

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5574860号  
(P5574860)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

| (51) Int. Cl. |           | F I           |       |
|---------------|-----------|---------------|-------|
| HO 1 L 51/50  | (2006.01) | HO 5 B 33/22  | B     |
| CO 7 C 49/675 | (2006.01) | HO 5 B 33/14  | B     |
| HO 1 L 27/32  | (2006.01) | CO 7 C 49/675 |       |
| GO 9 F 9/30   | (2006.01) | GO 9 F 9/30   | 3 6 5 |

請求項の数 11 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2010-159625 (P2010-159625)  
 (22) 出願日 平成22年7月14日(2010.7.14)  
 (65) 公開番号 特開2012-23185 (P2012-23185A)  
 (43) 公開日 平成24年2月2日(2012.2.2)  
 審査請求日 平成25年7月16日(2013.7.16)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100126240  
 弁理士 阿部 琢磨  
 (74) 代理人 100124442  
 弁理士 黒岩 創吾  
 (72) 発明者 関口 武史  
 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 齊藤 章人  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
 ノン株式会社内

最終頁に続く

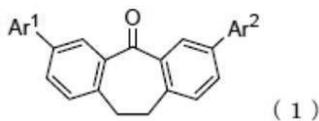
(54) 【発明の名称】 ジベンゾスベロン骨格を有する有機発光素子用材料

(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有機発光素子用材料。

【化1】



(一般式(1)において、Ar<sup>1</sup>乃至Ar<sup>2</sup>はそれぞれ置換基であり、前記置換基はフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、クリセニル基からそれぞれ独立に選ばれる。前記置換基はアルキル基、炭化水素芳香環基、複素芳香環基を有しても良い。)

【請求項2】

陽極と陰極とからなる一对の電極と、前記一对の電極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、前記有機化合物層は請求項1に記載の有機発光素子材料を有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項3】

前記有機化合物層は発光層であることを特徴とする請求項2に記載の有機発光素子。

【請求項4】

前記有機化合物層は発光層と前記陰極側で接する別の有機化合物層であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機発光素子。

【請求項 5】

前記有機化合物層は発光層であり、前記陰極側で前記発光層と接する別の有機化合物層も前記有機発光素子材料を有していることを特徴とする請求項 2 に記載の有機発光素子。

【請求項 6】

前記発光層はホスト材料とゲスト材料を有し、前記ホスト材料が複数種の材料から構成され、前記複数種の材料の一つが前記有機発光素子材料であることを特徴とする請求項 3 乃至 5 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 7】

前記ゲスト材料が燐光発光材料であることを特徴とする請求項 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 8】

前記燐光発光材料がイリジウム錯体であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機発光素子。

【請求項 9】

請求項 2 乃至 8 のいずれか一項に記載の前記有機発光素子と、前記有機発光素子と接続するスイッチング素子とを有する画像表示装置。

【請求項 10】

請求項 2 乃至 8 のいずれか一項に記載の有機発光素子を有することを特徴とする照明装置。

【請求項 11】

請求項 2 乃至 8 のいずれか一項に記載の有機発光素子と、撮像するための撮像光学系とを有することを特徴とする撮像装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機発光素子用材料とそれを有する有機発光素子に関する。より具体的には本発明に係る有機発光素子用材料とは特定構造の新規な 7 員環構造を持つジベンゾスベロン化合物である。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は陽極と陰極と、それら両電極間に配置される有機化合物層とを有する素子である。有機発光素子は、前記各電極から注入させる正孔及び電子が有機化合物層である発光層内で再結合することで励起子が生成し、励起子が基底状態に戻る際に光が放出される。有機発光素子の最近の進歩は著しく、駆動電圧が低く、多様な発光波長、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能である。

【0003】

燐光発光する有機発光素子は発光層中に燐光発光材料を有し、その三重項励起子由来の発光が得られる有機発光素子である。また燐光用の電子輸送材料として一般的に A1q<sub>3</sub>、BA1g などが知られているが、燐光発光する有機発光素子の発光効率には更なる改善の余地がある。

【0004】

特許文献 1 は 7 員環構造を含む化合物が示されている。この 7 員環構造を含む化合物を以下に示す。これらは特許文献 1 において化合物番号が 1、5、17、53 として示されている。

【0005】

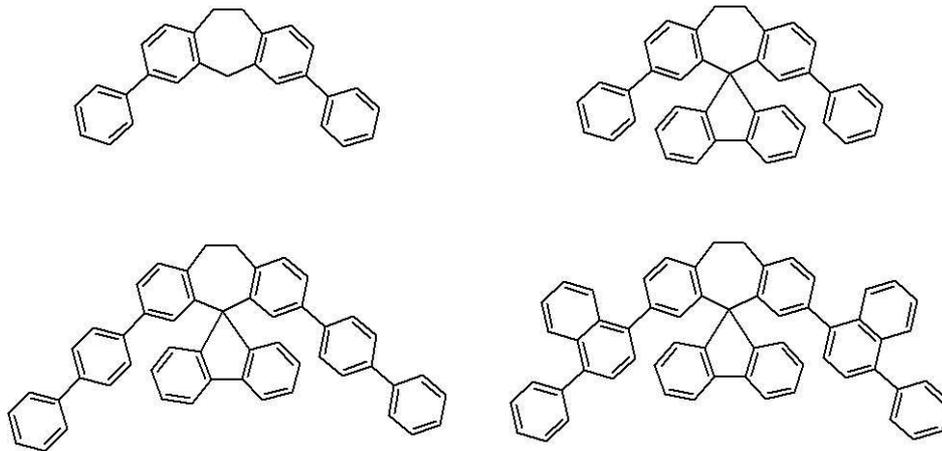
10

20

30

40

## 【化1】



10

## 【0006】

このように7員環構造を含む化合物は蛍光材料や燐光用ホスト材料として使用されている。

## 【0007】

また特許文献2および非特許文献1は、薬剤産業でいろいろな薬理学的活性化合物用の出発材料であるジベンゾスベレノン誘導体の製造が示されており、ジベンゾスベレノン誘導体を得るために本質的に公知なジベンゾスベロンが記載されている。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0008】

【特許文献1】特開2010-024149号公報

【特許文献2】特表2003-508359号公報

## 【非特許文献】

## 【0009】

【非特許文献1】J. Org. Chem., 1994, 59, 7968-75

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

30

## 【0010】

特許文献1に開示されている化合物は、蛍光材料としてあるいはホスト材料として説明されており、特許文献1は電子輸送性にはなんら着目しておらずそれを利用していない。したがって骨格自体にカルボニル基を有することについてなんら着目していない。

## 【0011】

一方で有機発光素子の開発には電子輸送材料において改善する余地がある。

## 【0012】

電子輸送材料としてはLUMO準位が深く且つ化学的に安定な材料が求められている。

## 【0013】

そこで本発明は電子輸送性に優れた有機発光素子材料を提供することを目的とする。

40

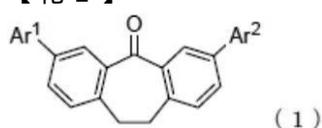
## 【課題を解決するための手段】

## 【0014】

よって本発明は、下記一般式(1)で示されることを特徴とする有機発光素子用材料を提供する。

## 【0015】

## 【化2】



(1)

50

(一般式(1)において、 $Ar^1$ 乃至 $Ar^2$ はそれぞれ置換基であり、前記置換基はフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、クリセニル基からそれぞれ独立に選ばれる。前記置換基はアルキル基、炭化水素芳香環基、複素芳香環基の少なくともいづれかを有しても良い。)

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、LUMO準位が $-3.0\text{ eV}$ 以下と深く、且つ $T_1$ エネルギーが $2.3\text{ eV}$ 以上と高い有機発光素子用材料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高く、駆動電圧の低い有機発光素子を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】有機発光素子と、有機発光素子に接続するスイッチング素子とを示す断面模式図である。

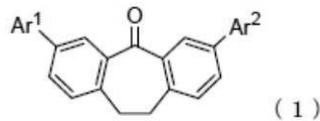
【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明に係る有機発光素子材料は、下記一般式(1)で示されることを特徴とする有機発光素子用材料である。

【0019】

【化3】



20

(一般式(1)において、 $Ar^1$ 乃至 $Ar^2$ はそれぞれ置換基であり、前記置換基はフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、クリセニル基からそれぞれ独立に選ばれる。前記置換基はアルキル基、炭化水素芳香環基、複素芳香環基の少なくともいづれかを有しても良い。

【0020】

30

上記の置換基、即ちフェニル基または、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、クリセニル基は置換基を有してもよい。

【0021】

この置換基は例えばメチル基、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、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフエン基、ピロリル基、ピリジル基等の複素芳香環基である。

【0022】

40

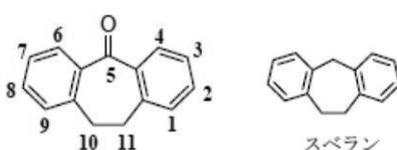
本発明に関わる有機発光素子用材料は電子輸送能、成膜性、化学的な安定性に優れ、 $T_1$ エネルギーが高い。

【0023】

(本発明に関わるジベンゾスベロン化合物の性質について)

【0024】

【化4】



50

## 【0025】

本発明に係る有機発光素子用材料として用いるジベンゾスベロン骨格とスベランの構造式を上を示した。ジベンゾスベロン骨格の10位および11位の炭素は脂肪族炭素であるため、結晶化しづらく、安定な薄膜を形成しやすい。

## 【0026】

また骨格内の5位にカルボニル基を有している。5位にカルボニル基がなく、水素置換されている場合、即ちスベランはLUMO準位が浅く、電子注入性および電子輸送性が低い。

## 【0027】

実際に密度汎関数法(Density Functional Theory)を用いて、B3LYP/6-31G\*レベルでの分子軌道計算を行うと、スベランのLUMO準位が-1.0eVに対して、ジベンゾスベロンのLUMO準位は-1.8eVと深い。このカルボニル基に由来するLUMO準位の深さから、この骨格は電子輸送材料として適した骨格である。この骨格が特定の炭化水素芳香環基を有することにより、LUMO準位が-3.0eV以下と深い有機発光素子用材料となる。本発明に係る有機発光素子用材料を発光層または発光層に隣接する層に使用すると有機発光素子の駆動電圧を低くすることができる。なぜならLUMO準位が深いと、隣接する層からの電子注入障壁が小さくなるからである。

## 【0028】

一方でジベンゾスベロンは常温で液体である。分子が常温で液体にならないように、足りない分子量を上げるために置換基を設けることで分子量は360以上とすることが好ましい。また分子の剛直性を上げるために置換基は炭化水素芳香環基であることが好ましい。このため、本発明に係る有機発光素子用材料は炭化水素芳香族基を1つ有するのではなく2つ有することが好ましい。このことにより、分子量が大きくなるし、高いTgを実現することができる。炭化水素芳香環基とは炭素原子と水素原子とからのみ構成される芳香環基のことである。この炭化水素芳香環基が上記のようにフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、クリセニル基のことである。これら炭化水素芳香環基は上述したようにアルキル基、炭化水素芳香環基、複素芳香環基のいずれかを有しても良い。

## 【0029】

2つの炭化水素芳香環基はジベンゾスベロン骨格の3位および7位に設けられることが好ましい。

## 【0030】

炭化水素芳香族基は他の位置に設けられると立体障害の影響が大きい。特に10位および11位に置換されると立体障害の影響が大きい。このことにより、10位および11位は水素原子で置換されていることが好ましい。

## 【0031】

1位、4位、6位および9位に関しても同様に、炭化水素芳香族基を置換すると立体障害が生じ、分子としての安定性が損なわれるため、水素原子で置換されていることが好ましい。

## 【0032】

すると2つの炭化水素芳香環基はジベンゾスベロン化合物の3位と7位か、2位と8位のいずれかであればよいことになるが、本発明に係る有機発光素子用材料はそのうち3位と7位に炭化水素芳香環基を有することが好ましい。というのも3位と7位に炭化水素芳香環基を有することでジベンゾスベロン化合物のT1エネルギーが高くなるからである。これにより発光材料として燐光発光材料を好ましく用いることが出来る。その場合有機発光素子は本発明に係る有機発光素子用材料を発光層に隣接する発光層とは別の有機化合物層、あるいは発光層の少なくともいずれか一方に用いることができる。別の有機化合物層とは電子輸送層のことである。電子輸送層は発光層の陰極側において発光層と接する層のことである。本発明に係る有機発光素子は別の有機化合物層を有していなくてもよい。

10

20

30

40

50

その場合は発光層が本発明に係る有機発光素子用材料を有する。

【0033】

燐光発光材料の発光色が青から赤、即ち発光波長のスペクトルの最大ピークが440nm以上620nm以下である場合、その燐光発光材料の発光色に対応して本発明に関わるジベンゾスベロン化合物の $T_1$ エネルギーを決めることが重要である。具体的には燐光発光材料の発光波長スペクトルの最大ピークの波長よりも短い波長に換算できる $T_1$ エネルギーのジベンゾスベロン化合物を選ぶ。その際ジベンゾスベロン骨格が3位および7位に有する置換基を選択することになる。

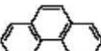
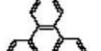
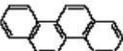
【0034】

下記の表1にジベンゾスベロン骨格が3位および7位に有する好ましい置換基であるベンゼン及び主な縮環の $T_1$ エネルギー（波長換算値）を示す。

【0035】

【表1】

表1

| 名称    | 構造式  | $T_1$ エネルギー<br>波長換算値 | 名称      | 構造式  | $T_1$ エネルギー<br>波長換算値 |
|-------|--|----------------------|---------|--|----------------------|
| ベンゼン  |   | 339nm                | フェナンスレン |   | 459nm                |
| ナフタレン |   | 472nm                | トリフェニレン |   | 427nm                |
| フルオレン |  | 422nm                | クリセン    |  | 500nm                |

【0036】

更に燐光発光材料の発光色が青から緑である場合、中でもベンゼン、フェナンスレン、フルオレン、トリフェニレンが好ましい。青から緑とは440nm以上530nm以下の範囲である。

【0037】

ジベンゾスベロン骨格は10位および11位の炭素が脂肪族炭素であるため、共役系が広がらず、高い $T_1$ エネルギーを有する。そのため、ジベンゾスベロン骨格は $T_1$ エネルギーが波長換算値で431nmと非常に高い。表1に示したこれら置換基はジベンゾスベロン骨格の $T_1$ エネルギーを大きく下げることなく高い $T_1$ エネルギーを維持することができる。

【0038】

ところでジベンゾスベロン骨格の2位および8位はカルボニル基に対してパラ位に位置するため、これらの位置に炭化水素芳香族基を置換すると $T_1$ エネルギーが低下してしまう。

【0039】

$Ar^1$ 乃至 $Ar^2$ に関して、 $Ar^1$ と $Ar^2$ は同一である方が、合成が容易である。本発明に係る有機発光素子用材料は $Ar^1$ と $Ar^2$ が同一の置換基であっても異なってもよい。

【0040】

以上より、本発明に関わる有機発光素子用材料は電子輸送能、成膜性、化学的な安定性に優れ、 $T_1$ エネルギーが高い。

【0041】

（有機発光素子について）

発光層は複数種の成分から構成されていてもよい。

【0042】

複数種の成分は発光材料（ゲスト材料）とそれ以外の材料である。それ以外の材料としてはいわゆるホスト材料と呼ばれるものを挙げることができる。また発光材料やホスト材

10

20

30

40

50

料とは異なる材料を発光層は有してもよい。この材料とはアシスト材料とか別のホスト材料と呼ばれるものである。本発明に係る有機発光素子用材料は発光材料ではない材料として発光層に設けることができる。具体的にはホスト材料として設けられてもよいし、あるいはアシスト材料や別のホスト材料として用いられてもよい。好ましくはホスト材料として用いられる。

**【 0 0 4 3 】**

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。

**【 0 0 4 4 】**

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%以上50wt%以下であり、好ましくは0.1wt%以上20wt%以下である。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。

**【 0 0 4 5 】**

本発明に係る有機発光素子用材料をアシスト材料として用いる場合、発光層の構成材料の全体量を基準として0.01wt%以上50wt%以下であり、好ましくは0.1wt%以上20wt%以下である。

**【 0 0 4 6 】**

電子輸送層は、発光層への電子輸送や注入、正孔阻止、電極からの電子の受け渡しなどの機能を有し、単層で形成されていてもよいし、複数層で形成されていてもよい。

**【 0 0 4 7 】**

(本発明に関わるジベンゾスベロン化合物の例示)

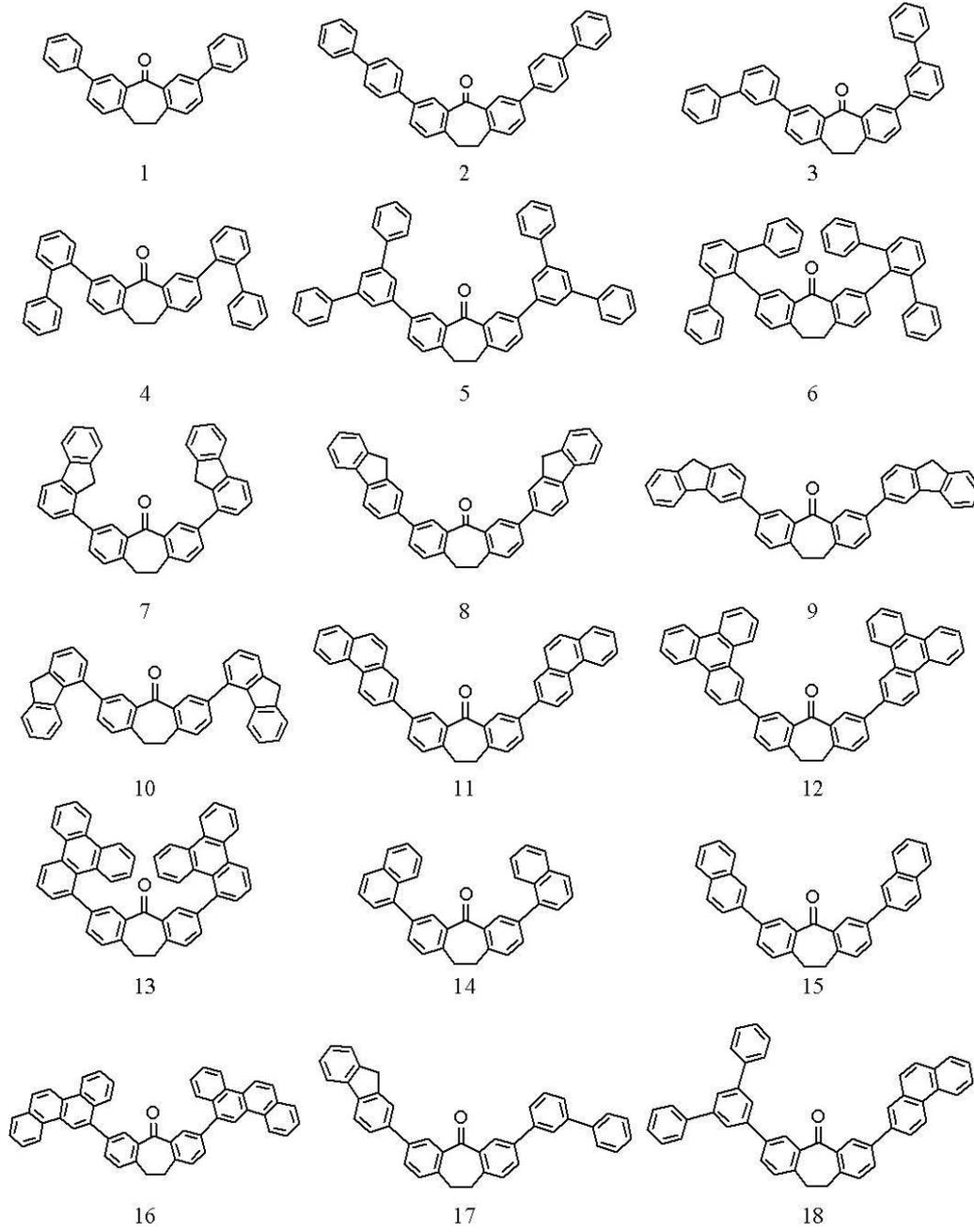
以下に本発明に係る有機発光素子用材料の具体的な構造式を例示する。

**【 0 0 4 8 】**

10

20

【化5】



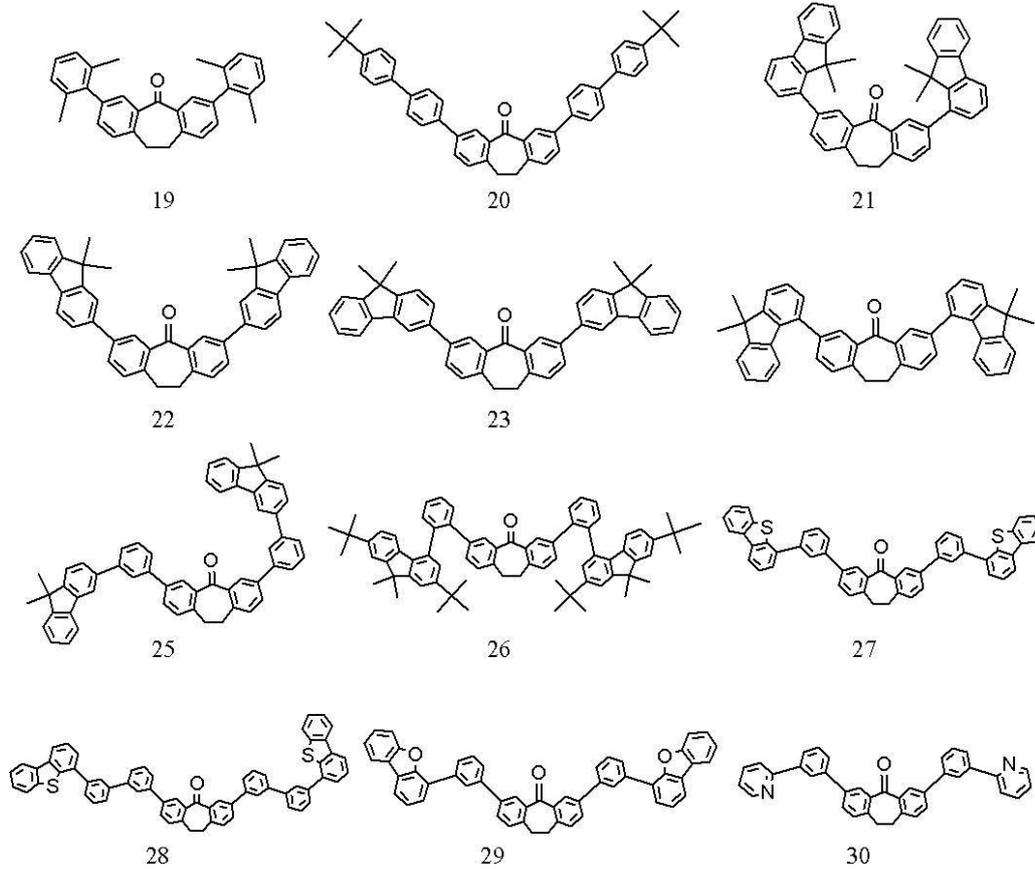
10

20

30

【0049】

## 【化6】



10

20

## 【0050】

例示化合物のうち1乃至13および27に示す化合物は、 $T_1$ エネルギーが440 nm以上530 nm以下の範囲の青から緑色である。よって、それらを電子輸送材料、発光層ホスト材料に用いた青から緑色発光の有機発光素子は、高い発光効率を示すことができる。

## 【0051】

例示化合物のうち14乃至16に示す化合物は、 $T_1$ エネルギーが530 nm以上620 nm以下の範囲の緑から赤色である。よって、それらを電子輸送材料、発光層ホスト材料に用いた緑から赤色発光の有機発光素子は、高い発光効率を示すことができる。

## 【0052】

例示化合物のうち17乃至18に示す化合物は、非対称性であり、アモルファス性が高い。よって、それらを有機発光素子の材料に使用した際に、均質な膜質を形成し、安定的な発光を示すことができる。

## 【0053】

例示化合物のうち19乃至26に示す化合物は、脂肪族炭素を含み、膜性、溶解性が高い。よって、それらを有機発光素子の材料に使用する際に、蒸着だけでなく塗布工程にも使用できる。また脂肪族炭素を選択することによってキャリアの移動度の制御をすることもできる。

## 【0054】

例示化合物のうち27乃至30に示す化合物は、複素環を含む。これは芳香環炭化水素程ではないが、ヘテロ原子を環状基の内部に有することでそれに準じた安定性を有する。また複素環を選ぶことにより、キャリアの移動度の制御をすることもできる。

## 【0055】

(本発明に係る有機発光素子用材料であるジベンゾスベロン化合物の合成方法)

次に、ジベンゾスベロン化合物の合成方法について説明する。

## 【0056】

30

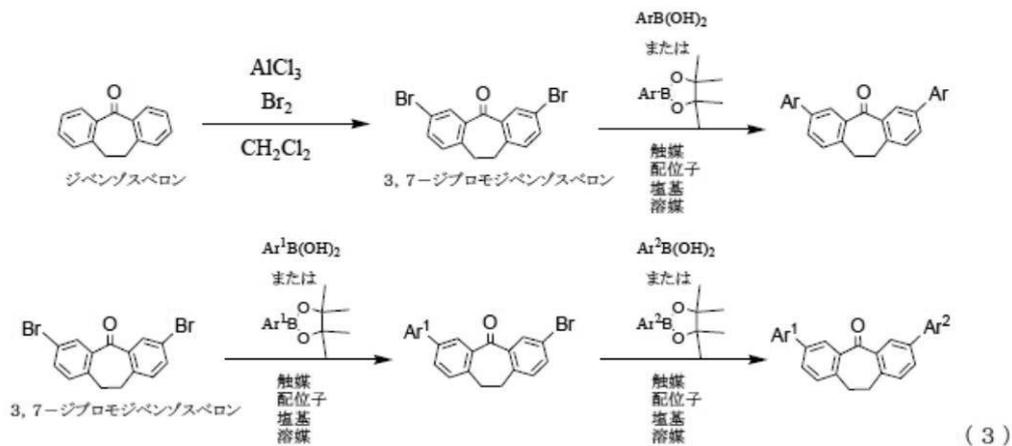
40

50

ジベンゾスベロン化合物は、下記式(3)の様に、このジベンゾスベロン化合物の3,7-ジブロモジベンゾスベロンと置換基(Ar)のボロン酸もしくはボロン酸エステル化合物と触媒によるカップリング反応で合成することができる。

【0057】

【化7】



10

【0058】

〔式(3)において、Arはフェニル基または、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、クリセニル基からそれぞれ独立に選ばれる。上記のフェニル基または、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基は置換基を有してもよい。この置換基は例えばメチル基、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、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフエン基、ピロリル基、ピリジル基等の複素芳香環基である。〕

20

上記反応のうちArをそれぞれ適宜選択することで、所望の本発明のジベンゾスベロン化合物を合成することができる。またAr<sup>1</sup>を1等量反応させ、続いて異なるAr<sup>2</sup>を1等量反応させれば非対称体も合成することができる。

30

【0059】

また本発明に関わる化合物は、有機発光素子に用いられる場合には直前の精製として昇華精製が好ましい。なぜなら有機化合物の高純度化において昇華精製は精製効果が大きいからである。このような昇華精製においては、一般に有機化合物の分子量が大きいほど高温が必要とされ、この際高温による熱分解などを起こしやすい。従って有機発光素子に用いられる有機化合物は、過大な加熱なく昇華精製を行うことができるように、分子量が1000以下であることが好ましい。

【0060】

(本発明に関わる有機発光素子について)

次に本発明に関わる有機発光素子を説明する。

40

【0061】

本発明に関わる有機発光素子は、互いに対向しあう一対の電極である陽極と陰極とそれらの間に配置される有機化合物層とを少なくとも有する有機発光素子である。前記有機化合物層のうち発光材料を有する層が発光層である。そして本発明に関わる有機発光素子は、前記有機化合物層が一般式(1)で示されるジベンゾスベロン化合物を含有する。

【0062】

本発明に関わる有機発光素子としては、基板上に、順次陽極/発光層/陰極を設けた構成のものが挙げられる。他にも順次陽極/正孔輸送層/電子輸送層/陰極を設けた構成のものが挙げられる。また順次陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極を設けたものを挙げることができる。また発光層は複数成分から成り立っていても、複数の層を設けて

50

いてもよく、正孔輸送層と電子輸送層はそれぞれ機能別に複数の層を設けてもよい。ただしこれら五種の多層型有機発光素子の例はあくまでごく基本的な素子構成であり、本発明に関わる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、電極と有機化合物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正孔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など多様な層構成をとることができる。

【0063】

その場合の素子形態としては、基板側の電極から光を取り出すいわゆるトップエミッション方式でも、基板と逆側から光を取り出すいわゆるボトムエミッション方式でも良く、両面取り出しの構成でも使用することができる。

10

【0064】

本発明に関わるジベンゾスベロン化合物は、該有機発光素子の有機化合物層として何れの層構成でも使用することができるが、電子輸送層もしくは発光層として使用することが好ましい。より好ましくは、電子輸送層の電子輸送材料1、発光層のホスト材料2として使用することが好ましい。

【0065】

本発明に関わるジベンゾスベロン化合物が燐光発光素子の電子輸送材料1、ホスト材料2として用いられる場合、ゲスト材料として用いられる燐光発光材料はイリジウム錯体、白金錯体、レニウム錯体、銅錯体、ユーロピウム錯体、ルテニウム錯体等の金属錯体である。なかでも燐光発光性の強いイリジウム錯体であるが好ましい。また、励起子やキャリアの伝達を補助することを目的として、発光層が複数の燐光発光材料を有していてもよい。

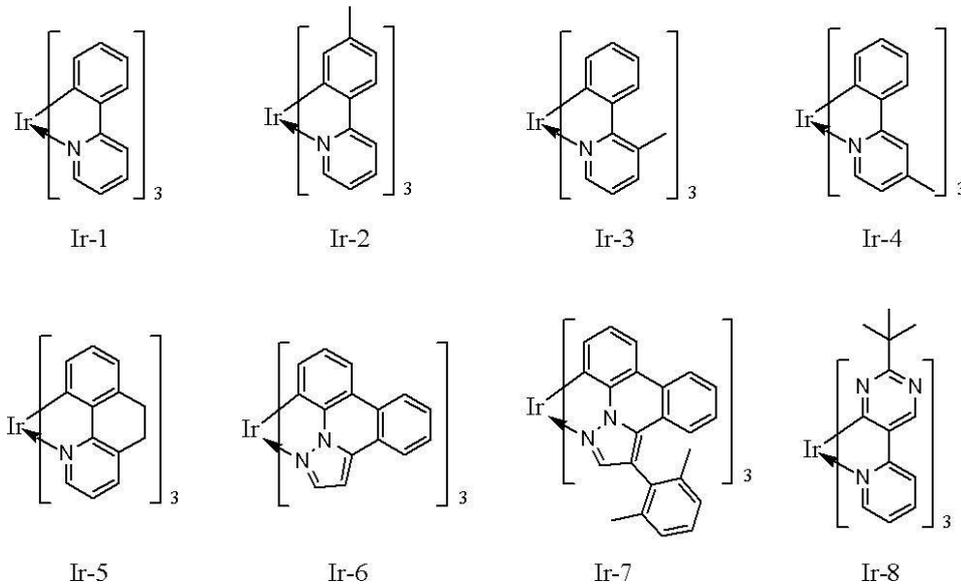
20

【0066】

以下に本発明の燐光発光材料として用いられるイリジウム錯体の具体例とホスト材料の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0067】

【化8】

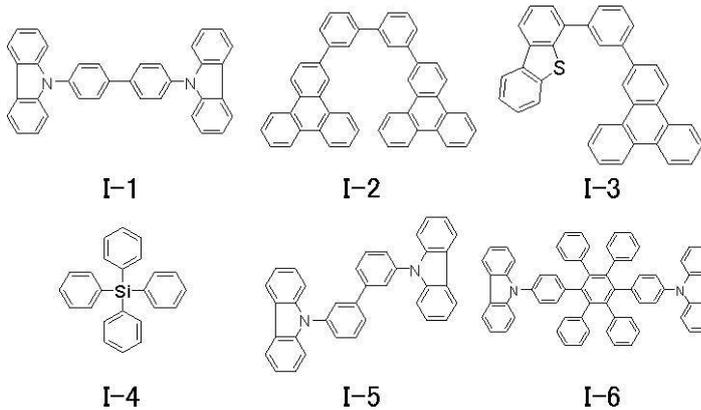


30

40

【0068】

## 【化9】



10

## 【0069】

ここで、本発明の化合物以外にも、必要に応じて従来公知の低分子系及び高分子系の化合物を使用することができる。

## 【0070】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

## 【0071】

正孔輸送材料としては、陽極からの正孔の注入が容易で、注入された正孔を発光層へと輸送することができるように、正孔移動度が高い材料が好ましい。正孔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、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。

20

## 【0072】

主に発光機能に関わる発光材料としては、前述の燐光発光ゲスト材料、もしくはその誘導体以外に、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、有機ベリリウム錯体、及びポリ(フェニレンピニレン)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。

30

## 【0073】

電子輸送材料としては、陰極からの電子の注入が容易で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、正孔注入輸送性材料の正孔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等が挙げられる。

## 【0074】

陽極材料としては仕事関数にな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。

40

## 【0075】

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

50

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。また陰極は一層構成でもよく、多層構成でもよい。

【0076】

本発明に関わる有機発光素子において、本発明に関わる有機化合物を含有す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、スピンドーティング、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。

10

【0077】

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単独で使用してもよいし、二種以上を混合して使用してもよい。さらに必要に応じて、公知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を併用してもよい。

【0078】

(有機発光素子の用途)

本発明に関わる有機発光素子は、表示装置や照明装置に用いることができる。他にも電子写真方式の画像形成装置の露光光源や、液晶表示装置のバックライトなどがある。

20

【0079】

表示装置は本発明に関わる有機発光素子を表示部に有する。表示部とは画素を有しており、該画素は本発明に関わる有機発光素子を有する。表示装置はPC等の画像表示装置として用いることができる。

【0080】

表示装置はデジタルカメラやデジタルビデオカメラ等の撮像装置の表示部に用いられてもよい。撮像装置は該表示部と撮像するための撮像光学系を有する撮像部とを有する。

30

【0081】

図1は有機発光素子を画素部に有する画像表示装置の断面模式図である。本図では二つの有機発光素子と二つのTFTとが図示されている。一つの有機発光素子は一つのTFTと接続している。

【0082】

図中符号3は画像表示装置、38はスイッチング素子であるTFT素子、31は基板、32は防湿膜、33はゲート電極、34はゲート絶縁膜、35は半導体層、36はドレイン電極、37はソース電極、39は絶縁膜である。また310はコンタクトホール、311は陽極、312は有機層、313は陰極、314は第一の保護層、そして315は第二の保護層である。

40

【0083】

画像表示装置3は、ガラス等の基板31上に、その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が設けられている。防湿膜32を構成する材料は酸化ケイ素又は酸化ケイ素と窒化ケイ素との複合体等が用いられる。防湿膜32の上にゲート電極33が設けられている。ゲート電極33はスパッタリングによりCr等の金属を製膜することで得られる。

【0084】

ゲート絶縁膜34がゲート電極33を覆うように配置される。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 (cat-CVD法) 等により製膜し、パターニングして形成される膜である。パターニングされてTFTとなる領域ごと

50

に設けられているゲート絶縁膜 34 を覆うように半導体層 35 が設けられている。この半導体層 35 はプラズマ CVD 法等により（場合によっては例えば 290 以上の温度でアニールして）シリコン膜を製膜し、回路形状に従ってパターニングすることで得られる。

【0085】

さらに、それぞれの半導体層 35 にドレイン電極 36 とソース電極 37 が設けられている。このように TFT 素子 38 はゲート電極 33 とゲート絶縁層 34 と半導体層 35 とドレイン電極 36 とソース電極 37 とを有する。TFT 素子 38 の上部には絶縁膜 39 が設けられている。次に、コンタクトホール 310 は絶縁膜 39 に設けられ、金属からなる有機発光素子用の陽極 311 とソース電極 37 とが接続されている。

【0086】

この陽極 311 の上には、発光層を含む多層あるいは発光層単層の有機層 312 と、陰極 313 とが順次積層されており、画素としての有機発光素子を構成している。

有機発光素子の劣化を防ぐために第一の保護層 314 や第二の保護層 315 を設けてもよい。

【0087】

尚、スイッチング素子に特に限定はなく、上述の TFT 素子の他に MIM 素子も用いることができる。

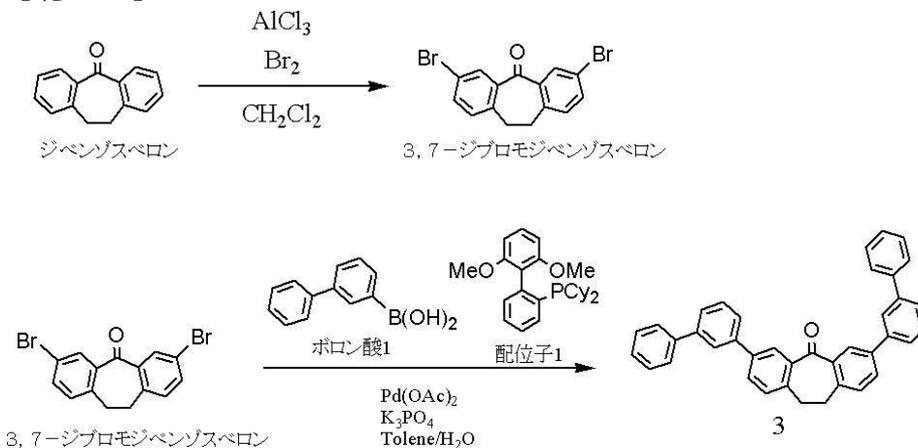
【実施例】

【0088】

< 実施例 1 > ( 例示化合物 3 の合成 )

【0089】

【化 10】



【0090】

以下に示す試薬、溶媒を 200 mL ナスフラスコに投入した。

ジベンゾスベロン：8.7 g

ジクロロメタン：100 mL

続いて 0 °C に冷やした後、

塩化アルミニウム：12.3 g

臭素：20 g

を順に投入した。

【0091】

この反応溶液を、0 °C に保ち、4 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液に氷水を加えて攪拌し、クロロホルムにより抽出した。このクロロホルム層をシリカゲルにてカラムした。得られた粗生成物を酢酸エチル溶媒で再結晶を 2 回行い 3,7-ジブロモジベンゾスベロンの結晶を 3.2 g 得た。

【0092】

続いて以下に示す試薬を 100 mL ナスフラスコに投入した。

3,7-ジブロモジベンゾスベロン：600 mg

ボロン酸 1 : 7 0 0 m g  
 酢酸パラジウム : 3 0 m g  
 配位子 1 : 1 0 8 m g  
 リン酸カリウム : 7 6 6 m g  
 トルエン : 5 0 m l  
 水 : 3 m l

この反応溶液を、窒素下、攪拌しながら 8 時間加熱還流させた。反応終了後、有機層を分離して硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過を行った。得られたろ液の溶媒を減圧留去して、粗生成物をシリカゲルカラム（酢酸エチル：ヘプタン = 1 : 2）によって精製した。さらに得られた白色粉末をトルエン/エタノール溶媒で再結晶を 2 回行った。1 1 0 で真空乾燥後、約  $1 0^{-4}$  P a、2 3 0 の条件下で昇華精製を行い、高純度の例示化合物 3 を 4 3 4 m g 得た。

【 0 0 9 3 】

M A L D I - T O F M S（マトリックス支援イオン化 - 飛行時間型質量分析）によりこの化合物の  $M^+$  である 5 1 2 . 4 6 7 を確認した。

【 0 0 9 4 】

また例示化合物 3 について、以下の方法で  $T_1$  エネルギーの測定を行った。

【 0 0 9 5 】

例示化合物 3 のトルエン希薄溶液について、Ar 雰囲気下、7 7 K、励起波長 3 0 0 n m において燐光スペクトルの測定を行った。得られた燐光スペクトルの第一発光ピークのピーク波長から  $T_1$  エネルギーを求めると波長換算値で 4 3 9 n m であった。

【 0 0 9 6 】

また以下の方法で L U M O 準位を測定した。

【 0 0 9 7 】

例示化合物 3 のクロロホルム希薄溶液をスピコートにより薄膜にし、A C - 3（理研計器株式会社）にて H O M O 準位を測定したところ、- 6 . 6 2 e V であった。また V - 5 6 0（日本分光株式会社）にて吸収端からバンドギャップを測定したところ、3 . 3 2 e V であった。この H O M O 準位にバンドギャップを足して L U M O 準位 - 3 . 3 0 e V を算出した。

【 0 0 9 8 】

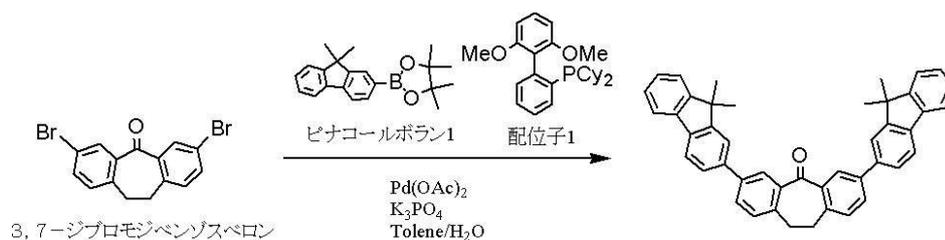
さらに例示化合物 3 について、D S C - 6 2 0 0（セイコーインスツルメンツ）にて T g を測定すると 6 5 . 2 であった。

【 0 0 9 9 】

< 実施例 2 >（例示化合物 2 2 の合成）

【 0 1 0 0 】

【 化 1 1 】



【 0 1 0 1 】

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。

3 , 7 - ジブromoジベンゾスベロン : 7 0 0 m g  
 ピナコールボラン 1 : 1 2 9 0 m g  
 酢酸パラジウム : 1 7 . 5 m g  
 配位子 1 : 6 3 m g

リン酸カリウム：1620 mg

トルエン：50 mL

水：3 mL

この反応溶液を、窒素下、攪拌しながら8時間加熱還流させた。反応終了後、有機層を分離して硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過を行った。得られたる液の溶媒を減圧留去して、粗生成物をシリカゲルカラム（トルエン）によって精製した。さらに得られた白色粉末を酢酸エチル溶媒で分散洗浄を2回行った。110 で真空乾燥後、約 $10^{-4}$  Pa、260 の条件下で昇華精製を行い、高純度の例示化合物22を396 mg得た。

【0102】

MALDI-TOF MS（マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析）によりこの化合物の $M^+$ である592.317を確認した。

10

【0103】

また例示化合物22について、以下の方法で $T_1$ エネルギーの測定を行った。

【0104】

例示化合物22のトルエン希薄溶液について、Ar雰囲気下、77 K、励起波長300 nmにおいて燐光スペクトルの測定を行った。得られた燐光スペクトルの第一発光ピークのピーク波長から $T_1$ エネルギーを求めると波長換算値で484 nmであった。

【0105】

例示化合物22のクロロホルム希薄溶液をスピコートにより薄膜にし、AC-3（理研計器株式会社）にてHOMO準位を測定したところ、-6.21 eVであった。またV-560（日本分光株式会社）にて吸収端からバンドギャップを測定したところ、3.12 eVであった。このHOMO準位にバンドギャップを足してLUMO準位-3.09 eVを算出した。

20

【0106】

さらに例示化合物22について、DSC-6200（セイコーインスツルメンツ）にてTgを測定すると119.9 であった。

【0107】

<比較例1>

比較としてジベンゾスベロンについて、DSC-6200（セイコーインスツルメンツ）にてTgを測定すると-47.9 であった。

30

【0108】

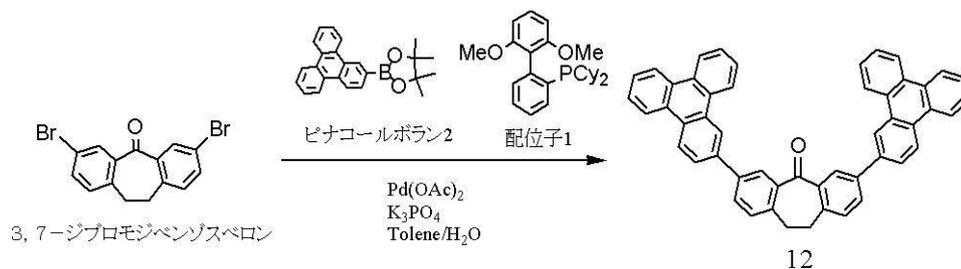
以上より、本発明のジベンゾスベロン化合物は高いTgを有することが分かった。

【0109】

<実施例3>

【0110】

【化12】



40

【0111】

実施例2で用いられるピナコールボラン1をピナコールボラン2に変更する以外は実施例2と同様の方法で例示化合物12を得た。

MALDI-TOF MSによりこの化合物の $M^+$ である660.2を確認した。

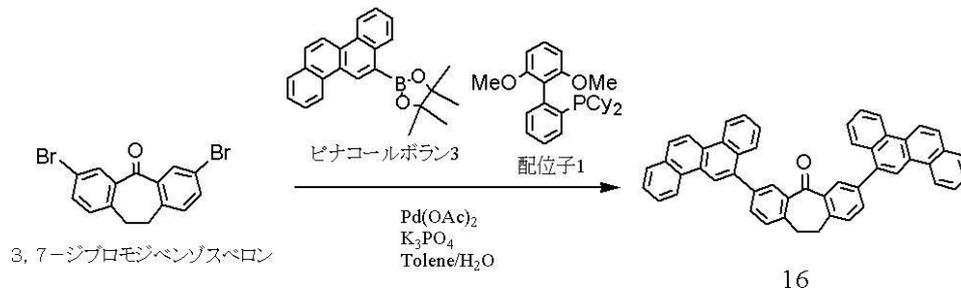
【0112】

<実施例4>

【0113】

50

## 【化13】



## 【0114】

10

実施例2で用いられるピナコールボラン1をピナコールボラン3に変更する以外は実施例2と同様の方法で例示化合物16を得た。

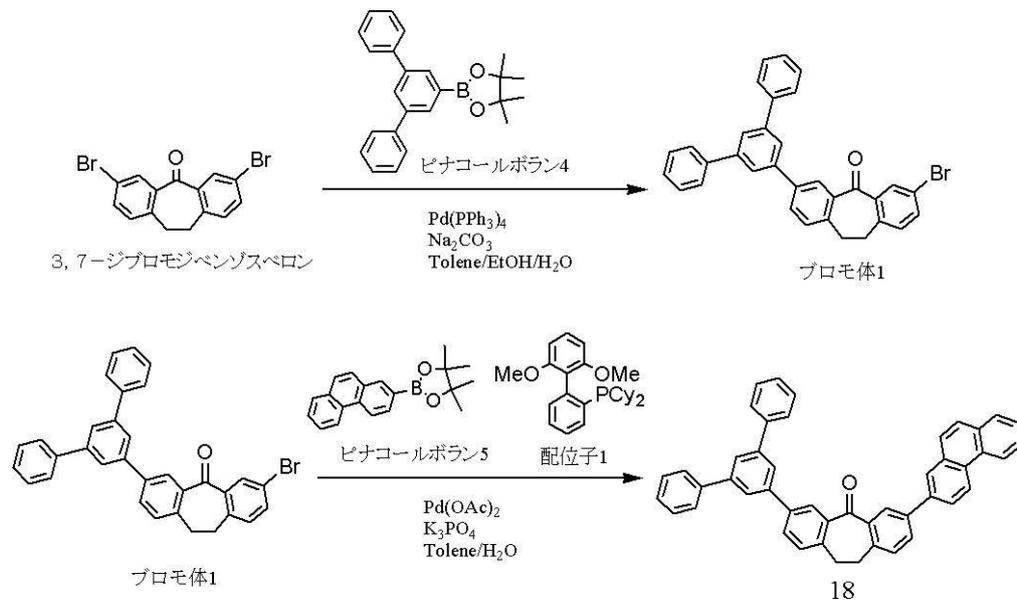
MALDI-TOF MSによりこの化合物のM<sup>+</sup>である660.2を確認した。

## 【0115】

<実施例5>

## 【0116】

## 【化14】



20

30

## 【0117】

以下に示す試薬、溶媒を200 mLナスフラスコに投入した。

3, 7-ジベンゾスベロン

ピナコールボラン4

テトラキストリフェニルホスフィン

炭酸ナトリウム

トルエン

エタノール

水

この反応溶液を、80℃に保ち、4時間攪拌した。反応終了後、反応溶液に水を加えて攪拌し、トルエンにより抽出した。このトルエン層を濃縮し、シリカゲルにてカラムし、プロモ体1を得た。

40

## 【0118】

続いて実施例2で用いられる3, 7-ジブロモスベロンをプロモ体1に、ピナコールボラン1をピナコールボラン5に変更する以外は実施例2と同様の方法で例示化合物18を得た。

## 【0119】

50

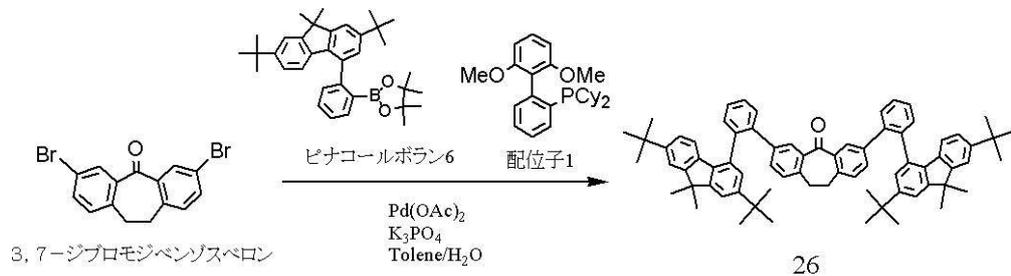
MALDI-TOF MSによりこの化合物の $M^+$ である612.2を確認した。

【0120】

<実施例6>

【0121】

【化15】



【0122】

実施例2で用いられるピナコールボラン1をピナコールボラン6に変更する以外は実施例2と同様の方法で例示化合物26を得た。

【0123】

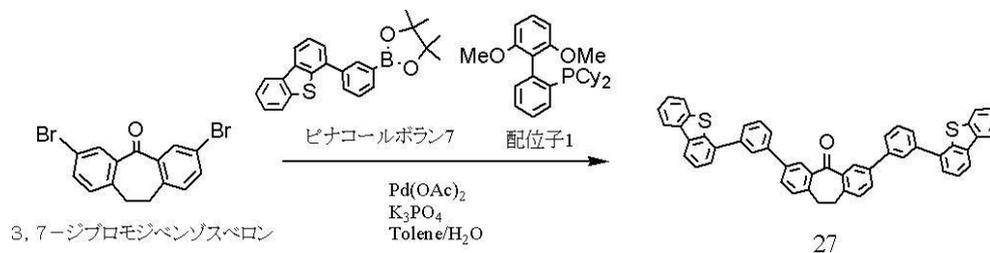
MALDI-TOF MSによりこの化合物の $M^+$ である968.5を確認した。

【0124】

<実施例7>

【0125】

【化16】



【0126】

実施例2で用いられるピナコールボラン1をピナコールボラン7に変更する以外は実施例2と同様の方法で例示化合物27を得た。

MALDI-TOF MSによりこの化合物の $M^+$ である724.1を確認した。

【0127】

<実施例8>

本実施例では、基板上に順次陽極/正孔輸送層/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を以下に示す方法で作製した。

【0128】

ガラス基板上に、陽極としてITOをスパッタ法にて膜厚120nm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の真空チャンパ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 $3\text{mm}^2$ になるように作製した。

正孔輸送層(40nm) HTL-1

発光層(30nm) ホスト材料1: I-1、ホスト材料2: なし、ゲスト材料: Ir-1(10wt%)

電子輸送層1(10nm) 例示化合物3

電子輸送層2(30nm) ETL-1

電子輸送層3(0.5nm) LiF

陰極(100nm) Al

ホスト材料のうち割合の多いものをホスト材料1、少ないものをホスト材料2とする。

電子輸送材料1は陰極側で発光層に接する層、電子輸送材料2は陰極側で電子輸送材料1

10

20

30

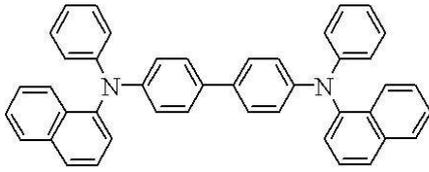
40

50

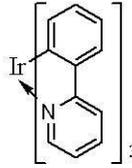
に接する層、電子輸送材料 3 は陰極に接する層に使用する。

【 0 1 2 9 】

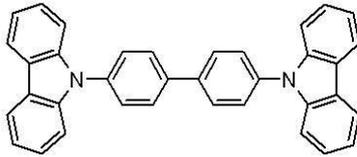
【 化 1 7 】



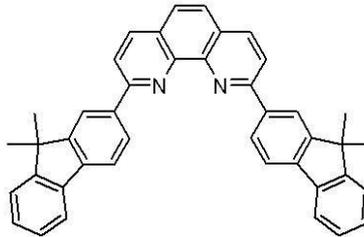
HTL-1



Ir-1



I-1



ETL-1

10

【 0 1 3 0 】

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。

20

【 0 1 3 1 】

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、6.6Vの印加電圧をかけたところ、発光効率が56cd/Aで、輝度4000cd/m<sup>2</sup>の緑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) = (0.30, 0.62)で緑色発光であった。

【 0 1 3 2 】

< 実施例 9 - 2 4 >

実施例 8 において、ホスト材料 1、ホスト材料 2、ゲスト材料、電子輸送材料 1、電子輸送材料 2 を代えた他は、実施例 8 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 8 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

30

【 0 1 3 3 】

【 表 2 】

表 2

|       | ホスト材料1 | ホスト材料2     | ゲスト材料 | 電子輸送材料1 | 電子輸送材料2 | 発光効率 (cd/A) | 電圧(V) | 発光色 |
|-------|--------|------------|-------|---------|---------|-------------|-------|-----|
| 実施例9  | I-1    | 化合物3(10%)  | Ir-1  | 化合物3    | ETL-1   | 53          | 6.6   | 緑   |
| 実施例10 | I-4    | なし         | Ir-7  | 化合物3    | ETL-1   | 12          | 7.4   | 緑青  |
| 実施例11 | I-5    | なし         | Ir-8  | 化合物3    | ETL-1   | 10          | 7.1   | 青   |
| 実施例12 | I-1    | なし         | Ir-1  | 化合物12   | ETL-1   | 40          | 6.7   | 緑   |
| 実施例13 | I-1    | 化合物18(10%) | Ir-1  | 化合物18   | ETL-1   | 47          | 6.1   | 緑   |
| 実施例14 | I-1    | なし         | Ir-1  | 化合物18   | ETL-1   | 53          | 6.5   | 緑   |
| 実施例15 | I-3    | なし         | Ir-3  | 化合物22   | ETL-1   | 49          | 6.6   | 緑   |
| 実施例16 | I-3    | 化合物22(10%) | Ir-3  | 化合物22   | ETL-1   | 56          | 6.0   | 緑   |
| 実施例17 | I-2    | なし         | Ir-4  | 化合物26   | ETL-1   | 55          | 6.9   | 緑   |
| 実施例18 | I-2    | 化合物26(10%) | Ir-4  | 化合物26   | ETL-1   | 53          | 6.9   | 緑   |
| 実施例19 | I-1    | 化合物22(10%) | Ir-1  | 化合物3    | ETL-1   | 54          | 6.6   | 緑   |
| 実施例20 | I-1    | 化合物3(10%)  | Ir-1  | 化合物22   | ETL-1   | 50          | 6.2   | 緑   |
| 実施例21 | I-1    | 化合物3(10%)  | Ir-1  | 化合物3    | なし      | 43          | 8.3   | 緑   |
| 実施例22 | I-1    | なし         | Ir-1  | 化合物3    | なし      | 47          | 8.6   | 緑   |
| 実施例23 | I-3    | 化合物3(10%)  | Ir-3  | なし      | ETL-1   | 41          | 6.1   | 緑   |
| 実施例24 | I-3    | 化合物22(10%) | Ir-3  | なし      | ETL-1   | 40          | 6.2   | 緑   |

40

【 0 1 3 4 】

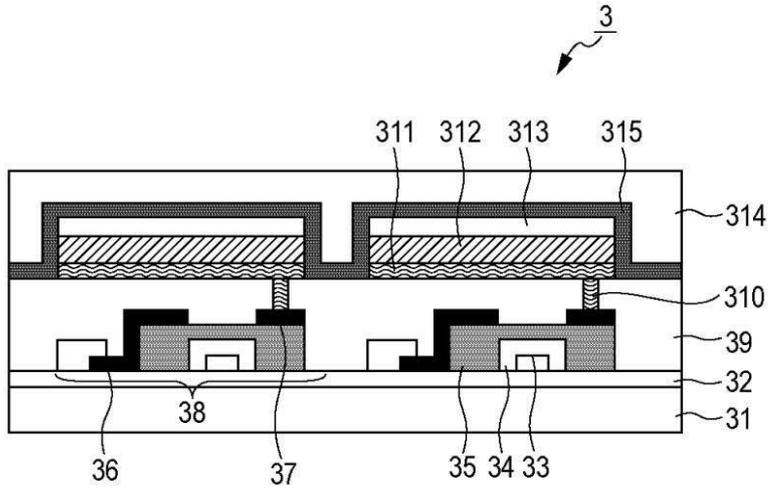
この様に、本発明にてジベンゾスベロン化合物は燐光発光する有機発光素子において、電子輸送材料、もしくは発光層材料として用いることで良好な発光効率を得られることが分かった。

【 0 1 3 5 】

50

以上のように本発明に関わるジベンゾスベロン化合物は、 $T_1$ エネルギーが高く、LUMO準位が深い化合物であり、有機発光素子に用いた場合、発光効率が高く、安定な有機発光素子を得ることができる。

【図1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 鎌谷 淳  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 宮下 広和  
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 大竹 秀紀

- (56)参考文献 特開2010-024149(JP,A)  
特開2008-231051(JP,A)  
特表2003-508359(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 51/50  
CAplus/REGISTRY(STN)