

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5618753号
(P5618753)

(45) 発行日 平成26年11月5日(2014.11.5)

(24) 登録日 平成26年9月26日(2014.9.26)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14 B
CO 9 K 11/06 (2006.01)	HO 5 B 33/22 B
HO 1 L 27/32 (2006.01)	CO 9 K 11/06 660
GO 9 F 9/30 (2006.01)	CO 9 K 11/06 690
	GO 9 F 9/30 365

請求項の数 7 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2010-228893 (P2010-228893)	(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
(22) 出願日	平成22年10月8日(2010.10.8)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2011-249754 (P2011-249754A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成23年12月8日(2011.12.8)	(72) 発明者	堀内 貴行 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
審査請求日	平成25年10月4日(2013.10.4)	(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
(31) 優先権主張番号	特願2010-101299 (P2010-101299)		
(32) 優先日	平成22年4月26日(2010.4.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子

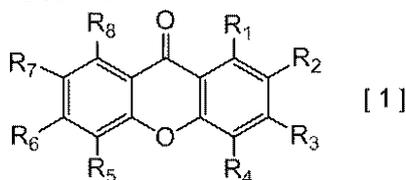
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽極及び陰極と、前記陽極及び前記陰極の間に有機化合物からなる発光層を少なくとも有し、前記発光層は燐光発光材料を有する有機発光素子において、

前記有機発光素子は下記一般式[1]で示されるキサントン化合物を有することを特徴とする有機発光素子。

【化1】



式[1]においてR₁乃至R₈は水素原子または炭素数1乃至4のアルキル基、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ェナントリル基、置換あるいは無置換のフルオレニル基、置換あるいは無置換のトリフェニレニル基、置換あるいは無置換のクリセニル基、置換あるいは無置換のジベンゾフラニル基、置換あるいは無置換のジベンゾチエニル基からそれぞれ独立に選ばれる。

【請求項2】

前記一般式[1]においてR₁、R₃乃至R₆、R₈が水素原子であることを特徴とす

る、請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 3】

前記発光層は前記燐光発光材料以外に複数種のホスト材料を有し、前記複数種のホスト材料のうちの 1 種が前記一般式 [1] で示されるキサントン化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 4】

前記キサントン化合物は、前記発光層と隣接する電子輸送層あるいは前記電子輸送層と前記陰極の間に配置されている電子注入層の少なくともいずれか一方に含まれていることを特徴とする請求項 1 乃至 2 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 5】

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 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 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ことを特徴とする画像表示装置。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 5 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機発光素子に関する。

【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（ホール）及び電子が有機化合物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。有機発光素子は有機エレクトロルミネッセント素子、あるいは有機 EL 素子とも呼ばれる。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】

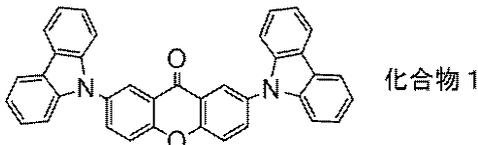
燐光発光素子は前記有機化合物層中に燐光発光材料を有し、その三重項励起子由来の発光が得られる有機発光素子である。高性能の燐光発光素子を提供するにあたり、これまでに新規な有機化合物の創出が盛んに行われている。

【0004】

例えば、燐光発光素子のホストに使用される材料として、カルバゾリル基を有するキサントン誘導体である化合物 1 が特許文献 1 に記載されている。

【0005】

【化 1】



【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】国際公開 2006 / 114966 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

20

30

40

50

この化合物はそれ自体の励起三重項 (T_1) エネルギーが低いため、青色または緑色燐光発光素子における発光層のホスト材料や発光層に隣接するキャリア輸送層を構成する材料には適さない。

【0008】

本発明は、高い T_1 エネルギー及び良好な電子注入性を有するキサントン誘導体を使用することで、青色または緑色燐光発光素子においても、発光効率が高く駆動電圧が低い優れた有機発光素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

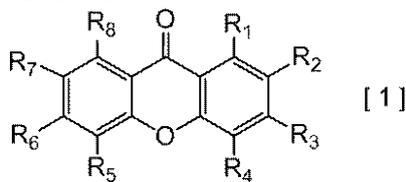
【0009】

よって本発明は、陽極及び陰極と、前記陽極及び前記陰極の間に有機化合物からなる発光層を少なくとも有し、前記発光層は燐光発光材料を有する有機発光素子において、

前記有機発光素子は下記一般式 [1] で示されるキサントン化合物を有することを特徴とする有機発光素子を提供する。

【0010】

【化2】



10

20

【0011】

式 [1] において R_1 乃至 R_8 は水素原子または炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、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ェナントリル基、置換あるいは無置換のフルオレニル基、置換あるいは無置換のトリフェニレニル基、置換あるいは無置換のクリセニル基、置換あるいは無置換のジベンゾフラニル基、置換あるいは無置換のジベンゾチエニル基からそれぞれ独立に選ばれる。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高い T_1 エネルギー及び良好な電子注入性を有するキサントン誘導体を使用することで、発光効率が高く駆動電圧が低い優れた有機発光素子を提供することが出来る。

30

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】有機発光素子とこの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】

【0014】

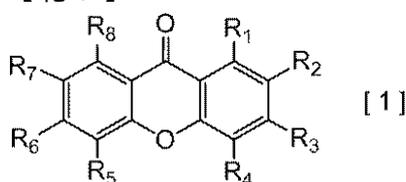
本発明に係る有機発光素子は陽極及び陰極と、前記陽極及び前記陰極の間に有機化合物からなる発光層を少なくとも有し、前記発光層は燐光発光材料を有する有機発光素子において、

40

前記有機発光素子は下記一般式 [1] で示されるキサントン化合物を有することを特徴とする有機発光素子である。

【0015】

【化3】



【0016】

50

式 [1] において、 R_1 乃至 R_8 は水素原子または炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、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ェナントリル基、置換あるいは無置換のフルオレニル基、置換あるいは無置換のトリフェニレニル基、置換あるいは無置換のクリセニル基、置換あるいは無置換のジベンゾフラニル基、置換あるいは無置換のジベンゾチエニル基からそれぞれ独立に選ばれる。

【 0 0 1 7 】

炭素数 1 乃至 4 のアルキル基は、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、セカンダリブチル基、イソブチル基、ターシャリブチル基である。

【 0 0 1 8 】

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、トリフェニレニル基、クリセニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基が有しても良い置換基を以下に示す。

【 0 0 1 9 】

まずメチル基、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、セカンダリブチル基、イソブチル基、ターシャリブチル基である。

【 0 0 2 0 】

またフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、トリイソプロピルフェニル基、ターシャリブチルフェニル基、ジターシャリブチルフェニル基、ナフチルフェニル基、フェナントリルフェニル基、フルオレニルフェニル基、トリフェニレニルフェニル基、クリセニルフェニル基、ジベンゾフラニルフェニル基、ジベンゾチエニルフェニル基、9, 9' -スピロビ[フルオレン] -イルフェニル基である。

【 0 0 2 1 】

またビフェニル基、ジターシャリブチルビフェニル基、ナフチルビフェニル基、フェナントリルビフェニル基、フルオレニルビフェニル基、トリフェニレニルビフェニル基、クリセニルビフェニル基、ジベンゾフラニルビフェニル基、ジベンゾチエニルビフェニル基である。

【 0 0 2 2 】

またナフチル基、ジターシャリブチルナフチル基、フェニルナフチル基、ビフェニルナフチル基である。

【 0 0 2 3 】

またフェナントリル基、フェニルフェナントリル基、ビフェニルフェナントリル基である。

【 0 0 2 4 】

またフルオレニル基、フェニルフルオレニル基、ビフェニルフルオレニル基、9, 9' -スピロビ[フルオレン] -イル基である。

【 0 0 2 5 】

またクリセニル基、フェニルクリセニル基、ビフェニルクリセニル基である。

【 0 0 2 6 】

またトリフェニレニル基、フェニルトリフェニレニル基、ビフェニルトリフェニレニル基である。

【 0 0 2 7 】

またジベンゾフラニル基、ターシャリブチルジベンゾフラニル基、ジターシャリブチルジベンゾフラニル基、フェニルジベンゾフラニル基、ビフェニルジベンゾフラニル基、ナフチルジベンゾフラニル基、フェナントリルジベンゾフラニル基、フルオレニルジベンゾフラニル基、クリセニルジベンゾフラニル基、トリフェニレニルジベンゾフラニル基である。

【 0 0 2 8 】

またジベンゾチエニル基、ターシャリブチルジベンゾチエニル基、ジターシャリブチル

10

20

30

40

50

ジベンゾチエニル基、フェニルジベンゾチエニル基、ピフェニルジベンゾチエニル基、ナフチルジベンゾチエニル基、フェナントリルジベンゾチエニル基、フルオレニルジベンゾチエニル基、クリセニルジベンゾチエニル基、トリフェニレニルジベンゾチエニル基である。

【0029】

(本発明に係るキサントン化合物の性質について)

キサントン骨格はカルボニル基を有しているため、電子親和性が高い。また平面構造の骨格であるため分子同士が重なりやすく、固体状態における分子間電子移動が効率的に起きやすい。これらの性質から、キサントン化合物を有機発光素子に用いる場合、陰極や隣接有機層からの電子注入及び輸送機能を担うことが適しているといえる。即ち、キサントン化合物は電子注入輸送層や発光層のホストとして好適に用いることが出来る。

10

【0030】

キサントン骨格が示す他の特長として、高い T_1 エネルギーが挙げられる。実際に無置換キサントン(上記一般式[1]において R_1 乃至 R_8 が水素原子)の希薄トルエン溶液を77Kにおいて燐光スペクトル測定し、0-0バンドから T_1 エネルギーを求めた。その結果 T_1 エネルギーは3.02 eV(410 nm)であり、この値は青色(燐光スペクトルの最大ピーク波長が440 nm以上480 nm以下)よりも十分エネルギーが高い。従ってキサントン化合物は、青色から赤色(600 nm以上620 nm以下)の燐光発光材料を用いた燐光発光素子において発光層のホストや発光層に隣接するキャリア輸送層として本質的に適用できる。

20

【0031】

上記2点をまとめると、キサントン化合物は燐光発光素子における発光層のホスト、あるいは発光層に隣接する電子輸送層の少なくともいずれか一方として好適に用いることができる。

【0032】

燐光発光素子における発光層のホスト材料として用いる場合は、キサントン化合物は電子輸送層から電子を容易に受容してホスト内を効率的に運搬(低電圧化)する。そしてキサントン化合物は電子とホールの再結合によって生じた高い T_1 エネルギーを燐光発光材料に無駄なく供与することが出来る(高効率化)。

【0033】

また、発光層に隣接する電子輸送層として用いた場合には、キサントン化合物は陰極または電子注入層からの電子を容易に受容して発光層へ運搬する(低電圧化)。そして励起状態における燐光発光材料の T_1 エネルギーは発光層に隣接する電子輸送層のキサントン化合物へは移動しないから、 T_1 エネルギーが発光層に閉じ込められて燐光発光素子の効率が向上する。さらに、キサントン化合物を燐光発光素子における発光層のホスト及び発光層に隣接する電子輸送層の両層に用いた場合には、発光層と電子輸送層の間にLUMOエネルギーの障壁がなくなって低電圧化の効果をより一層高めることが出来る。

30

【0034】

(本発明に係るキサントン化合物に導入する置換基について)

キサントン骨格のように平面性が高い化合物にアルキル基や芳香環基を導入することで、溶媒に対する溶解性や真空蒸着時の昇華性、薄膜状態のアモルファス性を向上させることができる。しかしながら、アルキル基は炭素数が多すぎると昇華性が低下するので、アルキル基の好ましい炭素数は1乃至4である。

40

【0035】

一方、本発明に係るキサントン化合物を燐光発光素子における発光層のホスト、あるいは発光層に隣接する電子輸送層の少なくとも一方として用いる際には、燐光発光材料より高い T_1 エネルギーを有している必要がある。即ち、燐光発光材料の発光色が青色から赤色である場合(440 nm以上620 nm以下)、その燐光発光材料の発光色に対応して本発明に係るキサントン化合物の T_1 エネルギーを決めることが重要である。一般にアルキル置換基は T_1 エネルギーに与える影響が小さいのに対して、芳香環置換基は化合物全

50

体の T_1 エネルギーを大きく変化させる。従って、本発明に係るキサントン化合物の T_1 エネルギーを決めるにあたり、一般式 [1] における R_1 乃至 R_8 のいずれかに結合する芳香環置換基の T_1 エネルギーに注目した。

【 0 0 3 6 】

下記表 1 に主な芳香環の単体での T_1 エネルギー（波長換算値）を示す。この中で好ましく用いられる芳香環の構造はベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、フルオレン、トリフェニレン、クリセン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピレンである。

【 0 0 3 7 】

さらに、キサントン骨格の高 T_1 エネルギー特性を活用して、燐光発光材料が青色から緑色の領域（440 nm 以上 530 nm 以下）である場合、本発明に係るキサントン化合物の、 R_1 乃至 R_8 のいずれかに結合する好ましい芳香環の構造はベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、フルオレン、トリフェニレン、クリセン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンである。

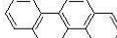
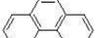
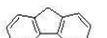
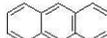
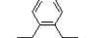
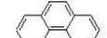
10

【 0 0 3 8 】

また上記芳香環構造の置換基は、本発明に係るキサントン化合物の T_1 エネルギーを大きく低下させない限りさらに置換基を有していても良い。

【 0 0 3 9 】

【表 1】

	構造式	T_1 エネルギー 波長換算値		構造式	T_1 エネルギー 波長換算値
ベンゼン		339nm	クリセン		500nm
ナフタレン		472nm	ジベンゾフラン		417nm
フェナンスレン		459nm	ジベンゾチオフェン		415nm
フルオレン		422nm	アントラセン		672nm
トリフェニレン		427nm	ピレン		589nm

20

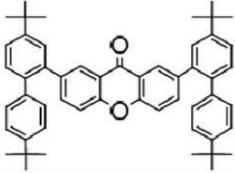
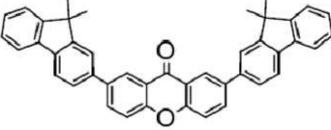
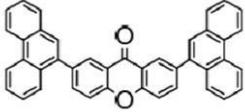
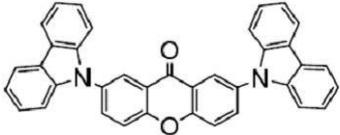
【 0 0 4 0 】

ところで、先述の化合物 1 はキサントン骨格に N - カルバゾリル基を導入した化合物である。化合物 1 の T_1 エネルギーを推定するために密度汎関数法 (Density Functional Theory) を用いて、B3LYP/6-31G* レベルでの分子軌道計算を行った。同時に上記一般式 [1] で表されるキサントン化合物についても計算を行い、希薄トルエン溶液の燐光スペクトル測定結果と比較した。下表 2 にこれらの値を示す。

30

【 0 0 4 1 】

【表 2】

	構造	T ₁ エネルギー 波長換算値 (計算値)	T ₁ エネルギー 波長換算値 (実測値)
例示化合物 A-4		423 nm	439 nm
例示化合物 A-15		444 nm	487 nm
例示化合物 A-12		467 nm	502 nm
化合物 1		486 nm	—

10

20

【0042】

本発明に係る3種類のキサントン化合物のT₁エネルギーにおける計算値と実測値の差は16から35 nmであった。また、例示化合物A-12は緑色の燐光発光素子における発光層のホスト、あるいは発光層に隣接する電子輸送層に使用できる限界のT₁エネルギー実測値を示した。これに対して化合物1は例示化合物A-12よりも計算値において19 nm長波長化していたから、実測値は520-530 nm程度と推定される。発光層のホスト、あるいは発光層に隣接するキャリア輸送層に用いる材料は発光材料よりも波長にして20 nm程度高いエネルギーを有していることが好ましい。それに対して、化合物1は緑色燐光発光材料の発光波長(500 nm以上530 nm以下)と同程度のT₁エネルギーであるから、緑色燐光発光材料のエネルギーが化合物1へ移動して燐光発光素子の発光効率が低下する恐れがある。従って、化合物1は緑色よりも短波長の燐光発光素子における発光層のホスト、あるいは発光層に隣接するキャリア輸送層に用いることが出来ず、適用範囲が狭いため好ましくない。

30

【0043】

この理由を考察するため分子軌道計算による電子分布に着目すると、化合物1ではHOMO軌道がN-カルバゾリル基に、LUMO軌道がキサントン骨格に局在している。このため、化合物1は電子移動(CT)励起状態を生じてしまい、励起一重項(S₁)及びT₁エネルギーが大きく低下することが分かった。このことから、キサントン骨格の高いT₁エネルギーを保持するためには、カルバゾリル基のように高いHOMOエネルギー準位を持つ置換基の導入は好ましくない。

40

【0044】

一方、アミノ基などの電子供与性置換基を導入することは、キサントン骨格の電子受容性低下という観点から考慮しても好ましくない。

【0045】

置換基を導入する位置については、所望の物性値を得るために上記一般式[1]においてR₁乃至R₈のうち少なくとも一つを適宜選択することが出来る。

【0046】

この時、化合物の化学的安定性を一層向上させるために、芳香環上の電子密度が高い炭

50

素原子に置換基を導入する手法が挙げられる。キサントン骨格ではエーテル性酸素原子が結合する位置のパラ位が求電子反応を受けやすく、電子密度が高い。従って、 R_2 または R_7 のうち少なくとも一つに上述のアルキル基または芳香環基を有することがより好ましい。より好ましいことは R_2 と R_7 の何れにも置換基が設けられ、それ以外の R 即ち R_1 、 R_3 乃至 R_6 、 R_8 が水素原子であることである。更により好ましいことは R_2 と R_7 が同じ置換基であるということである。

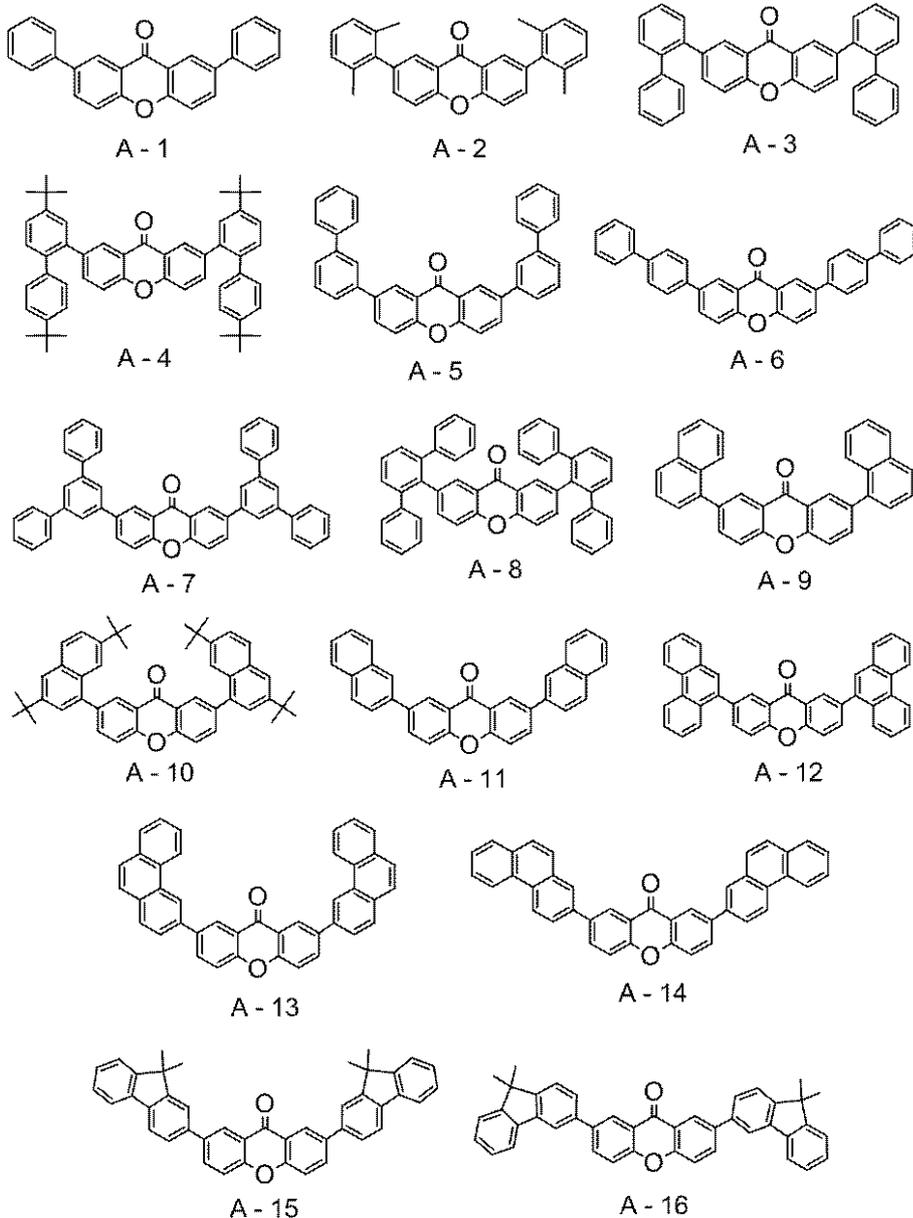
【0047】

(本発明に係るキサントン化合物の例示)

以下に本発明に係るキサントン化合物を A 群乃至 C 群として例示する。

【0048】

【化4】



【0049】

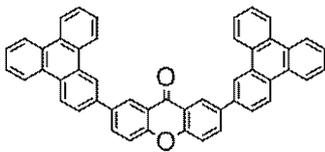
10

20

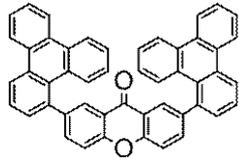
30

40

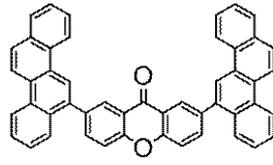
【化 5】



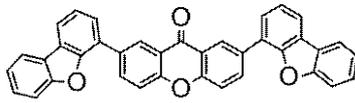
A - 17



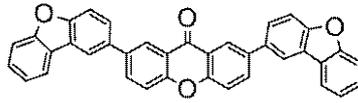
A - 18



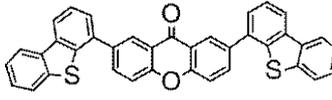
A - 19



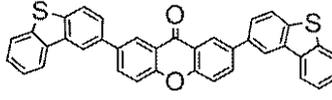
A - 20



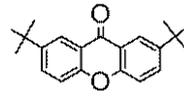
A - 21



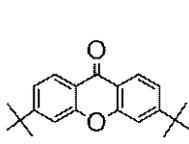
A - 22



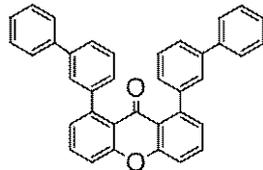
A - 23



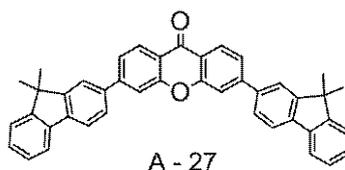
A - 24



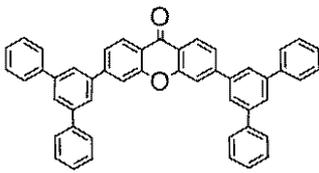
A - 25



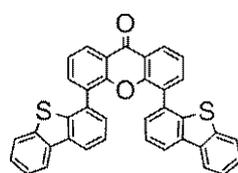
A - 26



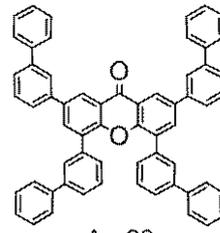
A - 27



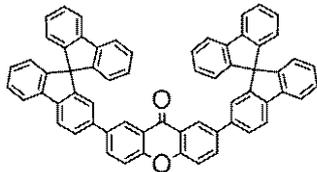
A - 28



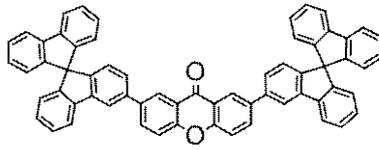
A - 29



A - 30



A - 31



A - 32

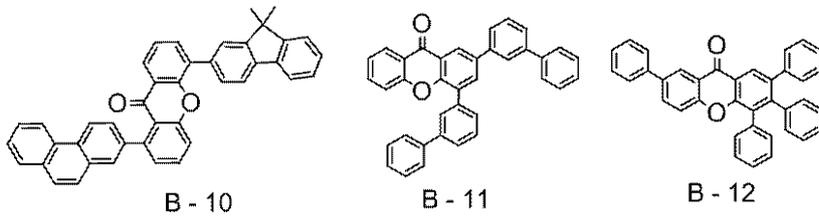
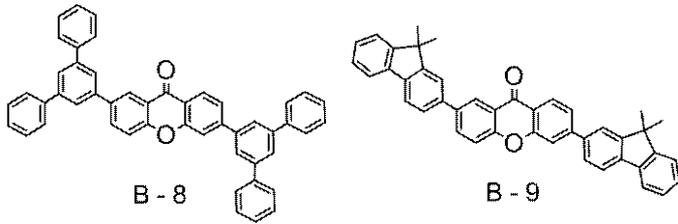
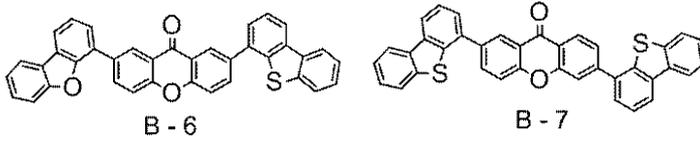
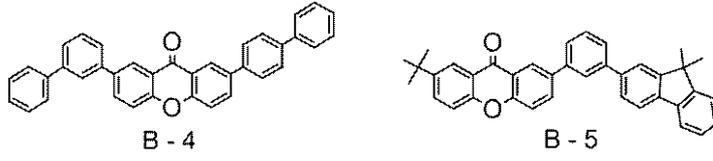
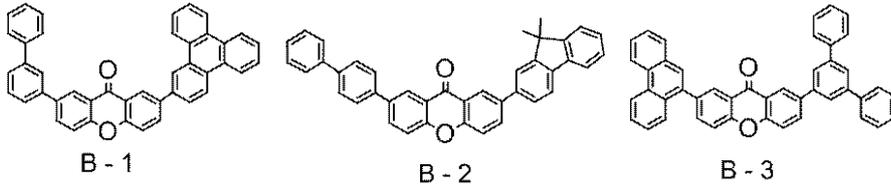
【 0 0 5 0 】

10

20

30

【化6】



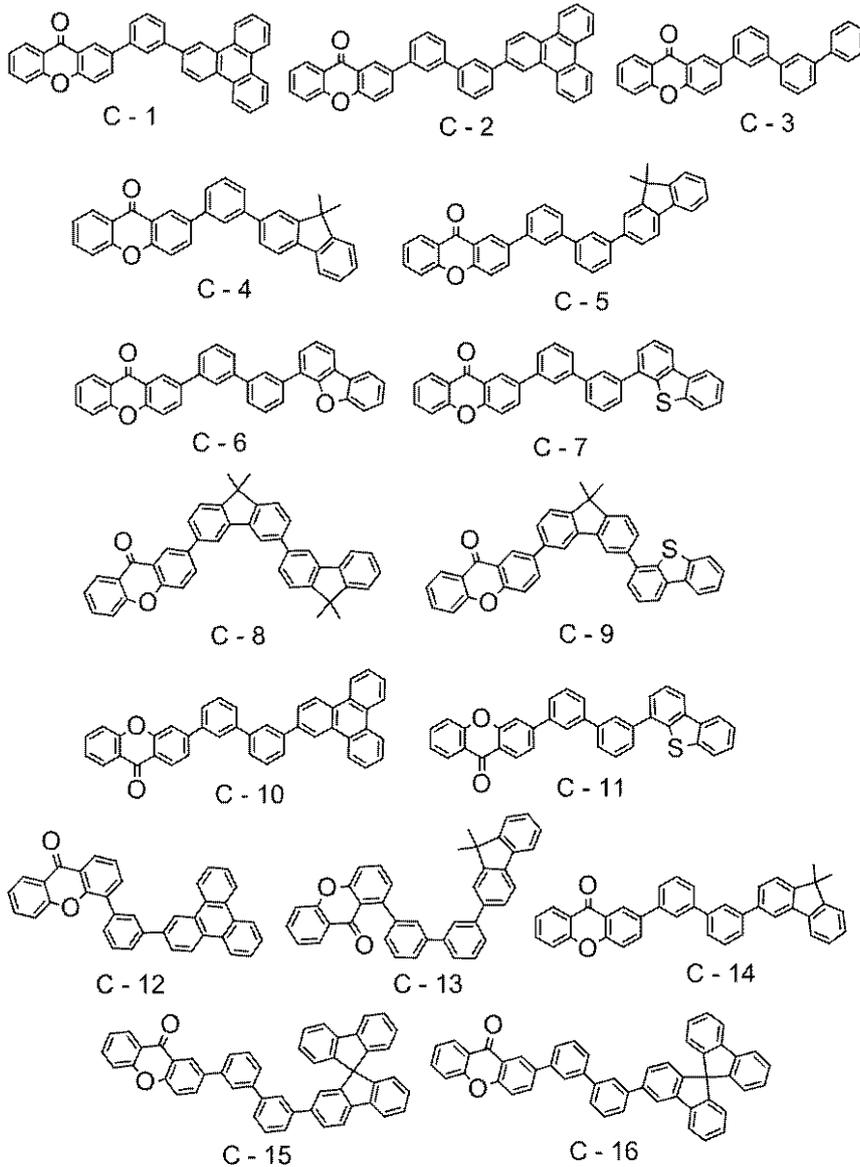
【0051】

10

20

30

【化7】



10

20

30

【0052】

(例示した化合物のそれぞれの性質)

例示化合物のうちA群に示すものは分子内に対称軸を持ち、同じ置換基が2つのベンゼン環へ左右対称に導入されている。そのため、キサントン骨格内の電子分布に偏りがなく安定である。

【0053】

また、B群に示すものはキサントン骨格に2つ以上の置換基が導入され、かつ対称軸を持たない。従って、アモルファス状態においてより高い安定性を実現できる。また置換基の位置や種類を様々に変化させることで物性値の細かい調節が可能である。

40

【0054】

さらに、C群に示すものは置換基を1つだけ導入したものである。キサントン骨格の持つ高 T_1 エネルギーが低下しにくい構造であるため、青色または緑色の燐光発光素子に対して特に好適に用いることができる。

【0055】

(合成ルートの説明)

本発明に係る有機化合物の合成ルートの一例を説明する。以下に反応式を記す。

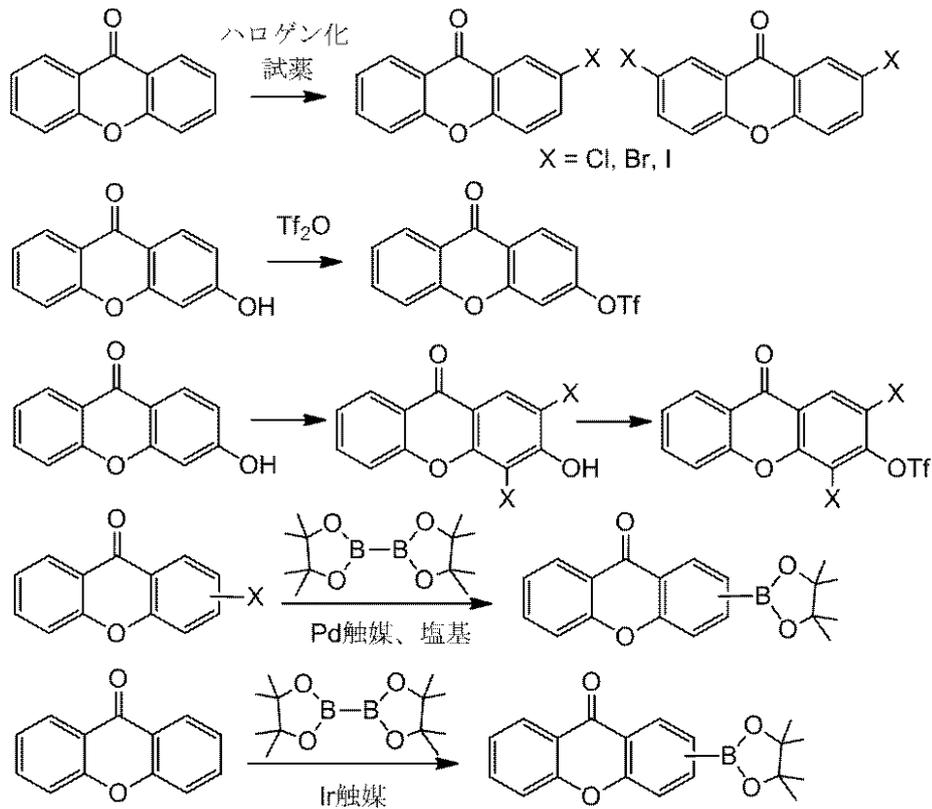
【0056】

まず、キサントン及びその誘導体は広く市販されているから、それらを原料にして八口ゲン体やトリフラート体、ボロン酸エステル体を合成することが出来る。

50

【0057】

【化8】

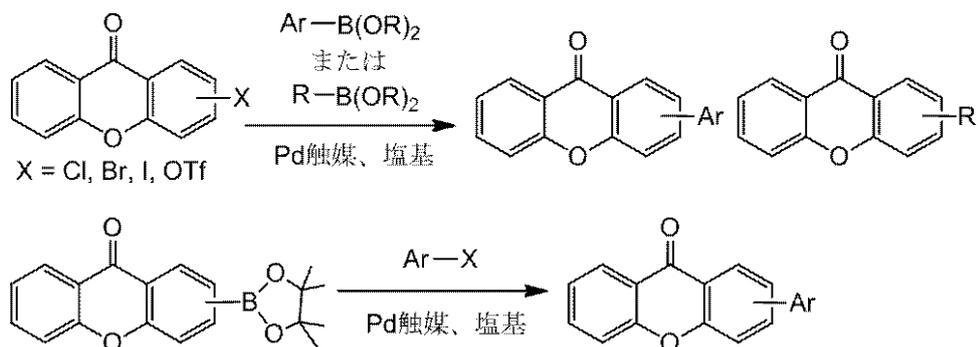


【0058】

次に、上記ハロゲン体、トリフラート体、ボロン酸エステル体を鈴木カップリング反応に用いることで、キサントン骨格にアルキル基及び芳香環基を導入することができる。

【0059】

【化9】

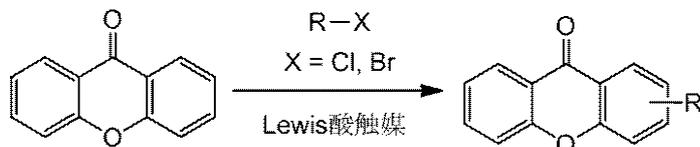


【0060】

キサントン骨格にアルキル基を導入する場合、Friedel-Crafts反応を用いても良い。

【0061】

【化10】



【0062】

一方、既に反応性官能基や芳香環基を有したジヒドロキシベンゾフェノン誘導体を用いて脱水縮合反応を行い、後からキサントン骨格を構築する方法もある。

【0063】

10

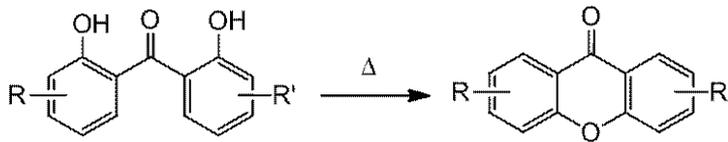
20

30

40

50

【化11】



【0064】

上記基本反応を様々に組み合わせることにより、一般式[1]においてR₁乃至R₈の任意の位置に所望の置換基を導入することが出来る。

【0065】

(本発明に係る有機発光素子の性質について)

次に本発明に係る有機発光素子を説明する。

10

【0066】

本発明に係る有機発光素子は、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燐光発光材料を有する層が発光層である。そして本発明に係る有機発光素子は、前記有機化合物層が一般式[1]で示されるキサントン化合物を含有する。

【0067】

本発明に係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/ホール輸送層/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/ホール輸送層/発光層/電子輸送層/陰極を設けたものや順次陽極/ホール注入層/ホール輸送層/発光層/電子輸送層/陰極を設けたものを挙げることができる。あるいは順次陽極/ホール輸送層/発光層/ホール・エキシトンブロッキング層/電子輸送層/陰極を設けたものを挙げることができる。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、本発明に係るキサント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など多様な層構成をとることができる。

20

【0068】

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。

30

【0069】

本発明に係るキサントン化合物は、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、あるいはホール・エキシトンブロッキング層、発光層として使用することが好ましい。より好ましくは、発光層のホスト材料、ホールブロッキング層、電子輸送層、電子注入層の少なくともいずれかに用いられる。

【0070】

ここで、一般的にホールブロッキング層とはホールをブロックする層の意味として用いられるが、本発明では陰極側で発光層に隣接する層の事をホールブロッキング層と呼ぶ。この理由を以下に説明する。本発明に係るキサントン化合物はホールブロッキングを主たる目的とせず、電子輸送層として用いられる。しかし、一般的なホールブロッキング層と同じ層の位置に用いられるので、電子輸送層と位置を混同しないために使用している位置に合わせてホールブロッキング層と記すことにする。

40

【0071】

本発明に係る有機発光素子の発光層は、複数種の有機化合物から構成されてよい。複数種の有機化合物とはホスト材料とゲスト材料である。ゲスト材料は発光する有機化合物である。ホスト材料は1種のみであっても2種以上でも良い。即ち発光層は燐光発光材料以外に複数種のホスト材料を有してもよい。ホスト材料が1種のみである場合、本発明に係るキサントン化合物はホスト材料として用いることができる。ホスト材料が2種以上

50

の場合、本発明に係るキサントン化合物は他のホスト材料と比べて重量比が小さい方であってもよい。その場合、他方のホスト材料はホール輸送性であることが好ましい。というのも本発明に係るキサントン化合物は電子輸送性が高いからである。ホール輸送性が高い材料と電子輸送性が高い材料とをともに用いることでホスト材料は発光層において実質的にバイポーラ性を有することができる。一方、キサントン化合物以外のホスト材料のホール輸送性が低くても、ゲスト材料が高いホール輸送性を有することによって発光層のホール輸送性が高くなることもある。この場合においても、本発明に係るキサントン化合物をホスト材料として用いることで発光層のキャリアバランスを整える効果が期待できる。後述の表3に示す有機発光素子のうち、ホスト材料2を有する有機発光素子の発光層はホスト材料1またはゲスト材料の特性に起因してホール輸送性が高い状態である。重量比は発光層を構成する全種の化合物の重量を総量に対する比率のことである。

10

【0072】

なおホール輸送性または電子輸送性が高いとは、移動度が $10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 以上のことを指す。これら値はTime Of Flight (TOF) 法で測定することができる。

【0073】

ホスト材料が2種以上で且つ他のホスト材料と比べて重量比が小さい本発明に係るキサントン化合物をホスト材料と呼ぶが、アシスト材料ということもできる。

【0074】

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%以上50wt%以下であり、好ましくは0.1wt%以上20wt%以下である。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。このとき燐光発光材料の発光色は特に限定されないが、その最大発光ピーク波長が440nm以上530nm以下の範囲にある青色から緑色発光材料であることが好ましい。

20

【0075】

一般に燐光発光素子では、ホスト材料の T_1 から非放射失活による発光効率の低下を防ぐために、ホスト材料の T_1 エネルギーはゲスト材料である燐光発光材料の T_1 エネルギーよりも高いことが必要とされている。

30

【0076】

本発明に係るキサントン化合物はその中心となるキサントン骨格の T_1 エネルギーが410nmであるので、青色燐光発光材料の T_1 エネルギーよりも高い。従って、これを青色から緑色の燐光発光素子の発光層もしくはその周辺層に用いると発光効率の高い燐光発光素子を得る事が出来る。

【0077】

さらに、本発明に係るキサントン化合物はLUMO準位が低いので、これを電子注入材料、電子輸送材料またはホールプロッキング層だけでなく、発光層のホスト材料に用いると、素子の駆動電圧を低くすることが出来る。なぜならLUMO準位が低いと、発光層の陰極側に隣接する電子輸送層またはホールプロッキング層からの電子注入障壁が小さくなるからである。

40

【0078】

また、本発明に係るキサントン化合物を発光層のアシスト材料として用いる場合、重量比が大きいホスト材料と比べてより低いLUMO準位を有するキサントン化合物を用いると、素子を長寿命化することが出来る。なぜなら電子がキサントン化合物にトラップされることで発光層中の電子分布が非局在化して、同時に再結合領域も非局在化することで材料劣化が発光層の一ヶ所に集中しなくなるからである。

【0079】

本発明に係るキサントン化合物が燐光発光層の電子輸送材料、アシスト材料、もしくは

50

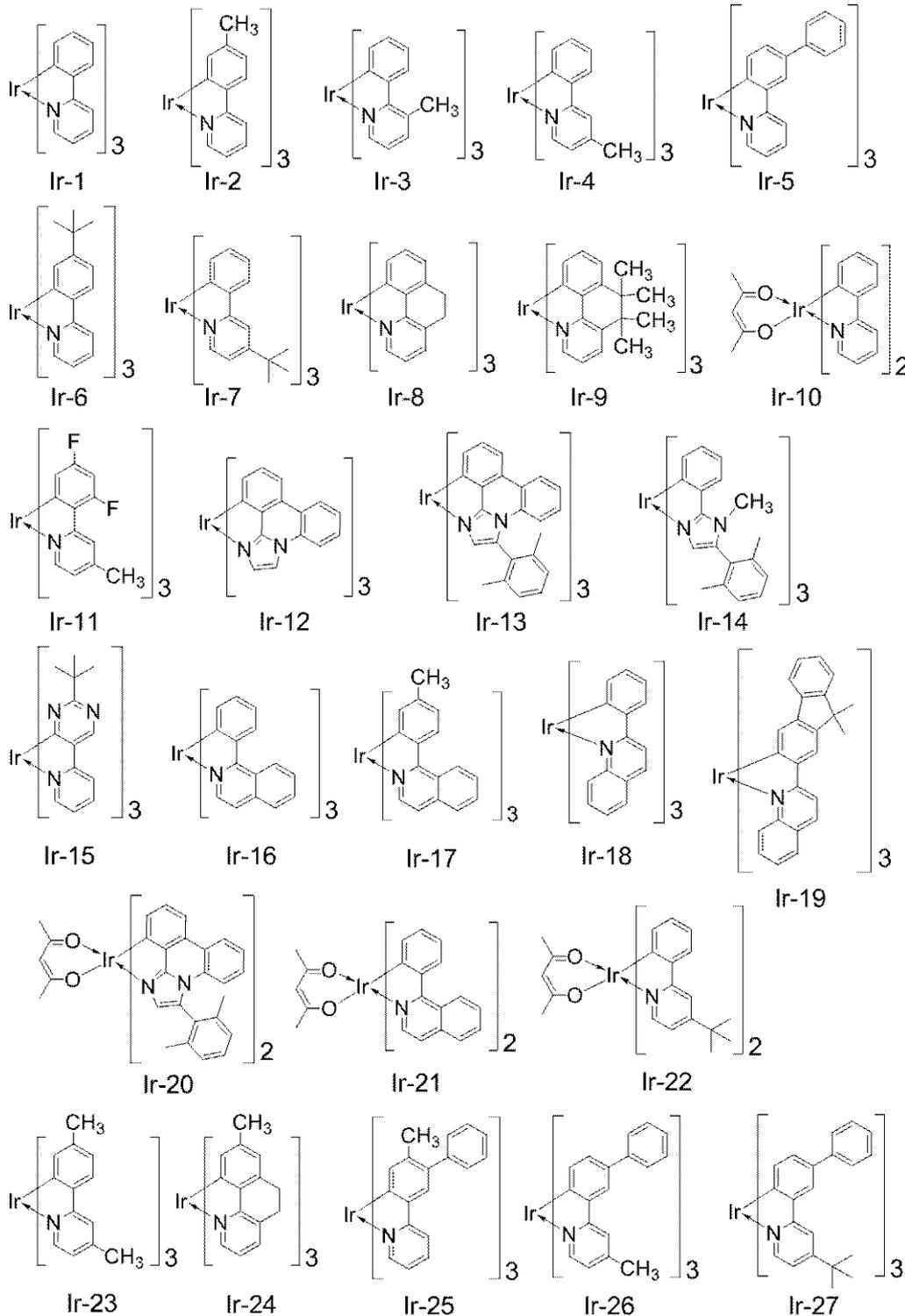
ホスト材料として用いられる場合、ゲスト材料として用いられる燐光発光材料はイリジウム錯体、白金錯体、レニウム錯体、銅錯体、ユーロピウム錯体、ルテニウム錯体等の金属錯体である。なかでも燐光発光性の強いイリジウム錯体であるが好ましい。また、励起子やキャリアの伝達を補助することを目的として、発光層が複数の燐光発光材料を有していてもよい。

【 0 0 8 0 】

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。

【 0 0 8 1 】

【 化 1 2 】



【 0 0 8 2 】

10

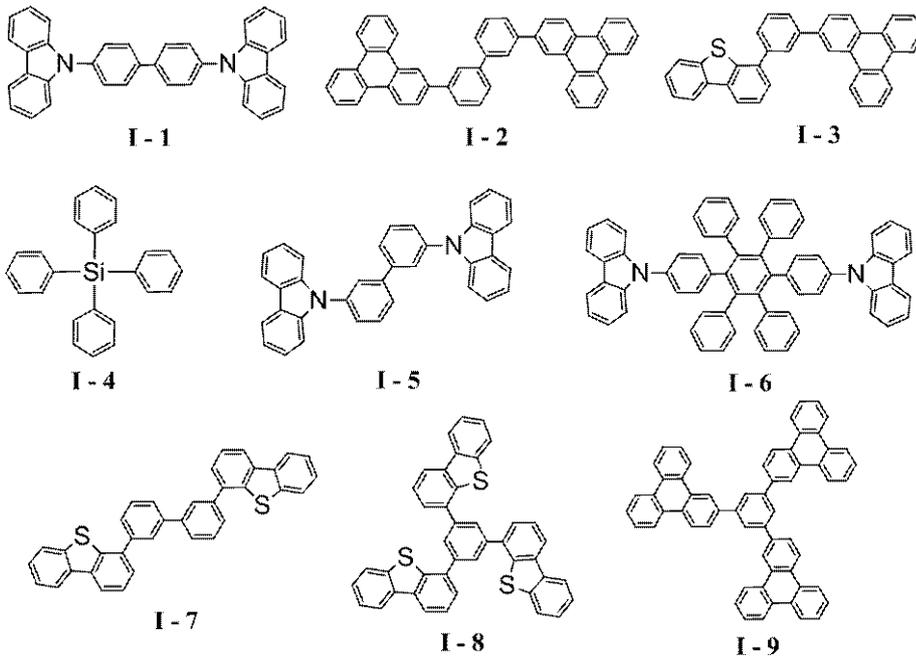
20

30

40

50

【化 1 3】



10

【0083】

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。より具体的にはホール注入性化合物あるいは輸送性化合物あるいはホスト材料あるいは発光性化合物あるいは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。

20

以下にこれらの化合物例を挙げる。

【0084】

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が容易で、注入されたホールを発光層へと輸送することができるように、ホール移動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、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。

30

【0085】

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。

【0086】

電子注入輸送性材料としては、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と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。

40

【0087】

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(

50

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。

【0088】

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。また陰極は一層構成でもよく、多層構成でもよい。

10

【0089】

本発明に係る有機発光素子において、本発明に係るキサントン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、スピニング、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。

20

【0090】

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。

【0091】

(有機発光素子の用途)

本発明に係る有機発光素子は、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。

30

【0092】

表示装置は本発明に係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、該画素は本発明に係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。

【0093】

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。

【0094】

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。

40

【0095】

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。

【0096】

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

50

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等の金属を成膜することで得られる。

【0097】

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(catalytic CVD法)等により成膜し、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)シリコン膜を成膜し、回路形状に従ってパターニングすることで得られる。

10

【0098】

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(スルーホール)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。

【0099】

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。

20

【0100】

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】

【0101】

以下、実施例を説明する。なお本発明はこれらに限定されるものではない。

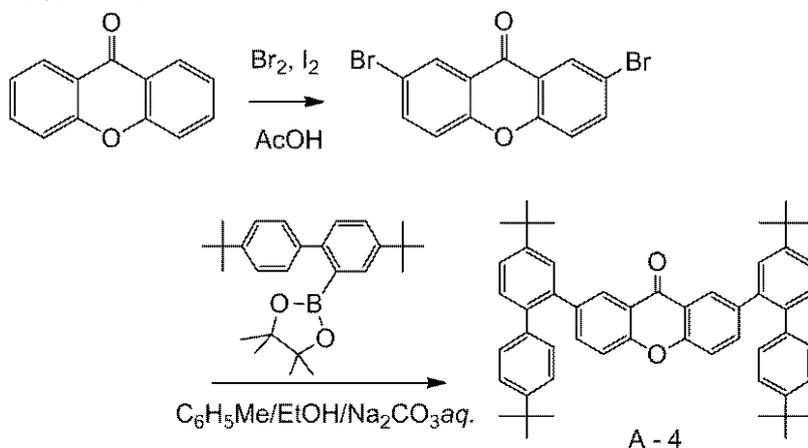
【0102】

(実施例1)

[例示化合物A-4の合成]

【0103】

【化14】



30

40

【0104】

以下に示す試薬、溶媒を100mLナスフラスコに投入した。
 キサントン(東京化成工業株式会社製): 5.0g(26mmol)
 臭素: 16g(102mmol)
 ヨウ素: 50mg(0.20mmol)

50

酢酸：20 mL

【0105】

この反応溶液を、窒素下、100 で攪拌しながら5時間加熱還流させた。反応終了後、反応溶液にクロロホルム、飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えて臭素の色が消えるまで攪拌した。続いて有機層を分離して飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、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、析出した固体をシリカゲルカラム（トルエン：100%）によって精製し、2-プロモキサントンを2.9 g（収率41%）、2,7-ジプロモキサントンを2.2 g得た（収率25%）。

【0106】

続いて以下に示す試薬、溶媒を100 mLナスフラスコに投入した。

2,7-ジプロモキサントン：0.70 g（2.0 mmol）

4,4,5,5-テトラメチル-2-(4,4'-ジ-tert-ブチルピフェニル-2-イル)-1,3,2-ジオキサボロラン：1.9 g（4.8 mmol）

テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）：0.23 g（0.20 mmol）

トルエン：10 mL

エタノール：2 mL

2 M炭酸ナトリウム水溶液：5 mL

【0107】

この反応溶液を、窒素下、攪拌しながら5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、析出した固体をシリカゲルカラム（クロロホルム：ヘプタン=1：1）によって精製した。得られた結晶を150 で真空乾燥後、 10^{-1} Pa、300 の条件下で昇華精製を行い、高純度の例示化合物A-4を0.90 g得た（収率63%）。

【0108】

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724.4を確認した。

【0109】

さらに、 $^1\text{H-NMR}$ 測定によりこの化合物の構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ （ $(\text{CD}_3)_2\text{NCDO}$, 500 MHz）（ppm）：8.13（2 H, d）, 7.63-7.44（10 H, m）, 7.32（4 H, d）, 7.15（4 H, d）, 1.43（18 H, s）, 1.25（18 H, s）

また例示化合物A-4について、以下の方法で T_1 エネルギーの測定を行った。

【0110】

例示化合物A-4の希薄トルエン溶液（ 1×10^{-5} M）について、Ar雰囲気下、77 K、励起波長350 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0-0バンド（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439 nmであった。

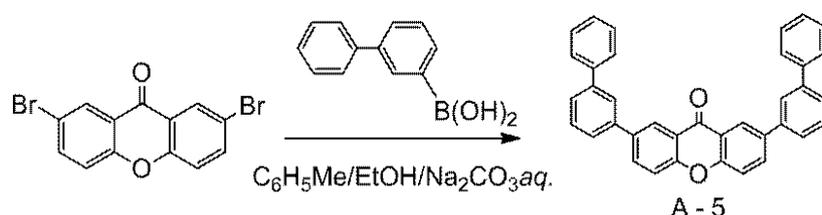
【0111】

（実施例2）

[例示化合物A-5の合成]

【0112】

【化15】



【0113】

10

20

30

40

50

実施例 1 で用いられる 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 2 - (4, 4' - ジ - tert - ブチルピフェニル - 2 - イル) - 1, 3, 2 - ジオキサボロランを 3 - ピフェニルポロン酸に変更する以外は実施例 1 と同様の方法で例示化合物 A - 5 を得た。

MALDI - TOF MS によりこの化合物の M^+ である 500.2 を確認した。

さらに、 1H - NMR 測定によりこの化合物の構造を確認した。

【 0 1 1 4 】

1H - NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) (ppm) : 8.66 (2 H, d), 8.06 (2 H, dd), 7.91 (2 H, bs), 7.72 - 7.66 (6 H, m), 7.66 - 7.60 (4 H, m), 7.57 (2 H, t), 7.49 (4 H, t), 7.39 (2 H, t)

10

また例示化合物 A - 5 について、実施例 1 と同様の方法で T_1 エネルギーの測定を行ったところ、波長換算値で 446 nm であった。

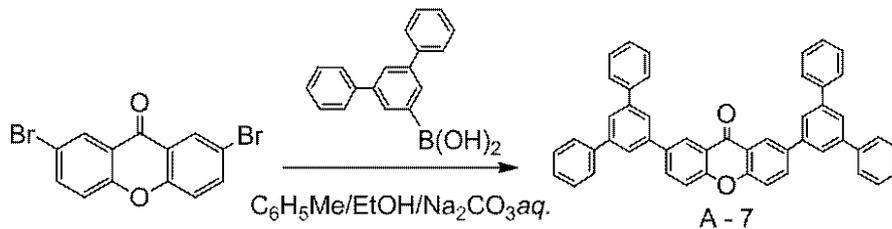
【 0 1 1 5 】

(実施例 3)

[例示化合物 A - 7 の合成]

【 0 1 1 6 】

【 化 1 6 】



20

【 0 1 1 7 】

実施例 1 で用いられる 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 2 - (4, 4' - ジ - tert - ブチルピフェニル - 2 - イル) - 1, 3, 2 - ジオキサボロランを 3, 5 - ジフェニルフェニルポロン酸に変更する以外は実施例 1 と同様の方法で例示化合物 A - 7 を得た。

【 0 1 1 8 】

MALDI - TOF MS によりこの化合物の M^+ である 652.2 を確認した。

さらに、 1H - NMR 測定によりこの化合物の構造を確認した。

30

【 0 1 1 9 】

1H - NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) (ppm) : 8.72 (2 H, d), 8.13 (2 H, dd), 7.90 (4 H, d), 7.84 (2 H, dd), 7.74 (8 H, d), 7.68 (2 H, d), 7.51 (8 H, t), 7.42 (4 H, t)

また例示化合物 A - 7 について、実施例 1 と同様の方法で T_1 エネルギーの測定を行ったところ、波長換算値で 447 nm であった。

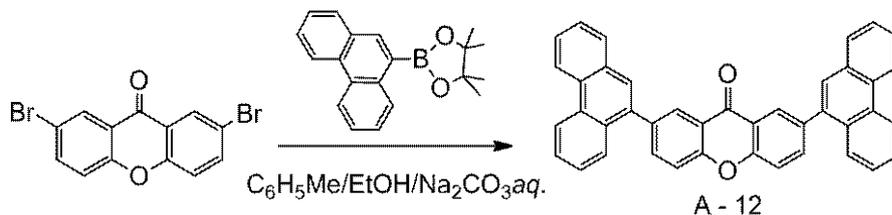
【 0 1 2 0 】

(実施例 4)

[例示化合物 A - 12 の合成]

【 0 1 2 1 】

【 化 1 7 】



40

【 0 1 2 2 】

実施例 1 で用いられる 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 2 - (4, 4' - ジ - tert - ブチルピフェニル - 2 - イル) - 1, 3, 2 - ジオキサボロランを 4, 4, 5, 5 - テ

50

トラメチル - 2 - (フェナントレン - 9 - イル) - 1, 3, 2 - ジオキサボロランに変更する以外は実施例 1 と同様の方法で例示化合物 A - 1 2 を得た。

MALDI - TOF MS によりこの化合物の M^+ である 548.2 を確認した。

【0123】

さらに、 1H - NMR 測定によりこの化合物の構造を確認した。

1H - NMR (CDCl₃, 500 MHz) (ppm) : 8.82 (2H, d), 8.76 (2H, d), 8.60 (2H, d), 7.98 (2H, dd), 7.96 - 7.90 (4H, m), 7.79 (2H, s), 7.76 - 7.68 (6H, m), 7.65 (2H, dd), 7.58 (2H, dd)

また例示化合物 A - 1 2 について、実施例 1 と同様の方法で T_1 エネルギーの測定を行ったところ、波長換算値で 502 nm であった。

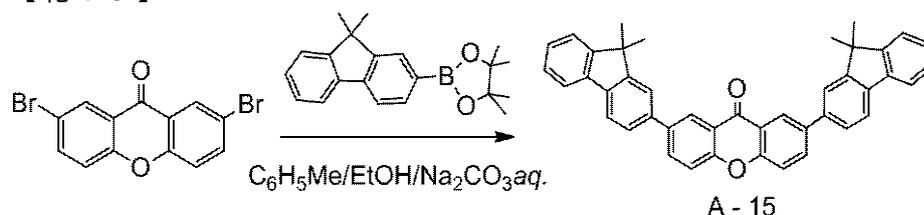
【0124】

(実施例 5)

[例示化合物 A - 1 5 の合成]

【0125】

【化 1 8】



【0126】

実施例 1 で用いられる 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 2 - (4, 4' - ジ - tert - ブチルピフェニル - 2 - イル) - 1, 3, 2 - ジオキサボロランを 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 2 - (9, 9 - ジメチルフルオレン - 2 - イル) - 1, 3, 2 - ジオキサボロランに変更する以外は実施例 1 と同様の方法で例示化合物 A - 1 5 を得た。

MALDI - TOF MS によりこの化合物の M^+ である 580.2 を確認した。

【0127】

さらに、 1H - NMR 測定によりこの化合物の構造を確認した。

1H - NMR (CDCl₃, 500 MHz) (ppm) : 8.68 (2H, d), 8.09 (2H, dd), 7.84 (2H, d), 7.80 - 7.76 (4H, m), 7.69 (2H, dd), 7.65 (2H, d), 7.48 (2H, dd), 7.40 - 7.33 (4H, m), 1.58 (12H, s)

また例示化合物 A - 1 5 について、実施例 1 と同様の方法で T_1 エネルギーの測定を行ったところ、波長換算値で 487 nm であった。

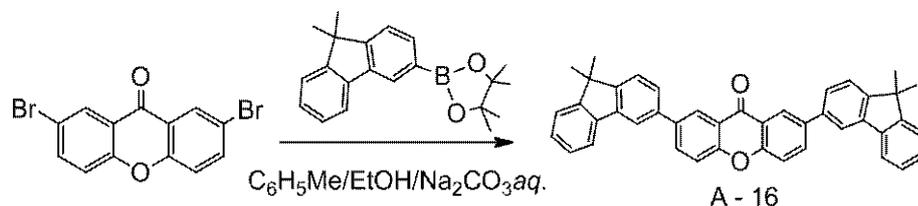
【0128】

(実施例 6)

[例示化合物 A - 1 6 の合成]

【0129】

【化 1 9】



【0130】

実施例 1 で用いられる 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 2 - (4, 4' - ジ - tert - ブチルピフェニル - 2 - イル) - 1, 3, 2 - ジオキサボロランを 4, 4, 5, 5 - テ

10

20

30

40

50

トラメチル - 2 - (9 , 9 - ジメチルフルオレン - 3 - イル) - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロランに変更する以外は実施例 1 と同様の方法で例示化合物 A - 1 6 を得た。

MALDI - TOF MS によりこの化合物の M^+ である 580.2 を確認した。

【 0 1 3 1 】

さらに、 1H - NMR 測定によりこの化合物の構造を確認した。

1H - NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) (ppm) : 8.69 (2 H , d) , 8.10 (2 H , dd) , 8.06 (2 H , d) , 7.85 (2 H , d) , 7.66 (4 H , d) , 7.56 (2 H , d) , 7.48 (2 H , d) , 7.42 - 7.34 (4 H , m) , 1.55 (12 H , s)

また例示化合物 A - 1 6 について、実施例 1 と同様の方法で T_1 エネルギーの測定を行ったところ、波長換算値で 450 nm であった。

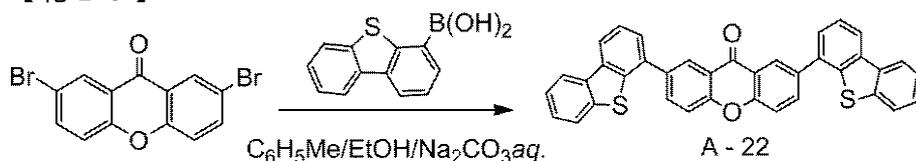
【 0 1 3 2 】

(実施例 7)

[例示化合物 A - 2 2 の合成]

【 0 1 3 3 】

【 化 2 0 】



【 0 1 3 4 】

実施例 1 で用いられる 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 2 - (4 , 4 ' - ジ - tert - ブチルピフェニル - 2 - イル) - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロランを 4 - ジベンゾチエニルボロン酸に変更する以外は実施例 1 と同様の方法で例示化合物 A - 2 2 を得た。

MALDI - TOF MS によりこの化合物の M^+ である 560.1 を確認した。

【 0 1 3 5 】

さらに、 1H - NMR 測定によりこの化合物の構造を確認した。

1H - NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) (ppm) : 8.76 (2 H , d) , 8.24 - 8.18 (6 H , m) , 7.88 - 7.84 (2 H , m) , 7.73 (2 H , d) , 7.64 - 7.58 (4 H , m) , 7.52 - 7.46 (4 H , m)

また例示化合物 A - 2 2 について、実施例 1 と同様の方法で T_1 エネルギーの測定を行ったところ、波長換算値で 450 nm であった。

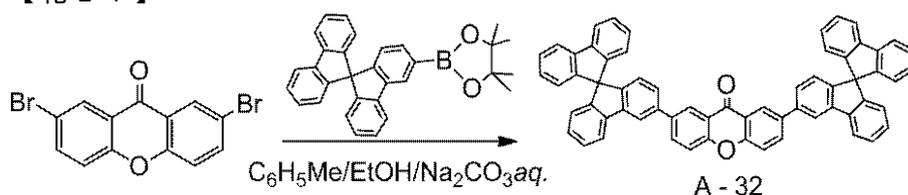
【 0 1 3 6 】

(実施例 8)

[例示化合物 A - 3 2 の合成]

【 0 1 3 7 】

【 化 2 1 】



【 0 1 3 8 】

実施例 1 で用いられる 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 2 - (4 , 4 ' - ジ - tert - ブチルピフェニル - 2 - イル) - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロランを 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 2 - (9 , 9 ' - スピロビ [フルオレン] - 3 - イル) - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロランに変更する以外は実施例 1 と同様の方法で例示化合物 A - 3 2 を得た。

MALDI - TOF MS によりこの化合物の M^+ である 824.3 を確認した。

【 0 1 3 9 】

さらに、 1H - NMR 測定によりこの化合物の構造を確認した。

10

20

30

40

50

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) (ppm): 8.70 (2H, d), 8.18 (2H, d), 8.08 (2H, dd), 7.97 (2H, d), 7.88 (4H, d), 7.65 (2H, d), 7.46 - 7.38 (8H, m), 7.18 - 7.12 (6H, m), 6.86 (2H, d), 6.80 (4H, d), 6.77 (2H, d)

また例示化合物 A-32 について、実施例 1 と同様の方法で T_1 エネルギーの測定を行ったところ、波長換算値で 452 nm であった。

【0140】

(実施例 9 - 10)

[例示化合物 A-23、A-31 の合成]

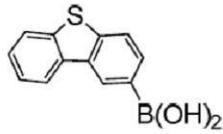
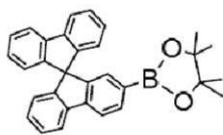
実施例 1 で用いられる 4, 4', 5, 5'-テトラメチル-2-(4, 4'-ジ-tert-ブチルピフェニル-2-イル)-1, 3, 2-ジオキサボロランを表 3 に示すボロン酸誘導体に変更する以外は実施例 1 と同様の方法で各例示化合物を得た。

【0141】

また MALDI-TOF MS により各例示化合物の同定を行った。

【0142】

【表 3】

	例示化合物	ボロン酸誘導体	MALDI-TOF MS (M^+)
実施例 9	A-23		560.1
実施例 10	A-31		824.3

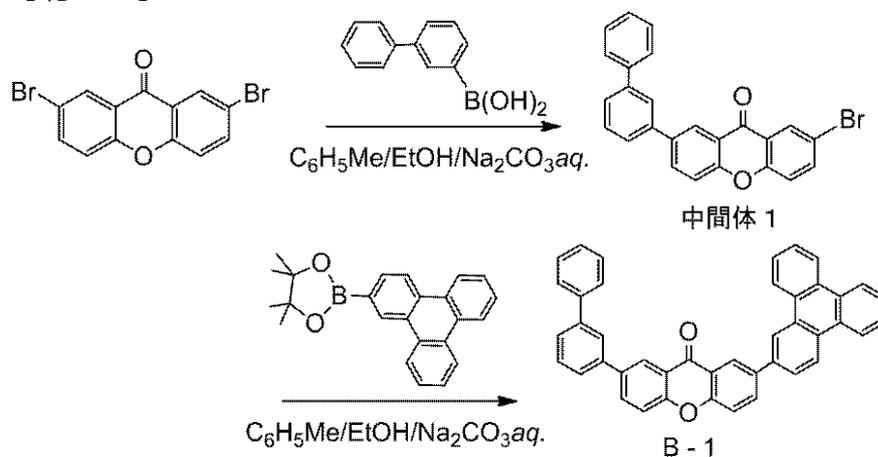
【0143】

(実施例 11)

[例示化合物 B-1 の合成]

【0144】

【化 22】



【0145】

以下に示す試薬、溶媒を 100 mL ナスフラスコに投入した。

2, 7-ジブromoキサンテン: 0.70 g (2.0 mmol)

3-ピフェニルボロン酸: 0.40 g (2.0 mmol)

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0): 0.23 g (0.20 mmol)

トルエン: 10 mL

エタノール：2 mL

2 M炭酸ナトリウム水溶液：3 mL

【0146】

この反応溶液を、窒素下、攪拌しながら3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、析出した固体をシリカゲルカラム（クロロホルム：ヘプタン = 1 : 1）によって精製し、中間体1を0.62 g得た（収率72%）。

【0147】

続いて以下に示す試薬、溶媒を100 mLナスフラスコに投入した。

中間体1：0.62 g (1.5 mmol)

4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 2 - (トリフェニレン - 2 - イル) - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン：0.64 g (1.8 mmol)

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)：0.17 g (0.15 mmol)

トルエン：10 mL

エタノール：2 mL

2 M炭酸ナトリウム水溶液：3 mL

【0148】

この反応溶液を、窒素下、攪拌しながら3時間加熱還流させた。反応終了後、析出した固体をろ過し、水、メタノール、アセトンで洗浄した。続いて、得られた固体をクロロベンゼンに加熱溶解し、溶液を熱ろ過することで不溶物を除いた。ろ液の溶媒を減圧留去して、析出した固体をクロロベンゼン/ヘプタン系で再結晶した。得られた結晶を150°Cで真空乾燥後、 10^{-1} Pa、360°Cの条件下で昇華精製を行い、高純度の例示化合物B-1を0.67 g得た（収率78%）。

MALDI-TOF MSによりこの化合物の M^+ である574.2を確認した。

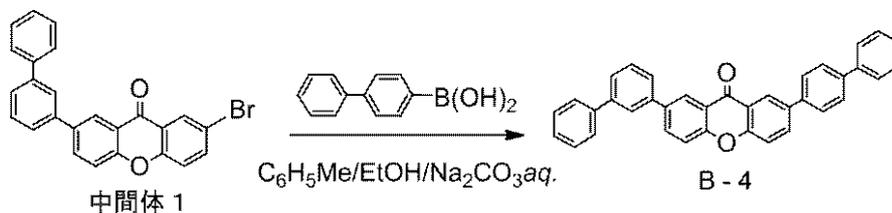
【0149】

(実施例12)

[例示化合物B-4の合成]

【0150】

【化23】



【0151】

実施例11で用いられる4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 2 - (トリフェニレン - 2 - イル) - 1, 3, 2 - ジオキサボロランを4 - ビフェニルボロン酸に変更する以外は実施例11と同様の方法で例示化合物B-4を得た。

MALDI-TOF MSによりこの化合物の M^+ である500.2を確認した。

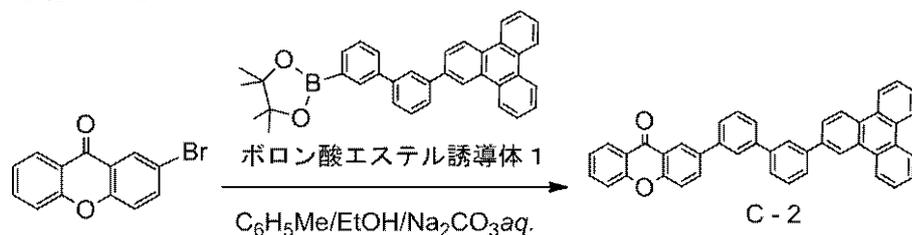
【0152】

(実施例13)

[例示化合物C-2の合成]

【0153】

【化 2 4】



【0154】

以下に示す試薬、溶媒を100 mLナスフラスコに投入した。

2 - ブロモキサントン：0.55 g (2.0 mmol)

ボロン酸エステル誘導体 1：1.2 g (2.4 mmol)

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)：0.23 g (0.20 mmol)

トルエン：15 mL

エタノール：3 mL

2 M炭酸ナトリウム水溶液：5 mL

【0155】

この反応溶液を、窒素下、攪拌しながら3時間加熱還流させた。反応終了後、析出した固体をろ過し、水、メタノール、アセトンで洗浄した。続いて、得られた固体をクロロベンゼンに加熱溶解し、溶液を熱ろ過することで不溶物を除いた。ろ液の溶媒を減圧留去して、析出した固体をクロロベンゼン/ヘプタン系で再結晶した。得られた結晶を150

で真空乾燥後、 10^{-1} Pa、370 の条件下で昇華精製を行い、高純度の例示化合物 C-2 を0.93 g 得た(収率81%)。

【0156】

MALDI-TOF MSによりこの化合物の M^+ である574.2を確認した。

【0157】

(実施例14-17)

[例示化合物 C-5、C-7、C-14、C-16の合成]

実施例13で用いられるボロン酸エステル誘導体1を表4に示すボロン酸エステル誘導体に変更する以外は実施例13と同様の方法で各例示化合物を得た。

またMALDI-TOF MSにより各例示化合物の同定を行った。

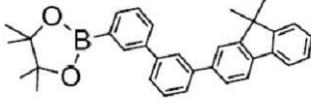
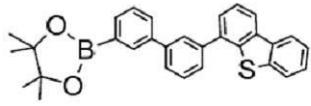
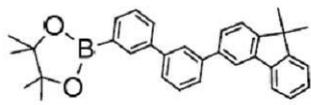
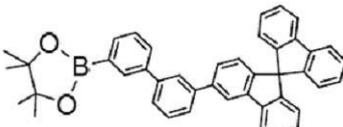
【0158】

10

20

30

【表 4】

	例示化合物	ボロン酸エステル誘導体	MALDI-TOF MS (M ⁺)
実施例 14	C-5		540.2
実施例 15	C-7		530.1
実施例 16	C-14		540.2
実施例 17	C-16		662.2

【0159】

(実施例 18)

[有機発光素子の作製]

本実施例では、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 / 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。

【0160】

ガラス基板上に、陽極としてITOをスパッタ法にて膜厚120nmで成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成膜した。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 (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%)

ホールブロッキング (HB) 層 (10nm) A-4

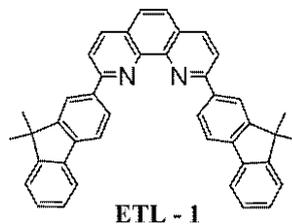
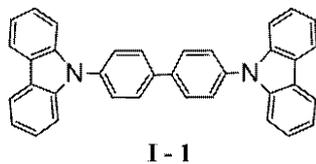
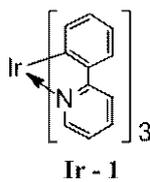
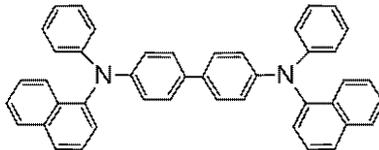
電子輸送層 (30nm) ETL-1

金属電極層1 (0.5nm) LiF

金属電極層2 (100nm) Al

【0161】

【化25】



10

20

30

40

50

【 0 1 6 2 】

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。

【 0 1 6 3 】

得られた有機発光素子について、電流電圧特性をケースレー社製・電流計 2700 で測定し、発光輝度は、トプコン社製 B M 7 f a s t で測定した。ITO電極を正極、Al電極を負極にして、5.0Vの印加電圧をかけたところ、発光効率が 55 cd/A で、輝度 2000 cd/m² の緑色発光が観測された。またこの素子において C I E 色度座標は、(x, y) = (0.31, 0.63) であった。さらに 40 mA/cm² 通電時の素子寿命 (初期輝度が 20% 減少した時間) を評価したところ、65 時間であった。

10

【 0 1 6 4 】

< 実施例 19 - 37 >

実施例 18 において、ホールプロッキング材料 (HB 材料)、ホスト材料 1、ホスト材料 2 (15 wt%)、ゲスト材料 (10 wt%) を代えた他は、実施例 18 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 18 と同様に評価を行ったところ、いずれも緑色発光が観測された。2000 cd/m² 時の発光効率、印加電圧及び 40 mA/cm² 通電時の素子寿命 (初期輝度が 20% 減少した時間) を表 5 に示す。

【 0 1 6 5 】

< 比較例 1 - 2 >

20

実施例 18 において、ホールプロッキング材料 (HB 材料) に E T L - 1 を用い、ホスト材料 1、ゲスト材料 (10 wt%) を代えた他は、実施例 18 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 18 と同様に評価を行ったところ、いずれも緑色発光が観測された。2000 cd/m² 時の発光効率、印加電圧及び 40 mA/cm² 通電時の素子寿命 (初期輝度が 20% 減少した時間) を表 5 に示す。

【 0 1 6 6 】

【表 5】

実施例 番号	HB 材料	ホスト 材料 1	ホスト 材料 2	ゲスト 材料	発光効率 (cd/A)	電圧 (V)	寿命 (h)
19	A-4	I-1	A-4	I r-1	63	5.1	70
20	A-5	I-8	なし	I r-23	56	5.4	95
21	A-5	I-3	A-5	I r-3	61	5.6	115
22	A-7	I-7	なし	I r-24	55	5.3	85
23	A-7	I-8	A-7	I r-27	58	5.8	120
24	A-12	I-1	なし	I r-1	55	5.0	70
25	A-12	I-2	A-12	I r-1	57	5.2	80
26	A-15	I-2	なし	I r-1	55	5.4	75
27	A-15	I-1	A-15	I r-3	60	5.6	100
28	A-16	I-1	なし	I r-1	58	5.5	95
29	A-16	I-3	A-15	I r-4	62	5.7	80
30	A-22	I-8	A-22	I r-27	58	5.6	105
31	E T L - 1	I-9	A-4	I r-26	55	5.3	100
32	E T L - 1	I-8	A-7	I r-23	54	5.6	95
33	E T L - 1	I-7	A-32	I r-25	54	5.2	95
34	B-1	I-9	なし	I r-2	51	4.9	115
35	E T L - 1	I-7	B-4	I r-4	54	5.5	105
36	C-7	I-9	C-7	I r-7	57	5.1	115
37	E T L - 1	I-8	C-16	I r-6	55	5.3	85
比較例 1	E T L - 1	I-1	なし	I r-1	36	5.8	20
比較例 2	E T L - 1	I-2	なし	I r-5	42	5.6	35

30

40

【 0 1 6 7 】

< 実施例 38 - 44 >

50

実施例 18 において、ホールプロッキング材料 (HB 材料)、ホスト材料 1、ホスト材料 2 (15 wt%)、ゲスト材料 (10 wt%) を代えた他は、実施例 18 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 18 と同様に評価を行った。2000 cd/m² 時の発光効率、印加電圧、発光色を表 6 に示す。

【0168】

【表 6】

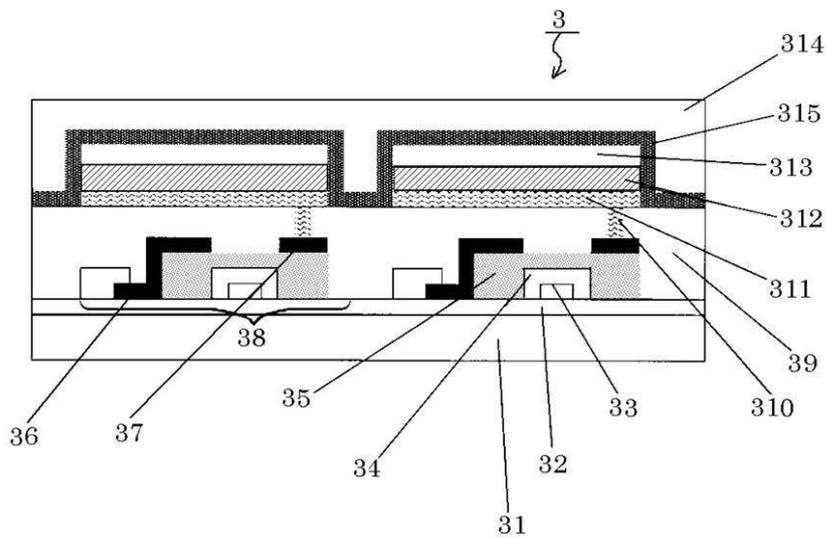
実施例番号	HB材料	ホスト材料1	ホスト材料2	ゲスト材料	発光効率 (cd/A)	電圧 (V)	発光色
38	A-4	I-5	なし	Ir-13	11	6.4	青
39	A-5	I-5	A-5	Ir-13	10	6.6	青
40	A-32	I-5	A-16	Ir-15	16	6.2	青緑
41	B-4	I-4	なし	Ir-15	14	6.3	青緑
42	B-4	I-5	A-22	Ir-15	16	6.2	青緑
43	C-5	I-6	C-5	Ir-13	10	6.7	青
44	C-16	I-5	C-16	Ir-13	12	6.6	青

10

【0169】

この様に、本発明に係るキサントン化合物は燐光発光素子において、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及び素子寿命を得られることが分かった。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 山田 直樹
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (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
- (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

審査官 本田 博幸

- (56)参考文献 国際公開第2006/114966(WO, A1)
国際公開第2010/150593(WO, A1)

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