

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4512217号
(P4512217)

(45) 発行日 平成22年7月28日 (2010. 7. 28)

(24) 登録日 平成22年5月14日 (2010. 5. 14)

(51) Int. Cl.	F I	
C08G 77/60 (2006.01)	C08G 77/60	
C07F 7/08 (2006.01)	C07F 7/08	C
C07F 7/10 (2006.01)	C07F 7/10	S
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06	660
H05B 33/10 (2006.01)	C09K 11/06	680
請求項の数 8 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平11-234241	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成11年8月20日 (1999. 8. 20)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2001-55447 (P2001-55447A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成13年2月27日 (2001. 2. 27)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成16年8月20日 (2004. 8. 20)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100073874
			弁理士 萩野 平
		(74) 代理人	100066429
			弁理士 深沢 敏男
		(74) 代理人	100093573
			弁理士 添田 全一
		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 アリールシラン化合物、発光素子材料およびそれを使用した発光素子

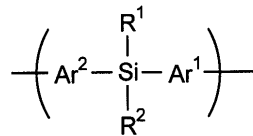
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

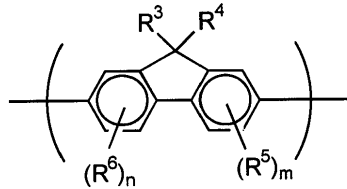
下記一般式(1)で表される繰返し単位と下記一般式(2)で表される繰返し単位をそれぞれ一つ以上主鎖骨格として有し、一般式(1)で表される繰返し単位と前記一般式(2)で表される繰返し単位とが、交互に連結し、ポリスチレン換算重量平均分子量が1,000~5,000,000である化合物。

【化1】

一般式(1)



一般式(2)



10

R^1 , R^2 はアリール基又はピリジル基を表す。 Ar^1 , Ar^2 はアリーレン連結基またはピラジレンを表す。 R^3 , R^4 は水素原子またはアルキル基を表す。 R^5 , R^6 は置換基を表す。 m , n は0を表す。

【請求項2】

R^1 , R^2 がアリール基を表し、 Ar^1 , Ar^2 がアリーレン連結基を表し、 R^3 , R^4 はアルキル基を表すことを特徴とする請求項1に記載の化合物。

20

【請求項3】

Ar^1 , Ar^2 はフェニレン基を表し、 R^3 , R^4 は炭素数1~20のアルキル基を表すことを特徴とする請求項1又は2に記載の化合物。

【請求項4】

R^1 , R^2 がフェニル基を表し、 R^3 , R^4 は炭素数1~10のアルキル基を表すことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の化合物。

【請求項5】

蛍光極大波長 max が400~500nmであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の化合物。

30

【請求項6】

請求項1~5のいずれかに記載の化合物から成る発光素子材料。

【請求項7】

一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層が請求項6に記載の発光素子材料を少なくとも一種含有する層であることを特徴とする発光素子。

【請求項8】

請求項6に記載の発光素子材料を塗布プロセスで成膜し、かつ、請求項6に記載の発光素子材料を発光層に少なくとも一種含有する請求項7に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規シラン化合物、電気エネルギーを光に変換して発光できる発光素子用材料および発光素子に関し、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア等の分野に好適に使用できる発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機電界発光(有機エレクトロルミネッセンス)素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、有望な表

50

示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する発光素子が知られている（アプライド フィジックス レターズ，51巻，913頁，1987年）。この文献に記載された発光素子はトリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム錯体（Alq）を電子輸送材料として用い、正孔輸送材料（アミン化合物）と積層させることにより、従来の単層型素子に比べて発光特性を大幅に向上させている。

【0003】

〔有機〕発光素子において高輝度発光を実現しているものは有機物質を真空蒸着によって積層している素子であるが、製造工程の簡略化、加工性、大面積化等の観点から塗布方式による素子作製が望ましい。しかしながら、従来の塗布方式で作製した素子では特に青色発光素子では、発光輝度、発光効率の点で蒸着方式で作製した素子に劣っており、新規青色発光材料の開発が望まれていた。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、新規アリールシラン化合物、発光特性が良好な発光素子およびそれを可能にする発光素子用材料の提供にある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

この課題は下記手段によって達成された。

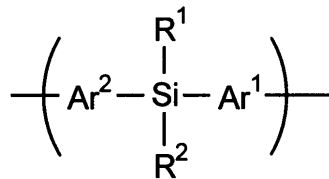
1. 下記一般式（1）で表される繰返し単位と下記一般式（2）で表される繰返し単位をそれぞれ一つ以上主鎖骨格として有し、一般式（1）で表される繰返し単位と前記一般式（2）で表される繰返し単位とが、交互に連結し、ポリスチレン換算重量平均分子量が1,000～5,000,000である化合物。

20

【0006】

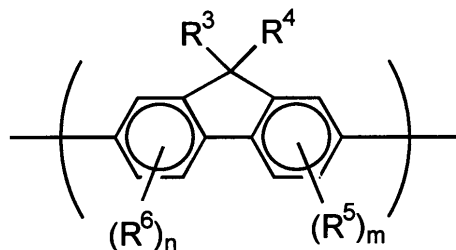
【化2】

一般式（1）



30

一般式（2）



40

【0007】

R¹，R²はアリール基又はピリジル基を表す。Ar¹，Ar²はアリーレン連結基またはピラジレンを表す。R³，R⁴は水素原子またはアルキル基を表す。R⁵，R⁶は置換基を表す。m，nは0を表す。

2. R¹，R²がアリール基を表し、Ar¹，Ar²がアリーレン連結基を表し、R³，R⁴はアルキル基を表すことを特徴とする上記1に記載の化合物。

3. Ar¹，Ar²はフェニレン基を表し、R³，R⁴は炭素数1～20のアルキル基を表す

50

ことを特徴とする上記 1 又は 2 に記載の化合物。

4. R^1 , R^2 がフェニル基を表し、 R^3 , R^4 は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表すことを特徴とする上記 1 ~ 3 のいずれかに記載の化合物。

5. 蛍光極大波長 max が 400 ~ 500 nm であることを特徴とする上記 1 ~ 4 のいずれかに記載の化合物。

6. 上記 1 ~ 5 のいずれかに記載の化合物から成る発光素子材料。

7. 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層が上記 6 に記載の発光素子材料を少なくとも一種含有する層であることを特徴とする発光素子。

8. 上記 6 に記載の発光素子材料を塗布プロセスで成膜し、かつ、上記 6 に記載の発光素子材料を発光層に少なくとも一種含有する上記 7 に記載の発光素子。

10

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明は、前記一般式(1)で表される繰返し単位と前記一般式(2)で表される繰返し単位をそれぞれ一つ以上主鎖骨格として有し、前記一般式(1)で表される繰返し単位と前記一般式(2)で表される繰返し単位とが、交互に連結し、ポリスチレン換算重量平均分子量が 1,000 ~ 5,000,000 である化合物に関するものであるが、その他の事項についても記載した。

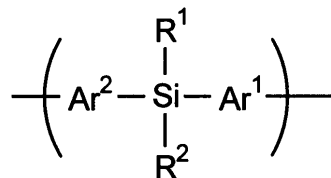
以下、本発明について詳細に説明する。本発明の化合物は、一般式(1)で表される繰返し単位と一般式(2)で表される繰返し単位をそれぞれ一つ以上含む化合物である。

20

【0009】

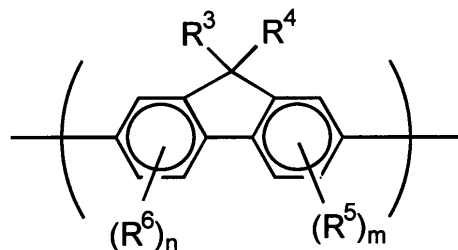
【化3】

一般式(1)



30

一般式(2)



40

【0010】

一般式(1)について説明する。

R^1 , R^2 は置換基を表す。置換基としては、例えばアルキル基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 6、例えばメチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる)、アルケニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、さらに好ましくは炭素数 2 ~ 6、例えば、プロペニル基などが挙げられる)、アルキニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、さらに好ましくは炭素数 2 ~ 6、例えば、エチニル基

50

などが挙げられる)、アリアル基(好ましくは炭素数6~40、より好ましくは炭素数6~20、さらに好ましくは炭素数6~12、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられる)、ヘテロアリアル基(好ましくは、酸素原子または硫黄原子または窒素原子を含むものであり、好ましくは炭素数1~40、より好ましくは炭素数2~20、さらに好ましくは炭素数3~12、例えば、ピリジル基、チエニル基、カルバゾリル基などが挙げられる)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12、さらに好ましくは炭素数1~6、例えばメトキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる)、アリアルオキシ基(好ましくは炭素数6~40、より好ましくは炭素数6~20、さらに好ましくは炭素数6~12、例えば、フェノキシ基、ナフトキシ基、ピレニルオキシ基などが挙げられる)、ヘテロ環基(好ましくは、酸素原子または硫黄原子または窒素原子を含むものであり、好ましくは炭素数1~40、より好ましくは炭素数2~20、さらに好ましくは炭素数3~12、例えば、ピペリジル基、モルホリノ基等が挙げられる)、シリル基(好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数3~20、さらに好ましくは炭素数3~12、例えばトリメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。

10

【0011】

R^1 , R^2 は、好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アリアル基、ヘテロアリアル基、アルコキシ基であり、より好ましくは、アルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基であり、さらに好ましくはアリアル基、ヘテロアリアル基、特に好ましくはアリアル基である。

20

【0012】

Ar^1 , Ar^2 はそれぞれアリーレン基(好ましくは炭素数6~40、より好ましくは炭素数6~30さらに好ましくは炭素数6~12、例えば、フェニレン、ナフタレン、アントラセニレン、ピレニレンなど)、又は、ヘテロアリーレン基(好ましくは、酸素原子、硫黄原子、窒素原子のいずれかを含み、好ましくは炭素数1~50、より好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばイミダゾリレン、ピリジレン、ピラジレン、フリレン、ベンズアゾレン(ベンズオキサゾレン、ベンズイミダゾリレン、ベンズチアゾリレン)好ましくはベンズオキサゾレン、ベンズイミダゾリレン、より好ましくは、ベンズイミダゾリレン)、トリアゾリレン基などが挙げられる。)を表す。

30

【0013】

Ar^1 , Ar^2 は、好ましくは、アリーレン基、含窒素ヘテロアリーレン基であり、より好ましくはアリーレン基であり、さらに好ましくは、フェニレン基であり、特に好ましくは無置換*p*-フェニレン基である。

【0014】

一般式(2)について説明する。

R^3 , R^4 は水素原子または置換基を表す。置換基としては例えばアルキル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメチル、エチル、*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばビニル、アリル、2-プテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリアル基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチル、アントラニルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数

40

50

1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 10 であり、例えばメトキシ、エトキシ、プトキシ、2 - エチルヘキシロキシなどが挙げられる。)、アリーールオキシ基 (好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシ、1 - ナフチルオキシ、2 - ナフチルオキシなどが挙げられる。)、ヘテロアリーールオキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばピリジルオキシ、ピラジロキシ、ピリミジロキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。)、アシル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピパロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリーールオキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 7 ~ 30、より好ましくは炭素数 7 ~ 20、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリーールオキシカルボニルアミノ基 (好ましくは炭素数 7 ~ 30、より好ましくは炭素数 7 ~ 20、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基 (好ましくは炭素数 0 ~ 30、より好ましくは炭素数 0 ~ 20、特に好ましくは炭素数 0 ~ 12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリーールチオ基 (好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、ヘテロアリーールチオ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばピリジルチオ、2 - ベンズイミゾリルチオ、2 - ベンズオキサゾリルチオ、2 - ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子 (例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニ

10

20

30

40

50

ル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。

【0015】

R^3 , R^4 は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基であり、さらに好ましくはアルキル基である。

【0016】

R^5 , R^6 は置換基を表す。置換基としては例えば前記 R^3 で記載した基が挙げられる。 R^5 , R^6 は、好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基であり、さらに好ましくはアルキル基である。

【0017】

m , n は0~3の整数を表す。 m , n が2以上の場合、複数の R^5 , R^6 は同じであっても異なってもよい。 m , n は、好ましくは0, 1であり、より好ましくは0である。

【0018】

本発明の化合物は、一般式(1)で表される繰り返し単位を2つ以上有することが好ましく、4つ以上有することがより好ましい。また、一般式(2)で表される繰り返し単位を2つ以上有することが好ましく、4つ以上有することがより好ましい。

本発明の化合物は、一般式(1)、(2)の繰り返し単位を主鎖、側鎖のどちらに有していてもよいが、一般式(1)、(2)の繰り返し単位を主鎖上に有することが好ましい。

【0019】

本発明の化合物の重量平均分子量(ポリスチレン換算)は、好ましくは1,000~5,000, 000、より好ましくは2,000~1,000, 000、さらに好ましくは3,000~100, 000である。

【0020】

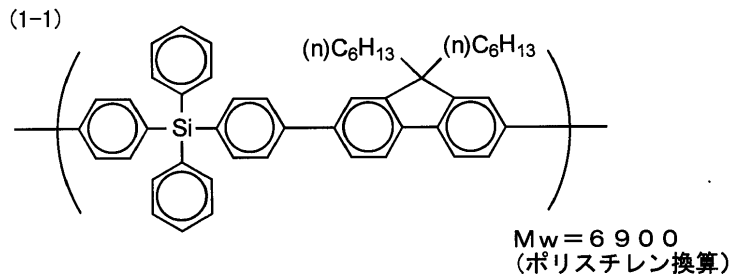
本発明の化合物は、その蛍光スペクトルのmax(最大発光波長)が400~500nmであることが好ましく、400~480nmであることがより好ましく、400~460nmであることがさらに好ましい。

【0021】

次に一般式(1)の化合物例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0022】

【化4】



【0023】

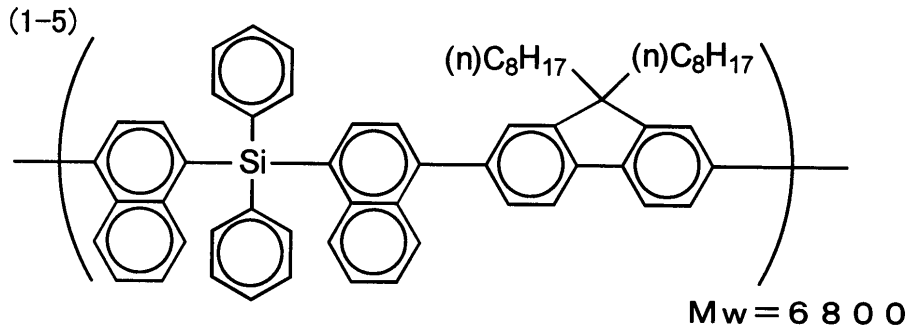
【化5】

10

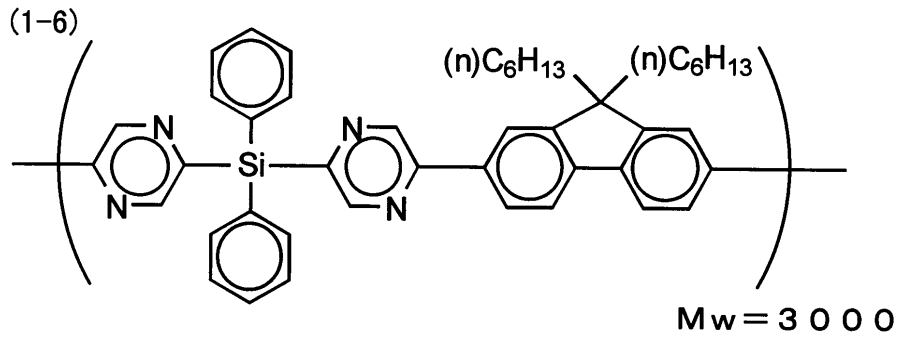
20

30

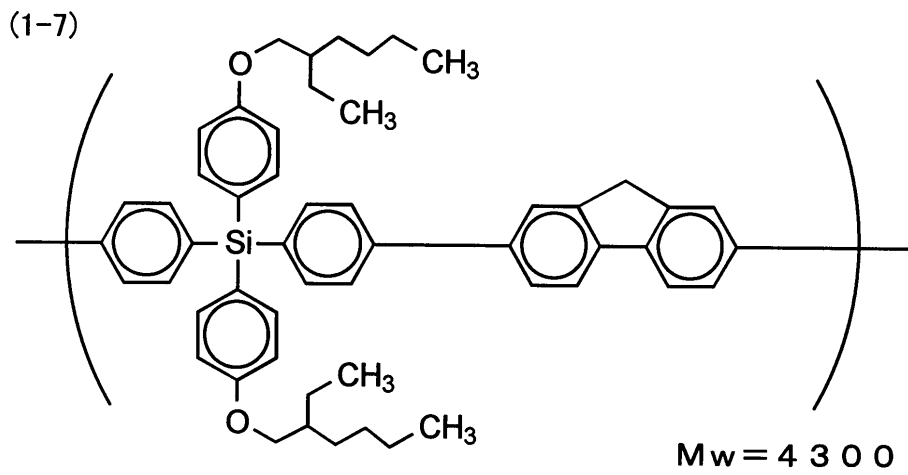
40



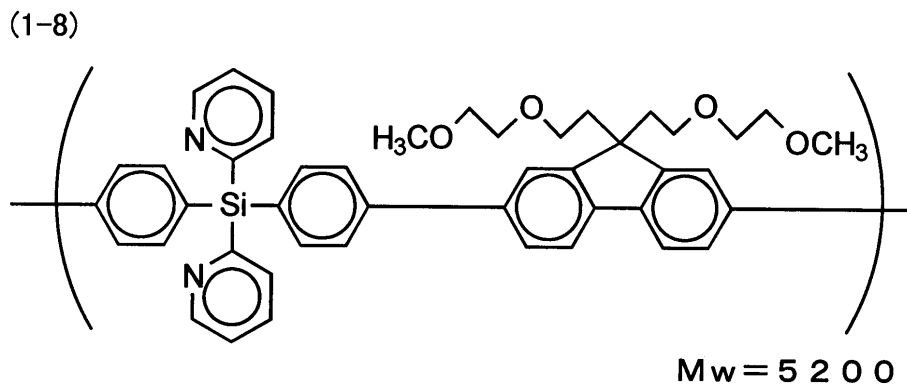
10



20



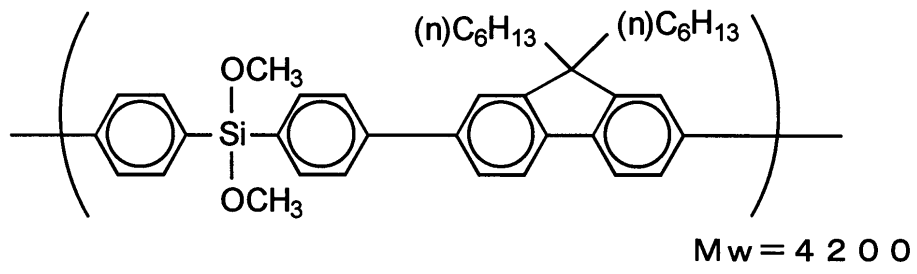
30



40

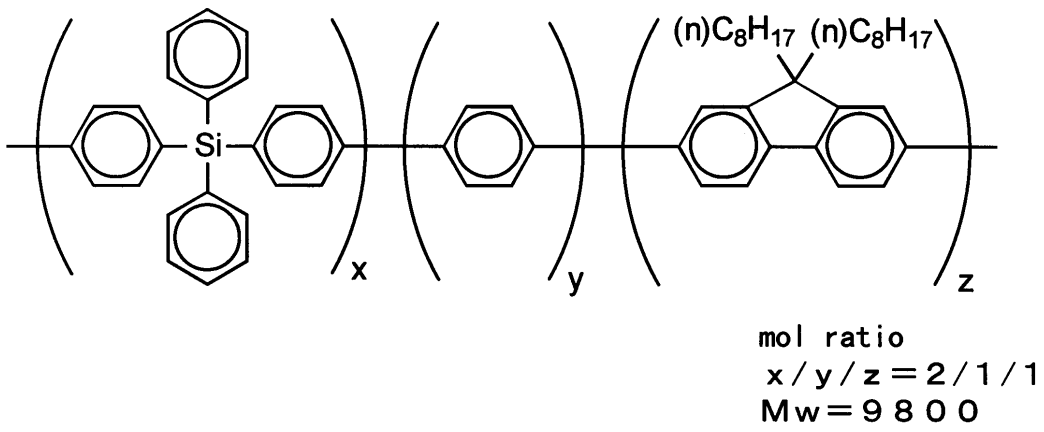
【 0 0 2 4 】
【 化 6 】

(1-9)



10

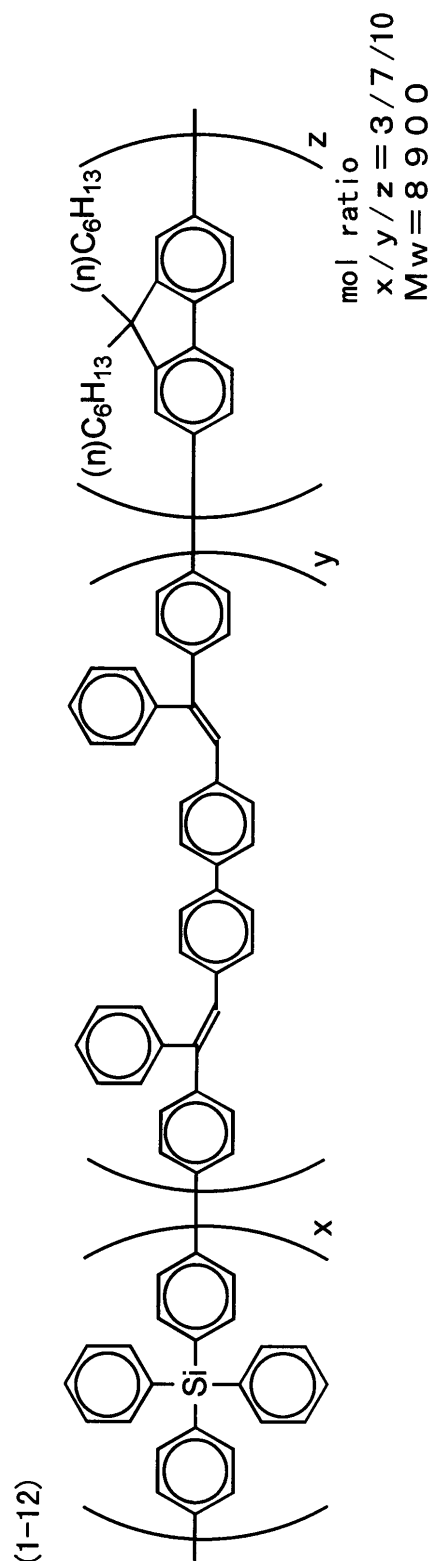
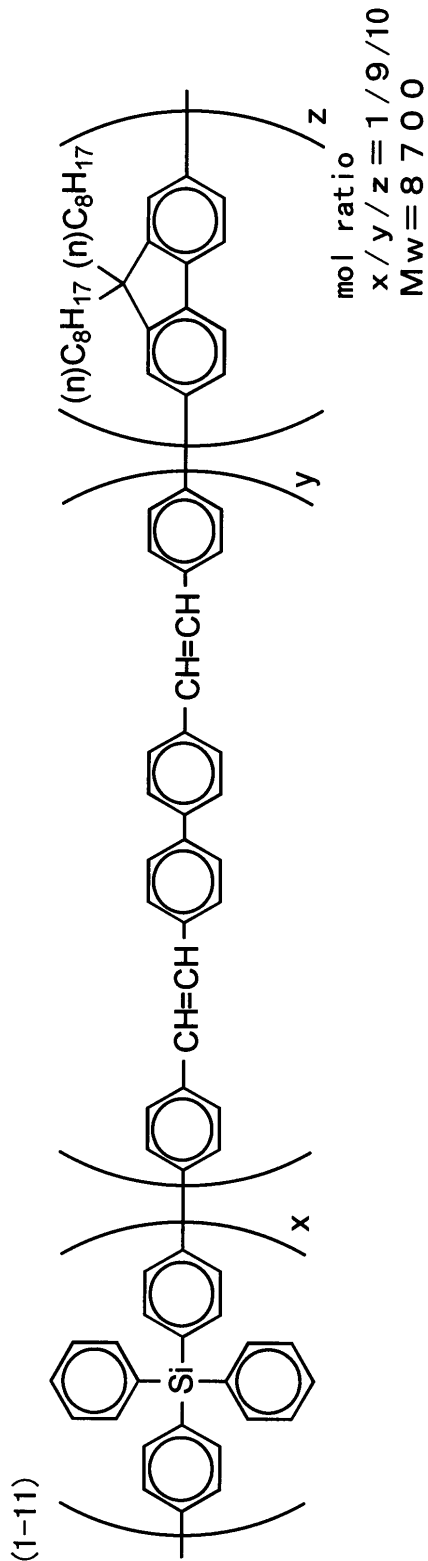
(1-10)



20

【 0 0 2 5 】

【 化 7 】



10

20

30

40

【0026】

次に、本発明の化合物の製造方法について述べる。本発明の化合物は、種々の公知の手法で合成可能であり、例えば、アリールハライドをニッケルまたは銅誘導体存在下ホモカップリングし炭素炭素結合を生成する合成（重合）法、アリールハライド誘導体とビニルベンゼン誘導体をパラジウム触媒存在下反応させ炭素炭素結合を生成する合成（重合）法、ホウ酸誘導体またはホウ酸エステル誘導体とアリールハライド誘導体またはアリールトリフラート誘導体をパラジウム触媒存在下反応させカップリングさせ炭素炭素結合を生成す

50

る重合法、アルキルハライド誘導体同士を塩基存在下反応させ、炭素炭素結合を生成する合成（重合）法が挙げられるが、パラジウム触媒存在下炭素炭素結合を生成する合成（重合）法好ましい。ホウ酸誘導体とアリールハライド誘導体をパラジウム触媒存在下重合する手法がさらに好ましい。

【0027】

ホウ酸誘導体としては、置換または無置換のアリールホウ酸誘導体（例えば、1,4-フェニルジホウ酸、4,4'-ビフェニルジホウ酸等が挙げられる）、ヘテロアリールホウ酸誘導体（例えばピリジルジホウ酸などが挙げられる）などが挙げられる。ホウ酸エステル誘導体としては、置換または無置換のアリールホウ酸エステル誘導体（例えば、フェニルジホウ酸ピナコールエステル）、ヘテロアリールホウ酸エステル誘導体（例えばピリジルジホウ酸ピナコールエステル誘導体）などが挙げられる。

10

【0028】

アリールハライド誘導体のハロゲン原子は、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。アリールハライド誘導体としては、例えば、ジプロモベンゼン誘導体、ジプロモビフェニル誘導体等が挙げられる。アリールトリフラート誘導体としては、例えば、ジトリフルオロメタンスルホニルベンゼン誘導体等が挙げられる。

【0029】

パラジウム触媒としては、特に限定しないが、例えば、パラジウムテトラキストリフェニルホスフィン、パラジウムカーボン、酢酸パラジウム、パラジウムジクロライド（ $dppf$ ）（ $dppf$: 1,1'-ビスジフェニルホスフィノフェロセン）などが挙げられる。トリフェニルホスフィンなどの配位子を同時に添加しても良い。

20

【0030】

本反応は、塩基を用いたほうが好ましい。用いる塩基の種類は特に限定しないが、例えば、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、トリエチルアミンなどが挙げられる。用いる塩基の量は特に限定しないが、ホウ酸（エステル）部位に対して、好ましくは0.1~20当量、特に好ましくは1~10当量である。

【0031】

本反応は溶媒を用いた方が好ましい。用いる溶媒は特に限定しないが、例えば、エタノール、水、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、トルエン、テトラヒドロフラン及びそれらの混合溶媒を用いることができる。

30

【0032】

次に、本発明の化合物を含有する発光素子に関して説明する。本発明の発光素子は、本発明の化合物を利用する素子であればシステム、駆動方法、利用形態など特に問わないが、本発明の化合物からの発光を利用するもの、または本化合物を電荷輸送材料として利用する物が好ましい。代表的な発光素子として有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子を挙げることができる。

【0033】

本発明の化合物を含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましく、コーティング法がより好ましい。

40

【0034】

本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0035】

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、

50

金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～500 nmである。

10

【0036】

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。

陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。

20

陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0037】

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K等）及びそのフッ化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることもできる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～1 μmである。

30

陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。

40

陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百 Ω以下が好ましい。

【0038】

発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルプタジエン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキ

50

サジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピスチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体、本発明の化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm ~ 5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm ~ 1 μmであり、更に好ましくは10 nm ~ 500 nmである。

発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、LB法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0039】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン誘導体、本発明の化合物等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm ~ 5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm ~ 1 μmであり、更に好ましくは10 nm ~ 500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0040】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、本発明の化合物等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm ~ 5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm ~ 1 μmであり、更に好ましくは10 nm ~ 500 nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよ

10

20

30

40

50

いし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0041】

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法を適用できる。

【0042】

【実施例】

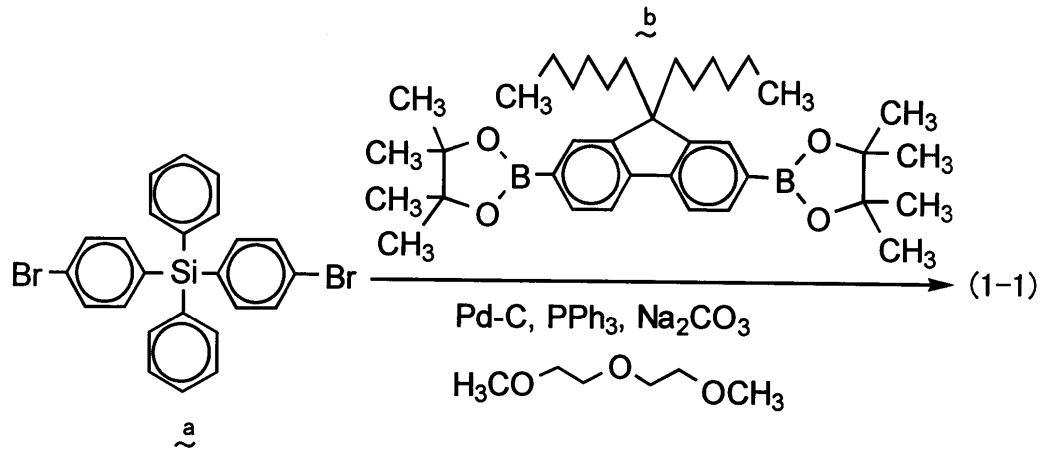
以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

（1-1）の合成

ビスプロモフェニルジフェニルシラン a 0.87 g、ビスポリックアシッドピナコールエステル誘導体 b 1.0 g、炭酸ナトリウム 0.75 g、トリフェニルホスフィン 0.14 g、パラジウムカーボン 0.05 g にジエチレングリコールジメチルエーテル 20 ml を加え還流攪拌した。8時間後、反応溶液をクロロホルム 200 ml、水 200 ml で希釈し、セライトろ過した。有機層を水 200 ml で2回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を濃縮し、残さにメタノール 300 ml を加え、析出した固体を濾別した。白色固体（1-1）1.2 g が得られた。GPCを測定したところ、ポリスチレン換算分子量 Mw = 6900 であった。また、（1-1）40 mg をジクロロエタン 3 ml に溶解し、2000 rpm, 10 秒でスピンコートし作製した薄膜の膜蛍光極大波長 max は 403 nm であった。

【0043】

【化8】



10

【0044】

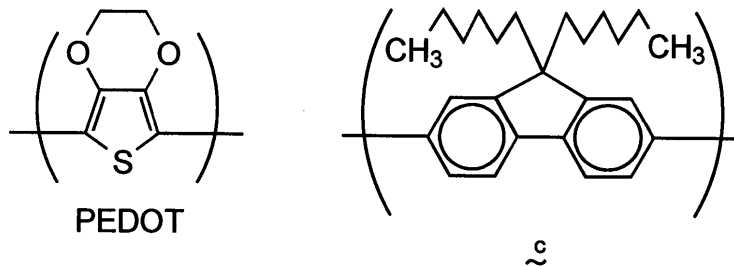
比較例 1

洗浄したITO基板上に、Baytron P (PEDOT-PSS溶液 (ポリジオキシエチレンチエニレン-ポリスチレンスルホン酸ドープ体) / パイエル社製) を 2000 rpm、60秒でスピコートした後、100℃で1時間真空乾燥し、ホール輸送性膜を作製した (膜厚約40nm)。化合物c (Mw = 6300) 40mgをジクロロエタン3mlに溶解し、先に作製したPEDOT-PSS層上にスピコートした (2000rpm, 20秒)。有機薄膜上にパターンニングしたマスク (発光面積が4mm×5mmとなるマスク) を設置し、蒸着装置内でマグネシウム:銀 = 10:1を50nm共蒸着した後、銀50nmを蒸着した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、発光波長を浜松フォトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果、色度値 (0.19, 0.22) の青緑色発光が得られ、11Vで122cd/m²の輝度が得られた。

20

【0045】

【化9】



30

【0046】

実施例 1

化合物cの代わりに、本発明の化合物(1-1)を用い、比較例1と同様に素子作製評価した。その結果、色度値 (0.14, 0.10) の色純度の高い青色発光が得られ、13Vで310cd/m²の輝度が得られた。

【0047】

実施例 2

化合物cの代わりに、本発明の化合物(1-1)を用い、比較例1と同様に素子作製評価した。その結果、色度値 (0.15, 0.15) の色純度の高い青色発光が得られ、13Vで660cd/m²の輝度が得られた。

【0048】

実施例 3

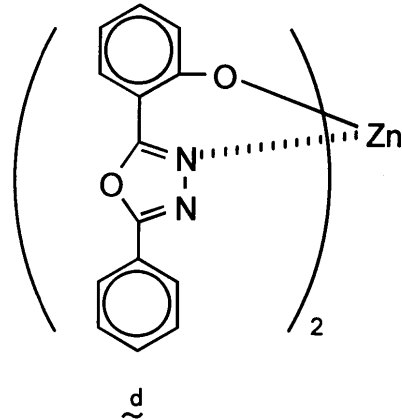
40

50

ポリ(N-ビニルカルバゾール) 40 mg、(1-12) 12 mg を 1,2-ジクロロエタン 4 ml に溶解し、洗浄したITO基板上にスピコートした。生成した有機薄膜の膜厚は、約 70 nm であった。この上に、化合物 d を 40 nm 蒸着し、比較例 1 と同様に陰極を蒸着した。比較例 1 と同様に評価し、その結果、色度値 (0.15, 0.16) の青色発光が得られ、10 V で 1090 cd/m^2 の輝度が得られた。

【0049】

【化10】



10

20

【0050】

同様に、本発明の化合物含有 EL 素子を作製・評価したところ、本発明の化合物が EL 素子材料として機能することが確認できた。特に、色純度の高い青色発光素子を作製できることが分かった。

【0051】

【発明の効果】

本発明の化合物は有機 EL 用材料として使用可能であり、本発明の化合物を含有する素子は色相などの EL 特性に優れる。また、本発明の化合物は医療用途、蛍光増白剤、写真用材料、UV 吸収材料、レーザー色素、カラーフィルター用染料、色変換フィルター等にも適用可能である。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 51/50 (2006.01) H 0 5 B 33/10
H 0 5 B 33/14 B
H 0 5 B 33/22 D

(72)発明者 五十嵐 達也
神奈川県南足柄市中沼2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 吉備永 秀彦

(56)参考文献 特開平10 - 081754 (JP, A)
特開2000 - 351966 (JP, A)
特開2000 - 021575 (JP, A)
特開2000 - 143558 (JP, A)
特開平08 - 125249 (JP, A)
Thermally stable poly(fluorene)copolymers for blue-light emission, MCLC S&T,
Section B: Nonlinear Optics, 1999年 5月 7日, Vol.
20, No. 1 - 4, , P269 - P295

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 77/00- 77/62
C07F 7/00- 7/30
C09K 11/00- 11/89
H05B 33/00- 33/28
CA/REGISTRY(STN)