

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第5907233号

(P5907233)

(45) 発行日 平成28年4月26日 (2016. 4. 26)

(24) 登録日 平成28年4月1日 (2016. 4. 1)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>H01L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B	33/14		B
<b>C09K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K	11/06		640
		C09K	11/06		660

請求項の数 5 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2014-216380 (P2014-216380)	(73) 特許権者	000222118
(22) 出願日	平成26年10月23日 (2014.10.23)		東洋インキSCホールディングス株式会社
審査請求日	平成27年11月6日 (2015.11.6)		東京都中央区京橋三丁目7番1号
早期審査対象出願		(72) 発明者	玉野 美智子
			東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内
		(72) 発明者	千阪 二郎
			東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内
		審査官	中村 博之
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびその用途

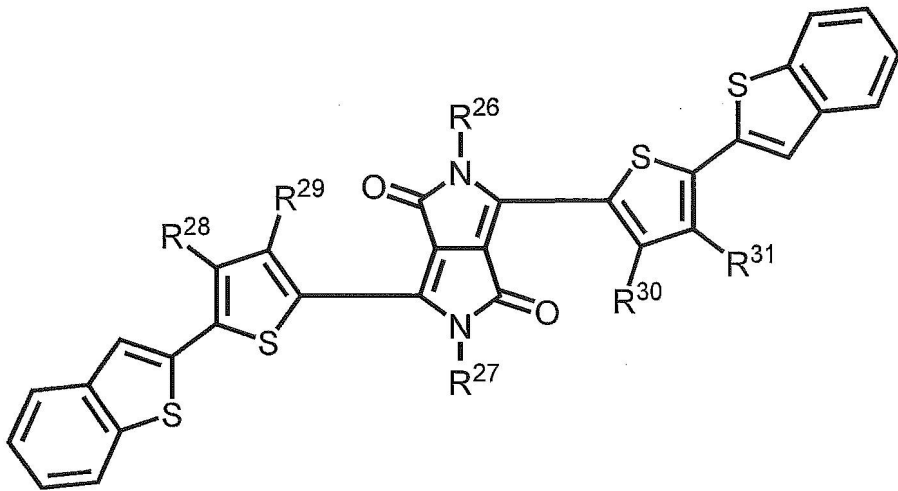
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 [ 5 ]、および/または下記一般式 [ 6 ] で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式 [ 5 ]

## 【化1】



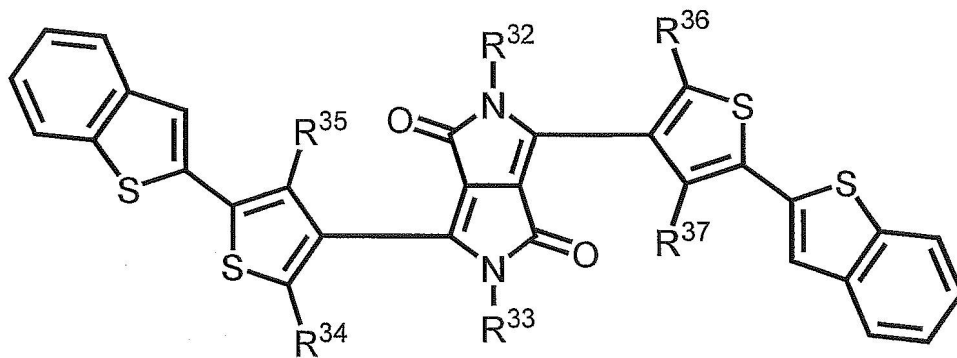
10

20

(式中、 $R^{26}$ および $R^{27}$ は、それぞれ独立に、未置換のアルキル基を表し、 $R^{28} \sim R^{31}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシル基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。)

一般式 [ 6 ]

## 【化2】



30

40

(式中、 $R^{32}$ および $R^{33}$ は、それぞれ独立に、未置換のアルキル基を表し、 $R^{34} \sim R^{37}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシル基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。)

【請求項2】

陽極と陰極とからなる一対の電極間に、発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む有機エレクトロルミネッセンス素子

50

## 【請求項3】

前記発光層中にホスト材料としてペリレン誘導体を含むことを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項4】

発光層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の塗布成膜物である有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項5】

請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料と有機溶剤とからなる有機エレクトロルミネッセンス素子用インキ組成物。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は平面光源や表示に使用される新規な有機エレクトロルミネッセンス素子（以下有機EL素子と略記）用材料およびその用途に関する。さらに詳しくは、有機EL素子に用いた場合、蒸着やスピコートにより製膜が可能であり、かつ優れた性能（高いガラス転移温度、高い発光効率、低電圧駆動、高色純度、長寿命、深い赤色（長波長発光））を発揮し、特に赤色発光材料に好適に用いることができる有機EL素子用材料に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

20

近年、有機EL素子においては、素子の長寿命化が求められている。素子の寿命に影響を及ぼす原因は様々な因子が考えられるが、その一つとして、素子を構成する材料のガラス転移温度(Tg)が、素子の寿命に大きな影響を及ぼすものと考えられている。すなわち、素子の使用環境や駆動時の発熱などにより、素子の温度が構成する材料のTgを上回ると、構成する材料の結晶化が起こり、ダークスポットと呼ばれる非発光領域が発生することが指摘されている。そのため、より高いTgを示す材料が求められてきた（非特許文献1）。

## 【0003】

この有機EL素子の中でも、特に赤色発光を示す有機EL素子は、その有用性から様々な材料を用いた素子の研究が進められてきたが、ホスト材料の中に微量のドーパントを共蒸着などの方法によって混入させて発光層を形成し、ドーパントからの発光を得るという方法が有効な方法として検討されている（非特許文献2）。この方法では、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウムをホスト材料に、DCM、DCJ、DCJT、DCJTBといった4H-ピラン誘導体をドーパントに用いて橙色から赤色の発光が得られる有機EL素子を報告している。

30

## 【0004】

また、赤色顔料として知られる1,4-ジケトピロロ（3,4-c）ピロール構造を有する化合物を用いた有機EL素子については、幾つかの特許が報告されている（特許文献1～6）。しかしながら、いずれも、ベンゼン環を有する1,4-ジケトピロロ（3,4-c）ピロール構造である。

40

## 【0005】

これに対し、ピロール環、フラン環をやチオフェン環というヘテロ環を有する1,4-ジケトピロロ（3,4-c）ピロール誘導体あ、吸収波長が長波長化すると報告されている（特許文献7）。しかしながら、結晶性が高い為、素子の寿命が短く、実用的な材料とはいえないという欠点があった。

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0006】

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 第51巻, 913頁, 1987年

【非特許文献2】Macromol. Symp., 第125号, 34～36頁および49

50

～ 58頁, 1997年

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平2 - 296891号公報

【特許文献2】特開平5 - 320633号公報

【特許文献3】特開2001 - 139940号公報

【特許文献4】W003 / 048268号パンフレット

【特許文献5】特開2003 - 155286号公報

【特許文献6】特開2010 - 235870号公報

【特許文献7】特開2006 - 117591号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、従来技術に述べた赤色の高輝度発光を得るための有機EL素子では、4H-ピラン誘導体をドーパントに用いた有機EL素子は、発光色が不十分であり、駆動電圧が高く発光輝度が低いという問題があった。また、1,4-ジケトピロロ(3,4-c)ピロール構造を有する化合物をドーパントに用いた有機EL素子では、色純度の高い素子を作成することができるものの、分子の凝集性が高いため濃度消光が起き易く、ドーピング濃度の制御が重要な問題となっている。そのため、濃度消光などの不具合を起こさずに、高い発光輝度と長い寿命を示す高色純度の深い赤色発光を得ることができる有機EL素子用材料が求められていた。

20

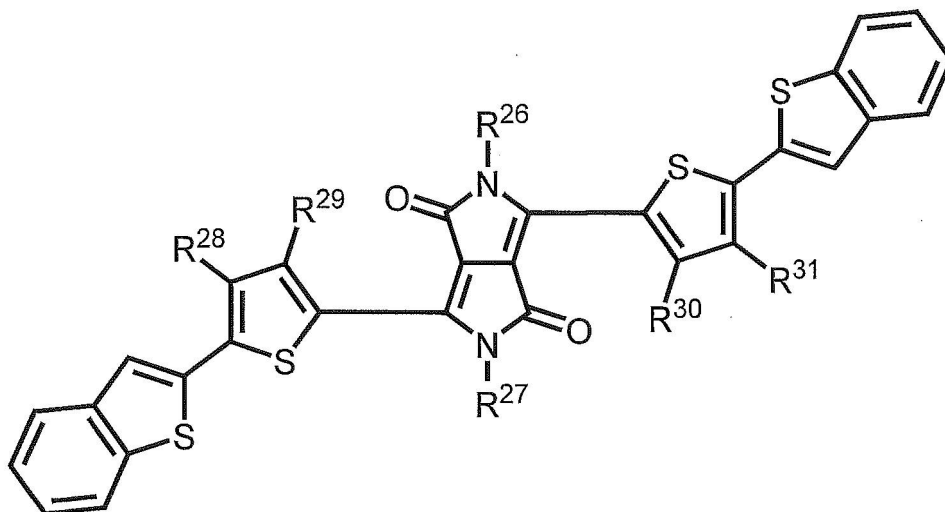
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、以上の諸問題を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち本発明は、下記一般式[5]、および/または下記一般式[6]で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

一般式[5]

【化1】



30

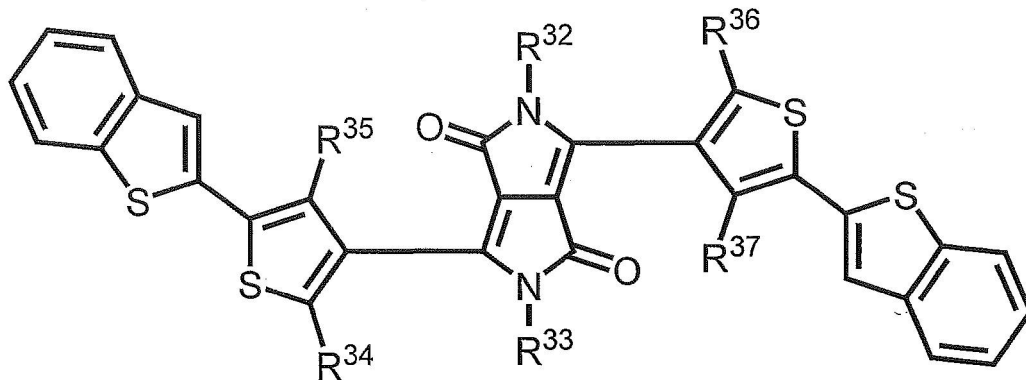
40

(式中、 $R^{26}$ および $R^{27}$ は、それぞれ独立に、未置換のアルキル基を表し、 $R^{28} \sim R^{31}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシル基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。)

50

一般式 [ 6 ]

【化 2】



10

( 式中、 $R^{32}$ および $R^{33}$ は、それぞれ独立に、未置換のアルキル基を表し、 $R^{34} \sim R^{37}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。 )

20

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、陽極と陰極とからなる一対の電極間に、発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、前記発光層中にホスト材料としてペリレン誘導体を含むことを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

30

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の塗布成膜物である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料と有機溶剤とからなる有機エレクトロルミネッセンス素子用インキ組成物に関する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明の化合物を含む有機 EL 素子用材料は、その材料の特定の構造故に、色純度が高く深い（長波長な）赤色発光を有し、濃度消光を起こしにくく、高い発光輝度と長い寿命を両立できることを特徴としている。さらにこの材料を用いて作成した有機 EL 素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として好適に使用することができ、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が可能である。とりわけ、深い赤色により、クロロフィルの吸収帯に適合した農業用光源、ヘモグロビンの酸素有無による赤～近赤外の吸光特性の違いを利用した医療用センサ、といった従来技術では難しい用途に好適に用いることが出来る。

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

以下、詳細にわたって本発明の実施形態を説明する。

50

## 【0017】

一般式 [ 5 ] で表される有機 E L 素子用材料において、 $R^{26}$ および $R^{27}$ は、それぞれ独立に、未置換のアルキル基を表し、 $R^{28} \sim R^{31}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシル基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。

## 【0018】

本発明でいう $R^{26}$ および $R^{27}$ の未置換のアルキル基としては、直鎖状アルキル基と環状アルキル基、及び脂肪族複素環基があり、直鎖状アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基といった炭素数 1 ~ 18 の直鎖状アルキル基があげられる。

10

## 【0019】

また、環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基といった炭素数 3 ~ 18 のシクロアルキル基があげられる。

## 【0020】

また、置換アルキル基としては、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ベンジル基、4-ピフェニルメチル基、4-(p-ターフェニル)メチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、9-フェナントリルメチル基、9-アントリルメチル基、2-フェネチル基、2-(4-ピフェニル)エチル基、2-{4-(p-ターフェニル)}エチル基、2-(1-ナフチル)エチル基、2-(2-ナフチル)エチル基、2-(9-フェナントリル)エチル基、2-(9-アントリル)エチル基、3-フェニルプロピル基、3-(4-ピフェニル)プロピル基、3-{4-(p-ターフェニル)}プロピル基、3-(1-ナフチル)プロピル基、3-(2-ナフチル)プロピル基、3-(9-フェナントリル)プロピル基、3-(9-アントリル)プロピル基、2-チエニルメチル基、2-ベンゾ[b]チエニルメチル基、2-ナフト[2,3-b]チエニルメチル基、2-フリルメチル基、(2H-ピラン-3-イル)メチル基、1-イソベンゾフランメチル基、1-メチル-2-ピロリルメチル基、1-メチル-2-イミダゾリルメチル基、2-ピラジニルメチル基、2-ピリジニルメチル基、2-ピリミジニルメチル基、3-ピリダジニルメチル基、3-メチルシクロヘキシル基、3,5-ジメチルシクロヘキシル基等があげられる。

20

30

## 【0021】

また、脂肪族複素環基としては、1,3-ジオキサニル基、1,3-ジオキサニル基、1,4-ジオキサニル基、2-テトラヒドロフリル基、2-モルホリノ基、4-モルホリノ基、ピペリジノ基等の炭素数 3 ~ 18 の1価の脂肪族複素環基があげられる。

## 【0029】

本発明でいう $R^{28} \sim R^{31}$ の未置換のアルキル基としては、 $R^{26}$ および $R^{27}$ における未置換のアルキル基と同義である。

## 【0031】

本発明でいう $R^{28} \sim R^{31}$ の未置換のアルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基といった炭素数 1 ~ 8 のアルコキシル基が挙げられる。

40

## 【0032】

本発明でいう $R^{28} \sim R^{31}$ の未置換のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンスリルオキシ基といった炭素数 6 ~ 14 のアリールオキシ基が挙げられる。

## 【0035】

本発明でいう $R^{28} \sim R^{31}$ の置換シリル基としては、置換もしくは未置換のアルキル基、または、置換もしくは未置換のアリール基によって置換されたシリル基であり、モノアル

50

キルシリル基、モノアリアルシリル基、ジアルキルシリル基、ジアリアルシリル基、トリアルキルシリル基、トリアリアルシリル基等といった置換シリル基が挙げられる。

【0036】

ここで、モノアルキルシリル基としては、モノメチルシリル基、モノエチルシリル基、モノブチルシリル基、モノイソプロピルシリル基、モノデカンシリル、モノイコサンシリル基、モノトリアコンタンシリル基等のモノアルキルシリル基が挙げられる。

【0037】

また、モノアリアルシリル基としては、モノフェニルシリル基、モノトリルシリル基、モノナフチルシリル基、モノアンスリルシリル基等のモノアリアルシリルが挙げられる。

【0038】

また、ジアルキルシリル基としては、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、ジイソプロピルシリル基、ジブチルシリル基、ジオクチルシリル基、ジデカンシリル基等のジアルキルシリル基が挙げられる。

【0039】

また、ジアリアルシリル基としては、ジフェニルシリル基、ジトリルシリル基等のジアリアルシリルが挙げられる。

【0040】

また、トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、トリーソプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリオクチルシリル基等のトリアルキルシリル基が挙げられる。

【0041】

また、トリアリアルシリル基としては、トリフェニルシリル基、トリトリルシリル基等のトリアリアルシリル基が挙げられる。

【0042】

本発明でいう  $R^{28} \sim R^{31}$  の置換アミノ基としては、置換アミノ基としては、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジイソプロピルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N-フェニル-N-メチルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ビス(m-トリル)アミノ基、N,N-ビス(p-トリル)アミノ基、N,N-ビス(p-ピフェニル)アミノ基、ビス[4-(4-メチル)ピフェニル]アミノ基、N-ナフチル-N-フェニルアミノ基、N-ナフチル-N-フェニルアミノ基等の炭素数2~26の置換アミノ基が挙げられる。

【0048】

一般式[6]で表される有機EL素子用材料において、 $R^{32}$ および $R^{33}$ の未置換のアルキル基としては、 $R^{26}$ および $R^{27}$ における未置換のアルキル基と同義である。

【0049】

一般式[6]で表される有機EL素子用材料において、 $R^{34} \sim R^{37}$ の未置換のアルキル基、未置換のアルコキシ基、未置換のアリ-ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基としては、 $R^{28} \sim R^{31}$ における未置換のアルキル基、未置換のアルコキシ基、未置換のアリ-ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基と同義である。

【0050】

上に述べた、アルキル基、アルコキシ基、アリ-ルオキシ基、シリル基、または、アミノ基は、さらに、一般式[5]で記述した置換基によって置換されていても良い。また、これら置換基同士が結合し、環を形成していても良い。

【0054】

以下、表1に本発明の有機EL素子用材料として用いることができる一般式[5]および一般式[6]で表される有機EL素子用材料の代表例を示すが、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない。

【0055】

10

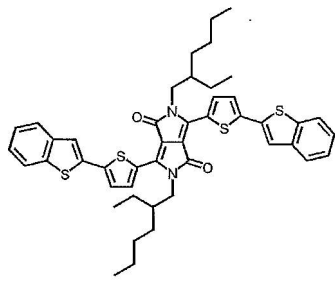
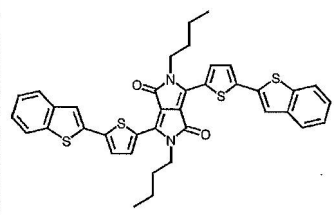
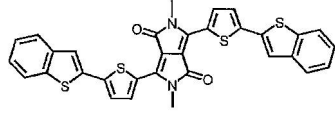
20

30

40

【表 1】

表 1

化合物	化学構造	化合物	化学構造
		(2)	
(3)		(4)	

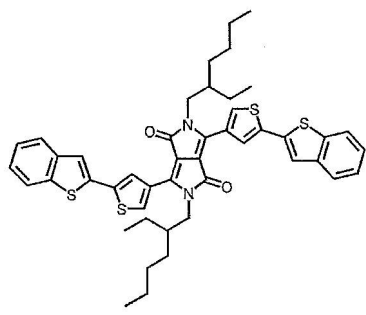
10

20

【 0 0 5 6 】

【表 1】

表 1

化合物	化学構造
(11)	

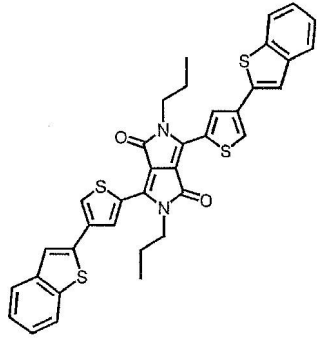
30

40

【 0 0 5 7 】

【表 1】

表 1

化合物	化学構造
(18)	

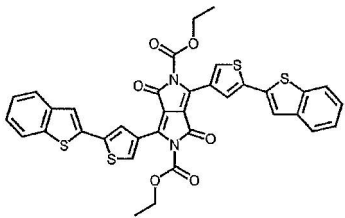
10

【 0 0 5 8 】

20

【表 1】

表 1

化合物	化学構造
(19)	

30

【 0 0 6 2 】

次に、本発明で使用されるペリレン誘導体について説明する。

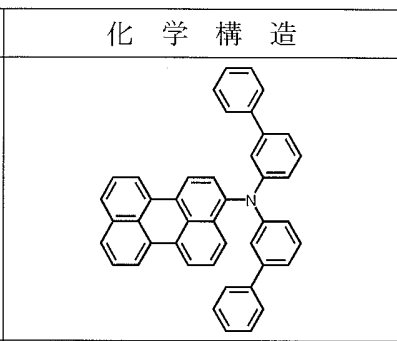
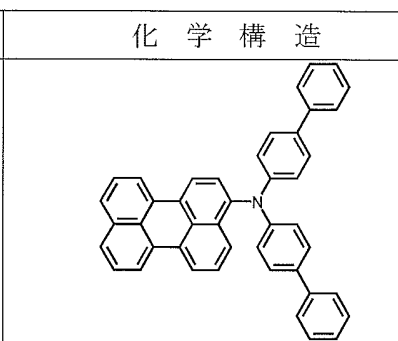
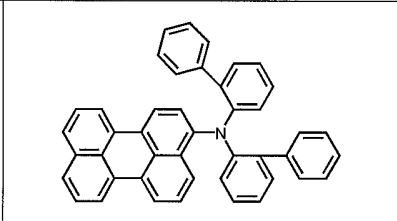
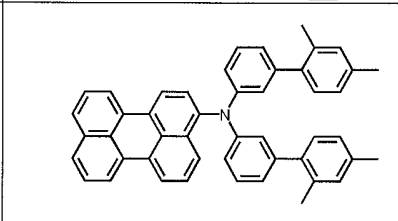
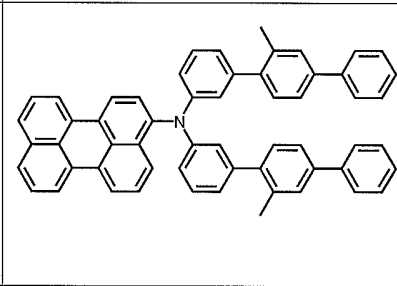
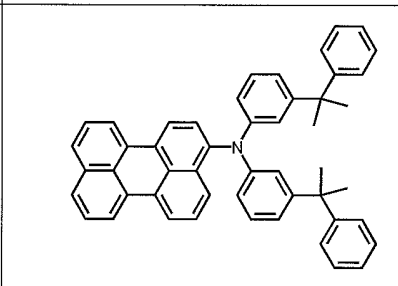
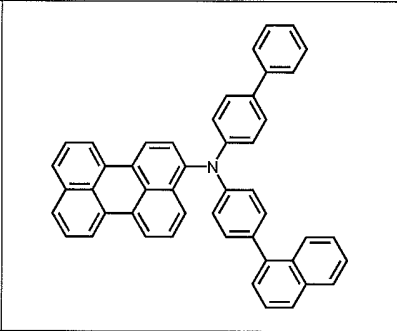
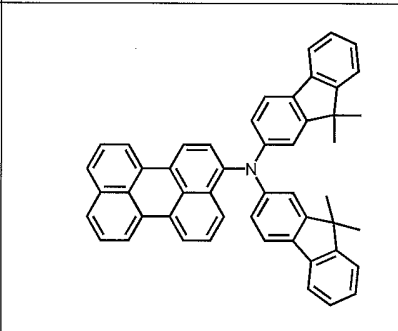
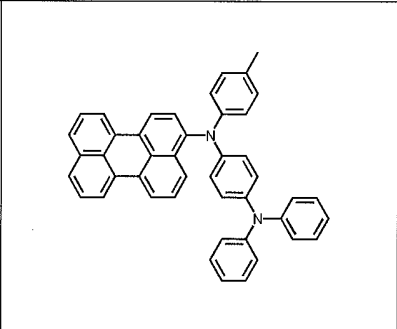
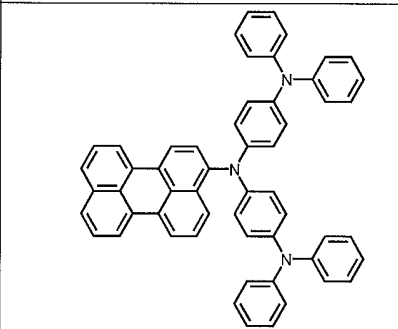
【 0 0 6 3 】

以下、表 2 に本発明の有機 EL 素子用材料として用いることができるペリレン誘導体の代表例を示すが、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない。 40

【 0 0 6 4 】

表 2

【表 2】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
H-1		H-2	
H-3		H-4	
H-5		H-6	
H-7		H-8	
H-9		H-10	

10

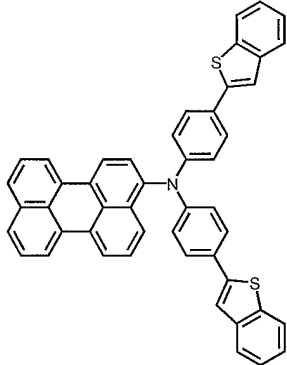
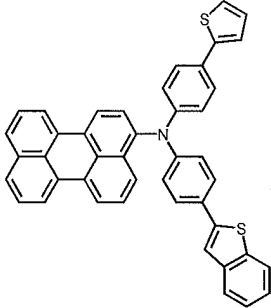
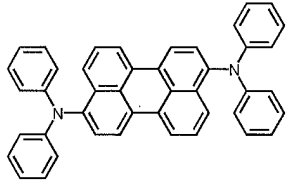
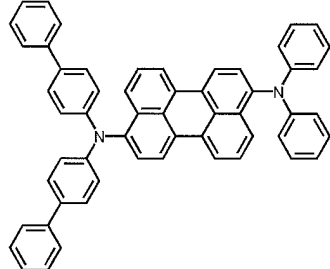
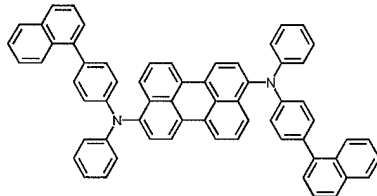
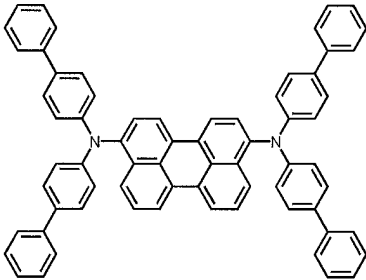
20

30

40

【 0 0 6 5 】

【表 2】

H-1 1		H-1 2		10
H-1 3		H-1 4		20
H-1 5		H-1 6		30

## 【0066】

ところで、有機EL素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機層を形成した素子から構成されるが、ここで、一層型有機EL素子とは、陽極と陰極との間に発光層のみからなる素子を指す。一方、多層型有機EL素子とは、発光層の他に、発光層への正孔や電子の注入を容易にしたり、発光層内での正孔と電子との再結合を円滑に行わせたりすることを目的として、正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子注入層などを積層させたものを指す。したがって、多層型有機EL素子の代表的な素子構成としては、(1)陽極/正孔注入層/発光層/陰極、(2)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/陰極、(3)陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極、(4)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子注入層/陰極、(5)陽極/正孔注入層/発光層/正孔阻止層/電子注入層/陰極、(6)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子注入層/陰極、(7)陽極/発光層/正孔阻止層/電子注入層/陰極、(8)陽極/発光層/電子注入層/陰極等の多層構成で積層した素子構成が考えられる。

## 【0067】

また、上述した各有機層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、いくつかの層が繰り返し積層されていても良い。そのような例として、近年、光取り出し効率の向上を目的に、上述の多層型有機EL素子の一部の層を多層化する「マルチ・フォトン・エミッション」と呼ばれる素子構成が提案されている。これは例えば、ガラス基板/陽極/正孔輸送層/電子輸送性発光層/電子注入層/電荷発生層/発光ユニット/陰極から構成される有機EL素子に於いて、電荷発生層と発光ユニットの部分を複数層積層すると

いった方法があげられる。

【0068】

正孔注入層には、発光層に対して優れた正孔注入効果を示し、かつ陽極界面との密着性と薄膜形成性に優れた正孔注入層を形成できる正孔注入材料が用いられる。また、このような材料を多層積層させ、正孔注入効果の高い材料と正孔輸送効果の高い材料とを多層積層させた場合、それぞれに用いる材料を正孔注入材料、正孔輸送材料と呼ぶことがある。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、正孔注入材料、正孔輸送材料いずれにも好適に使用することができる。これら正孔注入材料や正孔輸送材料は、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5 eV以下と小さい必要がある。このような正孔注入層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^{6-6} \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ であるものが好ましい。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料と混合して使用することができる、他の正孔注入材料および正孔輸送材料としては、上記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

10

【0069】

このような正孔注入材料や正孔輸送材料としては、具体的には、例えばトリアゾール誘導体（米国特許3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリールアミン誘導体（米国特許第3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,961号明細書、同第4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3,526,501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号明細書等に掲載のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4,950,950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-20499

20

30

40

50

6号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマ-(特にチオフェンオリゴマ-)等を挙げることができる。

【0070】

正孔注入材料や正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報)、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)を用いることもできる。例えば、米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ピフェニル等や、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスタ-バ-スト型に連結された4,4',4''-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン等を挙げることができる。また、正孔注入材料として銅フタロシアニンや水素フタロシアニン等のフタロシアニン誘導体もあげられる。さらに、その他、芳香族ジメチリデン系化合物、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入材料や正孔輸送材料の材料として使用することができる。

10

【0071】

芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、例えば、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-(4-メチルフェニル)-1,1'-フェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-(4-メチルフェニル)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-(メチルフェニル)-N,N'-(4-N-ブチルフェニル)-フェナンthren-9,10-ジアミン、N,N'-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ピフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-フェニル)-N,N'-ジ(1-ナフチル)ベンジジン、N,N'-ビス(4'-フェニル(1-ナフチル)アミノ-4-フェニル)-N,N'-ジ(1-ナフチル)ベンジジン等があげられ、これらは正孔注入材料、正孔輸送材料いずれにも使用することができる。

20

30

【0072】

以下、表3に正孔注入材料として特に好ましい例を示す。

【0073】

表3

【表 3】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
HIM1		HIM6	
HIM2		HIM7	
HIM3		HIM8	
HIM4		HIM9	
HIM5		HIM10	

10

20

30

## 【0074】

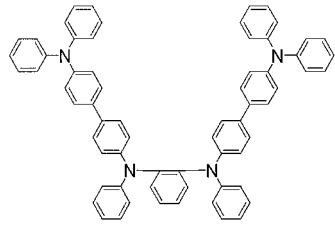
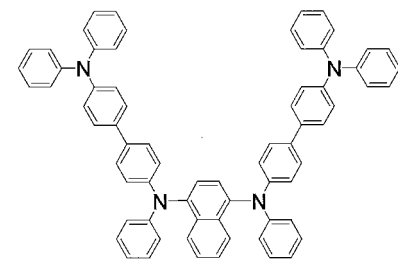
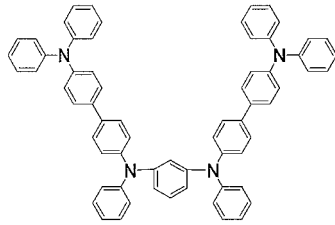
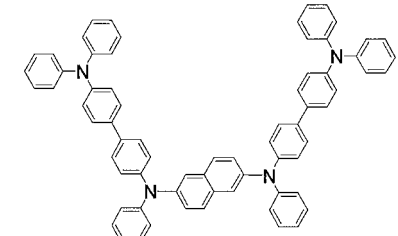
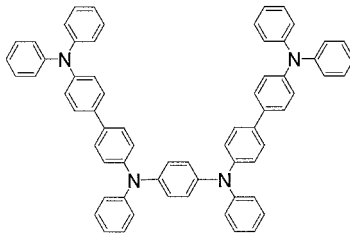
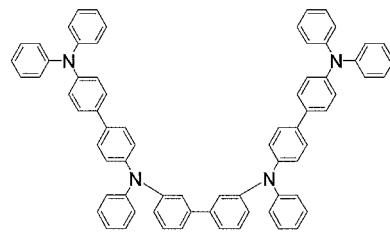
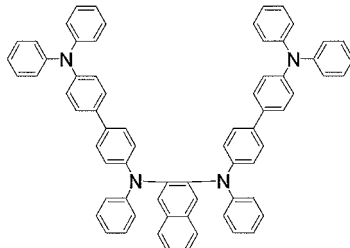
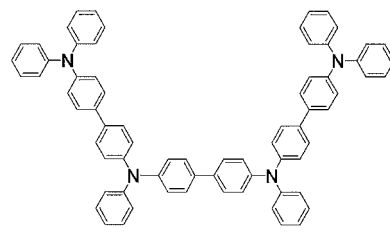
また、本発明の化合物（有機EL素子用材料）と共に用いることが出来る正孔輸送材料としては、下記表4に示す公知の化合物もあげられる。

40

## 【0075】

表4

【表 4】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
HTM1		HTM5	
HTM2		HTM6	
HTM3		HTM7	
HTM4		HTM8	

10

20

30

## 【0076】

この正孔注入層を形成するには、上述の化合物を、例えば真空蒸着法、スピスコット法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化するが、正孔注入層の膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm ~ 5 μmである。

40

## 【0077】

一方、電子注入層には、発光層に対して優れた電子注入効果を示し、かつ陰極界面との密着性と薄膜形成性に優れた電子注入層を形成できる電子注入材料が用いられる。そのような電子注入材料の例としては、金属錯体化合物、含窒素五員環誘導体、フルオレン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、シロル誘導体、トリアリルホスフィンオキシド誘導体、カルシウムアセチルアセトナト、酢酸ナトリウムなどがあげられる。また、セシウム等の金属をバソフェナントロリンにドープした無機/有機複合材料(高分子学会予稿集, 第50巻, 4号, 660頁

50

、2001年発行)や、第50回応用物理学関連連合講演会講演予稿集、No.3、1402頁、2003年発行記載のBCP、TPP、T5MPyTZ等も電子注入材料の例としてあげられるが、素子作成に必要な薄膜を形成し、陰極からの電子を注入できて、電子を輸送できる材料であれば、特にこれらに限定されるものではない。

【0078】

上記電子注入材料の中でも特に効果的な電子注入材料としては、金属錯体化合物、含窒素五員環誘導体、シロ-ル誘導体、トリアリ-ルホスフィンオキsid誘導体<sup>10</sup>があげられる。本発明に使用可能な好ましい金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、トリス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)アルミニウム、トリス(4-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)アルミニウム、トリス(5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)(1-ナフトラ-ト)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)(2-ナフトラ-ト)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)(フェノラ-ト)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)(4-シアノ-1-ナフトラ-ト)アルミニウム、ビス(4-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(1-ナフトラ-ト)アルミニウム、ビス(5-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(2-ナフトラ-ト)アルミニウム、ビス(5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(フェノラ-ト)アルミニウム、ビス(5-シアノ-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(4-シアノ-1-ナフトラ-ト)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)クロロアルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)(o-クレゾラ-ト)アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物、トリス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)ガリウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)ガリウム、トリス(4-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)ガリウム、トリス(5-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)ガリウム、トリス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(1-ナフトラ-ト)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(2-ナフトラ-ト)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(フェノラ-ト)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(4-シアノ-1-ナフトラ-ト)ガリウム、ビス(2、4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(1-ナフトラ-ト)ガリウム、ビス(2、5-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(2-ナフトラ-ト)ガリウム、ビス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(フェノラ-ト)ガリウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(4-シアノ-1-ナフトラ-ト)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(o-クレゾラ-ト)ガリウム等のガリウム錯体化合物の他、8-ヒドロキシキノリナ-トリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)マンガン、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナ-ト)ベリリウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)亜鉛、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナ-ト)亜鉛等の金属錯体化合物<sup>40</sup>があげられる。

【0079】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい含窒素五員環誘導体としては、オキサゾ-ル誘導体、チアゾ-ル誘導体、オキサジアゾ-ル誘導体、チアジアゾ-ル誘導体、トリアゾ-ル誘導体<sup>10</sup>があげられ、具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾ-ル、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾ-ル、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾ-ル、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)1,3,4-オキサジアゾ-ル、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾ-ル、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾ

10

20

30

40

50

リル) - 4 - tert - ブチルベンゼン]、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4" - ピフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾ - ル、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - チアジアゾ - ル、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルチアジアゾリル)。)ベンゼン、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4" - ピフェニル) - 1, 3, 4 - トリアゾ - ル、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - トリアゾ - ル、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等があげられる。

【0080】

含窒素芳香族複素環基としては、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、4 - ピリジル基、3 - ピリダジル基、4 - ピリダジル基、2 - ピリミジル基、4 - ピリミジル基、5 - ピリミジル基、2 - ピラジル基、1 - イミダゾリル基等の1価の含窒素単環芳香族複素環基、2 - キノリル基、3 - キノリル基、4 - キノリル基、5 - キノリル基、6 - キノリル基、7 - キノリル基、8 - キノリル基、2 - キナゾリル基、4 - キナゾリル基、5 - キナゾリル基、2 - キノキサリル基、5 - キノキサリル基、6 - キノキサリル基、1 - インドリル基、9 - カリバゾリル基等の1価の含窒素縮合環芳香族複素環基、2, 2' - ビピリジル - 3 - イル基、2, 2' - ビピリジル - 4 - イル基、3, 3' - ビピリジル - 2 - イル基、3, 3' - ビピリジル - 4 - イル基、4, 4' - ビピリジル - 2 - イル基、4, 4' - ビピリジル - 3 - イル基等の1価の含窒素環集合芳香族複素環基があげられる。

10

【0081】

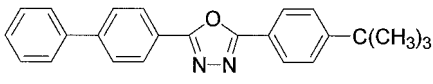
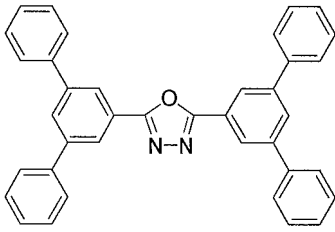
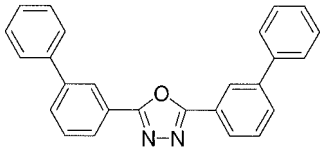
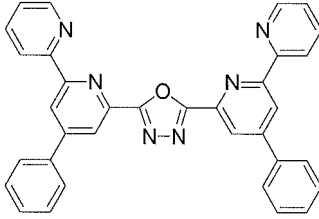
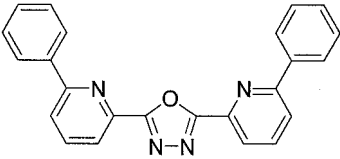
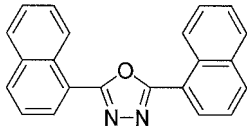
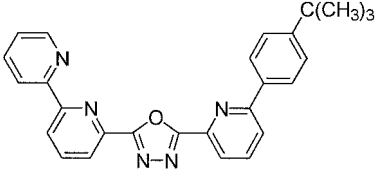
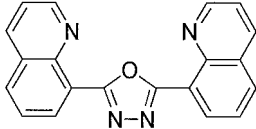
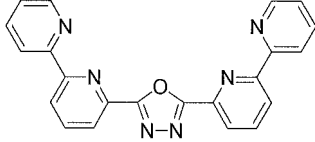
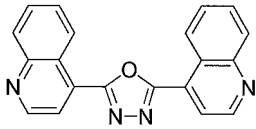
以下、表5にオキサジアゾール誘導体の具体例を示す。

【0082】

表5

20

【表 5】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
EX1		EX6	
EX2		EX7	
EX3		EX8	
EX4		EX9	
EX5		EX10	

10

20

30

40

【0083】

以下、表6にトリアゾール誘導体の具体例を示す。

【0084】

表6

【表 6】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
ET1		ET6	
ET2		ET7	
ET3		ET8	
ET4		ET9	
ET5		ET10	

10

20

30

【0085】

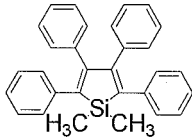
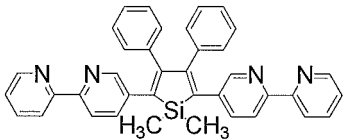
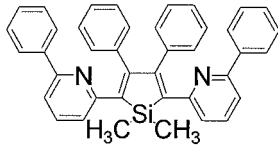
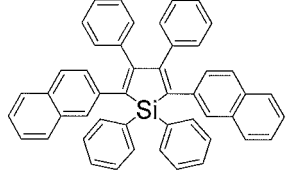
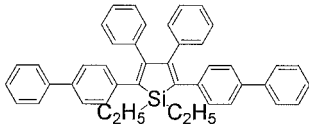
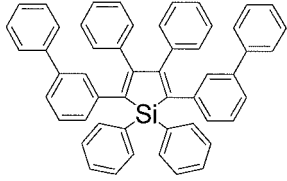
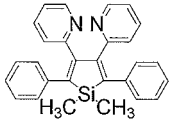
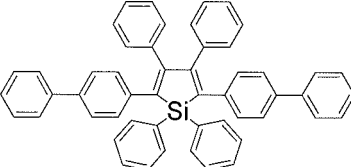
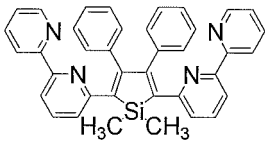
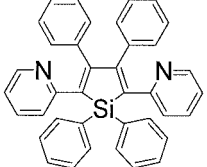
以下、表 7 にシロール誘導体の具体例を示す。

【0086】

表 7

40

【表 7】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
ES1		ES6	
ES2		ES7	
ES3		ES8	
ES4		ES9	
ES5		ES10	

## 【0087】

さらに、正孔阻止層には、発光層を經由した正孔が電子注入層に達するのを防ぎ、薄膜形成性に優れた層を形成できる正孔阻止材料が用いられる。そのような正孔阻止材料の例としては、ビス(8-ヒドロキシキノリナ-ト)(4-フェニルフェノラ-ト)アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物や、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナ-ト)(4-フェニルフェノラ-ト)ガリウム等のガリウム錯体化合物、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)等の含窒素縮合芳香族化合物があげられる。

## 【0088】

また、本発明の有機EL素子用材料を発光層に使用する場合、他のホスト材料やドーパントを含有していても構わない。この場合、ドーパントの濃度はホスト材料に対して0.001~30重量%の範囲で含有されることが好ましく、0.01~10重量%の範囲で

10

20

30

40

50

含有されることがより好ましく、0.1～5重量%の範囲で含有されることがさらに好ましい。

**【0089】**

さらに、本発明の有機EL素子の陽極に使用される材料は、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることができる。この陽極は、上記発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω以下としてあるものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選択される。

10

**【0090】**

また、本発明の有機EL素子の陰極に使用される材料は、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmである。

20

**【0091】**

本発明の有機EL素子を作製する方法については、上記の材料および方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

**【0092】**

この有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、その透光性については、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上、好ましくは90%以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

30

**【0093】**

これら基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカ-ボネ-ト樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエ-テルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの板が挙げられる。

40

**【0094】**

本発明の有機EL素子の各層の形成方法としては、真空蒸着、電子線ビ-ム照射、スパッタリング、プラズマ、イオンプレ-ティング等の乾式成膜法、もしくはスピニング、ディッピング、フロ-コ-ティング、インクジェット法等の湿式成膜法、発光体をドナ-フィルム上に蒸着する方法、また、特表2002-534782やS.T.Lee, et al., Proceedings of SID'02, p.784(2002)に記載されているLITI(Laser Induced Thermal Imaging、レーザー熱転写)法や、印刷(オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷)、インクジェット等の方法を適用することもできる。

50

有機層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピニング法等により薄膜化することによっても、有機層を形成することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、膜厚が厚すぎると一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となり効率が悪くなり、逆に膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生し、電界を印加しても十分な発光輝度が得にくくなる。したがって、各層の膜厚は、1 nmから1 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がより好ましい。

10

【0095】

また、有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、樹脂等により素子全体を被覆や封止を施したりしても良い。特に素子全体を被覆や封止する際には、光によって硬化する光硬化性樹脂が好適に使用される。

【0096】

本発明の有機EL素子に印加する電流は通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子破壊しない範囲内であれば特に制限はないが、素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率良く発光させることが望ましい。

20

【0097】

本発明の有機EL素子の駆動方法は、パッシブマトリクス法のみならず、アクティブマトリクス法での駆動も可能である。また、本発明の有機EL素子から光を取り出す方法としては、陽極側から光を取り出すボトム・エミッションという方法のみならず、陰極側から光を取り出すトップ・エミッションという方法にも適用可能である。これらの方法や技術は、城戸淳二著、「有機ELのすべて」、日本実業出版社（2003年発行）に記載されている。

【0098】

本発明の有機EL素子のフルカラー化方式の主な方式としては、3色塗り分け方式、色変換方式、カラーフィルター方式があげられる。3色塗り分け方式では、シャドウマスクを使った蒸着法や、インクジェット法や印刷法があげられる。また、特表2002-534782やS. T. Lee, et al., Proceedings of SID '02, p. 784 (2002)に記載されているレーザー熱転写法(Laser Induced Thermal Imaging, LITI法ともいわれる)も用いることができる。色変換方式では、青色発光の発光層を使って、蛍光色素を分散した色変換(CCM)層を通して、青色より長波長の緑色と赤色に変換する方法である。カラーフィルター方式では、白色発光の有機EL素子を使って、液晶用カラーフィルターを通して3原色の光を取り出す方法であるが、これら3原色に加えて、一部白色光をそのまま取り出して発光に利用することで、素子全体の発光効率をあげることもできる。

30

【0099】

さらに、本発明の有機EL素子は、マイクロキャビティ構造を採用しても構わない。これは、有機EL素子は、発光層が陽極と陰極との間に挟持された構造であり、発光した光は陽極と陰極との間で多重干渉を生じるが、陽極及び陰極の反射率、透過率などの光学的な特性と、これらに挟持された有機層の膜厚とを適当に選ぶことにより、多重干渉効果を積極的に利用し、素子より取り出される発光波長を制御するという技術である。これにより、発光色度を改善することも可能となる。この多重干渉効果のメカニズムについては、J. Yamada等によるAM-LCD Digest of Technical Papers, OD-2, p. 77~80 (2002)に記載されている。

40

以上述べたように、本有機EL素子は、低い駆動電圧で高い色純度と輝度を示す深い赤色発光を得ることが可能である。故に、本有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパ

50

ネルディスプレイや平面発光体として、さらには、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が考えられる。

【実施例】

【0100】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0101】

本発明の有機EL素子用材料の合成方法

【0102】

尚、1,4-ジケトピロロ(3,4-C)ピロールの合成法は、Journal of Coatings Technology, 60, 37 (1988)記載の方法を参考にした。

【0103】

N-アルキル置換された、1,4-ジケトピロロ(3,4-C)ピロールの合成法は、特開平7-188234記載の方法を参考にした。

【0104】

まず、本発明の合成例を説明するが、本発明はこれら合成例になんら限定されるものではない。

【0105】

合成例2

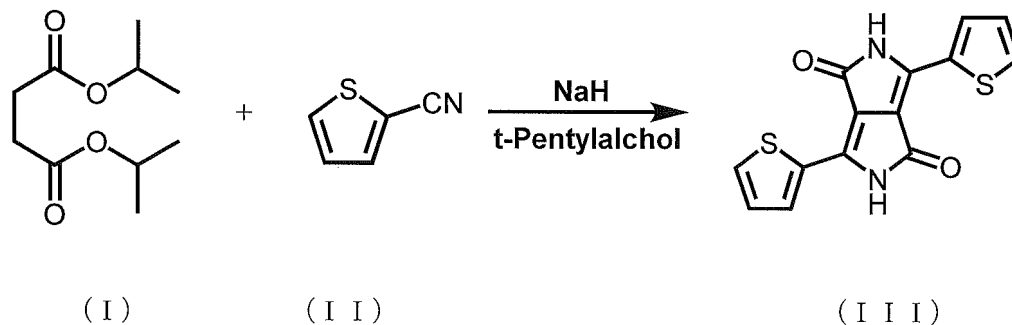
有機EL素子用材料(2)の合成方法

反応式1~反応式4に従って化合物(2)を合成した。

【0106】

反応式1

【化7】



【0107】

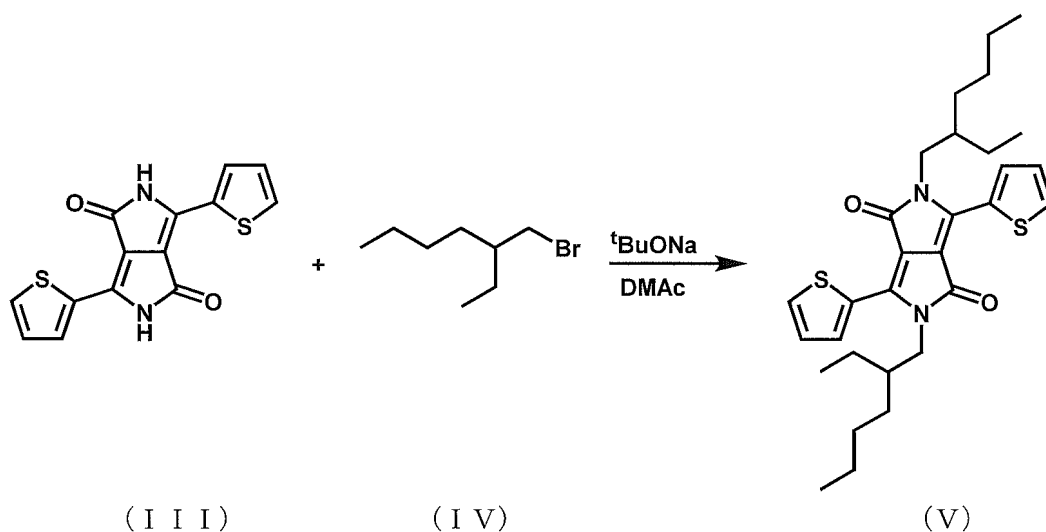
以下、反応式1を参照しながら合成方法を説明する。

窒素雰囲気下、tert-ペンチルアルコール200ml中、攪拌下に水素化ナトリウム(60%)9.6g(0.24mol)及び2-シアノチオフェン25g(0.25mol)を室温で添加する。その後、100℃まで加熱昇温し、この温度においてコハク酸ジイソプロピル16g(0.08mol)を滴下した。滴下中、反応物の温度は100℃に維持した。滴下終了後、副生するイソプロピルアルコールを系外に除去しながら、同温度において3時間攪拌を行った。その後60℃まで冷却し、この温度において酢酸21g及びメタノール300gの混合液を滴下し、滴下終了後、0.5時間60℃加熱を施した。次にろ過し、メタノールにより洗浄した後に60℃で乾燥した。更にメタノール中、60℃において30分間加熱した後に熱ろ過し、メタノール洗浄を施した。60℃で乾燥することにより暗赤色粉末として、(III)を19g得た。

【0108】

反応式 2

【化 8】



10

20

【0109】

以下、反応式 2 を参照しながら合成方法を説明する。

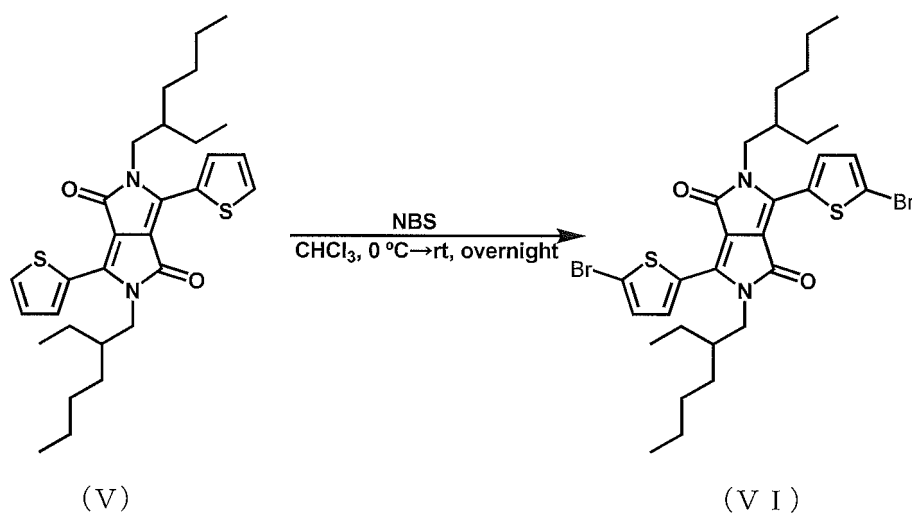
窒素雰囲気下、上記の方法により得られた (III) で表される化合物 (9 g) をジメチルアセトアミド 230 g 中に懸濁し、攪拌下に 50 °C まで加熱する。この温度において *tert*-ブトキシナトリウム 8.64 g を添加し、50 °C において 30 分間攪拌する。次に、1-ブロモ-2-エチルヘキサン 25 g を滴下し、滴下終了後、50 °C において 2 時間攪拌を行なう。反応液を室温まで冷却し、水 1000 g とメタノール 800 g の混合液中に徐々に注入すると暗赤色の固体が析出し、懸濁状態となる。室温下に 1 時間攪拌を行ない、ろ過、水洗浄、メタノール洗浄を施したのち乾燥を行ない、暗赤色粉末として、(V) を 13.5 g 得た

30

【0110】

反応式 3

【化 9】



40

50

## 【0111】

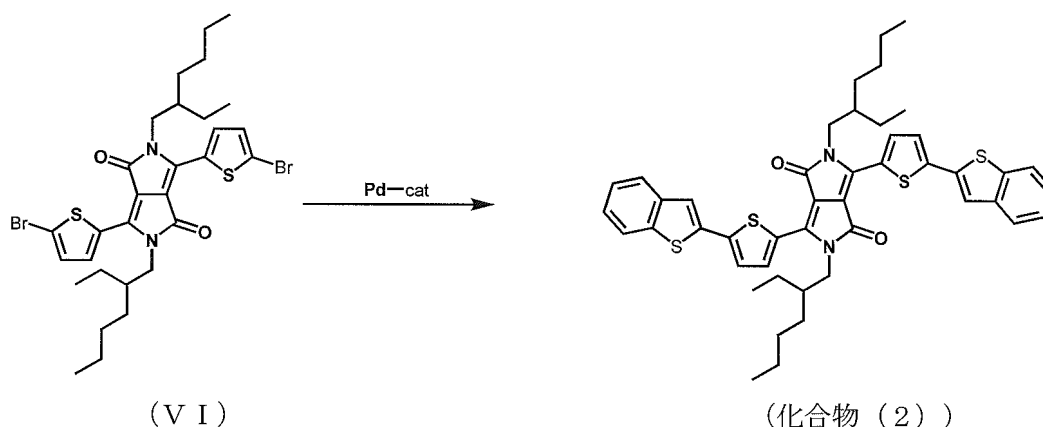
以下、反応式3を参照しながら合成方法を説明する。

窒素雰囲気下、上記の方法により得られた(V)で表される化合物(5g)をクロロホルム100g中に懸濁し、攪拌下に0℃まで冷却する。この温度においてN-ブロモスクシニクイミド(NBS)3.74gを添加し、室温に戻し12時間攪拌する。反応液を室温まで冷却し、水1000gとメタノール800gの混合液中に徐々に注入すると暗赤紫色の個体が析出し、懸濁状態となる。室温下に1時間攪拌を行ない、ろ過、水洗浄、メタノール洗浄を施したのち乾燥を行ない、暗赤紫色粉末として(VI)を3.5gを得た。

## 【0112】

反応式4

## 【化10】



## 【0113】

以下、反応式4を参照しながら合成方法を説明する。

窒素雰囲気下、上記の方法により得られた(VI)で表される化合物1.6g(2.4mmol)、ベンゾ[b]チオフェン-2-イルボロン酸1.014g(5.7mmol)、エタノール10ml、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.1g、炭酸カリウム(2M水溶液)10g、エチレングリコールジメチルエーテル30gを4つ口フラスコに加え、6時間加熱還流した。その後、反応液をメタノール400ml中に注入し、析出した固体を濾取し、熱真空乾燥させ、青色粉末として化合物(2)を0.57g得た。得られた粗成生物は、更にシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。化合物(2)は、マスペクトル(ブルカーダルトニクス社製、Autoflex II)、<sup>1</sup>H NMR、および<sup>13</sup>C NMR(日本電子製、ECX-400P)によって同定した。

## 【0114】

尚、化合物(3)の合成に使用したベンゾ[b]チオフェン-2-イルボロン酸は、市販の試薬を用いた。

## 【0115】

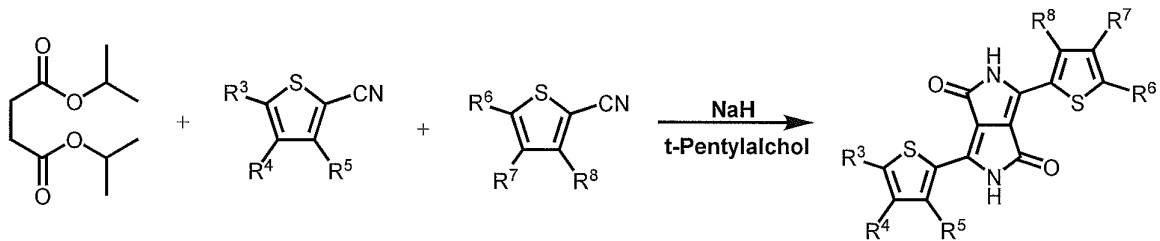
合成例3、4、11、18、19

以下に示す反応式5~13を組み合わせて、表1中の化合物を合成した。

## 【0116】

反応式5

## 【化11】



## 【0117】

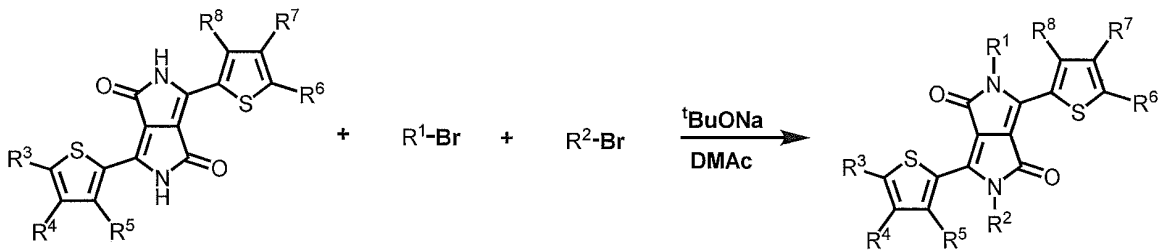
10

反応式5中、R<sup>3</sup>~R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシル基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシル基、置換もしくは未置換のチオアリールオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。ただし、R<sup>3</sup>~R<sup>8</sup>のいずれかは、一般式[3]または一般式[4]で示される置換基を表す。

## 【0118】

反応式6

## 【化12】



20

## 【0119】

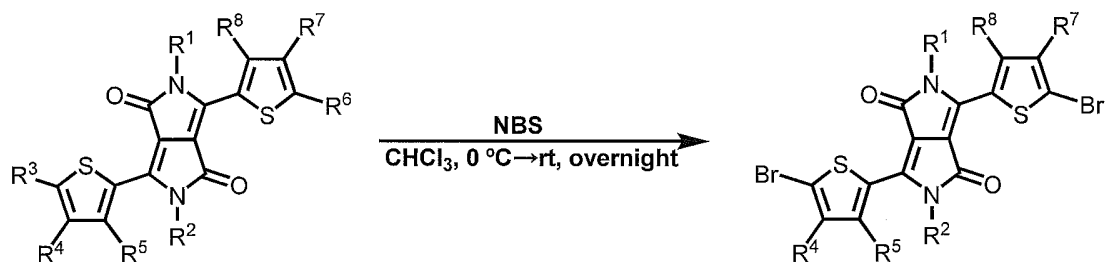
反応式6中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコシカルボニル基、または、置換もしくは未置換のアリールオシカルボニル基を表し、  
R<sup>3</sup>~R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシル基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシル基、置換もしくは未置換のチオアリールオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。ただし、R<sup>3</sup>~R<sup>8</sup>のいずれかは、一般式[3]または一般式[4]で示される置換基を表す。

30

## 【0120】

反応式7

## 【化13】



40

## 【0121】

50

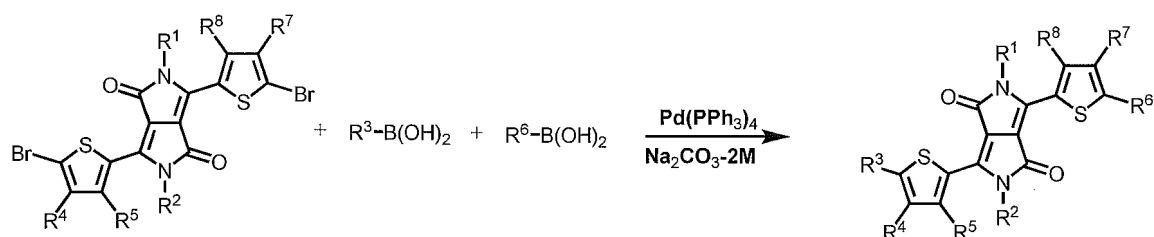
反応式 7 中、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシカルボニル基、または、置換もしくは未置換のアリールオキシカルボニル基を表し、

$R^3 \sim R^8$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシル基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシル基、置換もしくは未置換のチオアリールオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。ただし、 $R^3 \sim R^8$  のいずれかは、一般式 [3] または一般式 [4] で示される置換基を表す。

【 0 1 2 2 】

反応式 8

【 化 1 4 】



10

20

【 0 1 2 3 】

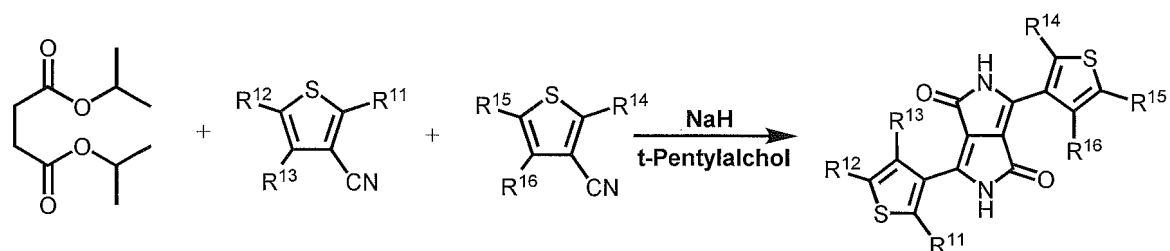
反応式 8 中、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシカルボニル基、または、置換もしくは未置換のアリールオキシカルボニル基を表し、

$R^3 \sim R^8$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシル基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシル基、置換もしくは未置換のチオアリールオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。ただし、 $R^3 \sim R^8$  のいずれかは、一般式 [3] または一般式 [4] で示される置換基を表す。

【 0 1 2 4 】

反応式 9

【 化 1 5 】



30

40

【 0 1 2 5 】

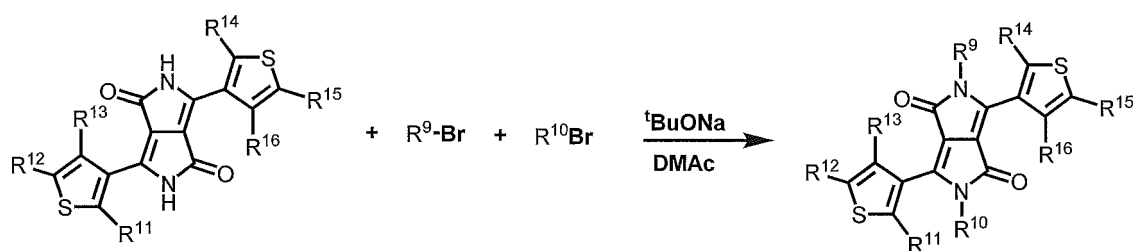
反応式 9 中、 $R^{11} \sim R^{16}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシル基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシル基、置換もしくは未置換のチオアリールオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。ただし、 $R^{11} \sim R^{16}$  のいずれかは、一般式 [3] または一般式 [4] で示される置換基を表す。

【 0 1 2 6 】

反応式 10

50

## 【化 1 6】



10

## 【 0 1 2 7】

反応式 1 0 中、 $R^9$  および  $R^{10}$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシカルボニル基、または、置換もしくは未置換のアリ - ルオキシカルボニル基を表し、

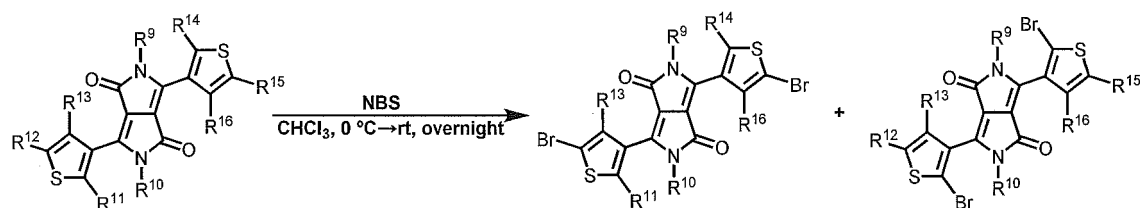
$R^{11} \sim R^{16}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリ - ルオキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアリ - ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。ただし、 $R^{11} \sim R^{16}$  のいずれかは、一般式 [ 3 ] または一般式 [ 4 ] で示される置換基を表す。

20

## 【 0 1 2 8】

反応式 1 1

## 【化 1 7】



30

## 【 0 1 2 9】

反応式 1 1 中、 $R^9$  および  $R^{10}$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシカルボニル基、または、置換もしくは未置換のアリ - ルオキシカルボニル基を表し、

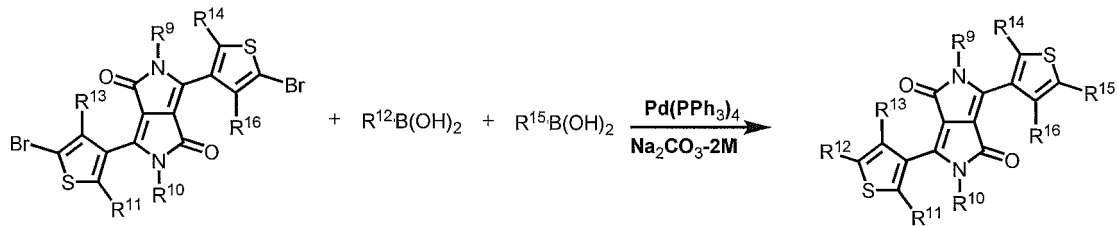
$R^{11} \sim R^{16}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリ - ルオキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアリ - ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。ただし、 $R^{11} \sim R^{16}$  のいずれかは、一般式 [ 3 ] または一般式 [ 4 ] で示される置換基を表す。

40

## 【 0 1 3 0】

反応式 1 2

## 【化 1 8】



10

## 【 0 1 3 1】

反応式 1 2 中、 $R^9$  および  $R^{10}$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシカルボニル基、または、置換もしくは未置換のアリールオキシカルボニル基を表し、 $R^{11} \sim R^{16}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアリールオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。ただし、 $R^{11} \sim R^{16}$  のいずれかは、一般式 [ 3 ] または一般式 [ 4 ] で示される置換基を表す。

## 【 0 1 3 2】

以上の反応式 ( 5 ) ~ ( 1 2 ) を組み合わせて得られた本発明の化合物の構造については、合成例 2 と同様、マスペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  によって同定した。合成した化合物のマスペクトルの測定結果を表 8 に示す。尚、化合物番号は本明細書中の表 1 に記載したものと同一である。

20

## 【 0 1 3 3】

表 8

## 【表 8】

合成例	化合物	マスペクトル 実測値	理論値
2	(2)	789.11	789.26
3	(3)	676.56	676.13
4	(4)	592.35	592.04
11	(11)	788.50	788.26
18	(18)	648.45	648.10
19	(19)	708.38	708.05

30

## 【 0 1 3 5】

有機 EL 素子の実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。実施例においては、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。真空蒸着法は 10-6 Torr の真空中で、基板加熱、冷却等の温度制御なしの条件下で行った。また、素子の発光特性評価においては、電極面積 2 mm × 2 mm の有機 EL 素子の特性を測定した。

## 【 0 1 3 6】

実施例 4 4

40

50

洗浄したITO電極付きガラス板上に、 $\text{Mg}-\text{NPD}$ を真空蒸着して膜厚20nmの正孔輸送層を得た。次いで、表1の化合物(2)を、真空蒸着して膜厚40nmの発光層を得た。次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム( $\text{Alq}_3$ )を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。さらにその上に、 $\text{LiF}$ を0.2nm蒸着した後、 $\text{Al}$ を蒸着して膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子について通電試験を行ったところ、高色純度で深い赤色のEL発光が得られた。

【0137】

実施例45、46、53、60、61

化合物(2)の代わりに表1に示す化合物を用いる以外は、全て実施例44と同様の方法で有機EL素子を作製した。これらの素子の電流密度 $12.5\text{mA}/\text{cm}^2$ での定電流駆動したときの半減寿命を表9に示す。

10

【0138】

比較例1

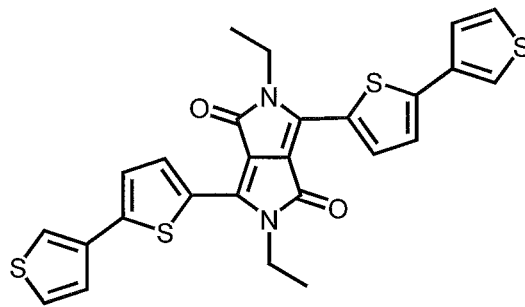
化合物(2)の代わりに下記比較化合物(A)を用いる以外は、全て実施例44と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は橙色発光を示した。電流密度 $12.5\text{mA}/\text{cm}^2$ での定電流駆動したときの半減寿命を表9に示す。

【0139】

化合物(A)

【化19】

20



30

【0140】

表9

【表9】

実施例	表1の化合物	電流密度 $12.5\text{mA}/\text{cm}^2$	
		初期輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	$80^\circ\text{C}$ 、100時間後の輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )
44	(2)	460	410
45	(3)	480	430
46	(4)	510	480
53	(11)	510	490
60	(18)	500	480
61	(19)	490	440

40

50

【0141】

【表9】

比較例 1	(A)	190	60
----------	-----	-----	----

10

【0142】

表9から明らかなように、実施例44～46、53、60、61と比較例1を比較すると、一般式[5]および一般式[6]で示された有機EL材料を用いることにより、高色純度で深い赤色の発光と、高い最大発光輝度と長い半減寿命を両立することができた。

【0143】

実施例80

洗浄したITO電極付きガラス板上に、NPDを真空蒸着して膜厚20nmの正孔輸送層を得た。次いで、ジケトピロロピロール化合物として表1の化合物(2)と、ペリレン誘導体として表2の化合物(H-1)を、3:97(重量比)の組成比で共蒸着して膜厚40nmの発光層を得た。次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム(Alq3)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。さらにその上に、LiFを0.2nm蒸着した後、Alを蒸着して膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子について通電試験を行ったところ、高色純度で深い赤色の発光が得られた。また、電流密度 $12.5 \text{ mA/cm}^2$ での定電流駆動したときの半減寿命を表10に示す。

20

【0144】

実施例81、82

表1の化合物(2)の代わりに表1の化合物を、ペリレン誘導体として表2の化合物(H-1)の代わりに表2に示す化合物を用いる以外は、全て実施例80と同様の方法で有機EL素子を作製した。これらの素子における電流密度 $12.5 \text{ mA/cm}^2$ での定電流駆動したときの半減寿命を表10に示す。

30

【0145】

比較例2

表1の化合物(2)の代わりに、化合物(A)を用いる以外は、全て実施例80と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は橙色発光を示した。電流密度 $12.5 \text{ mA/cm}^2$ での定電流駆動したときの半減寿命を表10に示す。

【0146】

表10

【表 10】

実施例	表1の 化合物	表2の 化合物	電流密度12.5 mA/cm <sup>2</sup>	
			初期輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	80℃、100時間後の 輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
80	(2)	(H-2)	750	620
81	(3)	(H-3)	710	660
82	(4)	(H-4)	750	690
比較例 2	A	(H-1)	450	120

10

## 【0147】

20

表10から明らかのように、本発明の有機EL素子用材料を用いた素子はいずれも、比較例2で作成した素子よりも、長寿命で且つ、高い輝度が得られた。

## 【0148】

## 実施例99

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOT/PSS(ポリ(3,4-エチレンジオキシ)-2,5-チオフェン/ポリスチレンスルホン酸、Bayer社製BAYTRON PVP CH8000)をスピンコート法にて製膜し、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(2)を2.0wt%の濃度でトルエンに溶解させ、スピンコーティング法により60nmの膜厚の発光層を得た。次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム(Alq3)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。さらにその上に、LiFを0.2nm蒸着した後、Alを蒸着して膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子について通電試験を行ったところ、高色純度で深い赤色の赤色発光が得られた。

30

## 【0149】

## 実施例100

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOT/PSS(ポリ(3,4-エチレンジオキシ)-2,5-チオフェン/ポリスチレンスルホン酸、Bayer社製BAYTRON PVP CH8000)をスピンコート法にて製膜し、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(2)と表2の化合物(H-10)を2:98の割合で混合し、2.0wt%の濃度でトルエンに溶解させ、スピンコーティング法により60nmの膜厚の発光層を得た。次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム(Alq3)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。さらにその上に、LiFを0.2nm蒸着した後、Alを蒸着して膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子について通電試験を行ったところ、高色純度で深い赤色の発光が得られた。

40

## 【0150】

以上のように、本発明の有機EL素子用材料を用いることにより、高い性能のEL素子が作成できる。比較化合物に対して格段に高い性能が発揮されることは明らかであり、有機EL素子の高い発光効率、低駆動電圧化、長寿命化、高色純度で深い赤色の発光が達成できる。

50

【要約】 (修正有)

【課題】有機EL素子に用いた場合、蒸着やスパインコートにより製膜が可能であり、かつ優れた性能（高いガラス転移温度、高い発光効率、低電圧駆動、高色純度、長寿命、深い赤色（長波長））を発揮し、特に赤色発光材料に好適に用いることができる有機EL素子用材料を提供すること。

【解決手段】二つのチオフェン環で置換されたジケトピロロピロール化合物であって、該チオフェン環は、更に特定構造の置換基を有する、有機EL素子用材料。

【選択図】なし

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2014-177426(JP,A)  
特表2011-501743(JP,A)  
国際公開第2013/150005(WO,A1)  
国際公開第2013/030325(WO,A1)  
米国特許出願公開第2012/0264906(US,A1)  
特開2006-117591(JP,A)  
特表2014-501695(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50  
CAplus/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料及其用途		
公开(公告)号	<a href="#">JP5907233B1</a>	公开(公告)日	2016-04-26
申请号	JP2014216380	申请日	2014-10-23
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋油墨SC控股有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	东洋油墨SC控股有限公司		
[标]发明人	玉野美智子 千阪二郎		
发明人	玉野 美智子 千阪 二郎		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.640 C09K11/06.660		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD70 3K107/GG06		
审查员(译)	中村浩之		
其他公开文献	JP2016086023A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

要解决的问题：提供可通过气相沉积或旋涂形成的有机电致发光器件，其具有优异的性能（（高玻璃化转变温度，高发光效率，低电压驱动，高色纯度，长寿命，深（长波长）），特别适用于红色发光材料。溶液：被两个噻吩环取代的二酮吡咯并吡咯化合物，其中噻吩环还具有具有特定结构的取代基。【选择图】无

(21) 出願番号	特願2014-216380 (P2014-216380)	(73) 特許権者	000222118
(22) 出願日	平成26年10月23日 (2014.10.23)		東洋インキSCホールディングス株式会社
審査請求日	平成27年11月6日 (2015.11.6)		東京都中央区京橋三丁目7番1号
早期審査対象出願		(72) 発明者	玉野 美智子
			東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内
		(72) 発明者	千阪 二郎
			東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内
		審査官	中村 博之