(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5679789号
(P5679789)

(45)発行日　平成27年3月4日(2015.3.4)　(24)登録日　平成27年1月16日(2015.1.16)

(51)Int.Cl.		F I		
C07D 285/14	(2006.01)	C07D	285/14	CSP
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/14	A
C09K 11/06	(2006.01)	H05B	33/22	B
		C09K	11/06	690

請求項の数 8　(全 31 頁)

(21)出願番号　特願2010-275135 (P2010-275135)
(22)出願日　平成22年12月9日 (2010.12.9)
(65)公開番号　特開2012-121857 (P2012-121857A)
(43)公開日　平成24年6月28日 (2012.6.28)
審査請求日　平成25年11月14日 (2013.11.14)

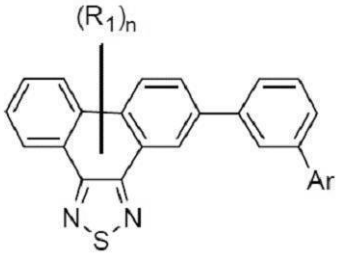
(73)特許権者　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100126240
弁理士　阿部　琢磨
(74)代理人　100124442
弁理士　黒岩　創吾
(72)発明者　西出　洋祐
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内
(72)発明者　山田　直樹
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内

最終頁に続く

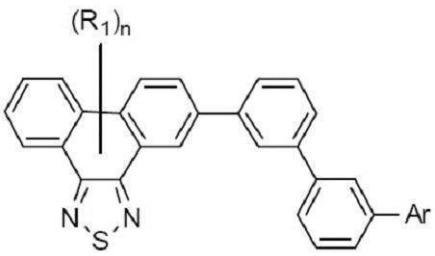
(54)【発明の名称】新規有機化合物およびそれを有する有機発光素子

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式［１］乃至［３］で示されることを特徴とするフェナントロチアジアゾール化合物。

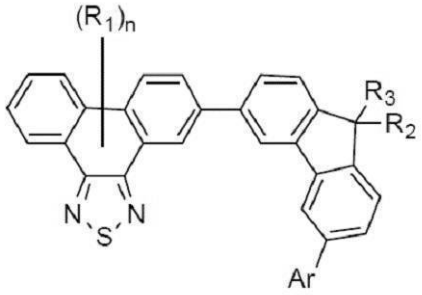
【化１】



[1]



[2]



[3]

一般式［１］乃至［３］において、

Ａｒは、フェニル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基のいずれかである。

前記Ａｒで表わされる置換基は、炭素数１以上４以下のアルキル基、フェニル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基を置換基として有してよい。

Ｒ１は、炭素数１以上４以下のアルキル基を表し、ｎは０乃至３の整数である。ｎが２または３の場合、複数のＲ１で表わされるアルキル基は同じであっても異なってもよい。Ｒ２およびＲ３は、水素原子あるいは炭素数１以上４以下のアルキル基からそれぞれ独立に選ばれる。

【請求項２】

一対の電極と、前記一対の電極の間に配置された有機化合物層とを有する有機発光素子であって、

前記有機化合物層は請求項１に記載のフェナントロチアジアゾール化合物を有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項３】

一対の電極と前記一対の電極の間に配置された発光層とを有する有機発光素子であって、

前記発光層に接するエキシトンブロック層を有し、

前記エキシトンブロック層は請求項１に記載のフェナントロチアジアゾール化合物を有することを特徴とする有機発光素子。

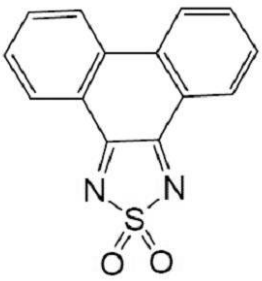
【請求項４】

前記有機化合物層は発光層が燐光発光することを特徴とする請求項２及び請求項３に記載の有機発光素子。

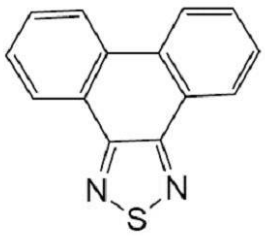
【請求項５】

複数の画素を有し、前記複数の画素は請求項２乃至４のいずれか一項に記載の有機発光素子と前記有機発光素子に接続するスイッチング素子とをそれぞれ有することを特徴とする表示装置。

【請求項６】
画像情報を入力するための入力部と画像を出力するための表示部とを有し、前記表示部は複数の画素を有し、前記複数の画素は請求項２乃至４のいずれか一項に記載の有機発光素子と前記有機発光素子に接続するスイッチング素子をそれぞれ有することを特徴とする画像出力装置。
【請求項７】
請求項２乃至４のいずれか一項に記載の有機発光素子を有することを特徴とする照明装置。
【請求項８】
露光光源を有する電子写真方式の画像形成装置であって、
前記露光光源は請求項２乃至４のいずれか一項に記載の有機発光素子を有することを特徴とする画像形成装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は新規有機化合物およびそれを有する有機発光素子に関する。
【背景技術】
【０００２】
有機発光素子は、一対の電極とそれらの間に配置される有機化合物層とを有する素子である。これら一対の電極から電子および正孔を注入することにより、有機化合物層中の発光性有機化合物の励起子を生成し、該励起子が基底状態にもどる際に光を放出する。
【０００３】
有機発光素子は有機エレクトロルミネッセンス素子、あるいは有機ＥＬ素子とも呼ばれる。
【０００４】
現在、有機ＥＬ素子の発光効率を向上させる試みとして、燐光発光を用いることが提案されている。燐光発光を用いた有機ＥＬ素子は、蛍光発光のものよりも理論上約４倍の発光効率向上が期待される。
【０００５】
非特許文献１には、電子授与性のユニットとしてフェナントロチアジアゾール‐１，１－ジオキサイド（ａ－１）が記載されている。
【０００６】
非特許文献２には、フェナントロチアジアゾール（ｂ－１）の合成法が記載されている。
【０００７】
【化１】



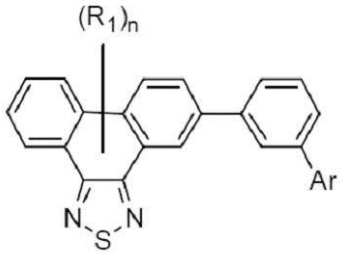
a-1
フェナントロチアジアゾール‐１，１‐ジオキサイド



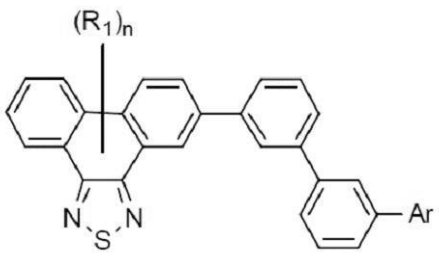
b-1
フェナントロチアジアゾール

【先行技術文献】

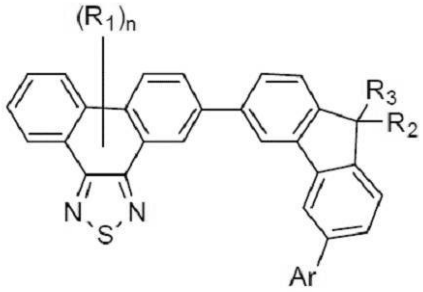
【非特許文献】
【０００８】
【非特許文献１】Ｏｒｇ．Ｌｅｔｔ．，２０１０，１２（２０），４５２０－４５２３
【非特許文献２】Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，１９７０，３５（４），１１６５－１１６９
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
非特許文献１には、フェナントロチアジアゾール－１，１－ジオキサイドが電子授与性のユニットとして記載されている。しかし、フェナントロチアジアゾール－１，１－ジオキサイドはＴ１（最低励起三重項準位）が低いため、燐光発光素子に用いることは困難である。
【００１０】
非特許文献２には、フェナントロチアジアゾールの合成法が記載されている。この化合物はＴ１準位が高い化合物である。
【００１１】
しかし、フェナントロチアジアゾールはアモルファス性が低いため、有機発光素子に用いることは好ましくない。
【００１２】
そこで、本発明ではＴ１が高く、安定なアモルファス膜を形成できる新規なフェナントロチアジアゾール化合物を提供することを目的とする。そして、それを有する発光効率が高く駆動電圧の低い有機発光素子を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１３】
よって本発明は、下記一般式［１］乃至［３］で示されることを特徴とする有機化合物を提供する。
【００１４】
【化２】



[1]



[2]



[3]

【００１５】
一般式［１］乃至［３］において、

Ａｒは、フェニル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基のいずれかである。

【００１６】

前記Ａｒで表わされる置換基は、炭素数１以上４以下のアルキル基、フェニル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基を置換基として有してよい。

【００１７】

Ｒ１は、炭素数１以上４以下のアルキル基を表し、ｎは０乃至３の整数である。ｎが２または３の場合、複数のＲ１で表わされるアルキル基は同じであっても異なってもよい。

【００１８】

Ｒ２およびＲ３は、水素原子あるいは炭素数１以上４以下のアルキル基からそれぞれ独立に選ばれる。

【発明の効果】

【００１９】

本発明によれば、Ｔ１が高く、安定なアモルファス膜を形成できる新規なフェナントロチアジアゾール化合物を提供できる。また、それを有する発光効率が高く駆動電圧の低い有機発光素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【００２０】

【図１】有機発光素子と有機発光素子と接続するスイッチング素子とを示す断面模式図である。

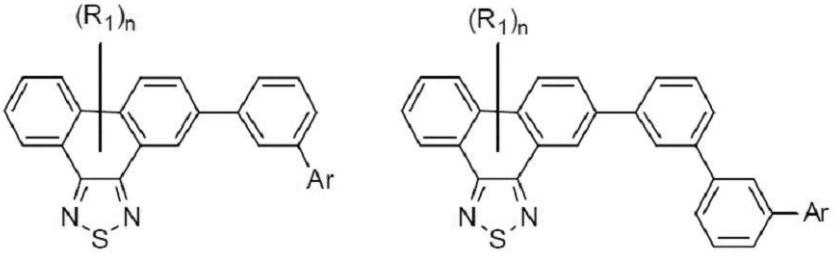
【発明を実施するための形態】

【００２１】

本発明は、下記一般式［１］乃至［３］に示されることを特徴とする有機化合物である。

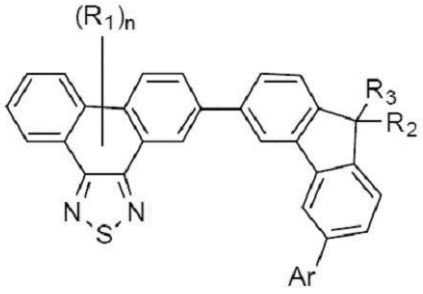
【００２２】

【化３】



[1]

[2]



[3]

【００２３】

一般式［１］乃至［３］において、

Ａｒは、フェニル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基のい

ずれかである。

【００２４】

前記Ａｒで表わされる置換基は、炭素数１以上４以下のアルキル基、フェニル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基を置換基として有してよい。

【００２５】

Ｒ１は、炭素数１以上４以下のアルキル基を表し、ｎは０乃至３の整数である。ｎが２または３の場合、複数のＲ１で表わされるアルキル基は同じであっても異なってもよい。ｎが０の場合、フェナントロチアジアゾール骨格は無置換である。すなわち、フェナントロチアジアゾールが有する結合手はすべて水素原子と結合していることを意味する。

【００２６】

Ｒ２およびＲ３は、水素原子あるいは炭素数１以上４以下のアルキル基からそれぞれ独立に選ばれる。

【００２７】

［本発明に係る有機化合物の基本骨格（ｂ‐１）と非特許文献１に記載の（ａ－１）との比較］

非特許文献１に記載のフェナントロチアジアゾール‐１，１－ジオキサイド（ａ－１）と本発明に係る有機化合物の基本骨格フェナントロチアジアゾール（ｂ‐１）とを比較する。

【００２８】

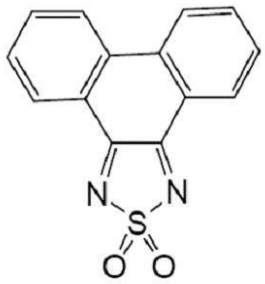
ここで、基本骨格とは、共役を有する縮環構造を指す。

【００２９】

比較対象のフェナントロチアジアゾール‐１，１－ジオキサイド（ａ－１）は以下の構造式で示される。

【００３０】

【化４】



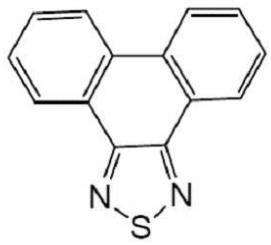
（ａ－１）

【００３１】

また本発明に係る有機化合物の基本骨格であるフェナントロチアジアゾールｂ‐１は以下の構造式で示される。

【００３２】

【化５】



（ｂ－１）

【００３３】
化合物ａ－１と化合物ｂ－１は分子構造が異なり、その性質も大きく異なるため別の骨格である。本発明に係る有機化合物の基本骨格であるｂ－１は、硫黄原子の形式酸化数が＋２価で、２対の非共有電子対を有し、一対の電子対はπ共役に用いられている。そのため、ｂ－１の骨格はヒュッケル則を満たし芳香族性を示す。一方、比較化合物であるａ－１は、硫黄原子の形式酸化数が＋６価で、非共有電子対は有していない。そのため、ａ－１の骨格はヒュッケル則を満たさず芳香族性を示さない。このように、芳香族性を有する本発明に係る有機化合物の基本骨格であるｂ－１と、芳香族性を有さない比較化合物のａ－１は、別の骨格である。

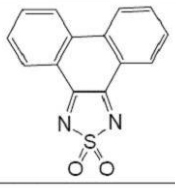
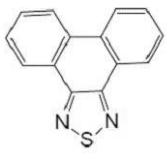
【００３４】
さらに、これら骨格の性質の違いの一例として、Ｔ１が大きく違うことが挙げられる。比較化合物であるフェナントロチアジアゾール‐１，１－ジオキサイド（ａ－１）はＴ１が低いため、これを基本骨格として有する化合物は緑燐光素子材料としては好ましくない。

【００３５】
一方、本発明に係る有機化合物の基本骨格であるフェナントロチアジアゾール（ｂ‐１）はＴ１が高いので、この基本骨格を有する化合物は緑燐光素子材料の基本骨格として適している。

【００３６】
表１に、ａ－１とｂ－１のそれぞれの計算値とトルエン溶液中（７７Ｋ）でのＴ１の実測値を示した。尚、計算は以下に示す分子軌道計算を用いて行った。Ｔ１の実測値の値は、ａ－１およびｂ－１のどちらも立ち上がりの波長を実測値とした。

【００３７】
表１の結果によれば、比較化合物であるａ－１を基本骨格に有する化合物は、Ｔ１が低いため緑燐光素子用材料には適さない。一方、基本骨格としてフェナントロチアジアゾール（ｂ－１）を有する本発明に係る有機化合物は、Ｔ１が高いため緑燐光素子の有機層として用いた場合に、高効率な発光を得ることが可能である。

【００３８】
【表１】
表１

化合物	ａ－１	ｂ－１
分子構造式		
Ｔ１（ｎｍ） ※計算値	６２７	４５０
Ｔ１（ｎｍ） ※実測値	６２７	４４５

【００３９】
分子軌道計算では以下の手法を用いてＴ１とＨＯＭＯ、ＬＵＭＯを求めることを行った。

【００４０】
上記に示した分子軌道計算は、現在広く用いられているＧａｕｓｓｉａｎ０３（Ｇａｕｓｓｉａｎ　０３，Ｒｅｖｉｓｉｏｎ　Ｄ．０１，Ｍ．Ｊ．Ｆｒｉｓｃｈ，Ｇ．Ｗ．Ｔｒｕｃｋｓ，Ｈ．Ｂ．Ｓｃｈｌｅｇｅｌ，Ｇ．Ｅ．Ｓｃｕｓｅｒｉａ，Ｍ．Ａ．Ｒｏｂｂ，Ｊ．Ｒ．Ｃｈｅｅｓｅｍａｎ，Ｊ．Ａ．Ｍｏｎｔｇｏｍｅｒｙ，Ｊｒ．，Ｔ．Ｖｒｅｖｅ

n, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al－Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, ２００４）. を用いて、ＤＦＴ基底関数６－３１＋Ｇ（ｄ）の計算手法を使った。

【００４１】

本発明に係る有機化合物は緑燐光発光素子に適したＴ１を有する化合物である。

【００４２】

本発明に係る有機化合物の基本骨格であるフェナントロチアジアゾールは、表１で示したように高いＴ１を有する骨格である。

【００４３】

本発明に係る有機化合物は、この基本骨格であるフェナントロチアジアゾールに置換基が置換した構造であり、基本骨格の高いＴ１を維持している。

【００４４】

基本骨格の高いＴ１を維持するためには、高いＴ１を有する置換基を用いる必要がある。

【００４５】

さらに、必要以上に共役が拡張してＴ１が低くならないように連結基、もしくは連結基と置換基との結合の位置を工夫する必要がある。

【００４６】

従って、本発明に係る有機化合物では、高いＴ１の置換基であるフェニル基、フェナンスレニル基、トリフェニレン基、フルオレニル基などを用いることが好ましい。また、連結基は以下に示したように、メタフェニレン基、メタビフェニレン基及び３，６‐フルオレニレン基を用いることで、共役の拡張が抑制され高いＴ１を有する化合物が得られている。

【００４７】

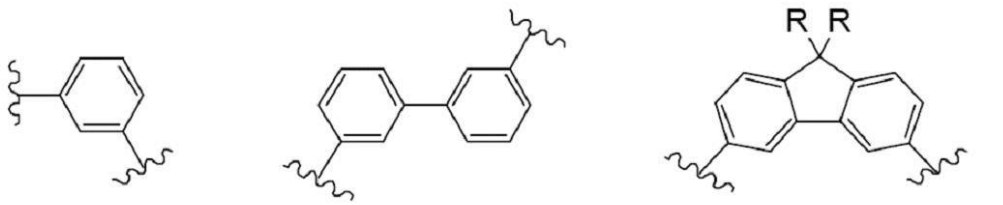
パラの結合位置では共役が伸びてしまうので、高いＴ１を維持することが困難である。

【００４８】

以上のことより、本発明に係る有機化合物を緑燐光発光素子に用いた際に、高効率な発光を得ることができる。

【００４９】

【化６】



メタフェニレン　　メタビフェニレン　　３，６－フルオレニレン

【００５０】
　また、非特許文献２に記載のフェナントロチアジアゾール（ｂ－１）は、単体ではアモルファス膜を形成することが困難なので、有機発光素子用の材料としては適さない。
【００５１】
　一方、本発明に係る有機化合物は、基本骨格であるフェナントロチアジアゾールに一般式［１］乃至［３］に示す連結基及び置換基を設けることで安定したアモルファス膜を形成できる。
【００５２】
　このように、本発明に係る有機化合物は連結基及び置換基を設けることで、Ｔ１は高くかつアモルファス性の高い有機化合物を提供できる。アモルファス性が高い化合物は有機発光素子に適した化合物である。
【００５３】
　また、本発明に係る有機化合物はフェナントロチアジアゾール骨格を有しているため、ＬＵＭＯが深く、電子輸送能力が高い。ここで、ＬＵＭＯ（最低空軌道）が深いとは、ＬＵＭＯが真空準位からより遠いことを示す。
【００５４】
　本発明に係る有機化合物は、緑燐光発光素子の材料として好ましく用いることができる。
【００５５】
　本実施形態において緑燐光発光素子に適したＴ１とは、燐光発光波長に換算して４９０ｎｍ以下の発光波長である。
【００５６】
　なお、本実施形態において、緑色の発光波長の領域は４９０ｎｍ以上５３０ｎｍ以下を指す。
【００５７】
　そのため、本実施形態に係る緑燐光発光素子が有する正孔輸送層、エキシトンブロック層、電子輸送層および発光層のホストに用いられる材料は、４９０ｎｍ以下の燐光発光波長を有することが好ましい。
【００５８】
　発光材料よりも波長が短いすなわちエネルギーが高い材料を発光層の周辺材料として用いることで、ドーパント以外の材料へのエネルギー移動が抑制されるので、効率良くドーパントを発光させることができる。
【００５９】
　本発明に係る有機化合物は有機発光素子の特にエキシトンブロック材料、電子注入（電子輸送）材料及びホスト材料として用いた場合に、低電圧化や高効率化を可能にすることができる。
【００６０】
　これは、フェナントロチアジアゾール骨格はＬＵＭＯが深い電子吸引性の構造であり、フェナンスレンやトリフェニレンなどよりも電子を受け取りやすいためである。
【００６１】
　ここで、低電圧化が可能になる要因は、ＬＵＭＯが低くなることで陰極、電子注入（電

子輸送）層、エキシトンブロック層間のエネルギー障壁が小さくなり、電子注入が容易になることである。

【００６２】

本発明に係る有機化合物を緑燐光発光素子の特にエキシトンブロック材料、電子注入（電子輸送）材料及びホスト材料として用いた場合に、電子注入が促進され低電圧化し、高効率化させることができる。

【００６３】

したがって、本発明に係る有機化合物を有機発光素子として用いた場合、安定性が高く長寿命な有機発光素子を提供することができる。

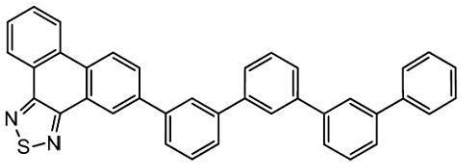
【００６４】

（本発明に係る有機化合物の例示）

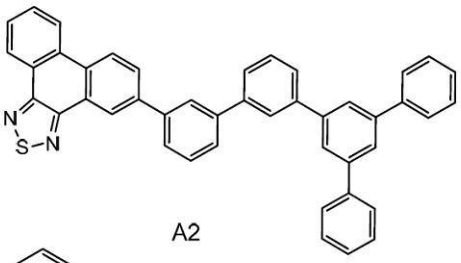
上記一般式［１］乃至［３］における化合物の具体例を以下に示す。しかし、本発明はこれらに限られるものではない。

【００６５】

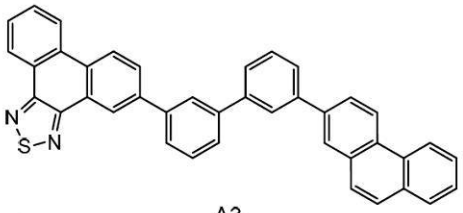
【化７】



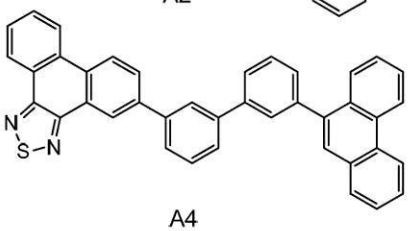
A1



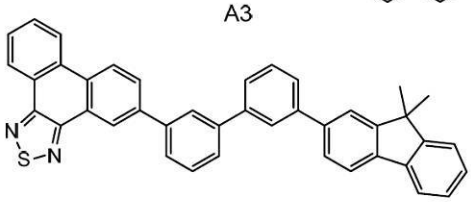
A2



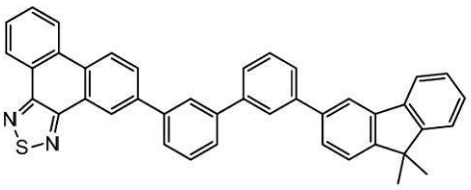
A3



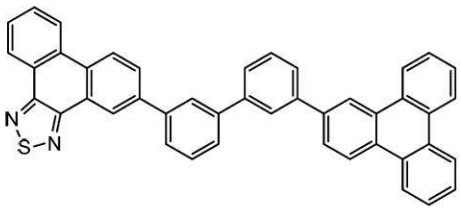
A4



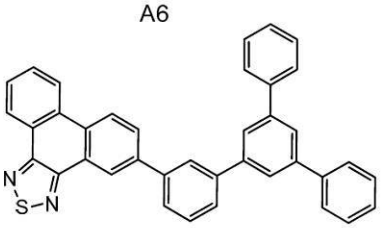
A5



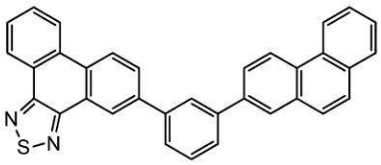
A6



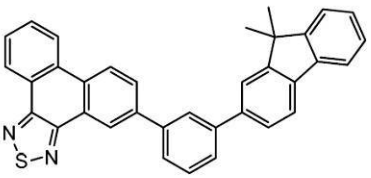
A7



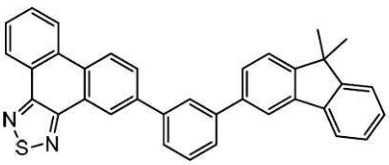
A8



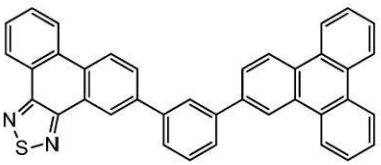
A9



A10



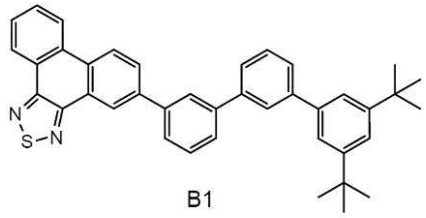
A11



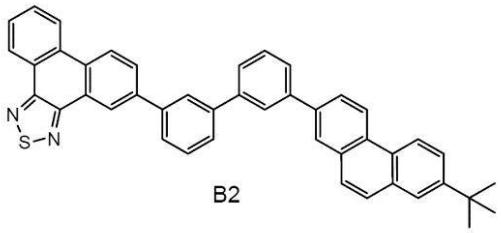
A12

【００６６】

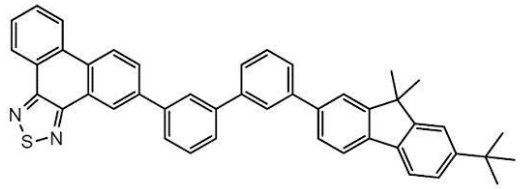
【化８】



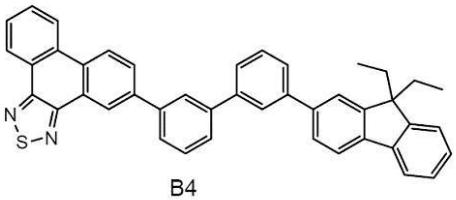
B1



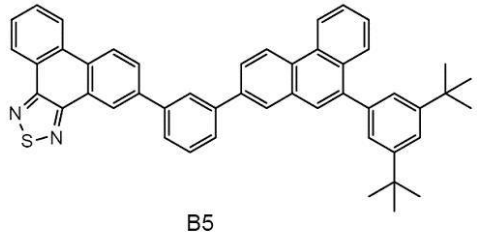
B2



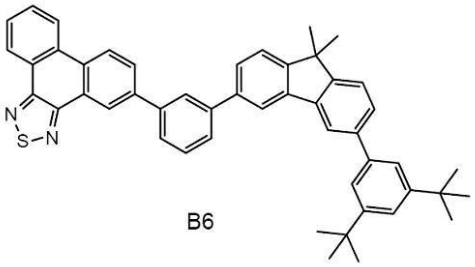
B3



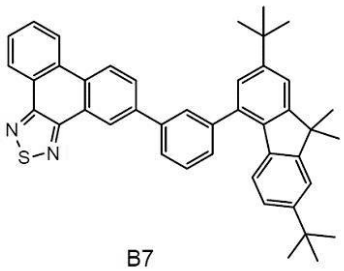
B4



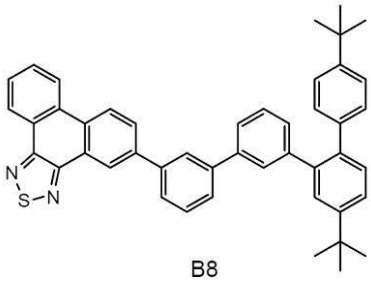
B5



B6



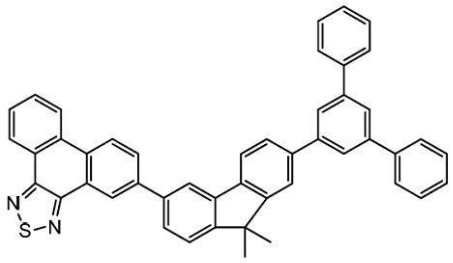
B7



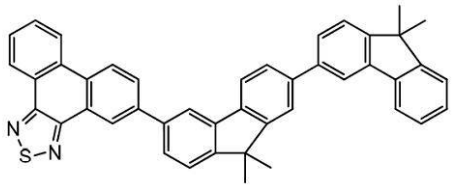
B8

【００６７】

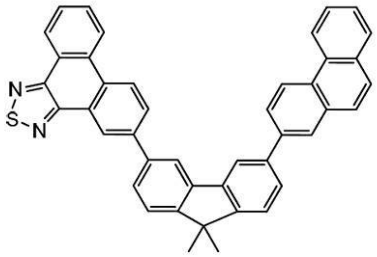
【化９】



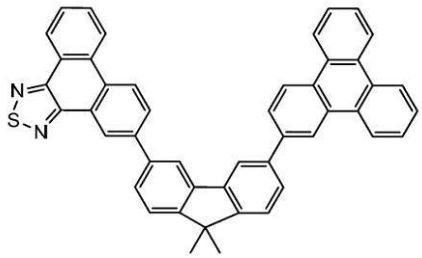
C1



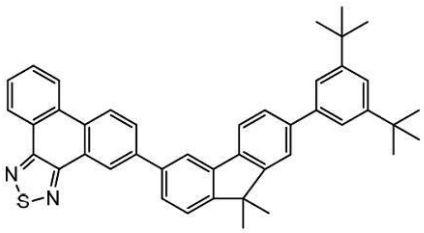
C2



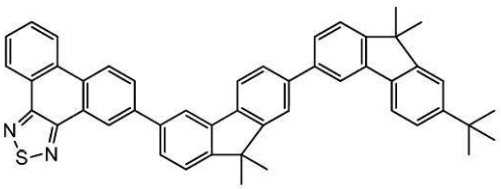
C3



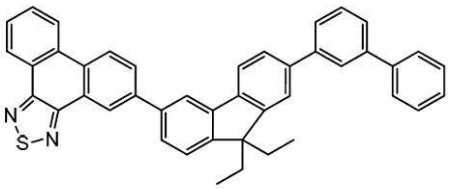
C4



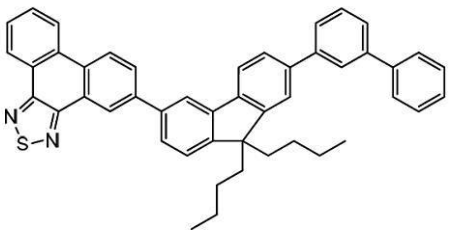
C5



C6



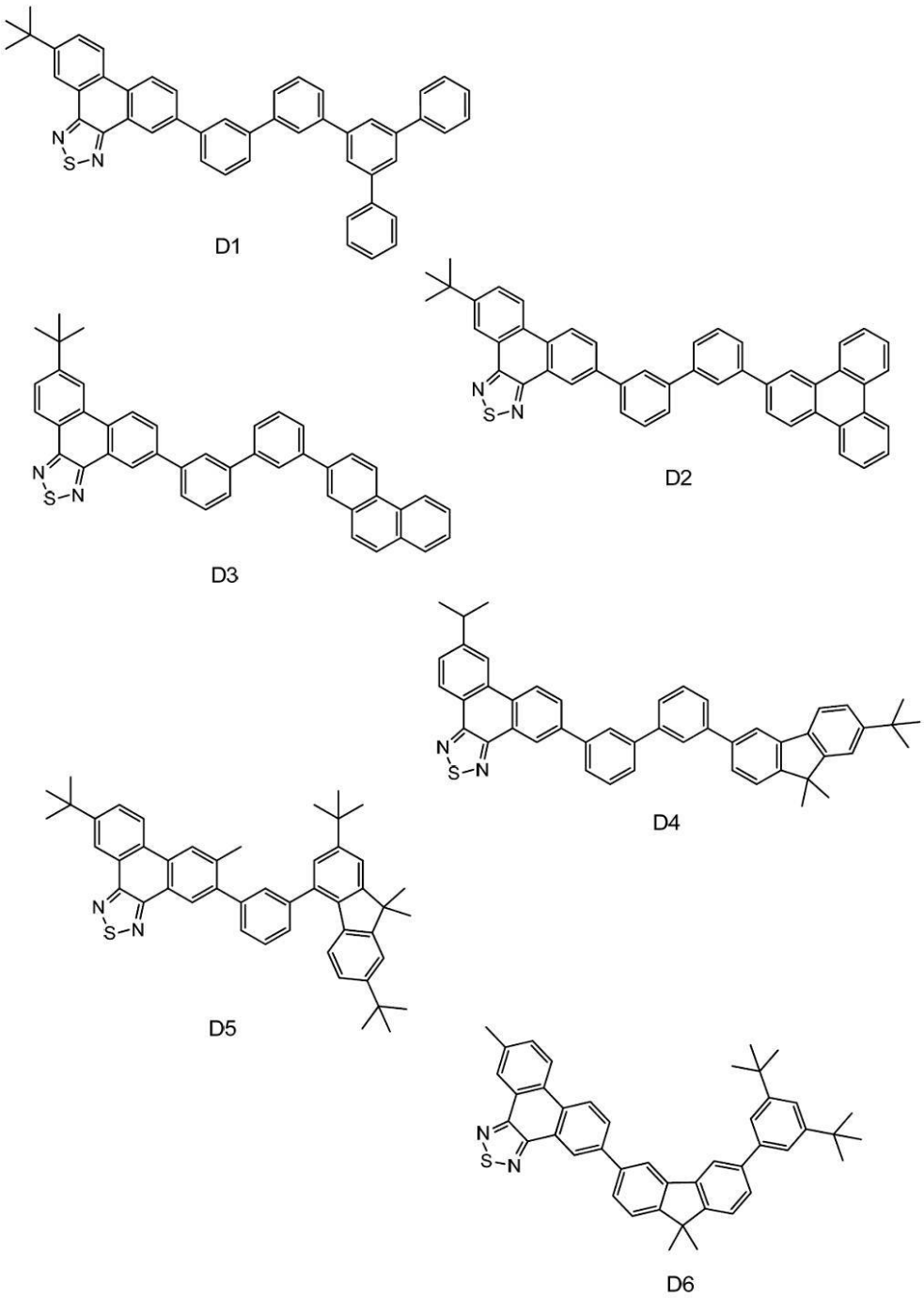
C7



C8

【００６８】

【化１０】



【００６９】

（例示化合物の性質）

一般式［１］及び一般式［２］に関する化合物はＡ群及びＢ群に、一般式［３］に関する化合物はＣ群に示した。いずれの連結基もフェナントロチアジアゾール骨格と一般式に記載のＡｒ部位間の共役を切断する役割を果たすため、化合物のＴ１が４９０ｎｍより短波長の領域に持つ高いＴ１の化合物を提供できる。

【００７０】

一般式［１］乃至［３］におけるＡｒで表わされるアリール基は、一般式［１］乃至［３］で示される化合物のＴ１が４９０ｎｍより短波長の領域に持つことを満たすアリール基から選択される。具体的には、フェニル基、フェナンスリル基、フルオレニル基、及びトリフェニル基である。

【００７１】

また、これらは、Ｔ１が４９０ｎｍより短波長の領域を持つことを満たす置換基を有しても良く、具体的には炭素数１以上４以下のアルキル基、フェニル基、フェナンスリル基、フルオレニル基、およびトリフェニレニル基である。

【００７２】

表２に本発明に係る有機化合物におけるＴ１の計算値を示す。尚、計算は表１の計算と同様にして行った。実測値とはトルエン溶液中７７Ｋで測定した値である。表中のＴ１の実測値は立ち上がりの波長をＴ１とした値である。

【００７３】

Ａｒとしてフェニル基、フェナンスリル基、フルオレニル基、およびトリフェニル基が置換された、一般式［１］乃至［３］で示される化合物が４９０ｎｍの領域のＴ１を持つことが示される。どの置換基を有する場合であっても、ほぼ同じＴ１の値を示すのは、フェナントロチアジアゾール骨格に置換する連結基及びアリール基が、フェナントロチアジアゾール骨格に対してより高いＴ１を有するためである。

【００７４】

【表２】

表２

例示化合物番号	Ｔ１　ｎｍ（計算値）	Ｔ１　ｎｍ（実測値）
Ａ－１	469	469
Ａ－３	470	471
Ａ－５	470	470
Ａ－７	469	470

【００７５】

化合物群Ａ及び化合物群ＣのＣ１乃至Ｃ４は化合物群Ｂと比較して、一般式［１］乃至［３］に記載のＡｒとして高い平面性を持つアリール基を置換基として有する化合物である。

【００７６】

そのため、薄膜状態において化合物群Ｂより分子間のスタックが強くなり、正孔及び電子移動度が高い。化合物群Ａ及びＣの中でも、Ａｒ基としてフルオレニル基、フェナンスレニル基及びトリフェニレン基を有する化合物Ａ３、Ａ５乃至Ａ７、Ａ９乃至１２及びＣ２乃至４は、特に電子移動度が高い。

【００７７】

フルオレン骨格、フェナンスレン骨格及びトリフェニレン骨格の電子移動度の高さを反映するからである。

【００７８】

化合物群Ａ及びＢ群に示した化合物は、メタフェニレン及びメタビフェニレン連結基を有することで分子中の回転部位が多いため、昇華温度が低く、有機発光素子の作成時の蒸着温度が低い特徴がある。

【００７９】

化合物群Ｃに示した化合物は、３，６－フルオレニレン連結基を有するため、メタフェニレン及びメタビフェニレン連結基と比較してガラス転移温度が高い特徴がある。これは、分子の剛直性が増し分子運動が抑制されるためである。

【００８０】

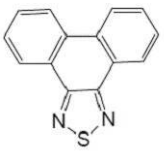
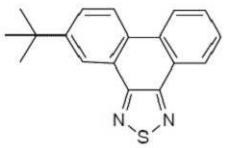
化合物群Ｂに示した化合物と化合物群Ｃ５乃至６は、Ａｒがかさ高いアリール基を置換基として有する化合物を示す。

【００８１】

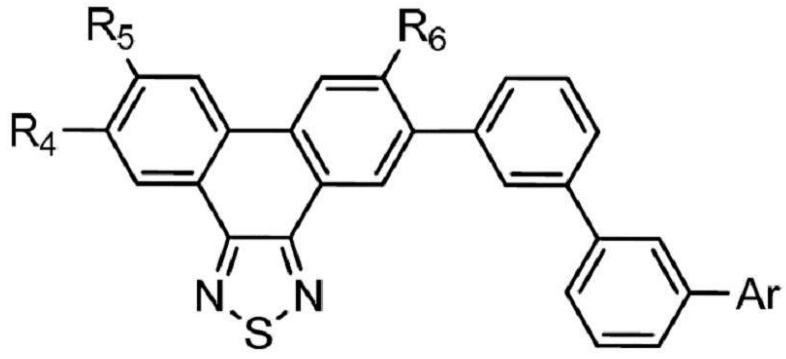
具体的には炭素数１以上４以下のアルキル基が置換したアリール基を有する化合物である。これらの化合物は立体的なかさ高さを有するので、分子間のスタックを抑制し濃度消光を抑制する効果を示す。

【００８２】
　また、化合物群Ａと化合物群Ｃ１乃至４より分子間のスタックが弱くなり正孔及び電子移動度が低い。
【００８３】
　化合物群Ｄに示した化合物は、基本骨格であるフェナントロチアジアゾールに炭素数１以上４以下のアルキル基が置換した化合物である。
【００８４】
　表３に示す計算結果によれば、基本骨格であるフェナントロチアジアゾールにアルキル基が置換してもＴ１は変わらず高い値を維持することがわかる。
【００８５】
　また、本発明に係る有機化合物のＬＵＭＯの分布は、基本骨格であるフェナントロチアジアゾール周辺に局在化していることが計算よりわかった。そのため、フェナントロチアジアゾールにアルキル基が置換した化合物は、分子間のスタックを抑制することができるため、アルキル基の種類や置換する数を選択することでＨＯＭＯ、ＬＵＭＯの微調整が可能である。
【００８６】
【表３】

表３

化合物	ｂ－１	ｂ－２
分子構造式		
Ｔ１（ｎｍ） ※計算値	４５０	４５３

【００８７】
　本発明に係る有機化合物は、以下の一般式［４］で示されるものが特に好ましい。
【００８８】
【化１１】



［４］

【００８９】
　一般式［４］において、Ｒ４乃至Ｒ６は水素原子または炭素数１以上４以下のアルキル基からそれぞれ独立に選ばれる。
【００９０】
　Ａｒは、フェニル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基のいずれかである。
【００９１】

前記Ａｒで表わされる置換基は、炭素数１以上４以下のアルキル基、フェニル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基を置換基として有してよい。

【００９２】

本発明に係る有機化合物は有機発光素子のエキシトンブロック層に限らず、発光層や電子注入（電子輸送）層等に用いても良い。

【００９３】

また、緑燐光発光素子に限らず赤色燐光発光素子に用いても良い。その場合も、有機発光素子のエキシトンブロック層、発光層及び電子注入（電子輸送）層等として用いるのが好ましい。

【００９４】

さらに、エキシトンブロック層や電子注入（電子輸送）層として使用する場合、燐光発光素子及び蛍光発光素子において全発光色の有機発光素子に用いることができる。例えば、青色発光素子、青緑色発光素子、水色発光素子、緑色発光素子、黄色発光素子、橙色発光素子、赤色発光素子及び白色発光素子に用いることができる。

【００９５】

（合成ルートの説明）

本発明に係る有機化合物の合成ルートの一例を説明する。以下に反応式を記す。

【００９６】

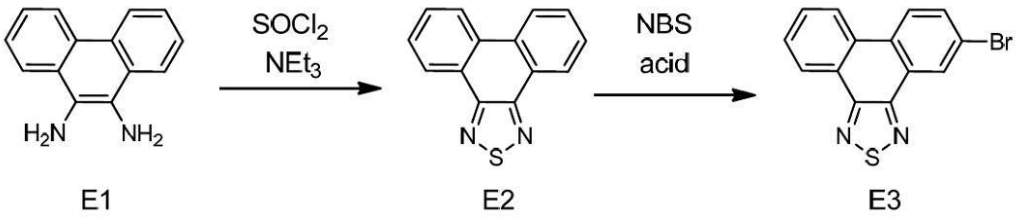
中間体Ｅ２の合成は、例えばジクロロメタン溶媒中、Ｅ１とトリエチルアミン、塩化チオニルを反応させることにより行うことができる。

【００９７】

中間体Ｅ５の合成は、例えばジクロロメタン溶媒中、トリフルオロメタンスルホン酸触媒下、Ｅ２とＮＢＳを反応させることにより行うことができる。

【００９８】

【化１２】



【００９９】

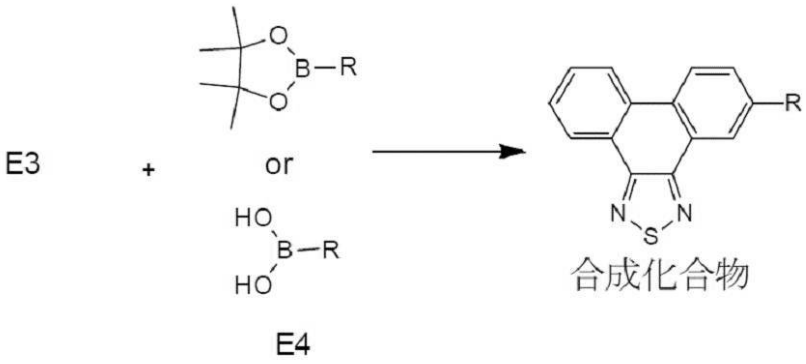
本発明に係る有機化合物の合成は、例えばトルエンとエタノールと蒸留水の混合溶媒中、炭酸ナトリウムおよび触媒としてＰｄ（ＰＰｈ$_3$）$_4$存在下、Ｅ３とボロン酸またはピナコールボラン体Ｅ４を反応させることにより行うことができる。

【０１００】

また、Ｅ４をかえることで種々の有機化合物を合成することができる。その具体例を表４に合成化合物として示す。また、同様にＥ３のかわりにアルキル基が置換したものを用いると、例示化合物のＤ群の化合物を合成することができる。

【０１０１】

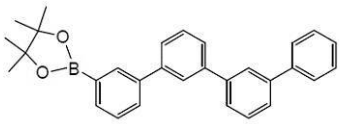
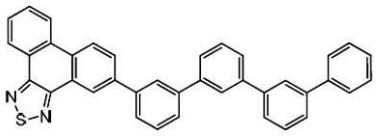
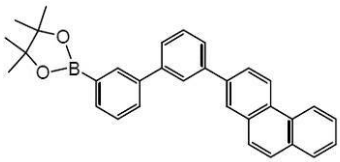
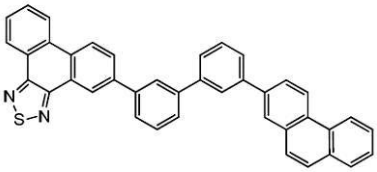
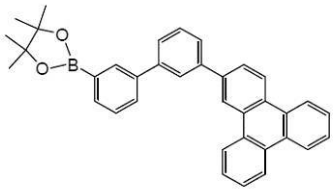
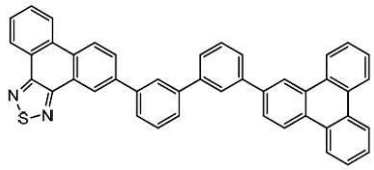
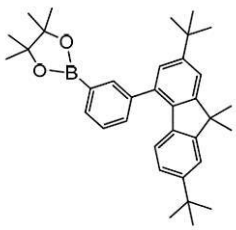
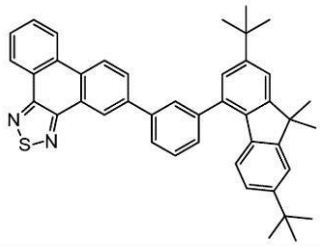
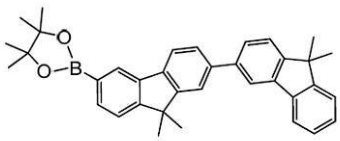
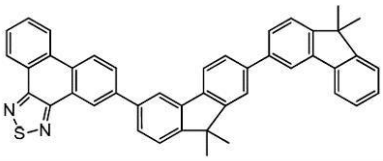
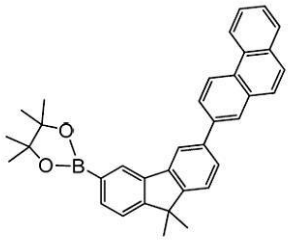
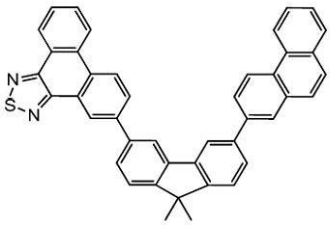
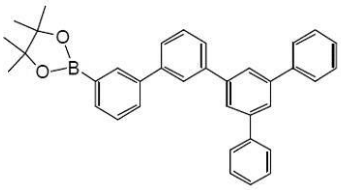
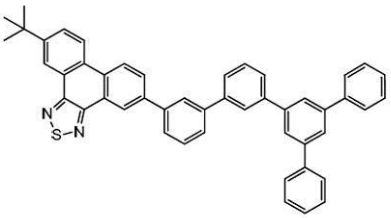
【化１３】



【０１０２】

【表４】

表４

	中間体Ｄ９	合成化合物	例示化合物番号
1			Ａ１
2			Ａ３
3			Ａ７
4			Ｂ７
5			Ｃ２
6			Ｃ３
7			Ｄ１

【０１０３】

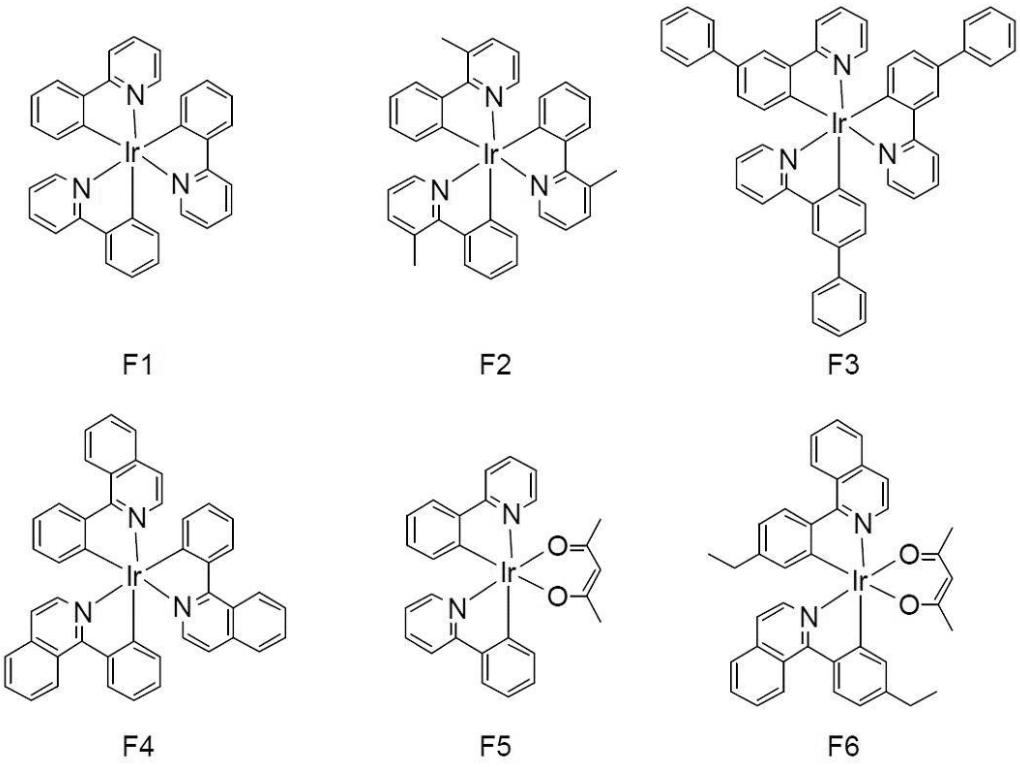
（有機発光素子の説明）

次に本実施形態に係る有機発光素子を説明する。

【０１０４】
本実施形態に係る有機発光素子は一対の電極である陽極と陰極とそれらの間に配置される有機化合物層とを有し、この有機化合物層が一般式［１］乃至［４］で示される有機化合物を有する素子である。
【０１０５】
本発明に係る有機発光素子が有する有機化合物層は、単層であっても複数層であっても構わない。複数層とは、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、ホールブロック層、電子輸送層、電子注入層、エキシトンブロック層等から適宜選択される層である。もちろん、上記群の中から複数を選択し、かつそれらを組み合わせて用いることができる。
【０１０６】
本実施形態に係る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、電極と有機化合物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、電子輸送層もしくはホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる二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。
【０１０７】
その場合の素子形態は、基板側の電極から光を取り出すいわゆるトップエミッション方式でも、基板と逆側から光を取り出すいわゆるボトムエミッション方式でも良く、両面取り出しの構成でも使用することができる。
【０１０８】
本発明の一般式［１］乃至［３］で表される有機化合物をエキシトンブロック層として用いることができる。それは、本発明に係る有機化合物は高いＴ１を有しているため、発光層で生成された励起子の漏れを抑制することができるためである。
【０１０９】
特に、緑燐光素子において有効であるが、これに限らず他の有機発光素子にも用いることができる。
【０１１０】
また、本発明に係る有機化合物の基本骨格であるフェナントロチアジアゾールは、電子吸引性であり、ＬＵＭＯが大きく電子輸送能力が高いという特徴をもつ。
【０１１１】
そのため、本発明の一般式［１］乃至［３］で表される有機化合物を電子注入（電子輸送）層としても用いても良い。さらに、リチウム、セシウム等のアルカリ金属、カルシウム等のアルカリ土類金属、またはそれらの塩をドープして用いてもよい。
【０１１２】
本実施形態に係る有機化合物をエキシトンブロック層もしくは電子注入（電子輸送）層として用いた場合、低電圧で駆動できる有機発光素子を提供することが可能である。
【０１１３】
本発明に係る有機化合物を発光層のホスト材料またはゲスト材料として用いることができる。さらにアシスト材料として用いることもできる。
【０１１４】
ここで、ホスト材料とは発光層の中で重量比が最も大きい化合物である。ゲスト材料とは発光層の中で重量比がホスト材料よりも小さく、主たる発光をする化合物である。さらにアシスト材料または第２ホスト材料とは発光層の中で重量比がホスト材料よりも小さく、ゲスト材料の発光を助ける化合物である。
【０１１５】
特に燐光ホスト材料として用いた場合、４９０ｎｍから６６０ｎｍの領域に発光ピークを持つ緑から赤領域に発光するゲスト材料と組み合わせた場合、三重項エネルギーのロスが少ないため、発光素子の効率が高くなる。
【０１１６】
本実施形態に係る有機発光素子の発光層のホスト材料の濃度は、発光層の全体量に対して、５０ｗｔ％以上９９．９ｗｔ％以下であり、好ましくは８０ｗｔ％以上９９．９ｗｔ

％以下である。
【０１１７】
なお、本実施形態に係る有機化合物をゲスト材料として用いる場合、ホスト材料に対するゲスト材料の濃度は０．１ｗｔ％以上３０ｗｔ％以下であることが好ましく、０．５ｗｔ％以上１０ｗｔ％以下であることがより好ましい。
【０１１８】
本実施形態に係る有機発光素子は本発明に係る有機化合物以外にも、必要に応じて従来公知の低分子系及び高分子系の正孔注入性材料あるいは正孔輸送性材料あるいはホスト材料あるいはゲスト材料あるいは電子注入性材料あるいは電子輸送性材料等を一緒に使用することができる。
【０１１９】
以下にこれらの化合物例を挙げる。
【０１２０】
正孔注入性材料あるいは正孔輸送性材料としては、正孔移動度が高い材料であることが好ましい。正孔注入性能あるいは正孔輸送性能を有する低分子及び高分子系材料としては、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、ポリ（ビニルカルバゾール）、ポリ（チオフェン）、その他導電性高分子が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。
【０１２１】
ホスト材料としては、トリアリールアミン誘導体、フェニレン誘導体、縮合環芳香族化合物（例えばナフタレン誘導体、フェナントレン誘導体、フルオレン誘導体、クリセン誘導体、など）、有機金属錯体（例えば、トリス（８－キノリノラート）アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、有機ベリリウム錯体、有機イリジウム錯体、有機プラチナ錯体等）およびポリ（フェニレンビニレン）誘導体、ポリ（フルオレン）誘導体、ポリ（フェニレン）誘導体、ポリ（チエニレンビニレン）誘導体、ポリ（アセチレン）誘導体等の高分子誘導体が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。
【０１２２】
ゲスト材料としては、以下に示す燐光発光性のＩｒ錯体や、プラチナ錯体等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。
【０１２３】

【化１４】



【０１２４】

また、蛍光発光性のドーパントを用いることもでき、縮環化合物（例えばフルオレン誘導体、ナフタレン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、アントラセン誘導体、ルブレン等）、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、スチルベン誘導体、トリス（８－キノリノラート）アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、有機ベリリウム錯体、及びポリ（フェニレンビニレン）誘導体、ポリ（フルオレン）誘導体、ポリ（フェニレン）誘導体等の高分子誘導体が挙げられる。

【０１２５】

電子注入性材料あるいは電子輸送性材料としては、正孔注入性材料あるいは正孔輸送性材料の正孔移動度とのバランス等を考慮し選択される。電子注入性能あるいは電子輸送性能を有する材料としては、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、有機アルミニウム錯体等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【０１２６】

陽極材料としては、仕事関数がなるべく大きなものがよい。例えば、金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム、タングステン等の金属単体あるいはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、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である。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性ポリマーでもよい。これらの電極物質は単独で使用してもよいし複数併用して使用してもよい。また、陽極は一層構成でもよく、多層構成でもよい。

【０１２７】

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さなものがよい。例えば、リチウム、セシウム等のアルカリ金属、カルシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、チタニウム、マンガン、銀、鉛、クロム等の金属単体が挙げられる。あるいはこれら金属単体を組み合わせた合金も使用することができる。例えば、マグネシウム－銀、アルミニウム－リチウム、アルミニウム－マグネシウム等が使用できる。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。これらの電極物質は単独で使用してもよいし、複数併用して使用

してもよい。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成でもよい。

【０１２８】

本実施形態に係る有機発光素子が有する層は、以下に示す方法により形成される。

【０１２９】

一般には真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング法、プラズマ法あるいは、適当な溶媒に溶解させて公知の塗布法（例えば、スピンコーティング、ディッピング、キャスト法、ＬＢ法、インクジェット法等）により層を形成する。ここで真空蒸着法や溶液塗布法等によって層を形成すると、結晶化等が起こりにくく経時安定性に優れる。また塗布法で形成する場合は、適当なバインダー樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

【０１３０】

上記バインダー樹脂としては、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、ＡＢＳ樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、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、これらバインダー樹脂は、ホモポリマー又は共重合体として１種単独で使用してもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。さらに必要に応じて、公知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を併用してもよい。

【０１３１】

（有機発光素子の用途）

本発明に係る有機発光素子は、表示装置や照明装置に用いることができる。他にも電子写真方式の画像形成装置の露光光源や液晶表示装置のバックライトなどがある。

【０１３２】

表示装置は本実施形態に係る有機発光素子を表示部に有する。この表示部は複数の画素を有する。この画素は本実施形態に係る有機発光素子と発光輝度を制御するためのスイッチング素子の一例としてＴＦＴ素子とを有し、この有機発光素子の陽極または陰極とＴＦＴ素子のドレイン電極またはソース電極とが接続されている。表示装置はＰＣ等の画像表示装置として用いることができる。

【０１３３】

表示装置は、エリアＣＣＤ、リニアＣＣＤ、メモリーカード等からの画像情報を入力する入力部を有し、入力された画像を表示部に出力する画像入力装置でもよい。また、撮像装置やインクジェットプリンタが有する表示部として、外部から入力された画像情報を表示する画像出力機能と操作パネルとして画像への加工情報を入力する入力機能との両方を有していてもよい。また表示装置はマルチファンクションプリンタの表示部に用いられてもよい。

【０１３４】

次に、本実施形態に係る有機発光素子を使用した表示装置について図１を用いて説明する。

【０１３５】

図１は、本実施形態に係る有機発光素子と、有機発光素子に接続するスイッチング素子の一例であるＴＦＴ素子とを示した表示装置の断面模式図である。本図では有機発光素子とＴＦＴ素子との組が２組図示されている。構造の詳細を以下に説明する。

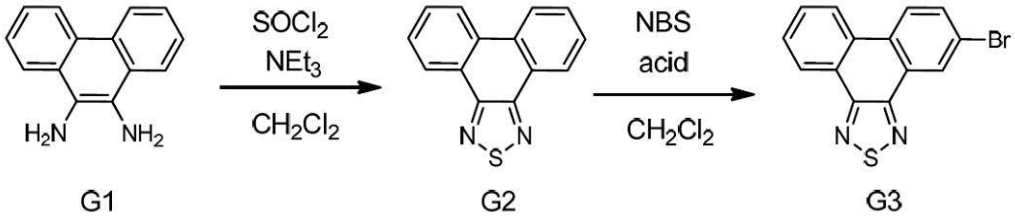
【０１３６】

この表示装置は、ガラス等の基板１とその上部にＴＦＴ素子又は有機化合物層を保護するための防湿膜２が設けられている。また符号３は金属のゲート電極３である。符号４はゲート絶縁膜４であり、５は半導体層である。

【０１３７】

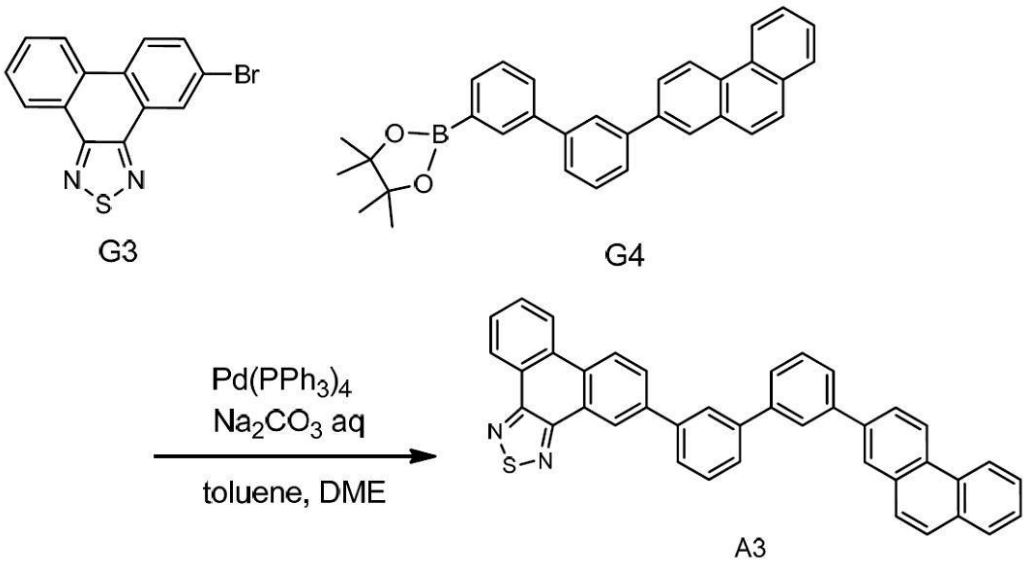
ＴＦＴ素子８は半導体層５とドレイン電極６とソース電極７とを有している。ＴＦＴ素子８の上部には絶縁膜９が設けられている。コンタクトホール１０を介して有機発光素子の陽極１１とソース電極７とが接続されている。表示装置はこの構成に限られず、陽極または陰極のうちいずれか一方とＴＦＴ素子ソース電極またはドレイン電極のいずれか一方とが接続されていればよい。

【０１３８】
有機化合物層１２は本図では多層の有機化合物層を１つの層の如く図示をしている。陰極１３の上には有機発光素子の劣化を抑制するための第一の保護層１４や第二の保護層１５が設けられている。
【０１３９】
本実施形態に係る表示装置においてスイッチング素子に特に制限はなく、単結晶シリコン基板やＭＩＭ素子、ａ－Ｓｉ型の素子等を用いてもよい。
【実施例】
【０１４０】
（実施例１）
［例示化合物Ａ３の合成］
【０１４１】
【化１５】



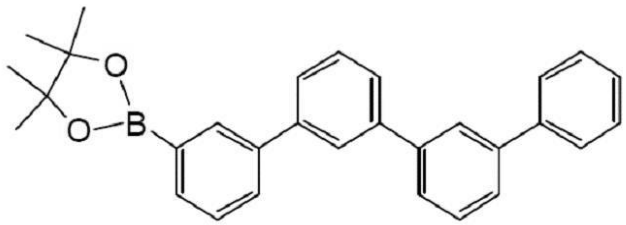
【０１４２】
Ｇ１　１．０ｇ（４．８ｍｍｏｌ）、トリエチルアミン　１．９ｇ（１９ｍｍｏｌ）、塩化チオニル　８５７ｍｇ（７．２ｍｍｏｌ）をジクロロメタン４０ｍｌ溶液に加え、５０度に加熱して６時間攪拌を行った。冷却後、水、クロロホルムを加え、クロロホルムで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をトルエンに溶解させシリカゲルを通した。溶媒を留め去し、残渣を酢酸エチルとトルエンの混合溶媒で再結晶することで、薄い黄色の針状結晶Ｇ２　０．３０ｇ（収率３３％）を得た。
【０１４３】
Ｇ２　１７６ｍｇ（０．７４５ｍｍｏｌ）とジクロロメタン　２２ｍｌの溶液に、トリフルオロメタンスルホン酸　１．４ｍｌを加え、室温で３０分攪拌した。その後、水、クロロホルムを加え、炭酸水素ナトリウムで中和した後クロロホルムで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（移動相；クロロホルム：ヘプタン＝１：３）で精製し、白色個体Ｇ３　１５６ｍｇ（４３％）を得た。
【０１４４】

【化１６】



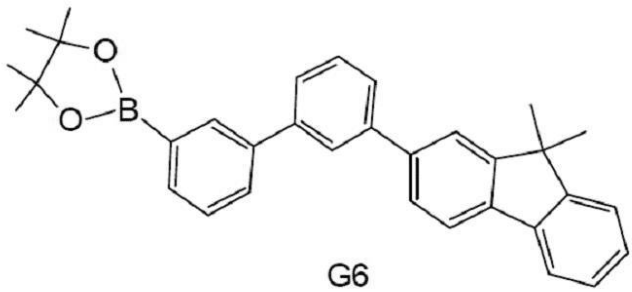
【０１４５】
Ｇ３　１５０ｍｇ（０．４７６ｍｍｏｌ）、Ｇ４　２３９ｍｇ（０．５２４ｍｍｏｌ）をトルエン４ｍｌ、ＤＭＥ１ｍｌ、１０ｗ％炭酸ナトリウム水溶液４ｍｌ中に入れた。さらに、テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム（０）　３３ｍｇ（０．０２９ｍｍｏｌ）を加え、９０度に加熱して５時間攪拌を行った。冷却後、メタノール、水を加え、ろ過を行った。ろ過物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（移動相；クロロホルム：ヘプタン＝１：２）で精製し、白色固体Ａ３　２３５ｍｇ（収率８７％）を得た。
【０１４６】
質量分析法により、例示化合物Ａ３のＭ＋である５６５を確認した。
【０１４７】
また、^{1}ＨＮＭＲ測定により、例示化合物Ａ３の構造を確認した。
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，５００ＭＨｚ）　σ（ｐｐｍ）：８．８３（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ），８．７８（ｄ，Ｊ＝９．０Ｈｚ，２Ｈ），８．７６（ｄｄ，Ｊ＝８．０，１．５Ｈｚ，１Ｈ），８．７２（ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ，１Ｈ），８．６４（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ），８．１８（ｄ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，１Ｈ），８．０８（ｍ，２Ｈ），８．０２‐７．９９（ｍ，２Ｈ），７．９１（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ），７．８３‐７．７１（ｍ，１２Ｈ）
例示化合物Ａ３についてトルエン希薄溶液中でのＴ１を測定したところ、４７１ｎｍであった。
【０１４８】
尚、Ｔ１の測定はトルエン溶液（１×１０$^{-4}$　ｍｏｌ／Ｌ）を７７Ｋに冷却し、励起波長３５０ｎｍにて燐光発光成分を測定し、スペクトルの立ち上がりの波長を示した。装置は日立製分光光度計Ｕ－３０１０を用いた。
【０１４９】
（実施例２）
［例示化合物Ａ１の合成］
実施例１と同様にして、化合物Ｇ４を以下の化合物Ｇ５に変えて、例示化合物Ａ１を合成した。
【０１５０】
質量分析法により、例示化合物Ａ１のＭ＋である５４１を確認した。
【０１５１】
また、実施例１と同様にして例示化合物Ａ１についてトルエン希薄溶液中でのＴ１を測定したところ、４６９ｎｍであった。

【０１５２】
【化１７】



G5

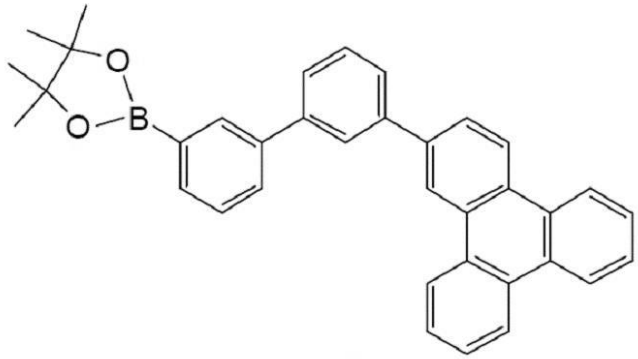
【０１５３】
（実施例３）
［例示化合物Ａ５の合成］
実施例１と同様にして、化合物Ｇ４を以下の化合物Ｇ６に変えて、例示化合物Ａ５を合成した。
【０１５４】
質量分析法により、例示化合物Ａ５のＭ＋である５８１を確認した。
【０１５５】
また、実施例１と同様にして例示化合物Ａ５についてトルエン希薄溶液中でのＴ１を測定したところ、４７０ｎｍであった。
【０１５６】
【化１８】



G6

【０１５７】
（実施例４）
［例示化合物Ａ７の合成］
実施例１と同様にして、化合物Ｇ４を以下の化合物Ｇ７に変えて、例示化合物Ａ７を合成した。
【０１５８】
質量分析法により、例示化合物Ａ７のＭ＋である６１５を確認した。
【０１５９】
また、実施例１と同様にして例示化合物Ａ７についてトルエン希薄溶液中でのＴ１を測定したところ、４７０ｎｍであった。
【０１６０】

【化１９】



G7

【０１６１】

（実施例５）

［例示化合物Ａ８の合成］

実施例１と同様にして、化合物Ｇ４を以下の化合物Ｇ８に変えて、例示化合物Ａ８を合成した。

【０１６２】

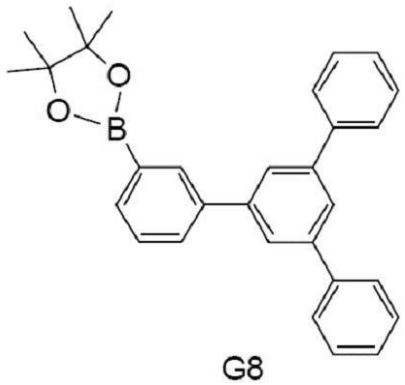
質量分析法により、例示化合物Ａ８のＭ＋である５０５を確認した。

【０１６３】

また、実施例１と同様にして例示化合物Ａ８についてトルエン希薄溶液中でのＴ１を測定したところ、４６９ｎｍであった。

【０１６４】

【化２０】



G8

【０１６５】

（実施例６）

［例示化合物Ｂ３の合成］

実施例１と同様にして、化合物Ｇ４を以下の化合物Ｇ９に変えて、例示化合物Ｂ３を合成した。

【０１６６】

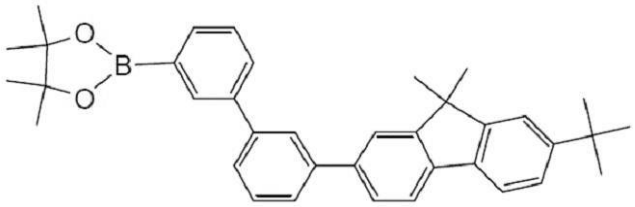
質量分析法により、例示化合物Ｂ３のＭ＋である６３７を確認した。

【０１６７】

また、実施例１と同様にして例示化合物Ｂ３についてトルエン希薄溶液中でのＴ１を測定したところ、４６９ｎｍであった。

【０１６８】

【化２１】



G9

【０１６９】

（実施例７）

［例示化合物Ｃ４の合成］

実施例１と同様にして、化合物Ｇ４を以下の化合物Ｇ１０に変えて、例示化合物Ｃ４を合成した。

【０１７０】

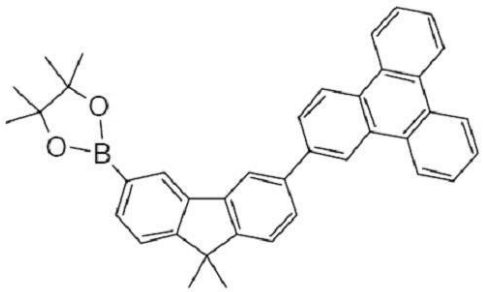
質量分析法により、例示化合物Ｃ４のＭ＋である６５５を確認した。

【０１７１】

また、実施例１と同様にして例示化合物Ｃ４についてトルエン希薄溶液中でのＴ１を測定したところ、４７１ｎｍであった。

【０１７２】

【化２２】



G10

【０１７３】

（実施例８）

本実施例では、基板上に順次陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／エキシトンブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極が設けられた構成の有機発光素子を以下に示す方法で作製した。

【０１７４】

ガラス基板上に、陽極としてＩＴＯをスパッタ法にて膜厚１２０ｎｍで製膜したものを透明導電性支持基板（ＩＴＯ基板）として使用した。このＩＴＯ基板上に、以下に示す有機化合物層及び電極層を、10^{-5} Ｐａの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着によって連続的に製膜した。このとき対向する電極面積は３mm^2になるように作製した。

正孔注入層（１６５ｎｍ）　Ｈ１

正孔輸送層（１０ｎｍ）　Ｈ２

発光層（２０ｎｍ）　ホスト１　Ｈ３、ホスト２　Ｈ４（重量比　３０％）、ゲスト：Ｆ１　（重量比　１０％）

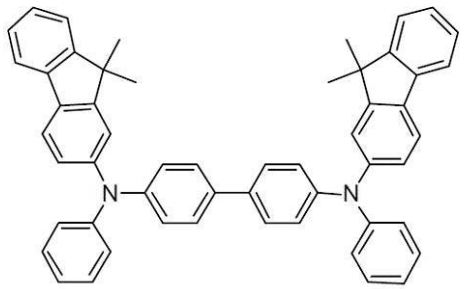
エキシトンブロッキング層（１０ｎｍ）　Ａ３

電子輸送層（１０ｎｍ）　Ｈ５

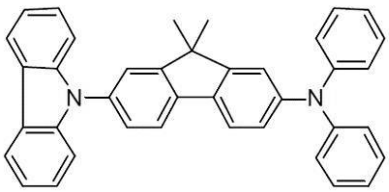
電子注入層（２０ｎｍ）　Ｈ６，Ｃｓ

金属電極層（１２．５ｎｍ）　Ａｇ

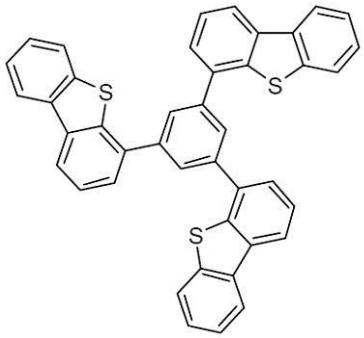
【０１７５】
【化２３】



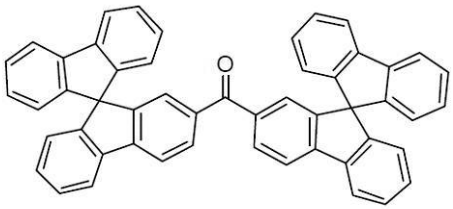
H1



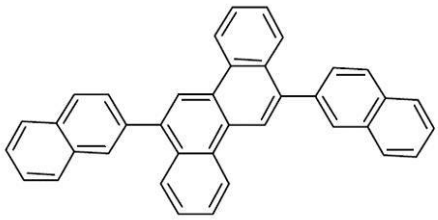
H2



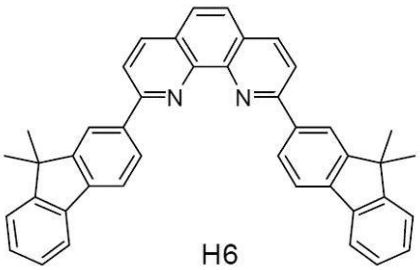
H3



H4



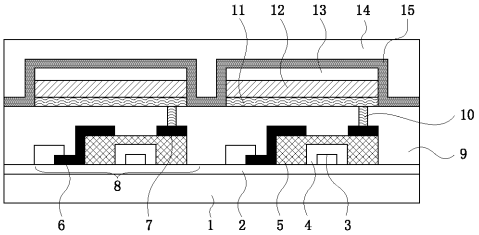
H5



H6

【０１７６】
得られた有機発光素子について、ＩＴＯ電極を正極、Ａｌ電極を負極にして、４．５Ｖの印加電圧をかけたところ、発光効率が８７ｃｄ／Ａの緑色発光が観測された。
【０１７７】
（結果と考察）
以上のように、本発明に係わる有機化合物は、緑燐光発光素子に適した高いＴ１をもち、安定なアモルファス膜を形成し、電子受容性が高くＬＵＭＯが低いため、低電圧で高発光効率の有機発光素子を提供することができる。
【符号の説明】
【０１７８】
８　ＴＦＴ素子
１１　陽極
１２　有機化合物層
１３　陰極

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　齊藤　章人
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

審査官　江間　正起

(56)参考文献　特開平５－２２２３６１（ＪＰ，Ａ）
特表２００９－５２６１１１（ＪＰ，Ａ）
米国特許第３７１４１８１（ＵＳ，Ａ）
Linder, T. et al, Organic Letters, ２０１０年　9月１６日, Vol.12, No.20, p.4520-4523
Pilgram, K, The Journal of Organic Chemistry, １９７０年, Vol.35, No.4, p.1165-1169

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０７Ｄ　２７９／００－２９３／１２
Ｈ０１Ｌ　５１／５０－５１／５６
Ｃ０９Ｋ　１１／００－１１／８９
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）