

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5523016号
(P5523016)

(45) 発行日 平成26年6月18日(2014.6.18)

(24) 登録日 平成26年4月18日(2014.4.18)

(51) Int.Cl.

F 1

C07D 471/04	(2006.01)	C07D 471/04	112Z
C09K 11/06	(2006.01)	C07D 471/04	CSP
H01L 51/50	(2006.01)	C09K 11/06	650
		HO5B 33/14	B

請求項の数 15 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2009-190634 (P2009-190634)
(22) 出願日	平成21年8月20日 (2009.8.20)
(65) 公開番号	特開2011-42600 (P2011-42600A)
(43) 公開日	平成23年3月3日 (2011.3.3)
審査請求日	平成24年8月9日 (2012.8.9)

(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 敏介
(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
(72) 発明者	堀内 貴行 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	鎌谷 淳 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

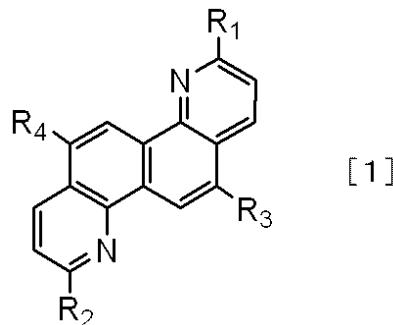
(54) 【発明の名称】複素環化合物及びこれを用いた有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [1] で示されることを特徴とする、複素環化合物。

【化 1】



10

(式 [1]において、R₁乃至R₄は、それぞれ水素原子、アリール基又は複素環基である。)

R₁乃至R₄のいずれかが前記アリール基である場合、前記アリール基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基から選択される置換アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、並びにシアノ基のいずれかをさらに有してもよい。

20

R_1 乃至 R_4 のいずれかが前記複素環基である場合、前記複素環基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基から選択される置換アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、並びにシアノ基のいずれかをさらに有してもよい。

ただし、 R_1 乃至 R_4 のうち少なくとも1つは、クリセニル基、ピレニル基、フルオランテニル基、ベンゾ[k]フルオランテニル基、ベンゾ[b]フルオランテニル基及びペリレニル基のいずれかから選択される4環以上の縮合多環芳香族基又はアザクリセニル基、アザピレニル基、アザフルオランテニル基、アザベンゾ[k]フルオランテニル基、アザベンゾ[b]フルオランテニル基及びアザペリレニル基のいずれかから選択される4環以上の縮合多環複素環基である。 10

尚、前記4環以上の縮合多環芳香族基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基から選択される置換アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、並びにシアノ基のいずれかをさらに有してもよい。

また、前記4環以上の縮合多環複素環基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基から選択される置換アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、並びにシアノ基のいずれかをさらに有してもよい。) 20

【請求項2】

前記 R_1 乃至 R_4 のうち少なくとも1つが、前記ベンゾ[k]フルオランテニル基であることを特徴とする、請求項1に記載の複素環化合物。

【請求項3】

前記 R_4 が、前記ベンゾ[k]フルオランテニル基であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の複素環化合物。

【請求項4】

前記 R_4 が、前記ベンゾ[k]フルオランテニル基であり、前記ベンゾ[k]フルオランテニル基が、さらに2つのフェニル基を有し、前記2つのフェニル基が、それぞれ前記ベンゾ[k]フルオランテニル基の7位の炭素原子と、前記ベンゾ[k]フルオランテニル基の12位の炭素原子と、に結合していることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の複素環化合物。 30

【請求項5】

前記ベンゾ[k]フルオランテニル基の3位の炭素原子又は9位の炭素原子が、一般式[1]に示される4,10-ジアザクリセンと結合していることを特徴とする、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の複素環化合物。

【請求項6】

R_1 と R_2 とが、いずれも水素原子であることを特徴とする、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の複素環化合物。

【請求項7】

R_3 が、メチル基、エチル基、プロピル基及びターシャリーブチル基から選択されるアルキル基を有するフェニル基であることを特徴とする、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の複素環化合物。 40

【請求項8】

R_3 が、2,6-ジメチルフェニル基又は3,5-ジターシャリーブチルフェニル基であることを特徴とする、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の複素環化合物。

【請求項9】

陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持される有機化合物層と、から構成され、該有機化合物層に請求項1乃至8のいずれか一項に記載の複素環化合物が含まれることを特徴とする、有機発光素子。 50

【請求項 10】

前記有機化合物層が発光層であり、
前記発光層がホストとゲストとを有し、
前記ゲストが請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の複素環化合物であることを特徴とする請求項 9 に記載の有機発光素子。

【請求項 11】

前記有機発光素子が青色発光することを特徴とする、請求項 9 又は 10 に記載の有機発光素子。

【請求項 12】

請求項 9 乃至 11 のいずれか一項に記載の有機発光素子を搭載した画素が複数設けられており、10

さらに該有機発光素子に電気信号を供給する手段を有することを特徴とする、画像表示装置。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の画像表示装置を含む表示部と、撮像光学系を含む撮像部と、を有することを特徴とする、撮像装置。

【請求項 14】

請求項 9 乃至 11 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。20

【請求項 15】

請求項 9 乃至 11 のいずれか一項に記載の有機発光素子を含む露光光源を有することを特徴とする、電子写真方式の画像形成装置。20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、複素環化合物及びこ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、陽極と陰極との間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟持させてなる発光素子である。また各電極から電子及びホール（正孔）を注入することにより、蛍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戻る際に有機発光素子は光を放出する。30

【0003】

有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は、低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることが挙げられる。このことから、有機発光素子は広汎な用途への可能性を示唆している。

【0004】

しかしながら、現状ではまだ改善の余地がある。具体的には、実用化を考える上で更なる高輝度の光出力あるいは高い光変換効率が必要となるからである。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気气体や湿気等による劣化等の耐久性の面において改善が必要である。さらに、フルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合、有機発光素子に要求される特性の一つとして、良好な色純度や高効率の青色発光が挙げられるが、これらの問題に関してもまだ十分に解決されたとはいえない。従って、特に、色純度や発光効率、耐久性が高い有機発光素子及びこの有機発光素子を実現するための材料が求められている。40

【0005】

上記の課題を解決するため、様々な化合物及び当該化合物を用いた有機発光素子が提案されている。例えば、特許文献 1 乃至 4 に提案されているフルオランテン及びベンゾフルオランテン骨格を有する有機化合物、及びこれら有機化合物を用いた有機発光素子が提案されている。ただし、発光色相や効率や輝度や耐久性といった観点から更なる改善が必要50

である。

【0006】

一方、4,10-ジアザクリセン骨格を有する有機化合物及びその合成方法が提案されている（非特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平10-189247号公報

【特許文献2】特開2005-235787号公報

【特許文献3】国際公開第2008/015945号

10

【特許文献4】国際公開第2008/059713号

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Mutation Research, 586, 87-95 (2005)
)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記課題を解決するためになされるものであり、その目的は、極めて純度のよい発光色相を呈し、高効率で高輝度な光出力を有し、かつ耐久性のある有機発光素子を提供することにある。

20

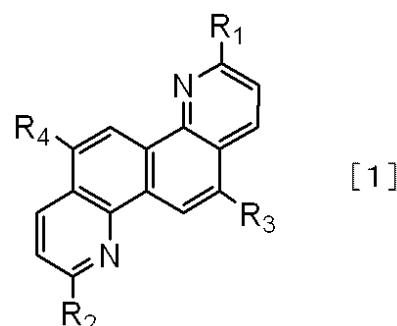
【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の複素環化合物は、下記一般式[1]で示されることを特徴とする。

【0011】

【化1】



30

(式[1]において、R₁乃至R₄は、それぞれ水素原子、アリール基又は複素環基である。)

R₁乃至R₄のいずれかが前記アリール基である場合、前記アリール基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基から選択される置換アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子及びシアノ基のいずれかをさらに有してもよい。

40

R₁乃至R₄のいずれかが前記複素環基である場合、前記複素環基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基から選択される置換アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子及びシアノ基のいずれかをさらに有してもよい。

ただし、R₁乃至R₄のうち少なくとも1つは、クリセニル基、ピレニル基、フルオランテニル基、ベンゾ[k]フルオランテニル基、ベンゾ[b]フルオランテニル基及びペリレニル基のいずれかから選択される4環以上の縮合多環芳香族基又はアザクリセニル基、

50

アザピレニル基、アザフルオランテニル基、アザベンゾ[*k*]フルオランテニル基、アザベンゾ[*b*]フルオランテニル基及びアザペリレニル基のいずれかから選択される4環以上の縮合多環複素環基である。

尚、前記4環以上の縮合多環芳香族基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基から選択される置換アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、並びにシアノ基のいずれかをさらに有してもよい。

また、前記4環以上の縮合多環複素環基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基から選択される置換アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、並びにシアノ基のいずれかをさらに有してもよい。)

10

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、極めて純度のよい発光色相を呈し、高効率で高輝度な光出力を有し、かつ耐久性のある有機発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の有機発光素子を搭載した画像表示装置の例を示す断面概略図である。

【発明を実施するための形態】

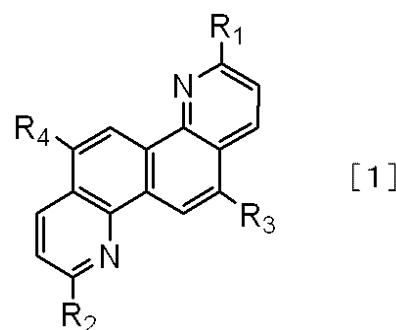
【0014】

20

まず本発明の複素環化合物について説明する。本発明の有機化合物は、下記一般式[1]に示されることを特徴とする。

【0015】

【化2】



30

【0016】

式[1]において、R₁乃至R₄は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換のアリール基又は置換あるいは無置換の複素環基である。

【0017】

R₁乃至R₄で表わされるアリール基として、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基、ターフェニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。尚、このアリール基には、後述する4環以上の縮合多環芳香族基も含まれる。

40

【0018】

R₁乃至R₄で表わされる複素環基として、ピリジル基、キノリル基、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、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナントロリル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。尚、この複素環基には、後述する4環以上の縮合多環複素環基も含まれる。

【0019】

上記アリール基及び複素環基がさらに有してもよい置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ターシャリープチル基等のアルキル基、ベンジル基等のアラルキル基、フェニル基、3,5-ジ-(ターシャリープチル)フェニル基、ビフェニル基等のアリール基、ピリジル基、ピロリル基等の複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベ

50

ンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシル基等のアリールオキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0020】

ところで本発明において、R₁乃至R₄のうち少なくとも1つは、置換あるいは無置換の4環以上の縮合多環芳香族基又は置換あるいは無置換の4環以上の縮合多環複素環基である。

【0021】

R₁乃至R₄で表わされる4環以上の縮合多環芳香族基として、クリセニル基、ピレニル基、フルオランテニル基、ベンゾ[k]フルオランテニル基、ベンゾ[b]フルオランテニル基、ペリレニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。蛍光量子収率が高いことから、以上に列挙した4環以上の縮合多環芳香族基のうち、ベンゾ[k]フルオランテニル基が好ましい。

【0022】

R₁乃至R₄で表わされる4環以上の縮合多環複素環基として、アザクリセニル基、アザピレニル基、アザフルオランテニル基、アザベンゾ[k]フルオランテニル基、アザベンゾ[b]フルオランテニル基、アザペリレニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0023】

上記縮合多環芳香族基及び縮合多環複素環基がさらに有してもよい置換基は、上記アリール基及び複素環基がさらに有してもよい置換基の具体例と同様である。

【0024】

ところで、有機発光素子の構成材料には、材料を高純度化するための精製方法として昇華精製を利用できること、及び有機化合物層を形成する方法である真空蒸着法を利用できることが要求される。ここで昇華及び真空蒸着を行う際には、10⁻³Pa程度の高真空中において、有機発光素子の構成材料が300以上での温度にさらされることになる。このとき有機発光素子の構成材料の分子量が1000以上である場合、材料自体がより高い温度条件にさらされることになる。そうすると、材料自体が熱分解する可能性があり所望の物性が得られなくなることがある。従って、有機発光素子の構成材料として使用される本発明の複素環化合物は、分子量が1000以下であることが好ましい。

【0025】

以下に、本発明の複素環化合物の特性について説明する。本発明の複素環化合物は、クリセンの4位及び10位の炭素が窒素に置き換わっている4,10-ジアザクリセン骨格を基本骨格として有する化合物である。ここで、4,10-ジアザクリセンは、3位及び9位(式[1]のR₁、R₂に相当)の炭素原子が、電気陰性度が炭素原子よりも高い窒素原子と結合している。このため3位と9位の炭素原子は、骨格内の他の炭素原子と比較してより陽電荷を帯びている。ここで3位及び9位の炭素原子に水素原子が結合していると、この水素原子がH⁺(プロトン)として解離することにより化合物自身が分解する可能性がある。一方で、6位及び12位の炭素原子は電子密度が高く、求電子反応に対する反応性が最も高い。このため、6位及び12位の炭素原子に水素原子が結合している(置換基がない)場合、一重項酸素分子等の求電子反応(酸化反応)により化合物自身が分解する可能性がある。

【0026】

従って、本発明の複素環化合物は、基本骨格である4,10-ジアザクリセン骨格の3位、6位、9位、12位のいずれかに置換基を導入する必要がある。ただし、置換基としてアルキル基等のメチレンを有する置換基を導入すると、このメチレンが上述した求電子置換反応に関与するので好ましくない。従って、4,10-ジアザクリセン骨格の3位、6位、9位、12位のいずれかには、当該メチレンを有しないsp₂炭素原子からなる置換基であるアリール基や複素環基を導入するのが望ましい。

10

20

30

40

50

【0027】

ところで本発明の複素環化合物を青色の発光素子の構成材料として使用する場合は、材料自体の発光ピークが430 nm乃至480 nmの範囲にあることが重要である。ここで青色蛍光を生じる縮合多環化合物として、例えば、4環以上の縮合多環芳香族化合物が挙げられる。具体的には、フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、ベンゾ[b]フルオランテン等が知られている。またこれら縮合多環化合物に含まれる炭素原子の一部を窒素原子に変えた複素環化合物においても蛍光色がほぼ同様であることも知られている。しかしながら、上述した縮合多環化合物の最低励起一重項状態生成に必要な光吸收波長は下記表1に示されるように短波長である。

【0028】

10

【表1】

フルオランテン	366 nm ^(注)
ベンゾ[k]フルオランテン	378 nm ^(注)
ベンゾ[b]フルオランテン	358 nm ^(注)

(注) 光吸收波長は、分子軌道計算(密度汎関数法; Density Functional Theory, B3LYP/6-31G*レベル)により求めた。

20

【0029】

そこで、本発明においては、基本骨格である4,10-ジアザクリセン骨格の3位、6位、9位、12位のいずれかに短波長の青色蛍光を呈する縮合多環芳香族基又は縮合多環複素環基を導入する。より具体的には、式[1]中のR₁乃至R₄のいずれかに短波長の青色蛍光を呈する縮合多環芳香族基又は縮合多環複素環基を導入する。ここで縮合多環芳香族基及び縮合多環複素環基の中でも、4環以上(好ましくは、4環以上8環以下)の縮合多環芳香族基及び縮合多環複素環基を導入する。そうすると、分子全体の共役平面が拡張されて最低励起一重項エネルギーが低下するので、最低励起一重項状態生成に必要な光吸收波長が長波長化する。これにより本発明の複素環化合物は希薄溶液中において430 nm乃至450 nmの発光ピークを示し、青色発光として好適な範囲(430 nm乃至480 nm)に入る。ここで、4,10-ジアザクリセン骨格の3位、6位、9位、12位のいずれかに導入する4環以上の縮合多環芳香族基及び縮合多環複素環基のうち、好ましくは、フルオランテニル基、ベンゾ[k]フルオランテニル基、ベンゾ[b]フルオランテニル基である。これらの置換基は、5員環構造による電子吸引効果により求電子反応の反応性が低く化学的に安定であるからである。またこれら置換基の中でも、高い量子収率を有しているベンゾ[k]フルオランテニル基がより好ましい。

30

【0030】

他方で、基本骨格である4,10-ジアザクリセンに縮合多環芳香族基又は縮合多環複素環基を導入すると、化合物自体の分子量が大きくなる。具体的には、化合物自体の分子量が400以上になる。このように化合物自体の分子量が大きくなると、化合物自体の分子量が小さいときに起こり得る化合物自体の凝集による濃度消光や発光の長波長化、結晶化、蒸着時の速度不安定性が起こりにくくなる。従って、本発明の複素環化合物は、有機発光素子の構成材料として使用すると、凝集抑制や薄膜安定性、蒸着安定性に優れる素子を提供することができる。

40

【0031】

その一方で、本発明の複素環化合物は、窒素原子に起因する電子吸引性により電子注入性を備えている。このため、有機発光素子の構成材料として使用すると素子の駆動電圧を低下させることができる。また本発明の複素環化合物は、分子中に窒素原子を2つ有しているので、ピリジン、キノリン等の窒素原子を1つ有する骨格よりの素子の駆動電圧を低下する効果が高いので好ましい。

50

【0032】

ところで、式[1]中のR₁乃至R₄のいずれかに導入される置換基のHOMO及びLUMO準位によってはCT発光性分子が形成される場合もある。CT発光性分子が形成されることにより、R₁乃至R₄のいずれかに導入される置換基の置換基本來の青色蛍光特性から、目的に応じた青色蛍光特性へと調節することが可能である。より具体的には、下記2通りの場合が考えられる。

- (1) HOMO置換基 > HOMO_{主骨格}かつLUMO置換基 > LUMO_{主骨格}である場合
(2) HOMO置換基 < HOMO_{主骨格}かつLUMO置換基 < LUMO_{主骨格}である場合
(ただし、HOMO置換基及びLUMO置換基は、それぞれR₁乃至R₄のいずれかに導入される置換基のHOMO及びLUMO準位を表し、HOMO_{主骨格}及びLUMO_{主骨格}は、それぞれ4,10-ジアザクリセンのHOMO及びLUMO準位を表す。)

10

【0033】

ここで(1)の場合、HOMO置換基とLUMO_{主骨格}との間でCT発光を生じる。一方(2)の場合、HOMO_{主骨格}とLUMO置換基との間でCT発光を生じる。いずれの場合においても、R₁乃至R₄のいずれかに導入される置換基に由来する蛍光を長波長化させる際に有効な分子設計である。

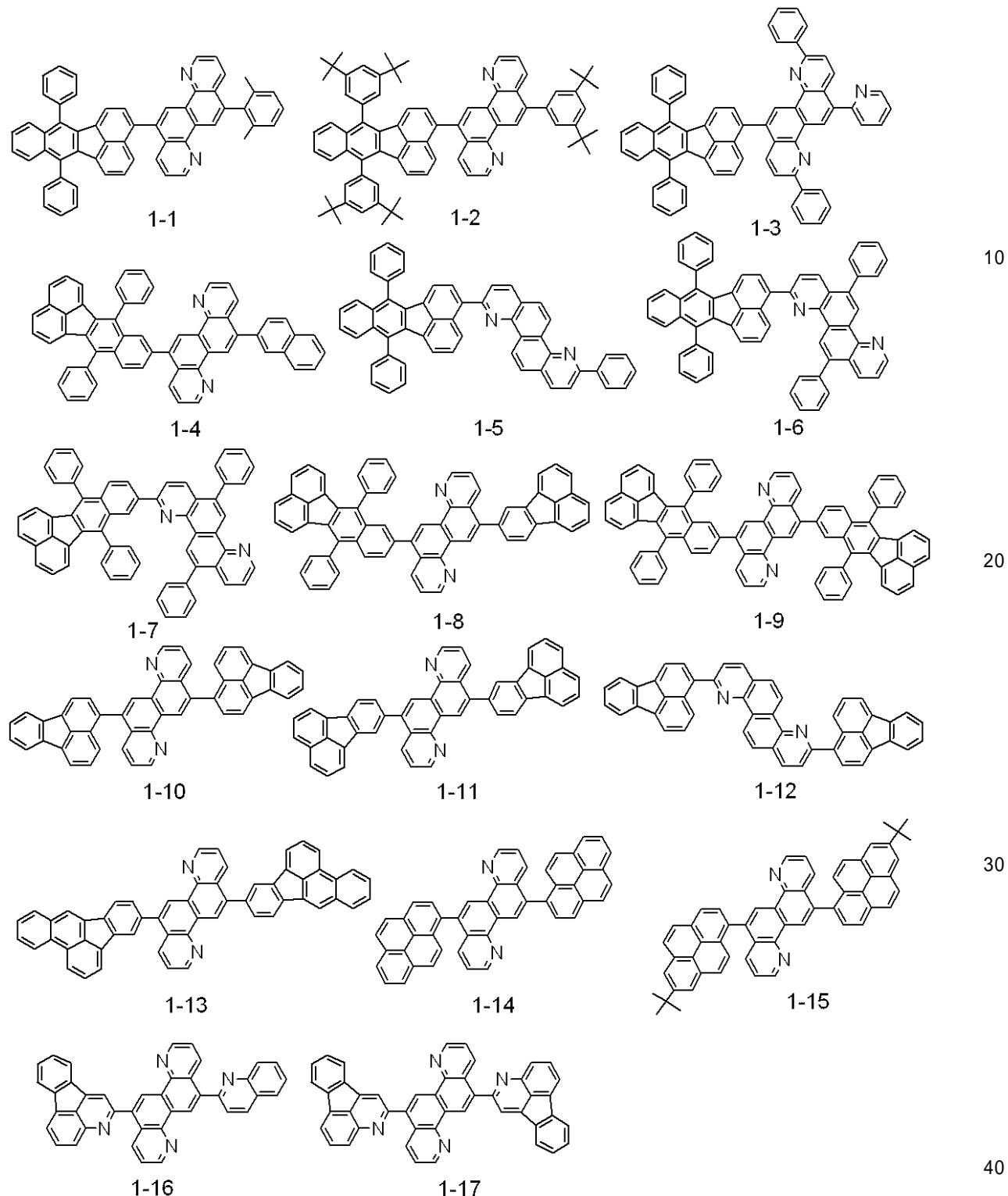
【0034】

以下に、本発明の複素環化合物の具体例を示す。しかし、本発明はこれらに限られるものではない。

【0035】

20

【化3】



【0036】

次に、本発明の有機発光素子を説明する。

【0037】

本発明の有機発光素子は、陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持される有機化合物層と、から構成される。また本発明の有機発光素子は、この有機化合物層に本発明の有機化合物が含まれる。好ましくは、発光層に本発明の有機化合物が含まれる。

【0038】

発光層に本発明の有機化合物が含まれる場合、発光層は本発明の有機化合物のみから構成されていてもよいし、ホストとゲストとから構成されていてもよい。

【0039】

発光層がホストとゲストとから構成される場合、ホストは、発光層の構成材料のうち最も重量比が大きい材料、即ち、主成分となる材料をいうものである。一方、ゲストは、ドーパントとも呼ばれ、発光アシスト材料、電荷注入材料等の材料と共に副成分となる材料として発光層に含まれる材料をいうものである。本発明の有機化合物はホストとして使用されてもよいし、ゲストとして使用されてもよい。好ましくは、本発明の有機化合物はゲストとして使用される。本発明の有機化合物をゲストとして使用することにより、高効率で高輝度な光出力を有し、極めて耐久性が高い有機発光素子を得ることができる。

【0040】

また本発明の複素環化合物をゲストとして使用する場合、対応するホストは、特に限定されるものではないが、安定なアモルファス膜の形成を可能にするために、後述する縮合多環芳香族化合物を使用するのが好ましい。そして、高効率で耐久性のある有機発光素子を提供するためにはホスト自身の発光収率が高いことやホスト自身の化学的安定性が要求される。このため、ホストとして使用される縮合多環芳香族化合物のうち、蛍光量子収率が高く化学的に安定な縮合多環芳香族化合物が好ましい。例えば、フルオレン誘導体、ピレン誘導体、フルオランテン誘導体、ベンゾフルオランテン誘導体等が挙げられる。

10

【0041】

ここで、本発明の有機化合物をゲストとして使用する場合、ホストに対するゲストの濃度は、好ましくは、0.01重量%以上20重量%以下であり、より好ましくは、0.5重量%以上10重量%以下である。

20

【0042】

本発明の有機発光素子の具体的な構成例を以下に示す。ただし、以下に示す具体例はあくまでもごく基本的な素子構成であり、本発明はこれに限定されるものではない。

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

【0043】

30

また上記(1)乃至(5)に示される構成の他、電極と有機化合物層と界面に絶縁性層、接着層又は干渉層を設ける、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2層から構成される等の多様な層構成をとることができる。

【0044】

本発明の有機発光素子においては、本発明の有機化合物以外にも、必要に応じて従来公知の化合物を併用して使用することができる。具体的には、下記に示される化合物を使用することができる。

- (a) 低分子系及び高分子系のホール注入性化合物・ホール輸送性化合物
- (b) 発光層のホストとなるホスト化合物
- (c) 発光性化合物
- (d) 電子注入性化合物・電子輸送性化合物

40

【0045】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

【0046】

ホール注入性化合物・ホール輸送性化合物としては、ホール移動度が高い材料であることが好ましい。正孔注入性能又は正孔輸送性能を有する低分子系材料・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。ただし本発明はこれらに限定されるものではない。

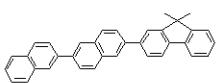
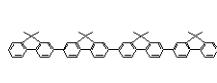
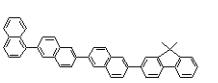
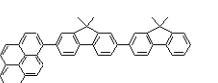
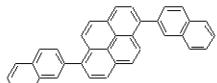
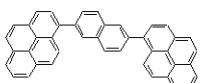
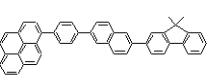
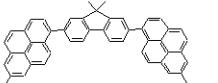
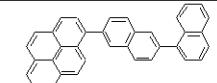
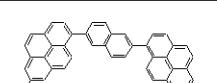
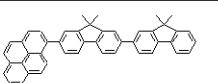
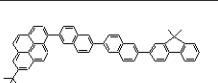
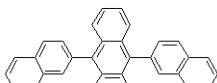
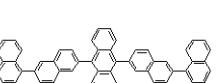
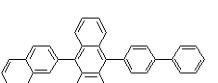
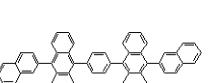
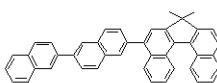
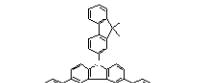
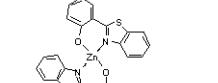
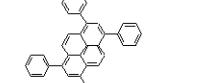
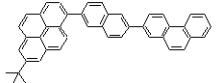
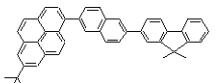
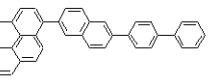
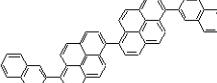
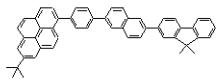
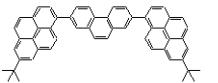
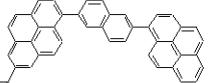
50

【0047】

ホスト化合物としては、下記表2に示されている化合物が挙げられる。また下記表2に示される化合物の誘導体であってもよい。

【0048】

【表2】

H1	H2	H3	H4
			
H5	H6	H7	H8
			
H9	H10	H11	H12
			
H13	H14	H15	H16
			
H17	H18	H19	H20
			
H21	H22	H23	H24
			
H25	H26	H27	H28
			

【0049】

さらに上記表2に示されている化合物の他に、縮合環化合物（例えば、フルオレン誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、カルバゾール誘導体、キノキサリン誘導体、キノリン誘導体等）、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、有機亜鉛錯体、及びトリフェニルアミン誘導体、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。ただし本発明はこれらに限定されるものではない。

【0050】

電子注入性化合物・電子輸送性化合物としては、ホール注入性化合物・ホール輸送性化合物のホール移動度とのバランス等を考慮しながら適宜選択される。電子注入性能あるいは電子輸送性能を有する化合物としては、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。

10

20

30

40

50

【0051】

陽極の構成材料は、仕事関数がなるべく大きいものがよい。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、タンゲステン等の金属単体あるいはこれら金属単体を複数組み合わせた合金、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が挙げられる。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一種類を単独で使用してもよいし複数種を併用して使用してもよい。また、陽極は一層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよい。

【0052】

一方、陰極の材料は、仕事関数の小さいものがよい。例えば、リチ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複数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一種類を単独で使用してもよいし、複数種を併用して使用してもよい。また、陰極は一層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよい。

10

【0053】

本発明の有機発光素子において、本発明の有機化合物が含まれる層及びその他の有機化合物からなる層は、以下に示す方法により形成される。一般的には真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング、プラズマあるいは、適当な溶媒に溶解させて公知の塗布法(例えば、スピンドルコーティング、ディップティング、キャスト法、LB法、インクジェット法等)により薄膜を形成する。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。また塗布法で成膜する場合は、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。

20

【0054】

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。

30

【0055】

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等として使用することができる。

【0056】

本発明に係る有機発光素子を表示装置の部材として使用する場合は、本発明の有機発光素子を表示部に設ける。ここで表示部は、画素が複数設けられて構成されるものであり、この画素には本発明の有機発光素子が搭載されている。尚、この表示装置はPC等の画像表示装置として用いることができる。

40

【0057】

表示装置は、デジタルカメラやデジタルビデオカメラ等の撮像装置の表示部に用いられてもよい。ここで撮像装置とは、表示部と撮像するための撮像光学系を有する撮像部とを有する装置である。

【0058】

次に、本発明に係る有機発光素子を搭載した画像表示装置について説明する。

【0059】

図1は、本発明の有機発光素子を搭載した画像表示装置の例を示す断面概略図である。

【0060】

50

図1の画像表示装置1は、ガラス等の基板11とその上部にTFT又は有機化合物層を保護するための防湿膜12が設けられている。また符号13はCr等の金属のゲート電極13である。符号14はゲート絶縁膜14であり15は半導体層である。

【0061】

TFT素子18は半導体膜15とドレイン電極16とソース電極17とを有している。TFT素子18の上部には絶縁膜19が設けられている。コンタクトホール(スルーホール)110を介して有機発光素子の陽極111とソース電極17とが接続されている。

【0062】

尚、図1において、有機化合物層112は1つの層として図示してあるが、実際は複数の層からなる積層体である。陰極113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114や第二の保護層115が設けられている。10

【0063】

有機発光素子はTFT素子から供給される電気信号により発光輝度が制御される。また有機発光素子を複数面内に設けることでそれぞれの発光輝度により画像を表示することができる。

【0064】

本発明の有機発光素子を用いた表示装置を駆動することにより、良好な画質で、長時間表示にも安定な表示が可能になる。

【実施例】

【0065】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。20

【0066】

[実施例1] 例示化合物1-1の合成

以下に示すプロセスに基づいて例示化合物1-1を合成した。

【0067】

(1) 4,10-ジアザクリセンの合成

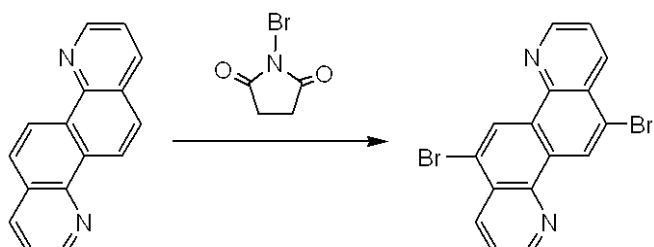
非特許文献1、特に、88頁乃至89頁の“2.1. Materials”に記載の方法に従って、4,10-ジアザクリセンを合成した。

【0068】

(2) 中間体化合物1の合成

【0069】

【化4】



中間体化合物1

【0070】

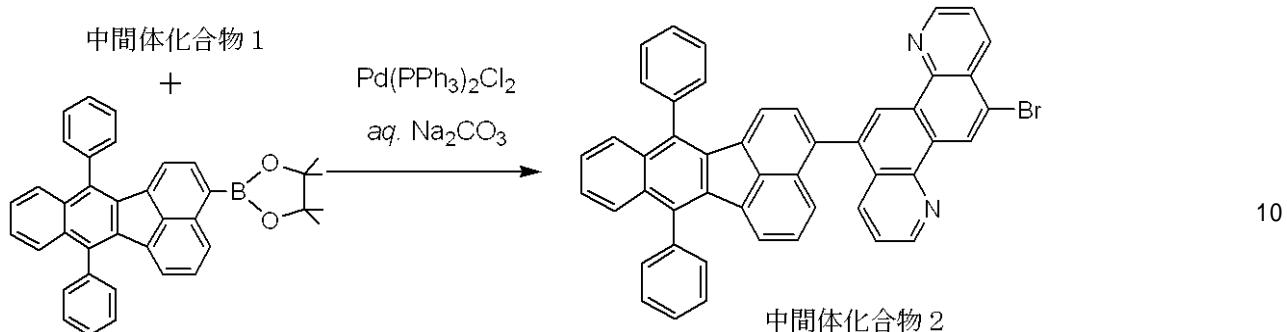
4,10-ジアザクリセン(3.00g、13.0mmol)を濃硫酸(20ml)中に溶解した後、この濃硫酸溶液中にN-ブロモコハク酸イミド(5.10g、28.7mmol)を加えた。次に、反応溶液を、70℃に加熱したシリコーンオイルバスで加熱しながら2時間攪拌した。次に、反応溶液を室温まで冷却した後、反応溶液を300gの氷中へゆっくり注ぎ、生じた黄色の溶液を28%アンモニア水で中和した。次に、アンモニア水による中和の際に析出した灰色の固体をろ過して水、メタノールの順番に洗浄した後、80℃で加熱しながら真空乾燥をして粗生成物を得た。次に、この粗生成物についてクロロベンゼン/メタノール混合溶媒で再結晶することにより、中間体化合物1を4.14g(収率82%)得た。40

【0071】

(3) 中間体化合物2の合成

【0072】

【化5】



【0073】

反応容器内を窒素雰囲気にしながら、以下の化合物を仕込んだ。尚、仕込む際には、トルエン(100ml)及びエタノール(5ml)の混合溶媒に以下の化合物を加熱溶解させた。

中間体化合物1 : 0.329g (0.848mmol)

2-(7,12-ジフェニルベンゾ[k]フルオランテン-3-イル)-4,5,5-

-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン : 0.300g (0.566mmol) 20

Pd(PPh3)2Cl2 : 0.0397g (0.0566mmol)

【0074】

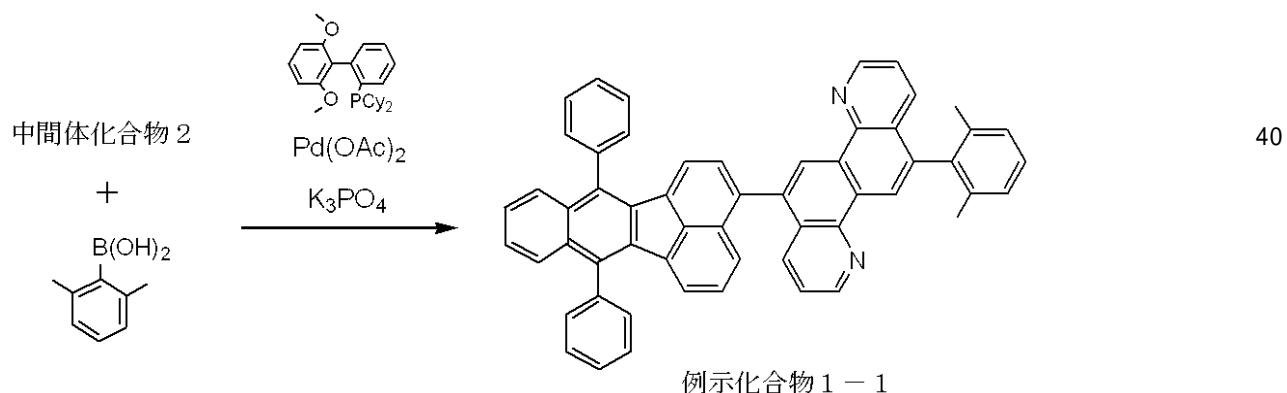
次に、反応溶液中に、炭酸ナトリウム0.120g (1.13mmol)と蒸留水1mlとを混合した水溶液を加えた後、反応溶液を、90℃に加熱したシリコーンオイルバス上で加熱しながら5時間攪拌した。次に、反応溶液を室温まで冷却した後、水、トルエン、及び酢酸エチルを加え、溶媒抽出を行うことで有機層を得た。次に、1回目の溶媒抽出で得られた水層を、さらにトルエン、酢酸エチルの混合溶媒で2回溶媒抽出を行い、得られた有機層を1回目の溶媒抽出で得られた有機層に加えた。次に、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥した。次に、有機層の溶媒を留去することで得られた残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(移動相；クロロホルム：ヘプタン=3:2)で精製した。次に、精製物を100℃で真空乾燥することにより、中間体化合物2を0.245g(収率61%:ピナコールボロン体基準)得た。 30

【0075】

(4) 例示化合物1-1の合成

【0076】

【化6】



【0077】

反応容器内を窒素雰囲気にしながら、以下の化合物を仕込んだ。このとき仕込んだ化合物を、同時に仕込んだトルエン(5ml)に懸濁させた。 50

中間体化合物 2 : 0 . 2 1 0 g (0 . 2 9 5 m m o l)

2 , 6 - ジメチルフェニルボロン酸 : 0 . 1 3 3 g (0 . 8 8 2 m m o l)

2 - ジシクロヘキシルフォスフィノ - 2 ' , 6 ' - デジメトキシビフェニル : 0 . 0 1 3 4
g (0 . 0 3 2 6 m m o l)

酢酸パラジウム : 0 . 0 0 3 3 g (0 . 0 1 4 8 m m o l)

リン酸カリウム : 0 . 3 7 6 g (1 . 7 7 m m o l)

【 0 0 7 8 】

次に、反応溶液を、100 に加熱したシリコーンオイルバス上で加熱しながら 6 時間攪拌した。次に、反応溶液を室温まで冷却した後、水、トルエン、及び酢酸エチルを加え、溶媒抽出を行うことで有機層を得た。次に、1回目の溶媒抽出で得られた水層を、さらにトルエン、酢酸エチルの混合溶媒で2回溶媒抽出を行い、得られた有機層を1回目の溶媒抽出で得られた有機層に加えた。次に、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥した。次に、有機層の溶媒を留去することで得られた残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム：ヘプタン = 2 : 1 ）で精製した。次に、精製物を120 で真空乾燥した後、さらに昇華精製を行うことにより、例示化合物1 - 1 を黄色固体として 0 . 1 3 9 g (収率 6 4 %) 得た。

【 0 0 7 9 】

M A L D I - T O F M S (マトリックス支援レーザー脱離イオン化 - 飛行時間型質量分析) によりこの化合物の M^+ である 736 . 3 を確認した。

【 0 0 8 0 】

さらに、¹H - N M R 測定によりこの化合物の構造を確認した。

【 0 0 8 1 】

¹H - N M R (C D C l₃, 6 0 0 M H z) (p p m) : 9 . 5 1 (1 H , s) , 9 . 3 0 (1 H , s) , 9 . 0 1 (2 H , m) , 8 . 0 0 (1 H , d d) , 7 . 8 6 (1 H , d d) , 7 . 6 7 - 7 . 6 0 (1 2 H , m) , 7 . 5 3 (1 H , d) , 7 . 4 7 - 7 . 4 3 (3 H , m) , 7 . 3 8 - 7 . 3 0 (3 H , m) , 7 . 2 3 (2 H , d) , 7 . 1 8 (1 H , t) , 6 . 7 7 (1 H , d) , 6 . 6 3 (1 H , d) , 2 . 0 0 (6 H , s)

例示化合物1 - 1 のトルエン溶液（濃度 $1 \times 1 0^{-5}$ m o l / 1 ）の蛍光スペクトルを、日立製 F - 4 5 0 0 を用いて測定した。このとき励起波長を 3 7 0 n m とした。測定の結果、蛍光ピーク波長は 4 3 9 n m であり、CIE 色度は (0 . 1 4 6 , 0 . 0 9 9) であることがわかった。

【 0 0 8 2 】

[実施例 1]

基板上に、陽極と、ホール輸送層と、発光層と、電子輸送層と、電子注入層と、陰極とがこの順次積層されてなる有機発光素子を以下に示す方法で作製した。

【 0 0 8 3 】

ガラス基板上に、スパッタ法により、酸化錫インジウム (I T O) を成膜して陽極を形成した。このとき陽極の膜厚を 1 2 0 n m とした。次に、この陽極が形成されている基板を、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、次いで純水で洗浄後乾燥した。さらに、U V / オゾン洗浄した。以上のようにして処理した基板を透明導電性支持基板として使用した。

【 0 0 8 4 】

次に、ホール輸送材料として下記に示される化合物Aとクロロホルムとを混合して、溶質の濃度が 0 . 1 重量 % のクロロホルム溶液を調製した。

【 0 0 8 5 】

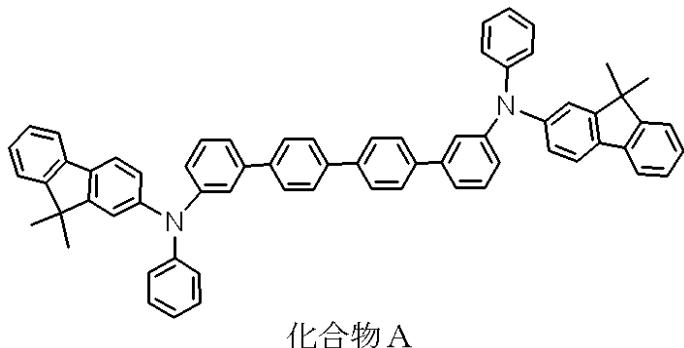
10

20

30

40

【化7】



10

【0086】

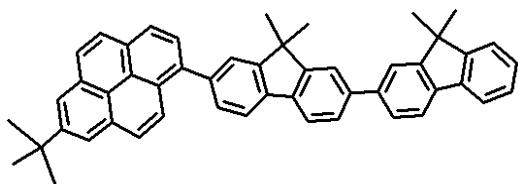
次に、このクロロホルム溶液を陽極上に滴下し、最初に回転数500RPMで10秒、次に、回転数1000RPMで40秒スピンドルコートを行い、膜を成膜した。次に、80の真空オーブンで10分間加熱乾燥し、薄膜中の溶剤を完全に除去することで、ホール輸送層を形成した。このときホール輸送層の膜厚は40nmであった。

【0087】

次に、ホール輸送層の上に、例示化合物1-1と下記に示される化合物Bとを共蒸着して発光層を設けた。このとき蒸着時の真空度を 1.0×10^{-4} Paとし、成膜速度を0.1nm/sec以上0.2nm/sec以下の条件とし、発光層中の例示化合物1-1と化合物Bとの重量混合比を5:95となるように調整した。また発光層の膜厚を30nmとした。

【0088】

【化8】



化合物B

30

【0089】

次に、真空蒸着法により、発光層上に、2,9-ビス[2-(9,9'-ジメチルフルオレニル)]-1,10-フェナントロリンを成膜して電子輸送層を形成した。このとき電子輸送層の膜厚を30nmとし、蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Paとし、成膜速度を0.1nm/sec以上0.2nm/sec以下の条件とした。

【0090】

次に、真空蒸着法により、電子輸送層上に、フッ化リチウム(LiF)を成膜して電子注入層を形成した。このとき電子注入層の膜厚を0.5nmとし、蒸着時の真空度を 1.0×10^{-4} Paとし、成膜速度を0.01nm/secとした。次に、真空蒸着法により、電子注入層上に、アルミニウムを成膜し陰極を形成した。このとき陰極の膜厚を100nmとし、蒸着時の真空度を 1.0×10^{-4} Paとし、成膜速度0.5nm/sec以上1.0nm/sec以下の条件とした。

【0091】

最後に、水分の吸着によって有機発光素子の劣化が起こらないように、乾燥空気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素子を封止した。以上により有機発光素子を得た。

【0092】

得られた有機発光素子について、その特性を測定し評価した。具体的には、素子の電流電圧特性をヒューレットパッカード社製・微小電流計4140Bで測定し、素子の発光輝

50

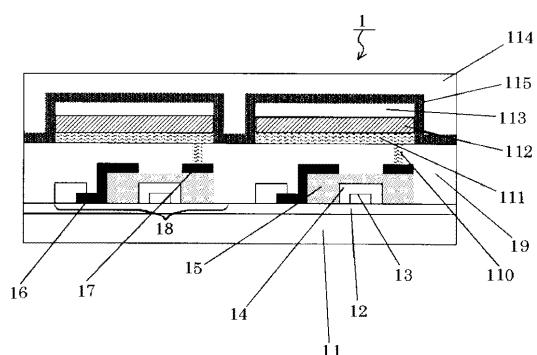
度は、トプコン社製 BM7で測定した。その結果、4.0Vの印加電圧で、発光輝度352cd/m²の良好な青色発光が観測された。さらに、この素子に窒素雰囲気下、100時間電圧を印加したところ、良好な発光の継続が確認された。

【符号の説明】

【0093】

1：画像表示装置、11：基板、12：防湿膜、13：ゲート電極、14：ゲート絶縁膜、15：半導体層、16：ドレイン電極、17：ソース電極、18：TFT素子、19：絶縁膜19、110：コンタクトホール（スルーホール）、111：陽極、112：有機化合物層、113：陰極、114：第一の保護層、115：第二の保護層

【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 井上 千弥子

(56)参考文献 国際公開第2008/142047 (WO, A1)

特開2009-132627 (JP, A)

特開2010-111635 (JP, A)

米国特許出願公開第2008/0122344 (US, A1)

国際公開第2008/059713 (WO, A1)

特開2011-046616 (JP, A)

Acta Physica Polonica, 1978年, Vol. A53, No. 2, pp. 263-280

Photochem. Photobiol. Sci., 2003年, Vol. 2, No. 3, pp. 273-281

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 07 D

C 09 K 11/06

H 01 L 51/50

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)