

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年5月6日(06.05.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/085131 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 22/08 (2006.01) C07C 255/54 (2006.01)
C07C 25/22 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07C 255/51 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)
C07C 255/52 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/038736

(22) 国際出願日: 2020年10月14日(14.10.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-200318 2019年11月1日(01.11.2019) JP

(71) 出願人: キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 塩原 悟(SHIOBARA Satoru); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ

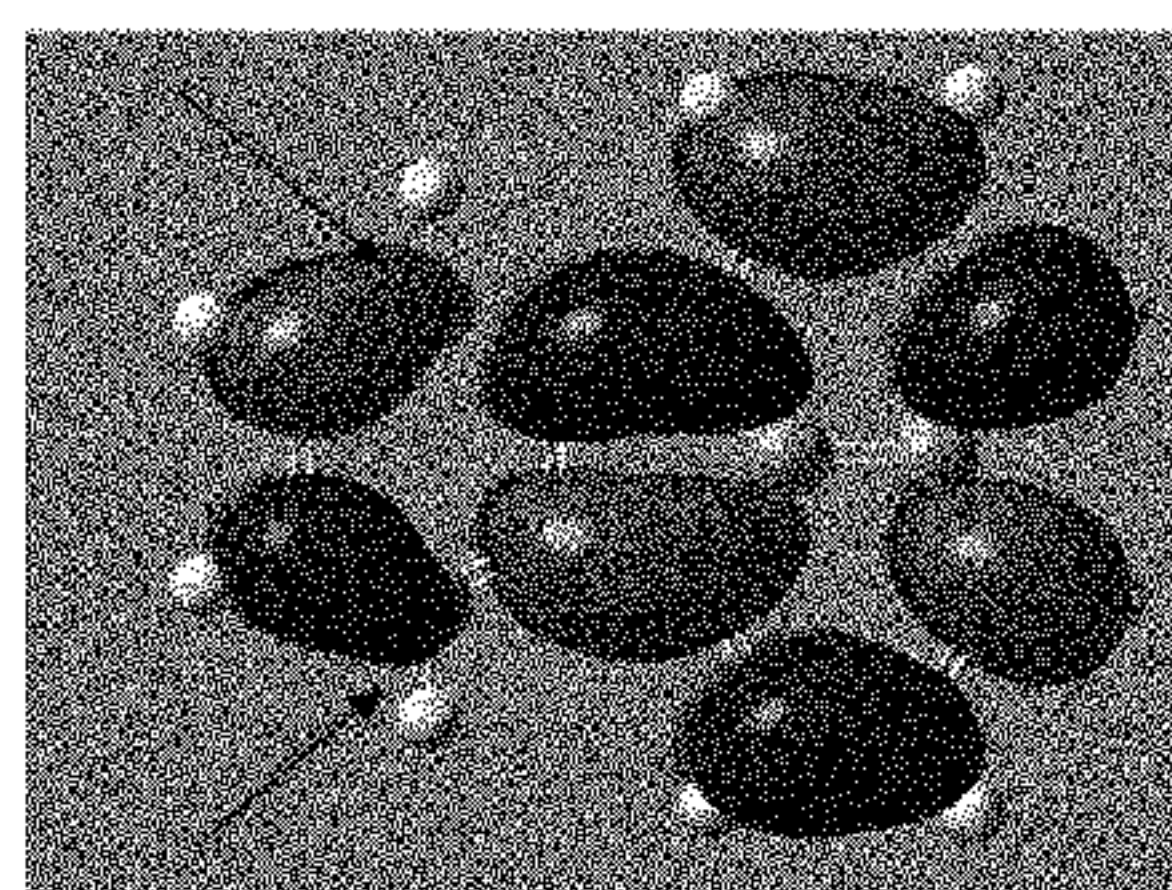
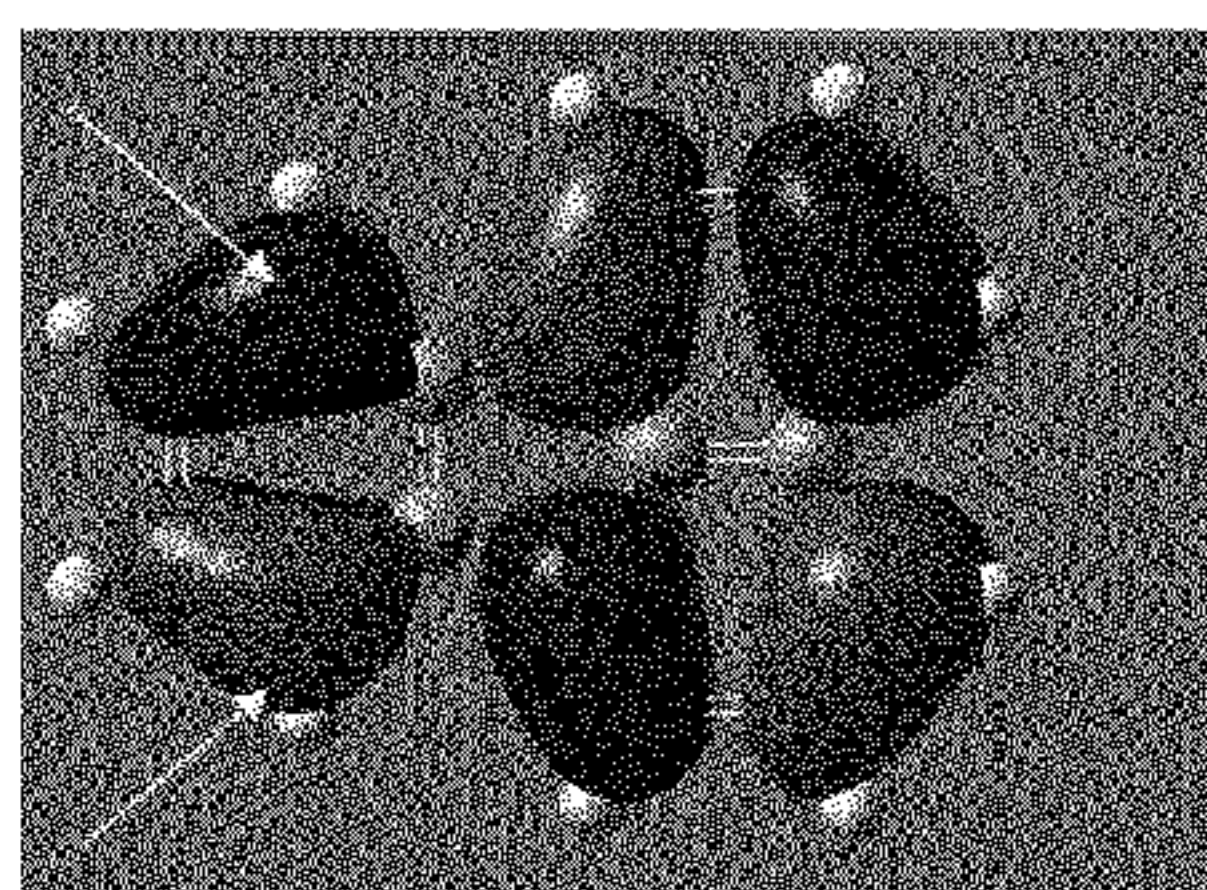
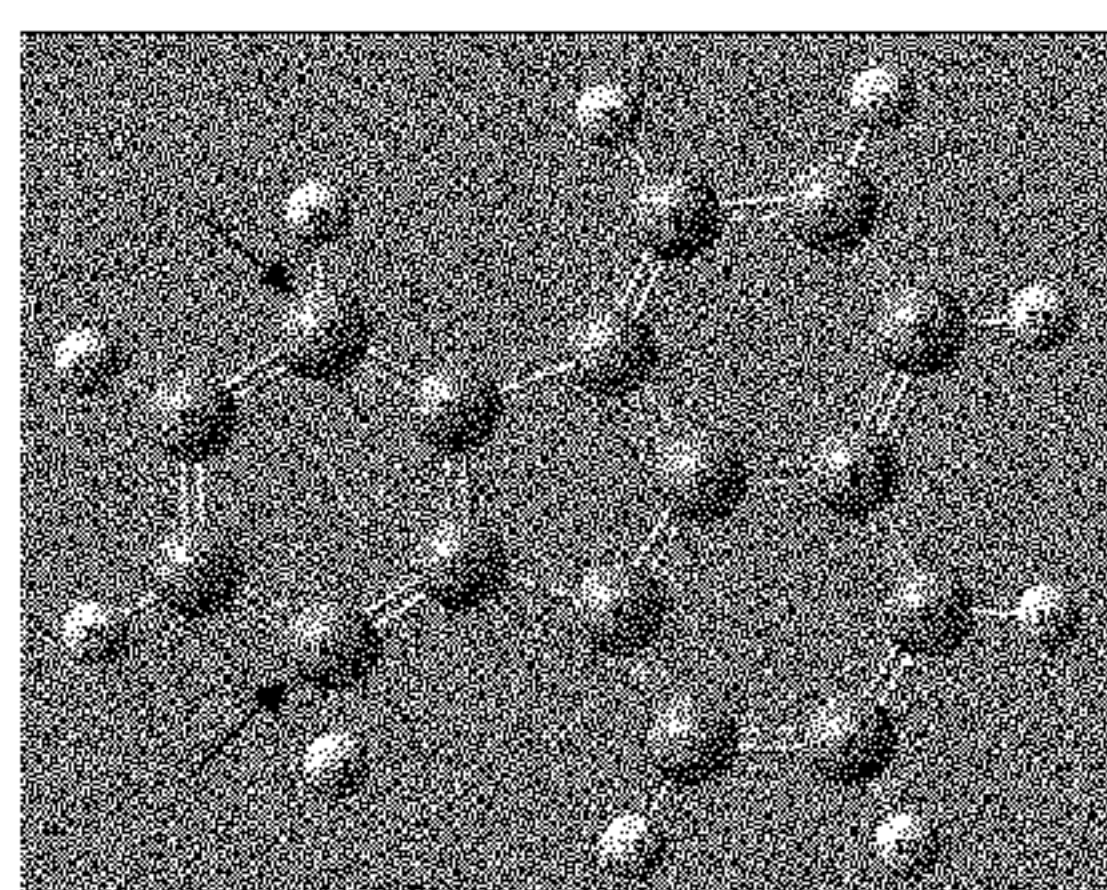
ン株式会社内 Tokyo (JP). 山田 直樹(YAMADA Naoki); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP). 宮下 広和(MIYASHITA Hirokazu); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 祐斗(ITO Yuto); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP). 河田 功(KAWATA Isao); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP). 鎌谷 淳(KAMATANI Jun); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 阿部 琢磨, 外 (ABE Takuma et al.); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: ORGANIC COMPOUND AND ORGANIC LIGHT-EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機化合物及び有機発光素子



HOMO

LUMO

(57) Abstract: The present invention provides an organic compound having: main skeleton having a fused ring structure; an electron withdrawing group joined to the main skeleton; and an electron donating group joined to the main skeleton. The organic compound is characterized by the electron withdrawing group being joined at a position on the main skeleton that fulfills the following relationship: $\sum |C_H| > \sum |C_L| \dots (1)$ (C_H : the 2PZ atomical orbital coefficient of carbon at the substitution site in the main skeleton HOMO) (C_L : the 2PZ atomical orbital coefficient for carbon at the substitution site in the main skeleton LUMO.)

(57) 要約: 本開示は、縮環構造である母骨格と、前記母骨格に結合した電子求引基と、前記母骨格に結合した電子供与基と、を有する有機化合物であって、前記電子求引基は、前記母骨格において以下の関係を満たす位置に結合していることを特徴とする有機化合物。 $\sum |C_H| > \sum |C_L| \dots (1)$ (C_H : 母骨格のHOMOにおける置換部位の炭素の2PZ原子軌道係数とする) (C_L : 母骨格のLUMOにおける置換部位の炭素の2PZ原子軌道係数とする)

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 有機化合物及び有機発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機化合物およびそれを用いた有機発光素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、フラットパネル対応の自発光型デバイスが注目されている。自発光型デバイスとしては、プラズマ発光表示素子、フィールドエミッション素子、有機発光素子等がある。この中で、特に、有機発光素子に関しては、研究開発が精力的に進められている。その中でもディスプレイの色再現範囲の拡大は一つの技術課題であり有機発光素子のデバイス構造の開発と、発光材料の開発による色再現範囲の拡大を図る試みが続いている。ディスプレイに用いられる色再現範囲として、sRGBやAdobe RGBの規格が用いられ、それを再現する材料が求められてきたが最近ではさらに色再現範囲を広げる規格としてBT-2020が挙げられている。

[0003] 有機発光素子の色再現範囲を拡大させるためには、発光材料の色純度を向上させることが知られており、様々な発光材料が創出されている。

[0004] 特許文献1には、様々な置換基を有する発光材料が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平11-40360号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 有機化合物の分子構造に置換基を導入すると、その有機化合物の発光波長は長波長化することが知られている。共役長の拡張効果や分子の対称性が崩れるためである。そのため、置換基を導入することにより、その有機化合物の波長よりも短波長の発光を得ることは困難であるとされてきた。つまり、より短波長の発光の有機化合物を得るのであれば、分子構造の基本骨格を変

更するなど発光材料の分子設計を最初からやり直す必要があるとされてきた。しかし、分子設計のやり直しによる色純度に優れた発光材料の創出は容易ではなく、従来骨格を基にした色純度に優れた発光材料が求められていた。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、色純度に優れた発光材料を提供することである。

[0008] 本発明の一実施形態は、縮環構造である母骨格と、前記母骨格に結合した電子供与基と、前記母骨格に結合した電子求引基と、を有する有機化合物であって、前記電子求引基は、前記母骨格において以下の関係を満たす位置に結合していることを特徴とする有機化合物を提供する。

$$\sum |C_H| > \sum |C_L| \quad \cdots (1)$$

(C_H : 母骨格のHOMOにおける置換部位の炭素の2PZ原子軌道係数とする)

(C_L : 母骨格のLUMOにおける置換部位の炭素の2PZ原子軌道係数とする)

発明の効果

[0009] 本発明によれば、電子求引基および電子供与基を設けることで、発光波長が短波長化され、色純度に優れた有機化合物を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1A]電子求引基を置換した際の、短波長化効果メカニズムについて説明した図である。

[図1B]電子供与基を置換した際の短波長化メカニズムについて説明した図である。

[図1C]電子求引基の置換位置の特徴を説明した図である。

[図1D]LUMOの軌道係数のない母骨格の一例を示す図である。

[図1E]化学結合と、その結合エネルギーを示す図である。

[図2A]本発明の一実施形態に係る有機発光素子を用いた表示装置の一例の概略断面図である。

[図2B]本発明の他の実施形態に係る有機発光素子を用いた表示装置の一例の概略断面図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る表示装置の一例を表す模式図である。

[図4A]本発明の一実施形態に係る撮像装置の一例を表す模式図である。

[図4B]本発明の一実施形態に係る電子機器の一例を表す模式図である。

[図5A]本発明の一実施形態に係る表示装置の一例を表す模式図である。

[図5B]折り曲げ可能な表示装置の一例を表す模式図である。

[図6A]本発明の一実施形態に係る照明装置の一例を示す模式図である。

[図6B]本発明の一実施形態に係る車両用灯具を有する自動車の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の一実施形態に係る有機化合物は、以下のような構成を有するため発光波長の短波長化が可能である。これにより有機発光素子において色度座標を改善して色再現範囲を拡大することが可能になる。また本実施形態に係る有機化合物を用いることで耐久特性に優れた有機発光素子を提供できる。本明細書において、母骨格とは、縮環構造のみで表された化学構造を指す。例えば、一般式で表される構造において、置換基がすべて水素原子である構造式が母骨格である。

[0012] 本発明の一実施形態においては、母骨格（M）に対して、電子求引基（A）、電子供与基（D）を導入することにより、最高被占有分子軌道（HOMO）、最低非占有分子軌道（LUMO）に作用して、有機化合物の発光波長を短波長化する。なお、母骨格は、3環以上の縮環構造であってよい。

[0013] （1）電子求引基による短波長化

図1A～図1Eは、有機化合物の分子軌道の一例のダイアグラムである。図1Aには、M（HOMO）、M（LUMO）が記載されており、母骨格のみのエネルギーを表す。一方、M-A（HOMO）、M-A（LUMO）は、母骨格に電子求引基が導入された有機化合物のエネルギーを表す。電子求引基を導入された場合、HOMOおよびLUMOは、いずれもエネルギーが

低い位置に変化する。エネルギーが低い位置とは図 1 Aにおいて、紙面下側である。

[0014] このとき、HOMOが、LUMOに比べて、よりシフト量が大きい場合、HOMOとLUMOとのエネルギー差、すなわちバンドギャップが大きくなり、有機化合物の発光波長が短波長化する。有機化合物の発光波長は、バンドギャップのエネルギーに相当する光が発光されるからである。

[0015] 電子求引基を導入することで、発光波長を短波化させるためには、母骨格において、LUMOよりもHOMOが置換基の影響を受けやすい置換位置に電子求引基を導入することが好ましい。具体的には、電子求引基が置換する炭素原子のHOMOの軌道係数 (C_H) が、LUMO (C_L) の軌道係数よりも大きいことが好ましい。軌道係数とは、置換基との相互作用の大きさを表す係数である。軌道係数が高い方が置換基との相互作用が大きいため、エネルギー準位が大きく変化する。つまり、HOMOと電子求引基との相互作用が、LUMOと電子求引基との相互作用よりも大きい場合に、電子求引基が置換する炭素原子のHOMOの軌道係数 (C_H) が、LUMO (C_L) の軌道係数よりも大きくなる。電子求引基は少なくとも一つ位以上置換していればよく、その結合した炭素の母骨格における軌道係数の合計値 ($\sum |C_H|$ 、 $\sum |C_L|$) の関係が次の式を満たすことが好ましい。

$$\sum |C_H| > \sum |C_L| \quad \dots (1)$$

(C_H : 母骨格のHOMOにおける置換部位の炭素の2PZ原子軌道係数である。)

(C_L : 母骨格のLUMOにおける置換部位の炭素の2PZ原子軌道係数である。)

[0016] 式 (1) を満たすことで、置換基が導入されることにより、分子軌道が受ける影響が、HOMOの方がLUMOよりも大きいことを表している。すなわち、式 (1) を満たす位置に電子求引基を導入することで、HOMOが低くなる量が、LUMOが低くなる量よりも大きくすることができる。

[0017] 電子求引基の電子求引性は強いほどよく、具体的には以下の要件を満たす

ことが好ましい。

$$E - E_b \leq -1.51 \quad (\text{eV}) \quad \dots (2)$$

[0018] 式(2)において、Eは前記母骨格に設けられた置換基のLUMO準位であり、E_bは前記置換基から前記電子求引基を除いた構造のLUMO準位を表す。これらの値は、例えばB3LYP/6-31G*、B3LYP/6-31G4を用いて計算することが可能である。このエネルギーの単位は、eVである。

[0019] (2) 電子供与基による短波長化

図1Bには、M(HOMO)、M(LUMO)が記載されており、図1Aと同様に母骨格のみのエネルギーを表す。一方、M-D(HOMO)、M-D(LUMO)は、母骨格に電子供与基が導入された有機化合物のエネルギーを表す。電子供与基を導入された場合、HOMOおよびLUMOは、いずれもエネルギーが高い位置に変化する。エネルギーが高い位置とは、図1Bにおいて、紙面上側である。

[0020] このとき、LUMOが、HOMOに比べてよりシフト化量が多い場合、HOMOとLUMOとのエネルギー差、すなわちバンドギャップが大きくなり、有機化合物の発光波長が短波長化する。

[0021] 上記(1)を満たすことで、電子求引基を設けない場合に比べて短波長化する効果が得られるものの、電子供与基の置換位置によっては、母骨格に比べて、長波長化する場合がある。電子供与基の効果を短波長化に寄与させるためには、以下の構成を満たすことが好ましい。

[0022] 本発明者らは電子供与基による効果は、自然結合軌道係数(NBO)で求めた電荷(NBO電荷)が指標になることを見出した。電子供与基の効果は、分子軌道の軌道係数よりも自然結合軌道係数の方が適切にその結果を表している。その際の要件は、以下の通りである。

(2)-1 電子供与基(D)は母骨格(M)において両隣の炭素原子のうち少なくとも一つが置換基の導入が可能な炭素原子に設けられること

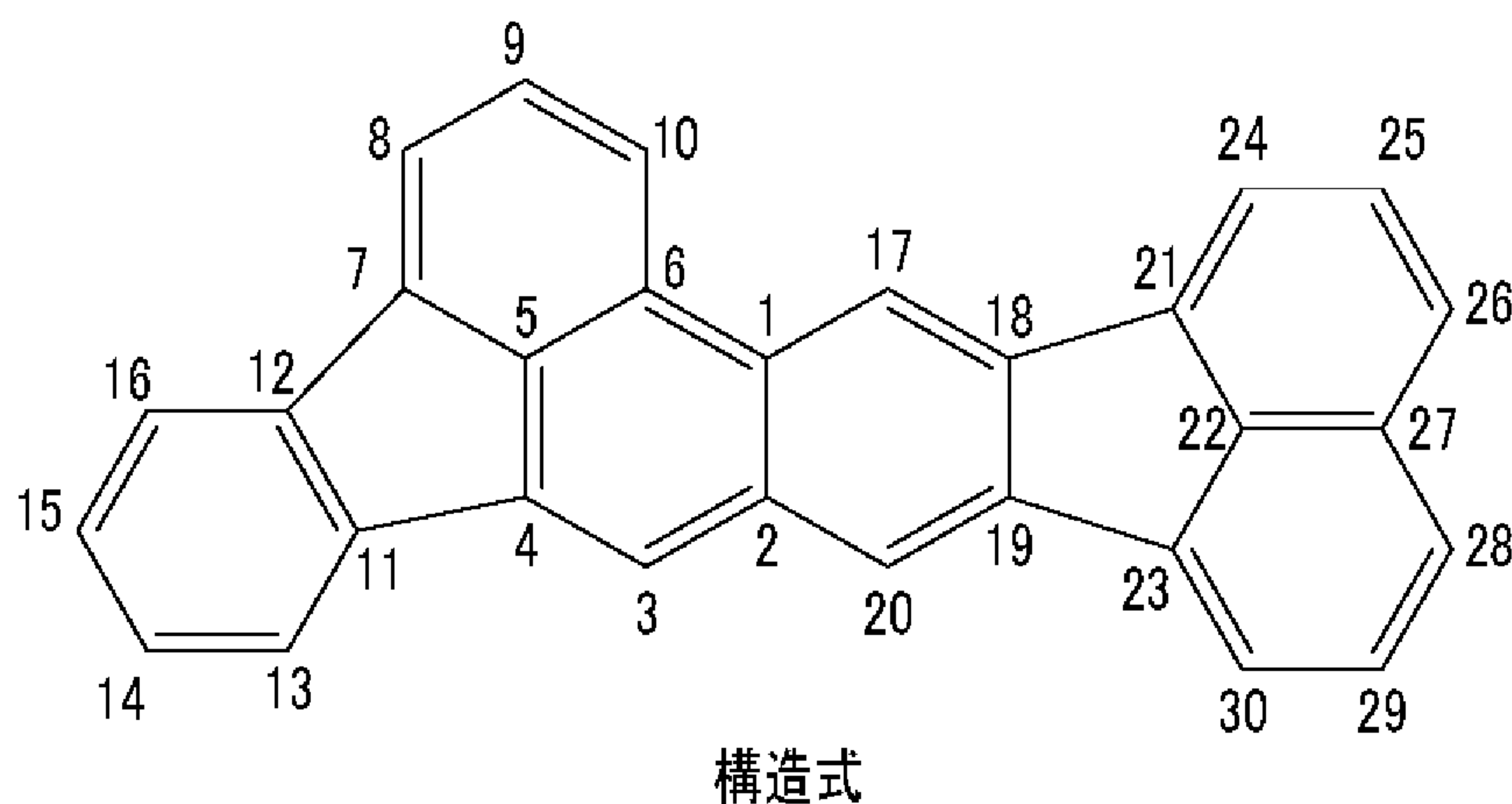
(2)-2 電子供与基が結合している炭素原子の自然結合軌道(NBO)

の電荷値が、両隣のいずれの炭素原子の自然結合軌道の電荷値以下であること

(2) - 3 電子供与基が結合している炭素原子の自然結合軌道 (NBO) の電荷値は両隣の炭素原子の NBO 電荷値のいずれよりも 0.02 以上小さいこと

[0023] (2) - 1 は、その隣接炭素原子のうち一方には、置換基導入可能な炭素電子である構造を示している。(2) - 1、(2) - 2 および (2) - 3 は隣接する炭素原子よりも電子密度が高いことを意味する。母骨格の例として以下の化合物を示す。またその NBO 電荷の計算値を表 1 に示す。

[0024] [化1]



[0025]

[表1]

表 1

炭素原子 の番号	隣の炭素原子1の NBO電荷値との差	隣の炭素原子2の NBO電荷値との差
8	-0.17	0.03
9	-0.03	-0.02
10	-0.17	0.02
13	-0.17	0.03
14	-0.03	0.00
15	0.00	-0.02
16	-0.18	0.02
24	-0.17	0.03
25	-0.03	-0.03
26	0.03	-0.14
28	-0.14	0.03
29	-0.03	-0.03
30	-0.17	0.03

[0026] 上記の条件（2）－1乃至（2）－3を満たすのは炭素原子9、25、29となる。これらの位置に置換された電子供与基はバンドギャップの拡大をもたらし発光波長が短波長化させる。NBO電荷がより負であり電子密度の高い炭素原子に電子供与基を導入することは、LUMOのシフト量がHOMOのシフト量よりも大きく上昇する方向に作用するものである。なお、本明細書においては、数値は小数第3位を四捨五入して扱う。NBO電荷の差と短波長化効果について検討したところ以下の関係がある。

[0027] [表2]

表 2

隣の炭素原子のNBO電荷との差の最大値	短波長化
0.01	△
0.02	○
0.03	○

[0028] よって、発光波長を母骨格の発光よりも短波長化させるためには、電子供与基が結合している炭素原子の自然結合軌道（NBO）の電荷値が、両隣のいずれの炭素原子の自然結合軌道の電荷値以下であることが好ましい。これに加えて、電子供与基が結合している炭素原子の自然結合軌道（NBO）の電荷値は両隣の炭素原子のNBO電荷値のいずれかよりも0.02以上小さいことがさらに好ましい。

[0029] 本発明の一実施形態に係る有機化合物は、電子求引基のみを有していてもよいし、電子供与基のみを有していてもよいし、電子求引基、電子供与基の双方を有してよい。短波長化に寄与するためには、電子求引基は上記（1）を、電子供与基は上記（2）を満たすことが好ましい。さらに発光波長を短波長化させたい場合は、（1）を満たす電子求引基と、（2）を満たす電子供与基と、を有してよい。これによって、母骨格自体の発光波長よりも短波長化した発光スペクトルを得られる。また、別の置換基の導入によって長波長化した発光ピークを短波長に戻すことなどが可能になる。

[0030] また、電子求引基及び電子供与基の双方を含むことで、発光波長を短波長化できるだけでなく、電子求引基と電子供与基のそれぞれの効果を使って所望のHOMO、LUMOの有機化合物を得ることが可能になる。例えば、HOMOの低い有機化合物を得たい場合は電子求引基を多く導入すればよく、反対にHOMOの高い有機化合物を得たければ電子供与基を多く導入すればよい。電子求引、電子供与の強さは置換基の種類によって異なるため、HOMO、LUMOに与える影響は置換基数の多少のみが影響するものではない。なお、図1Dに示す通り、LUMOの軌道係数の無い母骨格も存在する。図1Dには、例示化合物C34乃至C38に共通する構造を示し、そのLUMO軌道係数を示している。その場合には、電子求引基の効果による短波長化が確認されている。

[0031] 本発明の一実施形態に係る有機化合物は、以下の構成をさらに有することが好ましい。

[0032] （3）炭素5員環構造を2つ以上含むこと

炭素原子からなる5員環構造が2つ以上含まれることが好ましい。例えば、前述の構造式のように5員環を含む分子骨格としてフルオランテン構造を確認できるような部分を二つ以上具備することが好ましい。

[0033] 炭素5員環構造が多い方が、その化合物のイオン化ポテンシャルが高くなる。イオン化ポテンシャルが高いことで有機化合物として酸化しにくいので、酸化に対する安定性が高い。すなわち、炭素5員環構造を2つ以上含むことで有機化合物の安定性が高まるので好ましい。

[0034] (4) 母骨格と置換基との結合は炭素－炭素結合であること

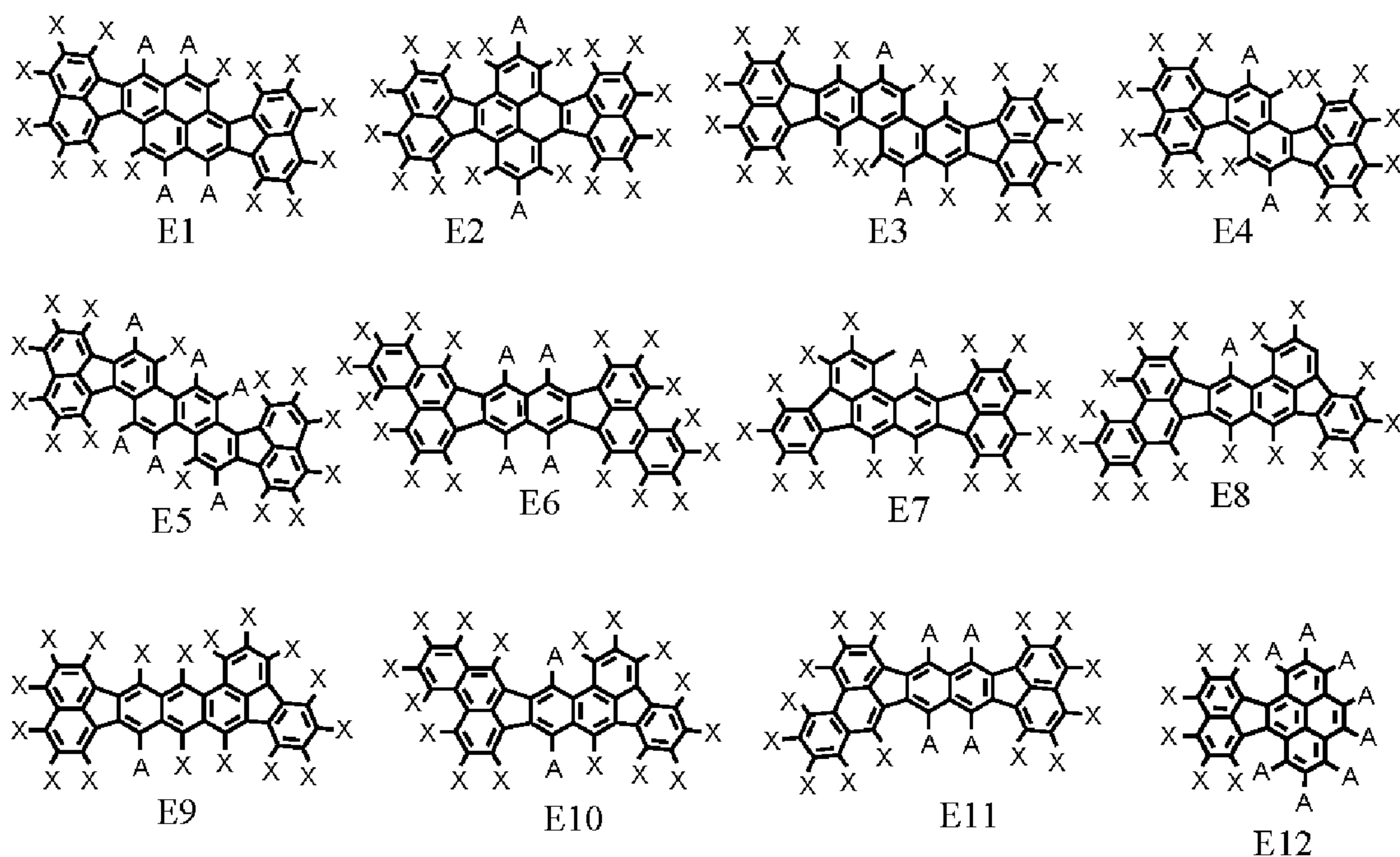
電子求引基または電子供与基と、母骨格と、が結合する場合には、当該結合は炭素－炭素結合であることが好ましい。これは炭素－炭素結合がその他の結合と比べて強い結合であるためである。すなわち、母骨格と置換基との結合は炭素－炭素結合であることで、有機化合物の安定性が高まるので好ましい。以下に各結合のエネルギーについて図1Eに示す。

[0035] 図1Eは、化学結合と、その結合エネルギーを示す図である。窒素－炭素結合等のヘテロ原子－炭素結合に比べて、炭素－炭素結合の結合エネルギーが大きい。有機発光素子の発光層中では励起子が連続的に高密度で発生し発光している。このため励起および発光のサイクルに耐える有機化合物が求められる。炭素原子－炭素原子の結合はヘテロ原子－炭素原子の結合に比べて結合エネルギーが大きいいため開裂しにくく、有機化合物が光励起、発光のサイクルを繰り返す中で励起状態劣化を起こしにくい。励起状態劣化とは、有機化合物の結合の乖離に起因して有機化合物が分解、変性することを指す。

[0036] 本実施形態に係る有機化合物の一例を以下に示す。しかし、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、母骨格に対する置換基として電子求引基(A)、電子供与基(D)、置換基(X)としている。置換基(X)は電子求引基および電子供与基のいずれかから選ばれる置換基を指す。

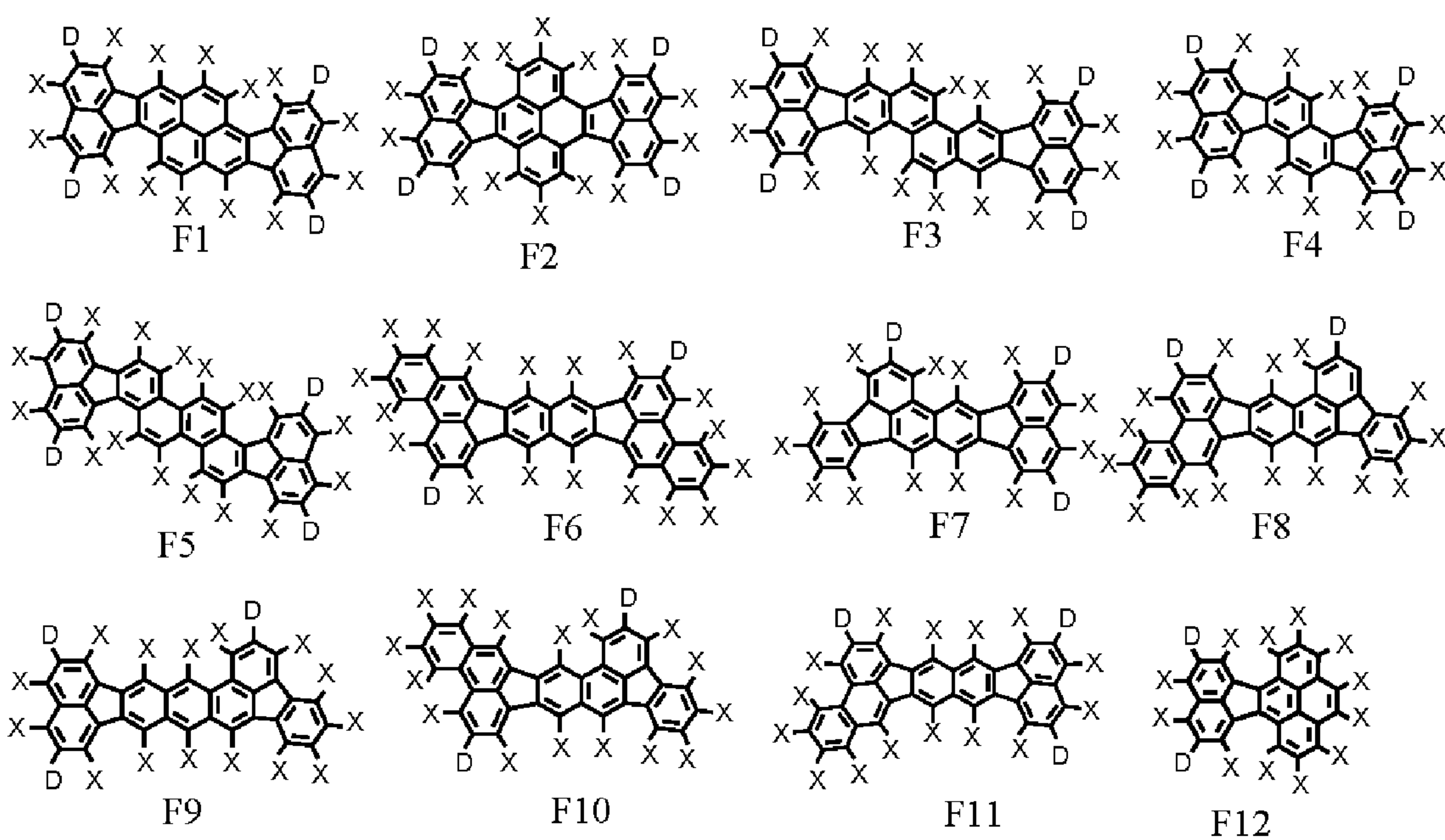
[0037]

[化2]



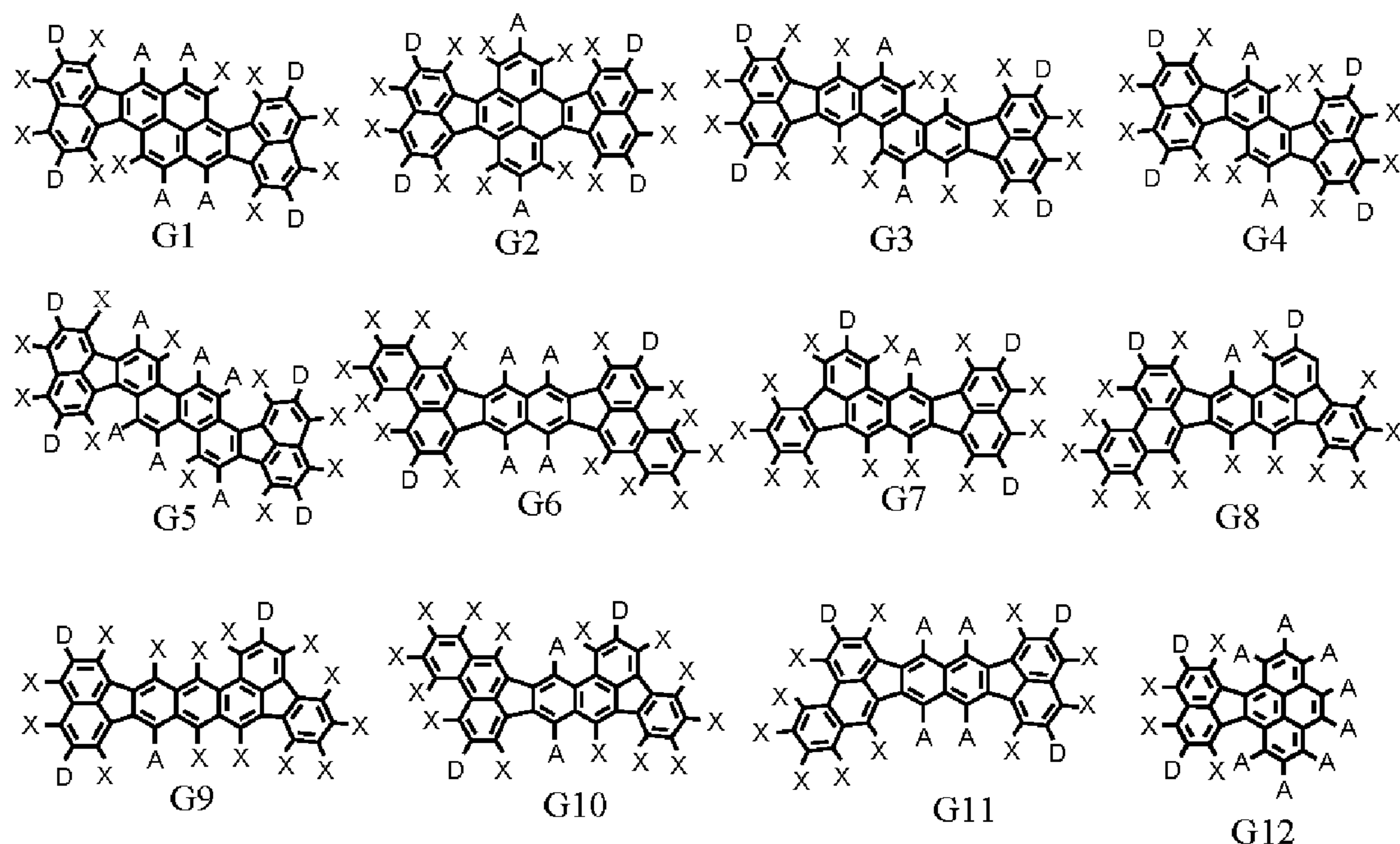
[0038] 上記 E 1 乃至 E 1 2 の A は短波長化する電子求引基の置換位置を指す。A の置換箇所は分子軌道計算において、式（１）の関係を満たす箇所である。この時、E 1 乃至 E 1 2 の置換基 X のうち少なくとも 1 箇所は電子供与基が置換されていてよい。

[0039] [化3]



[0040] 上記 F 1 乃至 F 1 2 の D は短波長化する電子供与基の置換位置を指す。D の置換箇所は表 1 における炭素原子の番号 9、25、29 の位置のように (2) - 1、(2) - 2 の要件を満たす置換位置を指している。この時、F 1 乃至 F 1 2 の置換基 X のうち少なくとも 1 つは電子求引基であってよい。

[0041] [化4]



[0042] 上記 G 1 乃至 G 1 2 の A は短波長化する電子求引基の置換位置、D は短波長化する電子供与基の置換位置を指す。A の置換箇所は分子軌道計算において、式 (1) の関係を満たす箇所である。また D の置換箇所は表 1 における炭素原子の番号 9、25、29 の位置のように (2) - 1、(2) - 2 の要件を満たす置換位置を指している。

[0043] 以下、E 1 乃至 E 1 2、F 1 乃至 F 1 2、および G 1 乃至 G 1 2 の置換基について説明する。

[0044] 電子求引基 A は、シアノ基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、トリフルオロメチル基等のハロゲン原子を置換基として有するアルキル基、およびそれらを置換基として有するアリール基または複素環基のいずれかであることが好ましい。

[0045] 電子求引基 A で表されるアリール基は、アリール基は、炭素原子数 6 以上

18以下のアリール基であってよい。具体的には、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、フルオレニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0046] 電子求引基Aで表される複素環基は、窒素、酸素、硫黄の少なくともいずれかを複素原子として有し、炭素原子数3以上15以下の複素環基であってよい。具体的には、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、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、これらに限定されるものではない。

[0047] 電子供与基Dは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基およびそれらが置換したアリール基または複素環基であってよい。

[0048] 電子供与基Dで表されるアルキル基は、炭素原子数1以上10以下のアルキル基であってよい。具体的には、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、セカンダリーブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0049] 電子供与基Dで表されるアルコキシ基は、炭素原子数1以上10以下のアルコキシ基であってよい。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、2-エチルーシキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0050] 電子供与基Dで表されるアリール基及び複素環基は、電子求引基の例と同じである。アリール基または複素環基が有する置換基が異なるため、電子求引性、電子供与性の性質が異なる。

[0051] 電子供与基Dで表されるアミノ基は、アルキル基またはアリール基を置換基として有するアミノ基であってよい。アルキル基、アリール基は、電子供与基Dの例示として挙げられた置換基と同じであってよい。具体的には、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N-メチルーN-エチルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N-メチルーN-ベンジルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基

、アニリノ基、N，N－ジフェニルアミノ基、N，N－ジナフチルアミノ基、N，N－ジフルオレニルアミノ基、N－フェニル－N－トリルアミノ基、N，N－ジトリルアミノ基、N－メチル－N－フェニルアミノ基、N，N－ジアニソリルアミノ基、N－メシチル－N－フェニルアミノ基、N，N－ジメシチルアミノ基、N－フェニル－N－（4－ターシャリブチルフェニル）アミノ基、N－フェニル－N－（4－トリフルオロメチルフェニル）アミノ基、N－ピペリジル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0052] 上記アルキル基、アルコキシ基、アリール基、複素環基、アミノ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、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリブチル基等の炭素原子数1以上10以下のアルキル基、ベンジル基等のアラルキル基、フェニル基、ビフェニル基等の炭素原子数6以上18以下のアリール基、ピリジル基、ピロリル基等の窒素、酸素、硫黄の少なくともいずれかを複素原子として有し、炭素原子数3以上15以下の複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基等のアルキル基またはアリール基を置換基として有するアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素原子数1以上10以下のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちでも、アルキル基、アラルキル基、アリール基が好ましい。

[0053] 置換基Xは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、複素環基、アリールオキシ基、シアノ基、からそれぞれ独立に選ばれる。アルキル基は、炭素原子数1以上10以下のアルキル基であってよい。具体的には、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、ターシャリブチル基が挙げられる。アリール基は、アリール基は、炭素原子数6以上18以下のアリール基であってよい。具体的には、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、フルオ

レニル基等が挙げられる。窒素、酸素、硫黄の少なくともいずれかを複素原子として有し、炭素原子数3以上15以下の複素環基であってよい。具体的には、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、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。

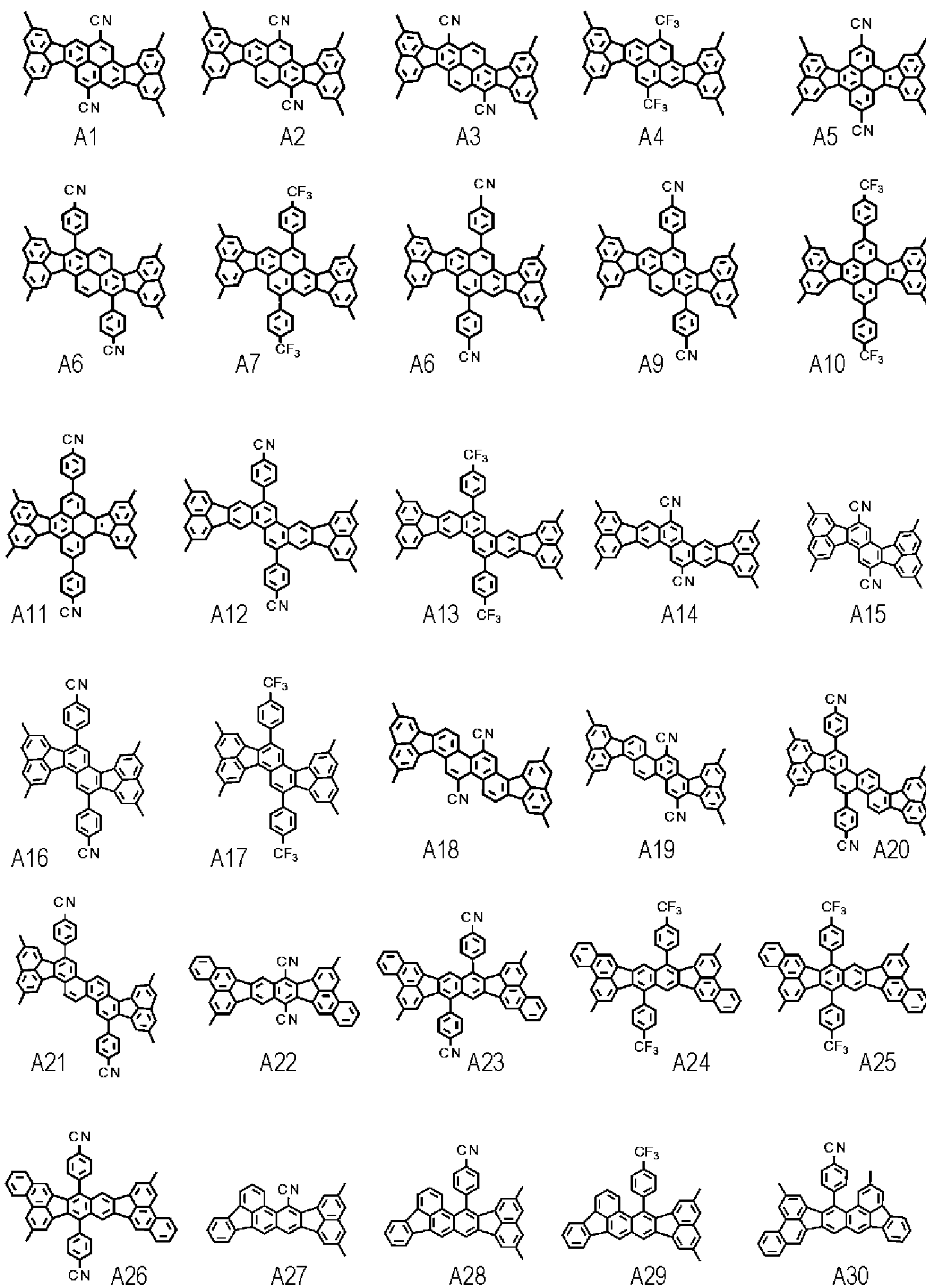
[0054] E 1 乃至 E 1 2、F 1 乃至 F 1 2 及び G 1 乃至 G 1 2 において、電子求引基は、A で示した位置にのみ導入されることが好ましい。また、E 1 乃至 E 1 2、F 1 乃至 F 1 2 及び G 1 乃至 G 1 2 において、電子供与基は、D で示した位置にのみ導入されることが好ましい。

[0055] 上記の位置以外に電子求引基及び電子供与基が導入された場合、有機化合物の発光波長の短波長化の効果が小さい場合がある。

[0056] 本実施形態に係る有機化合物の具体例を以下に示す。以下の例は G 1 乃至 G 1 2 の具体例である。E 群、F 群についても以下の例示化合物と同じように置換基を導入することで本発明の一実施形態に係る有機化合物を得ることができる。しかし、本発明はこれらに限定されるものではない。

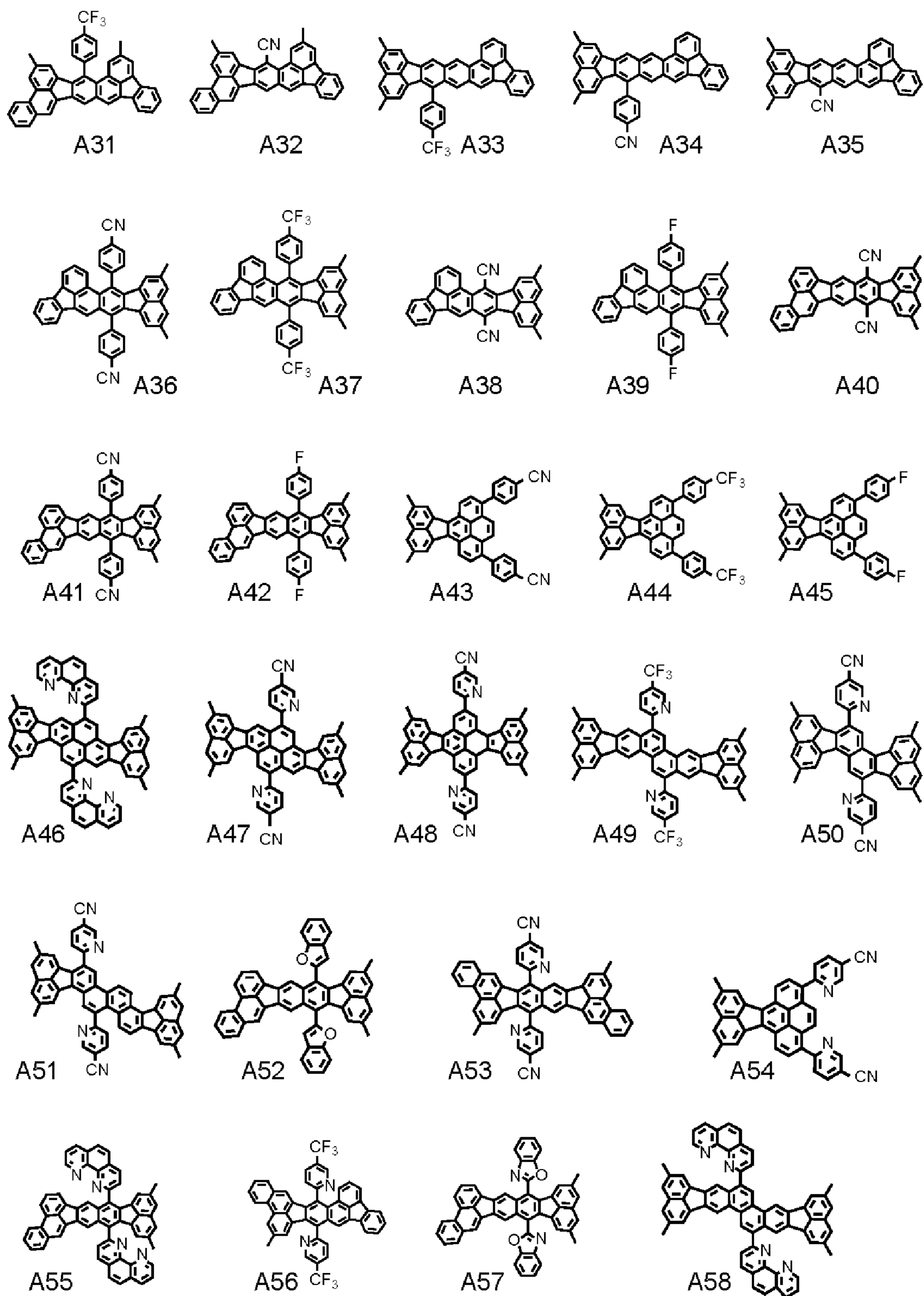
[0057]

[化5]



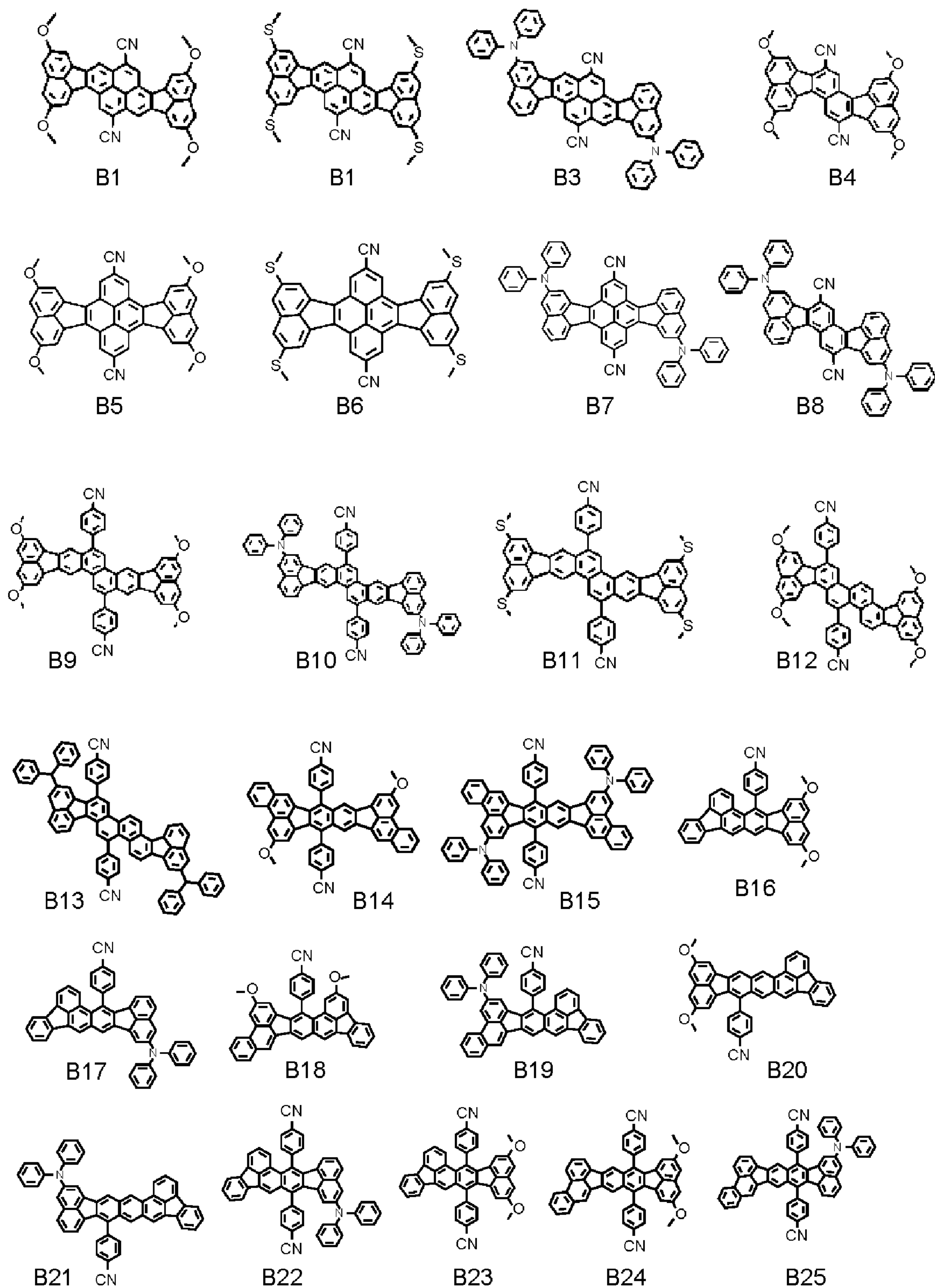
[0058]

[化6]



[0059]

[化7]



[0060] A群の有機化合物は5員環を少なくとも1つ以上含み酸化に対して安定である。また母骨格と置換基は炭素－炭素結合である。したがって本実施形態に係る化合物のうちA群に属する例示化合物は分子としての安定性が高いの

で好ましい。A群の有機化合物は発光材料以外にも発光層ホスト材料、輸送層、注入層に使用することもできる。

[0061] B群の有機化合物は、基本骨格と置換基の結合に、ヘテロ原子－炭素結合を有する有機化合物である。これらの例示化合物は、安定性はA群の有機化合物よりも低いものの、電子供与、電子求引の効果が高い有機化合物である。

[0062] [有機発光素子]

以下、本発明の一実施形態に係る有機発光素子について説明する。

[0063] 本実施形態の有機発光素子は、一对の電極である陽極と陰極と、これら電極間に配置される有機化合物層と、を少なくとも有する。本実施形態の有機発光素子において、有機化合物層は発光層を有していれば単層であってもよいし複数層からなる積層体であってもよい。

[0064] ここで有機化合物層が複数層からなる積層体である場合、有機化合物層は、発光層の他に、ホール注入層、ホール輸送層、電子ブロッキング層、ホール・エキシトンブロッキング層、電子輸送層、電子注入層等を有してもよい。また発光層は、単層であってもよいし、複数の層からなる積層体であってもよい。

[0065] 有機発光素子の具体的構成としては、例えば下記（１）乃至（６）等が挙げられる。

（１）（基板／）陽極／発光層／電子注入層／陰極

（２）（基板／）陽極／正孔輸送層／電子輸送層／電子注入層／陰極

（３）（基板／）陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

（４）（基板／）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

（５）（基板／）陽極／正孔輸送層／発光層／ブロッキング層／電子輸送層／電子注入層／陰極

（６）（基板／）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／ブロッキング層

／電子輸送層／電子注入層／陰極

[0066] 本実施形態の有機発光素子において、上記有機化合物層の少なくとも一層に本実施形態に係る有機化合物が含まれている。具体的には、本実施形態に係る有機化合物は、上述したホール注入層、ホール輸送層、電子ブロッキング層、発光層、ホール・エキシトンブロッキング層、電子輸送層、電子注入層等のいずれかに含まれている。本実施形態に係る有機化合物は、好ましくは、発光層に含まれる。

[0067] 本実施形態の有機発光素子において、本実施形態に係る有機化合物が発光層に含まれる場合、発光層は、第一の化合物、第二の化合物を有してよい。第一の化合物は、本実施形態に係る有機化合物であってよく、発光層は第一の化合物のみからなる層であってもよいし、第一の化合物とは異なる第二の化合物との混合層であってもよい。ここで、発光層が第一の化合物と第二の化合物との混合層である場合、第一の化合物の重量比は、第二の化合物の重量比よりも小さくてよい。重量比は発光層を構成する化合物の全体を分母としてよい。

[0068] つまり、本実施形態に係る有機化合物は、発光層のホストとして使用してもよいし、ゲストとして使用してもよい。特に本実施形態に係る有機化合物はゲストとして使用することが好ましい。また発光層に含まれ得るアシスト材料として使用してもよい。ここでホストとは、発光層を構成する化合物の中で質量比が最も大きい化合物である。またゲストとは、発光層を構成する化合物の中で質量比がホストよりも小さい化合物であって、主たる発光を担う化合物である。またアシスト材料とは、発光層を構成する化合物の中で質量比がホストよりも小さく、ゲストの発光を補助する化合物である。なお、アシスト材料は、第2のホストとも呼ばれている。

[0069] 本実施形態に係る有機化合物を発光層のゲストとして用いる場合、ゲストの濃度は、発光層全体に対して0.01質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。

[0070] また、本実施形態に係る有機化合物を発光層のゲストとして用いる際には

、本実施形態に係る有機化合物よりもLUMOが高い材料（LUMOが真空準位により近い材料）をホストとして用いることが好ましい。本実施形態に係る有機化合物よりもLUMOが高い材料をホストにすることで、発光層のホストに供給される電子を本実施形態に係る有機化合物がより受け取ることができるからである。本実施形態の有機化合物をゲスト材料として用いることで、より発光時の色度を改善させることが可能である。たとえば、基本骨格の発光スペクトルを短波長化することで青色発光のsRGBの青色度に近づけられ、色再現範囲が広げることが可能である。

[0071] 本実施形態に係る有機化合物は、発光層のホスト又はゲストとして、特に、発光層のゲストとして用いる。この発光層は単層でも複層でも良いし、他の発光色を有する発光材料が含まれてもよい。複層とは発光層と別の発光層とが積層している状態を意味する。この場合、有機発光素子の発光色は特に限定されない。より具体的には、有機発光素子の発光色は青に限られず、白色でもよいし、中間色でもよい。白色の場合、別の発光層が青以外の色、すなわち赤色や緑色を発光する。また、発光層ごとに青色、緑色、赤色を発光してもよい。また、製膜方法は少なくとも発光層は真空蒸着法が好ましい。

[0072] 本実施形態に係る有機化合物は、本実施形態の有機発光素子を構成する発光層以外の有機化合物層の構成材料として使用することができる。具体的には、電子輸送層、電子注入層、ホール輸送層、ホール注入層、ホールブロッキング層等の構成材料として用いてもよい。

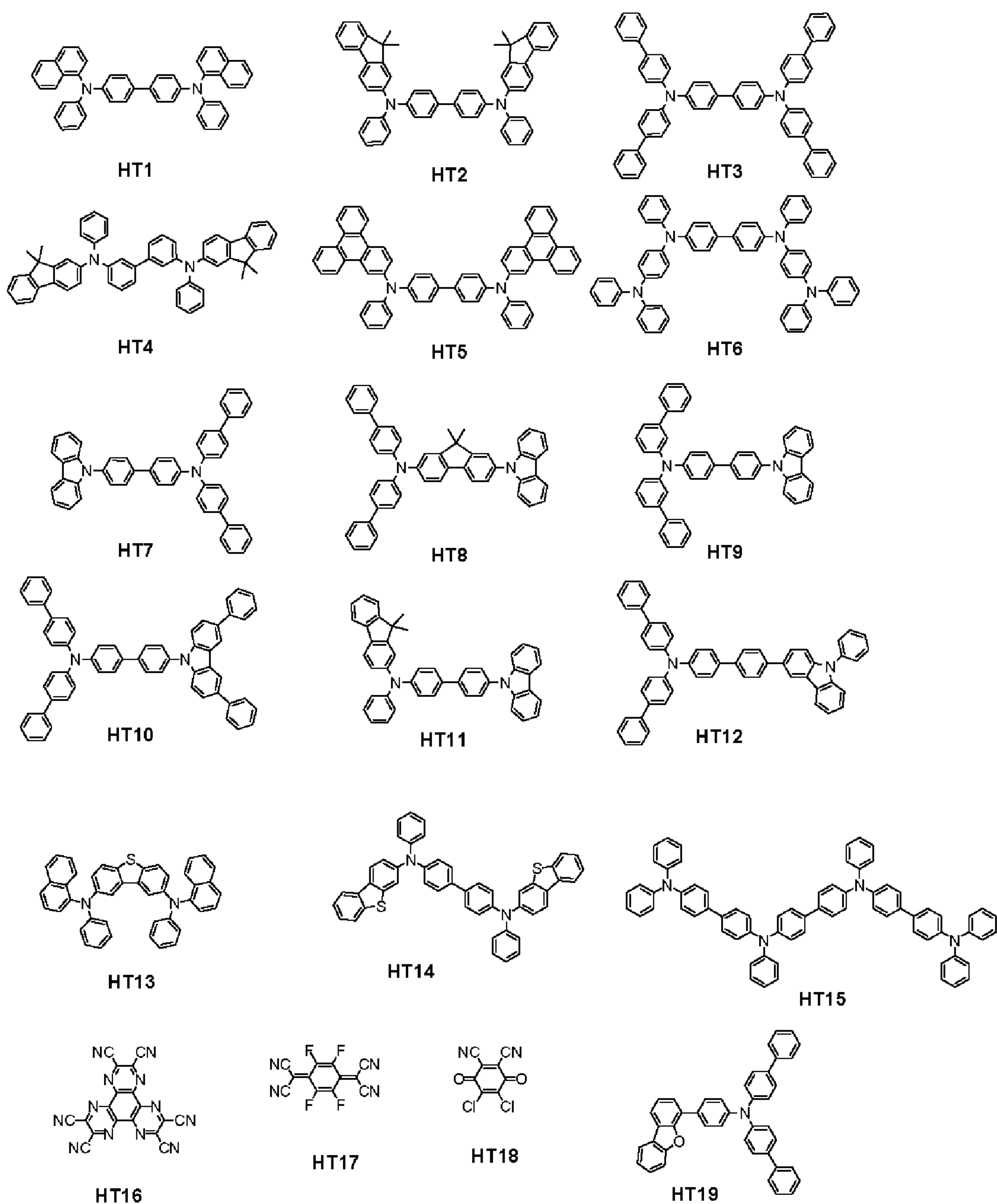
[0073] ここで、本実施形態に係る有機化合物以外にも、必要に応じて従来公知の低分子系及び高分子系のホール注入性化合物あるいはホール輸送性化合物、ホストとなる化合物、発光性化合物、電子注入性化合物あるいは電子輸送性化合物等を一緒に使用することができる。以下にこれらの化合物例を挙げる。

[0074] ホール注入輸送性材料としては、陽極からのホールの注入を容易にして、かつ注入されたホールを発光層へ輸送できるようにホール移動度が高い材料が好ましい。また有機発光素子中において結晶化等の膜質の劣化を低減する

ために、ガラス転移点温度が高い材料が好ましい。ホール注入輸送性能を有する低分子及び高分子系材料としては、トリアリールアミン誘導体、アリールカルバゾール誘導体、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。さらに上記のホール注入輸送性材料は、電子ブロッキング層にも好適に使用される。以下に、ホール注入輸送性材料として用いられる化合物の具体例を示すが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0075]

[化8]



[0076] 主に発光機能に関わる発光材料としては、一般式〔1〕で表わされる有機化合物の他に、縮環化合物（例えばフルオレン誘導体、ナフタレン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、アントラセン誘導体、ルブレン等）、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、スチルベン誘導体、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、イリジウム錯体、白金錯体、レニウム錯体、銅錯体、ユーロピウム錯体、ルテ

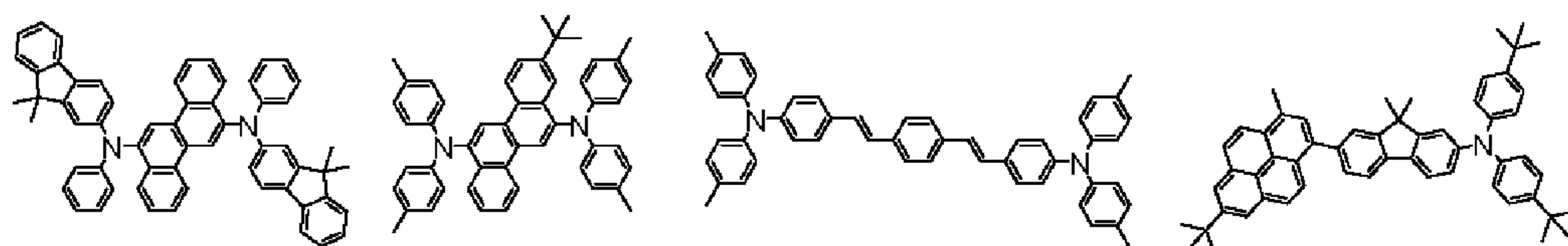
ニウム錯体、及びポリ（フェニレンビニレン）誘導体、ポリ（フルオレン）誘導体、ポリ（フェニレン）誘導体等の高分子誘導体が挙げられる。

[0077] 本実施形態の有機化合物を用いて他の発光材料との混合層を形成する場合や、発光層を積層する場合には、他の発光材料は、HOMO/LUMOエネルギーが低いことが好ましい。なぜなら、HOMO/LUMOエネルギーが高い場合、本実施形態の有機化合物とエキサイプレックスを形成するなどの、クエンチ成分やトラップ準位を形成する恐れがあるからである。

[0078] 以下に、発光材料として用いられる化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0079]

[化9]

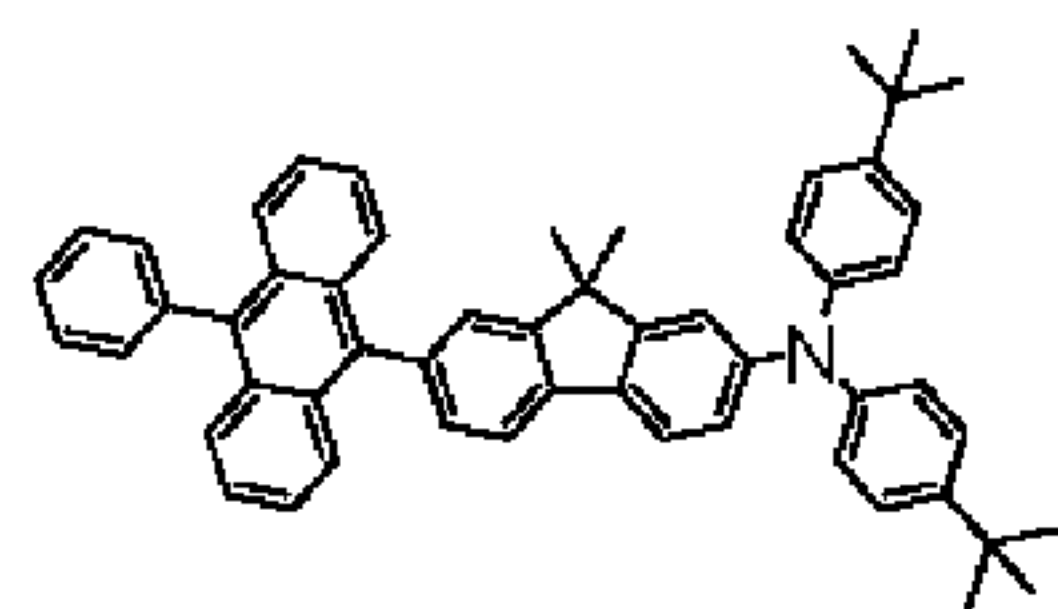


BD1

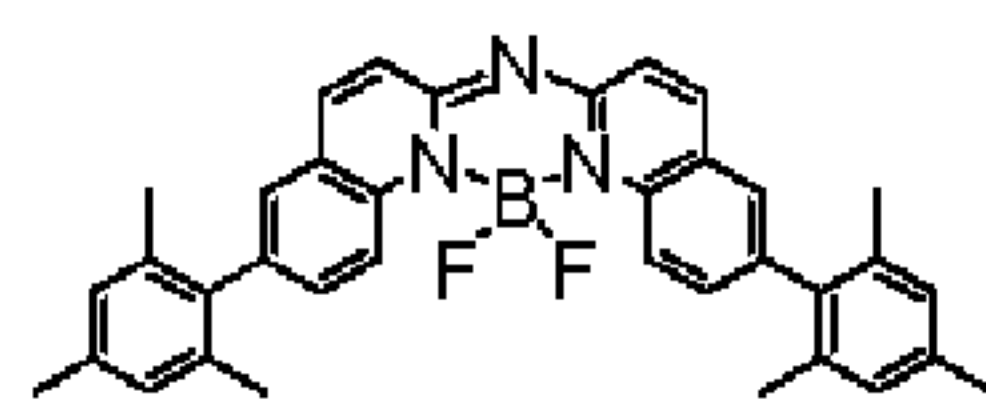
BD2

BD3

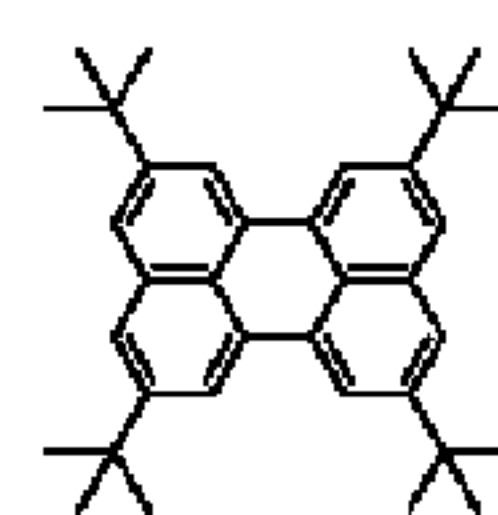
BD4



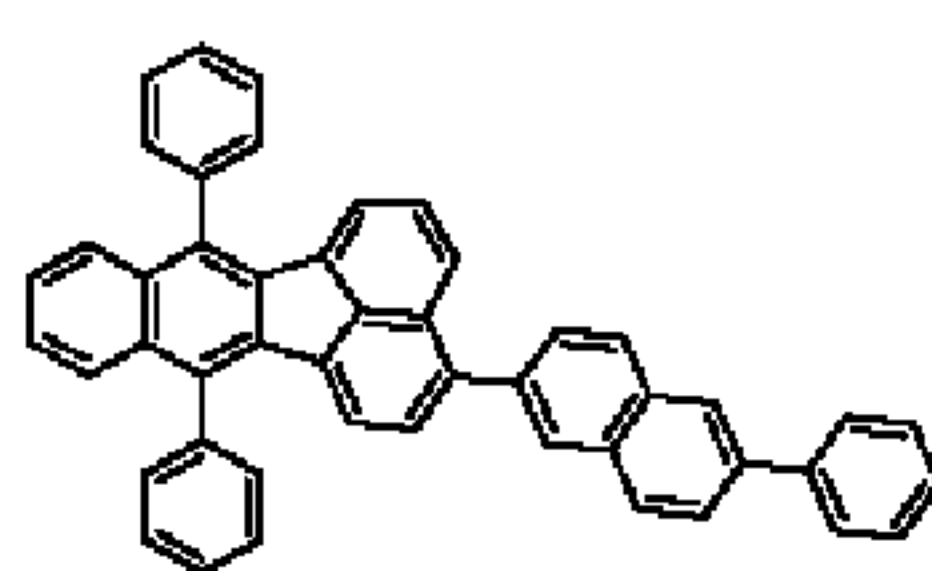
BD5



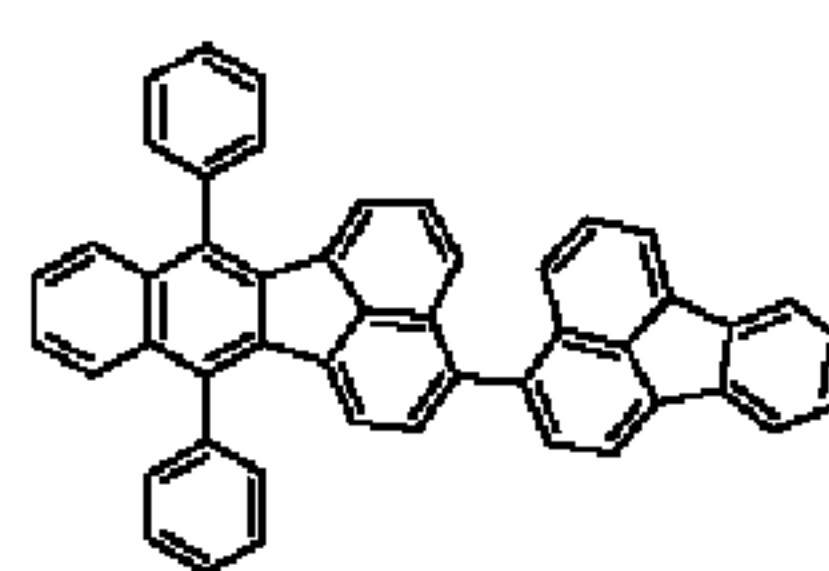
BD6



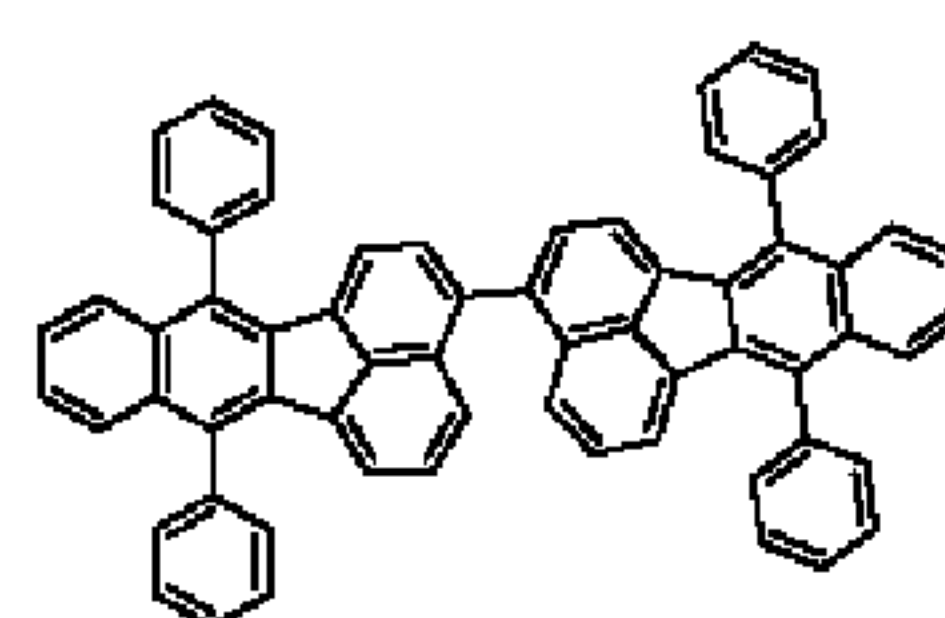
BD7



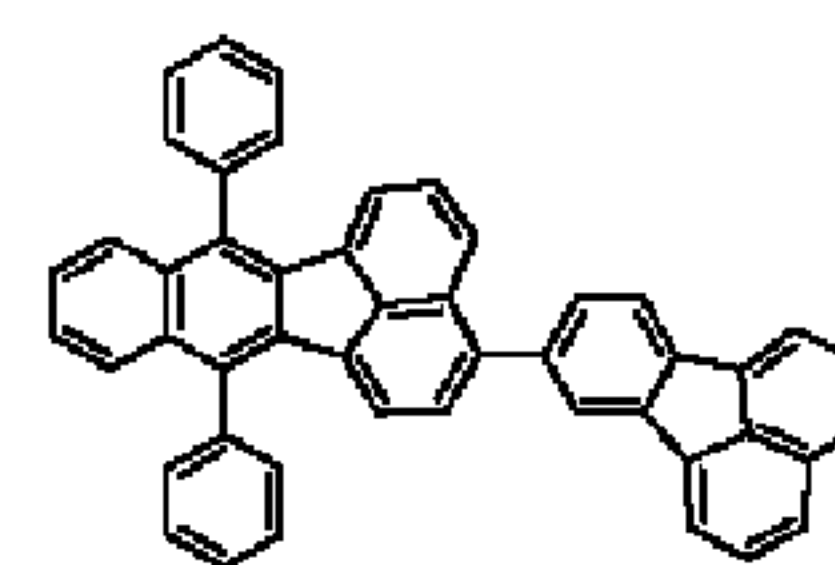
BD8



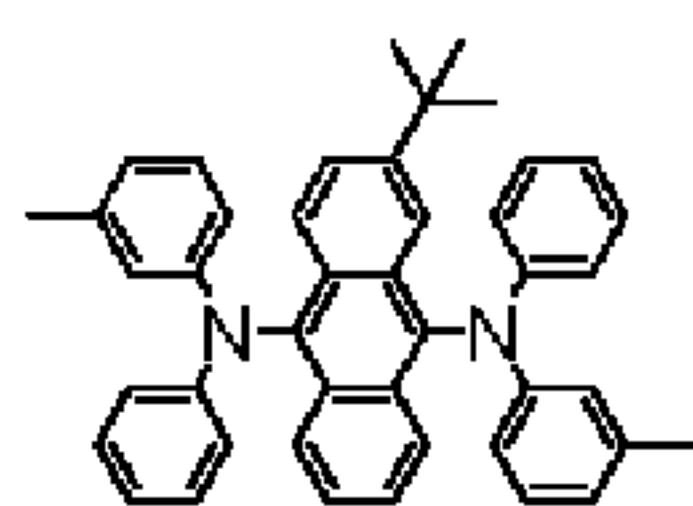
BD9



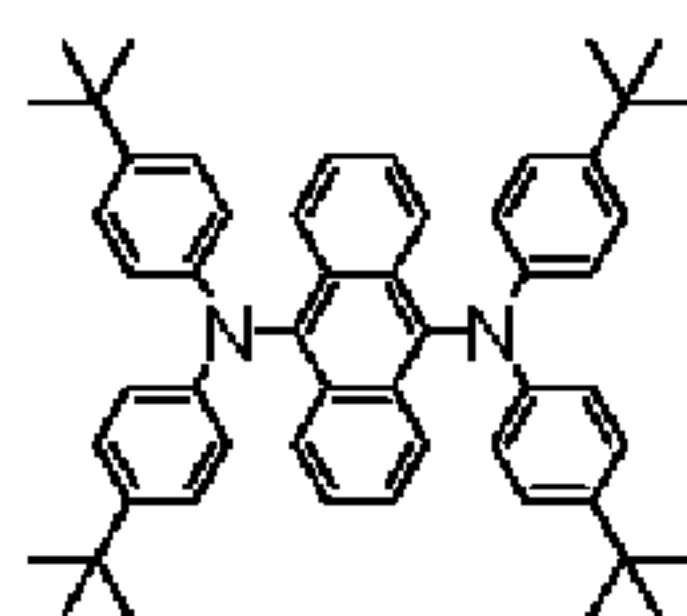
BD10



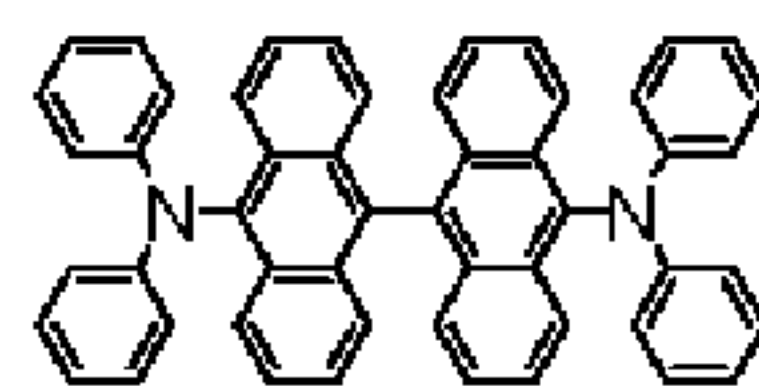
BD11



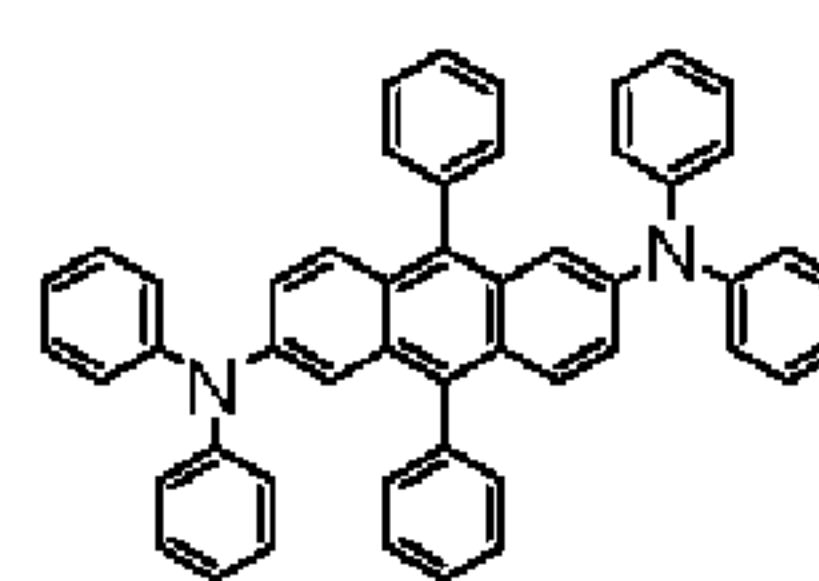
GD1



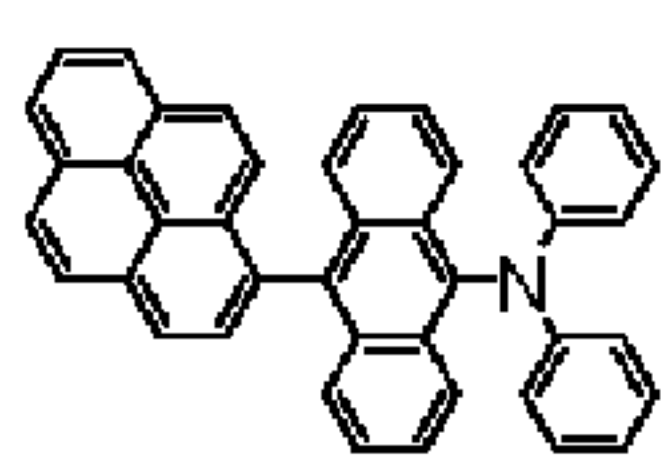
GD2



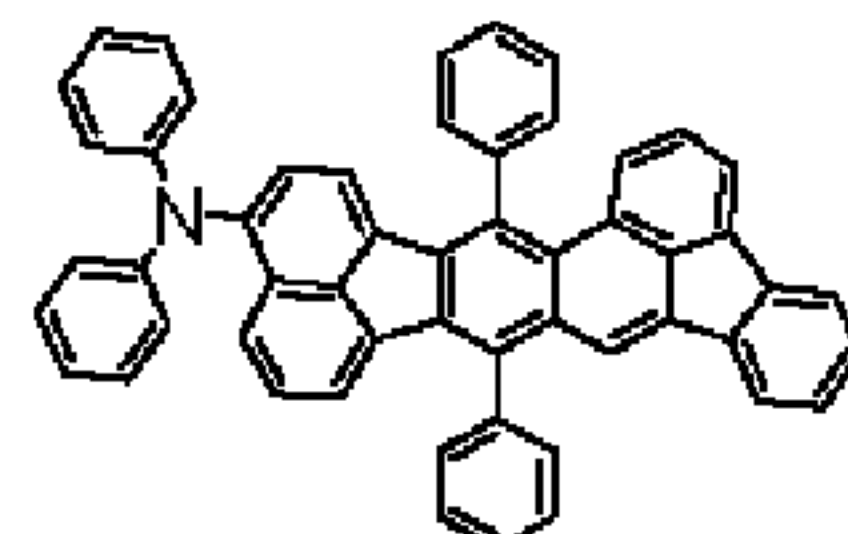
GD3



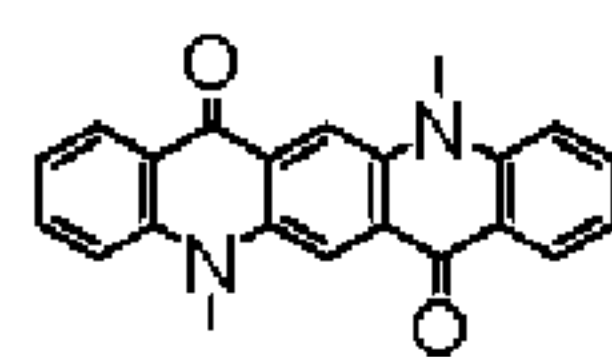
GD4



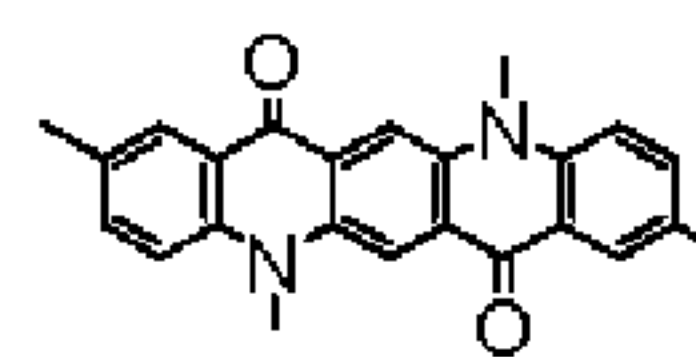
GD5



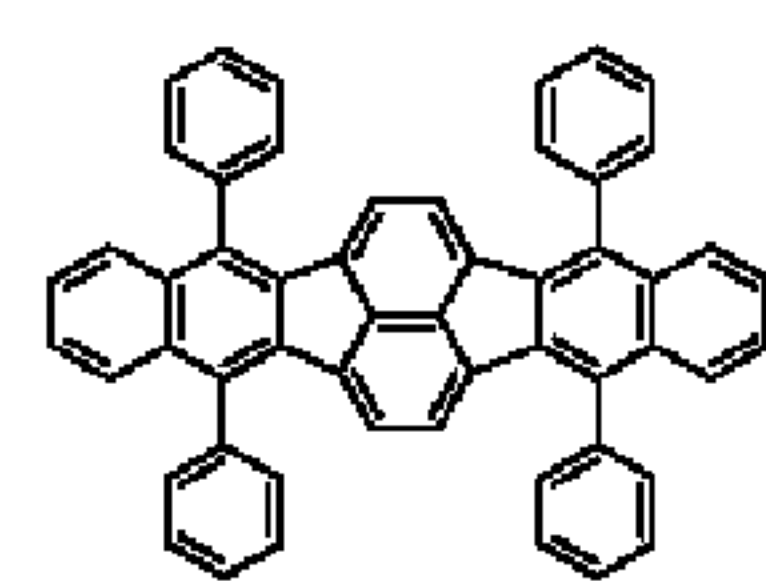
GD6



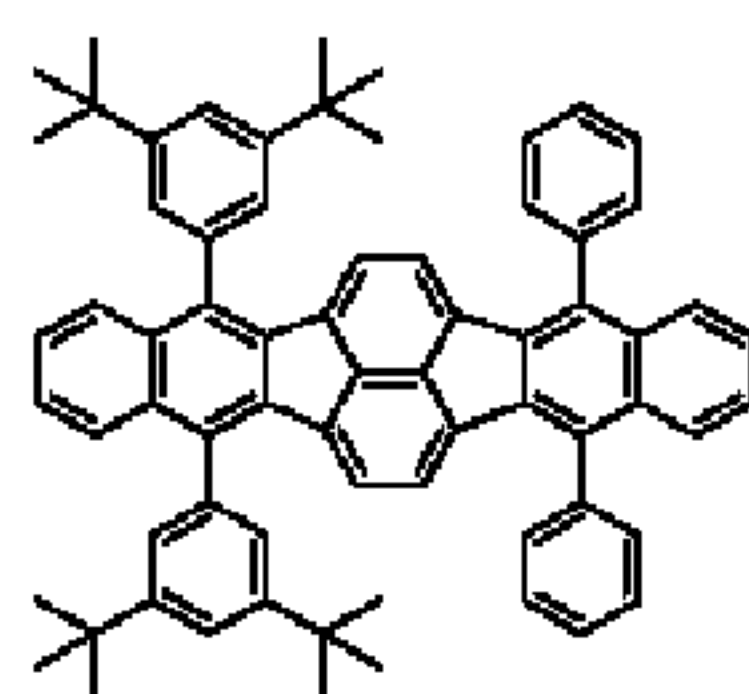
GD7



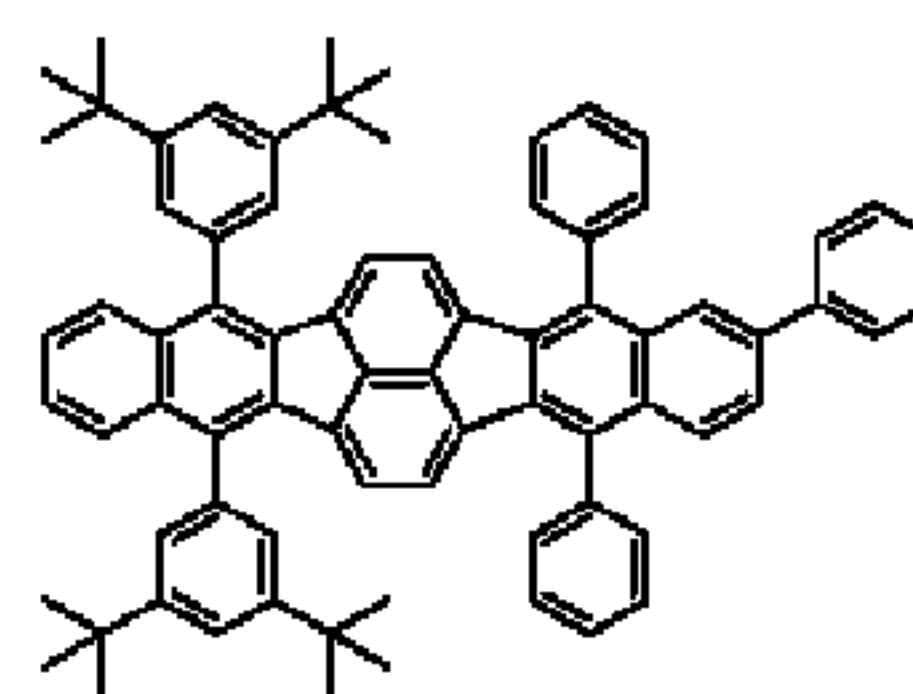
GD8



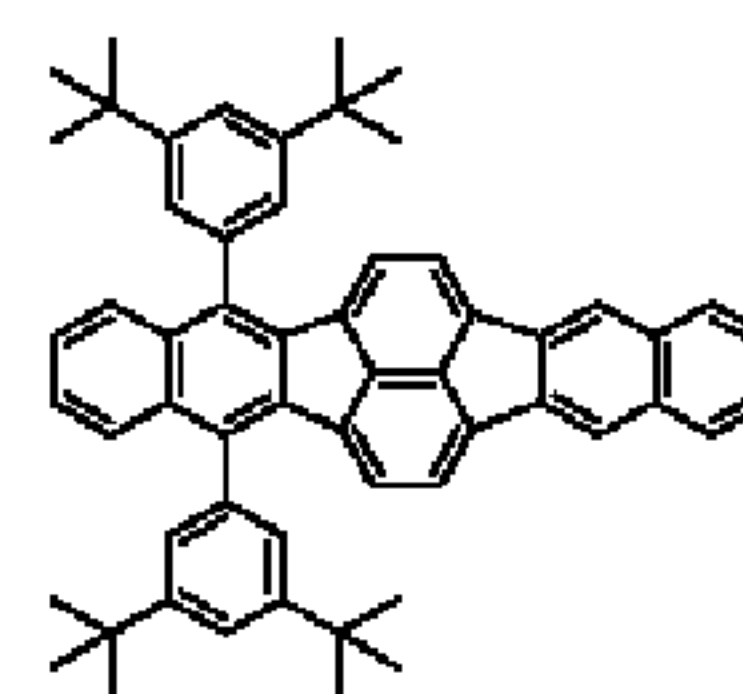
GD9



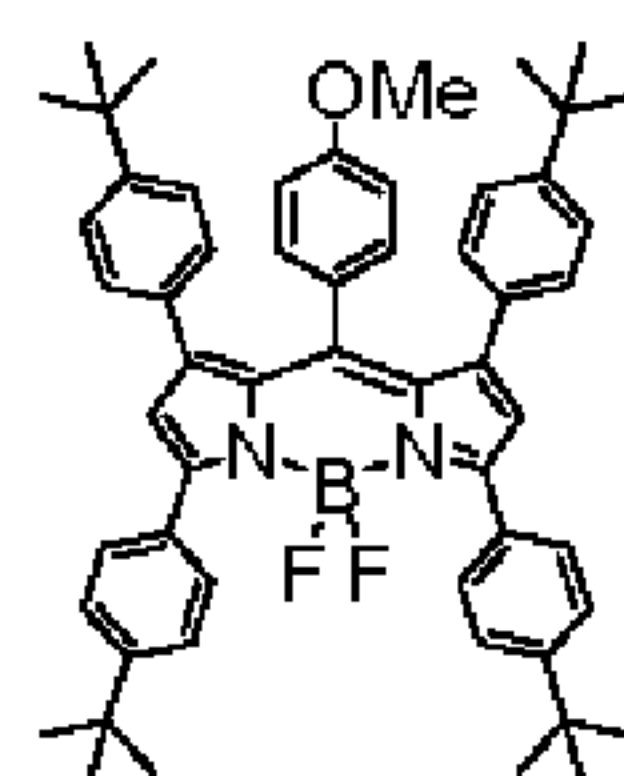
GD10



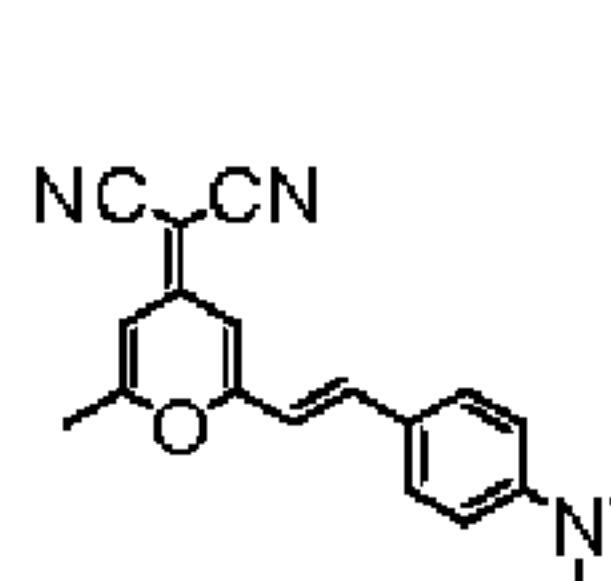
GD11



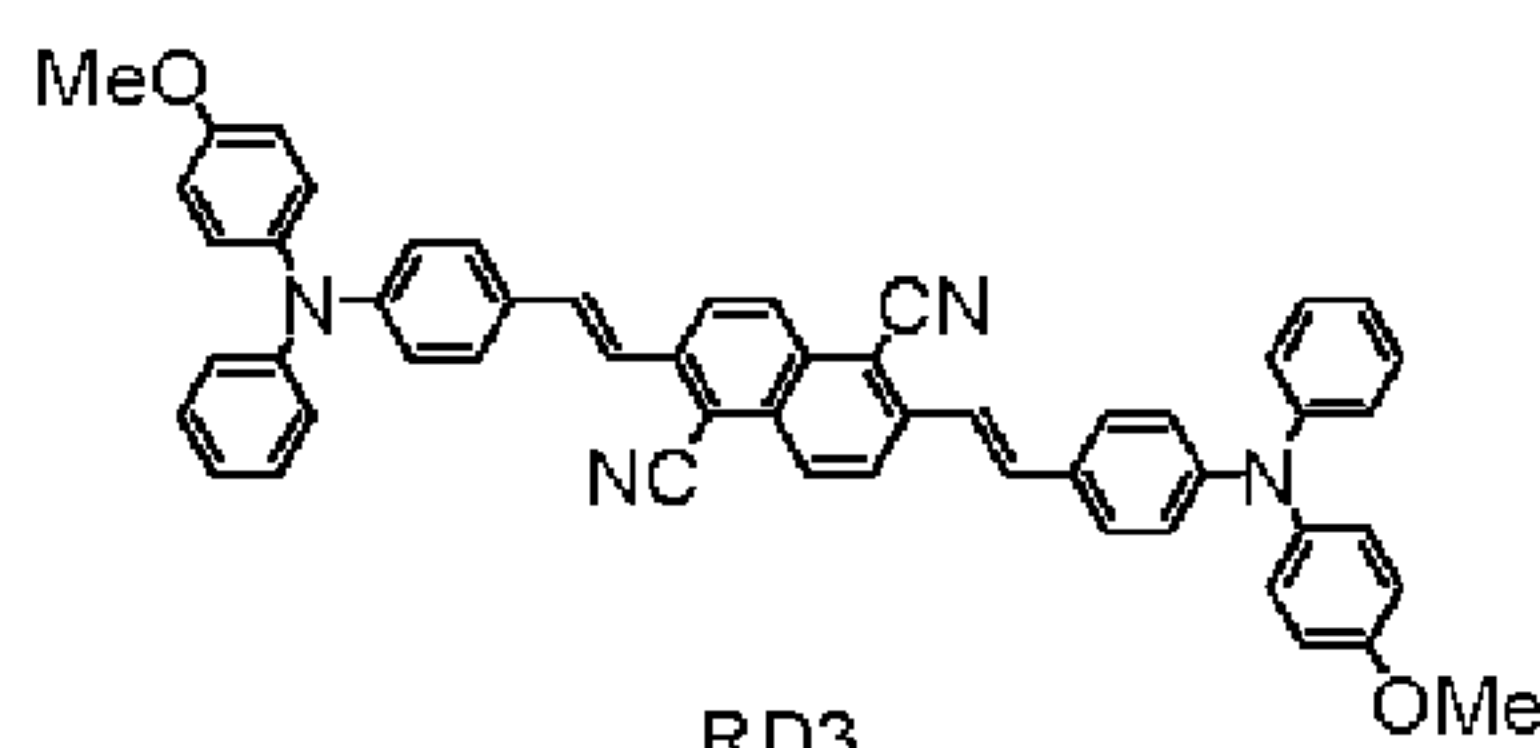
GD12



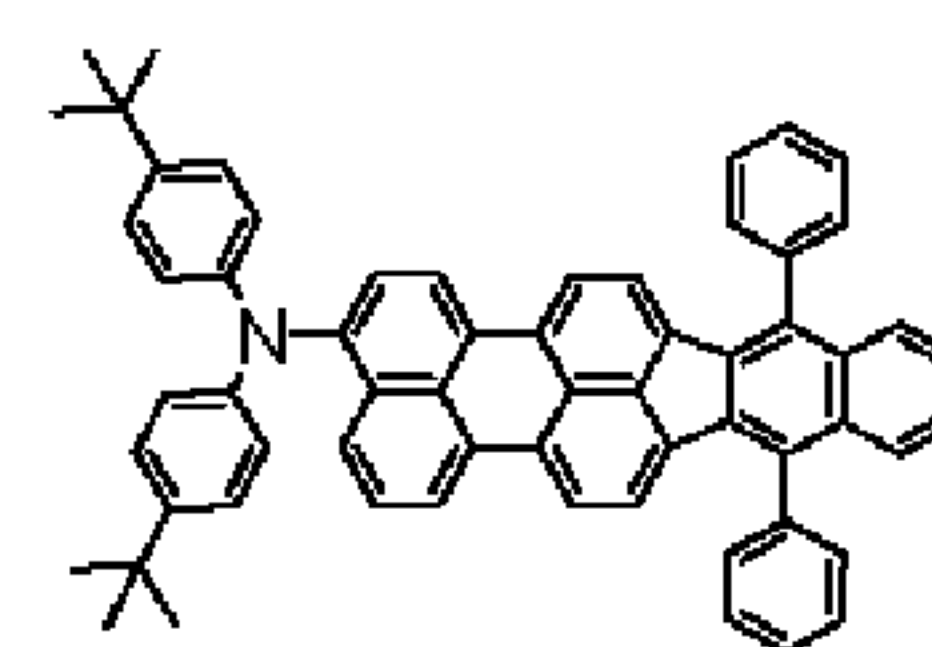
RD1



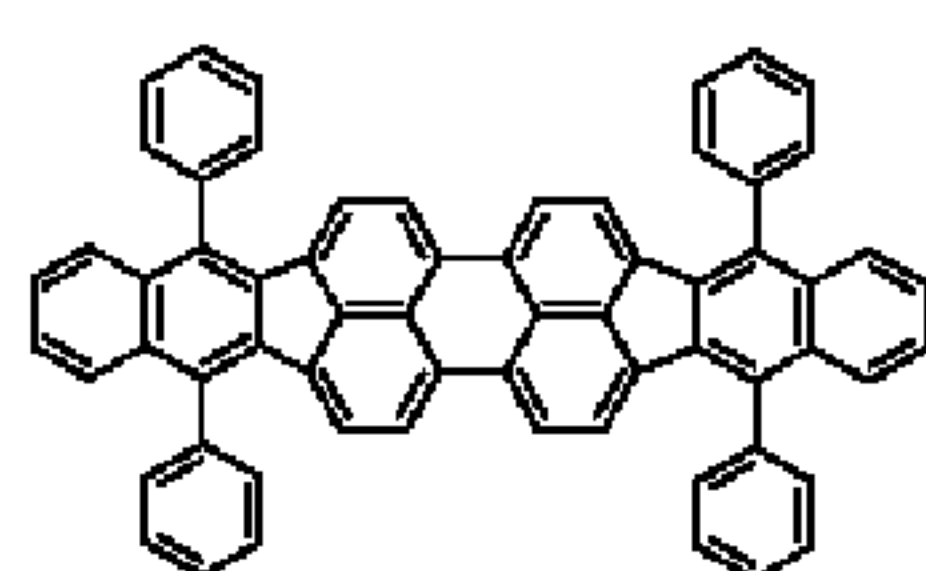
RD2



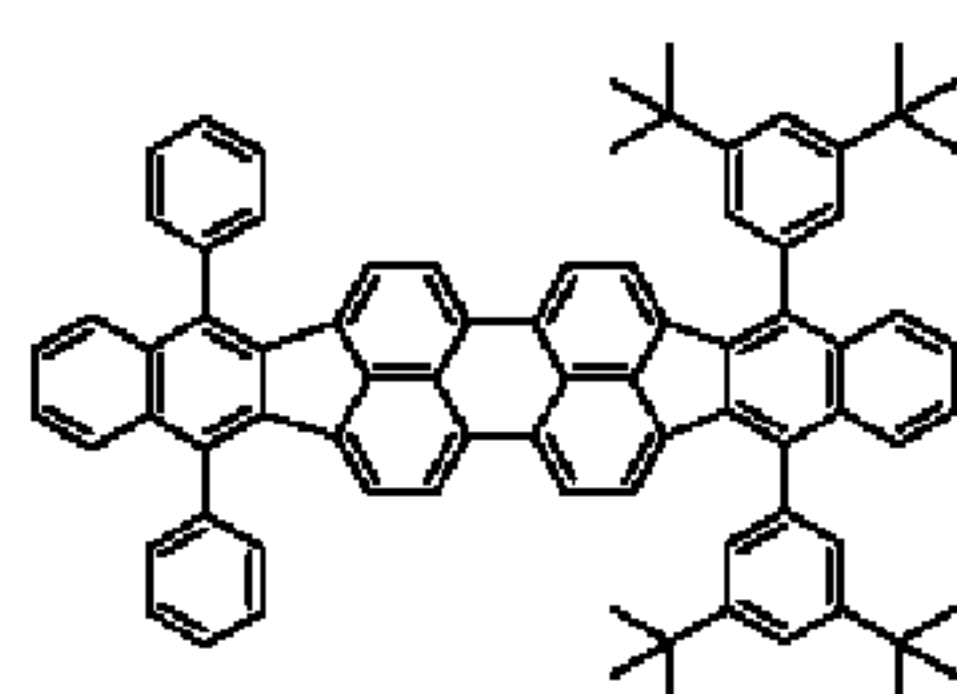
RD3



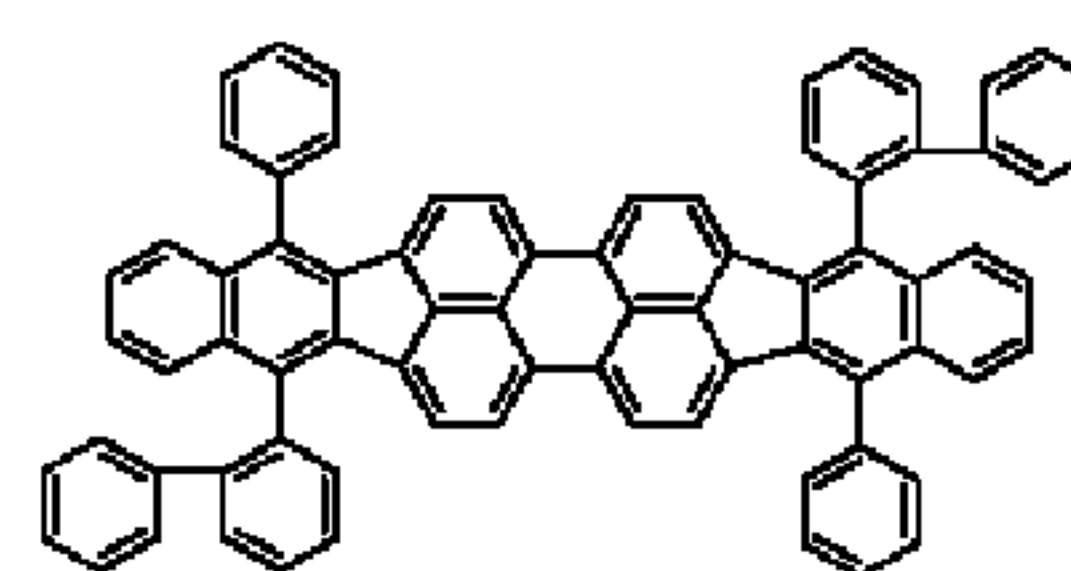
RD4



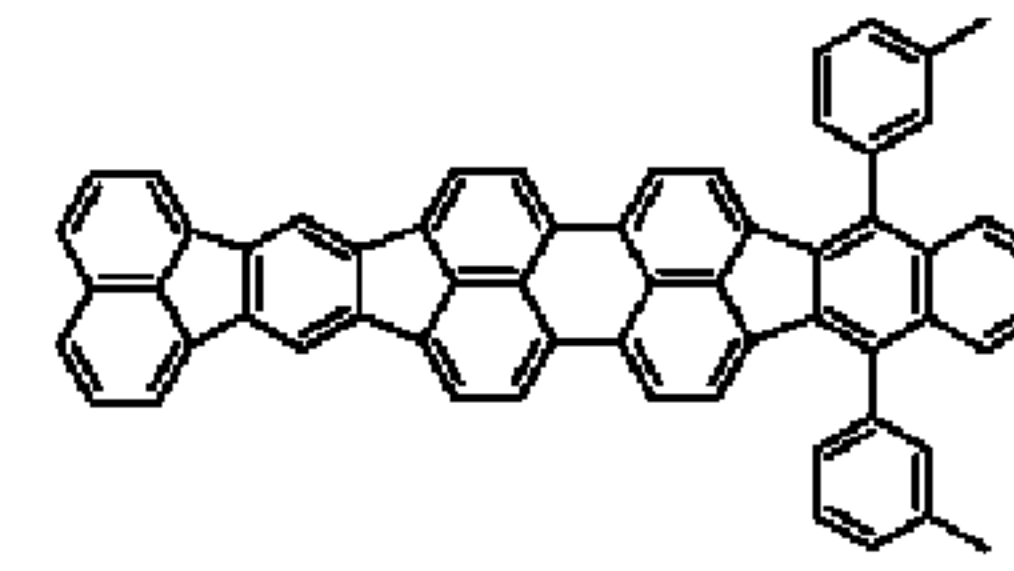
RD5



RD6



RD7

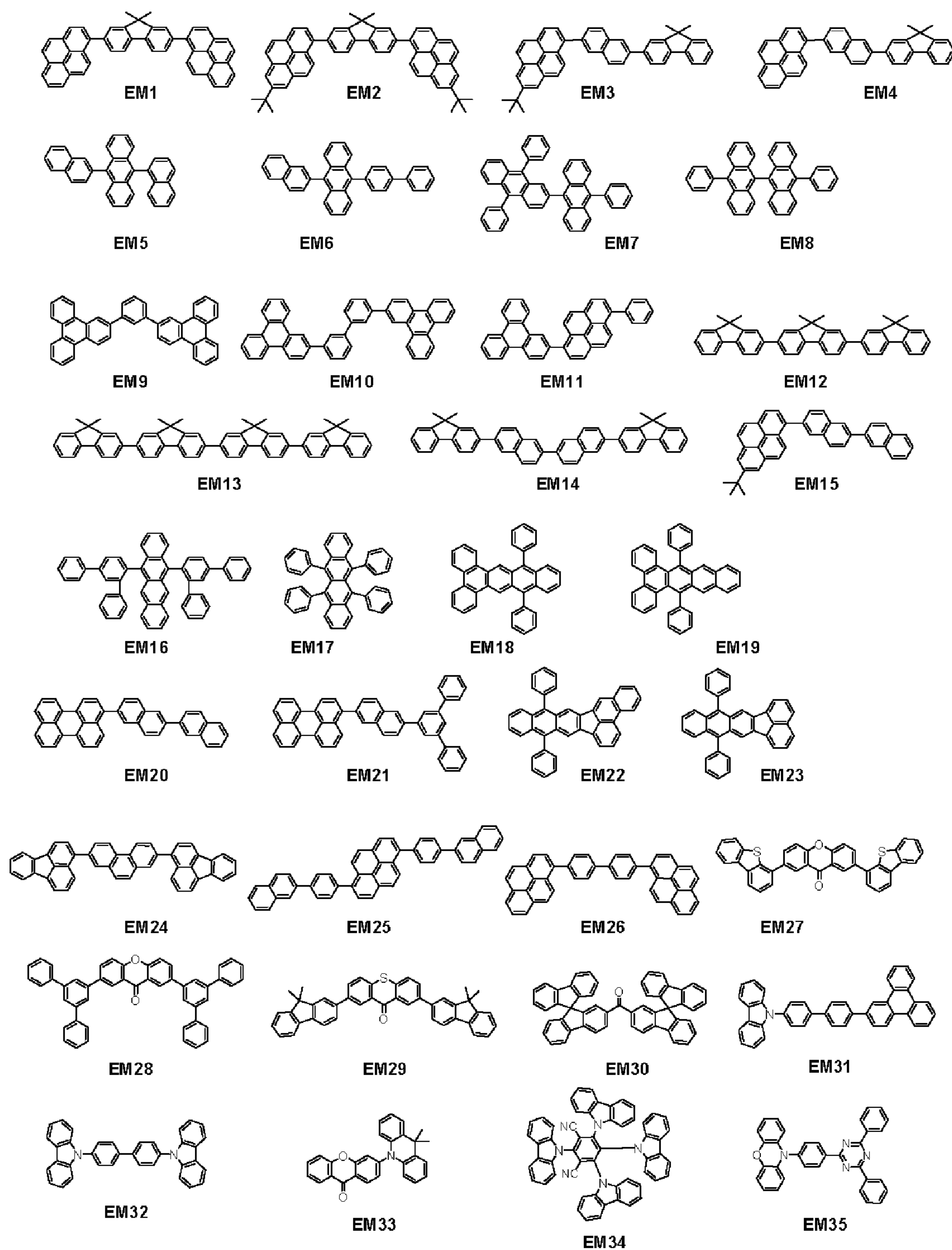


RD8

[0080] 発光層に含まれる発光層ホストあるいは発光アシスト材料としては、芳香族炭化水素化合物もしくはその誘導体、カルバゾール誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、トリス（８－キノリノラート）アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、有機ベリリウム錯体等が挙げられる。とくに好ましくは、ホスト材料は分子骨格に、アントラセン、テトラセン、ペリレン、ピレン骨格を有していることが好ましい。なぜなら、上記のように炭素と水素で構成されることに加え、本実施形態の有機化合物に十分なエネルギー移動を起こすことができるS 1 エネルギーを有しているからである。以下に、発光層に含まれる発光層ホストあるいは発光アシスト材料として用いられる化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0081]

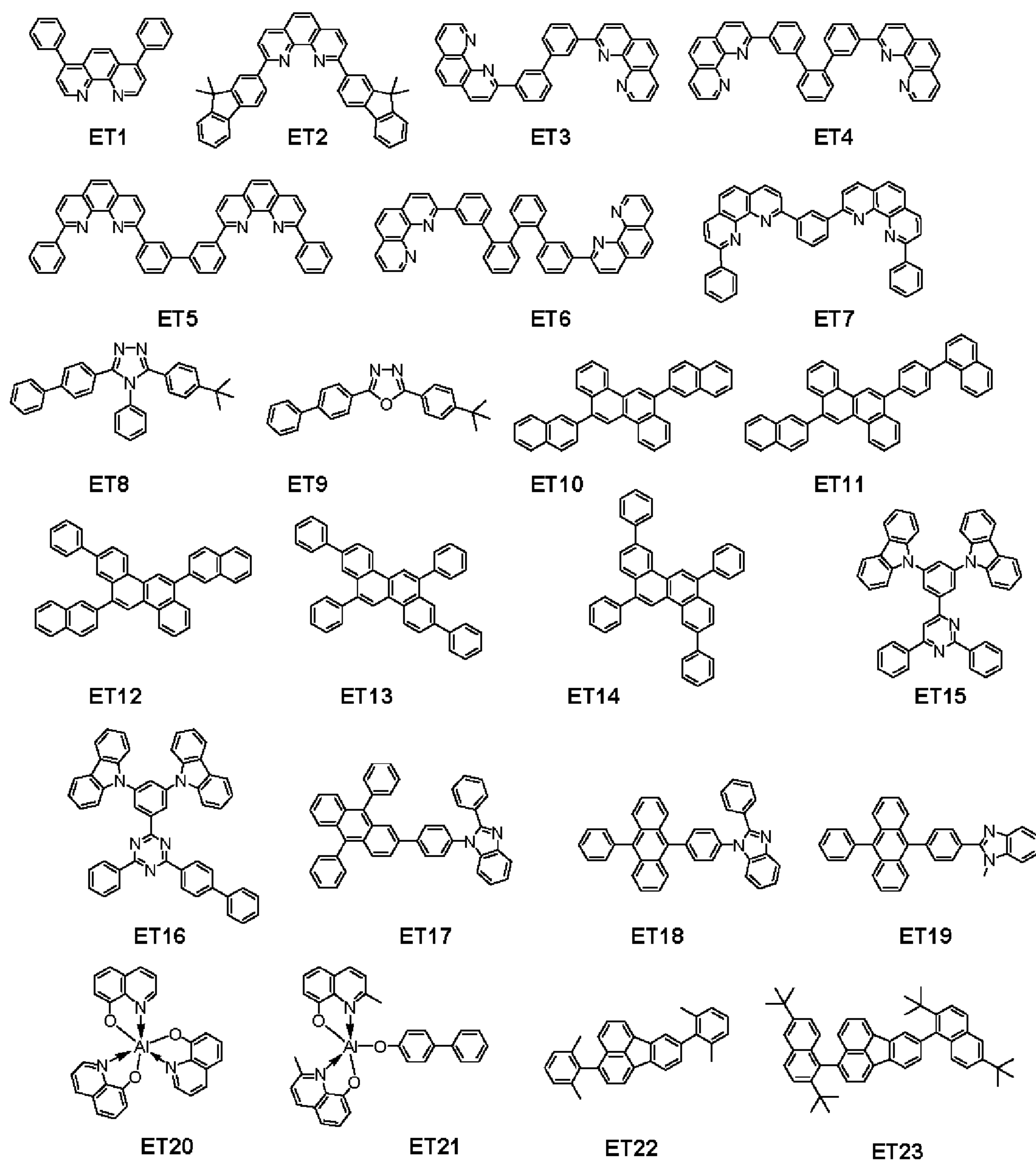
[化10]



[0082] 電子輸送性材料としては、陰極から注入された電子を発光層へ輸送することができるものから任意に選ぶことができ、ホール輸送性材料のホール移動度とのバランス等を考慮して選択される。電子輸送性能を有する材料としては、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラジン誘導体、トリ

アゾール誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、有機アルミニウム錯体、縮環化合物（例えばフルオレン誘導体、ナフタレン誘導体、クリセン誘導体、アントラセン誘導体等）が挙げられる。さらに上記の電子輸送性材料は、ホールブロッキング層にも好適に使用される。以下に、電子輸送性材料として用いられる化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0083] [化11]



[0084] <有機発光素子の構成>

有機発光素子は、基板の上に、陽極、有機化合物層、陰極を形成して設けられる。陰極の上には、保護層、カラーフィルタ等を設けてよい。カラーフィルタを設ける場合は、保護層との間に平坦化層を設けてよい。平坦化層はアクリル樹脂等で構成することができる。

[0085] [基板]

基板は、石英、ガラス、シリコンウエハ、樹脂、金属等が挙げられる。また、基板上には、トランジスタなどのスイッチング素子や配線を備え、その上に絶縁層を備えてもよい。絶縁層としては、陽極と配線の導通を確保するために、コンタクトホールを形成可能で、かつ接続しない配線との絶縁を確保できれば、材料は問わない。例えば、ポリイミド等の樹脂、酸化シリコン、窒化シリコンなどを用いることができる。

[0086] [電極]

電極は、一对の電極を用いることができる。一对の電極は、陽極と陰極であってよい。有機発光素子が発光する方向に電界を印加する場合に、電位が高い電極が陽極であり、他方が陰極である。また、発光層にホールを供給する電極が陽極であり、電子を供給する電極が陰極であるということもできる。

[0087] 陽極の構成材料としては仕事関数になるべく大きいものが良い。例えば、金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム、タングステン、等の金属単体やこれらを含む混合物、あるいはこれらを組み合わせた合金、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、ポリチオフェン等の導電性ポリマーも使用できる。

[0088] これらの電極物質は一種類を単独で使用してもよいし、二種類以上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く、複数の層で構成されていてもよい。

[0089] 反射電極として用いる場合には、例えばクロム、アルミニウム、銀、チタン、タングステン、モリブデン、又はこれらの合金、積層したものなどを用

いることができる。また、透明電極として用いる場合には、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム亜鉛などの酸化物透明導電層などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。電極の形成には、フォトリソグラフィ技術を用いることができる。

[0090] 一方、陰極の構成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またはこれらを含む混合物が挙げられる。あるいはこれら金属単体を組み合わせた合金も使用することができる。例えばマグネシウム－銀、アルミニウム－リチウム、アルミニウム－マグネシウム、銀－銅、亜鉛－銀等が使用できる。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、二種類以上を併用して使用してもよい。また陰極は一層構成でもよく、多層構成でもよい。中でも銀を用いることが好ましく、銀の凝集を抑制するため、銀合金とすることがさらに好ましい。銀の凝集が抑制できれば、合金の比率は問わない。例えば、1：1であってよい。

[0091] 陰極は、ITOなどの酸化物導電層を使用してトップエミッション素子としてもよいし、アルミニウム（Al）などの反射電極を使用してボトムエミッション素子としてもよいし、特に限定されない。陰極の形成方法としては、特に限定されないが、直流及び交流スパッタリング法などを用いると、膜のカバレッジがよく、抵抗を下げやすいためより好ましい。

[0092] [保護層]

陰極の上に、保護層を設けてもよい。例えば、陰極上に吸湿剤を設けたガラスを接着することで、有機化合物層に対する水等の浸入を抑え、表示不良の発生を抑えることができる。また、別の実施形態としては、陰極上に窒化ケイ素等のパッシベーション膜を設け、有機化合物層に対する水等の浸入を抑えてもよい。例えば、陰極形成後に真空を破らずに別のチャンバーに搬送し、CVD法で厚さ2 μm の窒化ケイ素膜を形成することで、保護層として

もよい。CVD法の成膜の後で原子堆積法（ALD法）を用いた保護層を設けてもよい。

[0093] [カラーフィルタ]

保護層の上にカラーフィルタを設けてもよい。例えば、有機発光素子のサイズを考慮したカラーフィルタを別の基板上に設け、それと有機発光素子を設けた基板と貼り合わせてもよいし、上記で示した保護層上にフォトリソグラフィ技術を用いて、カラーフィルタをパターニングしてもよい。カラーフィルタは、高分子で構成されてよい。

[0094] [平坦化層]

カラーフィルタと保護層との間に平坦化層を有してもよい。平坦化層は有機化合物で構成されてよく、低分子であっても、高分子であってもよいが、高分子であることが好ましい。

[0095] 平坦化層は、カラーフィルタの上下に設けられてもよく、その構成材料は同じであっても異なってもよい。具体的には、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、シリコン樹脂、尿素樹脂等があげられる。

[0096] [対向基板]

平坦化層の上には、対向基板を有してよい。対向基板は、前述の基板と対応する位置に設けられるため、対向基板と呼ばれる。対向基板の構成材料は、前述の基板と同じであってよい。

[0097] [有機層]

本発明の一実施形態に係る有機発光素子を構成する有機化合物層（正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層等）は、以下に示す方法により形成される。

[0098] 本発明の一実施形態に係る有機発光素子を構成する有機化合物層は、真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング、プラズマ等のドライプロセスを用いることができる。またドライプロセスに代えて、適当な溶媒に溶解させ

て公知の塗布法（例えば、スピンコーティング、ディッピング、キャスト法、LB法、インクジェット法等）により層を形成するウェットプロセスを用いることもできる。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 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一種類を単独で使用してもよいし、二種類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。

[0102] ＜本発明の一実施形態に係る有機発光素子の用途＞

本発明の一実施形態に係る有機発光素子は、表示装置や照明装置の構成部材として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、白色光源にカラーフィルタを有する発光装置等の用途がある。

[0103] 表示装置は、エリアCCD、リニアCCD、メモリーカード等からの画像情報を入力する画像入力部を有し、入力された情報を処理する情報処理部を有し、入力された画像を表示部に表示する画像情報処理装置でもよい。

[0104] また、撮像装置やインクジェットプリンタが有する表示部は、タッチパネル機能を有していてもよい。このタッチパネル機能の駆動方式は、赤外線方式でも、静電容量方式でも、抵抗膜方式であっても、電磁誘導方式であってもよく、特に限定されない。また表示装置はマルチファンクションプリンタの表示部に用いられてもよい。

[0105] 次に、図面を参照しながら本実施形態に係る表示装置について説明する。

- [0106] 図2Aと図2Bは、有機発光素子とこの有機発光素子に接続されるトランジスタとを有する表示装置の例を示す断面模式図である。トランジスタは、能動素子の一例である。トランジスタは薄膜トランジスタ（TFT）であってもよい。
- [0107] 図2Aは、本実施形態に係る表示装置の構成要素である画素の一例である。画素は、副画素10を有している。副画素はその発光により、10R、10G、10Bに分けられている。発光色は、発光層から発光される波長で区別されても、副画素から出射する光がカラーフィルタ等により、選択的透過または色変換が行われてもよい。それぞれの副画素は、層間絶縁層1の上に第一電極である反射電極2、反射電極2の端を覆う絶縁層3、第一電極と絶縁層とを覆う有機化合物層4、透明電極5、保護層6、カラーフィルタ7を有している。
- [0108] 層間絶縁層1は、その下層または内部にトランジスタ、容量素子を配されていてよい。トランジスタと第一電極は不図示のコンタクトホール等を介して電氣的に接続されていてよい。
- [0109] 絶縁層3は、バンク、画素分離膜とも呼ばれる。第一電極の端を覆っており、第一電極を囲って配されている。絶縁層の配されていない部分が、有機化合物層4と接し、発光領域となる。
- [0110] 有機化合物層4は、正孔注入層41、正孔輸送層42、第一発光層43、第二発光層44、電子輸送層45を有する。
- [0111] 第二電極5は、透明電極であっても、反射電極であっても、半透過電極であってもよい。
- [0112] 保護層6は、有機化合物層に水分が浸透することを低減する。保護層は、一層のように図示されているが、複数層であってもよい。層ごとに無機化合物層、有機化合物層があってもよい。
- [0113] カラーフィルタ7は、その色により7R、7G、7Bに分けられる。カラーフィルタは、不図示の平坦化膜上に形成されてよい。また、カラーフィルタ上に不図示の樹脂保護層を有してよい。また、カラーフィルタは、保護層

6上に形成されてよい。またはガラス基板等の対向基板上に設けられた後に、貼り合わせられてよい。

[0114] 図2Bの表示装置100は、ガラス、シリコン等の基板11とその上部に絶縁層12が設けられている。絶縁層の上には、TFT等の能動素子18が配されており、能動素子のゲート電極13、ゲート絶縁膜14、半導体層15が配置されている。TFT18は、他にも半導体層15とドレイン電極16とソース電極17とで構成されている。TFT18の上部には絶縁膜19が設けられている。絶縁膜に設けられたコンタクトホール20を介して有機発光素子を構成する陽極21とソース電極17とが接続されている。

[0115] なお、有機発光素子に含まれる電極（陽極、陰極）とTFTに含まれる電極（ソース電極、ドレイン電極）との電気接続の方式は、図2Bに示される態様に限られるものではない。つまり陽極又は陰極のうちいずれか一方とTFTソース電極またはドレイン電極のいずれか一方とが電気接続されていればよい。TFTは、薄膜トランジスタを指す。

[0116] 図2Bの表示装置100では有機化合物層を1つの層の如く図示をしているが、有機化合物層22は、複数層であってもよい。陰極23の上には有機発光素子の劣化を低減するための第一の保護層24や第二の保護層25が設けられている。

[0117] 図2Bの表示装置100ではスイッチング素子としてトランジスタを使用しているが、これに代えて他のスイッチング素子として用いてもよい。

[0118] また図2Bの表示装置100に使用されるトランジスタは、単結晶シリコンウエハを用いたトランジスタに限らず、基板の絶縁性表面上に活性層を有する薄膜トランジスタでもよい。活性層として、単結晶シリコン、アモルファスシリコン、微結晶シリコンなどの非単結晶シリコン、インジウム亜鉛酸化物、インジウムガリウム亜鉛酸化物等の非単結晶酸化物半導体が挙げられる。なお、薄膜トランジスタはTFT素子とも呼ばれる。

[0119] 図2Bの表示装置100に含まれるトランジスタは、Si基板等の基板内に形成されていてもよい。ここで基板内に形成されるとは、Si基板等の基

板自体を加工してトランジスタを作製することを意味する。つまり、基板内にトランジスタを有することは、基板とトランジスタとが一体に形成されていると見ることもできる。

[0120] 本実施形態に係る有機発光素子はスイッチング素子の一例であるTFTにより発光輝度が制御され、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。なお、本実施形態に係るスイッチング素子は、TFTに限られず、低温ポリシリコンで形成されているトランジスタ、Si基板等の基板上に形成されたアクティブマトリクスドライバであってもよい。基板上とは、その基板内ということもできる。基板内にトランジスタを設けるか、TFTを用いるかは、表示部の大きさによって選択され、例えば0.5インチ程度の大きさであれば、Si基板上に有機発光素子を設けることが好ましい。

[0121] 図3は、本実施形態に係る表示装置の一例を表す模式図である。表示装置1000は、上部カバー1001と、下部カバー1009と、の間に、タッチパネル1003、表示パネル1005、フレーム1006、回路基板1007、バッテリー1008、を有してよい。タッチパネル1003および表示パネル1005は、フレキシブルプリント回路FPC1002、1004が接続されている。回路基板1007には、トランジスタがプリントされている。バッテリー1008は、表示装置が携帯機器でなければ、設けなくてもよいし、携帯機器であっても、別の位置に設けてもよい。

[0122] 本実施形態に係る表示装置は、赤色、緑色、青色を有するカラーフィルタを有してよい。カラーフィルタは、当該赤色、緑色、青色がデルタ配列で配置されてよい。

[0123] 本実施形態に係る表示装置は、携帯端末の表示部に用いられてもよい。その際には、表示機能と操作機能との双方を有してもよい。携帯端末としては、スマートフォン等の携帯電話、タブレット、ヘッドマウントディスプレイ等が挙げられる。

[0124] 本実施形態に係る表示装置は、複数のレンズを有する光学部と、当該光学

部を通過した光を受光する撮像素子とを有する撮像装置の表示部に用いられてよい。撮像装置は、撮像素子が取得した情報を表示する表示部を有してよい。また、表示部は、撮像装置の外部に露出した表示部であっても、ファインダ内に配置された表示部であってもよい。撮像装置は、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラであってもよい。

[0125] 図4 Aは、本実施形態に係る撮像装置の一例を表す模式図である。撮像装置1100は、ビューファインダ1101、背面ディスプレイ1102、操作部1103、筐体1104を有してよい。ビューファインダ1101は、本実施形態に係る表示装置を有してよい。その場合、表示装置は、撮像する画像のみならず、環境情報、撮像指示等を表示してよい。環境情報には、外光の強度、外光の向き、被写体の動く速度、被写体が遮蔽物に遮蔽される可能性等であってもよい。

[0126] 撮像に好適なタイミングはわずかな時間なので、少しでも早く情報を表示した方がよい。したがって、本発明の有機発光素子を用いた表示装置を用いるのが好ましい。有機発光素子は応答速度が速いからである。有機発光素子を用いた表示装置は、表示速度が求められる、これらの装置、液晶表示装置よりも好適に用いることができる。

[0127] 撮像装置1100は、不図示の光学部を有する。光学部は複数のレンズを有し、筐体1104内に収容されている撮像素子に結像する。複数のレンズは、その相対位置を調整することで、焦点を調整することができる。この操作を自動で行うこともできる。撮像装置は光電変換装置と呼ばれてもよい。光電変換装置は逐次撮像するのではなく、前画像からの差分を検出する方法、常に記録されている画像から切り出す方法等を撮像の方法として含むことができる。

[0128] 図4 Bは、本実施形態に係る電子機器の一例を表す模式図である。電子機器1200は、表示部1201と、操作部1202と、筐体1203を有する。筐体1203には、回路、当該回路を有するプリント基板、バッテリー、通信部、を有してよい。操作部1202は、ボタンであってもよいし、タ

タッチパネル方式の反応部であってもよい。操作部は、指紋を認識してロックの解除等を行う、生体認識部であってもよい。通信部を有する電子機器は通信機器ということもできる。電子機器は、レンズと、撮像素子とを備えることでカメラ機能をさらに有してよい。カメラ機能により撮像された画像が表示部に映される。電子機器としては、スマートフォン、ノートパソコン等があげられる。

[0129] 図5 Aと図5 Bは、本実施形態に係る表示装置の一例を表す模式図である。図5 Aは、テレビモニタやPCモニタ等の表示装置である。表示装置1300は、額縁1301を有し表示部1302を有する。表示部1302には、本実施形態に係る発光装置が用いられてよい。

[0130] 額縁1301と、表示部1302を支える土台1303を有している。土台1303は、図5 Aの形態に限られない。額縁1301の下辺が土台を兼ねてもよい。

[0131] また、額縁1301および表示部1302は、曲がっていてもよい。その曲率半径は、5000mm以上6000mm以下であってよい。

[0132] 図5 Bは本実施形態に係る表示装置の他の例を表す模式図である。図5 Bの表示装置1310は、折り曲げ可能に構成されており、いわゆるフォルダブルな表示装置である。表示装置1310は、第一表示部1311、第二表示部1312、筐体1313、屈曲点1314を有する。第一表示部1311と第二表示部1312とは、本実施形態に係る発光装置を有してよい。第一表示部1311と第二表示部1312とは、つなぎ目のない1枚の表示装置であってよい。第一表示部1311と第二表示部1312とは、屈曲点で分けることができる。第一表示部1311、第二表示部1312は、それぞれ異なる画像を表示してもよいし、第一および第二表示部とで一つの画像を表示してもよい。

[0133] 図6 Aは、本実施形態に係る照明装置の一例を表す模式図である。照明装置1400は、筐体1401と、光源1402と、回路基板1403と、光学フィルム1404と、光拡散部1405と、を有してよい。光源は、本実

施形態に係る有機発光素子を有してよい。光学フィルタは光源の演色性を向上させるフィルタであってよい。光拡散部は、ライトアップ等、光源の光を効果的に拡散し、広い範囲に光を届けることができる。光学フィルタ、光拡散部は、照明の光出射側に設けられてよい。必要に応じて、最外部にカバーを設けてもよい。

[0134] 照明装置は例えば室内を照明する装置である。照明装置は白色、昼白色、その他青から赤のいずれの色を発光するものであってよい。それらを調光する調光回路を有してよい。照明装置は本発明の有機発光素子とそれに接続される電源回路を有してよい。電源回路は、交流電圧を直流電圧に変換する回路である。また、白とは色温度が4 2 0 0 Kで昼白色とは色温度が5 0 0 0 Kである。照明装置はカラーフィルタを有してもよい。

[0135] また、本実施形態に係る照明装置は、放熱部を有していてもよい。放熱部は装置内の熱を装置外へ放出するものであり、比熱の高い金属、液体シリコン等が挙げられる。

[0136] 図6Bは、本実施形態に係る移動体の一例である自動車の模式図である。当該自動車は灯具の一例であるテールランプを有する。自動車1 5 0 0は、テールランプ1 5 0 1を有し、ブレーキ操作等を行った際に、テールランプを点灯する形態であってよい。

[0137] テールランプ1 5 0 1は、本実施形態に係る有機発光素子を有してよい。テールランプは、有機EL素子を保護する保護部材を有してよい。保護部材はある程度高い強度を有し、透明であれば材料は問わないが、ポリカーボネート等で構成されることが好ましい。ポリカーボネートにフレンジカルボン酸誘導体、アクリロニトリル誘導体等を混ぜてよい。

[0138] 自動車1 5 0 0は、車体1 5 0 3、それに取り付けられている窓1 5 0 2を有してよい。窓は、自動車の前後を確認するための窓でなければ、透明なディスプレイであってもよい。当該透明なディスプレイは、本実施形態に係る有機発光素子を有してよい。この場合、有機発光素子が有する電極等の構成材料は透明な部材で構成される。

[0139] 本実施形態に係る移動体は、船舶、航空機、ドローン等であってよい。移動体は、機体と当該機体に設けられた灯具を有してよい。灯具は、機体の位置を知らせるための発光をしてよい。灯具は本実施形態に係る有機発光素子を有する。

[0140] 以上説明した通り、本実施形態に係る有機発光素子を用いた装置を用いることにより、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

[0141] 本実施例では青色発光材料を例として計算を実施し、それらを用いたデバイスにおいて実際に電子求引基、電子供与基を特定の位置に導入することでデバイスの色度を改善している。

[0142] <実施例 1 乃至 22 および比較例 1 乃至 11>

例示化合物 C 1 乃至 C 25 について、以下の方法で発光波長の計算を行った。以下の例示化合物 C 1 乃至 C 25 の母骨格は E 11, F 11, および G 11 である。

[0143] <発光波長の計算方法>

B3LYP/6-31G*で計算した最安定構造に対して時間依存密度汎関数法 (TD-B3LYP/6-31G*) によって計算される基底状態から励起状態への遷移波長を計算波長とする。

[0144] <NBO電荷の計算方法>

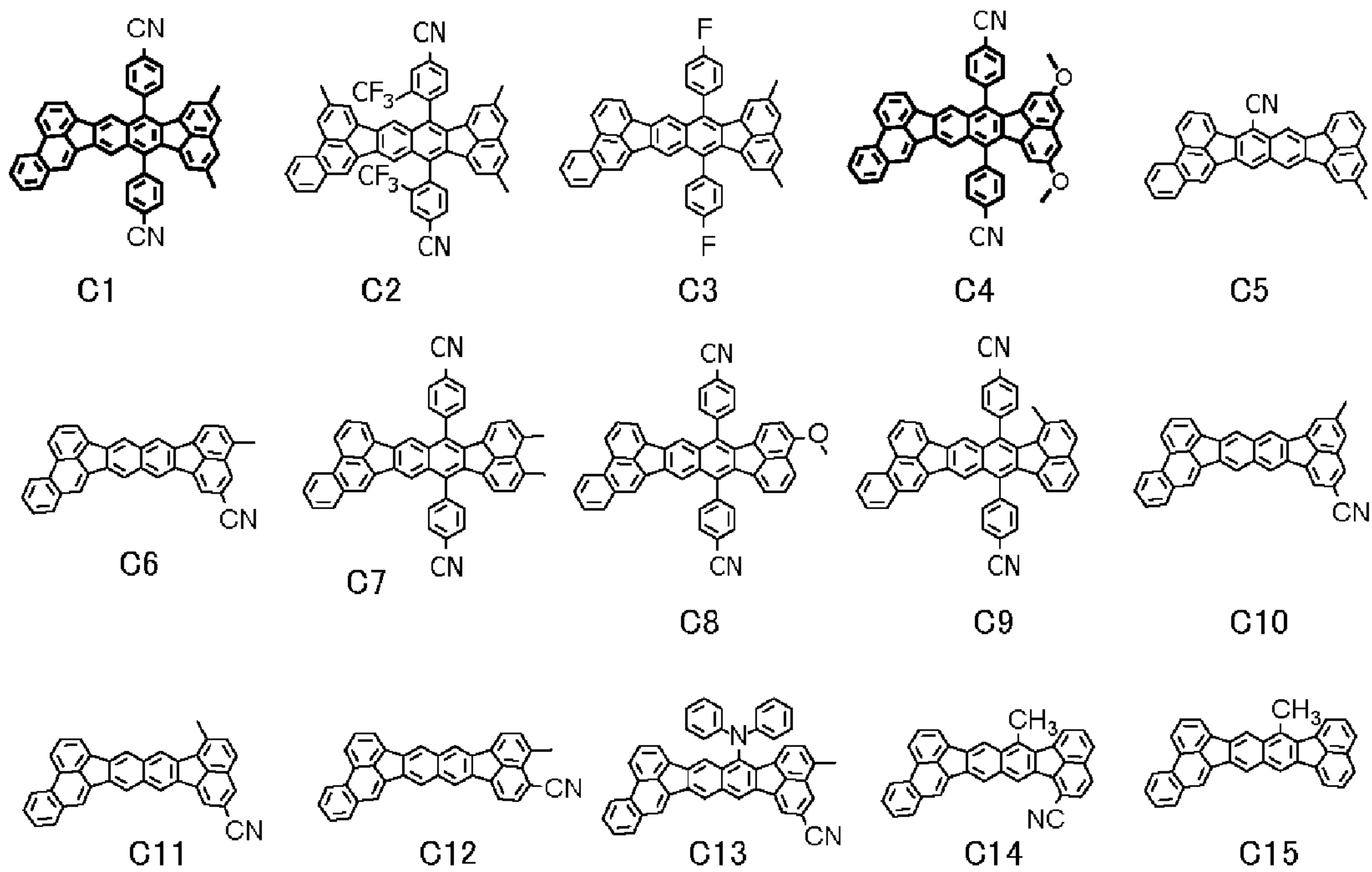
各原子における自然結合軌道 (NBO) 電荷は以下のように計算する。B3LYP/6-31G*法によって計算される電子状態について、自然結合軌道 (NBO) 法解析 [1] を行うことで、各原子の自然電子密度が得られる。各原子における自然電子密度と正電荷密度にあたる原子番号の和がNBO電荷である。NBO電荷は各原子における電氣的偏りを示す指標である。

(Weinhold, F.; Landis, C. R. (2001). "Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts". Chem. Educ. Res. Pract. Eur.

2 : 91-104.)

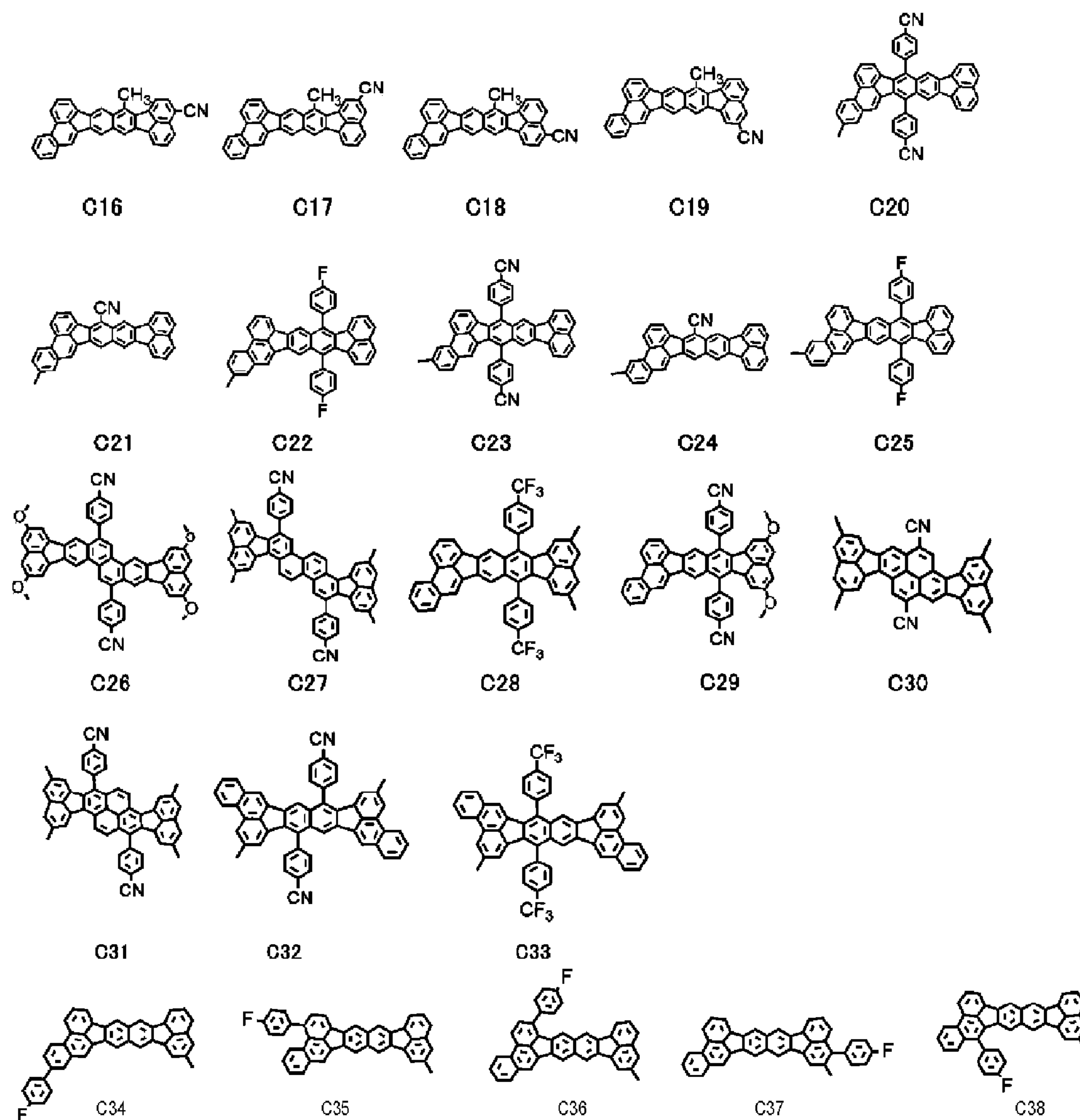
[0145] 上記に示した分子軌道計算には、現在広く用いられている Gaussian 09 (Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.) により実施した。

[0146] [化12]



[0147]

[化13]



[0148] 例示化合物C群は、例えば、以下の合成ルートにより合成することができる。

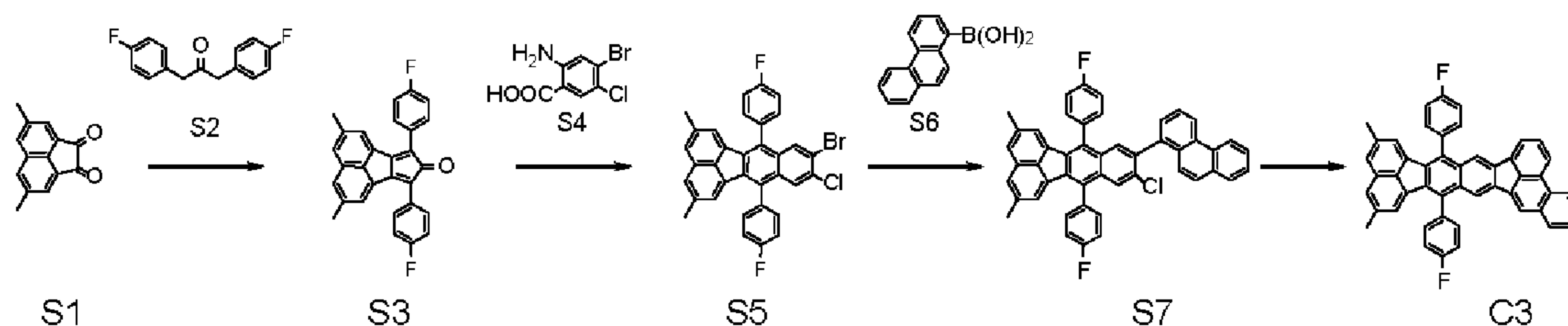
[0149] <合成例>

一般式E 1 1、F 1 1、G 1 1で表される有機化合物の例として、例示化合物C 3、C 2 5について合成例を示す。

[0150] [合成例 1] 例示化合物C 3の合成

[0151]

[化14]



[0152] (1) 化合物 S 3 の合成

200 ml のナスフラスコに、以下に示す試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物 E 1 : 2.10 g (10 mmol)

化合物 E 2 : 2.46 g (10 mmol)

エタノール : 100 ml

[0153] 次に、反応溶液を、窒素気流下で 70℃ に加熱し、KOH エタノール溶液を滴下した。さらに、この温度 (70℃) で 6 時間攪拌を行った。反応終了後、水を加えて、沈殿物を濾過した。濾過物を、メタノールで分散洗浄を行うことにより、黒灰色の化合物 S 3 を 3.15 g (収率 : 75%) 得た。

[0154] (2) 化合物 S 5 の合成

100 ml のナスフラスコに、以下に示す試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物 S 3 : 2.94 g (7 mmol)

化合物 S 4 : 2.25 g (9 mmol)

亜硝酸イソアミル : 1.05 g (9 mmol)

トルエン : 40 ml

[0155] 次に、反応溶液を、窒素気流下で 110℃ に加熱しこの温度 (80℃) で 3 時間攪拌を行った。反応終了後、水 40 ml で 2 回洗浄した。この有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、この溶液を濾過後、濾液を濃縮して茶褐色液体を得た。これをカラムクロマトグラフィー (クロロホルム/ヘプタン = 1 : 4) にて精製後、クロロホルム/メタノールで再結晶を行い、黄色結晶の S 5 を 3.46 g (収率 : 85%) 得た。

[0156] (3) 化合物 S 7 の合成

200 ml のナスフラスコに、以下に示す試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物 S 5 : 1. 7 5 g (3 m m o l)

化合物 S 6 : 0. 6 7 g (3 m m o l)

P d (P P h ₃) ₄ : 0. 2 g

トルエン : 5 0 m l

エタノール : 2 0 m l

2 M - 炭酸ナトリウム水溶液 : 5 0 m l

[0157] 次に、反応溶液を、窒素気流下で 8 0 ° C に加熱しこの温度 (8 0 ° C) で 6 時間攪拌を行った。反応終了後、水を加えて分液を行った後、クロロホルムに溶解した後、これをカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) にて精製後、クロロホルム / メタノールで再結晶を行うことにより、黄色結晶の化合物 S 7 を 1. 5 3 g (収率 : 7 5 %) 得た。

[0158] (4) 例示化合物 C 3 の合成

2 0 m l のナスフラスコに、以下に示す試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物 S 7 : 6 8 0 m g (1 m m o l)

P d (d b a) ₂ : 2 3 8 m g

P (C y) ₃ (トリシクロヘキシルフォスフィン) : 2 8 0 m g

D B U (ジアザビシクロウンデセン) : 0. 1 5 m l

D M F : 5 m l

[0159] 次に、反応溶液を、窒素気流下で 1 4 5 ° C に加熱しこの温度 (1 4 5 ° C) で 6 時間攪拌を行った。反応終了後、エタノールを加えて結晶を析出させた後に結晶をろ別し、水、エタノール、ヘプタンで順次分散洗浄を行った。次に、得られた紫色結晶をトルエンに加熱溶解した後、熱時ろ過、トルエン / メタノールで再結晶を行うことにより、濃赤色の例示化合物 C 3 を 0. 5 0 g (収率 : 7 8 %) 得た。

[0160] この化合物の純度は H P L C を用いて純度 9 9 % 以上であることを確認した。

[0161] なお、例示化合物 C 3 は、M A L D I - T O F - M S (B r u k e r 社製 A u t o f l e x L R F) を用いて質量分析を行った。

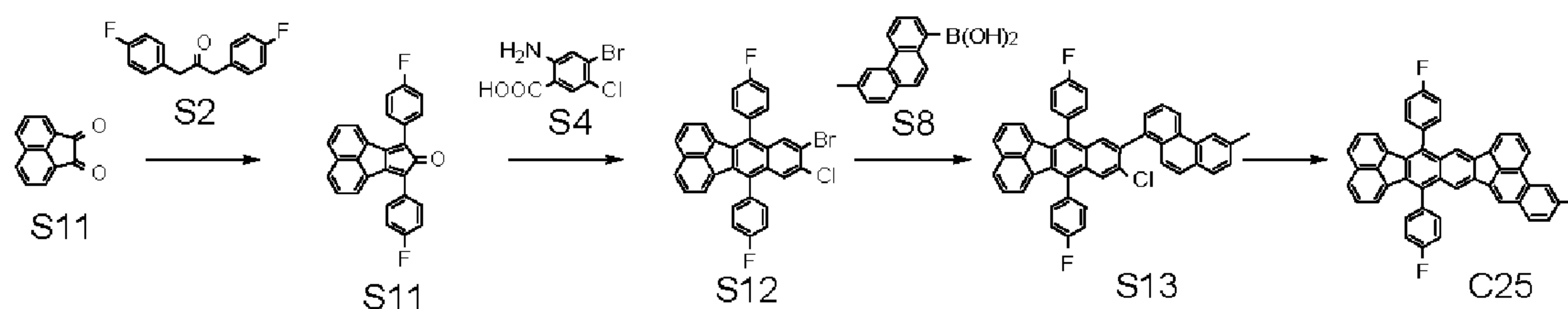
[MALDI-TOF-MS]

実測値： $m/z = 642.85$ 計算値： $C_{46}H_{20}N_4 = 642.7$

5

[0162] [合成例2] 例示化合物C25の合成

[0163] [化15]



[0164] (1) 化合物S11の合成

200 ml のナスフラスコに、以下に示す試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物S11：1.82 g (10 mmol)

化合物S2：2.46 g (10 mmol)

エタノール：100 ml

[0165] 次に、反応溶液を、窒素気流下で70℃に加熱し、KOHエタノール溶液を滴下した。さらに、この温度(70℃)で6時間攪拌を行った。反応終了後、水を加えて、沈殿物を濾過した。濾過物を、メタノールで分散洗浄を行うことにより、黒灰色の化合物S11を2.94 g (収率：75%) 得た。

[0166] (2) 化合物S5の合成

100 ml のナスフラスコに、以下に示す試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物S11：2.75 g (7 mmol)

化合物S4：2.25 g (9 mmol)

亜硝酸イソアミル：1.05 g (9 mmol)

トルエン：40 ml

[0167] 次に、反応溶液を、窒素気流下で110℃に加熱しこの温度(80℃)で3時間攪拌を行った。反応終了後、水40 ml で2回洗浄した。この有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、この溶液を濾過後、濾液を濃縮して茶褐色液体を得た。これをカラムクロマトグラフィー(ク

クロロホルム／ヘプタン＝１：４）にて精製後、クロロホルム／メタノールで再結晶を行い、黄色結晶のE 5を3.30 g（収率：85％）得た。

[0168] （３）化合物S 7の合成

200 mlのナスフラスコに、以下に示す試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物S 12：1.66 g（3 mmol）

化合物S 8：0.71 g（3 mmol）

Pd（PPh₃）₄：0.2 g

トルエン：50 ml

エタノール：20 ml

2 M－炭酸ナトリウム水溶液：50 ml

[0169] 次に、反応溶液を、窒素気流下で80℃に加熱しこの温度（80℃）で6時間攪拌を行った。反応終了後、水を加えて分液を行った後、クロロホルムに溶解した後、これをカラムクロマトグラフィー（クロロホルム）にて精製後、クロロホルム／メタノールで再結晶を行うことにより、黄色結晶の化合物S 7を1.50 g（収率：75％）得た。

[0170] （４）例示化合物C 3の合成

20 mlのナスフラスコに、以下に示す試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物S 7：670 mg（1 mmol）

Pd（dba）₂：238 mg

P（Cy）₃（トリシクロヘキシルフォスフィン）：280 mg

DBU（ジアザビシクロウンデセン）：0.15 ml

DMF：5 ml

[0171] 次に、反応溶液を、窒素気流下で145℃に加熱しこの温度（145℃）で6時間攪拌を行った。反応終了後、エタノールを加えて結晶を析出させた後に結晶をろ別し、水、エタノール、ヘプタンで順次分散洗浄を行った。次に、得られた紫色結晶をトルエンに加熱溶解した後、熱時ろ過、トルエン／メタノールで再結晶を行うことにより、濃赤色の例示化合物C 3を0.49 g（収率：78％）得た。

[0172] この化合物の純度はHPLCを用いて純度99%以上であることを確認した。

[0173] なお、例示化合物C3は、MALDI-TOF-MS (Bruker社製 Autoflex LRF) を用いて質量分析を行った。

[MALDI-TOF-MS]

実測値: $m/z = 628.80$ 計算値: $C_{46}H_{20}N_4 = 628.72$

[0174] 以下の表3に計算結果を示す。なお、表3における短波長シフト計算値は、ストークスシフトを差し引いた値となっている。計算内にストークスシフト量が包含されているからである。短波長シフト計算値が0の場合にストークスシフトのみに起因するシフト計算値が算出される。

[0175] なお、表3には、(2)-2に記載した「電子供与基が結合している炭素原子の自然結合軌道(NBO)の電荷値が、両隣のいずれの炭素原子の自然結合軌道の電荷値以下であること」を条件1と記載した。また、(2)-3に記載した「電子供与基が結合している炭素原子の自然結合軌道(NBO)の電荷値は両隣の炭素原子のNBO電荷値のいずれかよりも0.02以上小さいこと」を条件2と記載した。

[0176]

[表3]

表3

実施例No.	化合物名	$\Sigma C_H > \Sigma C_L $	電子求引基 E-Eb (eV)	条件1	条件2	短波長 シフト計算値 (nm)	短波化 効果
実施例 1	C 1	○	-1.77	○	○	4.5	○
実施例 2	C 2	○	-2.04	○	○	6.4	○
実施例 3	C 3	○	-0.81	○	○	1	○
実施例 4	C 4	○	-1.77	○	○	4.4	○
実施例 5	C 5	○	-1.51	○	○	4.9	○
実施例 6	C 2 0	○	-1.77	○	×	1.3	○
実施例 7	C 2 1	○	-1.51	○	×	4.2	○
実施例 8	C 2 3	○	-1.77	○	×	0.1	○
実施例 9	C 2 4	○	-1.51	○	×	2.7	○
実施例10	C 2 6	○	-1.77	○	○	1	○
実施例11	C 2 7	○	-1.77	○	○	8.5	○
実施例12	C 2 8	○	-1.3	○	○	2.7	○
実施例13	C 2 9	○	-1.77	○	○	5.2	○
実施例14	C 3 0	○	-1.51	○	○	13.8	○
実施例15	C 3 1	○	-1.77	○	○	6.6	○
実施例16	C 3 2	○	-1.77	○	○	3.3	○
実施例17	C 3 3	○	-1.3	○	○	2.3	○
実施例18	C 7	○	-1.77	×	×	-2	△
実施例19	C 8	○	-1.77	×	×	-0.4	△
実施例20	C 9	○	-1.77	×	×	-5.6	△
実施例21	C 2 2	○	-0.81	○	×	-1.5	△
実施例22	C 2 5	○	-0.81	○	×	-2.3	△
比較例 1	C 6	×	-1.51	×	×	-14.5	×
比較例 2	C 1 0	×	-1.51	○	○	-9.2	×
比較例 3	C 1 1	×	-1.51	×	×	-12.7	×
比較例 4	C 1 2	×	-1.51	×	×	-31.4	×
比較例 5	C 1 3	×	-1.51	×	×	-17	×
比較例 6	C 1 4	×	-1.51	○	○	-34.1	×
比較例 7	C 1 5	—	—	○	○	-4.4	×
比較例 8	C 1 6	×	-1.51	○	○	-33	×
比較例 9	C 1 7	×	-1.51	○	○	-17.2	×
比較例 1 0	C 1 8	×	-1.51	○	○	-29.9	×
比較例 1 1	C 1 9	×	-1.51	○	○	-15.5	×

[0177] ＜実施例 1 乃至 5＞

実施例 1 乃至 5 の有機化合物は、一般式 G 1 1 で表される有機化合物である。これら有機化合物は、電子求引基の置換基位置が式（1）を満たし、かつ、電子供与基の置換位置が（2）－1 乃至（2）－3 を満たしている。実施例 1 乃至 5 では、有機化合物の発光波長が、電子求引基および電子供与基の効果により短波長化している。

[0178] ＜実施例 6 乃至 9＞

実施例 6 乃至 9 の有機化合物は、一般式 E 1 で表される有機化合物である

。これら有機化合物は、電子求引基の置換位置が式（１）を満たしている。一般式 E 1 で表される有機化合物は、電子求引基の効果により短波長化している。

[0179] <実施例 1 0 乃至 1 7>

実施例 1 0 乃至 1 7 の有機化合物は、電子求引基の置換位置が式（１）を満たし、かつ、電子供与基の置換位置が（２）を満たしている。実施例 1 乃至 9 で示した有機化合物以外の一般式に属する化合物においても短波長化することが分かる。

[0180] <実施例 1 8 乃至 2 2>

実施例 1 8 乃至 2 2 の有機化合物は、式（１）の条件を満たしているものの、電子供与基が電子求引基の他に設けられている。電子求引基の置換位置が（２）を満たしていないため、化合物全体としては、母骨格よりも長波長化している。しかし、電子求引基を設けない場合と比べると、短波長化しているため、評価は、○と×との間で△としている。電子求引基を設けることで短波長化の効果を奏しているものの、電子供与基の条件を満たす方がさらに好ましい。

[0181] <実施例 2 3>

図 1 D に示すように、実施例 2 3 の化合物 C 3 4 の電子求引基は L U M O の軌道係数の無い母骨格の末端の芳香環の炭素に置換している。C 3 4 は、（２）を満たすことで短波長化していることがわかる。

[0182]

[表4]

表4

実施例No.	化合物名	C _L ~0	条件 2	短波長 シフト計算値 (nm)	短波化
実施例23	C34	○	○	0.2	○
比較例12	C35	×	○	-2.7	×
比較例13	C36	×	○	-5.1	×
比較例14	C37	×	○	-5.1	×
比較例15	C38	×	○	-2.2	×

[0183] <実施例 2 4>

本実施例では、以下のように表5に示す構成の有機発光素子を作製した。具体的には、基板上に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、電子ブロッキング層、発光層、正孔ブロッキング層、電子輸送層、電子注入層、陰極が順次形成されたボトムエミッション型構造の有機発光素子である。

[0184] まずガラス基板上にITOを成膜し、所望のパターニング加工を施すことによりITO電極（陽極）を形成した。この時、ITO電極の膜厚を100nmとした。このようにITO電極が形成された基板をITO基板として、以下の工程で使用した。次に、 1.33×10^{-4} Paの真空チャンバー内における抵抗加熱による真空蒸着を行って、上記ITO基板上に、表5に示す有機化合物層及び電極層を連続成膜した。なお、この時、対向する電極（金属電極層、陰極）の電極面積が3mm²となるようにした。

[0185]

[表5]

表 5

	材料			膜厚／ n m
陰極	A l			1 0 0
電子注入層 (E I L)	L i F			1
電子輸送層 (E T L)	E T 5			3 5
正孔ブロッキング層 (H B L)	E T 1 7			1 0
発光層 (E M L)	ホスト	E M 3	重量比 E M 3 : C 1 = 9 9 : 1	2 5
	ゲスト	C 1		
電子ブロッキング層 (E B L)	H T 1 2			4 5
正孔輸送層 (H T L)	H T 3			6 8
正孔注入層 (H I L)	H T 1 6			5

[0186] <実施例 2 5 乃至 3 2、比較例 1 7 乃至 3 2>

発光層のゲストを表 6 に示す化合物に変更した以外は、実施例 2 4 と同様にして、有機発光素子を作製した。なお、例示化合物 A 4 1 と例示化合物 C 1、例示化合物 A 4 2 と例示化合物 C 3、例示化合物 B 2 4 と例示化合物 C 4 は同じ化合物である。

[0187] <有機発光素子の色度座標改善>

有機発光素子の短波長化の効果は、有機発光素子の発光スペクトルの色度座標として評価した。作製した有機発光素子の発光スペクトルを測定した。電流電圧特性をヒューレッドパッカー社製・微小電流計 4 1 4 0 B で測定し、輝度および発光スペクトルはトプコン社製 S R - 3 A で測定した。発光

スペクトルの測定は $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流を流して測定した。

[0188] 有機発光素子の発光スペクトルの色度を、無置換の母骨格を発光材料として用いたデバイスと比較した結果を実施例 24 の結果と合わせて、表 6 に示す。本実施例における発光材料は青色発光をするため、青色発光の純度を高める方向に色度座標が変化した場合を「効果あり (○)」と判定した。例えば実施例 24 は例示化合物 C1 を用いた有機発光素子であり、無置換の母骨格を用いた有機発光素子（不記載）に対して青色発光の色度改善が見られた。

[0189] 青発光の目標色度の参考値として sRGB 規格の CIE (x, y) = (0.15, 0.06) を考える。各実施例の有機発光素子が示した発光色度は目標色度座標 (0.15, 0.06) に向かって移動がみられ、色度座標の改善が見られた。

[0190] <有機発光素子の駆動寿命>

作製した有機発光素子について、電流密度 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ での連続駆動試験を行い、輝度劣化の半減寿命を測定した。判定基準は、180 時間以上を A, 180 時間未満を B 判定とした。結果を表 6 に示す。

[0191]

[表6]

表6

実施例No.	EML		色度座標 改善	駆動半減 寿命
	ホスト	ゲスト		
実施例24	EM3	C1	○	A
実施例25	EM3	C2	○	A
実施例26	EM3	C3	○	A
実施例27	EM3	C4	○	B
実施例28	EM3	C5	○	A
実施例29	EM3	C20	○	A
実施例30	EM3	C21	○	A
実施例31	EM3	C23	○	A
実施例32	EM3	C24	○	A
比較例16	EM3	C6	×	A
比較例17	EM3	C7	×	A
比較例18	EM3	C8	×	B
比較例19	EM3	C9	×	A
比較例20	EM3	C10	×	A
比較例21	EM3	C11	×	A
比較例22	EM3	C12	×	A
比較例23	EM3	C13	×	B
比較例24	EM3	C14	×	A
比較例25	EM3	C15	×	A
比較例26	EM3	C16	×	A
比較例27	EM3	C17	×	A
比較例28	EM3	C18	×	A
比較例29	EM3	C19	×	A
比較例30	EM3	C22	×	A
比較例31	EM3	C25	×	A

[0192] 表6に示す通り、実施例24乃至26、実施例28乃至32において、半減寿命が180時間以上であることを確認した。一方で、実施例21は半減寿命が180時間に達しなかった。比較例18、23は、その他の比較例に比べて駆動寿命が短く、B判定だった。これら実施例及び比較例に用いられ

た有機化合物は、本明細書における構成（３）または（４）を満たしていないので、有機化合物の安定性が相対的に低いので、駆動寿命が相対的に低い結果となった。

[0193] 以上の実施例 2 4 乃至 3 2 の結果から、青色発光の色度改善しかつ駆動寿命の優れた有機発光素子が提供できる。

[0194] <実施例 3 3>

本実施例では、表 7 に示す構成の有機発光素子を作製した。具体的には、基板上に陽極、正孔注入層、正孔輸送層、電子ブロッキング層、第一発光層、第二発光層、正孔ブロッキング層、電子輸送層、電子注入層、陰極が順次形成されたトップエミッション型構造の有機発光素子である。

[0195] ガラス基板上に、スパッタリング法で Al と Ti との積層膜を 40 nm 成膜し、フォトリソグラフィ技術を用いてパターンニングし、陽極を形成した。なお、この時、対向する電極（金属電極層、陰極）の電極面積が 3 mm^2 となるようにした。続いて、真空蒸着装置（アルバック社製）に、洗浄済みの電極までを形成した基板と材料を取り付け、 $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$) まで排気した後、UV／オゾン洗浄を施した。その後、表 7 に示される層構成で各層の製膜を行い、最後に、窒素雰囲気下において封止を行った。

[0196]

[表7]

表 7

	材料			膜厚 (nm)
陰極	Mg	重量比 Mg : Ag = 50 : 50		10
	Ag			
電子注入層 (EIL)	LiF			1
電子輸送層 (ETL)	ET2			30
正孔ブロッキング層 (HBL)	ET12			70
第二発光層 (2nd EML)	第二ホスト	EM1	重量比 EM1 : C1 = 99.4 : 0.6	10
	第二ゲスト (青ドーパント)	A1		
第一発光層 (1st EML)	第一ホスト	EM1	重量比 EM1 : RD7 : GD9 = 96.7 : 0.3 : 3.0	10
	第一ゲスト (赤ドーパント)	RD7		
	第三ゲスト (緑ドーパント)	GD9		
電子ブロッキング層 (EBL)	HT7			10
正孔輸送層 (HTL)	HT2			20
正孔注入層 (HIL)	HT16			5

[0197] 得られた素子について、素子の特性を測定・評価した。得られた素子は、良好な白色発光を示した。また、得られた白色発光スペクトルから、RGBカラーフィルター透過後の青の色度座標を見積もり、sRGBにおける青の色度座標は（0.15、0.12）であった。

[0198] <実施例34乃至36、比較例32乃至34>

表8に示される化合物に適宜変更する以外は、実施例33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33と同様に素子の特性を測定・評価した。判定基準は、180時間以上をA判定、180時間未満をB判定とした。測定の結果を表8に示す。

[0199] [表8]

表8

実施例NO.	1 s t E M L			2 n d E M L		青色度座標	駆動半減 寿命
	第一ホスト	第一ゲスト	第三ゲスト	第二ホスト	第二ゲスト	(x, y)	
実施例33	EM1	RD7	GD9	EM1	C1	(0.15, 0.12)	A
実施例34	EM1	RD7	GD9	EM1	C3	(0.15, 0.12)	A
実施例35	EM1	RD7	GD9	EM1	C4	(0.15, 0.13)	B
比較例32	EM1	RD7	GD9	EM1	C7	(0.16, 0.19)	A
比較例33	EM1	RD7	GD9	EM1	C8	(0.18, 0.27)	B
比較例34	EM1	RD7	GD9	EM1	C13	(0.19, 0.27)	B

[0200] 表8より、実施例33乃至35では青色度座標の改善が見られ純青により近づく改善が見られた。これらは無置換の母骨格を発光材料として用いたデバイスよりも青色度座標は改善していた。一方、比較例32乃至34では青色度座標は純青から離れた色度座標を示した。なお、駆動半減寿命は母骨格と置換基が炭素－炭素結合となる実施例33および34が、実施例35よりも優れていた。

[0201] 上記の結果から、白色発光素子として比較すると、本発明の白色発光素子は青色発光領域のsRGBの色再現範囲に対してより色再現範囲を広げることができる。これは本発明の一実施形態に係る有機化合物がより短波長で青発光することに起因する。

[0202] 本発明は上記実施の形態に制限されるものではなく、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、様々な変更及び変形が可能である。従って、本発明の範囲を公にするために以下の請求項を添付する。

[0203] 本願は、2019年11月1日提出の日本国特許出願特願2019-200318を基礎として優先権を主張するものであり、その記載内容の全てをここに援用する。

請求の範囲

[請求項1] 縮環構造である母骨格と、前記母骨格に結合した電子求引基と、前記母骨格に結合した電子供与基と、を有する有機化合物であって、前記電子求引基は、前記母骨格において以下の関係を満たす位置に結合していることを特徴とする有機化合物。

$$\sum |C_H| > \sum |C_L| \quad \cdots (1)$$

(C_H : 母骨格のHOMOにおける置換部位の炭素の2PZ原子軌道係数とする)

(C_L : 母骨格のLUMOにおける置換部位の炭素の2PZ原子軌道係数とする)

[請求項2] 前記電子求引基が以下の式(2)を満たし、前記電子供与基は母骨格において両隣の炭素原子のうち少なくとも一つが置換基の導入が可能な炭素原子に設けられ、前記母骨格の前記電子供与基を有する炭素原子における自然結合軌道の電荷値が、前記炭素原子の隣の炭素原子における自然結合軌道の電荷値以下かつ、前記炭素原子の他方の隣の炭素原子における自然結合軌道の電荷値以下であることを特徴とする有機化合物。

$$E - E_b \leq -1.51 \quad (eV) \quad \cdots (2)$$

(E : 前記母骨格に設けられた置換基のLUMO準位、 E_b : 前記置換基から前記電子求引基を除いた構造のLUMO準位)

[請求項3] 前記母骨格の前記電子供与基を有する炭素原子における自然結合軌道の電荷値が、前記炭素原子の両隣のいずれかの炭素原子における自然結合軌道の電荷値よりも、0.02以上小さいことを特徴とする請求項2に記載の有機化合物。

[請求項4] 縮環構造である母骨格と、前記母骨格に結合した電子求引基と、前記母骨格に結合した電子供与基と、を有する有機化合物であって、
前記電子供与基は、母骨格において両隣の炭素原子のうち少なくとも一つが置換基の導入が可能な炭素原子に設けられ、前記母骨格の前

記電子供与基を有する炭素原子における自然結合軌道の電荷値が、前記炭素原子の隣の炭素原子における自然結合軌道の電荷値以下かつ、前記炭素原子の他方の隣の炭素原子における自然結合軌道の電荷値以下であることを特徴とする有機化合物。

[請求項5] 母骨格の中に5員環が一つ以上含まれ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有機化合物。

[請求項6] 前記電子供与基はメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、t-ブチル基およびそれらが置換したアリール基のいずれか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有機化合物。

[請求項7] 前記電子求引基は、シアノ基、フッ素、塩素、臭素、およびこれらを有するアリール基のいずれか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有機化合物。

[請求項8] 陽極と陰極と、

前記陽極と前記陰極との間に配置される有機化合物層と、を有する有機発光素子において、前記有機化合物層が、請求項1乃至7のいずれか一項に記載の有機化合物を有することを特徴とする有機発光素子。

[請求項9] 前記有機化合物層が発光層であることを特徴とする、請求項8に記載の有機発光素子。

[請求項10] 青色発光す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] 前記発光層と積層して配置される別の発光層を更に有し、前記別の発光層は前記発光層が発する発光色とは異なる色を発光することを特徴とする請求項8または9に記載の有機発光素子。

[請求項12] 白色発光することを特徴とする請求項11に記載の有機発光素子。

[請求項13] カラーフィルタをさらに有することを特徴とする請求項1乃至12のいずれか一項に記載の有機発光素子。

[請求項14] 複数の画素を有し、前記複数の画素の少なくとも一つが、請求項8乃至13のいずれか一項に記載の有機発光素子と、前記有機発光素子

に接続されたトランジスタと、を有することを特徴とする表示装置。

[請求項15] 複数のレンズを有する光学部と、前記光学部を通過した光を受光する撮像素子と、前記撮像素子が撮像した画像を表示する表示部と、を有し、

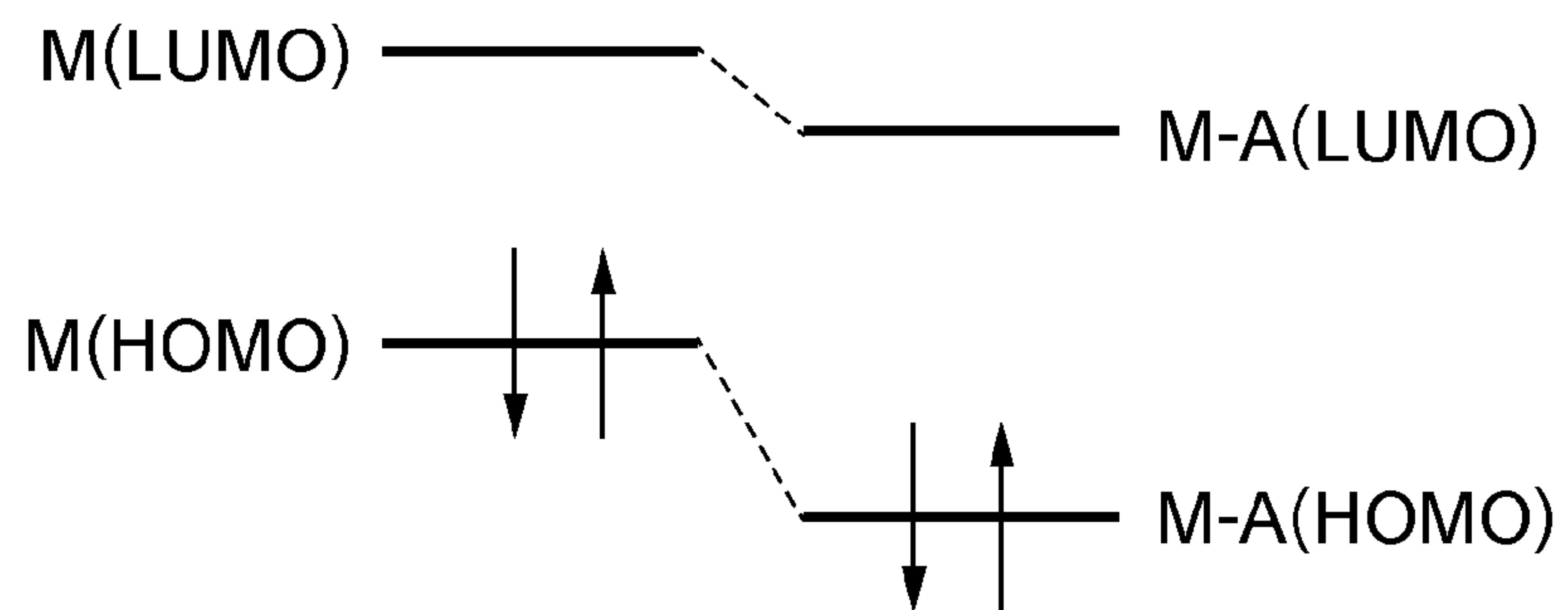
前記表示部は請求項8乃至13のいずれか一項に記載の有機発光素子を有することを特徴とする光電変換装置。

[請求項16] 請求項8乃至13のいずれか一項に記載の有機発光素子を有する表示部と、前記表示部が設けられた筐体と、前記筐体に設けられ、外部と通信する通信部と、を有することを特徴とする電子機器。

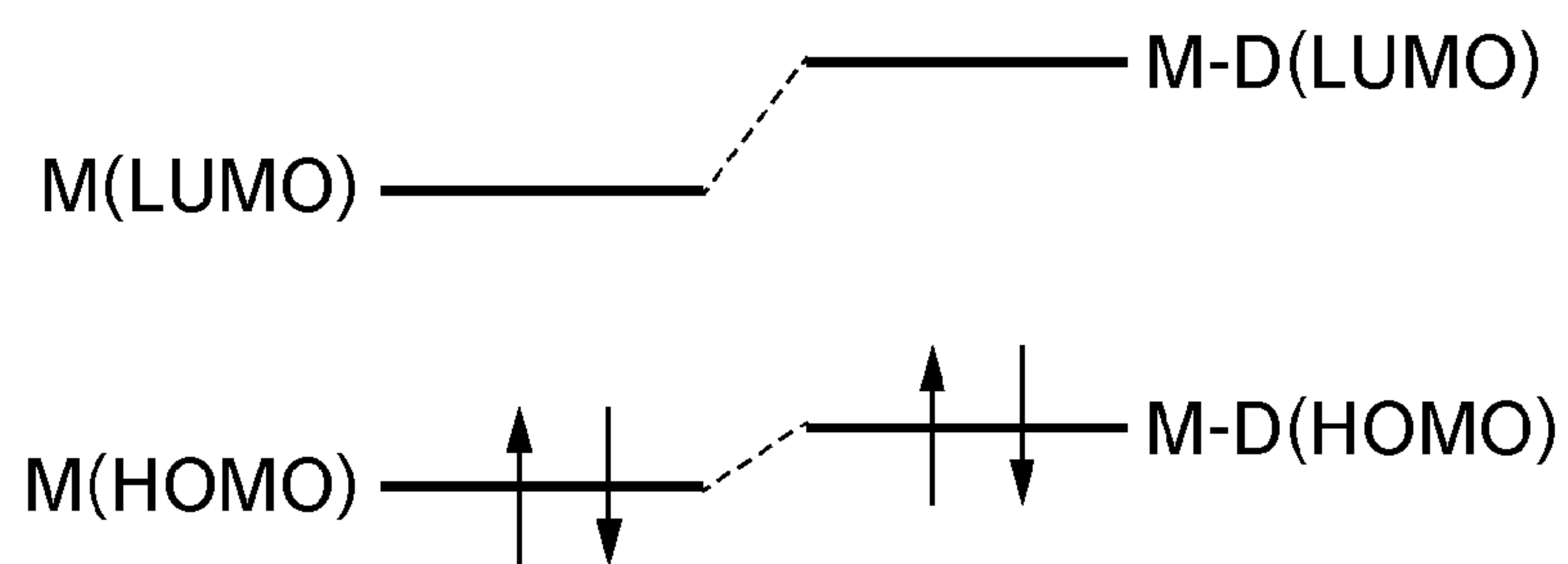
[請求項17] 請求項8乃至13のいずれか一項に記載の有機発光素子を有する光源と、前記光源が発する光を透過する光拡散部または光学フィルタと、を有することを特徴とする照明装置。

[請求項18] 請求項8乃至13のいずれか一項に記載の有機発光素子を有する灯具と、前記灯具が設けられた機体と、を有することを特徴とする移動体。

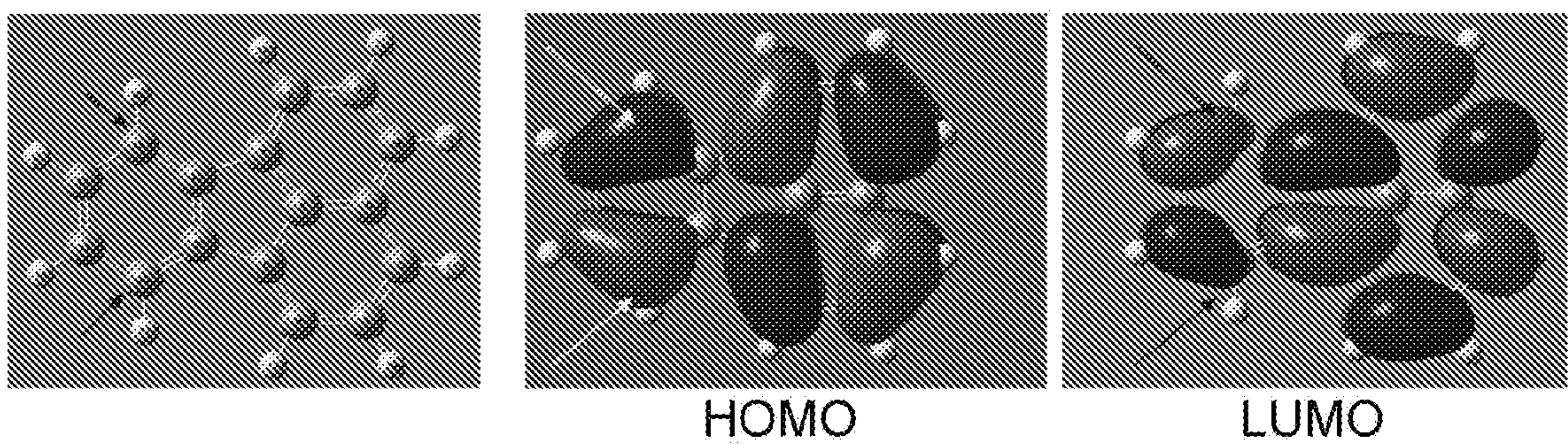
[図1A]



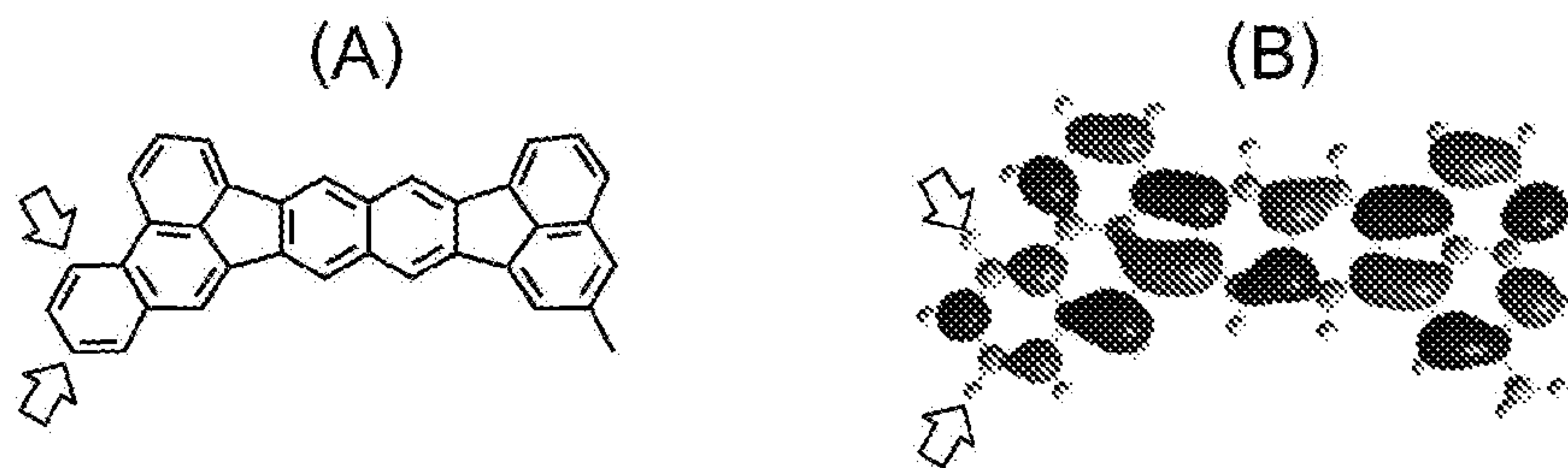
[図1B]



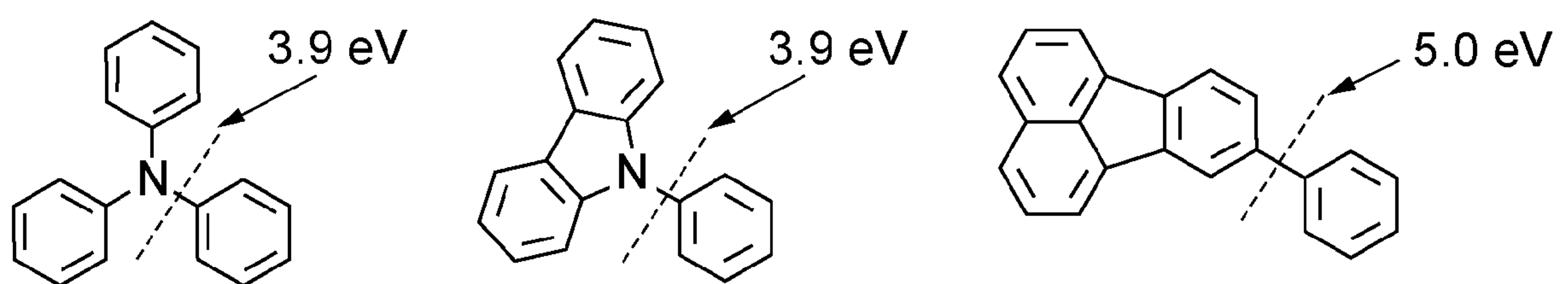
[図1C]



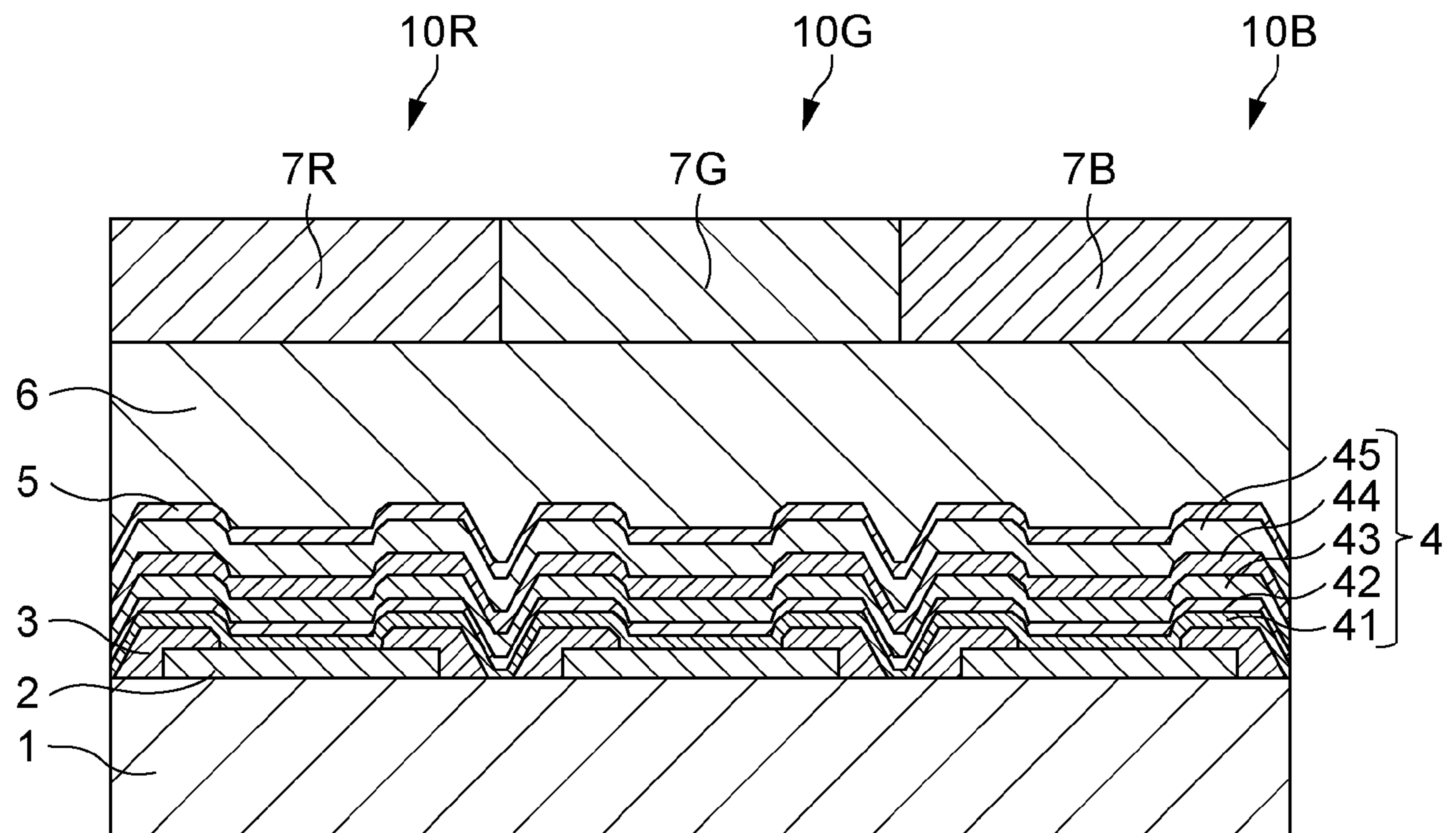
[図1D]



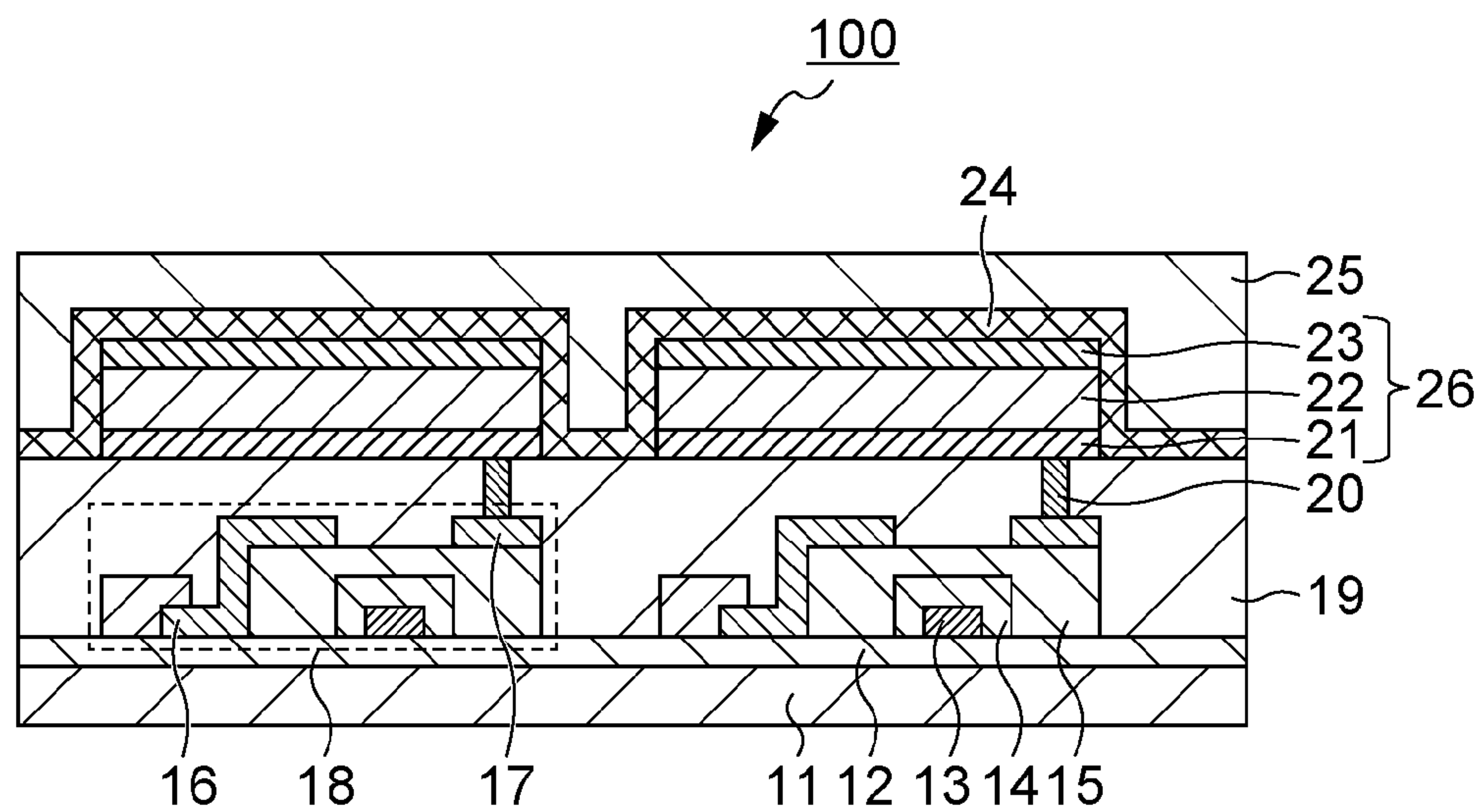
[図1E]



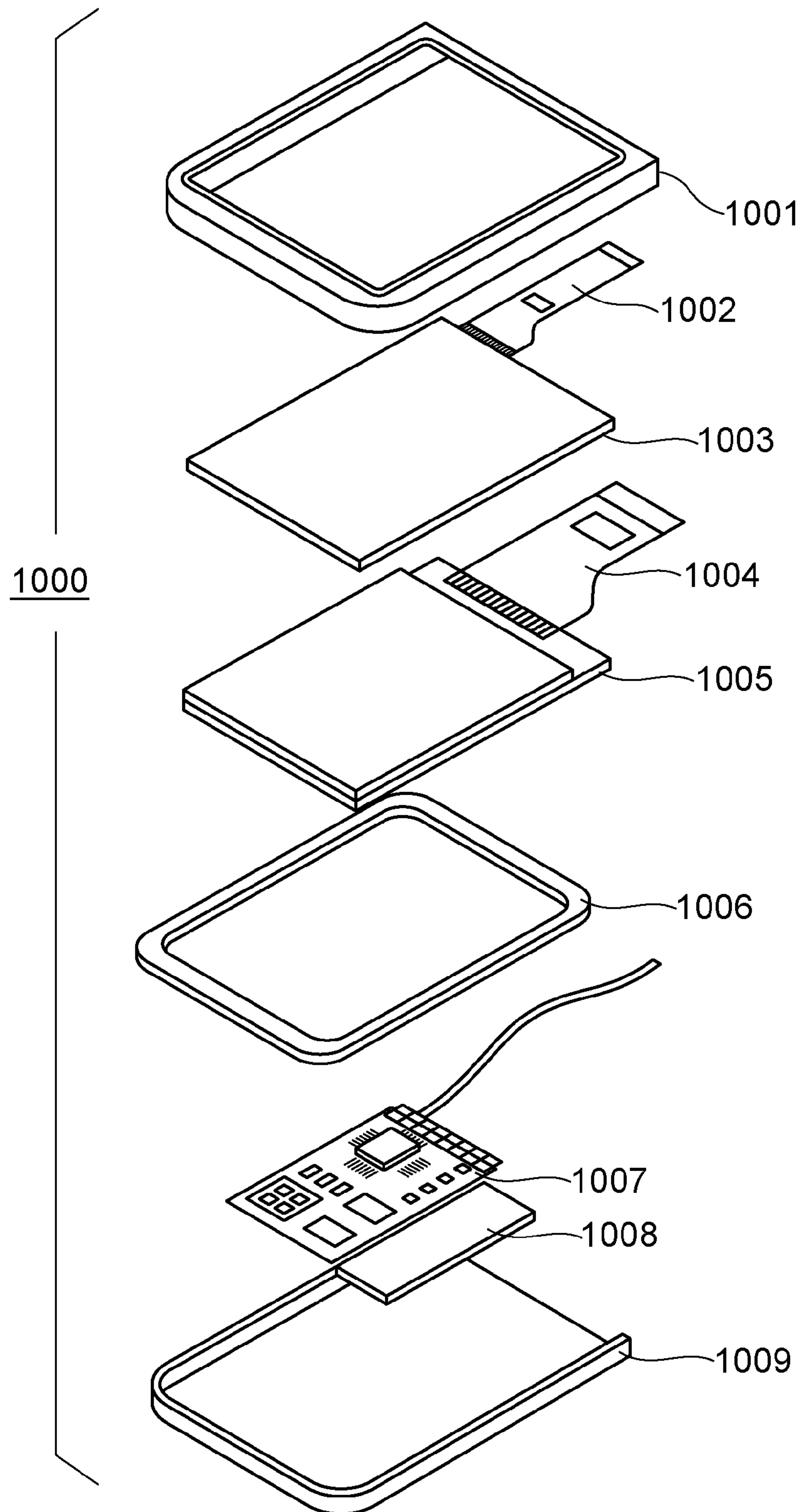
[図2A]



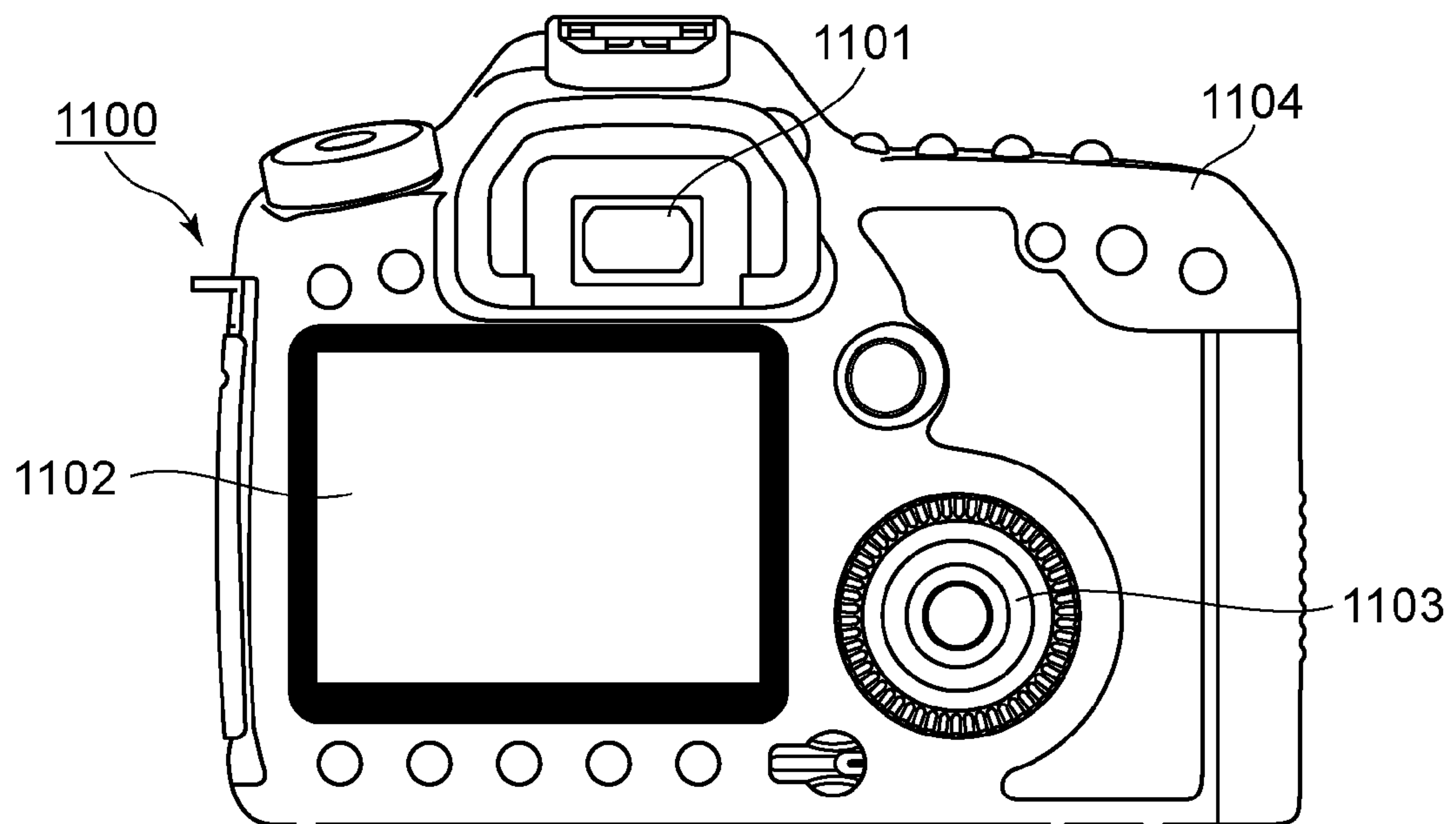
[図2B]



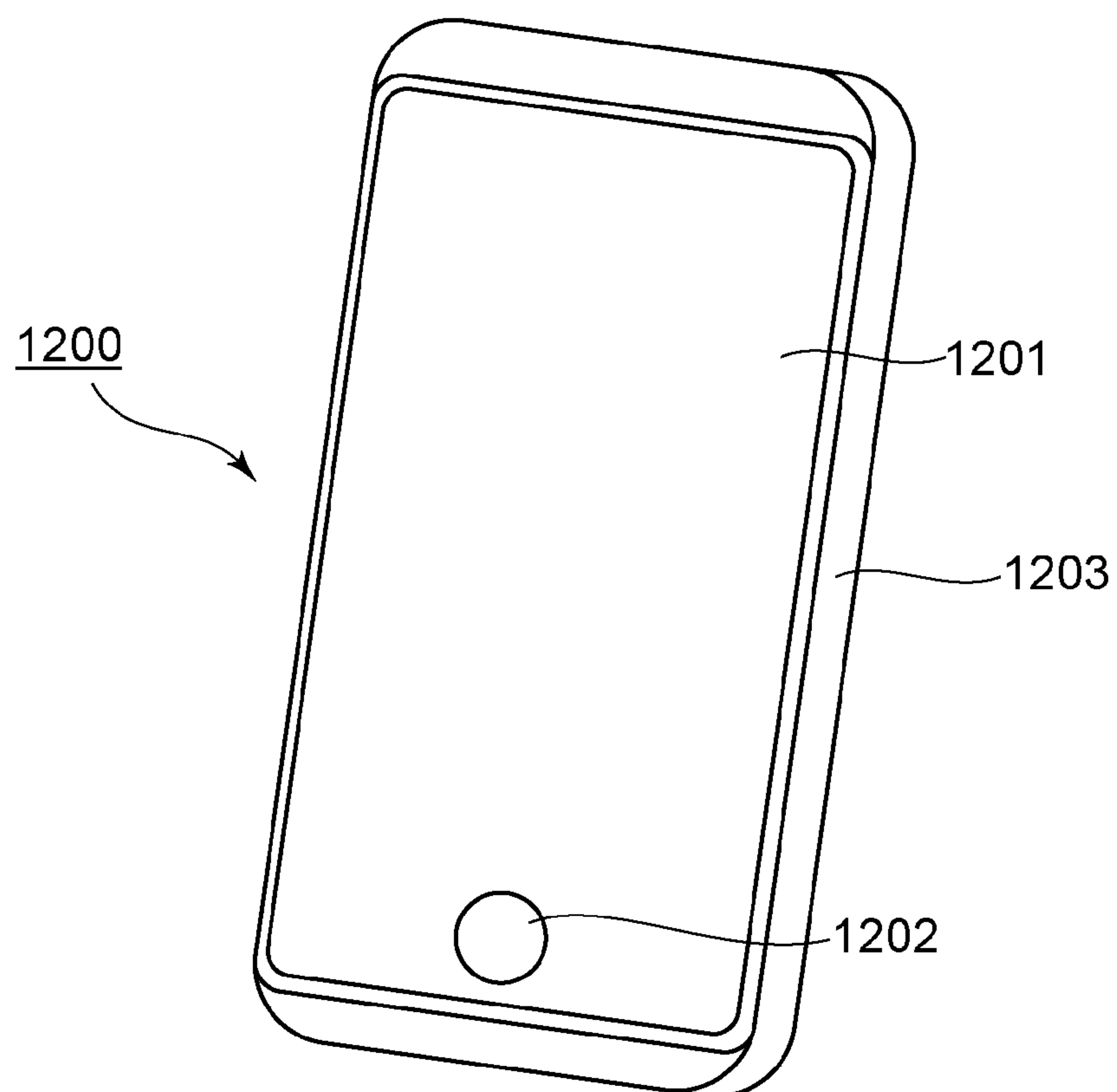
[図3]



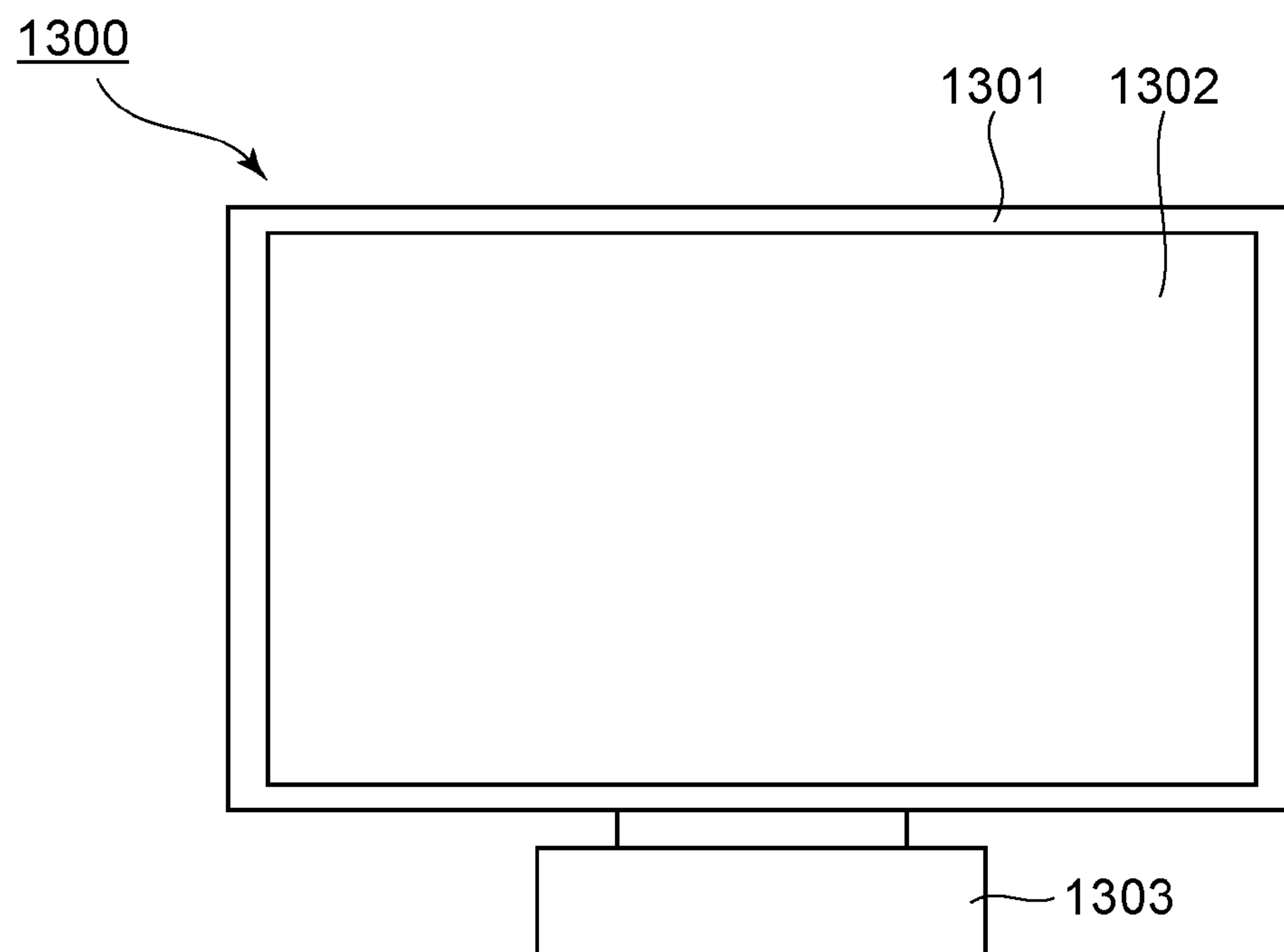
[図4A]



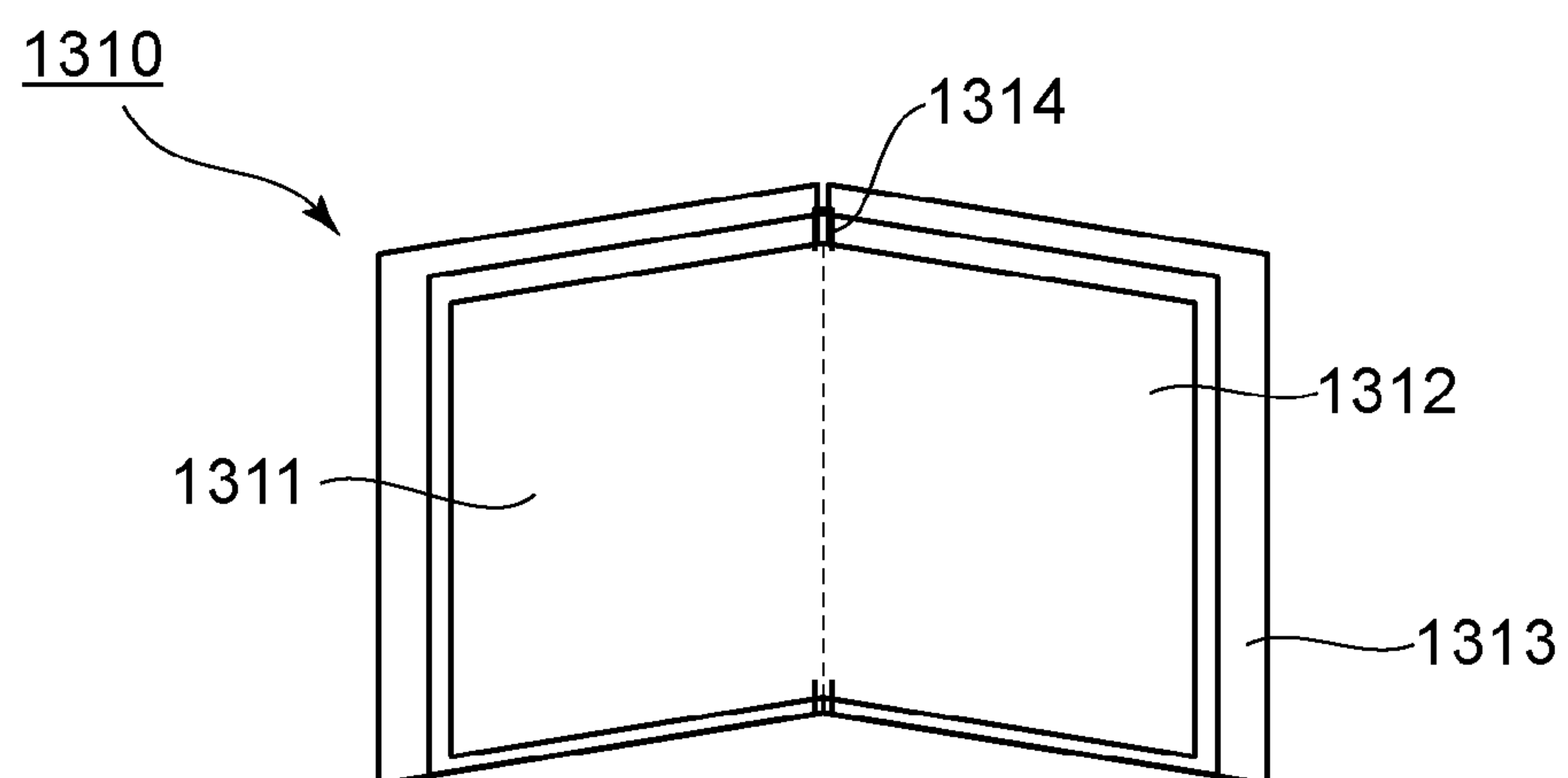
[図4B]



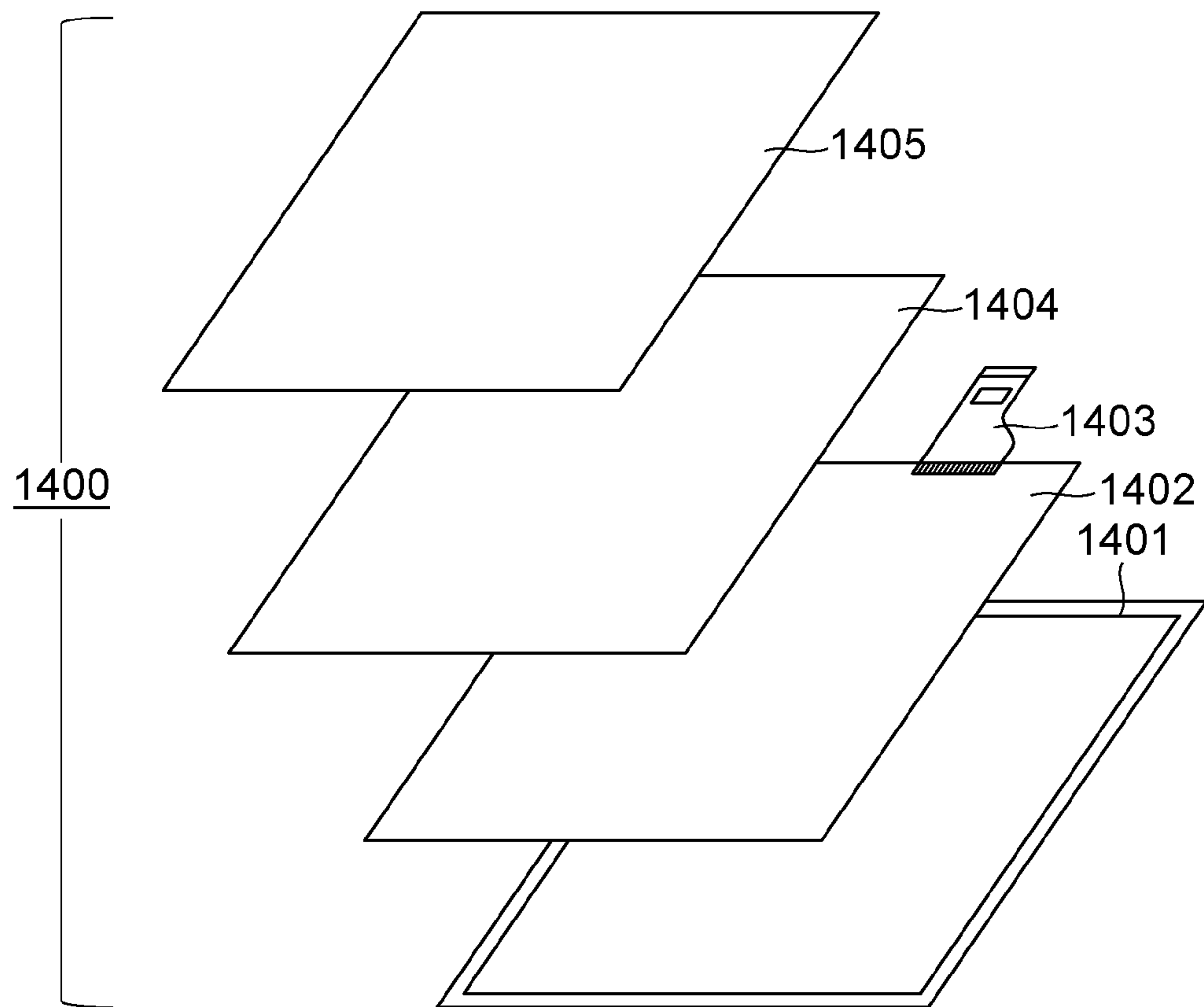
[図5A]



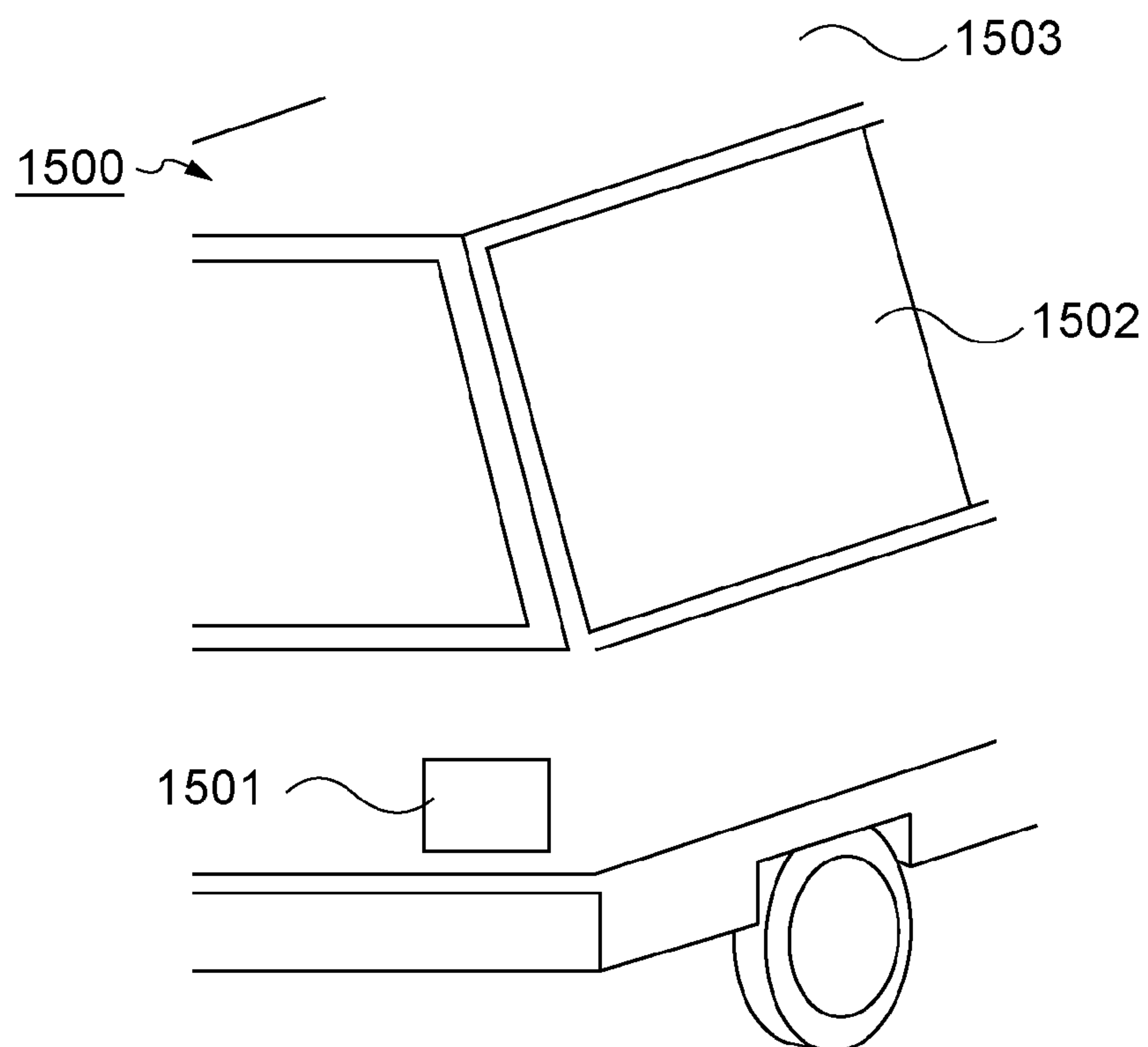
[図5B]



[図6A]



[図6B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/038736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 22/08(2006.01)i; C07C 25/22(2006.01)i; C07C 255/51(2006.01)i; C07C 255/52(2006.01)i; C07C 255/54(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; G02B 5/20(2006.01)i

FI: C07C25/22 CSP; C07C255/51; C07C255/54; C07C255/52; C07C22/08; G02B5/20 101; C09K11/06 610

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C22/00; C07C25/00; C07C255/00; C09K11/00; G02B5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-49663 A (CANON INC.) 14 March 2013 (2013-03-14) claims 1-13, page 17, compound B7	1-18
X	JP 2009-302470 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 24 December 2009 (2009-12-24) claim 1, pp. 14-16, compounds 20, 23, 30-31	1-7
X	JP 2005-89674 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 07 April 2005 (2005-04-07) page 27, formula 17, compounds, page 33, compounds 131-134	1-18
X	JP 2003-238516 A (SEKIYU SANGYO KASSEIKA CENTER) 27 August 2003 (2003-08-27) claims 1-10, page 14, compounds 10-1 to 10-6	1-18
A	JP 2018-85499 A (CANON INC.) 31 May 2018 (2018-05-31) claims 1-16	1-18
A	JP 2017-143133 A (CANON INC.) 17 August 2017 (2017-08-17) claims 1-18	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 December 2020 (09.12.2020)

Date of mailing of the international search report
22 December 2020 (22.12.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no. PCT/JP2020/038736
--

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2013-49663 A	14 Mar. 2013	US 2013/0033416 A1 claims 1-13, page 26, compound B7 CN 102992942 A (Family: none)	
JP 2009-302470 A	24 Dec. 2009	(Family: none)	
JP 2005-89674 A	07 Apr. 2005	(Family: none)	
JP 2003-238516 A	27 Aug. 2003	(Family: none)	
JP 2018-85499 A	31 May 2018	US 2019/0267411 A1 claims 1-15 WO 2018/088325 A1 EP 3540804 A CN 109937489 A	
JP 2017-143133 A	17 Aug. 2017	US 2018/0342559 A1 claims 1-19 WO 2017/138363 A1	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/038736
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 22/08(2006.01)i; C07C 25/22(2006.01)i; C07C 255/51(2006.01)i; C07C 255/52(2006.01)i; C07C 255/54(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; G02B 5/20(2006.01)i FI: C07C25/22 CSP; C07C255/51; C07C255/54; C07C255/52; C07C22/08; G02B5/20 101; C09K11/06 610		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07C22/00; C07C25/00; C07C255/00; C09K11/00; G02B5/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-49663 A（キャノン株式会社）14.03.2013（2013 - 03 - 14） 請求項 1 - 13、第17頁の化合物B7	1-18
X	JP 2009-302470 A（三井化学株式会社）24.12.2009（2009 - 12 - 24） 請求項 1、第14-16頁の化合物20, 23, 30-31	1-7
X	JP 2005-89674 A（東洋インキ製造株式会社）07.04.2005（2005 - 04 - 07） 第27頁の式17の化合物、第33頁の化合物131-134	1-18
X	JP 2003-238516 A（財団法人石油産業活性化センター）27.08.2003（2003 - 08 - 27） 請求項 1-10、第14頁の化合物10-1～10-6	1-18
A	JP 2018-85499 A（キャノン株式会社）31.05.2018（2018 - 05 - 31） 請求項 1-16	1-18
A	JP 2017-143133 A（キャノン株式会社）17.08.2017（2017 - 08 - 17） 請求項1-18	1-18
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09.12.2020		国際調査報告の発送日 22.12.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 前田 憲彦 4H 8318 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2013-49663	A	14.03.2013	US 2013/0033416 A1 クレーム 1 - 13、第 2 6 頁 の化合物 B 7 CN 102992942 A	
JP	2009-302470	A	24.12.2009	(ファミリーなし)	
JP	2005-89674	A	07.04.2005	(ファミリーなし)	
JP	2003-238516	A	27.08.2003	(ファミリーなし)	
JP	2018-85499	A	31.05.2018	US 2019/0267411 A1 クレーム 1 - 15 WO 2018/088325 A1 EP 3540804 A CN 109937489 A	
JP	2017-143133	A	17.08.2017	US 2018/0342559 A1 クレーム 1 - 1 9 WO 2017/138363 A1	