

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5578934号
(P5578934)

(45) 発行日 平成26年8月27日 (2014. 8. 27)

(24) 登録日 平成26年7月18日 (2014. 7. 18)

(51) Int. Cl.

F 1

C07C 13/62 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

C O 7 C 13/62 C S P
C O 9 K 11/06 6 1 O
H O 5 B 33/14 B
H O 5 B 33/22 B
H O 5 B 33/22 D

請求項の数 7 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-115492 (P2010-115492)
(22) 出願日 平成22年5月19日 (2010. 5. 19)
(65) 公開番号 特開2011-241184 (P2011-241184A)
(43) 公開日 平成23年12月1日 (2011. 12. 1)
審査請求日 平成25年5月20日 (2013. 5. 20)

(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 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 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

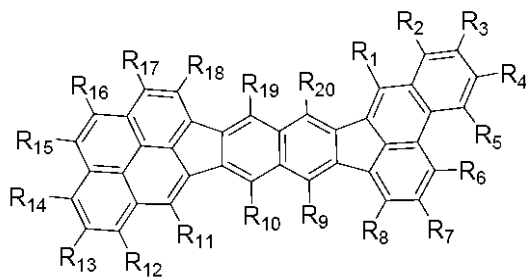
(54) 【発明の名称】 新規有機化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)に示されることを特徴とする有機化合物。

【化1】



式(1)において、

R₁ 乃至 R₂₀ は水素原子、ハロゲン原子、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ミノ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基からそれぞれ独立に選ばれる。

前記アルキル基、前記アミノ基、前記アリール基、前記複素環基が有する置換基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシル基、ハロゲン

原子からそれぞれ独立して選ばれる。

【請求項 2】

R_1 乃至 R_{20} はそれぞれ独立に前記水素原子、前記置換あるいは無置換のアルキル基、前記置換あるいは無置換のアリール基から選ばれることを特徴とする請求項 1 に記載の有機化合物。

【請求項 3】

R_9 、 R_{10} 、 R_{19} 、 R_{20} の少なくとも一つが前記置換あるいは無置換のアリール基であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機化合物。

【請求項 4】

陰極と陽極と、前記陽極と陰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、前記有機化合物層の少なくとも 1 層は請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の有機化合物を有することを特徴とする有機発光素子。

10

【請求項 5】

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 4 に記載の有機発光素子。

【請求項 6】

複数の画素を有し、前記複数の画素は請求項 4 乃至 5 に記載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の発光輝度を制御する TFT 素子をそれぞれ有することを特徴とする画像表示装置。

【請求項 7】

表示部と撮像部とを有し、前記表示部は複数の画素を有し、前記複数の画素は請求項 4 乃至 5 に記載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の発光輝度を制御する TFT 素子をそれぞれ有し、前記撮像部は撮像光学系を有することを特徴とする撮像装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機発光素子と画像表示装置が有する新規有機化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は、陽極と陰極と、それらの間に配置される有機化合物層とを有する素子である。前記各電極から電子および正孔を注入することにより、前記有機化合物層中の発光性有機化合物の励起子を生成させ、該励起子が基底状態にもどる際に光を放出する。

30

【0003】

有機発光素子是有機エレクトロルミネッセンス素子、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、低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能である。

【0004】

これまでに新規な発光性有機化合物の創出が盛んに行われている。高性能の有機発光素子を提供するにあたり、前記化合物の創出が重要であるからである。

【0005】

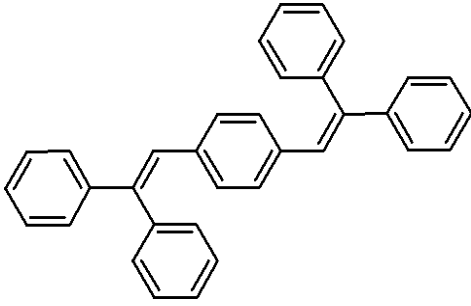
例えば、発光層の材料に用いる例が特許文献 1 乃至 2 に記載されている。

40

特許文献 1 には以下の構造式で示される有機化合物が記載されている。

【0006】

【化1】



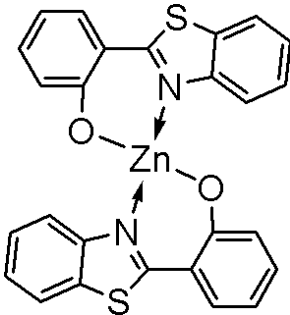
【0007】

10

特許文献2には以下の構造式で示される有機化合物が記載されている。

【0008】

【化2】



20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平2-247278号公報

【特許文献2】特開平8-113576号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記特許文献に記載の有機化合物とそれを有する有機発光素子は実用化という観点からは改善の余地がある。

30

【0011】

本発明は基本骨格自体が緑色領域で発光する新規な有機化合物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】

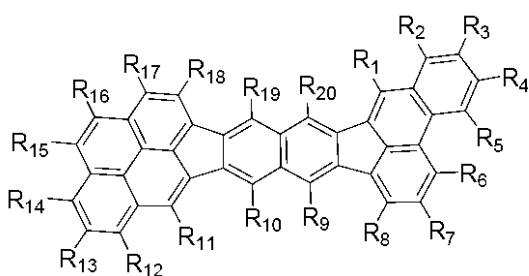
【0012】

よって本発明に係る新規有機化合物は、下記一般式(1)に示されることを特徴とする有機化合物を提供する。

【0013】

【化3】

40



(1)

50

【 0 0 1 4 】

式(1)において、 R_1 乃至 R_{20} は水素原子、ハロゲン原子、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アミノ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基からそれぞれ独立に選ばれる。

【 0 0 1 5 】

前記アルキル基、前記アミノ基、前記アリール基、前記複素環基が有する置換基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、ハロゲン原子からそれぞれ独立して選ばれる。

【 発明の効果 】

10

【 0 0 1 6 】

本発明に係る有機化合物は基本骨格自体で緑色領域の発光が可能である。また、基本骨格自体でバンドギャップが広い、そしてLUMOが深い新規な有機化合物を提供することができる。また基本骨格に置換基を導入することによって緑色のみならず赤色の発光が可能な新規有機化合物を提供することができる。そして、これら新規有機化合物を有する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 】

【 0 0 1 7 】

【 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を示す模式図である。

【 発明を実施するための形態 】

20

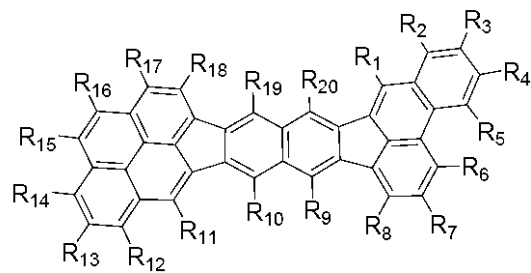
【 0 0 1 8 】

はじめに本発明に係る有機化合物を説明する。

本発明に係る新規有機化合物は、下記一般式(1)に示されることを特徴とする有機化合物である。

【 0 0 1 9 】

【 化 4 】



(1)

30

【 0 0 2 0 】

式(1)において、 R_1 乃至 R_{20} は水素原子、ハロゲン原子、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アミノ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基からそれぞれ独立に選ばれる。これら置換基はさらに置換基を有するものも含まれる。

40

【 0 0 2 1 】

アルキル基は例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリブチル基、セカンダリブチル基、オクチル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基などが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【 0 0 2 2 】

アルコキシ基は例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、2-エチル-オクチルオキシ基、フェノキシ基、4-ターシャルブチルフェノキシ基、ベンジルオキシ基、チエニルオキシ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【 0 0 2 3 】

50

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

【0024】

アリール基は例えば、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基などが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0025】

複素環基は例えば、ピリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チエニル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナントロリル基などが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0026】

上記置換基、即ちアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、複素環基がさらに有する置換基として、

メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、

ベンジル基などのアラルキル基、

フェニル基、ピフェニル基などのアリール基、

ピリジル基、ピロリル基などの複素環基、

ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基などのアミノ基、

メトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基、フェノキシル基などのアルコキシル基、

シアノ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子などが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0027】

本発明者は基本骨格それ自体に注目した。具体的に、以下の2つの性質を有する。

1つ目は、基本骨格のみの分子が持つ発光波長が所望の発光波長領域に収まり、かつ、発光量子収率が高いことである。

一般的に有機発光素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が高いことが望まれる。

【0028】

本発明において所望の発光波長領域とは緑色領域のことであり、具体的には480nm以上530nm以下である。

所望の発光波長を得るために、基本骨格に置換基を設けることが知られているものの化合物の安定性を損なう場合がある。

【0029】

また、発光にかかわる骨格に置換基、つまり、回転構造を有さないことで、回転による振動に伴う量子収率の低下を抑制することが出来る。

本発明に係わる有機化合物は、基本骨格で最大発光波長が緑領域で有るにもかかわらず、回転構造は無く、回転振動による量子収率の低下を抑制する事ができる。

【0030】

(他の有機化合物との比較)

本発明の有機化合物と類似化合物のベンゾ[k]フルオランテンとの比較を行う。

【0031】

10

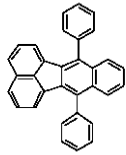
20

30

40

50

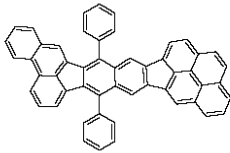
【化5】



7,12-ジフェニルベンゾ[k]フルオランテン

【0032】

【化6】



化合物1

10

【0033】

基本骨格として挙げられる構造としてベンゾ[k]フルオランテンが挙げられる。ベンゾ[k]フルオランテンの7,12位にフェニル基が置換された7,12-ジフェニルベンゾ[k]フルオランテンと、本発明の有機化合物(化合物1)の最大発光波長を比較すると、前者は428nmに対して本発明の化合物は約485nmである。これは、化合物1が縮環構造のみで緑色領域の発光を有することを示唆している。

20

【0034】

これより、本発明の化合物は基本骨格のみで緑の発光に適した発光を持ち、尚且つ高い量子収率を得ている。

【0035】

2つ目は、本発明に係る有機化合物は、骨格内に2つの5員環構造を有するため、HOMO-LUMOのエネルギーレベルが低くなり、酸化に対して安定であることである。

【0036】

HOMO-LUMOのエネルギーレベルが低くなるこということは、酸化電位が低くなることである。これは、酸化されるのによりエネルギーが必要になるため、酸化に対して安定になることを意味する。

30

【0037】

したがって、本発明に係る有機化合物は、骨格内に2つの5員環構造を有するためHOMOエネルギーレベルが低く、酸化電位が低くなり、酸化に対して安定である。

【0038】

さらに、本発明に係る有機化合物は基本骨格に窒素原子等のヘテロ原子を有していない。このことも酸化電位が低いことに寄与し、すなわち有機化合物が酸化に対して安定であることに寄与する。

【0039】

また、発光材料として用いる際は電子トラップ型発光材料に適している。

40

有機発光素子は1対の電極の間に少なくとも1層の有機化合物層を有する。この少なくとも1層に本発明に係る有機化合物が設けられる。

【0040】

本発明に係る有機化合物は、有機発光素子の発光層のゲスト材料またはホスト材料として用いられる。さらに発光層以外の各層、即ちホール注入層、ホール輸送層、ホール・エキシトンブロッキング層、電子輸送層、あるいは電子注入層のいずれの層に用いても良い。

【0041】

本発明に係る有機化合物は、有機発光素子の発光層のゲスト材料として好ましく用いることができる。特に緑色発光素子のゲスト材料として用いられることが好ましい。

50

【0042】

本発明に係る有機化合物の基本骨格に、発光波長を長波長化する置換基を設けることで赤発光材料とすることもできる。これら長波長化した材料は、基本骨格が本発明に係る有機化合物と同一であるので、酸化に対して安定である。

【0043】

発光波長を長波長化する置換基としてはアリール基やトリアリールアミノ基などが挙げられる。

【0044】

本発明に係る有機化合物を発光層のゲスト材料として用い、この有機化合物よりもLUMOが高い材料、言い換えれば真空順位により近いホスト材料を用いることが好ましい。10
というのも本発明に係る有機化合物はLUMOが低いため発光層、すなわちホスト材料に供給される電子をホスト材料からより良好に受領することができるからである。

【0045】

本発明に係る有機化合物は基本骨格自体でバンドギャップが広いので、黄色や赤色発光層のホスト材料としても用いることができる。

【0046】

ここでホスト材料とゲスト材料とは、発光層を構成する化合物の中で、重量比が最も大きいものがホスト材料であり、発光層を構成する化合物の中でホスト材料よりも重量比が小さいものがゲスト材料である。

【0047】

ホスト材料とゲスト材料についてはさらに後述する。本発明に係る有機化合物は有機発光素子の発光層のゲスト材料に好ましく用いることができる。その結果本発明に係る有機化合物を発光させることで緑色発光する有機発光素子を提供することができる。20

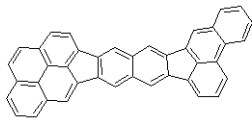
【0048】

(本発明に係る有機化合物の例示)

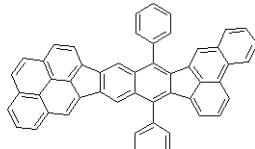
上記一般式(1)における化合物の具体例を以下に示す。しかし、本発明はこれらに限られるものではない。

【0049】

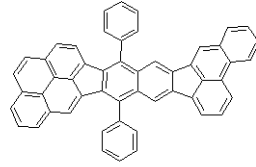
【化7】



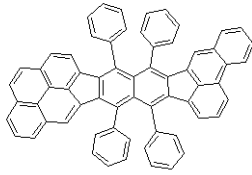
A1



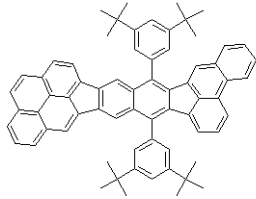
A2



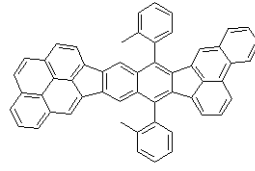
A3



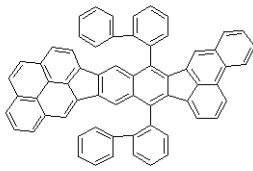
A4



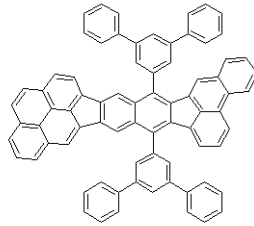
A5



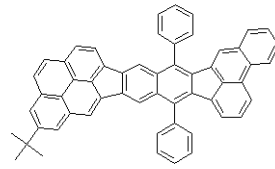
A6



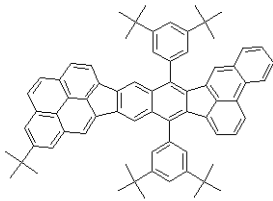
A7



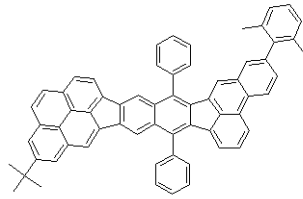
A8



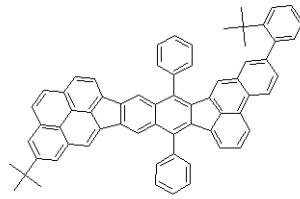
A9



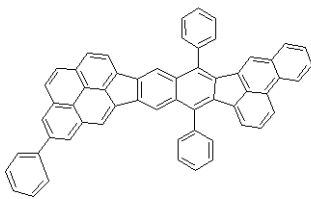
A10



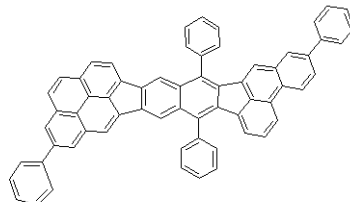
A11



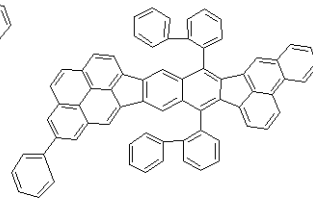
A12



A13



A14



A15

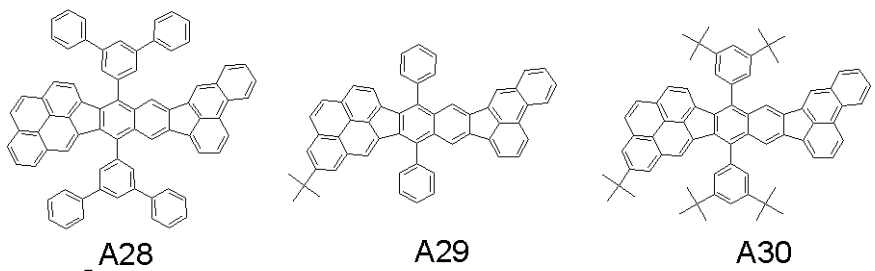
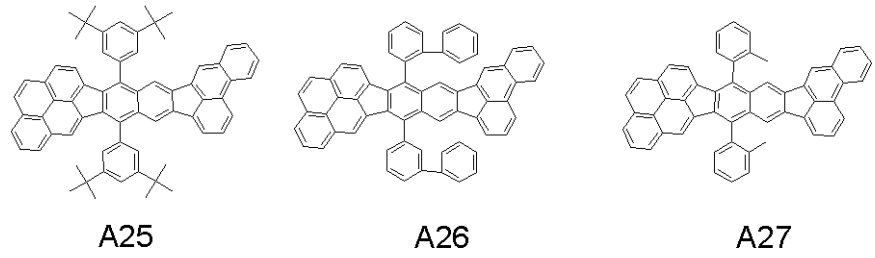
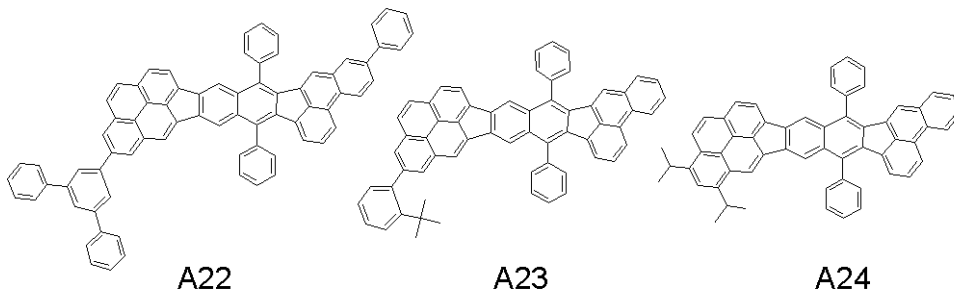
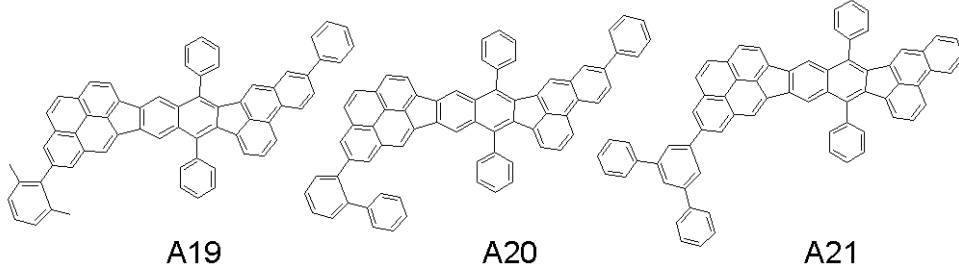
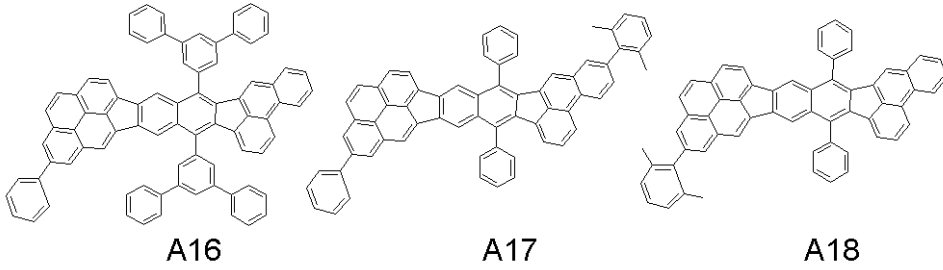
【 0 0 5 0 】

10

20

30

【化 8】



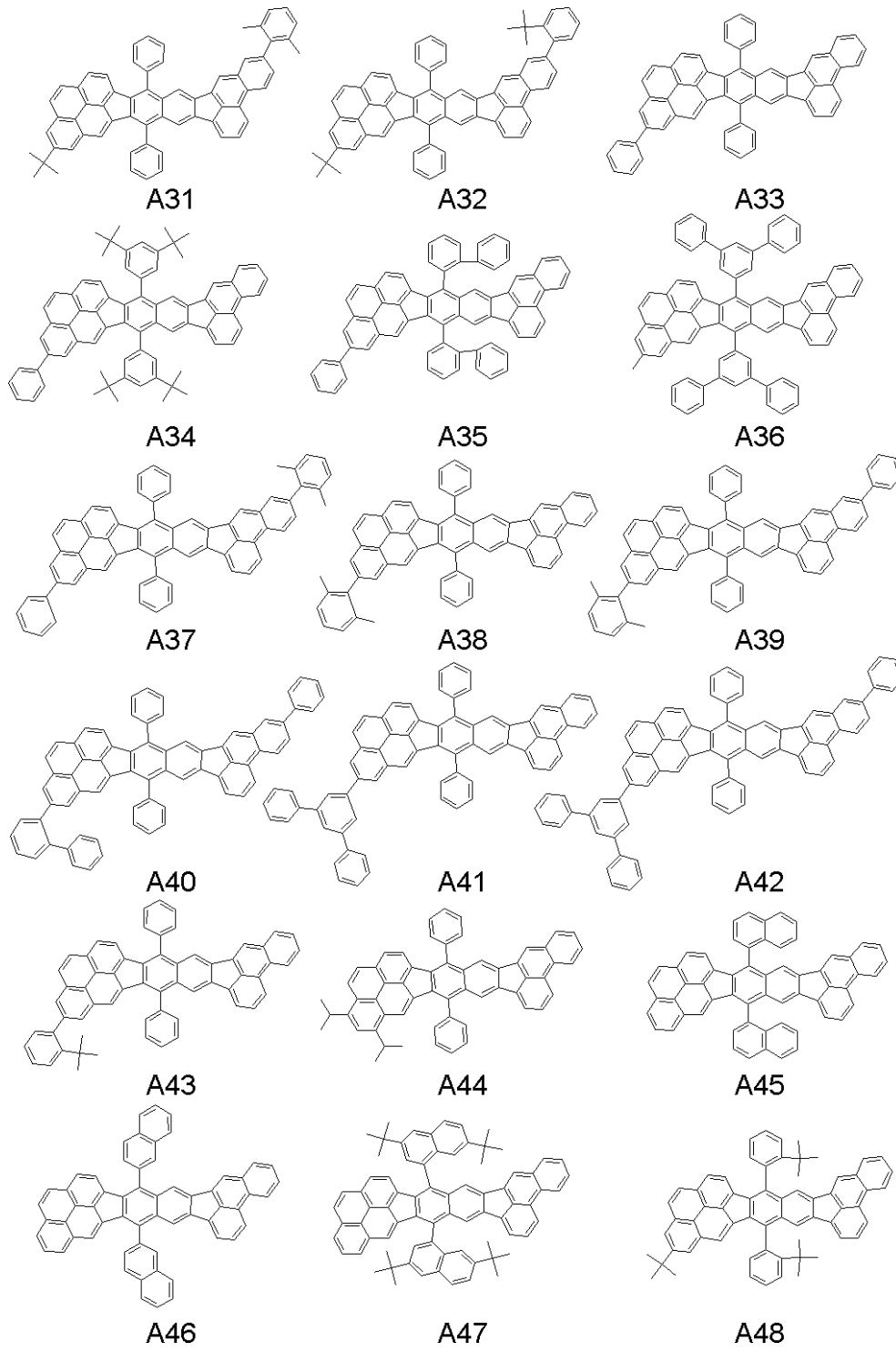
【 0 0 5 1 】

10

20

30

【化9】



【 0 0 5 2 】

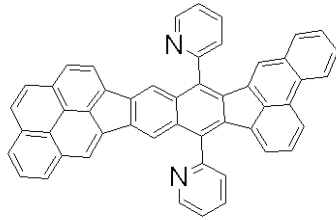
10

20

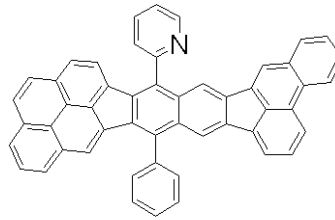
30

40

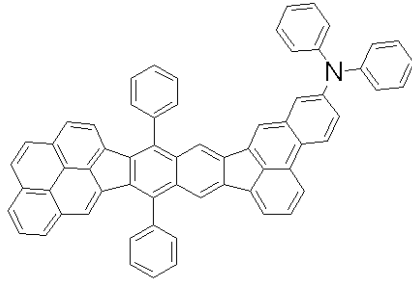
【化10】



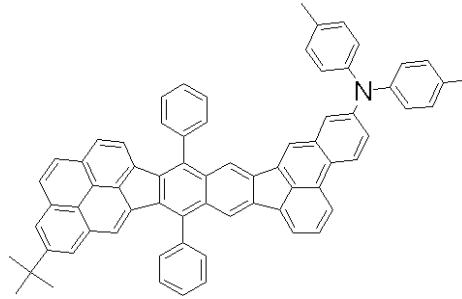
B1



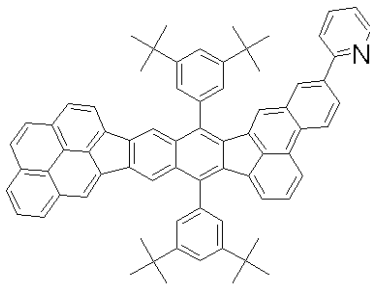
B2



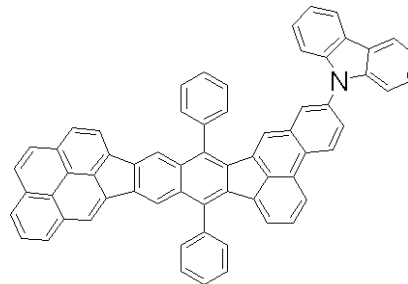
B3



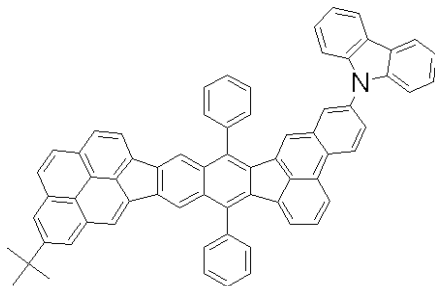
B4



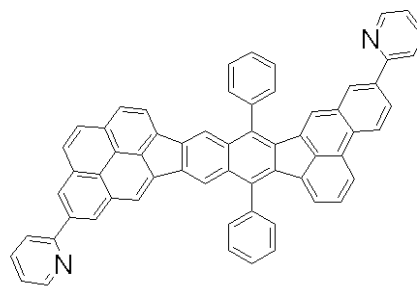
B5



B6



B7



B8

【0053】

(例示した化合物群のそれぞれの性質)

例示した化合物のうちA群に示すものは分子全体が炭化水素のみで構成されている。炭化水素のみで構成される化合物は、HOMOエネルギーレベルが低い。従って酸化電位が低くなり、すなわち有機化合物が酸化に対して安定であることを意味する。

【0054】

従って本発明に係る有機化合物のうち、炭化水素のみで構成されているA群に示す化合物は、分子の安定性が高いので好ましい。

【0055】

また、式(1)において R_9 乃至 R_{10} の位置に少なくとも一つ、 R_{19} 乃至 R_{20} の位置に少なくとも一つアリール基が導入されていることが好ましい。これは、電子不足構造である5員環部位周辺を立体的に保護するためである。電子不足構造は電子を受け入れやすいため、6員環構造からなる他の部位と比較すると、周辺の分子との間で相互作用が

10

20

30

40

50

より強くなる可能性がある。分子間相互作用に伴う2量体の形成を引き起こすことによるエネルギーの損失が大きくなることは、発光効率が低下することを意味する。さらに、 R_1 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{18} の位置よりも R_9 、 R_{10} 、 R_{19} 、 R_{20} の位置にアリール基を導入する方が、分子間相互作用を抑制する効果がより大きいため効果的である。これは、ペリ位の水素または置換基による立体効果に伴い、置換基平面が基本骨格である縮環構造平面に対してより直交に近い角度で置換されているためである。

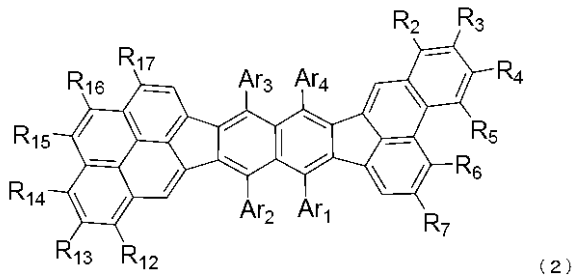
【0056】

したがって、一般式(2)で示されるような分子構造が好ましい。

【0057】

【化11】

10



【0058】

式(2)において Ar_1 乃至 Ar_4 は、水素原子、アリール基からそれぞれ独立に選ばれる。選ばれるアリール基は置換基を有しても良い。ここで、 Ar_1 と Ar_2 のうち少なくとも一つはアリール基であり、かつ Ar_3 と Ar_4 のうち少なくとも一つはアリール基である。

20

【0059】

アリール基は例えば、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナンスレニル基、フルオレニル基、アントラセニル基、ピレニル基、フルオランテニル基、ベンゾフルオランテニル基、ペリレニル基である。好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基である。というのもスタック抑制効果が高く、かつ基本骨格の発光波長に与える影響が小さいためである。

30

【0060】

式(2)において、 R_2 乃至 R_7 および R_{12} 乃至 R_{17} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、複素環基からそれぞれ独立に選ばれ、好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基である。というのもこの場合式(2)で示される化合物は炭化水素のみで構成されることになるので、酸化に対して安定であるためである。このように式(2)において、 R_2 乃至 R_7 および R_{12} 乃至 R_{17} に置換基を導入することで、スタックの抑制や発光波長の微調整をすることができる。

【0061】

なおこれらアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、複素環基は置換基を有しても良い。

40

【0062】

また、B群のような置換基が窒素原子を含む場合、分子は大きく酸化電位が変化する。あるいは分子間相互作用が変化する。置換基が窒素原子を含む場合、最大発光波長を長波長化させることができる。あるいは置換基が窒素原子を含む場合、電極界面もしくは電子輸送性やホール輸送性、ホールトラップ型発光材料、発光材料として使用した際に100%の高濃度で使用するといった用途に用いることができる。

【0063】

以上のように例示化合物をA乃至B群として挙げた。これら化合物は基本骨格自体で緑色発光するものである。また本発明に係る有機化合物の基本骨格は置換基を設けることにより緑から更に長波長化、具体的には緑色に発光しうる。また一般式[1]で示す有機化

50

化合物は例示化合物に限らず有機発光素子のホスト材料や電子輸送層や電子注入層やホール輸送層やホール注入層やホールブロッキング層等に用いても良い。その場合有機発光素子の発光色は緑に限らずより具体的には赤でも良いし、白色でも良いし、中間色でもよい。また赤色を発光する有機発光素子の発光層のアシスト材料やホスト材料に用いることもできる。

【0064】

(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。

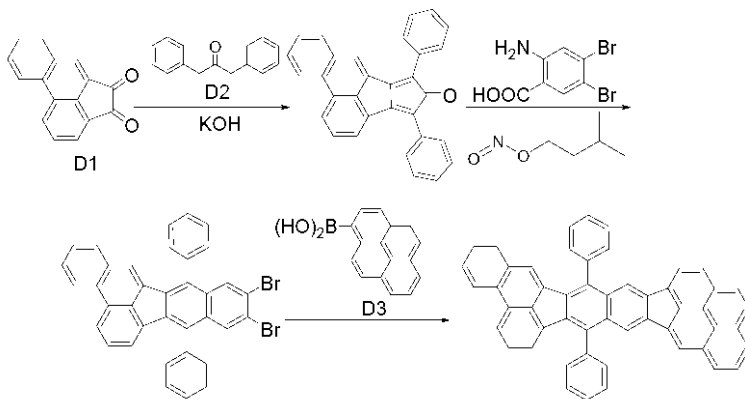
【0065】

このうち下記式において置換基を導入する場合には、導入する位置の水素原子を他の置換基に置き換えて合成することができる。置き換える置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基などが挙げられる。

【0066】

【化12】

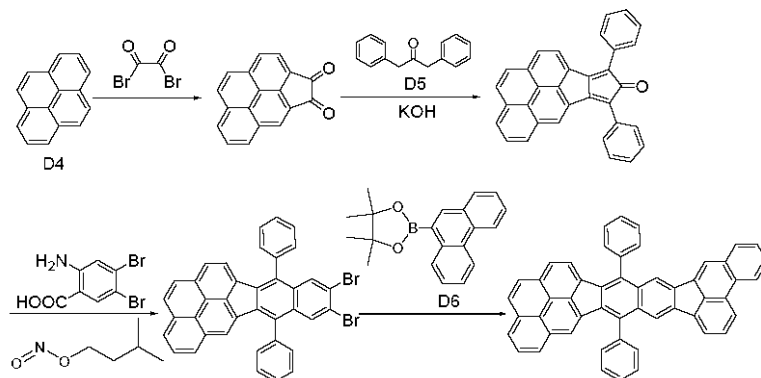
合成ルート1



【0067】

【化13】

合成ルート2



【0068】

(その他有機化合物と原料)

上記反応式のうちD1乃至D3をそれぞれかえることで種々の有機化合物を合成することができる。その具体例を表1に合成化合物として示す。下記表は、合成化合物を得るための原料であるD1乃至D3も示す。

【0069】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

| | D 1 | D 2 | D 3 | 例示化合物番号 |
|-------|-----|-----|-----|---------|
| 合成例 1 | | | | A 2 |
| 合成例 2 | | | | A 5 |
| 合成例 3 | | | | A 7 |
| 合成例 4 | | | | A 8 |
| 合成例 5 | | | | A 9 |
| 合成例 6 | | | | A 10 |
| 合成例 7 | | | | A 12 |

10

20

30

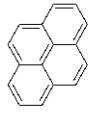
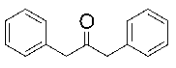
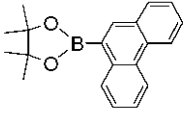
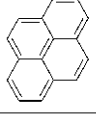
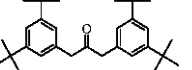
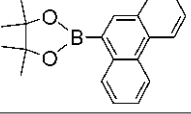
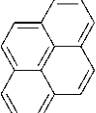
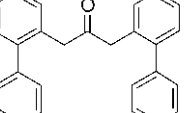
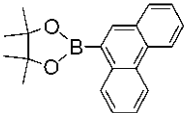
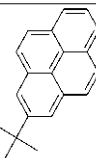
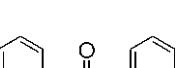
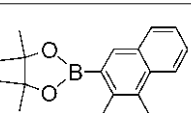
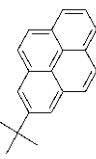
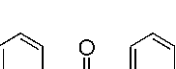
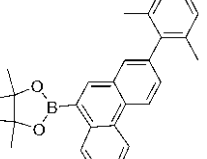
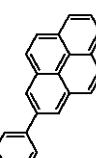

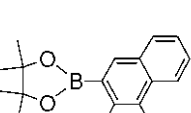
【 0 0 7 0 】

また、同様に上記反応式のうち D 4 乃至 D 6 をそれぞれかえることで種々の有機化合物を合成することができる。その具体例を表 2 に合成化合物として示す。下記表は、合成化合物を得るための原料である D 4 乃至 D 6 も示す。

【 0 0 7 1 】

【表 2】

表 2

| | D 4 | D 5 | D 6 | 例示化合物番号 |
|--------|---|---|---|---------|
| 合成例 8 |  |  |  | A 3 |
| 合成例 9 |  |  |  | A 2 5 |
| 合成例 10 |  |  |  | A 2 6 |
| 合成例 11 |  |  |  | A 2 9 |
| 合成例 12 |  |  |  | A 3 1 |
| 合成例 13 |  |  |  | A 3 4 |

【0072】

(有機発光素子の説明)

次に、本発明に係る有機発光素子を説明する。

【0073】

本発明に係る有機発光素子は、一对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。この有機化合物層が一般式 [1] で表される有機化合物を有する。

【0074】

有機発光素子とは、前記陽極および前記陰極からキャリアを注入することで前記有機化合物層中の発光性有機化合物の励起子を生成させ、該励起子が基底状態にもどる際に光を放出する素子である。

【0075】

この有機化合物層が発光層である場合、発光層は本発明に係る有機化合物のみから構成されていても良いし、発光層には他の成分が存在しても良い。

【0076】

発光層が本発明に係る有機化合物を一部有しても良い場合とは、本発明に係る有機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。

【0077】

ここで主成分と副成分とは、発光層を構成する化合物の中で重量比が最も大きいものを主成分と呼び、主成分よりも重量比が小さいものを副成分と呼ぶ。

【0078】

10

20

30

40

50

主成分である材料は、ホスト材料と呼ぶこともできる。

【0079】

副成分である材料は、ドーパント（ゲスト）材料である。他にも発光アシスト材料、電荷注入材料を副成分として挙げることができる。

【0080】

なお、本発明に係る有機化合物をゲスト材料として用いる場合、ホスト材料に対するゲスト材料の濃度は0.01wt%以上20wt%以下であることが好ましく、0.5wt%以上10wt%以下であることがより好ましい。

【0081】

本発明者らは種々の検討を行い、本発明の前記一般式[1]で表される有機化合物を発光層のホスト材料またはゲスト材料、特にゲスト材料として用いた素子が高効率で高輝度な光出力を有し、極めて耐久性が高いことを見出した。

【0082】

以下に、本発明に係る有機化合物を用いた有機発光素子の例を示す。

【0083】

本発明に係る有機化合物を用いて作製され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、陰極を設けたものが挙げられる。あるいは順次、陽極、ホール輸送層、発光層、ホール・エキシトンプロッキング層、電子輸送層、陰極を設けたものが挙げられる。ただし、これら5種の多層型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2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。

【0084】

本発明に係る一般式[1]で表される有機化合物は、該発光素子の有機化合物層としていずれの層構成でも使用することができる。

【0085】

ここで、本発明の有機化合物以外にも、必要に応じて従来公知のホール注入性化合物や輸送性化合物やホスト材料であるホスト化合物や発光性化合物や電子注入性化合物や電子輸送性化合物等を一緒に使用することができる。これらは低分子系及び高分子系のいずれでもよい。

【0086】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

【0087】

ホール注入性化合物あるいはホール輸送性化合物としては、ホール移動度が高い材料であることが好ましい。正孔注入性能あるいは正孔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が、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0088】

ホスト化合物としては、具体的な構造式を表3に示す。ホスト化合物は表3に示す構造式を有する誘導体である化合物であってもよい。またそれ以外に、縮環化合物（例えば、フルオレン誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、カルバゾール誘導体、キノキサリン誘導体、キノリン誘導体等）、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、有機亜鉛錯体、及びトリフェニルアミン誘導体、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が

10

20

30

40

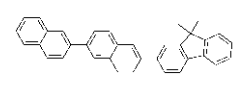
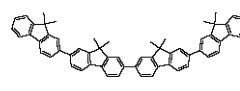
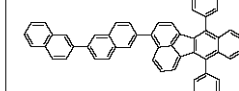
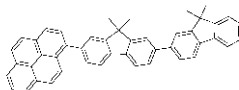
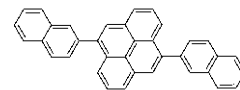
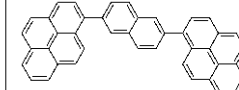
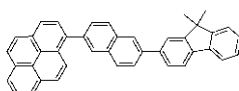
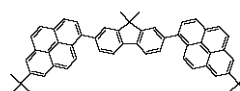
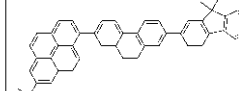
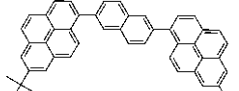
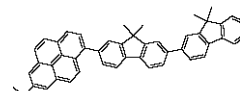
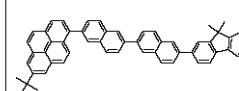
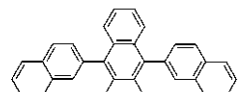
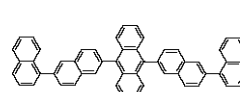
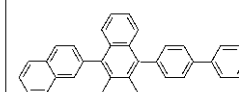


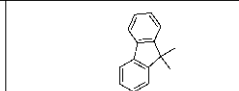
50

、もちろんこれらに限定されるものではない。

【 0 0 8 9 】

【 表 3 - 1 】

表 3

| H 1 | H 2 | H 3 |
|---|---|---|
|  |  |  |
| H 4 | H 5 | H 6 |
|  |  |  |
| H 7 | H 8 | H 9 |
|  |  |  |
| H 1 0 | H 1 1 | H 1 2 |
|  |  |  |
| H 1 3 | H 1 4 | H 1 5 |
|  |  |  |
| H 1 6 | H 1 7 | H 1 8 |
|  |  |  |

10

20

30

【 0 0 9 0 】

【表 3 - 2】

表3の続き

| H 1 9 | H 2 0 | H 2 1 |
|-------|-------|-------|
| | | |
| H 2 2 | H 2 3 | H 2 4 |
| | | |
| H 2 5 | H 2 6 | H 2 7 |
| | | |
| H 2 8 | | |
| | | |

10

20

【 0 0 9 1 】

電子注入性化合物あるいは電子輸送性化合物としては、ホール注入性化合物あるいはホール輸送性化合物のホール移動度とのバランス等を考慮し選択される。電子注入性能あるいは電子輸送性能を有する化合物としては、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が、もちろんこれらに限定されるものではない。

30

【 0 0 9 2 】

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、タンゲステン等の金属単体あるいはこれらの合金、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である。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でもよい。これらの電極物質は単独で使用してもよいし複数併用して使用してもよい。また、陽極は一層構成でもよく、多層構成でもよい。

【 0 0 9 3 】

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単独で使用してもよいし、複数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。

40

【 0 0 9 4 】

本発明に係る有機発光素子において、本発明に係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

50

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。

【0095】

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1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。さらに必要に応じて、公知の可塑性、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を併用してもよい。

10

【0096】

(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。

【0097】

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。

【0098】

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。

20

【0099】

次に、本発明に係る有機発光素子を使用した表示装置について説明する。

【0100】

図1は、本発明に係る有機発光素子とそれを駆動するためのスイッチング素子としてのTFTを有する基板の断面構造を示した模式図である。構造の詳細を以下に説明する。

【0101】

図1の表示装置3は、ガラス等の基板31とその上部にTFT又は有機化合物層を保護するための防湿膜32が設けられている。また符号33はCr等の金属のゲート電極33である。符号34はゲート絶縁膜34であり35は半導体層である。

30

【0102】

TFT素子38は半導体膜35とドレイン電極36とソース電極37とを有している。TFT素子38の上部には絶縁膜39が設けられている。コンタクトホール(スルーホール)310を介して有機発光素子の陽極311とソース電極37とが接続されている。

【0103】

有機化合物層312は本図では多層の有機化合物層を1つの層の如き図示をしている。陰極313の上には有機発光素子の劣化を抑制する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。

【0104】

有機発光素子はTFT素子により発光輝度が制御される。有機発光素子を複数面内に設けることでそれぞれの発光輝度により画像を表示することができる。

40

【0105】

本発明の有機発光素子を用いた表示装置を駆動することにより、良好な画質で、長時間表示にも安定な表示が可能になる。

【実施例】

【0106】

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。

【0107】

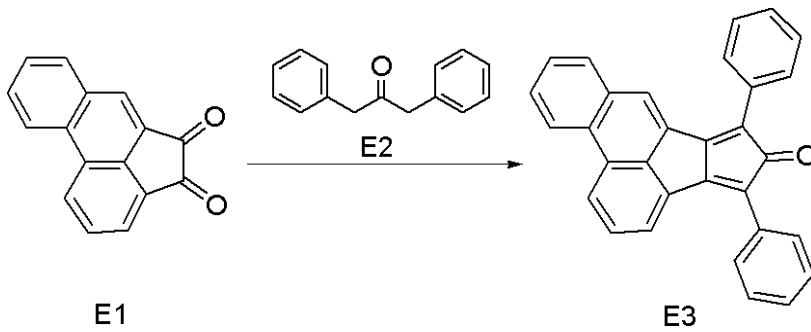
(実施例1)

[例示化合物A2の合成]

50

【0108】

【化14】



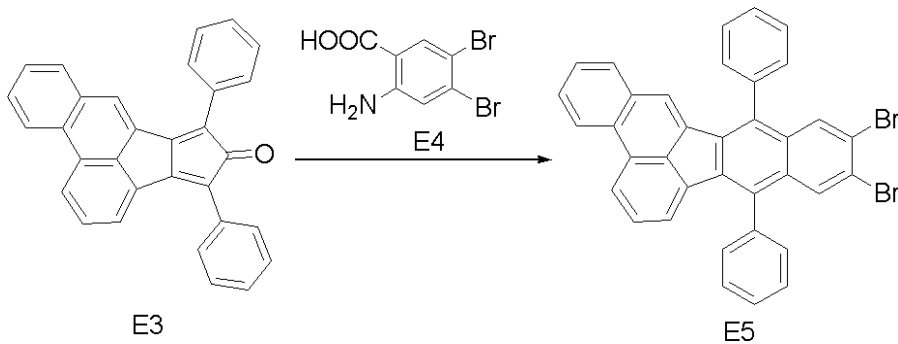
10

【0109】

E1 5.8 g (25 mmol)、E2 5.3 g (25 mmol) をエタノール 100 ml 中に入れ、60 度まで加熱した後、5 M 水酸化ナトリウム水溶液 10 ml を滴下した。滴下終了後 80 度に加熱して 2 時間攪拌した後冷却後、析出物のろ過を行い、水、エタノールで洗浄した後、80 で減圧加熱乾燥を行い濃緑色の固体 E3 を 8.1 g (収率：80%) 得た。

【0110】

【化15】



20

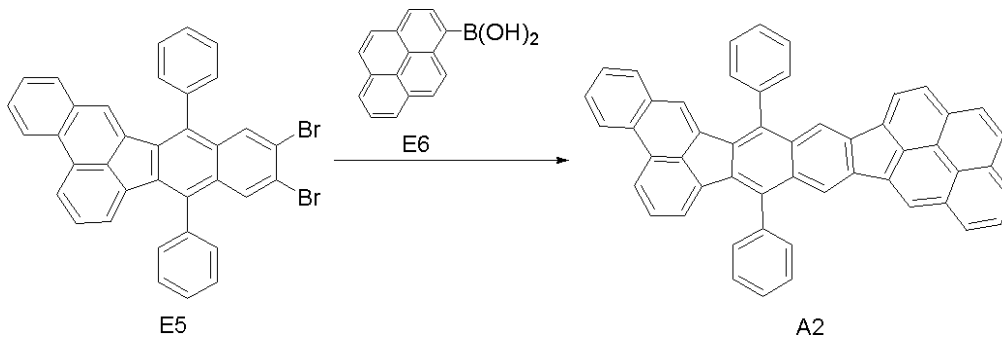
【0111】

次に、E3 3.0 g (7.3 mmol)、E4 3.2 g (8.0 mmol) をトルエン 80 ml 中に入れ、80 度まで加熱した後、亜硝酸イソアミル 0.94 g (8.0 mmol) をゆっくり滴下した後、110 で 3 時間攪拌を行った。冷却後、水 100 ml × 2 回で洗浄した。この有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、この溶液を濾過後、ろ液を濃縮して茶褐色液体を得た。これをカラムクロマトグラフィー (トルエン：ヘプタン = 1：1) にて精製後、クロロホルムとエタノールで再結晶を行い黄結晶の E5 を 3.2 g (収率：72%) 得た。

30

【0112】

【化16】



40

【0113】

次に、E5 2.2 g (3.6 mmol)、1-ピレンボロン酸 1.8 g (7.2 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 660 mg (0.7

50

2 mmol)、トリシクロヘキシルホスフィン 800 mg (2.9 mmol)、ジアザピシクロウンデセン 5.4 ml、ジメチルホルムアミド 36 mlを還流するまで過熱し、6時間攪拌した。冷却後、メタノール20 mlを加え、沈殿物をろ過した。この粉末をクロロホルム50 mlに溶かし、水100 ml x 2回で洗浄した。この有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、この溶液を濾過後、ろ液を濃縮して黄色液体を得た。これをカラムクロマトグラフィー(トルエン:ヘプタン=1:4)にて精製後、クロロホルムとメタノールで再結晶を行い黄結晶のA2を1.1 g(収率:51%)得た。

【0114】

例示化合物A2の 1×10^{-5} mol/Lにおけるトルエン溶液の発光スペクトルは、日立製F-4500を用いて、350 nmの励起波長においてフォトルミネッセンスの測定を行った結果、485 nmに最大強度を有するスペクトルを得た。

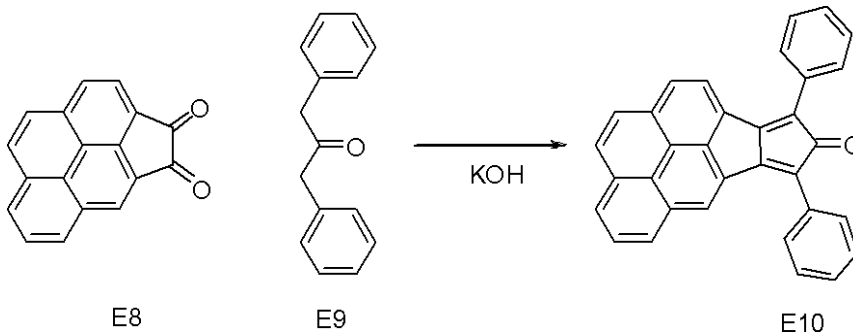
【0115】

(実施例2)

[例示化合物A3の合成]

【0116】

【化17】

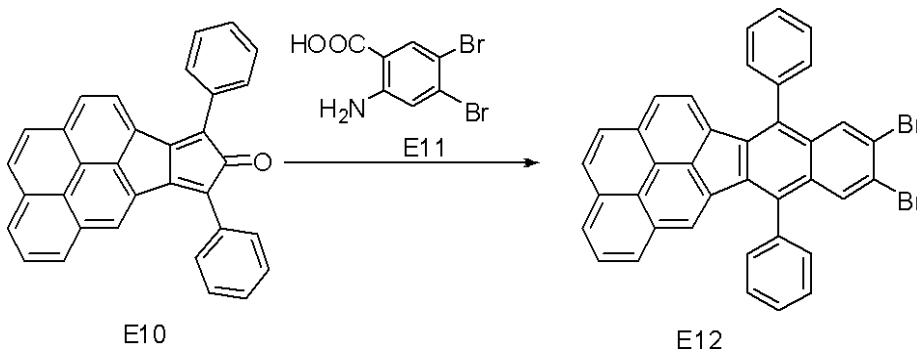


【0117】

E8 13 g (50 mmol)、E9 11 g (50 mmol)をエタノール200 ml中に入れ、60度まで加熱した後、5 M水酸化ナトリウム水溶液20 mlを滴下した。滴下終了後80度に加熱して2時間攪拌した後冷却後、析出物をろ過を行い、水、エタノールで洗浄した後、80 で減圧加熱乾燥を行い濃緑色の固体E6を18 g(収率:85%)得た。

【0118】

【化18】



【0119】

次に、E10 4.3 g (10 mmol)、E11 3.2 g (11 mmol)をトルエン100 ml中に入れ、80 まで加熱した後、亜硝酸イソアミル 1.3 g (11 mmol)をゆっくり滴下した後、110 で5時間攪拌を行った。冷却後、水100 ml x 2回で洗浄した。この有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、この溶液を濾過後、ろ液を濃縮して茶褐色液体を得た。これをカラムクロマトグラフィー(トルエン:ヘプタン=1:1)にて精製後、クロロホルムとエタノールで再結晶を行い

10

20

30

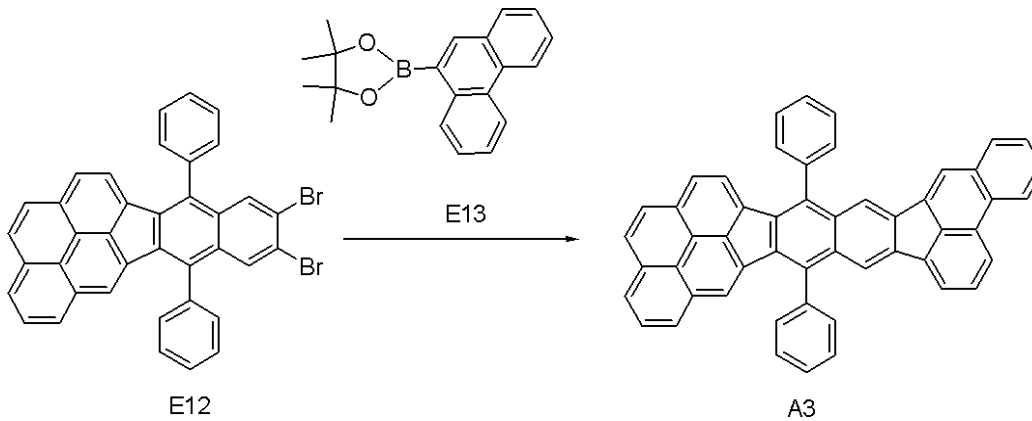
40

50

黄結晶の E 1 2 を 5 . 4 g (収率 : 8 5 %) 得た。

【 0 1 2 0 】

【 化 1 9 】



10

【 0 1 2 1 】

次に、E 1 2 1 . 3 g (2 . 0 m m o l)、E 1 3 0 . 9 1 g (3 . 0 m m o l)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) 0 . 3 7 g (0 . 4 m m o l)、トリシクロヘキシルホスフィン 0 . 4 5 g (1 . 6 m m o l)、ジアザビシクロウンデセン 3 . 0 m l、ジメチルホルムアミド 5 m l を還流するまで過熱し、8 時間攪拌した。冷却後、メタノール 5 0 m l を加え、沈殿物をろ過した。この粉末をクロロホルム 1 0 0 m l に溶かし、ろ液を、水 1 0 0 m l × 2 回で洗浄した。この有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、この溶液を濾過後、ろ液を濃縮して黄色液体を得た。これをカラムクロマトグラフィー (トルエン : ヘプタン = 1 : 4) にて精製後、クロロホルム / メタノールで再結晶を行い黄結晶の A 3 を 0 . 3 9 g (収率 : 3 0 %) 得た。

20

【 0 1 2 2 】

例示化合物 A 3 の 1×10^{-5} m o l / L ににおけるトルエン溶液の発光スペクトルは、日立製 F - 4 5 0 0 を用いて、3 5 0 n m の励起波長においてフォトルミネッセンスの測定を行った結果、4 8 5 n m に最大強度を有するスペクトルを得た。

【 0 1 2 3 】

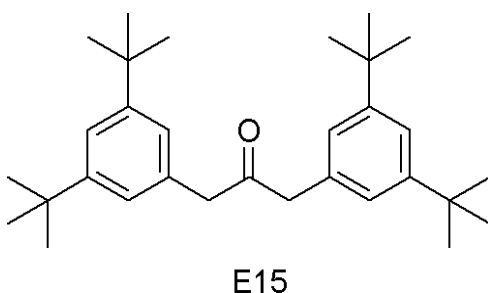
(実施例 3)

[例示化合物 A 5 の合成]

実施例 1 で用いられる有機化合物 E 2 を E 1 5 に変更する以外は実施例 1 と同様の反応、精製で A 5 を得た。

【 0 1 2 4 】

【 化 2 0 】



40

【 0 1 2 5 】

例示化合物 A 5 の 1×10^{-5} m o l / L ににおけるトルエン溶液の発光スペクトルは、日立製 F - 4 5 0 0 を用いて、3 5 0 n m の励起波長においてフォトルミネッセンスの測定を行った結果、4 8 8 n m に最大強度を有するスペクトルを得た。

【 0 1 2 6 】

(実施例 4)

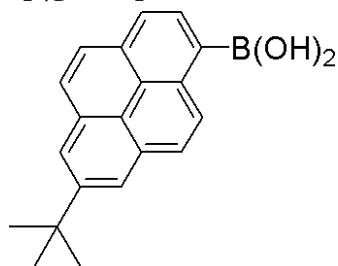
50

【例示化合物 A 1 0 の合成】

実施例 1 で用いられる有機化合物 E 2 を E 1 5、1 - ピレンボロン酸を E 1 6 に変更する以外は実施例 1 と同様の反応、精製で A 1 0 を得た。

【0 1 2 7】

【化 2 1】



E16

【0 1 2 8】

例示化合物 A 1 0 の $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ におけるトルエン溶液の発光スペクトルは、日立製 F - 4 5 0 0 を用いて、3 5 0 nm の励起波長においてフォトルミネッセンスの測定を行った結果、4 9 0 nm に最大強度を有するスペクトルを得た。

【0 1 2 9】

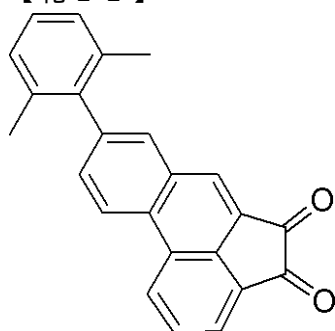
(実施例 5)

【例示化合物 A 1 1 の合成】

実施例 1 で用いられる有機化合物 E 1 を E 1 7、1 - ピレンボロン酸を E 1 6 に変更する以外は実施例 1 と同様の反応、精製で A 1 1 を得た。

【0 1 3 0】

【化 2 2】



E17

【0 1 3 1】

例示化合物 A 1 1 の $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ におけるトルエン溶液の発光スペクトルは、日立製 F - 4 5 0 0 を用いて、3 5 0 nm の励起波長においてフォトルミネッセンスの測定を行った結果、4 9 0 nm に最大強度を有するスペクトルを得た。

【0 1 3 2】

(実施例 6)

【例示化合物 A 2 6 の合成】

実施例 2 で用いられる有機化合物 E 9 を E 1 8 に変更する以外は実施例 1 と同様の反応、精製で A 2 6 を得た。

【0 1 3 3】

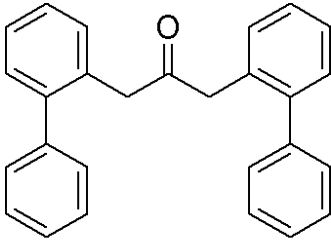
10

20

30

40

【化23】



E18

【0134】

例示化合物A26の 1×10^{-5} mol/Lにおけるトルエン溶液の発光スペクトルは、日立製F-4500を用いて、350 nmの励起波長においてフォトルミネッセンスの測定を行った結果、488 nmに最大強度を有するスペクトルを得た。

【0135】

(実施例7乃至12)

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/ホール・エキシトンブロッキング層/電子輸送層/陰極)とした。ガラス基板上に100 nmのITOをパターニングした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を 10^{-5} Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着して連続製膜し、対向する電極面積が 3 mm^2 になるようにした。

ホール輸送層(40 nm) G-1

発光層(30 nm) ホストG-2、ゲスト: 例示化合物 (重量比 5%)

ホール・エキシトンブロッキング層(10 nm) G-3

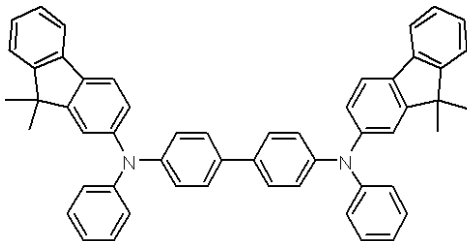
電子輸送層(30 nm) G-4

金属電極層1(1 nm) LiF

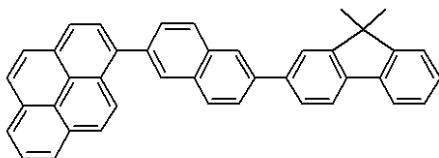
金属電極層2(100 nm) Al

【0136】

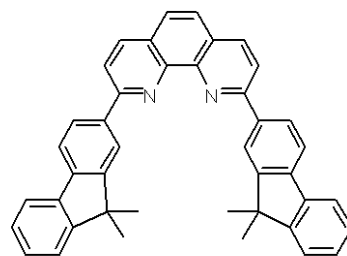
【化24】



G-1



G-3



G-4

【0137】

EL素子の特性は、電流電圧特性をヒューレッドパッカー社製・微小電流計4140 Bで測定し、発光輝度は、トプコン社製BM7で測定した。

【0138】

実施例7乃至実施例12の発光効率と電圧を表4に示す。

【0139】

10

20

30

40

50

【表 4】

表4

| | ゲスト | G-2 | 発光効率(cd/A) | 電圧(V) |
|-------|-----|-----|------------|-------|
| 実施例7 | A2 | H8 | 14.5 | 3.3 |
| 実施例8 | A5 | H6 | 15.0 | 3.2 |
| 実施例9 | A5 | H21 | 14.6 | 3.2 |
| 実施例10 | A10 | H21 | 14.7 | 3.3 |
| 実施例11 | A11 | H9 | 15.1 | 3.4 |
| 実施例12 | A26 | H15 | 15.0 | 3.6 |

【0140】

10

(実施例13乃至17)

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とした。多層構成は陽極、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、陰極の順である。

【0141】

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。

【0142】

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する。さらに、透明性陽極としてITOをスパッタリング法にて80nmの膜厚で形成する。次に、この陽極周辺部にポリイミド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する。さらに、この基板表面に対してUV洗浄を施す。

20

【0143】

更に、以下の有機層を 10^{-5} Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着して連続製膜した後に、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する。形成した後に、窒素雰囲気中において、封止する。

【0144】

以上により、有機発光素子を形成する。

ホール注入層(135nm) G-11

ホール輸送層(10nm) G-12

発光層(35nm) ホストG-13、ゲスト：例示化合物(重量比 2%)

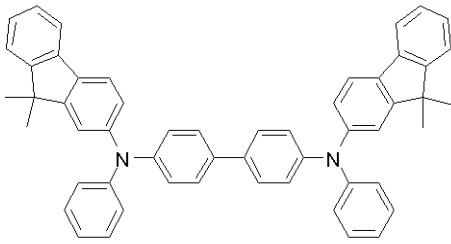
電子輸送層(10nm) G-14

電子注入層(70nm) G-15(重量比 80%)、Li(重量比 20%)

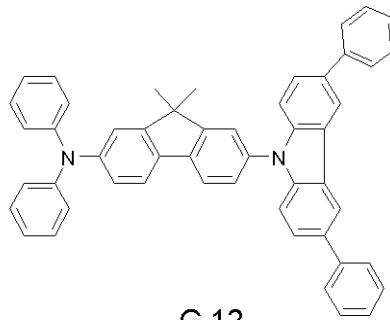
30

【0145】

【化25】

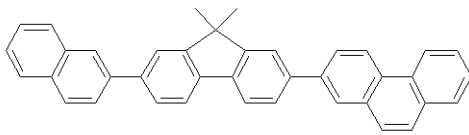


G-11

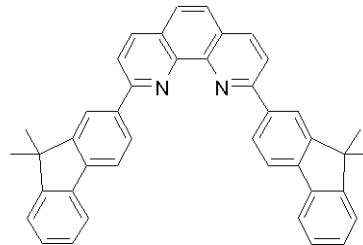


G-12

10



G-14



G-15

【0146】

EL素子の特性は、電流電圧特性をヒューレッドパッカー社製・微小電流計4140 Bで測定し、発光輝度は、トプコン社製BM7で測定した。

【0147】

実施例13乃至実施例17の発光効率と電圧を表5に示す。

【0148】

【表5】

表5

| | ゲスト | G-13 | 発光効率(cd/A) | 電圧(V) |
|-------|-----|------|------------|-------|
| 実施例13 | A2 | H9 | 24.6 | 3.7 |
| 実施例14 | A5 | H4 | 24.8 | 3.9 |
| 実施例15 | A10 | H22 | 24.8 | 4.0 |
| 実施例16 | A11 | H7 | 25.0 | 4.1 |
| 実施例17 | A26 | H7 | 24.7 | 3.8 |

20

30

【0149】

(結果と考察)

本発明に係わる有機化合物は高い量子収率と緑に適した発光を有する新規化合物であり、有機発光素子に用いた場合、良好な発光特性を有する発光素子を作ることができる。

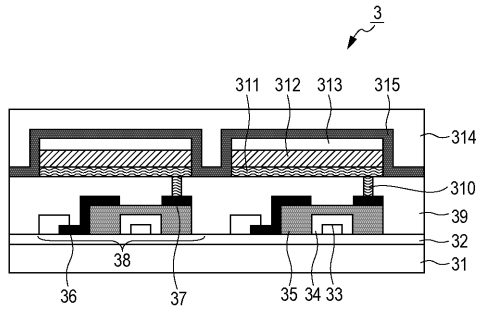
【符号の説明】

【0150】

- 38 TFT素子
- 310 コンタクトホール(スルーホール)
- 311 陽極
- 312 有機層
- 313 陰極

40

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 11/06 6 4 0

(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 水島 英一郎

(56)参考文献 特開2005-68087(JP,A)
特開2010-18574(JP,A)
特開2009-280522(JP,A)
特開2009-126848(JP,A)
特開2009-149612(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 C 1 3 / 6 2
C 0 9 K 1 1 / 0 6
H 0 1 L 5 1 / 5 0
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)