

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5523060号
(P5523060)

(45) 発行日 平成26年6月18日(2014.6.18)

(24) 登録日 平成26年4月18日(2014.4.18)

(51) Int. Cl.	F I
C07C 15/38 (2006.01)	C O 7 C 15/38 C S P
C09K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 9 0
H01L 51/50 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 1 0
	H O 5 B 33/14 B

請求項の数 8 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2009-249090 (P2009-249090)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成21年10月29日(2009.10.29)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2010-241789 (P2010-241789A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成22年10月28日(2010.10.28)	(74) 代理人	100126240
審査請求日	平成24年10月29日(2012.10.29)		弁理士 阿部 琢磨
(31) 優先権主張番号	特願2009-63011 (P2009-63011)	(74) 代理人	100124442
(32) 優先日	平成21年3月16日(2009.3.16)		弁理士 黒岩 創吾
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(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	鎌谷 淳
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

最終頁に続く

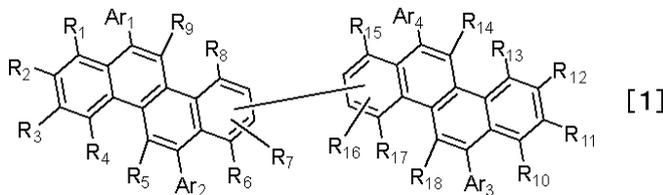
(54) 【発明の名称】 新規ピクリセン化合物及びこれを有する有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式[1]で示されることを特徴とするピクリセン化合物。

【化1】



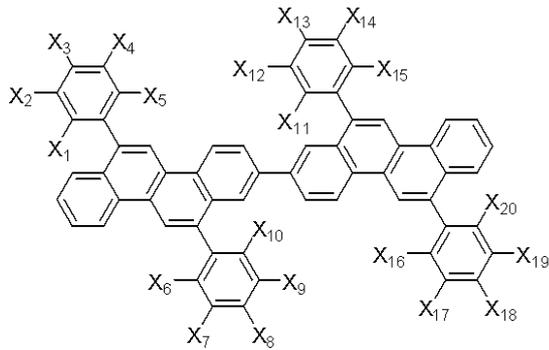
[1]

〔式[1]において、 R_1 乃至 R_{18} は水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基からなる群よりそれぞれ独立に選ばれる。 Ar_1 乃至 Ar_4 はそれぞれ独立に置換あるいは無置換の炭化水素芳香環基を表す。〕

【請求項2】

前記一般式[1]で示されるピクリセン化合物は、下記一般式[2]で示される2,2'-ピクリセン化合物であることを特徴とする請求項1に記載のピクリセン化合物。

【化 2】



[2]

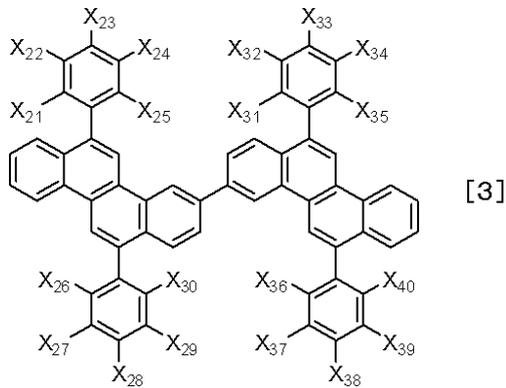
10

〔式〔2〕において、X₁乃至X₂₀は水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換の炭化水素芳香環基からなる群よりそれぞれ独立に選ばれる。〕

【請求項 3】

前記一般式〔1〕で示されるピクリセン化合物は、下記一般式〔3〕で示される3,3'-ピクリセン化合物であることを特徴とする請求項1に記載のピクリセン化合物。

【化 3】



[3]

20

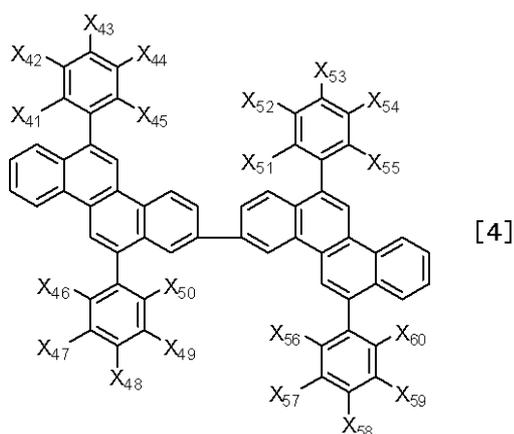
〔式〔3〕において、X₂₁乃至X₄₀は水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換の炭化水素芳香環からなる群よりそれぞれ独立に選ばれる。〕

30

【請求項 4】

前記一般式〔1〕で示されるピクリセン化合物は、下記一般式〔4〕で示される2,3'-ピクリセン化合物であることを特徴とする請求項1に記載のピクリセン化合物。

【化 4】



[4]

40

〔式〔4〕において、X₄₁乃至X₆₀は水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換の炭化水素芳香環基からなる群

50

より選ばれる。]

【請求項 5】

一対の電極と、前記一対の電極の間に配置される有機化合物層とを有し、前記有機化合物層は請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のピクリセン化合物を有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 6】

前記有機化合物層は発光層であり、前記発光層はホスト材料とゲスト材料を有し、前記ホスト材料は前記ピクリセン化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の有機発光素子。

【請求項 7】

前記一対の電極の間に前記有機化合物層とは別の層を有し、前記別の層は発光層であり、前記有機化合物層は電子輸送層であることを特徴とする請求項 5 に記載の有機発光素子。

【請求項 8】

請求項 5 乃至 7 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と接続されているスイッチング素子とを有する表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規ピクリセン化合物及びこれを有する有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、発光デバイスの薄型・軽量化が期待され広く研究されている。

【0003】

現状では更なる改善の余地があり、有機発光素子が有する有機化合物においては新規化合物の創出が行われている。

【0004】

縮合多環芳香族化合物としては、特許文献 1 にはビスアントラセン誘導体が、また特許文献 2 や 3 にはクリセン誘導体が開示されている。特許文献 3 ではピクリセン化合物を有機発光素子の発光層に用いることが開示されている。また特許文献 3 には 5, 5'-ピクリセン化合物および 6, 6'-ピクリセン化合物については具体的な化合物が記載されている。また特許文献 3 にはそれ以外の 19 種類の異性体については、2, 2'-ピクリセン等の無置換のピクリセンについて単に記載されているのみである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2000 - 344691 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 75567 号公報

【特許文献 3】特開 2006 - 52323 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、発光輝度や耐久性が十分に満足できる新規な化合物を提供することを目的とし、より具体的には新規なピクリセン化合物を提供することである。また、本発明の他の目的は、発光効率が高く駆動耐久性の優れた有機発光素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明のピクリセン化合物は、下記一般式 [1] で示されることを特徴とする。

【0008】

10

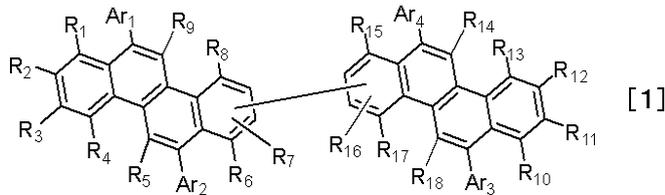
20

30

40

50

【化1】



【0009】

〔式〔1〕において、 R_1 乃至 R_{18} は水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基からなる群よりそれぞれ独立に選ばれる置換基を表す。 Ar_1 乃至 Ar_4 はそれぞれ独立に置換あるいは無置換の炭化水素芳香環基を表す。〕

10

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、新規ピクリセン化合物を提供することができる。そしてそれを有する発光効率がよく駆動耐久性の優れた有機発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

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

【発明を実施するための形態】

【0012】

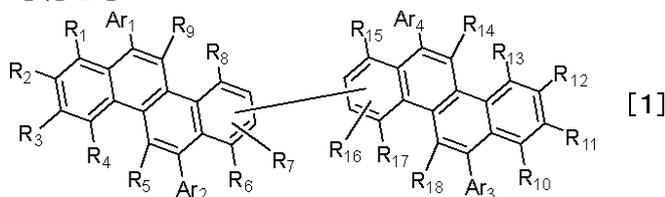
(本発明に係るピクリセン化合物の主骨格と置換基について)

本発明のピクリセン化合物は、下記一般式〔1〕で示される。

20

【0013】

【化2】



【0014】

式〔1〕で示されるピクリセン化合物は、クリセン環2位同士で結合した2,2'-ピクリセン化合物、クリセン環3位同士で結合した3,3'-ピクリセン化合物、クリセン環2位と3位で結合した2,3'-ピクリセン化合物のいずれか一つである。

30

【0015】

本発明に係るピクリセン化合物は、エネルギーギャップが3.0 eV程度と広い化合物である。

【0016】

式〔1〕において、 R_1 乃至 R_{18} は水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基からなる群よりそれぞれ独立に選ばれる。ここで R_7 および R_{16} は、クリセン環2位と3位の炭素原子のうち、上記の一般式〔1〕中に示すクリセン-クリセン結合に使用されない方の炭素原子に置換している。

40

【0017】

R_1 乃至 R_{18} で表されるアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基である。

【0018】

R_1 乃至 R_{18} で表されるアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*iso*-プロポキシ基、*tert*-ブトキシ基、アリロキシ基、ベンジルオキシ基である

50

【0019】

上記のアルキル基及びアルコキシ基がさらに有してもよい置換基としての具体例は、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、フルオレニル基等の炭化水素芳香環基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基等の複素芳香環基、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、ジアニソリルアミノ基等の置換アミノ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基等のアリーロキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基である。

【0020】

式[1]において、 Ar_1 乃至 Ar_4 は置換あるいは無置換の炭化水素芳香環基を表す。

【0021】

Ar_1 乃至 Ar_4 で表される炭化水素芳香環基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、フルオレニル基、アントラセニル基、クリセニル基、ピレニル基、ペリレニル基、インデニル基、アセナフチレニル基、アセナフテニル基、ピフェニレニル基、フルオランテニル基、ベンゾフルオランテニル基、トリフェニレニル基、ナフタセニル基である。

【0022】

上記の炭化水素芳香環基がさらに有してもよい置換基としての具体例は、メチル基、エチル基、*iso*-プロピル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、*tert*-ブチルフェニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、フェナントリル基、フルオレニル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、9,9-ジエチルフルオレニル基、9,9-ジ-(*n*-ヘキシル)フルオレニル基等の炭化水素芳香環基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、フェナントリル基等の複素芳香環基、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、ジアニソリルアミノ基等の置換アミノ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基等のアリーロキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基である。

【0023】

また式[1]のピクリセン化合物において、ピクリセン化合物が有する水素原子の全部又は一部が重水素で置き換わっていてもよい。

【0024】

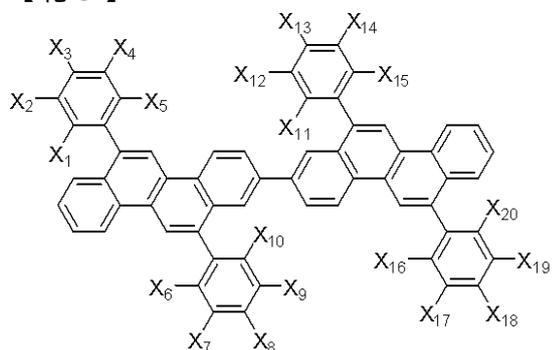
なお式[1]において主骨格とは、 R_1 乃至 R_{18} がどのような置換基なのかを問わない骨格のことを指す。

【0025】

式[1]のピクリセン化合物は、好ましくは、式[2]乃至[4]で示される化合物である。式[2]乃至[4]のそれぞれにおいて主骨格とは、 X_1 乃至 X_{60} がどのような置換基なのかを問わない骨格のことである。

【0026】

【化3】



[2]

10

20

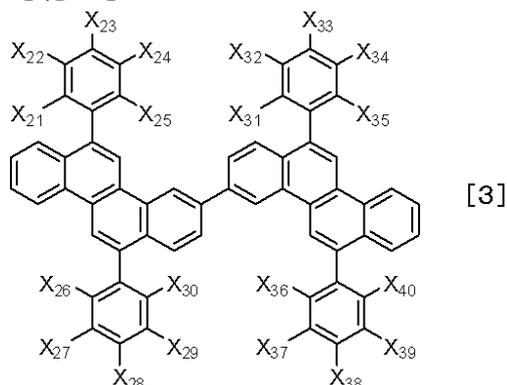
30

40

50

【 0 0 2 7 】

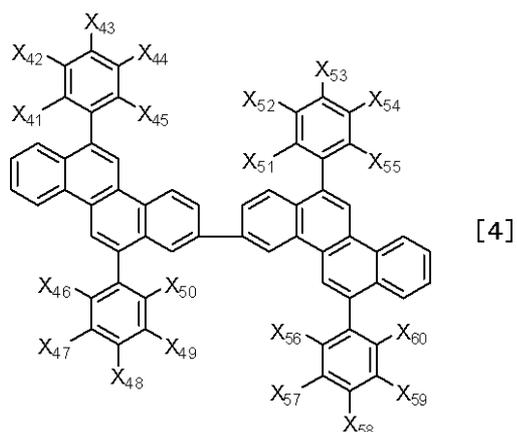
【 化 4 】



10

【 0 0 2 8 】

【 化 5 】



20

【 0 0 2 9 】

式 [2] 乃至 [4] において、 X_1 乃至 X_{60} は水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換の炭化水素芳香環基からなる群よりそれぞれ独立に選ばれる。

【 0 0 3 0 】

X_1 乃至 X_{60} で表されるアルキル基の具体例としては、式 [1] 中の R_1 乃至 R_{18} で表されるアルキル基の具体例と同様である。このアルキル基がさらに有してもよい置換基としては、式 [1] 中の R_1 乃至 R_{18} がアルキル基である場合において、アルキル基がさらに有してもよい上記の置換基と同様である。

30

【 0 0 3 1 】

X_1 乃至 X_{60} で表されるアルコキシ基の具体例としては、式 [1] 中の R_1 乃至 R_{18} で表されるアルコキシ基の具体例と同様である。このアルキル基がさらに有してもよい置換基としては、式 [1] 中の R_1 乃至 R_{18} がアルコキシ基である場合において、アルコキシ基がさらに有してもよい上記の置換基と同様である。

【 0 0 3 2 】

X_1 乃至 X_{60} で表される炭化水素芳香環基の具体例としては、式 [1] 中の Ar_1 乃至 Ar_4 で表される炭化水素芳香環基の具体例と同様である。この炭化水素芳香環基がさらに有してもよい置換基としては、式 [1] 中の Ar_1 乃至 Ar_4 で表される炭化水素芳香環基がさらに有してもよい上記の置換基と同様である。

40

【 0 0 3 3 】

(本発明に係るピクリセン化合物の性質について)

本発明に係るピクリセン化合物は、エネルギーギャップが 3 . 0 e V 程度の化合物である。これは本発明に係るピクリセン化合物が二面角の小さい化合物であることによる、

本発明に係るピクリセン化合物はそもそもクリセンを有している。クリセンはエネルギーギャップが広い。クリセン単独の場合、そのエネルギーギャップは 3 . 0 e V をはるか

50

に超えてしまう。

【0034】

クリセンを有して化合物のエネルギーギャップを3.0 eV程度まで狭める方法としては、クリセんに置換基を設ける方法が考えられる。

そしてもう一つは本発明のようにクリセンを2つ結合させる方法である。

【0035】

本発明に係るピクリセン化合物は、エネルギーギャップの広いクリセンを2つ結合しているが、クリセン同士の結合位置に工夫がある。

【0036】

結合位置を工夫することでエネルギーギャップを3.0 eV程度、より具体的には3.0 eV以上3.2 eV以下とすることができる。その工夫とは式[1]で示されるように、クリセン環2位同士で結合した2,2'-ピクリセン化合物、クリセン環3位同士で結合した3,3'-ピクリセン化合物、クリセン環2位と3位で結合した2,3'-ピクリセン化合物のいずれかであるということである。

10

【0037】

結合位置を上記の3つとしない場合はエネルギーギャップが広すぎてしまう。

【0038】

クリセンを2つ有するピクリセン化合物はクリセン同士の結合位置の違いによって21種類の異性体が考えられる。

【0039】

以下に分子軌道計算によって様々なピクリセン化合物の二面角を示す。またクリセン環の置換位置番号を以下の構造式に記す。

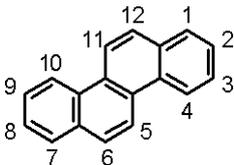
20

(計算条件)

```
Gaussian03 : x86 - Linux - G03RevB.05
B3LYP/6-31G* Opt pop=minimal
```

【0040】

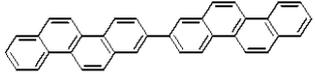
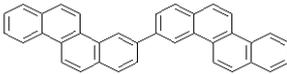
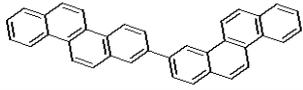
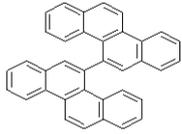
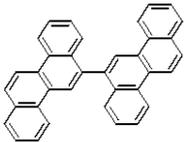
【化6】



30

【0041】

【表 1】

	構造式	二面角
2, 2' -ピクリセン		35.4°
3, 3' -ピクリセン		37.8°
2, 3' -ピクリセン		35.6°
5, 5' -ピクリセン		71.0°
6, 6' -ピクリセン		72.3°

10

【0042】

6, 6' -ピクリセンでは、7位のペリ位水素原子と7'位のペリ位水素原子とが大きく立体反発するので、クリセン環同士の二面角は非常に大きく、ほぼ直交している。

20

【0043】

一方、2, 2' -ピクリセン、3, 3' -ピクリセン、及び2, 3' -ピクリセンでは、上述のようなペリ位水素間の立体反発がないので、クリセン環同士の二面角はいずれも38度未満と小さい。この二面角の差は、ピクリセン化合物のエネルギーギャップの大きさに大きく影響する。具体的には、二面角が大きいほど、クリセン環同士のねじれが大きく、共役が切断されてエネルギーギャップが大きくなる。

【0044】

特に、二つのクリセン環をクリセンの3位で結合させると、共役長の伸びが大きくなるため好ましい。

30

【0045】

次に式[1]がArとして有する置換基について説明する。式[1]において置換あるいは無置換の炭化水素芳香環基Arは、より好ましくは式[2]乃至[4]に示すようにフェニル基である。

【0046】

置換あるいは無置換の炭化水素芳香環基Arは式[1]のそれぞれのクリセン環の、6位と12位に位置する。

【0047】

この置換あるいは無置換の炭化水素芳香環基Arは、分子会合を防ぐために設けられる。というのも本発明に係るピクリセン化合物は主骨格の二面角が小さいためスタックしやすいからである。炭化水素芳香環基Arをクリセン環の6位に設けることで、クリセン環の7位のペリ位原子との立体反発によって炭化水素芳香環基Arとクリセン環との二面角を大きくすることができる。

40

【0048】

クリセン環の6位及び12位に設けられる置換基として嵩高さのみを求めるならば、tert-ブチル基などの嵩高いアルキル基を挙げることができる。しかしながら本発明に係るピクリセン化合物は、同じ位置にアルキル基ではなく炭化水素芳香環基を有する。クリセン環上にはHOMOおよびLUMOの電荷分布が多く存在しているので、芳香環置換基のようなsp²炭素が直接結合している方がエネルギー的に有利であるためである。

【0049】

50

本発明に係るビクリセン化合物のエネルギーギャップは、主としてビクリセン主骨格、即ちクリセン環同士の二面角の大きさで決まり3.0 eV程度になるが、夫々のクリセン環の6位及び12位に設けられる置換基Arによって多少のチューニングが可能である。

【0050】

具体的には、置換基Arが無置換のフェニル基の場合に比べて、2,6-キシリル基のようにクリセン環と直交する置換基の場合はエネルギーギャップが大きくなり、2-ナフチル基のような縮環置換基の場合はエネルギーギャップが小さくなる。

【0051】

本発明に係るビクリセン化合物はクリセン環を有しているためクリセン環由来の化学安定性がある。一方でアントラセン環を有する化合物はアントラセン環の9、10位の炭素原子が非常に酸化されやすい。

10

【0052】

本発明に係るビクリセン化合物は、それぞれのクリセン環が2位同士、あるいは3位同士、あるいは2位と3位との間で互いに結合しているため、分子全体としてクリセン環の長軸方向へ細長く直線性が高い。その結果分子内の共役長を伸ばせるため、良好な電子伝導性を有している。

【0053】

本発明に係るビクリセン化合物は比較的HOMO準位が深い(イオン化ポテンシャルが大きい)。

【0054】

20

このように本発明はエネルギーギャップが3.0 eV程度で化学的に安定な化合物を提供することができる。

【0055】

(本発明に係るビクリセン化合物の合成方法について)

次に、本実施形態に係るビクリセン化合物である、2,2'-ビクリセン化合物、3,3'-ビクリセン化合物、及び2,3'-ビクリセン化合物の合成方法について説明する。

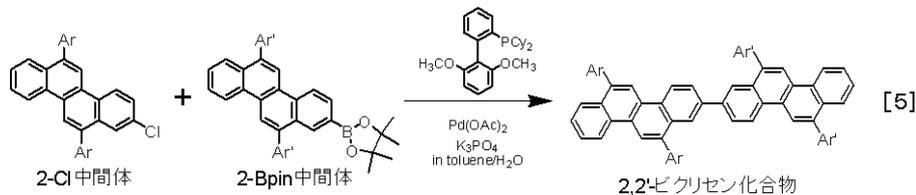
【0056】

本実施形態に係るビクリセン化合物は、下記式[5]乃至[8]に示される鈴木-宮浦カップリング反応によって合成することができる。すなわち、ハロゲン化合物である2-Cl中間体又は3-Cl中間体、ボロン酸ピナコールエステルである2-Bpin中間体又は3-Bpin中間体、及びパラジウム触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング反応である。

30

【0057】

【化7】



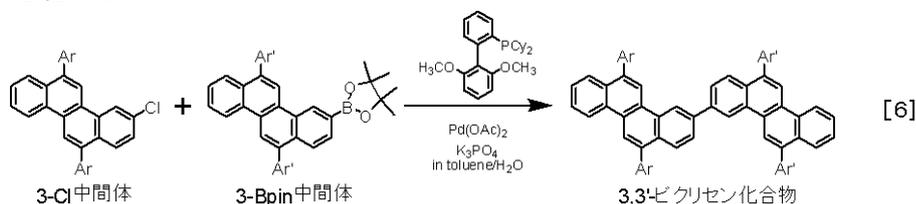
40

【0058】

(式中、Ar及びAr'はそれぞれ置換あるいは無置換の炭化水素芳香環基を表す。)

【0059】

【化8】



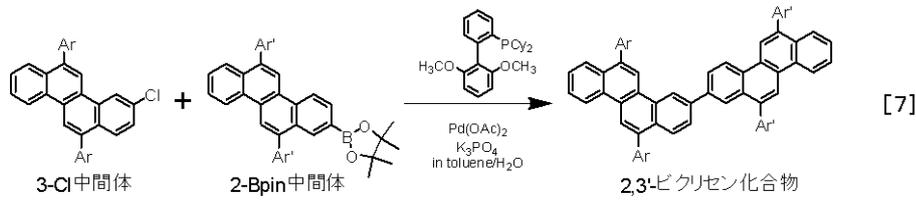
50

【 0 0 6 0 】

〔式中、Ar 及び Ar' はそれぞれ置換あるいは無置換の炭化水素芳香環基を表す。〕

【 0 0 6 1 】

【化 9】

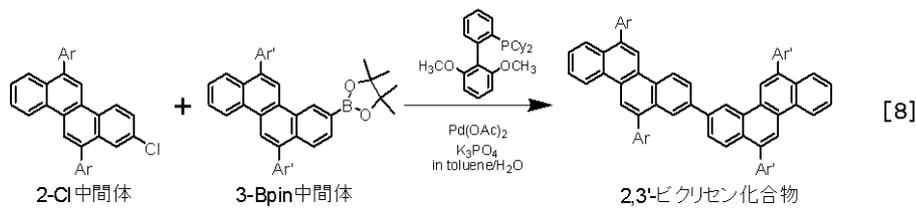


【 0 0 6 2 】

〔式中、Ar 及び Ar' はそれぞれ置換あるいは無置換の炭化水素芳香環基を表す。〕

【 0 0 6 3 】

【化 10】



【 0 0 6 4 】

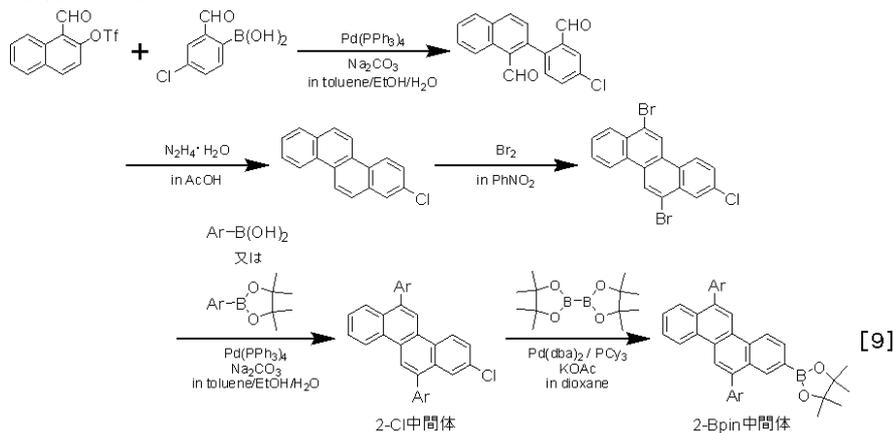
〔式中、Ar 及び Ar' はそれぞれ置換あるいは無置換の炭化水素芳香環基を表す。〕

【 0 0 6 5 】

前駆体となる上記の 2 - C l 中間体及び 2 - B p i n 中間体は、下記式 [9] に示される合成ルートで、6 , 1 2 - ジブロモ - 2 - クロロクリセンを経由して合成される。

【 0 0 6 6 】

【化 11】



【 0 0 6 7 】

〔式中、Ar は置換あるいは無置換の炭化水素芳香環基を表す。〕

【 0 0 6 8 】

同様に、前駆体となる上記の 3 - C l 中間体及び 3 - B p i n 中間体は、下記式 [1 0] に示される合成ルートで、6 , 1 2 - ジブロモ - 3 - クロロクリセンを経由して合成される。

【 0 0 6 9 】

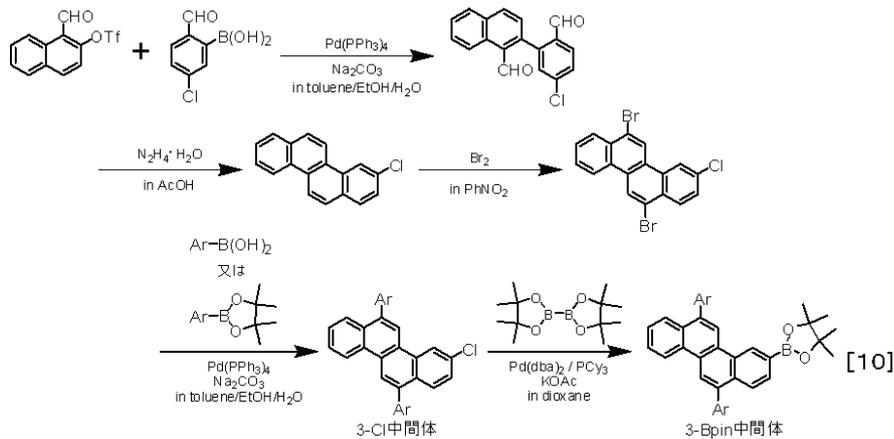
10

20

30

40

【化12】



10

【0070】

〔式中、Arは置換あるいは無置換の炭化水素芳香環基を表す。〕

【0071】

式〔9〕及び〔10〕において、Arとして所望の炭化水素芳香環基を導入したCl中間体、及びBpin中間体を合成することができる。続いて式〔5〕乃至〔9〕に示すカップリング反応を、これら前駆体を適宜選択して用いて行うことによって、所望のAr及びAr'が置換した本実施形態に係るピクリセン化合物を合成することができる。

20

【0072】

更に式〔9〕及び〔10〕の出発原料をアルキル基又はアルコキシ基で置換されたホルミルナフタレントリフラート及びクロロホルミルフェニルボロン酸にすることでアルキル基又はアルコキシ基で置換されたCl中間体とBpin中間体を合成できる。これら中間体を用いれば、本実施形態に係るピクリセン化合物のうち、置換または無置換のアルキル基及び置換または無置換のアルコキシ基がクリセン環に直接置換しているピクリセン化合物も合成することができる。

【0073】

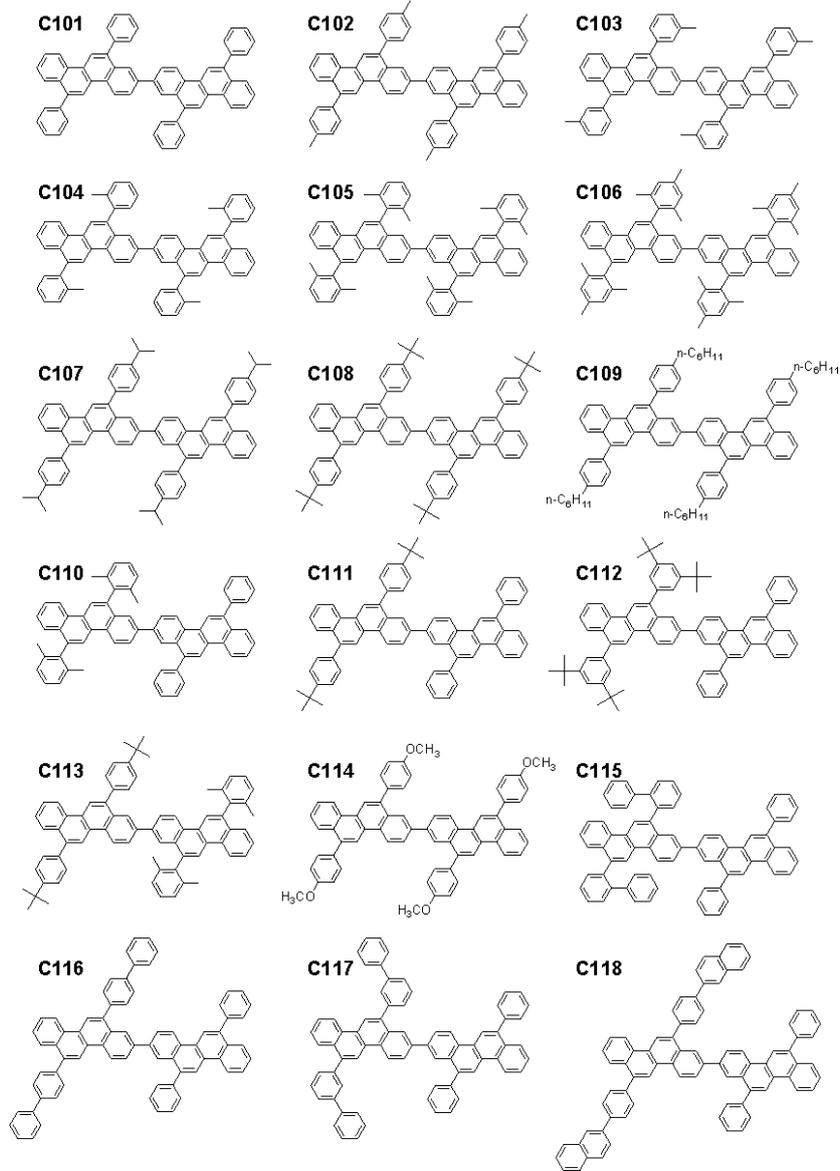
（本発明に係るピクリセン化合物の例示）

以下、本実施形態に係るピクリセン化合物の具体的な構造式を例示する。

30

【0074】

【化 1 3】



10

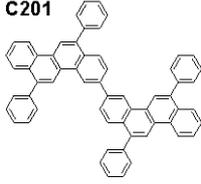
20

30

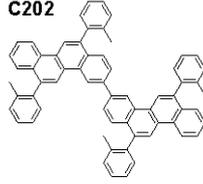
【 0 0 7 5 】

【化 1 4】

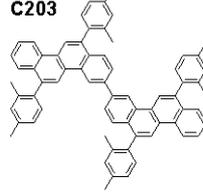
C201



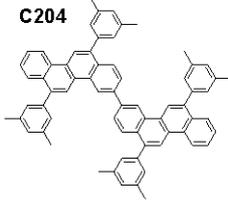
C202



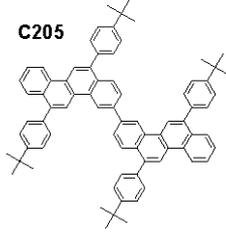
C203



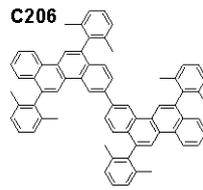
C204



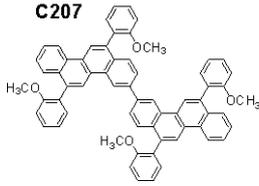
C205



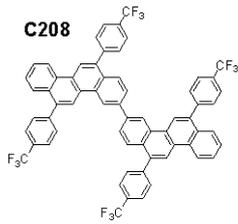
C206



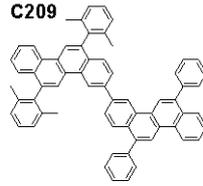
C207



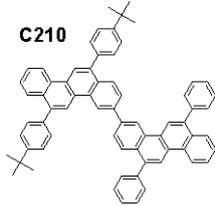
C208



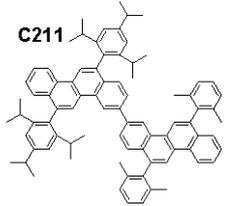
C209



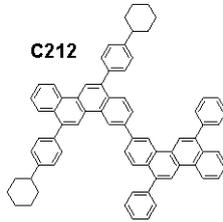
C210



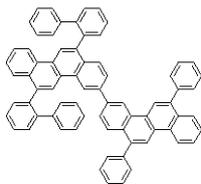
C211



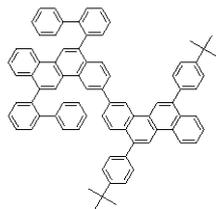
C212



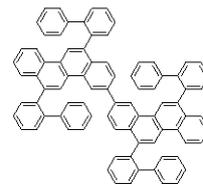
C213



C214



C215



【 0 0 7 6 】

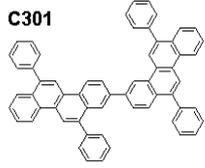
10

20

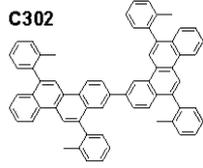
30

【化 1 5】

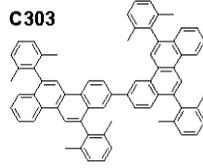
C301



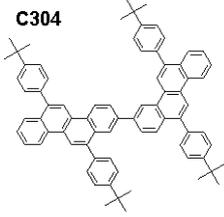
C302



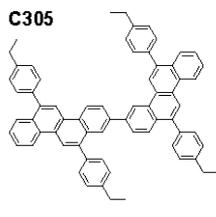
C303



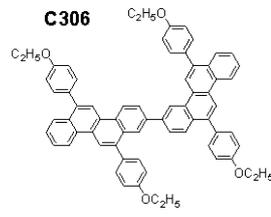
C304



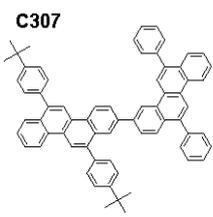
C305



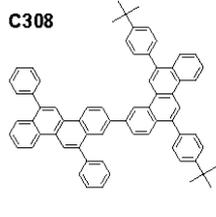
C306



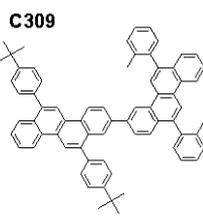
C307



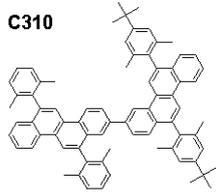
C308



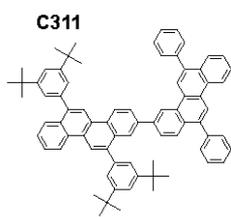
C309



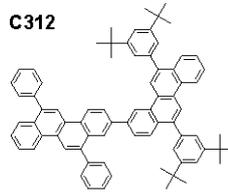
C310



C311



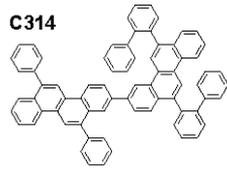
C312



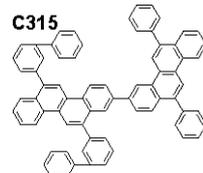
C313



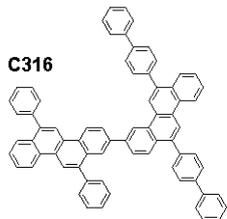
C314



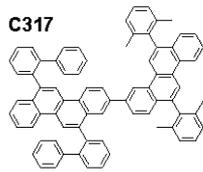
C315



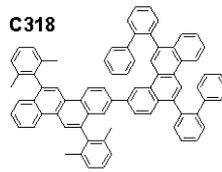
C316



C317



C318



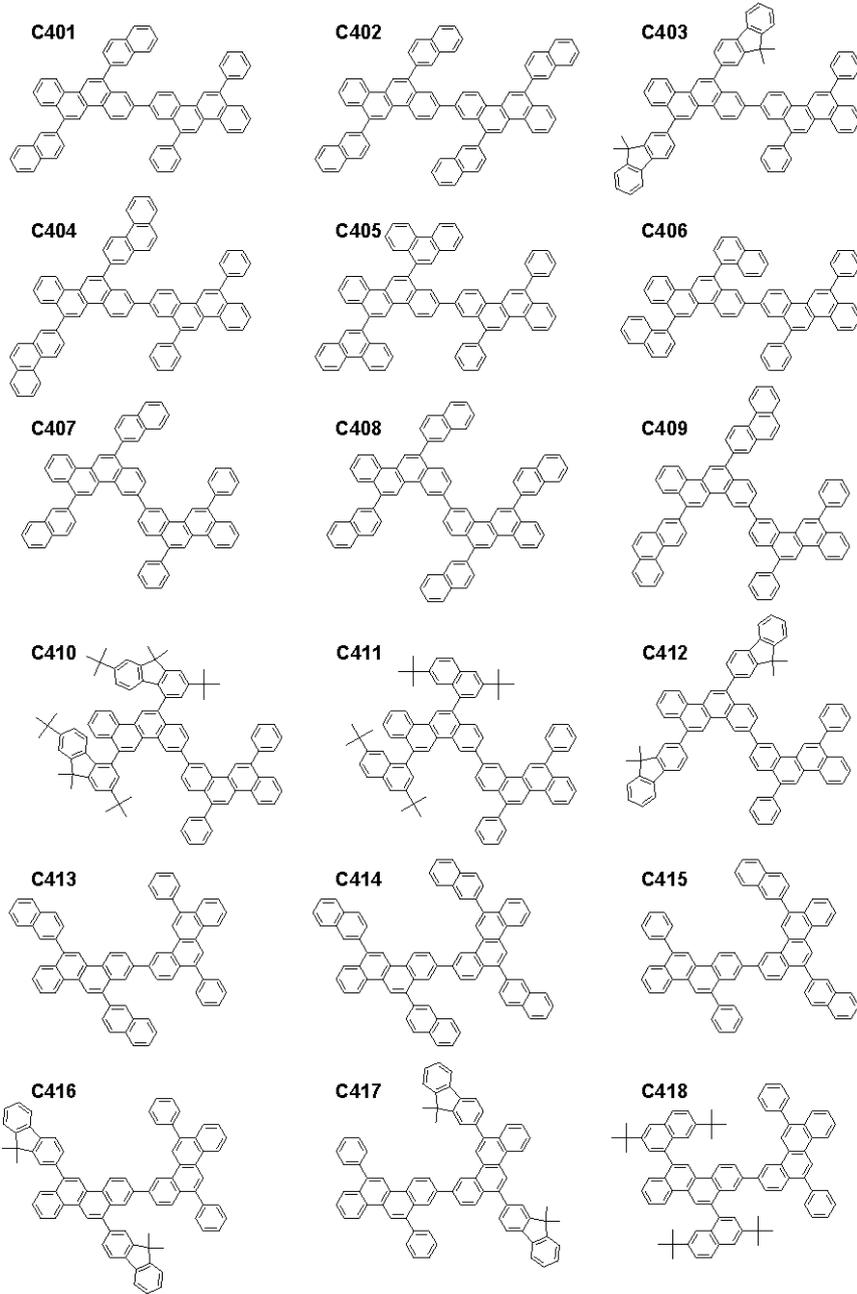
【 0 0 7 7 】

10

20

30

【化 1 6】



10

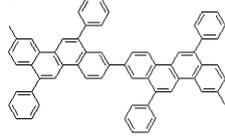
20

30

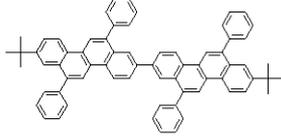
【 0 0 7 8 】

【化 1 7】

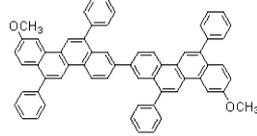
C501



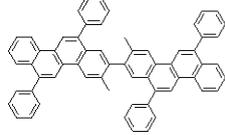
C502



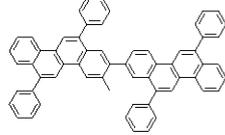
C503



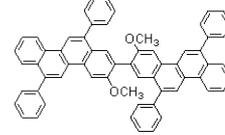
C504



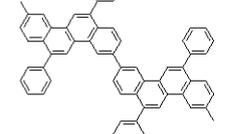
C505



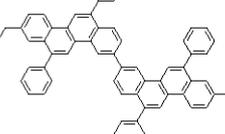
C506



C507



C508



C509



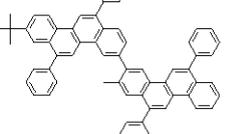
C510



C511



C512



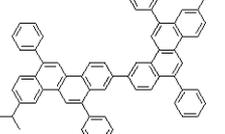
C513



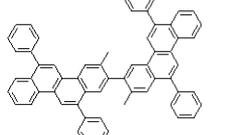
C514



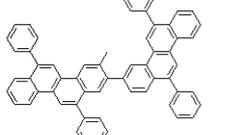
C515



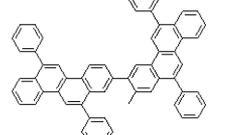
C516



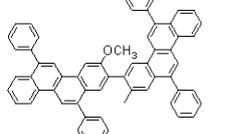
C517



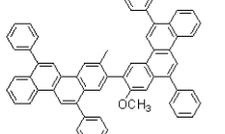
C518



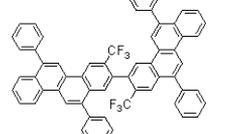
C519



C520



C521



【 0 0 7 9】

上記化合物 C 1 0 1 乃至 C 1 1 8 (以下、C 1 0 0 群と記す) は一般式 [2] の具体例である。

【 0 0 8 0】

後述する実施例 1 等において化合物 C 1 0 1 が開示される。C 1 0 1 と特性が共通しているのは、C 1 0 0 群のうち C 1 0 2、C 1 0 3、C 1 0 7、C 1 0 8、C 1 0 9、C 1 1 1、および C 1 1 2 である。これらを一般化すると以下の一般式 [1 1] で表すことができる。

【 0 0 8 1】

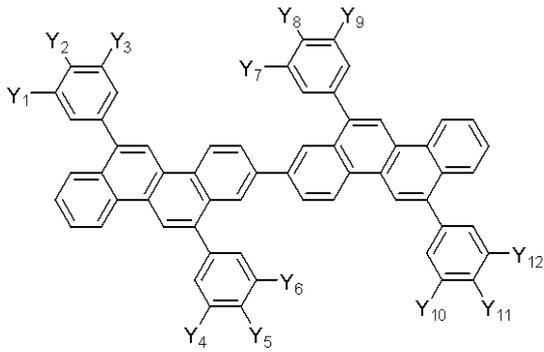
10

20

30

40

【化 18】



[11]

10

【0082】

〔前記式 [1 1] において、Y₁ 乃至 Y₁₂ はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基である。〕

【0083】

上記一般式 [1 1] で示した化合物は、置換フェニル基の 位が無置換であるという点で C 1 0 1 と構造が共通している。そのためクリセン環と置換フェニル基との二面角の大きさが C 1 0 1 と同等なので、エネルギーギャップも C 1 0 1 と同等であるという性質がある。

【0084】

上記化合物 C 2 0 1 乃至 C 2 1 5 (以下、C 2 0 0 群と記す) は一般式 [3] の具体例である。

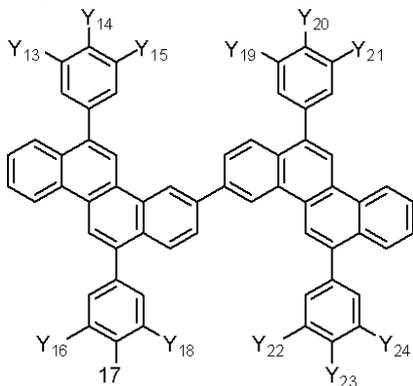
20

【0085】

後述する実施例 2 等において化合物 C 2 0 1 が開示される。C 2 0 1 と特性が共通しているのは、C 2 0 0 群のうち C 2 0 4、C 2 0 5、C 2 1 0、および C 2 1 2 である。これらを一般化すると以下の一般式 [1 2] で表すことができる。

【0086】

【化 19】



[12]

30

【0087】

〔前記式 [1 2] において、Y₁₃ 乃至 Y₂₄ はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基である。〕

40

【0088】

上記一般式 [1 2] で示した化合物は、前述した一般式 [1 1] で示す化合物と C 1 0 1 との関係と同様に、エネルギーギャップが C 2 0 1 と同等であるという性質がある。

【0089】

上記化合物 C 3 0 1 乃至 C 3 1 8 (以下、C 3 0 0 群と記す) は一般式 [4] の具体例である。

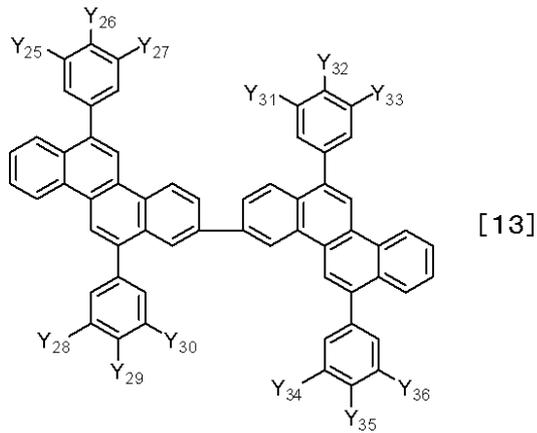
【0090】

後述する実施例 3 等において化合物 C 3 0 1 が開示される。C 3 0 1 と特性が共通しているのは、C 3 0 0 群のうち C 3 0 4、C 3 0 5、C 3 0 7、C 3 0 8、C 3 1 1、および C 3 1 2 である。これらを一般化すると以下の一般式 [1 3] で表すことができる。

50

【 0 0 9 1 】

【 化 2 0 】



10

【 0 0 9 2 】

〔前記式 [1 3] において、 Y_{25} 乃至 Y_{36} はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基である。〕

【 0 0 9 3 】

上記一般式 [1 3] で示した化合物は、前述した一般式 [1 1] で示す化合物と C 1 0 1 との関係と同様に、エネルギーギャップが C 3 0 1 と同等であるという性質がある。

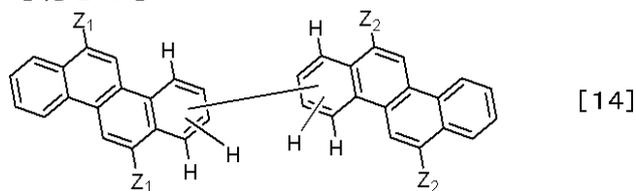
【 0 0 9 4 】

また上記化合物 C 4 0 1 乃至 C 4 1 8 (以下、C 4 0 0 群と記す) に基づく一般式を以下に示す。

20

【 0 0 9 5 】

【 化 2 1 】



【 0 0 9 6 】

〔前記式 [1 4] において、 Z_1 及び Z_2 はそれぞれ独立に置換あるいは無置換のフェニル基、置換あるいは無置換のナフチル基、置換あるいは無置換のフルオレニル基、及び置換あるいは無置換のフェナントリルキ基からなる群より選ばれる。ただし Z_1 及び Z_2 のうち少なくとも1つは置換あるいは無置換のフェニル基ではない。〕

30

【 0 0 9 7 】

上記一般式 [1 4] で示した化合物は、ピクリセン主骨格の少なくとも一方のクリセン環の 6 位及び 1 2 位に縮環置換基が設けられている。そのため 4 つの置換基が全てフェニル基である C 1 0 0 群乃至 C 3 0 0 群のピクリセン化合物に比べて、C 4 0 0 群のピクリセン化合物はエネルギーギャップがより小さい。

【 0 0 9 8 】

(本発明に係るピクリセン化合物を有する有機発光素子について)

次に、本発明に係る有機発光素子について説明する。

40

【 0 0 9 9 】

本発明に係る有機発光素子は、一对の電極と、前記一对の電極間に配置された有機化合物層を有する。そしてこの有機化合物層が一般式 [1] 乃至 [4] のいずれかで示されるピクリセン化合物を有する。

【 0 1 0 0 】

一对の電極とはより具体的には陽極と陰極である。一对の電極の間に電圧が印加されることで有機発光素子は発光する。

【 0 1 0 1 】

50

一对の電極の間には有機化合物層以外の層を有していてもよい。このような場合を多層型の有機発光素子と呼ぶことにする。なお有機化合物層以外の層は本発明に係るピクリセン化合物を有していてもよい。

【0102】

以下に、多層型の有機発光素子の好ましい例として第一から第六までを示す。

第一の多層型の有機発光素子は、基板上に、順次陽極、発光層、陰極が設けられた構成の有機発光素子である。

第二の多層型の有機発光素子は、基板上に、順次陽極、ホール輸送層、電子輸送層、陰極が設けられた構成の有機発光素子である。この場合は、この場合、発光層は、ホール輸送層あるいは電子輸送層の少なくともいずれかである。

第三の多層型の有機発光素子は、基板上に、順次陽極、ホール輸送層、発光層、電子輸送層、陰極が設けられた構成の有機発光素子である。

第四の多層型の有機発光素子は、基板上に、順次陽極、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、電子輸送層、陰極が設けられた構成の有機発光素子である。

第五の多層型の有機発光素子は、基板上に、順次陽極、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極が設けられた構成の有機発光素子である。

第六の多層型の有機発光素子は、基板上に、順次陽極、ホール輸送層、発光層、ホールブロッキング層・エキシトンブロッキング層、電子輸送層、陰極が設けられた構成の有機発光素子である。

ただし、本発明に係るピクリセン化合物を用いた有機発光素子の構成は、これらに限定されるものではない。例えば、電極と有機層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける、電子輸送層もしくはホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる二層から構成される、発光層が二層以上の積層構造から成るなど、多様な層構成をとることができる。

【0103】

本発明の一般式[1]乃至[4]で示されるピクリセン化合物は有機発光素子の多層のうちいずれかの層に少なくとも一種含有される。このとき、一つの層に含まれる本発明のピクリセン化合物は、一種類であってもよく、二種類以上有してもよい。

【0104】

本発明に係るピクリセン化合物を有する層が、有機発光素子が必須に有する有機化合物層であり、それ以外に有機発光素子が有する層を別の層と呼ぶ。そして有機化合物層は発光層であることが好ましい。また有機化合物層は電子輸送層であることが好ましく、この場合は有機発光素子は別の層として発光層を有している。

【0105】

本発明に係るピクリセン化合物が発光層に用いられる場合、ホスト材料として用いられることが好ましい。

【0106】

また本発明に係るピクリセン化合物は、発光層のゲスト材料として用いてもよい。

【0107】

さらに本発明に係るピクリセン化合物は、発光層以外の各層、即ちホール注入層、ホール輸送層、ホールブロッキング層、エキシトンブロッキング層、電子輸送層、電子注入層の何れかに用いてもよい。

【0108】

この発光層は本発明に係るピクリセン化合物のみから構成されていてもよいし、あるいは本発明に係るピクリセン化合物を一部有していてもよい。発光層が本発明に係るピクリセン化合物を一部有してもよい場合、本発明に係るピクリセン化合物が発光層の主成分であってもよく、あるいは副成分であってもよい。

【0109】

ここで主成分とは、発光層を構成する全化合物の中で、例えば重量的あるいはモル数的に多い化合物であり、副成分とは少ない化合物のことをいう。主成分である材料は、上記

10

20

30

40

50

のようにホスト材料と呼ぶこともできる。副成分である材料は、上記のようにゲスト（ドープメント）材料、発光アシスト材料、電荷注入材料と呼ぶことができる。ここでゲスト材料とは、発光層内で主たる発光を担う化合物である。これに対してホスト材料とは、発光層内でゲスト材料の周囲にマトリックスとして存在する化合物であって、主にキャリアの輸送、及びゲスト材料への励起エネルギー供与を担う化合物である。

【0110】

ここで、ホスト材料に対するゲスト材料の濃度は、発光層の構成材料の全体量を基準として、0.01wt%乃至50wt%であり、好ましくは、0.1wt%乃至20wt%である。さらに好ましくは、濃度消光を防ぐために、ゲスト材料の濃度は10wt%以下であることが望ましい。またゲスト材料は、ホスト材料からなる層全体に均一に含まれてもよいし、濃度勾配を有して含まれてもよいし、特定の領域に部分的に含ませてゲスト材料を含まないホスト材料層の領域を設けてもよい。

10

【0111】

有機発光素子の発光効率を高めるためには、ゲスト材料である発光中心材料そのものの発光量子収率を大きくすべきである一方で、ホスト-ホスト間、又はホスト-ゲスト間の励起エネルギー移動の効率を高くすることが重要である。

【0112】

ホスト-ゲスト間の励起エネルギー移動には、フェルスター機構においても、デクスター機構においてもホスト材料のエネルギーギャップがゲスト材料のエネルギーギャップより大きいことが重要である。ここでいうエネルギーギャップとは、化合物のHOMO準位とLUMO準位の差である。

20

【0113】

またホスト材料のエネルギーギャップが大きいことが重要であるとはいっても、過度に大きくなるとゲスト材料への励起エネルギー移動は起こるものの、発光層に隣接するホール輸送層または電子輸送層からの発光層へのキャリア注入が阻害される可能性が高い。即ち、ホール注入については、ホール輸送層HOMO準位と発光層のホストのHOMO準位との差によって生じるホール注入障壁が大きくなり、ホールが注入され難くなる。同様に、電子注入については、電子輸送層のLUMO準位と発光層のホストのLUMO準位との差によって生じる電子注入障壁が大きくなり、電子が注入され難くなる。従って、両キャリアの注入にはより高いバイアス電圧が必要になるため、有機発光素子の高電圧化に繋がってしまう。更には、発光層内での両キャリアのバランスが大きく崩れるので、素子の発光効率の低下にも繋がる。

30

【0114】

ホスト-ゲスト間の高効率な励起エネルギー移動と良キャリア注入性の両者を考慮するならば、ホスト材料のエネルギーギャップの大きさとしては、ゲスト材料のエネルギーギャップ、即ち発光色に応じて好ましい範囲が存在すると本発明者は考える。たとえば最大発光波長が430nm乃至470nmの青色発光するゲスト材料を用いる青色蛍光発光素子においては、ホスト材料のエネルギーギャップは3.0eV程度、具体的には3.0eV以上3.2eV以下であることが好ましいと本発明者は考える。またより好ましくは3.0eV以上3.1eV以下である。

40

【0115】

本発明に係るクリセン化合物はこれら数値範囲のエネルギーギャップを満たすので青色発光層のホスト材料として好ましく用いることができる。

【0116】

なお青色蛍光発光素子のホスト材料として、アントラセン環を主骨格とするアントラセン化合物が知られている。アントラセン環自体のエネルギーギャップは、他の炭素数が同程度の炭化水素芳香環と比べて小さいので、アントラセン化合物のエネルギーギャップは比較的小さく、3.0eV未満である。そのようなアントラセン化合物のエネルギーギャップは青色発光層ホスト材料としては小さ過ぎる。

【0117】

50

一方、アントラセンと炭素数が同程度のクリセンは、環自体のエネルギーギャップがアントラセン環よりも大きく、アントラセン環と同様に広い 共役面を有していることに本発明者は気付いた。従って、クリセン環を母骨格とするクリセン化合物のエネルギーギャップは上述したように大きく、青色発光素子の発光層ホストに使用しても高効率なホスト-ゲスト間の励起エネルギー移動を期待できる。また、広い 共役面を有しているので、良キャリア伝導性も期待することができる。

【0118】

本発明に係るピクリセン化合物は2つのクリセン環が2位同士、あるいは3位同士、あるいは2位と3位とが結合しているため、エネルギーギャップが大き過ぎない。

【0119】

これに対して先の表に示す6,6'-ピクリセン化合物は、エネルギーギャップが青色発光層ホスト材料としては大き過ぎる。これは二つのクリセン環が互いにほぼ直交して共役長が短いためである。

【0120】

このような本発明に係るピクリセン化合物を青色発光層ホスト材料に使用すると、ホスト-ゲスト間の高効率な励起エネルギー移動と良キャリア注入性の両方を兼ね備えた、発光効率の高い青色発光素子を得ることができる。

【0121】

本発明に係るピクリセン化合物は分子量が1200以下より好ましくは1000以下であることが好ましい。その場合昇華精製が行うことができるので好ましい。

【0122】

特に一般式[1]における $A r_1$ 乃至 $A r_4$ が置換あるいは無置換のフェニル基であることが上記分子量の数値範囲内に収まるので好ましい。これは本発明に係るピクリセン化合物を発光層や電子輸送層やその他の層に用いる場合にも共通していえることである。

【0123】

本発明に係るピクリセン化合物を発光層のホスト材料として用いる場合、一般式[1]が有する置換基 R_1 乃至 R_{18} は水素原子であることが好ましい。というのも無置換である方が化学的安定性が高いからである。

【0124】

本発明に係るピクリセン化合物を発光層のホスト材料として用いる場合、一般式[2]が有する置換基 X_1 乃至 X_{20} は水素原子であることが好ましい。というのも、前述のように、分子量が小さいので加熱を伴うプロセスにおいて安定であることと、分子中にsp²炭素しかなく化学的安定性が高いからである。

【0125】

本発明に係るピクリセン化合物を発光層のホスト材料として用いる場合、一般式[3]が有する置換基 X_{21} 乃至 X_{40} と、一般式[4]が有する置換基 X_{41} 乃至 X_{60} も、水素原子であることが好ましい。

【0126】

従って、本発明に係るピクリセン化合物を発光層のホスト材料として用いる場合、例えば上記C101乃至C521のうち好ましい化合物はC101、C201、及びC301である。

【0127】

本発明に係るピクリセン化合物は電子輸送層に使用しても効果的である。特に、本発明に係るピクリセン化合物は比較的HOMO準位が深いので、電子輸送層として用いるとホールブロック性も発現され、電子輸送層に隣接する発光層にキャリアを閉じ込めることができ、素子の発光効率を高くすることができる。HOMO準位が深いとはイオン化ポテンシャルが大きいという意味である。更に、本発明に係るピクリセン化合物は、電子輸送層として用いられる公知の化合物に対して比較的エネルギーギャップが大きいので、エキシトンブロック性も付与されて、発光層に励起子を閉じ込めることができ、素子の発光効率を高くすることができる。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 8 】

本発明に係るピクリセン化合物を電子輸送層を構成する材料として用いる場合、一般式 [1] が有する置換基 $A r_1$ 乃至 $A r_4$ は、フェニル基であることが好ましい。

本発明に係るピクリセン化合物を電子輸送層を構成する材料として用いる場合、一般式 [1] が有する置換基 R_1 乃至 R_{18} は、水素原子であることが好ましい。

【 0 1 2 9 】

また、本発明に係るピクリセン化合物を電子輸送層を構成する材料として用いる場合、一般式 [2] が有する置換基 X_1 乃至 X_{20} は水素原子であることが好ましい。というのも、加熱プロセス等において化学的安定性が高いことと、無置換である方が高い電子輸送性を示すと考えられるからである。

10

【 0 1 3 0 】

同様に、本発明に係るピクリセン化合物を電子輸送層を構成する材料として用いる場合、一般式 [3] が有する置換基 X_{21} 乃至 X_{40} と、一般式 [4] が有する置換基 X_{41} 乃至 X_{60} も、水素原子であることが好ましい。

【 0 1 3 1 】

従って、本発明に係るピクリセン化合物を電子輸送層を構成する材料として用いる場合、例えば上記 C 1 0 1 乃至 C 5 2 1 のうち好ましい化合物は C 1 0 1、C 2 0 1、及び C 3 0 1 である。

【 0 1 3 2 】

本発明に係るピクリセン化合物は、緑色あるいは赤色を発光する発光素子の発光層におけるホスト材料として用いてもよい。赤色発光素子のホスト材料として用いる場合、そのゲスト材料としてイリジウム錯体等のりん光発光性のドーパントを用いてもよい。

20

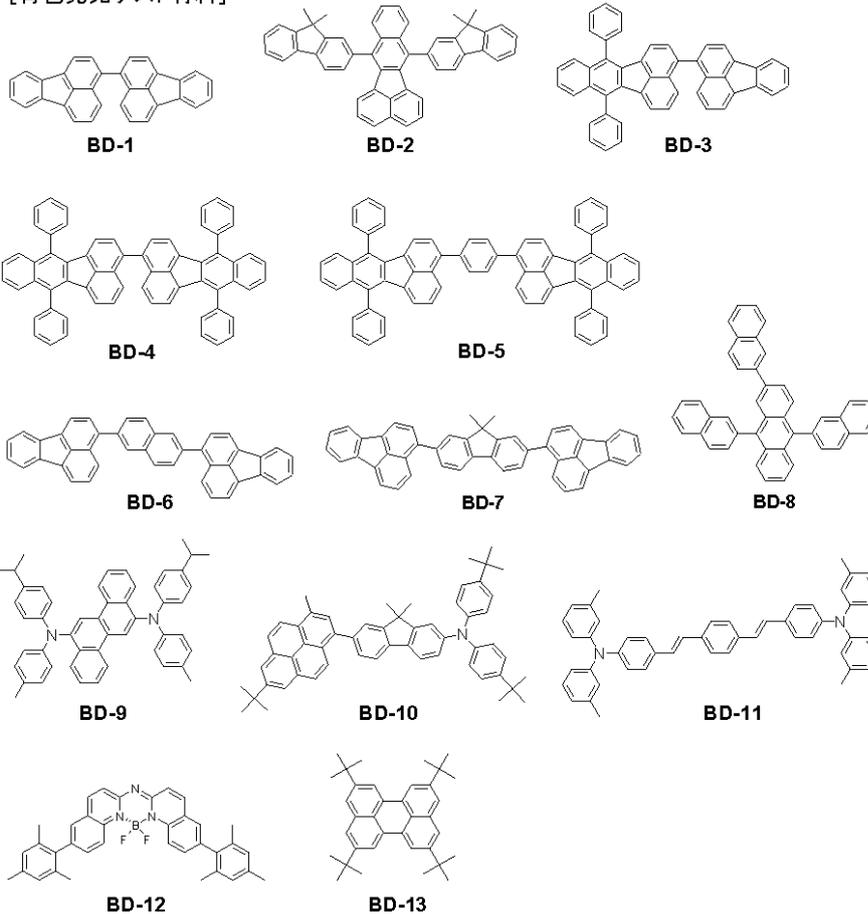
【 0 1 3 3 】

本実施形態に係る有機発光素子の、より具体的には青色発光素子のゲスト材料として用いられる化合物の具体例を以下に示す。

【 0 1 3 4 】

【化 2 2】

[青色発光ゲスト材料]



10

20

【 0 1 3 5】

本発明に係る有機発光素子は、本発明に係るピクリセン化合物以外にも、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輸送性化合物、発光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。

【 0 1 3 6】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

【 0 1 3 7】

ホール注入輸送性材料としては、ホール移動度が高い材料が好ましい。例を挙げればトリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、フタロシアン誘導体、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。

【 0 1 3 8】

主に発光機能に関わる発光材料として、前述の青色発光ゲスト材料、もしくはその誘導体以外に例を挙げれば、縮環化合物(例えばフルオレン誘導体、ナフタレン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、アントラセン誘導体、ルブレン等)、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、スチルベン誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、有機ベリリウム錯体、及びポリ(フェニレンビニレン)誘導体、ポリ(フルオレン)誘導体、ポリ(フェニレン)誘導体等の高分子誘導体が挙げられる。

40

【 0 1 3 9】

電子注入輸送性材料としては、ホール注入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。電子注入輸送性材料の例を挙げれば、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、有機アルミニウム錯体等が挙げられる。

50

【0140】

陽極材料としては、仕事関数ができるべく大きなものがよい。例えば、金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム、タングステン等の金属単体あるいはこれら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。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。

【0141】

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さなものがよい。例えば、リチウム等のアルカリ金属、カルシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、チタニウム、マンガン、銀、鉛、クロム等の金属単体が挙げられる。あるいはこれら金属単体を組み合わせた合金も使用することができる。例えば、マグネシウム - 銀、アルミニウム - リチウム、アルミニウム - マグネシウム等が使用できる。酸化錫インジウム（ITO）等の金属酸化物の利用も可能である。これらの電極物質は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。

10

【0142】

これら陽極と陰極のうち少なくともいずれか一方が透明あるいは半透明である。

【0143】

本実施形態に係る有機発光素子で使用される基板としては、特に限定するものではないが、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板が用いられる。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜等を用いて発色光をコントロールすることも可能である。

20

【0144】

尚、作製した素子に対して、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリエチレン、シリコン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜、さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性フィルム、金属等で被覆し、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。

30

【0145】

また、素子の光取り出し方向に関しては、ボトムエミッション構成（基板側から光を取り出す構成）及び、トップエミッション（基板の反対側から光を取り出す構成）のいずれも可能である。

【0146】

本発明に係る有機発光素子において、本発明に係るピクリセン化合物が含まれる層及びその他の有機化合物からなる層は、以下に示す方法により形成される。一般には真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング、プラズマあるいは、適当な溶媒に溶解させて公知の塗布法（例えば、スピンコーティング、ディッピング、キャスト法、LB法、インクジェット法等）により薄膜を形成する。ここで真空蒸着法や溶液塗布法等によって層を形成すると、結晶化等が起こりにくく経時安定性に優れる。また塗布法で成膜する場合は、適当なバインダー樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

40

【0147】

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。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。

【0148】

50

本発明に係る有機発光素子は、表示装置、電子写真方式のプリンターの潜像書き込み用光源、照明装置、液晶表示装置のバックライト、デジタルカメラ等の撮像装置等が挙げられる。

【0149】

本発明に係る有機発光素子を使用した表示装置を図1を用いて説明する。この表示装置は、本発明に係る有機発光素子と、有機発光素子の発光をスイッチングするスイッチング素子とを有する。

【0150】

はじめに符号の説明をする。3は表示装置、31は基板、32は防湿層、33はゲート電極である。また34はゲート絶縁膜、35は半導体膜、36はドレイン電極、37はソース電極、38はスイッチング素子であるTFT素子、39は絶縁膜である。また310はコンタクトホール(スルーホール)、311は陽極、312は有機層、313は陰極、314は第一の保護層、315は第二の保護層である。

10

【0151】

図1は、有機発光素子とそれに接続するスイッチング素子であるTFTとを示した表示装置の断面模式図である。本図において表示装置は2つの有機発光素子を有している。それぞれの有機発光素子がスイッチング素子と接続している。

【0152】

基板31はガラスである、基板の上には上部に作られる部材(TFT又は有機層)を保護するための防湿膜32設けられている。

20

【0153】

防湿膜32を構成する材料として、例えば酸化ケイ素又は酸化ケイ素と窒化ケイ素との複合体を挙げることができる。次に、ゲート電極33は防湿膜32に設けられている。これはスパッタリングによりCr等の金属を製膜することで、所定の回路形状にパターンニングして得られたものである。

【0154】

それぞれのゲート電極33にはゲート絶縁膜34が設けられている。それぞれのゲート絶縁膜34は酸化シリコン等をプラズマCVD法又は触媒化学気相成長法(catalytic CVD法)等により製膜し、パターンニングして得られるものである。

【0155】

半導体層35はそれぞれのゲート電極に対応して設けられている。半導体層35はゲート絶縁層ごとにそれを覆うように設けられている。

30

【0156】

さらに、この半導体膜35にはドレイン電極36とソース電極37とが設けられている。TFT素子38はこれらゲート電極、ゲート絶縁層、半導体層、ソース電極、ドレイン電極とを有している、このTFT素子38の上部に絶縁膜39が設けられている。コンタクトホール(スルーホール)310は、金属からなる有機発光素子用の陽極311とソース電極37とが接続するようにこの絶縁膜39に設けられているコンタクトホール310には陽極311とソース電極37とを接続する導電部材が設けられている。

【0157】

この陽極311の上に、多層あるいは単層の有機層312と、陰極313とが順次積層して設けられている。本図では有機発光素子の劣化を防ぐための第一の保護層314や第二の保護層315が設けられている。

40

【0158】

尚本実施形態に係る表示装置はスイッチング素子に特に限定はなく、単結晶シリコン基板やMIM素子、a-Si型等でも容易に応用することができる。

【実施例】

【0159】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

50

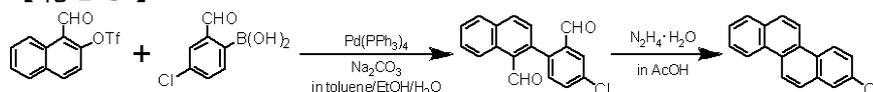
【 0 1 6 0 】

< 実施例 1 > (例示化合物 C 1 0 1 の合成)

(1) 2 - クロロクリセンの合成

【 0 1 6 1 】

【 化 2 3 】



【 0 1 6 2 】

2 - ヒドロキシ - 1 - ナフトアルデヒドから 1 - ホルミルナフタレン - 2 - イル - トリフルオロメタンスルホン酸を合成した。また 2 - プロモ - 5 - クロロベンズアルデヒドから 4 - クロロ - 2 - ホルミルフェニルボロン酸を合成した。

10

【 0 1 6 3 】

以下に示す試薬、溶媒を 3 0 0 m L 三口フラスコに投入した。

1 - ホルミルナフタレン - 2 - イル - トリフルオロメタンスルホン酸 : 9 . 9 7 g (3 2 . 8 m m o l)

4 - クロロ - 2 - ホルミルフェニルボロン酸 : 5 . 7 5 g (3 1 . 2 m m o l)

テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) : 1 . 0 g (0 . 8 6 m m o l)

トルエン : 1 0 0 m L

20

エタノール : 5 0 m L

1 0 w t % 炭酸ナトリウム水溶液 : 5 0 m L

この反応溶液を、窒素下、撹拌しながら 3 時間加熱還流させた。反応終了後、反応溶液を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させた後に濃縮し粗生成物を得た。次にこの粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : トルエン / ヘプタン = 2 / 1) で精製し、2 - (4 - クロロ - 2 - ホルミルフェニル) - 1 - ナフトアルデヒドを 6 . 5 5 g (収率 7 1 %) 得た。

【 0 1 6 4 】

続いて、以下に示す試薬、溶媒を滴下漏斗を備えた 5 0 0 m L 三口フラスコに投入した。

30

2 - (4 - クロロ - 2 - ホルミルフェニル) - 1 - ナフトアルデヒド : 6 . 5 5 g (2 2 . 2 m m o l)

酢酸 : 3 5 0 m L

この反応溶液を、窒素下、撹拌しながら加熱還流させ、そこへ、滴下漏斗から、酢酸 3 0 m L にヒドラジン 1 水和物 1 . 4 5 g (2 8 . 9 m m o l) を混合させた溶液を 5 0 分間かけてゆっくり滴下し、滴下終了後、さらに 3 時間半加熱還流を続けた。反応終了後、反応溶液に水 1 0 0 m L を加えて撹拌し、析出した生成物をろ別し、メタノール / アセトン混合溶媒で加熱分散洗浄して精製し、2 - クロロクリセンを 4 . 4 4 g (収率 7 6 %) 得た。

【 0 1 6 5 】

40

また、¹H - NMR 測定により、得られた化合物の同定を行った。

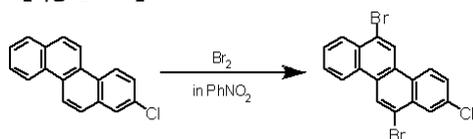
[¹H - NMR (4 0 0 M H z , C D C l ₃)]

8 . 7 5 (d , 1 H) , 8 . 7 3 (d , 1 H) , 8 . 6 8 (d , 1 H) , 8 . 6 2 (d , 1 H) , 8 . 0 1 (d , 1 H) , 7 . 9 9 (d d , 1 H) , 7 . 9 5 (d , 1 H) , 7 . 9 0 (d , 1 H) , 7 . 7 4 (t d , 1 H) , 7 . 6 4 (m , 2 H) .

(2) 6 , 1 2 - ジブプロモ - 2 - クロロクリセンの合成

【 0 1 6 6 】

【化24】



【0167】

以下に示す試薬、溶媒を滴下漏斗を備えた300 mL三口フラスコに投入した。

2-クロロクリセン：4.10 g (15.6 mmol)

ニトロベンゼン：170 mL

【0168】

この反応溶液を、窒素下、撹拌しながら105℃に加熱し、そこへ、滴下漏斗から、ニトロベンゼン30 mLに臭素1.8 mL (34.9 mmol)を混合させた溶液を10分間かけてゆっくり滴下し、滴下終了後、さらに3時間半加熱を続けた。反応終了後、反応溶液にメタノール50 mLを加えて撹拌し、析出した結晶をろ別し、メタノール、エタノール、ヘキサンで洗浄を行った。得られた結晶をトルエンで再結晶して精製し、6,12-ジブromo-2-クロロクリセンを5.94 g (収率84%)得た。

【0169】

また、¹H-NMR測定により、得られた化合物の同定を行った。

[¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)]

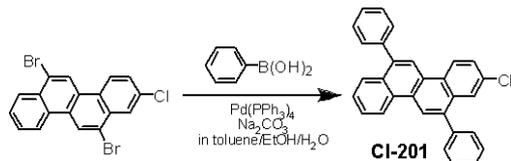
9.01 (s, 1H), 8.91 (s, 1H), 8.67 (d, 1H), 8.61 (d, 1H), 8.50 - 8.35 (m, 2H), 8.77 - 8.73 (m, 3H).

【0170】

(3) 中間体 Cl-201 の合成

【0171】

【化25】



【0172】

以下に示す試薬、溶媒を300 mLナスフラスコに投入した。

6,12-ジブromo-2-クロロクリセン：2.50 g (5.94 mmol)

フェニルボロン酸：1.59 g (13.1 mmol)

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)：0.34 g (0.30 mmol)

トルエン：80 mL

エタノール：40 mL

10 wt% 炭酸ナトリウム水溶液：40 mL

【0173】

この反応溶液を、窒素下、撹拌しながら4時間加熱還流させた。反応終了後、反応溶液を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させた後に濃縮し粗生成物を得た。次にこの粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘプタン/トルエン = 4/1)で精製し、中間体 Cl-201 を2.30 g (収率93%)得た。

【0174】

(4) 中間体 Bpin-201 の合成

【0175】

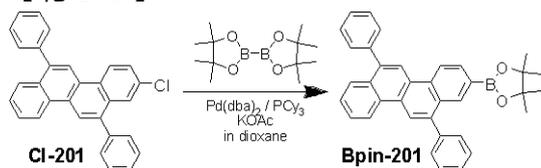
10

20

30

40

【化26】



【0176】

以下に示す試薬、溶媒を50 mLナスフラスコに投入した。

中間体 Cl - 201 : 400 mg (0.96 mmol)

ビス(ピナコラト)ジボロン : 270 mg (1.06 mmol) 10

ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) : 33 mg (58 μmol)

トリシクロヘキシルホスフィン : 39 mg (0.14 mmol)

酢酸カリウム : 142 mg (1.45 mmol)

1,4-ジオキサン : 10 mL

【0177】

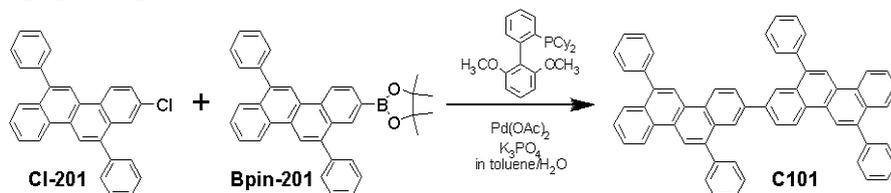
この反応溶液を、窒素下、90 °Cで12時間撹拌を行った。反応終了後、反応溶液を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させた後に濃縮し粗生成物を得た。次にこの粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘプタン/トルエン=1/1)で精製し、中間体 Bpin - 201を208 mg(収率43%)得た。

【0178】 20

(5) 例示化合物 C101 の合成

【0179】

【化27】



【0180】

以下に示す試薬、溶媒を50 mLナスフラスコに投入した。

中間体 Cl - 201 : 170 mg (0.41 mmol) 30

中間体 Bpin - 201 : 207 mg (0.41 mmol)

酢酸パラジウム(II) : 3.4 mg (15 μmol)

ジシクロヘキシル(2',6'-ジメトキシビフェニル-2-イル)ホスフィン : 12 mg (29 μmol)

りん酸カリウム : 174 mg (0.82 mmol)

トルエン : 10 mL

水 : 1 mL

【0181】

この反応溶液を、窒素下、100 °Cで10時間撹拌を行った。反応終了後、析出した結晶をろ別し、水、エタノール、アセトンで洗浄し粗生成物を得た。次にこの粗生成物をクロロベンゼンに加熱溶解後、熱時ろ過し、クロロベンゼン/オクタンで再結晶を2回行った。得られた結晶を150 °Cで真空乾燥後、10⁻⁴ Pa、390 °Cの条件下で昇華精製を行い、高純度の例示化合物 C101を182 mg(収率59%)得た。

【0182】

得られた化合物の同定は、質量分析により行った。

[MALDI-TOF-MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)]

実測値 : m/z = 758.27 計算値 : C₆₀H₃₈ = 758.30

【0183】

また例示化合物 C101 について、以下の方法でエネルギーギャップの測定を行った。

50

例示化合物 C 1 0 1 をガラス基板上加熱蒸着し、膜厚 2 0 n m の蒸着薄膜を得た。この蒸着薄膜について、紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製 V - 5 6 0 ）を用いて吸光スペクトルを測定した。得られた吸光スペクトルの吸収端を求めると 3 9 0 n m であり、例示化合物 C 1 0 1 のエネルギーギャップは 3 . 1 8 e V であった。

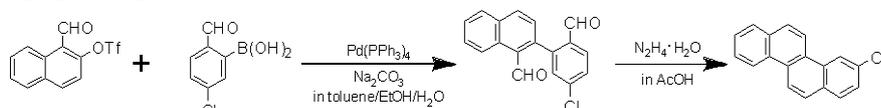
【 0 1 8 4 】

< 実施例 2 > （例示化合物 C 2 0 1 の合成）

（ 1 ） 3 - クロロクリセンの合成

【 0 1 8 5 】

【 化 2 8 】



10

【 0 1 8 6 】

2 - プロモ - 4 - クロロベンズアルデヒドから 5 - クロロ - 2 - ホルミルフェニルボロン酸を合成した。

【 0 1 8 7 】

以下に示す試薬、溶媒を 2 0 0 m L ナスフラスコに投入した。

1 - ホルミルナフタレン - 2 - イル - トリフルオロメタンスルホン酸： 5 . 3 7 g （ 1 7 . 7 m m o l ）

5 - クロロ - 2 - ホルミルフェニルボロン酸： 2 . 9 6 g （ 1 6 . 1 m m o l ）

20

テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（ 0 ）： 0 . 6 0 g （ 0 . 5 2 m m o l ）

トルエン： 6 0 m L

エタノール： 3 0 m L

1 0 w t % 炭酸ナトリウム水溶液： 3 0 m L

【 0 1 8 8 】

この反応溶液を、窒素下、攪拌しながら 7 時間加熱還流させた。反応終了後、反応溶液を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させた後に濃縮し粗生成物を得た。次にこの粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：トルエン/ヘプタン = 5 / 1）で精製し、2 - （ 5 - クロロ - 2 - ホルミルフェニル ） - 1 - ナフトアルデヒドを 2 . 2 4 g （収率 4 7 %）得た。

30

【 0 1 8 9 】

続いて、以下に示す試薬、溶媒を滴下漏斗を備えた 3 0 0 m L 三口フラスコに投入した。

2 - （ 5 - クロロ - 2 - ホルミルフェニル ） - 1 - ナフトアルデヒド： 2 . 0 5 g （ 6 . 9 6 m m o l ）

酢酸： 1 6 0 m L

【 0 1 9 0 】

この反応溶液を、窒素下、攪拌しながら加熱還流させ、そこへ、滴下漏斗から、酢酸 2 5 m L にヒドラジン 1 水和物 0 . 4 6 g （ 9 . 0 4 m m o l ）を混合させた溶液を 2 0 分間かけてゆっくり滴下し、滴下終了後、さらに 5 時間加熱還流を続けた。反応終了後、反応溶液に水 5 0 m L を加えて攪拌し、析出した結晶をろ別し、メタノール/アセトン混合溶媒で加熱分散洗浄して精製し、3 - クロロクリセンを 1 . 5 0 g （収率 8 2 %）得た。

40

【 0 1 9 1 】

また、¹H - NMR 測定により、得られた化合物の同定を行った。

[¹H - NMR （ 4 0 0 M H z 、 C D C l ₃ ）]

8 . 7 8 （ d , 1 H ） , 8 . 7 5 （ d , 1 H ） , 8 . 7 2 （ d , 1 H ） , 8 . 6 1 （ d , 1 H ） , 8 . 0 5 - 7 . 9 0 （ m , 4 H ） , 7 . 7 3 （ t d , 1 H ） , 7 . 6 6 （ t , 1 H ） , 7 . 5 9 （ d d , 1 H ） .

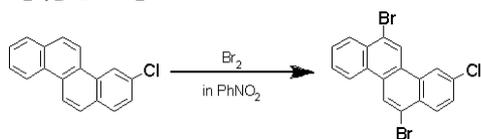
【 0 1 9 2 】

50

(2) 6, 12-ジブロモ-3-クロロクリセンの合成

【0193】

【化29】



【0194】

以下に示す試薬、溶媒を滴下漏斗を備えた200 mL三口フラスコに投入した。

3-クロロクリセン：1.49 g (5.67 mmol)

10

ニトロベンゼン：65 mL

【0195】

この反応溶液を、窒素下、撹拌しながら105℃に加熱し、そこへ、滴下漏斗から、ニトロベンゼン10 mLに臭素0.62 mL (12.0 mmol)を混合させた溶液を10分間かけてゆっくり滴下し、滴下終了後、さらに3時間半加熱を続けた。反応終了後、反応溶液にメタノール30 mLを加えて撹拌し、析出した結晶をろ別し、メタノール、エタノール、ヘキサンで洗浄を行った。得られた結晶をトルエンで再結晶して精製し、6, 12-ジブロモ-3-クロロクリセンを1.99 g (収率84%)を得た。

【0196】

また、¹H-NMR測定により、得られた化合物の同定を行った。

20

[¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)]

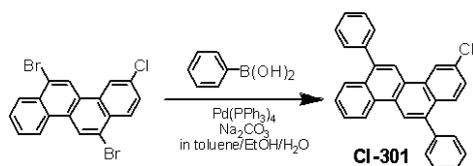
8.99 (s, 1H), 8.89 (s, 1H), 8.75 - 8.65 (m, 2H), 8.46 (m, 1H), 8.38 (d, 1H), 7.79 (m, 2H), 7.70 (dd, 1H).

【0197】

(3) 中間体Cl-301の合成

【0198】

【化30】



30

【0199】

以下に示す試薬、溶媒を200 mLナスフラスコに投入した。

6, 12-ジブロモ-3-クロロクリセン：1.00 g (2.38 mmol)

フェニルボロン酸：0.64 g (5.23 mmol)

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)：0.14 g (0.12 mmol)

トルエン：40 mL

40

エタノール：20 mL

10 wt%炭酸ナトリウム水溶液：20 mL

【0200】

この反応溶液を、窒素下、撹拌しながら4時間加熱還流させた。反応終了後、反応溶液に水20 mLを加えて撹拌し、析出した結晶をろ別し、水、エタノール、アセトンで洗浄し粗生成物を得た。次にこの粗生成物をトルエンに加熱溶解後、熱時ろ過し、エタノールで加熱分散洗浄して精製し、中間体Cl-301を846 mg (収率86%)を得た。

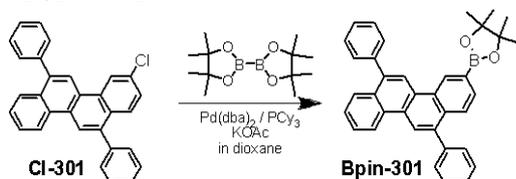
【0201】

(4) 中間体Bpin-301の合成

【0202】

50

【化31】



【0203】

以下に示す試薬、溶媒を50 mLナスフラスコに投入した。

中間体 Cl - 301 : 370 mg (0 . 89 mmol)

ビス (ピナコラト) ジボロン : 272 mg (1 . 07 mmol)

ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) : 51 mg (89 μmol)

トリシクロヘキシルホスフィン : 63 mg (0 . 22 mmol)

酢酸カリウム : 175 mg (1 . 78 mmol)

1 , 4 - ジオキサン : 15 mL

【0204】

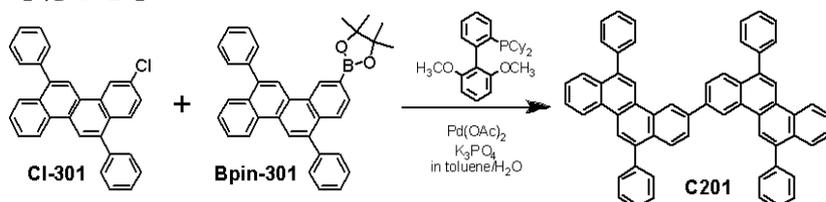
この反応溶液を、窒素下、90 °C で7時間撹拌を行った。反応終了後、反応溶液を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させた後に濃縮し粗生成物を得た。次にこの粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : ヘプタン / トルエン = 1 / 1) で精製し、中間体 Bpin - 301 を 180 mg (収率 40%) 得た。

【0205】

(5) 例示化合物 C 201 の合成

【0206】

【化32】



【0207】

以下に示す試薬、溶媒を50 mLナスフラスコに投入した。

中間体 Cl - 301 : 155 mg (0 . 37 mmol)

中間体 Bpin - 301 : 180 mg (0 . 36 mmol)

酢酸パラジウム (II) : 5 mg (22 μmol)

ジシクロヘキシル (2' , 6' - ジメトキシビフェニル - 2 - イル) ホスフィン : 19 mg (46 μmol)

りん酸カリウム : 226 mg (1 . 07 mmol)

トルエン : 12 mL

水 : 0 . 25 mL

【0208】

この反応溶液を、窒素下、100 °C で4時間半撹拌を行った。反応終了後、析出した結晶をろ別し、水、メタノールで洗浄し粗生成物を得た。次にこの粗生成物をトルエン / クロロベンゼン混合溶媒に加熱溶解後、熱時ろ過し、クロロベンゼン / トルエン / オクタン混合溶媒で再結晶を行った。得られた結晶を、更にトルエン / クロロベンゼン / 酢酸エチル混合溶媒で加熱分散洗浄して精製し、150 °C で真空乾燥後、10⁻⁴ Pa、390 °C の条件下で昇華精製を行い、高純度の例示化合物 C 201 を 163 mg (収率 60%) 得た。

【0209】

得られた化合物の同定は、質量分析により行った。

【0210】

【MALDI-TOF-MS】

実測値： $m/z = 758.39$ 計算値： $C_{60}H_{38} = 758.30$

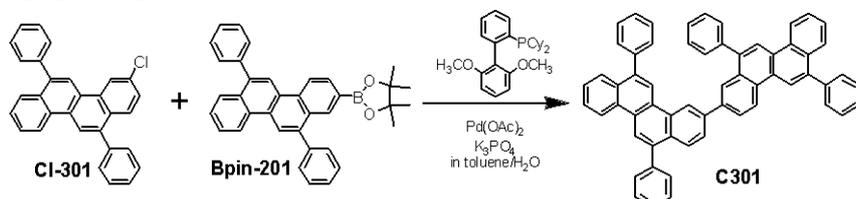
また例示化合物C201について、実施例1-(5)と同様の方法でエネルギーギャップの測定を行ったところ、吸光スペクトルの吸収端は409nmであり、例示化合物C201のエネルギーギャップは3.03eVであった。

【0211】

<実施例3> (例示化合物C301の合成)

【0212】

【化33】



10

【0213】

以下に示す試薬、溶媒を50mLナスフラスコに投入した。

中間体Cl-301：250mg (0.60mmol)

中間体Bpin-201：336mg (0.66mmol)

酢酸パラジウム(II)：7mg (31μmol)

ジシクロヘキシル(2',6'-ジメトキシピフェニル-2-イル)ホスフィン：33mg (80μmol)

りん酸カリウム：386mg (1.82mmol)

トルエン：20mL

水：0.50mL

【0214】

この反応溶液を、窒素下、100℃で5時間撹拌を行った。反応終了後、析出した結晶をろ別し、水、エタノール、ヘキサンで洗浄し粗生成物を得た。次にこの粗生成物をトルエンに加熱溶解後、熱時ろ過し、トルエン/オクタン混合溶媒で再結晶を行った。得られた結晶を150℃で真空乾燥後、10⁻⁴Pa、390℃の条件下で昇華精製を行い、高純度の例示化合物C301を221mg (収率48%)を得た。

20

30

【0215】

得られた化合物の同定は、質量分析により行った。

【0216】

【MALDI-TOF-MS】

実測値： $m/z = 758.33$ 計算値： $C_{60}H_{38} = 758.30$

また例示化合物C301について、実施例1-(5)と同様の方法でエネルギーギャップの測定を行ったところ、吸光スペクトルの吸収端は409nmであり、例示化合物C301のエネルギーギャップは3.03eVであった。

【0217】

<比較例1> (エネルギーギャップの比較)

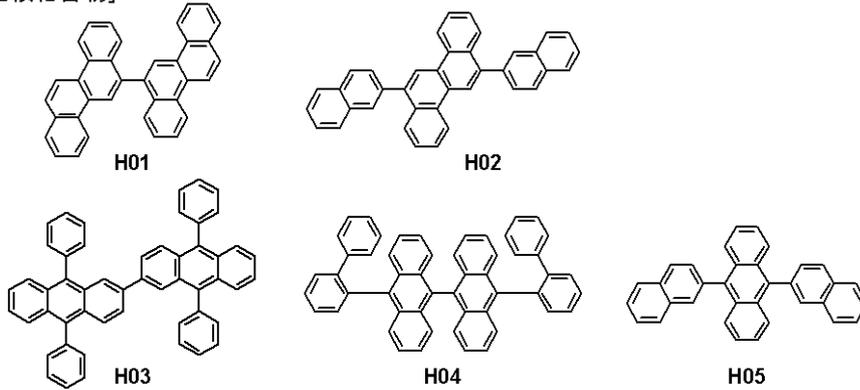
下記に示す、比較化合物H01乃至H05について、実施例1-(5)と同様の方法でエネルギーギャップの測定を行った。実施例1乃至3の結果と合わせて、結果を表2に示す。

40

【0218】

【化34】

[比較化合物]



10

【0219】

【表2】

	吸収端	エネルギーギャップ
例示化合物C101	390 nm	3.18 eV
例示化合物C201	409 nm	3.03 eV
例示化合物C301	409 nm	3.03 eV
比較化合物H01	371 nm	3.34 eV
比較化合物H02	395 nm	3.14 eV
比較化合物H03	443 nm	2.80 eV
比較化合物H04	425 nm	2.92 eV
比較化合物H05	426 nm	2.91 eV

20

【0220】

本実施例のビクリセン化合物と比較して、比較化合物H01の6,6-ビクリセン化合物のエネルギーギャップは非常に大きかった。

【0221】

<実施例4>

本実施例では、多層型有機発光素子の第三の例で示した素子（陽極／ホール輸送層／発光層／電子輸送層／陰極）を、以下に示す方法で作製した。

【0222】

ガラス基板の上に、陽極としてITOをスパッタ法にて膜厚110nmで製膜したものを透明導電性支持基板（ITO基板）として使用した。このITO基板の上に、以下に示す有機化合物層及び電極層を、 10^{-5} Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着によって連続的に製膜した。このとき対向する電極面積は 3mm^2 になるように作製した。

ホール輸送層（25nm） HTL-1

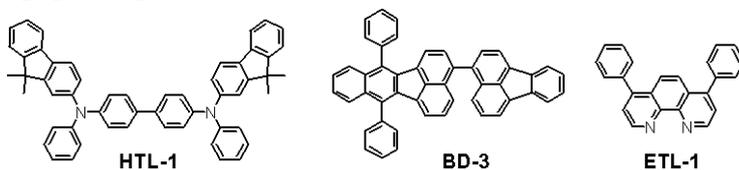
発光層（30nm） ホスト材料：例示化合物C101、ゲスト材料：BD-3（重量比5%）電子輸送層（30nm） ETL-1

金属電極層1（0.5nm） LiF

金属電極層2（100nm） Al

【0223】

【化35】



50

【0224】

次に、有機発光素子が、水分の吸着によって素子劣化が起こらないように、乾燥空気雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止した。以上のようにして有機発光素子を得た。

【0225】

得られた有機発光素子について、ITO電極を正極、Al電極を負極にして、4.5Vの印加電圧をかけたところ、発光効率が7.5cd/Aで、輝度1000cd/m²の青色発光が観測された。またこの素子において、CIE色度座標は、(x, y) = (0.14, 0.22)であった。さらに、この素子を50mA/cm²の定電流密度を保ちながら200時間耐久駆動させると、初期輝度からの輝度減少率は19%であった。

10

【0226】

<実施例5>

実施例4において、発光層のホスト材料を、例示化合物C101に代えて、例示化合物C201を使用した他は、実施例4と同様の方法で素子を作製した。また得られた素子について実施例4と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

【0227】

<実施例6>

実施例4において、発光層のホスト材料を、例示化合物C101に代えて、例示化合物C301を使用した他は、実施例4と同様の方法で素子を作製した。また得られた素子について実施例4と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

20

【0228】

<比較例2>

実施例4において、発光層のホスト材料を、例示化合物C101に代えて、比較化合物H01を使用した他は、実施例4と同様の方法で素子を作製した。また得られた素子について実施例4と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

【0229】

<比較例3>

実施例4において、発光層のホスト材料を、例示化合物C101に代えて、比較化合物H05を使用した他は、実施例4と同様の方法で素子を作製した。また得られた素子について実施例4と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

30

【0230】

【表3】

	発光層 ホスト材料	CIE色度	印加電圧 @1000cd/m ² (V)	発光効率 @1000cd/m ² (cd/A)	200時間後の 輝度減少率 @50mA/cm ²
実施例4	例示化合物 C101	(0.14, 0.22)	4.5	7.5	19%
実施例5	例示化合物 C201	(0.14, 0.21)	4.2	8.0	10%
実施例6	例示化合物 C301	(0.14, 0.21)	4.1	8.2	9%
比較例2	比較化合物 H01	(0.14, 0.22)	6.3	3.6	67%
比較例3	比較化合物 H05	(0.14, 0.24)	3.9	4.0	42%

40

【0231】

<実施例7>

本実施例では、多層型有機発光素子の第三の例で示した素子(陽極/ホール輸送層/発光層/電子輸送層/陰極)において、電子輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる二層から構成される素子を、以下に示す方法で作製した。

【0232】

50

実施例 4 と同様の方法で作製した I T O 基板の上に、以下に示す有機化合物層及び電極層を、 10^{-5} Pa の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着によって連続的に製膜した。このとき対向する電極面積は 3 mm^2 になるように作製した。

ホール輸送層 (30 nm) HTL-2

発光層 (35 nm) ホスト材料: BH-1、ゲスト材料: BD-7 (重量比 5%)

電子輸送層 1 (10 nm) 例示化合物 C 1 0 1

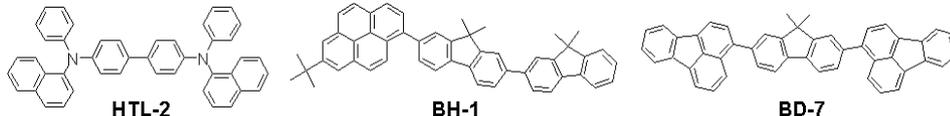
電子輸送層 2 (25 nm) ETL-1

金属電極層 1 (0.5 nm) LiF

金属電極層 2 (100 nm) Al

【0233】

【化36】



【0234】

次に、有機発光素子が、水分の吸着によって素子劣化が起こらないように、乾燥空気雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止した。以上のようにして有機発光素子を得た。

【0235】

得られた有機発光素子について、ITO電極を正極、Al電極を負極にして、4.1Vの印加電圧をかけたところ、発光効率が 4.9 cd/A で、輝度 1200 cd/m^2 の青色発光が観測された。またこの素子において、CIE色度座標は、 $(x, y) = (0.15, 0.25)$ であった。さらに、この素子を 100 mA/cm^2 の定電流密度を保ちながら100時間耐久駆動させると、初期輝度からの輝度減少率は15%であった。

【0236】

<実施例 8>

実施例 7 において、電子輸送層 1 を、例示化合物 C 1 0 1 に代えて、例示化合物 C 2 0 1 を使用した他は、実施例 7 と同様の方法で素子を作製した。また得られた素子について実施例 7 と同様に評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0237】

<実施例 9>

実施例 7 において、電子輸送層 1 を、例示化合物 C 1 0 1 に代えて、例示化合物 C 3 0 1 を使用した他は、実施例 7 と同様の方法で素子を作製した。また得られた素子について実施例 7 と同様に評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0238】

<比較例 4>

実施例 7 において、電子輸送層 1 を、例示化合物 C 1 0 1 に代えて、比較化合物 H 0 1 を使用した他は、実施例 7 と同様の方法で素子を作製した。また得られた素子について実施例 7 と同様に評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0239】

<比較例 5>

実施例 7 において、電子輸送層 1 を、例示化合物 C 1 0 1 に代えて、比較化合物 H 0 3 を使用した他は、実施例 7 と同様の方法で素子を作製した。また得られた素子について実施例 7 と同様に評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0240】

10

20

30

40

【表 4】

	電子輸送層1	CIE色度	印加電圧 @1200cd/m ² (V)	発光効率 @1200cd/m ² (cd/A)	100時間後の 輝度減少率 @100mA/cm ²
実施例7	例示化合物 C101	(0.15, 0.25)	4.1	4.9	15%
実施例8	例示化合物 C201	(0.15, 0.24)	3.9	4.8	17%
実施例9	例示化合物 C301	(0.15, 0.24)	3.8	4.9	18%
比較例4	比較化合物 H01	(0.15, 0.27)	5.3	2.9	62%
比較例5	比較化合物 H05	(0.15, 0.28)	4.2	4.3	27%

10

【0241】

<実施例10>

本実施例では、多層型有機発光素子の第五の例で示した素子（陽極／ホール注入層／ホール輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極）において、共振構造を有する有機発光素子を以下に示す方法で作製した。

【0242】

支持体としてのガラス基板上に反射性陽極としてのアルミニウム合金（AlNd）を100nmの膜厚でスパッタリング法にて成膜した。さらに、透明性陽極としてITOをスパッタリング法にて40nmの膜厚で形成した。次に、この陽極周辺部にアクリル製の素子分離膜を厚さ1.5μmで形成し、半径3mmの開口部を設けた。これをアセトン、イソプロピルアルコール（IPA）で順次超音波洗浄した後、IPAで煮沸洗浄して乾燥させた。さらに、この基板表面に対してUV／オゾン洗浄を施した。

20

【0243】

更に、以下に示す有機層を 10^{-5} Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着によって連続的に成膜した。

ホール注入層（90nm） HTL-1

ホール輸送層（10nm） HTL-2

発光層（35nm） ホスト材料：BH-2、ゲスト材料：BD-3（重量比 2%）

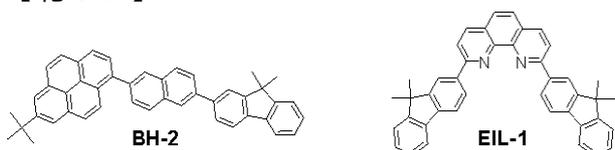
電子輸送層（10nm） 例示化合物C101

電子注入層（70nm） EIL-1（重量比 80%）、Li（重量比 20%）

30

【0244】

【化37】



【0245】

続いて、陰極としてIZOをスパッタリング法にて成膜して膜厚30nmの透明性電極を形成した後に、窒素雰囲気中において封止した。以上により有機発光素子を得た。

40

【0246】

得られた有機発光素子について、ITO電極を正極、IZO電極を負極にして、4.6Vの印加電圧をかけたところ、発光効率が4.3cd/Aで、輝度900cd/m²の青色発光が観測された。またこの素子において、CIE色度座標は、(x, y) = (0.13, 0.09)であった。さらに、この素子を100mA/cm²の定電流密度を保ちながら140時間耐久駆動させると、初期輝度からの輝度減少率は4.7%であった。

【0247】

<実施例11>

50

実施例10において、発光層のホスト材料を、BH-2に代えてBH-1を使用し、電子輸送層を、例示化合物C101に代えて例示化合物C201を使用した他は、実施例10と同様の方法で素子を作製した。また得られた素子について実施例10と同様に評価を行った。結果を表5に示す。

【0248】

<実施例12>

実施例10において、発光層のホスト材料を、BH-2に代えてBH-1を使用し、電子輸送層を、例示化合物C101に代えて例示化合物C301を使用した他は、実施例10と同様の方法で素子を作製した。また得られた素子について実施例10と同様に評価を行った。結果を表5に示す。

【0249】

<比較例6>

実施例10において、電子輸送層を、例示化合物C101に代えて、比較化合物H01を使用した他は、実施例10と同様の方法で素子を作製した。また得られた素子について実施例10と同様に評価を行った。結果を表5に示す。

【0250】

【表5】

	発光層 ホスト材料	電子輸送層	CIE色度	印加電圧 @900cd/m ² (V)	発光効率 @900cd/m ² (cd/A)	140時間後の 輝度減少率 @100mA/cm ²
実施例10	BH-2	例示化合物 C101	(0.13, 0.09)	4.6	4.3	4.7%
実施例11	BH-1	例示化合物 C201	(0.13, 0.09)	4.5	4.2	5.1%
実施例12	BH-1	例示化合物 C301	(0.13, 0.09)	4.6	4.3	4.0%
比較例6	BH-2	比較化合物 H01	(0.13, 0.10)	5.0	4.0	24%

【符号の説明】

【0251】

3 表示装置

38 スイッチング素子

311 陽極

312 有機層

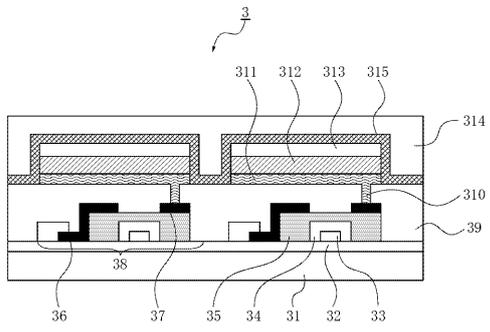
313 陰極

10

20

30

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 西出 洋祐
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 岸野 賢悟
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2006-52323(JP,A)
特開2006-52324(JP,A)
国際公開第2009/008354(WO,A1)
国際公開第2009/008311(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|----------|-------|
| C07C | 15/38 |
| C09K | 11/06 |
| H01L | 51/50 |
| CAplus | (STN) |
| REGISTRY | (STN) |