

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/146630

発行日 平成27年12月14日 (2015.12.14)

(43) 国際公開日 平成25年10月3日 (2013.10.3)

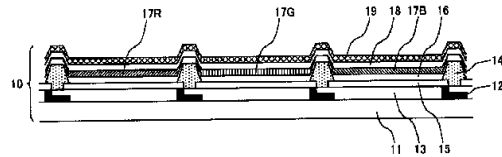
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14 B	3 K 1 0 7
HO 5 B 33/10 (2006.01)	HO 5 B 33/10	4 H 0 0 6
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 B	4 J 0 3 9
HO 1 L 51/05 (2006.01)	HO 1 L 29/28 1 0 0 A	5 F 1 1 0
HO 1 L 51/30 (2006.01)	HO 1 L 29/28 2 5 0 H	5 F 1 5 1
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁) 最終頁に続く		

出願番号 特願2013-514884 (P2013-514884)	(71) 出願人 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2013/058478	
(22) 国際出願日 平成25年3月25日 (2013.3.25)	
(31) 優先権主張番号 特願2012-73335 (P2012-73335)	(72) 発明者 城 由香里 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32) 優先日 平成24年3月28日 (2012.3.28)	(72) 発明者 白沢 信彦 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 谷村 寧昭 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
	(72) 発明者 藤森 茂雄 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機デバイス材料前駆体およびその製造方法ならびにこれを用いた発光素子およびその製造方法

(57) 【要約】

発光素子材料をはじめとする有機デバイス材料について、幅広くウェットプロセスを適用可能にし、高性能の有機デバイスを提供するものであり、特定構造を有することを特徴とする有機デバイス材料前駆体である。

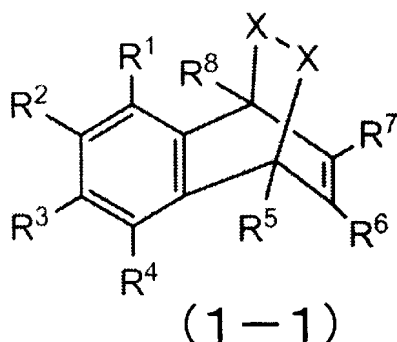


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体。

【化 1】



10

(一般式(1-1)中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、およびホスフィンオキシド基からなる群より選ばれ、これらはさらに置換基を有していてもよい。XはC=O、OまたはCHR⁹から選ばれる原子または原子団である。R⁹はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基またはアシル基から選ばれ、互いに結合を有して環を形成しても良い。)

20

【請求項 2】

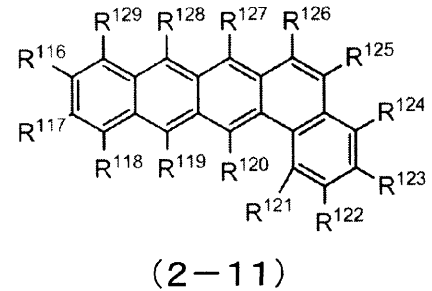
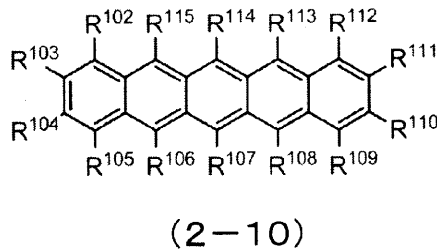
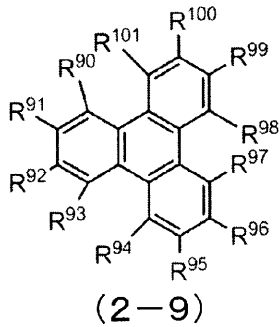
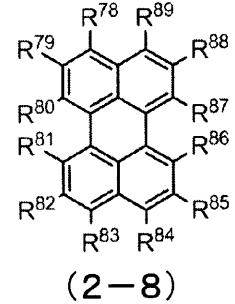
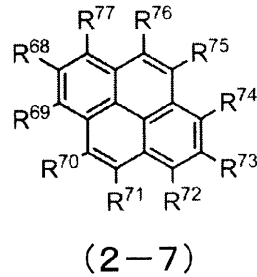
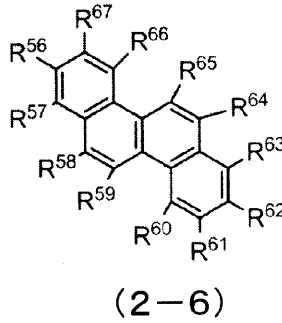
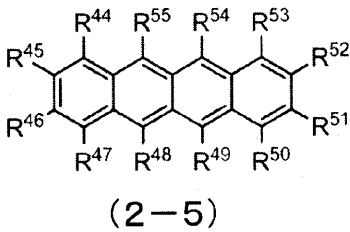
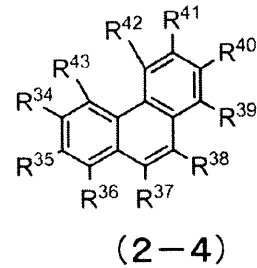
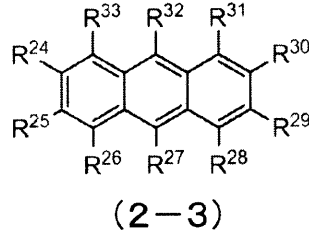
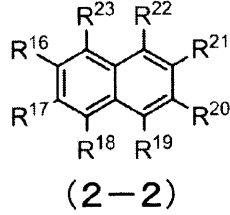
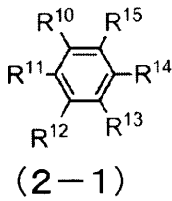
前記一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体において、 $R^1 \sim R^4$ がそれぞれ、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれ、ヘテロアリール基である場合はピリジル基、ピラジル基、トリアジル基、キノリニル基、イソキノリニル基、カルバゾリル基、インドリル基、ジベンゾチオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾシロリル基、ベンゾシロリル基、ジチエノシクロペンタジエニル基、ジチエノシクロペンタチオフェニル基、ジチエノシロリル基、ジチエノナフタレニル基、ジチエノアントラセニル基、チオフェニル基、ピロリル基、フラニル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチオフェニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、インドロカルバゾリル基、カルボリニル基からなる群より選ばれる請求項1記載の有機デバイス材料前駆体。

30

【請求項 3】

前記一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体化合物において $R^1 \sim R^8$ の少なくともひとつが下記一般式(2-1)~(2-11)で表される骨格のいずれかを含む請求項2記載の有機デバイス材料前駆体。

【化 2】



10

20

30

40

(一般式(2-1)~(2-11)において、 $R^{10} \sim R^{129}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、およびホスフィンオキサイド基からなる群より選ばれる。これらはさらに置換基を有していてもよく、隣接置換基との間に結合を有して環を形成してもよい。また、式(2-1)において $R^{10} \sim R^{15}$ 、式(2-2)において $R^{16} \sim R^{23}$ 、式(2-3)において $R^{24} \sim R^{33}$ 、式(2-4)において $R^{34} \sim R^{43}$ 、式(2-5)において $R^{44} \sim R^{53}$ 、式(2-6)において $R^{54} \sim R^{63}$ 、式(2-7)において $R^{64} \sim R^{73}$ 、式(2-8)において $R^{74} \sim R^{83}$ 、式(2-9)において $R^{84} \sim R^{93}$ 、式(2-10)において $R^{94} \sim R^{103}$ 、式(2-11)において $R^{104} \sim R^{113}$ はそれぞれ少なくとも一つは直接結合もしくは間接結合にて一般式(1-1)における有機デバイス材料前駆体との連結に用いられる。)

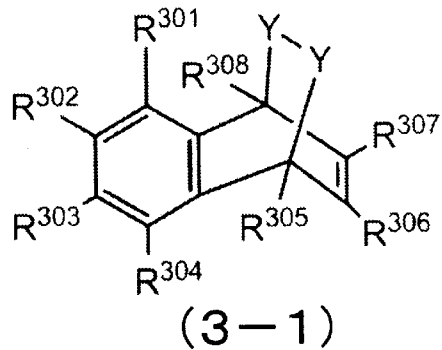
【請求項 4】

前記一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体において、XがC=Oである請求項1記載の有機デバイス材料前駆体。

【請求項 5】

下記一般式(3-1)で表される化合物。

【化3】



10

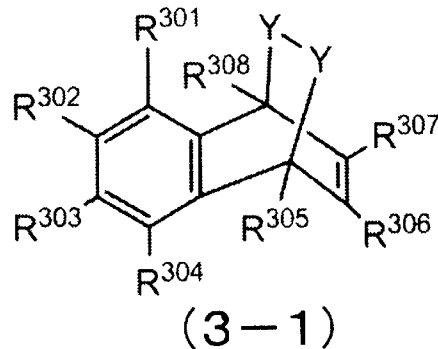
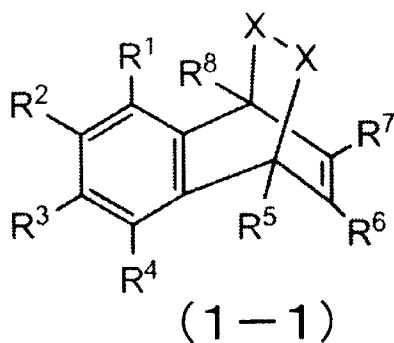
(一般式(3-1)中、 $R^{301} \sim R^{308}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、およびヒドロキシル基からなる群より選ばれる。ただし $R^{301} \sim R^{308}$ の少なくともひとつはCl、Br、IまたはCl、BrもしくはIのいずれかを有する置換基である。YはC=O、OまたはCHR³⁹³から選ばれる原子または原子団である。R³⁹³はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基またはアシル基から選ばれ、互いに結合を有して環を形成しても良い。)

20

【請求項6】

一般式(1-1)表される有機デバイス材料前駆体の製造方法であって、一般式(3-1)で表される化合物が有するCl、BrもしくはIを利用した触媒的クロスカップリング工程、または一般式(3-1)で表される化合物が有するCl、BrもしくはIの位置での求核置換反応工程を含む工程有機デバイス材料前駆体の製造方法。

【化4】



30

(一般式(1-1)中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、およびホスフィンオキシド基からなる群より選ばれ、これらはさらに置換基を有していてもよい。XはC=O、OまたはCHR⁹から選ばれる原子または原子団である。R⁹はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基またはアシル基から選ばれ、互いに結合を有して環を形成してもよい。

40

一般式(3-1)中、 $R^{301} \sim R^{308}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、およびヒドロキシル基からなる群より選ばれる。ただし $R^{301} \sim R^{308}$ の少なくともひとつはCl、Br、IまたはCl、BrもしくはIのいずれかを有する置換基である。YはC=O、OまたはCHR³⁹³から選ばれる原子または原子団である。R³⁹³はアルキル基、アルケニル基、

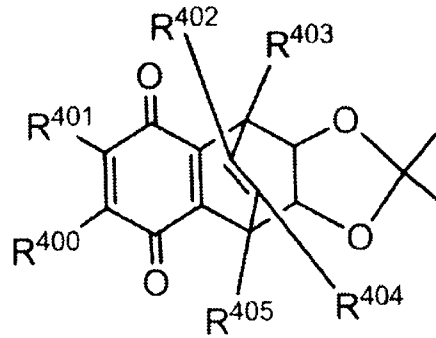
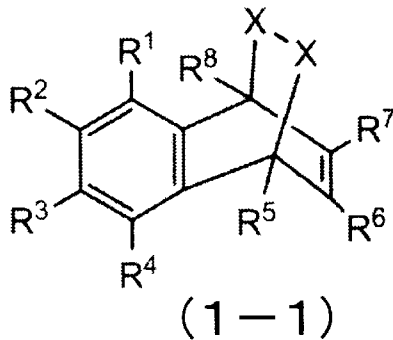
50

アルコキシ基、ヒドロキシル基またはアシル基から選ばれ、互いに結合を有して環を形成しても良い。)

【請求項 7】

一般式 (1 - 1) で表される有機デバイス材料前駆体の製造方法であって、一般式 (5 - 1) で表されるキノンを金属試薬 R V (R は一般式 (1 - 1) における R ¹、R ⁴ のいずれかである。R ¹ と R ⁴ が同時に水素であることはない。V は L i、M g Z (Z = ハロゲン) である) と反応させてジオール体とする工程、前記ジオール体を還元する工程、およびアセタール保護された架橋ジオール部分を脱保護および酸化する工程を含む、有機デバイス材料前駆体の製造方法。

【化 5】



10

20

(一般式 (1 - 1) 中、R ¹ ~ R ⁸ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、シアノ基、およびアミノ基からなる群より選ばれ、これらはさらに置換基を有していてもよい。ただし R ¹ または R ⁴ のいずれか一方は水素以外の基である。

一般式 (5 - 1) 中、R ⁴⁰⁰ ~ R ⁴⁰⁵ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、シアノ基、アミノ基、およびホスフィンオキシド基からなる群より選ばれ、これらはさらに置換基を有していてもよい。)

30

【請求項 8】

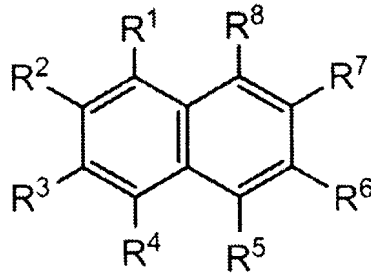
請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の有機デバイス材料前駆体を含むインク。

【請求項 9】

少なくとも一対の電極間に挟持された発光層を含む有機化合物層を有し、前記発光層中に請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の有機デバイス材料前駆体化合物および下記一般式 (4 - 1) で表される化合物を含有する有機 E L 素子。

40

【化 6】



(4-1)

10

(一般式(4-1)中、R¹～R⁸は一般式(1-1)におけるものと同じである。)

【請求項10】

前記発光層中に存在する一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体の含有量が、一般式(4-1)で表される化合物100重量部に対して5.0重量部以下である請求項9記載の有機EL素子。

【請求項11】

少なくとも請求項1～4のいずれかに記載の有機デバイス材料前駆体を含有する層を有機デバイス材料に変換する工程を含む有機EL素子の製造方法。

20

【請求項12】

少なくとも請求項1～4のいずれかに記載の有機デバイス材料前駆体を含有する層をドナー基板上に形成する工程と、前記ドナー基板上的前記有機デバイス材料前駆体を有機デバイス材料に変換する工程と、前記ドナー基板上的層を有機EL素子のデバイス基板に転写する工程を含む請求項11記載の有機EL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス(以下「EL」)素子、有機電界効果型トランジスタ、有機起電力素子などの構成材料として有用な有機デバイス材料の前駆体、該前駆体の製造方法およびこれを用いた有機デバイスに関する。特に表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機および光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に使用される発光素子材料を技術分野とするものである。

30

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は陰極と陽極の間に有機発光材料を挟んだ構造の発光素子であり、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が有機層で再結合することで生じるエネルギーを発光エネルギーとして外部に取り出す原理を適用した素子である。

【0003】

現在、有機EL素子に代表される有機デバイスの作製には、真空蒸着法などのドライプロセスが一般的であるが、真空蒸着法では製造装置が高価であること、材料の利用効率が低いこと、シャドーマスクを用いたパターニング法では大面積デバイスの作製が困難であることなどの問題があった。

40

【0004】

それに対し、スピンコート法やインクジェット法などウェットプロセスによる有機デバイスの作製方法も検討されている。しかし、真空蒸着法にて一般的に用いられている有機デバイス材料は難溶性のものがほとんどであり、そのままウェットプロセスへ用いることは困難である。そのため有機デバイス材料の可溶化の検討がなされている。その中に、可溶性前駆体を用いる方法がある。これは、可溶性前駆体をデバイス基板に塗布・製膜し、

50

その後加熱等の処理により有機デバイス材料に変換することで目的とする特性が得られる技術である（例えば、特許文献 1～3 参照）。この方法によれば、難溶性の材料であってもその前駆体が可溶性であればプロセス適用が可能となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2003 - 304014 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 232136 号公報

【特許文献 3】特開 2008 - 135198 号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献 1～3 記載の方法で可溶性前駆体を製造できる化合物には制限があった。例えばナフタレン誘導体、9, 10 位に置換基を有するアントラセン誘導体、そしてルブレンに例示される 4 置換テトラセン誘導体には適用することができず、このように、従来技術ではウェットプロセスで素子に適用できない材料も存在していた。

【0007】

本発明の課題は、このような問題を解決するものであって、発光素子材料をはじめとする有機デバイス材料について、幅広くウェットプロセスを適用可能にし、高性能の有機デバイスを提供することを目的とする。

20

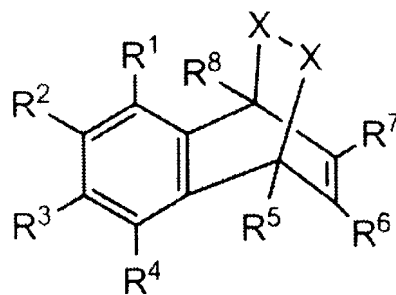
【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために本発明は以下の内容からなる。すなわち、本発明は一般式 (1-1) で表される有機デバイス材料前駆体である。

【0009】

【化 1】



30

(1-1)

【0010】

(一般式 (1-1) 中、R¹～R⁸ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、およびホスフィンオキシド基からなる群より選ばれ、これらはさらに置換基を有していてもよい。X は C=O、O または CH R⁹ から選ばれる原子または原子団である。R⁹ はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基またはアシル基から選ばれ、互いに結合を有して環を形成しても良い。)

40

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、従来法では対応できなかったさまざまな有機デバイス材料についてもウェットプロセスを適用することができる。また、有機デバイス材料前駆体を含む溶液を

50

インクジェット法やノズル塗布法にて塗布・製膜し、その後デバイス構成材料へ変換処理を行うことでデバイスを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明により発光層がパターンニングされた有機EL素子の一例を示す断面図。

【図2】ガラス基板上に作製したITOの形状の一例を示す図。

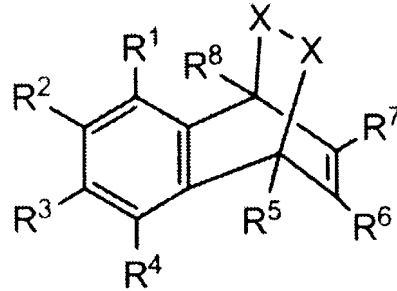
【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の有機デバイス材料前駆体は下記一般式(1-1)で表される。

【0014】

【化2】



(1-1)

【0015】

一般式(1-1)中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、およびホスフィンオキシド基からなる群より選ばれ、これらはさらに置換基を有していてもよい。XはC=O、OまたはCHR⁹から選ばれる原子または原子団である。R⁹はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基またはアシル基から選ばれ、互いに結合を有して環を形成してもよい。

【0016】

これらの置換基のうち、水素は重水素であってもよい。また、アルキル基とは、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基およびtert-ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。置換されている場合の追加の置換基には特に制限は無く、例えば、アルキル基、アリール基およびヘテロアリール基等を挙げることができ、この点は、以下の記載にも共通する。

【0017】

シクロアルキル基とは、例えば、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基およびアダマンチル基などの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。

【0018】

複素環基とは、例えば、ピラン環、ペリジン環、環状アミドなどの炭素以外の原子を環内に有する脂肪族環を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。複素環基の炭素数は特に限定されないが、通常、2以上20以下の範囲である。

【0019】

アルケニル基とは、例えば、ビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。

【0020】

10

20

30

40

50

シクロアルケニル基とは、例えば、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセニル基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。

【0021】

アルキニル基とは、例えば、エチニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、置換基を有していても有していなくてもよい。

【0022】

アルコキシ基とは、例えば、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基などのエーテル結合を介して脂肪族炭化水素基が結合した官能基を示し、この脂肪族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。

10

【0023】

アルキルチオ基とは、アルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アルキルチオ基の炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。

【0024】

アリールエーテル基とは例えば、フェノキシ基など、エーテル結合を介した芳香族炭化水素基が結合した官能基を示し、芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。

【0025】

アリールチオエーテル基とはアリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アリールチオエーテル基における芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。

20

【0026】

アリール基とは、例えばフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、アントラセニル基およびピレニル基などの芳香族炭化水素基、もしくはこれらが複数連結した基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。このようなアリール基が有していても良い置換基はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールエーテル基、アルキルチオ基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基（アミノ基はさらにアリール基やヘテロアリール基で置換されていてもよい）、シリル基およびボリル基などである。

30

【0027】

ヘテロアリール基とは、例えば、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、ピリジル基、キノリル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を環内に有する芳香族基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。このようなヘテロアリール基が有していても良い置換基は、アリール基が有していても良い置換基と同様である。

【0028】

ハロゲンとはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。

【0029】

カルボニル基とはアシル基やホルミル基など炭素 - 酸素二重結合を含む置換基を示す。アシル基はホルミル基の水素がアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基に置換した置換基を示す。

40

【0030】

オキシカルボニル基とは α -ブチルオキシカルボニル基やベンジルオキシカルボニル基のようにカルボニル基の炭素上にエーテル結合を含む置換基を示す。

【0031】

カルバモイル基とはカルバミン酸の水酸基を外した置換基を示し、置換基を有していても有していなくてもよい。

【0032】

アミノ基とは、例えばジメチルアミノ基などの窒素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。

50

【0033】

シリル基とは、例えば、トリメチルシリル基などのケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。

【0034】

ホスフィンオキサイド基とはリン - 酸素二重結合を含む置換基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。

【0035】

XはC=O、OまたはCHR⁹から選ばれる原子または原子団である。R⁹はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基またはアシル基から選ばれ、互いに結合を有して環を形成しても良い。R⁹が互いに結合を有して環を形成しても良いとは、XがCHR⁹である場合、X-XはCH(R⁹)-CH(R⁹)と表現されるが、このR⁹同士が結合して環構造を形成することを指す。この場合において、R⁹がアルキル基である場合はこの環構造は例えばシクロヘキシル構造などになりうる。またR⁹がアルコキシ基である場合はアルコキシ基中のアルキル基部分同士が結合を有することにより、この環構造は環状アセタールとなり、例えばアセトニドのような化合物になりうる。R⁹が水素である化合物は塗布成膜時に結晶化しやすく、均一な膜を得るのが困難であるため好ましくないが、アルキル基やアルコキシ基の場合は結晶化することなく均一な膜が得られるため好適に用いることができる。

10

【0036】

また、前記式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体においてR¹~R⁴が、それぞれ、水素、置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、およびヘテロアリール基からなる群より選ばれることが好ましい。

20

【0037】

ヘテロアリール基である場合はピリジル基、ピラジル基、トリアジル基、キノリニル基、イソキノリニル基、カルバゾリル基、インドリル基、ジベンゾチオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾシロリル基、ベンゾシロリル基、ジチエノシクロペンタジエニル基、ジチエノシクロペンタチオフェニル基、ジチエノシロリル基、ジチエノナフタレニル基、ジチエノアントラセニル基、チオフェニル基、ピロリル基、フラニル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチオフェニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、インドロカルバゾリル基、カルポリニル基からなる群より選ばれる。

30

【0038】

上記R¹~R⁴がアリール基であることは以下の理由により好ましい。一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体を変換処理して得られる有機デバイス材料は分子内での共役が拡張され、それによって電子や正孔の流れが改善されるため高い性能が得られる。これはたとえば、該有機デバイス材料を有機EL素子の発光材料として使用した場合は、発光効率の向上が可能となる。また、R¹~R⁴がアルキル基やシクロアルキル基であることは以下の理由により好ましい。これらの置換基が中心骨格に与える電子的な影響はほぼ無視できることから、有機デバイス材料前駆体を変換処理して得られる有機デバイス材料は水素が結合した場合と同等の性能となる。さらにデバイス作製時の薄膜形成過程において、薄膜の結晶化が抑えられ、均一な薄膜が得られる。上述の置換基群は、単独で用いても、複数を組み合わせて用いてもよい。

40

【0039】

さらにR¹~R⁴が水素、置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、およびヘテロアリール基からなる群より選ばれた場合、加熱や光照射による変換処理反応の阻害要因が無いことから高い変換効率及要求される有機ELデバイスには特に好ましく用いられる。

【0040】

ここで、前記の変換処理反応の阻害要因について説明する。R¹~R⁴が例えばアミノ基やフェナンスロリル基の場合に、加熱や光照射によって生じたラジカル種が微量に膜内

50

に含まれる水や酸素と反応した副生成物が生じたりすることが阻害要因となる。すなわちこれらの副反応によって高い変換効率を達成することができないため、高いデバイス効率を実現することができなくなる。またこれらの基では光反応の進行を阻害するいわゆる消光作用が阻害要因となることがある。消光作用とは光照射によって生じた励起状態を基底状態に緩和させる作用のことで、よりエネルギー準位の低い化合物から熱失活するような緩和過程を経るものである。

【0041】

なお、ここでいうアミノ基はNが環構造に含まれないものであり、Nが環構造に含まれるカルバゾール基やイミダゾール等は該当しない。光酸化に関する反応性がアミノ基と異なるからである。

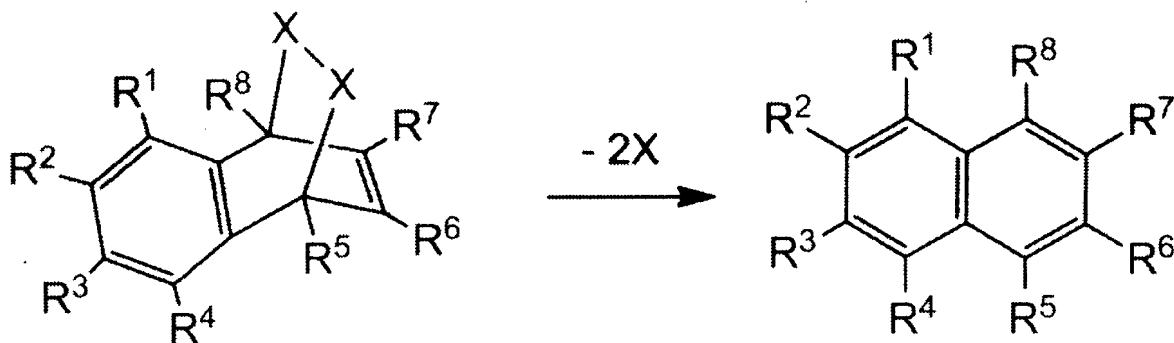
10

【0042】

また、 $R^5 \sim R^8$ は独立した基である。「独立した基である」とは、隣接置換基との間で環を形成しないことをいう。本発明の有機デバイス材料前駆体は、一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体を例にとると、変換処理を施すことで以下の式に示すようにX-X架橋部位が脱離し、新しくベンゼン環を形成してナフタレンとなる。

【0043】

【化3】



20

【0044】

ここで、一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体において、 $R^5 \sim R^8$ がそれぞれ独立した基であることで、変換処理によって新しく形成されるベンゼン環は該縮合環の端の環を形成することとなる。つまり、これまで合成が特に困難であった、ナフタレン誘導体に対応した前駆体構造を与えることができる。

30

【0045】

$R^5 \sim R^8$ は特に水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリアルエーテル基、複素環基、アリアル基、ヘテロアリアル基であることが好ましい。アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリアルエーテル基は中心骨格に対して、電子的な影響を与えない点で、水素が結合している場合と同じ効果が得られ、さらに成膜時の膜質が改善されることから好ましい。また、複素環基、アリアル基、ヘテロアリアル基は分子構造中の共役を拡張することができ、また、電子や正孔の流れを調整することができるため好ましい。さらに好ましくは水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アリアル基、ヘテロアリアル基である。上述の置換基群は、単独で用いても、複数を組み合わせて用いてもよい。

40

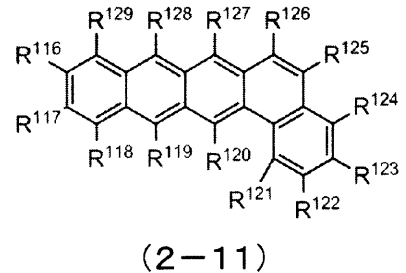
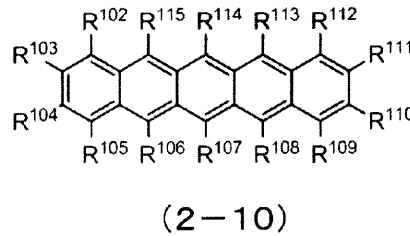
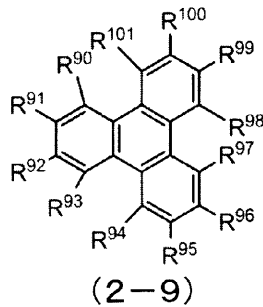
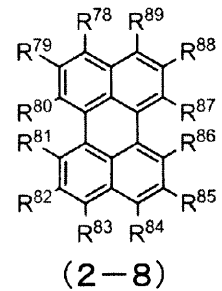
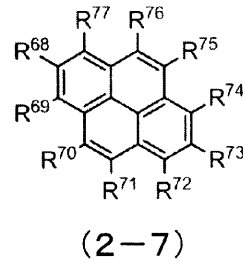
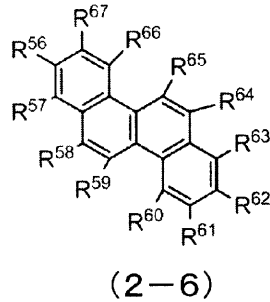
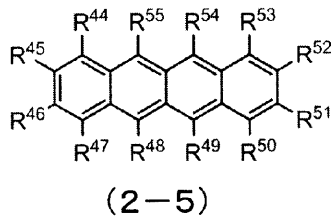
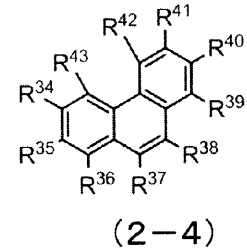
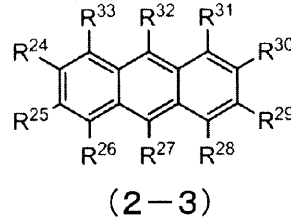
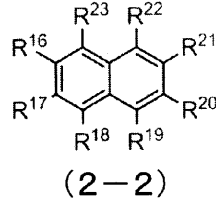
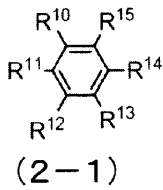
【0046】

さらに、本発明の有機デバイス材料前駆体は、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つが下記一般式(2-1)~(2-11)で表される骨格のいずれかを含むことが好ましい。このような炭化水素からなる縮合環を有する化合物は、分子内における共役が広がり、有機デバイス材料として高い性能を有する。一方で分子の極性が低く、溶媒への溶解性が低いものが多いため、本発明の有機デバイス材料前駆体とすることで大幅な溶解性の向上が期待できる。

【0047】

50

【化 4】



【0048】

式(2-1)において $R^{10} \sim R^{15}$ 、式(2-2)において $R^{16} \sim R^{23}$ 、式(2-3)において $R^{24} \sim R^{33}$ 、式(2-4)において $R^{34} \sim R^{43}$ 、式(2-5)において $R^{44} \sim R^{53}$ 、式(2-6)において $R^{54} \sim R^{63}$ 、式(2-7)において $R^{64} \sim R^{73}$ 、式(2-8)において $R^{74} \sim R^{83}$ 、式(2-9)において $R^{84} \sim R^{93}$ 、式(2-10)において $R^{94} \sim R^{103}$ 、式(2-11)において $R^{104} \sim R^{113}$ のそれぞれ少なくとも一つは直接、もしくは間接的に結合して一般式(1-1)における有機デバイス材料前駆体との連結に用いられる。このとき間接的な結合としては、二重結合、三重結合、エーテル結合、アミド結合などを介した結合や、アミノ基、カルボニル基、オキシカルボニル基、アリーレン基などを介した結合が当てはまる。 $R^{10} \sim R^{129}$ の各置換基の説明は $R^1 \sim R^8$ の置換基の説明と同様である。

【0049】

この中でも $R^{10} \sim R^{129}$ は水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルコキシ基、アリールエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、シアノ基から選ばれることが好ましい。

【0050】

また、有機デバイス材料前駆体はジケト架橋構造であることがより好ましい。すなわち、一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体において、 X が $C=O$ であることが好ましい。上記構造とすることで、前駆体化合物からの変換をより効率的に行うことができる。

【0051】

上記一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体の例としては、下記のような構造が挙げられる。

【0052】

10

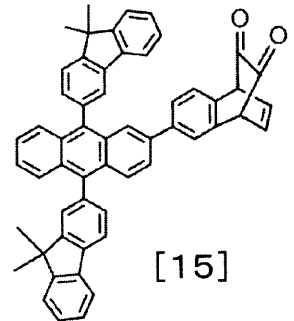
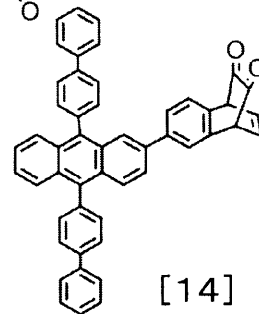
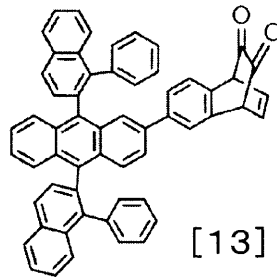
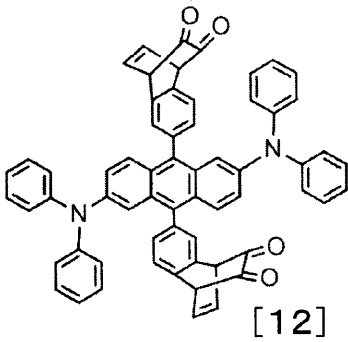
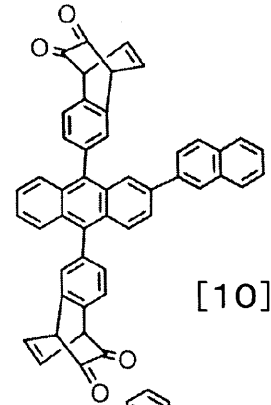
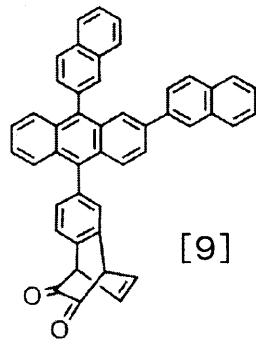
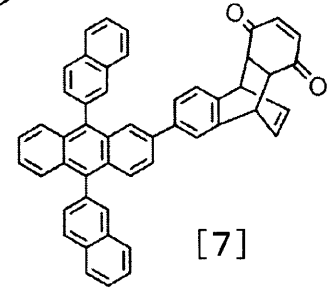
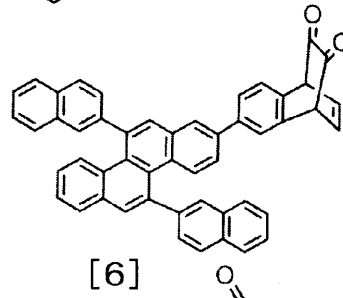
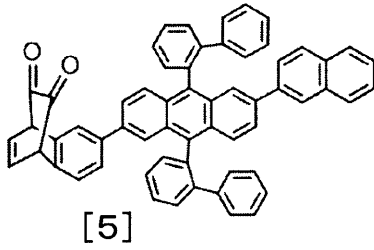
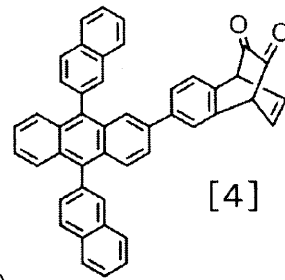
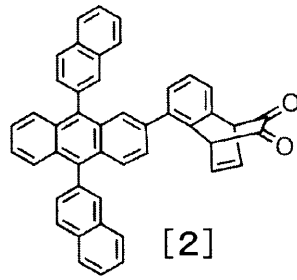
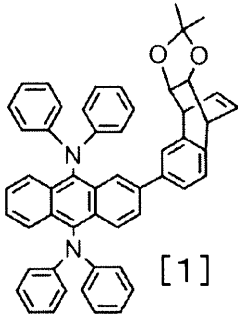
20

30

40

50

【化 5】



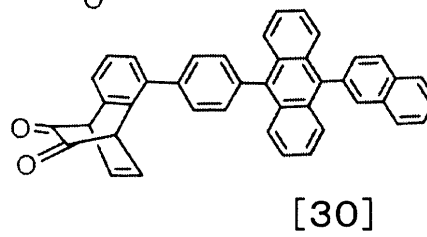
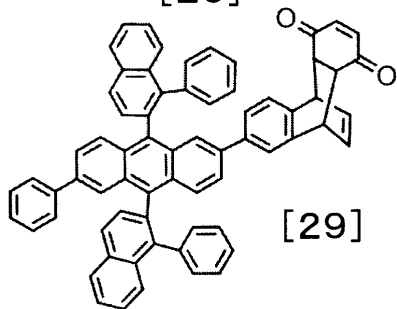
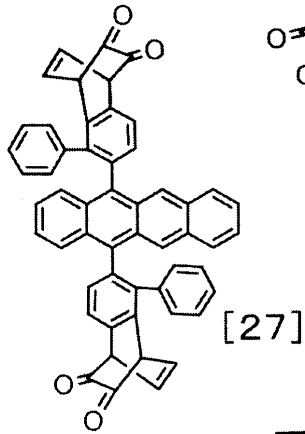
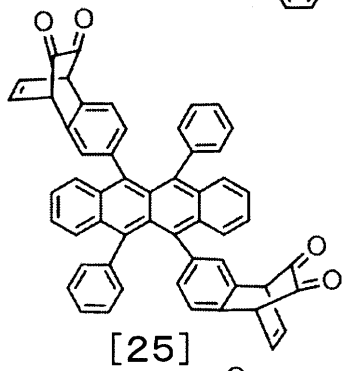
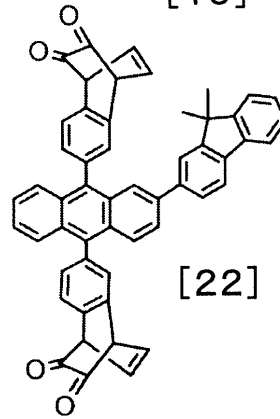
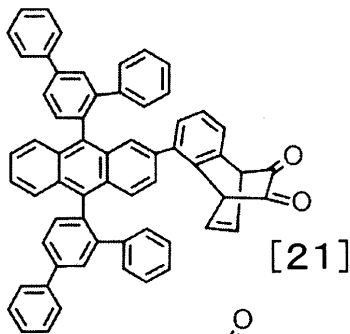
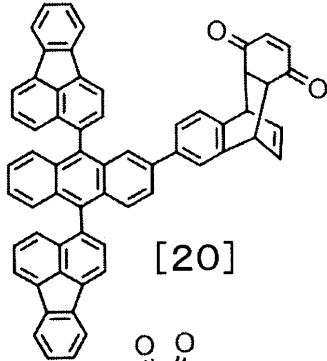
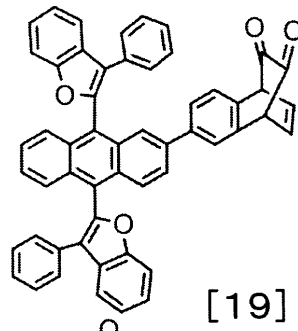
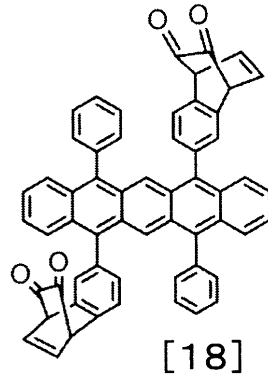
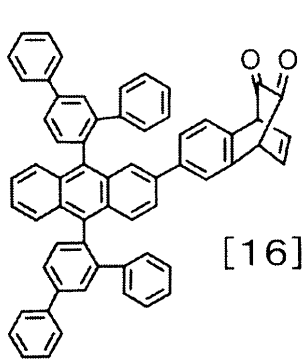
【 0 0 5 3 】

10

20

30

【化 6】



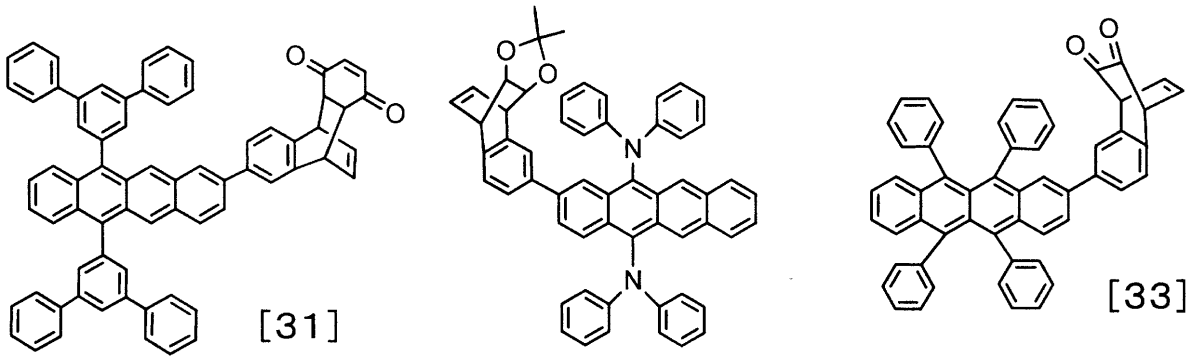
【 0 0 5 4 】

10

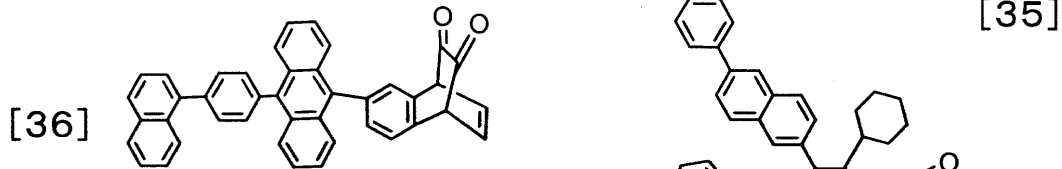
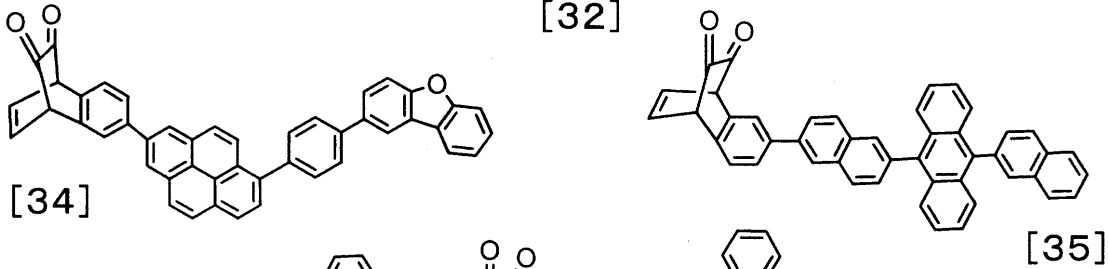
20

30

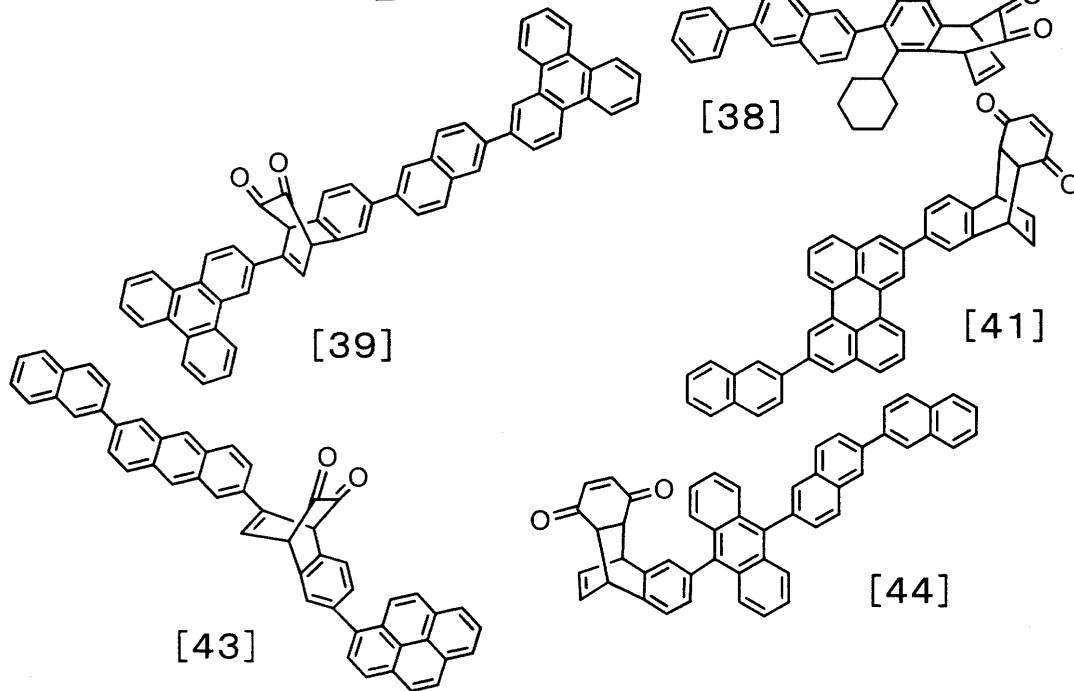
【化7】



10



20

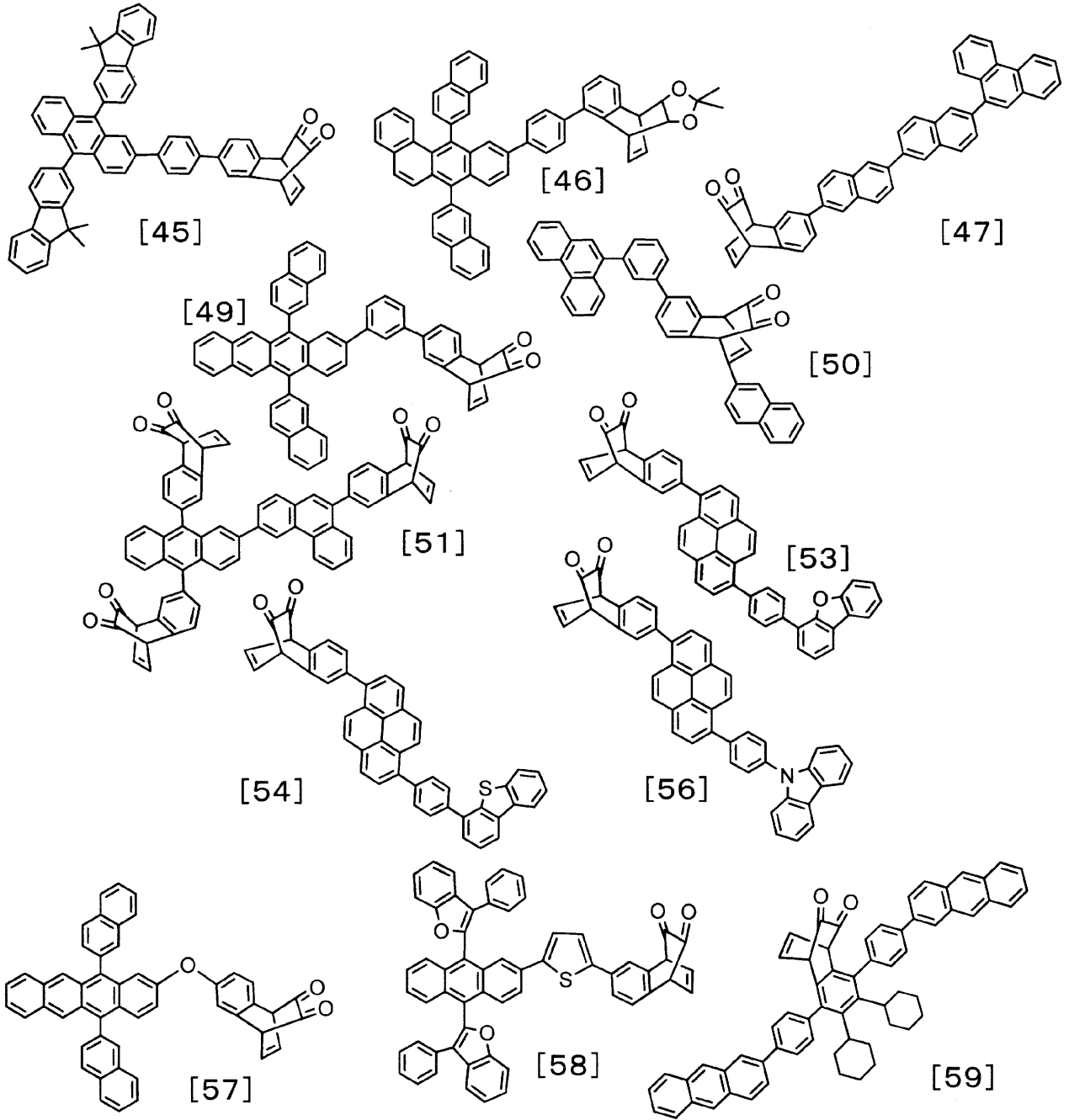


30

【0055】

40

【化 8】



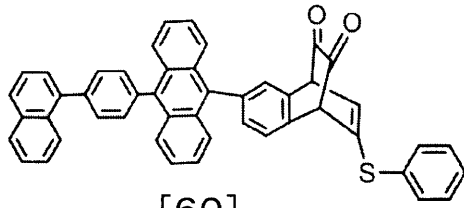
10

20

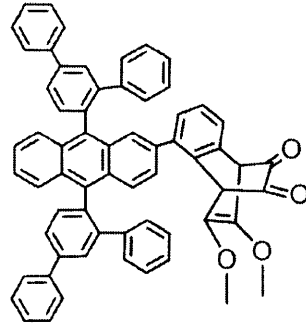
30

【 0 0 5 6 】

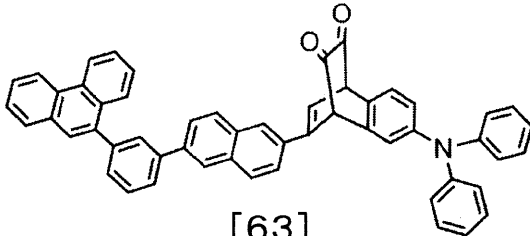
【化 9】



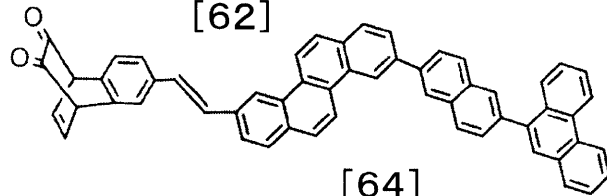
[60]



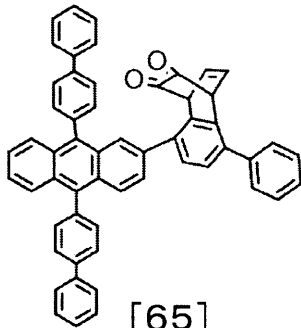
[62]



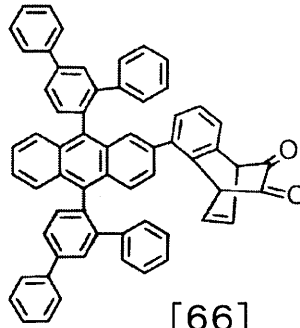
[63]



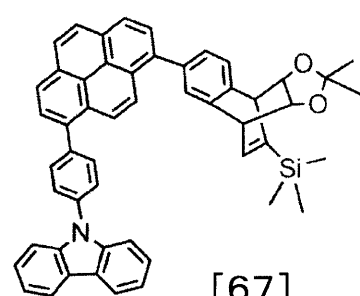
[64]



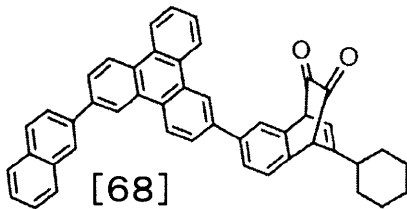
[65]



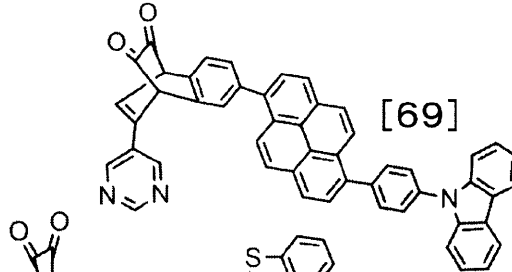
[66]



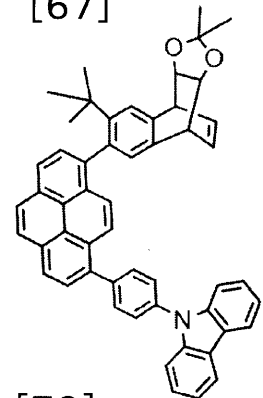
[67]



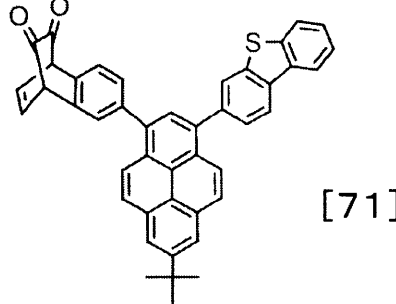
[68]



[69]



[70]



[71]

【0057】

次に、本発明の別の形態は下記一般式(3-1)で表される化合物である。上記一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体には、本発明の下記一般式(3-1)で表される化合物が原料として好適に用いられる。

【0058】

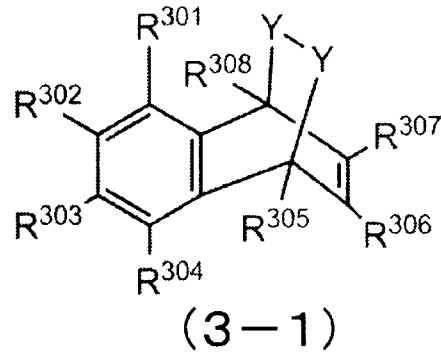
10

20

30

40

【化10】



10

【0059】

一般式(3-1)中、 $R^{301} \sim R^{308}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、およびヒドロキシ基からなる群より選ばれる。ただし、式(3-1)において $R^{301} \sim R^{308}$ の少なくともひとつはCl、Br、IまたはCl、BrもしくはIのいずれかを有する置換基である。YはC=O、OまたはCHR³⁹³から選ばれる原子または原子団である。R³⁹³はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基またはアシル基から選ばれ、互いに結合を有して環を形成しても良い。ここで、 $R^{301} \sim R^{308}$ およびR³⁹³の各置換基の説明は前述のR¹~R⁸およびR⁹の説明と同様である。

20

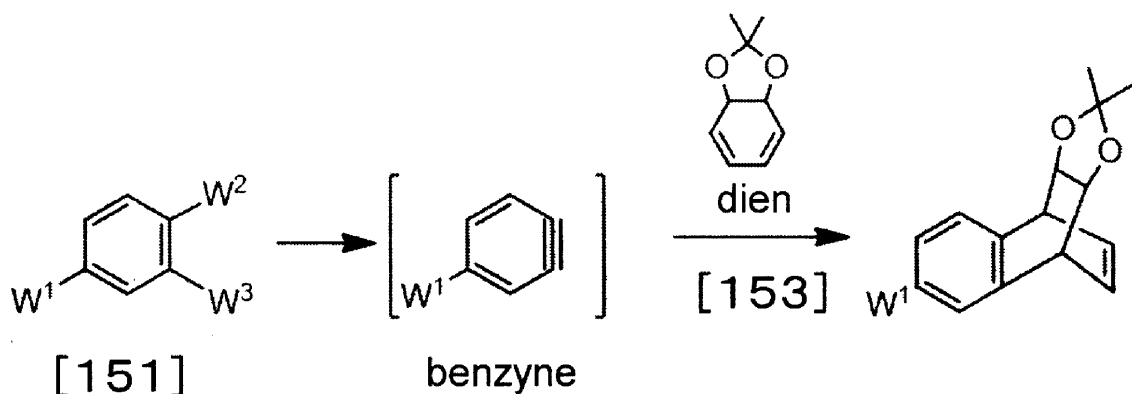
【0060】

一般式(3-1)で表される化合物は、ハロゲン(Cl、Br、I)を有することにより公知の方法を用いて他の置換基と連結することが容易であり、本発明における有機デバイス材料前駆体の合成を容易にすることができる。このような化合物はたとえば、下記化合物[151]に示すようなハロゲンで置換されたベンゼン環誘導体からベンザイン[152]を発生させ、次いで下記化合物[153]で表される、3,5-シクロヘキサジエン-1,2-ジオール誘導体のアセトニド保護体のようなジエン化合物とDiels-Alder反応させることによって合成することができる。

30

【0061】

【化11】



40

W¹~W³: halogen

[152]

【0062】

ここで、ベンザインの発生方法としては上述のハロゲン化合物を用いる以外にも、アントラニル酸誘導体のジアゾ化を利用する方法、o-トリメチルシリルフェニルトリフラート誘導体やフェニル(o-トリメチルシリルフェニル)ヨードニウムトリフラート誘導体

50

にテトラブチルアンモニウムフルオリドを作用させる方法など公知の方法を用いることができる。

【0063】

前記一般式(3-1)で表される化合物において、 $R^{301} \sim R^{304}$ の少なくともひとつがCl、Br、I、またはCl、BrもしくはIを有する置換基のいずれかを有する置換基であることがさらに好ましい。上記各Rにおいてそのいずれかが上記ハロゲン元素を有するものであることで、カップリングできる置換基の種類が増え、また、置換基とのカップリング反応をより高い収率で進行させることができる。また、この際ハロゲンを有するR以外のRについては特に水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、ヘテロアリール基であることが好ましい。これらの置換基を有することで、共役の拡張による、有機デバイス材料としての性能向上、および、成膜時の膜の均一性が向上することから好ましい。これらの置換基群は単独で用いても組み合わせて用いてもかまわない。

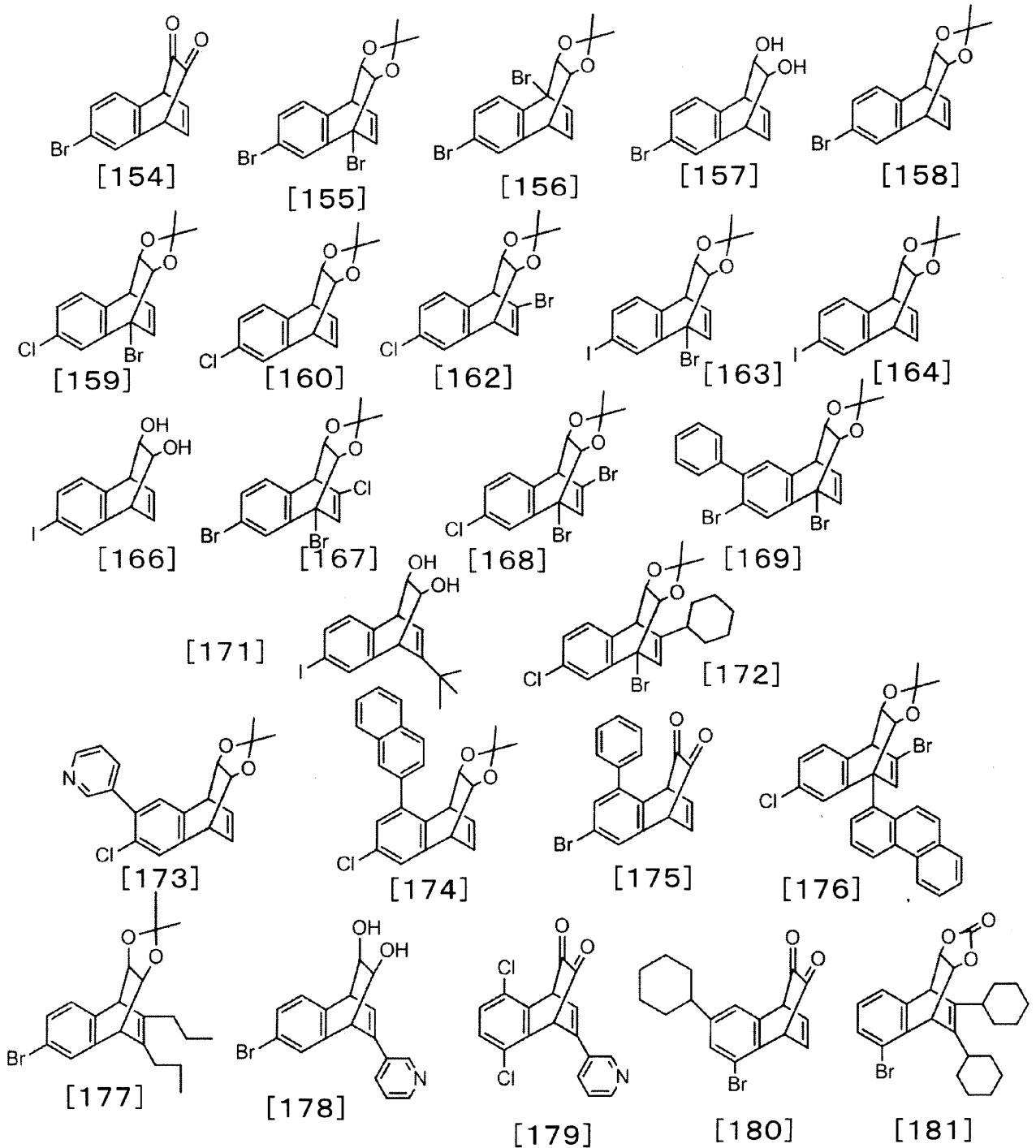
10

【0064】

一般式(3-1)で表される化合物の例として以下のようなものが挙げられる。

【0065】

【化 1 2】



10

20

30

【0066】

本発明において、一般式(1-1)で表される有機デバイス前駆体を合成するには、公知の方法を用いることができるが、一般式(3-1)で表される化合物を用いることが好ましい。

40

【0067】

というのも、一般式(3-1)で表される化合物はハロゲンを有していることから公知の触媒的クロスカップリング反応による置換基の導入が容易である。たとえば、炭素-炭素結合を形成するには、パラジウム触媒存在下、ボロン酸誘導体化したアリール基などとカップリング反応させたり、銅を作用させて炭素-炭素結合を形成することもできる。またパラジウム触媒を用いてアミンとカップリング反応させることも可能である。末端にビニル基を有する化合物をパラジウム触媒存在下で反応させるとビニル結合を導入ことができ、また、アセチレンの導入には菌頭カップリング(Sonogashira coupling)反応を

50

利用できる。さらに、ハロゲンの状態から別の反応活性種へ求核置換反応によって置換してカップリングやその他の反応を行うこともできる。たとえば、ブチルリチウムと反応させてハロゲン部位をリチオ化してカップリング反応させることや、マグネシウムと反応させてグリニャール試薬としてカップリング反応させたり、ハロゲン部位自体をボロン酸エステル化してハロゲン化アリールとカップリング反応させることも可能である。

【0068】

すなわち、一般式(1-1)表される有機デバイス材料前駆体の製造方法であって、一般式(3-1)で表される化合物が有するCl、BrもしくはIを利用した触媒的クロスカップリング工程、または一般式(3-1)で表される化合物が有するCl、BrもしくはIの位置での求核置換反応工程を含むことが好ましい。

10

【0069】

このように、一般式(3-1)で表される化合物を用いたカップリング反応は上記の手法を用いて達成することができるが、その手法は上記に述べた手法の限りではなく、カップリングしたい化合物によって選択することができる。

【0070】

一般式(3-1)で表される化合物においてY-Yで表される部位が、一般式(1-1)におけるX-Xとは異なる場合、さらに、Y-Y部位をX-Xに変換し、一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体にするための反応を続けて行う。具体的には、たとえば、化合物[155]を、ジケトン有する有機デバイス前駆体としたい場合には、Y-Y部位の酸による脱保護を行ってジオールとし、これをSwern酸化することでジケトン有する有機デバイス材料前駆体を合成することができる。また化合物[181]のような炭酸エチレン誘導体の場合はY-Y部分の脱保護は塩基にて行なう。このX-X部位の形成については、上述の一般式(3-1)で表される化合物に対して置換基をカップリングした後に行ってもよいし、カップリング反応の前に行ってもよい。

20

【0071】

本発明における一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体の製造方法であって、例えばXがC=Oの有機デバイス材料前駆体の製造方法として、下記一般式(5-1)で表されるキノンを金属試薬RV(Rは一般式(1-1)におけるR¹、R⁴のいずれかである。R¹とR⁴が同時に水素であることはない。VはLi、MgZ(Z=ハロゲン)である。)と反応させてジオール体とする工程、前記ジオール体を還元する工程、およびアセタール保護された架橋ジオール部分を脱保護および酸化する工程を含む方法が好ましく挙げられる。同様に、XがC=O以外の有機デバイス材料前駆体も合成することができる。

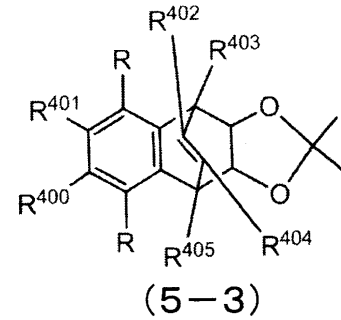
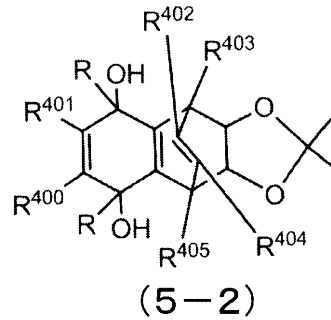
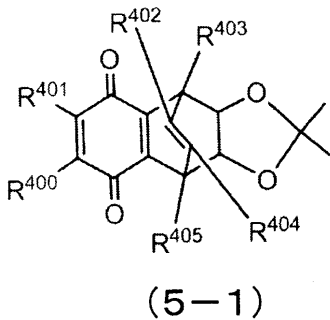
30

反応の詳細を下記反応スキームを例に取って説明する。下記一般式(5-1)で表されるキノンと金属試薬RVとを反応させ、次いで加水分解することにより中間体であるジオール体(下記一般式(5-2))を生成し、このジオール体を還元処理することで中間体のアセトニド化合物(下記一般式(5-3))を得ることができる。還元処理は公知の方法で実施することが可能である。塩酸/塩化錫を用いた還元処理が例示される。このアセトニド化合物を前記のように加水分解してジオール体に変換し、さらに酸化することで目的とする一般式(1-1)におけるXがC=Oの有機デバイス材料前駆体を製造することが可能である。

40

【0072】

【化 1 3】



10

【0073】

一般式(5-1)における $R^{400} \sim R^{405}$ の説明は一般式(1-1)における $R^1 \sim R^8$ の説明と同じである。

【0074】

本方法によれば R^1 と R^4 が同じ置換基である化合物をより効率的に製造することが可能である。ただし、 R^1 と R^4 が異なる置換基の化合物であっても本方法で製造が可能である。

また、 R^1 と R^4 に置換活性な置換基を有する置換基(例えばp-プロモフェニル基)を導入することで、一般式(1-1)を含む部分構造を有する高分子化合物の製造にも好適に利用することができる。

20

【0075】

本発明で用いられる有機デバイス材料前駆体や一般式(3-1)で表される化合物は、合成過程で使用した原料や副生成物などの不純物を除去することが好ましく、例えば、シリカゲルカラムグラフィー法、再結晶法、再沈澱法、ろ過法、昇華精製法などを用いることができる。これらの方法を2種以上組み合わせてもよい。

【0076】

本発明の有機デバイス材料前駆体は可溶性であることから、用途に応じた溶媒に溶解または分散し、ウェットプロセス用途のインクとして利用することができる。ウェットプロセスの方法としては、インクジェット法、ノズル塗布法、スピンコート法、ディップ法など公知の方法を用いることができる。

30

【0077】

ここで本発明における可溶性とは、具体的には室温、常圧下で以下のいずれかの溶媒100重量部に対し有機デバイス材料前駆体が0.5重量部以上溶解または分散するものである。上記溶解性を有することで、前述の塗布方法にて各種有機デバイスに好適な膜厚の有機薄膜を作製することができる。なお、1.0重量部以上溶解もしくは分散することがより好ましい。溶媒には、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トリメチルベンゼン、 γ -ブチロラクトン、n-メチルピロリドン、テトラリン、o-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、安息香酸エチル、シクロヘキサノンなどの汎用溶媒を用いることができ、使用する塗布方法に見合った沸点、粘性のものを選択することができる。また、これらの溶媒は単独で用いてもよいし、複数の溶媒を混合して用いてもよい。また、該インクは本発明の有機デバイス材料前駆体を単独で含有していても複数含有していてもよく、さらに別の可溶性の化合物を含んでもかまわない。また、超音波照射や加熱処理を加えて溶解、分散してもよく、調液後にろ過の工程を加えてもかまわない。

40

【0078】

本発明の有機デバイスとしては有機薄膜トランジスタ、有機EL、有機薄膜太陽電池など有機薄膜が機能するデバイスであれば好適に適用することができる。これらのデバイスは真空蒸着法などのドライプロセスで製造されるものであってもよいが、有機デバイス材料前駆体は可溶性であることから、ウェットプロセスを利用して製造されるものであるこ

50

とが好ましい。特に、有機ELにおいてはウェットプロセスを用いることで、パターンニングが容易になり、従来のシャドーマスクによる蒸着法の場合よりも大型のパネルの作製にも対応することができることから、特に好適に用いることができる。

【0079】

本発明における有機デバイス材料前駆体は、ドライプロセス、ウェットプロセスのいずれの方法でデバイスを作製する場合にも、最終的に有機デバイスとして機能させるためには前駆体から有機デバイス材料へ変換処理を施す必要がある。ここで述べる変換処理とは、加熱や光照射、薬液との接触などによって有機デバイス材料前駆体の構造変化を引き起こし、目的とする有機デバイス材料へと変換する処理である。この場合、構造変化を引き起こす因子としては熱・光・揮発性化合物による処理などのように、構成材料の内部に残存しないものが有機デバイスの特性を低下させないために好ましい。揮発性化合物とは、塩酸エーテル錯体、アンモニアガスなど後に残らない酸やアルカリなどを言う。

10

【0080】

これらの構造変化の中でも、光照射及び/または加熱処理による構造変化が特に好ましい。加熱にはホットプレートやイナートオープン、赤外線ヒーターなどを用いることができる。また、光照射により構造を変換させる場合には、紫外光～可視光を用いるのが好ましいが、用いる前駆体によっては紫外光による望まない光反応が生じる場合もあるため、可視光を用いることがより好ましい。また、薬液との接触により構造を変換させる場合には、薬液を溜めた貯蔵層に基板を浸漬する方法や薬液をスプレー塗布する方法などを例示できる。いずれの場合も薬液と接触させた後に加熱して変換を促進しても良い。また変換後に薬液を洗浄する工程を導入しても良い。

20

【0081】

前記変換反応の具体例としてRetro Diels - Alder反応、キレトロピー反応、脱炭酸反応、カルボニル化合物からの脱カルボニル反応、脱酸素反応などが挙げられる。このような反応ごとに最適な変換処理を選択することができる。例えば、一般式(1-1)においてXがC=Oの場合は光照射による脱カルボニル反応などが挙げられる。

【0082】

また、光照射の時間、加熱処理の温度や時間、薬液の種類や処理時間を適宜調整することで、最終的に有機デバイス中に含まれる一般式(1-1)で表される有機デバイス前駆体の含有量を調整することができる。例えば、各処理の時間を長くすることは一般的に変換量を増やし前駆体量をより低減するのに有効である。また、加熱しながら光照射を行うことも、変換反応の種類によっては反応速度を速める効果がある。

30

【0083】

次に、ウェットプロセスにより有機デバイスを作製する具体的方法について、本発明の有機EL素子の発光層の作製を例に説明する。

【0084】

ウェットプロセスを用いる場合には、大きく分けて2通りの方法がある。まず、少なくとも有機デバイス材料前駆体と溶媒を含有する塗液を、正孔輸送層が成膜されたデバイス基板に塗布し、乾燥させる。その後、有機デバイス材料前駆体に対し変換処理を施すことにより、有機デバイス材料へと変換し、発光層を積層することができる。この際、用いる溶媒としては、下地となる層が溶解したり反応したりしないものを選択する。

40

【0085】

また、別の方法として、デバイス基板とは別の基板上で有機デバイス材料前駆体の塗布と変換を行い、得られた膜を、正孔輸送層までが成膜されたデバイス基板に転写することで高い機能を有する発光層を形成することもできる。前記別の基板を、以下「ドナー基板」という。

【0086】

ドナー基板を用いることは、以下のような利点があるため好ましい。すなわち、ドナー基板上に作製した有機デバイス材料前駆体を含む塗布膜に変換処理を施し、その後デバイス基板に転写して、デバイス構成材料層を作製することで、ドナー基板上で転写前の材料

50

に塗布ムラが生じた場合においても、転写時にムラが解消され、デバイス基板には均一なデバイス構成材料層を形成することができる。

【0087】

転写工程は公知の方法を利用することができ、例えば重ね合わせたドナー基板とデバイス基板をドナー基板側から加熱する方法や、ドナー基板側から光照射する方法などが挙げられる。そのため、例えば、ドナー基板に塗布された有機デバイス材料前駆体が熱によって変換されるものであれば、転写を加熱によって行うことでも残存する有機デバイス材料前駆体を低減することができる。

【0088】

さらに、転写工程の後に、デバイス基板上に転写された有機デバイス材料前駆体の変換処理をさらに加えてもかまわない。それにより、ドナー基板上での変換処理後に残存している有機デバイス材料前駆体をさらに低減することができる。

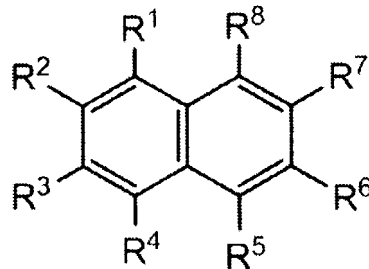
10

【0089】

本発明の有機EL素子の発光層には、下記一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体が含まれ、さらに、下記一般式(4-1)で表される化合物が含まれる。

【0090】

【化14】



20

(4-1)

【0091】

一般式(4-1)におけるR¹~R⁸は一般式(1-1)におけるR¹~R⁸と同じである。すなわち、一般式(4-1)で表される化合物は一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体を変換して得られるものであり、R¹~R⁸としてより好ましいもの、特に好ましいものは前述の通りである。

30

【0092】

このとき、前記発光層中に含まれる一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体の含有量が、一般式(4-1)で表される化合物100重量部に対して5.0重量部以下であることが好ましい。より好ましくは0.001重量部以上5.0重量部以下である。一般式(4-1)で表される化合物は、発光材料としての機能を発揮する化合物である。これに対し、有機デバイス材料前駆体自体は発光材料としての機能が低いことから、含有量を5.0重量部以下とすることで、有機EL素子の有機膜中における発光材料の純度が向上し、これによって長寿命化が達成できる。より好ましくは1.0重量部以下であり、1.0重量部以下とすることで、さらなる長寿命化が達成できる。

40

【0093】

このとき一般式(4-1)で表される化合物は、製膜時に一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体とともにドライプロセスまたはウェットプロセスで製膜されたものであってもかまわないが、一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体を製膜後に変換処理を行った結果、有機膜中に生成したものであることがより好ましい。

【0094】

また、本有機デバイス材料前駆体を含む有機EL素子を作製するときには、公知のドーパント材料や発光材料を含有していてもかまわない。ドーパント材料としては公知のもの

50

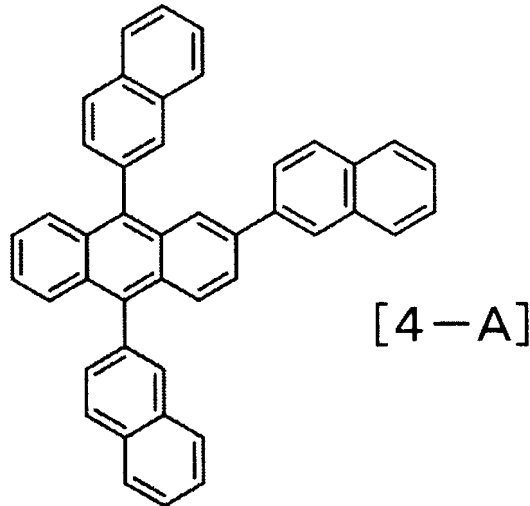
を用いることができ、例えば、インデノペリレン、ピロメテン、クリセン、アントラセン、およびそれらの誘導体や各種金属錯体などが挙げられる。

【0095】

また、一般式(4-1)で表される化合物を下記に示す化合物[4-A]とした場合、有機デバイス材料前駆体の例としては、前述の化合物[4]、[7]、[9]、[10]が挙げられる。

【0096】

【化15】

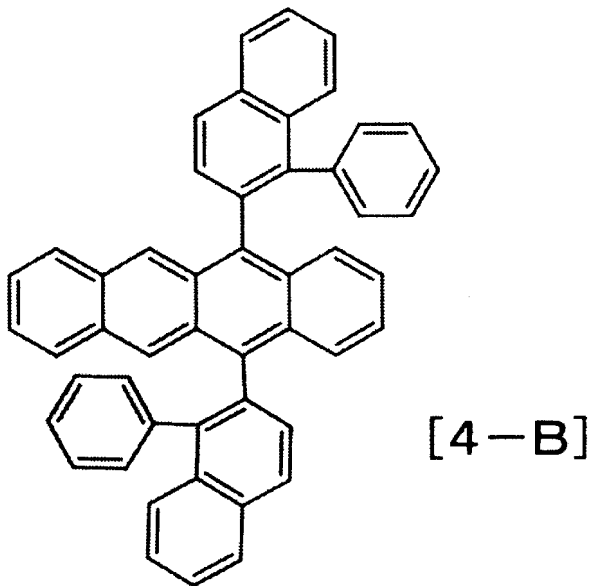


10

20

【0097】

【化16】



30

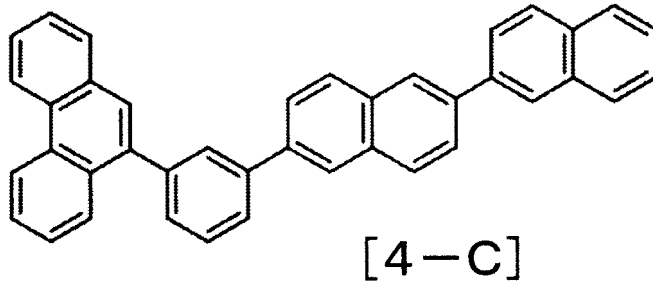
40

【0098】

一般式(4-1)で表される化合物を下記に示す化合物[4-C]とした場合、有機デバイス材料前駆体の例としては、前述の化合物[50]が挙げられる。

【0099】

【化 17】



【0100】

10

本発明における、発光層中の変換後の有機デバイス材料に対する有機デバイス材料前駆体の重量濃度は、高速液体クロマトグラフィー - 紫外吸光光度計法により分析して得られた値である。

【0101】

この分析方法における具体的な分析条件を述べる。充填材にはシリカゲルを用い、中でもオクタデシル基結合型シリカゲル、オクチル基結合型シリカゲル、フェニル基結合型シリカゲルが好適に用いられ、これらは有機デバイス材料および有機デバイス材料前駆体の種類によって選択することができる。移動層にはアセトニトリル、テトラヒドロフラン、蒸留水、リン酸水溶液、メタノールなどを用いることができ、これらを組み合わせて用いてもよい。中でも、アセトニトリルのみ、もしくはアセトニトリル - リン酸水溶液混合溶媒を用いることで、高い分離能にて検出することができる。またこのときの移動層の送液圧力は35 ~ 50 MPa程度とすることが好ましい。

20

【0102】

以下本発明の有機EL素子について詳細に説明する。図1は、有機EL素子10（ディスプレイ）の典型的な構造の例を示す断面図である。支持体11上にTF12や平坦化層13などで構成されるアクティブマトリクス回路が構成されている。素子部分は、その上に形成された第一電極15 / 正孔輸送層16 / 発光層17 / 電子輸送層18 / 第二電極19である。第一電極の端部には、電極端における短絡発生を防止し、発光領域を規定する絶縁層14が形成される。素子の構成はこの例に限定されるものではなく、例えば、第一電極と第二電極との間に正孔輸送機能と電子輸送機能とを合わせもつ発光層が一層だけ形成されていてもよく、正孔輸送層は正孔注入層と正孔輸送層との、電子輸送層は電子輸送層と電子注入層との複数層の積層構造であってもよく、発光層が電子輸送機能をもつ場合には電子輸送層が省略されてもよい。また、第一電極 / 電子輸送層 / 発光層 / 正孔輸送層 / 第二電極の順に積層されていてもよい。また、これらの層はいずれも単層であっても複数層であってもよい。なお、図示されていないが、第二電極の形成後に、公知技術を利用して、保護層の形成やカラーフィルターの形成、封止などが行われてもよい。

30

【0103】

次に、本発明の有機EL素子の作製について説明する。図1に示した有機EL素子の作製例としては、第一電極15まではフォトリソ法を、絶縁層14は感光性ポリイミド前駆体材料を利用した公知技術によりパターンニングし、その後、正孔輸送層16を真空蒸着法を利用して全面形成する。この正孔輸送層16を下地層として、その上に、発光層17R、17G、17Bをパターンニングする。その上に、電子輸送層18、第二電極19を真空蒸着法などの公知技術によって全面形成すれば、有機EL素子を完成することができる。

40

【0104】

発光層は一般式(4-1)で表される有機デバイス材料と一般式(1-1)で表される有機デバイス材料前駆体を含んでいれば、単層でも複数層でもよく、有機デバイス材料前駆体以外の材料をさらに含んでもよい。発光効率、色純度の観点から、発光層はホスト材料とドーパント材料との混合物の単層構造であることが好ましい。発光層の作製方法は蒸着、溶液塗布、インクジェット、ノズル塗布など、公知の方法を用いることができる。

50

。蒸着法で成膜する場合、本発明の有機デバイス材料前駆体を有機デバイス材料へ変換した材料を蒸着して成膜することが好ましい。さらに、前述のように、ウェットプロセスを用いてドナー基板上に作製した塗布膜に変換処理を施し、その後、デバイス基板上への転写工程を経て、発光層を形成する方法が特に好ましい。

【0105】

正孔輸送層は単層でも複数層でもよく、各層は単一材料でも複数材料の混合物であってもよい。正孔注入層と呼ばれる層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送性（低駆動電圧）や耐久性の観点から、正孔輸送層には正孔輸送性を助長するアクセプタ材料が混合されていてもよい。従って、正孔輸送層を成膜する転写材料は単一材料からなっても複数材料の混合物からなってもよい。

10

【0106】

正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(NPD)やN, N'-ビフェニル-N, N'-ビフェニル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(N-フェニルカルバゾリル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミンなどに代表される芳香族アミン類、N-イソプロピルカルバゾール、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物などの低分子材料や、これら低分子化合物を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどの高分子材料を例示できる。アクセプタ材料としては、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ) 20、ヘキサアザトリフェニレン(HAT)やそのシアノ基誘導体(HAT-CN6)などの低分子材料を例示することができる。また、第一電極表面に薄く形成される酸化モリブデンや酸化ケイ素などの金属酸化物も正孔輸送材料やアクセプタ材料として例示できる。

20

【0107】

電子輸送層は単層でも複数層でもよく、各層は単一材料でも複数材料の混合物であってもよい。正孔阻止層や電子注入層と呼ばれる層も電子輸送層に含まれる。電子輸送性（低駆動電圧）や耐久性の観点から、電子輸送層には電子輸送性を助長するドナー材料が混合されていてもよい。電子注入層と呼ばれる層は、このドナー材料として論じられることも多い。電子輸送層を成膜する転写材料は単一材料からなっても複数材料の混合物からなってもよい。

30

【0108】

電子輸送材料としては、Alq₃や8-キノリノラートリチウム(Liq)などのキノリノール錯体、ナフタレン、アントラセンなどの縮合多環芳香族誘導体、4, 4'-ビス(ジフェニルエチニル)ビフェニルに代表されるスチリル系芳香環誘導体、アントラキノンやジフェノキノンなどのキノン誘導体、リンオキサイド誘導体、ベンゾキノリノール錯体、ヒドロキシアゾール錯体、アゾメチン錯体、トロポロン金属錯体およびフラボノール金属錯体などの各種金属錯体、電子受容性窒素を含むヘテロアリアル環構造を有する化合物などの低分子材料や、これら低分子化合物を側鎖に有する高分子材料を例示できる。ドナー材料としては、リチウムやセシウム、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属、それらのキノリノール錯体などの各種金属錯体、フッ化リチウムや酸化セシウムなどのそれらの酸化物やフッ化物を例示することができる。

40

【0109】

第一電極および第二電極は、発光層からの発光を取り出すために少なくとも一方が透明であることが好ましい。第一電極から光を取り出すボトムエミッションの場合には第一電極が、第二電極から光を取り出すトップエミッションの場合には第二電極が透明である。

【0110】

本発明における有機EL素子は、一般的に第二電極が共通電極として形成されるアクティブマトリクス型に限定されるものではなく、例えば、第一電極と第二電極とが互いに交差するストライプ状電極からなる単純マトリクス型や、予め定められた情報を表示するように表示部がパターンニングされるセグメント型であってもよい。これらの用途としては、

50

テレビ、パソコン、モニター、時計、温度計、オーディオ機器、自動車用表示パネルなどを例示することができる。

【実施例】

【0111】

以下、実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0112】

¹H-NMRは超伝導FT-NMR EX-270（日本電子（株）製）を用い、重クロロホルム溶液にて測定を行った。

【0113】

HPLC（（株）島津製作所製）の充填材にはオクチル基結合型シリカゲル、移動層にアセトニトリル-リン酸水溶液混合溶液を用いて測定を行った。

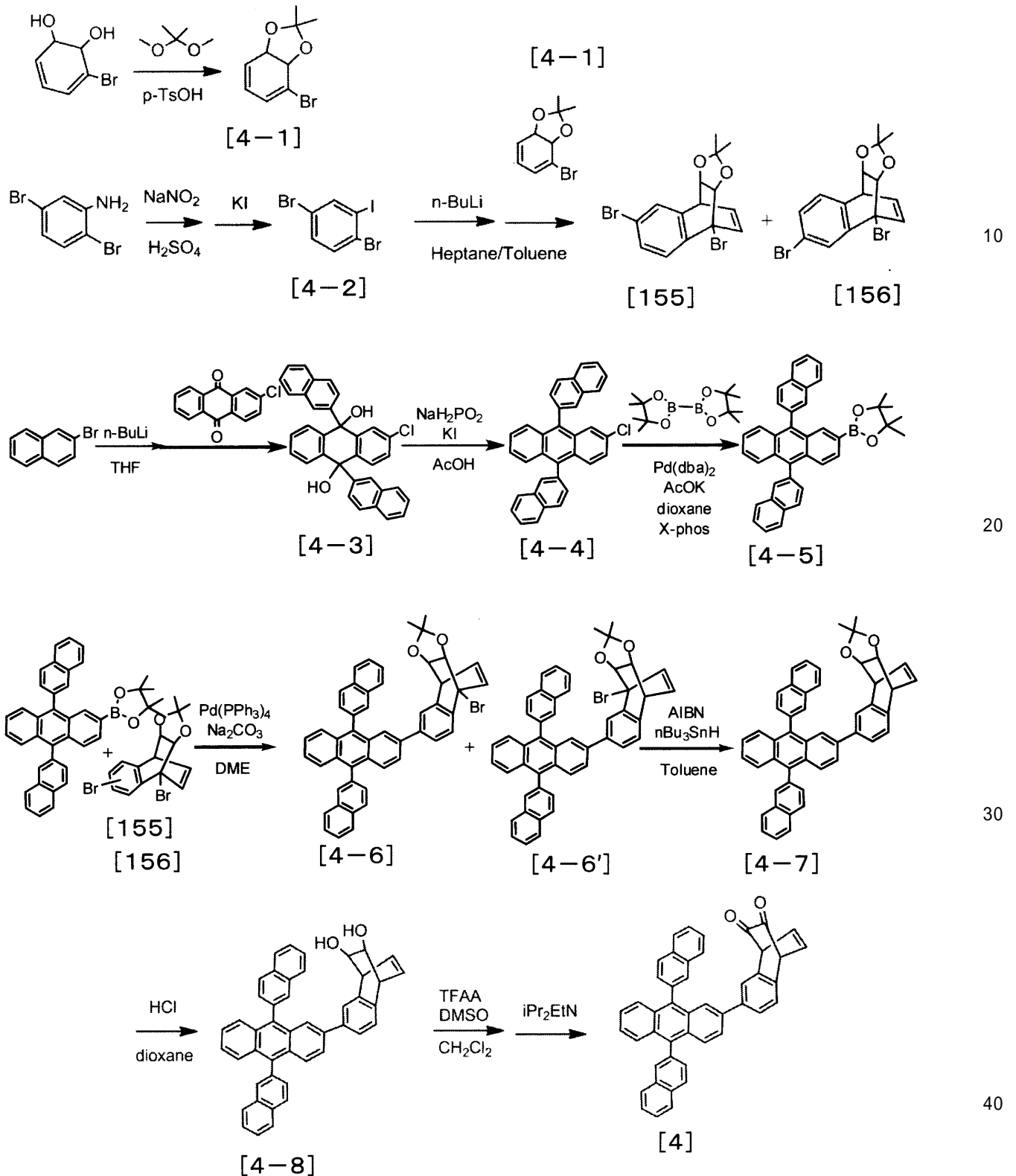
【0114】

合成例1（化合物[4]の合成）

以下の反応式に示す方法で化合物[4]を合成した。以下、具体的な過程を示す。

【0115】

【化 1 8】



【0116】

< 中間体 [4 - 1] の合成 >

3 - ブロモ - 3 , 5 - シクロヘキサジエン - 1 , 2 - ジオール (Aldrich 社製、4 . 5 g) を 2 , 2 - ジメトキシプロパン中で *p* - トルエンスルホン酸一水和物 (東京化成工業社製) (0 . 5 0 g) 共存下、窒素気流下 0 ° にて 3 時間攪拌し、その後室温まで昇温して 2 時間攪拌した。反応溶液に 1 規定の水酸化ナトリウム水溶液を加えて攪拌し、ジクロロメタンで抽出後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた溶液をロータ

リーエバポレーターで濃縮した後、カラムクロマトグラフィー（充填材：シリカゲル、溶離液：ジクロロメタン）で精製し、中間体 [4 - 1] を 5 . 3 g 得た。

【 0 1 1 7 】

< 中間体 [4 - 2] の合成 >

2 , 5 - ジブromoアニリン（（株）和光純薬工業社製）（ 5 . 0 g ）を濃硫酸（（株）和光純薬工業社製）（ 3 2 m l ）に溶解し、窒素気流下 0 に冷却した。ここに亜硝酸ナトリウム（東京化成工業社製）（ 3 . 1 g ）をイオン交換水 5 m l に溶解した溶液をゆっくりと滴下し、0 にてそのまま 1 . 5 時間撹拌した。反応溶液を氷を入れたビーカーに注ぎ、次いでヨウ化カリウム（（株）和光純薬工業社製） 3 . 9 g をイオン交換水 3 8 m l に溶解した溶液を加えてよく撹拌した。反応溶液はジクロロメタンで抽出し、有機層は次いでチオ硫酸ナトリウム水溶液、イオン交換水の順で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた溶液をロータリーエバポレーターで濃縮した後、カラムクロマトグラフィー（充填材：シリカゲル、溶離液：ヘプタン）で精製し、中間体 [4 - 2] を 5 . 2 g 得た。

10

【 0 1 1 8 】

< 化合物 [1 5 5] および [1 5 6] の合成 >

中間体 [4 - 1] 5 . 3 g 、中間体 [4 - 2] 4 . 9 g を脱水トルエン（（株）和光純薬工業社製） 3 m l と脱水ヘプタン（（株）和光純薬工業社製） 1 4 m l の混合溶媒に溶解し、窒素気流下 - 8 0 に冷却した。ここに、n - ブチルリチウム（ 1 . 6 M ヘキサン溶液）（（株）和光純薬工業社製） 8 . 4 m l を滴下し、- 6 0 以下にて 1 時間撹拌した。その後室温まで昇温してさらに 1 時間撹拌した。イオン交換水を加えて撹拌し、酢酸エチルで抽出した。有機層は硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮後、カラムクロマトグラフィー（充填材：シリカゲル、溶離液：トルエン）にて精製し、化合物 [1 5 5] と化合物 [1 5 6] の混合物を 1 . 3 g 得た。

20

【 0 1 1 9 】

< 中間体 [4 - 3] の合成 >

2 - プロモナフタレン（東京化成工業社製）（ 1 0 . 2 g ）を脱水テトラヒドロフラン（（株）和光純薬工業社製） 1 2 0 m l に溶解し、窒素気流下 - 8 0 に冷却し、n - ブチルリチウム（ 3 2 m l ）を滴下後、- 8 0 にて 4 0 分撹拌した。ここに 2 - クロロアントラキノン（A l f a A e s a r 社製） 4 . 6 g を加えて、反応液を徐々に室温まで昇温し、1 0 時間室温にて撹拌した。反応溶液に飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて撹拌し、トルエンにて抽出した。有機層を 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターにて溶媒を留去した。得られた固体をアセトン 1 5 0 m l に加熱溶解し、ヘプタン 2 0 0 m l を加えて静置し、析出した固体をろ取し、中間体 [4 - 3] を 5 . 8 g 得た。

30

【 0 1 2 0 】

< 中間体 [4 - 4] の合成 >

フラスコに中間体 [4 - 3] （ 5 . 8 g ） 、ジ亜リン酸ナトリウム一水和物（A l d r i c h 社製）（ 1 2 . 4 g ） 、ヨウ化カリウム（ 1 2 . 9 g ） 、酢酸（（株）和光純薬工業社製） 1 5 5 m l を加え、9 5 にて 5 . 5 時間加熱撹拌した。反応溶液を室温まで冷却後、イオン交換水 1 0 0 m l を加えて撹拌し、析出した固体をろ取した。得られた固体に水とメタノールの混合溶媒を加えて撹拌し、固体をろ取し、この操作を溶液が中性を示すまで繰り返した。回収した固体を減圧乾燥し、中間体 [4 - 4] を 4 . 6 g 得た。

40

【 0 1 2 1 】

< 中間体 [4 - 5] の合成 >

中間体 [4 - 4] （ 2 . 0 g ） 、ピナコールジボロン（（株）和光純薬工業社製）（ 1 . 6 g ） 、ジベンジリデンアセトンパラジウム（P d (d b a) ₂ ）（（株）和光純薬工業社製）（ 5 0 m g ） 、酢酸カリウム（（株）和光純薬工業社製）（ 1 . 3 g ） 、1 , 4 - ジオキサン（（株）和光純薬工業社製） 1 1 m l 、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2 ' , 4 ' , 6 ' - トリイソプロピルピフェニル（X - P h o s ）（A l d r i c h 社製

50

) (8 2 m g) をフラスコに入れて系内を窒素置換後、9 5 にて3時間加熱撈拌した。反応溶液を室温まで冷却後、生じた固体をろ取した。得られた固体はアセトンで洗浄した後減圧乾燥し、中間体 [4 - 5] を 1 . 2 g 得た。

【 0 1 2 2 】

< 中間体 [4 - 6] および [4 - 6 '] の合成 >

化合物 [1 5 5] と化合物 [1 5 6] の混合物 (0 . 4 0 g)、中間体 [4 - 5] (0 . 6 2 g)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) (東京化成工業社製) (0 . 2 3 g)、2 N - 炭酸ナトリウム水溶液 (2 . 6 m l) ジメトキシエタン ((株) 和光純薬工業社製) 1 2 m l に加え、窒素気流下 9 0 にて10時間加熱撈拌した。反応溶液にイオン交換水を加えて撈拌し、酢酸エチルで抽出した。有機層はイオン交換水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた溶液はロータリーエバポレーターで濃縮し、カラムクロマトグラフィー (充填材 : シリカゲル、溶離液 : ヘプタン / 酢酸エチル) で精製し中間体 [4 - 6] と中間体 [4 - 6 '] の混合物を 0 . 4 7 g 得た。

10

【 0 1 2 3 】

< 中間体 [4 - 7] の合成 >

中間体 [4 - 6] と中間体 [4 - 6 '] の混合物 (0 . 4 7 g) を脱水トルエン 1 0 m l に溶解した。ここにアゾイソブチロニトリル (東京化成工業社製) 6 0 m g と水素化トリブチルすず (東京化成工業社製) 0 . 8 0 m l を加え、窒素気流下 7 0 にて3時間加熱撈拌した。反応溶液を室温まで冷却後、イオン交換水を加えて撈拌し、反応溶液は酢酸エチルで抽出した。得られた溶液を硫酸マグネシウムにて乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮後、カラムクロマトグラフィー (充填材 : シリカゲル、溶離液 : ヘプタン / 酢酸エチル) にて精製し、中間体 [4 - 7] を 0 . 3 8 g 得た。

20

【 0 1 2 4 】

< 中間体 [4 - 8] の合成 >

中間体 [4 - 7] (0 . 3 8 g) を 1 , 4 - ジオキサン 1 0 m l に溶解し、6 N - 塩酸水溶液 1 0 m l を加えて 9 0 にて3時間加熱撈拌した。反応溶液を室温まで冷却後、イオン交換水を加えて撈拌し、ジクロロメタンで抽出した。得られた溶液は硫酸マグネシウムにて乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮後、カラムクロマトグラフィー (充填材 : シリカゲル、溶離液 : ジクロロメタン / メタノール) にて精製し、中間体 [4 - 8] を 0 . 2 0 g 得た。

30

【 0 1 2 5 】

< 化合物 [4] の合成 >

脱水ジクロロメタン ((株) 和光純薬工業社製) (8 . 0 m l) と脱水ジメチルスルホキシド (A l d r i c h 社製) (1 . 0 m l) を - 8 0 に冷却し、トリフルオロ酢酸無水物 ((株) 和光純薬工業社製) (1 . 9 m l) を滴下した。- 8 0 にて45分間撈拌した後、中間体 (1 2 - 8) (0 . 2 0 g) を溶解した脱水ジメチルスルホキシド (5 . 0 m l) を滴下し、- 8 0 を保持したまま2時間撈拌した。N , N - ジイソプロピルエチルアミン ((株) 和光純薬工業社製) (7 . 0 m l) をゆっくり滴下し、さらに2時間撈拌を続けた。反応液を室温に戻し、10%塩酸水溶液 (2 5 m l) とジクロロメタン (3 0 m l) を加えて30分撈拌した。有機層を分取し、イオン交換水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。得られた溶液をロータリーエバポレーターで濃縮した後、カラムクロマトグラフィー (充填材 : シリカゲル、溶離液 : ジクロロメタン / トルエン) で精製し、化合物 [4] を 1 6 0 m g 得た。

40

¹H - NMR (C D C l ₃ (d = p p m)) : 5 . 0 2 (s , 2 H) , 6 . 5 2 (d , 2 H) , 7 . 0 0 - 8 . 0 0 (m , 2 4 H) 。

【 0 1 2 6 】**実施例 1**

ドナー基板を以下のとおり作製した。支持体として無アルカリガラス基板を用い、洗浄 / UV オゾン処理後に、光熱変換層として厚さ 1 . 0 μ m のチタン膜をスパッタリング法により全面形成した。次に、前記光熱変換層を UV オゾン処理した後に、上にポジ型ポリ

50

イミド系感光性コーティング剤（東レ株式会社製、DL-1000）をスピコート塗布し、プリベーキング、UV露光した後に、現像液（東レ株式会社製、ELM-D）により露光部を溶解・除去した。このようにパターンングしたポリイミド前駆体膜をホットプレートで350、10分間ベーキングして、ポリイミド系の区画パターンを形成した。この区画パターンの高さは2 μ mで、断面は順テーパ形状であった。区画パターン内部には幅80 μ m、長さ280 μ mの光熱変換層を露出する開口部が、それぞれ100、300 μ mのピッチで配置されていた。この基板の上に、化合物[4]を3重量%、下記式で表される化合物[D-1]を0.15重量%含むクロロホルム溶液をインクジェットにて塗布・乾燥した。得られた薄膜に窒素雰囲気下、青色発光ダイオード（中心波長：460nm、半値幅：20nm）の光を10分照射し、化合物[4]を化合物[4-A]へと変換した。この結果、区画パターン内（開口部）に化合物[4]と化合物[4-A]および化合物[D-1]からなる平均厚さ30nmの層を形成した。

10

20

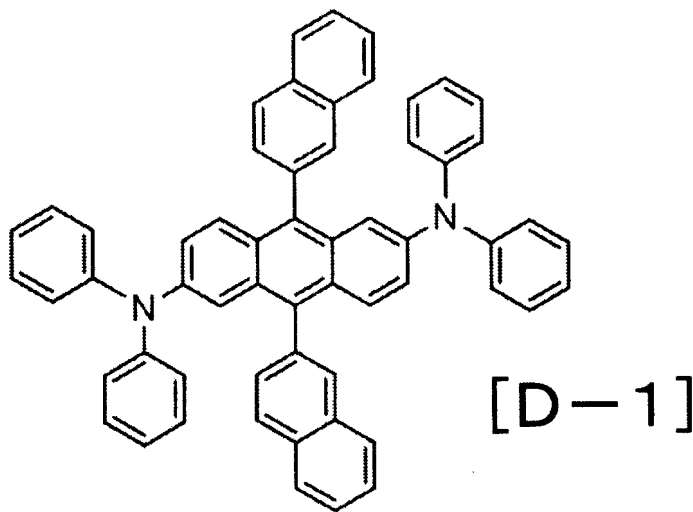
30

40

50

【0127】

【化19】



【0128】

デバイス基板は以下のとおり作製した。ITO透明導電膜を140nm堆積させた無アルカリガラス基板（ジオマテック株式会社製、スパッタリング成膜品）を38×46mmに切断し、フォトリソ法によりITOを図2に記載の形状にエッチングした。次に、ドナー基板と同様にパターンングされたポリイミド前駆体膜を、300、10分間ベーキングして、ポリイミド系の絶縁層を形成した。この絶縁層の高さは1.8 μ mで、断面は順テーパ形状であった。絶縁層のパターン内部には幅70 μ m、長さ270 μ mのITOを露出する開口部が、それぞれ100、300 μ mのピッチで配置されていた。この基板をUVオゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 3×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、正孔輸送層として、銅フタロシアニン（CuPc）を20nm、NPDを40nm、発光領域全面に蒸着により積層した。

【0129】

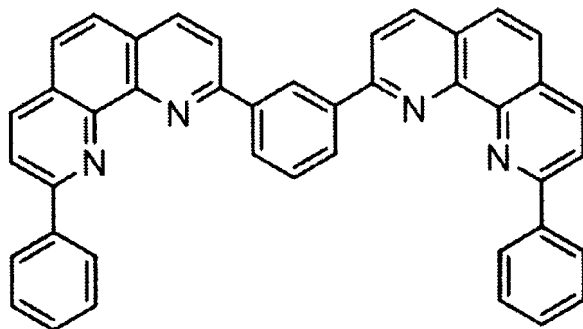
次に、前記ドナー基板の区画パターンと前記デバイス基板の絶縁層との位置を合わせて対向させ、 3×10^{-4} Pa以下の真空中で保持した後に、大気中に取り出した。絶縁層と区画パターンとで区画される転写空間は真空に保持されていた。この状態で、区画パターン内の材料の一部と区画パターンの一部が同時に加熱されるように、ドナー基板のガラス基板側から中心波長940nmで、照射形状を横340 μ m、縦50 μ mの矩形に成形した光を照射し、前記区画パターン内の材料をデバイス基板の下地層である正孔輸送層上に転写した。レーザー強度は148W/mm²、スキャン速度は0.6m/sであり、発光領域全面に転写されるように、レーザーをオーバーラップさせる方式で24回繰り返してスキャンを実施した。

【0130】

転写後のデバイス基板を、再び真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 3×10^{-4} Pa 以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、電子輸送層として下記に示す [E-1] を 25 nm、発光領域全面に蒸着した。次に、ドナー材料（電子注入層）としてフッ化リチウムを 0.5 nm、さらに、第二電極としてアルミニウムを 100 nm 蒸着して、5 mm 角の発光領域をもつ有機 EL 素子を作製した。このとき化合物 [4] の含有量を HPLC にて測定したところ、化合物 [4-A] 100 重量部に対して 1.8 重量部であった。

【0131】

【化20】



[E-1]

10

【0132】

実施例 2

青色発光ダイオードによる照射時間を 2.0 時間とした以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。このとき作製した有機 EL 素子中の化合物 [4] の含有量は化合物 [4-A] 100 重量部に対して 0.05 重量部であった。

20

【0133】

実施例 3

青色発光ダイオードによる照射時間を 1.0 時間とした以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。このとき作製した有機 EL 素子中の化合物 [4] の含有量は化合物 [4-A] 100 重量部に対して 0.2 重量部であった。

【0134】

実施例 4

青色発光ダイオードによる照射時間を 30 分とした以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。このとき作製した有機 EL 素子中の化合物 [4] の含有量は化合物 [4-A] 100 重量部に対して 0.7 重量部であった。

30

【0135】

実施例 5

青色発光ダイオードによる照射時間を 20 分とした以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。このとき作製した有機 EL 素子中の化合物 [4] の含有量は化合物 [4-A] 100 重量部に対して 0.9 重量部であった。

【0136】

実施例 6

青色発光ダイオードによる照射時間を 17 分とした以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。このとき作製した有機 EL 素子中の化合物 [4] の含有量は化合物 [4-A] 100 重量部に対して 1.0 重量部であった。

40

【0137】

実施例 7

青色発光ダイオードによる照射時間を 15 分とした以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。このとき作製した有機 EL 素子中の化合物 [4] の含有量は化合物 [4-A] 100 重量部に対して 1.2 重量部であった。

【0138】

実施例 8

50

青色発光ダイオードによる光照射時間を5分とした以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。このとき作製した有機EL素子中の化合物[4]の含有量は化合物[4-A] 100重量部に対して3.0重量部であった。

【0139】

実施例9

青色発光ダイオードによる光照射時間を2分15秒とした以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。このとき作製した有機EL素子中の化合物[4]の含有量は化合物[4-A] 100重量部に対して4.3重量部であった。

【0140】

実施例10

青色発光ダイオードによる光照射時間を2分とした以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。このとき作製した有機EL素子中の化合物[4]の含有量は化合物[4-A] 100重量部に対して4.8重量部であった。

【0141】

実施例11

青色発光ダイオードによる光照射時間を1分45秒とした以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。このとき作製した有機EL素子中の化合物[4]の含有量は化合物[4-A] 100重量部に対して5.1重量部であった。

【0142】

実施例12

青色発光ダイオードによる光照射時間を1分30秒とした以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。このとき作製した有機EL素子中の化合物[4]の含有量は化合物[4-A] 100重量部に対して5.5重量部であった。

【0143】

実施例13

青色発光ダイオードによる光照射時間を1分とした以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。このとき作製した有機EL素子中の化合物[4]の含有量は化合物[4-A] 100重量部に対して7.2重量部であった。

【0144】

実施例1~13で作製した有機EL素子を封止した後に、 2.5 mA/cm^2 の一定電流を流した。流し始めた直後の輝度を初期輝度とし、さらに一定電流を流し続けて、輝度が初期輝度から半分に低下するまでの時間を輝度半減時間として測定した。実施例1の測定値を1.0とした場合の実施例2~13の測定値の相対比を、それぞれ相対初期発光効率と相対輝度半減寿命として表1~2にまとめた。特に寿命において、有機EL素子中の化合物[4]の含有量が化合物[4-A] 100重量部に対して5.0重量部に境界が見られた。

【0145】

10

20

30

【表 1】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
宿主材料	化合物4	化合物4	化合物4	化合物4	化合物4	化合物4	化合物4
ドーパント材料	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
前駆体含有量 (重量部)	1.8	0.05	0.2	0.7	0.9	1.0	1.2
相対初期発光効率	1.00	1.20	1.15	1.20	1.15	1.15	1.05
相対輝度半減寿命	1.00	1.15	1.10	1.05	1.05	1.10	1.05

10

【 0 1 4 6 】

【表 2】

【表2】

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
宿主材料	化合物4	化合物4	化合物4	化合物4	化合物4	化合物4
ドーパント材料	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
前駆体含有量 (重量部)	3.0	4.3	4.8	5.1	5.5	7.2
相対初期発光効率	1.00	0.95	0.85	0.75	0.65	0.50
相対輝度半減寿命	0.95	0.85	0.90	0.70	0.40	0.30

20

30

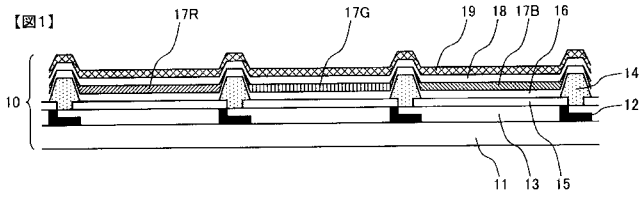
【符号の説明】

【 0 1 4 7 】

- 1 0 有機 E L 素子 (デバイス基板)
- 1 1 支持体
- 1 2 T F T (取り出し電極含む)
- 1 3 平坦化層
- 1 4 絶縁層
- 1 5 第一電極
- 1 6 正孔輸送層
- 1 7 発光層
- 1 8 電子輸送層
- 1 9 第二電極
- 2 0 ガラス基板
- 2 1 I T O パターン

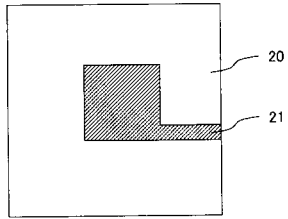
40

【 図 1 】



【 図 2 】

【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2013/058478
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L51/50(2006.01)i, C07C35/52(2006.01)i, C07C49/697(2006.01)i, C07D317/70(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L51/50, C07C35/52, C07C49/697, C07D317/70, H05B33/10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) REGISTRY (STN), CPlus (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2008-135198 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 12 June 2008 (12.06.2008), paragraphs [0057], [0065], [0068], [0210] (Family: none)	1, 4, 8-11 12 2-3, 5-7
Y A	WO 2010/016331 A1 (Toray Industries, Inc.), 11 February 2010 (11.02.2010), claim 1; paragraphs [0015] to [0058]; fig. 1, 2 & US 2011/0136282 A1 & EP 2309823 A1 & CN 102113413 A & KR 10-2011-0050496 A & TW 201008371 A	12 1-11
X	Guenther Maier et al, Ethenedione Oxime: Photochemical Generation and Matrix- Spectroscopic Identification, Liebigs Annalen, (3), 1996, 303-306	5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 June, 2013 (18.06.13)		Date of mailing of the international search report 25 June, 2013 (25.06.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058478

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Tomas Hudlicky, Microbial Oxidation of Aromatics in Enantiocontrolled Synthesis. 3. Design of Amino Cyclitols (exo -Nitrogenous) and Total Synthesis of (+)-Lycoricidine via Acylnitrosyl Cycloaddition to Polarized 1-Halo-1,3-cyclohexadienes, Journal of the American Chemical Society, 116 (12), 1994, 5108-5115	5
X	Neil J Hales et al, The Dechlorination of Some Highly Chlorinated Naphthalene Derivatives, Tetrahedron, 51 (28), 1995, 7777-7790	5
X	Belostotskaya I. S. et al, Reaction of bromine with 3,6-di-tert-butylpyrocatechol and its ethers and esters, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, (5), 1977, 1100-1103	5
X	Tomas Hudlicky et al, New Cycloaddition Chemistry of 1-Chloro-5,6-cis-isopropylidenedioxycyclohexa-1,3-diene Derived from the Oxidation of Halogenobenzenes by <i>Pseudomonas putida</i> 39D, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, (5), 1994, 485-486	5
X	Walter Ried et al, o-Chinondiazide und o-Chinone als Dehydrobenzol-Faenger, Annalen der Chemie, (5), 1969, 219-221	5
P,A	JP 2012-238445 A (Toray Industries, Inc.), 06 December 2012 (06.12.2012), paragraphs [0072] to [0076] (Family: none)	1-12
P,A	JP 2012-227244 A (Toray Industries, Inc.), 15 November 2012 (15.11.2012), paragraphs [0071] to [0074] (Family: none)	1-12
P,A	JP 2012-212662 A (Toray Industries, Inc.), 01 November 2012 (01.11.2012), paragraphs [0069] to [0070] (Family: none)	1-12
A	WO 2011/074428 A1 (Toray Industries, Inc.), 23 June 2011 (23.06.2011), paragraphs [0052] to [0064] & CN 102656130 A & KR 10-2012-0115220 A	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058478

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/068083 A1 (Toray Industries, Inc.), 09 June 2011 (09.06.2011), paragraphs [0050] to [0055] & US 2012/0241730 A1 & EP 2509130 A1 & CN 102640317 A & TW 201125836 A & KR 10-2012-0117751 A	1-12
A	WO 2011/024804 A1 (Teijin Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), paragraph [0222] & JP 2011-148743 A & JP 2011-151257 A & JP 2011-162510 A & JP 2011-168569 A & US 2012/0211731 A1 & EP 2471796 A1 & CN 102548998 A & KR 10-2012-0060831 A & TW 201120046 A	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 5 8 4 7 8	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07C35/52(2006.01)i, C07C49/697(2006.01)i, C07D317/70(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50, C07C35/52, C07C49/697, C07D317/70, H05B33/10			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) REGISTRY (STN), CAplus (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X Y A	JP 2008-135198 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008.06.12, 【0057】, 【0065】, 【0068】, 【0210】 (ファミリーなし)	1, 4, 8-11 12 2-3, 5-7	
Y A	WO 2010/016331 A1 (東レ株式会社) 2010.02.11, 【請求項1】, 【0015】 - 【0058】, 【図1】, 【図2】 & US 2011/0136282 A1 & EP 2309823 A1 & CN 102113413 A & KR 10-2011-0050496 A & TW 201008371 A	12 1-11	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 18.06.2013		国際調査報告の発送日 25.06.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 西岡 貴央	20 4407
		電話番号 03-3581-1101	内線 3271

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 5 8 4 7 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	Guenther Maier et al, Ethenedione Oxime: Photochemical Generation and Matrix-Spectroscopic Identification, Liebigs Annalen, (3), 1996, 303-306	5
X	Tomas Hudlicky, Microbial Oxidation of Aromatics in Enantiocontrolled Synthesis. 3. Design of Amino Cyclitols (<i>exo</i> -Nitrogenous) and Total Synthesis of (+)-Lycoricidine via Acylnitrosyl Cycloaddition to Polarized 1-Halo-1,3-cyclohexadienes, Journal of the American Chemical Society, 116 (12), 1994, 5108-5115	5
X	Neil J Hales et al, The Dechlorination of Some Highly Chlorinated Naphthalene Derivatives, Tetrahedron, 51 (28), 1995, 7777-7790	5
X	Belostotskaya I. S. et al, Reaction of bromine with 3,6-di-tert-butylpyrocatechol and its ethers and esters, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, (5), 1977, 1100-1103	5
X	Tomas Hudlicky et al, New Cycloaddition Chemistry of 1-Chloro-5,6- <i>cis</i> -isopropylidenedioxycyclohexa-1,3-diene Derived from the Oxidation of Halogenobenzenes by <i>Pseudomonas putida</i> 39D, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, (5), 1994, 485-486	5
X	Walter Ried et al, <i>o</i> -Chinondiazide und <i>o</i> -Chinone als Dehydrobenzol-Faenger, Annalen der Chemie, (5), 1969, 219-221	5
P,A	JP 2012-238445 A (東レ株式会社) 2012.12.06, 【0072】 - 【0076】 (ファミリーなし)	1-12
P,A	JP 2012-227244 A (東レ株式会社) 2012.11.15, 【0071】 - 【0074】 (ファミリーなし)	1-12
P,A	JP 2012-212662 A (東レ株式会社) 2012.11.01, 【0069】 - 【0070】 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2011/074428 A1 (東レ株式会社) 2011.06.23, 【0052】 - 【0064】 & CN 102656130 A & KR 10-2012-0115220 A	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 5 8 4 7 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/068083 A1 (東レ株式会社) 2011.06.09, 【0050】 - 【0055】 & US 2012/0241730 A1 & EP 2509130 A1 & CN 102640317 A & TW 201125836 A & KR 10-2012-0117751 A	1-12
A	WO 2011/024804 A1 (帝人株式会社) 2011.03.03, 【0222】 & JP 2011-148743 A & JP 2011-151257 A & JP 2011-162510 A & JP 2011-168569 A & US 2012/0211731 A1 & EP 2471796 A1 & CN 102548998 A & KR 10-2012-0060831 A & TW 201120046 A	1-12

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<i>H 0 1 L 51/40 (2006.01)</i>		H 0 1 L	29/28	3 1 0 J
<i>H 0 1 L 51/42 (2006.01)</i>		H 0 1 L	31/04	D
<i>C 0 9 D 11/00 (2014.01)</i>		C 0 9 D	11/00	
<i>C 0 7 C 49/675 (2006.01)</i>		C 0 7 C	49/675	C S P
<i>C 0 7 C 45/29 (2006.01)</i>		C 0 7 C	45/29	
<i>C 0 9 K 11/06 (2006.01)</i>		C 0 9 K	11/06	6 9 0
		C 0 9 K	11/06	6 2 0

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB06 CC45 DD53 DD59 DD68 DD69
 DD70 GG06 GG09
 4H006 AA01 AB92
 4J039 BC03 EA16 EA29 GA24
 5F110 AA28 GG05 GG42
 5F151 AA11

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	有机器件材料前体及其制造方法，使用其的发光器件		
公开(公告)号	JPWO2013146630A1	公开(公告)日	2015-12-14
申请号	JP2013514884	申请日	2013-03-25
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
[标]发明人	城由香里 白沢信彦 谷村寧昭 藤森茂雄		
发明人	城 由香里 白沢 信彦 谷村 寧昭 藤森 茂雄		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10 H01L29/786 H01L51/05 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/42 C09D11/00 C07C49/675 C07C45/29 C09K11/06		
CPC分类号	C07D317/70 C07C49/683 C07C225/20 C07C2603/18 C07C2603/24 C07C2603/26 C07C2603/44 C07C2603/50 C07C2603/86 C07C2603/88 C07C2603/90 C07D307/80 C07D307/91 C07D333/76 C09B1/00 C09B3/14 C09B3/78 C09B57/00 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0031 H01L51/0073 H01L51/5024 H05B33/10		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/10 H01L29/78.618.B H01L29/28.100.A H01L29/28.250.H H01L29/28.310.J H01L31/04.D C09D11/00 C07C49/675.CSP C07C45/29 C09K11/06.690 C09K11/06.620		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB06 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD70 3K107/GG06 3K107/GG09 4H006/AA01 4H006/AB92 4J039/BC03 4J039/EA16 4J039/EA29 4J039/GA24 5F110/AA28 5F110/GG05 5F110/GG42 5F151/AA11		
优先权	2012073335 2012-03-28 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种有机器件材料前体，其特征在于具有特定结构，使得可以将宽范围的湿法应用于包括发光器件材料的有机器件材料，并提供高性能有机器件。

