

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-86023

(P2016-86023A)

(43) 公開日 平成28年5月19日(2016.5.19)

(51) Int.Cl.

H01L 51/50
C09K 11/06(2006.01)
(2006.01)

F 1

H05B 33/14
C09K 11/06
C09K 11/06B
640
660

テーマコード(参考)

3K107

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 60 頁)

(21) 出願番号 特願2014-216380 (P2014-216380)
 (22) 出願日 平成26年10月23日 (2014.10.23)
 (11) 特許番号 特許第5907233号 (P5907233)
 (45) 特許公報発行日 平成28年4月26日 (2016.4.26)

(71) 出願人 000222118
 東洋インキSCホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋三丁目7番1号
 (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
 F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB04
 CC04 CC07 CC12 CC21 DD53
 DD59 DD68 DD69 DD70 GG06

(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) 【要約】 (修正有)

【課題】有機EL素子に用いた場合、蒸着やスピンドル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

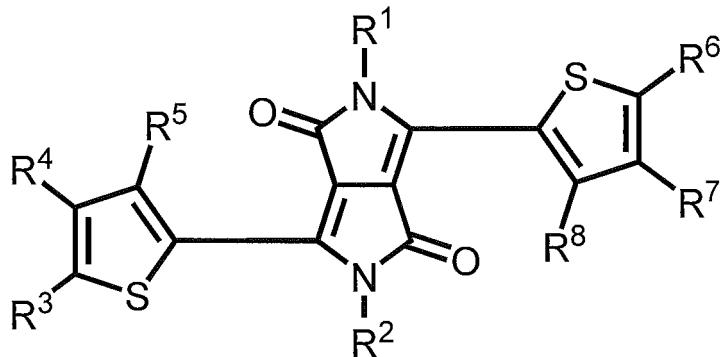
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [1]、および / または下記一般式 [2] 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 [1]

【化 1】



10

20

30

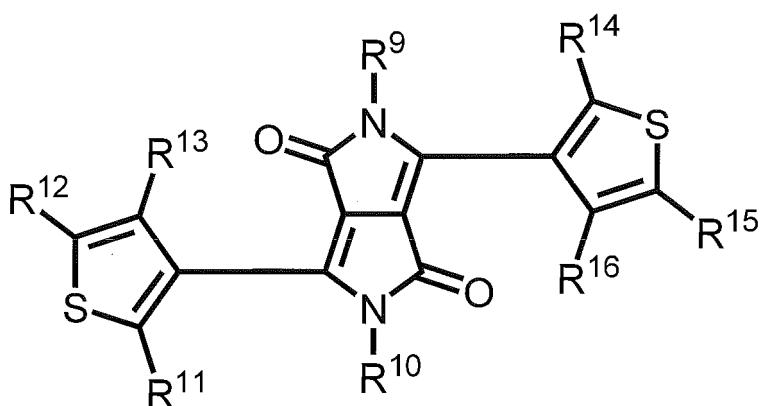
40

(式中、R¹およびR²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、

R³ ~ R⁸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リル基、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リル基、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、R³ ~ R⁸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。)

一般式 [2]

【化 2】



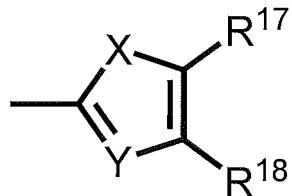
(式中、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシカルボニル基、または、置換もしくは未置換のアリ - ルオキシカルボニル基を表し、

R¹¹ ~ R¹⁶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リル基、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リル基、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、R¹¹ ~ R¹⁶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。)

50

一般式 [3]

【化 3】



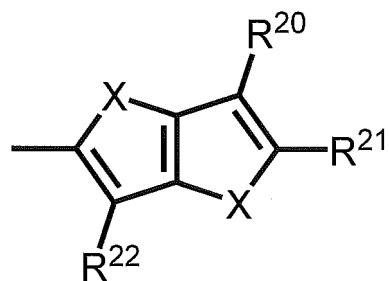
10

(式中、Xは、硫黄原子、もしくは酸素原子を表し、Yは、水素原子もしくは置換基を有する炭素原子、または窒素原子を表し、R¹⁷およびR¹⁸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リル基、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リル基、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、R¹⁷およびR¹⁸は互いに環を形成しても良い。)

一般式 [4]

【化 4】

20



30

(式中、Xは、それぞれ独立に硫黄原子、もしくは酸素原子を表し、R²⁰～R²²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リル基、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リル基、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、R²¹およびR²²は互いに環を形成しても良い。)

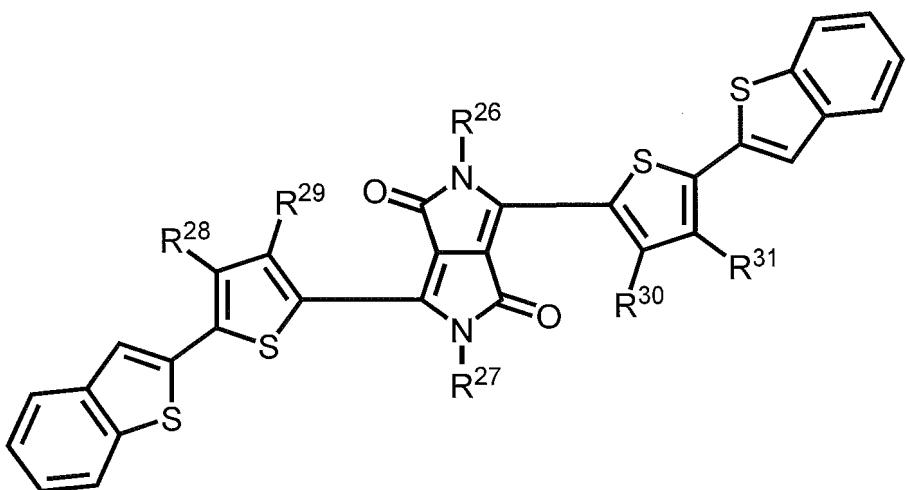
【請求項 2】

一般式 [1]、および／または下記一般式 [2]で表される請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が、下記一般式 [5]、および／または下記一般式 [6] 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

40

一般式 [5]

【化5】



10

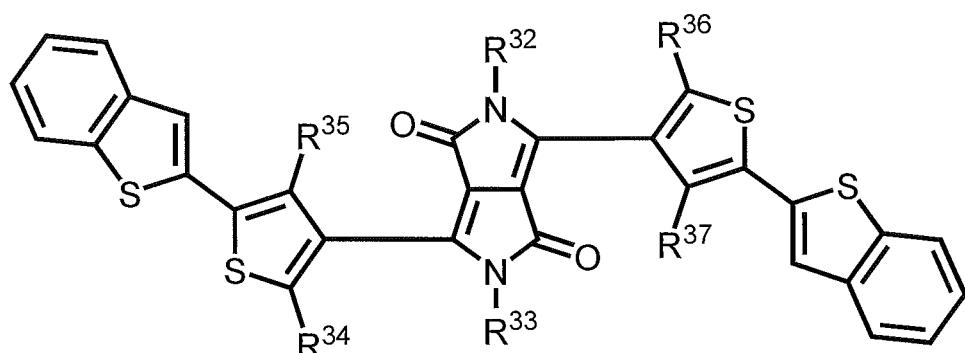
(式中、R²⁶およびR²⁷は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキカルボニル基、または、置換もしくは未置換のアリ-ルオキシカルボニル基を表し、

R²⁸～R³¹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リル基、置換もしくは未置換のアリ-ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。)

20

一般式 [6]

【化6】



30

(式中、R³²およびR³³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ルコキカルボニル基、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、

R³⁴～R³⁷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リル基、置換もしくは未置換のアリ-ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。)

40

【請求項3】

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または2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。

【請求項4】

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3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

50

【請求項 5】

発光層が塗布により成膜されてなる請求項 3 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

請求項 1 または 2 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。

【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、蒸着やスピンドル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。

10

【背景技術】**【0002】**

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(T_g)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 T_g 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 T_g を示す材料が求められてきた（非特許文献1）。

20

【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ひ難いという欠点があった。

40

【先行技術文献】**【非特許文献】****【0006】**

【非特許文献1】App1. 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49～58頁, 1997年

【特許文献】**【0007】**

【特許文献1】特開平2-296891号公報

50

【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】WO 03 / 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

【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に有機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。

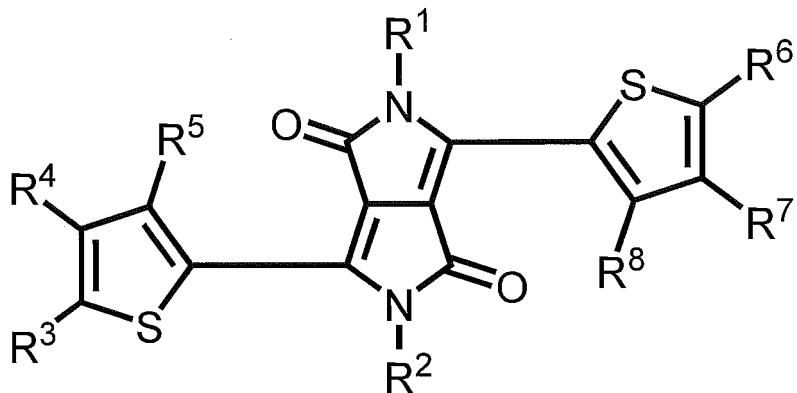
【課題を解決するための手段】

【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[1]、および/または下記一般式[2]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[1]

【化1】



(式中、R¹およびR²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、

R³～R⁸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リル基、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リル基、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、R³～R⁸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。)

一般式[2]

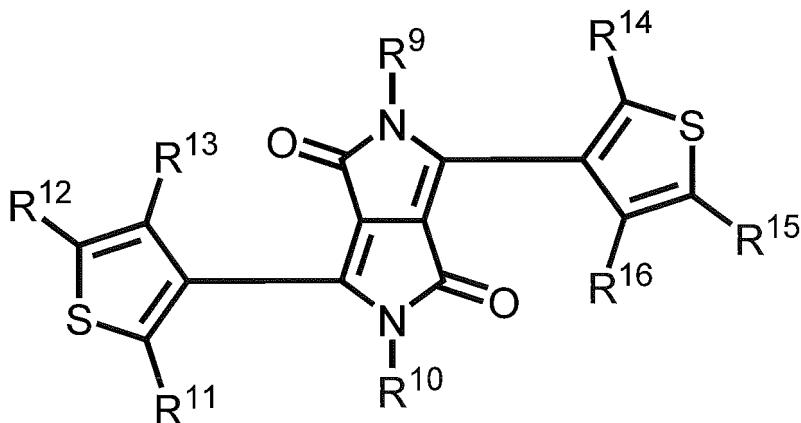
10

20

30

40

【化2】



10

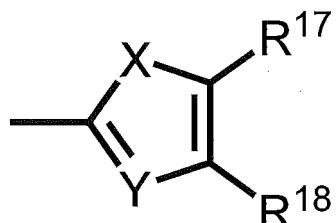
(式中、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキカルボニル基、または、置換もしくは未置換のアリ-ルオキシカルボニル基を表し、

R¹¹～R¹⁶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リル基、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リル基、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、R¹¹～R¹⁶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

一般式[3]

【化3】



30

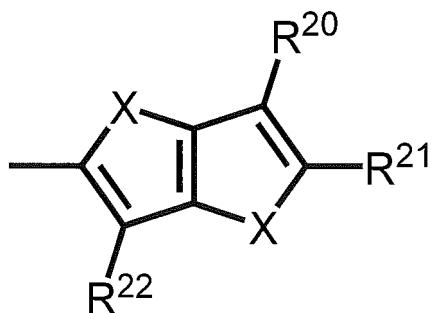
(式中、Xは、硫黄原子、もしくは酸素原子を表し、Yは、水素原子もしくは置換基を有する炭素原子、または窒素原子を表し、

R¹⁷～R¹⁸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リル基、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リル基、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、R¹⁷～R¹⁸は互いに環を形成しても良い。)

40

一般式[4]

【化4】



10

(式中、Xは、それぞれ独立に硫黄原子、もしくは酸素原子を表し、R²⁰～R²²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リル基、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リル基、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、R²⁰～R²²は互いに環を形成しても良い。)

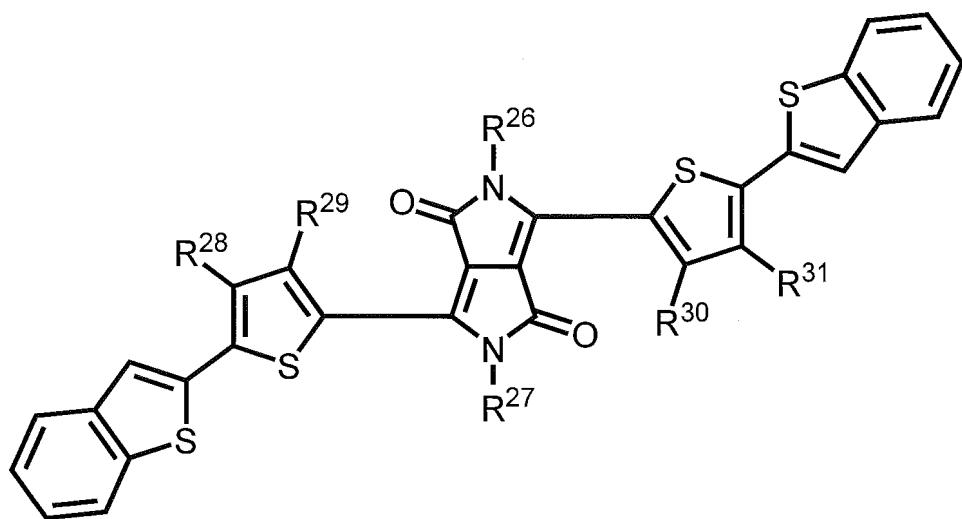
【0010】

また、本発明は、一般式[1]、および/または下記一般式[2]で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が、下記一般式[5]、および/または下記一般式[6]記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

20

一般式[5]

【化5】



30

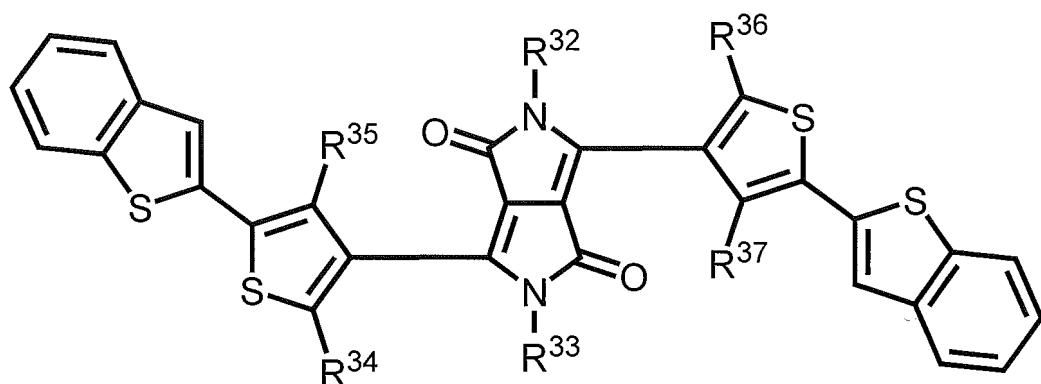
(式中、R²⁶およびR²⁷は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキカルボニル基、または、置換もしくは未置換のアリ-ルオキカルボニル基を表し、

40

R²⁸～R³¹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リル基、置換もしくは未置換のアリ-ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。)

一般式[6]

【化6】



10

20

30

40

50

(式中、R³²およびR³³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、

R³⁴～R³⁷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リル基、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。)

【0011】

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。

【0012】

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。

【0013】

また、本発明は、発光層が塗布により成膜されてなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0014】

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】

【0015】

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。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、詳細にわたって本発明の実施形態を説明する。

【0017】

一般式[1]で表される有機EL素子用材料において、R¹およびR²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、R³ ~ R⁸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リル基、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リル基、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、R³ ~ R⁸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。

【0018】

本発明でいうR¹およびR²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、ヘキシリル基、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、シクロヘキシリル基、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、プロモメチル基、ベンジル基、4 - ビフェニリルメチル基、4 - (p - ターフェニリル)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 - ビフェニリル)エチル基、2 - {4 - (p - ターフェニリル)}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 - ビフェニリル)プロピル基、3 - {4 - (p - ターフェニリル)}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 - イソベンゾフラニルメチル基、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リル基、3 - 5 - ジメチルシクロヘキシリル基等があげられる。20

【0021】

また、脂肪族複素環基としては、1,3 - ジオキソラニル基、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、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。30

【0022】

本発明でいうR¹およびR²の未置換のアリール基としては、単環、縮合環、環集合炭化水素基、および芳香族複素環基が挙げられる。40

【0023】

ここで、単環芳香族炭化水素基としては、フェニル基、o - トリル基、m - トリル基、p - トリル基、2,4 - キシリル基、p - クメニル基、メシチル基等の炭素数6 ~ 18の単環芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0024】

また、縮合環炭化水素基としては、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アンスリル基、2 - アンスリル基、5 - アンスリル基、1 - フェナンスリル基、9 - フェナンスリル基、1 - アセナフチル基、2 - アズレニル基、1 - ピレニル基、2 - トリフェニレル基等の炭素数10 ~ 18の縮合環炭化水素基が挙げられる。

【0025】

10

20

30

40

50

また、環集合炭化水素基としては、o - ピフェニリル基、m - ピフェニリル基、p - ピフェニリル基等の炭素数12～18の環集合炭化水素基が挙げられる。

【0026】

さらに、芳香族複素環基としては、トリアゾリル基、3 - オキサジアゾリル基、2 - フラニル基、3 - フラニル基、2 - フリル基、3 - フリル基、2 - チエニル基、3 - チエニル基、1 - ピロ - リル基、2 - ピロ - リル基、3 - ピロ - リル基、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、4 - ピリジル基、2 - ピラジル基、2 - オキサゾリル基、3 - イソオキサゾリル基、2 - チアゾリル基、3 - イソチアゾリル基、2 - イミダゾリル基、3 - ピラゾリル基、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、1 - イソキノリル基、2 - キノキサリニル基、2 - ベンゾフリル基、2 - ベンゾチエニル基、N - インドリル基、N - カルバゾリル基、N - アクリジニル基、2 - チオフェニル基、3 - チオフェニル基、ビピリジル基、フェナントロリル基といった炭素数2～18の芳香族複素環基が挙げられる。

10

【0027】

本発明でいうR¹およびR²の未置換のアルコキシカルボニル基としては、炭素数2～14のアルコキシカルボニル基が好ましい。このようなものとして、以下の例には限定されないが、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基が挙げられる。

20

【0028】

本発明でいうR¹およびR²の未置換のアリ - ルオキシカルボニル基としては、炭素数2～14のアリ - ルオキシカルボニル基が好ましい。このようなものとして、以下の例には限定されないが、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基が挙げられる。

【0029】

本発明でいうR³～R⁸の未置換のアルキル基としては、R¹およびR²における未置換のアルキル基と同義である。

【0030】

本発明でいうR³～R⁸の未置換のアリール基としては、R¹およびR²における未置換のアリール基と同義である。

【0031】

本発明でいうR³～R⁸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。

30

【0032】

本発明でいうR³～R⁸の未置換のアリ - 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 - ルオキシ基が挙げられる。

【0033】

本発明でいうR³～R⁸の未置換のチオアルコキシル基としては、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオブトキシ基、tert - チオブトキシ基、チオオクチルオキシ基、tert - オクチルチオキシ基といった炭素数1～8のチオアルコキシル基が挙げられる。

40

【0034】

本発明でいうR³～R⁸の未置換のチオアリ - ルオキシ基としては、チオフェノキシ基、4 - tert - ブチルチオフェノキシ基、1 - ナフチルチオキシ基、2 - ナフチルチオキシ基、9 - アンスリルチオキシ基といった炭素数6～14のチオアリ - ルオキシ基が挙げられる。

【0035】

本発明でいうR³～R⁸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、モノアルキルシリル基、モノアリールシリル基、ジアルキルシリル基、ジアリールシリル基、トリア

50

ルキルシリル基、トリアリー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、モノアリー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ー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。 10

【0039】

また、ジアリー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ー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、トリイ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、トリアリー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ールシリル基が挙げられる。 20

【0042】

本発明でいう $R^3 \sim R^8$ 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 - ビフェニリル) アミノ基、ビス [4 - (4 - メチル) ビフェニリル] 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。 30

【0043】

一般式 [2] で表される有機 E L 素子用材料において、 R^9 および R^{10} の未置換のアルキル基、未置換のアリール基、未置換のアルコキシカルボニル基、または、未置換のアリ - ルオキシカルボニル基としては、 R^1 および R^2 における未置換のアルキル基、未置換のアリール基、未置換のアルコキシカルボニル基、または、未置換のアリ - ルオキシカルボニル基と同義である。

【0044】

一般式 [2] で表される有機 E L 素子用材料において、 R^9 および R^{10} の未置換のアリール基としては、 R^1 および R^2 における未置換のアリール基と同義である。 40

【0045】

一般式 [2] で表される有機 E L 素子用材料において、 $R^{11} \sim R^{16}$ の未置換のアルキル基、未置換のアリール基、未置換のアルコキシル基、未置換のアリ - ルオキシ基、未置換のチオアルコキシル基、未置換のチオアリ - ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基としては、 $R^3 \sim R^8$ における未置換のアルキル基、未置換のアリール基、未置換のアルコキシル基、未置換のアリ - ルオキシ基、未置換のチオアルコキシル基、未置換のチオアリ - ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基と同義である。

【0046】

一般式 [3] または一般式 [4] の、 $R^{17} \sim R^{18}$ 、及び $R^{20} \sim R^{22}$ の未置換のアルキル基、未置換のアリール基、未置換のアルコキシル基、未置換のアリ - ルオキシ基、未置換

10

20

30

40

50

のチオアルコキシル基、未置換のチオアリ - ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基としては、R³ ~ R⁸における未置換のアルキル基、未置換のアリール基、未置換のアルコキシル基、未置換のアリ - ルオキシ基、未置換のチオアルコキシル基、未置換のチオアリ - ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基と同義である。

【0047】

一般式 [3] または一般式 [4] のYは、水素原子を有する炭素原子、置換基を有する炭素原子、または窒素原子である。炭素原子が有してもよい置換基は、上述の、置換基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、未置換のアルコキシル基、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ル基、置換もしくは未置換のチオアリ - ルオキシ基、置換シリル基である。

10

【0048】

一般式 [5] および一般式 [6] で表される有機EL素子用材料において、R²⁶およびR²⁷、R³²およびR³³の未置換のアルキル基、未置換のアリール基、未置換のアルコキカルボニル基、または、未置換のアリ - ルオキシカルボニル基としては、R¹およびR²における未置換のアルキル基、未置換のアリール基、未置換のアルコキカルボニル基、または、未置換のアリ - ルオキシカルボニル基と同義である。

【0049】

一般式 [5] および一般式 [6] で表される有機EL素子用材料において、R²⁸ ~ R³¹、及びR³⁴ ~ R³⁷の未置換のアルキル基、未置換のアリール基、未置換のアルコキシル基、未置換のアリ - ルオキシ基、未置換のチオアルコキシル基、未置換のチオアリ - ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基としては、R³ ~ R⁸における未置換のアルキル基、未置換のアリール基、未置換のアルコキシル基、未置換のアリ - ルオキシ基、未置換のチオアルコキシル基、未置換のチオアリ - ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基と同義である。

20

【0050】

上に述べた、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリ - ルオキシカルボニル基、アルコキシル基、アリ - ルオキシ基、チオアルコキシル基、チオアリ - ルオキシ基、シリル基、または、アミノ基は、さらに、一般式 [1] 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。

30

【0051】

また、R¹⁷ ~ R¹⁸、R²⁰ ~ R²¹は隣接した置換基同士が互いに結合して環を形成しても良く、この具体例としては、ベンゼン環、シクロヘキシル環、ピリジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環を形成する等があげられる。

【0052】

また、R³ ~ R⁸、R¹¹ ~ R¹⁶の少なくとも1つは、一般式 [3] もしくは一般式 [4] で表される置換基であり、特に、R³およびR⁶のどちらか一方、並びに、R¹²およびR¹⁵のどちらか一方に一般式 [3] もしくは一般式 [4] が結合した場合は、一般式 [3] もしくは一般式 [4] が電子供与性置換基としての挙動を示し、これに基づく電子的な効果として分子の吸収波長の長波長化を引き起こす。

40

【0053】

また、その一般式 [3] もしくは一般式 [4] が置換する個数は、R³およびR⁶、並びに、R¹²およびR¹⁵の位置が置換されることにより、最も長波長化（深い赤色化）が可能となる。しかし、これら有機EL素子用材料の分子量としては、2000以下が好ましく、1500以下がさらに好ましい。この理由として、分子量が大きいと、蒸着によって素子を作成する場合の蒸着性が悪くなる懸念が考えられるためである。

【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 [1] 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】

50

【表1】

表1

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(1)		(2)	
(3)		(4)	
(5)		(6)	

【0 0 5 6】

40

【表1】

表1

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(7)		(8)	
(9)		(10)	
(11)		(12)	

10

20

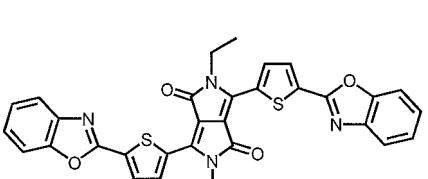
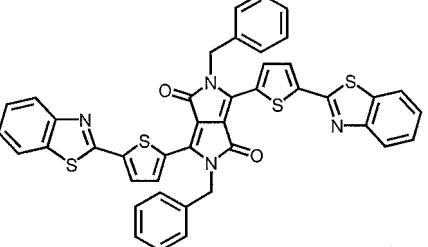
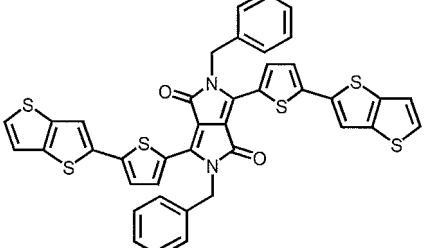
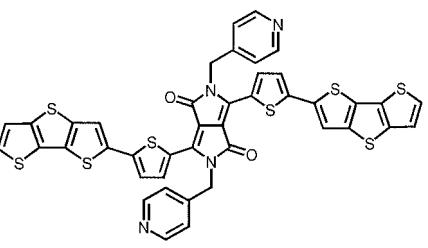
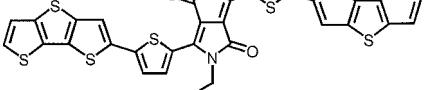
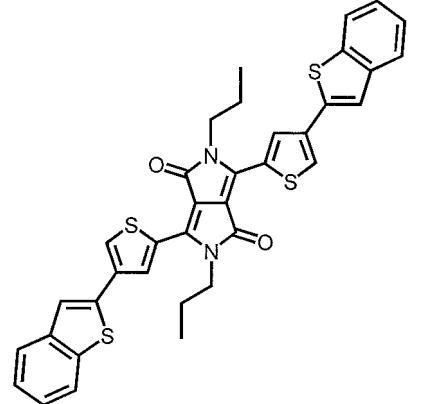
30

40

【 0 0 5 7 】

【表1】

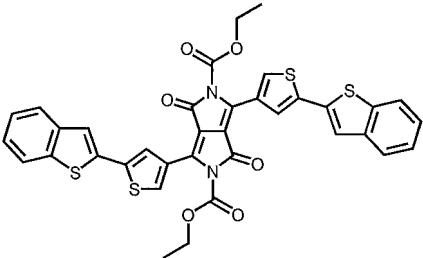
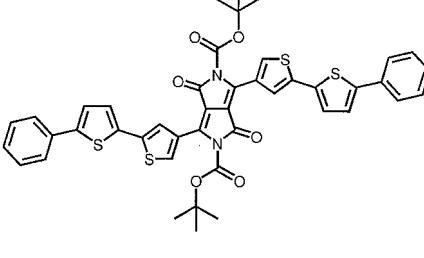
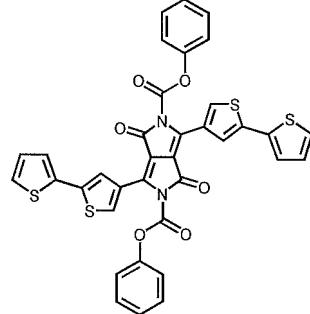
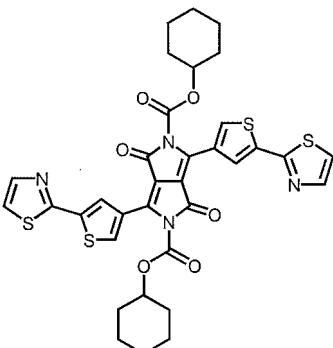
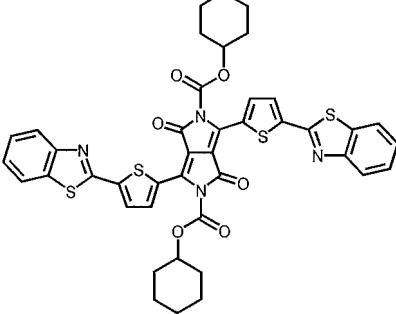
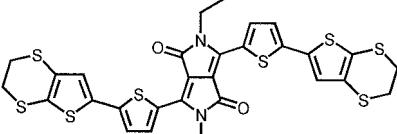
表1

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(13)		(14)	
(15)		(16)	
(17)		(18)	

【 0 0 5 8 】

【表1】

表1

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(19)		(20)	
(21)		(22)	
(23)		(24)	

10

20

30

40

【 0 0 5 9 】

【表1】

表1

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(25)		(26)	
(27)		(28)	
(29)		(30)	

10

20

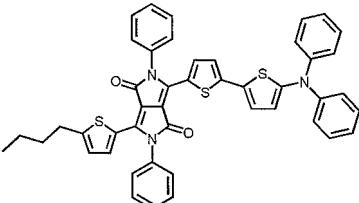
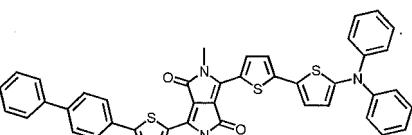
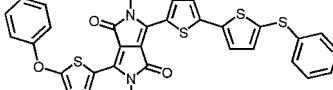
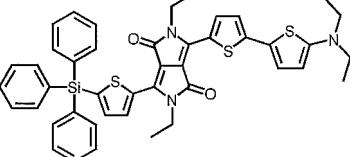
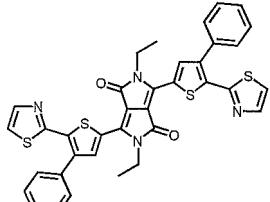
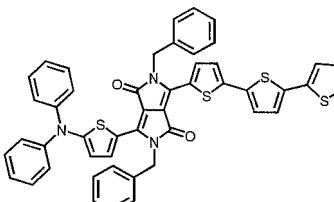
30

40

【 0 0 6 0 】

【表1】

表1

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
(31)		(32)	
(33)		(34)	
(35)		(36)	

10

20

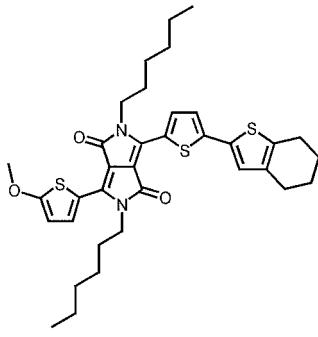
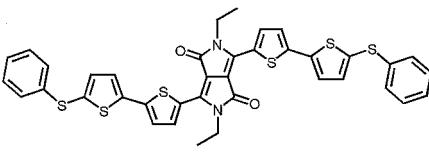
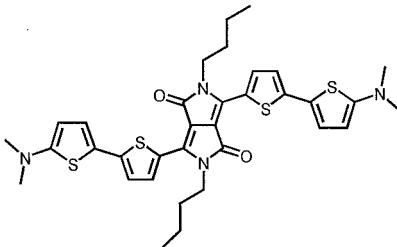
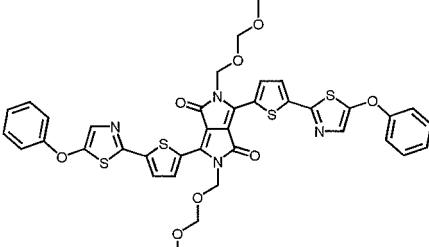
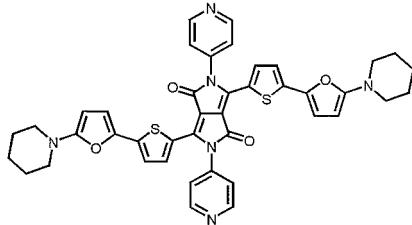
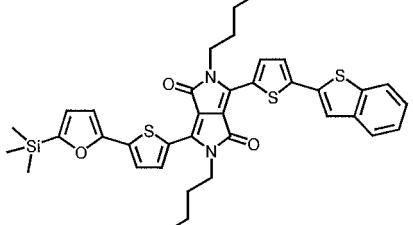
30

40

【 0 0 6 1 】

【表1】

表1

化合物	化学構造	化合物	化学構造	
(37)		(38)		10
(39)		(40)		20
(41)		(42)		30

40

【0062】

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。

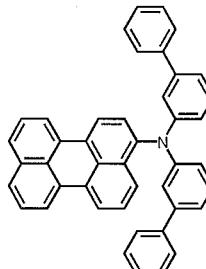
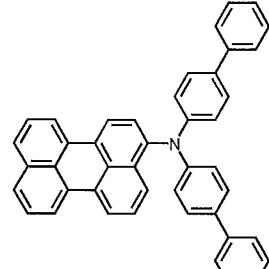
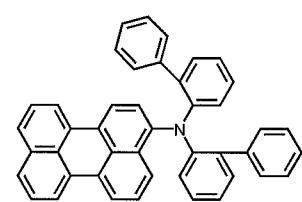
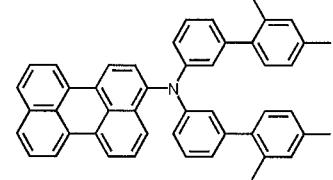
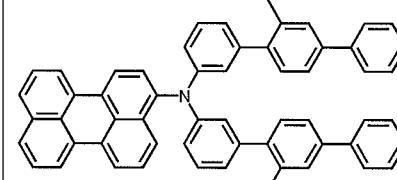
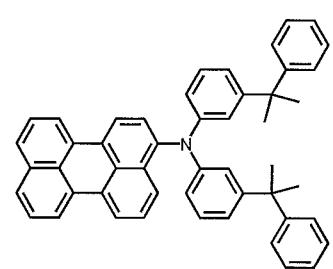
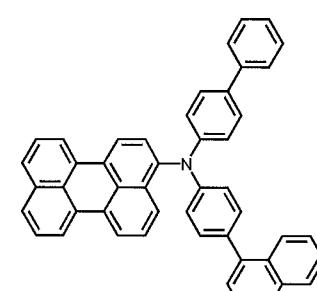
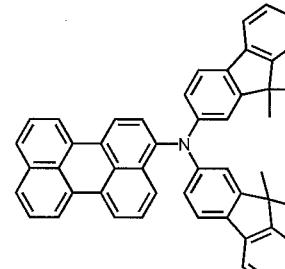
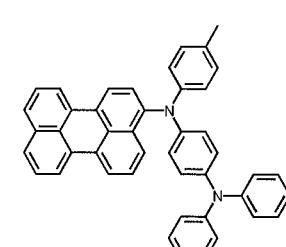
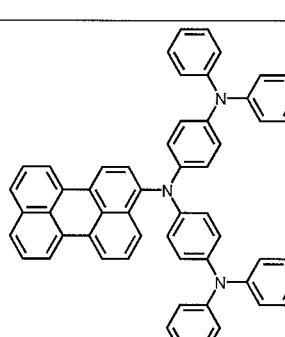
【0063】

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。

【0064】

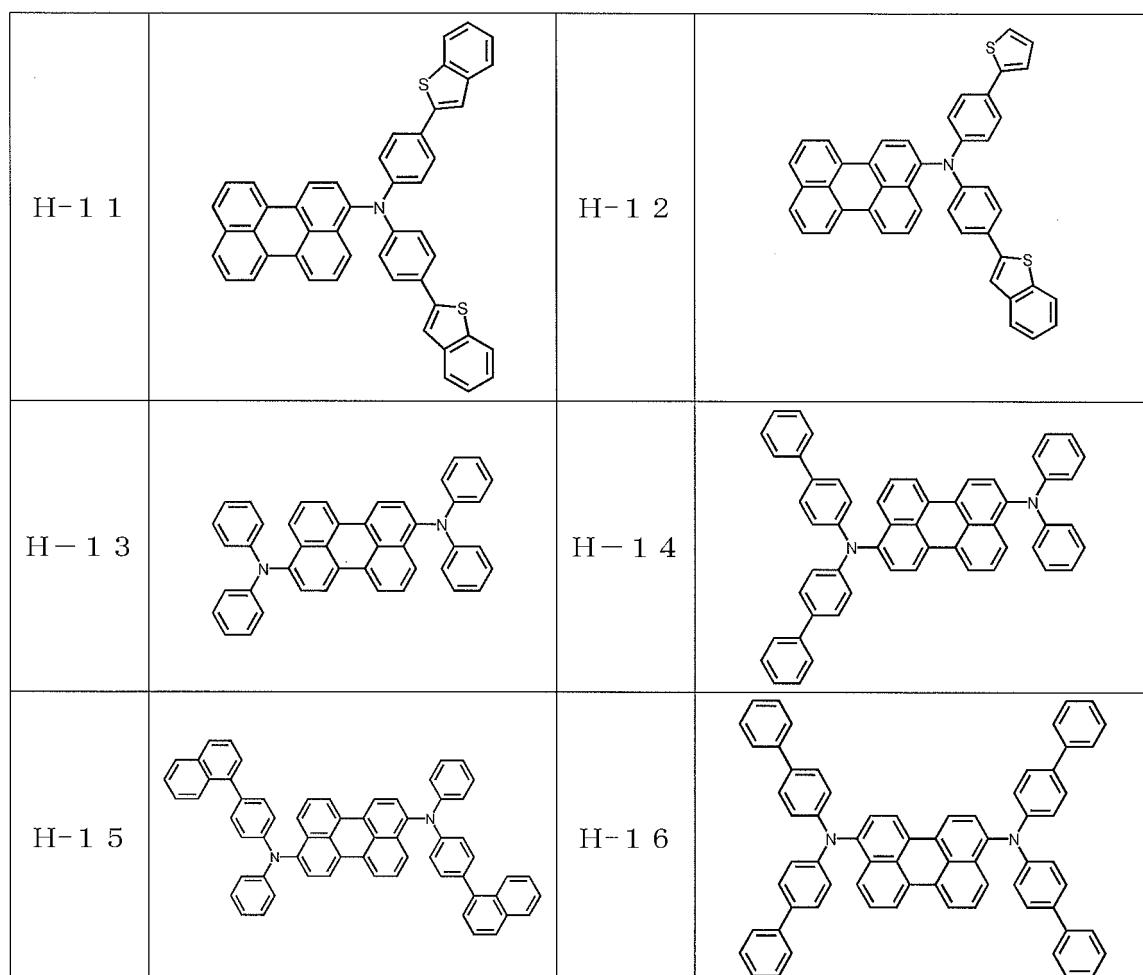
表2

【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	

【0065】

【表2】



【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。

【 0 0 6 8 】

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、イオン化工エネルギー - が通常 $5 \sim 5$ 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 $10^4 \sim 10^{6-6}$ V / cm の電界印加時に、少なくとも 10^{-6} cm² / V · 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。

【 0 0 6 9 】

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 - ル誘導体（米国特許 3,112,197 号明細書等参照）、オキサジアゾ - ル誘導体（米国特許 3,189,447 号明細書等参照）、イミダゾ - ル誘導体（特公昭 37-16096 号公報等参照）、ポリアリ - 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ゾロン誘導体（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 - 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、西獨特許第 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 - ル誘導体（米国特許第 3,257,203 号明細書等に開示のもの）、スチ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2-204996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）ビフェニル等や、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'-ビフェニル-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'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-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трен-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-ビフェニル）-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'-ジフェニルベンジジン、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

【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

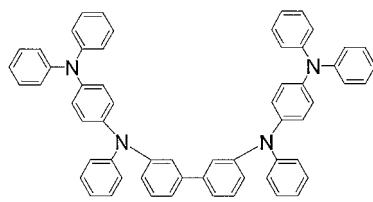
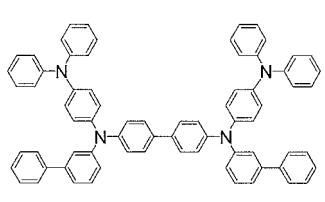
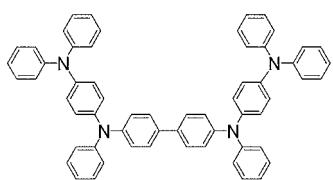
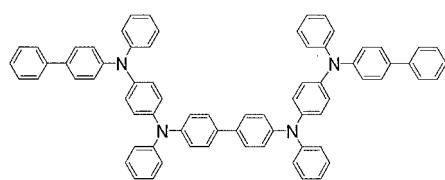
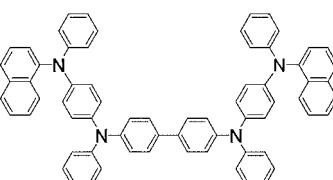
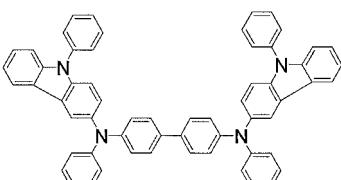
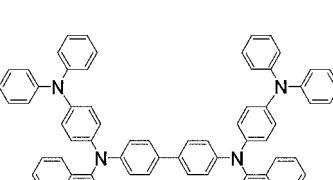
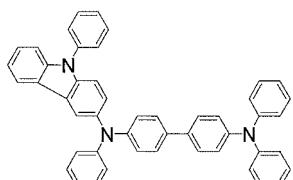
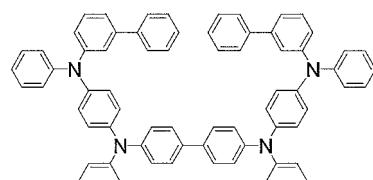
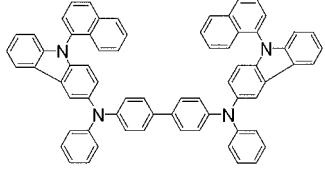
10

20

30

40

【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	

【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。

【0075】

表4

10

20

30

40

【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、スピンドル法、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5nm～5μm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、フルオレノン誘導体、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パソフェナントロリンにド-ブした無機／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。

[0 0 7 8]

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・ルホスフィンオキシド誘導体があげられる。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)(0-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)(0-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があげられる。

【 0 0 7 9 】

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-オキサジアゾ-ル、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)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リル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]

リル) - 4 - tert - プチルベンゼン]、2 - (4' - tert - プチルフェニル) - 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 - プチルフェニル) - 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、10
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。

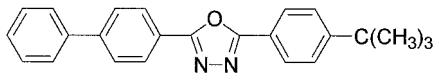
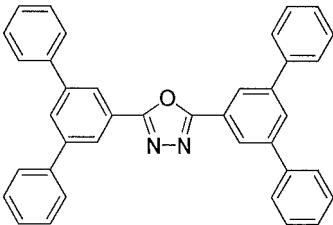
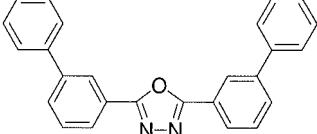
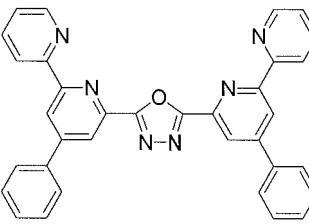
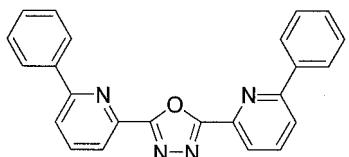
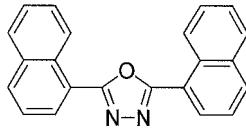
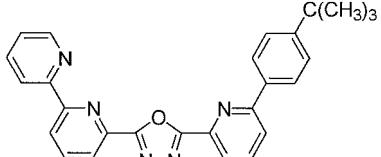
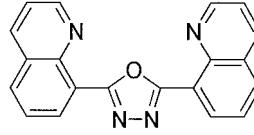
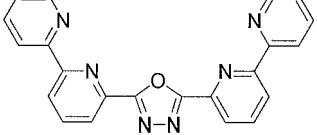
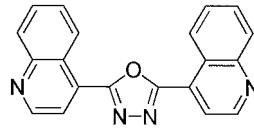
【0081】

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

【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

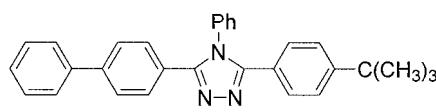
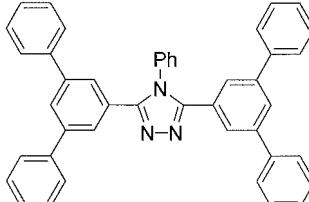
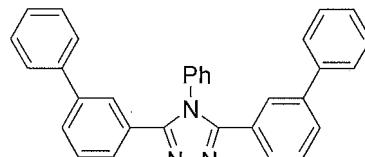
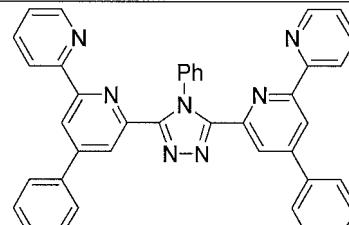
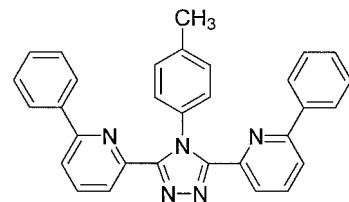
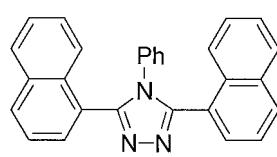
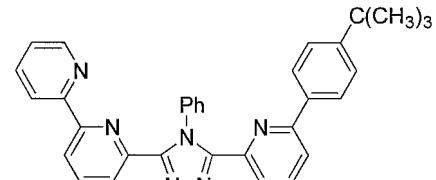
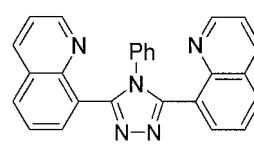
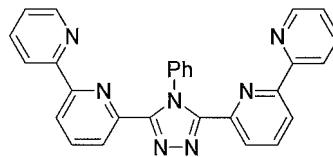
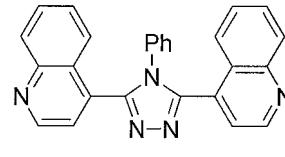
【0083】

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	

【0085】

以下、表7にシロール誘導体の具体例を示す。

【0086】

表 7

10

20

30

40

【表7】

化 合 物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造	
ES1		ES6		10
ES2		ES7		
ES3		ES8		20
ES4		ES9		
ES5		ES10		30

【0087】

さらに、正孔阻止層には、発光層を経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

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、SNO₂、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/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/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、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルファ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、電子線ビーム照射、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法、もしくはスピンドル・ティング、ディップピング、フロコ・ティング、インクジェット法等の湿式成膜法、発光体をドナー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、樹脂等の接着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンドル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、電界を印加しても充分な発光輝度が得にくくなる。したがって、各層の膜厚は、1nmから1μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μm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。これらの方針や技術は、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。

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

40

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。 10

【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1

20

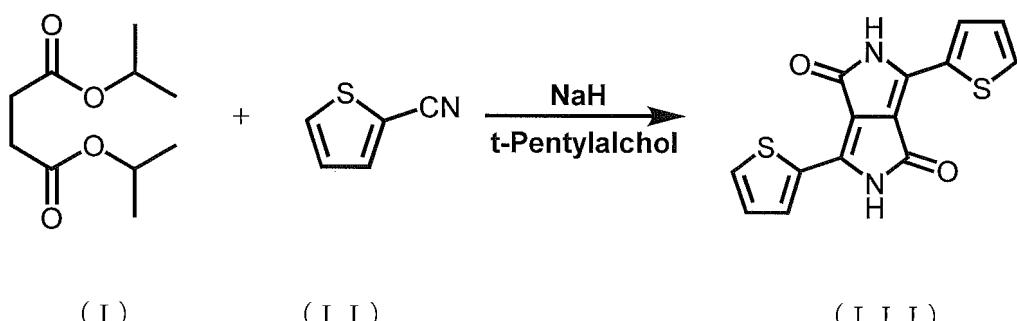
有機EL素子用材料(2)の合成方法

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】



(I)

(II)

(III)

30

【0107】

以下、反応式1を参照しながら合成方法を説明する。

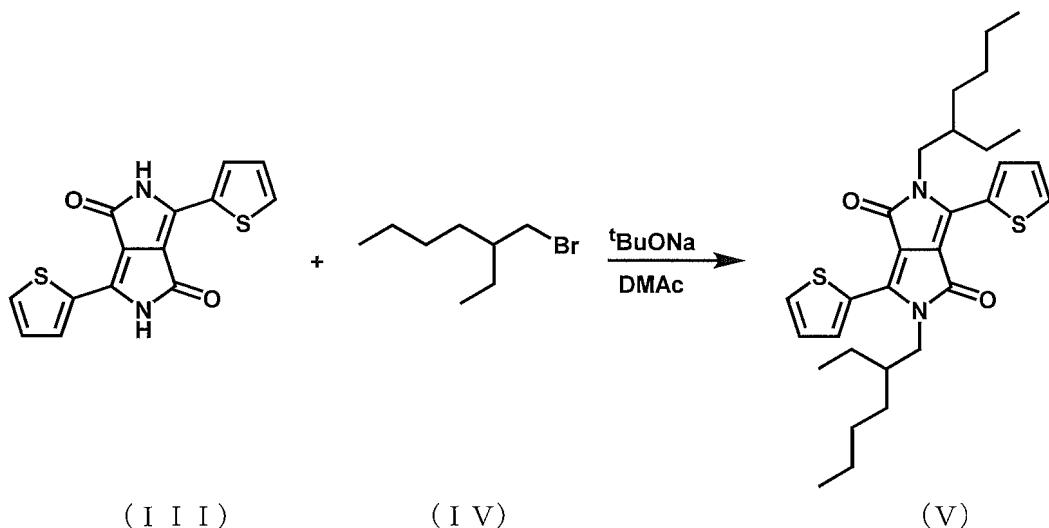
40

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時ろ過し、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。 50

〔 0 1 0 8 〕

反应式 2

【化 8】



10

20

30

[0 1 0 9]

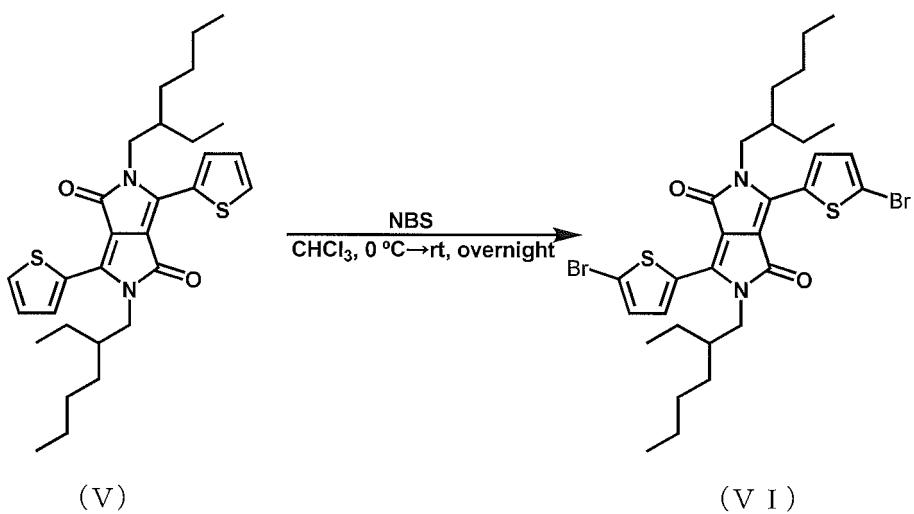
以下、反応式 2 を参照しながら合成方法を説明する。

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 ℃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 ℃において 30 分間攪拌する。次に、1 - プロモ - 2 - エチルヘキサン 25 g を滴下し、滴下終了後、50 ℃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、暗赤色粉末として、（V）を 13.5 g 得た。

【 0 1 1 0 】

反应式 3

【化 9】



40

50

[0 1 1 1]

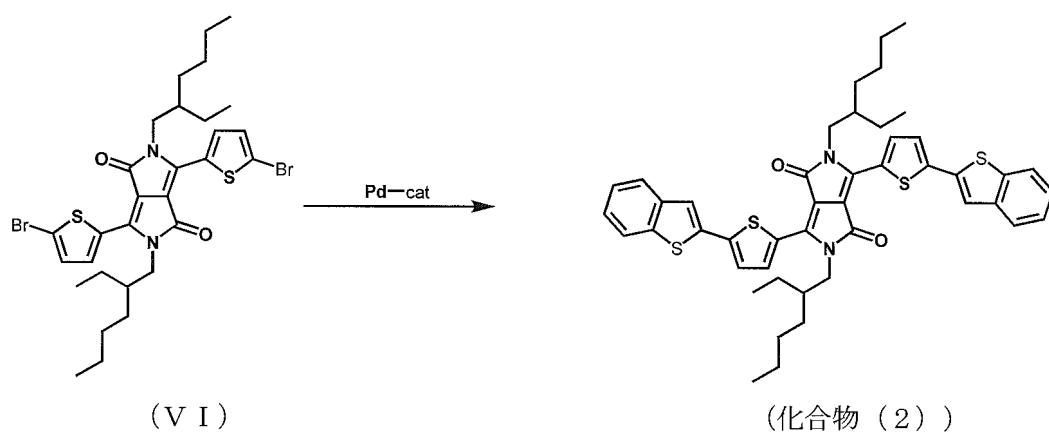
以下、反応式 3 を参照しながら合成方法を説明する。

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（5 g）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-ブロモスクシニッケイミド（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。

[0 1 1 2]

反應式 4

【化 1 0】



【 0 1 1 3 】

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（V I）で表される化合物 1.6 g (2.4 mmol)、ベンゾ [b] チオフェン-2-イルボロン酸 1.014 g (5.7 mmol)、エタノール 10 ml、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.1 g、炭酸カリウム (2 M 水溶液) 10 g、エチレングリコールジメチルエーテル 30 g 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 400 ml 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 0.57 g 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、マススペクトル (ブルカーダルトニクス社製、Autoflex II)、¹H NMR、および¹³C NMR (日本電子製、ECX-400P) によって同定した。

[0 1 1 4]

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。

【 0 1 1 5 】

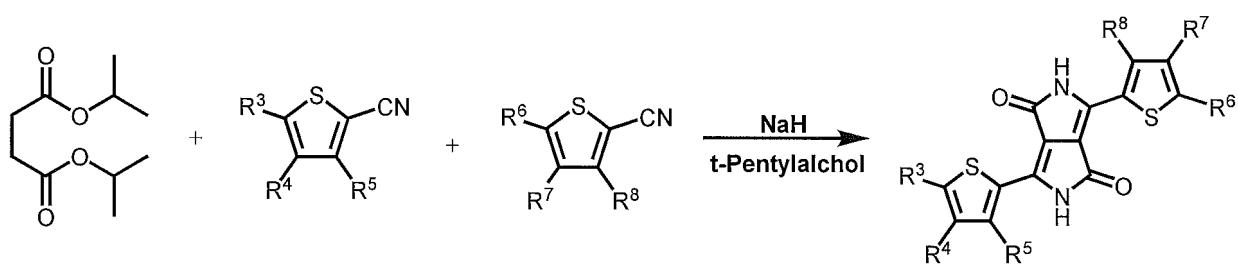
合成例 1、3 ~ 4 8

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。

[0 1 1 6]

反應式 5

【化11】



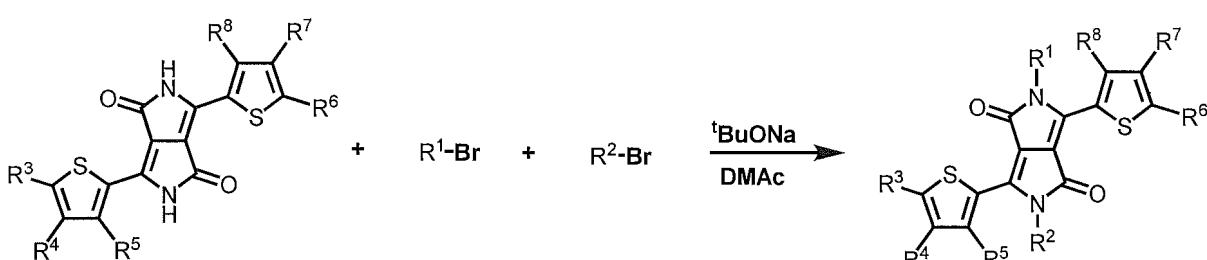
【0117】

反応式5中、R³～R⁸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リル基、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リル基、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、R³～R⁸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】



【0119】

反応式6中、R¹およびR²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、

R³～R⁸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リル基、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リル基、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、R³～R⁸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。

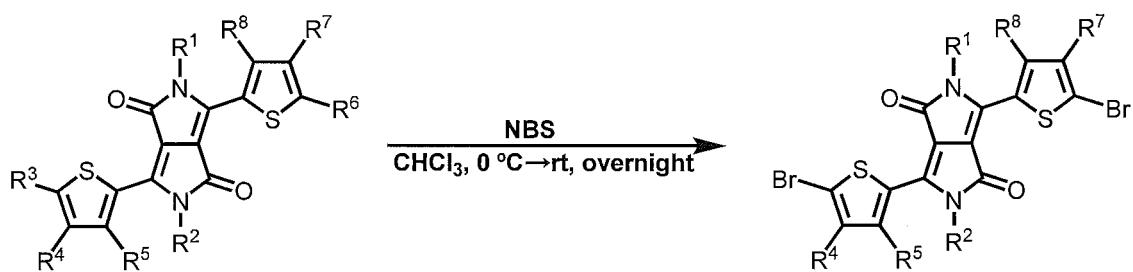
【0120】

反応式7

30

40

【化13】



10

【0121】

反応式7中、R¹およびR²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、

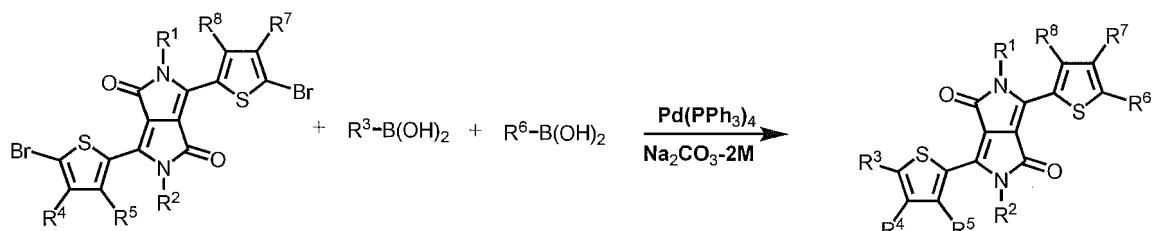
R³～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシリル基、置換もしくは未置換のアリ-ルオキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシリル基、置換もしくは未置換のチオアリ-ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。ただし、R³～R⁸のいずれかは、一般式[3]または一般式[4]で示される置換基を表す。

20

【0122】

反応式8

【化14】



30

【0123】

反応式8中、R¹およびR²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、

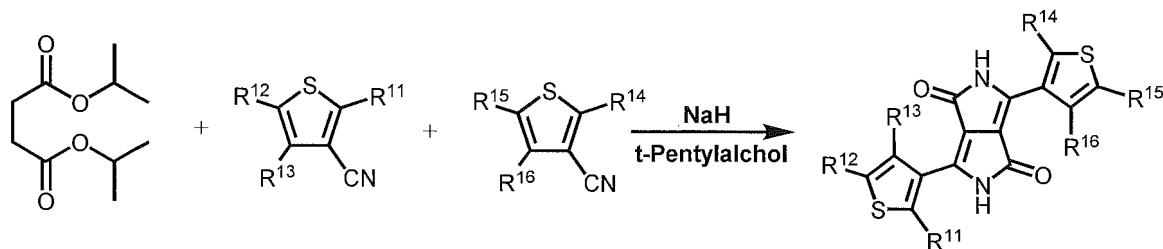
R³～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシリル基、置換もしくは未置換のアリ-ルオキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシリル基、置換もしくは未置換のチオアリ-ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。ただし、R³～R⁸のいずれかは、一般式[3]または一般式[4]で示される置換基を表す。

40

【0124】

反応式9

【化15】



【0125】

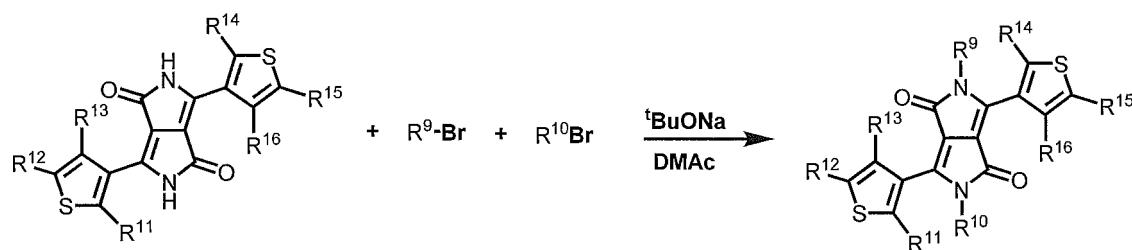
反応式9中、R¹¹～R¹⁶は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシリル基、置換もしくは未置換のアリ-ルオキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシリル基、置換もしくは未置換のチオアリ-ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。ただし、R¹¹～R¹⁶のいずれかは、一般式[3]または一般式[4]で示される置換基を表す。

【0126】

反応式10

【化16】

20



30

【0127】

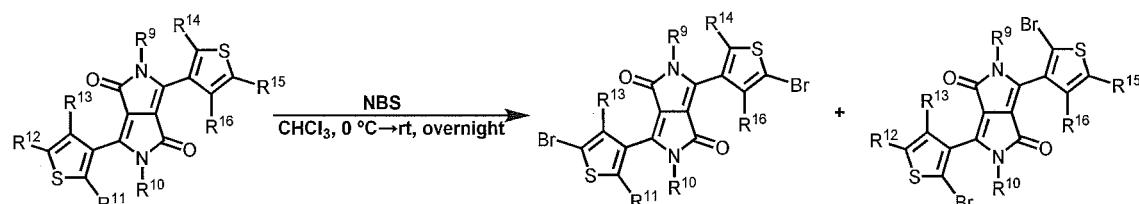
反応式10中、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキカルボニル基、または、置換もしくは未置換のアリ-ルオキカルボニル基を表し、R¹¹～R¹⁶は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシリル基、置換もしくは未置換のアリ-ルオキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシリル基、置換もしくは未置換のチオアリ-ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。ただし、R¹¹～R¹⁶のいずれかは、一般式[3]または一般式[4]で示される置換基を表す。

【0128】

40

反応式11

【化17】



50

【0129】

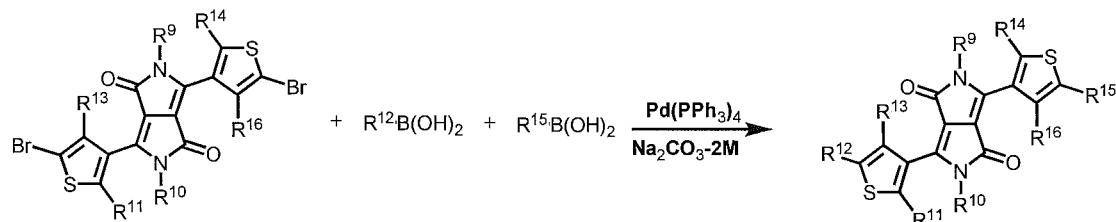
反応式11中、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシカルボニル基、または、置換もしくは未置換のアリ-ルオキシカルボニル基を表し、R¹¹～R¹⁶は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアルコキシリル基、置換もしくは未置換のアリ-ルオキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシリル基、置換もしくは未置換のチオアリ-ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。ただし、R¹¹～R¹⁶のいずれかは、一般式[3]または一般式[4]で示される置換基を表す。

10

【0130】

反応式12

【化18】



20

【0131】

反応式12中、R⁹およびR¹⁰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、R¹¹～R¹⁶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リル基、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リル基、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、R¹¹～R¹⁶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

【0132】

以上の反応式(5)～(12)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1と同様、マススペクトル、¹H-NMR、¹³C-NMRによって同定した。合成した化合物のマス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じである。

【0133】

表8

【表8】

合成例	化合物	マススペクトル 実測値	理論値
1	(1)	688.01	688.23
2	(2)	789.11	789.26
3	(3)	676.56	676.13
4	(4)	592.35	592.04
5	(5)	576.48	576.06
6	(6)	588.37	588.12
7	(7)	632.32	632.17
8	(8)	740.45	740.08
9	(9)	658.32	658.09
10	(10)	840.78	840.29
11	(11)	788.50	788.26
12	(12)	794.56	794.22
13	(13)	590.45	590.11
14	(14)	746.31	746.09
15	(15)	756.24	756.02
16	(16)	869.54	869.95
17	(17)	771.67	771.96
18	(18)	648.45	648.10
19	(19)	708.38	708.05
20	(20)	816.43	816.15
21	(21)	704.23	704.02
22	(22)	718.42	718.10
23	(23)	818.31	818.14
24	(24)	699.78	699.96
25	(25)	634.45	634.11
26	(26)	668.40	668.13
27	(27)	854.36	854.19
28	(28)	608.45	608.12
29	(29)	605.38	605.13
30	(30)	647.39	647.14
31	(31)	757.53	757.19

10

20

30

40

【0134】

【表8】

3 2	(3 2)	7 2 9. 2 1	7 2 9. 1 6
3 3	(3 3)	6 3 8. 3 0	6 3 8. 0 8
3 4	(3 4)	7 6 7. 5 6	7 6 7. 2 1
3 5	(3 5)	6 7 4. 3 9	6 7 4. 0 9
3 6	(3 6)	8 1 1. 4 3	8 1 1. 1 5
3 7	(3 7)	6 3 4. 4 5	6 3 4. 2 4
3 8	(3 8)	7 3 6. 3 1	7 3 6. 0 5
3 9	(3 9)	6 6 2. 3 9	6 6 2. 1 9
4 0	(4 0)	7 9 8. 4 5	7 9 8. 0 9
4 1	(4 1)	7 5 2. 4 0	7 5 2. 2 2
4 2	(4 2)	6 8 2. 5 3	6 8 2. 1 8

10

20

30

40

【0135】

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2mm×2mmの有機EL素子の特性を測定した。

【0136】

実施例43

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、表1の化合物(1)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(A1q3)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、A1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44～実施例70

化合物(1)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43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12.5mA/cm²での定電流駆動したときの半減寿命を表9に示す。

【0138】

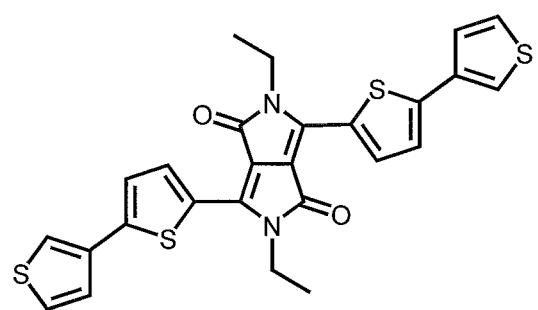
比較例1

化合物(7)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43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12.5mA/cm²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】



10

【0140】

表9

【表9】

実施例	表1の 化合物	電流密度 12.5 mA/cm ²	
		初期輝度 (cd/m ²)	80°C、100時間後の輝 度 (cd/m ²)
43	(1)	420	350
44	(2)	460	410
45	(3)	480	430
46	(4)	510	480
47	(5)	530	480
48	(6)	450	420
49	(7)	480	450
50	(8)	470	440
51	(9)	470	420
52	(10)	470	430
53	(11)	510	490
54	(12)	470	440
55	(13)	550	500
56	(14)	530	490
57	(15)	500	470
58	(16)	530	500
59	(17)	570	550
60	(18)	500	480
61	(19)	490	440
62	(20)	480	430
63	(21)	480	450
64	(22)	450	430
65	(23)	410	390
66	(24)	490	350
67	(25)	480	440
68	(26)	460	400
69	(27)	490	420
70	(28)	440	390
71	(29)	460	400

10

20

30

40

【0141】

【表9】

72	(31)	400	350
73	(32)	440	380
74	(36)	400	350
75	(38)	430	370
76	(39)	410	340
77	(40)	420	360
78	(41)	470	530
比較例 1	(A)	190	60

10

20

30

40

【0142】

表9から明らかなように、実施例43～78と比較例1を比較すると、一般式[1]および一般式[2]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79

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、ジケトビロロピロール化合物として表1の化合物(1)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(A1q3)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、A1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12.5mA/cm²での定電流駆動したときの半減寿命を表10に示す。

【0144】

実施例80～実施例98

表1の化合物(1)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79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12.5mA/cm²での定電流駆動したときの半減寿命を表10に示す。

【0145】

比較例2

表1の化合物(1)の代わりに、化合物(A)を用いる以外は、全て実施例79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12.5mA/cm²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 ²	
			初期輝度 (cd/m ²)	80℃、100時間後の 輝度 (cd/m ²)
79	(1)	(H-1)	720	640
80	(2)	(H-2)	750	620
81	(3)	(H-3)	710	660
82	(4)	(H-4)	750	690
83	(6)	(H-5)	720	650
84	(7)	(H-6)	730	690
85	(8)	(H-7)	650	600
86	(10)	(H-8)	740	710
87	(13)	(H-9)	780	670
88	(15)	(H-10)	750	700
89	(16)	(H-10)	730	670
90	(17)	(H-10)	760	720
91	(27)	(H-10)	770	710
92	(28)	(H-10)	760	730
93	(29)	(H-10)	780	710
94	(31)	(H-10)	760	700
95	(32)	(H-10)	810	760
96	(38)	(H-16)	790	720
97	(39)	(H-16)	760	690
98	(41)	(H-16)	750	680
比較例 2	A	(H-1)	450	120

10

20

30

40

50

【0147】

表10から明らかなように、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 P VP CH8000)をスピノ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、スピノ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。

【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 P VP CH8000)をスピンドル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、スピンドル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(A1q3)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、A1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。
10

【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。

【手続補正書】

【提出日】平成28年1月29日(2016.1.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

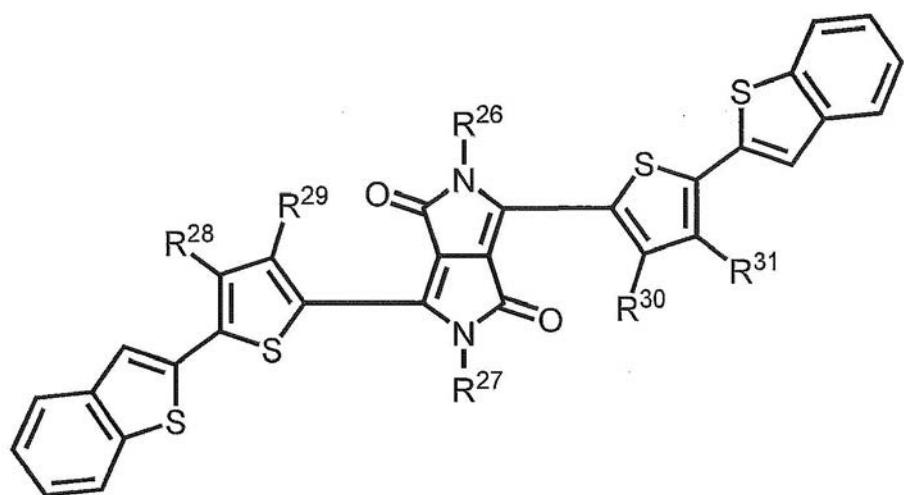
【特許請求の範囲】

【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]

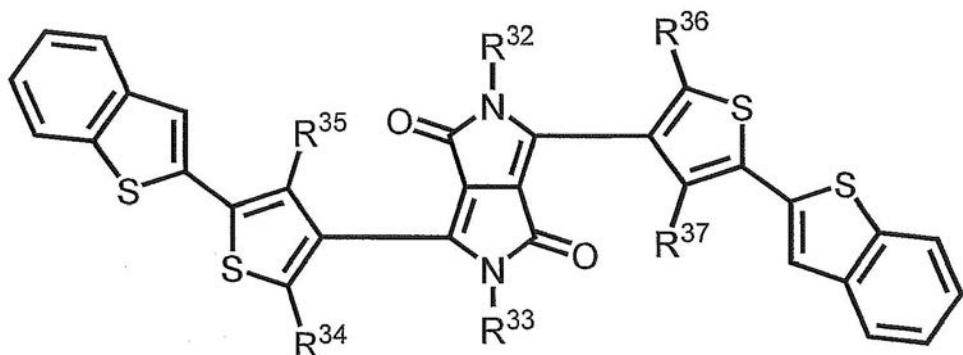
【化1】



(式中、R²⁶およびR²⁷は、それぞれ独立に、未置換のアルキル基を表し、R²⁸～R³¹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リル基、置換もしくは未置換のアリ-ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。)

一般式 [6]

【化2】



(式中、R³²およびR³³は、それぞれ独立に、未置換のアルキル基を表し、R³⁴～R³⁷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リル基、置換もしくは未置換のアリ-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。

【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。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

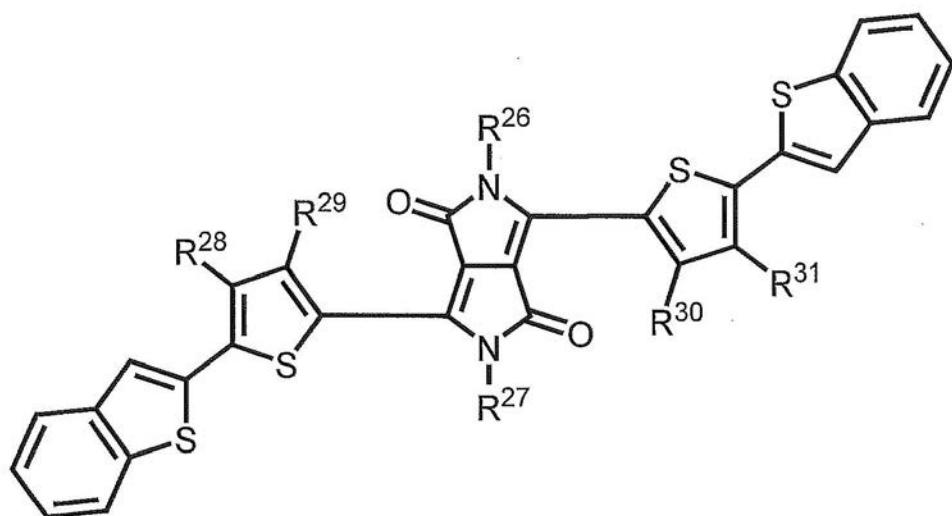
【補正の内容】

【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]

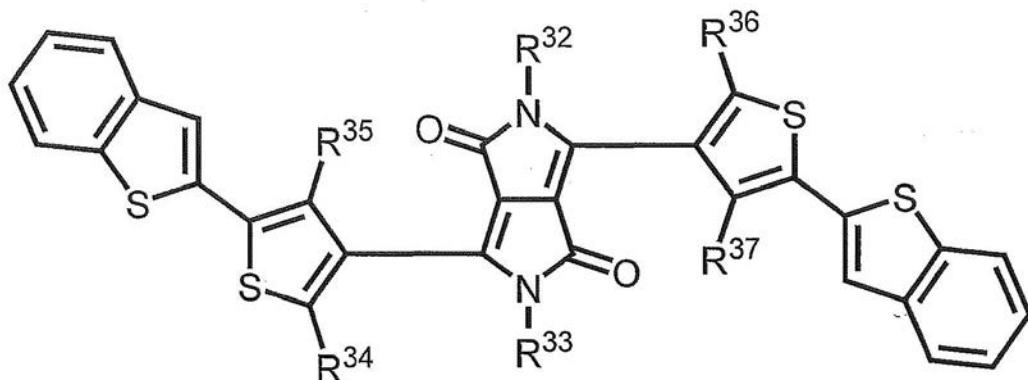
【化1】



(式中、R²⁶およびR²⁷は、それぞれ独立に、未置換のアルキル基を表し、
R²⁸～R³¹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リル基、置換もしくは未置換のアリルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。)

一般式 [6]

【化2】



(式中、R³²およびR³³は、それぞれ独立に、未置換のアルキル基を表し、
R³⁴～R³⁷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リル基、置換もしくは未置換のアリルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

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。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

一般式[5]で表される有機EL素子用材料において、R²⁶およびR²⁷は、それぞれ独立に、未置換のアルキル基を表し、R²⁸～R³¹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リル基、置換もしくは未置換のアリ-ルオキシ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

本発明でいうR²⁶およびR²⁷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、ヘキシリル基、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。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

本発明でいうR²⁸～R³¹の未置換のアルキル基としては、R²⁶およびR²⁷における未置換のアルキル基と同義である。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

本発明でいうR²⁸～R³¹の未置換のアルコキシリル基としては、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のアルコキシリル基が挙げられる。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

本発明でいうR²⁸～R³¹の未置換のアリ-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-ルオキシ基が挙げられる。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

本発明でいうR²⁸～R³¹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、モノアルキルシリル基、モノアリールシリル基、ジアルキルシリル基、ジアリールシリル基、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基等といった置換シリル基が挙げられる。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

本発明でいうR²⁸～R³¹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-ビフェニリル)アミノ基、ビス[4-(4-メチル)ビフェニリル]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。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

一般式[6]で表される有機EL素子用材料において、R³²およびR³³の未置換のアルキル基としては、R²⁶およびR²⁷における未置換のアルキル基と同義である。

【手続補正28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

一般式[6]で表される有機EL素子用材料において、R³⁴～R³⁷の未置換のアルキル基、未置換のアルコキシリル基、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、R²⁸～R³¹における未置換のアルキル基、未置換のアルコキシリル基、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。

【手続補正29】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

上に述べた、アルキル基、アルコキシリル基、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。

【手続補正30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正31】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正32】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正33】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 5 4】

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。

【手続補正34】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 5

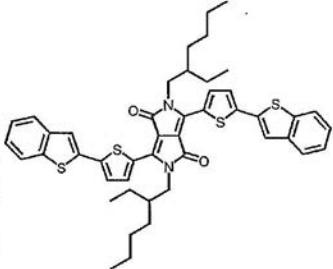
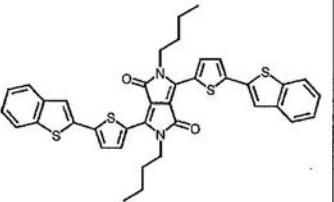
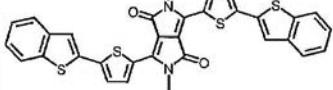
【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 5 5】

【表1】

表1

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
		(2)	
(3)		(4)	

【手続補正35】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 6

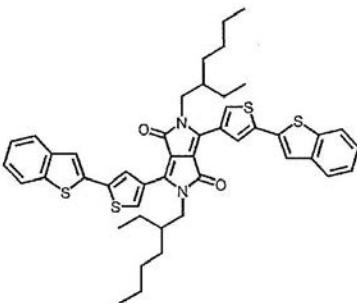
【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 5 6】

【表1】

表1

化合物	化学構造
(11)	

【手続補正36】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

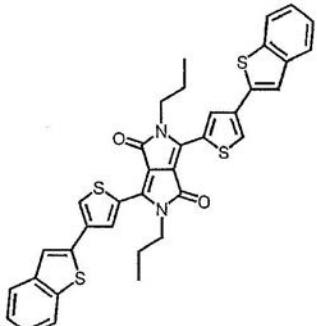
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

【表1】

表1

化合物	化学構造
(18)	

【手続補正37】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

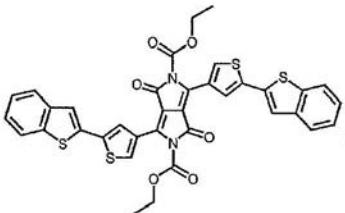
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

【表1】

表1

化合物	化学構造
(19)	

【手続補正38】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正39】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正40】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正41】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0105

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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。

【手続補正42】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0115

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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。

【手続補正43】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 3 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 1 3 2】

以上の反応式(5)～(12)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、マススペクトル、¹H-NMR、¹³C-NMRによって同定した。合成した化合物のマス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じである。

【手続補正44】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 3 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 1 3 3】

表8

【表8】

合成例	化合物	マススペクトル 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

【手続補正45】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 3 4

【補正方法】 削除

【補正の内容】

【手続補正46】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 3 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 1 3 6】

実施例44

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、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(A1q3)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EL発光が得られた。

【手続補正47】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】0137

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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12.5mA/cm²での定電流駆動したときの半減寿命を表9に示す。

【手続補正48】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0138

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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12.5mA/cm²での定電流駆動したときの半減寿命を表9に示す。

【手続補正49】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0140

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0140】

表9

【表9】

実施例	表1の 化合物	電流密度12.5mA/cm ²	
		初期輝度 (cd/m ²)	80°C、100時間後の輝 度(cd/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

【手続補正50】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0141

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0141】

【表9】

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

【手続補正51】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0142

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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。

【手続補正52】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0143

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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(A1q3)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12.5mA/cm²での定電流駆動したときの半減寿命を表10に示す。

【手続補正53】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0144

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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12.5mA/cm²での定電流駆動したときの半減寿命を表10に示す。

【手続補正54】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0145

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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12.5mA/cm²での定電流駆動したときの半減寿命を表10に示す。

【手続補正55】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0146

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0146】

表10

【表10】

実施例	表1の化合物	表2の化合物	電流密度12.5mA/cm ²	
			初期輝度(cd/m ²)	80°C、100時間後の輝度(cd/m ²)
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

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	JP2016086023A	公开(公告)日	2016-05-19
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		
[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		
F1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		
其他公开文献	JP5907233B1		
外部链接	Espacenet		

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

(19)日本国特許庁(JP)	(12)公開特許公報(A)	(11)特許出願公開番号 特開2016-86023 (P2016-86023A)
(43)公開日 平成28年5月19日(2016.5.19)		
(51)Int.Cl. <i>H01L 51/50 C09K 11/06</i>	F I <i>H05B 33/14 C09K 11/06 C09K 11/06</i>	テーマコード(参考) 3K107
(21)出願番号 特願2014-216380(P2014-216380)	(71)出願人 00022218 東洋インキSCホールディングス株式会社 東京都中央区京橋三丁目7番1号	
(22)出願日 平成26年10月23日(2014.10.23)	(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	
(11)特許番号 特許第5907233号(P5907233)	(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	
(45)特許公報発行日 平成28年4月26日(2016.4.26)	F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB04 CC04 CC07 CC12 CC21 DD53 DD59 DD68 DD69 DD70 GG06	
	(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	