

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4541809号
(P4541809)

(45) 発行日 平成22年9月8日 (2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年7月2日 (2010.7.2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 403/04 (2006.01)

C O 7 D 403/04

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 4 O

H O 1 L 51/50 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 5 O

H O 5 B 33/14 B

請求項の数 2 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2004-260436 (P2004-260436)
 (22) 出願日 平成16年9月8日 (2004.9.8)
 (65) 公開番号 特開2006-76901 (P2006-76901A)
 (43) 公開日 平成18年3月23日 (2006.3.23)
 審査請求日 平成19年8月23日 (2007.8.23)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 鈴木 幸一
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内
 (72) 発明者 上野 和則
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

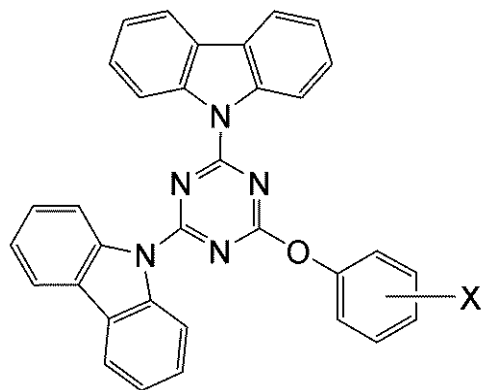
(54) 【発明の名称】 有機化合物及び有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式で示されることを特徴とする有機化合物。

【化 1】

(式中、X は、ハロゲン原子である。)

【請求項 2】

陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層が、

白色光を発する発光層であり、前記発光層に請求項 1 に記載の有機化合物が含まれることを特徴とする有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な有機化合物およびそれを用いた有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は、陽極と陰極間に蛍光性有機化合物または燐光性有機化合物を含む薄膜を挟持させて、各電極から電子およびホール（正孔）を注入することにより、蛍光性化合物または燐光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態にもどる際に放射される光を利用する素子である。

10

【0003】

1987年コダック社の研究（非特許文献1）では、陽極にITO、陰極にマグネシウム銀の合金をそれぞれ用い、電子輸送材料および発光材料としてアルミニウムキノリノール錯体を用いホール輸送材料にトリフェニルアミン誘導体を用いた機能分離型2層構成の素子で、10V程度の印加電圧において1000cd/m²程度の発光が報告されている。関連の特許としては、特許文献1～3が挙げられる。

【0004】

また、蛍光性有機化合物の種類を変えることにより、紫外から赤外までの発光が可能であり、最近では様々な化合物の研究が活発に行われている（特許文献4～11）。

20

【0005】

さらに、上記のような低分子材料を用いた有機発光素子の他にも、共役系高分子を用いた有機発光素子が、ケンブリッジ大学のグループ（非特許文献2）により報告されている。この報告ではポリフェニレンビニレン（PPV）を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。このような共役系高分子を用いた有機発光素子の関連特許としては、特許文献12～16が挙げられる。

【0006】

一方、燐光性化合物を発光材料として用い、三重項状態のエネルギーをEL発光に用いる検討が多くなされている。プリンストン大学のグループにより、イリジウム錯体を発光材料として用いた有機発光素子が、高い発光効率を示すことが報告されている（非特許文献3）。このような遷移元素を含有する燐光性化合物を発光材料として用いた有機発光素子の関連特許としては、特許文献17、18が挙げられる。

30

【0007】

しかしながら、これらの遷移元素を含有する燐光性化合物は、耐熱性が低く有機発光素子を作成する際の真空蒸着時に熱分解が起こりやすい、有機発光素子の耐久性が十分でないなどの欠点がある。また、これらの燐光性化合物は燐光のみの発光であり、1種類の化合物単独で蛍光および燐光を同時に発光するものは知られていない。

【0008】

【特許文献1】米国特許4、539、507号明細書

40

【特許文献2】米国特許4、720、432号明細書

【特許文献3】米国特許4、885、211号明細書

【特許文献4】米国特許5、151、629号明細書

【特許文献5】米国特許5、409、783号明細書

【特許文献6】米国特許5、382、477号明細書

【特許文献7】特開平2-247278号公報

【特許文献8】特開平3-255190号公報

【特許文献9】特開平5-202356号公報

【特許文献10】特開平9-202878号公報

【特許文献11】特開平9-227576号公報

50

【特許文献 1 2】米国特許 5, 2 4 7, 1 9 0 号明細書

【特許文献 1 3】米国特許 5, 5 1 4, 8 7 8 号明細書

【特許文献 1 4】米国特許 5, 6 7 2, 6 7 8 号明細書

【特許文献 1 5】特開平 4 - 1 4 5 1 9 2 号公報

【特許文献 1 6】特開平 5 - 2 4 7 4 6 0 号公報

【特許文献 1 7】米国特許 6, 3 0 3, 2 3 8 号明細書

【特許文献 1 8】米国特許 6, 5 7 9, 6 3 2 号明細書

【非特許文献 1】Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)

【非特許文献 2】Nature, 347, 539 (1990)

【非特許文献 3】Nature, 395, 151 (1998)

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、新規な蛍光および燐光を同時に発光する有機化合物を提供することにある。

【0010】

また本発明の目的は、蛍光および燐光の同時発光により、白色を発光する新規な有機化合物を提供することにある。

【0011】

また本発明の目的は、新規な蛍光および燐光を同時に発光する化合物を用いた有機発光素子を提供することにある。

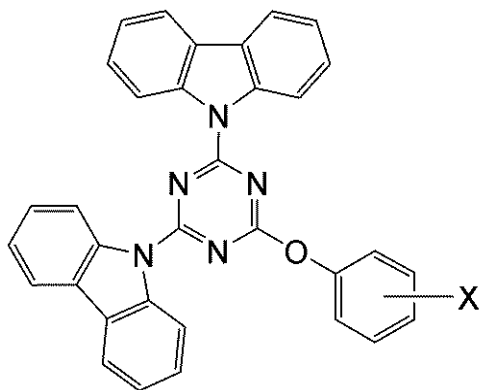
20

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の有機化合物は、下記一般式で示されることを特徴とする。

【化 1 - 1】



30

(式中、Xは、ハロゲン原子である。)

【0013】

また、本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層が、白色光を発する発光層であり、前記発光層に一般式 [I] に記載の有機化合物が含まれることを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、新規な蛍光および燐光を同時に発光する有機化合物を提供することができる。

【0015】

また、本発明の有機化合物を発光材料として用いることにより、蛍光および燐光を同時に発光する有機発光素子、白色発光の有機発光素子を提供することができる。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0017】

まず、本発明の有機化合物について説明する。

【0018】

本発明の有機化合物は、水素元素、及び周期表の第2周期から第5周期の第13族から第17族の元素から選ばれる少なくとも2種類以上の元素からのみで構成されており、-30以上100以下において、蛍光および燐光を同時に発光する。

【0019】

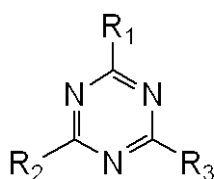
本発明の有機化合物は、固体状態で、蛍光および燐光を同時に発光することが好ましい。また、蛍光および燐光の同時発光により、白色を発光することが好ましい。

【0020】

本発明の有機化合物の具体例としては、例えば、下記一般式[I]～[III]で示される有機化合物が挙げられる。

【0021】

【化1】



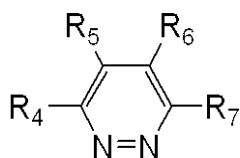
[I]

【0022】

(式中、 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリールオキシ基、置換あるいは無置換のアミノ基またはハロゲン原子を表わす。 $R_1 \sim R_3$ は、同じであっても異なってもよい。)

【0023】

【化2】



[II]

【0024】

(式中、 $R_4 \sim R_7$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリールオキシ基、置換あるいは無置換のアミノ基またはハロゲン原子を表わす。 $R_4 \sim R_7$ は、同じであっても異なってもよい。)

【0025】

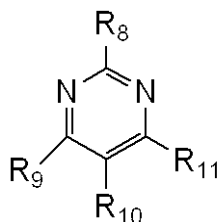
10

20

30

40

【化 3】



〔Ⅲ〕

【 0 0 2 6 】

(式中、 $R_8 \sim R_{11}$ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリールオキシ基、置換あるいは無置換のアミノ基またはハロゲン原子を表わす。 $R_8 \sim R_{11}$ は、同じであっても異なってもよい。)

10

【 0 0 2 7 】

上記一般式〔Ⅰ〕～〔Ⅲ〕の R_1 乃至 R_{11} の具体例を以下に示す。

【 0 0 2 8 】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*ter*-ブチル基、オクチル基などが挙げられる。

【 0 0 2 9 】

アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

20

【 0 0 3 0 】

アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

複素環基としては、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ターチエニル基などが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

縮合多環芳香族基としては、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基などが挙げられる。

30

【 0 0 3 3 】

縮合多環複素環基としては、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナントロリル基などが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

アリールオキシ基としては、フェノキシ基、ピリジノキシ基、カルバゾリノキシ基などが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

置換アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジアニソリルアミノ基などが挙げられる。

40

【 0 0 3 7 】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

上記置換基が有してもよい置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、フェニル基、ビフェニル基などのアリール基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基などの複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジアニソリルアミノ基などのアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などの

50

ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

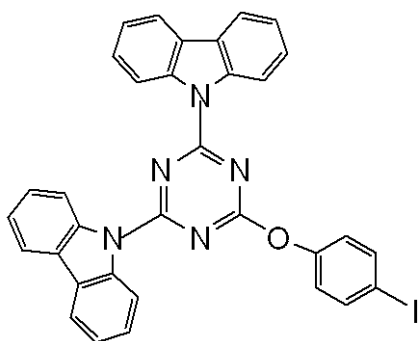
【 0 0 3 9 】

上記一般式 [I] ~ [I I I] で示される有機化合物の代表例を以下に挙げるが (例示化合物 N o . 1 ~ 6 、 8 ~ 1 0 が本発明の化合物)、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 4 0 】

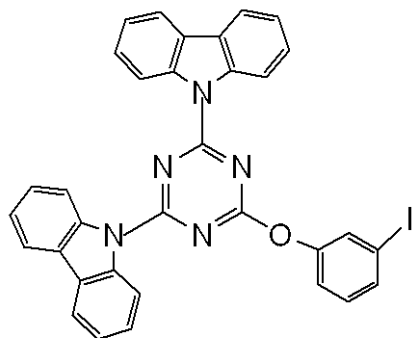
【化 4】

1



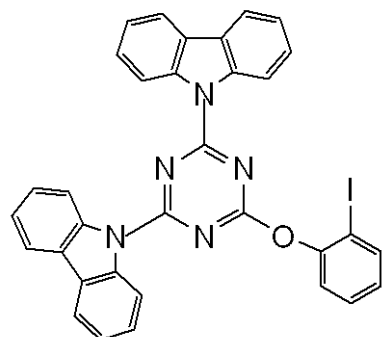
10

2



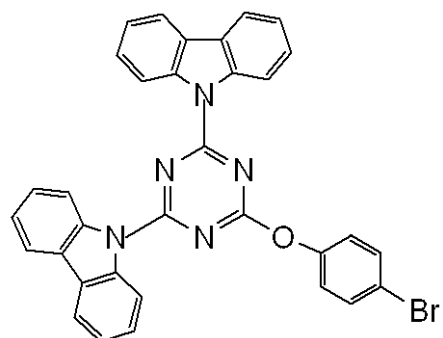
20

3



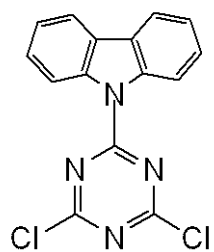
30

4



40

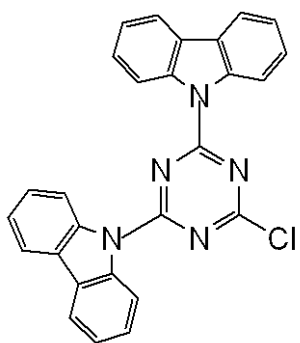
5



【 0 0 4 1 】

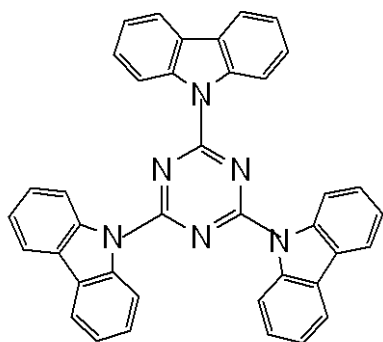
【化 5】

6



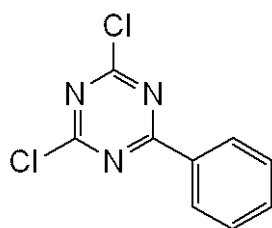
10

7

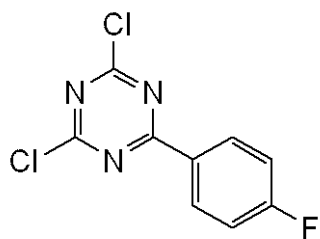


20

8

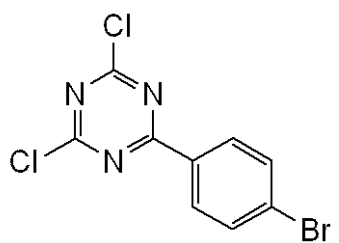


9



30

10

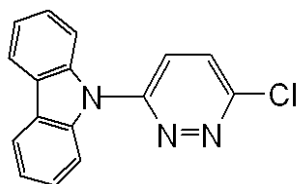


40

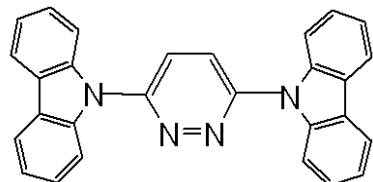
【 0 0 4 2 】

【化6】

11



12

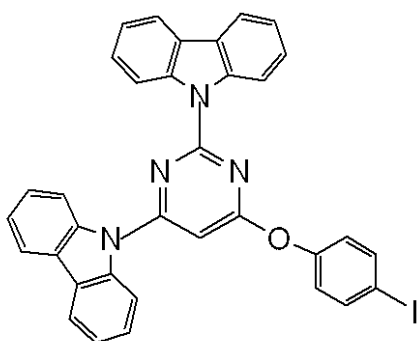


10

【0043】

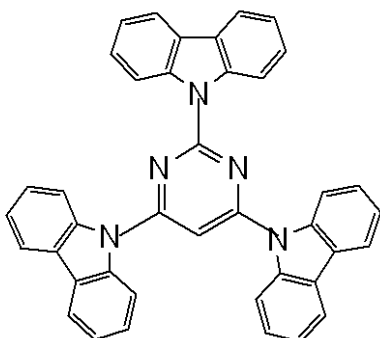
【化7】

13



20

14



30

【0044】

本発明の有機化合物は、一般的に知られている方法で合成でき、例えば、カルバゾールのナトリウム塩とトリアジンなどのクロル体の置換反応、パラジウム触媒を用いた Suzuki Coupling 反応（例えば、Chem. Rev., 95, 2457-2483 (1995)）、ニッケル触媒を用いた Yamamoto 法（例えば Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 2091 (1978)）などの合成法で得ることができる。

40

【0045】

本発明の有機化合物は、有機発光素子の有機化合物を含む層、特に発光層として有用である。

【0046】

次に、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

【0047】

本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が、好ましくは発光層が、上記本発明の有機化

50

物の少なくとも一種を含有することを特徴とする。

【0048】

本発明の有機発光素子においては、上記本発明の有機化合物を真空蒸着法や溶液塗布法により陽極及び陰極の間に形成する。その有機層の厚みは $10\text{ }\mu\text{m}$ より薄く、好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ の厚みに薄膜化することが好ましい。

【0049】

図1～図6に本発明の有機発光素子の好ましい例を示す。

【0050】

図1は本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。図1は基板1上に陽極2、発光層3及び陰極4を順次設けた構成のものである。ここで使用する発光素子はそれ自体でホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能を単一で有している場合や、それぞれの特性を有する化合物を混ぜて使う場合に有用である。

10

【0051】

図2は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図2は基板1上に陽極2、ホール輸送層5、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。この場合は発光物質はホール輸送性かあるいは電子輸送性のいずれかあるいは両方の機能を有している材料をそれぞれの層に用い、発光性の無い単なるホール輸送物質あるいは電子輸送物質と組み合わせて用いる場合に有用である。また、この場合、発光層はホール輸送層5あるいは電子輸送層6のいずれかから成る。

20

【0052】

図3は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図3は基板1上に陽極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。これはキャリア輸送と発光の機能を分離したものであり、ホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した化合物と適時組み合わせて用いられ、極めて材料選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の化合物が使用できるため、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層に各キャリアあるいは励起子を有効に閉じこめて発光効率の向上を図ることも可能になる。

【0053】

図4は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図4は図3に対してホール注入層7を陽極2側に挿入した構成であり、陽極2とホール輸送層5の密着性改善あるいはホールの注入性改善に効果があり、低電圧化に効果的である。

30

【0054】

図5および図6は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図5および図6は、図3および図4に対して、ホールあるいは励起子（エキシトン）が陰極4側に抜けることを阻害する層（ホール／エキシトンブロッキング層8）を、発光層3、電子輸送層6間に挿入した構成である。イオン化ポテンシャルの非常に高い化合物をホール／エキシトンブロッキング層8として用いる事により、発光効率の向上に効果的な構成である。

【0055】

ただし、図1～図6はあくまでごく基本的な素子構成であり、本発明の有機化合物を用いた有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける、ホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる2層から構成される、など多様な層構成をとることができる。

40

【0056】

本発明の有機化合物は、図1～図6のいずれの形態でも使用することができる。

【0057】

本発明は、好ましくは発光層の構成成分として、本発明の有機化合物を用いるものであるが、これまで知られているホール輸送性化合物、発光性化合物あるいは電子輸送性化合物などを必要に応じて一緒に使用することもできる。

50

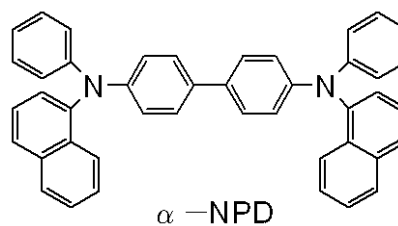
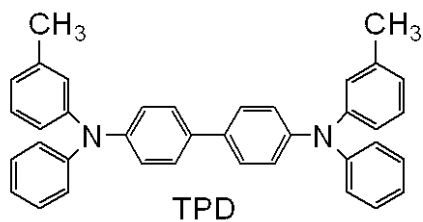
【 0 0 5 8 】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

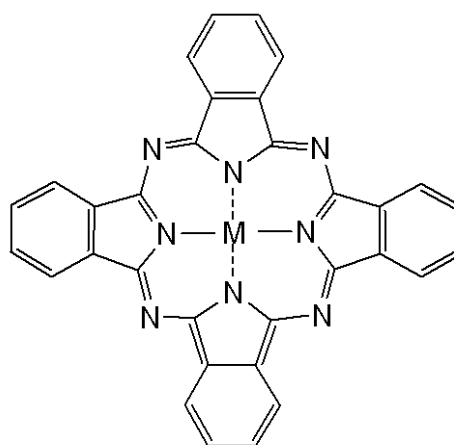
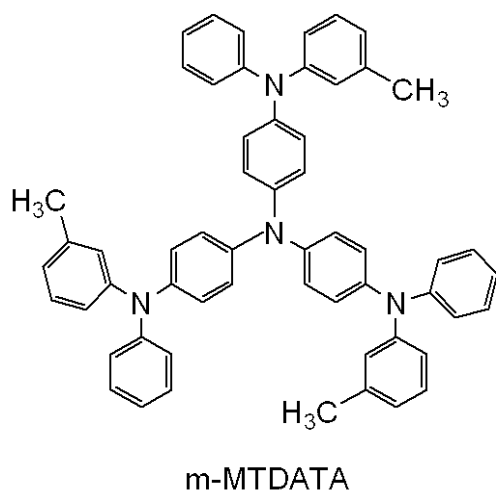
【 0 0 5 9 】

【 化 8 】

ホール輸送性化合物

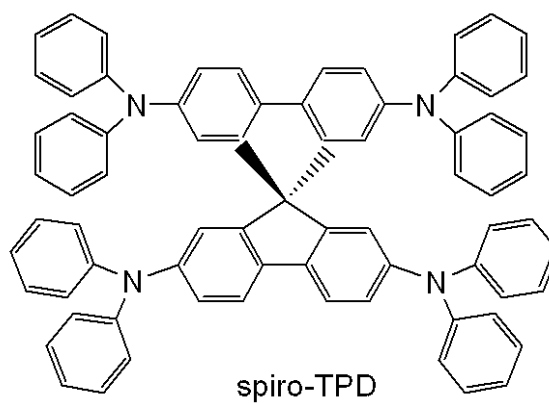
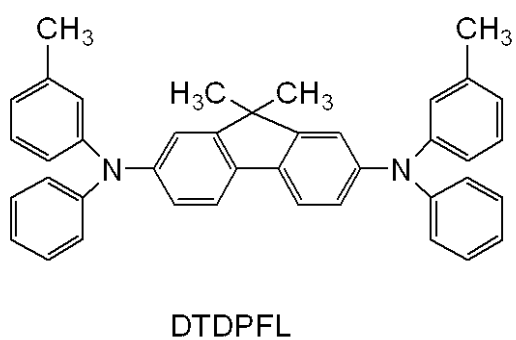


10

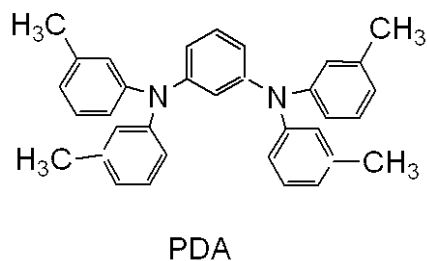
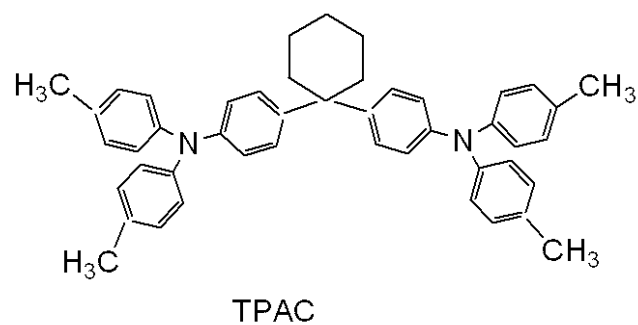


M : Cu, Mg, AlCl, TiO, SiCl₂, Zn, Sn,
MnCl, GaCl, etc

20



30

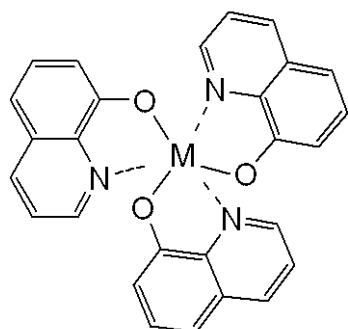


40

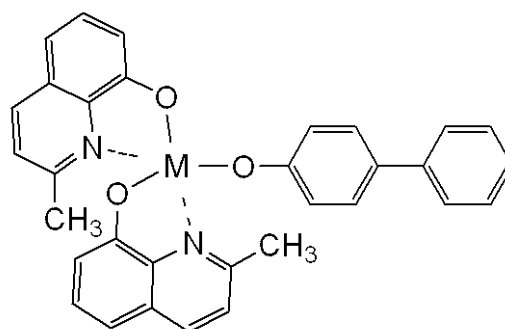
【 0 0 6 0 】

【化 9】

電子輸送性発光材料

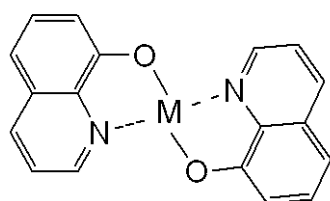


M : Al , Ga

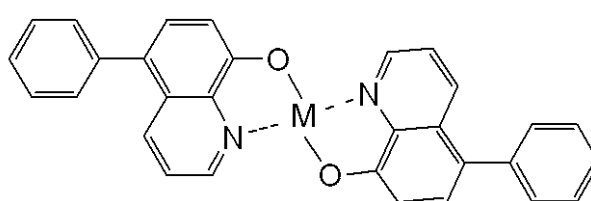


M : Al , Ga

10

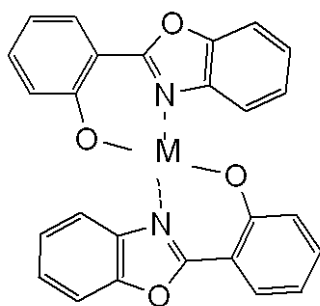


M : Zn , Mg , Be

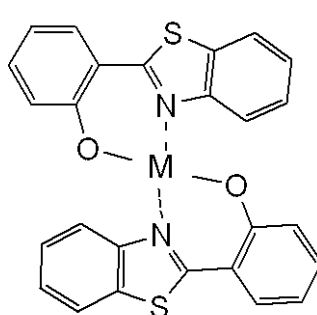


M : Zn , Mg , Be

20

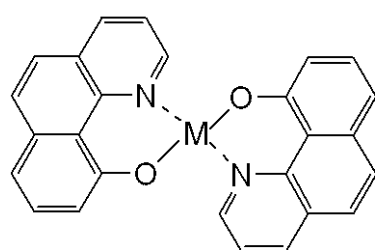
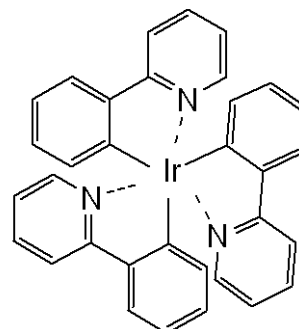


M : Zn , Mg , Be

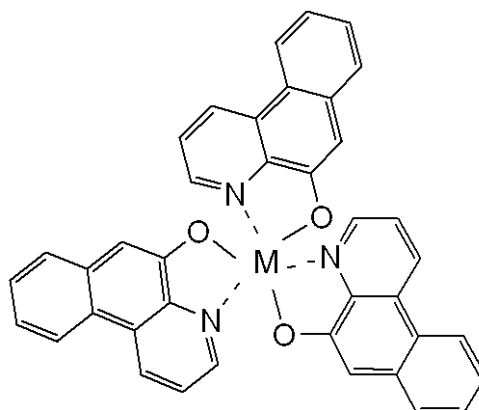


M : Zn , Mg , Be

30



M : Zn , Mg , Be



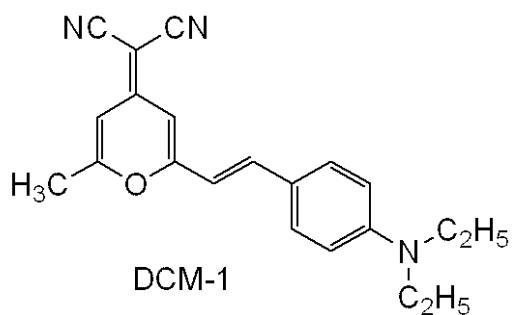
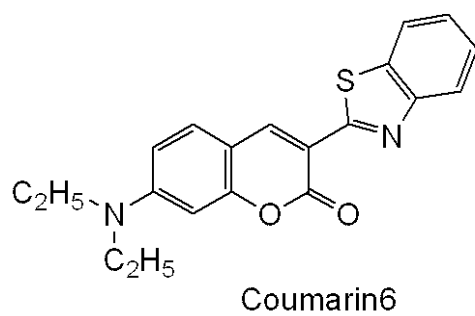
M : Al , Ga

40

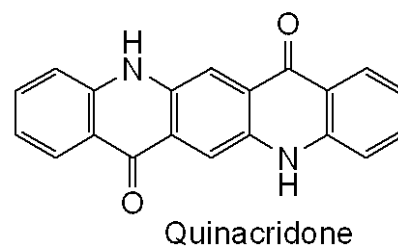
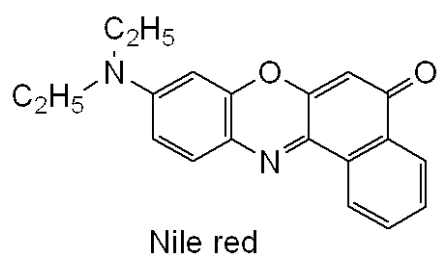
【 0 0 6 1 】

【化 1 0】

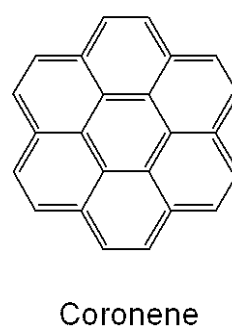
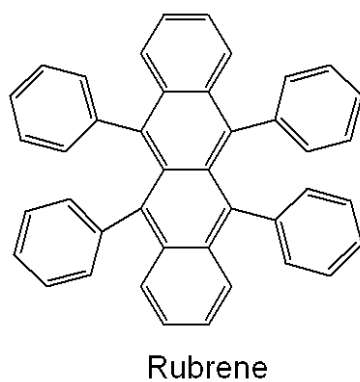
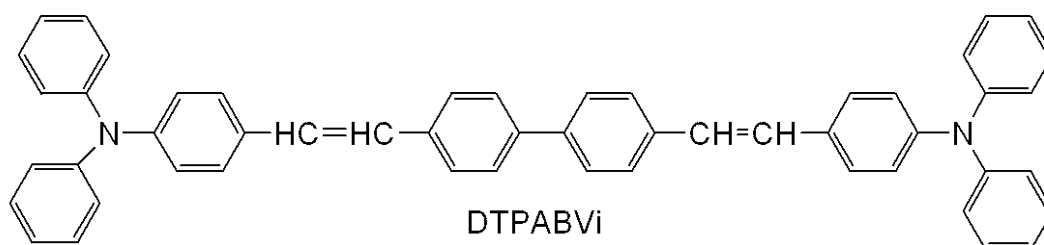
発光材料



10



20

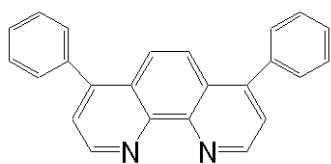


30

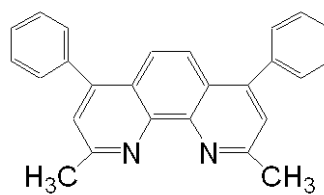
【 0 0 6 2 】

【化 1 1】

発光層マトリックス材料および電子輸送材料

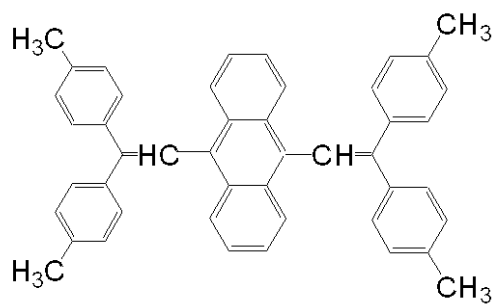
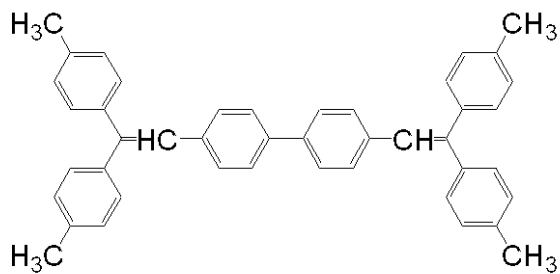


BPhen

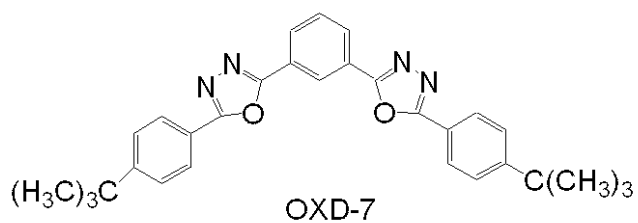


BCP

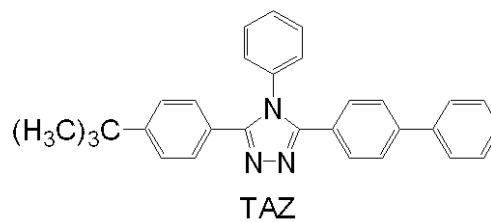
10



20

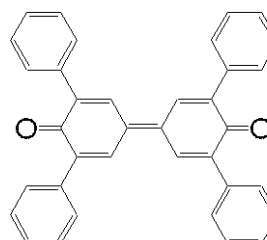
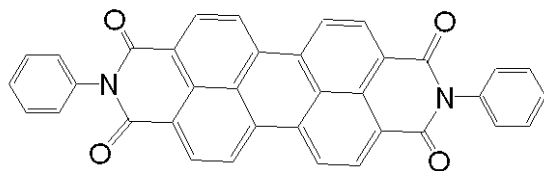
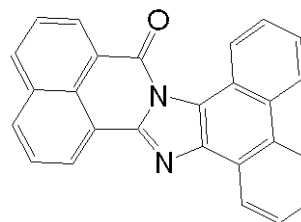
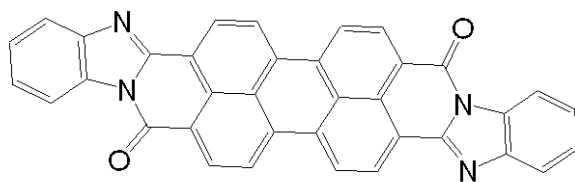


OXD-7



TAZ

30

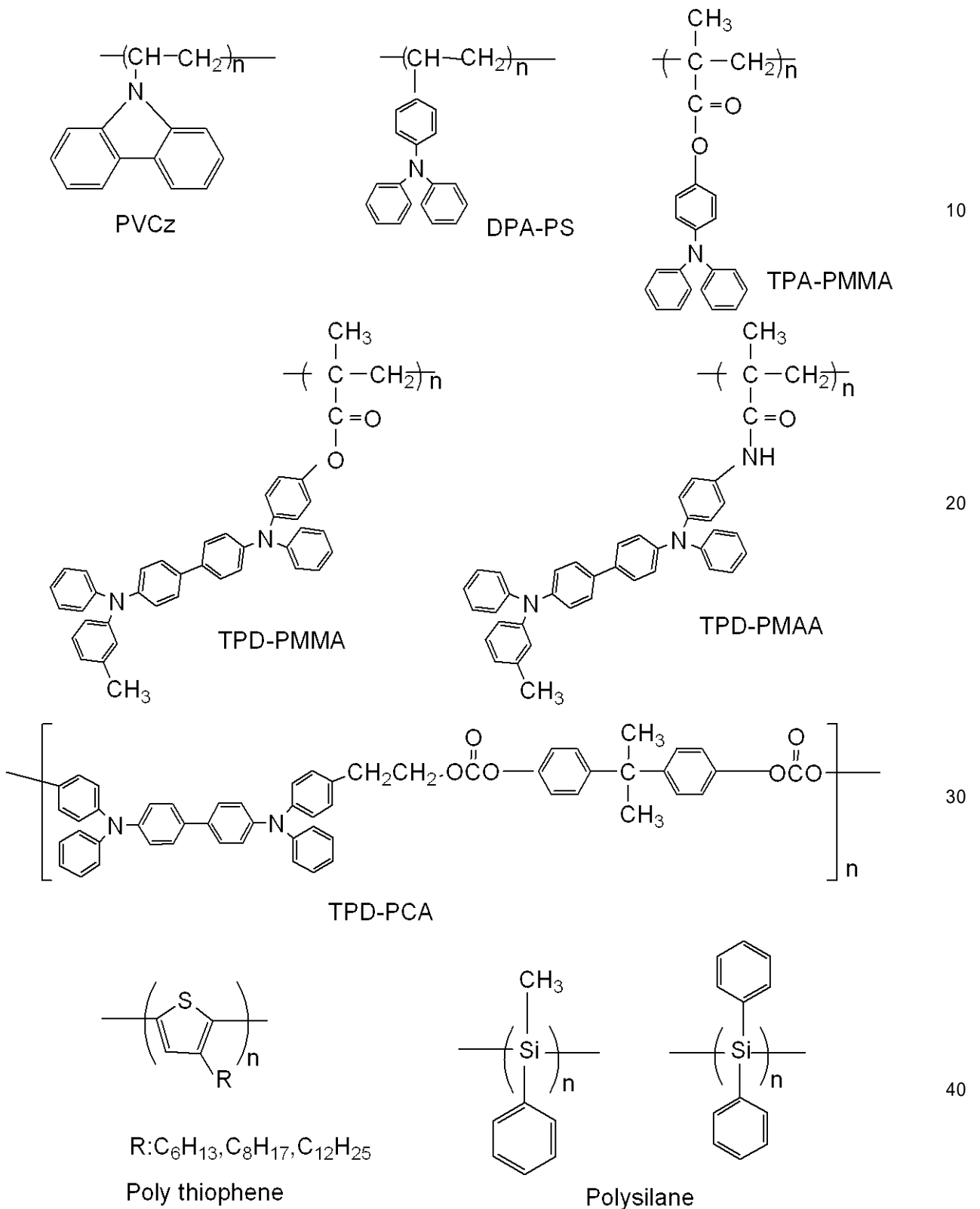


40

【 0 0 6 3 】

【化 1 2】

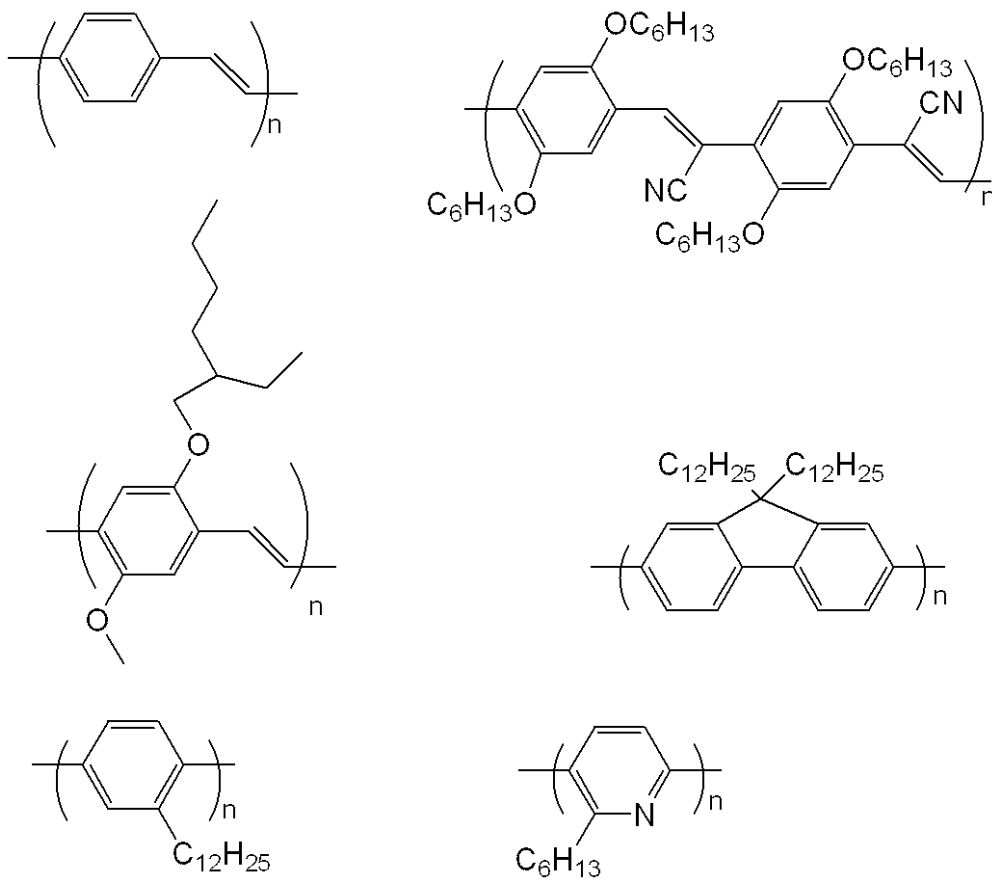
ポリマー系ホール輸送性材料



【 0 0 6 4 】

【化 13】

ポリマー系発光材料および電荷輸送性材料



10

20

【0065】

本発明の有機発光素子において、本発明の有機化合物を含有する層および他の有機化合物を含有する層は、一般には真空蒸着法あるいは、適当な溶媒に溶解させて塗布法により薄膜を形成する。特に塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

30

【0066】

上記結着樹脂としては広範囲な結着性樹脂より選択でき、たとえばポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ブチラル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独または共重合体ポリマーとして1種または2種以上混合してもよい。

40

【0067】

陽極材料としては仕事関数になるべく大きなものがよく、例えば、金、白金、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム等の金属単体あるいはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化錫インジウム (ITO)、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は単独で用いてもよく、複数併用することもできる。

【0068】

一方、陰極材料としては仕事関数の小さなものがよく、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、錫、ク

50

ロム等の金属単体あるいは複数の合金として用いることができる。酸化錫インジウム（ITO）等の金属酸化物の利用も可能である。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

【0069】

本発明で用いる基板としては、特に限定するものではないが、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板が用いられる。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜などを用いて発色光をコントロールする事も可能である。

【0070】

なお、作成した素子に対して、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリパラキシレン、ポリエチレン、シリコーン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性フィルム、金属などをカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。

【実施例】

【0071】

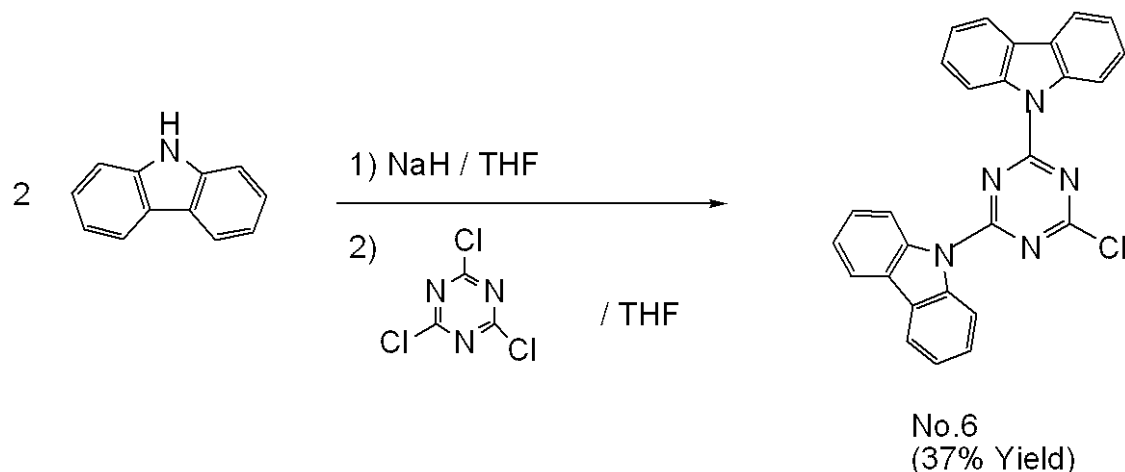
以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、後述する実施例のうち、実施例1乃至4及び15が本発明に該当する。

【0072】

<合成例1 [例示化合物No. 6の合成]>

【0073】

【化14】



【0074】

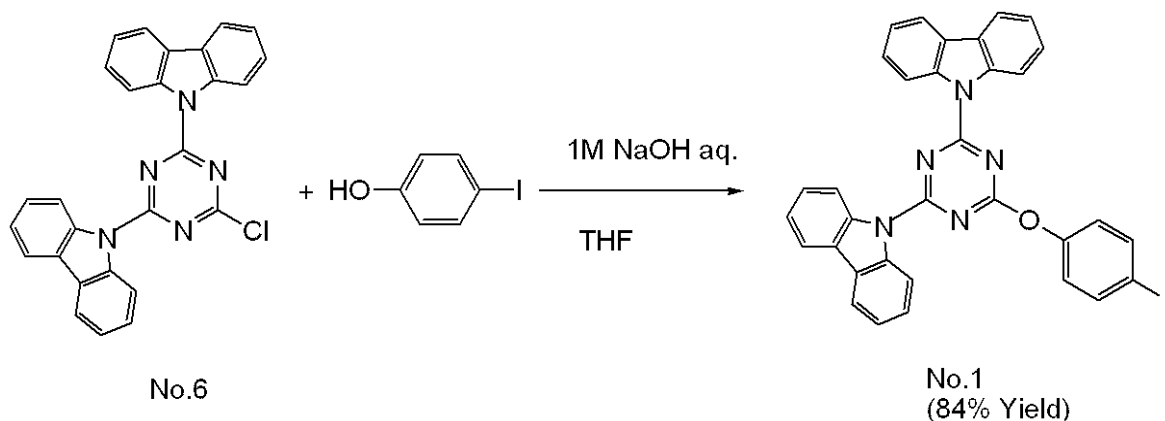
窒素雰囲気中、室温下、水素化ナトリウム（含有量50%）2.0 g（41 mmol）のTHF 30 ml分散液に、カルバゾール6.68 g（40 mmol）を徐々に添加した後、30分攪拌し、カルバゾールのナトリウム塩を調製した。シアヌリッククロライド7.32 g（40 mmol）のTHF 50 ml溶液に、先に調製したカルバゾールのナトリウム塩を加え、5時間加熱還流した。反応後、反応液を水500 mlに注加し、析出した黄色結晶11.5 gをろ取した。この結晶をクロロホルム150 mlで加熱溶解後、熱ろ過した。ろ液を室温まで冷却し、析出した白色結晶をろ取し、例示化合物No. 6 3.3 g（収率37%）を得た。

【0075】

<合成例2 [例示化合物No. 1の合成]>

【0076】

【化 15】



10

【0077】

室温下、例示化合物 No. 6 1.6 g (3.5 mmol) の THF 30 ml 溶液に、4-ヨードフェノール 0.8 g (3.6 mmol) の 1M - 水酸化ナトリウム水溶液 4 ml を加え、8 時間加熱還流した。反応後、反応液を水 200 ml に注加し、析出した白色結晶をろ取した。この結晶をクロロホルム / ヘキサン (1 / 1, V / V) 混合溶媒で再結晶し、例示化合物 No. 1 (白色針状結晶) 1.9 g (収率 84%) を得た。

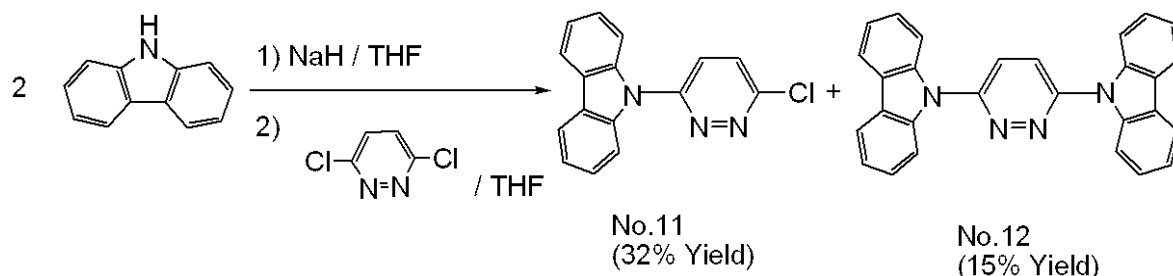
【0078】

< 合成例 3 [例示化合物 No. 11 および例示化合物 No. 12 の合成] >

20

【0079】

【化 16】



30

【0080】

窒素雰囲気中、室温下、水素化ナトリウム (含有量 50%) 1.0 g (20 mmol) の THF 30 ml 分散液に、カルバゾール 3.34 g (20 mmol) を徐々に添加した後、30 分攪拌し、カルバゾールのナトリウム塩を調製した。3,6-ジクロロピリダジン 2.96 g (20 mmol) の THF 20 ml 溶液に、先に調製したカルバゾールのナトリウム塩を加え、12 時間攪拌した。反応後、反応液を水 500 ml に注加し、析出した黄褐色結晶をろ取した。この結晶をクロロホルム 50 ml で加熱溶解後、室温まで冷却し、析出した未反応のカルバゾールをろ取し、ろ液をシリカゲルクロマトグラフィー (クロロホルム / ヘキサン (1 / 1, V / V) で展開) で分離精製し、例示化合物 No. 11 (白色結晶) 1.31 g (収率 32%) および例示化合物 No. 12 (白色結晶) 0.90 g (収率 15%) を得た。

40

【0081】

< 実施例 1 >

例示化合物 No. 1 を、室温下、固体状態で、HITACHI F-4500 型測定装置を用い、蛍光スペクトルおよび燐光スペクトルを測定した。

【0082】

蛍光測定モードでは、400 nm と 430 nm にピークをもつ蛍光および 535 nm と 585 nm にピークをもつ燐光が同時に観測された。この蛍光測定モードでの蛍光 + 燐光の発光色は白色であった。また、燐光測定モードでは、535 nm と 585 nm にピークをもつ燐光のみが観測された。これらの蛍光 + 燐光スペクトルおよび燐光スペクトルを図

50

7 に示す。

【 0 0 8 3 】

さらに、燐光寿命測定モードにより燐光の半減寿命を測定したところ、半減寿命は 8 0 0 m s e c であった。

【 0 0 8 4 】

< 実施例 2 ~ 1 4 >

例示化合物 N o . 1 に代えて、例示化合物 N o . 2 ~ 1 4 を用い、実施例 1 と同様な測定を行なった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 5 】

【 表 1 】

実施例 No.	例示 化合物 No.	蛍光測定モード		燐光測定モード	
		蛍光発光ピーク (nm)	燐光発光ピーク (nm)	燐光発光ピーク (nm)	燐光の半減寿命 (msec)
1	1	400/430	535/585	535/585	800
2	2	380/400	540/585	540/585	680
3	3	400	550/595	550/595	650
4	4	385/400	540/585	540/585	690
5	5	480	550/590	550/590	800
6	6	465	550	550	850
7	7	420	550/595	550/595	800
8	8	385	506/540	506/540	800
9	9	437	545/580	545/580	850
10	10	413	541	541	800
11	11	455	545	545	530
12	12	450	550	550	800
13	13	420	540/580	540/580	800
14	14	420	545/580	545/580	1010

【 0 0 8 6 】

表 1 の結果から、本発明の例示化合物は、蛍光測定モードで、蛍光と燐光が同時に観測できることが分かる。

【 0 0 8 7 】

< 実施例 1 5 >

図 3 に示す構造の素子を作成した。

【 0 0 8 8 】

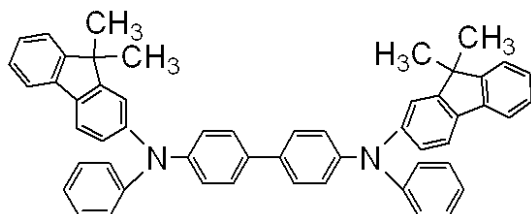
基板 1 としてのガラス基板上に、陽極 2 としての酸化錫インジウム (I T O) をスパッタ法にて 1 2 0 n m の膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール (I P A) で順次超音波洗浄し、次いで I P A で煮沸洗浄後乾燥した。さらに、U V / オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

【 0 0 8 9 】

透明導電性支持基板上に下記構造式で示される化合物のクロロホルム溶液をスピンコート法により 1 5 n m の膜厚で成膜しホール輸送層 5 を形成した。

【 0 0 9 0 】

【 化 1 7 】



【 0 0 9 1 】

さらに例示化合物 N o . 1 を真空蒸着法により 5 0 n m の膜厚で成膜し発光層 3 を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} P a 、成膜速度は 0 . 2 ~ 0 . 3 n m / s e c の条件で成膜した。

10

【 0 0 9 2 】

さらにバソフェナントロリンを真空蒸着法により 4 0 n m の膜厚で成膜し電子輸送層 6 を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} P a 、成膜速度は 0 . 2 ~ 0 . 3 n m / s e c の条件で成膜した。

【 0 0 9 3 】

次に、陰極 4 として、フッ化リチウムを上記有機層の上に真空蒸着法により 0 . 5 n m の膜厚で成膜し、さらに真空蒸着法により厚さ 1 2 0 n m のアルミニウム層を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} P a 、成膜速度は 1 . 0 ~ 1 . 2 n m / s e c の条件で成膜した。

20

【 0 0 9 4 】

さらに、窒素雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止した。

【 0 0 9 5 】

この様にして得られた素子に、I T O 電極（陽極 2 ）を正極、A l 電極（陰極 4 ）を負極にして、1 7 V の直流電圧を印加すると 3 0 m A / c m ² の電流密度で電流が素子に流れ、8 0 c d / m ² の輝度で白色の発光が観測された。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 6 】

【図 1】本発明における有機発光素子の一例を示す断面図である。

30

【図 2】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 3】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 4】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 5】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 6】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 7】例示化合物 N o . 1 の蛍光 + 燐光スペクトルおよび燐光スペクトルである。

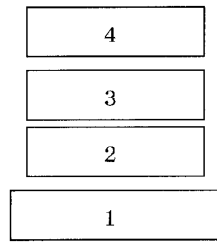
【符号の説明】

【 0 0 9 7 】

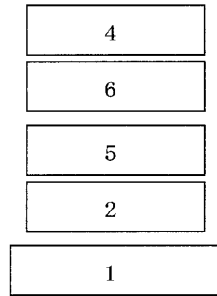
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 ホール輸送層
- 6 電子輸送層
- 7 ホール注入層
- 8 ホール / エキシトンブロッキング層

40

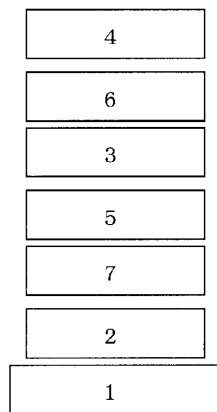
【図 1】



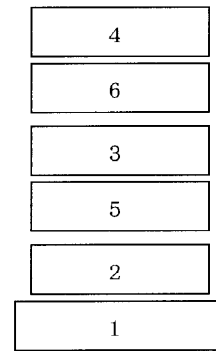
【図 2】



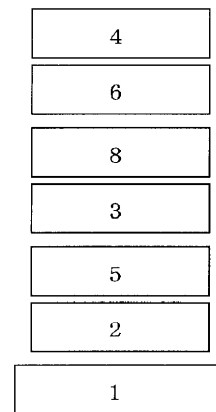
【図 4】



【図 3】



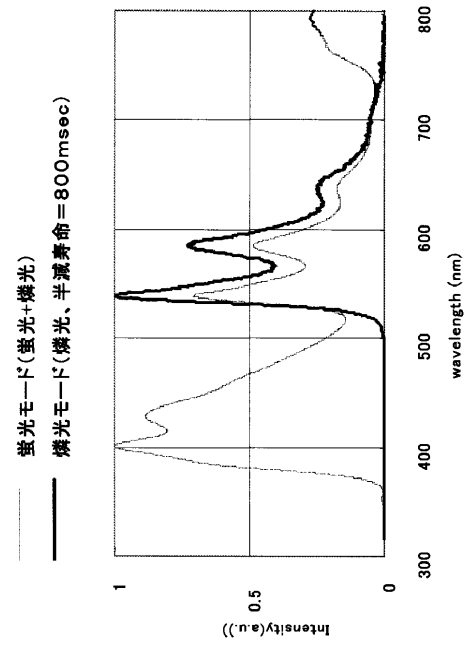
【図 5】



【図 6】

4
6
8
3
5
7
2
1

【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 坪山 明
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 与儀 誠一
沖縄県那覇市首里崎山町4-82-2

審査官 田村 聖子

- (56)参考文献 特開平07-094807(JP,A)
特開平08-325845(JP,A)
特公昭44-024898(JP,B1)
英国特許出願公開第00849368(GB,A)
特開昭50-038730(JP,A)
特表平11-507358(JP,A)
米国特許第04826978(US,A)
特開昭60-260502(JP,A)
特開昭51-075083(JP,A)
英国特許出願公開第01186282(GB,A)
英国特許出願公開第00991309(GB,A)
英国特許出願公開第00887753(GB,A)
特開昭53-124280(JP,A)
特公昭45-020786(JP,B1)
西独国特許出願公開第01044091(DE,A)
英国特許出願公開第00602975(GB,A)
国際公開第03/078541(WO,A1)
特開2004-171808(JP,A)
Journal of Polymer Science; Part A; Polymer Chemistry, 2004年 2月, Vol.42. No.3
, p.557-565

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D 403/04
C07D 251/20
C07D 403/14
C09K 11/06
H05B 33/14
CA/REGISTRY(STN)