

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4865411号
(P4865411)

(45) 発行日 平成24年2月1日(2012.2.1)

(24) 登録日 平成23年11月18日(2011.11.18)

(51) Int.Cl.	F 1		
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	H 0 5 B 33/14	B	
C 0 9 K 11/06 (2006.01)	H 0 5 B 33/22	D	
G 0 9 F 9/30 (2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 9 0	
H 0 1 L 27/32 (2006.01)	G 0 9 F 9/30	3 6 5 Z	

請求項の数 9 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2006-166621 (P2006-166621)
 (22) 出願日 平成18年6月15日(2006.6.15)
 (65) 公開番号 特開2007-335679 (P2007-335679A)
 (43) 公開日 平成19年12月27日(2007.12.27)
 審査請求日 平成21年4月15日(2009.4.15)

(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 塩原 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 鈴木 幸一
 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】 有機発光素子、ディスプレイ装置および表示装置

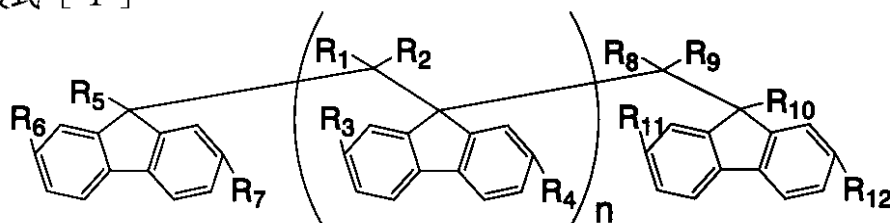
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一対の電極と、該電極間に一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも一層が、下記一般式[1]で示されるオリゴフルオレン化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機発光素子。

【化1】

一般式 [1]



10

(式中、R₁乃至R₁₂はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアラルキル基、置換または無置換のシクロアルキル基、

20

置換または無置換のアルケニル基、置換または無置換のシクロアルケニル基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の縮合多環芳香族基、置換または無置換のヘテロ環基、置換または無置換のアミノ基、置換または無置換のエステル基、置換または無置換のカルボニル基または置換または無置換のカルバモイル基を表す。nは1以上20以下の整数を表す。)

【請求項2】

前記一般式[1]において、nが1以上10以下の整数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】

前記有機化合物を含む層のうち少なくとも発光層が、前記オリゴフルオレン化合物の少なくとも一種と、少なくとも一種の蛍光若しくは燐光を発する発光性化合物を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の有機発光素子。

10

【請求項4】

前記蛍光若しくは燐光を発する発光性化合物(B)と、前記オリゴフルオレン化合物(A)の重量比(B/A)が、1/100以上100/100以下であることを特徴とする請求項3に記載の有機発光素子。

【請求項5】

前記有機化合物を含む層のうち少なくともホール輸送層が、前記オリゴフルオレン化合物の少なくとも一種と、少なくとも一種のホール輸送性化合物を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の有機発光素子。

20

【請求項6】

前記オリゴフルオレン化合物(A)と、ホール輸送性化合物(C)の重量比(A/C)が、1/100以上100/100以下であることを特徴とする請求項5に記載の有機発光素子。

【請求項7】

前記有機化合物を含む層のうち少なくとも一層が、エキシマー発光またはエキシプレックス発光を有し、かつその極大ピークが350nm以上600nm以下である請求項1乃至6のいずれか一項に記載の前記オリゴフルオレン化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項8】

請求項1乃至7のいずれか一項に記載の有機発光素子を具備したディスプレイ装置。

30

【請求項9】

請求項1乃至7のいずれか一項に記載の有機発光素子を具備した表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機発光素子、該有機発光素子を具備したディスプレイ装置および表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子のアプリケーションの1つとして、有機ELディスプレイが挙げられる。低消費電力性、高輝度性、長寿命などの性能が優れた有機ELディスプレイを実現するためには、材料の更なる高性能化が必要である。また、低コストな有機ELディスプレイを実現するために、高分子材料などを用いた塗布プロセスによる製造が主流になっている。

40

【0003】

高分子材料の課題のとして、低分子型の有機発光素子に比べて高分子型の有機発光素子は素子駆動寿命が短いことが挙げられる。一般に高分子材料は、一種類または数種類のモノマーを重合することにより合成されるが、得られた高分子材料は分子量分布がありかつ精製が極めて困難である。このことが、素子駆動寿命に悪影響を及ぼしている主要因である。

50

【0004】

また、高分子材料からなる薄膜は、その成膜方法や処理条件により、膜の平坦性や電子的特性が大きく変化してしまうことも問題である。

上述した高分子の課題を克服するために、中分子量の dendrimer を用いることにより、素子駆動寿命を改善しようという試みがある（特許文献1）。

【0005】

有機分子からなる薄膜の伝導は、電荷または電子のホッピング伝導で説明されている。一般に有機化合物ではアモルファス膜でありながらも、分子構造の平面性が高く 電子の重なり大きい化合物が高移動度を与える傾向がある。これは有機薄膜トランジスタ（有機 TFT）において、ペンタセンやポルフィリンなどが高移動度を示すことから推測できる。

10

【0006】

これに関連して中分子量の化合物において、 π -スタッキング型のフルオレン化合物が報告されている（非特許文献1）。これらの化合物では、光励起によりフルオレンエキシマーからの発光が観測されている。一般に、このようなエキシマー発光が起こる分子は、同じ分子内において発色団間の相互作用が大きい、すなわち発色団間の軌道の重なりが大きいことを意味する。したがって、このような π -スタッキング型分子は、電荷または電子がホッピング伝導する際に、分子間の軌道の重なりが大きい効果により、電荷または電子の移動度が高くなることを期待できる。

【特許文献1】特開2003-231692号公報

20

【非特許文献1】“J. Am. Chem. Soc.”, 125, 15474 (2003)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

以上のような技術的な課題を鑑み、本発明は、新規の有機発光材料を用いて、高発光効率で高輝度な光出力を有する有機発光素子を提供することを目的とする。

また、本発明は、前記有機発光素子を具備したディスプレイ装置および表示装置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】

【0008】

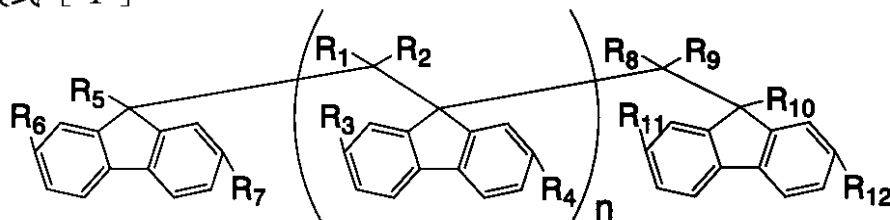
30

すなわち、本発明は、一对の電極と、該電極間に一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも一層が、下記一般式[1]で示されるオリゴフルオレン化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機発光素子である。

【0009】

【化1】

一般式 [1]



40

【0010】

（式中、 R_1 乃至 R_{12} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアラルキル基、置換または無置換のシクロアルキル基、置換または無置換のアルケニル基、置換または無置換のシクロアルケニル基、置換または無

50

置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の縮合多環芳香族基、置換または無置換のヘテロ環基、置換または無置換のアミノ基、置換または無置換のエステル基、置換または無置換のカルボニル基または置換または無置換のカルバモイル基を表す。nは1以上20以下の整数を表す。)

前記一般式[1]において、nが1以上10以下の整数であることが、溶剤に対する溶解性が高い、合成が容易である、という点で好ましい。

【0011】

前記有機化合物を含む層のうち少なくとも発光層が、前記オリゴフルオレン化合物の少なくとも一種と、少なくとも一種の蛍光若しくは燐光を発する発光性化合物を含有することが好ましい。

10

【0012】

前記蛍光若しくは燐光を発する発光性化合物(B)と、前記オリゴフルオレン化合物(A)の重量比(B/A)が、1/100以上100/100以下であることが好ましい。

前記有機化合物を含む層のうち少なくともホール輸送層が、前記オリゴフルオレン化合物の少なくとも一種と、少なくとも一種のホール輸送性化合物を含有することが好ましい。

【0013】

前記オリゴフルオレン化合物(A)と、ホール輸送性化合物(C)の重量比(A/C)が、1/100以上100/100以下であることが好ましい。

また、本発明は、一对の電極とその電極間に、一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が、エキシマー発光またはエキシプレックス発光を有し、かつその極大ピークが350nm以上600nm以下である一般式[1]で示す有機化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機発光素子である。

20

【0014】

また、本発明は、上記の有機発光素子を具備したディスプレイ装置である。

また、本発明は、上記の有機発光素子を具備した表示装置である。

【発明の効果】

【0015】

本発明は、新規の有機発光材料を用いて、高発光効率で高輝度な光出力を有する有機発光素子を提供することができる。

30

また、本発明は、前記有機発光素子を具備したディスプレイ装置および表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

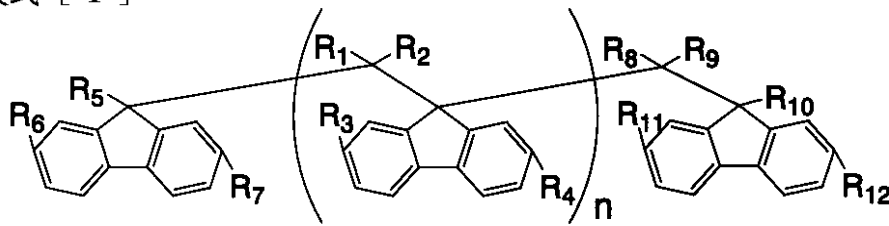
本発明の有機発光素子は、一对の電極と、該電極間に一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも一層が、下記一般式[1]で示されるオリゴフルオレン化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする。

40

【0017】

【化2】

一般式 [1]



10

【0018】

まず、本発明の有機発光素子に用いるオリゴフルオレン化合物について説明する。

一般式 [1] における置換基の R_1 乃至 R_{12} の具体的な例を次に示す。

R_1 乃至 R_{12} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または下記の置換基である。

【0019】

置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基としては、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*ter*-ブチル基、オクチル基、2-エチルーオクチル基、ドデカン基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

20

【0020】

置換あるいは未置換のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンタニル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

置換あるいは未置換のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基 (2-プロペニル基)、1-プロペニル基、*iso*-プロペニル基、2-ブテニル基等が挙げられる。

【0021】

置換あるいは未置換のシクロアルケニル基としては、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキセジエニル基、シクロオクテニル基等が挙げられる。

置換あるいは未置換のアルコキシ基としては、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-ブチルフェノキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

30

【0022】

置換あるいは未置換のアリール基としては、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、*ter*-ブチルフェニル基、4-オクチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、トリフェニルアミノ基、等が挙げられる。

【0023】

置換あるいは未置換の縮合多環芳香族基としては、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フオレニル基、カルバゾイル基、フェナントリル基、アントラニル基、ピレニル基、ピリジル基、ビピリジル基等が挙げられる。

【0024】

置換あるいは未置換のヘテロ環基としては、ピリジル基、ビピリジル基、メチルピリジル基、チエニル基、ターチエニル基、プロピルチエニル基、フリル基、キノリル基、カルバゾリル基、*N*-エチルカルバゾリル基等が挙げられる。

40

【0025】

置換または未置換のアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ベンジルアミノ基、メチルベンジルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルトリルアミノ基、ジトリルアミノ基等が挙げられる。

【0026】

置換または未置換のカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基、イソブチリ

50

ル基、メタクリロイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基、アントライル基、トルオイル基等が挙げられる。

【0027】

置換あるいは未置換のエステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基、イソプロピルエステル基、フェニルエステル基、フェニルエチルエステル基等が挙げられる。

【0028】

置換あるいは未置換のカルバモイル基としては、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、イソプロカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、フェニルエチルカルバモイル基等が挙げられる。

【0029】

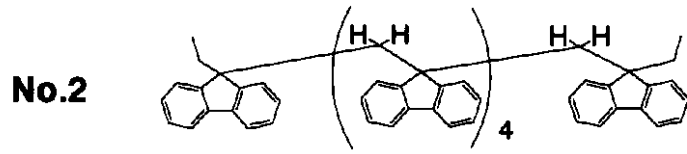
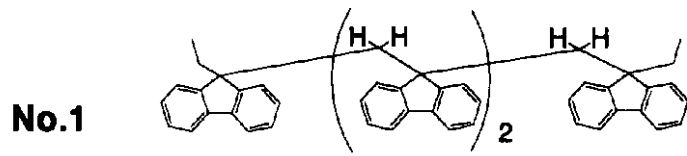
これらの R_1 乃至 R_{12} が有しても良い置換基としては、上記のようなアルキル基、アラキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、カルボニル基、エステル基、カルバモイル基、更にはハロゲン、ニトロ基、シアノ基等を挙げたが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0030】

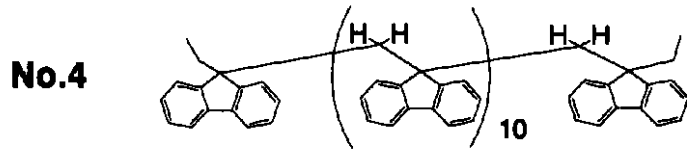
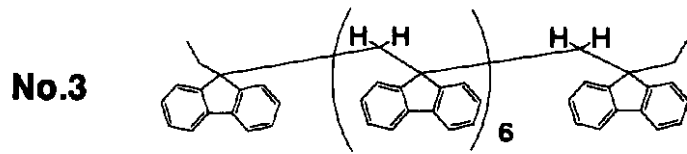
以下に一般式[1]で示されるオリゴフルオレン化合物を例示するが、本発明はもちろんこれらに限定されるものではない。

【0031】

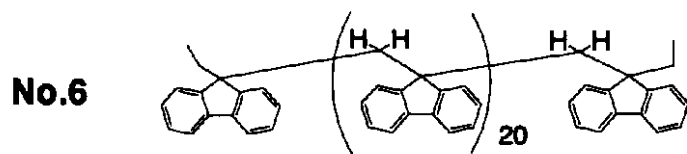
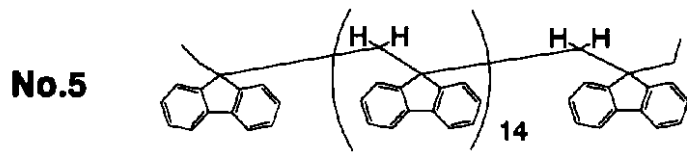
【化3】



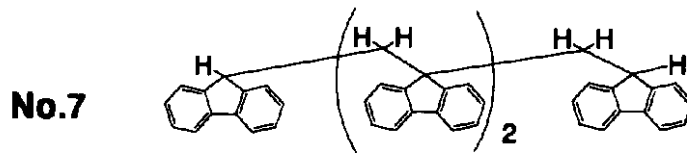
10



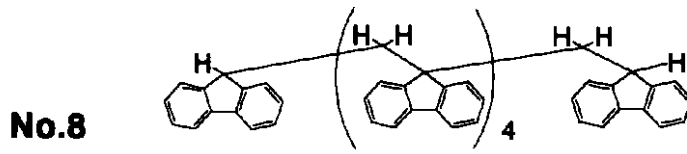
20



30

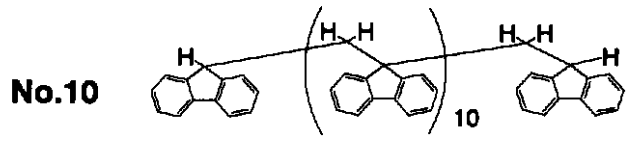
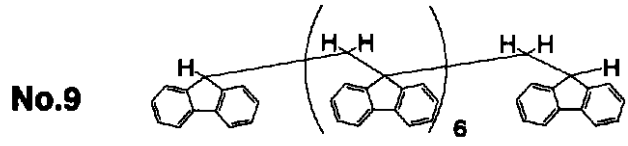


40

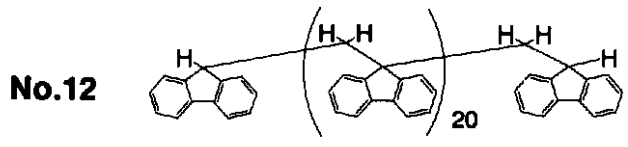
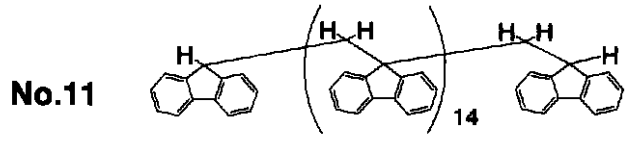


【0032】

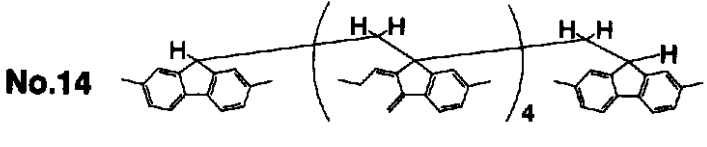
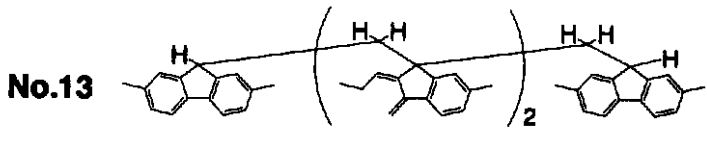
【化4】



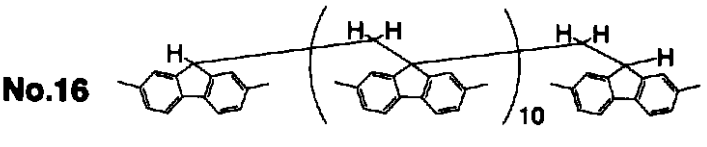
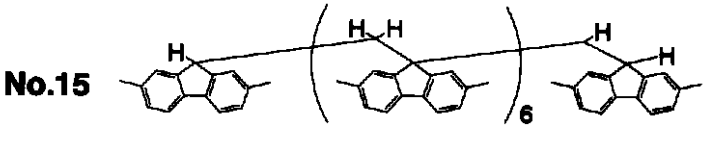
10



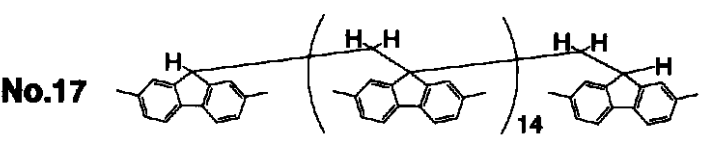
20



30

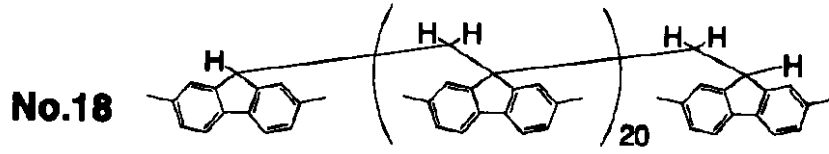


40

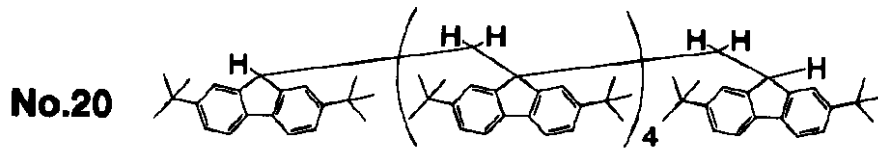
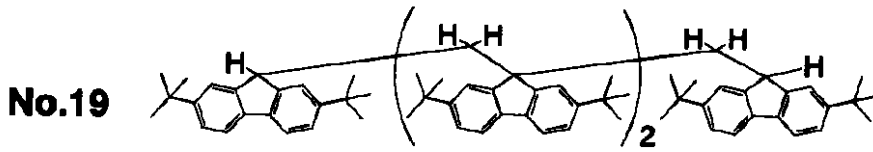


【0033】

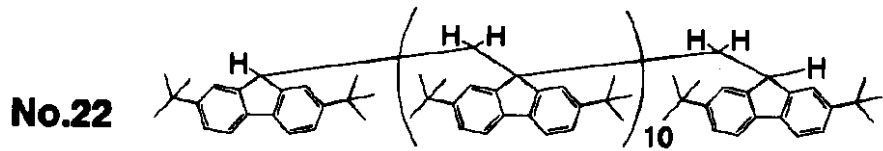
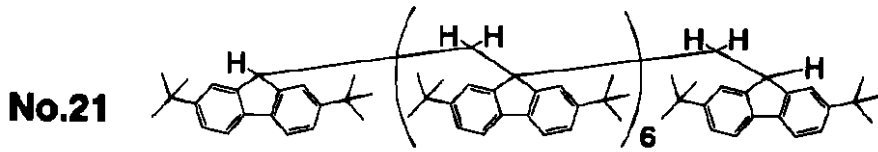
【化5】



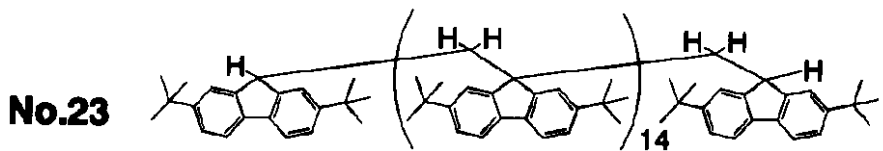
10



20



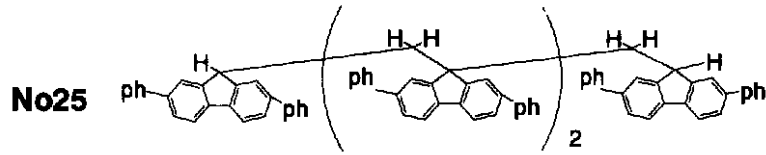
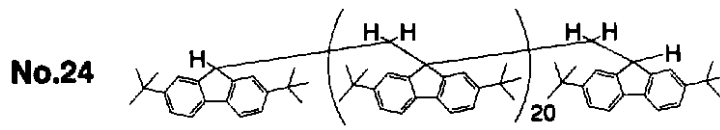
30



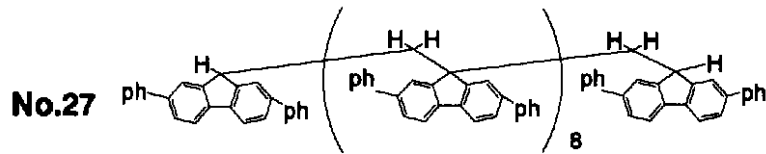
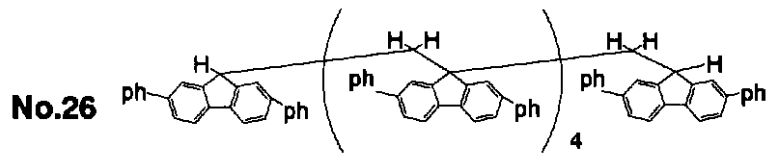
40

【0034】

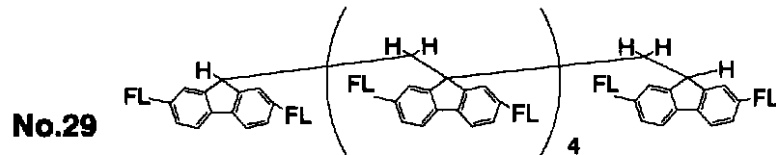
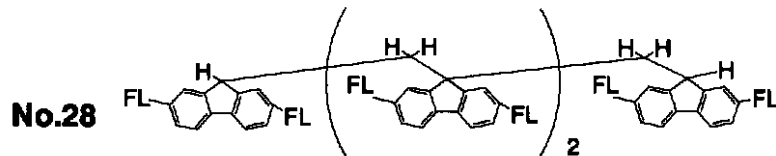
【化6】



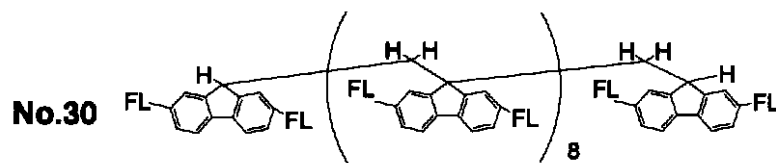
10



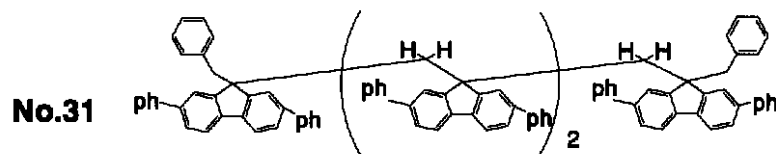
20



30

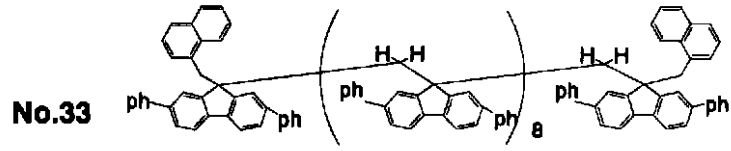
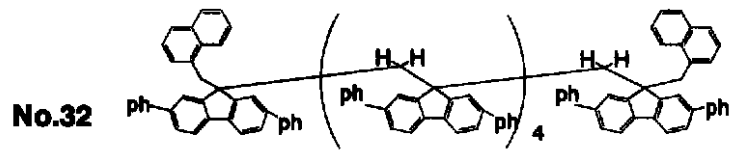


40

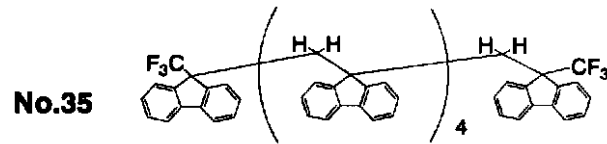
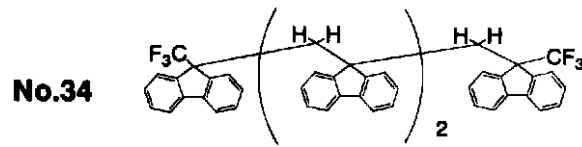


【0035】

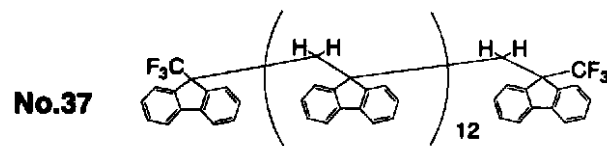
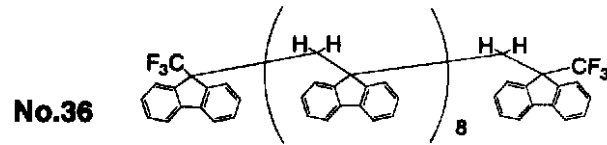
【化7】



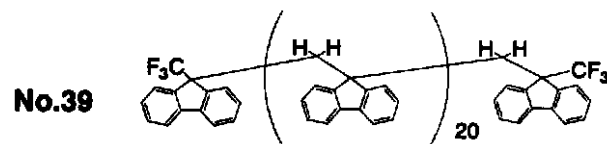
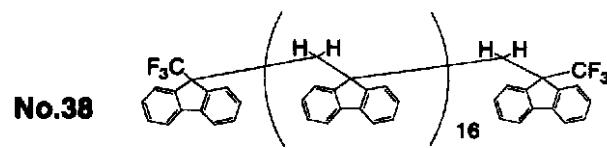
10



20



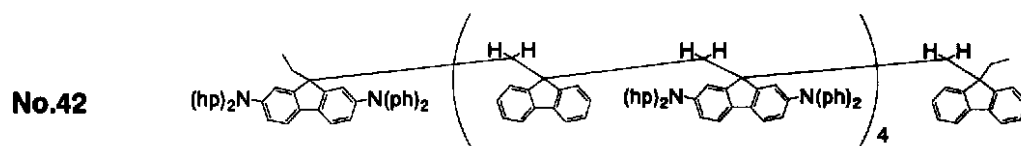
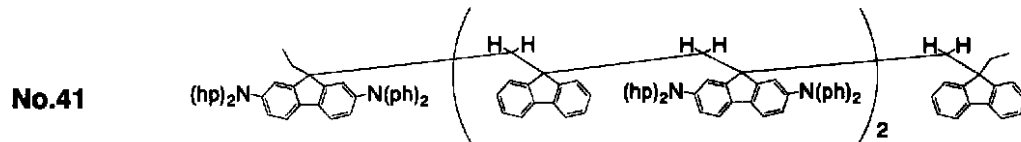
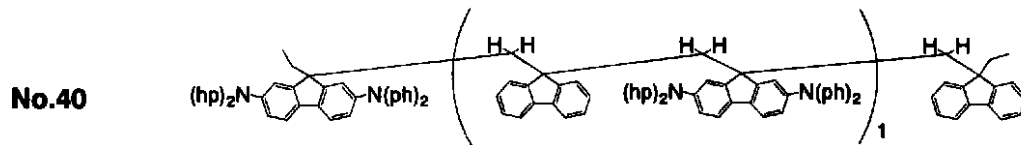
30



40

【0036】

【化8】



10

20

【0037】

但し、phおよびhpはフェニル基、FLはフルオレン基を表す。

一般式[1]におけるフルオレンユニットの繰り返し数nは1乃至20の整数であり、ユニット数によって発光波長を調整することが可能である。特に規定するものではないが、分子量の増加と共に膜安定性も良好となるため、本発明のオリゴフルオレン化合物の絶対分子量は300以上10000以下であることが好ましい。

【0038】

一般式[1]で示されるオリゴフルオレン化合物が溶媒に対して十分な溶解度を得られない場合、該オリゴフルオレン化合物は、溶解度を上げる置換基、例えばアルキル基やトリフルオロメチル基を有してもよい。

30

【0039】

昇華性を有すれば真空蒸着可能であるため、繰り返しユニット数nは真空蒸着プロセスか塗布プロセスかの素子製造プロセスによって制約されるものではない。

有機発光素子を製造するための塗布プロセスとしては、スピンコート法、インクジェット法、印刷法(オフセット、グラビア、凸、凹、スクリーン印刷など)、スプレー法、電子写真法を応用した液体现像法などが挙げられるが、これに限られるものではない。

【0040】

一般式[1]で示されるオリゴフルオレン化合物の合成法は特に制限されないが、例えばオリゴフルオレン化合物の合成法については、たとえば以下の2つの文献をあげることが出来る。

40

(1) Takimiyaら (k. Takimiya, k. Kato, Y. Aso, F. Ogura, and T. Otsubo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 75, 1795-1805 (2002))。

(2) Erikら (Erik Wiklund and Rolf Hakansson, Chemica Scripta., 3, 220から225 (1973))。

【0041】

またオリゴフルオレンの一連の置換体やオリゴマー体の合成法については、例えば以下の3つの文献などをあげることが出来る。

(1) パラジウム触媒を用いたsuzuki coupling法(例えばChem. R

50

ev. 1995、95、2457-2483)。

(2) ニッケル触媒を用いた Yamamoto 法 (例えば Bull. Chem. Soc. Jpn. 51、2091、1978)。

(3) アリールスズ化合物を用いて合成する方法 (例えば J. Org. Chem.、52、4296、1987)。

【0042】

一般式 [1] で示されるオリゴフルオレン化合物は発光層に含まれる材料として使用してよい。該オリゴフルオレン化合物と他の一種類以上の発光材料、もしくはホール輸送材料や電子輸送材料を含有してなる発光層において、特に発光スペクトル、発光効率、キャリアバランス等に対して、該オリゴフルオレン化合物の濃度は大きく影響する。

10

【0043】

前記蛍光若しくは燐光を発する発光性化合物 (B) と、前記オリゴフルオレン化合物 (A) の重量比 (B / A) が、1 / 100 以上 100 / 100 以下、好ましくは 1 / 100 以上 30 / 100 以下であることが望ましい。蛍光若しくは燐光を発する発光性化合物と、前記オリゴフルオレン化合物の重量比は、1 / 100 未満では発光材料からの十分な発光が得られない。また 100 / 100 をこえると発光材料が濃度消光を起こし発光効率が低下する。

【0044】

また、該オリゴフルオレン化合物はホールまたは電子輸送層に含まれる材料としても使用してもよい。求める発光特性に応じて、ホールまたは電子輸送材料 (C) と該オリゴフルオレン化合物 (A) の重量比 (C / A) が、1 / 100 以上 100 / 100 以下、好ましくは 10 / 100 以上 50 / 100 以下であることが望ましい。

20

【0045】

本発明におけるオリゴフルオレン化合物は、エキシマー発光もしくはエキシプレックス発光を有する。

エキシマー発光とは基底状態分子が光励起により生成した励起状態分子が、近傍にある同種化合物の基底状態分子と形成するエキシマーから放出される発光である。

【0046】

エキシプレックス発光とは、基底状態分子が光励起により生成した励起状態分子が、近傍にある異種化合物の基底状態分子と形成するエキシプレックスから放出される発光である。

30

【0047】

以降、エキシマー状態について説明する。

エキシマー発光は、例えば一般式 [1] で示されるオリゴフルオレン化合物がクロロホルムやトルエン等の一般的な溶液中において、もしくは蒸着膜、スピンコート膜、その他の塗布膜において観測される。

【0048】

エキシマー発光が観測されることは、エキシマー状態が形成されていることを示すものである。これは分子内において向かい合う同種の発色団同士が、一般式 [1] のオリゴフルオレン化合物で示すような骨格を有し - スタッキングしていることで、各ユニットの発色団の軌道間に p 軌道方向の強い相互作用が存在していることを意味する。

40

【0049】

ホッピング機構の電荷移動を考えると、軌道が重なっている一般式 [1] のオリゴフルオレン化合物は電荷移動に非常に理想的な構造をとっている。

一方でこのようなエキシマー状態を有することは、発光分子の発光エネルギー準位よりも安定化した低エネルギー準位として、励起エネルギーの失活経路となって発光効率を低下させることが懸念される。

【0050】

これらの分子は、J. Am. Chem. Soc.、125、15474 (2003) の文献にも示されるように、多数の分子が - スタッキングしても、最初の二つの分子が

50

-スタッキングしている化合物で見られるエキシマー発光と、ほとんど変わらない。即ち、エキシマー状態のエネルギー準位はnの数が大きくなっても、大きく変化しないと考えてよい。

【0051】

従って蛍光発光素子である場合は、エキシマー発光の極大波長が350nm以上600nm以下付近に持つ場合は蛍光性化合物のホスト材料として用いる事が出来る。詳しく言えば青色蛍光材料のホスト材料として用いる際には、該オリゴフルオレン化合物は350以上470nm以下に発光極大波長を持つことが好ましい。緑色及び赤色蛍光材料のホスト材料として用いる場合は、該オリゴフルオレン化合物は、それぞれ500nm、600nmよりも短波長側に発光極大を持つことが望ましい。

10

【0052】

燐光発光素子においてホスト材料として用いる場合は、該オリゴフルオレン化合物の三重項エネルギー準位が問題になる。フルオレン二量体については三重項エキシマーに関する研究報告がなされている。(J. Phys. Chem. A 2005、109、6799から6804)この文献によると、一般式[1]で示されるオリゴフルオレン化合物は三重項エキシマー状態を形成することが考えられる。

【0053】

三重項エキシマー状態のエネルギー準位については、非発光性の状態であることが多いために明確な知見はない。よって、一般式[1]で示されるオリゴフルオレン化合物の三重項エキシマー状態形成による安定化エネルギーを、一般のエキシマーの安定化エネルギーと同等の 4000 cm^{-1} と仮定する。この時、該オリゴフルオレン化合物の三重項エキシマーのエネルギー準位は概ね2.5eV程度と推定される。よって燐光発光素子における発光材料ホストとしては主に赤から緑のものを用いることが可能である。

20

【0054】

青色の燐光材料のホスト材料としては2.7eV程度以上のT1エネルギー準位が必要である。モノマーであるフルオレンのT1エネルギーは2.93eVである(例えば、S. L. Murrovら著による“Handbook of Photochemistry”のSection3参照)。先に述べたように、三重項エキシマーのエネルギー準位は、その-スタッキングの程度に依存する。従って、主鎖であるエチレン骨格のコンフォメーションを制御することで青色燐光材料のホストとしても機能し得る。

30

【0055】

以上、一重項および三重項状態のエキシマーについて説明したが、同様なことは一般式[1]で示されるオリゴフルオレン化合物のような、-スタッキングした分子において、エキシプレックスにも適用できる。すなわち、-スタッキング状態に伴うエネルギー準位の変動については、エキシマー及びエキシプレックスとも概ね同様に考えてもよい。

【0056】

例えば-スタッキングの程度を変化させる方法としては、主鎖エチレン鎖に立体障害を有する基を導入や、エチレン鎖末端に置換基を導入することで可能である。これによりコンホメーション変化は抑制されエキシマー形成が促進されたり、抑制されたりする。よって-スタッキングを調製するためには、フルオレン部位に種々の置換基が導入されてもよい。

40

【0057】

一般式[1]で示されるオリゴフルオレン化合物はホール輸送層に含まれる材料として使用してもよい。例えば、該オリゴフルオレン化合物と他の一種類以上のホール輸送材料からなるホール輸送層において、ホール輸送能、ホール注入性、キャリアバランスに該オリゴフルオレン化合物の濃度は大きく影響する。前記オリゴフルオレン化合物とホール輸送性化合物の重量比は、1/100以下ではホール輸送性向上の十分な効果が得られない。100/100以上ではホール輸送層へのホール注入性が低下するという理由から、1/100以上100/100以下であることが好ましい。

【0058】

50

一般式 [1] のオリゴフルオレン材料は電子輸送層に含まれる材料としても使用してもよい。例えば、該オリゴフルオレン化合物と他の一種類以上の電子輸送材料からなる電子輸送層において、電子輸送性、電子注入性、キャリアバランスに該オリゴフルオレン化合物の濃度は大きく影響する。前記オリゴフルオレン化合物と電子輸送性化合物の重量比は、 $1 / 100$ 以下では電子輸送性向上の十分な効果が得られない、 $100 / 100$ 以上では電子輸送層への電子注入性が低下するという理由から、 $1 / 100$ 以上 $100 / 100$ 以下であることが好ましい。

【 0059 】

本発明の一般式 [1] のオリゴフルオレン化合物について、例示化合物 No. 40 乃至 42 に示すように、フルオレンそのものと、アミノ基等電子供与性置換基をもつフルオレンユニットを交互に繰り返す構造を持つような化合物であってもよい。この場合は、同一分子における、適度なホール輸送性を持った化合物になることと、アミノ基の電子供与性による HOMO 準位の上昇が起こるため、素子特性を制御することができる。

【 0060 】

次に、図 1 乃至図 6 に本発明の有機発光素子の構成例を示す。

図 1 は、本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。図 1 は、基板 1 上に、陽極 2、発光層 3 及び陰極 4 を順次設けた構成のものである。この場合は、ここで使用する発光材料は、それ自身でホール輸送能、電子輸送能及び発光性の性能を単一で有している場合や、それぞれの特性を有する化合物を混ぜて使う場合に有用である。

【 0061 】

図 2 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 2 は、基板 1 上に、陽極 2、ホール輸送層 5、電子輸送層 6 及び陰極 4 を順次設けた構成のものである。この場合は、発光物質はホール輸送性かあるいは電子輸送性のいずれか、あるいは両方の機能を有している材料をそれぞれの層に用い、発光性の無い単なるホール輸送物質あるいは電子輸送物質と組み合わせて用いる場合に有用である。また、この場合、発光層 3 は、ホール輸送層 5 あるいは電子輸送層 6 のいずれかから成る。

【 0062 】

図 3 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 3 は、基板 1 上に、陽極 2、ホール輸送層 5、発光層 3、電子輸送層 6 及び陰極 4 を順次設けた構成のものである。これは、キャリア輸送と発光の機能を分離したものである。そしてこれはホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した化合物と適時組み合わせて用いられ、極めて材料選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の化合物が使用できるため、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層 3 に各キャリアあるいは励起子を有効に閉じこめて、発光効率の向上を図ることも可能になる。

【 0063 】

図 4 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 4 は、図 3 に対して、ホール注入層 7 を陽極 2 側に挿入した構成であり、陽極 2 とホール輸送層 5 の密着性改善あるいはホールの注入性改善に効果があり、低電圧化に効果的である。

【 0064 】

図 5 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 5 は、図 3 の各輸送層に代わって、ホール注入層 7 を陽極 2 側に、電子注入層 9 を陰極側に挿入した構成であり、正孔と電子のそれぞれの注入性が改善されて、低電圧化に効果的である。

【 0065 】

図 6 は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図 6 は、図 3 に対してホールあるいは励起子（エキシトン）を陰極 4 側に抜けることを阻害する層（ホールブロッキング層 8）を、発光層 3、電子輸送層 6 間に挿入した構成である。イオン化ポテンシャルの非常に高い化合物をホールブロッキング層 8 として用いる事により、発光効率の向上に効果的な構成である。

【 0066 】

ただし、図 1 乃至図 6 はあくまで、ごく基本的な素子構成であり、本発明の化合物を用

10

20

30

40

50

いた有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける、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。

【0067】

本発明は上記の多様な構成の発光層または、発光領域に関するものであり、いずれの構成でも実施可能である。その他の構成成分としては、これまで知られているホール輸送性化合物、電子輸送性化合物などを必要に応じて用いることができる。

【0068】

陽極材料としては、仕事関数になるべく大きなものがよい。例えば、金、白金、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム等の金属単体あるいはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化錫インジウム(ITO)、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は単独で用いてもよく、複数併用することもできる。

【0069】

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さなものがよく、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体あるいは複数の合金として用いることができる。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。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

【0070】

本発明で用いる基板としては、特に限定するものではないが、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板が用いられる。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜などを用いて発色光をコントロールする事も可能である。

【0071】

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

【0072】

本発明の高効率な発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性・軽量のフラットパネルディスプレイが可能となる。また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザビームプリンタのレーザ光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

【実施例】

【0073】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

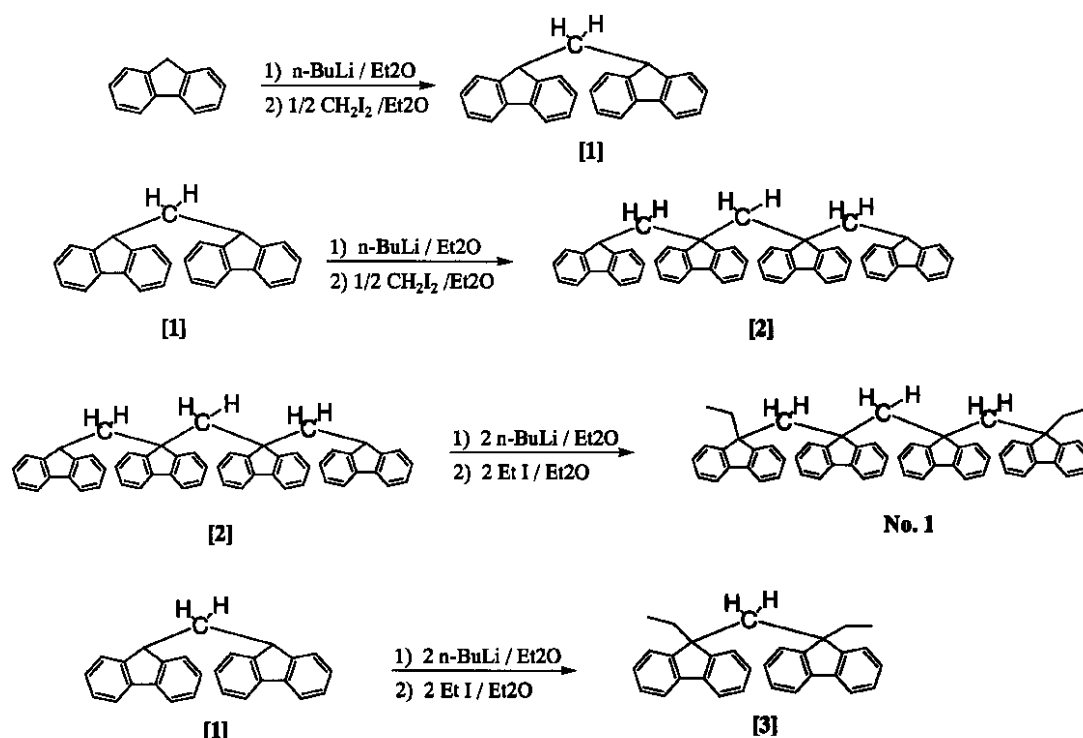
合成例1

[例示化合物No.1の合成]

下記に示す反応により、例示化合物No.1を合成した。

【0074】

【化9】



10

20

【0075】

500 ml三口フラスコに、フルオレン[1] 10 g (60.2 mmol) およびジエチルエーテル300 mlを入れ、窒素雰囲気中、-78℃で15% n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液40.6 ml (62.8 mmol)を滴下した。室温まで徐々に昇温後1時間攪拌した後、-78℃でジヨードメタン2.2 ml (27.3 mmol)のジエチルエーテル10 ml溶液を滴下し、室温まで徐々に昇温後8時間攪拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(ヘキサン+トルエン混合展開溶媒)で精製し、2量体[1](白色結晶)5.6 g(収率60%)を得た。

30

【0076】

300 ml三口フラスコに、2量体[1] 2.2 g (6.4 mmol) およびジエチルエーテル150 mlを入れ、窒素雰囲気中、-78℃で15% n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液4.3 ml (6.7 mmol)を滴下した。室温まで徐々に昇温後1時間攪拌した後、-78℃でジヨードメタン0.78 g (2.9 mmol)のジエチルエーテル5 ml溶液を滴下し、室温まで徐々に昇温後8時間攪拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(ヘキサン+トルエン混合展開溶媒)で精製し、4量体[2](白色結晶)1.4 g(収率69%)を得た。

40

【0077】

200 ml三口フラスコに、4量体[2] 1.0 g (1.4 mmol) およびジエチルエーテル120 mlを入れ、窒素雰囲気中、-78℃で15% n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液2.1 ml (3.3 mmol)を滴下した。室温まで徐々に昇温後1時間攪拌した後、-78℃でヨードエタン0.62 g (4.0 mmol)のジエチルエーテル5 ml溶液を滴下し、室温まで徐々に昇温後8時間攪拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(ヘキサン+トルエン混合展開溶媒)で精製し、例示化合物No. 1(白色結晶)0.8 g(収率73%)を得た。

【0078】

200 ml三口フラスコに、2量体[1] 1.0 g (1.4 mmol) およびジエチ

50

ルエーテル 120 ml を入れ、窒素雰囲気中、 -78°C で 15% n -ブチルリチウム / ヘキサン溶液 4.3 ml (6.7 mmol) を滴下した。室温まで徐々に昇温後 1 時間攪拌した後、 -78°C でヨードエタン 1.27 g (8.1 mmol) のジエチルエーテル 5 ml 溶液を滴下し、室温まで徐々に昇温後 8 時間攪拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム (ヘキサン + トルエン混合展開溶媒) で精製し、[3] (白色結晶) 0.77 g (収率 66%) を得た。

【0079】

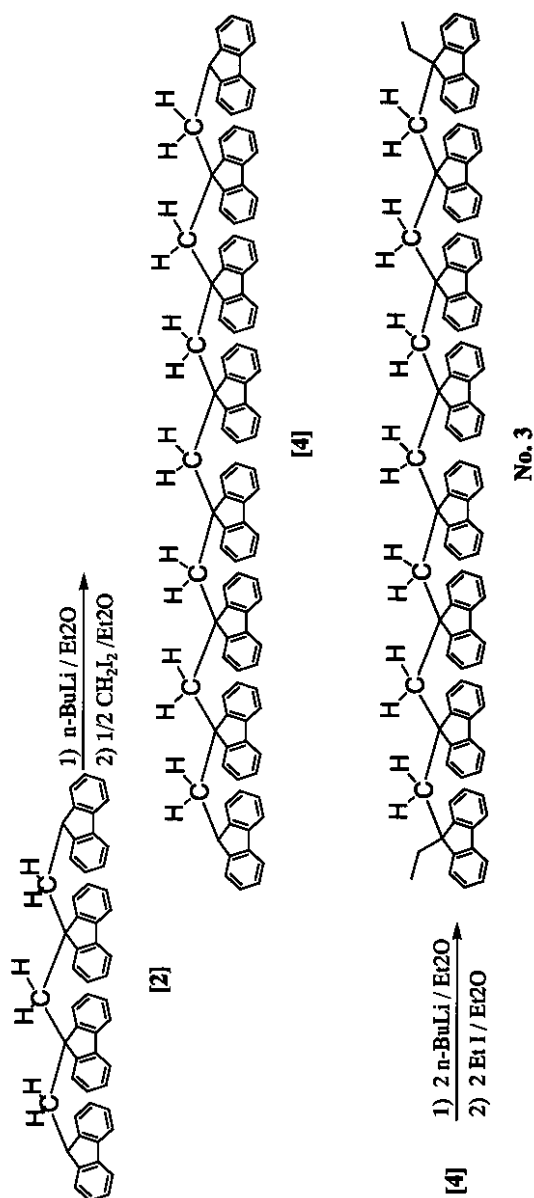
合成例 2

[例示化合物 No. 3 の合成]

下記に示す反応により、例示化合物 No. 3 を合成した。

【0080】

【化 10】



【0081】

200 ml 三口フラスコに、4量体 [2] 1.0 g (1.4 mmol) およびジエチルエーテル 150 ml を入れ、窒素雰囲気中、 -78°C で 15% n -ブチルリチウム / ヘキサン溶液 1.0 ml (1.5 mmol) を滴下した。室温まで徐々に昇温後 1 時間攪

10

20

30

40

50

拌した後、 -78°C でジヨードメタン 0.17 g (0.65 mmol) のジエチルエーテル 5 ml 溶液を滴下し、室温まで徐々に昇温後 8 時間攪拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム (ヘキサン+トルエン混合展開溶媒) で精製し、8 量体 [4] (白色結晶) 0.38 g (収率 41%) を得た。

【0082】

200 ml 三口フラスコに、8 量体 [4] 0.3 g (0.21 mmol) およびジエチルエーテル 150 ml を入れ、窒素雰囲気中、 -78°C で 15% n -ブチルリチウム/ヘキサン溶液 0.3 ml (0.48 mmol) を滴下した。室温まで徐々に昇温後 1 時間攪拌した後、 -78°C でヨードエタン 0.09 g (0.59 mmol) のジエチルエーテル 5 ml 溶液を滴下し、室温まで徐々に昇温後 8 時間攪拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム (ヘキサン+トルエン混合展開溶媒) で精製し、例示化合物 No. 3 (白色結晶) 0.18 g (収率 59%) を得た。

10

【0083】

実施例 1

図 7 に、例示化合物 No. 1 のスピンコート膜の PL スペクトルを示す。また図 8 に比較例として、合成例 1 で合成した化合物 [3] のスピンコート膜の PL スペクトルを示す。 375 nm 付近に発光ピークを示す両者の発光はエキシマー発光である。これに対して短波長側 325 nm 付近に見られる肩が、モノマー発光由来のピークである。この分子は第一吸収帯の極大波長を 303 nm 付近に持つ。モノマー蛍光、エキシマー蛍光のそれぞれのストークスシフトは 2234 cm^{-1} 、 6337 cm^{-1} である。エキシマー状態はモノマー状態に対して遷移エネルギーで概ね 4000 cm^{-1} 少ないエネルギーを持つことがわかる。

20

【0084】

エキシマー発光強度に対するモノマー発光強度を比べると、図 7 に示す例示化合物 No. 1 の方が小さいことが分かる。一方でエキシマー発光ピークは大きなシフトは見られていない。即ち、エキシマー状態が生成する収率は、 n が大きいほど大きいことを示している。

【0085】

実施例 2

例示化合物 No. 1 を赤色燐光材料のホスト材料として用いた素子を作成し評価を行った。ガラス基板の上に酸化錫インジウム (ITO) をスパッタ法にて 120 nm の膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。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、IPA で煮沸洗浄、乾燥をした。さらに、UV/オゾン洗浄した。

30

【0086】

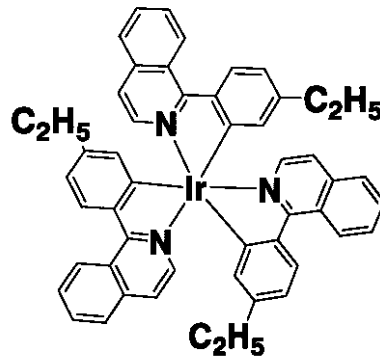
この基板の上に、まず、ホール注入材料として、PEDOT/PSS (H.C. Stark 社製、Baytron PAI 4083) をスピンコートして 330 \AA の薄膜を形成した。次に発光層として、例示化合物 No. 1 に示されるオリゴフルオレン化合物と、下記構造式の赤色燐光材料 (化合物 2) をそれぞれ重量濃度 $1.2\text{ wt}\%$ 、 $0.1\text{ wt}\%$ で混合されたキシレン溶液を 1000 回転でスピンコートし 800 \AA の膜を形成した。電子注入層には真空蒸着により金属 Ca を用いて 50 nm 積層し、次いで陰極として真空蒸着により金属 Al を 100 nm 程度積層した。

40

【0087】

【化 1 1】

化合物 2



10

【 0 0 8 8 】

蒸着時の真空度は 3×10^{-6} Torr であり、Ca の成膜速度は 0.5 nm/sec 、Al の成膜速度は 2 乃至 3 /sec である。

この様にして得られた素子のITO電極を正極、Al電極を負極にして、直流 5 mA/cm^2 で駆動したところ、輝度が約 202 cd/m^2 の赤発光が得られた。

【 0 0 8 9 】

20

実施例 3 乃至 4 3

例示化合物 No. 1 に代えて、表 1 に示す化合物を用いた他は実施例 2 と同様に素子を作成し、 5 mA/cm^2 において同様な評価を行った。その結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 0 9 0 】

【表 1】

表 1

	例示化合物 No.	輝度 (cd/m ²) ドーパント化合物 2
実施例 2	1	201
実施例 3	2	190
実施例 4	3	221
実施例 5	4	288
実施例 6	5	230
実施例 7	6	166
実施例 8	7	190
実施例 9	8	187
実施例 10	9	198
実施例 11	10	200
実施例 12	11	202
実施例 13	12	215
実施例 14	13	210
実施例 15	14	205
実施例 16	15	236
実施例 17	16	220
実施例 18	17	230
実施例 19	18	234
実施例 20	19	250
実施例 21	20	240
実施例 22	21	180

10

20

30

40

【 0 0 9 1 】

50

【表 2】

表 2

	例示化合物 No.	輝度 (cd/m ²) ドーパント化合物 2
実施例 23	22	160
実施例 24	23	230
実施例 25	24	220
実施例 26	25	240
実施例 27	26	220
実施例 28	27	180
実施例 29	28	198
実施例 30	29	201
実施例 31	30	202
実施例 32	31	240
実施例 33	32	220
実施例 34	33	230
実施例 35	34	241
実施例 36	35	233
実施例 37	36	215
実施例 38	37	232
実施例 39	38	198
実施例 40	39	187
実施例 41	40	196
実施例 42	41	223
実施例 43	42	240

10

20

30

40

【 0 0 9 2 】

50

実施例 4 4

例示化合物 No. 1 を緑色発光材料のホスト材料として用いた素子を作成し評価を行った。ガラス基板上に酸化錫インジウム (ITO) をスパッタ法にて 120 nm の膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。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、IPA で煮沸洗浄、乾燥をした。さらに、UV / オゾン洗浄した。

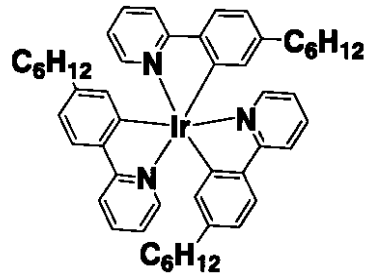
【0093】

この基板の上に、まず、ホール注入材料として、PEDOT / PSS (H. C. Stark 社製、Baytron PAI 4083) をスピコートして 330 の薄膜を形成した。次に発光層として、例示化合物 No. 1 に示されるオリゴフルオレン化合物と、
10
下記の化合物 3 に示す緑色発光材料をそれぞれ重量濃度 1.2 wt%、0.1 wt% で混合されたキシレン溶液を 1000 回転でスピコートし 800 の膜を形成した。電子注入層には真空蒸着により金属 Ca を用いて 50 nm 積層し、次いで陰極として真空蒸着により金属 Al を 100 nm 程度積層した。

【0094】

【化 1 2】

化合物 3



20

【0095】

蒸着時の真空度は 3×10^{-6} Torr であり、Ca の成膜速度は 0.5 nm / sec、
30
Al の成膜速度は 2 乃至 3 / sec である。

この様にして得られた素子の ITO 電極を正極、Al 電極を負極にして、直流 5 mA / cm² で駆動したところ、輝度が 850 cd / m² の緑色発光が得られた。

【0096】

実施例 4 5 乃至 8 5

その他の例示化合物について実施例 4 4 と同様な素子を作製し評価を行った。結果を表 3 および表 4 に示す。

【0097】

【表 3】

表 3

	例示化合物 No.	輝度 (cd/m ²) ドーパント化合物 3
実施例 44	1	850
実施例 45	2	750
実施例 46	3	802
実施例 47	4	650
実施例 48	5	670
実施例 49	6	752
実施例 50	7	720
実施例 51	8	735
実施例 52	9	700
実施例 53	10	780
実施例 54	11	840
実施例 55	12	750
実施例 56	13	670
実施例 57	14	650
実施例 58	15	630
実施例 59	16	700
実施例 60	17	730
実施例 61	18	715
実施例 62	19	760
実施例 63	20	800
実施例 64	21	605

10

20

30

40

【 0 0 9 8 】

50

【表 4】

表 4

	例示化合物 No.	輝度 (cd/m ²) ドーパント化合物 3
実施例 65	22	680
実施例 66	23	630
実施例 67	24	650
実施例 68	25	750
実施例 69	26	730
実施例 70	27	780
実施例 71	28	635
実施例 72	29	850
実施例 73	30	780
実施例 74	31	689
実施例 75	32	700
実施例 76	33	660
実施例 77	34	685
実施例 78	35	701
実施例 79	36	681
実施例 80	37	750
実施例 81	38	720
実施例 82	39	725
実施例 83	40	602
実施例 84	41	800
実施例 85	42	750

10

20

30

40

【 0 0 9 9 】

50

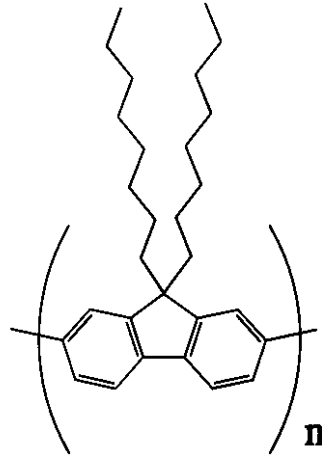
比較例 1

例示化合物 No. 1 に代えて、比較化合物としてポリフルオレン (American Dye Source 社製、化合物 4) を用いた他は実施例 2 と同様に素子を作成し、同様な結果を行った。

【0100】

【化13】

化合物 4



10

20

【0101】

本素子において $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 駆動にて、輝度が約 $50 \text{ cd} / \text{m}^2$ であった。

比較例 2

例示化合物 No. 1 に代えて、比較化合物としてポリビニルカルバゾール (Aldrich 社製、分子量 110000) を用いた他は実施例 44 と同様に素子を作成し、同様な結果を行った。

【0102】

本素子において $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 駆動にて、輝度が約 $500 \text{ cd} / \text{m}^2$ であった。

【産業上の利用可能性】

30

【0103】

本発明は、オリゴフルオレン化合物を用いた、高発光効率で高輝度な光出力を有する有機発光素子に利用することができる。また、本発明の有機発光素子は表示素子として、例えばディスプレイ装置および表示装置などに利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図 1】本発明における有機発光素子の一例を示す断面図である。

【図 2】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 3】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 4】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

40

【図 5】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 6】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図 7】本発明における例示化合物 No. 1 の化合物の PL スペクトルを示す図である。

【図 8】本発明中で合成例 1 中の化合物 [3] の PL スペクトルを示す図である。

【符号の説明】

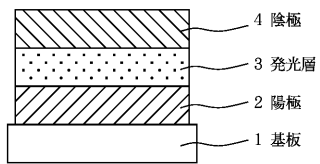
【0105】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極

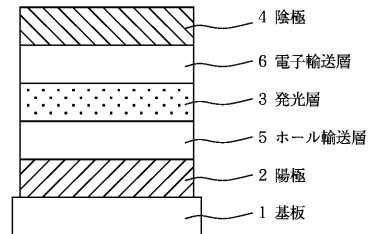
50

- 5 ホール輸送層
- 6 電子輸送層
- 7 ホール注入層
- 8 ホール/エキシトンブロッキング層
- 9 電子注入層

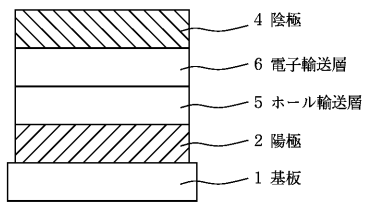
【図1】



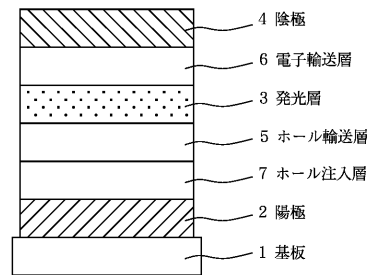
【図3】



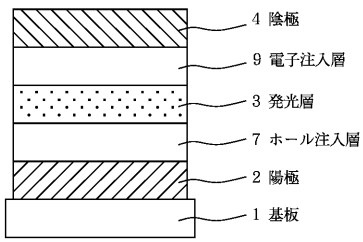
【図2】



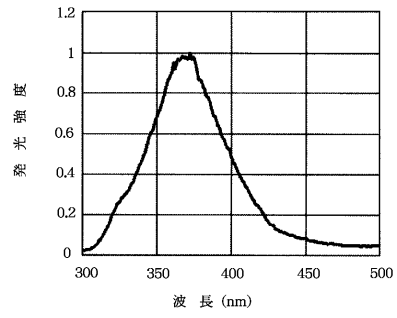
【図4】



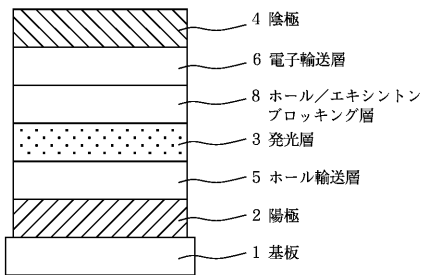
【図5】



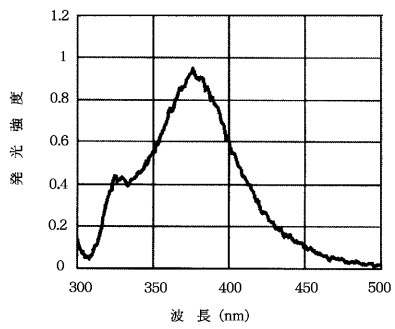
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 上野 和則
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 東松 修太郎

(56)参考文献 米国特許第05420288(U.S.A.)
Tamaki Nakano, et al., Dibenzofulvene, a 1,1-Diphenylethylene Analogue Gives a π -Stacked Polymer by Anionic, Free-Radical, and Cationic Catalysts, Journal of American Chemical Society, 米国, 2001年, 123, 9782-9183

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50 - 51/56
C09K 11/06
G09F 9/30
H01L 27/32
CA/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	有机发光元件，显示装置和显示器		
公开(公告)号	JP4865411B2	公开(公告)日	2012-02-01
申请号	JP2006166621	申请日	2006-06-15
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
当前申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	塩原悟 鈴木幸一 上野和則		
发明人	塩原 悟 鈴木 幸一 上野 和則		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 G09F9/30 H01L27/32		
CPC分类号	H01L51/0037 H01L51/0039 H01L51/004 H01L51/0043 H01L51/5016 H01L51/5052 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.D C09K11/06.690 G09F9/30.365.Z G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/DD53 3K107/DD58 3K107/DD66 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD73 3K107/DD78 3K107/FF13 3K107/FF14 5C094/AA10 5C094/BA27 5C094/DA13 5C094/FB01 5C094/JA20		
代理人(译)	佐藤安倍晋三 黑岩Soware		
其他公开文献	JP2007335679A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种具有高发光效率和高亮度光输出的有机发光装置。 解决方案：在具有至少一对电极和在电极之间含有一种或多种有机化合物的层的有机发光装置中，含有有机化合物的至少一层包含以下低聚芳化合物有机发光器件。含有有机化合物的至少一层含有至少一种低聚芳化合物和至少一种发射荧光或磷光的发光化合物。发射荧光或磷光的发光化合物 (B) 与低聚芳化合物 (A) 的重量比 (B/A) 为1/100至100/100。 嵌入图片【选择图】无

一般式 [1]

