

(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2005-255575

(P2005-255575A)

(43) 公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07F 7/18	C07F 7/18 V	3K007
C07F 9/50	C07F 9/50	4H049
C07F 9/53	C07F 9/53	4H050
C09K 11/06	C09K 11/06 635	
H05B 33/14	C09K 11/06 660	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-66981 (P2004-66981)

(22) 出願日 平成16年3月10日 (2004.3.10)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県周南市御影町1番1号

(72) 発明者 大下 浄治

広島県東広島市西条中央7-9-24

(72) 発明者 九内 淳亮

広島県東広島市西条町郷曾369-72

Fターム(参考) 3K007 AB01 AB14 DB03

4H049 VN01 VP01 VQ68 VR24 VU29

4H050 AA01 AA03 AB92

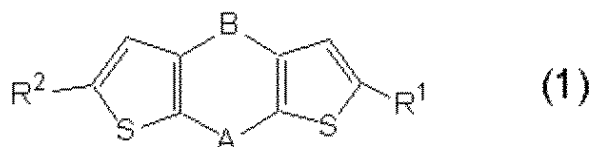
(54) 【発明の名称】 ジチエノ化合物およびエレクトロルミネッセント材料

(57) 【要約】

【課題】 発光特性に優れたエレクトロルミネッセント材料として使用できる新規な化合物を提供する。

【解決手段】 下記式(1)

【化1】



{ 式中、 R^1 および R^2 は、 $-P(Ph)_3$ のような P、As 又は Sb を含む基であり、基 A は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 等から選ばれる基であり、基 B は $-Si(Ph)_2-$ のような Si、Ge、Sn、Se 等の原子を含む 2 価の基である。 }

で示されるジチエノ化合物を有機エレクトロルミネッセント素子用のエレクトロルミネッセント材料として使用する。

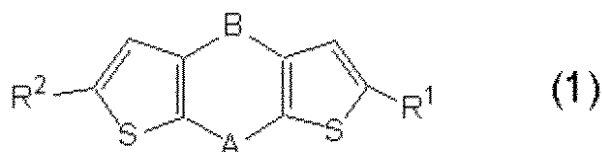
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1) で示されるジチエノ化合物。

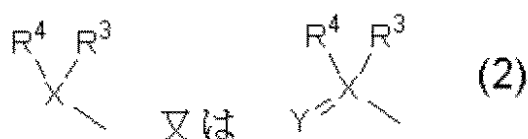
【化 1】



10

〔式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、下記式 (2) で示される基であり、

【化 2】



〔式中、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアリール基又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基であり、X は、P、As 及び Sb からなる群より選ばれる 1 種の原子であり、Y は O、S 及び Se よりなる群より選ばれる 1 種の原子である。〕

20

基 A は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-P-$ 、 $-P(=O)-$ 、 $-P(=S)-$ よりなる群より選ばれる 1 種の基であり、

基 B は下記式 (3) 又は下記式 (4) で示される基である。

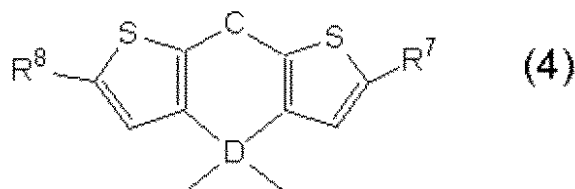
【化 3】



30

〔式中、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアリール基及び置換若しくは非置換のヘテロアリール基から成る群より選ばれる 1 種の基であり、Z は、Si、Ge、Sn、Pb、S、Se 及び Te よりなる群より選ばれる 1 種の原子である。〕

【化 4】



40

〔式中、 R^7 および R^8 は、それぞれ前記式 (1) における R^1 および R^2 と同義であり、基 C は前記式 (1) における基 A と同義であり、D は、Si、Ge、Sn、Pb、S、Se 及び Te よりなる群より選ばれる 1 種の原子である。〕

【請求項 2】

請求項 1 記載のジチエノ化合物よりなるエレクトロルミネッセント材料。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なジチエノ化合物および該化合物よりなるエレクトロルミネッセント材料に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下「有機EL素子」と称する）は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、現在、盛んに開発が行われている。低分子系エレクトロルミネッセンス材料を用いた例としては、タング（Tang）らにより、陽極に正孔輸送性化合物、発光性化合物、電子輸送性化合物をこの順に積層した多層構造を有する素子が提案されている。このような素子は、低電圧駆動、高効率、高輝度の有機EL素子を実現する手法として期待されているが、複雑な構造であり、また複数の材料を用いるためその最適化が難しいという問題がある。

10

【0003】

単純な有機EL素子としては、発光層及び該層を挟んだ一对の対向電極から構成されている（以下、単層EL素子と称す）ものを挙げる事が出来る。この素子においては、発光は両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。更に、この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出される。

【0004】

20

上記、単層EL素子に用いられる発光層の材料は、耐熱性、発光波長、低電圧駆動、高効率、高輝度等の多くの要求項目を満たす必要がある。例えば発光波長に関しては、短波長発光（青色発光）と耐熱性とを両立した材料を得ることが困難であった。例えば、単層で青色発光を示す低分子材料（非特許文献1）のTgは100以下であった。このため、アモルファス膜を安定化するために、拡張π電子系を導入することによりTgを上げる試みがなされているが、発光領域は長波長領域に延びる傾向があった。

【0005】

一方、エレクトロルミネッセント材料として、最近低分子系ケイ素化合物が注目されている。例えば、低分子のジチエノシロール化合物が電子輸送材料として、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（通称名：Alq3）よりも、良好な電子輸送能を示すことが見出されている（非特許文献2）。かつ、本系統の化合物は溶解性が良好であるため、合成および単離精製が容易であり、真空蒸着法以外でも例えばスピンコート法による成膜も可能である等の優れた特徴を有する化合物である。このような低分子系ケイ素化合物であるが、いままで単層EL材料としての機能が発現された例はなかった。

30

【0006】

【非特許文献1】Nodaら．J. Mater. Chem., 9, 2177 (1999)

【非特許文献2】J. Ohshita, H. Kai, A. Takataら Organometallics, 20, 4800-4805 (2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

本発明の目的は、優れた発光特性を与えるエレクトロルミネッセント材料、その中でも特に単層EL材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、低分子ケイ素系化合物の中でも、特定の構造を有するジチエノ化合物が、高発光特性を与える発光能を有することを見出し、本発明を提供するに至った。

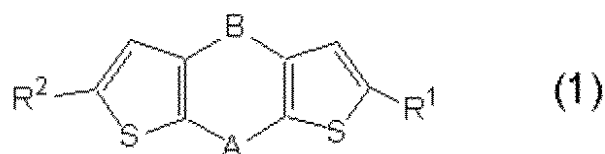
【0009】

即ち、本発明は、下記式（1）で示されるジチエノ化合物である。

50

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】



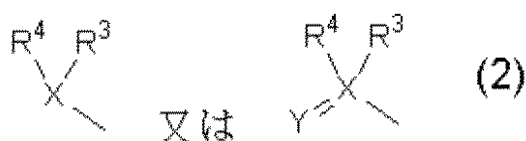
【 0 0 1 1 】

〔 式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、下記式 (2) で示される基であり、

10

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】



【 0 0 1 3 】

(式中、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアリール基又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基であり、Xは、P、As及びSbからなる群より選ばれる1種の原子であり、YはO、S及びSeよりなる群より選ばれる1種の原子である。)

20

基Aは、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-P-$ 、 $-P(=O)-$ 、 $-P(=S)-$ よりなる群より選ばれる1種の基であり、

基Bは下記式 (3) 又は下記式 (4) で示される基である。

【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



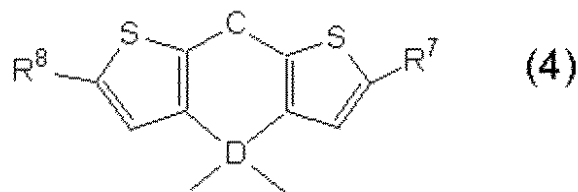
30

【 0 0 1 5 】

(式中、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアリール基及び置換若しくは非置換のヘテロアリール基から成る群より選ばれる1種の基であり、Zは、Si、Ge、Sn、Pb、S、Se及びTeよりなる群より選ばれる1種の原子である。)

【 0 0 1 6 】

【 化 4 】



40

【 0 0 1 7 】

{ 式中、 R^7 および R^8 は、それぞれ前記式 (1) における R^1 および R^2 と同義であり、基Cは前記式 (1) における基Aと同義であり、Dは、Si、Ge、Sn、Pb、

50

S、S e 及び T e よりなる群より選ばれる 1 種の原子である。} }

また、他の本発明は、前記ジチエノ化合物よりなるエレクトロルミネッセント材料である。

【発明の効果】

【0018】

本発明のジチエノ化合物はエレクトロルミネッセント材料、特に単層 E L 材料として用いた時に、短波長発光及び高耐熱性を示すため、有機 E L 素子を構成するエレクトロルミネッセント材料として極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明のジチエノ化合物は、前記式 (1) で示される。式 (1) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、前記式 (2) で示される基である。前記式 (2) において、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基から成る群より選ばれる 1 種の基であり、X は、P、As、S b よりなる群より選ばれる 1 種の原子であり、Y は O、S 及び S e よりなる群より選ばれる 1 種の原子である。

【0020】

R^3 又は R^4 が置換若しくは非置換のアルキル基である場合における当該アルキル基は特に制限されないが、その炭素数は 1 ~ 20 であるのが好適である。置換基としてはハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基等を挙げることができる。置換若しくは非置換のアルキル基として好適な基を例示すればメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ステアシル基、3 - クロロプロピル基、2 - ヒドロキシブチル基、2 - エトキシエチル基、2 - (N , N - ジメチル) エチル基等を挙げることができる。

【0021】

R^3 又は R^4 が置換若しくは非置換のアルコキシ基である場合における当該置換若しくは非置換のアルコキシ基としては炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び該アルコキシ基の水素原子の少なくとも一つ、好適には 1 ~ 2 個がハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基等の置換基で置換されたものが好適である。好適な置換若しくは非置換のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、ステアシルオキシ基、3 - クロロプロピルオキシ基、4 - ヒドロキシブチルオキシ基、2 - エトキシエトキシ基、6 - プロピルオキシヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

【0022】

R^3 又は R^4 が置換若しくは非置換のアリール基である場合における当該置換若しくは非置換のアリール基の種類は特に制限されないがその炭素数は 6 ~ 20 であるのが好適である。置換基としてはハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基等が挙げられる。置換若しくは非置換のアリール基として好適な基としてはフェニル基、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、キシリル基、トリル基、p - クロロフェニル、2 - ヒドロキシナフチル基、3 - エトキシアンスリル基、3 - (N , N - ジエチル) - 4 - エトキシフェニル基、4 - (N , N - ジメチルアミノ) フェニル基、4 - (N , N - ジエチルアミノ) ナフチル基、3 - (N , N - ジフェニルアミノ) フェニル基、3 - (N , N - フェニル - ナフチルアミノ) アンスリル基、3 - シアノフェニル基、3 - トリフルオロメチルフェニル基等を挙げることができる。

【0023】

R^3 および R^4 におけるアリール基の種類は特に制限はなく、またアリール基にハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基等の置換基で置換されていてもよい。アリール基として好適な基としてはフェニル基、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、キシリル基、トリル基、

10

20

30

40

50

p - クロロフェニル、2 - ヒドロキシナフチル基、3 - エトキシアンスリル基、3 - (N , N - ジエチル) - 4 - エトキシフェニル基、4 - (N , N - ジメチルアミノ) フェニル基、4 - (N , N - ジエチルアミノ) ナフチル基、3 - (N , N - ジフェニルアミノ) フェニル基、3 - (N , N - フェニル - ナフチルアミノ) アンスリル基、3 - シアノフェニル基、3 - トリフルオロメチルフェニル基等を挙げることができる。アリール基の中で、好適な基としては、フェニル基、p - メチルフェニル基、ナフチル基、3 - (N , N - ジエチル) - 4 - エトキシフェニル基、4 - (N , N - ジメチルアミノ) フェニル基、4 - (N , N - ジエチルアミノ) ナフチル基、3 - (N , N - ジフェニルアミノ) フェニル基、3 - (N , N - フェニル - ナフチルアミノ) アンスリル基等を挙げることができ、特に好適な基としてフェニル基、p - メチルフェニル基を挙げることができる。

10

【 0 0 2 4 】

ヘテロアリール基としては、オキサゾール環、イミダゾール環、チオフェン環、ピラゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾピラゾール環、カルバゾール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環等から誘導される1価の基を挙げることができる。これらヘテロアリール基は置換基を有していてもよく、当該置換基としてはハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ハロアルキル基等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

前記 R^3 および R^4 のなかで、特に化合物の安定性、発光特性などの点が優れていることから、アルコキシ基、アリール基が好ましく、この中でも特にアリール基が好適である。

20

【 0 0 2 6 】

前記式 (2) 中、X は、P、As 又は Sb の何れの原子でもよいが、P であるのが好適である。また、Y は O、S または Se の何れの原子でもよいが、O であるのが好適である。

【 0 0 2 7 】

前記式 (1) 中、基 A は、単結合、- O -、- S -、- SO -、- S (= O)₂ -、- P -、- P (= O) -、- P (= S) - よりなる群より選ばれる基である。これらの中で、発光特性が良好であるという点から、単結合又は - S - が好適であり、特に単結合が好ましい。

30

【 0 0 2 8 】

前記式 (1) 中、基 B は、前記式 (3) 又は前記式 (4) で示される基である。前記式 (3) における R^5 および R^6 は、各々独立に置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基である。これら基は、いずれも前記式 (1) における R^3 の対応する基と同義である。 R^5 および R^6 のなかで、特に置換若しくは非置換のアリール基が好ましく、この中でも特にフェニル基、トルイル基が好適である。また、Z は、Si、Ge、Sn、Pb、S、Se、Te よりなる群より選ばれる1種の原子であり、Si、Ge、Sn が好ましく、特に Si が好適である。

【 0 0 2 9 】

前記式 (4) における R^7 および R^8 は、前記式 (1) における R^1 と同義であり、 R^7 および R^8 は互いに異なってもよい。前記式 (4) 中の基 C (当該基 C における " C " は炭素原子を意味するものではなく、単なる基の略号である。) は、前記式 (1) における基 A と同義である。これらの中で、発光特性が優れているという点から、単結合が好適である。また基 D は、Si、Ge、Sn、Pb、S、Se 及び Te よりなる群より選ばれる1種の原子であり、Si、Ge、Sn が好ましく、特に Si が好ましい。

40

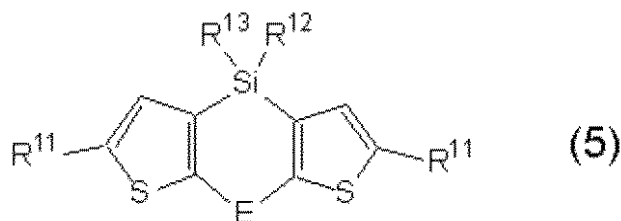
【 0 0 3 0 】

本発明のジチエノ化合物の中で好適な化合物としては下記式 (5) ~ (6) で示されるものを挙げることが出来る。

【 0 0 3 1 】

50

【化5】



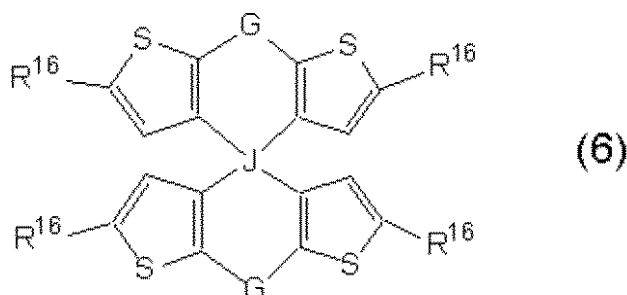
【0032】

10

〔式中、 R^{11} は、 $-P(R^{14})(R^{15})$ 、 $-P(=O)(R^{14})(R^{15})$ 又は $-P(=S)(R^{14})(R^{15})$ であり{但し、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ独立に、前記式(2)における R^3 と同義である。}、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に、前記式(2)における R^3 と同義であり、基 E は前記式(1)における基 A と同義である。〕

【0033】

【化6】



20

【0034】

30

〔式中、 R^{16} は、 $-P(R^{17})(R^{18})$ 、 $-P(=O)(R^{17})(R^{18})$ 又は $-P(=S)(R^{17})(R^{18})$ であり{但し、 R^{17} および R^{18} は、それぞれ独立に、前記式(2)における R^3 と同義である。}、基 G は前記式(1)における基 A と同義であり、J は前記式(4)における基 D と同義である。〕

前記式(5)において、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ独立に、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアリール基又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基であり、特にアリール基が好適である。アリール基としては、特にフェニル基、トルイル基が好ましい。また、基 E としては、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-S(=O)_2-$ が好ましく、特に単結合、 $-S-$ が好適である。

【0035】

40

前記式(6)において、 R^{17} および R^{18} は、それぞれ独立に、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアリール基又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基であり、特にアリール基が好適である。アリール基としては、特にフェニル基、トルイル基が好ましい。また、基 G としては、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-S(=O)_2-$ が好ましく、特に単結合、 $-S-$ が好適である。J としては、Si、Ge 又は Sn が好ましく、特に Si 原子が好適である。

【0036】

前記式(5)～(6)で示される化合物の中で、特に前記式(5)で示される化合物群が、短波長発光する点で好ましい。

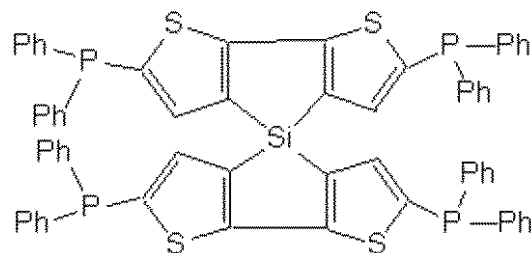
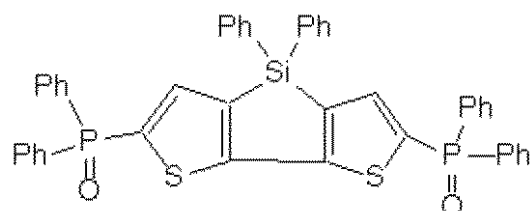
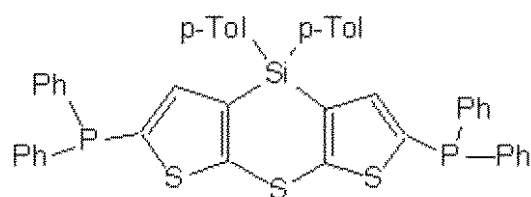
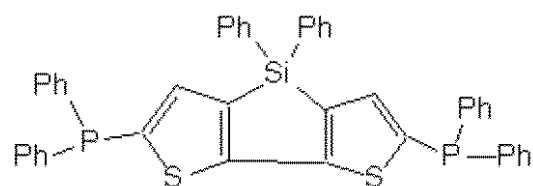
【0037】

前記式(5)～(6)で示される化合物の中で、特に好適な化合物を以下に示す。

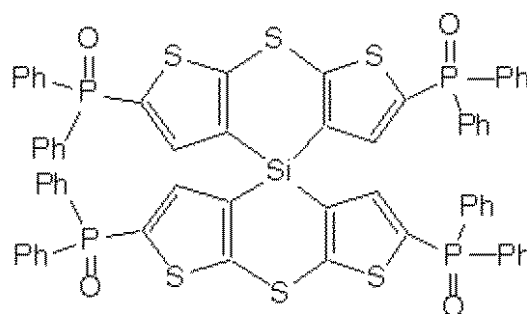
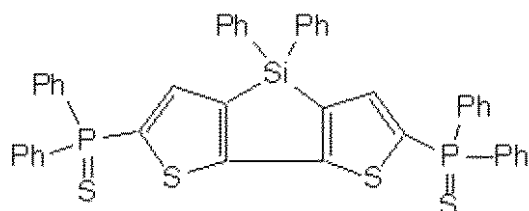
50

【 0 0 3 8 】

【 化 7 】



10



20

【 0 0 3 9 】

本発明のジチエノ化合物は、一般に常温常圧下で無色又は淡黄色の固体として存在し、その構造はプロトン (^1H)、炭素 (^{13}C)、ケイ素 (^{29}Si) 等の各種核磁気共鳴スペクトル (^1H -NMR)、分子量測定 (MASS)、元素分析、融点等の分析手法によって確認することができる。

30

【 0 0 4 0 】

本発明のジチエノ化合物を得るための製造方法は特に限定されるものではなく、如何なる合成方法によって得てもよく、例えば次のような方法により好適に製造することができる。

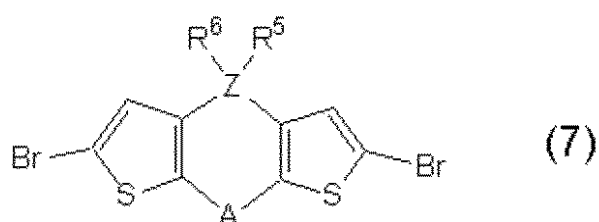
【 0 0 4 1 】

即ち、基 B が前記式 (3) で示される基である場合には、下記式 (7)

【 0 0 4 2 】

【 化 8 】

40



【 0 0 4 3 】

{ 式中、基 A は前記式 (1) におけるものと同義であり、Z、 R^5 および R^6 は夫々前記

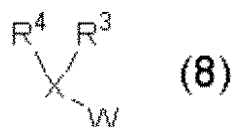
50

式(3)におけるものと同義である。}

で示される化合物に2当量のn-ブチルリチウム等の有機リチウム化合物を加えてジアニオンを生成された後、下記式(8)

【0044】

【化9】



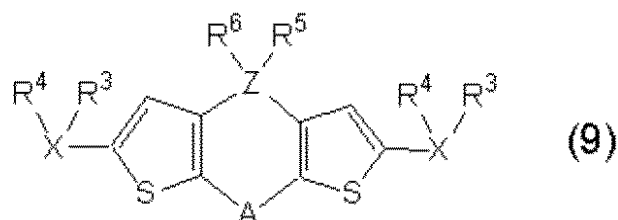
【0045】

{式中、 R^3 、 R^4 及びXは夫々前記式(2)におけるものと同義であり、Wはハロゲン原子である。}

で示される化合物を加えることにより、下記式(9)

【0046】

【化10】



【0047】

{式中の各基は上記(8)および(9)における夫々対応する基と同義である。}

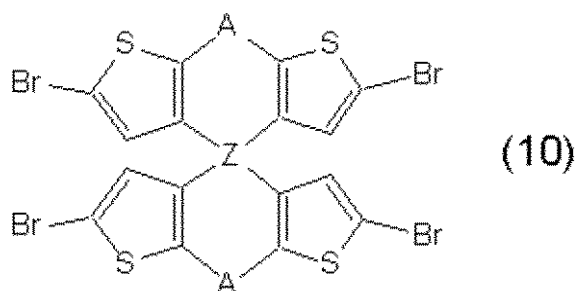
で示される本発明の化合物を得ることが出来る。本合成法において得られた前記式(9)で示される化合物を、適当な酸化剤、硫黄化剤またはSe化剤で処理することにより、前記式(9)で示される化合物の原子Xに酸化原子、硫黄原子またはSe原子が配位した、本発明の化合物を得ることができる。

【0048】

また、基Bが前記式(4)で示される基である場合には、下記式(10)

【0049】

【化11】



【0050】

{式中、基Aは前記式(1)における基Aと同義であり、Z、 R^5 および R^6 は夫々前記式(3)におけるものと同義である。}

で示される化合物に2当量のn-ブチルリチウム等の有機リチウム化合物を加えてジアニオンを生成された後、前記式(8)で示される化合物を加えることにより、下記式(11)

【0051】

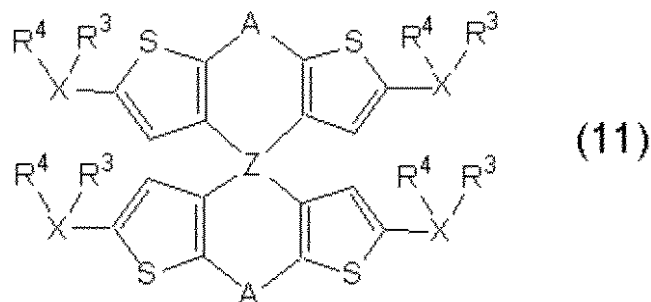
10

20

30

40

【化 1 2】



10

【0052】

{式中の各基は上記(9)および(10)における夫々対応する基と同義である。}
 で示される本発明の化合物を得ることが出来る。本合成法において得られた前記式(11)
)で示される化合物を、適当な酸化剤、硫黄化剤またはS e 化剤で処理することにより、
 前記式(11)で示される化合物の原子Xに酸化原子、硫黄原子またはS e 原子が配位し
 た、本発明の化合物を得ることができる。

【0053】

このようにして得られた本発明のジチエノ化合物は、シリカゲルカラム精製、再結晶、
 再沈殿等の処理を行うことによって、単離精製することができる。

20

【0054】

本発明のジチエノ化合物は、優れた発光特性を示すという特徴を有し、エレクトロルミ
 ネッセント材料、特に単層EL材料として好適に使用できる。本発明の化合物からなるエ
 レクトロルミネッセント材料を用いて有機EL素子を作成することができる。本発明のジ
 チエノ化合物からなるエレクトロルミネッセント材料を用いた有機EL素子の構造につい
 ては、通常は、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に、本発明のエ
 レクトロルミネッセント材料を形成される。

【0055】

本発明の化合物を単層EL材料として用いる際の膜厚としては、好ましくは1nm~1
 μm、さらに好ましくは2~500nmである。電流密度を上げて発光効率を上げるため
 には5~200nmの範囲が好ましい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、好まし
 くは溶媒を除去するため、減圧下または不活性雰囲気下、好ましくは30~300、さ
 らに好ましくは60~200の温度で加熱乾燥することが望ましい。

30

【0056】

また、本発明のジチエノ化合物からなるエレクトロルミネッセント材料を用いた有機E
 L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電極間に、本
 発明のエレクトロルミネッセント材料が発光層もしくは電荷輸送層と組み合わせられて形成
 されていても良い。例えば、陽極上に本発明のエレクトロルミネッセント材料を設けその
 上に発光層を、そしてその上に電子輸送体を含む電子輸送層を積層したものを挙げること
 ができる。

40

【0057】

また、発光層や電荷輸送層は1層であってもよく、また、複数の層を組み合わせること
 もできる。さらに、本発明のジチエノ化合物からなるエレクトロルミネッセント材料を用
 いた有機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電
 極間に、本発明のエレクトロルミネッセント材料が発光層もしくは電荷輸送層と組み合わ
 されて形成されていても良い。の中に発光体を混合して使用することもできる。また、本
 発明のエレクトロルミネッセント材料を発光性正孔輸送性材料として使用しても良い。

【0058】

発光層または電荷輸送層の厚さについては、少なくともピンホールが発生しないような
 厚さが必要であるが、あまり厚いと、素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好

50

ましくない。したがって、それぞれの層の厚さは独立に、好ましくは $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ 、特に好ましくは $5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ である。

【0059】

さらに、本発明のジチエノ化合物は、正孔輸送性材料または電子輸送材料としても用いることが可能である。

【0060】

本発明のエレクトロルミネッセント材料と共に使用できる公知の発光体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、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、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プタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば、特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

10

【0061】

また、上記した本発明のエレクトロルミネッセント材料と共に使用できる公知の電荷輸送体を例示すれば、正孔輸送体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を挙げることができ、電子輸送体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、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、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を挙げることができる。

20

【0062】

これらの化合物の具体例は、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報等に記載されている。

【0063】

上記した電荷輸送体の中でも正孔輸送体としては、トリフェニルジアミン誘導体、電子輸送体としてはオキサジアゾール誘導体、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が好ましく、特に、正孔輸送体としては、4,4'-ビス(N(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニルが、電子輸送体としては2-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウムが好ましい。

30

【0064】

これらのうち、正孔輸送体と電子輸送体のいずれか一方、または両方を同時に使用することができる。これらの各材料は一種を用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0065】

また、本発明のエレクトロルミネッセント材料を発光性正孔輸送性化合物として使用する場合、電荷輸送体を発光性正孔輸送層に混合して使用しても良い。その場合、電荷輸送体の使用量は使用する化合物の種類などによっても異なるので、十分な成膜性と発光特性を阻害しない範囲でそれらを考慮して適宜決めればよい。通常、発光性正孔輸送性材料に対して1~40重量%が好ましく、さらに好ましくは2~30重量%である。

40

【0066】

次に、本発明のエレクトロルミネッセント材料を用いた有機EL素子の代表的な作製方法について述べる。まずは、ガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に透明または半透明な金属酸化物あるいは金属薄膜を用いて陽極を形成する。その材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的にはインジウム・スズ・オキサライド(ITO)、酸化スズ等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NESAなど)、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられる。作製方法としては真空蒸着法、スパッタ

50

リング法、メッキ法などが用いられる。

【0067】

次にこの陽極上に、本発明のエレクトロルミネッセント材料を含む層（発光層）を形成する。形成方法としては、これら材料の真空蒸着塗布法または熔融液、溶液または混合液を使用するスピンコーティング法、キャストリング法、ディッピング法、バーコード法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法、インクジェット印刷法などの塗布法により成膜することができる。

【0068】

発光層の膜厚としては、好ましくは1 nm ~ 1 μm、さらに好ましくは2 ~ 500 nmである。電流密度を上げて発光効率を上げるためには5 ~ 200 nmの範囲が好ましい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、好ましくは溶媒を除去するため、減圧下または不活性雰囲気下、好ましくは30 ~ 300、さらに好ましくは60 ~ 200の温度で加熱乾燥することが望ましい。

10

【0069】

また、電荷注入効率を向上させるためにさらに正孔注入層を陽極と発光層の間に設ける場合には、陽極上に上述と同様の製膜方法で形成するかあるいは公知のその他の方法で形成し、その後本発明のエレクトロルミネッセント材料を上述した製膜方法で形成し、その上に発光層および電荷輸送層を上述と同様の製膜方法で形成するかあるいはその他公知の方法で形成する。

【0070】

公知の発光体または電荷輸送体の成膜方法としては特に限定されないが、粉末状態からの真空蒸着法、または溶液に溶かした後のスピンコーティング法、キャストリング法、ディッピング法、バーコード法、ロールコート法などの塗布法を使用できる。

20

【0071】

発光層または電荷輸送層の厚さについては、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であるが、あまり厚いと、素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、それぞれの層の厚さは独立に、好ましくは1 nm ~ 1 μm、さらに好ましくは2 nm ~ 500 nm、特に好ましくは5 nm ~ 200 nmである。

【0072】

次いで、陰極を設ける。この電極は電子注入陰極となる。その材料としては、特に限定されないが、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、Al、In、Mg、Ca、Li、Mg - Ag合金、In - Ag合金、Mg - In合金、Mg - Al合金、Mg - Li合金、Al - Li合金、Al - Ca合金、グラファイト薄膜等が用いられる。陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。

30

【0073】

また、本材料は単層EL材料、電荷輸送材料、さらには電位感应型のスイッチング素子としても、用いることが可能である。

【0074】

以下に実施例を記載して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

40

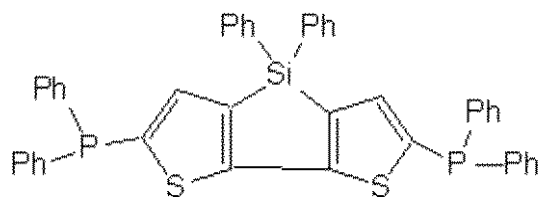
【0075】

実施例 1

以下の要領で下記化合物 1 を合成した。

【0076】

【化 1 3】



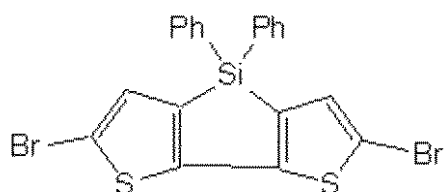
【 0 0 7 7】

下記式で示されるジプロモ体

10

【 0 0 7 8】

【化 1 4】



【 0 0 7 9】

3.37g (6.69 mmol) を、滴下ロートを備え付けた200mL三口フラスコに入れ、窒素置換した。ジエチルエーテル55mLを加えて、-80℃に冷却し、滴下ロートから1.58Mのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液8.47mL (13.4 mmol) を滴下した。徐々に温度を室温まで上げ、三時間後、再び-80℃まで冷却して、2.40mL (13.4 mmol) のクロロジフェニルホスフィン10mLのエーテルに溶解したものをゆっくりと滴下した。徐々に温度を室温まで上げ、2時間後、ジリチオ化合物がほぼ完全に目的生成物に転換されていることを確認し、加水分解した。そして、クロロホルムで抽出後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレータで溶媒を留去した。クロロホルム/ヘキサン(20/25 v/v) 混合溶媒を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって粗結晶を得た。クロロホルム/エタノール混合溶媒から再結晶し、2.64g (55.3% yield) の黄色いプレート状結晶を得た。得られた固体の分析を行った。その結果を次に示す。これらスペクトルデータより、化合物1であることを確認した。

20

30

【 0 0 8 0】

mp 239.0 - 239.2℃, MS m/z, 714 [M⁺]; ¹H NMR (δ in CDCl₃); 7.38 - 7.52(m, 26H,) , 7.61(d, 2H, J_{H-P} = 6.5 Hz, thiophene ring H), 7.72(dd, 4H, J = 8.0, 1.2 Hz, o-Si Ph), ²⁹Si NMR (δ in CDCl₃) - 20.58 ; ³¹S NMR (δ in CDCl₃) - 23.93 ; Anal. Calcd for C₄₄H₃₂P₂S₂ Si: C, 73.92; H, 4.51. Found: C, 73.72; H, 4.56.

【 0 0 8 1】

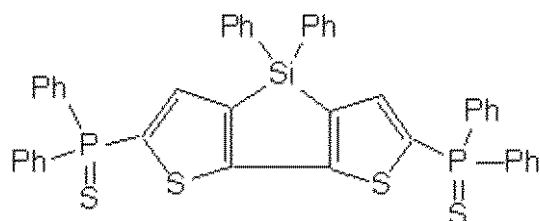
実施例 2

以下の要領で下記化合物 2 を合成した。

【 0 0 8 2】

40

【化 1 5】



【 0 0 8 3】

50

実施例 1 で得られた化合物 1 0.600g (0.834 mmol) を 100mL 二口フラスコに入れ、窒素置換した。THF 60mL を加え、攪拌して溶解した。硫黄華 67.2mg (2.10 mmol) を加え、室温中で 3 日間攪拌した。原料がほぼ完全に目的生成物に転換されていることを確認した後、エバポレータで溶媒を留去した。クロロホルム / ヘキサン (6:1) 混合溶媒を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって粗結晶が得られた。クロロホルム / エタノール混合溶媒から再結晶し、0.624g (95.5% yield) の結晶が得られた。得られた固体の分析を行った。その結果を次に示す。これらスペクトルデータより、化合物 2 であることを確認した。

【0084】

mp >300 ; MS m/z, 780 [M⁺]; ¹H NMR (δ in CDCl₃); 7.35-7.58 (m, 22H), 7.70 (d, 2H, J_{H-P} = 7.7 Hz, thiophene ring H), 7.76-7.82 (m, 8H, o-PPh); Anal. Calcd for C₄₄H₃₂O₂P₂S₄ Si : C, 70.76 ; H, 4.32. Found: C, 70.79 ; H, 4.35.

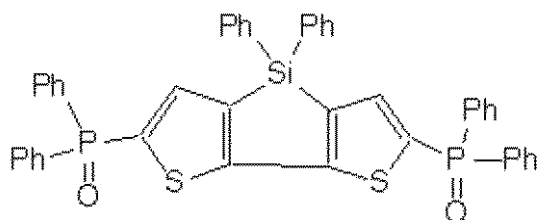
【0085】

実施例 3

以下の要領で下記化合物 3 を合成した。

【0086】

【化 16】



20

【0087】

実施例 1 で得られた化合物 1 0.600g (0.834 mmol) を 100mL 二口フラスコに入れ、窒素置換した。塩化メチレン 30mL を加え、攪拌して溶解した。10% に調製した過酸化水素水 13.5 mL を滴下し、室温中で 2 時間攪拌した。原料がほぼ完全に目的生成物に転換されていることを TOF-MS、TLC で確認した後、水洗し、クロロホルムで抽出した。そして、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレータで溶媒を留去したところ、DTS-P0 の粗結晶が得られた。クロロホルム / エタノール混合溶媒から再結晶し、0.564g (90.5% yield) の白色の粉状結晶が得られた。得られた固体の分析を行った。その結果を次に示す。これらスペクトルデータより、化合物 2 であることを確認した。

【0088】

mp >300 ; MS m/z, 746 [M⁺]; ¹H NMR (δ in CDCl₃); 7.32-7.56 (m, 22H), 7.66 (d, 2H, J_{H-P} = 6.6 Hz, thiophene ring H), 7.72-7.79 (m, 8H, o-PPh), ²⁹Si NMR (δ in CDCl₃) -20.18 ; ³¹S NMR (δ in CDCl₃) 33.47 ; Anal. Calcd for C₄₄H₃₂P₂S₄ Si : C, 67.84; H, 4.14. Found: C, 67.87; H, 4.02.

【0089】

実施例 4

< EL 発光特性 >

ITO 陽極基盤上に化合物 2 を 40 nm、発光層として化合物 1 を 50 nm で順に真空蒸着した。さらに、陰極としてマグネシウム-銀 (10:1) 合金を 200 nm で真空蒸着した。蒸着のときの真空度は、すべて 2×10^{-5} Torr 以下であった。この素子に電圧を印可したところ、10 V より電流が流れ始め発光が見られた。この素子に 16 V の電圧を印加し、分光光度計 (瞬間マルチチャンネルフォトディテクター MCPD 1000 : 大塚電子製) を用いて蛍光発光を測定したところ、蛍光の最大発光波長は、420 nm であった。また、18.0 V における発光強度は 4.6 cd/m^2 であった。また、化合物 2 を加圧成型したペレットの T_g は、108.6 であり、高い耐熱性を示した。

40

50

【 0 0 9 0 】

実施例 5

化合物 2 の代わりに化合物 3 を用いた以外は、同様にして素子を作成した。この素子に電圧を印可したところ、4.5 V より電流が流れ始め発光が見られた。この素子に電圧を印可したところ、8 V より電流が流れ始め発光が見られた。この素子に 12 V の電圧を印加し、分光光度計（瞬間マルチチャンネルフォトディテクター M C P D 1 0 0 0 : 大塚電子製）を用いて蛍光発光を測定したところ、蛍光の最大発光波長は、420 nm であった。また、15.5 V における発光強度は 5.3 cd/m^2 であった。また、化合物 2 を加圧成型したペレットの Tg は、112 であり、高い耐熱性を示した。

【 0 0 9 1 】

実施例 6

ITO 陽極基盤上に化合物 1 を 40 nm、発光層兼電子輸送層としてトリス（8 - キノリノール）アルミニウム (Alq3) を 50 nm で順に真空蒸着した。さらに、Alq3 上に陰極としてマグネシウム - 銀 (10:1) 合金を 200 nm で真空蒸着した。蒸着のときの真空度は、すべて $2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 以下であった。この素子に電圧を印可したところ、9.5 V より電流が流れ始め発光が見られた。この素子に 14 V の電圧を印加し、分光光度計（瞬間マルチチャンネルフォトディテクター M C P D 1 0 0 0 : 大塚電子製）を用いて蛍光発光を測定したところ、蛍光の最大発光波長は 542 nm であった。また、16.0 V における発光強度は 38 cd/m^2 であった。

【 0 0 9 2 】

実施例 7

ITO 陽極基盤上に正孔輸送層として N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (TPD) を 40 nm、発光層としてトリス（8 - キノリノール）アルミニウム (Alq3) を 50 nm、電子輸送層として化合物 1 を 20 nm の順に真空蒸着した。さらに、Alq3 上に陰極としてマグネシウム - 銀 (10:1) 合金を 200 nm で真空蒸着した。蒸着のときの真空度は、すべて $2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 以下であった。この素子に電圧を印可したところ、12 V より電流が流れ始め発光が見られた。この素子に 17.0 V の電圧を印加し、分光光度計（瞬間マルチチャンネルフォトディテクター M C P D 1 0 0 0 : 大塚電子製）を用いて蛍光発光を測定したところ、蛍光の最大発光波長は 542 nm であった。また、17.0 V における発光強度は 4220 cd/m^2 であった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 9 3 】

本発明の共重合体は、大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視されている有機エレクトロルミネッセンス素子（有機 EL 素子）のエレクトロルミネッセント材料、特に単層 EL 材料として利用できる。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/22	H 0 5 B 33/14	B
	H 0 5 B 33/22	B
	H 0 5 B 33/22	D

专利名称(译)	二噻吩酮化合物和电致发光材料		
公开(公告)号	JP2005255575A	公开(公告)日	2005-09-22
申请号	JP2004066981	申请日	2004-03-10
申请(专利权)人(译)	德山公司		
[标]发明人	大下 净治 九内 淳堯		
发明人	大下 净治 九内 淳堯		
IPC分类号	H01L51/50 C07F7/18 C07F9/50 C07F9/53 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C07F7/18.V C07F9/50 C07F9/53 C09K11/06.635 C09K11/06.660 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB01 3K007/AB14 3K007/DB03 4H049/VN01 4H049/VP01 4H049/VQ68 4H049/VR24 4H049/VU29 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB92 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC01 3K107/CC07 3K107/CC24 3K107/DD59		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题提供一种新型化合物，其可用作具有优异发光特性的电致发光材料。 溶液：由下式（1）表示的化合物 嵌入图片 {R¹ 和R² 是含有P，As或Sb的基团，例如-P（Ph）₃ A组是选自单键，-O-，-S-等的基团，B组是选自Si，Ge，Sn如-Si（Ph）₂的基团。 ，Se等。} 用作有机电致发光器件的电致发光材料。 【选择图】无

