

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5523021号
(P5523021)

(45) 発行日 平成26年6月18日(2014.6.18)

(24) 登録日 平成26年4月18日(2014.4.18)

(51) Int. Cl.		F I	
C07D 471/04	(2006.01)	C07D 471/04	1 1 2 Z
C09K 11/06	(2006.01)	C07D 471/04	C S P
H01L 51/50	(2006.01)	C09K 11/06	6 5 0
		H05B 33/14	A
		H05B 33/22	B

請求項の数 10 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2009-194110 (P2009-194110)
(22) 出願日	平成21年8月25日 (2009.8.25)
(65) 公開番号	特開2011-46616 (P2011-46616A)
(43) 公開日	平成23年3月10日 (2011.3.10)
審査請求日	平成24年8月9日 (2012.8.9)

(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	100096828 弁理士 渡辺 敬介
(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
(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
(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

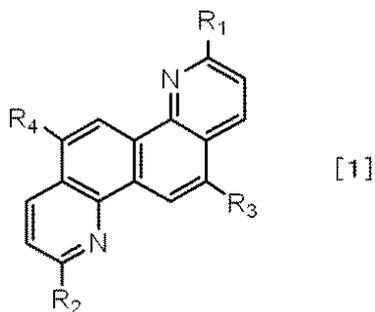
(54) 【発明の名称】 複素環化合物及びこれを用いた有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 [1] で示されることを特徴とする、複素環化合物。

【化 1】



(式 [1] において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ水素原子、アルキル基、3環以下のアリー
ル基又は3環以下の複素環基である。 R_1 及び R_2 は、それぞれ同じであっても異なってい
てもよい。前記 R_1 及び前記 R_2 のいずれかが前記アルキル基である場合、前記アルキル基
は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基のいずれかから
選択される置換アミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、並びにシ
アノ基から選ばれる置換基をさらに有してもよい。

前記 R₁ 及び前記 R₂ のいずれかが 3 環以下のアリール基である場合、前記 3 環以下のアリール基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基のいずれかから選択される置換アミノ基、アルコキシル基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、並びにシアノ基から選ばれる置換基をさらに有してもよい。

前記 R₁ 及び前記 R₂ のいずれかが 3 環以下の複素環基である場合、前記 3 環以下の複素環基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基のいずれかから選択される置換アミノ基、アルコキシル基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、並びにシアノ基から選ばれる置換基をさらに有してもよい。

10

式 [1] において、R₃ 及び R₄ は、それぞれ水素原子、3 環以下のアリール基又は 3 環以下の複素環基であり、R₃ 及び R₄ のいずれかは、3 環以下のアリール基又は 3 環以下の複素環基である。R₃ 及び R₄ は、それぞれ同じであっても異なってもよい。

前記 R₃ 及び前記 R₄ のいずれかが 3 環以下のアリール基である場合、前記 3 環以下のアリール基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基のいずれかから選択される置換アミノ基、アルコキシル基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、並びにシアノ基から選ばれる置換基をさらに有してもよい。

前記 R₃ 及び前記 R₄ のいずれかが 3 環以下の複素環基である場合、前記 3 環以下の複素環基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基のいずれかから選択される置換アミノ基、アルコキシル基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、並びにシアノ基から選ばれる置換基をさらに有してもよい。

20

【請求項 2】

前記 R₁、R₂、R₃ 及び R₄ が、それぞれ独立に、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、インデニル基、ピフェニル基、ターフェニル基及びフルオレニル基から選択される 3 環以下のアリール基又はピリジル基、キノリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、カルバゾリル基、アクリジニル基及びフェナントロリル基から選択される前記 3 環以下の複素環基であることを特徴とする、請求項 1 に記載の複素環化合物。

30

【請求項 3】

前記 R₃ 及び R₄ が前記 3 環以下のアリール基であり、前記 3 環以下のアリール基が 2 - (9 , 9 - ジメチル) フルオレニル基であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の複素環化合物。

【請求項 4】

陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に配置され少なくとも発光層を有する有機化合物層と、から構成され、

該有機化合物層に請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の複素環化合物が含まれることを特徴とする、有機発光素子。

40

【請求項 5】

前記複素環化合物が、電子注入層又は電子輸送層に含まれ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】

青色を発光することを特徴とする、請求項 5 に記載の有機発光素子。

【請求項 7】

請求項 3 乃至 6 のいずれか一項に記載の有機発光素子を搭載した画素が複数設けられており、

さらに該有機発光素子に電気信号を供給する手段を有することを特徴とする、画像表示装置。

50

【請求項 8】

請求項 7 に記載の画像表示装置を含む表示部と、撮像光学系を含む撮像部と、を有することを特徴とする、撮像装置。

【請求項 9】

請求項 4 乃至 6 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 10】

請求項 4 乃至 6 のいずれか一項に記載の有機発光素子を露光光源として用いることを特徴とする、電子写真方式の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、複素環化合物及びこれを用いた有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は、陽極と陰極との間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟持させてなる発光素子である。また各電極から電子及びホール（正孔）を注入することにより、蛍光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態に戻る際に有機発光素子は光を放出する。

【0003】

20

有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は、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ことが挙げられる。このことから、有機発光素子は広汎な用途への可能性を示唆している。

【0004】

しかしながら、現状ではまだ改善の余地がある。具体的には、実用化を考える上で更なる高輝度の光出力あるいは高い光変換効率が必要となるからである。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体や湿気等による劣化等の耐久性の面において改善が必要である。さらに携帯機器用ディスプレイ等への応用を考えた場合は、素子自体の消費電力が低いことが必要となる。特に、電子注入層や電子輸送層の構成材料である電子注入輸送材料は、有機発光素子の駆動電圧、発光効率及び寿命に影響を与えるため、精力的に研究開発が行われている。しかし、現在のところ上記の問題が十分解決されたとはいえない状況である。また素子をフルカラーのディスプレイの構成部材として使用する場合、青色画素の劣化が最も早く進行するため、青色発光素子の高効率化、長寿命化を実現するための材料が求められている。

30

【0005】

上記の課題を解決する方法の1つとして、フェナントロリン及びアントラセン骨格を有する有機化合物が提案され、この有機化合物を有機発光素子の電子注入層又は電子輸送層の構成材料として使用する試みがなされている（特許文献1乃至4）。ただし、発光色相や効率や輝度や耐久性といった観点から更なる改善が必要である。

【0006】

40

一方、4,10-ジアザクリセン骨格を有する有機化合物及びその合成方法が提案されている（非特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開2007/064484号

【特許文献2】国際公開2007/064493号

【特許文献3】国際公開2007/127069号

【特許文献4】国際公開2007/130263号

【非特許文献】

50

【 0 0 0 8 】

【非特許文献1】Mutation Research, 586, 87-95 (2005)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記課題を解決するためになされるものであり、その目的は、低電圧駆動、及び高効率かつ高輝度な光出力を可能にし、かつ耐久性のある有機発光素子を提供することにある。

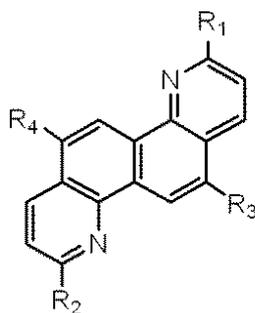
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明の複素環化合物は、下記一般式 [1] で示されることを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

【化1】



[1]

(式 [1] において、R₁及びR₂は、それぞれ水素原子、アルキル基、3環以下のアリール基又は3環以下の複素環基である。R₁及びR₂は、それぞれ同じであっても異なってもよい。前記R₁及び前記R₂のいずれかが前記アルキル基である場合、前記アルキル基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基のいずれかから選択される置換アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、並びにシアノ基から選ばれる置換基をさらに有してもよい。

前記R₁及び前記R₂のいずれかが3環以下のアリール基である場合、前記3環以下のアリール基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基のいずれかから選択される置換アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、並びにシアノ基から選ばれる置換基をさらに有してもよい。

前記R₁及び前記R₂のいずれかが3環以下の複素環基である場合、前記3環以下の複素環基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基のいずれかから選択される置換アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、並びにシアノ基から選ばれる置換基をさらに有してもよい。

式 [1] において、R₃及びR₄は、それぞれ水素原子、3環以下のアリール基又は3環以下の複素環基であり、R₃及びR₄のいずれかは、3環以下のアリール基又は3環以下の複素環基である。R₃及びR₄は、それぞれ同じであっても異なってもよい。

前記R₃及び前記R₄のいずれかが3環以下のアリール基である場合、前記3環以下のアリール基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基のいずれかから選択される置換アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、並びにシアノ基から選ばれる置換基をさらに有してもよい。

前記R₃及び前記R₄のいずれかが3環以下の複素環基である場合、前記3環以下の複素環基は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、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及びジトリルアミノ基のいずれかから選択される置換アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、並びにシアノ基から選ばれる置換基をさらに有してもよい。)

【発明の効果】

【0012】

本発明の複素環化合物は、電子親和性及び輸送性が高く、かつ安定性の高い化合物である。このため本発明によれば、低電圧駆動、及び高効率かつ高輝度な光出力を可能にし、かつ耐久性のあ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】

【0013】

【図1】本発明の有機発光素子を搭載した画像表示装置の例を示す断面概略図である。

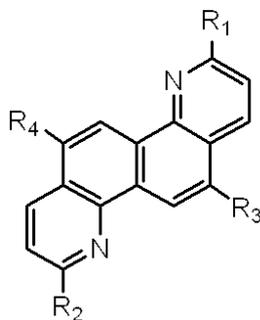
【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明に関して詳細に説明する。まず本発明の複素環化合物について説明する。本発明の複素環化合物は、下記一般式[1]で示される化合物である。

【0015】

【化2】



[1]

【0016】

式[1]において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換の3環以下のアリール基又は置換あるいは無置換の3環以下の複素環基である。

【0017】

R_1 及び R_2 で表わされるアルキル基として、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基、セカンダリーブチル基、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。

【0018】

R_1 及び R_2 で表わされる3環以下のアリール基として、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、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。

【0019】

R_1 及び R_2 で表わされる3環以下の複素環基として、ピリジル基、キノリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナントロリル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0020】

上記アルキル基、アリール基及び複素環基がさらに有してもよい置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ターシャリーブチル基等のアルキル基、ベンジル基等のアラールキル基、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、9,9-ジメチルフルオレニル基等のアリール基、ピリジル基、ピロリル基等の複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基等の置換アミノ基、

10

20

30

40

50

メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリーオキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シア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。

【0021】

尚、 R_1 及び R_2 は、それぞれ同じであっても異なってもよい。

【0022】

式[1]において、 R_3 及び R_4 は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換の3環以下のアリール基又は置換あるいは無置換の3環以下の複素環基である。

【0023】

R_3 及び R_4 で表わされる3環以下のアリール基として、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、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。

10

【0024】

R_3 及び R_4 で表わされる3環以下の複素環基として、ピリジル基、キノリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナントロリル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0025】

上記アリール基及び複素環基がさらに有してもよい置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ターシャリーブチル基等のアルキル基、ベンジル基等のアラルキル基、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、9,9-ジメチルフルオレニル基等のアリール基、ピリジル基、ピロリル基等の複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基等の置換アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリーオキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シア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。

20

【0026】

ただし、 R_3 及び R_4 のいずれかは、置換あるいは無置換の3環以下のアリール基又は置換あるいは無置換の3環以下の複素環基である。

【0027】

尚、 R_3 及び R_4 は、それぞれ同じであっても異なってもよい。また本発明において、良好な薄膜保持性及び適切なエネルギーギャップの実現という観点から、好ましくは、 R_3 及び R_4 が9,9-ジメチルフルオレニル基である。

30

【0028】

ところで、有機発光素子の構成材料には、材料を高純度化するための精製方法として昇華精製を利用できること、及び有機化合物層を形成する方法である真空蒸着法を利用できることが要求される。ここで昇華及び真空蒸着を行う際には、 10^{-3} Pa程度の高真空下において、有機発光素子の構成材料が300以上の温度にさらされることになる。このとき有機発光素子の構成材料の分子量が1000以上である場合、材料自体がより高い温度条件にさらされることになる。そうすると、材料自体が熱分解する可能性があり所望の物性が得られなくなることがある。従って、有機発光素子の構成材料として使用される本発明の複素環化合物は、分子量が1000以下であることが好ましい。

40

【0029】

本発明の複素環化合物の特長を以下に説明する。本発明の複素環化合物は、窒素原子が含まれている複素環化合物である4,10-ジアザクリセンを基本骨格とする化合物である。一般に、含窒素複素環化合物は、窒素原子の高い電気陰性度に起因して炭素原子が陽電荷を帯びるために電子親和性が高い。また基本骨格である4,10-ジアザクリセンは、4環からなる縮合多環複素環化合物であり、ピリジンやキノリン、フェナントロリン等の一般的に電子輸送性材料としてよく用いられる3環以下の縮合多環複素環化合物よりも共役平面が大きい。従って、本発明の複素環化合物を薄膜状態にすると、分子同士の重

50

なりが生じやすいので、電子の相互作用を通じた電子移動が起きやすくなる。即ち、本発明の複素環化合物からなる薄膜は高い電子移動度を有するので、本発明の複素環化合物は、電子注入層や電子輸送層の構成材料として有用である。また本発明の複素環化合物を電子注入層や電子輸送層の構成材料として有する有機発光素子は低電圧駆動が可能となる。

【0030】

ここで、本発明の複素環化合物によってもたらされる窒素原子導入による電子親和性向上の効果を確認するため、以下に示す方法により、4,10-ジアザクリセン及びクリセンの薄膜（スピコート膜）を作製した。そして、その薄膜からHOMO及びLUMO準位を測定し評価した。尚、評価結果は下記表1に示す通りである。

【0031】

[エネルギー順位の評価]

4,10-ジアザクリセンとトルエンとを混合し、濃度が0.1重量%のトルエン溶液を調製した。次に、この溶液をガラス板上に滴下し、最初に回転数500RPMで10秒、次に、回転数1000RPMで40秒スピコートを行い、薄膜（スピコート膜）を形成した。

【0032】

一方、クリセンとテトラヒドロフラン（THF）とを混合し、濃度が0.1重量%のTHF溶液を調製し、4,10-ジアザクリセンと同様の方法で薄膜を作製した。

【0033】

上記薄膜について、理研計器製AC-2を用いてイオン化ポテンシャルを測定し、得られた値に負の符号をつけたものをその化合物のHOMO準位とした。次に、日本分光製V-560により上記薄膜の吸収スペクトルを測定し、エネルギーギャップを算出した。尚、エネルギーギャップは、具体的には、吸収スペクトルの長波長側吸収端に接線を引き、その接線と波長軸が交わった点における波長のエネルギーとして算出した。さらに、HOMO準位にエネルギーギャップを足し合わせた値をLUMO準位とした。

【0034】

【表1】

	HOMO [eV]	LUMO [eV]	エネルギーギャップ [eV]
4,10-ジアザクリセン	-6.07	-2.80	3.27
クリセン	-5.87	-2.59	3.28

【0035】

上記表1に示すように、4,10-ジアザクリセンは、クリセンとほぼ同じエネルギーギャップを持ちながら、クリセンよりもHOMO及びLUMO準位が約0.2eV低い。従って、本発明の複素環化合物を、有機発光素子を構成する電子注入層又は電子輸送層に含めると、陰極や隣接する有機化合物層からの電子注入性が向上するので低電圧駆動が可能となる。また本発明の複素環化合物はホールブロック能力が高いので、発光層に隣接する電子輸送層に含ませると、発光層内にホールが閉じ込められ発光効率が高くなるので好ましい。

【0036】

ただし、4,10-ジアザクリセン骨格において、6位及び12位（式[1]のR₃、R₄に相当）の炭素原子は、電子密度が高く、求電子反応に対する反応性が最も高い。このため、6位及び12位の炭素原子に水素原子が結合している（置換基がない）場合、一重項酸素分子等の求電子反応（酸化反応）により化合物自体が分解する可能性がある。また本発明の複素環化合物を電子注入輸送性材料として利用する際に、電子を受容してアニオンラジカルとなった状態になると化合物自体の反応性はさらに増すと考えられる。このため、6位及び12位のいずれかは、上述したアリール基又は複素環基を置換するのが望ましい。

10

20

30

40

50

【0037】

一方で、4,10-ジアザクリセン骨格において、3位及び9位(式[1]の R_1 、 R_2 に相当)の炭素原子は、電気陰性度が炭素原子よりも高い窒素原子と結合している。このため、3位及び9位の炭素原子は、骨格内の他の炭素原子と比較してより陽電荷を帯びている。ここで3位及び9位の炭素原子に水素原子が結合していると、この水素原子が H^+ (プロトン)として解離することにより化合物自体が分解する可能性がある。本発明の複素環化合物を電子注入輸送性材料として使用する場合にはこのような分解反応は抑制されると考えられるが、化合物自体の耐久性をさらに向上させるために、3位及び9位に置換基を導入するのが好ましい。即ち、3位及び9位に、上述したアルキル基、アリール基又は複素環基を導入するのが好ましい。

10

【0038】

ところで、4,10-ジアザクリセン骨格の6位及び12位のいずれかにアリール基又は複素環基を導入することは、化学反応性の高い部分を保護する効果の他に、有機発光素子を作製する際の蒸着安定性や薄膜状態における結晶化抑制に対して大きな効果がある。

【0039】

一般にディスプレイの構成部材として青色発光する有機発光素子(青色発光素子)を用いる場合、青色発光素子に含まれる青色発光材料は、発光ピークが430nm~480nmの範囲にある。このため、青色発光素子の構成材料として使用される電子注入輸送性材料の吸収スペクトルは少なくとも430nm以下に存在しなくてはならない。吸収が430nmを超えた領域に存在すると、発光層で生じた青色発光を吸収したり、発光層に含まれる励起子(エキシトン)が有する励起エネルギーが共鳴的にかつ効率よく電子輸送層へ移動したりして、発光効率の著しい低下を招いてしまうからである。

20

【0040】

ここで、上記表1より4,10-ジアザクリセンの薄膜状態におけるエネルギーギャップは3.27eV(379nm)であり、置換基を導入しても青色領域のエネルギーギャップである2.88eV(430nm)に対して十分余裕がある。ただし、3位、6位、9位、12位に導入する置換基が4環以上の縮合多環芳香族基又は4環以上の縮合多環複素環基である場合、4環以上の縮合多環芳香族基や4環以上の縮合多環複素環基が有するエネルギーギャップはクリセンよりも小さいものとなる。このため、4環以上の縮合多環芳香族基や4環以上の縮合多環複素環基を4,10-ジアザクリセン骨格に導入すると、化合物自体のバンドギャップが著しく小さくなる。その結果、化合物自体が青色蛍光を呈し、かつストークスシフトが小さいことにより、430nm以上に吸収を有することになるので好ましくない。一方、フェニル基や3環以下の縮合多環芳香族基(ナフチル基、フェナンスリル基、フルオレニル基)は、紫外領域から近紫外領域に吸収を有しているので好ましい。同様に単環又は3環以下の縮合多環複素環基も紫外から近紫外領域に吸収を有しているので、好ましい。

30

【0041】

従って、本発明の複素環化合物を電子注入輸送材料として使用し、高効率の有機発光素子、特に、高効率の青発光素子を実現するためには、4,10-ジアザクリセン骨格の所定の位置に3環以下の縮合多環芳香族基や縮合多環複素環基を導入するのが好ましい。

40

【0042】

一方で、本発明の複素環化合物は、基本骨格中に有する窒素原子に起因する電子吸引力により電子注入性を備えている。このため本発明の複素環化合物を有機発光素子の構成材料として使用することで素子の駆動電圧を低下することができる。また本発明の複素環化合物は、基本骨格中に窒素原子が2つあるので、ピリジン、キノリン等のように基本骨格中に窒素原子が1つある化合物よりも駆動電圧を低下する効果が高い。

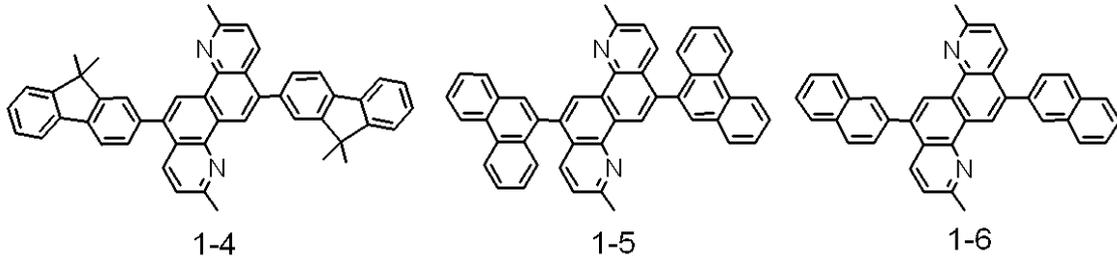
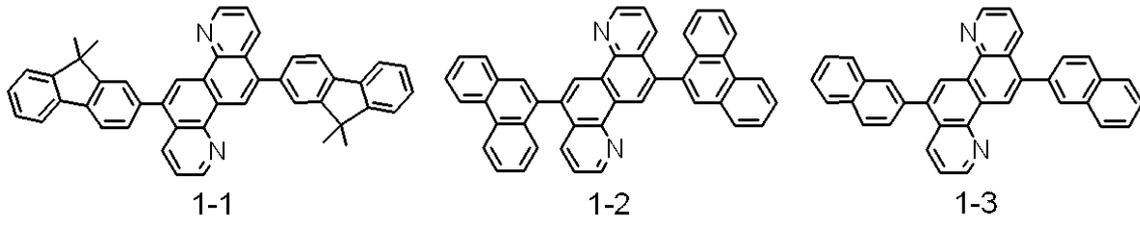
【0043】

本発明の複素環化合物の具体例を以下に挙げる。ただし、本発明はもちろんこれらに限定されるものではない。

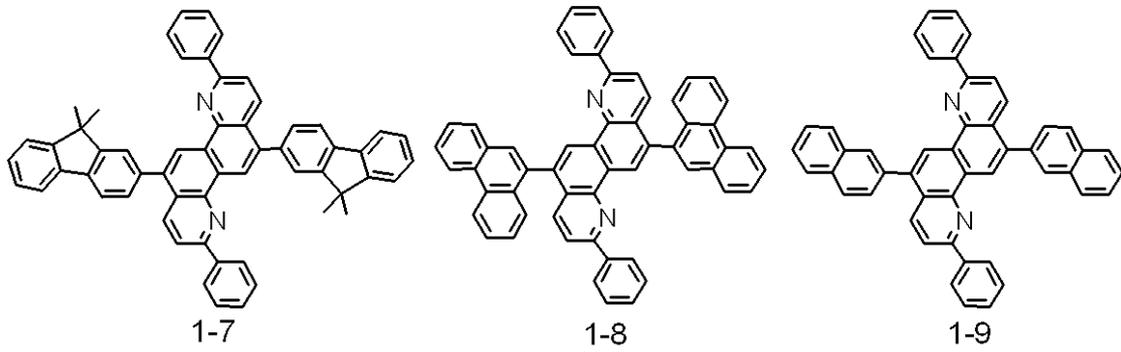
【0044】

50

【化 3】



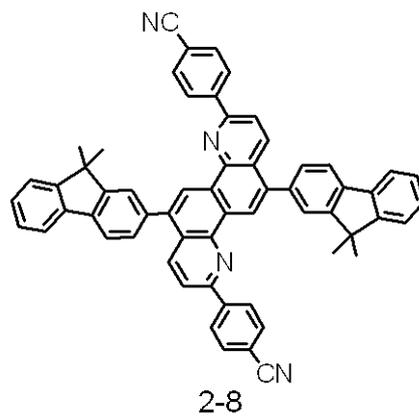
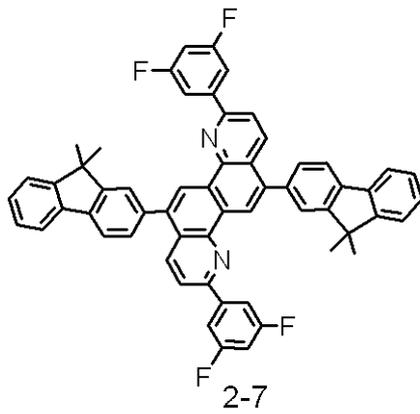
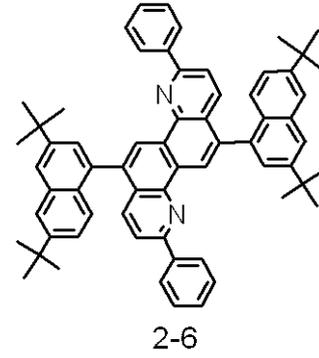
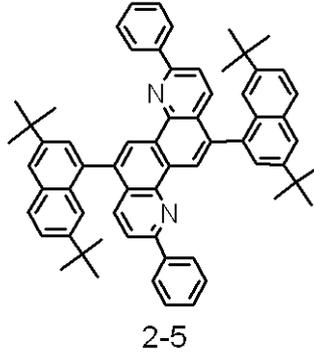
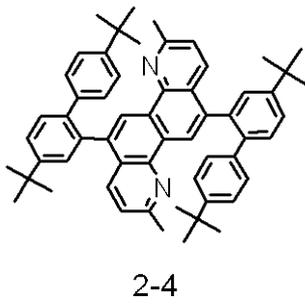
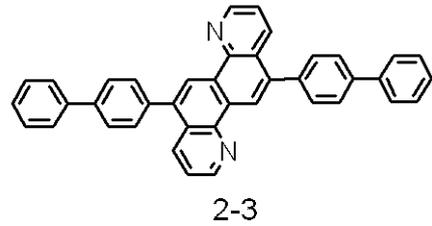
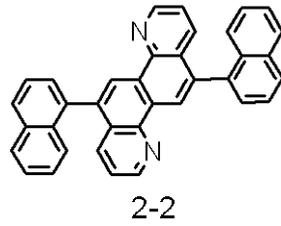
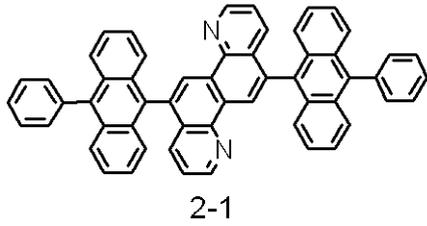
10



20

【 0 0 4 5 】

【化 4】



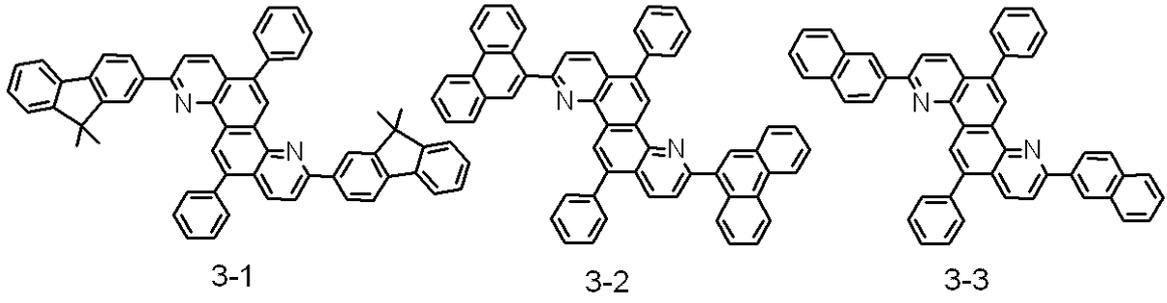
10

20

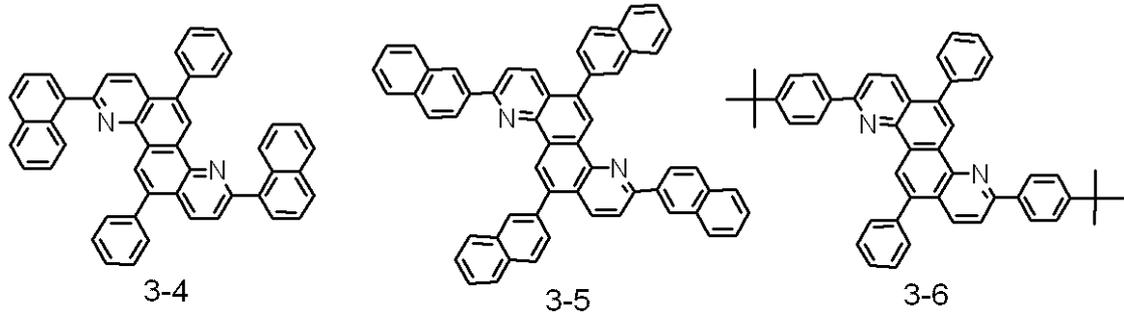
30

【 0 0 4 6 】

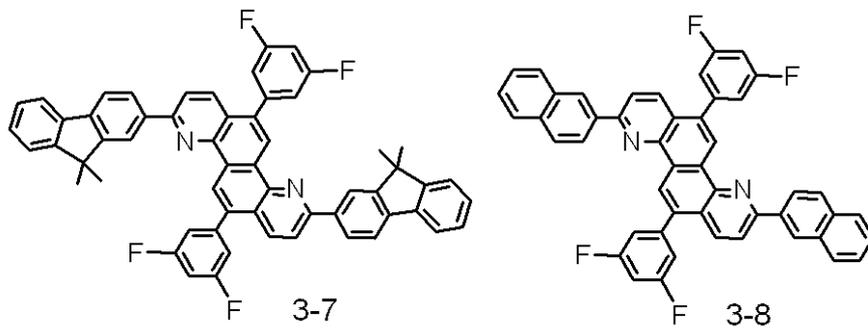
【化5】



10



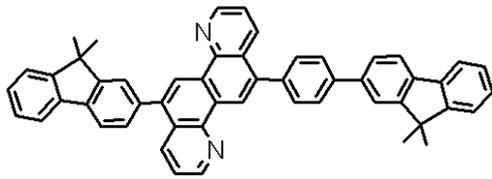
20



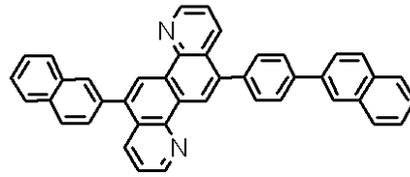
30

【0047】

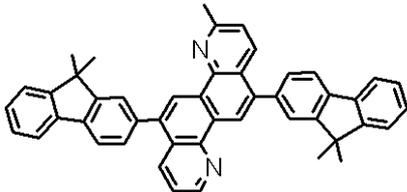
【化6】



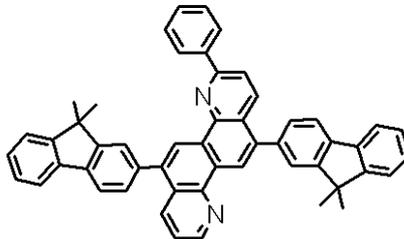
4-1



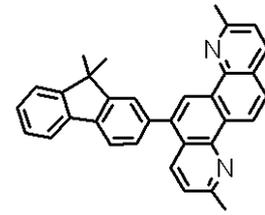
4-2



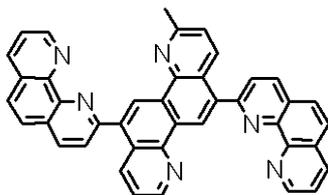
4-3



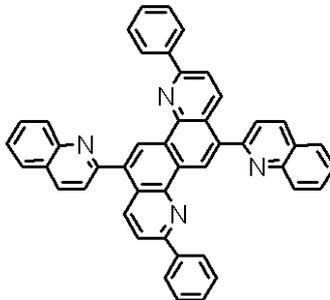
4-4



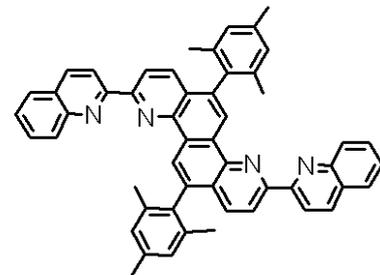
4-5



5-1



5-2



5-3

10

20

【0048】

次に、本発明の有機発光素子を説明する。

【0049】

本発明の有機発光素子は、陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持される有機化合物層と、から構成される。好ましくは、陽極及び陰極のいずれかが発光色に対して透明あるいは半透明（透過率がおよそ50%）である。また本発明の有機発光素子は、この有機化合物層に本発明の複素環化合物が含まれる。好ましくは、電子輸送層又は電子注入層に本発明の複素環化合物が含まれる。

30

【0050】

本発明において、電子注入（輸送）層は、本発明の複素環化合物のみで構成されていてもよいが、本発明の複素環化合物と他の電子注入（輸送）材料とで構成されていてもよい。ここで素子の構成部材として電子注入層及び電子輸送層が含まれる場合、電子注入層及び電子輸送層の構成材料を、例えば、以下に示す表のように設定することができる。

【0051】

40

【表 2】

電子輸送層	電子注入層
本発明の複素環化合物	(第2の) 電子注入輸送性材料
(第2の) 電子注入輸送性材料	本発明の複素環化合物
(なし)	本発明の複素環化合物＋ (第2の) 電子注入輸送性材料
本発明の複素環化合物	本発明の複素環化合物＋ (第2の) 電子注入輸送性材料
本発明の複素環化合物＋ (第2の) 電子注入輸送性材料	(第3の) 電子注入輸送性材料
(第2の) 電子注入輸送性材料	本発明の複素環化合物＋ (第3の) 電子注入輸送性材料

10

【0052】

また本発明の有機発光素子は、ホール輸送材料のキャリア移動度とのバランスや、発光層に含まれるホストと電子輸送材料とのHOMO準位差及びLUMO準位差を考慮して、有機発光素子が最も優れた特性を示すように層構成及び構成材料が適宜選択される。尚、本発明の複素環化合物と共に使用する第2の電子注入(輸送)材料の具体例については後述する。

20

【0053】

本発明の有機発光素子の具体的な構成例を以下に示す。ただし、以下に示す具体例はあくまでもごく基本的な素子構成であり、本発明はこれに限定されるものではない。

- (1) 陽極 / 発光層 / 陰極
- (2) 陽極 / ホール輸送層 / 電子輸送層 / 陰極
- (3) 陽極 / ホール輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- (4) 陽極 / ホール注入層 / ホール輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- (5) 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
- (6) 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

30

【0054】

また上記(1)乃至(6)に示される構成の他、電極と有機化合物層と界面に絶縁性層、接着層又は干渉層を設ける、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層から構成される等の多様な層構成をとることができる。

【0055】

本発明の有機発光素子においては、本発明の有機化合物以外にも、必要に応じて従来公知の化合物を併用して使用することができる。具体的には、下記に示される化合物を使用することができる。

- (a) 低分子系及び高分子系のホール注入性化合物・ホール輸送性化合物
- (b) 発光層のホストとなるホスト化合物
- (c) 発光性化合物
- (d) 電子注入性化合物・電子輸送性化合物

40

【0056】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

【0057】

ホール注入性化合物・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。正孔注入性能又は正孔輸送性能を有する低分子系材料・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。ただし本発明はこれらに限定されるものではない

50

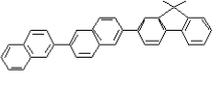
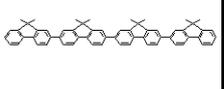
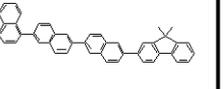
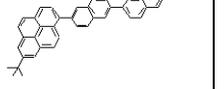
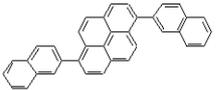
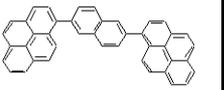
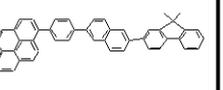
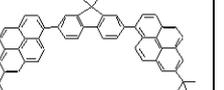
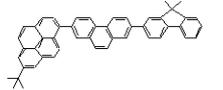
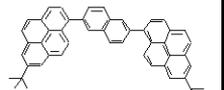
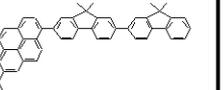
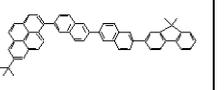
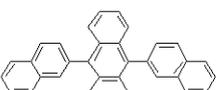
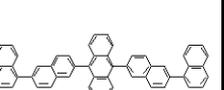
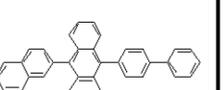
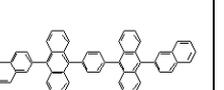
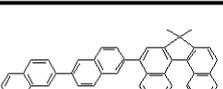
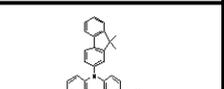
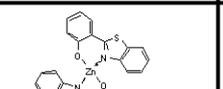
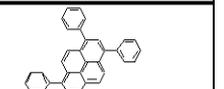
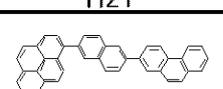
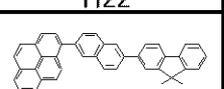
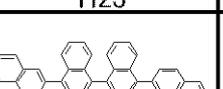
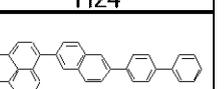
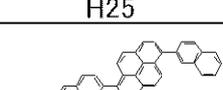
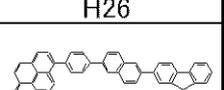
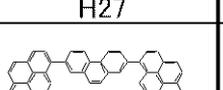
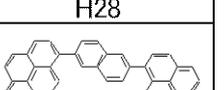
い。

【 0 0 5 8 】

本発明の複素環化合物は、発光層のゲストとして使用することもできる。この場合、対応するホストとして、下記表 2 に示されている化合物が挙げられる。また下記表 3 に示される化合物の誘導体であってもよい。

【 0 0 5 9 】

【表 3】

H1	H2	H3	H4
			
H5	H6	H7	H8
			
H9	H10	H11	H12
			
H13	H14	H15	H16
			
H17	H18	H19	H20
			
H21	H22	H23	H24
			
H25	H26	H27	H28
			

【 0 0 6 0 】

さらに上記表 3 に示されている化合物の他に、縮合環化合物（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。ただし本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 6 1 】

電子注入性化合物・電子輸送性化合物としては、ホール注入性化合物・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ながら適宜選択される。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、本発明の複素環化合物の他に、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

10

20

30

40

50

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。

【0062】

陽極の構成材料は、仕事関数ができるべく大きいものがよい。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金属単体を複数組み合わせ合わせた合金、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挙げられる。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一種類を単独で使用してもよいし複数種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いし、複数の層で構成されていてもよい。

10

【0063】

一方、陰極の材料は、仕事関数の小さいものがよい。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複数組み合わせ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、複数種を併用して使用してもよい。また、陰極は一層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよい。

【0064】

20

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

【0065】

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、シリコーン樹脂、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。

30

【0066】

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等として使用することができる。

【0067】

本発明に係る有機発光素子を表示装置の部材として使用する場合は、本発明の有機発光素子を表示部に設ける。ここで表示部は、画素が複数設けられて構成されるものであり、この画素には本発明の有機発光素子が搭載されている。また、表示装置には、当該有機発光素子に電気信号を供給する手段を有している。尚、この表示装置はPC等の画像表示装置として用いることができる。

40

【0068】

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。ここで撮像装置とは、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装置である。

【0069】

次に、本発明に係る有機発光素子を搭載した画像表示装置について説明する。

50

【0070】

図1は、本発明の有機発光素子を搭載した画像表示装置の例を示す断面概略図である。

【0071】

図1の画像表示装置1は、ガラス等の基板11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12が設けられている。また符号13はCr等の金属のゲート電極13である。符号14はゲート絶縁膜14であり15は半導体層である。

【0072】

TFT素子18は半導体膜15とドレイン電極16とソース電極17とを有している。TFT素子18の上部には絶縁膜19が設けられている。コンタクトホール(スルーホール)110を介して有機発光素子の陽極111とソース電極17とが接続されている。

10

【0073】

尚、図1において、有機化合物層112は1つの層として図示してあるが、実際は複数の層からなる積層体である。陰極113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114や第二の保護層115が設けられている。

【0074】

有機発光素子はTFT素子から供給される電気信号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。

【0075】

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。

20

【実施例】

【0076】

以下、実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0077】

[実施例1] 例示化合物1-1の製造方法

以下に説明する方法により例示化合物1-1を製造した。

【0078】

(1) 4,10-ジアザクリセンの合成

非特許文献1、特に、88~89頁の“2.1. Materials”に記載されている方法に従って4,10-ジアザクリセンを合成した。

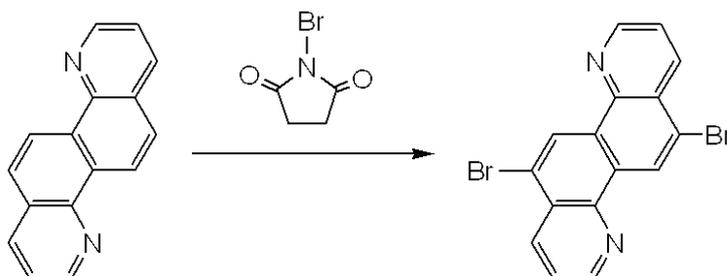
30

【0079】

(2) 中間体化合物1の合成

【0080】

【化7】



中間体化合物1

40

【0081】

4,10-ジアザクリセン(3.00g、13.0mmol)を濃硫酸(20ml)に溶解した後、N-プロモコハク酸イミド(5.10g、28.7mmol)をさらに加えた。次に、反応溶液を、70℃に加熱したシリコンオイルバス上で加熱しながら2時間攪拌した。次に、反応溶液を室温まで冷却した後、この反応溶液を300gの水中へゆっくり注ぎ、生じた黄色溶液を28%アンモニア水で中和した。次に、アンモニア水での中

50

和によって析出した灰色固体をろ過した。次に、この灰色固体を、水、メタノールの順番に洗浄した後、80℃で真空乾燥して粗生成物を得た。次に、この粗生成物について、クロロベンゼン/メタノール系で再結晶を行い、この再結晶で生じた白色固体を80℃で真空乾燥することにより中間体化合物1を4.14g(収率82%)得た。

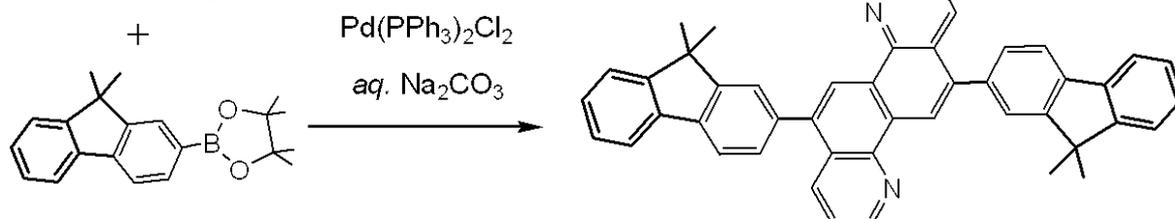
【0082】

(3) 例示化合物1-1の合成

【0083】

【化8】

中間体化合物1



例示化合物1-1

【0084】

窒素雰囲気下、反応容器に以下の化合物を仕込み、トルエン(20ml)とエタノール(2ml)との混合溶媒で仕込んだ化合物を加熱溶解した。

中間体化合物1: 0.100g(0.258mmol)

2-(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン: 0.182g(0.568mmol)

Pd(PPh₃)₂Cl₂: 0.0181g(0.0258mmol)

【0085】

次に、炭酸ナトリウム0.120g(1.14mmol)と蒸留水1mlとを混合して調製した水溶液を反応溶液に加えた後、この反応溶液を90℃に加熱したシリコーンオイルバス上で加熱しながら12時間攪拌した。

【0086】

次に、反応溶液を室温まで冷却した後、水、トルエン及び酢酸エチルを加え、溶媒抽出により有機層を水層から分離した。次に、水層にトルエンと酢酸エチルとの混合溶媒を加えて2回目、3回目の溶媒抽出を行い、得られた有機層を1回目の溶媒抽出で得た有機層溶液に加えた。次に、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥させた。次に、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: クロロホルム/ヘプタン=3/1)で精製して結晶を得た。次に、この結晶を120℃で真空乾燥した後、昇華精製を行うことにより、例示化合物1-1を0.111g(収率70%)得た。

【0087】

MALDI-TOF MS(マトリックス支援レーザー脱離イオン化-飛行時間型質量分析)によりこの化合物のM⁺である614.3を確認した。

【0088】

さらに、¹H-NMR測定によりこの化合物の構造を確認した。

【0089】

¹H-NMR(CDCl₃, 500MHz) (ppm): 9.51(2H, s), 9.11(2H, dd), 8.50(2H, dd), 7.91(2H, d), 7.84(2H, dd), 7.73(2H, bs), 7.63(2H, dd), 7.59-7.56(2H, m), 7.51(2H, dd), 7.43-7.37(4H, m), 1.61(12H, s)

【0090】

[実施例2]

10

20

30

40

50

基板上に、陽極と、ホール輸送層と、発光層と、電子輸送層と、電子注入層と、陰極とがこの順次積層されてなる有機発光素子を以下に示す方法で作製した。

【0091】

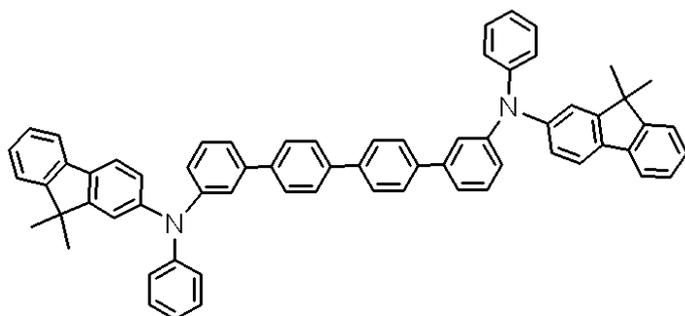
ガラス基板の上に、スパッタ法により、酸化錫インジウム（ITO）を成膜して陽極を形成した。このとき陽極の膜厚を120nmとした。次に、この陽極が形成されている基板を、アセトン、イソプロピルアルコール（IPA）で順次超音波洗浄し、次いで純水で洗浄後乾燥した。さらに、UV/オゾン洗浄した。以上のようにして処理した基板を透明導電性支持基板として使用した。

【0092】

次に、ホール輸送材料として下記に示される化合物Aとクロロホルムとを混合して、溶質の濃度が0.1重量%のクロロホルム溶液を調製した。

【0093】

【化9】



化合物A

【0094】

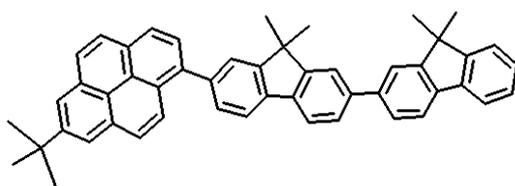
次に、このクロロホルム溶液を陽極上に滴下し、最初に回転数500RPMで10秒、次に、回転数1000RPMで40秒スピコートを行い、膜を成膜した。次に、80の真空オーブンで10分間加熱乾燥し、薄膜中の溶剤を完全に除去することで、ホール輸送層を形成した。このときホール輸送層の膜厚は40nmであった。

【0095】

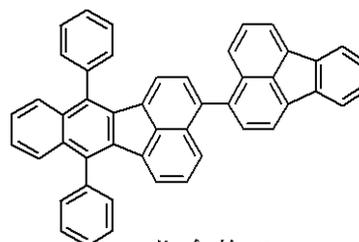
次に、ホール輸送層の上に、下記に示される化合物B及び化合物Cを共蒸着して発光層を設けた。このとき蒸着時の真空度を 1.0×10^{-4} Paとし、成膜速度を0.1nm/sec以上0.2nm/sec以下の条件とし、発光層中の化合物Bと化合物Cとの重量混合比を95:5となるように調整した。また発光層の膜厚を30nmとした。

【0096】

【化10】



化合物B



化合物C

【0097】

次に、真空蒸着法により、発光層上に、例示化合物1-1を成膜して電子輸送層を形成した。このとき電子輸送層の膜厚を30nmとし、蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Paとし、成膜速度を0.1nm/sec以上0.2nm/sec以下の条件とした。

【0098】

次に、真空蒸着法により、電子輸送層上に、フッ化リチウム（LiF）を成膜して電子注入層を形成した。このとき電子注入層の膜厚を0.5nmとし、蒸着時の真空度を1.

10

20

30

40

50

$0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ とし、成膜速度を 0.01 nm/sec とした。次に、真空蒸着法により、電子注入層上に、アルミニウムを成膜し陰極を形成した。このとき陰極の膜厚を 100 nm とし、蒸着時の真空度を $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ とし、成膜速度 0.5 nm/sec 以上 1.0 nm/sec 以下の条件とした。

【0099】

最後に、水分の吸着によって有機発光素子の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素子を封止した。以上により有機発光素子を得た。

【0100】

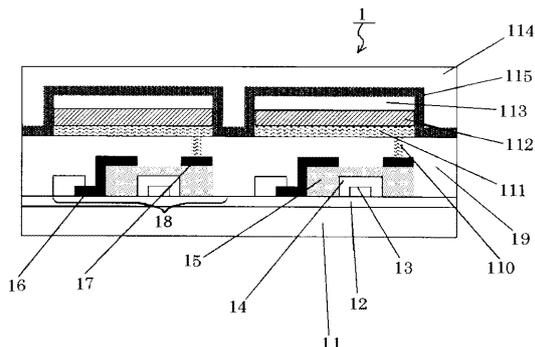
得られた有機発光素子について、その特性を測定し評価した。具体的には、素子の電流電圧特性をヒューレッドパカード社製・微小電流計4140Bで測定し、素子の発光輝度は、トプコン社製BM7で測定した。その結果、 4.0 V の印加電圧で、発光輝度 376 cd/m^2 の良好な青色発光が観測された。さらに、この素子に窒素雰囲気下、 100 時間電圧を印加したところ、良好な発光の継続が確認された。

【符号の説明】

【0101】

1：画像表示装置、11：基板、12：防湿膜、13：ゲート電極、14：ゲート絶縁膜、15：半導体層、16ドレイン電極、17：ソース電極、18：TFT素子、19：絶縁膜19、110：コンタクトホール(スルーホール)、111：陽極、112：有機化合物層、113：陰極、114：第一の保護層、115：第二の保護層

【図1】



10

20

フロントページの続き

(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 三上 晶子

(56)参考文献 特開2004-043349(JP,A)
国際公開第2009/008354(WO,A1)
国際公開第2009/008311(WO,A1)
米国特許出願公開第2008/0122344(US,A1)
特開2009-161469(JP,A)
特開2009-057445(JP,A)
国際公開第2008/133483(WO,A1)
国際公開第2008/142047(WO,A1)
Journal of Health Science, 2007年, Vol.53, No.3, pp.320-324

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D471/00 - 471/22
C09K 11/00 - 11/89
H01L 51/50
CAplus/REGISTRY(STN)