

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5904139号
(P5904139)

(45) 発行日 平成28年4月13日(2016.4.13)

(24) 登録日 平成28年3月25日(2016.3.25)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D
G O 9 F 9/30 (2006.01)	H O 5 B 33/14 A
H O 1 L 27/32 (2006.01)	G O 9 F 9/30 3 6 5
C O 7 D 487/22 (2006.01)	C O 7 D 487/22

請求項の数 5 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2013-32483 (P2013-32483)	(73) 特許権者	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂九丁目7番3号
(22) 出願日	平成25年2月21日(2013.2.21)	(74) 代理人	110001519 特許業務法人太陽国際特許事務所
(65) 公開番号	特開2014-165213 (P2014-165213A)	(72) 発明者	廣瀬 英一 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(43) 公開日	平成26年9月8日(2014.9.8)	(72) 発明者	阿形 岳 神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーンテクナかい 富士ゼロックス株式会社内
審査請求日	平成27年3月6日(2015.3.6)	(72) 発明者	佐藤 克洋 神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーンテクナかい 富士ゼロックス株式会社内

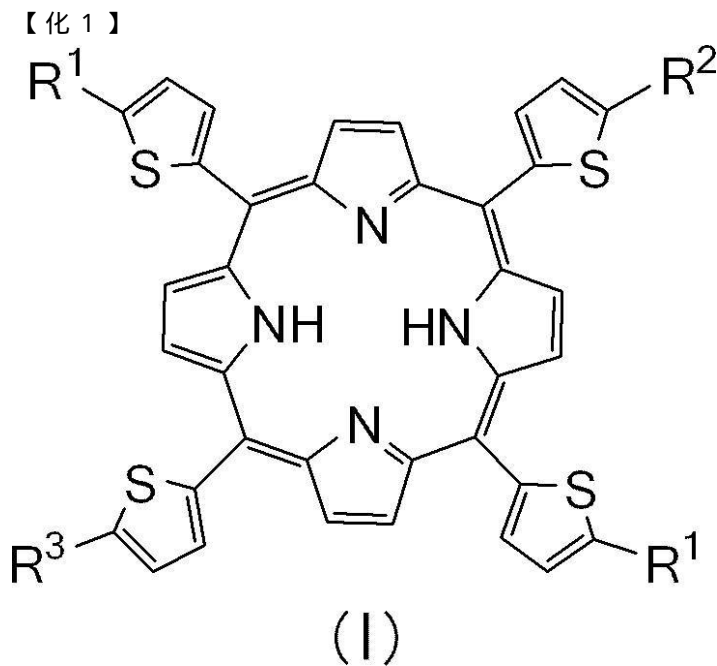
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及び表示媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一方が透明又は半透明である陽極及び陰極である一对の電極と、
該一对の電極間に挟持され、少なくとも一層が下記一般式(I)で示されるポルフィリン化合物を1種含有する一つまたは複数の有機化合物層と、
を有する有機電界発光素子。



10

〔一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数 2 以上 10 以下のアルキル基を表す。〕

20

【請求項 2】

前記一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数 3 以上 8 以下のアルキル基を表わす請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】

前記一般式 (I) で示されるポルフィリン化合物の R^1 、 R^2 及び R^3 のうち、少なくとも 1 つが異なるアルキル基を表す請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】

前記一般式 (I) で示されるポルフィリン化合物の R^1 、 R^2 及び R^3 が、全て異なるアルキル基を表す請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子を、マトリクス状及びセグメント状の少なくとも一方で配置した表示媒体。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子及び表示媒体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電界発光素子は、自発光性の全固体素子である。有機化合物を用いた電界発光素子研究は、最初アントラセン等の単結晶を用いて始まったが、その後蒸着法による薄膜化が試み

40

られている (例えば、非特許文献 1 参照)。これら素子の発光は、電極の一方から電子が注入され、もう一方の電極から正孔が注入されることにより、素子中の発光材料が高エネルギー準位に励起され、励起された発光体が基底状態に戻る際の余分なエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】

また、1987年には、Tangらにより、正孔輸送性有機低分子化合物と電子輸送能を持つ蛍光性有機低分子化合物とを、透明基板上に真空蒸着法により薄膜として順次積層した機能分離型の有機電界発光素子で、10V程度の低電圧で1000cd/m²以上の高輝度を得られるものが報告されている (例えば、非特許文献 2、特許文献 1 参照)。

この積層構造の電界発光素子は、有機発光体と電荷輸送性の有機物 (電荷輸送材料) と

50

を電極に積層した構造をしており、それぞれの正孔と電子とが電荷輸送材料中を移動して、再結合して励起子を生成させ、この励起子が失活することにより発光する。有機発光体としては、8-キノリノールアルミニウム錯体やクマリン化合物など蛍光を発する有機色素などが用いられる。

ここで、電荷輸送材料としては、N, N-ジ(m-トリル)N, N'-ジフェニルベンジジンや1, 1-ビス[N, N-ジ(p-トリル)アミノフェニル]シクロヘキサンといったジアミノ化合物や、4-(N, N-ジフェニル)アミノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン化合物等が挙げられる。

【0004】

また、正孔輸送注入層の正孔輸送性有機低分子化合物としては、フタロシアニン化合物が用いられていることがあるが、耐久性、効率(駆動電圧)の点で、さらなる改良が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭59-194393号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Thin Solid Films, 94, 171(1982)

【非特許文献2】Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、素子寿命が長い有機電界発光素子の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

請求項1に係る発明は、

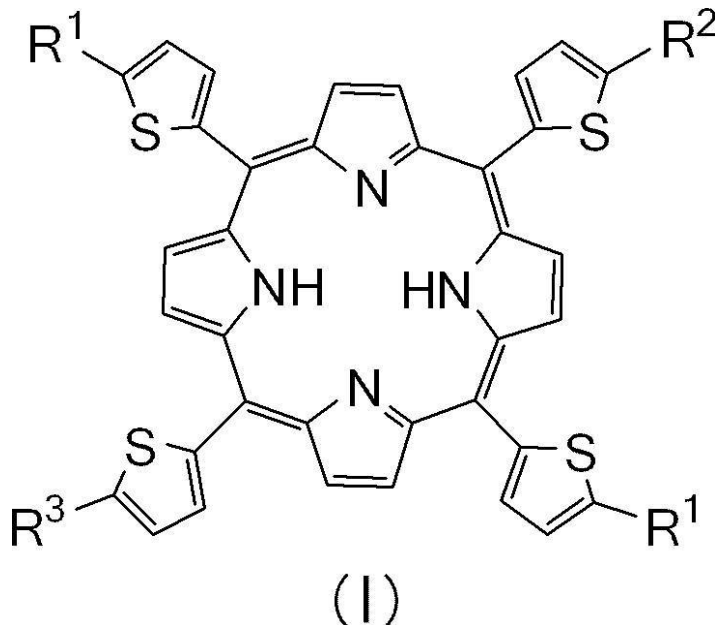
少なくとも一方が透明又は半透明である陽極及び陰極である一対の電極と、

該一対の電極間に挟持され、少なくとも一層が下記一般式(I)で示されるポルフィリン化合物を1種含有する一つまたは複数の有機化合物層と、

を有する有機電界発光素子である。

【0009】

【化1】



【0010】

一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数 2 以上 10 以下のアルキル基を表す。

【 0 0 1 1 】

請求項 2 に係る発明は、

前記一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数 3 以上 8 以下のアルキル基を表わす請求項 1 に記載の有機電界発光素子である。

【 0 0 1 2 】

請求項 3 に係る発明は、

前記一般式 (I) で示されるポルフィリン化合物の R^1 、 R^2 及び R^3 のうち、少なくとも 1 つが異なるアルキル基を表す請求項 1 に記載の有機電界発光素子である。

10

【 0 0 1 3 】

請求項 4 に係る発明は、

前記一般式 (I) で示されるポルフィリン化合物の R^1 、 R^2 及び R^3 が、全て異なるアルキル基を表す請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子である。

【 0 0 1 4 】

請求項 5 に係る発明は、

請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機電界発光素子を、マトリクス状及びセグメント状の少なくとも一方で配置した表示媒体である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

20

請求項 1 に係る発明によれば、構造式 (X I I) で示された化合物を用いた有機化合物層を備える有機電界発光素子に比べ、素子寿命が長い有機電界発光素子が提供される。

請求項 2 に係る発明によれば、本構成を有さない場合に比べ、より素子寿命が長い有機電界発光素子が提供される。

請求項 3 に係る発明によれば、本構成を有さない場合に比べ、より素子寿命が長い有機電界発光素子が提供される。

請求項 4 に係る発明によれば、本構成を有さない場合に比べ、より素子寿命が長い有機電界発光素子が提供される。

請求項 5 に係る発明によれば、構造式 (X I I) で示された化合物を用いた有機化合物層を備える有機電界発光素子を配置した表示媒体に比べ、有機電界発光素子の素子寿命が長い表示媒体が提供される。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 6 】

【 図 1 】 実施形態の有機電界発光素子の層構成の一例を示した概略構成図である。

【 図 2 】 実施形態の有機電界発光素子の層構成の他の一例を示した概略構成図である。

【 図 3 】 実施形態の有機電界発光素子の層構成の他の一例を示した概略構成図である。

【 図 4 】 実施形態の有機電界発光素子の層構成の他の一例を示した概略構成図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明を実施形態により詳細に説明する。

40

[有機電界発光素子]

本実施形態に係る有機電界発光素子は、少なくとも一方が透明又は半透明である陽極及び陰極よりなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持され、少なくとも一層が下記一般式 (I) で示されるポルフィリン化合物を 1 種含有する一つまたは複数の有機化合物層と、を有する有機電界発光素子である。

【 0 0 1 8 】

一般式 (I) で示されるポルフィリン化合物は、ポルフィリン骨格に対してチオフェン環が直接に結合し、さらに、そのチオフェン環に、 R^1 、 R^2 及び R^3 で表されるアルキル基が付与されている化合物である。

具体的には、上記ポルフィリン化合物は、チオフェン環が持つ歪みによりチオフェン環

50

部で歪みが生じているため、化合物全体として平面性が抑制された構造となる傾向にあると考えられ、そして、歪みを生じているチオフェン環部に、 R^1 、 R^2 及び R^3 で表される炭素数 3 以上 8 以下のアルキル基が付与されている。

そのため、上記ポルフィリン化合物は、有機溶媒等に対して高い溶解性を示すこととなると考えられる。

すなわち、上記ポルフィリン化合物は、有機電界発光素子を構成する有機化合物層に高い溶解性をもって含有され、層中で結晶化し難い化合物であるため、層中に含まれる化合物が結晶化した箇所が部分的に発生することに起因して電気的特性が悪化する現象（例えば、電流のリーク、電気抵抗の変化）が生じ難い化合物であると考えられる。

その結果、上記ポルフィリン化合物が含有された層を有する有機電界発光素子は、電流のリークによる輝度時間の短縮や、電気抵抗の上昇による負荷が抑制されたものとなると考えられる。

【0019】

以上より、本実施形態に係る有機電界発光素子は、素子寿命が長いものとなる。

【0020】

以下、下記一般式（I）で示されるポルフィリン化合物について詳細に説明し、次いで、本実施形態に係る有機電界発光素子について説明する。

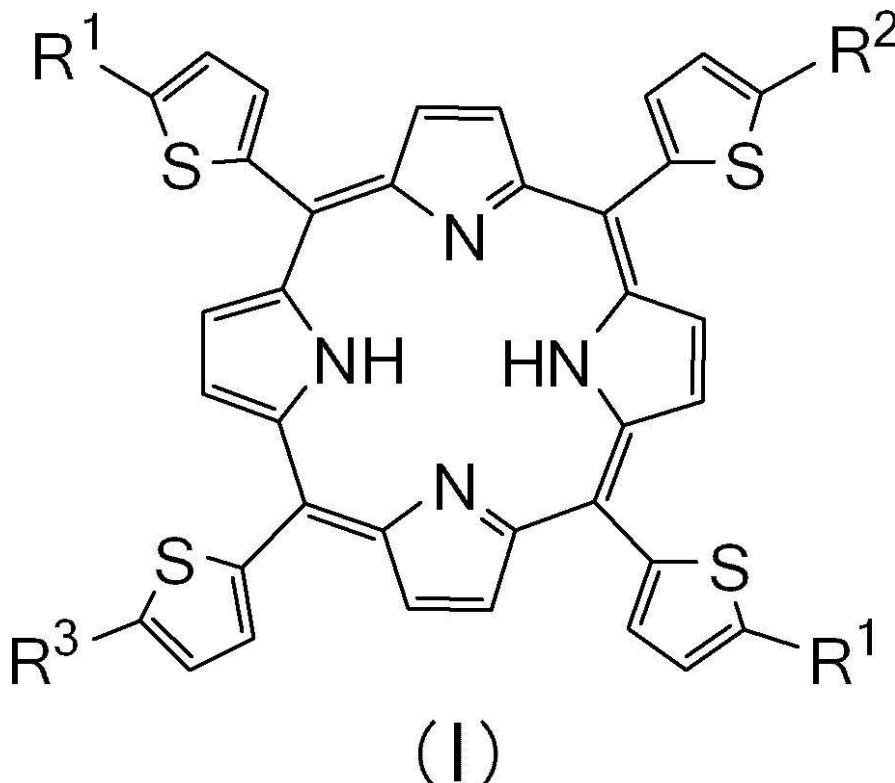
【0021】

（一般式（I）で示されるポルフィリン化合物）

一般式（I）で示されるポルフィリン化合物は、本実施形態に係る有機電界発光素子の一つまたは複数の有機化合物層の少なくとも一層に 1 種含有される。

【0022】

【化 2】



【0023】

一般式（I）中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数 2 以上 10 以下のアルキル基を表す。

【0024】

R^1 、 R^2 及び R^3 で表されるアルキル基の炭素数は、2 以上 10 以下であることが望ましく、3 以上 8 以下であることがより望ましい。

【0025】

R¹、R²及びR³が表すアルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。

アルキル基としては、例えば、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

【0026】

また、R¹、R²及びR³は置換基を有していてもよい。

置換基としては、例えば、フェノキシ基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、ハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。これら置換基はさらに炭素数1以上6以下のアルキル基で置換されていてもよい。

10

【0027】

一般式(I)で示されるポルフィリン化合物のR¹、R²及びR³が表すアルキル基の組合せは、(1)全て同じアルキル基である場合、(2)全て異なるアルキル基である場合、(3)いずれか1つのアルキル基のみ異なる場合、の三通りが挙げられる。

これらの中では、(2)及び(3)のように、一般式(I)で示されるポルフィリン化合物のR¹、R²及びR³のうち、少なくとも1つが異なるアルキル基を表すことが望ましく、(2)であることがより望ましい。

なお、異なるアルキル基とは、炭素数が異なるアルキル基を意味する。

【0028】

20

上記ポルフィリン化合物は、(2)及び(3)に該当するポルフィリン化合物であることにより、非対称の化合物となるため、有機溶媒等への溶解性が向上すると考えられる。

その結果、該ポルフィリン化合物は、有機電界発光素子を構成する層の材料に適用された場合、結晶化が抑制されて層中の電気的特性を変化させる現象を起こし難くなるため、素子寿命が長い有機電界発光素子を実現すると考えられる。

【0029】

なお、上記(3)の組合せとしては、(3-1)R²及びR³が同じであり、R¹がR²及びR³と異なる場合と、(3-2)R²及びR³が異なり、R¹とR²又はR³とが同じである場合が挙げられるが、有機溶媒等への溶解性を向上させる観点から、(3-1)が望ましい。

30

【0030】

R¹、R²及びR³の炭素数は、(1)~(3)のいずれの場合にも、有機溶媒等への溶解性と素子寿命の観点から、炭素数2以上10以下が望ましく、炭素数3以上8以下であることがより望ましい。

【0031】

なお、本願明細書において、「チオフェン環」とは、チオフェン環基又は複数のチオフェン環がつながっているものを意味する。

【0032】

以下、一般式(I)で示されるポルフィリン化合物の具体例につき例示するが、これらに限定されるものではない。なお、「例示化合物」の数字は、具体例である例示化合物の番号を示す。

40

【0033】

【化3】

例示化合物	R ¹	R ²	R ³
1	-n-C ₂ H ₅	-n-C ₂ H ₅	-n-C ₂ H ₅
2	-n-C ₂ H ₅	-n-C ₃ H ₇	-n-C ₃ H ₇
3	-n-C ₂ H ₅	-n-C ₄ H ₉	-n-C ₄ H ₉
4	-n-C ₂ H ₅	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₆ H ₁₃
5	-n-C ₂ H ₅	-n-C ₈ H ₁₇	-n-C ₈ H ₁₇
6	-n-C ₃ H ₇	-n-C ₃ H ₇	-n-C ₃ H ₇
7	-n-C ₃ H ₇	-n-C ₄ H ₉	-n-C ₄ H ₉
8	-n-C ₃ H ₇	-n-C ₅ H ₁₁	-n-C ₅ H ₁₁
9	-n-C ₃ H ₇	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₆ H ₁₃
10	-n-C ₃ H ₇	-n-C ₇ H ₁₅	-n-C ₇ H ₁₅
11	-n-C ₃ H ₇	-n-C ₈ H ₁₇	-n-C ₈ H ₁₇
12	-n-C ₄ H ₉	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₆ H ₁₃
13	-n-C ₄ H ₉	-n-C ₈ H ₁₇	-n-C ₈ H ₁₇
14	-n-C ₅ H ₁₁	-n-C ₃ H ₇	-n-C ₃ H ₇
15	-n-C ₅ H ₁₁	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₆ H ₁₃
16	-n-C ₅ H ₁₁	-n-C ₈ H ₁₇	-n-C ₈ H ₁₇
17	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₆ H ₁₃
18	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₈ H ₁₇	-n-C ₈ H ₁₇
19	-n-C ₈ H ₁₇	-n-C ₈ H ₁₇	-n-C ₈ H ₁₇
20	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₃ H ₇
21	-n-C ₃ H ₇	-n-C ₁₀ H ₂₁	-n-C ₁₀ H ₂₁
22	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₂ H ₅	-n-C ₃ H ₇

10

【0034】

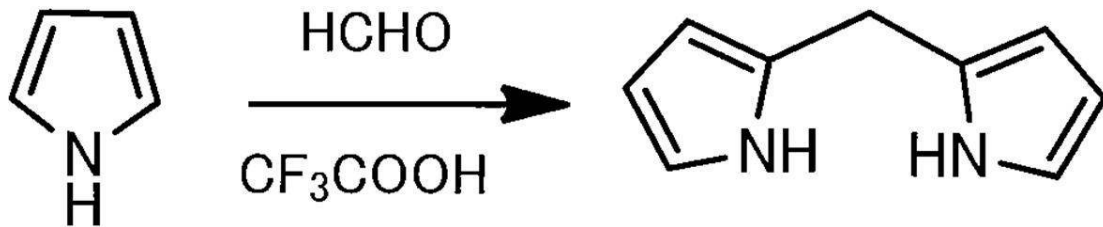
20

以下、一般式(I)で示されるポルフィリン化合物は、例えば、下記合成スキームに従って合成されるが、これに限定するものではない。

なお、下記合成スキームは、一般式(I)中のR²及びR³が同じアルキル基(R⁴で表記)を示すポルフィリン化合物を合成するスキームである。

【0035】

【化4】



30

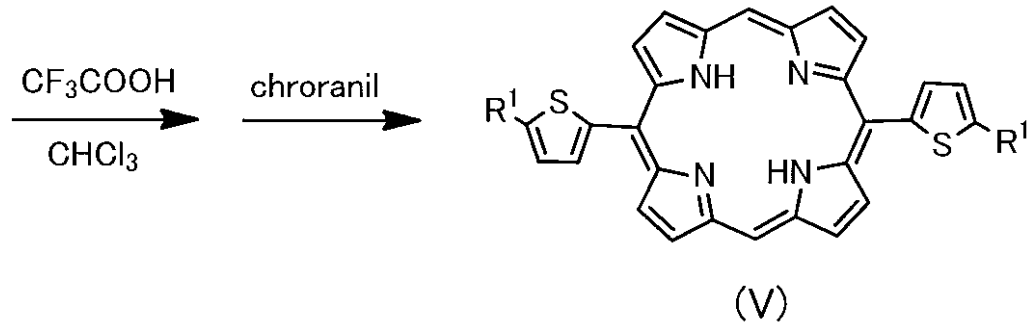
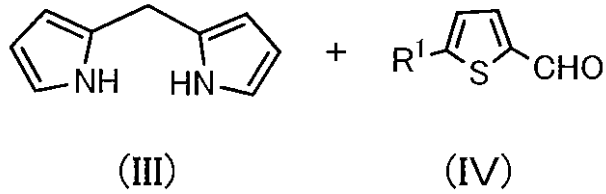
(II)

(III)

40

【0036】

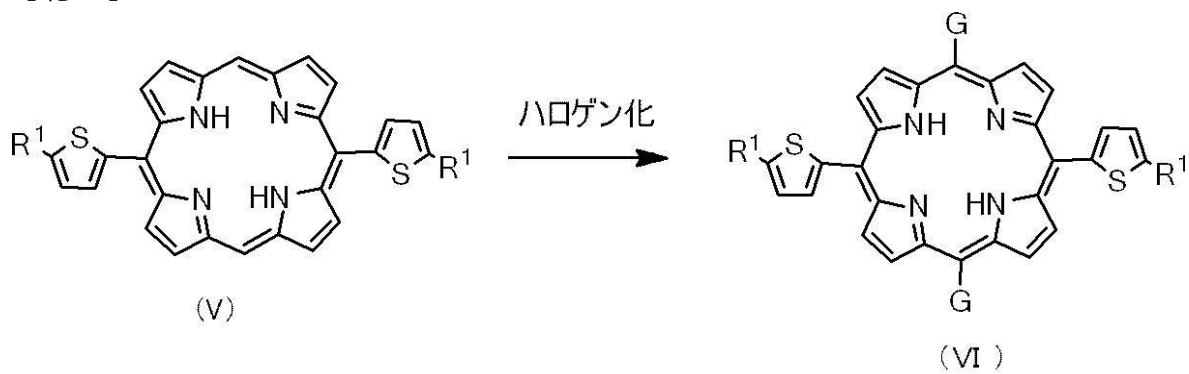
【化5】



10

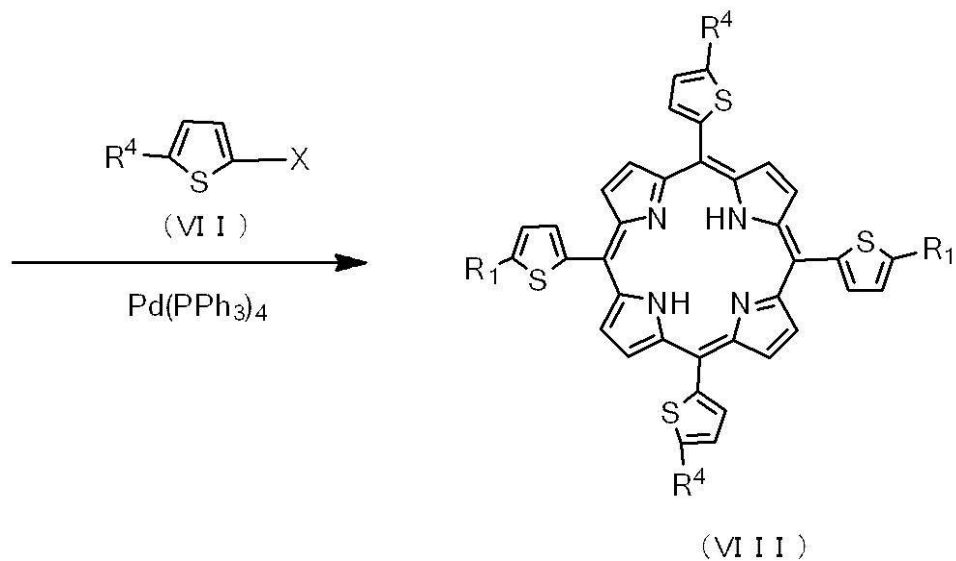
【0037】

【化6】



20

30



40

【0038】

なお、上記スキームにおいて、 R^2 及び R^3 が異なるアルキル基を示すポルフィリン化合物を合成する場合、例えば、上記一般式 (VII) に示す化合物として、 R^4 が異なる2種の化合物を混合して添加すればよい。

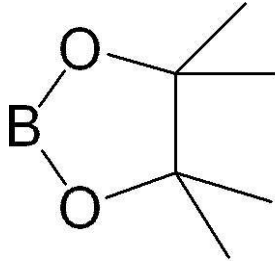
ここで、一般式 (IV)、(V)、(VI)、(VII) 及び (VIII) 中、 R^1 は

50

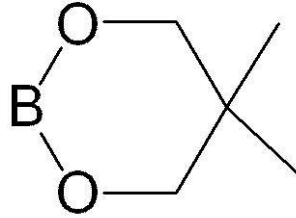
、一般式 (I) 中の R^1 、 R^4 は、一般式 (I) 中の R^2 及び R^3 に該当する。また、一般式 (VI) 及び (VII) 中、 X 及び G は、それぞれ独立にハロゲン原子、 $B(OH)_2$ 、下記構造式 (IX-1) で示される置換基、下記構造式 (IX-2) で示される置換基、又は下記構造式 (IX-3) で示される置換基を表す。

【0039】

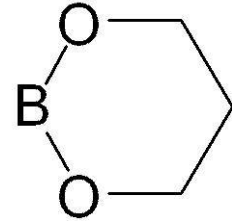
【化7】



(IX-1)



(IX-2)



(IX-3)

10

【0040】

上記合成反応の際に用いてもよい金属、金属触媒、塩基、及び溶媒としては、以下のものが挙げられる。

20

上記金属としては、例えば、Pd、Cu、Ti、Sn、Ni、Pt等が用いられる。

上記金属錯体としては、例えば、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム ($Pd(PPh_3)_4$)、酢酸パラジウム (II) ($Pd(OCOCH_3)_2$)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム (0) ($Pd_2(dba)_3$)、ジ(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム ($Pd(PPh_3)_2Cl_2$)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン-パラジウム (II)ジクロリド-ジクロロメタン錯体 ($Pd(dppf)_2Cl_2$)、Pd/C、又は、ニッケル (II) アセチルアセトナート ($Ni(acac)_2$)等が用いられる。

上記塩基としては、例えば、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸カリウム (K_2CO_3)、炭酸セシウム (Cs_2CO_3)、又は水酸化バリウム ($Ba(OH)_2$)などの無機塩基や、トリエチルアミン (NEt_3)、ジイソプロピルアミン ($NH(i-Pr)_2$)、ジエチルアミン ($NHEt_2$)、ジメチルアミン ($NHMe_2$)、トリメチルアミン (NMe_3)、1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン (DBU)、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン (DMAP)、ピリジンなどの有機塩基が用いられる。

30

上記溶媒は、反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ジエチルエ-テル、テトラヒドロフラン、ジオキサソランなどのエ-テル溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール又は水等が用いられる。

40

また、上記反応際に、必要に応じて、例えば、トリフェニルホスフィン (PPh_3)、トリ-*o*-トリルホスフィン ($P(o-Tol)_3$)、トリブチルホスフィン ($P(t-Bu)_3$)、トリエチルホスフィン (PEt_3)等が用いられる。

ただし、上記Meは「 CH_3 」、Etは「 C_2H_5 」、Phは「 C_6H_5 」、*i*-Prは「 $(CH_3)_2CH_2$ 」、*o*-Tolは「 $o-CH_3C_6H_4$ 」、*t*-Buは「 $(CH_3)_3C$ 」を表す。

【0041】

上記合成反応は、例えば、常圧 (1気圧) 下、不活性ガス (例えば窒素、又はアルゴン等) 雰囲気下に実施されるが、加圧条件下で実施してもよい。また、上記合成反応の反応温度 20 以上 300 以下の範囲であるが、より望ましくは 50 以上 180 以下の

50

範囲である。また、上記合成反応の反応時間は、反応条件により異なるが、数分以上20時間以下の範囲から選択すればよい。

【0042】

上記反応において、金属や金属錯体触媒の使用量は、特に限定されるものではないが、一般式(I)に対して0.001モル%以上10モル%以下であり、より望ましくは、0.01モル%以上5.0モル%以下である。

【0043】

また、塩基の使用量は、一般式(I)で示される化合物に対してモル比で0.5以上4.0以下の範囲であり、より望ましくは1.0以上2.5以下の範囲である。

【0044】

そして、上記反応後、反応溶液を水中に投入して、よく攪拌し、反応生成物が固形物(結晶物)の場合は吸引濾過で濾取することにより粗生成物が得られる。一方、反応生成物が油状物の場合には、酢酸エチル、トルエン等の適当な溶剤で抽出して粗生成物が得られる。その後、得られた粗生成物をカラム精製(シリカゲル、アルミナ、活性白土、活性炭等を用いたカラム精製)するか、又は溶液中にこれらの吸着剤を添加し、不要分を吸着させる等の処理を行い精製する。また、反応生成物が結晶の場合には、さらに適当な溶剤(例えばヘキサン、メタノール、アセトン、エタノール、酢酸エチル、トルエン等)から、再結晶させて精製する。このようにして、目的とするポルフィリン化合物が得られる。

【0045】

次に、本実施形態に係る有機電界発光素子の構成について詳述する。

本実施形態の有機電界発光素子は、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一つまたは複数の有機化合物層より構成されている。

そして、該有機化合物層の少なくとも一層が、上述した一般式(I)で示されるポルフィリン化合物を1種含有する。

なお、本実施形態に係る有機電界発光素子の層構成は、特に限定されない。

【0046】

本実施形態の有機電界発光素子においては、有機化合物層が1つの場合は、有機化合物層は電荷輸送能を持つ発光層を意味し、該発光層が上記ポルフィリン化合物を含有してなる。一方、有機化合物層が複数の場合(即ち、各層が異なる機能を有する機能分離型の場合)は、少なくともいずれか一層が発光層からなり、この発光層は電荷輸送能を持つ発光層であってもよい。この場合、上記発光層又は上記電荷輸送能を持つ発光層と、その他の層から構成される層構成の具体例としては、下記(1)乃至(3)が挙げられる。

【0047】

(1) 発光層と、電子輸送層及び電子注入層の少なくともいずれかの層と、から構成される層構成。

(2) 正孔輸送層及び正孔注入層の少なくともいずれかの層と、発光層と、電子輸送層及び電子注入層の少なくともいずれかの層と、から構成される層構成。

(3) 正孔輸送層及び正孔注入層の少なくともいずれかの層と、発光層と、から形成される層構成。

【0048】

これら層構成(1)乃至(3)の発光層及び電荷輸送能を持つ発光層以外の層は、電荷輸送層や電荷注入層としての機能を有する。

なお、層構成(1)乃至(3)のいずれの層構成においても、いずれか一層に上記ポルフィリン化合物が含まれていればよい。

【0049】

また、本実施形態の有機電界発光素子において、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層は、上記ポルフィリン化合物以外の電荷輸送性化合物(正孔輸送材料、電子輸送材料)を更に含んでもよい。該電荷輸送性化合物の詳細については後述する。

【0050】

以下、図面を参照しつつ、より詳細に説明するが、本実施形態の有機電界発光素子はこれらに限定されるわけではない。

図1乃至図4は、本実施形態の有機電界発光素子の層構成を説明するための模式的断面図であって、図1、図2、図3の場合は、有機化合物層が複数の場合の一例であり、図4の場合は、有機化合物層が1つの場合の例を示す。なお、図1乃至図4において、同一の機能を有するものは同じ符号を付して説明する。

【0051】

図1に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、発光層4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5並びに背面電極7が順次積層されたもので、層構成(1)に相当するものである。但し、符号5で示される層が、電子輸送層及び電子注入層から構成される場合には、発光層4の背面電極7側に、電子輸送層、電子注入層、背面電極7がこの順に積層される。

10

【0052】

図2に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3、発光層4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5並びに背面電極7が順次積層されたもので、層構成(2)に相当するものである。但し、符号3で示される層が、正孔輸送層及び正孔注入層から構成される場合には、透明電極2の背面電極7側に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層4がこの順に積層される。また、符号5で示される層が、電子輸送層及び電子注入層から構成される場合には、発光層4の背面電極7側に、電子輸送層、電子注入層、背面電極7がこの順に積層される。

20

【0053】

図3に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3、発光層4並びに背面電極7が順次積層されたもので、層構成(3)に相当するものである。但し、符号3で示される層が、正孔輸送層及び正孔注入層から構成される場合には、透明電極2の背面電極7側に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層4がこの順に積層される。

【0054】

図4に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、電荷輸送能を持つ発光層6及び背面電極7が順次積層されたものである。

また、トップエミッション構造や陰極・陽極共に透明電極を用いて透過型にする場合、さらには図1乃至図4の層構成を複数段積重ねた構造も実現される。

30

以下、各々を詳しく説明する。

【0055】

上記ポルフィリン化合物には、含有される有機化合物層の機能によって、正孔輸送能、電子輸送能のいずれの機能をも付与される。

例えば、上記ポルフィリン化合物は、図1に示される有機電界発光素子の層構成の場合、発光層4及び電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5のいずれに含有されてもよく、発光層4及び電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5としていずれも作用する。また、図2に示される有機電界発光素子の層構成の場合、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3、発光層4及び電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5のいずれに含有されてもよく、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3、発光層4及び電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5としていずれも作用する。また、図3に示される有機電界発光素子の層構成の場合、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3及び発光層4のいずれに含有されてもよく、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3及び発光層4としていずれも作用する。さらに、図4に示される有機電界発光素子の層構成の場合、電荷輸送能を持つ発光層6に含有され、電荷輸送能を持つ発光層6として作用する。

40

【0056】

図1乃至図4に示される有機電界発光素子の層構成の場合、透明絶縁体基板1は、発光を取り出すため透明なものを用いてもよく、ガラス、プラスチックフィルム(例えば、ポ

50

リエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネートから構成されるフィルム)等が用いられるがこれに限られるものではない。プラスチックフィルムを用いる場合は、ガスバリア層を設けてもよい。なお、上記透明とは、可視領域の光の透過率が10%以上であることを意味し、更に透過率が75%以上であってもよい。以下これに準ずる。

また、透明電極2は、透明絶縁体基板に準じて発光を取り出すための透明または半透明であって、且つ正孔の注入を行うため仕事関数の大きなものを用いてもよく、例えば仕事関数が4 eV以上のものが挙げられる。なお、上記半透明とは、可視領域の光の透過率が70%以上であることを意味し、更に透過率が80%以上であってもよい。以下これに準ずる。

【0057】

具体例として、酸化スズインジウム(ITO)、酸化スズ(NESA)、酸化インジウム、酸化亜鉛等の酸化膜、及び蒸着又はスパッタされた金、白金、パラジウム等が用いられるが、これに限られるものではない。電極のシート抵抗は、低いほどよく、数百 / 以下が挙げられ、さらには100 / 以下であってもよい。また、透明絶縁体基板に準じて、可視領域の光の透過率が10%以上で、更に透過率が75%以上であってもよい。

【0058】

図1乃至図3に示される有機電界発光素子の層構成の場合、電子輸送層や正孔輸送層等は、目的に応じた機能(電子輸送能、正孔輸送能)が付与された前記一般式(I)で表されるポルフィリン化合物単独で形成されていてもよい。

更に、例えば正孔移動度を調節するため、前記一般式(I)で表されるポルフィリン化合物以外の正孔輸送材料を、層を構成する材料全体に対して0.1質量%乃至50質量%の範囲で混合分散して形成されてもよいし、前記一般式(I)で表されるポルフィリン化合物を含む層と、該ポルフィリン化合物以外の正孔輸送材料を含む層との積層体を形成してもよい。

【0059】

正孔輸送材料としては、フタロシアニン誘導体、テトラフェニレンジアミン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、スピロフルオレン誘導体、アリールヒドラゾン誘導体が挙げられるが、これらの中では、非晶質性、可視光の透過率がよいことから、芳香族三級アミン化合物(例えば、テトラフェニレンジアミン誘導体、スピロフルオレン誘導体、トリフェニルアミン誘導体等)が望ましい。

【0060】

芳香族三級アミン化合物の種類は特に限定しないが、平滑性、非晶質性の観点から、重量平均分子量が10000以上1000000以下の高分子化合物が望ましい。

【0061】

望ましい芳香族三級アミン化合物の高分子としては、例えば、特許第3599036号公報における、一般式(1-1)及び(1-2)で表される電荷輸送性ポリエステル(具体的には、段落番号0038~0048に記載された例示化合物)が挙げられる。

【0062】

また、電子移動度を調整する場合は、層を構成する材料全体に対して電子輸送材料を0.1質量%以上50質量%以下の範囲で混合分散して形成されてもよい。

上記電子輸送材料として、オキサジアゾール誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、シロール誘導体、キレート型有機金属錯体、多核または縮合芳香環化合物、ペリレン誘導体、トリアゾール誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体等が挙げられる。

【0063】

また、正孔移動度及び電子移動度の両方の調整が必要な場合は、上記ポルフィリン化合物に上記正孔輸送材料及び電子輸送材料の両方を一緒に混在させてもよい。

【0064】

さらに、成膜性の向上、ピンホール防止等のため、適切な樹脂(ポリマー)、添加剤を加えてもよい。具体的な樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタ

10

20

30

40

50

クリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレンブタジエン共重合体、塩化ビニリデン - アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル - 酢酸ビニル - 無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、ポリ - N - ビニルカルバゾール樹脂、ポリシラン樹脂、ポリチオフエン、ポリピロール等の導電性樹脂等が用いられる。また、添加剤としては、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等が用いられる。

【0065】

また、電荷注入性を向上させる場合は、正孔注入層や電子注入層を用いる場合があるが、正孔注入材料としては、トリフェニルアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、フタロシアニン誘導体、インダンスレン誘導体、ポリアルキレンジオキシチオフエン誘導体 (Adv. Mater., 12, 481 (2000)) 等が用いられる。このような化合物は、上記のうちいずれか1種を単独で含有してもよく、2種以上含有してもよい。また、これらには、ルイス酸、スルホン酸等を混合してもよい。電子注入材料としては、Li、Ca、Ba、Sr、Ag、Au等の金属、LiF、MgF等の金属フッ化物、MgO、Al₂O₃、LiO等の金属酸化物が用いられる。

10

【0066】

また、上記ポルフィリン化合物を発光機能以外で用いる場合は、発光性化合物を発光材料として用いる。発光材料としては、固体状態で高い発光量子効率を示す化合物を用いる。発光材料は、低分子化合物または高分子化合物どちらでもよく、有機低分子である場合の具体例としては、キレート型有機金属錯体、多核または縮合芳香環化合物、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体等が、高分子の場合、ポリパラフェニレン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフエン誘導体、ポリアセチレン誘導体等が用いられる。具体例として、下記の化合物(X-1)から(X-17)が挙げられるが、これらに限定されたものではない。

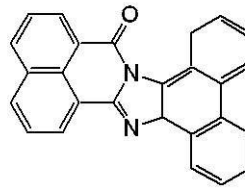
20

【0067】

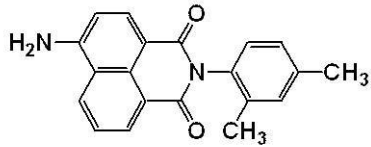
【化 8】



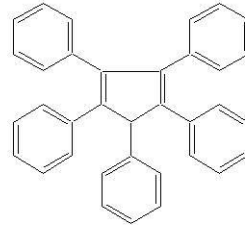
(X-1)



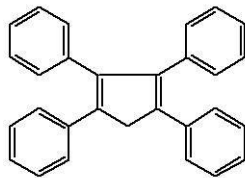
(X-2)



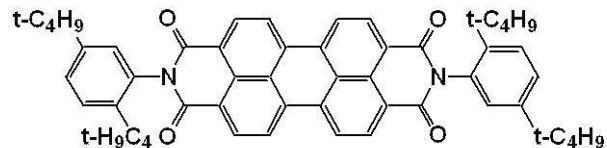
(X-3)



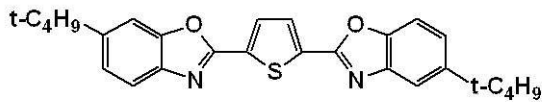
(X-4)



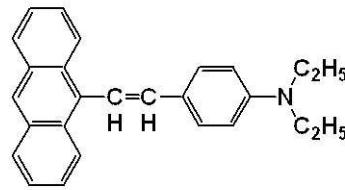
(X-5)



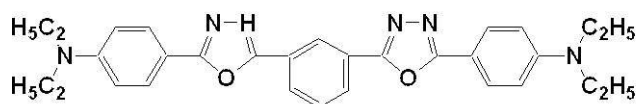
(X-6)



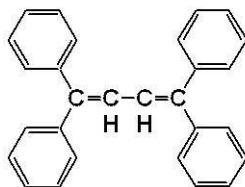
(X-7)



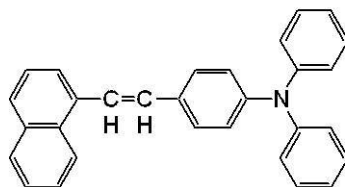
(X-8)



(X-9)



(X-10)



(X-11)

10

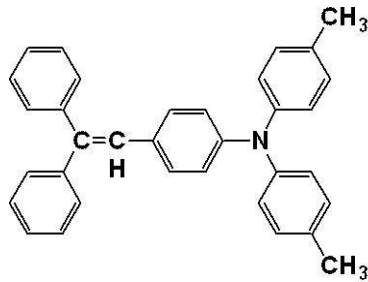
20

30

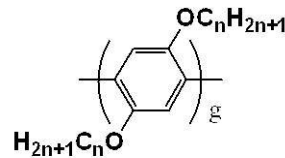
40

【 0 0 6 8 】

【化 9】

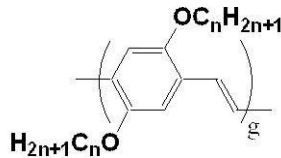


(X-12)

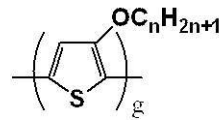


(X-13)

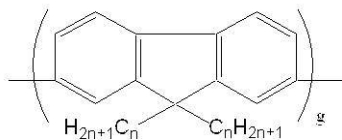
10



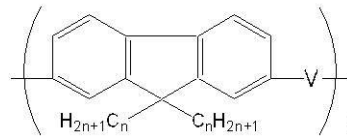
(X-14)



(X-15)



(X-16)



(X-17)

20

【0069】

なお、上記構造式 (X-13) 乃至 (X-17) 中、V は上記 Y¹ と同一の 2 価の有機基、n 及び g はそれぞれ独立に 1 以上の整数を表す。

【0070】

また、有機電界発光素子の耐久性向上又は発光効率向上を目的として、上記発光材料または上記ポルフィリン化合物中にゲスト材料として蛍光発光材料をドーピングしてもよい。該色素化合物のドーピングの割合としては、対象となる層の 0.001 質量% 乃至 40 質量%、好適には 0.01 質量% 乃至 10 質量% である。

30

このドーピングに用いられる色素化合物としては、発光材料との相容性が良く、かつ発光層の良好な薄膜形成を妨げない有機化合物が用いられ、好適にはクマリン誘導体、DCM 誘導体、キナクリドン誘導体、ペリドン誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサテン誘導体、ルブレン誘導体、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスニウム、イリジウム、白金、および金などの金属錯体化合物等が用いられる。

【0071】

また、ゲスト材料として蛍光発光材料の代わりに燐光発光材料を用いてもよい。燐光発光材料としては、例えば、周期表 7 ないし 11 族から選ばれる遷移金属原子又はランタノイド原子を含む錯体が挙げられる。

40

周期表 7 ないし 11 族から選ばれる遷移金属原子としては、特に限定されないが、望ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、金及び白金が挙げられ、より望ましくは、レニウム、イリジウム、及び白金である。

ランタノイド原子としては、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテシウムが挙げられる。これらのランタノイド原子の中でも、ネオジム、ユーロピウム、及びガドリニウムが望ましい。

ランタノイド原子を含む錯体の配位子としては、例えば、G. Wilkinson 等著

50

, Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon Press社1987年発行、H. Yersin著、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」 Springer-Verlag社1987年発行、山本明夫著「有機金属化学 - 基礎と応用 - 」裳華房社1982年発行等に記載の配位子などを挙げられる。

具体的な配位子としては、ハロゲン配位子、含窒素ヘテロ環配位子（例えば、フェニルピリジン、ベンゾキノリン、キノリノール、ピピリジル、フェナントロリン等）、ジケトン配位子（例えば、アセチルアセトン等）、カルボン酸配位子（例えば、酢酸配位子等）、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、シアノ配位子であり、より望ましくは、含窒素ヘテロ環配位子である。

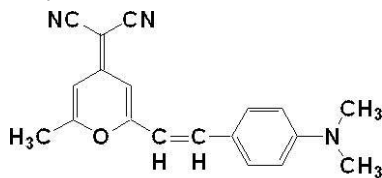
10

上記錯体は、化合物中に遷移金属原子を一つ有してもよい。また、2つ以上有する複核錯体であってもよい。異種の金属原子を含有していてもよい。

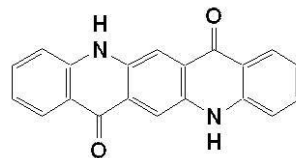
これら発光材料としての好適な具体例としては、下記の化合物(XI-1)乃至(XI-6)が用いられるが、これらに限定されたものではない。

【0072】

【化10】

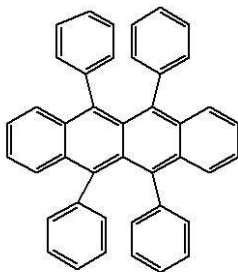


(XI-1)

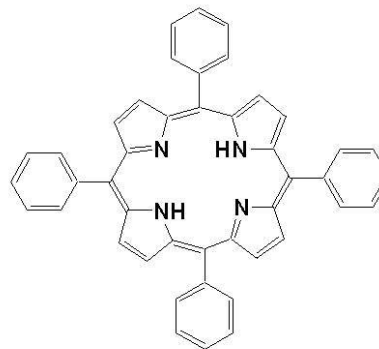


(XI-2)

20

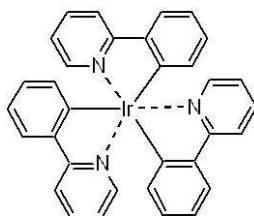


(XI-3)

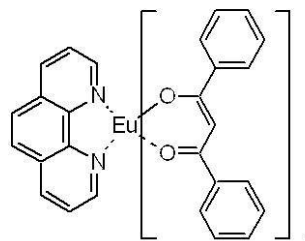


(XI-4)

30



(XI-5)



(XI-6)

40

【0073】

また、発光層4は、前記発光材料単独で形成されていてもよいが、電気特性及び発光特性をさらに改善する等の目的で、前記発光材料に前記ポルフィリン化合物を1質量%ないし50質量%の範囲で混合・分散して形成させてもよい。もしくは前記発光材料中に、前記ポルフィリン化合物以外の電荷輸送性材料を1質量%ないし50質量%の範囲で混合・分散して形成させてもよい。また、前記ポルフィリン化合物が発光特性も兼ね備えたもの

50

である場合、発光材料として用いてもよく、その場合、電気特性及び発光特性をさらに改善する等の目的で、前記ポルフィリン化合物以外の電荷輸送性材料を1質量%ないし50質量%の範囲で混合分散して形成させてもよい。

【0074】

図4に示される有機電界発光素子の層構成の場合、電荷輸送能を持つ発光層6は、目的に応じて機能(正孔輸送能、又は電子輸送能)が付与された前記ポルフィリン化合物中に、発光材料(具体的には、例えば前記発光材料(X-1)乃至(X-17)から選ばれる少なくとも1種)を50質量%以下で分散させた有機化合物層であるが、有機電界発光素子に注入される正孔と電子のバランスを調節するために前記ポルフィリン化合物以外の電荷輸送材料を10質量%乃至50質量%分散させてもよい。

10

前記電荷輸送材料としては、電子移動度を調節する場合、電子輸送材料としてオキサジアゾール誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、ジフェノキノロン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、フルオレニデンメタン誘導体等が挙げられる。

【0075】

図1乃至図4に示される有機電界発光素子の層構成の場合、背面電極7には、真空蒸着され、電子注入を行うため仕事関数の小さな金属、金属酸化物、金属フッ化物等が使用される。金属としてはマグネシウム、アルミニウム、金、銀、インジウム、リチウム、カルシウムおよびこれらの合金が挙げられる。金属酸化物としては、酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化スズインジウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化インジウム亜鉛等が挙げられる。また、金属フッ化物としては、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウムが挙げられる。

20

【0076】

また、背面電極7上には、さらに素子の水分や酸素による劣化を防ぐために保護層を設けてもよい。具体的な保護層の材料としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Alなどの金属、MgO、SiO₂、TiO₂等の金属酸化物、ポリエチレン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ重合法、CVD法、コーティング法が適用される。

【0077】

これら図1乃至図4に示される有機電界発光素子は、まず透明電極2の上に各有機電界発光素子の層構成に応じた個々の層を順次形成することにより作製される。なお、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3、発光層4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5、又は、電荷輸送能を持つ発光層6は、上記各材料を真空蒸着法、又は、適切な有機溶媒に溶解若しくは分散し、得られた塗布液を用いて前記透明電極上にスピニング法、キャスト法、ディップ法、インクジェット法等により形成される。

30

【0078】

上記ポルフィリン化合物は、上記各層の形成しやすさ、素子としての安定性等を考慮すると、図2、図4に示される構成の有機電界発光素子に用いられることが望ましい。

特に、ポルフィリン化合物を用いた図2に示す構成の有機電界発光素子では、層構成により機能が分担されエネルギー効率が向上すると考えられる。

40

【0079】

正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3、発光層4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5、並びに、電荷輸送能を持つ発光層6の膜厚は、各々10µm以下、特に0.001µm以上5µm以下の範囲が挙げられる。上記各材料(前記非共役系高分子、発光材料等)の分散状態は分子分散状態でも微結晶などの粒子状態でも構わない。塗布液を用いた成膜法の場合、分子分散状態とするために分散溶媒は上記各材料の分散性及び溶解性を考慮して選択する必要がある。粒子状に分散するためには、ボールミル、サンドミル、ペイントシェイカー、アトライター、ホモジナイザー、超音波法等が利用される。

【0080】

50

そして最後に、図1及び図2に示す有機電界発光素子の場合には、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5の上に背面電極7を真空蒸着法、スパッタリング法等により形成することにより、本実施形態の有機電界発光素子が得られる。また、図3に示す有機電界発光素子の場合には、発光層4の上に、図4に示す有機電界発光素子の場合には、電荷輸送能を持つ発光層6の上に背面電極7を真空蒸着法、スパッタリング法等により形成することにより本実施形態の有機電界発光素子が得られる。

【0081】

[表示媒体]

本実施形態の表示媒体は、前記本実施形態の有機電界発光素子を、マトリクス状及びセグメント状の少なくとも一方で配置したことを特徴とする。本実施形態において有機電界発光素子をマトリクス状に配置する場合、電極のみをマトリクス状に配置する態様であってもよいし、電極及び有機化合物層の両方をマトリクス状に配置する態様であってもよい。また、本実施形態において有機電界発光素子をセグメント状に配置する場合、電極のみをセグメント状に配置する態様であってもよいし、電極及び有機化合物層の両方をセグメント状に配置する態様であってもよい。

10

【0082】

前記マトリクス状またはセグメント状の有機化合物層は、例えば前述したインクジェット法を用いることにより容易に形成する。

マトリクス状に配置した有機電界発光素子及びセグメント状に配置した有機電界発光素子から構成される表示媒体の駆動装置及び駆動方法としては、従来公知のものが用いられる。

20

【実施例】

【0083】

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、これら各実施例は、本発明を制限するものではない。

【0084】

[合成例1]

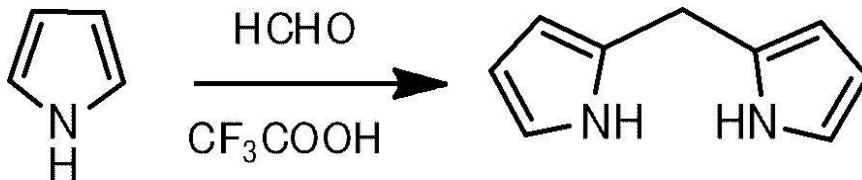
- 例示化合物17の合成 -

下記スキームに従い、窒素雰囲気下において、ピロール(25.0g)、ホルムアルデヒド(100ml)、トリフルオロ酢酸(100ml)の混合液を、10時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト(トルエン)で分離し、中間体1(38.1g)を得た。

30

【0085】

【化11】



中間体1

40

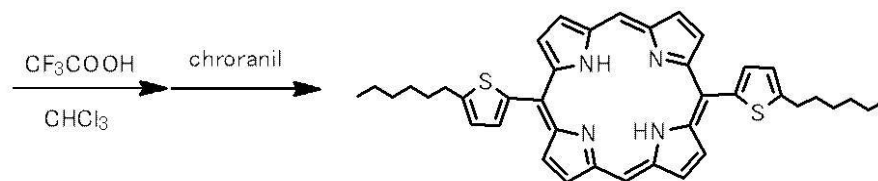
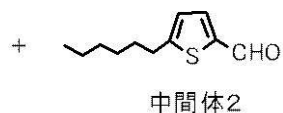
【0086】

次に中間体1(30.0g)をクロロホルム(100ml)、トリフルオロ酢酸(100ml)に溶解させ、中間体2(44.3g)を加え、18時間攪拌した。反応後、クロラニルを加え4時間攪拌した。トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、中間体3(21.8g)を得た。

【0087】

【化12】

中間体1



中間体3

10

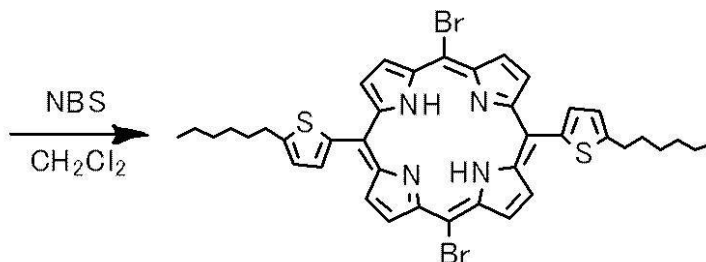
【0088】

次に、中間体3 (20.0 g) をジクロロメタン (100 ml) に溶解させ、N-プロモモコハク酸イミド (18 g) を加え、18時間攪拌した。反応後、トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、中間体4 (24.3 g) を得た。

【0089】

【化13】

中間体3



中間体4

20

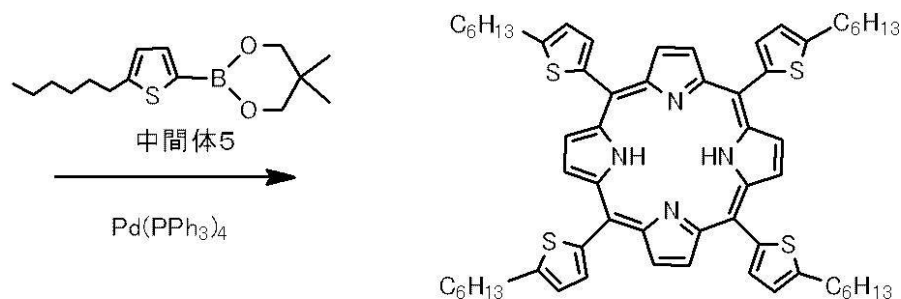
【0090】

次いで、中間体4 (10.0 g)、中間体5 (15.4 g) 及びテトラヒドロフラン (100 ml) の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (8 g)、2 N炭酸ナトリウム水溶液を加え、10時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト (トルエン) で分離し、[例示化合物17] 5.2 g を得た。

【0091】

【化14】

中間体4



例示化合物17

30

40

【0092】

得られた例示化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル ($^1\text{H-NMR}$ 、溶媒: CDCl_3 、VARIAN株式会社製、UNITY-300、300 MHz) と、IR測定 (KBr法にてフーリエ変換赤外分光光度計 (株式会社堀場製作所、FT-730、分解能 4 cm^{-1}) にて同定した。

50

【0093】

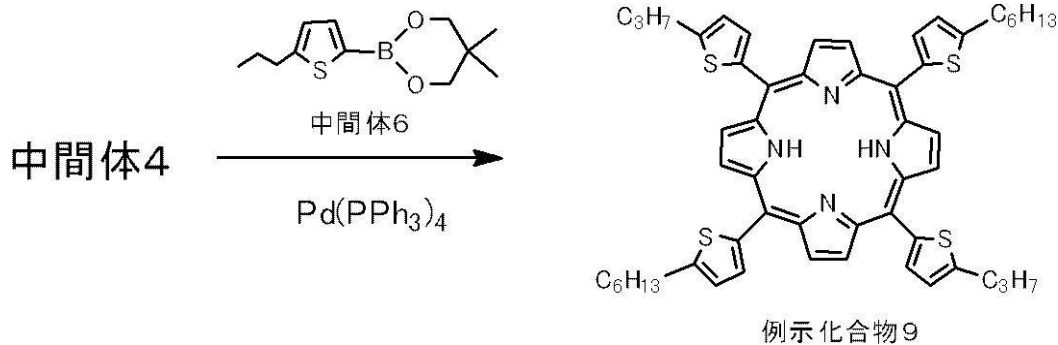
[合成例2]

- 例示化合物9の合成 -

実施例1と同様に、中間体4(10.0g)を獲得し、次いで、中間体4(10.0g)と中間体6(15.2g)、テトラヒドロフラン(100ml)の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(8g)、2N炭酸ナトリウム水溶液を加え、20時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト(トルエン)で分離し、[例示化合物9]4.5gを得た。

【0094】

【化15】



10

20

【0095】

また、得られた例示化合物は、 ^1H -NMRスペクトルと、IR測定にて同定した。

【0096】

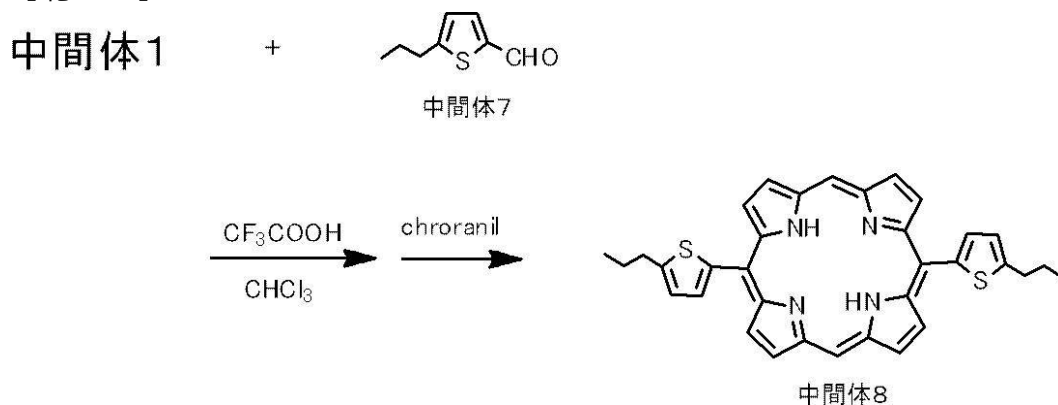
[合成例3]

- 例示化合物6の合成 -

次に、中間体1(30.0g)をクロロホルム(100ml)、トリフルオロ酢酸(100ml)に溶解させ、中間体7(17.5g)を加え、18時間攪拌した。反応後、クロロニルを加え4時間攪拌した。トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、中間体8(23.5g)を得た。

【0097】

【化16】



30

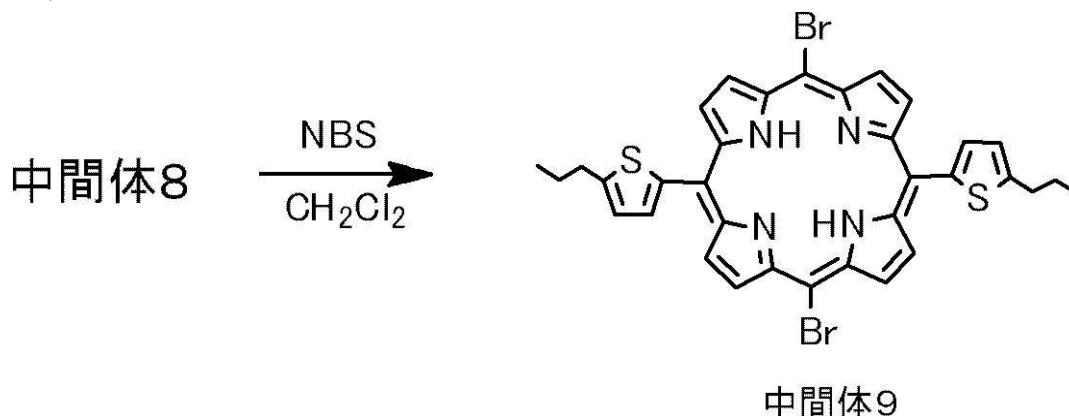
40

【0098】

次に、中間体8(20.0g)をジクロロメタン(100ml)に溶解させ、N-プロモモコはく酸イミド(17.5g)を加え、18時間攪拌した。反応後、トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、中間体9(22.3g)を得た。

【0099】

【化17】



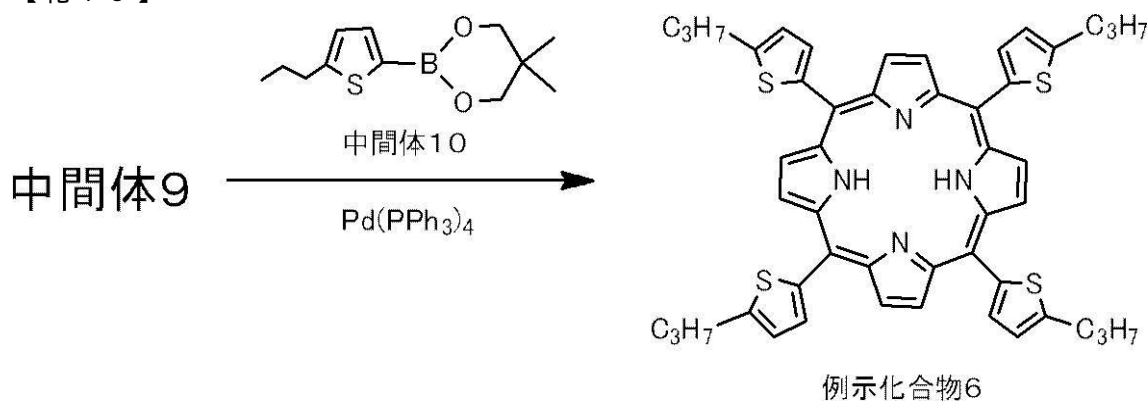
10

【0100】

次いで、中間体9 (10.0 g) と中間体10 (14.8 g)、テトラヒドロフラン (100 ml) の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (7.8 g)、2 N 炭酸ナトリウム水溶液を加え、10時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト (トルエン) で分離し、[例示化合物6] 4.8 g を得た。

【0101】

【化18】



20

30

【0102】

また、得られた例示化合物は、 ^1H -NMRスペクトルと、IR測定にて同定した。

【0103】

[合成例4]

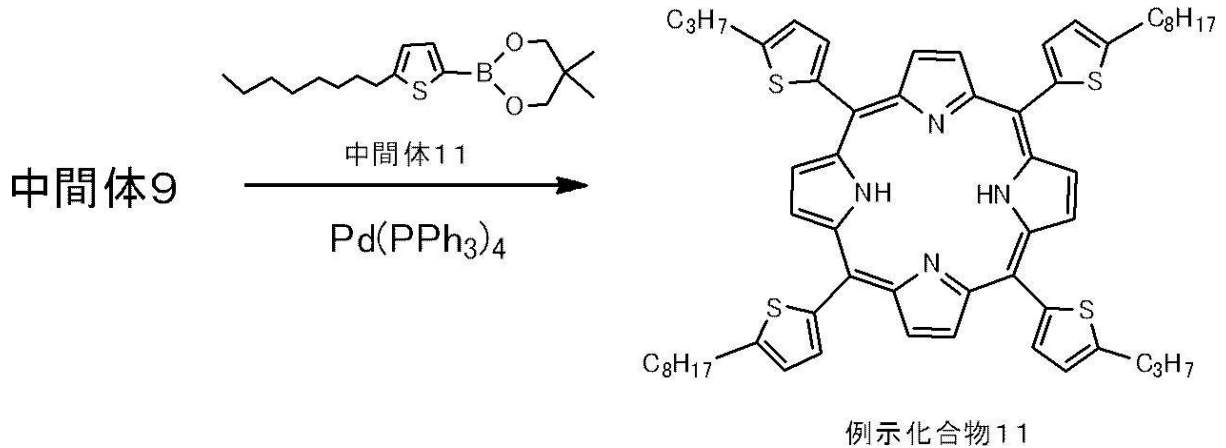
- 例示化合物11の合成 -

合成例3と同様に、中間体9 (10.0 g) を獲得し、次いで、中間体9 (10.0 g) と中間体11 (14.3 g)、テトラヒドロフラン (100 ml) の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (8.0 g)、2 N 炭酸ナトリウム水溶液を加え、20時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト (トルエン) で分離し、[例示化合物11] 4.5 g を得た。

40

【0104】

【化19】



10

【0105】

また、得られた例示化合物は、 ^1H -NMRスペクトルと、IR測定にて同定した。

【0106】

[合成例5]

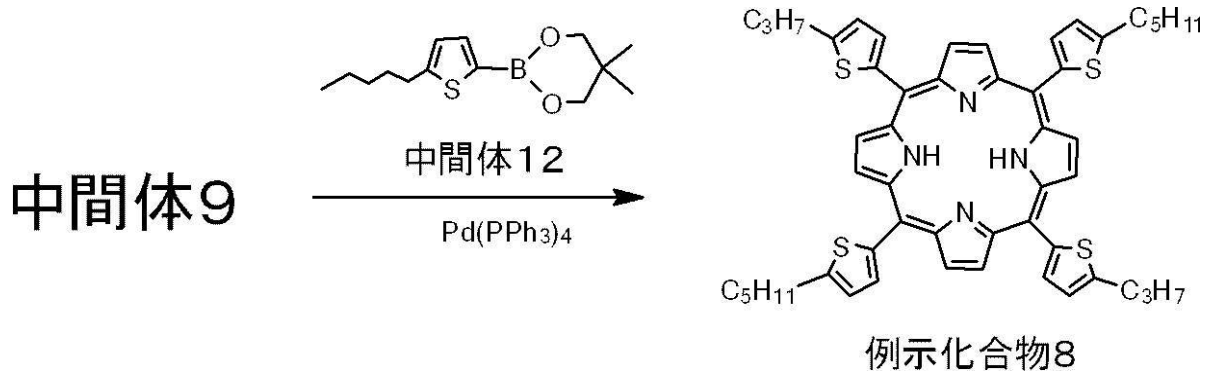
- 例示化合物8の合成 -

合成例3と同様に、中間体9(10.0g)を獲得し、次いで、中間体9(10.0g)と中間体12(12.8g)、テトラヒドロフラン(100ml)の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(8.0g)、2N炭酸ナトリウム水溶液を加え、20時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト(トルエン)で分離し、[例示化合物8]3.6gを得た。

20

【0107】

【化20】



30

【0108】

また、得られた例示化合物は、 ^1H -NMRスペクトルと、IR測定にて同定した。

【0109】

[合成例6]

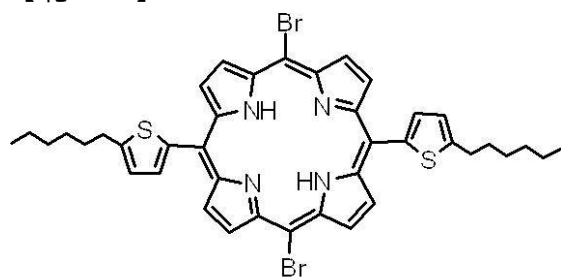
- 例示化合物20の合成 -

中間体4(10.0g)と中間体5(3.3g)と、テトラヒドロフラン(100ml)と、の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(4g)、2N炭酸ナトリウム水溶液を加え、10時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト(トルエン)で分離し、[中間体13]6.7gを得た。

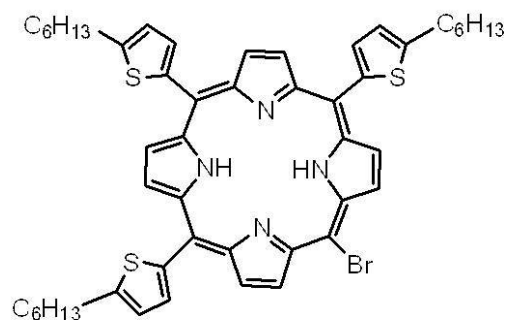
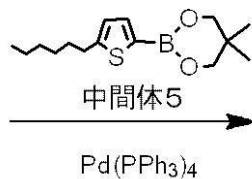
40

【0110】

【化21】



中間体4



中間体13

10

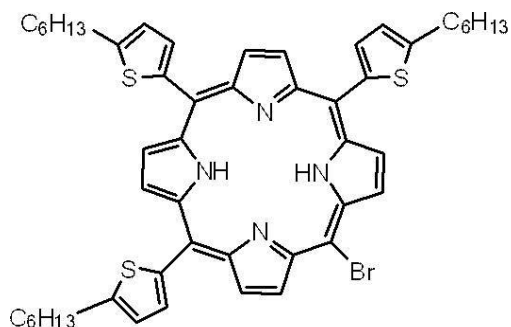
20

【0111】

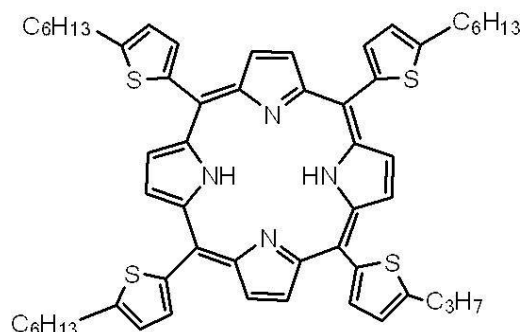
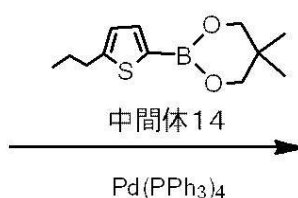
次に、中間体13(6.7g)、中間体14(3.2g)、及びテトラヒドロフラン(100ml)の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(8.0g)、2N炭酸ナトリウム水溶液を加え、20時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト(トルエン)で分離し、[例示化合物20]5.6gを得た。

【0112】

【化22】



中間体13



例示化合物20

30

40

【0113】

また、得られた例示化合物は、¹H-NMRスペクトルと、IR測定にて同定した。

50

【0114】

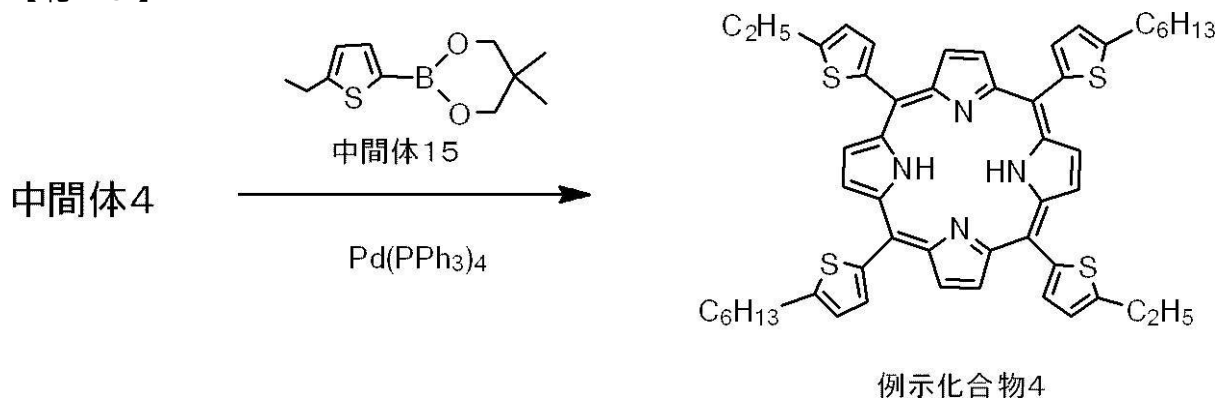
[合成例7]

- 例示化合物4の合成 -

実施例1と同様に、中間体4(10.0g)を獲得し、次いで、中間体4(10.0g)と中間体15(13.8g)、テトラヒドロフラン(100ml)の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(8g)、2N炭酸ナトリウム水溶液を加え、25時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト(トルエン)で分離し、[例示化合物4]4.0gを得た。

【0115】

【化23】



10

20

【0116】

また、得られた例示化合物は、 ^1H -NMRスペクトルと、IR測定にて同定した。

【0117】

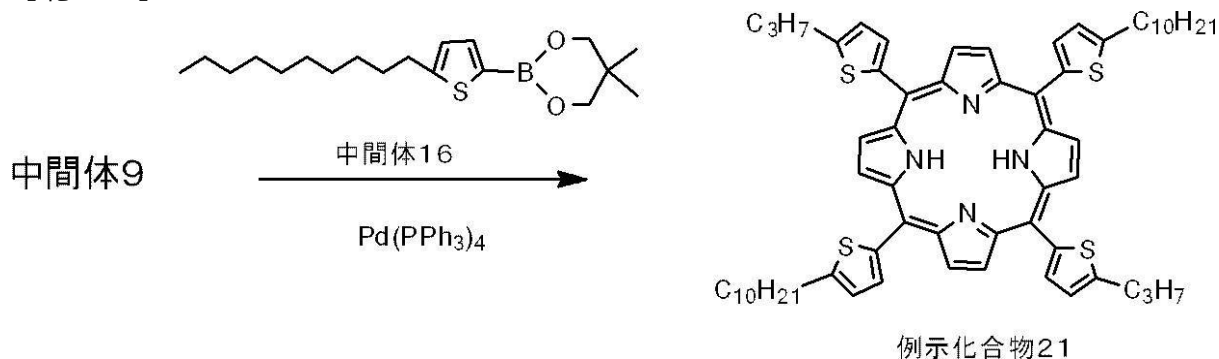
[合成例8]

- 例示化合物21の合成 -

実施例1と同様に、中間体9(10.0g)を獲得し、次いで、中間体9(10.0g)と中間体16(15.8g)、テトラヒドロフラン(100ml)の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(8.0g)、2N炭酸ナトリウム水溶液を加え、22時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト(トルエン)で分離し、[例示化合物21]4.1gを得た。

【0118】

【化24】



30

40

【0119】

また、得られた例示化合物は、 ^1H -NMRスペクトルと、IR測定にて同定した。

【0120】

[合成例9]

- 例示化合物22の合成 -

実施例1と同様に、中間体4(20.0g)を獲得し、次いで、中間体4(15.0g)と中間体17(6.0g)、テトラヒドロフラン(100ml)の混合液に、テトラキ

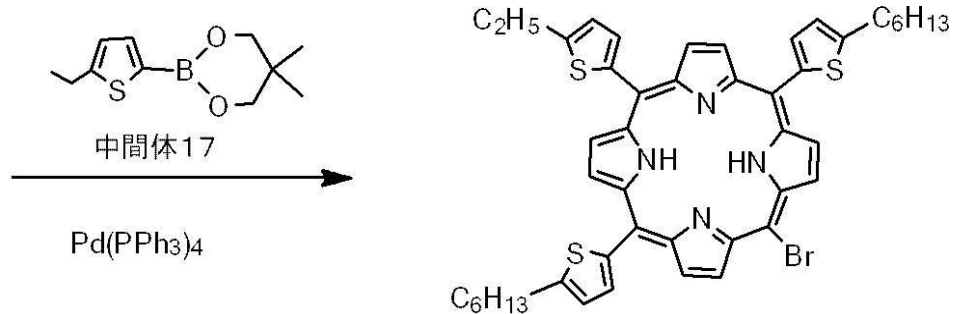
50

ス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(12g)、2N炭酸ナトリウム水溶液を加え、18時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト(トルエン)で分離し、中間体18を6.8g得た。

【0121】

【化25】

中間体4



10

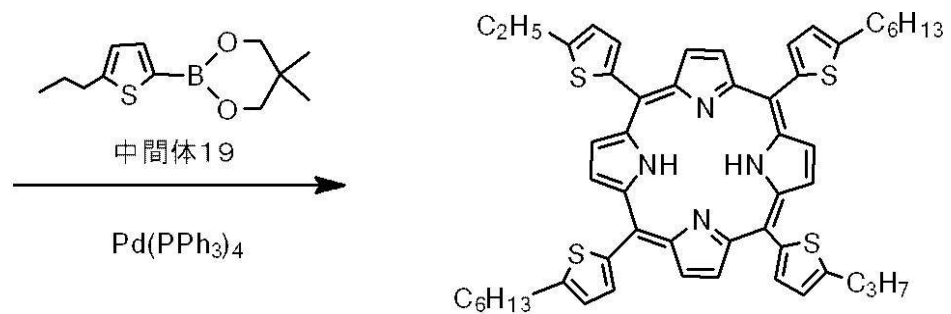
【0122】

次に、中間体18(6.7g)、中間体19(3.2g)、及びテトラヒドロフラン(100ml)の混合液に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(8.0g)、2N炭酸ナトリウム水溶液を加え、20時間還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機層を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマト(トルエン)で分離し、[例示化合物22]5.1gを得た。

【0123】

【化26】

中間体18



20

30

【0124】

また、得られた例示化合物は、¹H-NMRスペクトルと、IR測定にて同定した。

【0125】

[実施例1]

- 有機電界発光素子1の製造 -

透明絶縁基板上に形成されたITO(三容真空社製)を短冊状のフォトマスクを用いてフォトリソグラフィによりパターンニングし、さらにエッチング処理することにより短冊状のITO電極(幅2mm)を形成した。次に、このITOガラス基板を中性洗剤、超純水、アセトン(電子工業用、関東化学製)及びイソプロパノール(電子工業用、関東化学製)で超音波を各5分間加えて洗浄した後、スピコーターで乾燥させ、紫外線オゾン洗浄を行った。

40

上記基板に、正孔輸送層として、合成例1で合成した例示化合物17を電子工業用トルエンに0.4wt%で溶解させ、この溶液を上記洗浄したITO基板の上にスピコート法(2000rpmで20秒)で塗布した後、窒素雰囲気下、100℃で1分間加熱した。次に、NPD(N,N'-ジ- -ナフチル-N,N'-ジフェニル)-ベンジジンを45nm蒸着した。この上に、発光材料となる前記例示化合物(X-1)を35nm蒸

50

着し（発光層）、この上に記例示化合物（X-1）を30nm蒸着した。この上に、続いて短冊状の穴が設けられている金属性マスクを用いて、フッ化リチウムを1nm蒸着した後、アルミニウム100nmを蒸着し、背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は 0.04 cm^2 であった。

【0126】

（評価）

- 溶解性の評価 -

例示化合物17をトルエンに溶解させた溶液で形成した上記正孔輸送層の表面について、ひび割れや亀裂や欠けなどの欠陥の発生を $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ の範囲で光学顕微鏡によって観察し、溶解性を評価した。

評価基準は以下の通りである。また、溶媒をトルエンからテトラヒドロフラン、キシレン、ジクロロエタン、クロロホルムに代えたときの溶解性についても評価した。結果を表1に示す。

【0127】

・溶解性の評価基準

- A：全面的に膜で覆われており、良好
- B：部分的に膜で覆われていない部分あり
- C：膜で覆われていない部分が多い

【0128】

- 素子寿命の評価 -

以上のように作製した有機電界発光素子1を、ITO電極側をプラス、Al電極をマイナスとして直流電圧を印加し、直流駆動方式（DC駆動）で初期輝度を 500 cd/m^2 としたときの駆動電流密度により発光特性を調べた。また、素子寿命の評価は、乾燥空気中室温（40%RH、27℃）において直流駆動方式（DC駆動）で初期輝度を 500 cd/m^2 とし、比較例1の素子の輝度（初期輝度 L_0 ： 500 cd/m^2 ）が輝度 L / 初期輝度 $L_0 = 0.5$ となった時点の駆動時間（輝度半減時間）を1.0とした場合の相対時間、及び、素子の輝度が輝度 L / 初期輝度 $L_0 = 0.5$ となった時点での電圧上昇分（ $=$ 電圧 / 初期駆動電圧）により評価した。結果を表1に示す。

【0129】

[実施例2～9]

実施例1において、正孔輸送層を形成する際、例示化合物17の変わりに、例示化合物9、例示化合物6、例示化合物11、例示化合物8、例示化合物20、例示化合物4、例示化合物21、及び例示化合物22を使用した以外は実施例1と同様に有機電界発光素子を作製し、実施例1と同様に有機電界発光素子の特性を評価した。結果を表1に示す。

【0130】

[比較例1]

実施例1において、例示化合物の代わりに下記構造式（XI）の化合物を比較化合物として用いた以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製し、比較例1とした。

作製した有機電界発光素子について、実施例1と同様の方法で評価を行なった。結果を表1に示す。

【0131】

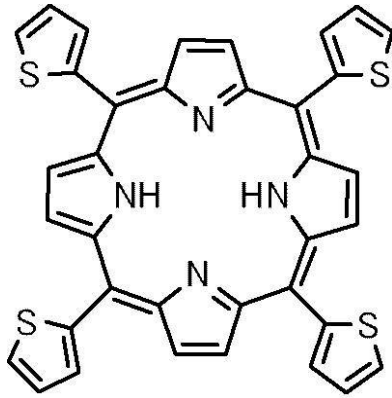
10

20

30

40

【化 2 7】



(XI)

10

【 0 1 3 2】

[比較例 2]

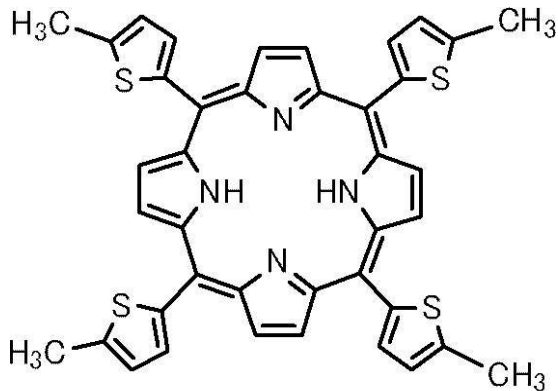
比較例 1 において用いた比較化合物の代わりに下記構造式 (XII) の化合物を比較化合物として用いた以外は、実施例 1 と同様にして有機電界発光素子を作製し、比較例 2 とした。

作製した有機電界発光素子について、実施例 1 と同様の方法で評価を行なった。結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 3 3】

【化 2 8】



(XII)

30

【 0 1 3 4】

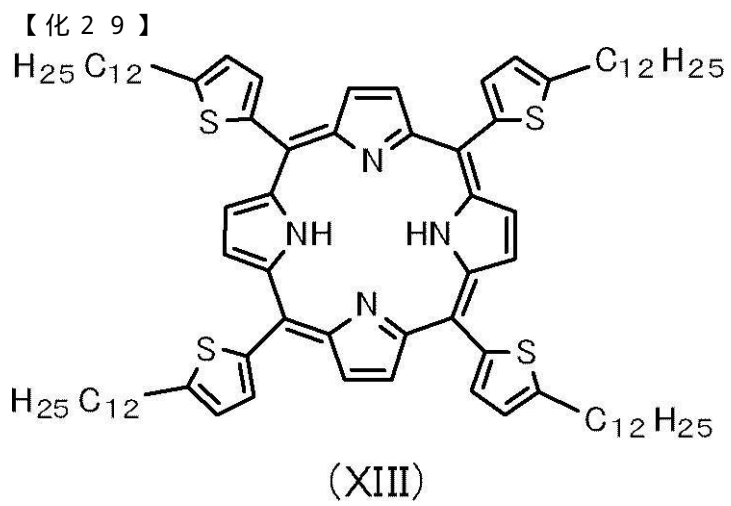
[比較例 3]

比較例 1 において用いた比較化合物の代わりに下記構造式 (XIII) の化合物を比較化合物として用いた以外は、実施例 1 と同様にして有機電界発光素子を作製し、比較例 3 とした。

作製した有機電界発光素子について、実施例 1 と同様の方法で評価を行なった。結果を表 1 に示す。

40

【 0 1 3 5】



【 0 1 3 6 】

【表 1】

	例示化合物 又は 比較化合物	R ¹	R ²	R ³	溶解性の評価					素子寿命の評価	
					トルエン	テトラヒドロ フラン	ジクロロ エタン	キシレン	クロロ ホルム	輝度半減時間 (相対値)	輝度半減時の 電圧上昇分 (相対値)
実施例1	例示化合物17	—n-C ₆ H ₁₃	—n-C ₆ H ₁₃	—n-C ₆ H ₁₃	A	A	A	A	A	2.9	0.93
実施例2	例示化合物9	—n-C ₃ H ₇	—n-C ₆ H ₁₃	—n-C ₆ H ₁₃	A	A	A	A	A	3.5	0.83
実施例3	例示化合物6	—n-C ₃ H ₇	—n-C ₃ H ₇	—n-C ₃ H ₇	A	A	A	A	A	2.8	0.93
実施例4	例示化合物11	—n-C ₃ H ₇	—n-C ₈ H ₁₇	—n-C ₈ H ₁₇	A	A	A	A	A	3.5	0.83
実施例5	例示化合物8	—n-C ₃ H ₇	—n-C ₅ H ₁₁	—n-C ₅ H ₁₁	A	A	A	A	A	3.5	0.83
実施例6	例示化合物20	—n-C ₆ H ₁₃	—n-C ₆ H ₁₃	—n-C ₃ H ₇	A	A	A	A	A	3	0.9
実施例7	例示化合物4	—n-C ₂ H ₅	—n-C ₆ H ₁₃	—n-C ₆ H ₁₃	A	A	A	A	A	3.3	0.86
実施例8	例示化合物21	—n-C ₃ H ₇	—n-C ₁₀ H ₂₁	—n-C ₁₀ H ₂₁	A	A	A	A	A	3.2	0.86
実施例9	例示化合物22	—n-C ₆ H ₁₃	—n-C ₂ H ₅	—n-C ₃ H ₇	A	A	A	A	A	3.6	0.81
比較例1	構造式(XI)	—	—	—	C	B	B	C	B	1	1
比較例2	構造式(XII)	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	B	B	B	C	B	1.1	0.98
比較例3	構造式(XIII)	—n-C ₁₂ H ₂₅	—n-C ₁₂ H ₂₅	—n-C ₁₂ H ₂₅	B	B	B	C	B	0.9	0.97

【0137】

上記の結果より、本実施例の有機電界発光素子は、実施例の有機電界発光素子に比べ、

10

20

30

40

50

輝度が半減するまでの駆動時間が長く、輝度半減時の電圧上昇分が低いことが明らかである。

また、一般式 (I) で示されるポルフィリン化合物の R^1 、 R^2 及び R^3 が全て同じアルキル基 (炭素数 6) である例示化合物 17 を用いた実施例 1 に比べ、 R^3 のアルキル基のみ炭素数 3 のアルキル基に変更した例示化合物 20 を用いた実施例 6 の方が、輝度が半減するまでの駆動時間が長く、輝度半減時の電圧上昇分が低かった。 R^1 のアルキル基のみ炭素数 3 のアルキル基に変更した例示化合物 9 を用いた実施例 2 は、例示化合物 20 を用いた実施例 6 に比べ、さらに輝度が半減するまでの駆動時間が長く、輝度半減時の電圧上昇分が低かった。

一方、 R^1 のアルキル基のみ炭素数 2 のアルキル基に変更した例示化合物 4 を用いた実施例 7 は、例示化合物 9 を用いた実施例 2 に比べ、輝度が半減するまでの駆動時間は短く、輝度半減時の電圧上昇分が高かったが、例示化合物 20 を用いた実施例 6 に比べ、輝度が半減するまでの駆動時間が長く、輝度半減時の電圧上昇分が低かった。

同様に、一般式 (I) で示されるポルフィリン化合物の R^1 、 R^2 及び R^3 が全て同じアルキル基 (炭素数 3) である例示化合物 6 を用いた実施例 3 に比べ、 R^2 及び R^3 のアルキル基を炭素数 5 のアルキル基に変更した例示化合物 8 を用いた実施例 5、 R^2 及び R^3 のアルキル基を炭素数 8 のアルキル基に変更した例示化合物 11 を用いた実施例 4、 R^2 及び R^3 のアルキル基を炭素数 10 のアルキル基に変更した例示化合物 21 を用いた実施例 8 の方が、輝度が半減するまでの駆動時間が長く、輝度半減時の電圧上昇分が低かった。4 つの置換基の内 2 つずつが同じである (R^2 及び R^3 が同じで R^1 とは異なる) 例示化合物 9 を用いた実施例 2、例示化合物 11 を用いた実施例 4、例示化合物 8 を用いた実施例 5、例示化合物 4 を用いた実施例 7、例示化合物 21 を用いた実施例 8 を比較すると、炭素数が 2 及び 10 のアルキル基を有する実施例 7 及び 8 は他の実施例に比べて、輝度が半減するまでの駆動時間が短く、輝度半減時の電圧上昇分が高かった。

一般式 (I) で示されるポルフィリン化合物の R^1 、 R^2 及び R^3 が全て異なるアルキル基である例示化合物 22 を用いた実施例 9 は、 R^2 として炭素数 2 のアルキル基を含むにもかかわらず、 R^1 として炭素数 2 のアルキル基を含む例示化合物 4 を用いた実施例 7 に比べ、輝度が半減するまでの駆動時間が長く、輝度半減時の電圧上昇分が低かった。また、炭素数 3 のアルキル基と炭素数 6 のアルキル基を 2 つずつ含む例示化合物 9 を用いた実施例 2 に比べても、輝度が半減するまでの駆動時間が長く、輝度半減時の電圧上昇分が

【符号の説明】

【 0 1 3 8 】

- 1 透明絶縁体基板
- 2 透明電極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 電子輸送
- 6 電荷輸送能を持つ発光層
- 7 背面電極

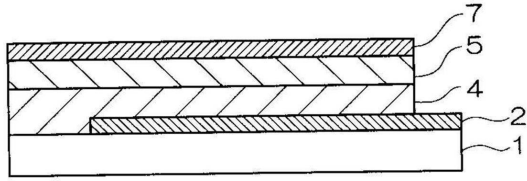
10

20

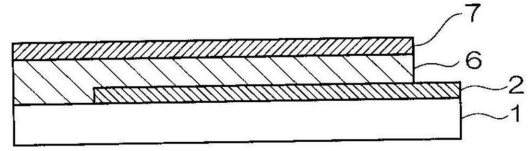
30

40

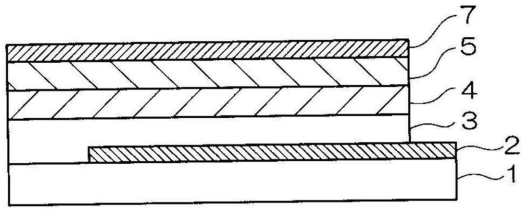
【図1】



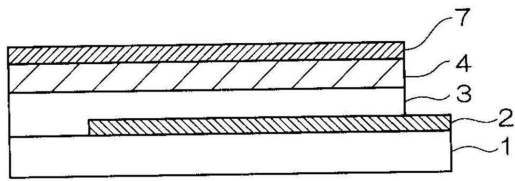
【図4】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 国際公開第2008/108442(WO, A1)

特開2008-147544(JP, A)

特開2006-182710(JP, A)

特開平06-136278(JP, A)

特開2001-072745(JP, A)

特開2004-327166(JP, A)

中国特許出願公開第102122571(CN, A)

特開2013-164970(JP, A)

特開平11-221964(JP, A)

The synthesis and photochemical characterization of meso-tetra-thienyl porphyrins, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 2005年, Vol.172, No.3, p.283-288

Origin of the bathochromically shifted optical spectra of meso-tetrathien-2'- and 3'-ylporphyrins as compared to meso-tetraphenylporphyrin, Physical Chemistry Chemical Physics, 2006年, Vol.8, No.20, p.2402-2412

Journal of Photopolymer Science and Technology, 2007年, Vo.20, No.1, p.133-135, 化合物TEP

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50

C07D 487/22

G09F 9/30

H01L 27/32

CAplus/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示介质		
公开(公告)号	JP5904139B2	公开(公告)日	2016-04-13
申请号	JP2013032483	申请日	2013-02-21
[标]申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
[标]发明人	廣瀬英一 阿形岳 佐藤克洋		
发明人	廣瀬 英一 阿形 岳 佐藤 克洋		
IPC分类号	H01L51/50 G09F9/30 H01L27/32 C07D487/22		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A G09F9/30.365 C07D487/22		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD78 4C050/PA05 5C094/AA31 5C094/BA27 5C094/CA14 5C094/CA19		
审查员(译)	岩井良子		
其他公开文献	JP2014165213A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(经修改)提供了一种具有长器件寿命的有机电致发光器件。在A处的阳极和阴极，其中至少一个为透明或半透明的一对电极，夹在一对电极之间，一个或多个有机化合物层至少含有多吡啶化合物中的一种具有与有机电致发光器件。【选择图】无

(21) 出願番号	特願2013-32483 (P2013-32483)	(73) 特許権者	000005496 富士ゼロックス株式会社
(22) 出願日	平成25年2月21日 (2013. 2. 21)		
(63) 公開番号	特開2014-165213 (P2014-165213A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成26年9月8日 (2014. 9. 8)	(74) 代理人	110001519 特許業務法人太陽国際特許事務所
審査請求日	平成27年3月6日 (2015. 3. 6)	(72) 発明者	廣瀬 英一 神奈川県足柄上郡中井町境1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	阿形 岳 神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 克洋 神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内

最終頁に続く