(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4994802号
(P4994802)
(45)発行日　平成24年8月8日(2012.8.8)　(24)登録日　平成24年5月18日(2012.5.18)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 13/66	(2006.01)	C07C	13/66	CSP
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/14	B
C07C 211/54	(2006.01)	C07C	211/54	
C07C 15/38	(2006.01)	C07C	15/38	
C09K 11/06	(2006.01)	C09K	11/06	610

請求項の数 10　(全 33 頁)　最終頁に続く

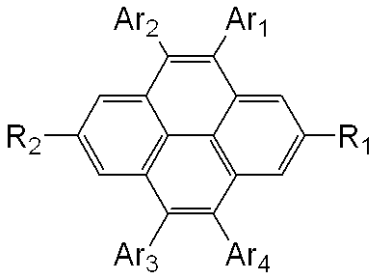
(21)出願番号　特願2006-310898 (P2006-310898)
(22)出願日　平成18年11月17日 (2006.11.17)
(65)公開番号　特開2008-127291 (P2008-127291A)
(43)公開日　平成20年6月5日 (2008.6.5)
審査請求日　平成21年11月6日 (2009.11.6)

(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　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

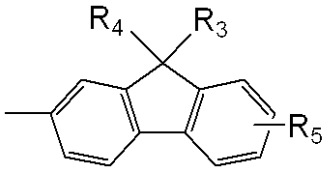
(54)【発明の名称】ピレン化合物および有機発光素子

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式［Ｉ］で示されることを特徴とするピレン化合物。
【化１】



［Ｉ］

（式［Ｉ］中、R_1およびR_2はｔｅｒｔ－ブチル基である。
Ar_1乃至Ar_4は同一の基であり、下記一般式［ＩＩ］で示される。
【化２】



［Ⅱ］

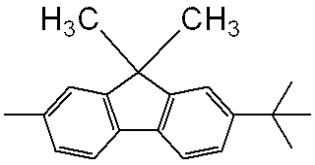
式［ＩＩ］中、R_3およびR_4は、同一の基であり、メチル基、エチル基、３－メチルブチル基から選ばれる。

R_5は、水素原子、ｔｅｒｔ－ブチル基、フェニル基、ジフェニルアミノ基から選ばれ、該ジフェニルアミノ基はメチル基を置換基として有していてもよい。）

【請求項２】

前記Ar_1乃至Ar_4が下記構造式で示されることを特徴とする請求項１に記載のピレン化合物。

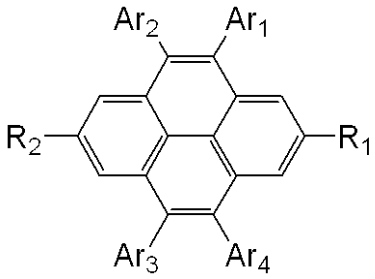
【化３】



【請求項３】

下記一般式［Ｉ］で示されることを特徴とするピレン化合物。

【化４】

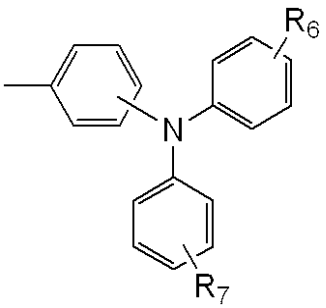


［Ｉ］

（式［Ｉ］中、R_1およびR_2はｔｅｒｔ－ブチル基である。

Ar_1乃至Ar_4は同一の基であり、下記一般式［ＩＩＩ］で示される。

【化５】



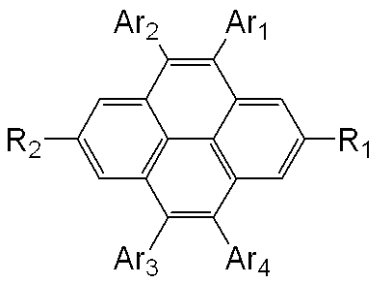
［Ⅲ］

式［ＩＩＩ］中、R_6およびR_7は同一の基であり、水素原子、メチル基から選ばれる。）

【請求項４】

下記一般式［Ｉ］で示されることを特徴とするピレン化合物。

【化６】

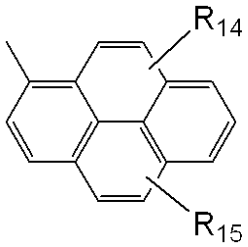


［Ｉ］

（式［Ｉ］中、R_1およびR_2はｔｅｒｔ－ブチル基である。

Ar_1乃至Ar_4は同一の基であり、下記一般式［ＶＩ］で示される。

【化７】



［ＶＩ］

式［ＶＩ］中、R_{14}およびR_{15}は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基から選ばれる。）

【請求項５】

陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極の間に配置され、請求項１乃至４のいずれか１項に記載のピレン化合物を含有する有機化合物層とを有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項６】

前記有機化合物層は発光層であることを特徴とする請求項５に記載の有機発光素子。

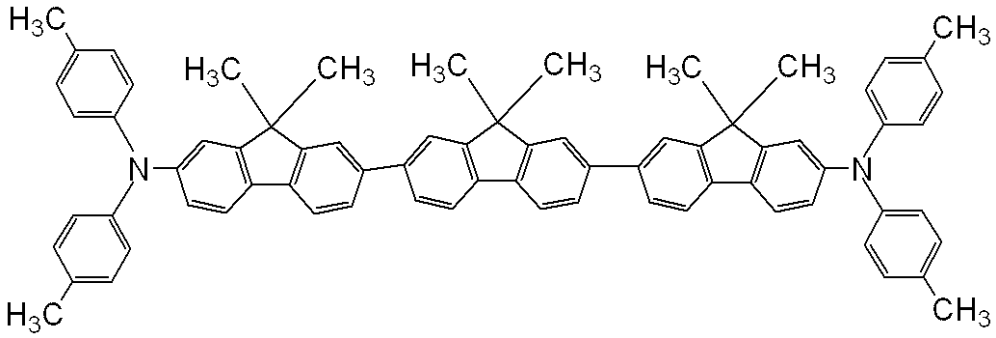
【請求項７】

前記発光層は前記ピレン化合物から構成されることを特徴とする請求項６に記載の有機発光素子。

【請求項８】

前記発光層は、更に下記構造式で示される化合物を有することを特徴とする請求項６に記載の有機発光素子。

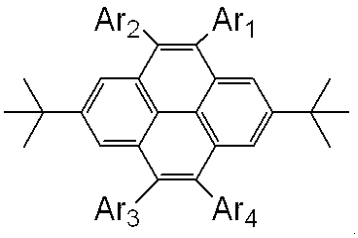
【化８】



【請求項９】

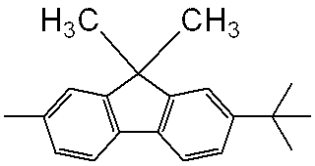
前記発光層に含有されるピレン化合物が下記構造式で示されることを特徴とする請求項８に記載の有機発光素子。

【化９】



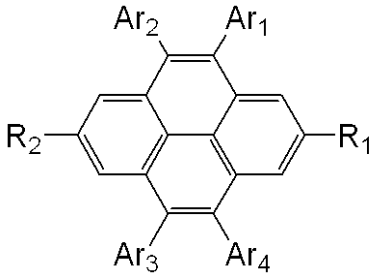
ただし、式中Ar_1乃至Ar_4は同一の基であり、下記構造式で示される。

【化１０】



【請求項１０】
請求項５乃至９のいずれか１項に記載の有機発光素子を具備したことを特徴とする表示装置。
【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、インク組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
有機発光素子は、発光効率、発光色の色純度や寿命などの性能を向上するために、数多くの材料開発や素子開発が行なわれている。
【０００３】
これまで一重項発光材料として、数多くの縮合多環化合物が開発されてきた。その中で、ピレン環を有する化合物は、比較的蛍光の量子収率が高いという理由から、多くの材料開発が行われている。特許文献１、２には、ピレン環を中心骨格としたピレン化合物を発光材料として用いた有機発光素子が報告されている。
【０００４】
【特許文献１】特開２００１－１１８６８２号公報
【特許文献２】特開２００２－６３９８８号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、現状では、これらのピレン化合物を用いた有機発光素子は、発光効率などの初期特性や長時間の発光による輝度劣化などの耐久特性が十分でない。
【０００６】
そこで、本発明の目的は、新規なピレン化合物を提供することにある。
【０００７】
また本発明の目的は、新規なピレン化合物を用い、高発光効率で高耐久な有機発光素子を提供することにある。
【０００８】
また本発明の目的は、製造が容易でかつ比較的安価な塗布法で作成可能な有機発光素子を提供することにある。
【０００９】
また本発明の目的は、新規なピレン化合物を用いたインク組成物を提供することにある。
【００１０】
また本発明の目的は、上記有機発光素子を具備したデイスプレイパネルまたは表示装置を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１１】
本発明者らは、特定のピレン化合物を含有する層、特に発光層を用いた有機発光素子が、優れた初期特性と耐久特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。
【００１２】
即ち、本発明のピレン化合物は、下記一般式［Ｉ］で示されることを特徴とする。
【００１３】

【化１】



［Ｉ］

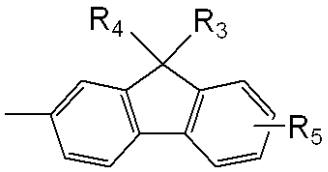
【００１４】

（式［Ｉ］中、R_1およびR_2はｔｅｒｔ－ブチル基である。

【００１５】

Ar_1乃至Ar_4は同一の基であり、下記一般式［ＩＩ］［ＩＩＩ］または［ＶＩ］で示される。

【化１－１】

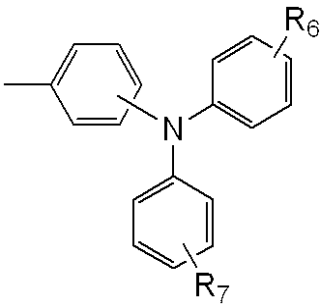


［Ⅱ］

式［ＩＩ］中、R_3およびR_4は、同一の基であり、メチル基、エチル基、３－メチルブチル基から選ばれる。

R_5は、水素原子、ｔｅｒｔ－ブチル基、フェニル基、ジフェニルアミノ基から選ばれ、該ジフェニルアミノ基はメチル基を置換基として有していてもよい。

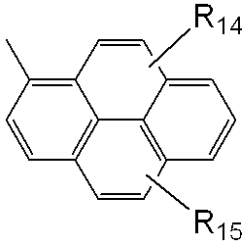
【化１－２】



［Ⅲ］

式［ＩＩＩ］中、R_6およびR_7は同一の基であり、水素原子、メチル基から選ばれる。

【化１－３】



［Ⅵ］

式［ＶＩ］中、R_{14}およびR_{15}は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基から選ばれる。）

【発明の効果】

【００１６】

本発明によれば、新規なピレン化合物を提供することができる。

【００１７】

また、本発明のピレン合物を用いることにより、高発光効率で高耐久な有機発光素子、表示装置を提供することができる。

【００１８】
また、本発明のピレン化合物を含有するインク組成物を用いることにより、製造が容易でかつ比較的安価な塗布法で作成可能な有機発光素子、表示装置を提供することができる。

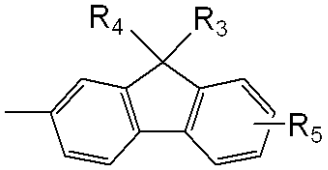
【発明を実施するための最良の形態】

【００１９】
以下、本発明を詳細に説明する。

【００２０】
まず、本発明のピレン化合物について説明する。本発明のピレン化合物は、上記一般式［Ｉ］で示される。

【００２１】
本発明のピレン化合物の好ましい例としては、一般式［Ｉ］のAr_1、Ar_2、Ar_3およびAr_4が、下記一般式［ＩＩ］乃至［ＶＩ］のいずれかで示される化合物が挙げられる。

【００２２】
【化２】

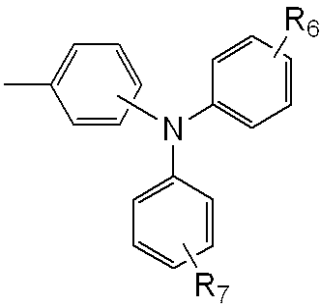


［Ⅱ］

【００２３】
（式中、R_3およびR_4は、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，または置換あるいは無置換の複素環基から選ばれる基を表わす。R_3およびR_4は、同じであっても異なっていてもよい。

【００２４】
R_5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リールオキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子またはシアノ基から選ばれる基を表わす。）

【００２５】
【化３】

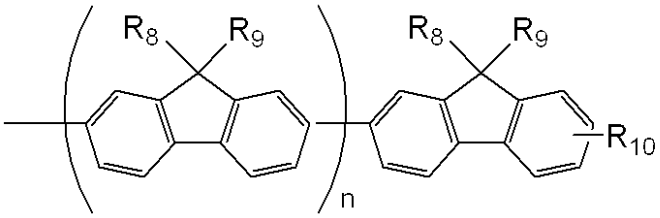


［Ⅲ］

【００２６】
（式中、R_6および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リールオキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子またはシアノ基から選ばれる基を表わす。R_6およびR_7は、同じであっても異なっていてもよい。）

【００２７】

【化４】



［Ⅳ］

【００２８】

（式中、R_8およびR_9は、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、または置換あるいは無置換の複素環基から選ばれる基を表わす。R_8およびR_9は、同じであっても異なっていてもよい。

【００２９】

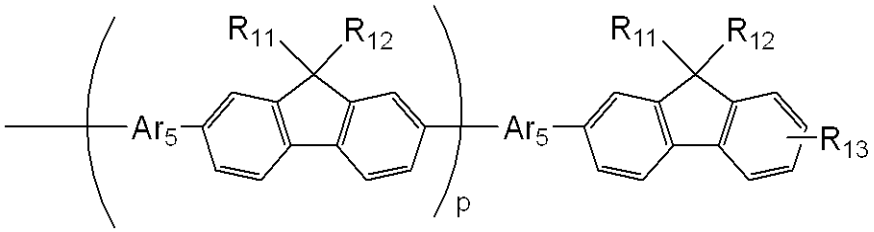
R_{10}は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基，置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換あるいは無置換のアリールオキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子またはシアノ基から選ばれる基を表わす。

【００３０】

ｎは１以上９以下の整数を表す。）

【００３１】

【化５】



［Ⅴ］

【００３２】

（式中、R_{11}およびR_{12}は、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、または置換あるいは無置換の複素環基から選ばれる基を表わす。R_{11}およびR_{12}は、同じであっても異なっていてもよい。

【００３３】

R_{13}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リールオキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子またはシアノ基から選ばれる基を表わす。

【００３４】

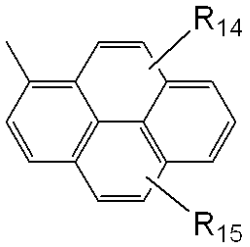
Ar_5は、２価の置換あるいは無置換のアリール基または２価の置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基を表す。

【００３５】

ｐは０以上５以下の整数を表す。）

【００３６】

【化６】



［VI］

【００３７】

（式中、R_{14}およびR_{15}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リールオキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子またはシアノ基から選ばれる基を表わす。R_{14}およびR_{15}は、同じであっても異なっていてもよい。）

【００３８】

上記一般式［Ｉ］乃至［ＶＩ］における置換基の具体例を以下に示す。

【００３９】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、３－メチルブチル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基などが挙げられる。

【００４０】

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。

【００４１】

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

【００４２】

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

【００４３】

縮合多環芳香族基としては、フルオレニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナンスレニル基、フルオランテニル基、ピレニル基、ペリレニル基などが挙げられる。

【００４４】

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

【００４５】

アリールオキシ基としては、フェノキシル基、ナフトキシル基などが挙げられる。

【００４６】

置換アミノ基としては、以下に示すものが挙げられる。

ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジ－ｔ－ブチルフェニルアミノ基、ジアニソリルアミノ基、フルオレニルフェニルアミノ基、ジフルオレニルアミノ基、ナフチルフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基など

【００４７】

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。

【００４８】

２価のアリール基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ｍ－ターフェニレン基、ｐ－ターフェニレン基などが挙げられる。

【００４９】

２価の縮合多環複素環基としては、フルオレニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フルオランテニレン基などが挙げられる。

【００５０】

上記置換基が有してもよい置換基としては、以下に示すものが挙げられる。

メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、３－メチルブチル基、２－エチルヘキシル基、オクチ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、ｍ－ターフェニル基、ｐ－ター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、ビピリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基などの複素環基、フルオレニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、フルオランテニル基、ピレニル基などの縮合多環芳香族基、キノリル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナントロリル基などの縮合多環複素環基、フェノキシル基、ナフトキシル基などのアリールオキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジ－ｔ－ブチルフェニルアミノ基、ジアニソリルアミノ基、フルオレニルフェニルアミノ基、ジフルオレニルアミノ基、ナフチルフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの置換アミノ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子など

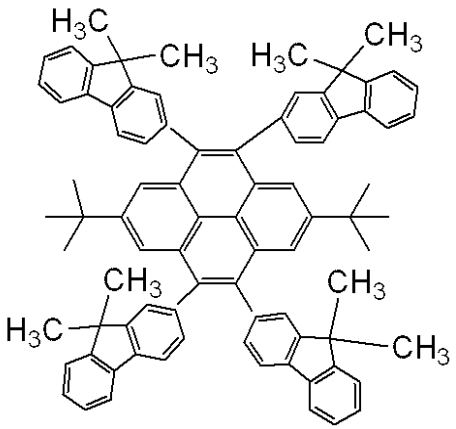
【００５１】

次に、本発明のピレン化合物の代表例を以下に挙げるが、本発明の化合物はこれらに限定されるものではない。尚、化合物Ｎｏ．１以外は置換基のみを示すが、いずれの化合物も、化合物Ｎｏ．１と同様に、Ar_1、Ar_2、Ar_3およびAr_4が以下に示す置換基を有する。

【００５２】

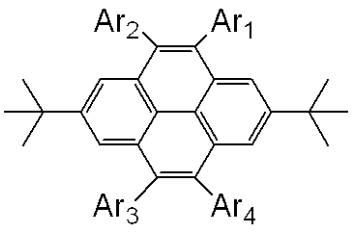
【化７】

化合物例Ｎｏ．１

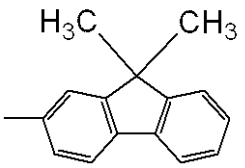


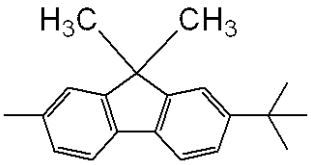
【００５３】

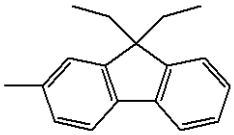
【化８】

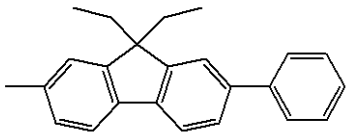


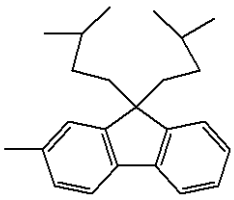
Ar1 Ar2 Ar3 Ar4

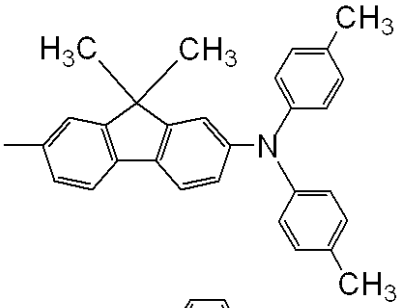
1 

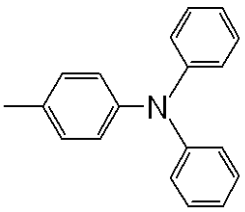
2 

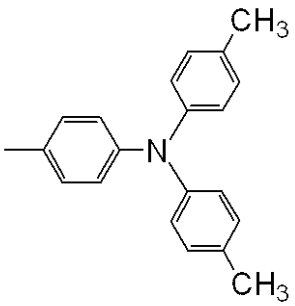
3 

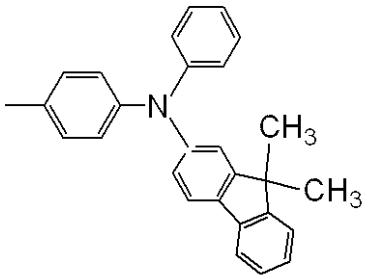
4 

5 

6 

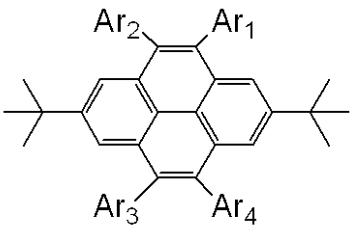
7 

8 

9 

【００５４】

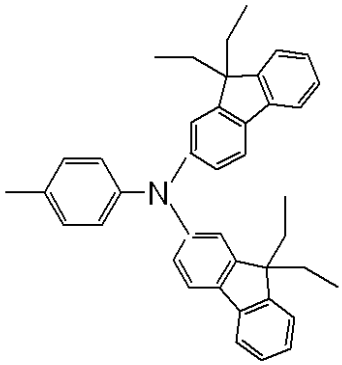
【化９】



Ar1 Ar2 Ar3 Ar4

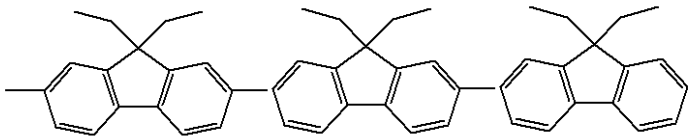
10

10

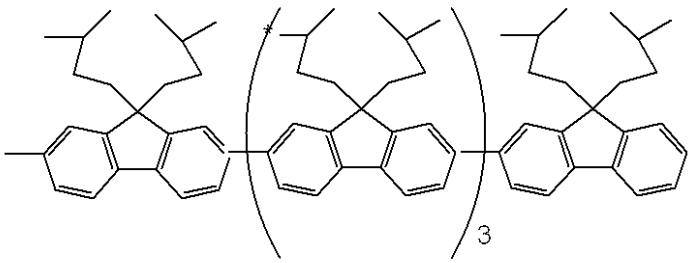


20

11

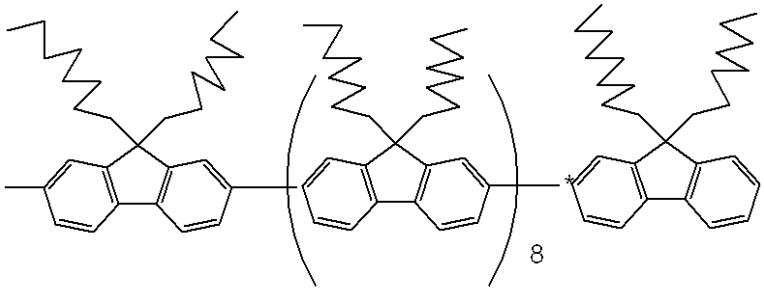


12



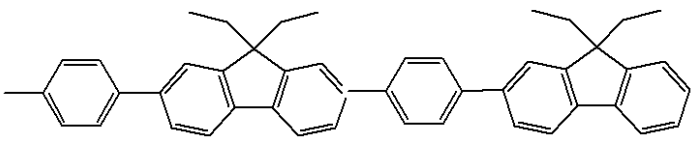
30

13



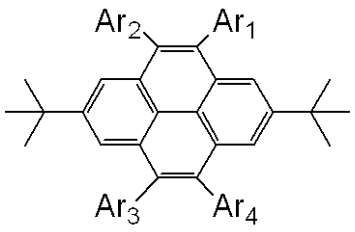
40

14

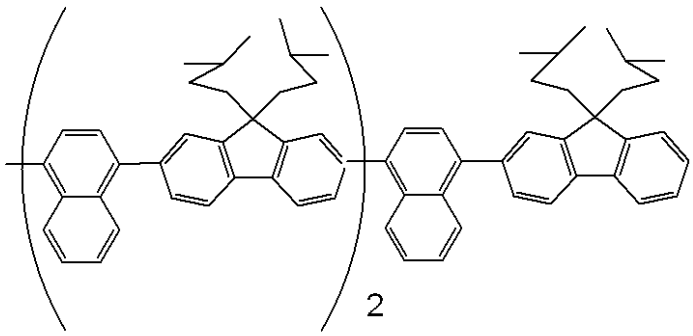


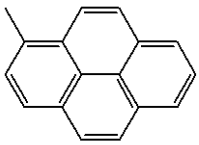
【００５５】

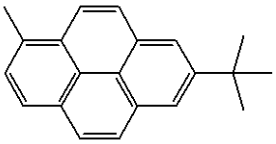
【化１０】

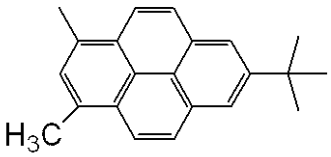


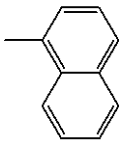
Ar1 Ar2 Ar3 Ar4



16 

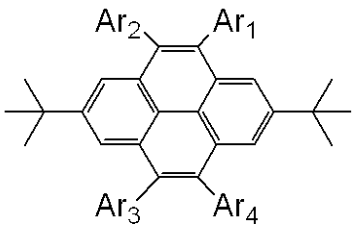
17 

18 

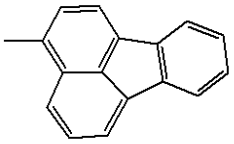
19 

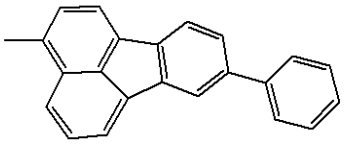
【００５６】

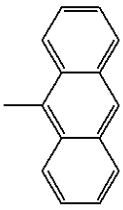
【化１１】

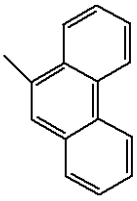


Ar1 Ar2 Ar3 Ar4

20 

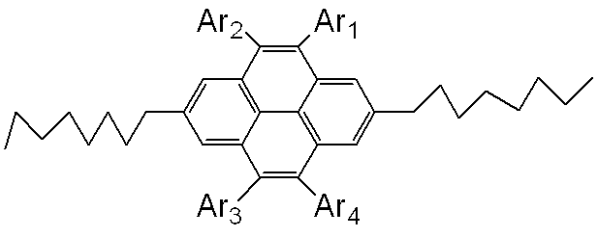
21 

22 

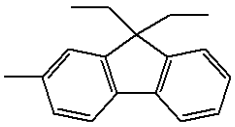
23 

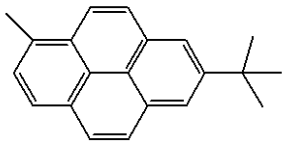
【００５７】

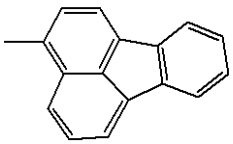
【化１２】

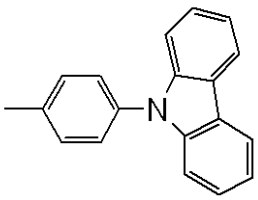


Ar1 Ar2 Ar3 Ar4

24 

25 

26 

27 

【００５８】

本発明のピレン化合物は、一般的に知られている方法で合成でき、例えば、以下に示す合成法で得ることができる。

パラジウム触媒を用いたＳｕｚｕｋｉ　Ｃｏｕｐｌｉｎｇ法（例えばＣｈｅｍ．Ｒｅｖ．，９５，２４５７，１９９５）、ニッケル触媒を用いたＹａｍａｍｏｔｏ法（例えばＢｕｌｌ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｊｐｎ．５１，２０９１，１９７８）など

【００５９】

本発明のピレン化合物は、従来の化合物に比べ発光性および耐久性が優れた化合物であり、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。また、真空蒸着法や溶液塗布法によって形成した層は結晶化などが起こりにくく経時安定性に優れている。

【００６０】

次に、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

【００６１】
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有機化合物を含む一または複数の層を少なくとも有する有機発光素子である。そして、有機化合物を含む層の少なくとも一層、好ましくは発光層が、上記本発明のピレン化合物の少なくとも一種を含有する。
【００６２】
本発明のピレン化合物を発光層のゲスト材料として用いる場合、含有量は０．１重量％以上５０重量％以下が好ましく、０．５重量％以上３０重量％以下がより好ましい。
【００６３】
また、本発明のピレン化合物を発光層のホスト材料として用いる場合、含有量は５０重量％以上９９．９重量％以下が好ましく、７０重量％以上９９．５重量％以下がより好ましい。
【００６４】
本発明のピレン化合物を含有する層は、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。本発明のピレン化合物のうち、分子量が１２００以上のものは、化合物の昇華温度が高くなる傾向があるので、溶液塗布法が好ましい。本発明のピレン化合物を含有する層の厚みは１０μｍより薄く、好ましくは０．５μｍ以下、より好ましくは０．０１μｍ以上０．５μｍ以下の厚みに薄膜化することが好ましい。
【００６５】
本発明の有機発光素子は、発光層の他に複数の有機層を有してもよく、例えば、ホール注入層、ホール輸送層、ホール／エキシトンブロッキング層、電子輸送層、電子注入層などが挙げられる。これらの層は、真空蒸着法や溶液塗布法により作成し、膜厚は５μｍより薄く、好ましくは１μｍ以下、より好ましくは１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。
【００６６】
図１乃至図７に本発明の有機発光素子の好ましい例を示す。
【００６７】
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化合物を使う場合や、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。
【００６８】
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。
【００６９】
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。これはキャリヤ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を適宜組み合わせて用いられる。そのため、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、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層３に各キャリヤ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。
【００７０】
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。
【００７１】

図５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は図３に対してホール／エキシトンブロッキング層９を発光層３と電子輸送層６間に挿入した構成であり、ホールあるいは励起子が発光層３から陰極４側に抜けることが抑制され、発光効率の向上に効果的な構成である。

【００７２】

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６は、図４に対して電子注入層８を電子輸送層６と陰極４間に挿入した構成であり、低電圧化に効果的である。

【００７３】

図７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７は基板１上に陽極２、ホール注入層７、発光層３、電子注入層８及び陰極４を順次設けた構成である。

【００７４】

ただし、図１乃至図７はあくまでごく基本的な素子構成であり、本発明の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、ホール注入層また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、など多様な層構成をとることができる。

【００７５】

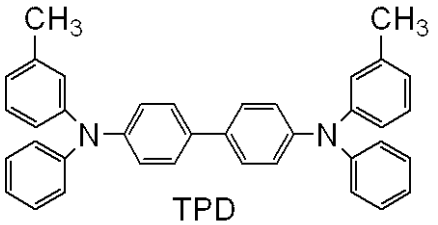
本発明の有機発光素子は、公知なホール輸送性化合物、発光性化合物あるいは電子輸送性化合物などを一緒に使用することもできる。

【００７６】

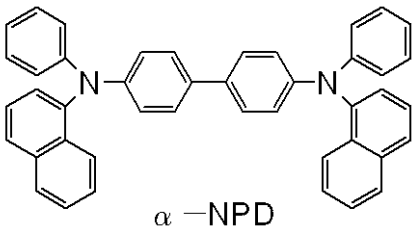
以下にこれらの公知な化合物例を挙げる。

【００７７】

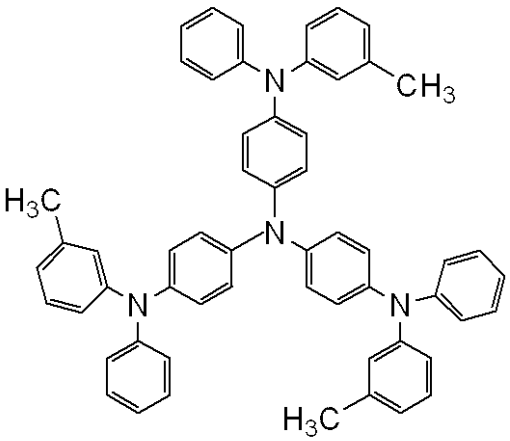
【化１３】
ホール輸送性化合物



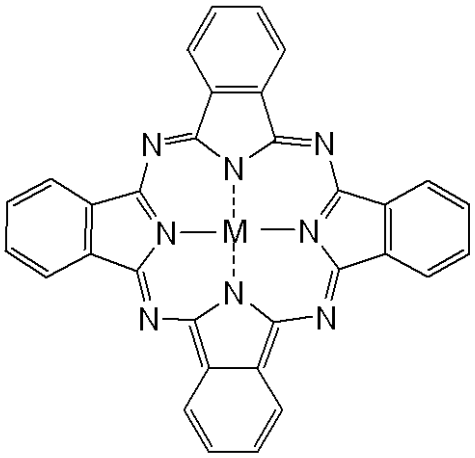
TPD



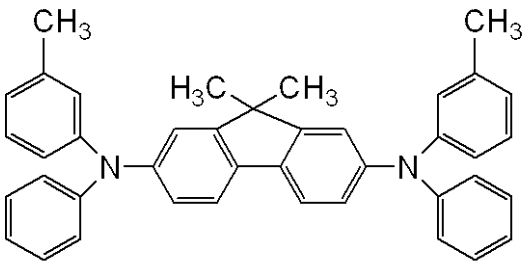
α－NPD



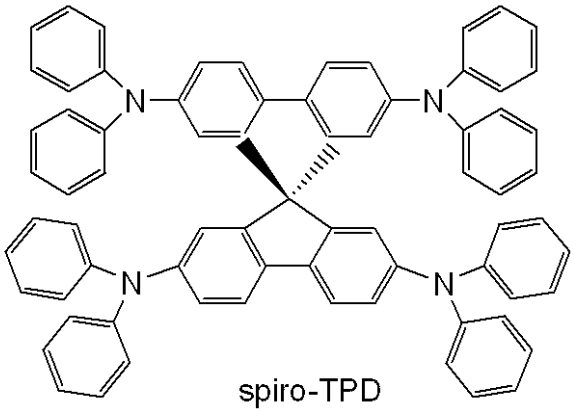
m-MTDATA



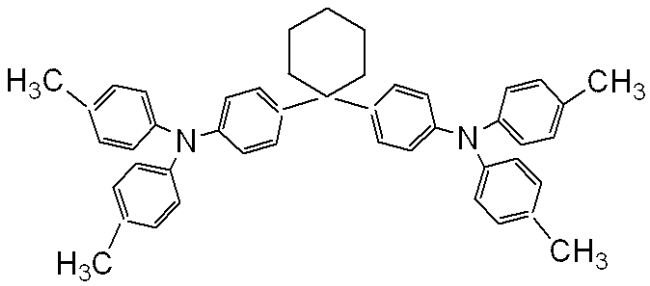
Met : Cu, Mg, AlCl, TiO, $SiCl_2$,etc
Met-Pc



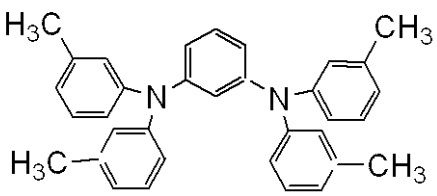
DTDPFL



spiro-TPD



TPAC

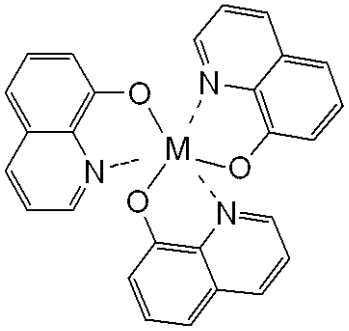


PDA

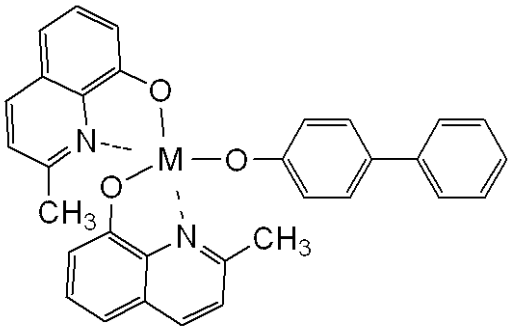
【００７８】

【化１４】

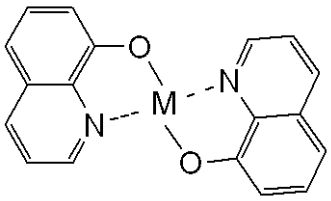
発光性化合物、電子輸送性化合物



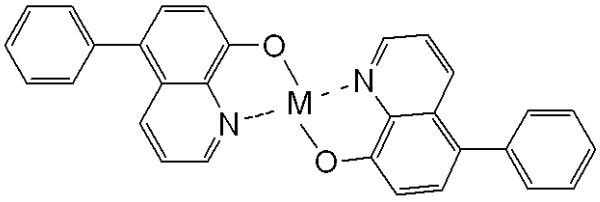
M : Al , Ga



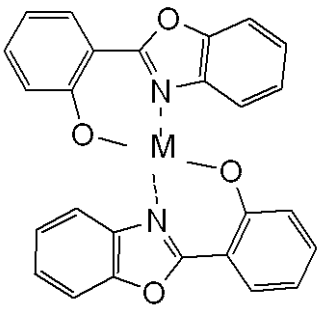
M : Al , Ga



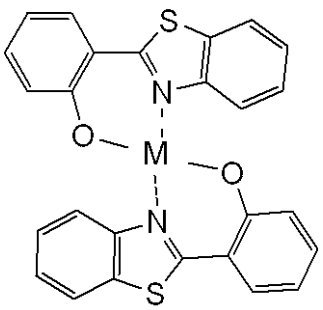
M : Zn , Mg , Be



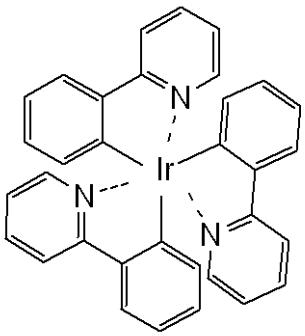
M : Zn , Mg , Be

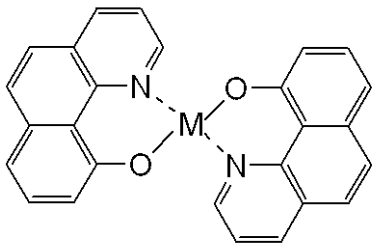


M : Zn , Mg , Be

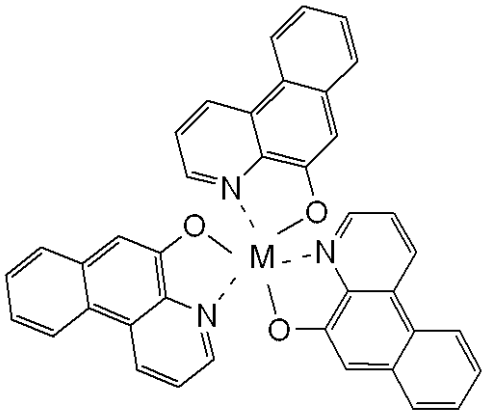


M : Zn , Mg , Be





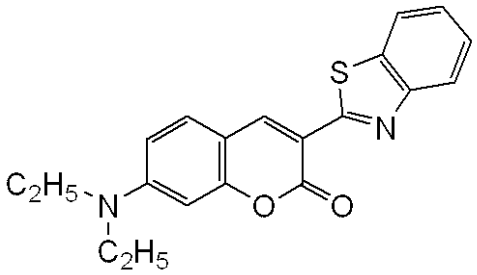
M : Zn , Mg , Be



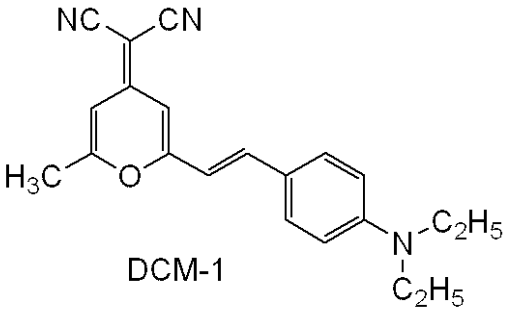
M : Al , Ga

【００７９】

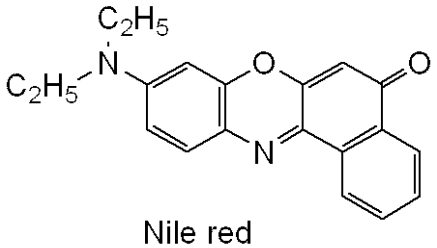
【化１５】
発光性化合物



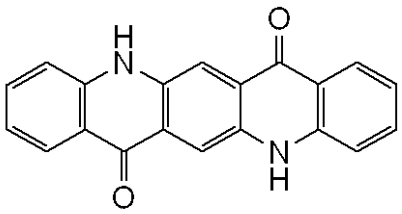
Coumarin6



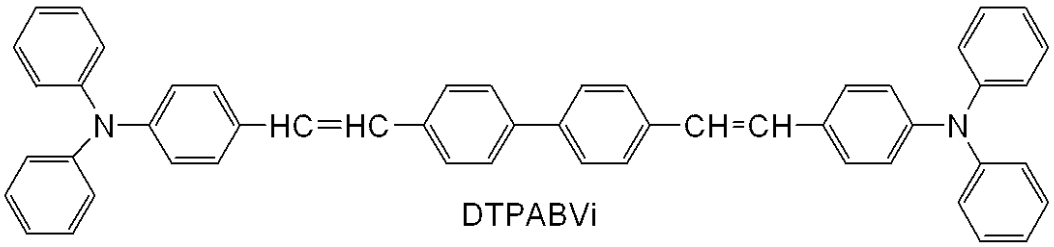
DCM-1



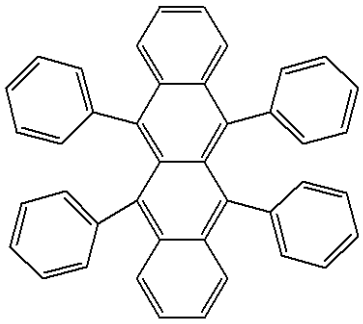
Nile red



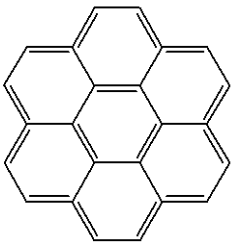
Quinacridone



DTPABVi



Rubrene

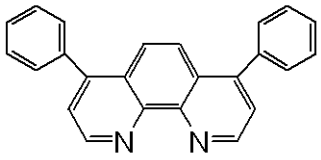


Coronene

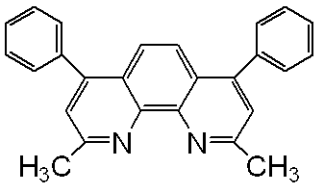
【００８０】

【化１６】

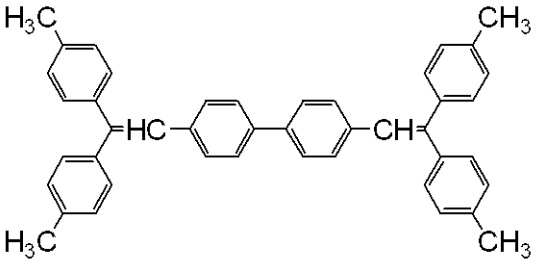
電子輸送性化合物

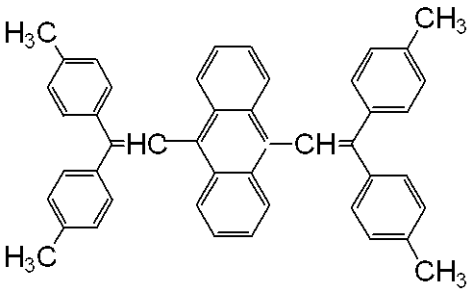


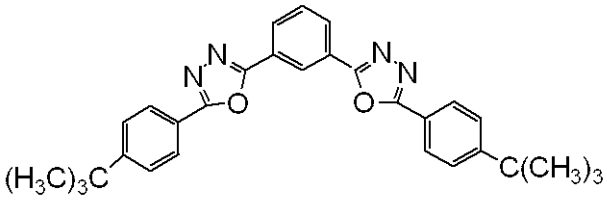
BPhen

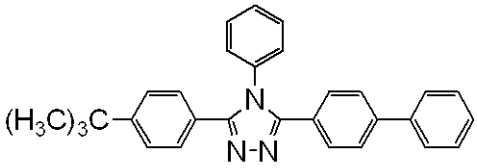


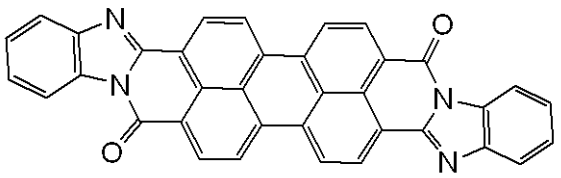
BCP

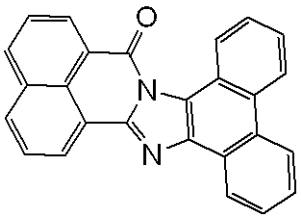


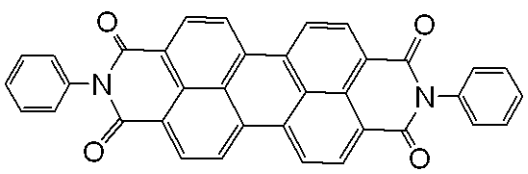


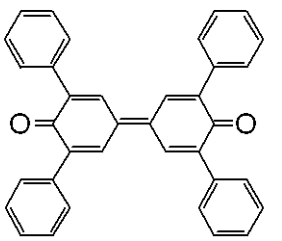




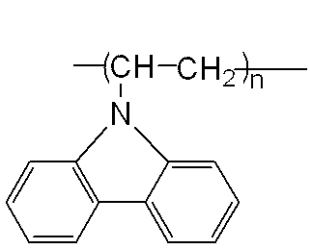


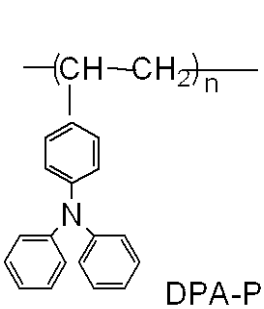


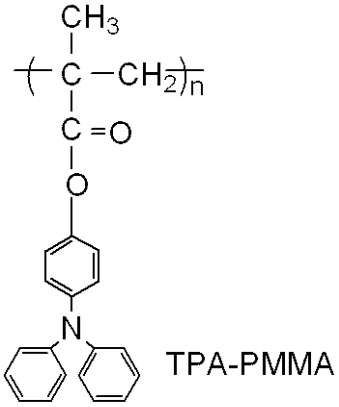


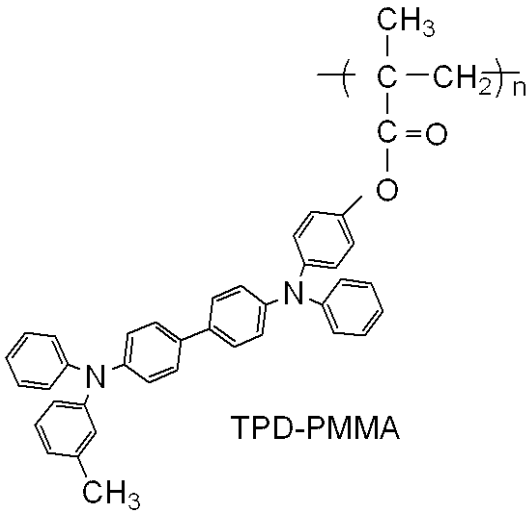


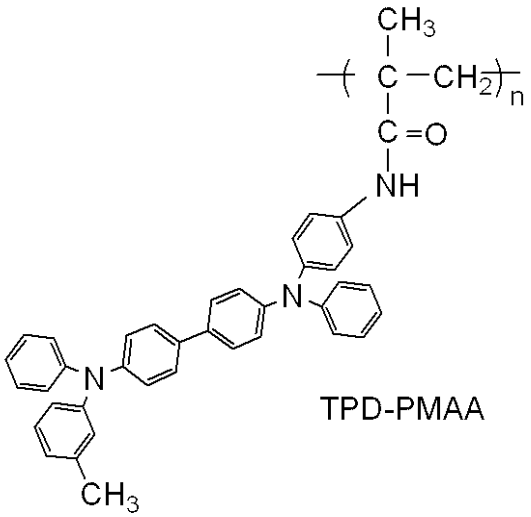
【化１７】
ポリマー系ホール輸送性化合物

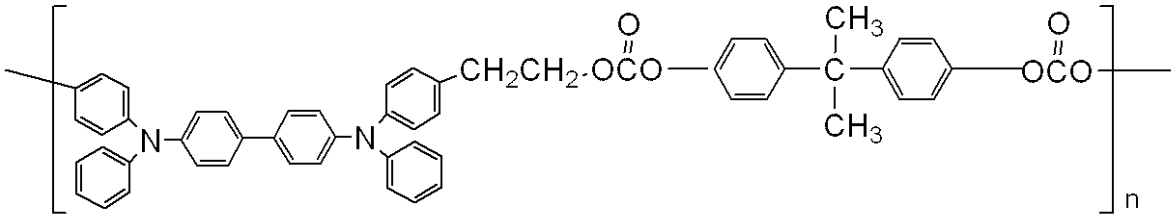

PVCz

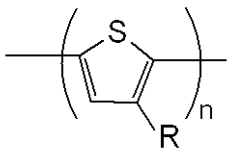

DPA-PS

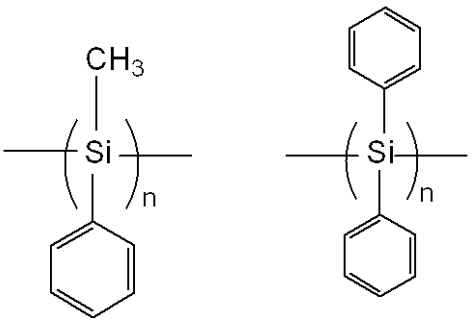

TPA-PMMA


TPD-PMMA


TPD-PMAA

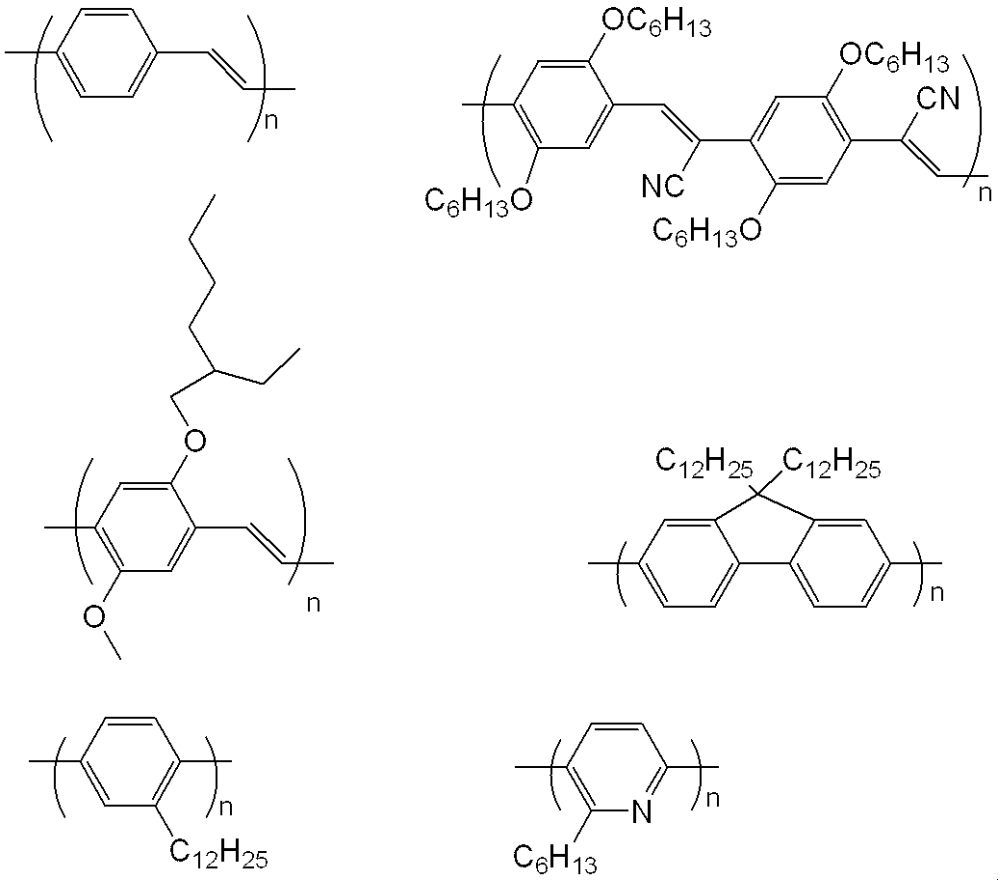

TPD-PCA


R:C_6H_{13},C_8H_{17},$C_{12}H_{25}$
Poly thiophene


Polysilane

【００８２】

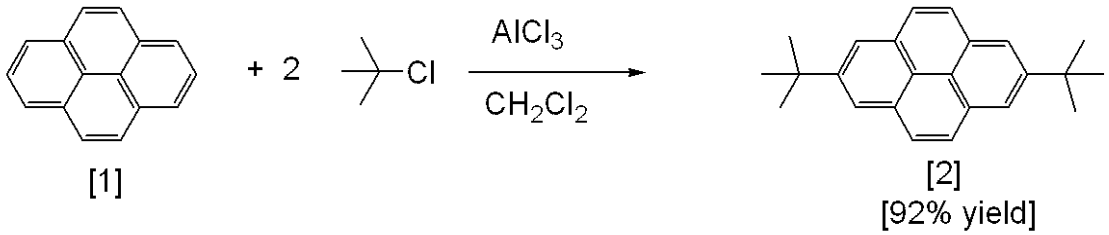
【化１８】
ポリマー系発光性化合物



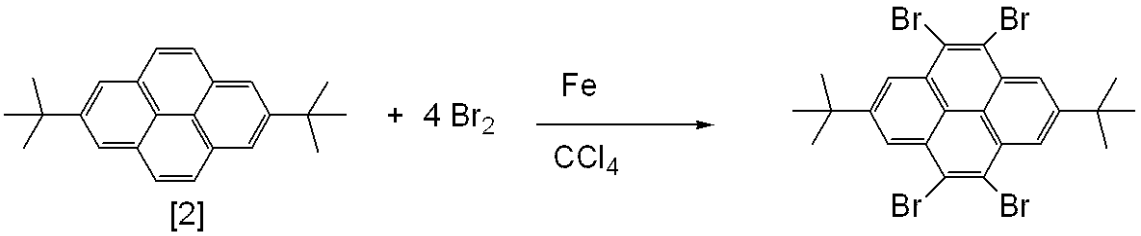
【００８３】
本発明の有機発光素子において、本発明のピレン化合物を含有する層および他の有機化合物を含有する層は、一般には真空蒸着法あるいは、適当な溶媒に溶解させて塗布法により薄膜を形成する。塗布方法としては、スピンコート法、スリットコーター法、印刷法、インクジェット法、デイスペンス法、スプレー法などが挙げられる。
【００８４】
特に塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。
【００８５】
上記結着樹脂としては広範囲な結着性樹脂より選択でき、たとえば以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独または共重合体ポリマーとして１種または２種以上混合してもよい。
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、ブチラール樹脂、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
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、銀、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。

【００８６】
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、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、クロム等の金属単体あるいは複数の合金またはこれらの塩などを用いることができる。酸化錫インジウム（ＩＴＯ）等の金属酸化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。
【００８７】
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。
【００８８】
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、フッソ樹脂、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また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。
【００８９】
本発明の有機発光素子を用いて、デイスプレイ等の表示装置を得ることができる。
【００９０】
次に、本発明のインク組成物について説明する。
【００９１】
本発明のインク組成物は、本発明のピレン化合物の少なくとも一種を含有する。本発明のインク組成物を用いると、有機発光素子の有機化合物層、特に発光層を塗布法により作成可能であり、比較的安価で大面積の素子を容易に作成できる。特に、分子量が１２００以上のものは、化合物の昇華温度が高くなる傾向があるので、溶媒に溶解してインク組成物として用いることが好適である。
【００９２】
溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、ジオキサン、テトラリン、ｎ－ドデシルベンゼン、メチルナフタレン、テトラヒドロフラン、ダイグライム、１，２－ジクロロベンゼンなどが挙げられる。
【００９３】
また本発明のピレン化合物の他に含んでもよい化合物としては、例えば、上述の公知なホール輸送性化合物、発光性化合物、電子輸送性化合物などが挙げられる。
【００９４】
インク組成物における本発明のピレン化合物の含有量は、０．０５重量％以上２０重量％以下であることが好ましく、０．１重量％以上５重量％であることがより好ましい。
【実施例】
【００９５】
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。
【００９６】
＜中間体の合成＞
【００９７】

【化１９】



[1] [2] [92% yield]



[2] [3] [83% yield]

【００９８】

５００ｍｌ三ツ口フラスコに、ピレン［１］２０ｇ（９８．９ｍｍｏｌ）およびジクロロメタン２００ｍｌを入れ、窒素雰囲気中、５℃下、塩化アルミニウム１．３ｇ（９．９ｍｍｏｌ）を添加した。さらに、ｔ－ブチルクロライド２０．１ｇ（２１７ｍｍｏｌ）のジクロロメタン３０ｍｌ溶液を滴下した後、室温まで昇温し、４時間撹拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム（ヘプタン展開溶媒）で精製し、付加体［２］（白色結晶）２８．６ｇ（収率９２％）を得た。

【００９９】

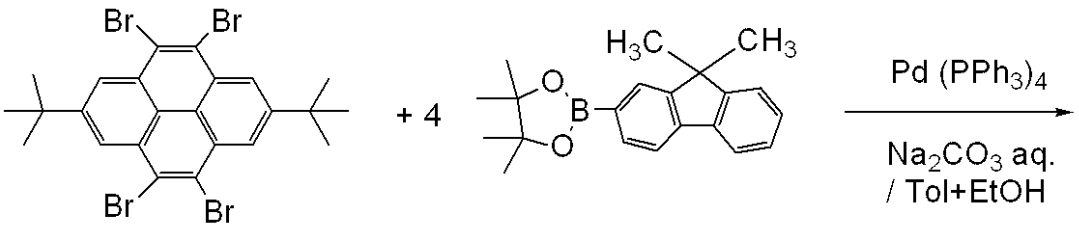
５００ｍｌ三ツ口フラスコに、付加体［２］１０ｇ（３１．８ｍｍｏｌ）および四塩化炭素２００ｍｌを入れ、５℃下、鉄粉３．６ｇ（６３．６ｍｍｏｌ）を添加した。さらに、臭素５１ｇ（３１８ｍｍｏｌ）の四塩化炭素５０ｍｌ溶液を滴下した後、室温まで昇温し、８時間撹拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し、チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。シリカゲルカラム（ヘプタン－トルエン混合展開溶媒）で精製し、テトラブロモ中間体［３］（白色結晶）１６．６ｇ（収率８３％）を得た。

【０１００】

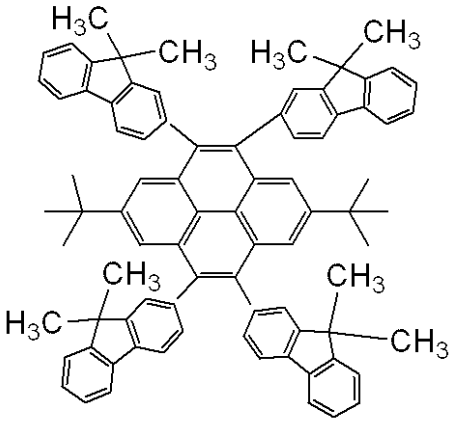
＜合成例１（例示化合物Ｎｏ．１の合成）＞

【０１０１】

【化２０】



[3] [4]



No.1

[46% Yield]

【０１０２】

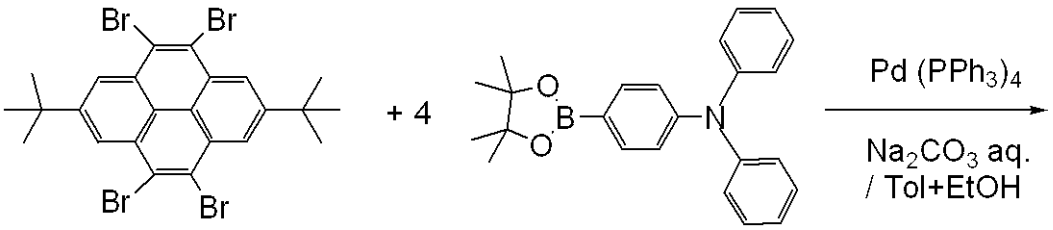
５００ｍｌ三ツ口フラスコに、テトラブロモ中間体［３］１．０ｇ（１．５９ｍｍｏｌ）、ピナコールボラン［４］３．０ｇ（１２．７ｍｍｏｌ）、トルエン２００ｍｌおよびエタノール７０ｍｌを入れた。窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸ナトリウム１２．８ｇ／水６４ｍｌの水溶液を滴下し、次いでテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）０．３７ｇ（０．３２ｍｍｏｌ）を添加した。室温で３０分攪拌した後７７度に昇温し５時間攪拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム（ヘキサン＋トルエン混合展開溶媒）で精製し、例示化合物Ｎｏ．１（白色結晶）０．７９ｇ（収率４６％）を得た。

【０１０３】

＜合成例２（例示化合物Ｎｏ．７の合成）＞

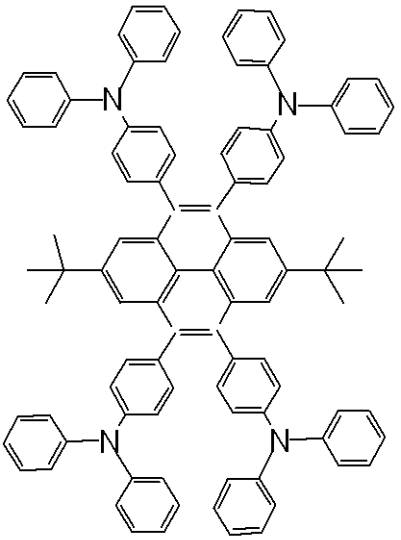
【０１０４】

【化２１】



[3]

[5]



No.7

[36% Yield]

【０１０５】

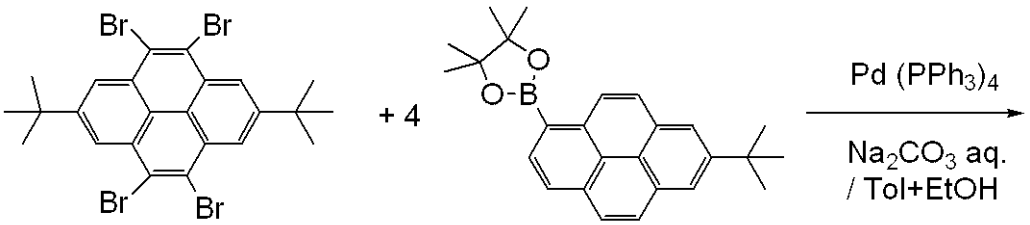
５００ｍｌ三ツ口フラスコに、テトラブロモ中間体［３］１．０ｇ（１．５９ｍｍｏｌ）、ピナコールボラン［５］４．７ｇ（１２．７ｍｍｏｌ）、トルエン２００ｍｌおよびエタノール７０ｍｌを入れた。窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸ナトリウム１２．８ｇ／水６４ｍｌの水溶液を滴下し、次いでテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）０．３７ｇ（０．３２ｍｍｏｌ）を添加した。室温で３０分攪拌した後７７度に昇温し５時間攪拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム（ヘキサン＋トルエン混合展開溶媒）で精製し、例示化合物Ｎｏ．７（白色結晶）０．７４ｇ（収率３６％）を得た。

【０１０６】

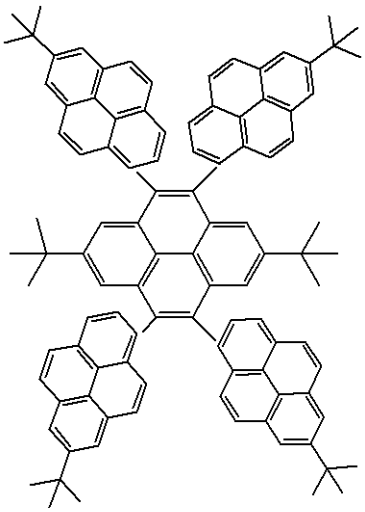
＜合成例３（例示化合物Ｎｏ．１７の合成）＞

【０１０７】

【化２２】



[3] [6]



No.17

[55% Yield]

【０１０８】

５００ｍｌ三ツ口フラスコに、テトラブロモ中間体［３］１．０ｇ（１．５９ｍｍｏｌ）、ピナコールボラン［６］４．９ｇ（１２．７ｍｍｏｌ）、トルエン２００ｍｌおよびエタノール７０ｍｌを入れた。窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸ナトリウム１２．８ｇ／水６４ｍｌの水溶液を滴下し、次いでテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）０．３７ｇ（０．３２ｍｍｏｌ）を添加した。室温で３０分攪拌した後７７度に昇温し５時間攪拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム（ヘキサン＋トルエン混合展開溶媒）で精製し、例示化合物Ｎｏ．１７（白色結晶）１．２ｇ（収率５５％）を得た。

【０１０９】

＜実施例１＞

図７に示す構造の素子を作成した。

【０１１０】

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（ＩＴＯ）をスパッタ法にて１２０ｎｍ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（ＩＰＡ）で順次超音波洗浄し、次いでＩＰＡで煮沸洗浄後乾燥した。さらに、ＵＶ／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。

【０１１１】

透明導電性支持基板上に、バイトロンＰ　Ａｌ－４０８３をスピンコート法により５０ｎｍの膜厚で成膜しホール注入層７を形成した。

【０１１２】

さらに、例示化合物Ｎｏ．５の１ｗｔ％キシレン溶液をスピンコート法により５０ｎｍの膜厚で成膜し発光層３を形成した。

【０１１３】

次に、電子注入層８として、カルシウムを用い、上記有機層の上に真空蒸着法により１ｎｍの金属層膜を形成した。蒸着時の真空度は１．０×１０$^{-4}$Ｐａ、成膜速度は０．１ｎｍ／ｓｅｃの条件で成膜した。

【０１１４】

さらに、陰極４として、真空蒸着法により厚さ１５０ｎｍのアルミニウム層を形成した。蒸着時の真空度は１．０×１０$^{-4}$Ｐａ、成膜速度は１．０ｎｍ／ｓｅｃ以上１．２ｎｍ／ｓｅｃ以下の条件で成膜した。

【０１１５】

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。

【０１１６】

この様にして得られた素子に、ＩＴＯ電極（陽極２）を正極、Ａｌ電極（陰極４）を負極にして、５Ｖの直流電圧を印加すると４０ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で電流が素子に流れ、９５０ｃｄ／ｍ^{2}の輝度で青色の発光が観測された。色度は、ＮＴＳＣ（Ｘ，Ｙ）＝（０．１５，０．０８）であった。

【０１１７】

さらに、電流密度を２０．０ｍＡ／ｃｍ^{2}に保ち５０時間電圧を印加したところ、初期輝度４００ｃｄ／ｍ^{2}から５０時間後３６０ｃｄ／ｍ^{2}と輝度劣化は小さかった。

【０１１８】

＜実施例２乃至８＞

例示化合物Ｎｏ．５に代えて、表１に示す例示化合物を用いた他は実施例１と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表１に示す。

【０１１９】

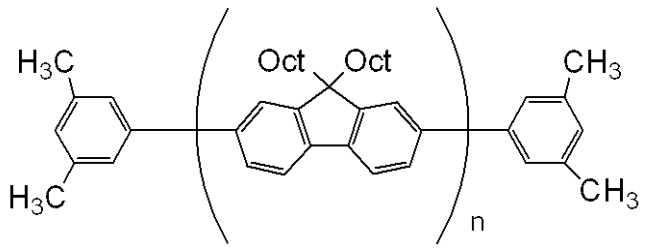
＜比較例１乃至２＞

例示化合物Ｎｏ．５に代えて、下記構造式で示される化合物を用いた他は実施例１と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表１に示す。

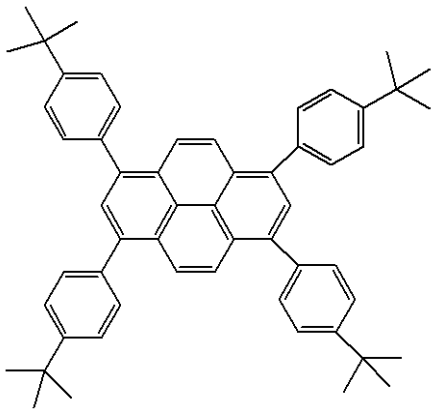
【０１２０】

【化２３】

比較化合物Ｎｏ．１



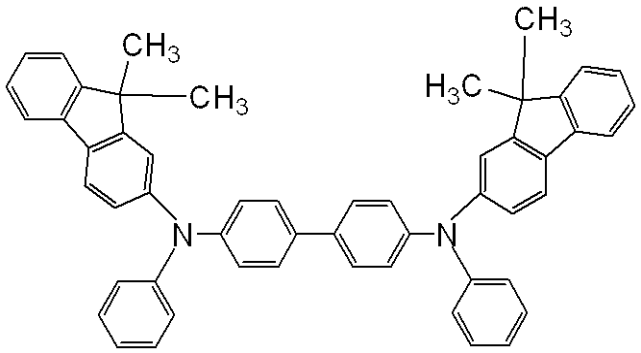
比較化合物Ｎｏ．２



【０１２１】
【表１】

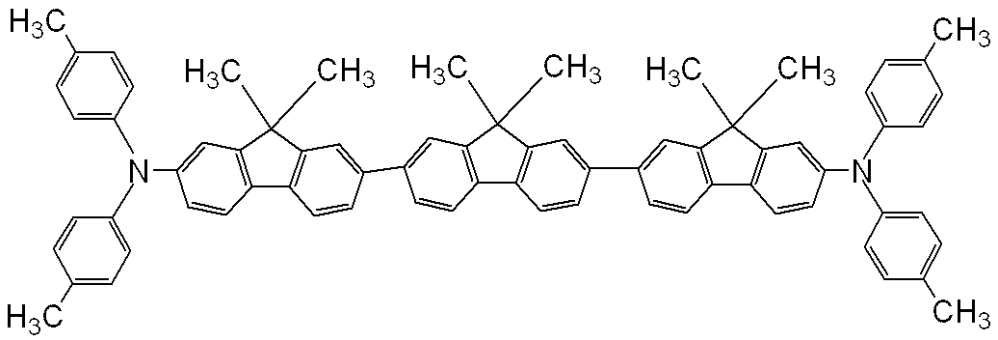
例No.	例示化合物No.	初期		耐久評価（電流密度20mA/cm^2）	
		印加電圧(V)	輝度(cd/m^2)	初期輝度(cd/m^2)	50時間後輝度(cd/m^2)
実施例1	5	5	950	400	360
実施例2	11	5	900	360	300
実施例3	12	5	1200	550	520
実施例4	13	5	1050	500	430
実施例5	14	5	750	320	290
実施例6	15	5	650	300	250
実施例7	24	5	800	380	320
実施例8	25	5	750	360	300
比較例1	比較1	5	600	280	130
比較例2	比較2	5	350	150	70

【０１２２】
＜実施例９＞
図３に示す構造の素子を作成した。
【０１２３】
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（ＩＴＯ）をスパッタ法にて１２０ｎｍ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（ＩＰＡ）で順次超音波洗浄し、次いでＩＰＡで煮沸洗浄後乾燥した。さらに、ＵＶ／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。
【０１２４】
実施例１と同様にして得た透明導電性支持基板上に、下記構造式で示されるジアリールアミン化合物の２ｗｔ％クロロホルム溶液をスピンコート法により３０ｎｍの膜厚で成膜しホール輸送層５を形成した。
【０１２５】
【化２４】



【０１２６】
さらに、下記構造式で示されるフルオレン化合物および例示化合物Ｎｏ．１を（重量比１０：９０）を真空蒸着法により２０ｎｍ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$^{-4}$Ｐａ、成膜速度は０．２ｎｍ／ｓｅｃ以上０．３ｎｍ／ｓｅｃ以下の条件で成膜した。
【０１２７】

【化２５】



【０１２８】

さらにバソフェナントロリンを真空蒸着法により４０ｎｍ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$^{-4}$Ｐａ、成膜速度は０．２ｎｍ／ｓｅｃ以上０．３ｎｍ／ｓｅｃ以下の条件で成膜した。

【０１２９】

次に、陰極４として、アルミニウムとリチウム（リチウム濃度１原子％）からなる蒸着材料を用いて、上記有機層の上に、真空蒸着法により厚さ１５０ｎｍの金属層膜を形成し、図３に示す構造の素子を作成した。蒸着時の真空度は１．０×１０$^{-4}$Ｐａ、成膜速度は１．０ｎｍ／ｓｅｃ以上１．２ｎｍ／ｓｅｃ以下の条件で成膜した。

【０１３０】

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。

【０１３１】

この様にして得られた素子に、ＩＴＯ電極（陽極２）を正極、Ａｌ電極（陰極４）を負極にして、５Ｖの直流電圧を印加すると６０ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で電流が素子に流れ、１２００ｃｄ／ｍ^{2}の輝度で青色の発光が観測された。

【０１３２】

色度は、ＮＴＳＣ（Ｘ，Ｙ）＝（０．１５，０．０８）であった。

【０１３３】

さらに、電流密度を３０．０ｍＡ／ｃｍ^{2}に保ち１００時間電圧を印加したところ、初期輝度５５０ｃｄ／ｍ^{2}から５０時間後４６０ｃｄ／ｍ^{2}と輝度劣化は小さかった。

【０１３４】

＜実施例１０乃至２７＞

例示化合物Ｎｏ．１に代えて、表２に示す例示化合物を用いた他は実施例９と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表２に示す。

【０１３５】

＜比較例３＞

例示化合物Ｎｏ．１に代えて、比較化合物Ｎｏ．２を用いた他は実施例９と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表２に示す。

【０１３６】

【表２】

例No.	例示化合物No.	初期		耐久評価（電流密度30mA/cm^2）	
		印加電圧(V)	輝度(cd/m^2)	初期輝度(cd/m^2)	100時間後輝度(cd/m^2)
実施例9	1	5	1200	550	460
実施例10	2	5	1450	680	600
実施例11	3	5	1200	530	450
実施例12	4	5	1050	450	330
実施例13	6	5	950	350	270
実施例14	7	5	1150	550	420
実施例15	8	5	1100	550	440
実施例16	9	5	1050	470	330
実施例17	10	5	900	410	310
実施例18	16	5	950	400	320
実施例19	17	5	1250	560	430
実施例20	18	5	1050	500	410
実施例21	19	5	800	350	290
実施例22	20	5	1000	450	380
実施例23	21	5	900	360	270
実施例24	22	5	800	330	250
実施例25	23	5	750	320	250
実施例26	26	5	900	400	300
実施例27	27	5	850	330	250
比較例3	比較2	5	650	260	120

【図面の簡単な説明】

【０１３７】

【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。

【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。

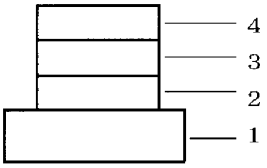
【図７】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【符号の説明】

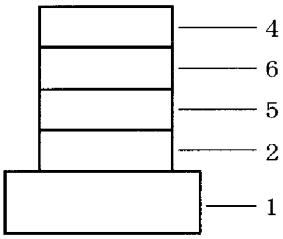
【０１３８】

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　電子注入層
9　ホール／エキシトンブロッキング層

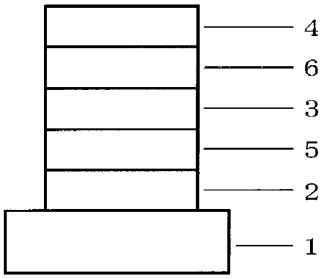
【図１】



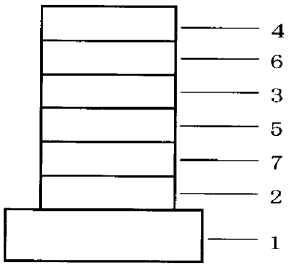
【図２】



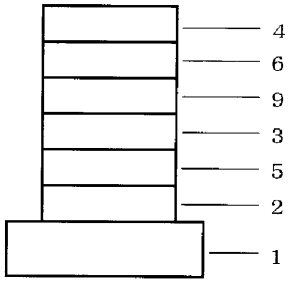
【図３】



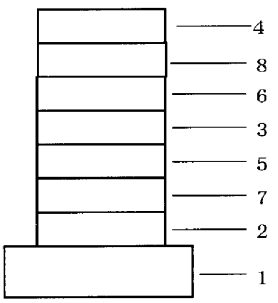
【図４】



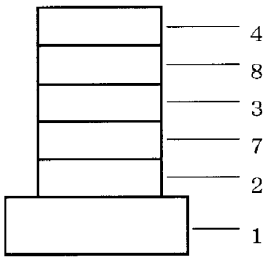
【図５】



【図６】



【図７】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
C09K 11/06 620

(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

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開２００２－０６３９８８（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２９８７９３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００５／１１５９５０（WO，Ａ１）
特開２００１－１１８６８２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ １３／６６
Ｃ０７Ｃ １５／３８
Ｃ０７Ｃ ２１１／５４
Ｃ０９Ｋ １１／０６
ＣＡ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）