

(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2006-219623

(P2006-219623A)

(43) 公開日 平成18年8月24日(2006.8.24)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
<b>CO9K 11/06 (2006.01)</b>		CO9K 11/06	655		3K007
<b>CO7D 279/16 (2006.01)</b>		CO7D 279/16			4C036
<b>HO1L 51/50 (2006.01)</b>		HO5B 33/14	B		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2005-35979 (P2005-35979)  
 (22) 出願日 平成17年2月14日 (2005.2.14)

(71) 出願人 000222118  
 東洋インキ製造株式会社  
 東京都中央区京橋2丁目3番13号  
 (72) 発明者 高田 泰行  
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋  
 インキ製造株式会社内  
 Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 DB03  
 4C036 AA02 AA07 AA11 AA17

(54) 【発明の名称】 蛍光材料

(57) 【要約】

【課題】 本発明の蛍光材料は、有機EL素子用材料として、特に、黄～赤色発光に優れるとともに、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。

【解決手段】 下記一般式(1a)または式(1b)で示される蛍光材料。

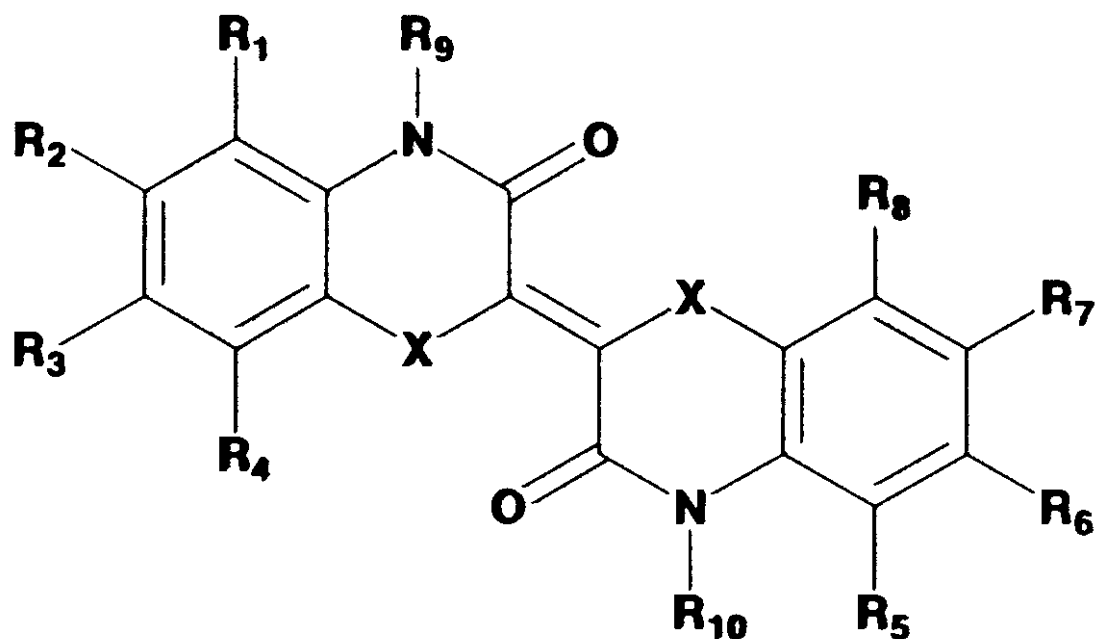
【化1】

【特許請求の範囲】

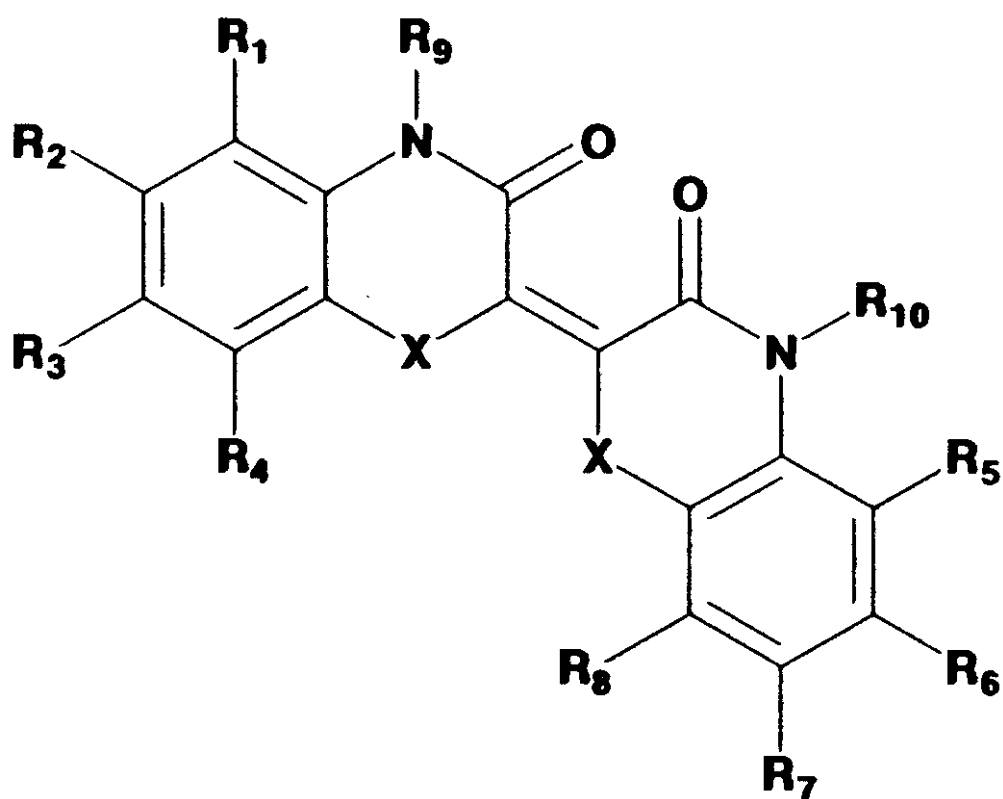
【請求項 1】

下記一般式 (Ia) または式 (Ib) で示される蛍光材料。

【化 1】



一般式(Ia)



一般式(Ib)

[式中、 $R_1 - R_8$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、カルボン酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニ

10

20

30

40

50

ル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、N - アルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、または複素環基を意味し、隣接基同士で互いに結合して縮合 5 員環、縮合 6 員環、縮合ヘテロ 5 員環、または縮合ヘテロ 6 員環を形成してもよい。

$R_9 - R_{10}$  は、互いに独立に、アルキル基、アリール基、または複素環基を意味し、

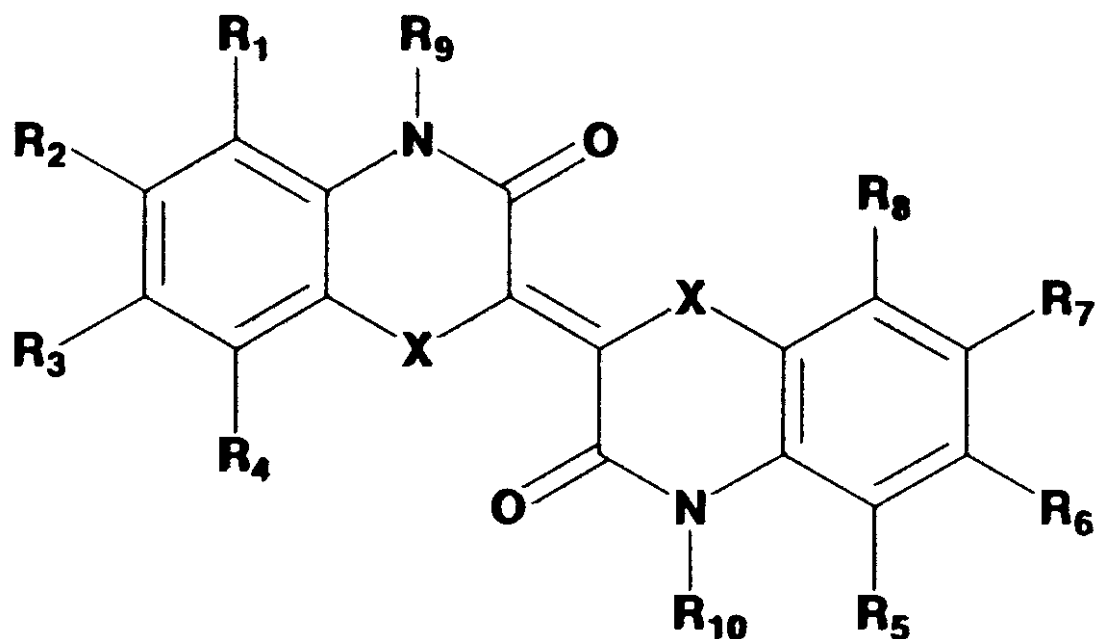
X および Y は、互いに独立に、酸素原子、または硫黄原子を意味する。

また、上記アシル、アルキル、アリール、アミノ、および複素環は、さらに、置換基を有してもよい。]

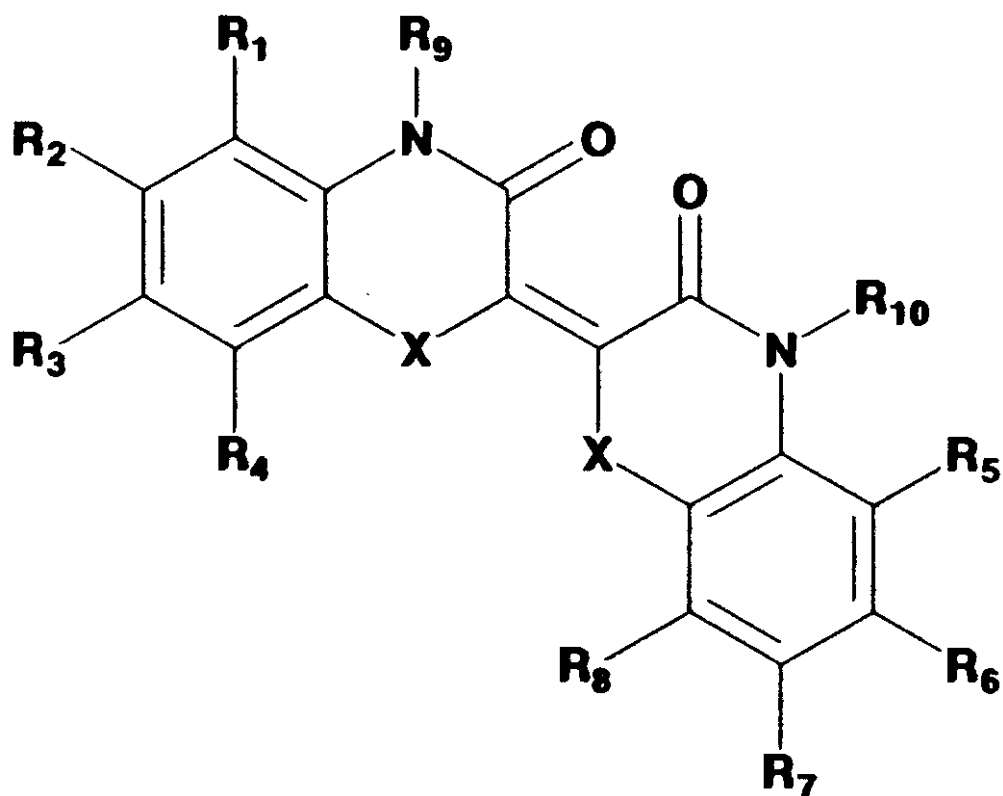
【請求項 2】

下記一般式 (1a) または式 (1b) で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

【化 2】



一般式(Ia)



一般式(Ib)

[式中、 $R_1 - R_8$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、カルボン酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、N - アルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、または複素環基を意味し、隣接基同士で互いに結

10

20

30

40

50

合して縮合 5 員環、縮合 6 員環、縮合ヘテロ 5 員環、または縮合ヘテロ 6 員環を形成してもよい。

$R_9 - R_{10}$  は、互いに独立に、アルキル基、アリール基、または複素環基を意味し、 $X$  および  $Y$  は、互いに独立に、酸素原子、または硫黄原子を意味する。

また、上記アシル、アルキル、アリール、アミノ、および複素環は、さらに、置換基を有してもよい。]

【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、少なくとも一層が、請求項 1 または 2 記載の材料を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項 4】

発光層が、請求項 1 または 2 記載の化合物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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線照射または電圧印加により、強い蛍光を発し、印刷インキ、筆記用具用インキ、塗料、プラスチック捺染、集合色素系、シンチレーター、情報装置、表示装置、信号器具などの各種用途に利用しうる蛍光材料に関する。当該材料は、平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス素子用として好適である。

20

【背景技術】

【0002】

蛍光材料は、光または電気エネルギーを光エネルギーに変換する。この性質により、蛍光塗料、印刷インキなどの色材としての用途のほか、蛍光検出試薬をはじめとする分析分野、有機エレクトロルミネッセンス材料、非線形光学材料といったエレクトロニクス分野など幅広い分野で用いられており、任意の発光色における大きな発光強度と高い安定性を持った蛍光材料の出現が望まれていた。

【0003】

ベンゾチアジン - 3 - オン化合物は、カルシウム拮抗作剤や間接疾患の治療剤などの薬剤(特許文献 1 および特許文献 2)、また、チアジン - インジゴ顔料として知られている(特許文献 3 および特許文献 4)。しかし、蛍光性を有するチアジン - 3 - オン化合物は知られておらず、ベンゾチアジン化合物に、あえて異なる構造の蛍光発現基を導入する例も報告されている(特許文献 5)。

30

【0004】

また、陰極から注入された電子と、陽極から注入された正孔とがこれら両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機エレクトロルミネッセンス(有機 EL)素子は、固体発光型の表示素子としての用途が有望視され、近年活発に研究開発が行われている。

【0005】

この研究は、イーストマン・コダック社の C. W. Tang 氏らによって報告された有機薄膜を積層した EL 素子(非特許文献 1)に端を発しており、この報告では、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用することで、6 ~ 10 V の直流電圧での輝度が数 1000 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最大発光効率が 1.5 ( $\text{lm}/\text{W}$ ) の緑色発光を得ている。現在、様々な研究機関で開発が進められている有機 EL 素子は、基本的にこのイーストマン・コダック社の構成を踏襲しているといえる。

40

【0006】

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。そのような例として、C. H. Chen らが報告し

50

た方法では、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(非特許文献2)。このほかにも、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素子についても報告がある(特許文献6-10)

【0007】

【特許文献1】特開昭62-123181号公報

【特許文献2】特開2002-128769号公報

【特許文献3】ドイツ国2151723号明細書

【特許文献4】特開平11-255758号公報

10

【特許文献5】特開平9-10418号公報

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

【非特許文献2】Macromol. Symp., 第125号, 34~36頁および49~58頁, 1997年

【特許文献6】特開平2-296891号公報

【特許文献7】特開平5-320633号公報

【特許文献8】特開2001-139940号公報

【特許文献9】国際公開03/048268号パンフレット

【特許文献10】特開2003-155286号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、高度の蛍光性と高度の光堅牢性さらに、高い変換効率を有する新規な蛍光材料に関する。さらに、従来技術に述べた赤色の有機EL素子が抱える問題点、例えば、4H-ピラン誘導体をドーパントに用いた有機EL素子は、発光色が不十分であり、駆動電圧が高く発光輝度が低いという問題があった。また、1,4-ジケトピロロ(3,4-c)ピロール構造を有する化合物をドーパントに用いた有機EL素子では、色純度の高い素子を作成することができるものの、分子の凝集性が高いため濃度消光が起き易く、ドーピング濃度の制御が重要な問題となっている。そのため、濃度消光などの不具合を起こさずに、高い発光輝度と長い寿命を示す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。

30

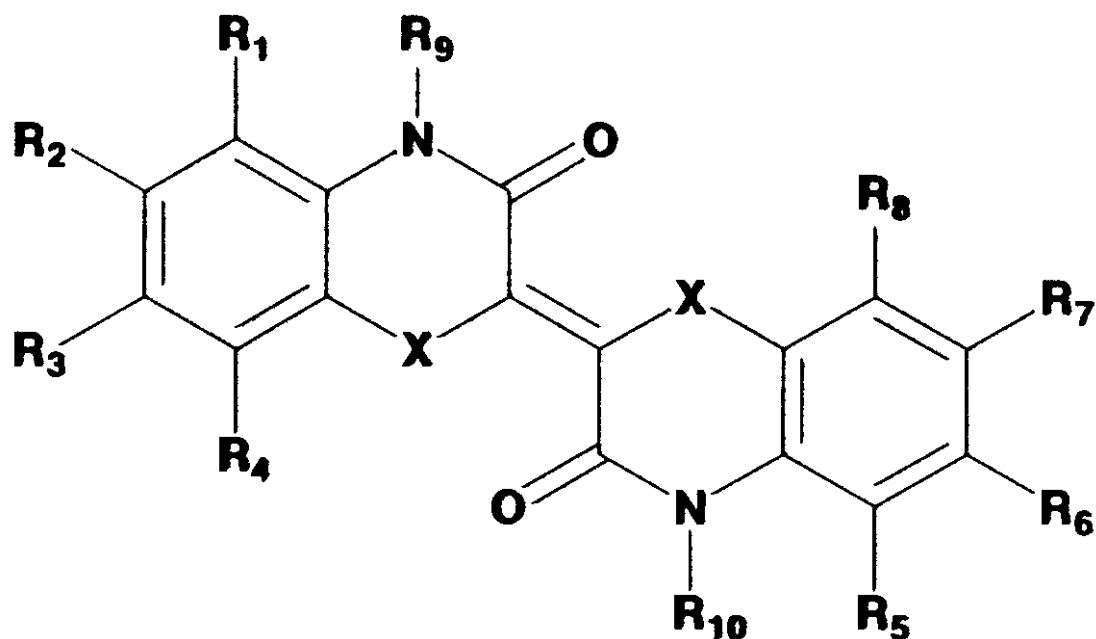
【課題を解決するための手段】

【0009】

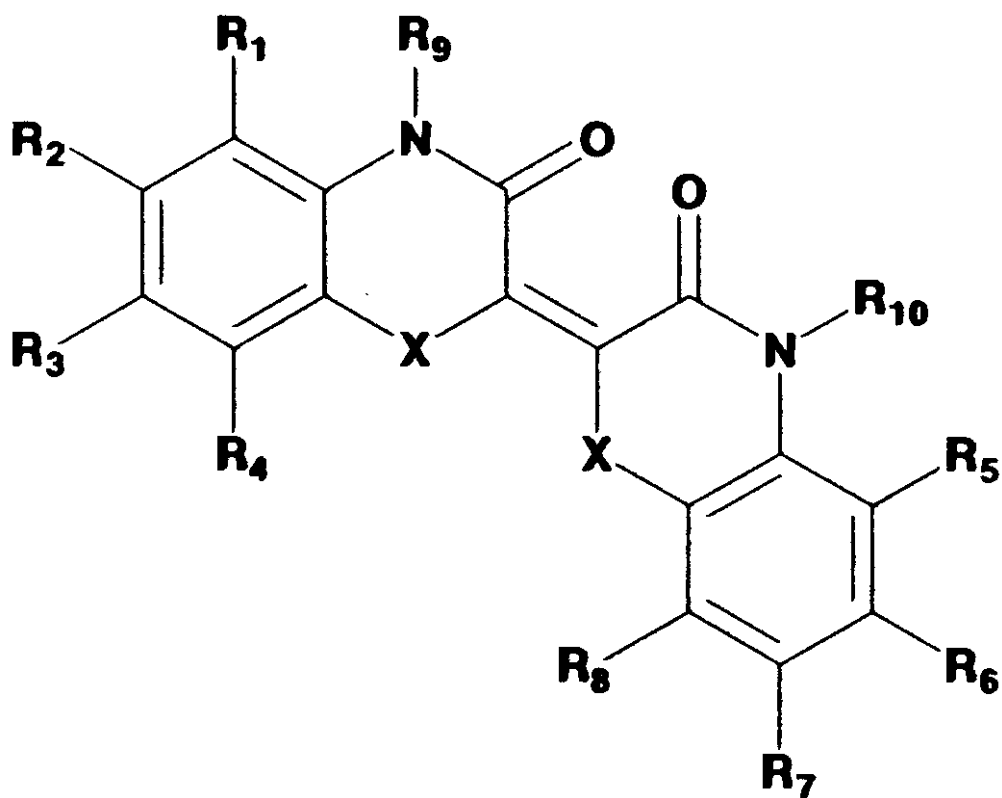
本発明は、下記一般式(Ia)または(Ib)で表される新規な蛍光材料および、有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

【0010】

【化 1】



一般式(Ia)



一般式(Ib)

[式中、 $R_1 - R_8$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、カルボン酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、N - アルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、または複素環基を意味し、隣接基同士で互いに結

10

20

30

40

50

合して縮合 5 員環、縮合 6 員環、縮合ヘテロ 5 員環、または縮合ヘテロ 6 員環を形成してもよい。

$R_9 - R_{10}$ は、互いに独立に、アルキル基、アリール基、または複素環基を意味し、 $X$ および $Y$ は、互いに独立に、酸素原子、または硫黄原子を意味する。

また、上記アシル、アルキル、アリール、アミノ、および複素環は、さらに、置換基を有してもよい。]

【0011】

また、本発明は、陽極と陰極とからなる一对の電極間に、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、少なくとも一層が、上記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。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明の蛍光材料は、有機EL素子用材料として、特に、黄～赤色発光に優れるとともに、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。この材料を用いて作成した有機EL素子は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。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、詳細にわたって本発明を説明する。本発明における一般式(Ia)または(Ib)の $R_1$ ないし $R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、カルボン酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、N-アルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、または複素環基を意味し、隣接基同士で互いに結合して縮合 5 員環、縮合 6 員環、縮合ヘテロ 5 員環、または縮合ヘテロ 6 員環を形成してもよい。また、上記アシル、アルキル、アリール、アミノ、および複素環は、さらに、置換基を有してもよい。

20

【0014】

本発明の $R_1$ ないし $R_8$ で示される置換基のハロゲン原子としては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素が上げられる。

30

【0015】

また、アシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基、フェニルアセチル基などが挙げられる。

【0016】

また、アルキルオキシカルボニル基としては、例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基などが挙げられる。

40

【0017】

また、アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェニルオキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、ピフェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、アンスリルオキシカルボニル基、ピレニルオキシカルボニル基、ペリレニルオキシカルボニル基などが挙げられる。

【0018】

また、アシルオキシ基としては、たとえば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェニルアセチルオキシ基などが挙げられる。

【0019】

50



また、アシルアミノ基としては、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基、イソブチリルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。

【0020】

また、N - アルキルカルバモイル基としては、例えば、カルバモイル基、N - メチルカルバモイル基、N - エチルカルバモイル基、N - プロピルカルバモイル基、N - イソプロピルカルバモイル基、N - シクロヘキシルカルバモイル基、N - ベンジルカルバモイル基などが挙げられる。

【0021】

また、N - アリールカルバモイル基としては、例えば、N - フェニルカルバモイル基、N - トリルカルバモイル基、N - ビフェニルカルバモイル基、N - ナフチルカルバモイル基、N - アンスリルカルバモイル基、N - ピレニルカルバモイル基、N - ペリレニルカルバモイル基などが挙げられる。

10

【0022】

また、アルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基などが挙げられる。

【0023】

また、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基、3 - メチルフェニル基、3 - メトキシフェニル基、3 - フルオロフェニル基、3 - トリクロロメチルフェニル基、3 - トリフルオロメチルフェニル基、3 - ニトロフェニル基などが挙げられる。

20

【0024】

また、アルキルオキシ基としては、例えば、メトキシ基、n - ブトキシ基、tert - ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロポキシ基、6 - (パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基などが挙げられる。

【0025】

また、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、p - ニトロフェノキシ基、p - tert - ブチルフェノキシ基、3 - フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3 - トリフルオロメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基、アンスリルオキシ基などが挙げられる。

30

【0026】

また、アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、tert - ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などが挙げられる。

【0027】

また、アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基、p - ニトロフェニルチオ基、p - tert - ブチルフェニルチオ基、3 - フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3 - トリフルオロメチルフェニルチオ基などが挙げられる。

40

【0028】

また、アミノ基としては、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

【0029】

また、複素環基としては、例えば、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルホリニル基、ピペラジニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベン

50

ゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基などが挙げられる。

【0030】

これら置換基は、隣接基同士で互いに結合して形成される縮合5員環、隣接基同士で互いに結合して形成される縮合6員環、隣接基同士で互いに結合して形成される縮合ヘテロ5員環、隣接基同士で互いに結合して形成される縮合ヘテロ6員環を形成していても良い。

【0031】

隣接基同士で互いに結合した結果形成される5員環としては、シクロペンタン環、シクロペンテン環などが挙げられる。

10

【0032】

隣接基同士で互いに結合した結果形成される6員環としては、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環などが挙げられる。

【0033】

隣接基同士で互いに結合した結果形成されるヘテロ5員環としては、ジヒドロフラン環、ピロリジン環、ジヒドロチオフェン環、フラン環、ピロール環、チオフェン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環などが挙げられる。

【0034】

隣接基同士で互いに結合した結果形成されるヘテロ6員環としては、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラノン環などが挙げられる。

20

【0035】

また、上記アシル(アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基)、アルキル(アルキルオキシカルボニル基、N-アルキルカルバモイル基、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、)、アリール(アリールオキシカルボニル基、N-アリールカルバモイル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基)、アミノ(アミノ基)、および複素環(複素環基)は、さらに、置換基を有してもよい。

置換基がさらに有してもよい置換基としては、水酸基、カルボン酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、N-アルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、または複素環基が挙げられ、前記のそれらと同じものを例示できる。

30

【0036】

これらのうちで、 $R_1 - R_8$ の好ましい置換基をあげるとすれば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基などのアリール基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基などのジアリールアミノ基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基などのアリールオキシ基である。

【0037】

$R_9 - R_{10}$ は、互いに独立に、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複素環基を表す。

40

【0038】

$R_9 - R_{10}$ の具体例は、上述の $R_1$ ないし $R_8$ の具体例で示したアルキル基、アリール基、複素環基と同じものを例示できる。より好ましくは、基の中に含まれる炭素原子の数が1~8のアルキル基、基の中に含まれる炭素原子の数が6~12のアリール基である。

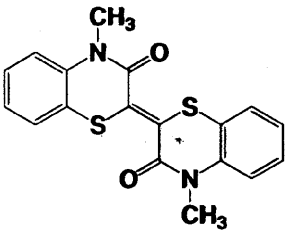
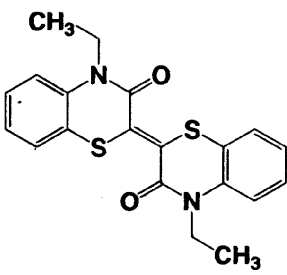
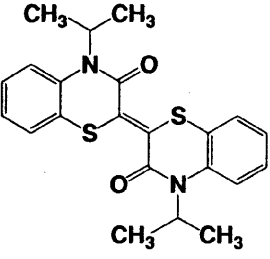
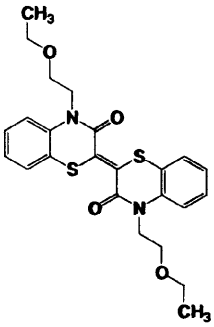
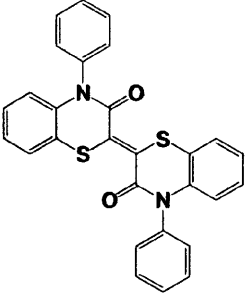
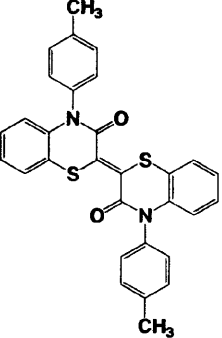
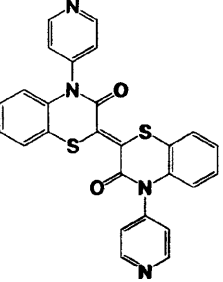
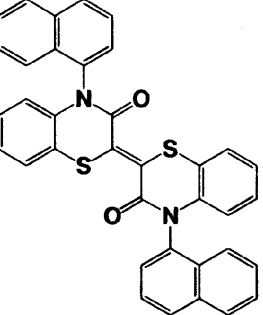
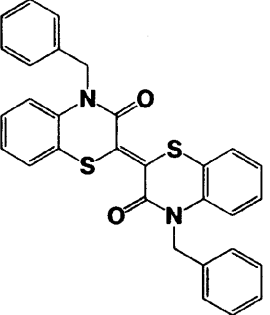
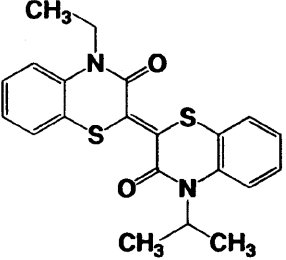
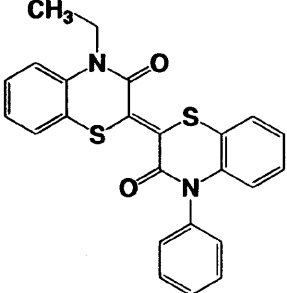
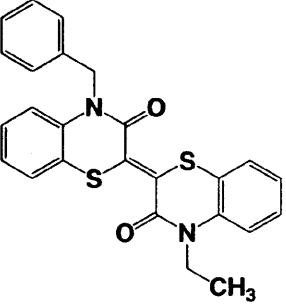
【0039】

XおよびYは、互いに独立に、酸素原子、硫黄原子を表す。

【0040】

以下に、本発明の化合物の代表例を、具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

【表 1】

		
1	2	3
		
4	5	6
		
7	8	9
		
10	11	12

10

20

30

40

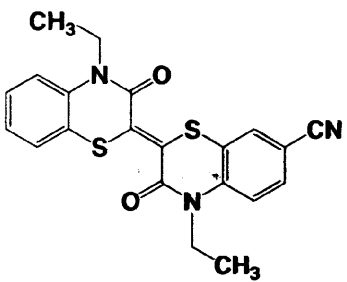
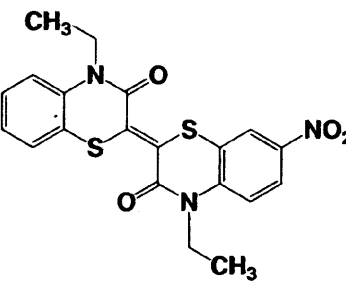
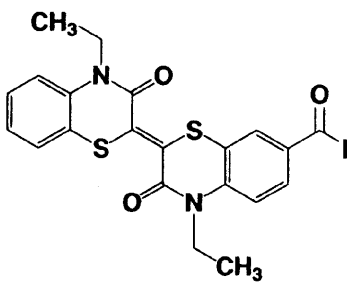
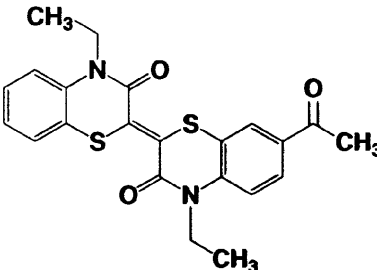
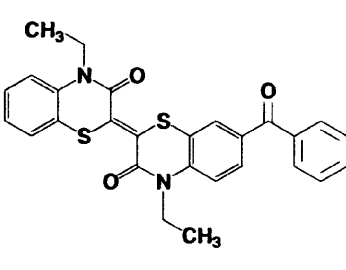
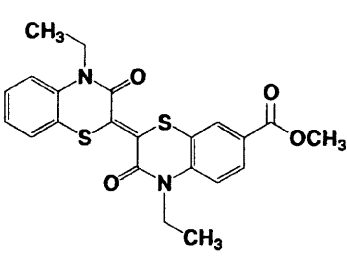
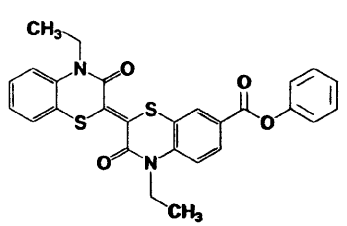
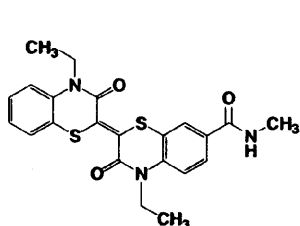
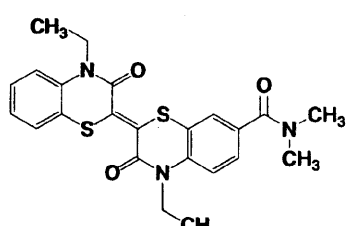
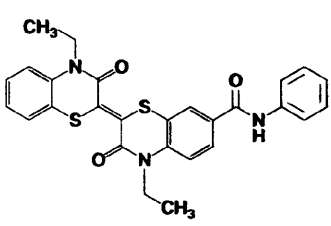
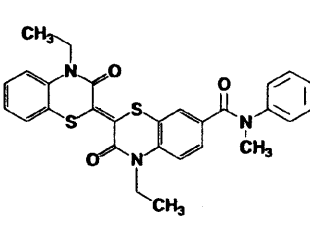
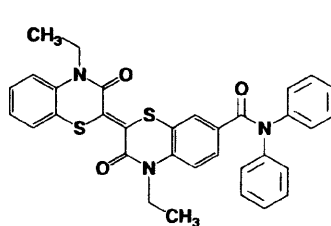
13	14	15
16	17	18
19	20	21
22	23	24

10

20

30

40

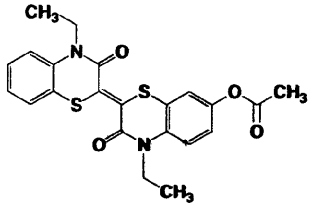
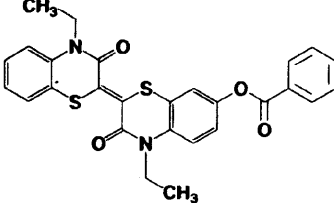
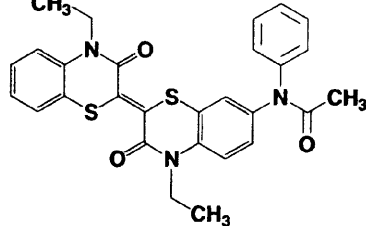
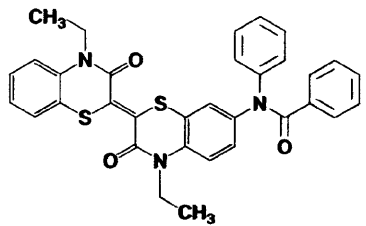
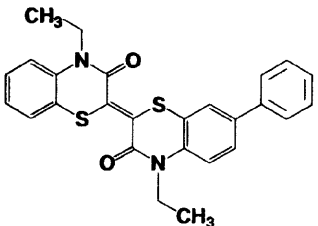
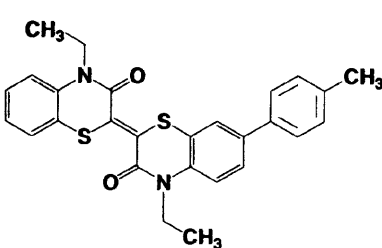
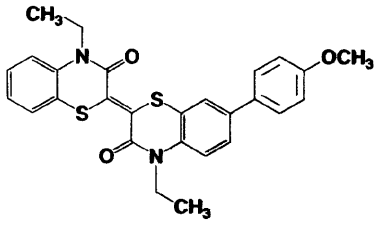
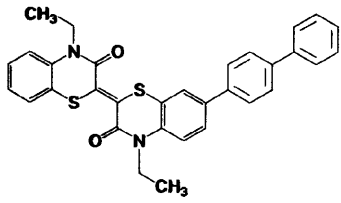
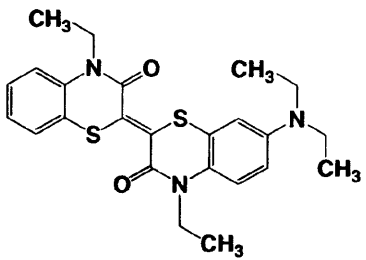
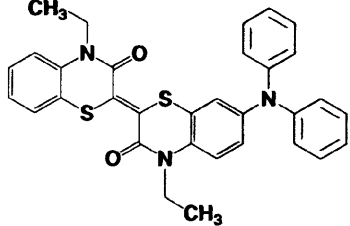
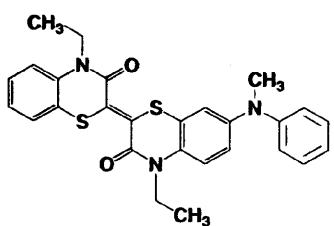
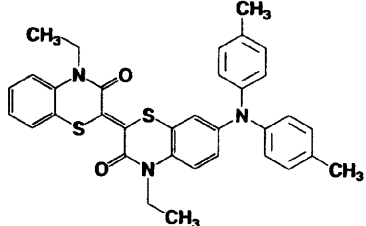
		
2 5	2 6	2 7
		
2 8	2 9	3 0
		
3 1	3 2	3 3
		
3 4	3 5	3 6

10

20

30

40

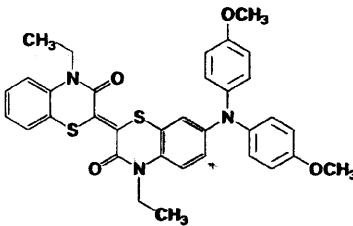
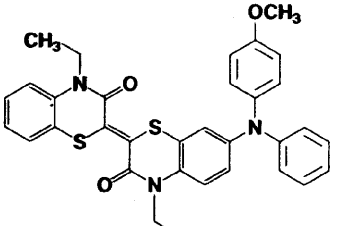
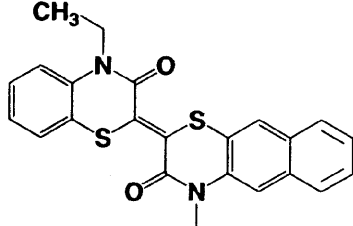
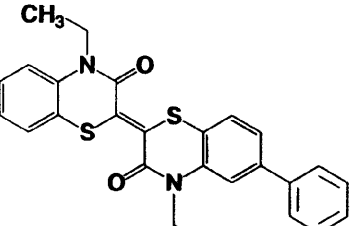
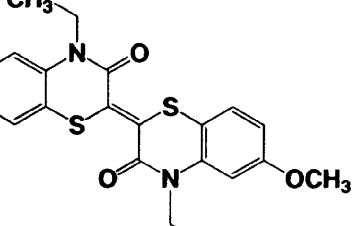
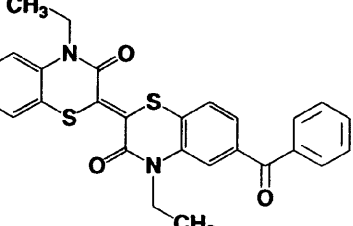
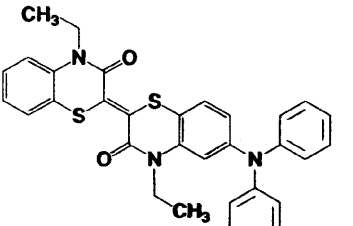
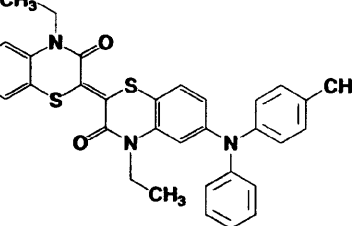
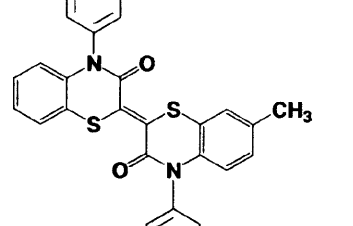
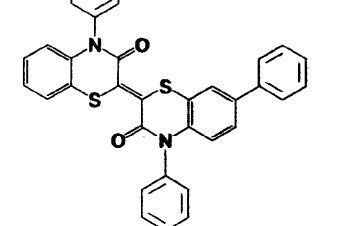
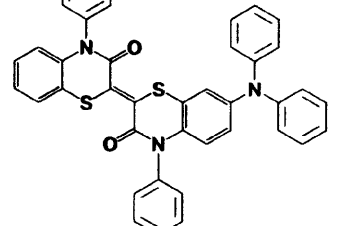
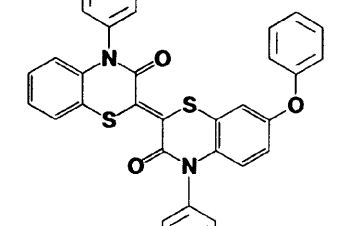
		
37	38	39
		
40	41	42
		
43	44	45
		
46	47	48

10

20

30

40

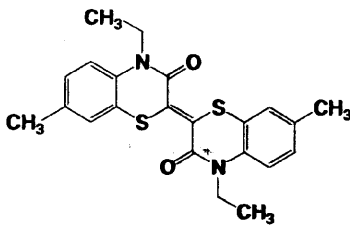
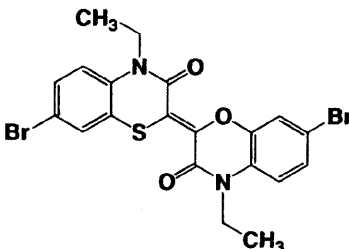
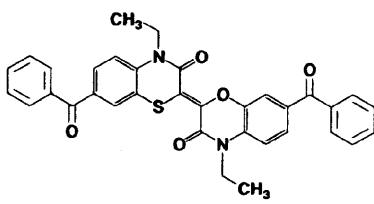
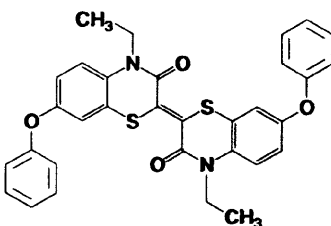
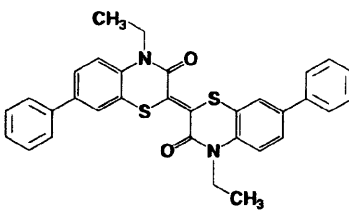
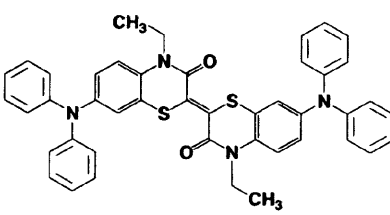
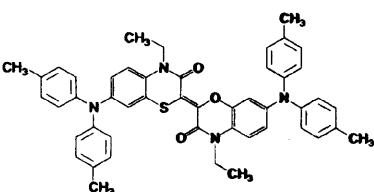
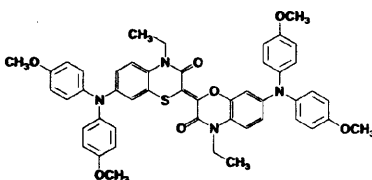
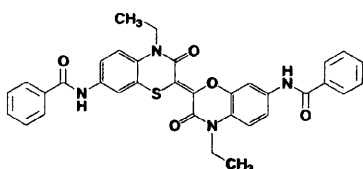
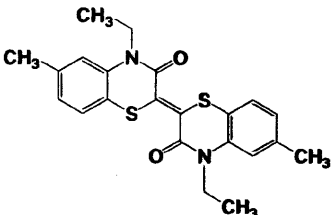
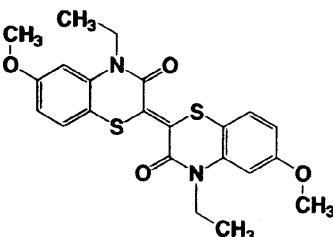
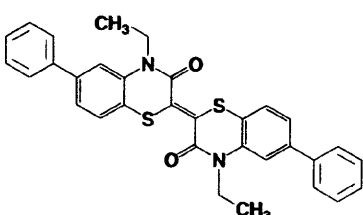
		
49	50	51
		
52	53	54
		
55	56	57
		
58	59	60

10

20

30

40

		
6 1	6 2	6 3
		
6 4	6 5	6 6
		
6 7	6 8	6 9
		
7 0	7 1	7 2

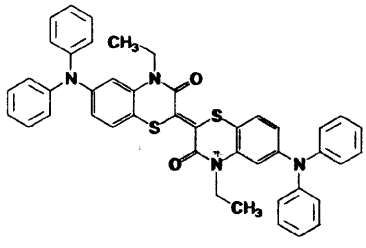
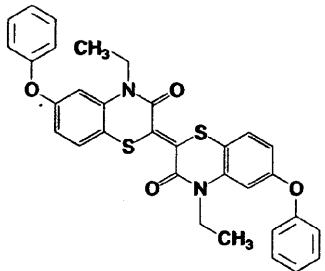
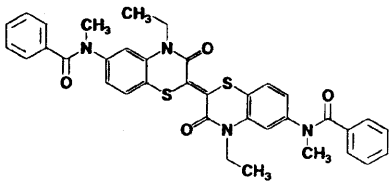
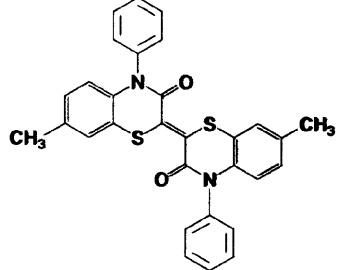
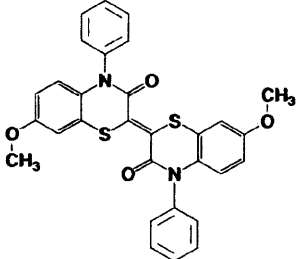
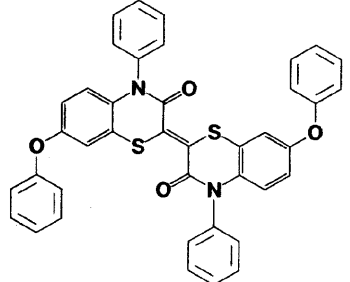
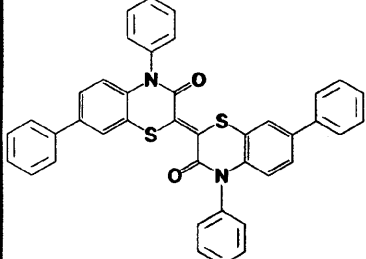
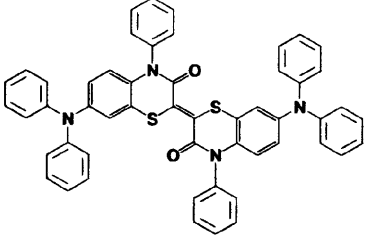
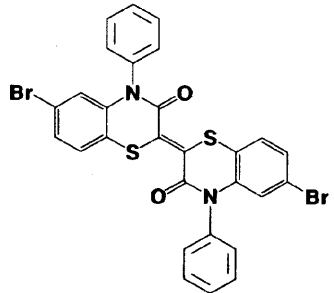
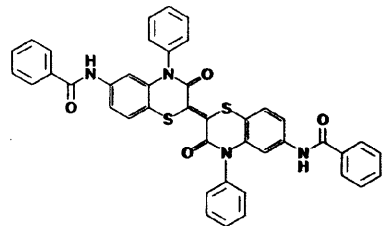
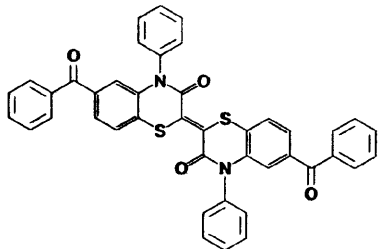
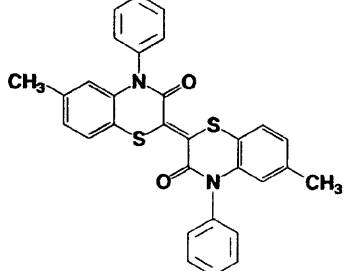
10

20

30

40



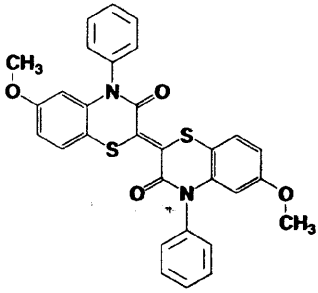
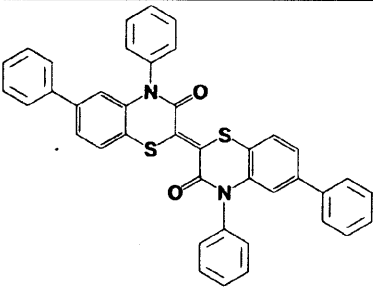
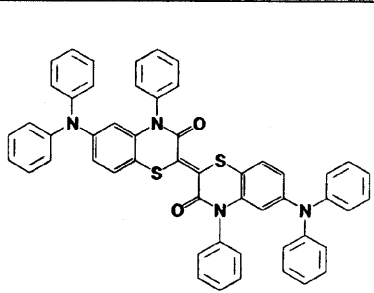
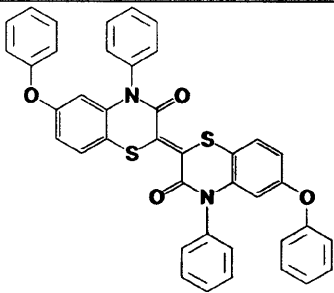
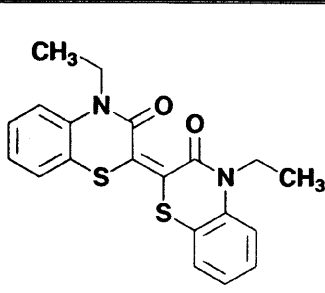
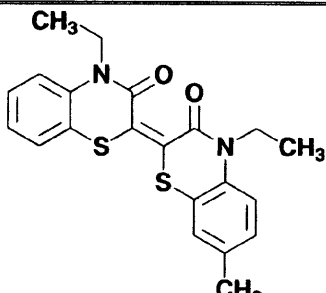
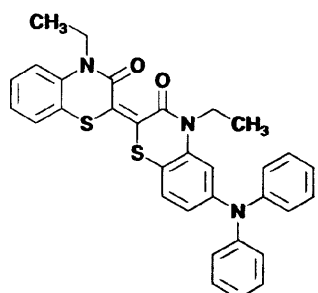
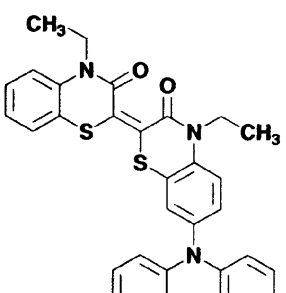
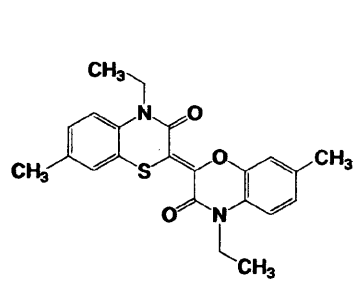
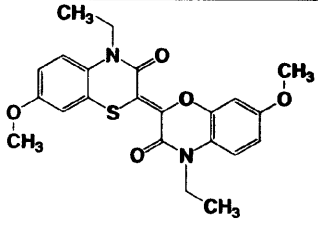
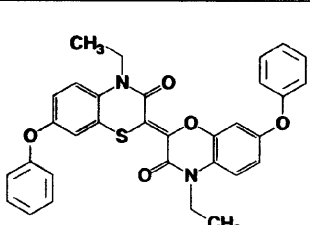
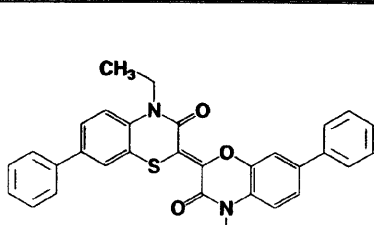
		
7 3	7 4	7 5
		
7 6	7 7	7 8
		
7 9	8 0	8 1
		
8 2	8 3	8 4

10

20

30

40

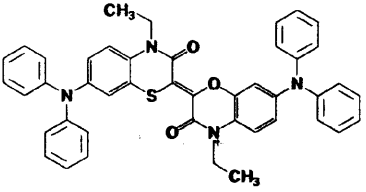
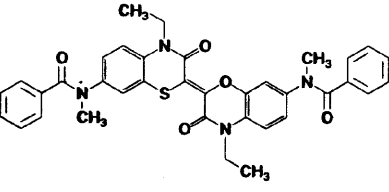
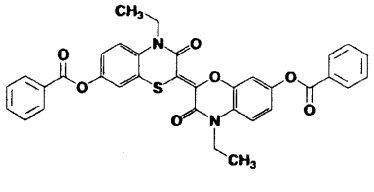
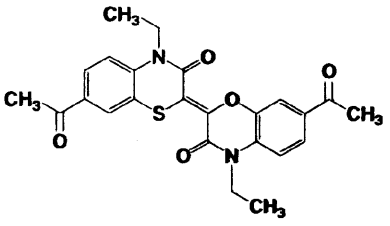
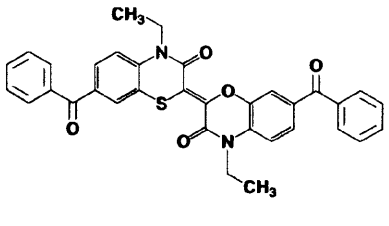
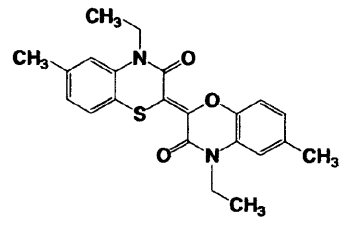
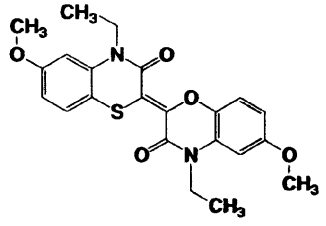
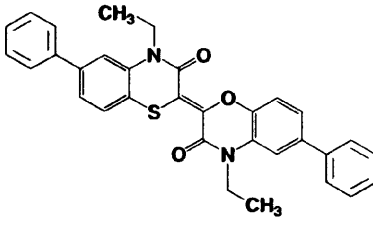
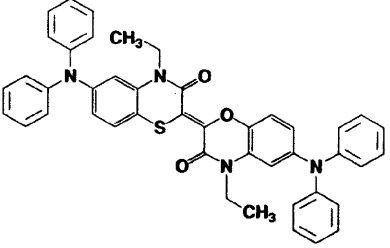
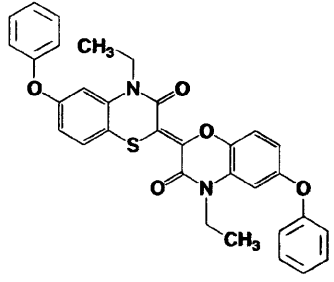
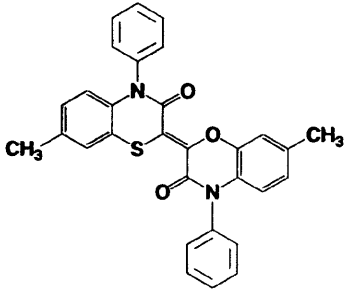
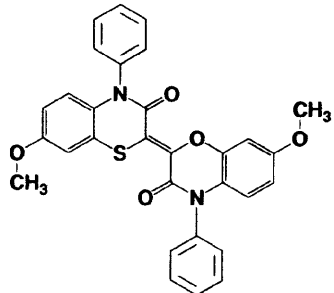
		
8 5	8 6	8 7
		
8 8	8 9	9 0
		
9 1	9 2	9 3
		
9 4	9 5	9 6

10

20

30

40

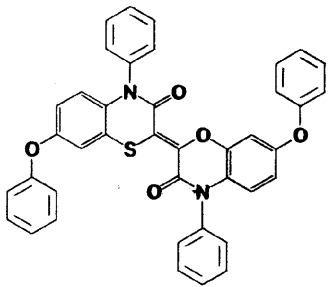
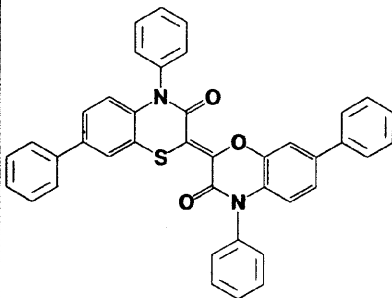
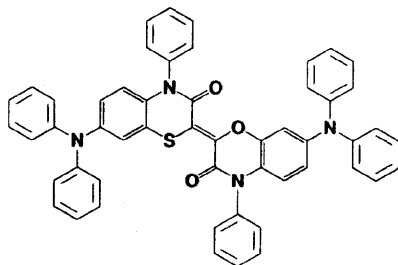
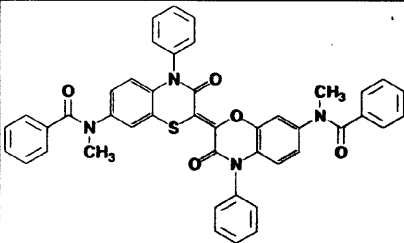
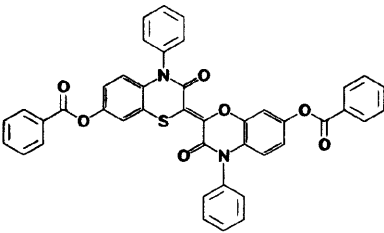
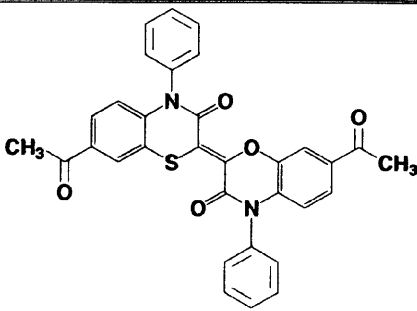
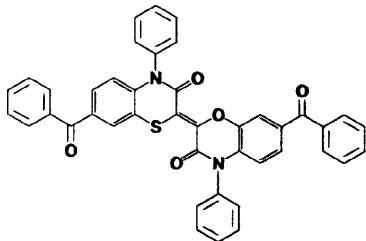
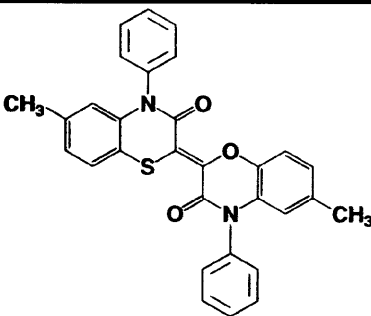
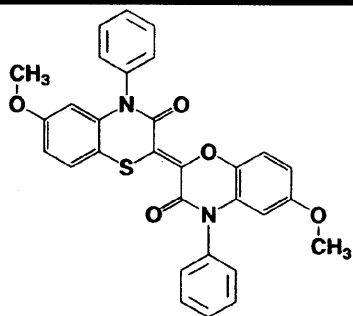
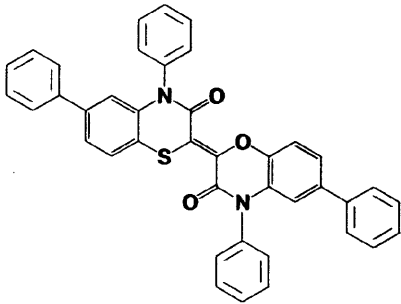
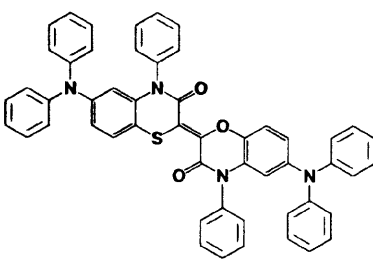
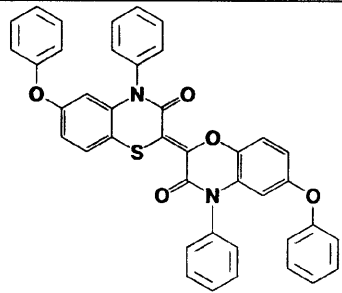
		
9 7	9 8	9 9
		
1 0 0	1 0 1	1 0 2
		
1 0 3	1 0 4	1 0 5
		
1 0 6	1 0 7	1 0 8

10

20

30

40

		
109	110	111
		
112	113	114
		
115	116	117
		
118	119	120

10

20

30

40

## 【0050】

一般式(1a)または(1b)で示される材料は、公知の方法を用いて段階的に合成することが可能である。

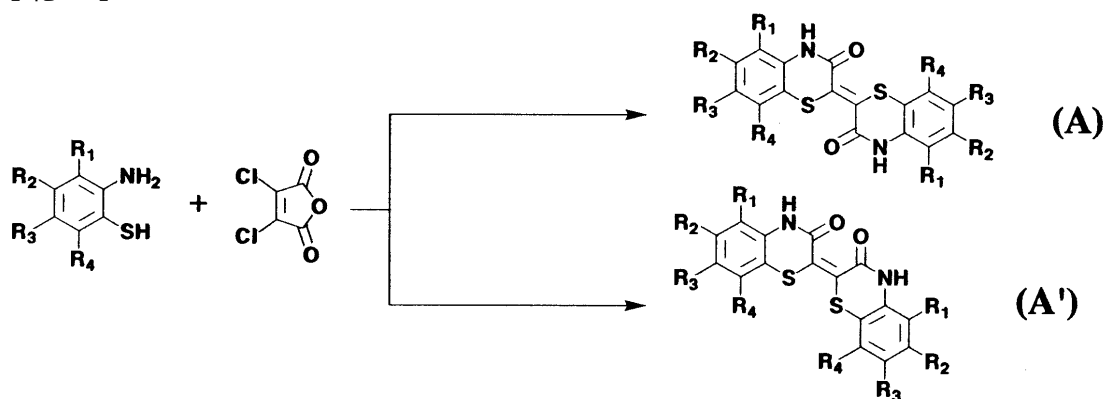
## 【0051】

例えば、対称なベンゾチアジン-3-オン化合物は、2-アミノベンゼンチオール誘導体を出発原料として以下のように合成できる。

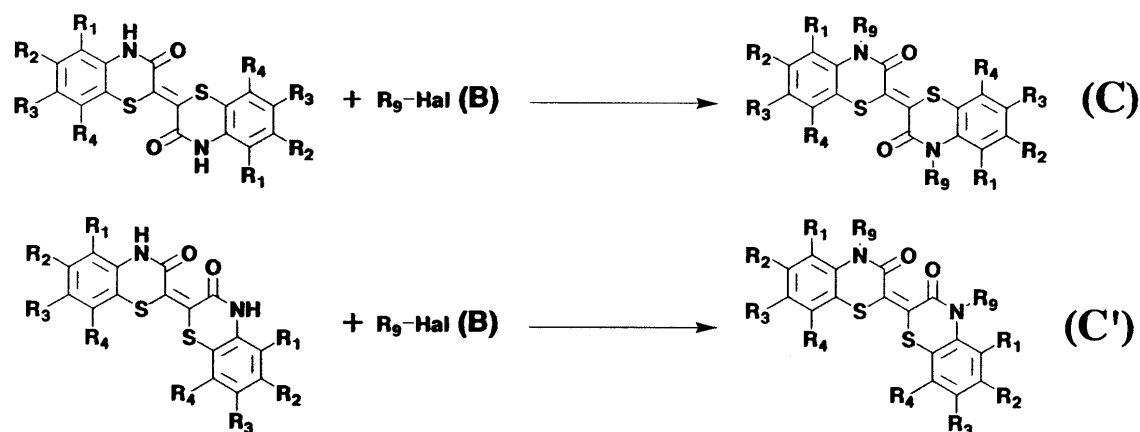
50

【 0 0 5 2 】

【 化 2 】



10



20

【 0 0 5 3 】

即ち、Helvetica Chem. Acta, 57(8), 2664-2678(1974)や特開 2 0 0 0 - 3 4 4 7 5 7 号公報に記載された公知の反応を用い、2 - アミノベンゼンチオールと無水ジクロロマレイン酸を、有機溶媒や、氷酢酸などの酸性有機溶媒中、もしくは水中で反応させる。このとき、反応条件を制御することでトランス型 (A) またはシス型 (A') を選択的に得ることができる。得られた (A) または (A') を一般式 (B) で表されるハロゲン化アルキル化合物またはハロゲン化アリール化合物と反応させることで、一般式 (C) または (C') で表されるベンゾチアジン - 3 - オン化合物を得ることができる。なお、一般式 (A)、(A')、(C)、(C') 中の R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> は、上述の R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> で示した置換基を表す。一般式 (B) 中の R<sub>9</sub> は上述の R<sub>9</sub> で示した置換基を表し、Hal は、塩素、臭素、ヨウ素の何れかを表す。

30

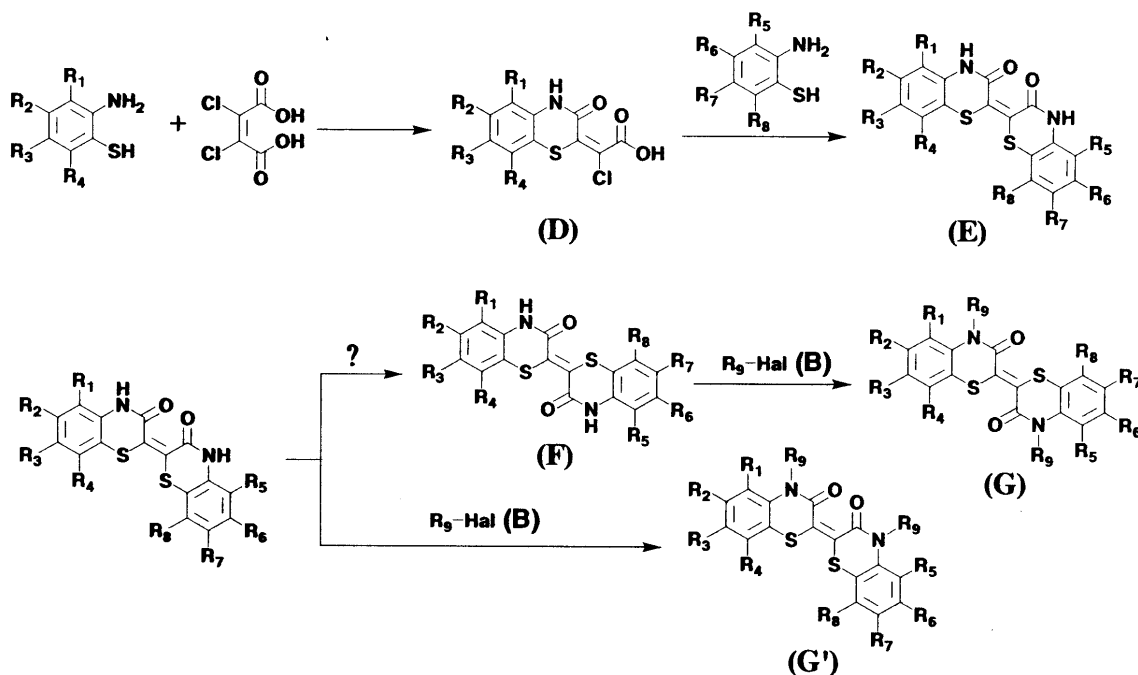
【 0 0 5 4 】

また、非対称なベンゾチアジン - 3 - オン化合物は、2 - アミノベンゼンチオール誘導体を出発原料として、以下のように合成できる。

【 0 0 5 5 】

40

## 【化 3】



10

## 【0056】

20

即ち、2 - アミノベンゼンチオール化合物とジクロロマレイン酸を反応させると、カルボン酸化合物 (D) を得ることができる。これに異なる 2 - アミノベンゼンチオール化合物を反応させると、一般式 (E) で表される化合物が得られる。得られた化合物 (E) を溶媒中で加熱すると異性化し、一般式 (F) で表される化合物が得られ、これに一般式 (B) で表されるハロゲン化アルキルもしくは、ハロゲン化アリールを反応させるとトランス - ベンゾチアジン - 3 - オン化合物 (G) が得られる。また、一般式 (E) で表される化合物を直接一般式 (B) で表されるハロゲン化アルキルもしくは、ハロゲン化アリールを反応させるとシス - ベンゾチアジン - 3 - オン化合物 (G') が得られる。なお、一般式 (D)、(E)、(F)、(G)、(G') 中の R<sub>1</sub>、R<sub>8</sub> は、上述の R<sub>1</sub> ないし R<sub>8</sub> で示した置換基を表す。一般式 (B) 中の R<sub>9</sub> は上述の R<sub>9</sub> で示した置換基を表し、Hal は、

30

## 【0057】

また、一般式 (G) や (G') 中の R<sub>1</sub> ないし R<sub>9</sub> の何れかが塩素、臭素、ヨウ素といったハロゲン原子、アミノ基、水酸基などの反応性官能基の場合、(G) や (G') に、アミン化合物やアルコール、アルキルボロン酸、アリールボロン酸などと反応させることで、新たな置換基を導入することもできる。

## 【0058】

また、出発原料を 2 - アミノベンゼンチオール化合物の代わりに、2 - アミノフェノール化合物を用いて反応を行うと、対応するベンゾオキサジン - 3 - オン化合物を得ることができる。

40

## 【0059】

これらの方法は、合成法の一例であり、本発明をなんら限定するものではない。

## 【0060】

有機 EL 素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は発光材料単独もしくは、少なくとも一つ以上の発光材料と、ホスト材料と呼ばれ発光材料にエネルギーを伝達する材料からなる。多層型の場合、上記発光層に加えて、陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。本発明の化合物は、均一な薄膜を形成することができるので、本発明の発光材料のみで発光層を形成することも可能である。多層型は、(陽極 / 正孔注入

50

帯域 / 発光層 / 陰極)、(陽極 / 発光層 / 電子注入帯域 / 陰極)、(陽極 / 正孔注入帯域 / 発光層 / 電子注入帯域 / 陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。本発明の化合物は、発光材料として使用できる。

#### 【0061】

発光層には、必要があれば、本発明の化合物に加えて、さらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせる使用することが出来る。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、複数の発光材料を組み合わせることで、白色の発光を得ることもできる。また、正孔注入帯域、発光層、電子注入帯域は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入帯域の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入帯域の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

10

#### 【0062】

本発明の化合物と共に発光層に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレンおよび色素レーザー用や増白用の蛍光色素等があるが、これらに限定されるものではない。

20

#### 【0063】

本発明の化合物および共に発光層に使用できる上記の化合物の発光層中での存在比率はどれが主成分であってもよい。つまり、上記の化合物および本発明における化合物のそれぞれの組み合わせにより、本発明における化合物は発光層を形成する主材料にも他の主材料中へのドーピング材料にも成り得る。

30

#### 【0064】

本発明の化合物と共に発光層に使用できる化合物で特に好ましいものとしては、ペリレン誘導体とジケトピロロピロール誘導体が挙げられる。

ペリレン環に付加する置換基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基などの1価の脂肪族炭化水素基、フェニル基、ナフチル基などの1価の芳香族炭化水素基、クロマニル基などの1価の脂肪族複素環基、フリル基、チエニル基などの1価の芳香族複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アリールアルキルアミノ基等が挙げられる。

40

#### 【0065】

また、上記のジケトピロロピロール誘導体は下記一般式[II]で示される構造およびN位のH原子を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環中に複素原子を有しても良い芳香族基に置換したものである。また本発明の化合物に属するものの2種以上の組み合わせでもよい。さらには前述の本発明の化合物と同様にジケトピロロピロール骨格のカルボニルの酸素原子部分を、他の電子求引性置換基に換えることもでき、本発明

50

の化合物と組み合わせて発光層に使用できる。

【 0 0 6 6 】

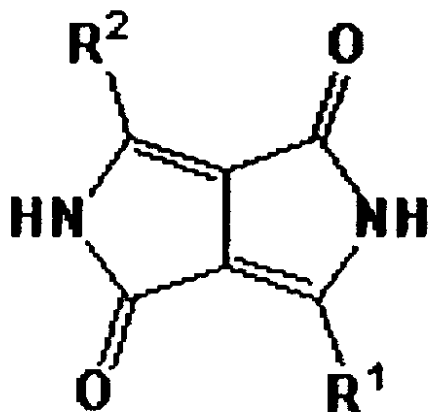
上記、ペリレン誘導体およびジケトピロロピロール誘導体の具体例としては特願 2 0 0 1 - 3 6 8 0 3 6 号公報、特願 2 0 0 2 - 1 8 0 0 9 号公報、特開 2 0 0 4 - 1 2 4 1 0 6 号公報、特開 2 0 0 2 - 0 1 2 8 6 1 号公報、特開 2 0 0 1 - 0 1 1 0 3 1 号公報、特開 2 0 0 4 - 1 7 5 6 7 4 号公報、特開 2 0 0 3 - 2 7 0 4 9 号公報、特開 2 0 0 3 - 1 5 5 2 8 6 号公報中に記載された具体例が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

一般式 [ I I ]

【 化 4 】

10



20

【 0 0 6 8 】

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入帯域または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

30

【 0 0 6 9 】

本発明の有機 E L 素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、アリーールアミン誘導体、フタロシアニン化合物ないしはトリフェニレン誘導体である。アリーールアミン誘導体の具体例としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ - m - トリル - 4, 4' - ビフェニルジアミン、N, N, N', N' - テトラ ( p - トリル ) - p - フェニレンジアミン、N, N, N', N' - テトラ - p - トリル - 4, 4' - ビフェニルジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ ( 1 - ナフチル ) - 4, 4' - ビフェニルジアミン、N, N' - ジ ( 4 - n - ブチルフェニル ) - N, N' - ジ - p - トリル - 9, 10 - フェナントレンジアミン、4, 4', 4'' - トリス ( N - フェニル - N - m - トリルアミノ ) トリフェニルアミン、1, 1 - ビス [ 4 - ( ジ - p - トリルアミノ ) フェニル ] シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマー等があるが、これらに限定されるものではない。

40

【 0 0 7 0 】

フタロシアニン ( P c ) 化合物の具体例としては、H<sub>2</sub>Pc、CuPc、CoPc、N

50



i P c、Z n P c、P d P c、F e P c、M n P c、C l A l P c、C l G a P c、C l I n P c、C l S n P c、C l<sub>2</sub> S i P c、( H O ) A l P c、( H O ) G a P c、V O P c、T i O P c、M o O P c、G a P c - O - G a P c 等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0071】

トリフェニレン誘導体の具体例としては、ヘキサメトキシトリフェニレン、ヘキサエトキシトリフェニレン、ヘキサヘキシルオキシトリフェニレン、ヘキサベンジルオキシトリフェニレン、トリメチレンジオキシトリフェニレン、トリエチレンジオキシトリフェニレンなどのヘキサアルコキシトリフェニレン類、ヘキサフェノキシトリフェニレン、ヘキサナフチルオキシトリフェニレン、ヘキサビフェニリルオキシトリフェニレン、トリフェニレンジオキシトリフェニレンなどのヘキサアリアルオキシトリフェニレン類、ヘキサアセトキシトリフェニレン、ヘキサベンゾイルオキシトリフェニレンなどのヘキサアシロキシトリフェニレン類等があるが、これらに限定されるものではない。

10

#### 【0072】

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入帯域への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

20

#### 【0073】

本発明の有機 E L 素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。具体的には、金属錯体化合物としては、8 - ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8 - ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8 - ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10 - ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10 - ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)クロロガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)(o - クレゾラート)ガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)(1 - ナフトラート)アルミニウム、ビス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)(2 - ナフトラート)ガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)フェノラートガリウム、ビス(o - (2 - ベンゾオキサゾリル)フェノラート)亜鉛、ビス(o - (2 - ベンゾチアゾリル)フェノラート)亜鉛、ビス(o - (2 - ベンゾトリアゾリル)フェノラート)亜鉛等があるが、これらに限定されるものではない。

30

#### 【0074】

また、含窒素五員誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5 - ビス(1 - フェニル) - 1, 3, 4 - オキサゾール、ジメチル P O P O P、2, 5 - ビス(1 - フェニル) - 1, 3, 4 - チアゾール、2, 5 - ビス(1 - フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - (4' - t e r t - ブチルフェニル) - 5 - (4" - ビフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、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) - 4 - t e r t - ブチルベンゼン]、2 - (4' - t e r t - ブチルフェニル) - 5 - (4" - ビフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2 - (4' - t e r t - ブチルフェニル)

40

50

- 5 - ( 4 " - ビフェニル ) - 1 , 3 , 4 - トリアゾール、 2 , 5 - ビス ( 1 - ナフチル ) - 1 , 3 , 4 - トリアゾール、 1 , 4 - ビス [ 2 - ( 5 - フェニルトリアゾリル ) ] ペンゼン等があるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 7 5 】

本有機 E L 素子においては、発光層中に、本発明の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも 1 種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機 E L 素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

【 0 0 7 6 】

有機 E L 素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 e V より大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO 基板、NE SA 基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【 0 0 7 7 】

陰極に使用される導電性物質としては、4 e V より小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム / 銀、マグネシウム / インジウム、リチウム / アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【 0 0 7 8 】

有機 E L 素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を 1 0 % 以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエチレンテレフレート板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。

【 0 0 7 9 】

本発明に係わる有機 E L 素子の各層の形成は、真空蒸着、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やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。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になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常膜厚は 5 n m から 1 0 μ m の範囲が適しているが、1 0 n m から 0 . 2 μ m の範囲がさらに好ましい。

【 0 0 8 0 】

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ - N - ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

## 【0081】

以上のように、有機EL素子の発光層に本発明の化合物を用いることにより、発光効率、最大発光輝度等の有機EL素子特性を改良することができた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能の発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。

## 【0082】

本発明の有機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、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、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

## 【0083】

本発明の蛍光材料は、有機EL素子、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー、有機トランジスタ等の分野においても使用できる。

## 【0084】

また本発明の蛍光材料は有機溶媒に可溶であり、蛍光着色剤として、印刷インク、インクジェット用インクあるいは筆記用インク等の蛍光インクに配合することができる。インク組成物の作成方法としては、本発明の蛍光材料を各種溶媒あるいは各種のインク用ワニスに含有させる方法等がある。

## 【0085】

各種溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系、フロン、トリクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化アルキル系、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系、アセトニトリル等のニトリル系等の溶媒が挙げられる。また、水と混合した溶媒を用いても良い。

## 【0086】

インク用ワニスとしては、油性インク用ワニス、例えば、ポリアミド系インク用ワニス（ポリアミド樹脂、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、n-ヘプタン、その他等）、アクリル系インク用ワニス（アクリル樹脂、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、その他等）、染料型インク用ワニス（アルコール、タンニン酸、またはフェノール樹脂等）、および蛍光インク用ワニス（エチルヒドロキシエチルセルロース、ロジンのペンタエリスツールエステル、ミネラルスピリット、その他等）が例示される。

## 【0087】

インク組成物に含有される、本発明の有機蛍光材料の濃度は、上記有機溶剤あるいはインク用ワニスに溶解する限度内であれば良いが、一般にインク組成物中に0.001～10重量%、好ましくは0.01～3重量%である。

## 【実施例】

## 【0088】

以下に本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明は、これによりなんら制限されるものではない。なお、例中の部は重量部を示す。

## 【0089】

実施例1 （合成例-1）

ジメチルスルホキシド100部、水酸化カリウム6.9部を入れた200mLフラスコに、2,2'-ビ-1,4-ベンゾチアジン-3,3'-(4H,4H)-ジオン5.0部を加えて窒素雰囲気下、室温で2時間攪拌した。これに、ヨウ化エチル12.0部を10分間かけて滴下し、さらに室温で1時間攪拌した。反応液をイオン交換水500部中に注ぎ込み、トルエンで抽出した。抽出液を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、減圧濃縮し、橙色個体を得た。これを酢酸エチルで再結晶し、下記式(2)の化合物4.6部（収率78%）を得た。元素分析値は、炭素62.67、水素4.78、窒素7.21であった。この化合物の粉末に365nmの紫外線を照射したところ、目視で橙黄色に発光してい

10

20

30

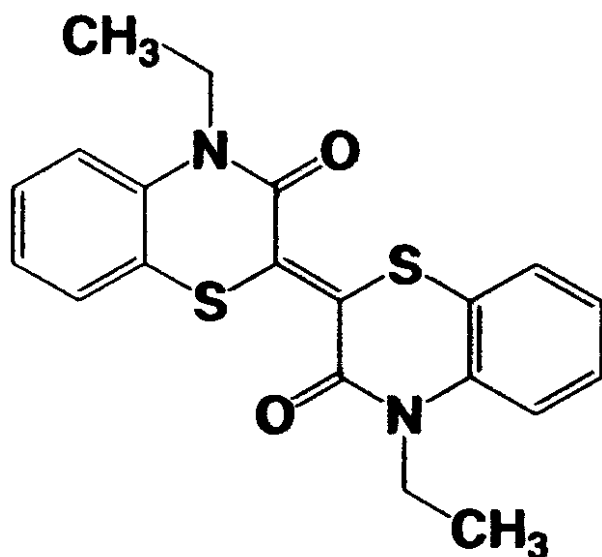
40

50

ることを確認した。

【 0 0 9 0 】

【 化 5 】



(2)

10

20

【 0 0 9 1 】

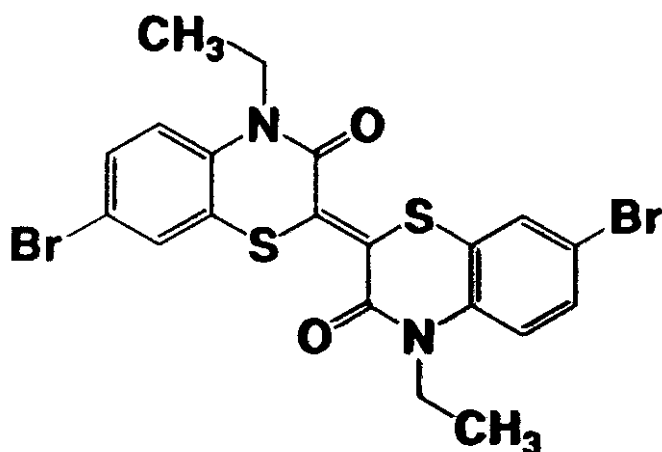
実施例 2 ( 合成例 - 2 )

2, 2' - ビ - 1, 4 - ベンゾチアジン - 3, 3' ( 4 H, 4 H ) - ジオンの代わりに、7, 7' - ジブromo - 2, 2' - ビ - 1, 4 - ベンゾチアジン - 3, 3' ( 4 H, 4 H ) - ジオンを用いて実施例 1 ( 合成例 1 ) と同様の方法で合成をおこない、下記式 ( 6 2 ) の化合物を得た ( 収率 5 4 % )。元素分析値は、炭素 4 4 . 5 1、水素 3 . 0 1、窒素 5 . 0 7 であった。この化合物の粉末に 3 6 5 n m の紫外線を照射したところ、目視で橙黄色に発光していることを確認した。

30

【 0 0 9 2 】

【 化 6 】



( 6 2 )

40

【 0 0 9 3 】

50

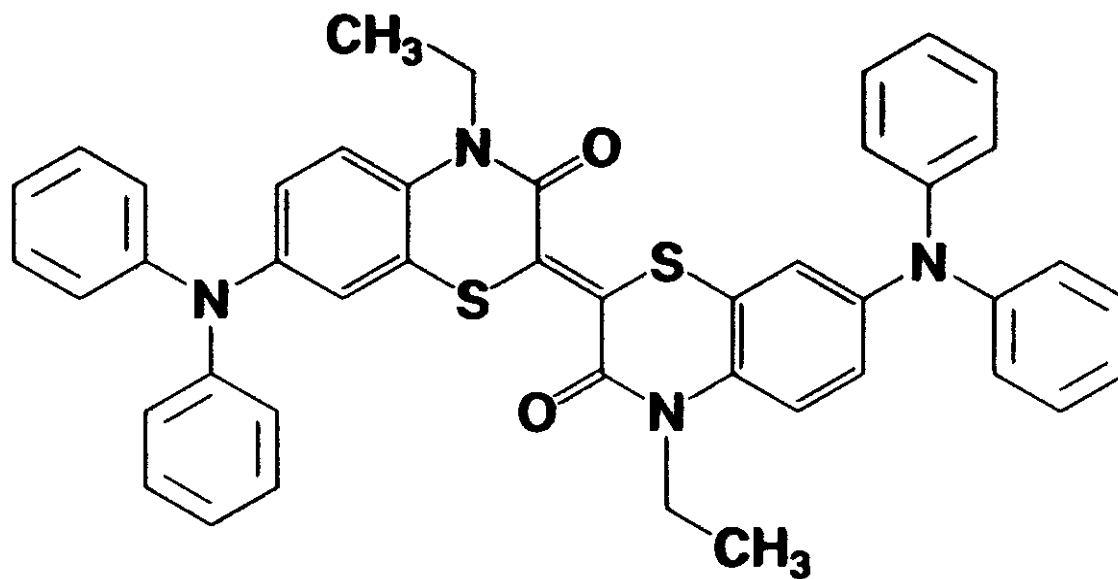
## 実施例 3 (合成例 - 3)

実施例 2 で得た化合物 (62) 5.0 部とジフェニルアミン 3.5 部、酢酸パラジウム 0.10 部、トリ - t - ブチルホスフィン 0.41 部、t - ブトキシナトリウム 2.0 部、トルエン 50 部をフラスコに入れ、窒素雰囲気下 5 時間加熱還流した。反応液をメタノール 100 部中に注ぎ込み、析出物をろ取した。得られた固体を、カラムクロマトグラフィ (シリカゲル、クロロホルム) で精製し、下記式 (66) の化合物 5.0 部 (収率 76%) を得た。元素分析値は、炭素 73.58、水素 5.04、窒素 7.94 であった。この化合物の粉末に 365 nm の紫外線を照射したところ、目視で赤色に発光していることを確認した。

【0094】

10

【化 7】



20

(66)

【0095】

30

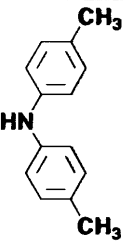
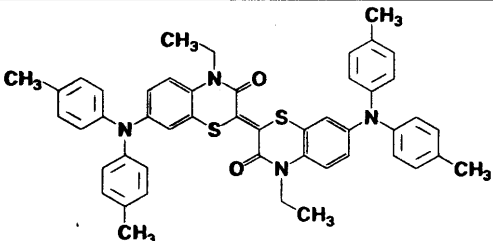
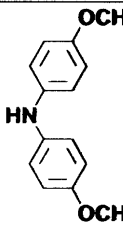
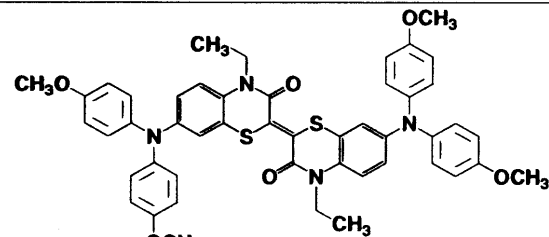
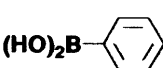
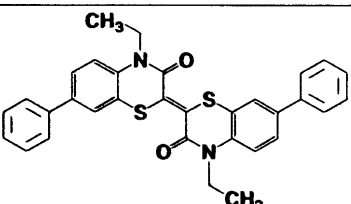
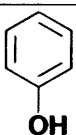
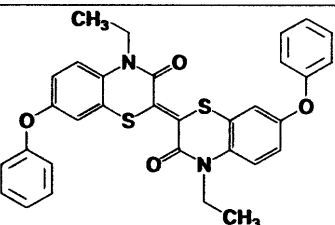
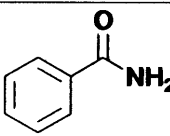
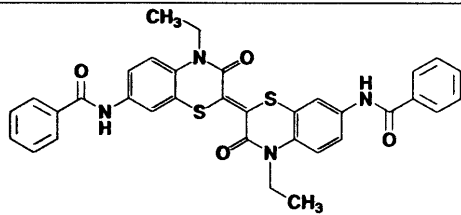
## 実施例 4 - 8

ジフェニルアミンの代わりに種々の化合物を用いて、実施例 3 (合成例 3) と同様の方法で合成を行った。それらをまとめて下記表 2 に記す。

【0096】

【表 2】

表 2

実施例	反応物	生成物 (化合物番号)	元素分析	発光色
4		 (67)	C 74.62 H 5.77 N 7.20	赤色
5		 (68)	C 68.92 H 5.28 N 6.73	赤色
6		 (65)	C 71.46 H 4.85 N 5.18	橙色
7		 (64)	C 67.96 H 4.59 N 4.88	橙色
8		 (69)	C 65.71 H 4.52 N 9.06	橙色

## 【0097】

## 実施例 9

化合物(2)を1.5部、水性グラビア用ワニス(スチレンアクリル酸タイプ)4.9部、3mm ガラスビーズ150部を225mlのマヨネーズビンに入れ、ペイントコンディショナーで90分分散後、追加用ワニス3.5部を加え、さらに10分間ペイントコンディショナーで分散し、ガラスビーズを濾別し、蛍光水性グラビアインキを得た。このインキをマニラボード紙に#3パーコーターで展色した。この塗布紙は通常の光(蛍光灯)下

10

20

30

40

50

では、弱冠橙色に着色されているだけであるが、365 nmの紫外光を照射すると鮮やかな橙色の発光色を呈した。また、本塗布紙を蛍光灯下1ヶ月間放置後、蛍光の退色の変化を目視にて観察した結果、蛍光の低下は認められなかった。

【0098】

実施例10

化合物(65)を3部、アクリル系ワニス(アクリル酸メチルメタクリレートのキシレン溶液300部、メチルエチルケトン100部からなる組成物を作成し、平坦なガラス上に塗布した。このガラス板は通常の光(蛍光灯)下では、弱冠橙色に着色されていた。これに、365 nmの紫外光を照射すると、鮮やかな橙色の発光色を呈した。また、本塗布紙を蛍光灯下1ヶ月間放置後、蛍光の退色の変化を目視にて観察した結果、蛍光の低下は認められなかった。

10

【0099】

実施例11

化合物(66)を1部、ポリビニルブチラール100部、キシレン250部、メチルエチルケトン150部からなるインキ組成物を作成し、無色の紙に展色した。この塗布紙は通常の光(蛍光灯)下では、弱冠赤色に着色していたのみであるが、365 nmの紫外光を照射すると、鮮やかな赤色の発光色を呈した。また、本塗布紙を蛍光灯下1ヶ月間放置後、蛍光の退色の変化を目視にて観察した結果、蛍光の低下は認められなかった。

【0100】

実施例12

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として化合物(2)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライトK-1300)を3:5:20の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピコーティング法により膜厚100 nmの発光層を得た。このとき得られた膜は非常に安定で、凝集し結晶化をおこすといった現象は観察されなかった。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150 nmの電極を形成して有機EL素子1を作製した。

20

【0101】

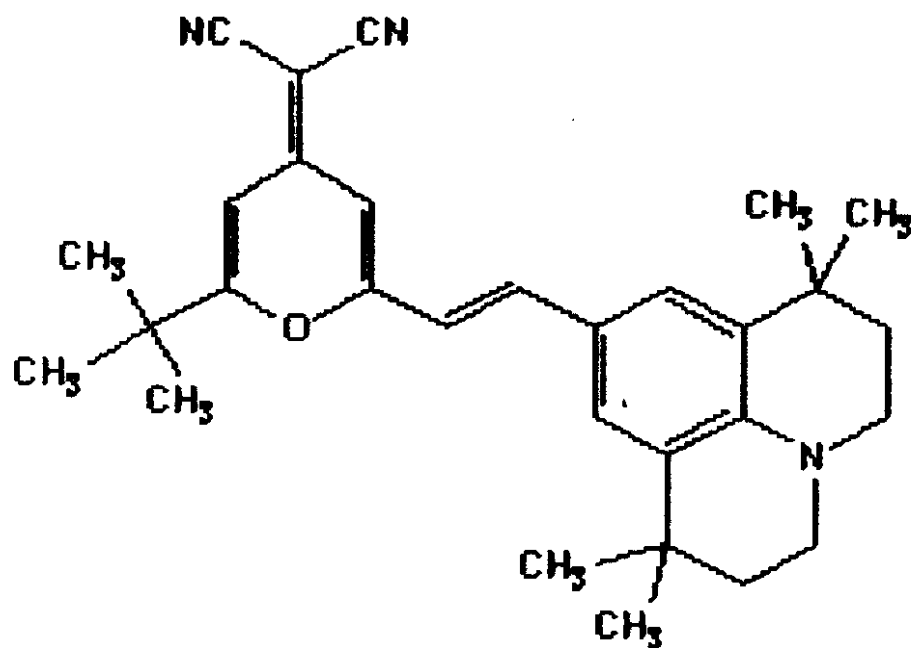
比較例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として下記化合物A、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライトK-1300)を3:5:20の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピコーティング法により膜厚100 nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150 nmの電極を形成して有機EL素子2を作製した。

30

【0102】

【化 8】



化合物A

【0103】

## 実施例 13

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N' (3-メチルフェニル) N, N' ジフェニル 1, 1' ビフェニル-4, 4' ジアミン (TPD) を真空蒸着して膜厚 40 nm の正孔注入層を得た。次いで、化合物 (2) を蒸着し膜厚 40 nm の発光層を作成し、次いでトリス (8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム錯体 (Alq<sub>3</sub>) を蒸着して膜厚 40 nm の電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を 10 : 1 で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して有機 EL 素子 3 を作製した。正孔注入層および発光層は  $10^{-6}$  Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。

【0104】

## 実施例 14

発光材料を化合物 (65) として用いた他は実施例 13 と同様にして素子 4 を作製した。

【0105】

## 比較例 2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N' (3-メチルフェニル) N, N' ジフェニル 1, 1' ビフェニル-4, 4' ジアミン (TPD) を真空蒸着して膜厚 40 nm の正孔注入層を得た。次いで、上記化合物 A を蒸着し膜厚 30 nm の発光層を作成し、次いでトリス (8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム錯体 (Alq<sub>3</sub>) を蒸着して膜厚 40 nm の電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を 10 : 1 で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して有機 EL 素子 5 を作製した。正孔注入層および発光層は  $10^{-6}$  Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。

【0106】

## 実施例 15

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N' (3-メチルフェニル) N, N' ジフェニル 1, 1' ビフェニル-4, 4' ジアミン (TPD) を真空蒸着して膜厚



50 nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(2)とトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体( $Alq_3$ )を3:97の比率で共蒸着し膜厚50 nmの発光層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体( $Alq_3$ )を蒸着して膜厚50 nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100 nmの電極を形成して有機EL素子6を作製した。正孔注入層および発光層は $10^{-6}$  Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。

【0107】

#### 実施例16

発光材料を化合物(66)として用いた他は実施例15と同様にして素子7を作製した。

10

【0108】

#### 実施例17

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚30 nmの第一正孔注入層を得た。次いで、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを真空蒸着して、膜厚20 nmの第二正孔注入層を得た。さらに、化合物(67)を真空蒸着して、膜厚30 nmの発光層を作成し、さらに $Alq_3$ を真空蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を作成した。その上に、フッ化リチウム(LiF)を0.2 nm、次いでアルミニウム(Al)を150 nm真空蒸着することで電極を形成して、有機EL素子8を作製した。各層は $10^{-6}$  Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。

20

【0109】

#### 実施例18

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを真空蒸着して膜厚40 nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(65)を真空蒸着して膜厚30 nmの発光層を作成し、さらに3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾールを蒸着して膜厚30 nmの第一電子注入層を作成し、次に、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を蒸着して膜厚30 nmの第二電子注入層を得た。さらにその上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚250 nmの電極を形成して有機EL素子9を作製した。各層は $10^{-6}$  Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。

30

【0110】

#### 実施例19

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを真空蒸着して膜厚30 nmの正孔注入層を得た。次いで、発光材料である化合物(67)と3-ジ(p-トリル)アミノペリレンを4:96の重量比で共蒸着して膜厚40 nmの発光層を作成し、次いでビス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を得た。その上にまず、LiFを0.5 nm、さらにAlを200 nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子10を作製した。各層は $10^{-6}$  Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。

40

【0111】

#### 比較例3

発光材料を化合物(67)の代わりに、上記化合物Aを用いた他は、実施例19と同様にして有機EL素子11を作成した。

【0112】

以上のようにして作製した有機EL素子を用いて、窒素雰囲気下で有機EL特性を測定した。各素子の印加電圧5 Vにおける発光輝度、最大発光輝度、発光効率および発光色を示す。

【0113】

50

【表 3】

表 3

	素子	輝度 (5 V, c d/m <sup>2</sup> )	最大輝度 (c d/m <sup>2</sup> )	効率 (lm/W)	発光色
実施例 1 2	1	1 2 0	5 0 0 0	0. 4	橙色
比較例 1	2	6 0	5 0 0	0. 1	橙色
実施例 1 3	3	1 5 0	9 0 0 0	1. 3	橙色
実施例 1 4	4	1 4 0	1 2 0 0 0	1. 5	橙色
比較例 2	5	8 0	9 0 0 0	0. 7	橙色
実施例 1 5	6	3 5 0	1 3 0 0 0	1. 9	橙色
実施例 1 6	7	4 3 0	1 5 0 0 0	2. 0	赤色
実施例 1 7	8	4 2 0	1 1 0 0 0	1. 4	赤色
実施例 1 8	9	3 8 0	1 0 0 0 0	1. 6	橙色
実施例 1 9	1 0	5 5 0	1 6 0 0 0	2. 1	赤色
比較例 3	1 1	3 6 0	9 0 0 0	1. 2	赤色

10

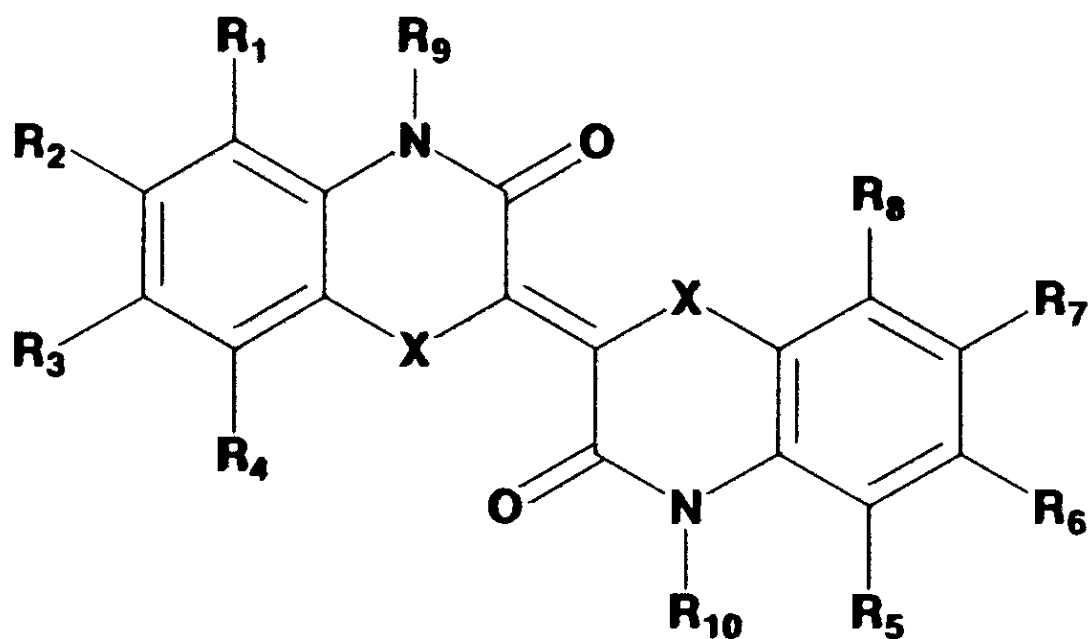
20

## 【 0 1 1 4 】

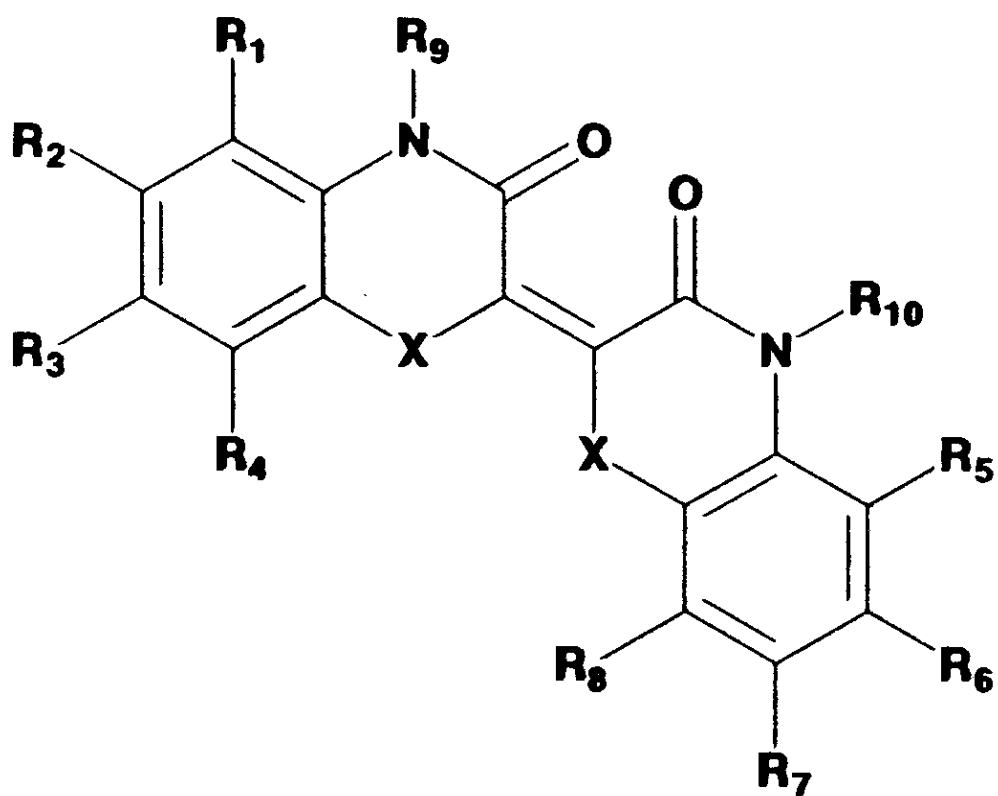
本発明の蛍光材料を、有機 E L 素子材料の発光材料として使用した有機 E L 素子は、黄橙色から赤色の領域の発光ができ、かつ、従来に比べて高い発光効率で高輝度であり、長い発光寿命を持つ。

フロントページの続き

【要約の続き】



一般式(Ia)



一般式(Ib)

[式中、 $R_1 - R_8$ は、互いに独立に、水素原子などを意味する。

$R_9 - R_{10}$ は、互いに独立に、アルキル基、アリール基、または複素環基を意味し、

XおよびYは、互いに独立に、酸素原子、または硫黄原子を意味する。]

专利名称(译)	荧光材料		
公开(公告)号	<a href="#">JP2006219623A</a>	公开(公告)日	2006-08-24
申请号	JP2005035979	申请日	2005-02-14
[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)	东洋インキ制造株式会社		
[标]发明人	高田 泰行		
发明人	高田 泰行		
IPC分类号	C09K11/06 C07D279/16 H01L51/50		
FI分类号	C09K11/06.655 C07D279/16 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/DB03 4C036/AA02 4C036/AA07 4C036/AA11 4C036/AA17 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC02 3K107/CC06 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD66		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供用于有机EL器件的荧光材料，其具有优异的辐射黄红色光，几乎不引起浓度猝灭，并且可以表现出高发光亮度和长寿命的组合。ZOLUTION：荧光材料由通式（Ia）或（Ib）表示。式中，R<sup>SB1</sup>-R<sup>SB8</sup>独立地为氢原子等。R<sup>SB9</sup>-R<sup>SB10</sup>独立地为烷基，芳基或杂环基。X和Y独立地为氧原子或硫原子。Z

