

(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2004-256453

(P2004-256453A)

(43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int.Cl.⁷

C07D 487/04

C09K 11/06

H05B 33/14

F I

C07D 487/04

1 4 8

C09K 11/06

6 4 5

C09K 11/06

6 9 0

H05B 33/14

B

テーマコード (参考)

3 K 0 0 7

4 C 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-49593 (P2003-49593)

(22) 出願日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(74) 代理人 100077698

弁理士 吉田 勝広

(74) 代理人 100098707

弁理士 近藤 利英子

(72) 発明者 伊藤 潔

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB18 DB03 FA01

4C050 AA01 BB08 CC08 EE04 FF01

GG04 HH04

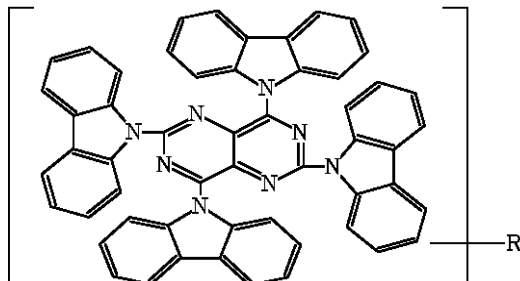
(54) 【発明の名称】ピリミドピリミジン系化合物、組成物および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】結晶性や昇華性を低減し、溶剤溶解性を向上させた新規な有機蛍光性材料や電荷輸送性材料を開発し、EL素子発光層等の成膜を乾式方式ではなく、湿式方式によって行うことができる有機蛍光性材料、電荷輸送性材料等の提供。

【解決手段】下記一般式(1)で表されることを特徴とするピリミドピリミジン系化合物。

一般式(1)



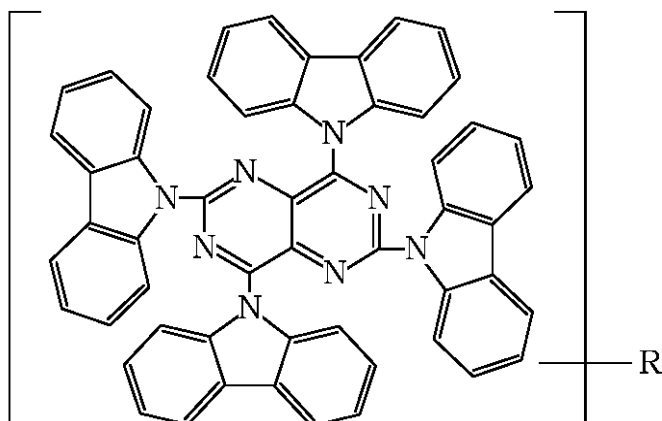
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表されることを特徴とするピリミドピリミジン系化合物。

一般式（１）



10

（上記一般式（１）において、置換基 R は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキルエーテル基、アルコキシ基、アミノ基、スルホンアミド基、アリール基またはアリールオキシ基の少なくとも１個を示し、R が複数である場合には、それらの複数の R はそれぞれ同一でも異なっても構わない。）

20

【請求項 2】

請求項 1 に記載のピリミドピリミジン系化合物を含有することを特徴とする組成物。

【請求項 3】

一对の対向電極と、これらによって挟持された単層あるいは多層の有機化合物層から構成されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、請求項 1 に記載のピリミドピリミジン系化合物の少なくとも１種類を含有する層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】

陰極と発光層の間に隣接して電子輸送性化合物を含む層を設けた請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項 5】

陽極と発光層の間に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けた請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

陰極と発光層の間に隣接して電子輸送性化合物を含む層を設け、かつ陽極と発光層の間に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けた請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

40

本発明は、ピリミドピリミジン系化合物、該化合物を含有する組成物および該ピリミドピリミジン系化合物を用いて作製された有機エレクトロルミネッセンス（以下「EL」と略す）素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機 EL 素子は、有機蛍光層を一对の対向電極に挟んで構成されており、一方の電極から注入された電子と、もう一方の電極から注入された正孔が、発光層内で再結合したときに、発光層が発光する。このような素子は、1963年に、M. Pope、H. P. Kallmann などによりアントラセンの単結晶に直流電圧を印加すると発光が生じることが見出されたことから、研究開発が本格的に始まり、1987年には、KODAK 社の T.

50

W. T a n g らにより、有機薄膜積層構造を利用した有機 E L 素子が初めて発表された。

【0003】

その後、この発表モデルをもとに、材料、層構成、層構成方法、素子化方法など、様々な面から、機能向上を目指した E L 素子の研究開発が進められている。一般的な E L 素子の層構成を図 1 に示す。これらの各層の中で、発光特性および色特性に大きく影響する、電子輸送層、正孔輸送層、発光層の各有機層には、例えば、電子輸送層に、アントラキノジメタンなどが使用され、正孔輸送層には、フタロシアニンなどが使用され、発光層にはピレンなどが使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このように、各層を形成するための、多種多様の有機材料が開発されているが、その殆どが、トルエン、キシレンなどの汎用有機溶剤に難溶なうえに、結晶性（凝集力）が高く、化合物種によっては昇華性を有しているため、成膜方法としては、溶液を用いる簡便な湿式方式ではなく、真空系を用いた乾式方式によるものが殆どである。そのため、高プロセスコストとなるうえに、真空装置を用いる関係上、大基板サイズの成膜は困難であるという問題があり、今後、有機 E L 素子、有機 E L ディスプレイの大画面化対応やコストメリットを考える上で大きな課題の一つである。

【0005】

現在のところ、上記の課題に対し、例えば、発光層であれば、ポリビニルカルバゾールと色素ドーピングによる湿式成膜が検討および提案されているが、ドーピングする色素は、溶剤に難溶であり、やはり一般的に蒸着によりドーピングされており、上記の課題は解決されていない。

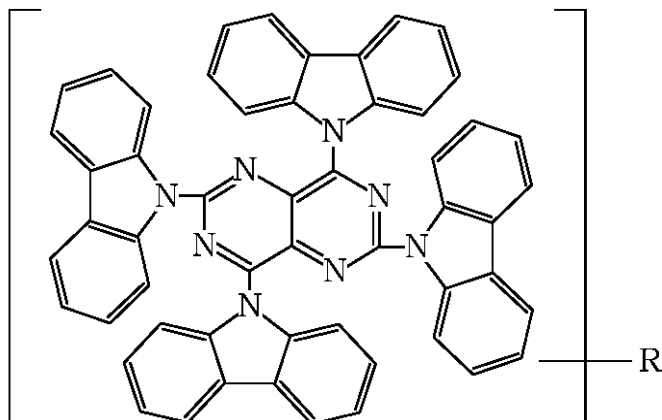
従って本発明の目的は、結晶性や昇華性を低減し、溶剤溶解性を向上させた新規な有機蛍光性材料や新規ドーピング材料を開発し、発光層などの製膜を乾式方式ではなく、湿式方式によって行うことができる有機蛍光性材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、下記一般式（1）で表されることを特徴とするピリミドピリミジン系化合物、該化合物を含有していることを特徴とする組成物、および該ピリミドピリミジン系化合物を用いた E L 素子を提供する。

一般式（1）



（上記一般式（1）において、置換基 R は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキルエーテル基、アルコキシ基、アミノ基、スルホンアミド基、アリール基またはアリーロキシ基の少なくとも 1 個を示し、R が複数である場合には、それらの複数の R はそれぞれ同一でも異なっても構わない。）

【0007】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。本発明で原料として用

10

20

30

40

50

いるカルバゾールは、合成が比較的容易で、古くから導電性や蛍光性を有する物質として知られており、電荷輸送性や色特性の観点から興味深い低分子化合物である。しかしながら、これらの化合物は一般に昇華性を有し、結晶性が高いことから、塗布型有機EL素子の発光層などとして使用するには、何らかの方法によって溶剤溶解性を確保しつつ、昇華性や結晶性を抑制する必要がある。

【0008】

そこで、本発明では、ピリミドピリミジン環により、複数のカルバゾールを連結させ、カルバゾールの安定性を損なわない程度の高分子量化、塗布適性付与および電荷輸送性、発光特性（濃度）の向上を図ったものである。

【0009】

本発明のピリミドピリミジン系化合物の好ましい製造方法の1例を以下に説明する。上記一般式（1）で表されるピリミドピリミジン系化合物は、公知のカルバゾールまたはその置換誘導体4モル当たり約1モルの2, 4, 6, 8-テトラクロロピリミド〔5, 4-d〕ピリミジンを用い、有機溶剤中において水素化ナトリウムや水素化リチウムなど塩基の存在下に反応させることによって得られる。このようにして得られる上記一般式（1）で表されるピリミドピリミジン系化合物は、昇華性や結晶性を抑制しつつ、汎用の有機溶剤に溶解性があり、十分に精製することができ、殆ど純品として得られる。

この場合には、置換基Rは好ましくは1、2、3または4個が導入される。置換基Rが更に反応性である場合には、該反応性を利用して他の化合物と反応させて別の置換基とすることができる。例えば、置換基が、水酸基やアミノ基などである場合には該水酸基やアミノ基などに種々の化合物を反応させることができる。

【0010】

他の例としては、カルバゾールと2, 4, 6, 8-テトラクロロピリミド〔5, 4-d〕ピリミジンとを上記と同様に反応させたRが水素原子である前記一般式（1）の化合物に置換基を導入する方法である。例えば、Rが水素原子である前記一般式（1）の化合物をクロルスルホン化、クロルメチル化、ハロゲン化、ニトロ化・還元によるアミノ化、水酸基などの導入を行い、これらの反応性基に各種の化合物を反応させることにより所望の置換基を導入することができる。この場合に得られる前記一般式（1）の化合物の置換基数は整数にならない場合（置換基の異なる混合物）もあり、この場合に置換基数（n）は1～8の範囲が好ましい。以上は置換基導入の幾つかの例であり、本発明はこれらの例示に限定されない。このようにして得られる上記一般式（1）で表されるピリミドピリミジン系化合物は、昇華性や結晶性を抑制しつつ、汎用の有機溶剤に溶解性があり、十分に精製することができ、殆ど純品として得られる。

【0011】

また、上記一般式（1）で表わされる化合物に以上の如くして導入される置換基Rとしては、例えば、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキルエーテル基、アルコキシ基、アミノ基、スルホンアミド基、アリール基またはアリールオキシ基を示し、複数のRはそれぞれ同一でも異なっても構わない。

【0012】

さらに具体的には、置換基Rとしては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 2-ジクロロイソブチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、プロモメチル基、ジプロモメチル基、トリプロモメチル基、1-プロモエチル基、2-プロモエチル基、2-プロモイソブチル基、1, 2-ジプロモエチル基、1, 2-ジプロモイソブチル基、1, 3-ジプロモイソプロピル基、2, 3-ジプロモ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリプロモプロピル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、1-ヨ

10

20

30

40

50

ードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 2-ジヨードイソブチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 2-ジアミノイソブチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*tert*-ブチル基、シアノメチル基、ジシアノメチル基、トリシアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 2-ジシアノイソブチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 2-ジニトロイソブチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*tert*-ブチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 2-ジヒドロキシイソブチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*tert*-ブチル基などの官能基である各置換基や、クラウンエーテル基、アザクラウンエーテル基、クラウンチオエーテル基などが挙げられる。

10

【0013】

無置換または置換アミノ基としては、 $-NR_1R_2$ において、 R_1 および R_2 がそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 2-ジクロロイソブチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 2-ジブロモイソブチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 2-ジヨードイソブチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 2-ジアミノイソブチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*tert*-ブチル基、シアノメチル基、ジシアノメチル基、トリシアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 2-ジシアノイソブチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 2-ジニトロイソブチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*tert*-ブチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 2-ジヒドロキシイソブチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*tert*-ブチル基などの官能基である各置換基が挙げられる。

20

30

40

【0014】

無置換または置換スルホンアミド基としては、 $-SO_2NR_1R_2$ において、 R_1 および R_2 がそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、1

50

ークロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 2-ジクロロイソブチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 2-ジブロモイソブチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 2-ジヨードイソブチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 2-ジアミノイソブチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、シアノメチル基、ジシアノメチル基、トリシアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 2-ジシアノイソブチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 2-ジニトロイソブチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 2-ジヒドロキシイソブチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基などの官能基である各置換基が挙げられる。

10

20

【0015】

無置換または置換アルコキシ基としては、-ORにおいてRがメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 2-ジクロロイソブチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 2-ジブロモイソブチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 2-ジヨードイソブチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 2-ジアミノイソブチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、シアノメチル基、ジシアノメチル基、トリシアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 2-ジシアノイソブチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 2-ジニトロイソブチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 2-ジヒドロキシイソブチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基などの官能基である各置換基が挙げられる。

30

40

【0016】

50

無置換または置換アリールオキシ基としては、 $-OR$ においてRがフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、1-アントリル基、2-アントリル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、3-ターフェニル基、4-ターフェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、インドリル基、イソインドリル基、ベンゾフラン基、キノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリル基、5-キノキサリル基、6-キノキサリル基、アクリジル基、カルバゾリル基、フェナンシルジル基、1,7-フェナントロリン基、1,8-フェナントロリン基、1,9-フェナントロリン基、1,10-フェナントロリン基、2,7-フェナントロリン基、2,8-フェナントロリン基、2,9-フェナントロリン基、フェノチアジル基、フェノキサジル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基などの官能基である各置換基が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0017】

以上の如くして得られる本発明のピリミドピリミジン系化合物は、他の材料と合わせて、例えば、適当な有機溶剤中に、必要に応じて他の材料とともに溶解または分散させて本発明の組成物とすることができる。該組成物は各種用途に有用である。例えば、各種印刷インキのワニス中に溶解または分散させて蛍光性印刷インキとして美しい印刷物を与える。また、各種塗料のベヒクル中に溶解または分散させて蛍光性塗料として美しい塗膜を与える。その他合成樹脂の着色剤としても有用である。

【0018】

本発明のピリミドピリミジン系化合物は特に塗布型EL素子の発光層形成材料として有用である。以下EL素子に应用する例を詳しく説明する。本発明のピリミドピリミジン系化合物は、溶剤に溶解させてEL素子の発光層を成膜することができる。本発明のピリミドピリミジン系化合物に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレンなどが例示される。ピリミドピリミジン系化合物の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1質量%以上溶解させることができる。EL素子作成の際にこれらの有機溶媒可溶性のピリミドピリミジン系化合物を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、製造上非常に有利である。

【0019】

本発明の有機EL素子の構造については、少なくとも一方が透明または半透明である一対の対向電極と、これらによって挟持された単層あるいは多層の有機化合物層に前記本発明のピリミドピリミジン系化合物を少なくとも1種類を含有する層を有してさえいれば特に制限はなく、公知の構造を採用することができる。例えば、本発明のピリミドピリミジン系化合物からなる発光層、もしくは本発明のピリミドピリミジン系化合物と電荷輸送材料（電子輸送材料と正孔輸送材料の総称を意味する）との混合物からなる発光層、もしくは本発明のピリミドピリミジン系化合物と発光性ドーピング材料（蛍光発光性ドーピング材料と燐光発光性ドーピング材料の総称を意味する）との混合物からなる発光層の両面に一対の電極を有する構造のもの、さらに陰極と発光層の間に電子輸送材料を含む電子輸送層、または陽極と発光層の間に正孔輸送材料を含む正孔輸送層を積層したものが例示される。また、発光層や電荷輸送層は、一層の場合と複数の層を組み合わせる場合も本発明に含まれる。また、本発明のピリミドピリミジン系化合物または電荷輸送材料を高分子化合物に分散させた層とすることもできる。

【0020】

本発明のピリミドピリミジン系化合物を発光材料として使用する場合に用いられる電荷輸送材料、すなわち、電子輸送材料または正孔輸送材料としては公知のものが使用でき、特に限定されないが、正孔輸送材料としてはピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、ス

チルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体などが例示され、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラジノキメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体などが例示される。これらのうち、電子輸送性の化合物と正孔輸送性の化合物のいずれか一方、または両方を同時に使用すればよい。これらは単独で用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。発光層と電極の間に電荷輸送層（電子輸送層と正孔輸送層の総称を意味する）を設ける場合、これらの電荷輸送材料を使用して電荷輸送層を形成すればよい。

10

【0021】

本発明のピリミドピリミジン系化合物を電荷輸送性材料として使用する場合に用いられる発光材料または発光性ドーピング材料としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、キナクリドン系、ポリメチン系、キサントゲン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、芳香族アミン、ルブレン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体、キノリン金属錯体、有機イリジウム錯体、CdSeやCdSなどの可視域にバンドギャップの値を持つ半導体のナノ結晶などを用いることができる。

【0022】

次に、本発明のピリミドピリミジン系化合物を用いた有機EL素子の代表的な作製方法について述べる。陽極および陰極からなる一対の電極は、平面発光の有機EL素子を得るためには、電極の少なくとも一方が透明または半透明であって、この透明または半透明な電極側から発光を取り出すことが望ましいが、素子の端面から発光を取り出す形態を取る場合にはこの限りではない。

20

【0023】

有機EL素子の発光取り出し方向を基板側としたときには、基板および有機EL素子の電極のうち基板上に設けられる電極が透明または半透明であることが望ましい。基板には石英、ソーダガラスなどのガラス板、金属板や金属箔、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などのプラスチックなどが用いられる。

30

【0024】

電極には導電性の金属酸化物膜や金属薄膜などが用いられる。具体的には、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）などの導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケルなどの金属、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、これらの混合物または積層物などが挙げられ、特に、高導電性や透明性などの点からITOを好ましく陽極として用いることができる。

【0025】

次いで、電極上に発光材料として上記ピリミドピリミジン系化合物、またはピリミドピリミジン系化合物と電荷輸送材料、またはピリミドピリミジン系化合物と発光性ドーピング材料を含む発光層を形成する。形成方法としては、これら材料の熔融液、溶液、分散液、または混合液を使用するスピンコート法、キャストコート法、ディップコート法、ダイコート法、ビードコート法、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法などの塗布方法により成膜することが特に好ましい。

40

【0026】

発光層の膜厚としては、1nm～1μm、好ましくは2nm～500nm、さらに好ましくは5nm～200nmである。なお、塗布法により成膜した場合には、溶媒を除去するために、好ましくは減圧下または不活性雰囲気下で、30～300℃、好ましくは60～200℃の温度で加熱乾燥することが望ましい。

【0027】

50

また、この発光層と電荷輸送材料とを積層する場合には、上記の成膜方法で発光層を設ける前に陽極上に正孔輸送層を形成する、または、発光層を設けた後に電子輸送層を形成することが望ましい。電荷輸送層の形成方法としては、特に限定されないが、固体状態からの真空蒸着法、または溶融状態、溶液状態、分散液状態、混合液状態からのスピンコート法、キャストコート法、ディップコート法、ダイコート法、ビードコート法、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法を用いることができる。電荷輸送層の膜厚としては、1 nm ~ 1 μm、好ましくは2 nm ~ 500 nm、さらに好ましくは5 nm ~ 200 nmである。

【0028】

次いで発光層または電荷輸送層の上に電極を設ける。この電極は陰極となる。陰極としては電子を注入しやすいように4 eVより小さい仕事関数を持つものが好ましく、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、セシウムなど）およびそのハロゲン化物（例えば、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化セシウムなど）、アルカリ土類金属（カルシウム、マグネシウムなど）およびそのハロゲン化物（フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなど）、アルミニウム、銀などの金属、導電性金属酸化物およびこれらの合金または混合物などが挙げられる。

【0029】

陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、金属薄膜を圧着するラミネート法などが用いられる。陰極作製後、有機EL素子を保護する保護層を装着してもよい。有機EL素子を長期間安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層または保護カバーを装着することが望ましい。この保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物、珪素酸化物、珪素窒化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、このカバーを熱硬化樹脂や光硬化樹脂で素子基板と張り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。

【0030】

本発明の有機EL素子を用いて面状の素子を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機層を極端に厚く形成して実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法が挙げられる。

【0031】

さらに、ドットマトリクス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置する方法、片方の電極をTFTで選択駆動できるようにする方法などが挙げられる。また、同一面状に発光色の異なる有機EL素子を複数配置することにより部分カラー表示、マルチカラー表示、フルカラー表示が可能となる。

【0032】

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

<実施例1>

カルバゾール（東京化成工業（株）製）7.0 gと2, 4, 6, 8-テトラクロロピリミド[5, 4-d]ピリミジン（東京化成工業（株）製）2.7 gとを、脱水したテトラヒドロフラン100 ml中において水素化ナトリウムの存在下に80℃で18時間還流加熱し、反応させた後、減圧乾燥して残留溶剤を取り除いた結果、粗粉末6.3 gを得た。この粗粉末の融点を測定したところ、255~257℃付近で分解した（カルバゾールの融点は245℃）。さらに、本粗粉末を過剰のクロロスルホン酸（純正化学（株）製）に溶解させクロロスルホン化した上で、過剰のメタノール（東京化成工業（株）製）と反応さ

10

20

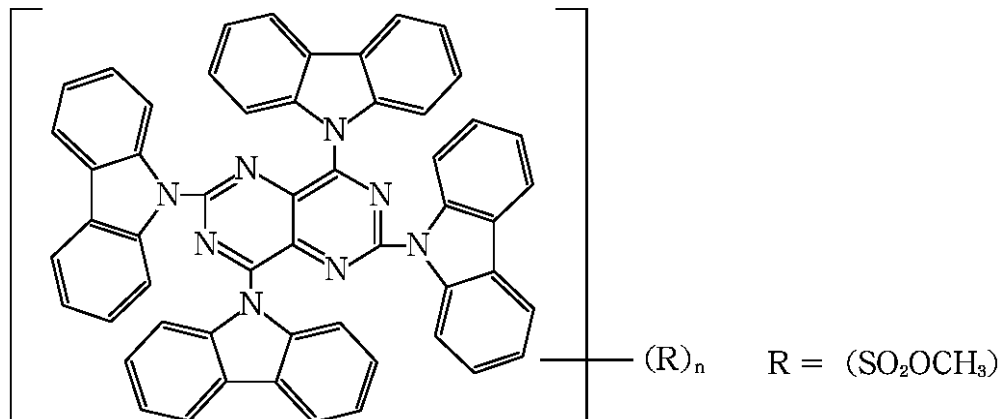
30

40

50

せ、未反応不純物や副生成物を分離除去した後、減圧乾燥した結果、粉末 6.8 g を得た。この粉末の赤外吸収スペクトルを測定した結果を図 2 に示す。測定結果より、この粉末が、求める下記式の化合物であることを確認した。（なお、元素分析の結果、式中の n は平均値で 8 であった）。また、この材料の蛍光スペクトルを測定した結果、良好な蛍光発光を示すことが分かった（図 3 参照）。

【0033】



10

【0034】

20

<実施例 2～6>

実施例 1 におけるメタノールに代えて、他のアルコールを用いた以外は実施例 1 と同様にして本発明のピリミドピリミジン系化合物を得た。なお、元素分析、赤外吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルは実施例 1 の場合と同様に測定した。その結果を下記表 1 に示す。

【0035】

表 1

実施例	R	n 平均値	蛍光極大 (nm)
2	SO ₂ OC ₂ H ₅	8	390、400
3	SO ₂ OC ₃ H ₇ (n)	8	400
4	SO ₂ OC ₄ H ₉ (n)	4	400
5	SO ₂ OC ₆ H ₁₃ (n)	4	400
6	SO ₂ OC ₈ H ₁₇ (n)	4	405

30

【0036】

40

<実施例 7～11>

実施例 1 におけるメタノールに代えて、脂肪族低級アミンを用いた以外は実施例 1 と同様にして本発明のピリミドピリミジン系化合物を得た。なお、元素分析、赤外吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルは実施例 1 の場合と同様に測定した。その結果を下記表 2 に示す。

【0037】

表2

実施例	R	n 平均値	蛍光極大 (nm)
7	SO ₂ NHCH ₃	8	395、405
8	SO ₂ N (C ₃ H ₇) ₂ (n)	4	405
9	SO ₂ NHC ₄ H ₉ (n)	4	400
10	SO ₂ NHC ₅ H ₁₁ (n)	4	405
11	SO ₂ NHC ₉ H ₁₉ (n)	3	405

10

【0038】

<実施例12～16>

実施例1におけるクロルスルホン化に代えてクロルメチル化を行い、該クロルメチル基に脂肪族低級アミンを反応させた以外は実施例1と同様にして本発明のピリミドピリミジン系化合物を得た。なお、元素分析、赤外吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルは実施例1

20

【0039】

表3

実施例	R	n 平均値	蛍光極大 (nm)
12	CH ₂ NHCH ₃	8	405
13	CH ₂ N (C ₃ H ₇) ₂ (n)	4	410
14	CH ₂ NHC ₄ H ₉ (n)	4	405
15	CH ₂ NHC ₅ H ₁₁ (n)	4	400
16	CH ₂ NHC ₉ H ₁₉ (n)	3	400

30

【0040】

<実施例17>

(発光材料として使用した有機EL素子の作製および評価)

40

ガラス基板上にITOの透明導電性膜が成膜された基板を所望の形状にパターンニングした後、洗浄およびUV／オゾン処理を施した。次いで、ポリ－3，4－エチレンジオキシチオフエン／ポリスチレンスルフォネート水分散液（略称PEDOT／PSS、商品名Baytron PTP AI 4083、バイエル社）を洗浄基板上に滴下し、スピコートした。その後140℃のホットプレート上で10分間加熱乾燥することにより、80nmの正孔輸送層を形成した。

【0041】

続いて、前記実施例1のピリミドピリミジン系化合物の7質量部と電子輸送材料であるオキサジアゾール（日本シイベルヘグナー社製）3質量部とを1，1，2－トリクロロエタン（東京化成工業（株）製）に溶解させた塗布液を滴下し、スピコートした。その後1

50

00℃のホットプレート上で減圧加熱乾燥することにより、100nmの電子輸送層兼発光層を形成した。さらに、 1.0×10^{-6} Torrの真空条件下で、金属カルシウムを0.2nm/sの成膜速度で100Å真空蒸着し、さらにその上に銀を2nm/sの成膜速度で1,000Å真空蒸着して電極を形成した。

【0042】

このようにして得られた有機EL素子に外部電源（ケースレー社製ソースメーター2400）を接続し、ITOを陽極、そして金属電極を陰極として直流電圧を印加すると、ピリミドピリミジン系化合物の蛍光に相当するスペクトルを有する青色の発光を得た。この素子の輝度はトプコン社製輝度計BM-8を用いて測定した。また、発光スペクトルはトプコン社製分光放射計SR-2を用いて測定した。印加電圧10Vのとき250cd/m²で発光した。このときの発光効率は約0.7lm/Wであった。 10

【0043】

<実施例18>

（電荷輸送性材料として使用した有機EL素子の作製および評価）

実施例17において使用した電子輸送層兼発光層用塗布液を、前述のピリミドピリミジン系化合物の7質量部と電子輸送材料であるオキサジアゾール（日本シイベルヘグナー社製）3質量部、および発光性ドーピング材料であるクマリン6（東京化成工業（株）製）0.1質量部とを1, 1, 2-トリクロロエタン（東京化成工業（株）製）に溶解させた塗布液に代えた以外は実施例17と同様にEL素子を作製し、発光特性を評価した結果、ドーピング材料に由来する良好な緑色発光を確認した。 20

【0044】

なお、前記実施例2～16で得られた本発明のピリミドピリミジン系化合物を前記実施例17～18と同様にして使用した結果、実施例17～18と同様な結果が得られた。

【0045】

【発明の効果】

本発明によれば、結晶性や昇華性を低減し、EL素子発光層などの成膜を乾式方式ではなく、湿式方式によって行うことができる有機蛍光性材料、該材料を含む組成物および該材料を使用する有機EL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子の構造例を示す図。 30

【図2】実施例1で得られたピリミドピリミジン系化合物の赤外吸収スペクトルを示す図。

【図3】実施例1で得られたピリミドピリミジン系化合物の蛍光スペクトルを示す図。

【 図 1 】

陰極
電子（注入）輸送層
発光層
正孔（注入）輸送層
陽極

DH 型

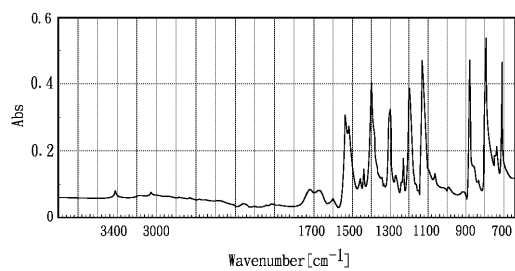
陰極
電子（注入）輸送層
正孔（注入）輸送層兼発光層
陽極

SH - E 型

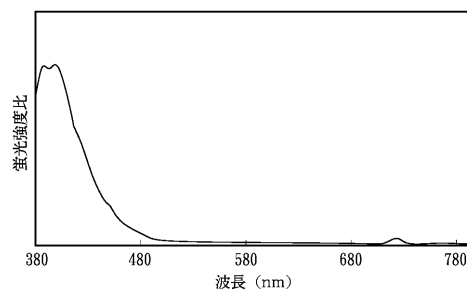
陰極
電子（注入）輸送層兼発光層
正孔（注入）輸送層
陽極

SH - H 型

【 図 2 】



【 図 3 】



专利名称(译)	嘧啶并嘧啶化合物，组合物和有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2004256453A	公开(公告)日	2004-09-16
申请号	JP2003049593	申请日	2003-02-26
[标]申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司		
申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司		
[标]发明人	伊藤 潔		
发明人	伊藤 潔		
IPC分类号	H01L51/50 C07D487/04 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C07D487/04.148 C09K11/06.645 C09K11/06.690 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4C050/AA01 4C050/BB08 4C050/CC08 4C050/EE04 4C050/FF01 4C050/GG04 4C050/HH04 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD70 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/DD87 3K107/GG06		
代理人(译)	吉田克洋		
其他公开文献	JP4417638B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供有机荧光材料或电荷传输材料，其结晶度和升华性降低，并且溶剂的溶解性提高，并且能够通过湿系统而不是干燥系统形成诸如EL器件发光层的膜。溶解：提供通式(1)的基于嘧啶并嘧啶的化合物。还分别提供含有该化合物的组合物和使用该化合物制备的有机电致发光器件。Ž

