

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4585786号  
(P4585786)

(45) 発行日 平成22年11月24日(2010.11.24)

(24) 登録日 平成22年9月10日(2010.9.10)

(51) Int.Cl.

F 1

**H01L 51/50** (2006.01)  
**C09K 11/06** (2006.01)  
**C07D 209/86** (2006.01)

H05B 33/14 B  
C09K 11/06 645  
C09K 11/06 660  
C07D 209/86

請求項の数 3 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2004-108652 (P2004-108652)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成16年4月1日(2004.4.1)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敏介
(65) 公開番号	特開2005-289914 (P2005-289914A)	(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
(43) 公開日	平成17年10月20日(2005.10.20)	(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
審査請求日	平成19年3月26日(2007.3.26)	(72) 発明者	岡田 伸二郎 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

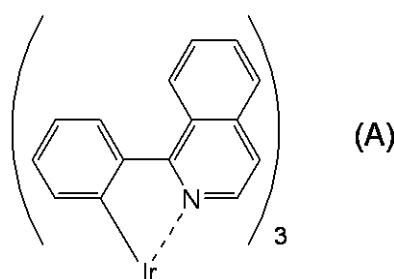
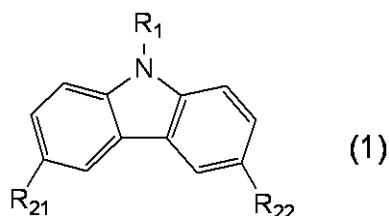
(54) 【発明の名称】発光素子及び表示装置

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

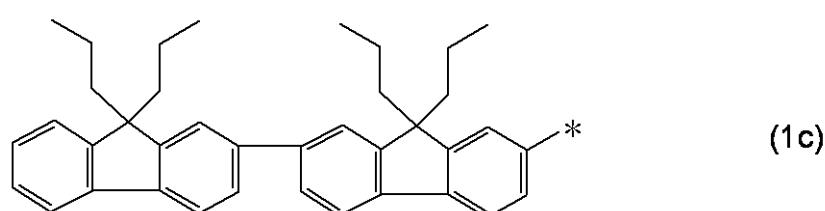
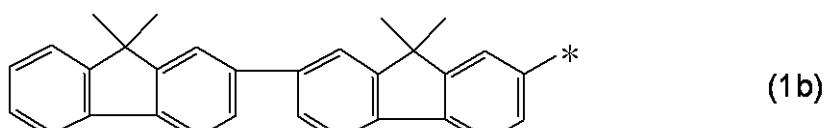
陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が発光層であり、前記発光層に、下記式(1)で示されるホスト材料と、下記式(A)で示されるゲスト材料とを含有することを特徴とする有機発光素子。

## 【化1】



(式(1)において、R<sub>1</sub>は、下記に示される置換基群(1a)乃至(1c)のいずれかから選択される置換基である。尚、下記(1a)乃至(1c)において、\*は結合手を表す。

## 【化2】



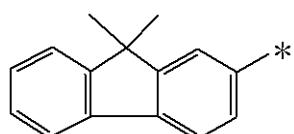
R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>は、それぞれ同一の置換基であって下記に示される置換基群(1a')乃至(1c')のいずれかから選択される置換基である。尚、下記(1a')乃至(1c')において、\*は結合手を表す。

10

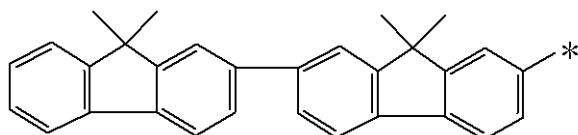
20

30

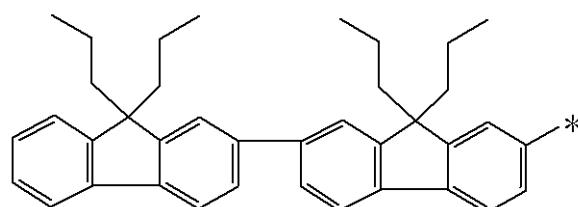
## 【化3】



(1a')



(1b')



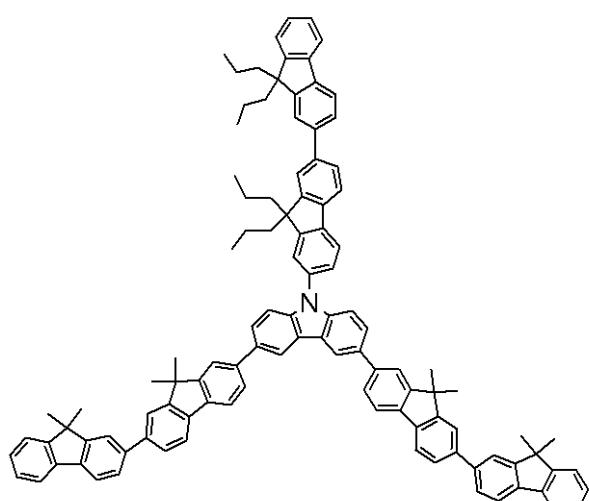
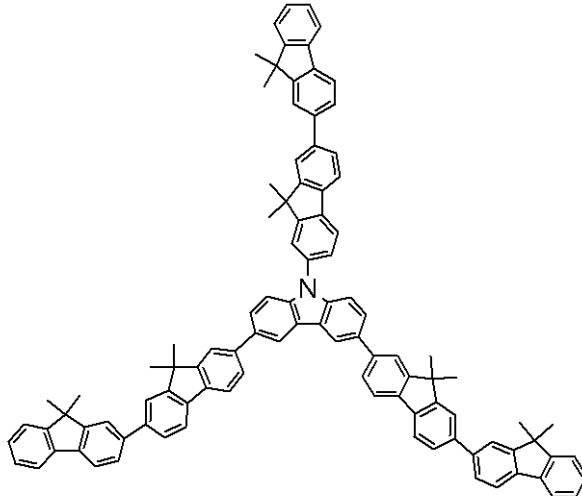
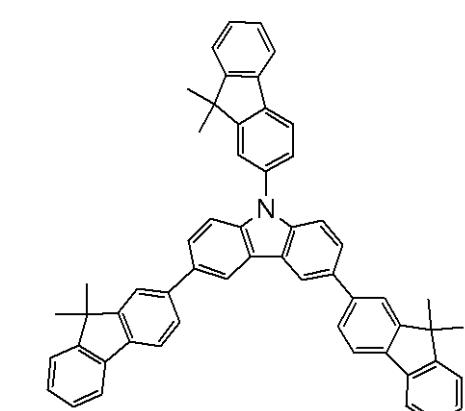
(1c')

ただし、R<sub>1</sub>が、(1a)の場合、R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>は、それぞれ(1a')又は(1b')であり、R<sub>1</sub>が、(1b)の場合、R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>は、それぞれ(1a')又は(1b')であり、R<sub>1</sub>が、(1c)の場合、R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>は、それぞれ(1b')又は(1c')である。)

## 【請求項2】

前記ホスト材料が、下記に示される化合物のいずれか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。

## 【化4】



10

20

30

40

50

**【請求項 3】**

請求項 1 又は 2 に記載の有機発光素子を有する画素と、前記画素と電気接続するスイッチング素子とを具備することを特徴とする画像表示装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、発光素子用の新規な有機化合物と平面光源や平面状ディスプレイ等に使用される有機発光素子（有機エレクトロルミネッセンス素子、あるいは有機EL素子とも言う）に関する。

**【背景技術】****【0002】**

有機発光素子は、古くは、アントラセン蒸着膜に電圧を印加して発光させた例（非特許文献 1）等が知られている。

**【0003】**

近年、無機発光素子に比べて大面積化が容易であることや、各種新材料の開発によって所望の発色が得られることや、また低電圧で駆動可能であるなどの利点や、さらには高速応答性や高効率の発光素子として、材料開発を含めて、デバイス化のための応用研究が精力的に行われている。

**【0004】**

一般に有機EL素子は、例えば、非特許文献 2 に詳述されているように、透明基板上に形成された、上下 2 層の電極と、この間に発光層を含む有機物層が形成された構成を持つ。

**【0005】**

最近では、従来の 1 重項励起子から基底状態に遷移するときの蛍光を利用した発光だけでなく、非特許文献 3, 4 に代表される三重項励起子を経由した燐光発光を利用する素子の検討もなされている。これらの文献では 4 層構成の有機層が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層、発光層、励起子拡散防止層、電子輸送層からなる。用いられている材料は、キャリア輸送材料とりん光発光性材料 Ir(ppy)<sub>3</sub> である。

**【0006】**

また、蛍光性有機化合物の種類を変えることにより、紫外から赤外までの発光が可能であり、最近では様々な化合物の研究が活発に行われている。

**【0007】**

さらに、上記のような低分子材料を用いた有機発光素子の他にも、共役系高分子を用いた有機発光素子が、ケンブリッジ大学のグループ（非特許文献 5）により報告されている。この報告ではポリフェニレンビニレン（PPV）を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。

**【0008】**

このように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から、広汎な用途への可能性を示唆している。

**【0009】**

しかしながら、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高変換効率が必要である。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気气体や湿気などによる劣化等の耐久性の面で未だ多くの問題がある。さらにはフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合の色純度の良い青、緑、赤の発光が必要となるが、これらの問題に関してもまだ十分でない。

**【0010】**

また、電子輸送層や発光層などに用いる蛍光性有機化合物として、芳香族化合物や縮合多環芳香族化合物が数多く研究されているが、発光輝度や耐久性が十分に満足できるものが得られているとは言いがたい。

10

20

30

40

50

## 【0011】

本発明に関連するカルバゾール化合物の特許文献として特許文献1が挙げられるが、本発明の有機化合物の開示はない。

## 【0012】

【特許文献1】国際公開第01/072927号パンフレット

【非特許文献1】Thin Solid Films, 94(1982)171

【非特許文献2】Macromol. Symp. 125, 1~48(1997)

【非特許文献3】Improved energy transfer in electrophosphorescent device(D.F.O'Brien他, Applied Physics Letters Vol 74, No 3 p 422(1999))

【非特許文献4】Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence(M.A.Baldo他, Applied Physics Letters Vol 75, No 1 p 4(1999))

【非特許文献5】Nature, 347, 539(1990)

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0013】

本発明は、新規な有機EL素子用化合物と、それを用いた高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。

20

## 【0014】

また、高耐久性の有機発光素子を提供することを目的とする。

## 【0015】

さらには、製造が容易でかつ比較的安価に作成可能な有機発光素子を提供することを目的とする。

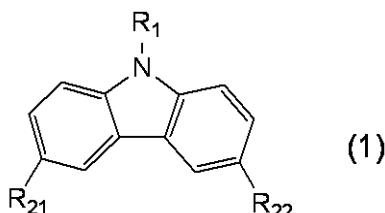
## 【課題を解決するための手段】

## 【0025】

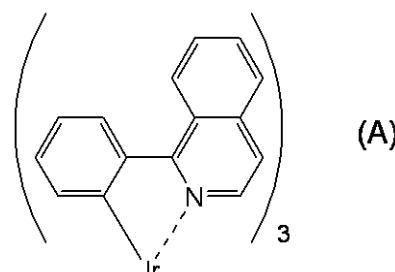
陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が発光層であり、前記発光層に、下記式(1)で示されるホスト材料と、下記式(A)で示されるゲスト材料とを含有することを特徴とする。

30

## 【化1】



40

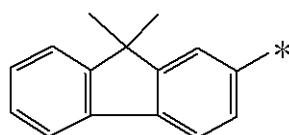


(式(1)において、R<sub>1</sub>は、下記に示される置換基群(1a)乃至(1c)のいずれか

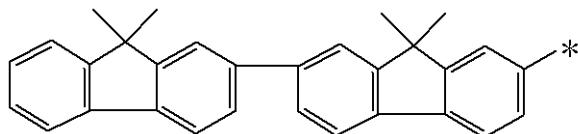
50

から選択される置換基である。尚、下記(1a)乃至(1c)において、\*は結合手を表す。

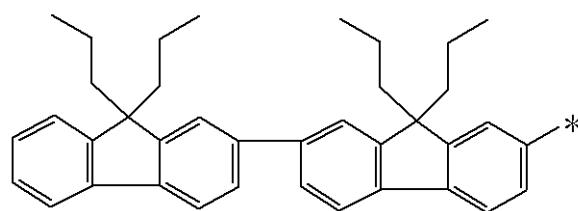
**【化1-1】**



(1a)



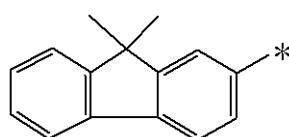
(1b)



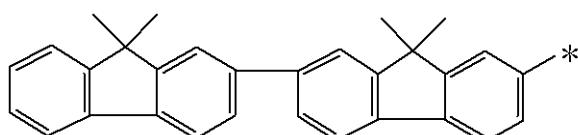
(1c)

R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>は、それぞれ同一の置換基であって下記に示される置換基群(1a')乃至(1c')のいずれかから選択される置換基である。尚、下記(1a')乃至(1c')において、\*は結合手を表す。

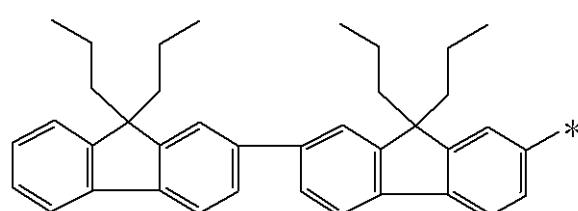
**【化1-2】**



(1a')



(1b')



(1c')

ただし、R<sub>1</sub>が、(1a)の場合、R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>は、それぞれ(1a')又は(1b')であり、R<sub>1</sub>が、(1b)の場合、R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>は、それぞれ(1a')又は(1b')であり、R<sub>1</sub>が、(1c)の場合、R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>は、それぞれ(1b')又は(1c')である。)

**【0028】**

本発明の画像表示装置は、上記有機発光素子を有する画素と、前記画素と電気接続するスイッチング素子とを具備することを特徴とする。

**【0030】**

また、式(1)で示される化合物を発光層のホスト材料として用いた有機発光素子は、高効率で高輝度な光出力を有し、また、高耐久性を有し、さらには製造が容易かつ比較的安価に作製可能である。

**【発明の効果】**

**【0031】**

10

20

30

40

50

カルバゾール - フルオレン骨格を有する本発明の有機 E L 素子用化合物を用いた発光素子は、高効率発光のみならず、長い期間高輝度を保ち、優れた素子である。また、本発明の発光素子は表示素子としても優れている。

**【発明を実施するための最良の形態】**

**【0032】**

本発明の有機 E L 素子用化合物は、カルバゾール環に対してフルオレニル基を置換基として導入したことを特徴としている。カルバゾール環をコアとすることで点対象性の低い化合物になるために結晶性が抑えられると共に、嵩高いフルオレニル基の導入することで分子間相互作用が調整され、結晶化が抑制されて、アモルファス性が高まることなどにより、発光効率の増加や耐久性の向上が達成されたものと考えている。即ち、カルバゾール環を導入することで電荷輸送性を高める一方、カルバゾール環と隣接するフルオレニル基で点対象性がくずされる、かさ高い骨格である、という両面から結晶化を抑制し、アモルファス性を高めることに本発明の特徴があり、これを実現するためには、カルバゾール環に直結するフルオレニル基が少なくとも一つは必要であり、より多い方が好ましい。10

**【0033】**

また、溶解性や分子の HOMO - LUMO , 三重項レベルや移動度などは、カルバゾール環に導入される置換基や、フルオレニル基に導入される置換基を適宜選択する、もしくは本発明の化合物を 2 種類以上混合して用いること、等により調節することが可能である。よって、本発明の化合物は導入する置換基により、ホール注入材料、電子注入材料、ホール輸送材料、電子輸送材料、発光材料、発光材料を分散させるホスト材料、励起子拡散防止材料、電荷注入材料などに使用でき、蒸着や塗布、インクジェット、ラミネート法などによってアモルファス膜を作成することが可能である。20

**【0034】**

本発明の化合物は、高アモルファス性が期待できるが、フルオレニル基数の増加に伴い、フルオレニル基の 9 位の置環基が重要になってくる。アルキル基をフルオレニル基の 9 位に導入する際、フルオレニル基の数が少ない場合は溶解性が大きく低下しないため、導電性、ガラス転移温度の点で、9 位のいずれの置環基もメチル基程度が好ましい。特に、カルバゾール環の窒素原子に結合したフルオレニル基がこの点では重要であり、フルオレニル基が一つの場合は、導電性、ガラス転移温度の点で、9 位のいずれの置換基もメチル基であることが好ましく、フルオレニル基の繰り返しの場合には、溶解性の点でメチル基かそれより長い鎖長の置環基が好ましい。30

**【0035】**

また、本発明の化合物は、カルバゾール環の窒素原子同士を、共役を介して対向させない方が好ましい。

**【0036】**

ここで、置換基を有していても良いアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基、n - ヘキシル基、n - デシル基、iso - プロピル基、iso - ブチル基、tert - ブチル基、tert - オクチル基、トリフルオロメチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメ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。40

**【0037】**

置換基を有していても良いアミノ基の例としては、アミノ基、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、ジベンジルアミノ基、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、ジアニソリ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。

**【0038】**

置換基を有していても良いシリル基の例としては、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、tert - ブチルジメチルシリル基、tert - ブチルジフェニルシリル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定される50

ものではない。

【0039】

置換基を有していても良いアリール基の例としては、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、トリフェニルアミノ基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、ペリ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。

【0040】

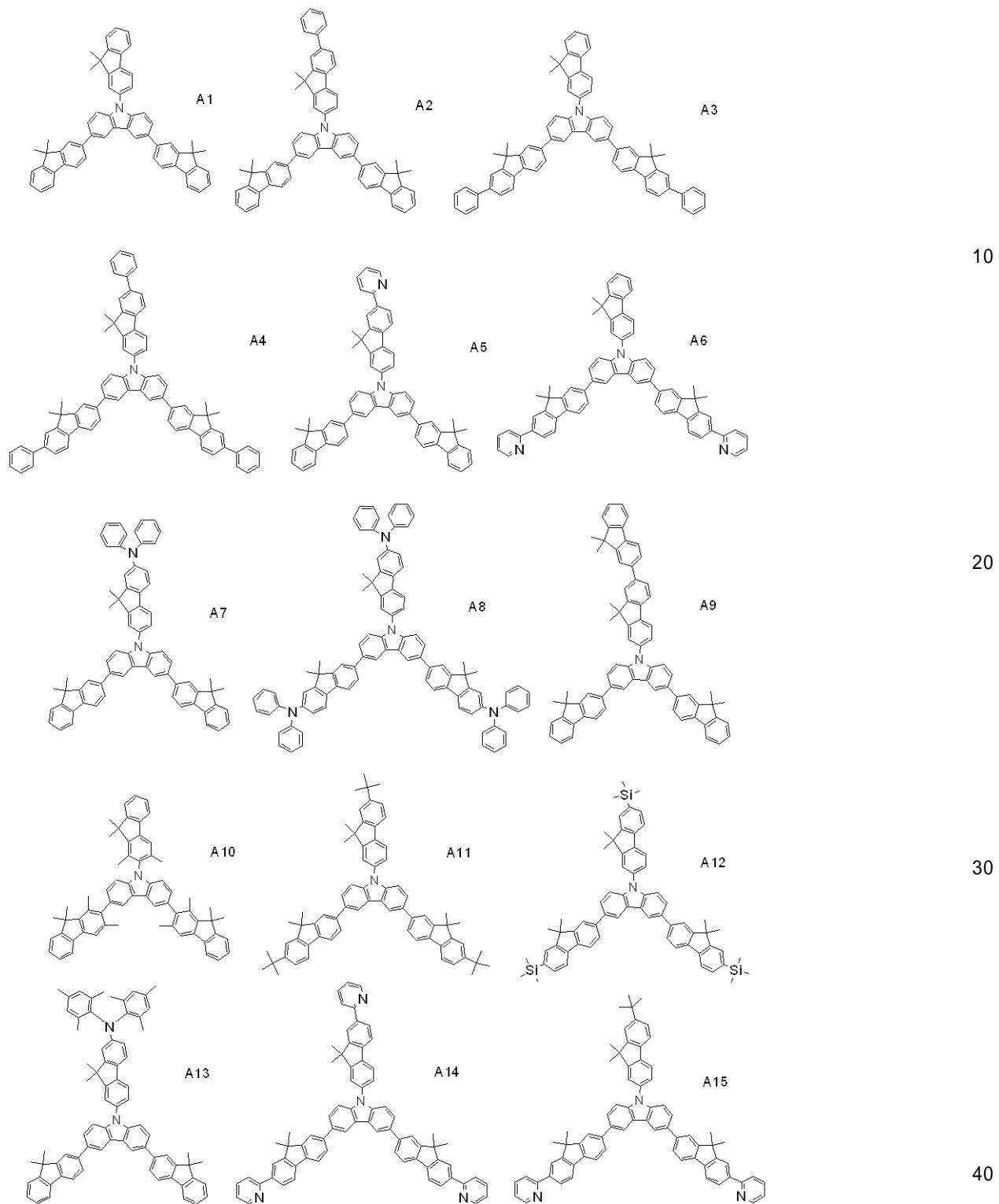
置換基を有していても良い複素環基の例としては、ピロリル基、ピリジル基、ビピリジル基、メチルピリジル基、ターピロリル基、チエニル基、ターチエニル基、プロピルチエニル基、フリル基、キノリル基、カルバゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。10

【0041】

以下本発明に用いられる有機化合物の具体的な構造式を下記に示す。但し、これらは、代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるものではない。尚、下記に示される化合物のうち、A1、A9、A31、A33、A34及びA35が本発明に含まれる。

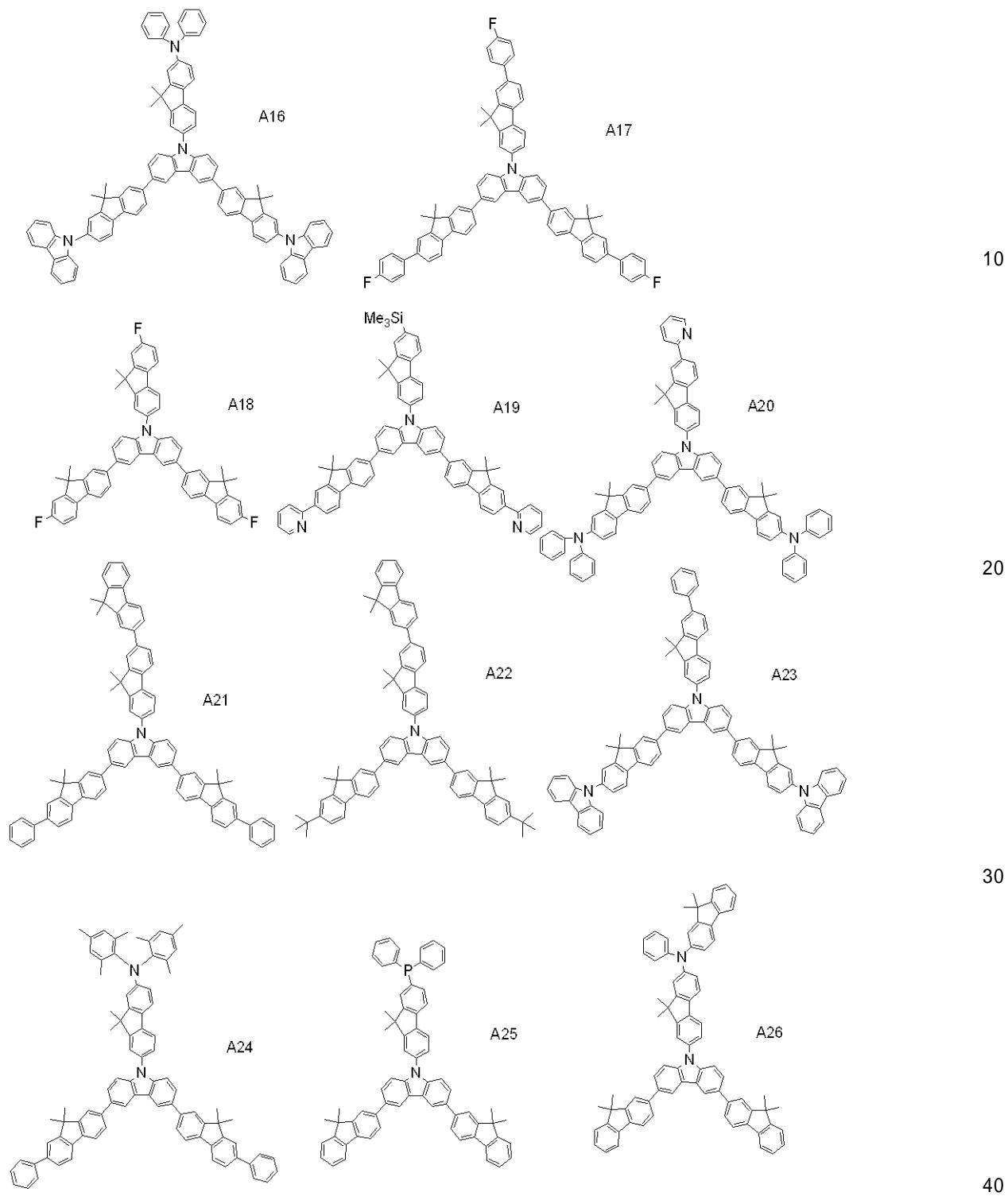
【0042】

【化2】



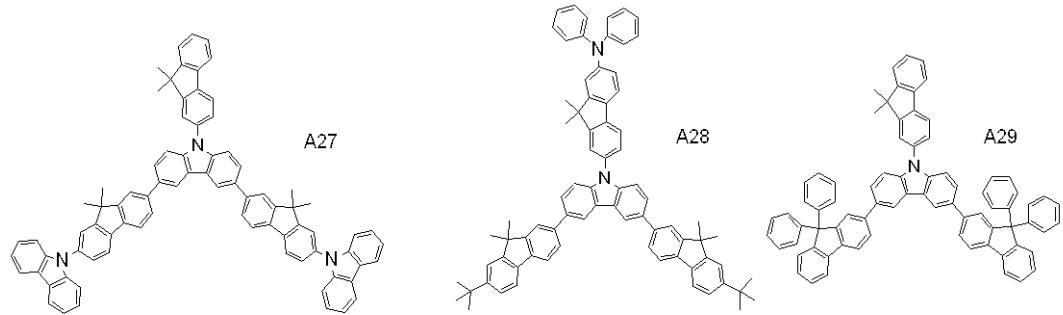
【0043】

【化3】

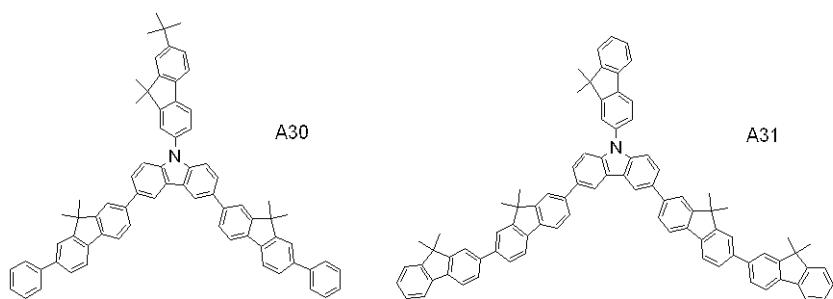


【0044】

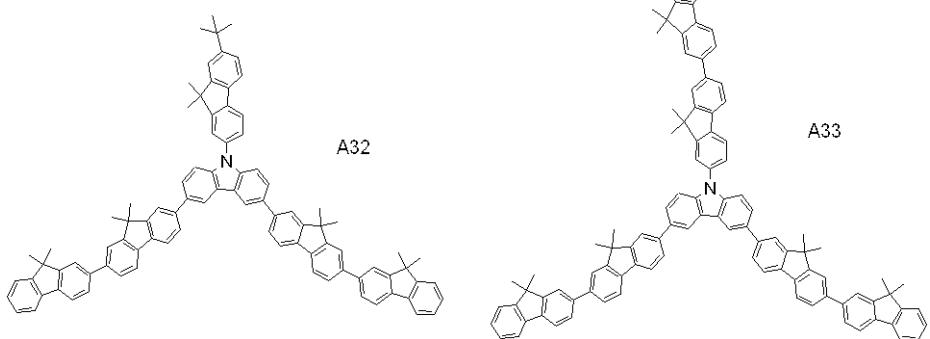
【化4】



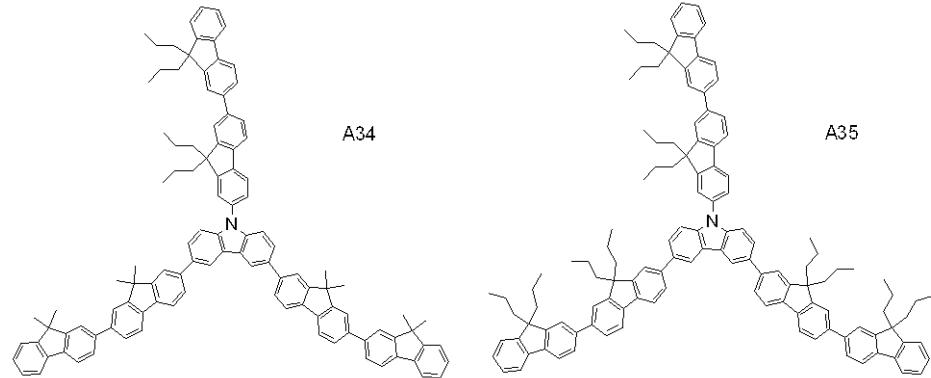
10



20



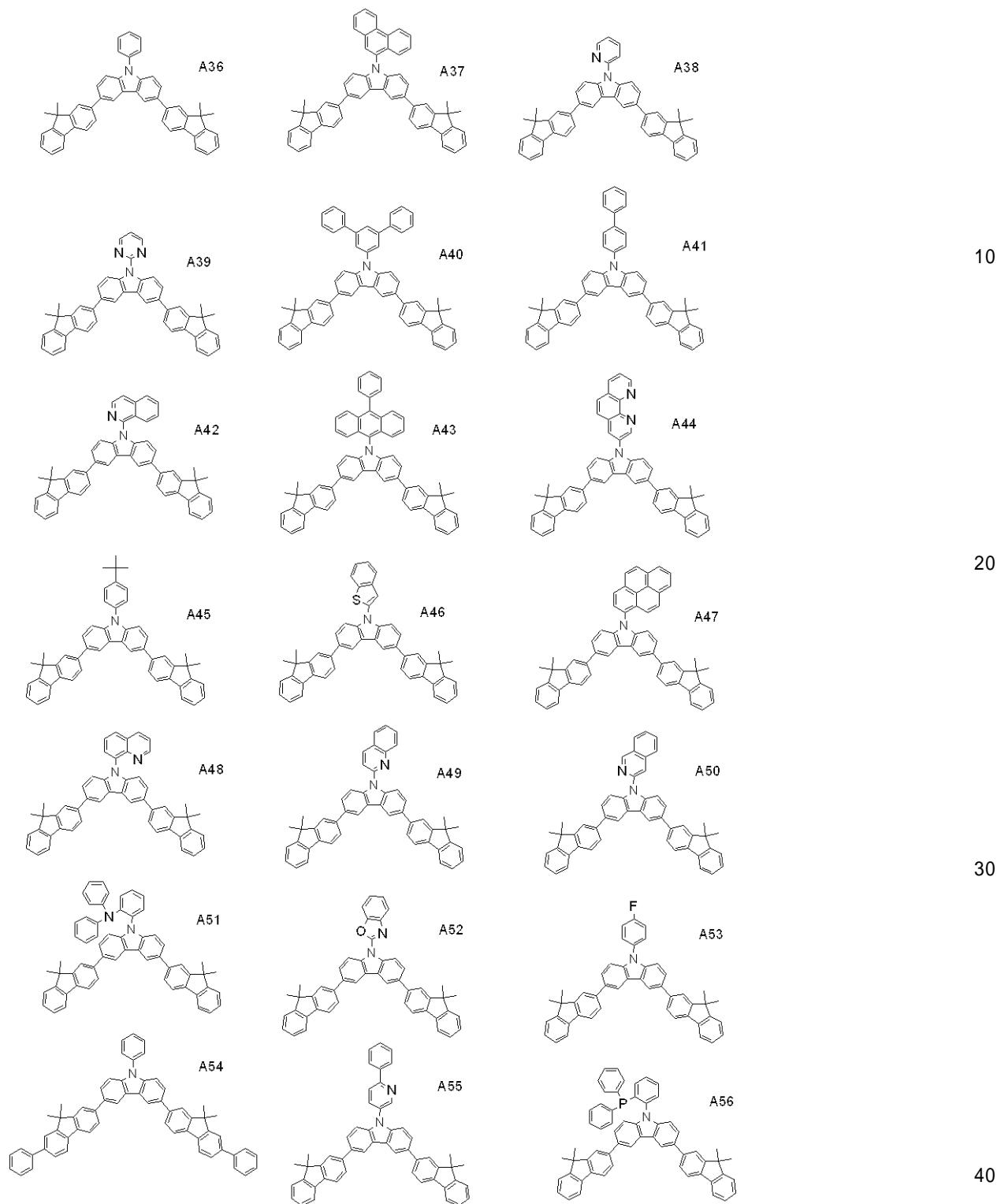
30



40

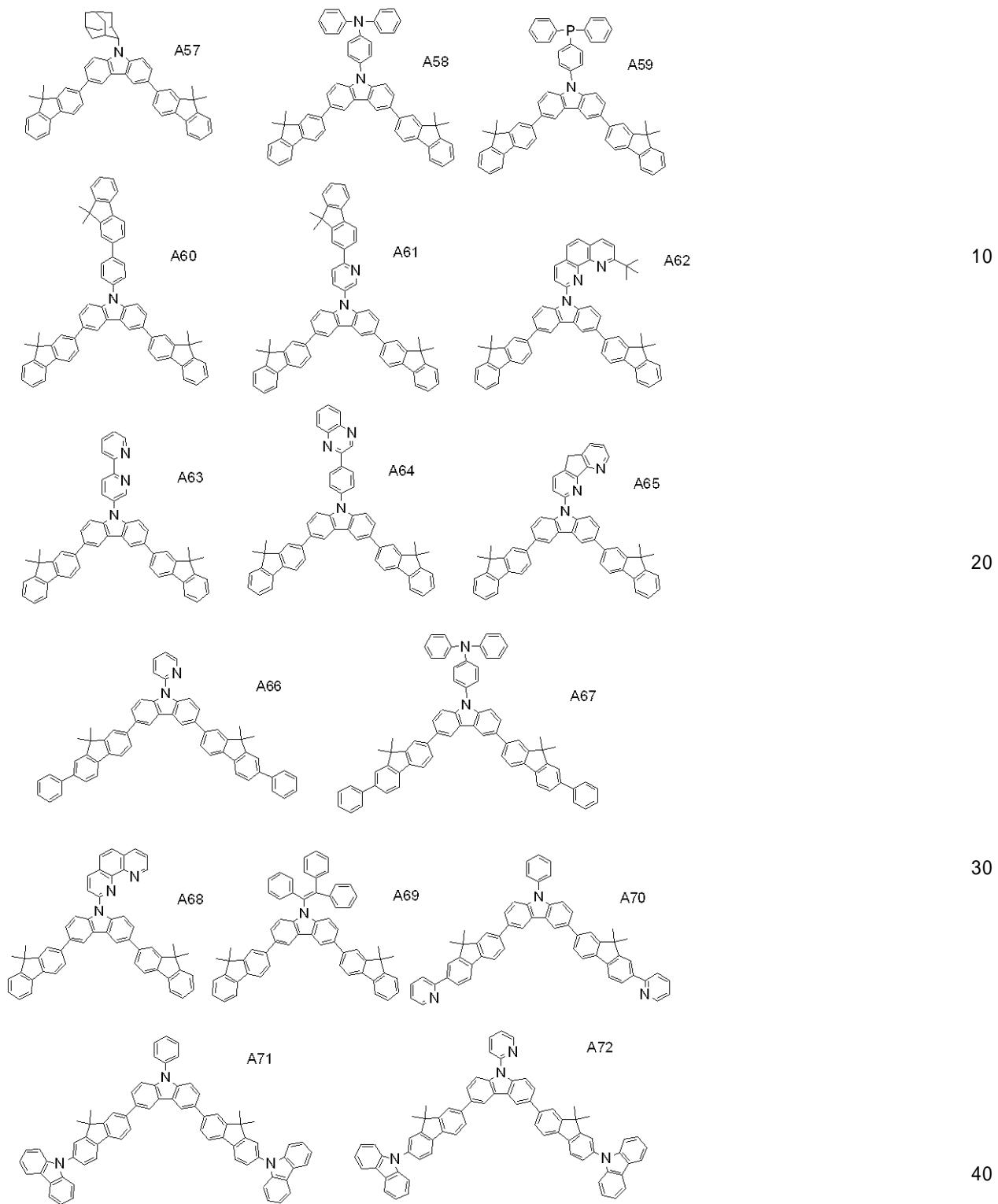
【0045】

【化5】



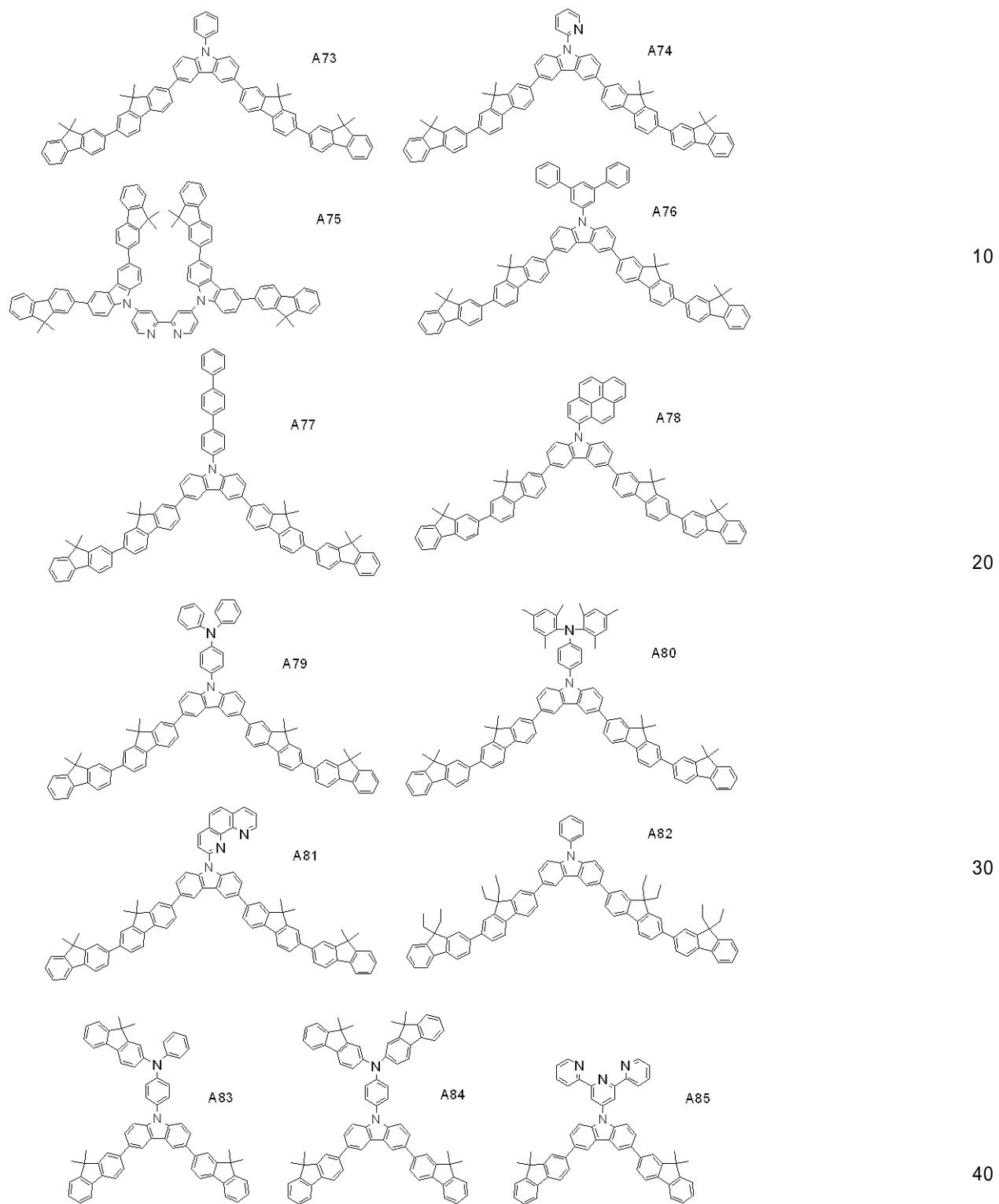
【0046】

## 【化6】



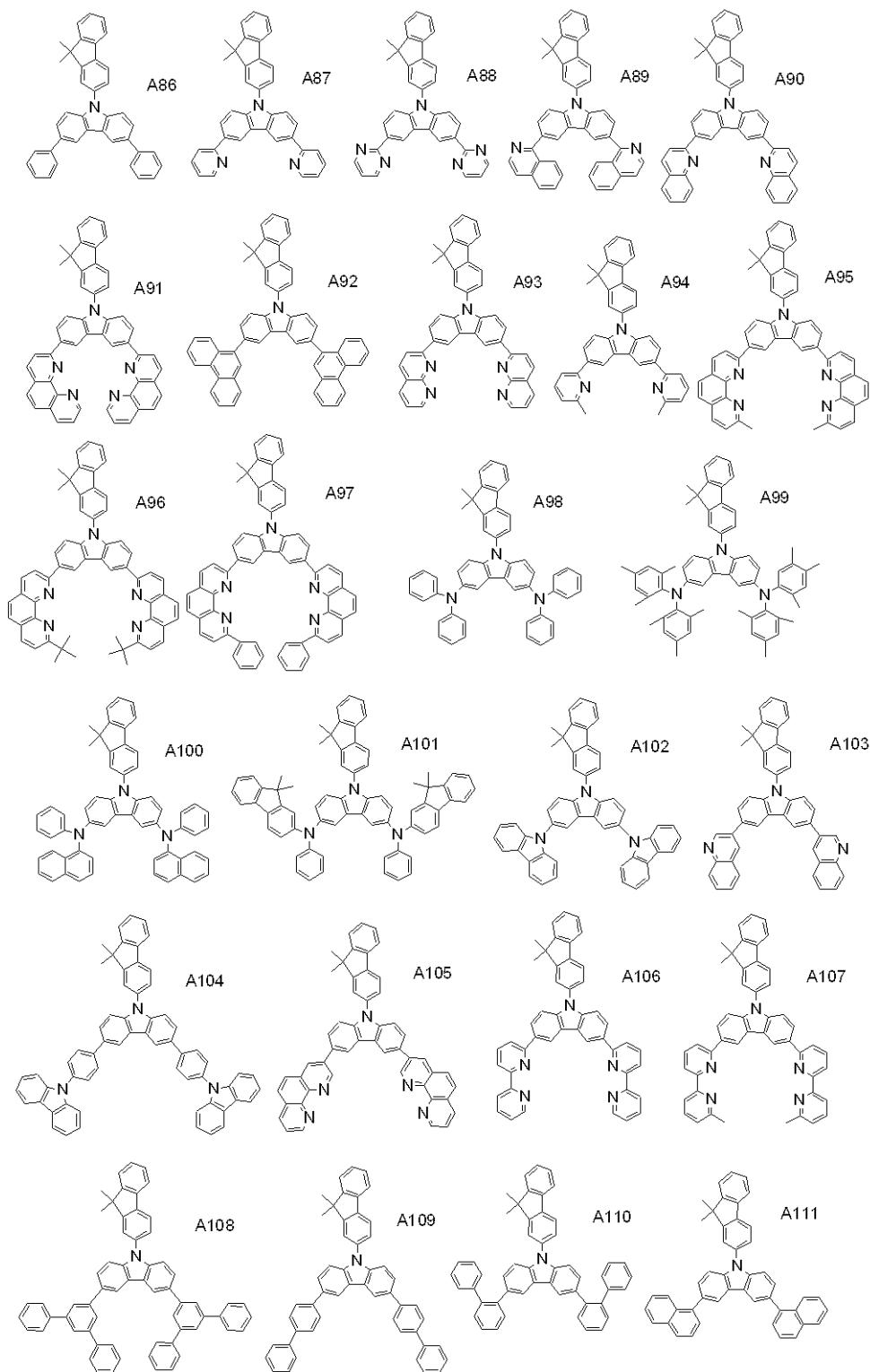
【0047】

【化7】



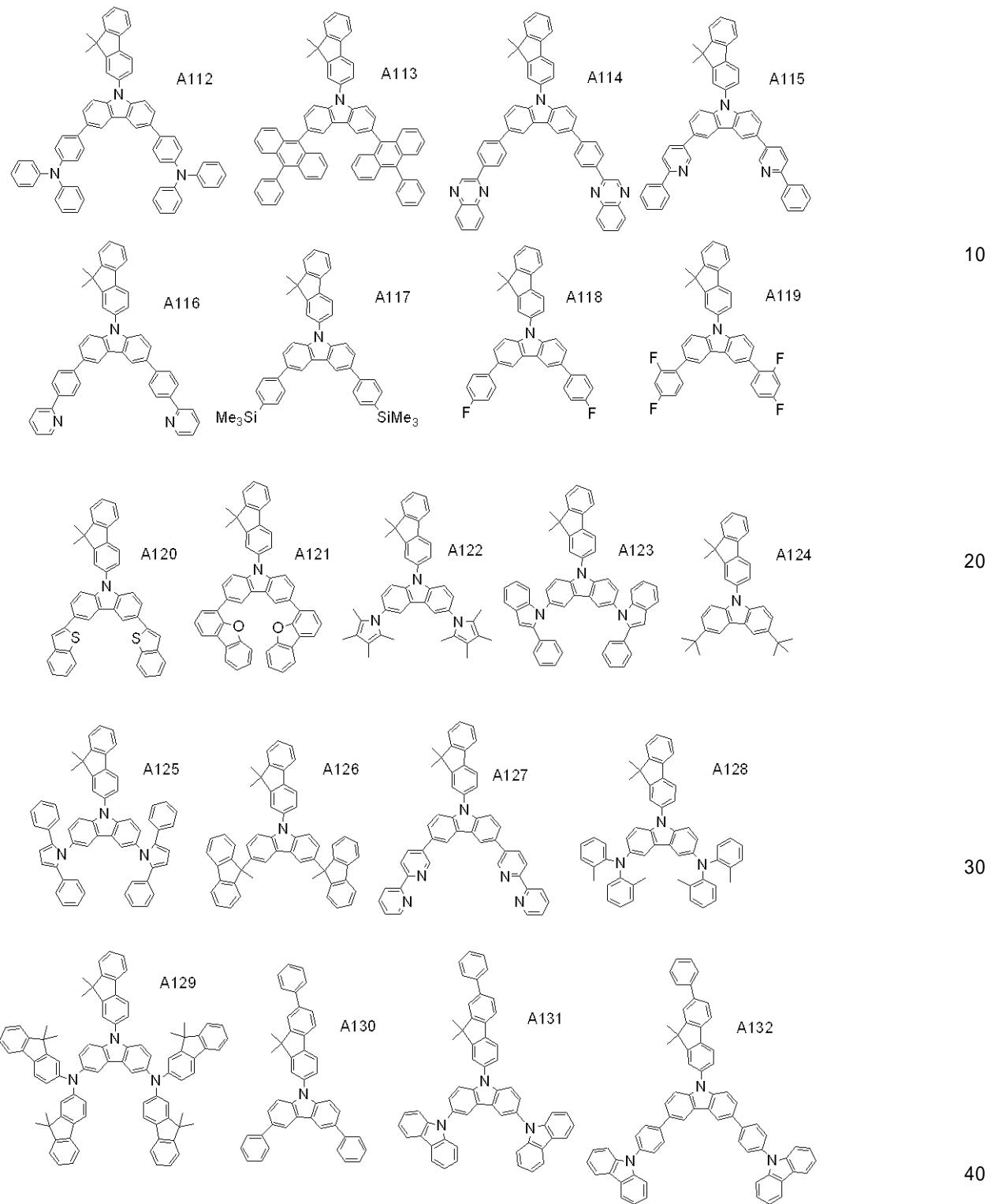
【0048】

## 【化 8】



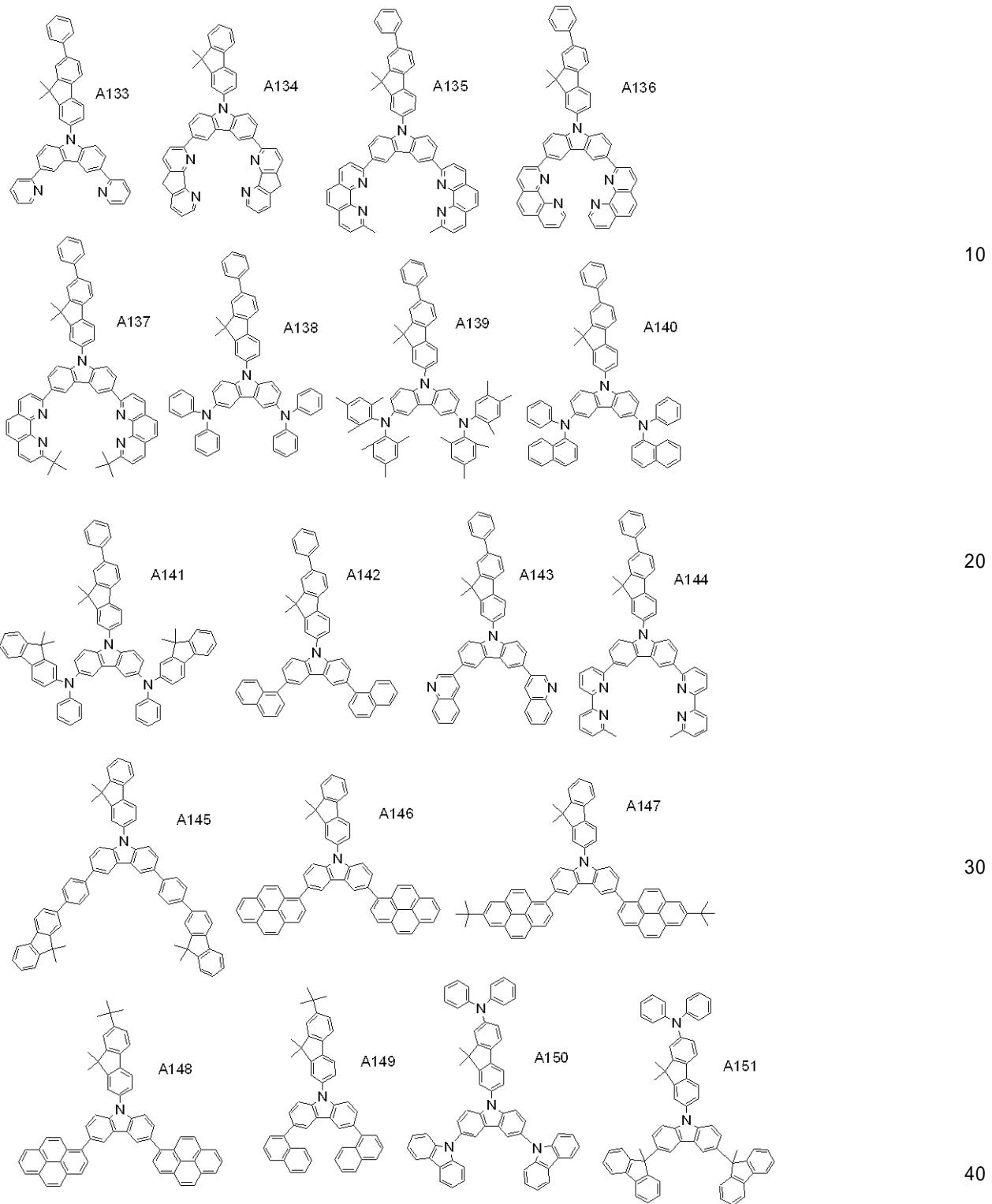
【0049】

【化9】



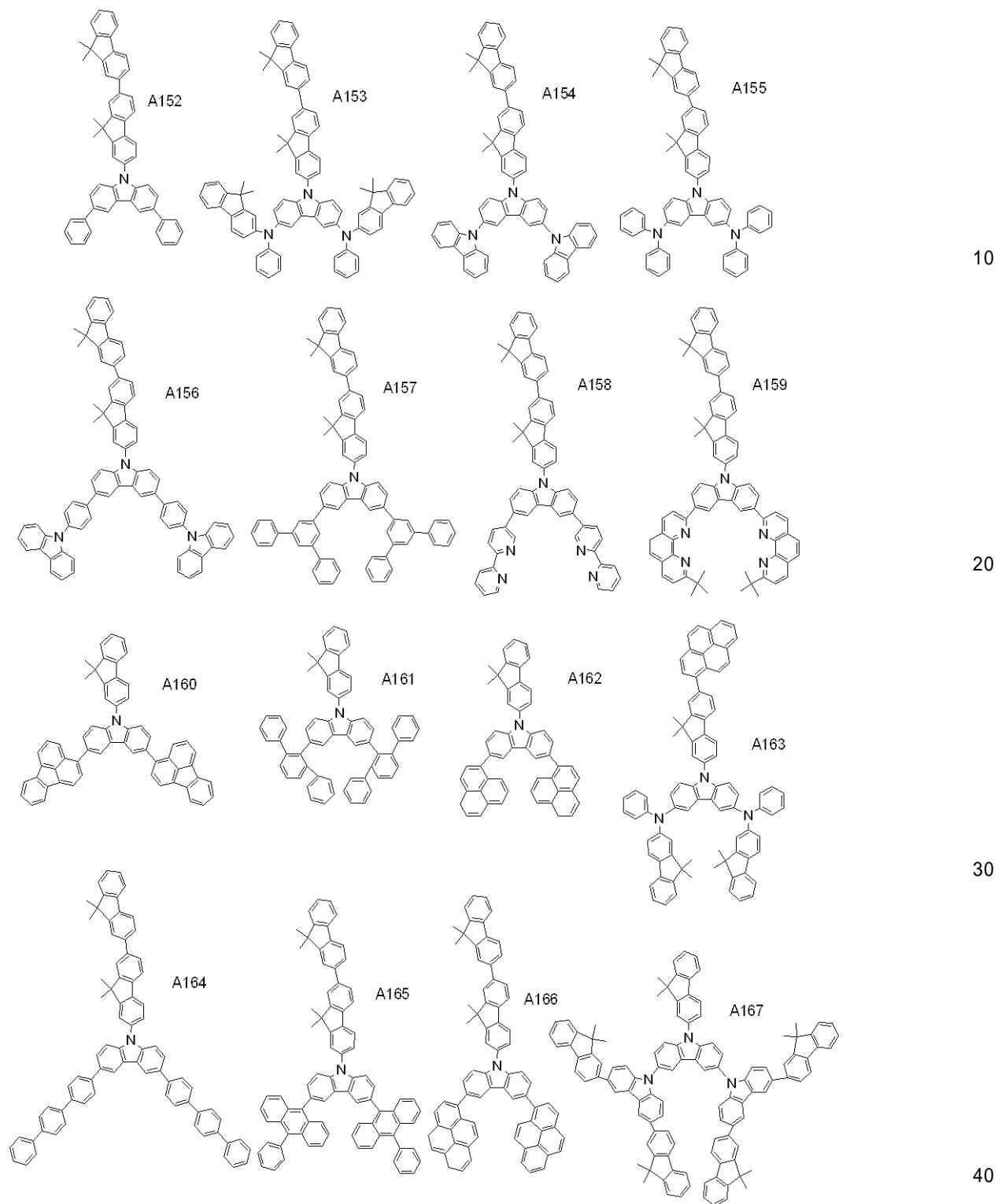
【0050】

【化 1 0】



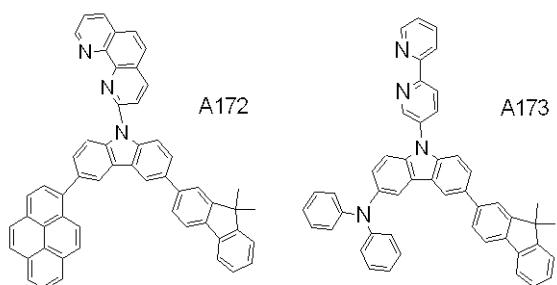
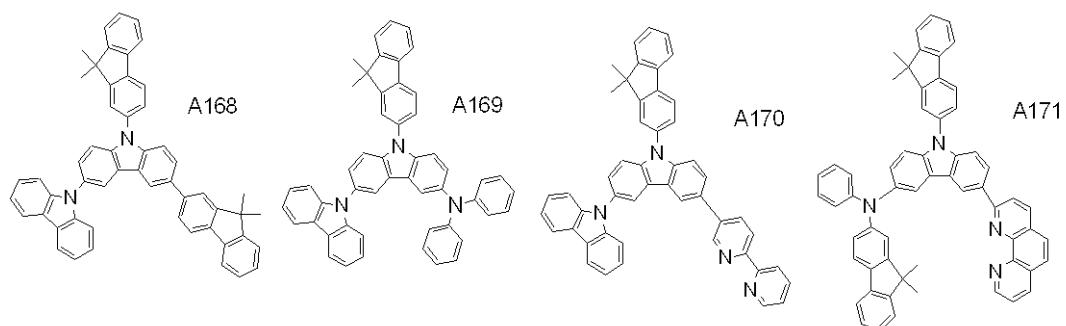
【 0 0 5 1 】

【化 11】



【0052】

## 【化12】



## 【0053】

次に、本発明の有機発光素子及び画像表示装置について説明する。

20

## 【0054】

本発明の基本的な素子構成を図1に示した。

## 【0055】

図1に示したように、一般に有機EL素子は透明基板15上に、50～200nmの膜厚を持つ透明電極14と、複数層の有機膜層と、及びこれを挟持するように金属電極11が形成される。

## 【0056】

図1(a)では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる例を示した。透明電極14としては、仕事関数が大きなITOなどが用いられ、透明電極14からホール輸送層13へホール注入しやすくしている。金属電極11には、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金など、仕事関数の小さな金属材料を用い、有機層への電子注入をしやすくしている。

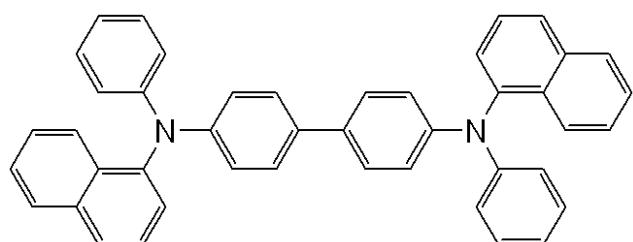
30

## 【0057】

発光層12には、本発明の化合物を用いていることが好ましいが、ホール輸送層13には、例えばトリフェニルジアミン誘導体、代表例としては以下に示す-NPDなど、電子供与性を有する材料も適宜用いることができる。

## 【0058】

## 【化13】



40

## 【0059】

以上の構成をした素子は電気的整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極15からはホールが注入される。

## 【0060】

50

注入されたホールと電子は、発光層12内で再結合して励起子が生じ、発光する。この時、ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12とホール輸送層13の間の界面における再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

#### 【0061】

さらに図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光機能と電子及びホール輸送機能を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、発光効率を上げている。電子輸送層16としては、例えばオキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

#### 【0062】

また図1(c)に示すように、陽極である透明電極14側から、ホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16、及び金属電極11からなる4層構成とすることも望ましい形態である。10

#### 【0063】

本発明で示した高効率な発光素子は、省エネルギー・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・高視認性・軽量な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ー光源部を、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。20

#### 【0064】

ディスプレイへの応用では、アクティブマトリクス方式であるTFT駆動回路を用いて駆動する方式が考えられる。

#### 【0065】

以下、図2~4を参照して、本発明の素子において、アクティブマトリクス基板を用いた例について説明する。

#### 【0066】

図2は、EL素子と駆動手段を備えたパネルの構成の一例を模式的に示したものである。パネルには、走査信号ドライバー、情報信号ドライバー、電流供給源が配置され、それぞれゲート選択線、情報信号線、電流供給線に接続される。ゲート選択線と情報信号線の交点には図3に示す画素回路が配置される。走査信号ドライバーは、ゲート選択線G1、G2、G3...Gnを順次選択し、これに同期して情報信号ドライバーから画像信号が印加される。30

#### 【0067】

次に画素回路の動作について説明する。この画素回路においては、ゲート選択線に選択信号が印加されると、TFT1がONとなり、Caddに画像信号が供給され、TFT2のゲート電位を決定する。EL素子には、TFT2のゲート電位に応じて、電流供給線より電流が供給される。TFT2のゲート電位は、TFT1が次に走査選択されるまでCaddに保持されるため、EL素子には次の走査が行われるまで流れづける。これにより1フレーム期間常に発光させることが可能となる。40

#### 【0068】

図4は、本発明で用いられるTFT基板の断面構造の一例を示した模式図である。ガラス基板上にp-Si層が設けられ、チャネル、ドレイン、ソース領域にはそれぞれ必要な不純物がドープされる。この上にゲート絶縁膜を介してゲート電極が設けられると共に、上記ドレイン領域、ソース領域に接続するドレイン電極、ソース電極が形成されている。これらの上に絶縁層、及び画素電極としてITO電極を積層し、コンタクトホールにより、ITOとドレイン電極が接続される。

#### 【0069】

50

20

30

40

50

本発明は、スイッチング素子に特に限定はなく、単結晶シリコン基板やMIM素子、a-Si型等でも容易に応用することができる。

### 【0070】

上記ITO電極の上に多層あるいは单層の有機EL層／陰極層を順次積層し有機EL表示パネルを得ることができる。本発明の化合物を用いた表示パネル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】

#### 【0071】

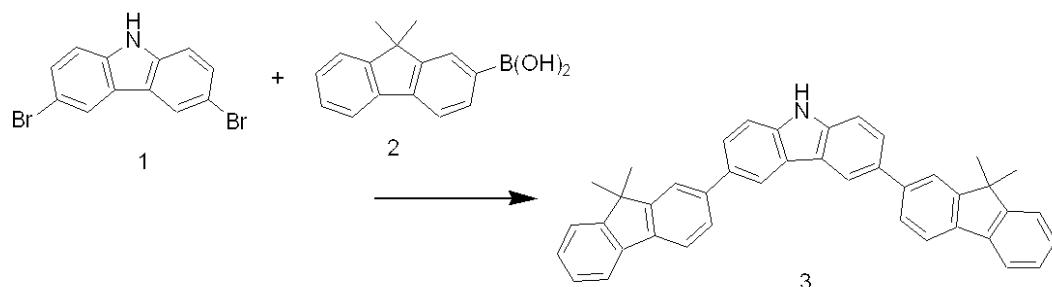
以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下に説明する実施例のうち、実施例109、113及び114が本発明に含まれる。

#### 【0072】

<合成例1（例示化合物No.A1の合成）>

#### 【0073】

#### 【化14】

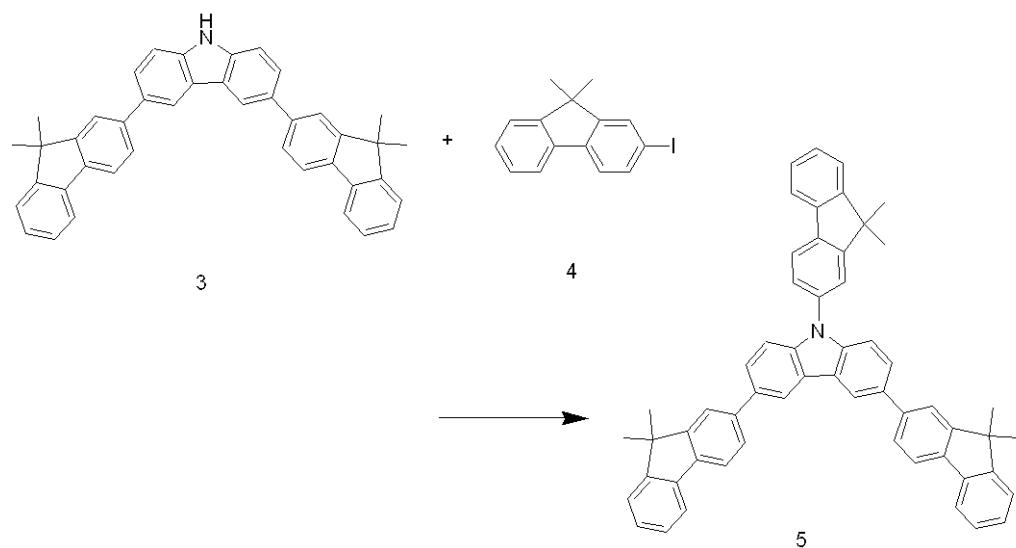


#### 【0074】

化合物(1)3.32g(10.2mmole),化合物(2)5.34g(22.4mmole),テトラキストリフェニルfosfinパラジウム0.22g(0.17mmole),2M-炭酸ナトリウム水溶液10ml、エタノール5ml、トルエン10mlを100mlのナスフラスコに入れ、窒素気流下6時間、加熱還流下で攪拌を行う。反応溶液を冷水100mlに注ぎ、トルエンを50ml加えて分液を行い有機層を単離後、濃縮を行う。得られた固体物をシリカゲルカラム(溶離液：トルエン)で精製し、トルエンで再結晶して化合物(3)の結晶3.8g(収率68%)を得ることができる。

#### 【0075】

#### 【化15】



#### 【0076】

窒素気流下、化合物(3)3.3g(6.0mmole),化合物(4)2.3g(7

50

.2 mmole), t-ブトキシナトリウム1.4g(15mmole), o-キシレン50mlを100mlの3つ口フラスコに入れ、溶液を50度に加熱後、o-キシレン4mlに酢酸パラジウム20mgとt-ブチルホスフィン80mgを溶解した溶液をゆっくり滴下した後、加熱還流下、6時間攪拌する。反応終了後、反応液に水を加え、トルエンで抽出する。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥後に溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマト(溶離液：トルエン)で精製後、トルエンで再結晶して例示化合物No.A1の結晶3.2g(収率72%)を得ることができる。

## 【0077】

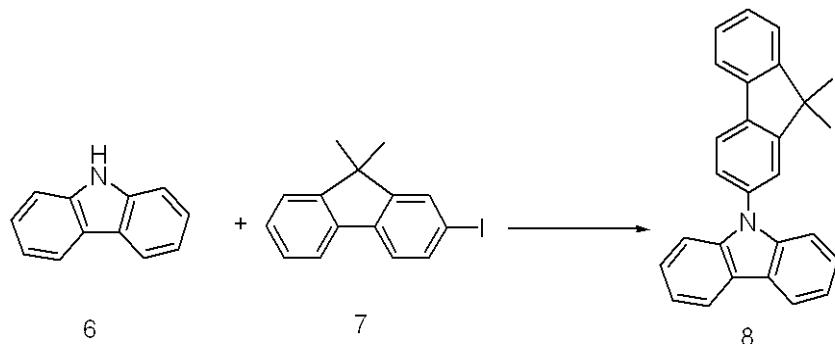
MALDI-TOF MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)によりこの化合物のM+である743.4を確認した。

## 【0078】

<合成例2(例示化合物No.A102の合成)>

## 【0079】

## 【化16】

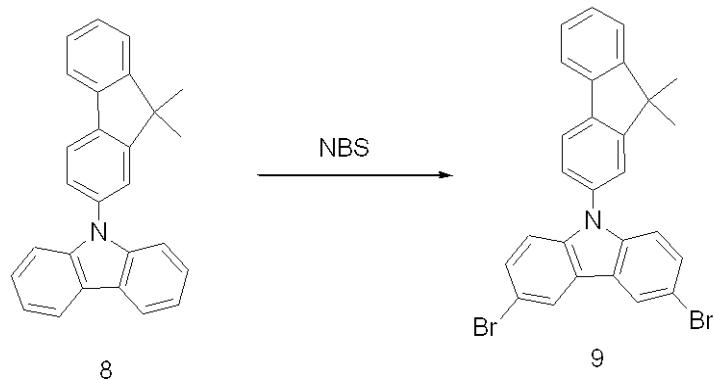


## 【0080】

窒素気流下、化合物(6)2.1g(12mmole), 化合物(7)4.5g(14.4mmole), t-ブトキシナトリウム2.8g(30mmole), o-キシレン100mlを200mlの3つ口フラスコに入れ、溶液を50度に加熱の後に、o-キシレン8mlに酢酸パラジウム40mgとt-ブチルホスフィン160mgを溶解した溶液をゆっくり滴下後、加熱還流下、6時間攪拌した。反応終了後、反応液に水を加え、トルエンで抽出する。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥後に溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマト(溶離液：トルエン/メタノール)で精製後、トルエンで再結晶して化合物(8)の結晶3.5g(収率80%)を得ることができる。

## 【0081】

## 【化17】



## 【0082】

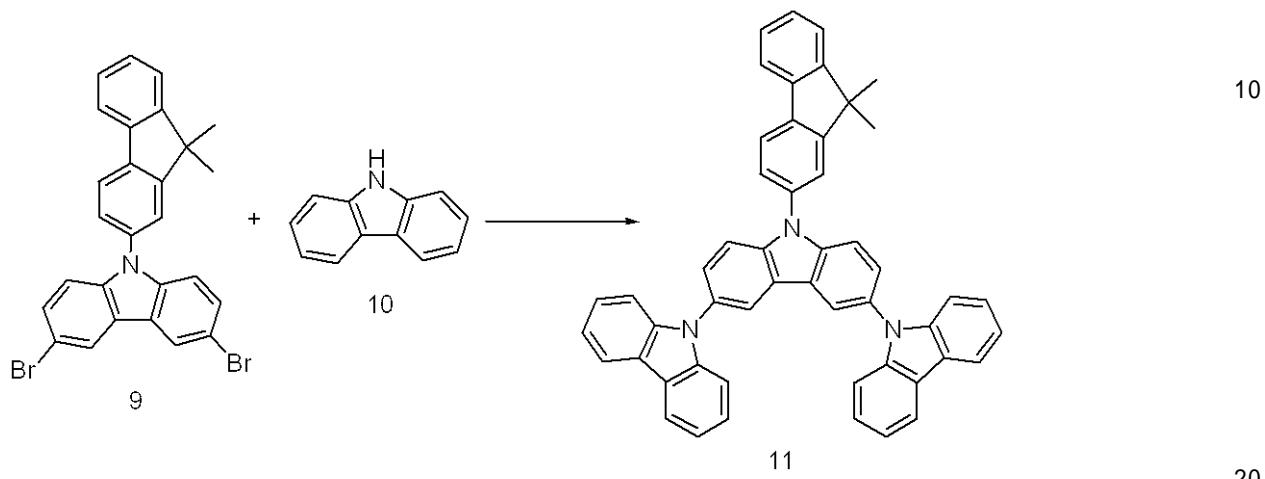
窒素気流下、化合物(8)2.8g(8.0mmole), N-プロモスクシイミド(

50

NBS) 2.8 g (16 mmole), ジメチルフォルムアミド50mlを200mlの3つ口フラスコに入れ、氷冷下、6時間攪拌する。反応終了後、反応液をろ過し、1N塩酸を加え、トルエンで抽出する。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥後に溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマト(溶離液：トルエン)で精製後、トルエンで再結晶して化合物(9)の結晶2.9g(収率71%)を得ることができる。

## 【0083】

## 【化18】



## 【0084】

窒素気流下、化合物(9)2.6g(5mmole)、化合物(10)2.0g(12mmole)、t-ブトキシナトリウム5.6g(25mmole)、o-キシレン100mlを200mlの3つ口フラスコに入れ、溶液を50度に加熱後、o-キシレン8mlに酢酸パラジウム70mgとt-ブチルホスフィン300mgを溶解した溶液をゆっくり滴下した後、加熱還流下、6時間攪拌する。反応終了後、反応液に水を加え、トルエンで抽出する。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥後に溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマト(溶離液：トルエン/メタノール)で精製後、トルエンで再結晶して例示化合物No.A102である化合物(11)の結晶3.5g(収率84%)を得ることができる。

## 【0085】

MALDI-TOF MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)によりこの化合物のM+である689.3を確認した。

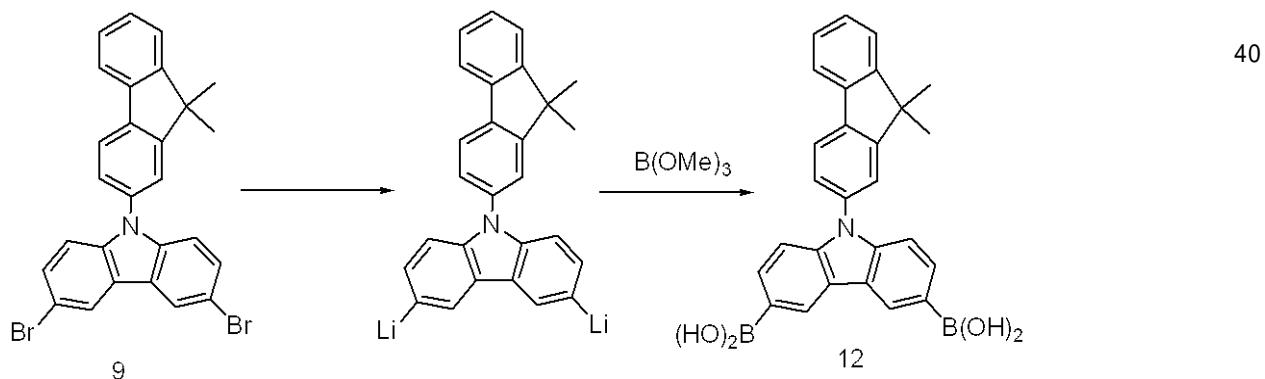
## 【0086】

<合成例3(例示化合物No.A89の合成)>

本例では、化合物(9)を出発物質とする。

## 【0087】

## 【化19】



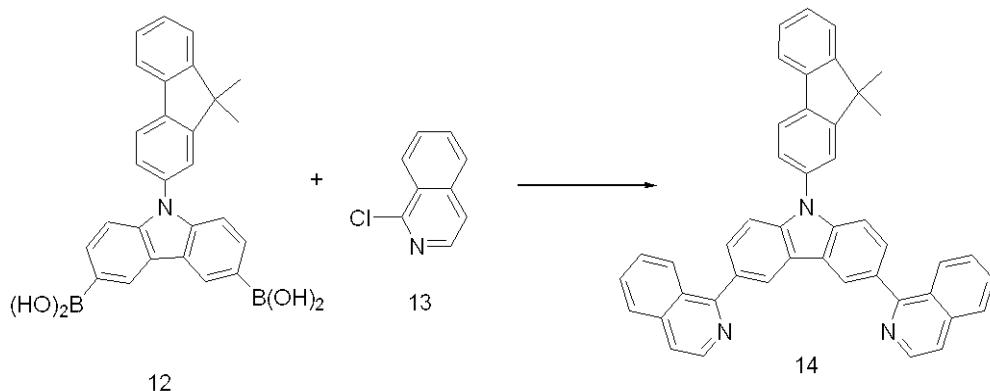
## 【0088】

窒素気流下、化合物(9)2.6g(5mmole),テトラヒドロフラン50mlを200mlの3つ口フラスコに入れ、溶液を-78度に冷却した後、n-ブチルリチウム9.4ml(1.6mol/L, 15mmol)をゆっくりと滴下する。滴下後、0度にした後、30分攪拌を行う。再度溶液を-78度に冷却後、トリメチルボレート2.6g(25mmole)をテトラヒドロフラン20mlに溶解した溶液をゆっくり滴下した後、室温下、12時間攪拌する。反応終了後、2N-塩酸を加え反応液を酸性にし2時間攪拌する。溶液を酢酸エチルで抽出後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥する。その後、濃縮、再結晶により化合物(12)の結晶1.3g(収率60%)を得ることができる。

10

## 【0089】

## 【化20】



20

## 【0090】

窒素気流下、化合物(3)3.3g(6.0mmole),化合物(4)2.3g(7.2mmole),t-ブトキシナトリウム1.4g(15mmole),o-キシレン50mlを100mlの3つ口フラスコに入れ、溶液を50度に加熱後、o-キシレン4mlに酢酸パラジウム20mgとt-ブチルホスフィン80mgを溶解した溶液をゆっくり滴下した後、加熱還流下、6時間攪拌する。反応終了後、反応液に水を加え、トルエンで抽出する。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥後に溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマト(溶離液:トルエン)で精製後、トルエンで再結晶して例示化合物No.A89の結晶3.2g(収率72%)を得ることができる。

30

## 【0091】

MALDI-TOF MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)によりこの化合物のM+である613.3を確認した。

## 【0092】

<実施例1~108>

化合物(2),(4),(7),(10),(13)を、表1~3の様にかえる以外は合成例1~3を同様にして、他の化合物を合成することができる。

40

## 【0093】

【表1】

	化合物	用いる合 成法	原料とする化合物	原料とする化合物		化合物	用いる合 成法	原料とする化合物	原料とする化合物	
実施例1	A1	合成例1				実施例21	A25	合成例1		
実施例2	A2	合成例1				実施例22	A26	合成例1		
実施例3	A3	合成例1				実施例23	A27	合成例1		
実施例4	A4	合成例1				実施例24	A31	合成例1		
実施例5	A5	合成例1				実施例25	A33	合成例1		
実施例6	A6	合成例1				実施例26	A34	合成例1		
実施例7	A7	合成例1				実施例27	A35	合成例1		
実施例8	A8	合成例1				実施例28	A36	合成例1		
実施例9	A9	合成例1				実施例29	A37	合成例1		
実施例10	A10	合成例1				実施例30	A38	合成例1		
実施例11	A11	合成例1				実施例31	A39	合成例1		
実施例12	A12	合成例1				実施例32	A40	合成例1		
実施例13	A13	合成例1				実施例33	A41	合成例1		
実施例14	A14	合成例1				実施例34	A42	合成例1		
実施例15	A15	合成例1				実施例35	A43	合成例1		
実施例16	A16	合成例1				実施例36	A44	合成例1		
実施例17	A17	合成例1				実施例37	A47	合成例1		
実施例18	A20	合成例1				実施例38	A48	合成例1		
実施例19	A22	合成例1				実施例39	A55	合成例1		
実施例20	A23	合成例1				実施例40	A57	合成例1		

【0094】

10

20

30

40

【表2】

	化合物	用いる合 成法	原料とする化合物	原料とする化合物		化合物	用いる合 成法	原料とする化合物	原料とする化合物	
実施例41	A58	合成例1				実施例61	A86	合成例1		
実施例42	A59	合成例1				実施例62	A87	合成例3		
実施例43	A60	合成例1				実施例63	A88	合成例4		
実施例44	A61	合成例1				実施例64	A89	合成例3		
実施例45	A62	合成例1				実施例65	A91	合成例3		
実施例46	A63	合成例1				実施例66	A92	合成例3		
実施例47	A65	合成例1				実施例67	A95	合成例3		
実施例48	A67	合成例1				実施例68	A96	合成例3		
実施例49	A68	合成例1				実施例69	A98	合成例2		
実施例50	A71	合成例1				実施例70	A100	合成例2		
実施例51	A73	合成例1				実施例71	A101	合成例2		
実施例52	A75	合成例1				実施例72	A102	合成例2		
実施例53	A76	合成例1				実施例73	A104	合成例1		
実施例54	A77	合成例1				実施例74	A105	合成例3		
実施例55	A78	合成例1				実施例75	A106	合成例3		
実施例56	A79	合成例1				実施例76	A108	合成例3		
実施例57	A82	合成例1				実施例77	A109	合成例1		
実施例58	A83	合成例1				実施例78	A110	合成例1		
実施例59	A84	合成例1				実施例79	A111	合成例1		
実施例60	A85	合成例1				実施例80	A112	合成例1		

10

20

30

40

【0095】

【表3】

	化合物	用いる合成法	原料とする化合物	原料とする化合物	
実施例81	A113	合成例1			
実施例82	A115	合成例3			
実施例83	A116	合成例1			
実施例84	A118	合成例1			10
実施例85	A127	合成例3			
実施例86	A129	合成例2			
実施例87	A131	合成例2			
実施例88	A132	合成例1			
実施例89	A134	合成例3			
実施例90	A136	合成例3			
実施例91	A138	合成例2			
実施例92	A139	合成例2			
実施例93	A141	合成例2			
実施例94	A146	合成例1			
実施例95	A147	合成例1			20
実施例96	A148	合成例1			
実施例97	A150	合成例2			
実施例98	A153	合成例2			
実施例99	A154	合成例2			
実施例100	A156	合成例1			30

## 【0096】

&lt;実施例109&gt;

本例では素子構成として、図1(b)に示す有機層が3層の素子を使用する。

## 【0097】

ガラス基板(透明基板15)上に厚み100nmのITO(透明電極14)を電極面積が3.14mm<sup>2</sup>になるようにパターニングする。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を10<sup>-4</sup>Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜する事によって、素子を作製する。

ホール輸送層13(40nm):化合物A

発光層 1 2 ( 4 0 n m ) : 例示化合物 N o . A 1 + 化合物 B 1 0 重量 %

電子輸送層 1 6 ( 3 0 n m ) : B p h e n

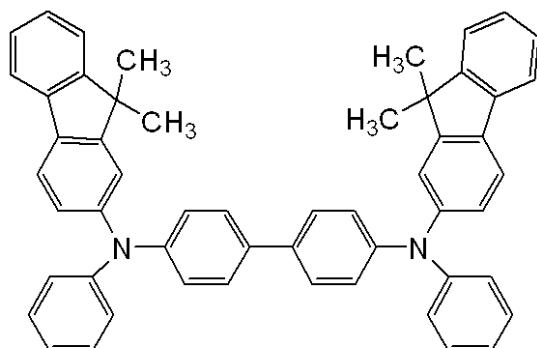
金属電極層 ( 1 5 n m ) : K F

金属電極層 ( 1 0 0 n m ) : A l

【 0 0 9 8 】

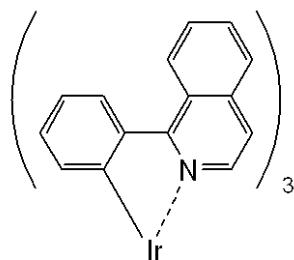
【 化 2 1 】

化合物A :



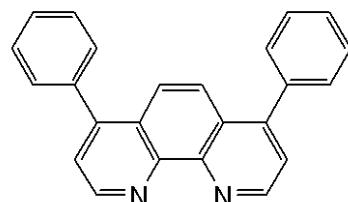
10

化合物B :



20

Bphen:



30

【 0 0 9 9 】

この素子において輝度が 6 0 0 c d / m<sup>2</sup>における電流効率は 9 C d / A、電力効率では 5 . 7 1 m / Wを得ることができた。このときの発光スペクトルのピークは 6 2 0 n m であり、CIE色度座標は ( 0 . 6 8 , 0 . 3 2 ) である。

【 0 1 0 0 】

< 比較例 1 >

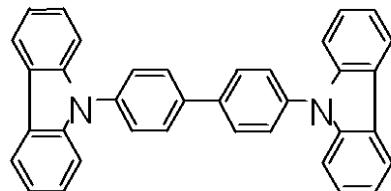
例示化合物 N o . A 1 の代わりに C B P を用いた以外は実施例 1 0 9 と同様にして素子を作製する。

40

【 0 1 0 1 】

【 化 2 2 】

CBP:



【 0 1 0 2 】

50

実施例 109 の素子と比較例 1 の素子を  $4000 \text{ cd/cm}^2$  にて輝度半減寿命の測定を行う。結果を表 4 に示すが、実施例 109 の素子は半減寿命が 2 倍以上長くなり、この材料が素子において高い安定性を有することが確認される。

**【0103】**

**【表 4】**

	実施例109	比較例1
輝度半減時間	120h	55h

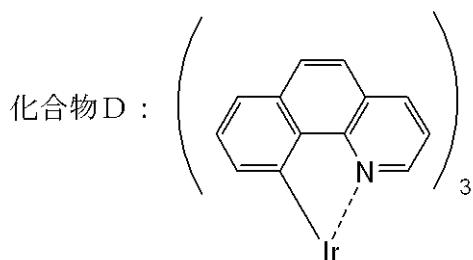
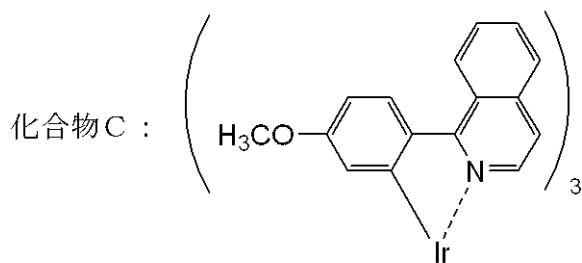
**【0104】**

< 実施例 110 >

発光材料として、化合物 B の代わりに化合物 C : 4 重量 % と化合物 D : 8 重量 % をホスト中にダブルドーピングした以外は、実施例 109 と同様にして素子を作製する。

**【0105】**

**【化 23】**



**【0106】**

この素子において輝度が  $600 \text{ cd/m}^2$  における電流効率は  $14 \text{ cd/A}$  、電力効率では  $111 \text{ lm/W}$  を得ることができた。このときの発光スペクトルのピークは  $608 \text{ nm}$  であり、CIE 色度座標は (0.65, 0.36) である。

**【0107】**

< 比較例 2 >

例示化合物 No. A 1 の代わりに CBP を用いた以外は実施例 110 と同様にして素子を作製する。

**【0108】**

**【表 5】**

	実施例110	比較例2
輝度半減時間	60h	35h

**【0109】**

実施例 110 の素子と比較例 2 の素子を  $4000 \text{ cd/cm}^2$  にて輝度半減寿命の測定を行う。結果を表 5 に示すが、実施例 110 の素子は半減寿命が明らかに長くなり、この材料がダブルドーピングした素子において高い安定性を有することが確認される。

**【0110】**

< 実施例 111 >

10

20

30

40

50

化合物 A の代わりに例示化合物 N o . A 1 0 1 を用いてホール輸送層 1 3 を成膜する以外は実施例 1 0 9 と同様にして素子を作製する。

【 0 1 1 1 】

この素子において輝度が  $600 \text{ cd} / \text{m}^2$  における電流効率は  $4 \text{ Cd} / \text{A}$  、電力効率では  $3.21 \text{ mW}$  を得ることができる。このときの発光スペクトルのピークは  $620 \text{ nm}$  であり、 CIE 色度座標は ( 0.68, 0.32 ) である。

【 0 1 1 2 】

< 実施例 1 1 2 >

例示化合物 N o . A 1 の代わりに例示化合物 N o . A 4 1 を用いて発光層 1 2 を製膜し、 B p h e n の代わりに例示化合物 N o . A 9 1 を用いて電子輸送層 1 6 を製膜する以外は実施例 1 0 9 と同様にして素子を作製する。

10

【 0 1 1 3 】

この素子において輝度が  $600 \text{ cd} / \text{m}^2$  における電流効率は  $5 \text{ Cd} / \text{A}$  、電力効率では  $3.81 \text{ mW}$  を得ることができる。このときの発光スペクトルのピークは  $620 \text{ nm}$  であり、 CIE 色度座標は ( 0.68, 0.32 ) である。

【 0 1 1 4 】

< 実施例 1 1 3 >

本例では素子構成として、図 1 ( b ) に示す有機層が 3 層の素子を使用する。

【 0 1 1 5 】

実施例 1 0 9 と同様の I T O 基板上に、バイエル社製の P E D O T ( 有機 E L 用 ) を  $1000 \text{ rpm}$  ( 20 秒 ) でスピンコートし、  $120^\circ\text{C}$  の真空チャンバーで 1 時間乾燥して、  $40 \text{ nm}$  の膜厚のホール輸送層 1 3 を形成する。その上に、以下の溶液を、窒素雰囲気下で  $2000 \text{ rpm}$  ( 20 秒間 ) でスピンコートし、  $120^\circ\text{C}$  の真空チャンバーで 1 時間乾燥して、  $50 \text{ nm}$  の膜厚の発光層 1 2 を形成する。

20

【 0 1 1 6 】

脱水クロロベンゼン :  $10 \text{ g}$

例示化合物 N o . A 3 3 :  $92 \text{ mg}$

化合物 B :  $8 \text{ mg}$

【 0 1 1 7 】

この基板を真空蒸着チャンバーに装着して、 B p h e n を  $40 \text{ nm}$  の膜厚に真空蒸着製膜し、電子輸送層 1 6 を形成する。有機層の総膜厚は  $130 \text{ nm}$  である。

30

【 0 1 1 8 】

次に、以下のような構成の陰極 ( 金属電極 1 1 ) を形成する。

【 0 1 1 9 】

金属電極層 1 (  $15 \text{ nm}$  ) : A l L i 合金 ( L i 含有量  $1.8 \text{ 重量 \%}$  )

金属電極層 2 (  $100 \text{ nm}$  ) : A 1

以上の製膜が終わった後、素子を取り出して、金属電極 1 1 をマイナス、透明電極 1 4 をプラスにして D C 電圧を印加して素子特性を評価する。

【 0 1 2 0 】

この素子において輝度が  $600 \text{ cd} / \text{m}^2$  における電流効率は  $1.5 \text{ Cd} / \text{A}$  、電力効率では  $1.61 \text{ mW}$  を得ることができる。このときの発光スペクトルのピークは  $620 \text{ nm}$  であり、 CIE 色度座標は ( 0.68, 0.32 ) である。

40

【 0 1 2 1 】

< 実施例 1 1 4 >

例示化合物 N o . A 3 3 の代わりに例示化合物 N o . A 3 4 を用いて発光層 1 2 を製膜し、 B p h e n の代わりに例示化合物 N o . A 6 8 を用いて電子輸送層 1 6 を製膜する以外は実施例 1 1 3 と同様にして素子を作製する。

【 0 1 2 2 】

この素子において輝度が  $600 \text{ cd} / \text{m}^2$  における電流効率は  $3 \text{ Cd} / \text{A}$  、電力効率では  $2.41 \text{ mW}$  を得ることができる。このときの発光スペクトルのピークは  $620 \text{ nm}$  である。

50

であり、CIE色度座標は(0.68, 0.32)である。

【図面の簡単な説明】

【0123】

【図1】本発明の発光素子の一例を示す図である。

【図2】EL素子と駆動手段を備えたパネルの構成の一例を模式的に示した図である。

【図3】画素回路の一例を示す図である。

【図4】TFT基板の断面構造の一例を示した模式図である。

【符号の説明】

【0124】

11 金属電極

10

12 発光層

13 ホール輸送層

14 透明電極

15 透明基板

16 電子輸送層

17 励起子拡散防止層

21 ガラス基板

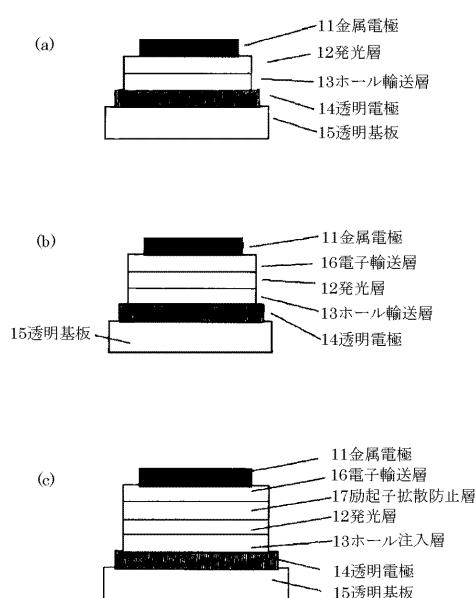
22 ITO電極(透明電極)

23 有機化合物層

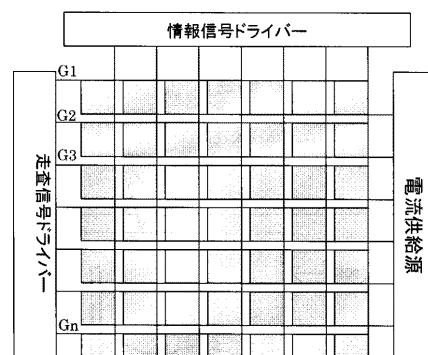
24 陰極

20

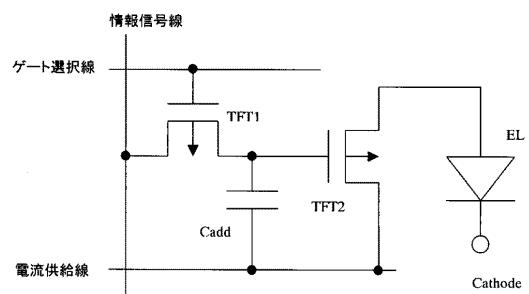
【図1】



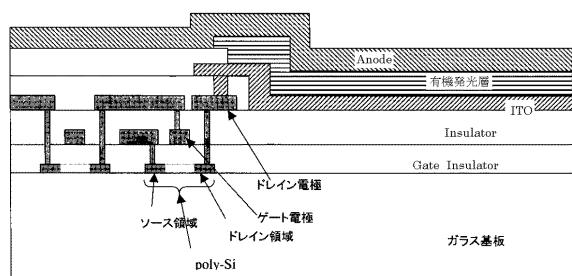
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 滝口 隆雄  
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 井川 悟史  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
(72)発明者 橋本 雅司  
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 黒川 三奈子  
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 安藤 倫世

(56)参考文献 國際公開第2003/090502 (WO, A1)

特開2003-128651 (JP, A)

特開2000-302756 (JP, A)

特開平11-162642 (JP, A)

特開2003-133075 (JP, A)

特開2001-313178 (JP, A)

國際公開第2004/072205 (WO, A1)

Zaami Norredine, Blue light emission from a fluorene-carbazole-fluorene trimer incorporated as the side chain into a polynorbornene, Macromolecular Chemistry and Physics, 2004年 3月 4日, Vol.205, No.4, p.523-529

Electroluminescent device, IP.com Journal, 2004年 1月, Vol.4, No.1, p.24 (No.IP COM000021047D p.1-42)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 L 51 / 50

C 09 K 11 / 06

C 07 D 209 / 86

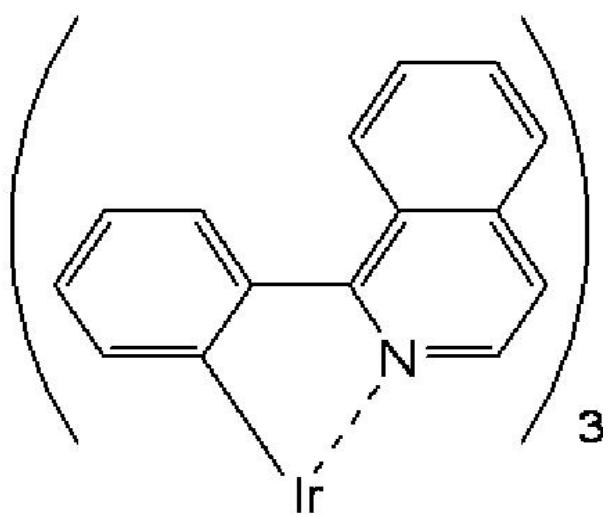
C 07 D 401 / 14

C A / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	发光装置和显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">JP4585786B2</a>	公开(公告)日	2010-11-24
申请号	JP2004108652	申请日	2004-04-01
[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	鎌谷淳 岡田伸二郎 滝口隆雄 井川悟史 橋本雅司 黒川三奈子		
发明人	鎌谷 淳 岡田 伸二郎 滝口 隆雄 井川 悟史 橋本 雅司 黒川 三奈子		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D209/86 C07D401/14 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.645 C09K11/06.660 C07D209/86 C07D401/14 C09K11/06.650 C09K11/06.655		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107 /AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD51 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD71 3K107 /DD74 3K107/DD78 4C063/AA01 4C063/BB02 4C063/CC15 4C063/DD08 4C063/EE10 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/EB03 4C204/FB02 4C204/GB02 4C204/GB24		
代理人(译)	渡辺圭佑 山口 芳広		
其他公开文献	<a href="#">JP2005289914A</a> <a href="#">JP2005289914A5</a>		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

**摘要(译)**

要解决的问题：提供用于有机EL器件的新型化合物和使用该化合物的有机发光器件，用于使用该化合物的高效率和高亮度光输出。部分结构由以下通式(1)表示，并且R1，R21，R22中的至少一个，由下述通式(2)表示的2-芴基或其化合物，用于有机EL器件。嵌入图片【选择图】无



3