

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5252880号
(P5252880)

(45) 発行日 平成25年7月31日 (2013. 7. 31)

(24) 登録日 平成25年4月26日 (2013. 4. 26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 13/567 (2006. 01)
H O 1 L 51/50 (2006. 01)
C O 9 K 11/06 (2006. 01)
C O 7 D 217/02 (2006. 01)

C O 7 C 13/567 C S P
 H O 5 B 33/14 B
 C O 9 K 11/06 6 6 O
 C O 9 K 11/06 6 9 O
 C O 7 D 217/02

請求項の数 7 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2007-284830 (P2007-284830)
 (22) 出願日 平成19年11月1日 (2007. 11. 1)
 (65) 公開番号 特開2009-108014 (P2009-108014A)
 (43) 公開日 平成21年5月21日 (2009. 5. 21)
 審査請求日 平成22年10月28日 (2010. 10. 28)

(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 大石 亮太
 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 滝口 隆雄
 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

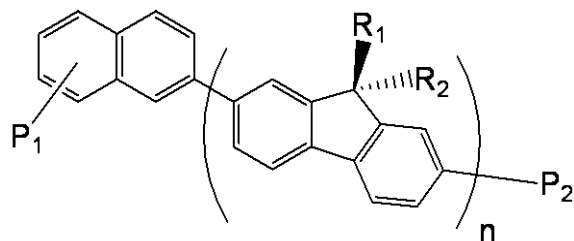
(54) 【発明の名称】 オリゴフルオレン化合物及びそれを用いた有機EL素子

(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、オリゴフルオレン化合物。

【化 1】



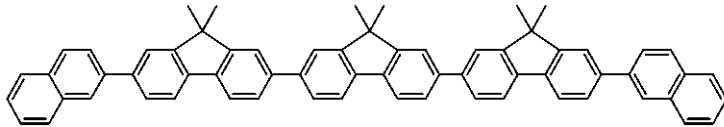
[1]

(式 [1] において、 P_1 は、水素原子を表す。 P_2 は、無置換の 2 - ナフチル基を表す。
 R_1 及び R_2 は、それぞれメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基又はターシャリーブチル基を表す。 n は 2 乃至 4 の整数を表す。)

【請求項 2】

下記式で示される化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載のオリゴフルオレン化合物。

【化 2】



【請求項 3】

陽極と陰極と、
 該陽極と該陰極との間に挟持される有機薄膜層と、から構成され、
 該有機薄膜層に請求項 1 又は 2 に記載のオリゴフルオレン化合物が含まれることを特徴とする、有機 EL 素子。

10

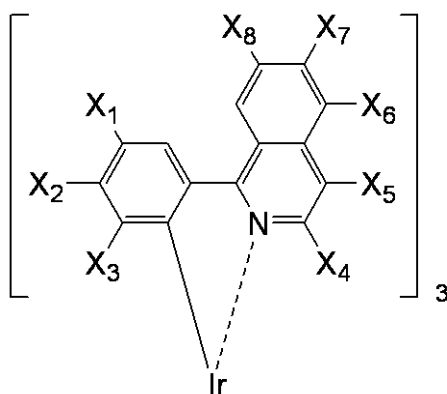
【請求項 4】

前記有機薄膜層が発光層を含み、
 該発光層がホストとゲストとからなり、
 該ホストが前記オリゴフルオレン化合物であり、該ゲストが燐光性発光ドーパントであることを特徴とする、請求項 3 に記載の有機 EL 素子。

【請求項 5】

前記燐光性発光ドーパントが下記一般式 [6] で示される化合物であることを特徴とする、請求項 4 に記載の有機発光素子。

【化 3】



[6]

20

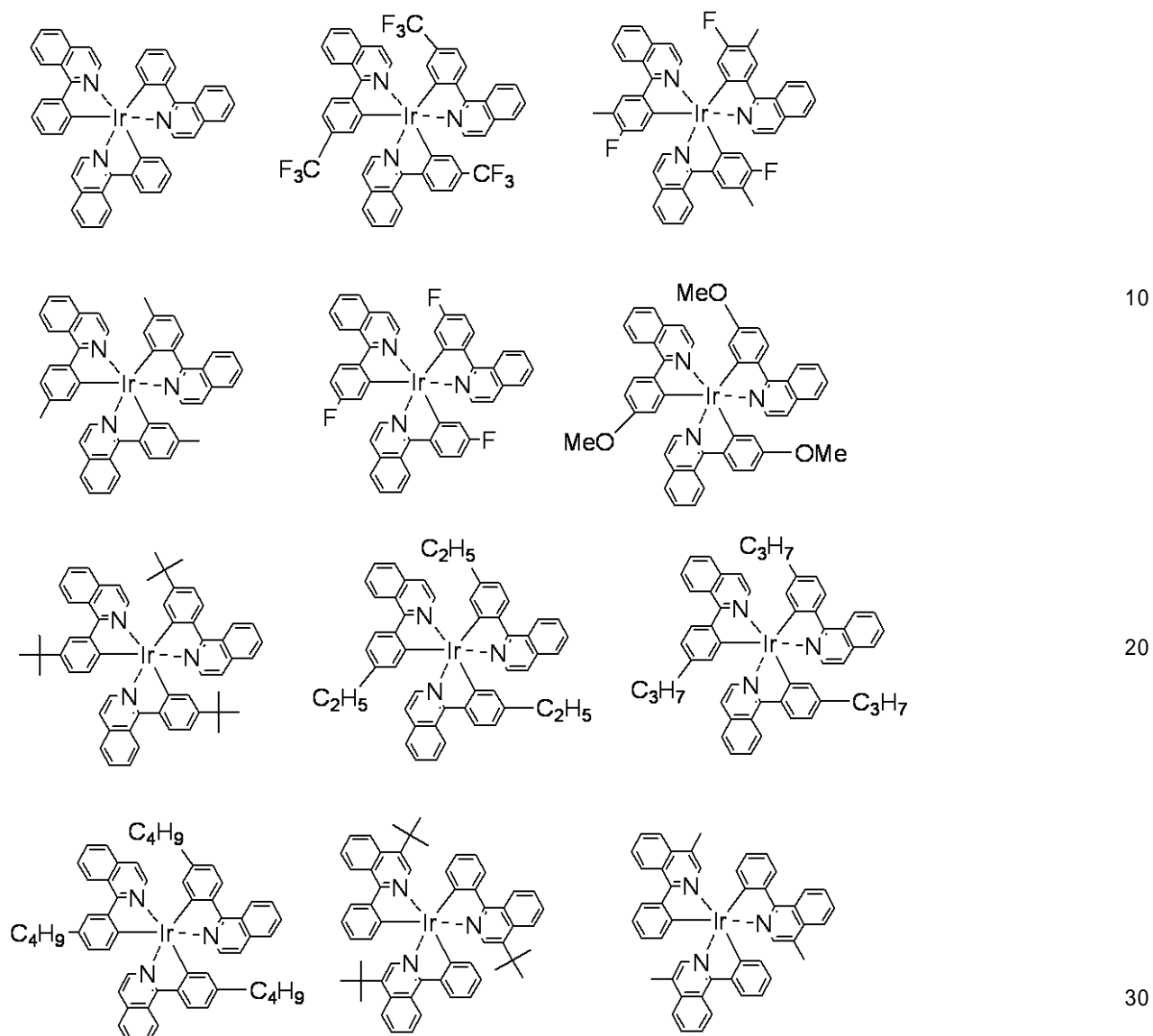
(式 [6] において、X₁乃至 X₈は、それぞれ水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基を示す。)

【請求項 6】

前記燐光性発光ドーパントが下記式で示される化合物のいずれかであることを特徴とする、請求項 4 又は 5 に記載の有機発光素子。

30

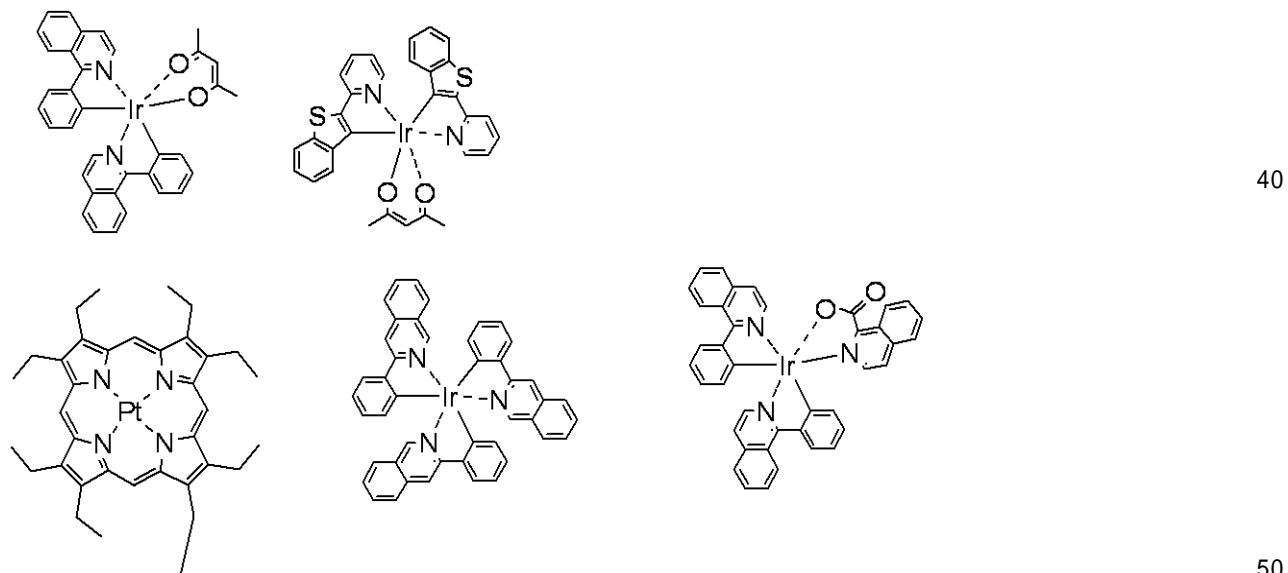
【化 4】



【請求項 7】

前記燐光性発光ドーパントが下記式で示される化合物のいずれかであることを特徴とする、請求項 4 に記載の有機発光素子。

【化 5】



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オリゴフルオレン化合物及びそれを用いた有機EL素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

現在平面発光光源や、薄型ディスプレイパネルとして有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という）が精力的に検討されている。

【0003】

有機EL素子は、二枚の電極と、この二枚の電極の間に挟まれている有機アモルファス電荷輸送材料の多層薄膜とから構成される。有機EL素子の駆動原理としては、まず電極から薄膜中に正孔及び電子の両キャリアが注入・再結合されることで、薄膜中の化合物の分子が励起される。この後励起した分子が失活する。この失活過程において発光が起こり、発せられた光は素子の外部へ取り出される。

【0004】

有機EL素子の発光については、古くはアントラセン単結晶への電圧引加による発光（非特許文献1参照）や、Tangらによる有機アモルファス電荷輸送材料の二層薄膜による発光（非特許文献2参照）等が報告されている。また近年では、例えば非特許文献3で開示される正孔輸送層、発光層、電子輸送層といったダブルヘテロ構造（三層構造）による発光等も提案されている。

【0005】

一方、発光材料としては、一重項励起子成分のみを発光源とする蛍光発光材料、並びに一重項励起子及び三重項励起子を発光源とする燐光発光材料が提案されている。ところでキャリアの再結合により生成する励起子は、スピン選択律から一重項励起子と三重項励起子とが1：3の割合でそれぞれ生成すると考えられる。このとき燐光発光材料は、生成する一重項励起子及び三重項励起子の両方を発光源とすることができる。このため、燐光発光材料は原理的な内部量子効率が100%となり高効率な有機EL素子として非常に有望である。

【0006】

上記のように、有機EL素子の構成材料として燐光発光材料を使用すると、従来の蛍光発光材料と比較して原理的に高効率化が可能である。しかし、現時点では十分な発光効率が実現できていない。例えば、燐光発光材料である $(Btp)_2Ir(acac)$ をゲストとして、周知の化合物CBPをホストとして、それぞれ使用した有機EL素子について非特許文献4にて開示されている。非特許文献4によれば、CBPと $(Btp)_2Ir(acac)$ との組み合わせにより得られる外部量子収率は最大でも7%前後である。このため、ホストとゲスト（ドーパント材料）の組み合わせによってはさらなる発光効率の向上が期待できる。

【0007】

また、従来燐光性発光ドーパントと共に使用されるホストは、ドーパントの三重項エネルギーからホストの三重項エネルギーへの逆エネルギー移動を抑えるために三重項エネルギーが十分に高いことを主眼として設計・選択されていた。そのため、ホストのその他の物性値の最適化は十分に検討されていなかった。

【0008】

以上より、現状では有機EL素子の効率・低電圧化は不十分であり、さらに発光効率が良好でかつ低電圧で駆動し発光する有機EL素子が望まれている。また、有機EL素子の長寿命化も現状では不十分であり、さらに寿命が長い有機EL素子が望まれている。

【0009】

【特許文献1】特開2006-128632号公報

【非特許文献1】W. Helfrich Phys. Rev. Lett. 14, 229 (

10

20

30

40

50

1964)

【非特許文献2】Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)

【非特許文献3】M. A. Baldo et al Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)

【非特許文献4】Chihaya Adachi et al Appl. Phys. Lett. vol 78, 1622 (2001)

【非特許文献5】Chem. rev. 1995, 2457 - 2483

【非特許文献6】Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 2091, 1978

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0010】

本発明は、上述した従来技術の問題点を解決するためになされたものである。即ち、本発明の目的は、高効率、低電圧かつ長寿命な発光を有する有機EL素子を提供することにある。

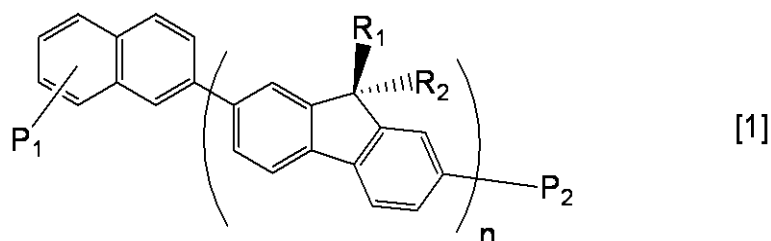
【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明のオリゴフルオレン化合物は、下記一般式[1]で示されることを特徴とする。

【0012】

【化1】



20

(式[1]において、 P_1 は、水素原子を表す。 P_2 は、無置換の2-ナフチル基を表す。 R_1 及び R_2 は、それぞれメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基又はターシャリーブチル基を表す。 n は2乃至4の整数を表す。)

【発明の効果】

30

【0013】

本発明によれば、高効率、低電圧かつ長寿命な発光を有する有機EL素子が提供できる。

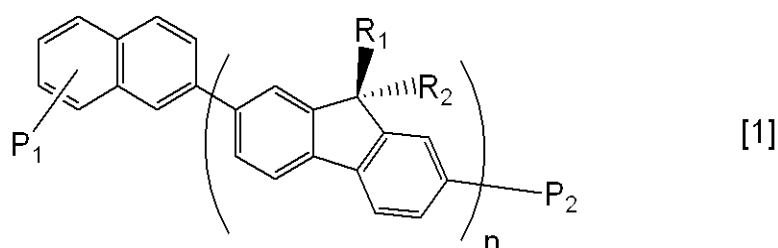
【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。まず本発明のオリゴフルオレン化合物について詳細に説明する。本発明のオリゴフルオレン化合物は、下記一般式[1]で示されることを特徴とする。

【0015】

【化2】



40

【0016】

式[1]において、 P_1 は、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1乃至20の直鎖状あるいは分枝状のアルキル基を表す。

50

【 0 0 1 7 】

P_1 で表されるハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

P_1 で表される炭素数 1 乃至 20 の直鎖状あるいは分枝状のアルキル基として、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基等があげられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 1 9 】

式 [1] において、 P_2 は、水素原子、ハロゲン原子、置換基あるいは無置換の炭素数 1 乃至 20 の直鎖状あるいは分岐状のアルキル基、置換基あるいは無置換のフェニル基又は置換基あるいは無置換の 2 - ナフチル基を表す。

10

【 0 0 2 0 】

P_2 で表されるハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

P_2 で表される炭素数 1 乃至 20 の直鎖状あるいは分枝状のアルキル基として、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基等があげられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 2 2 】

上記アルキル基、フェニル基及び 2 - ナフチル基が有してもよい置換基として、メチル基、ターシャリーブチル基、イソプロピル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基等が挙げられる。

20

【 0 0 2 3 】

式 [1] において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 乃至 20 の直鎖状あるいは分岐状のアルキル基を表す。

【 0 0 2 4 】

R_1 及び R_2 で表されるハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

R_1 及び R_2 で表される炭素数 1 乃至 20 の直鎖状あるいは分枝状のアルキル基として、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基等があげられるが、これらに限定されるものではない。

30

【 0 0 2 6 】

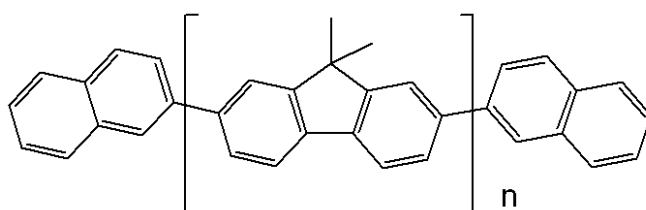
式 [1] において、 n は 2 乃至 4 の整数を表す。

【 0 0 2 7 】

式 [1] で示されるオリゴフルオレン化合物は、好ましくは、下記一般式 [2] で示される化合物である。

【 0 0 2 8 】

【 化 3 】



40

【 0 0 2 9 】

式 [2] において、 n は 2 乃至 4 の整数を表す。

【 0 0 3 0 】

本発明のオリゴフルオレン化合物の合成方法について以下に説明する。本発明のオリゴフルオレン化合物は、後述する第一の合成方法、第二の合成方法又は第三の合成方法を用

50

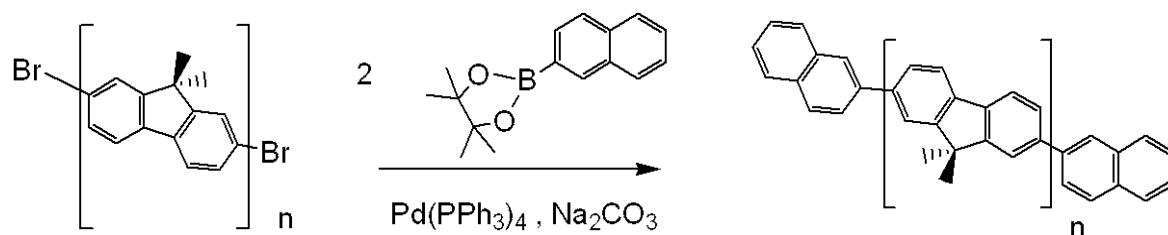
いれば合成することができる。

【 0 0 3 1 】

第一の合成方法とは、下記反応式で示される、オリゴフルオレン（直結するフルオレン骨格の数は 2 乃至 4）の 2，7 - ジブromo体及び 2 - ナフチルボロン酸誘導体（ピナコールエステルを含む）を原料として合成する方法である。

【 0 0 3 2 】

【 化 4 】



10

【 0 0 3 3 】

具体的には、オリゴフルオレンの 2，7 - ジブromo体 1 当量と、2 - ナフチルボロン酸誘導体（ピナコールエステルを含む）2 当量とを、パラジウム触媒を介した鈴木カップリング反応（非特許文献 5 参照）でカップリングさせる方法である。また、カップリングさせる方法は、ニッケル触媒を用いた山本法（非特許文献 6 参照）等であってもよい。一方、オリゴフルオレンの 2，7 - ジブromo体及び 2 - ブロモナフタレンを原料としても同様に合成することができる。

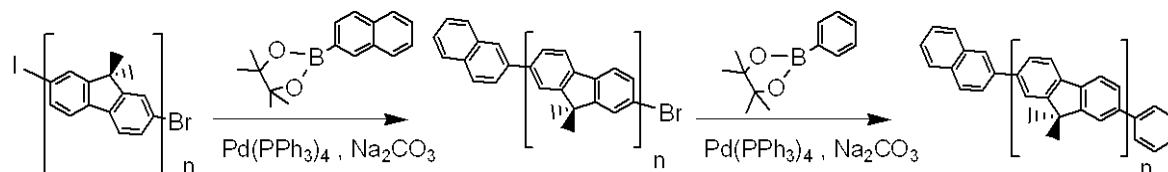
20

【 0 0 3 4 】

第二の合成方法とは、下記反応式で示される、オリゴフルオレン（直結したフルオレン骨格の数は 2 乃至 4）の 2 - ブロモ - 7 - ヨード体及び二種類のアリールボロン酸誘導体（ピナコールエステルを含む）を原料として合成する方法である。

【 0 0 3 5 】

【 化 5 】



30

【 0 0 3 6 】

この第二の合成方法によれば、オリゴフルオレン骨格に対して非対称に置換基を導入することができる。

【 0 0 3 7 】

具体的には、まず、オリゴフルオレンの 2 - ブロモ - 7 - ヨード体 1 当量と、2 - ナフチルボロン酸誘導体 1 当量とを、パラジウム触媒を介した鈴木カップリング反応によりカップリングさせる。このときヨウ素と臭素とではカップリング反応の反応性に差があるため、選択的にモノブromo体得られる。次に、このモノブromo体と、先程とは異なるボロン酸誘導体（例えばフェニルボロン酸）とを 1 等量ずつ鈴木カップリング反応でカップリングさせることにより、本発明のオリゴフルオレン化合物が合成できる。また、カップリングの方法は、ニッケル触媒を用いた山本法でもよい。

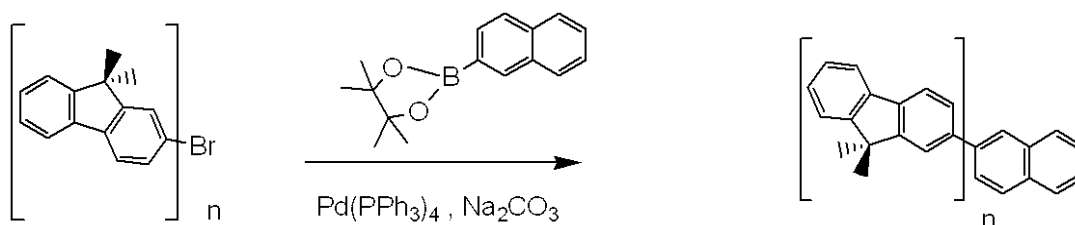
40

【 0 0 3 8 】

第三の合成方法とは、下記反応式で示される、オリゴフルオレン（直結したフルオレン骨格の数は 2 乃至 4）の 2 - ブロモ体及び 2 - ナフチルボロン酸誘導体（ピナコールエステルを含む）を原料として合成する方法である。

【 0 0 3 9 】

【化 6】



【 0 0 4 0 】

この第三の合成方法によれば、オリゴフルオレン骨格に対し、2 - ナフチル基を1個導入することができる。

10

【 0 0 4 1 】

具体的には、オリゴフルオレンの2 - モノブロモ体1当量と、2 - ナフチルボロン酸誘導体1当量とを、パラジウム触媒を介した鈴木カップリング反応によりカップリングさせることで合成できる。また、カップリングの方法はニッケル触媒を用いた山本法等であってもよい。

【 0 0 4 2 】

本発明のオリゴフルオレン化合物は、有機EL素子の構成材料、特に発光層のホストとして使用される。また本発明のオリゴフルオレン化合物を有機EL素子の構成材料として使用する場合、本発明のオリゴフルオレン化合物を含む薄膜は加熱蒸着によって形成される。

20

【 0 0 4 3 】

一般に有機EL素子を構成する薄膜を加熱蒸着により形成する場合、当該薄膜に含まれる化合物は以下の特性が要求される。

- (1) 安定なアモルファス膜が形成できること
- (2) 加熱蒸着時に分解しないこと
- (3) 高い電荷移動度を有すること
- (4) 高い電荷注入性を有すること

【 0 0 4 4 】

また、当該薄膜がホストとゲストとからなる発光層であり、かつゲスト（発光性ドーパント）が燐光発光材料である場合、対応するホストとなる化合物は上記(1)乃至(4)に加えて以下の特性が要求される。

30

【 0 0 4 5 】

- (5) 三重項エネルギーが、ゲスト（の三重項エネルギー）よりも高いこと

上記(1)乃至(5)について、本発明のオリゴフルオレン化合物の特徴と共に詳細に説明する。

【 0 0 4 6 】

(アモルファス膜の形成)

加熱蒸着は高真空中において行うものであるが、一般に高真空とは、 10^{-3} 乃至 10^{-6} Pa程度の真空度を言う。また高真空中における加熱蒸着によって安定なアモルファス薄膜を形成するためには、薄膜を形成する化合物の分子量が小さくても500程度であり、かつ結晶化を抑制するためのかさ高い構造（主として置換基）を分子骨格に有することが望ましい。

40

【 0 0 4 7 】

ここで形成したアモルファス薄膜の安定性の評価方法としては、示差操作熱量計(DSC)を用いたガラス転移温度測定がある。一般的にガラス転移温度が高い材料は安定なアモルファス薄膜を形成し得る。本発明のオリゴフルオレン化合物は、フルオレニル骨格の9位に、平面と直交したアルキル基を持つ。これにより分子自体が平面構造ではなくなり、隣接する分子同士が相互作用を起こしづらくなることにより、薄膜の結晶化が抑制される。

50

【 0 0 4 8 】

(加熱蒸着時の分解)

一方、加熱蒸着時の分解を抑制するためには、薄膜を形成する化合物の分子量が大きくても 1500 程度であることが望ましい。分子量が大きすぎると蒸着温度が高くなり、蒸着する化合物自体が熱分解する可能性があるためである。

【 0 0 4 9 】

(電荷移動度)

有機 EL 素子の構成材料である化合物が高い電荷移動度を有するためには、分子間の電子雲の重なりが大きいことが必要である。分子間の電子雲の重なりが大きいとされるナフタレン、アントラセン等のようなポリアセン骨格は、一般的に電荷移動度が高いことが知られている。このためポリアセン骨格を分子内に導入すると、分子間の電子雲の重なりが大きくなるので、電荷移動度の向上が期待できる。ここで本発明のオリゴフルオレン化合物は、少なくともナフタレン部位を 1 個有するため、電荷移動度の向上が期待できる。

10

【 0 0 5 0 】

(電荷注入性)

有機 EL 素子において、電極又は輸送層から正孔及び電子を注入する効率 (電荷注入性) を向上させるためには、ホストのエネルギーギャップ (薄膜状態にした材料の UV スペクトルの UV 吸収末端) をできるだけ狭くすることが必要である。これにより発光層内に注入される正孔及び電子の両キャリアを増やすことができる。

20

【 0 0 5 1 】

ここで発光層内に注入されるキャリアの密度は、ホストのエネルギーレベルとの関係で定まる。具体的には、正孔の注入に着目する場合、ホストの HOMO (最高占有準位) レベルに関係し、電子の注入に着目する場合には、ホストの LUMO (最低被占準位) レベルに関係する。そして、それぞれのエネルギーレベルを隣接するキャリア輸送性材料のエネルギーレベルと近づけて、エネルギーレベル差を小さくすることが有効である。ここで発光層には正孔及び電子が注入されるため、両キャリアの注入障壁を下げるためには、HOMO 及び LUMO の両レベルのエネルギー差を一緒に縮めることが必要である。つまりエネルギーギャップを狭くすることが最も効果的であると考えられる。一方、ホストのエネルギーギャップを狭くすることで、発光層に隣接する電子輸送層の HOMO レベル、正孔輸送層の LUMO レベルとの障壁を高くすることができるため、キャリア閉じ込め効果が期待できる。これにより、注入されたキャリアを効率よく発光層内に閉じ込め、発光層内で励起子を生成させることができる。従って、素子の発光効率が向上し駆動電圧が低下する。

30

【 0 0 5 2 】

具体的に材料のエネルギーギャップを狭くするためには、平面を持つ骨格を直線状に結合し、分子の共役長を伸ばすことが必要とされる。本発明のオリゴフルオレン化合物は、1つの 2 - ナフタレン部位と 2 つ以上のジメチルフルオレン部位が直線状に結合しているため分子全体の共役長が長い。このため、化合物自体のエネルギーギャップを狭くすることができる。ただしジメチルフルオレン部位が 1 つの場合は、エネルギーギャップが十分に狭くならない。

40

【 0 0 5 3 】

(三重項エネルギー)

ところで、燐光発光材料が発光ドーパントである場合、対応するホストの三重項エネルギーは燐光発光材料の三重項エネルギーよりも高いことが必要とされる。仮に、ホストの三重項エネルギーが燐光発光材料の三重項エネルギーより低いと、ドーパントからホストへ逆エネルギー移動して、発光効率が低下するためである。可視領域に発光を持つ燐光発光材料を発光ドーパントとして用いる場合、ホストの三重項エネルギーは 2.0 eV 以上であることが必要とされる。ここで代表的な芳香環骨格の一重項エネルギー及び三重項エネルギーの値を表 1 に示す。

50

【 0 0 5 4 】

【表 1】

	フルオレン	ナフタレン	アントラセン
分子量	166	128	178
一重項エネルギー	4.1eV	4.0eV	3.3eV
三重項エネルギー	2.9eV	2.6eV	1.9eV

【 0 0 5 5 】

表 1 より、燐光発光材料を発光ドーパントとして使用したときに、アントラセン骨格は三重項エネルギーが 2 . 0 e V 未満と低いため、ホストである化合物の骨格として適さない。このように、燐光発光材料に対応するホストは、三重項エネルギーの制約により採用可能な分子骨格が極めて限られており、すべての要求を満たすことのできる材料は少ない。

10

【 0 0 5 6 】

ここで本発明のオリゴフルオレン化合物は、2 つ以上の直結したジアルキルフルオレン骨格と、末端に分子量が小さいナフタレン骨格を有する化合物である。この 2 つの骨格は、表 1 に示すように三重項エネルギーが 2 . 0 e V 以上であるので、燐光性発光ドーパントに対するホストである化合物が有すべき骨格として適している。

【 0 0 5 7 】

20

上述したように、本発明のオリゴフルオレン化合物は、かさ高い分子骨格を有しかつ低分子量であるので、アモルファス性が高くかつ蒸着温度が比較的低い。これにより、直線状にナフタレンを直結したオリゴナフタレンと比べても安定したアモルファス薄膜を得られる。また表 1 から本発明のオリゴフルオレン化合物は、直線状にジメチルフルオレンのみを直結したオリゴフルオレンと比べても分子量が低いので、蒸着温度を低くすることができる。従って、本発明のオリゴフルオレン化合物は、小さい一重項エネルギーと大きな三重項エネルギーを有するので、低電圧でキャリアを多く注入することができ、高効率な有機 E L 素子を実現できる。

【 0 0 5 8 】

ところで表 1 より、アントラセンは、ナフタレンと比較してエネルギーギャップが 0 . 7 e V 狭いことがわかるので、アントラセン骨格を導入すると化合物の電荷注入性は優れると言える。しかし、アントラセンは先程述べたように三重項エネルギーも同様に低い (2 . 0 e V 以下) ので、燐光発光材料に対応するホストが有する骨格としては不十分である。一方、ナフタレンは、フルオレンと比較して分子量が小さく、一重項エネルギーが 0 . 1 e V 低く、かつ三重項エネルギーが 2 . 6 e V と比較的高いため、燐光発光材料に対応するホストが有する骨格として最適である。

30

【 0 0 5 9 】

以上述べたように、本発明のオリゴフルオレン化合物は、上記の (1) から (5) の要件を全て満たしており、有機 E L 素子を構成する発光層のホストとして非常に優れていると言える。

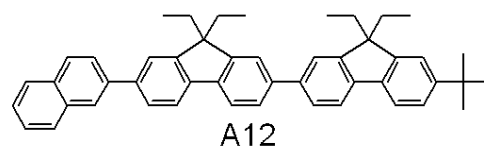
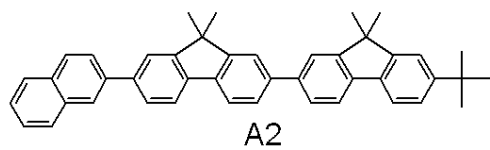
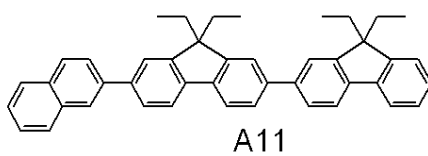
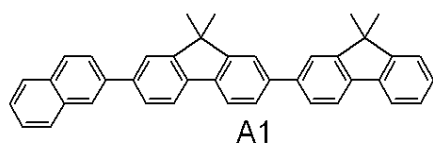
40

【 0 0 6 0 】

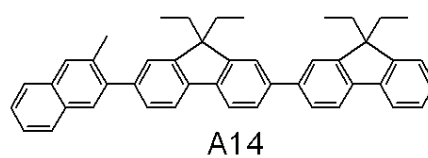
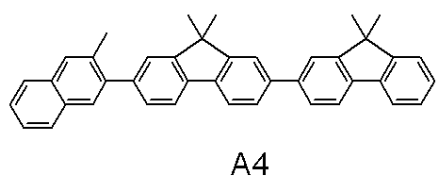
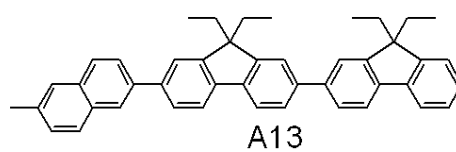
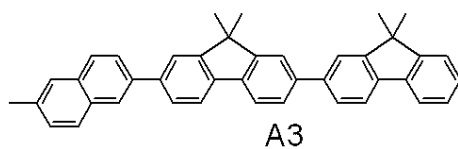
本発明のオリゴフルオレン化合物の具体例を以下に示す。しかし、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 6 1 】

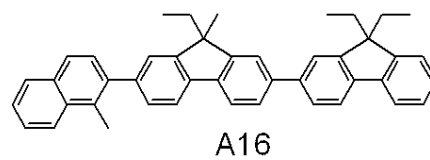
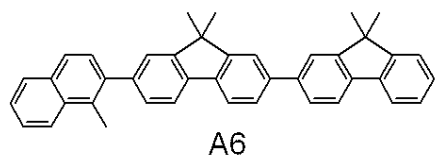
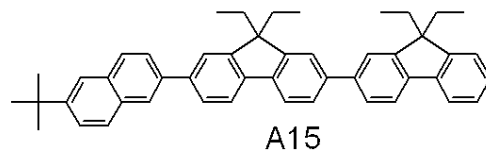
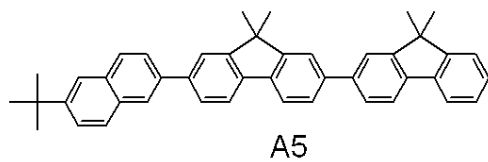
【化 7】



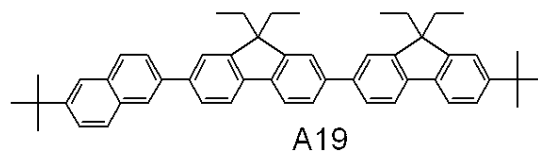
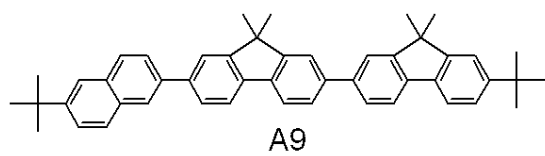
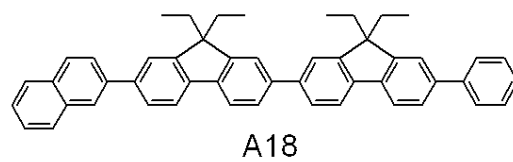
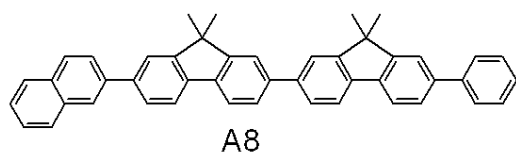
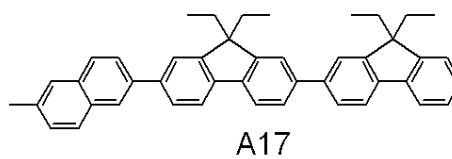
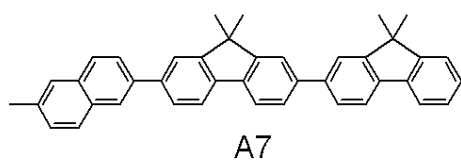
10



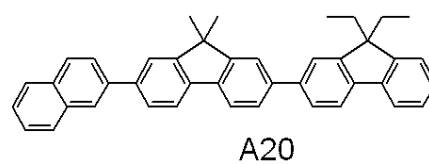
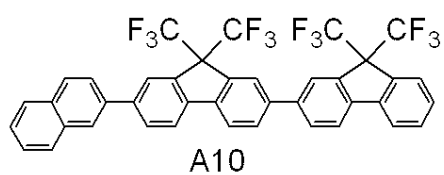
20



30



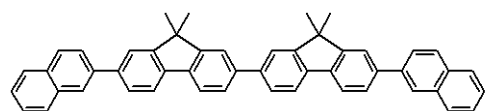
40



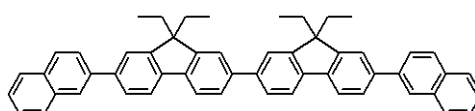
【 0 0 6 2 】

50

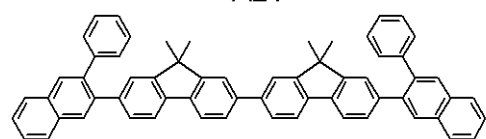
【化 8】



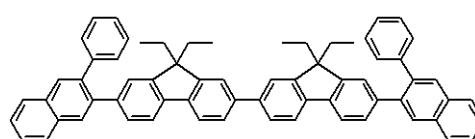
A21



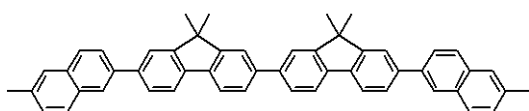
A31



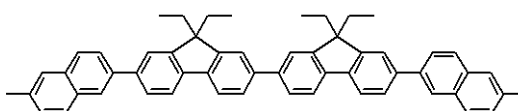
A22



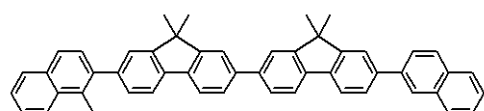
A32



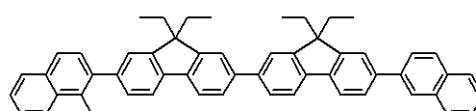
A23



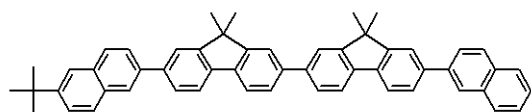
A33



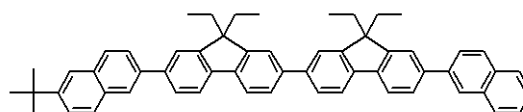
A24



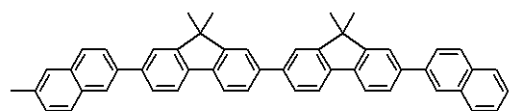
A34



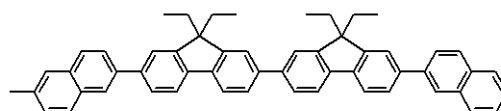
A25



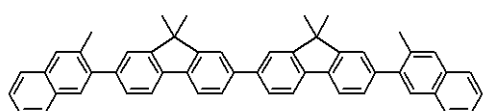
A35



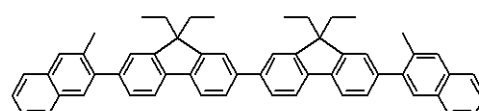
A26



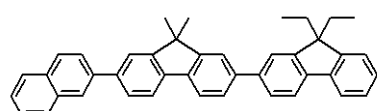
A36



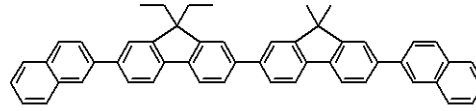
A27



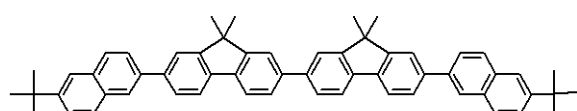
A37



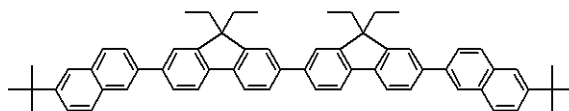
A28



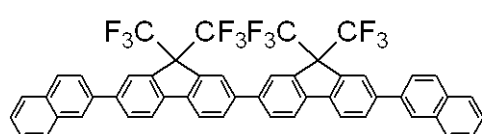
A38



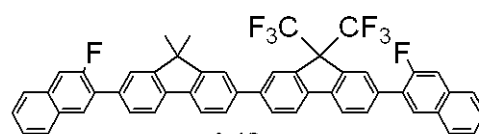
A29



A39



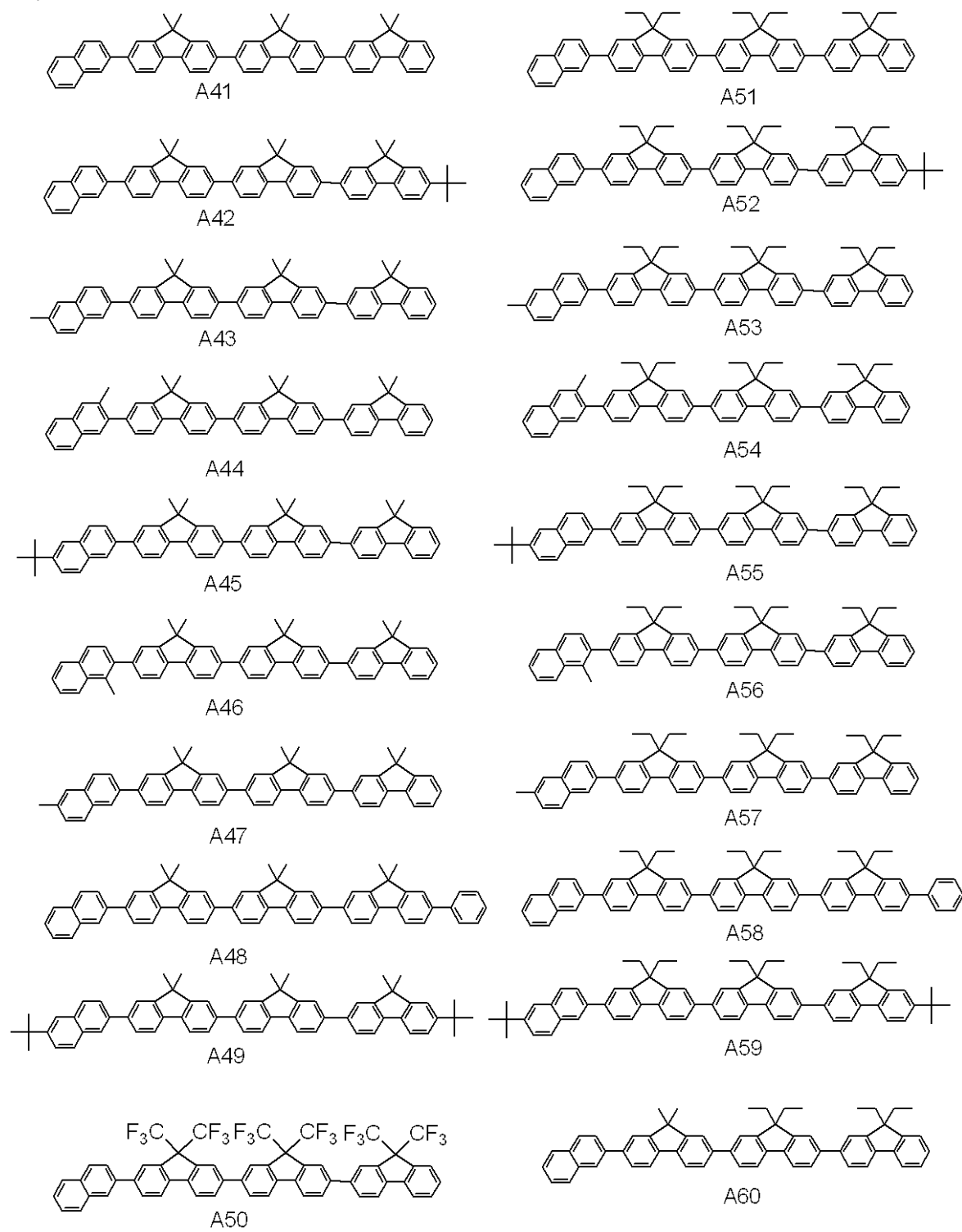
A30



A40

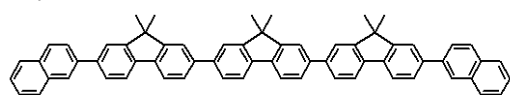
【 0 0 6 3 】

【化 9】

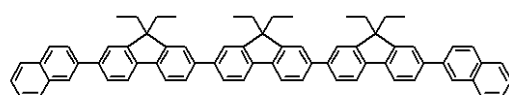


【 0 0 6 4 】

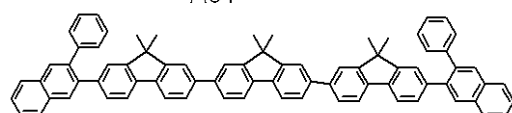
【化 1 0】



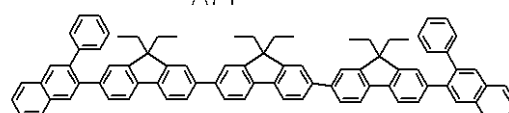
A61



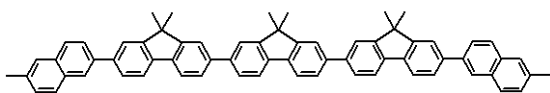
A71



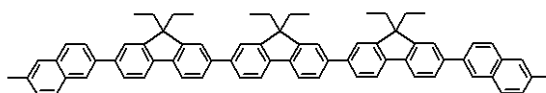
A62



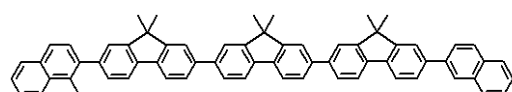
A72



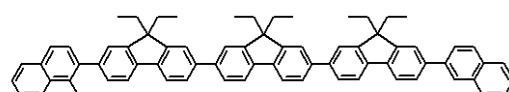
A63



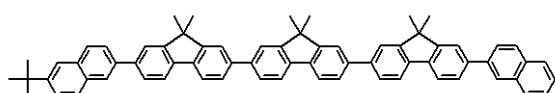
A73



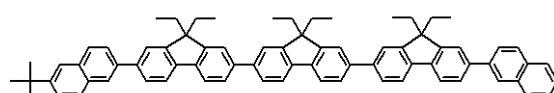
A64



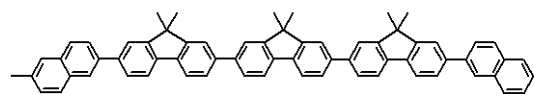
A74



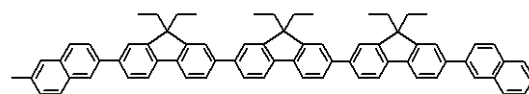
A65



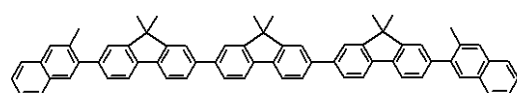
A75



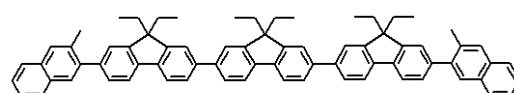
A66



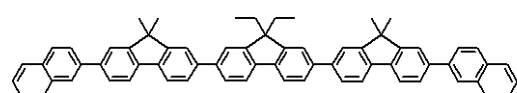
A76



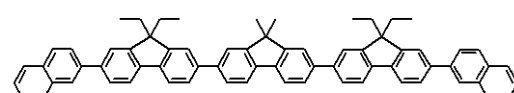
A67



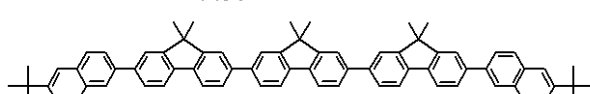
A77



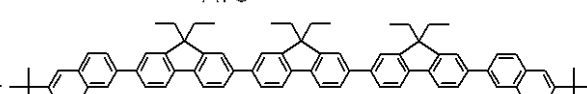
A68



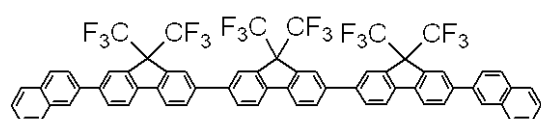
A78



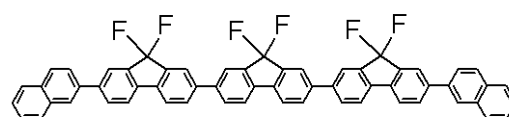
A69



A79



A70



A80

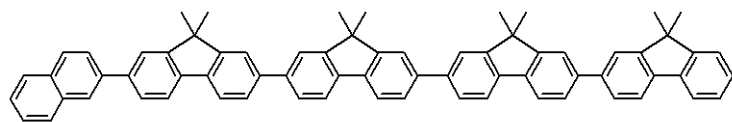
【 0 0 6 5 】

10

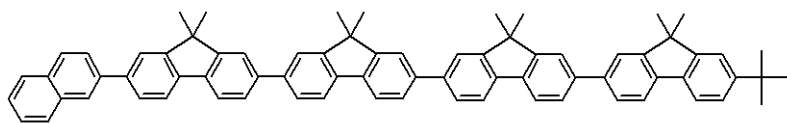
20

30

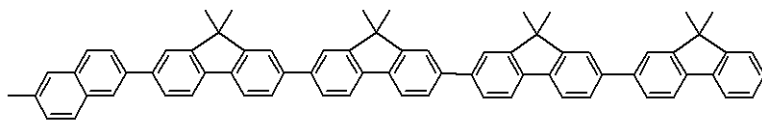
【化 1 1】



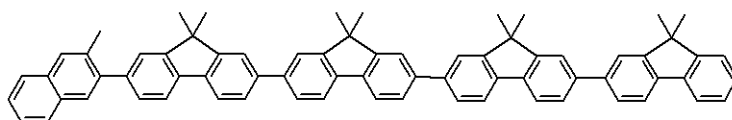
A81



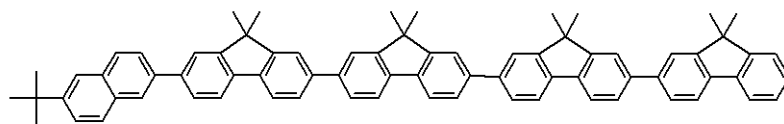
A82



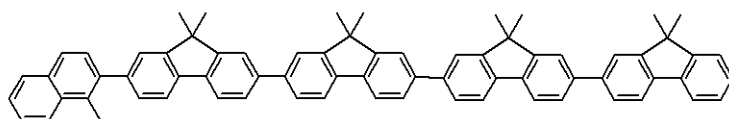
A83



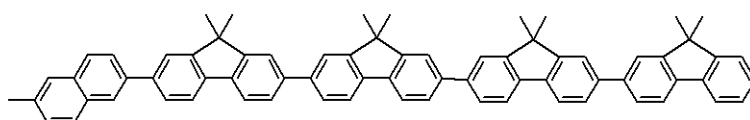
A84



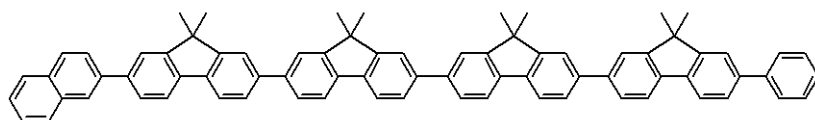
A85



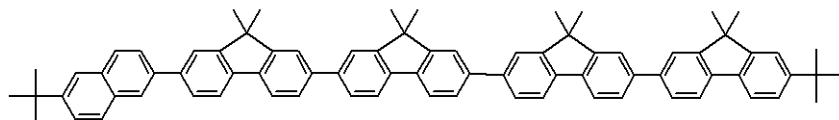
A86



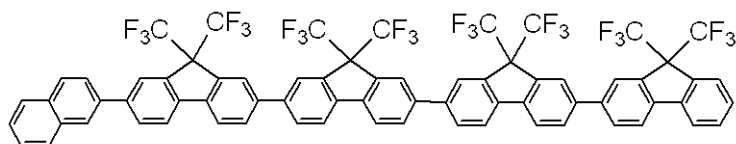
A87



A88



A89



A90

【 0 0 6 6 】

次に、本発明の有機 E L 素子について説明する。本発明の有機 E L 素子は、陽極と陰極

10

20

30

40

50

と、該陽極と該陰極との間に挟持される有機薄膜層と、から構成される。

【0067】

以下、図面を参照しながら本発明の有機EL素子について詳細に説明する。

【0068】

図1は本発明の有機EL素子における実施形態の一例を示す図である。図1の有機EL素子1は、上から金属電極11、金属電極層12、電子輸送層13、発光層14、正孔輸送層15及び透明電極16の順に構成される積層体が透明基板17上に設けられている。図1の有機EL素子1において、有機薄膜層は、電子輸送層13、発光層14及び正孔輸送層15の三層からなる積層体である。

【0069】

また、本発明の有機EL素子は、有機薄膜層に本発明のオリゴフルオレン化合物が含まれることを特徴とする。図1の有機EL素子においては、電子輸送層13、発光層14及び正孔輸送層15のいずれかに本発明のオリゴフルオレン化合物が含まれる。

【0070】

本発明の有機EL素子は、下記(i)乃至(vii)の実施形態を採用することができる。

(i) 陽極 / 発光層 / 陰極

(ii) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極

(iii) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

(iv) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極 (図1)

(v) 陽極 / 正孔輸送層 / 電子・励起子阻止層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

(vi) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 正孔・励起子阻止層 / 電子輸送層 / 陰極

(vii) 陽極 / 正孔輸送層 / 電子・励起子阻止層 / 発光層 / 正孔・励起子阻止層 / 電子輸送層 / 陰極

【0071】

本発明のオリゴフルオレン化合物は上記(i)乃至(vii)のいずれの実施形態においても使用することができる。

【0072】

但し、これらの実施形態はあくまでも有機EL素子の基本的な構成の例に過ぎず、本発明の有機EL素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と電荷輸送層との間に電荷注入層を設けてもよいし、膜の密着性を高めるための密着層を設けてもよい。また、発光層内の発光を効率的に取り出すための干渉層を設けてもよい。

【0073】

本発明の有機EL素子は、好ましくは、有機薄膜層が発光層を含み、この発光層がホストとゲストとからなり、該ホストが本発明のオリゴフルオレン化合物であり、かつ該ゲストが燐光性発光ドーパントであることを特徴とする。

【0074】

ここでいう燐光性発光ドーパントとは、一般に有機金属錯体を言うが、好ましくは、下記一般式[3]で示される化合物であることを特徴とする。

【0075】

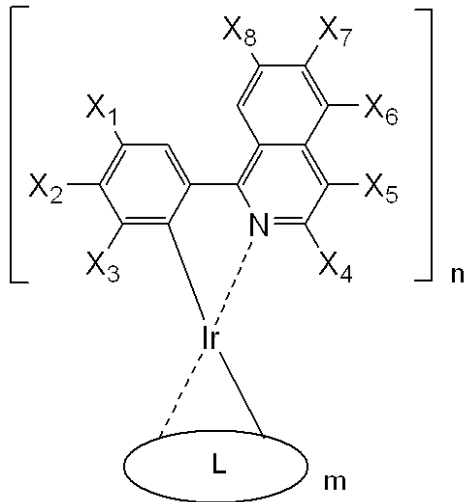
10

20

30

40

【化 1 2】



[3]

10

【0076】

式 [3] において、 X_1 乃至 X_8 は、それぞれ水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基を示す。

【0077】

X_1 乃至 X_8 で表されるアルキル基として、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基等があげられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0078】

X_1 乃至 X_8 で表されるハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【0079】

X_1 乃至 X_8 で表されるアルコキシ基として、メトキシ基、エトキシ基等があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0080】

式 [3] において、 n は 2 又は 3 である。好ましくは、3 である。

30

【0081】

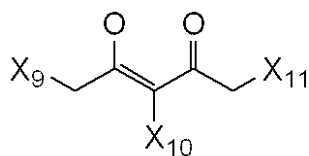
式 [3] において、 m は 0 又は 1 である。好ましくは、0 である。

【0082】

式 [3] において、 L は、下記一般式 [4] 又は [5] に示される配位子である。

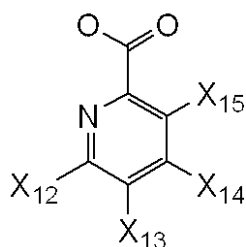
【0083】

【化 1 3】



[4]

40



[5]

50

【 0 0 8 4 】

式 [4] 及び [5] において、 X_9 乃至 X_{15} は、それぞれ水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基を表す。

【 0 0 8 5 】

X_9 乃至 X_{15} で表されるアルキル基、ハロゲン原子及びアルコキシ基の具体例は、 X_1 乃至 X_8 と同様である。

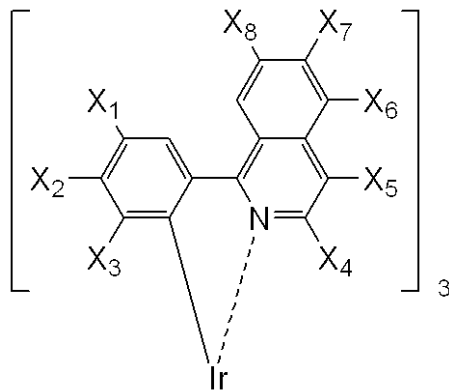
【 0 0 8 6 】

燐光性発光ドーパントは、より好ましくは、下記一般式 [6] で示される化合物である。

【 0 0 8 7 】

10

【 化 1 4 】



20

【 0 0 8 8 】

式 [6] において、 X_1 乃至 X_8 は、それぞれ水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基を示す。 X_1 乃至 X_8 で表されるアルキル基、ハロゲン原子及びアルコキシ基の具体例は、式 [3] 中の X_1 乃至 X_8 と同様である。

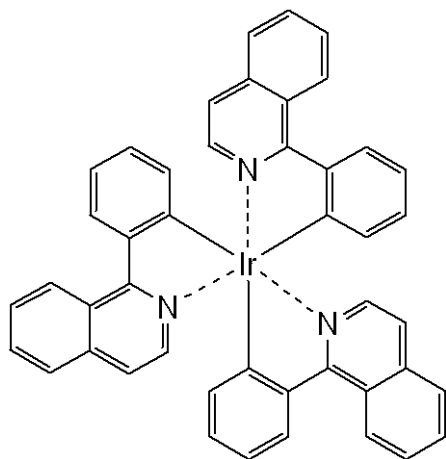
【 0 0 8 9 】

燐光性発光ドーパントは、さらに好ましくは、下記一般式 [7] 又は [8] に示される化合物である。

【 0 0 9 0 】

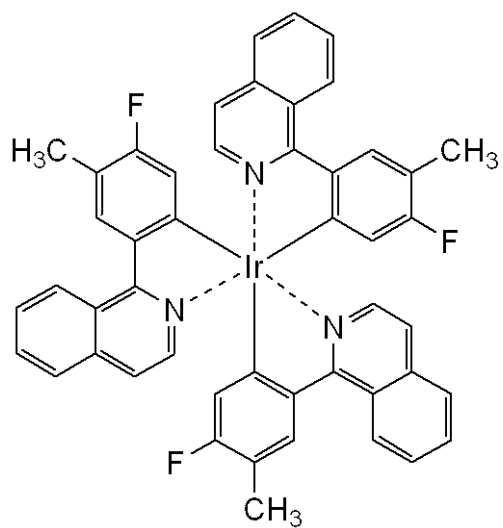
30

【化 1 5】



[7]

10



[8]

20

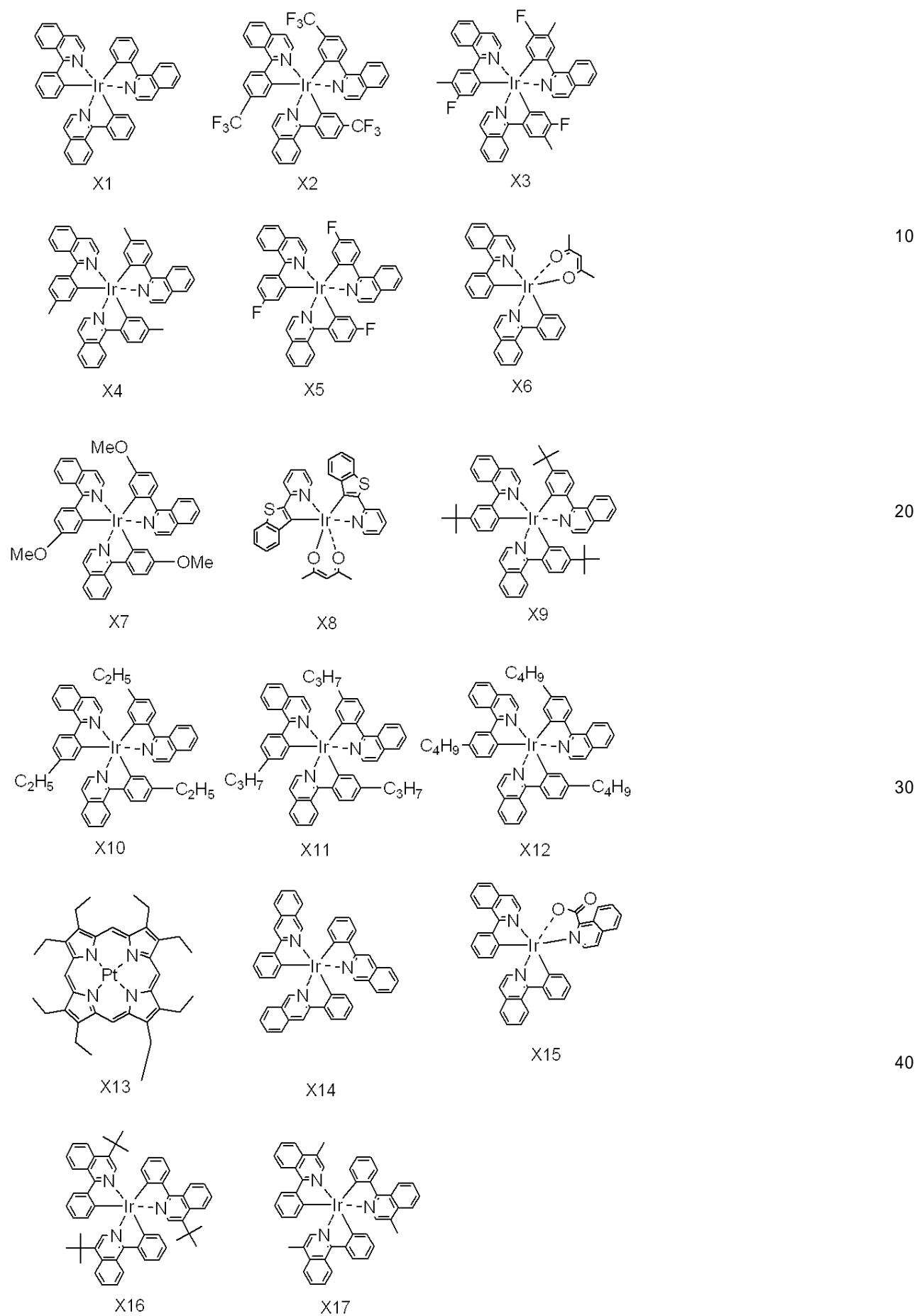
30

【 0 0 9 1】

次に、燐光性発光ドーパントとな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定されるものではない。

【 0 0 9 2】

【化 16】



【0093】

以上のように、本発明の有機ＥＬ素子は、本発明のオリゴフルオレン化合物を、特に、発光層に含まれるホストとして使用するものである。また、本発明のオリゴフルオレン化合物は三重項励起エネルギーが十分高いため、発光層に含まれるゲスト（発光ドーパント）が燐光発光材料であると、本発明の有機ＥＬ素子がもたらす効果はさらに顕著に現れる。一般に有機ＥＬ素子を構成している発光層が、キャリア輸送性のホストとゲストとからなる場合、発光に至る過程は以下に示すいくつかの過程の組み合わせよりなる。

- １．ホスト上での電子・ホール輸送
- ２．ゲスト上での電子・ホール輸送
- ３．ホスト上での励起子生成
- ４．ゲスト上での励起子生成
- ５．ホスト分子間のエネルギー移動
- ６．ホスト分子からゲスト分子へのエネルギー移動

10

【００９４】

ここでゲストが燐光発光材料である場合、一重項励起子及び三重項励起子を発光に関与させることができる。尚、一重項励起子及び三重項励起子は、さまざまな失活過程の競争の中で起こる。

【００９５】

有機ＥＬ素子の発光効率を高めるためには、電極から注入される正孔及び電子の両キャリアがバランスよく、かつ大量に発光層内に注入され、効率よく励起子が生成されることが必要である。ここで本発明のオリゴフルオレン化合物はエネルギーギャップが十分に狭いため、前述のキャリア閉じこめ効果により効率よく励起子を生成させることができる。また、生成した励起子は、発光層内に局在化するため、ゲスト分子へのエネルギー移動がし易くなり、発光効率が向上する。

20

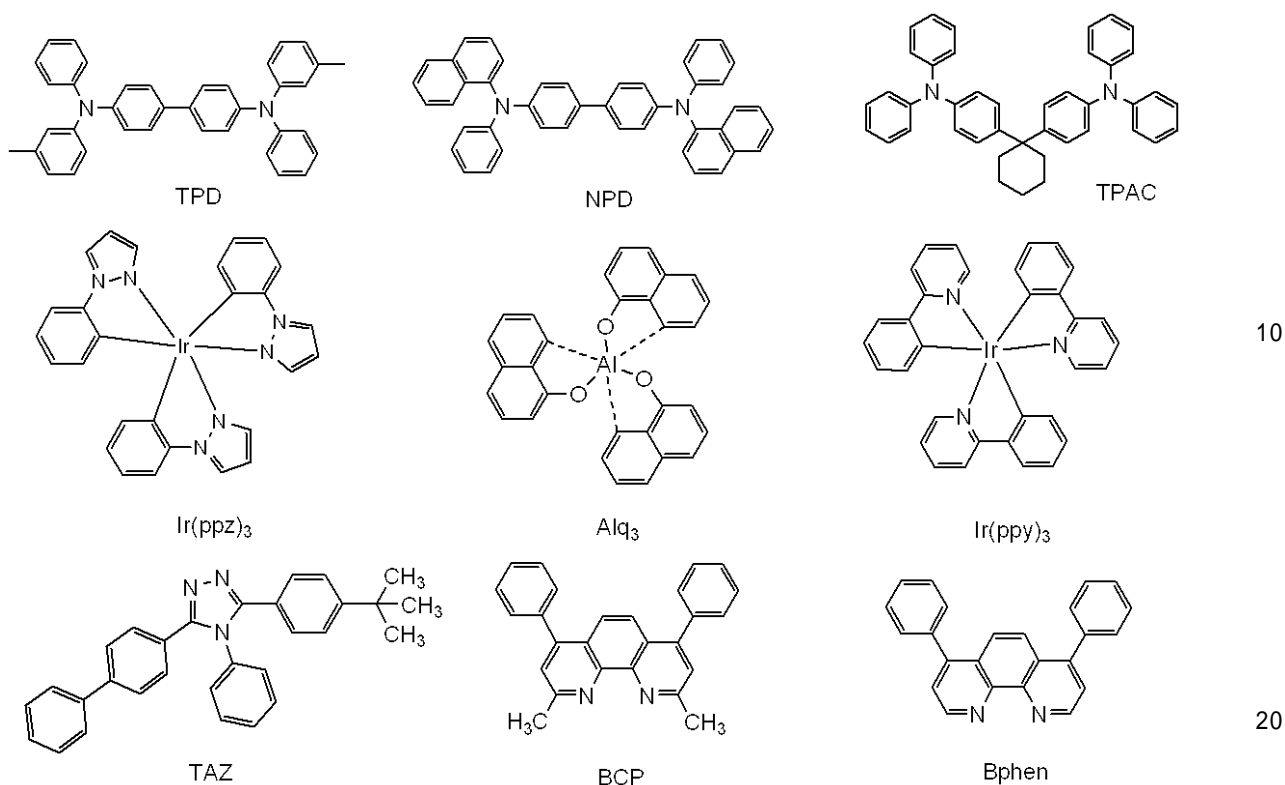
【００９６】

本発明の有機発光素子は、特に、発光層の構成材料として、本発明のオリゴフルオレン化合物と燐光性発光ドーパントとを使用するものであるが、これらと共に他の材料を添加してもよい。例えば、正孔輸送性を促進又は阻害する材料を添加してもよいし、電子輸送性を促進する又は阻害する材料を添加してもよい。また、発光層内の励起子を効率的に発光ドーパントへエネルギー移動させることができる材料を添加してもよい（特許文献１参照）。以下に、一般的に有機発光素子の構成材料として使用される化合物の名称及び分子構造を示す。

30

【００９７】

【化 17】



【0098】

正孔輸送性を促進する材料として、具体的には、TPD、NPD、TPAC等が挙げられる。

【0099】

正孔輸送性を阻害する材料として、具体的には、BCP、Bphen等が挙げられる。

【0100】

電子輸送性を促進する材料として、具体的には、TAZ、BCP、 Alq_3 、Bphen等が挙げられる。

【0101】

電子輸送性を阻害する材料として、具体的には、 $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ 等が挙げられる。

【0102】

発光層内の励起子を効率的に発光ドーパントへエネルギー移動させることができる材料として、具体的には、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 等が挙げられる。

【0103】

陽極を構成する材料として、具体的には、ITO、IZO等が挙げられる。

【0104】

陰極を構成する材料として、具体的には、アルミニウム、リチウム、銀・IZO、クロム等が挙げられる。

【0105】

本発明の有機EL素子で使用する基板は、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使用される。また、基板にカラーフィルター膜、色変換フィルター膜、誘電体反射膜等を用いて発光色をコントロールすることも可能である。また、基板上に薄膜トランジスタを作製し、それに接続して素子を作製することも可能である。また、素子の光取り出し方向に関しては、基板側から光を取り出すボトムエミッション型、基板とは反対側から光を取り出すトップエミッション型のいずれも可能である。

【実施例】

【0106】

10

20

30

40

50

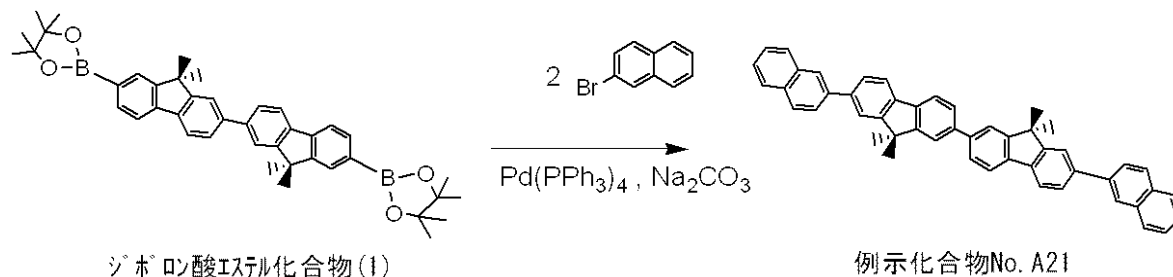
以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0107】

[実施例1] (例示化合物No. A21の合成)

【0108】

【化18】



10

【0109】

300 ml のナスフラスコに以下に示す試薬、溶媒を仕込んだ。

ジボロン酸エステル化合物(1) : 2.0 g (3.13 mmol)

2-ブロモナフタレン : 1.62 g (7.83 mmol)

Pd(PPh₃)₄ : 0.2 g

トルエン : 20 ml

エタノール : 10 ml、

2 M - 炭酸ナトリウム水溶液 : 20 ml

20

【0110】

次に、反応溶液を窒素気流下 80 °C で 7 時間攪拌を行った。反応終了後、反応溶液を濾過し濾取した結晶を、水、エタノールで順次洗浄した後、クロロベンゼンに溶解させた。この溶液をシリカゲルで熱時濾過し、クロロベンゼン溶液で再結晶を行ったところ、例示化合物 No. A21 の粗生成物 1.60 g を得た。収率は 80.0 % であった。

【0111】

次に、この粗生成物を昇華精製した。次に、例示化合物 No. A21 の精製物と増感剤である Ir(ppy)₃ とが重量混合比で 75 : 25 となるように共蒸着して薄膜を形成した。次に、形成した薄膜について蛍光スペクトル測定装置 (商品名: HITACHI-F4500) を用いて燐光スペクトルを測定した。次に、得られた燐光スペクトルから例示化合物 No. A21 の三重項励起エネルギーを求めたところ、2.16 eV であった。

30

【0112】

また、例示化合物 No. A21 を単独で蒸着することで得られた薄膜について、紫外・可視吸収スペクトル測定装置 (商品名: JASCO-V580) を用いて吸収スペクトルを測定した。次に得られた吸収スペクトルの末端からエネルギーギャップを求めたところ、2.99 eV であった。

【0113】

DSC (示差操作熱量測定計) により例示化合物 No. A21 のガラス転移温度を測定したところ、180 °C であった。

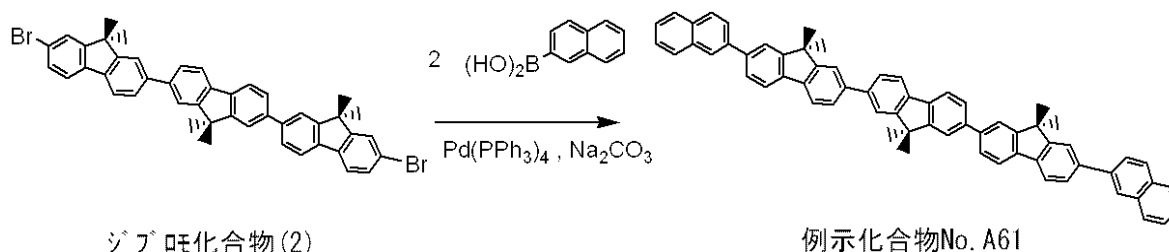
40

【0114】

[実施例2] [例示化合物 A61の合成]

【0115】

【化 19】



【0116】

300 ml のナスフラスコに以下に示す試薬、溶媒を仕込んだ。

ジブromo化合物(2) : 1.5 g (2.04 mmol)、
 2-ナフチルボロン酸 : 0.876 g (5.09 mmol)
 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$: 0.2 g
 トルエン 40 : ml
 エタノール : 20 ml
 2 M - 炭酸ナトリウム水溶液 : 40 ml

10

【0117】

次に、反応溶液を窒素気流下 80 °C で 10 時間攪拌を行った。反応終了後、反応溶液を濾過した。次に、得られた結晶を、水、エタノールで順次洗浄した後、クロロベンゼンに溶解させた。この溶液をシリカゲルで熱時濾過し、次いでクロロホルムとエタノールとの混合溶液により再結晶を行うことにより、例示化合物 No. A61 の粗生成物を 1.60 g 得た。このとき収率は 78.3 % であった。

20

【0118】

次に、この粗生成物を昇華精製した。次に、例示化合物 No. A61 の精製物と増感剤である $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ とが重量混合比で 75 : 25 となるように共蒸着して薄膜を形成した。次に、形成した薄膜について、実施例 1 と同様に、燐光スペクトルを測定し三重項励起エネルギーを求めた。結果を表 3 に示す。

【0119】

また、例示化合物 No. A61 を単独で蒸着することで得られた薄膜について、実施例 1 と同様に吸収スペクトルを測定し、実施例 1 と同様にエネルギーギャップを求めた。結果を表 3 に示す。

30

【0120】

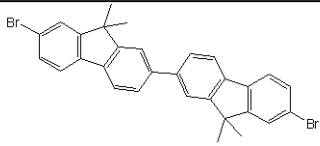
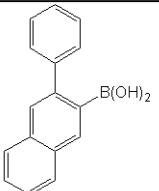
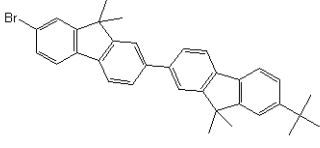
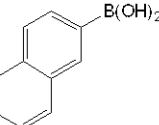
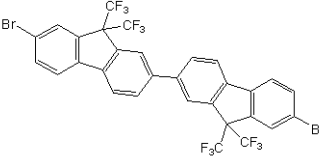
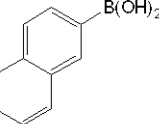
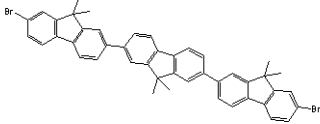
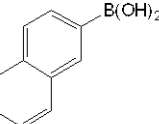
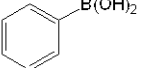
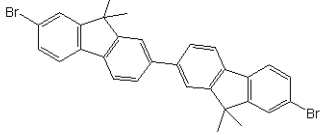
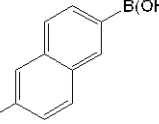
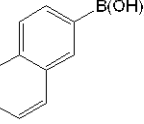
さらに DSC を用いて実施例 1 と同様に例示化合物 No. A61 のガラス転移温度を測定した。結果を表 3 に示す。

【0121】

以下、下記表 2 に示されるハロゲン体及びボロン酸誘導体をそれぞれ使用し、第一乃至第三の合成方法を用いることにより表 2 に示されるオリゴフルオレン化合物を合成することができる。

【0122】

【表 2】

オリゴフルオレン化合物	ハロゲン体	ボロン酸誘導体1	ボロン酸誘導体2	合成方法 ^{注1}
例示化合物 No. A22			同左	第一の合成方法
例示化合物 No. A2			なし	第三の合成方法
例示化合物 No. A30			同左	第一の合成方法
例示化合物 No. A48				第二の合成方法
例示化合物 No. A26				第二の合成方法

注1:第一乃至第三の合成方法は以下に示す通り。

- ・第一の合成方法:オリゴフルオレンの2,7-ジブromo体と、2-ナフチルboron酸誘導体とを、カップリングさせる方法
- ・第二の合成方法:オリゴフルオレンの2-ブromo-7-オード体と、2種類のアリールboron酸誘導体とを、カップリングさせる方法
- ・第三の合成方法:オリゴフルオレンの2-モブromo体と、2-ナフチルboron酸誘導体とを、カップリングさせる方法

【0123】

[比較例1]

比較化合物として、4,4'-N,N'-dicarbazol-biphenyl (CBP) を使用した。

【0124】

CBPと増感剤であるIr(ppy)₃とが重量混合比で75:25となるように共蒸着して薄膜を形成した。次に、形成した薄膜について、実施例1と同様に、燐光スペクトルを測定し三重項励起エネルギーを求めた。結果を表3に示す。

【0125】

また、CBPを単独で蒸着することで得られた薄膜について、実施例1と同様に吸収スペクトルを測定し、実施例1と同様にエネルギーギャップを求めた。結果を表3に示す。

【0126】

さらにDSCを用いて実施例1と同様にCBPのガラス転移温度を測定した。結果を表

10

20

30

40

50

3 に示す。

【 0 1 2 7 】

【表 3】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
化合物	例示化合物 No. A21	例示化合物 No. A61	CBP
ガラス転移温度	180℃	187℃	80℃
分子量	638	831	484
一重項エネルギー	2.99eV	2.87eV	3.4eV
三重項エネルギー	2.1eV	2.16eV	2.67eV

10

【 0 1 2 8 】

【 実施例 3 】（有機 E L 素子の作製）

図 1 に示す有機 E L 素子を作製した。まずガラス基板（透明基板 17）上に酸化錫インジウム（ITO）をパターンニングして透明電極 16 を作製した。このとき透明電極 16 の膜厚を 100 nm とし、電極面積を 3.14 mm² とした。

【 0 1 2 9 】

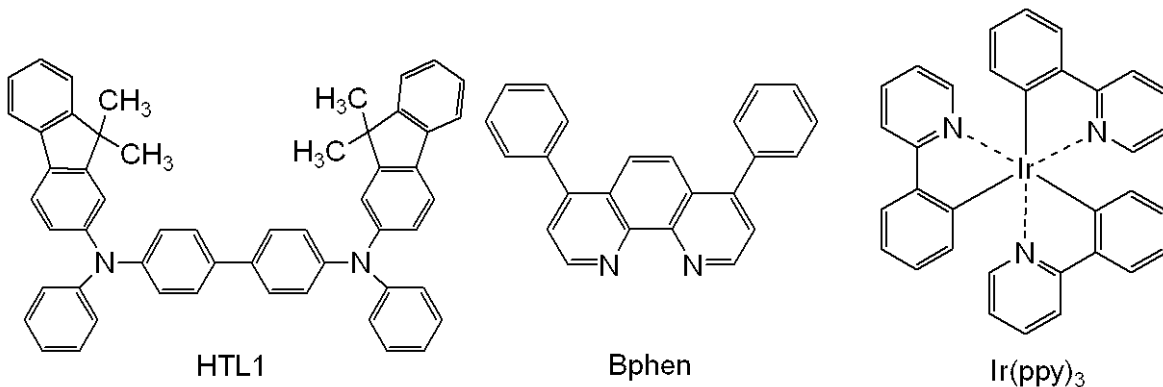
次に、10⁻⁴ Pa の真空チャンバー内で、後述する有機層及び電極層の構成材料をそれぞれ抵抗加熱し真空蒸着することにより、を連続製膜することで、有機 E L 素子を作製した。具体的には、まず下記に示す HTL1 を蒸着しホール輸送層 15 を形成した。このときホール輸送層の膜厚を 40 nm とした。次に、ホストである例示化合物 No. A61、第一のドーパントである例示化合物 No. X1、及び第二のドーパントである下記に示す Ir(ppy)₃ を重量濃度比で 80 : 4 : 16 となるように共蒸着して発光層 14 を形成した。このとき発光層 14 の膜厚を 25 nm とした。次に、下記に示す Bphen を蒸着し電子輸送層 13 を形成した。このとき電子輸送層 13 の膜厚を 50 nm とした。次に第一の金属電極層 12 として、KF を蒸着した。このとき金属電極層 12 の膜厚を 1 nm とした。次に第二の金属電極層として Al を蒸着した。このとき金属電極層 11 の膜厚を 100 nm とした。

20

30

【 0 1 3 0 】

【化 20】



40

【 0 1 3 1 】

以上のようにして有機 E L 素子を作製した。得られた有機 E L 素子についてその特性を評価した。結果を表 4 に示す。尚、具体的な評価方法は以下に示す通りである。

（1）印加電圧、電流密度、輝度

電流電圧源として、Advantest R6144 を用い、Keithley 社 Model 2000 マルチメーターにより電流値を測定した。発光輝度はトプコン社製 BM7

50

を用いて測定した。また測定によって得られた電流密度及び輝度より電流輝度効率及び発光効率を見積もり評価した。

(2) 外部量子収率

トプコン社製SR3を用いて、素子の発光スペクトルから外部量子収率を見積もり評価した。

(3) 半減寿命

定電流源としてAdvantest R6144を用い、発光の検出には、浜松ホトニクス製シリコンフォトダイオードS2387-1010Rを用いた。尚、半減寿命とは、素子に100mA/cm²の電流を供給したときの輝度を初期輝度とし、この初期輝度の値が半減するまでにかかった時間を示すものである。

10

【0132】

[実施例4]

実施例3において、ホストである例示化合物No. A61とドーパントである例示化合物No. X1とを重量濃度比で88:12となるように共蒸着し、発光層14を形成した他は実施例3と同様の方法により有機発光素子を作製した。得られた素子について実施例3と同様に評価した。結果を表4に示す。

【0133】

[実施例5]

実施例3において、ホストである例示化合物No. A61と、第一のドーパントである例示化合物No. X3と、第二のドーパントであるIr(ppy)₃とを重量濃度比で72:12:16となるように共蒸着し、発光層14を形成した。これ以外は実施例3と同様の方法により有機発光素子を作製した。得られた素子について実施例3と同様に評価した。結果を表4に示す。

20

【0134】

[実施例6]

実施例3において、ホストである例示化合物No. A61とドーパントである例示化合物No. X3とを重量濃度比で88:12となるように共蒸着し、発光層14を形成した他は実施例3と同様の方法により有機発光素子を作製した。得られた素子について実施例3と同様に評価した。結果を表4に示す。

【0135】

30

【表 4】

	印加電圧 @0.1mA/cm ² (V)	電流密度@4V (mA/cm ²)	電流輝度効率 (Cd/A)	発光効率 (lm/W)	電圧 @1000cd/m ² (V)	電圧 @2000cd/m ² (V)	外部量子収率 (%)	半減寿命 (h)	初期輝度 @100mA/cm ² (cd/m ²)
実施例 3	2.6	70.9	9.1	8.8	3.2	3.5	12	700	7000
実施例 4	2.5	83.0	6.8	6.8	3.1	3.4	10	800	4500
実施例 5	2.6	57.8	15.3	14.7	3.3	3.6	14	400	9000
実施例 6	2.5	70.5	8.1	7.8	3.2	3.7	12	300	7000

【図面の簡単な説明】

【0136】

【図 1】本発明の有機 EL 素子における実施形態の一例を示す図である。

【符号の説明】

【0137】

- 1 有機 EL 素子
- 11 金属電極
- 12 金属電極層

10

20

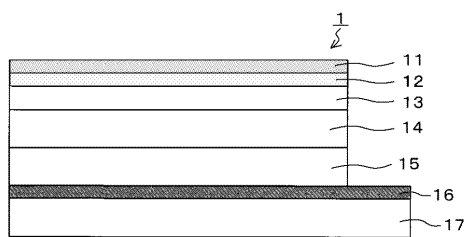
30

40

50

- 1 3 電子輸送層
- 1 4 発光層
- 1 5 正孔輸送層
- 1 6 透明電極
- 1 7 透明基板

【図 1】



フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 小菅 哲弥
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 阿部 滋幹
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 水島 英一郎

- (56)参考文献 特開2007-204425(JP,A)
特開2006-128632(JP,A)
特開2004-083481(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 13/547
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)