は燐光性物質は該ホスト成分のバンドギャップ以下の大きさのバンドギャップを有し、かつ該ホスト成分の電位よりも負でない電位を有する。本明細書記載の蛍光性又は燐光性物質はホスト成分 1, 1' - ビナフチル誘導体と混合して共通相 (common phase) を形成することが出来る。

40

【0061】

本明細書記載の発光層は任意の便利な方法で形成しうる。例えば前記発光層は真空蒸着

50

によるルミネセンス性 1, 1' - ビナフチル誘導体の蒸着あるいは 1, 1' - ビナフチル誘導体と蛍光性又は燐光性物質の共蒸着によって調製しうる。発光層の厚さは特に限定されず、約 5 乃至約 300 ナノメートル、好ましくは約 10 乃至約 100 ナノメートルとすることが出来る。

【0062】

陰極 7 は、例えば約 4.0 乃至約 6.0 eV (電子ボルト) の高仕事関数成分、或いは例えば約 2.5 乃至約 4.0 eV の低仕事関数成分を含む任意の金属を含むことが出来る。陰極は低仕事関数の金属 (約 4 eV 未満) と少なくとも一種類の他の金属とから構成しうる。第二又は他の金属に対する低仕事関数の金属の有効な割合は約 0.1 乃至約 99.9 重量%である。低仕事関数の金属の実例としてはアルカリ金属例えばリチウムまたはナトリウム、第 2 A 族またはアルカリ土類金属例えばベリリウム、マグネシウム、カルシウム、又はバリウム、希土類金属及びアクチニド金属を含む第 3 族金属例えばスカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、ユーロピウム、テルビウム、又はアクチニウムが挙げられる。リチウム、マグネシウム及びカルシウムが好ましい低仕事関数の金属である。

10

【実施例 1】

【0063】

4, 4' - ジブプロモ - 1, 1' - ビナフチル (化合物 9) の合成

化合物 1, 1' - ビナフチル (10 g) を、乾燥チューブと添加用漏斗が付いた 3 つ口の 1 L フラスコに入れ、600 ml のジクロロメタンに溶かし、氷浴により 0℃ に冷却した。臭素 (4.25 ml) を前記添加用漏斗に入れ、50 ml のジクロロメタンで希釈した。臭素溶液はゆっくりと反応液に添加された。反応液を 3 時間攪拌し、チオ硫酸ナトリウムの飽和水溶液 (200 ml) を加え、1 時間激しく攪拌した。有機層を除去し、水層を 2 × 200 ml のジクロロメタンで抽出した。有機層を回収し、乾燥し、減圧化で溶媒除去して茶色の粉末を得た。この粉末をトルエン中のフィルトリール (filterol) とアルミナの 50/50 混合物で処理し、濾過し、溶媒を減圧下で除去して 15.3 g の白色粉末を得た。この化合物およびその構造は、プロトン NMR 解析により確認された。

20

【実施例 2】

【0064】

4, 4' - [(4 - t - ブチル) ジフェニル] - 1, 1' - ビナフチル (化合物 11) の合成

4, 4' - ジブプロモ - 1, 1' - ビナフチル (5 g) と 4 - t - ブチルフェニルボロン酸 (3.3 g) をアルゴン下でトルエン (75 ml) とエタノール (15 ml) に溶かした。2.0 M 炭酸カリウム水溶液 (22 ml) を添加し、溶液をアルゴンでバージした。テトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム (0) (0.45 g) を添加し、得られた混合物を還流下で 48 時間加熱した。冷却後、層を分離し、有機層を 5% HCl で抽出し、さらに水で数回抽出した。有機層を回収し、乾燥させ、減圧下で溶媒を除去し、黄色の粉末を得た。固体を昇華によって精製し、270℃ の融点を有する目的化合物を 4.78 g 得た。この化合物の構造はプロトン NMR によって確認された。

30

【実施例 3】

【0065】

4, 4' - (2 - ナフチル) - 1, 1' - ビナフチル (化合物 13) の合成

4, 4' - ジブプロモ - 1, 1' - ビナフチル (5 g) と 2 - ナフタレンボロン酸 (4.6 g) をアルゴン下でトルエン (75 ml) とエタノール (15 ml) に溶かした。2.0 M 炭酸カリウム水溶液 (22 ml) を添加し、溶液をアルゴンでバージした。テトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム (0) (0.45 g) を添加し、得られた混合物を還流下で 48 時間加熱した。冷却後、層を分離し、有機層を 5% HCl で抽出し、さらに水で数回抽出した。有機層を回収し、乾燥させ、減圧下で溶媒を除去し、黄色の粉末を得た。固体を昇華によって精製し、285℃ の融点を有する目的化合物を 4.25 g 得た。この化合物の構造はプロトン NMR によって確認された。

40

【実施例 4】

50

【0066】

4, 4' - トリフェニルシリル - 1, 1' - ビナフチル(化合物 22)の合成

4, 4' - ジブromo - 1, 1' - ビナフチル (5 g) をアルゴン下で無水ジエチルエーテルに溶かした。反応液を - 78 に冷却し、n - ブチルリチウム (シクロヘキサン中 2.0 M、13.34 ml) をゆっくり添加した。反応液を 2 時間攪拌し、その間に室温まであったまった。トリフェニルシリルクロライド (7.8 g) を反応液に添加した。反応液をアルゴン下で室温で一晩攪拌した。反応液を飽和重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、さらに飽和塩化アンモニウム水溶液で洗浄した。有機層を回収し、乾燥させ、減圧下で溶媒を除去して黄色のオイルを得た。生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (5% 酢酸エチル / ヘキサン) で精製し、さらに昇華によって精製して 310 の融点を有する目的化合物を 5.86 g 得た。この化合物の構造はプロトン NMR によって確認された。

10

【実施例 5】

【0067】

式 (I) の蛍光性 1, 1' - ビナフチル誘導体の発光層を有する有機 EL 素子は以下のような手法によって作製することができる。

1. 500 の厚さの酸化インジウム錫 (ITO) 陽極がコーティングされたガラス支持体を選択された。ガラス支持体の厚さは約 1 mm であった。ガラスを市販の洗剤によって洗浄し、脱イオン水によってリンスし、真空オーブンで 60 1 時間乾燥した。使用前にガラスを UV オゾンで 0.5 時間処理した。

2. 次にガラス支持体上にコーティングされた ITO 陽極を真空蒸着チャンバー中に入れ、ホール輸送層を付与した。ホール輸送層の蒸着速度と層厚をインフ리콘 - モデル IC / 5 コントローラー (Infri-con Model IC / 5 controller) で調節した。約 5×10^{-6} Torr の圧力で、30 nm の厚さの N, N' - 1 - ナフチル - N, N' - ジフェニル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミンのホール輸送層を 0.6 nm / 秒の割合でタンタルボートから蒸着した。

20

3. ホール輸送層上に 0.6 nm / 秒の割合で 40 nm の厚さの 4, 4' - (2 - ナフチル) - 1, 1' - ビナフチル(化合物 13)の発光層を蒸着した。

4. 発光層上に、最初に 0.6 nm / 秒の割合で 10 nm の厚さのトリス (1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) - 1, 3, 5 - トリアジンの層を蒸着し、続いて同じ割合で 20 nm の厚さのトリス (8 - ヒドロキシキノリナト) アルミニウムの層を蒸着して、合計 30 nm の厚さの電子輸送層を蒸着した。

30

5. さらにその上に、独立に制御された Mg を含むタンタルボートと Ag を含むタンタルボートを同時に用いて、合計として 0.5 nm / 秒の割合で 100 nm の厚さのマグネシウム - 銀合金陰極を蒸着した。典型的な組成は Mg : Ag = 9 : 1 であった。最後に 200 nm の厚さの銀層を Mg : Ag 陰極上に、反応性の Mg を環境中の水分から保護することを主目的として重層した。

【0068】

31.25 mA / cm² の直流で駆動した場合のこの素子からの光出力は 80 cd / m² であった。この素子はミノルタクロマメーター CS - 100 で測定した際に CIE 色座標において X = 0.147、Y = 0.073 の青色発光を示した。

40

【実施例 6】

【0069】

式 (I) の蛍光性 1, 1' - ビナフチル誘導体の発光層を有する有機 EL 素子は以下のような手法によって作製することができる。

1. 500 の厚さの酸化インジウム錫 (ITO) 陽極がコーティングされたガラス支持体を選択された。ガラス支持体の厚さは約 1 mm であった。ガラスを市販の洗剤によって洗浄し、脱イオン水によってリンスし、真空オーブンで 60 1 時間乾燥した。使用前にガラスを UV オゾンで 0.5 時間処理した。

2. 次にガラス支持体上にコーティングされた ITO 陽極を真空蒸着チャンバー中に入れ、ホール輸送層を付与した。ホール輸送層の蒸着速度と層厚をインフ리콘 - モデル I

50

C / 5 コントローラー (In f r i c o n M o d e l I C / 5 c o n t r o l l e r) で調節した。約 5×10^{-6} Torr の圧力下で、30 nm の厚さの N , N' - 1 - ナフチル - N , N' - ジフェニル - 1 , 1' - ビフェニル - 4 , 4' - ジアミンのホール輸送層を 0 . 6 nm / 秒の割合でタンタルポートから蒸着した。

3 . ホール輸送層上に 0 . 6 nm / 秒の割合で 40 nm の厚さの 4 , 4' - トリフェニルシリル - 1 , 1' - ビナフチル (化合物 22) の発光層を蒸着した。

4 . 発光層上に、最初に 0 . 6 nm / 秒の割合で 10 nm の厚さのトリス (1 , 1' - ビフェニル - 4 - イル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンの層を蒸着し、続いて同じ割合で 20 nm の厚さのトリス (8 - ヒドロキシキノリナト) アルミニウムの層を蒸着して、合計 30 nm の厚さの電子輸送層を蒸着した。

5 . さらにその上に、独立に制御された Mg を含むタンタルポートと Ag を含むタンタルポートを同時に用いて、合計として 0 . 5 nm / 秒の割合で 100 nm の厚さのマグネシウム - 銀合金陰極を蒸着した。典型的な組成は Mg : Ag = 9 : 1 であった。最後に 200 nm の厚さの銀層を Mg : Ag 陰極上に、反応性の Mg を環境中の水分から保護することを主目的として重層した。

【 0 0 7 0 】

62 . 5 mA / cm² の直流で駆動した場合のこの素子からの光出力は 70 cd / m² であった。この素子はミノルタクロマメーター CS - 100 で測定した際に CIE 色座標において X = 0 . 149、Y = 0 . 092 の青色発光を示した。

【 実施例 7 】

【 0 0 7 1 】

ホスト物質としての 1 , 1' - ビナフチル誘導体と蛍光性の青ドーパント物質からなる発光層を有する有機 EL 素子は以下のような手法によって作製することができる。

1 . 500 の厚さの酸化インジウム錫 (ITO) 陽極がコーティングされたガラス支持体を選択された。ガラス支持体の厚さは約 1 mm であった。ガラスを市販の洗剤によって洗浄し、脱イオン水によってリンスし、真空オーブンで 60 1 時間乾燥した。使用直前にガラスを UV オゾンで 0 . 5 時間処理した。

2 . 次にガラス支持体上にコーティングされた ITO 陽極を真空蒸着チャンバー中に入れ、ホール輸送層を付与した。ホール輸送層の蒸着速度と層厚をインフリコン - モデル IC / 5 コントローラー (In f r i c o n M o d e l I C / 5 c o n t r o l l e r) で調節した。約 5×10^{-6} Torr の圧力下で、30 nm の厚さの N , N' - 1 - ナフチル - N , N' - ジフェニル - 1 , 1' - ビフェニル - 4 , 4' - ジアミンのホール輸送層を 0 . 6 nm / 秒の割合でタンタルポートから蒸着した。

3 . 独立に制御された 4 , 4' - (2 - ナフチル) - 1 , 1' - ビナフチル (化合物 13) を含むタンタルポートと蛍光性青色ドーパント BD 2 を含むタンタルポートからの同時蒸着によってホール輸送層上に 42 nm の厚さの発光層を蒸着した。このとき化合物 13 を含むタンタルポートからの蒸着は 0 . 6 nm / 秒の割合で行われ、BD 2 を含むタンタルポートからの蒸着速度はこの物質が 2 . 0 質量% ドープされるような速度とした。

4 . 発光層上に、最初に 0 . 6 nm / 秒の割合で 10 nm の厚さのトリス (1 , 1' - ビフェニル - 4 - イル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンの層を蒸着し、続いて同じ割合で 20 nm の厚さのトリス (8 - ヒドロキシキノリナト) アルミニウムの層を蒸着して、合計 30 nm の厚さの電子輸送層を蒸着した。

5 . さらにその上に、独立に制御された Mg を含むタンタルポートと Ag を含むタンタルポートを同時に用いて、合計として 0 . 5 nm / 秒の割合で 100 nm の厚さのマグネシウム - 銀合金陰極を蒸着した。典型的な組成は Mg : Ag = 9 : 1 であった。最後に 200 nm の厚さの銀層を Mg : Ag 陰極上に、反応性の Mg を環境中の水分から保護することを主目的として重層した。

【 0 0 7 2 】

31 . 25 mA / cm² の直流で駆動した場合のこの素子からの光出力は 235 cd / m² であった。この素子はミノルタクロマメーター CS - 100 で測定した際に CIE 色

10

20

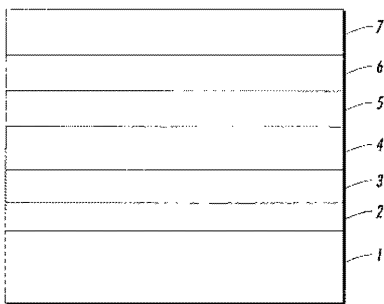
30

40

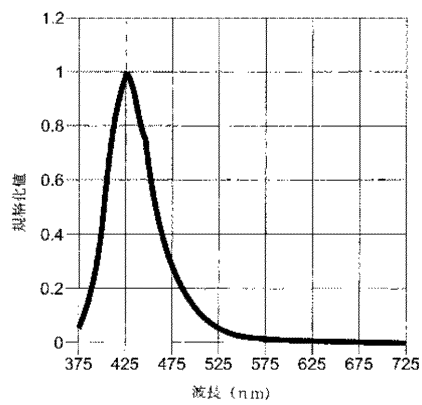
50

座標において $X = 0.152$ 、 $Y = 0.174$ の青色発光を示した。

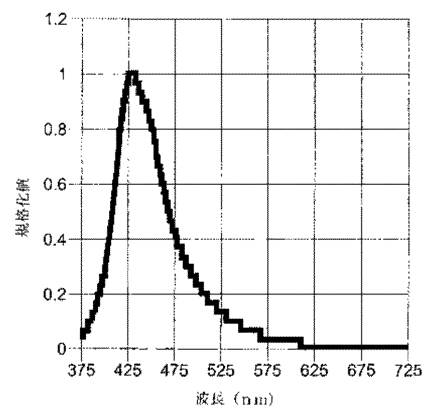
【図 1】



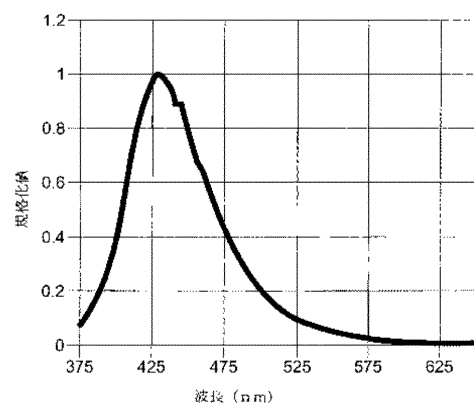
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)

C 0 9 K 11/06 6 4 0
 C 0 9 K 11/06 6 4 5
 C 0 9 K 11/06 6 3 5
 C 0 9 K 11/06 6 1 5
 C 0 7 C 25/22
 C 0 7 C 15/58
 C 0 7 F 7/08 C

(72)発明者 ジェニファー エー . コガン

カナダ国 エヌ 3 シー 4 エル 6 オンタリオ州 ケンブリッジ マクファーレーン ドライブ
 1 2 3

(72)発明者 ナン - シン フー

カナダ国 エル 6 エイチ 6 ビー 4 オンタリオ州 オークヴィル ファーンリー クレセント
 1 5 9

(72)発明者 ハニー アジズ

カナダ国 エル 6 エイチ 7 エル 6 オンタリオ州 オークヴィル チャプリン ロード 2 4 5
 7

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC07 CC12 CC21 CC24 DD53 DD59 DD66

DD68 DD71 DD74 DD78

4H006 AA03 AB91

4H049 VN01 VP02 VQ08 VR24 VU25