

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5669550号
(P5669550)

(45) 発行日 平成27年2月12日 (2015. 2. 12)

(24) 登録日 平成26年12月26日 (2014. 12. 26)

(51) Int. Cl.	F I		
C07D 519/00 (2006.01)	C07D	519/00	CSP
H01L 51/50 (2006.01)	H05B	33/14	B
C09K 11/06 (2006.01)	H05B	33/22	D
C07F 15/00 (2006.01)	C09K	11/06	690
	C07F	15/00	E

請求項の数 19 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2010-275736 (P2010-275736)
 (22) 出願日 平成22年12月10日 (2010. 12. 10)
 (65) 公開番号 特開2012-121867 (P2012-121867A)
 (43) 公開日 平成24年6月28日 (2012. 6. 28)
 審査請求日 平成25年11月29日 (2013. 11. 29)

(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 小菅 哲弥
 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

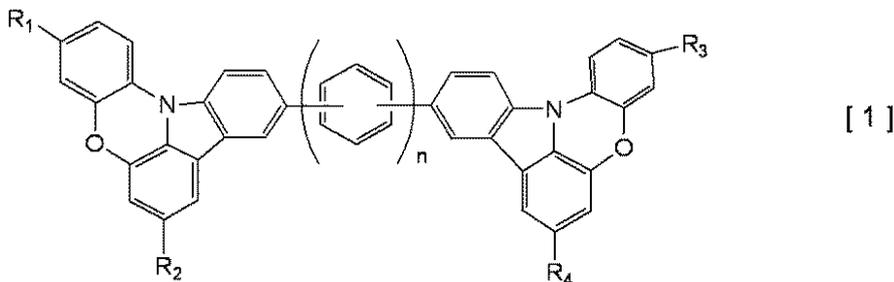
(54) 【発明の名称】 インドロフェノキサジン化合物及びこれを用いた有機発光素子

(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、インドロフェノキサジン化合物。

【化1】



10

(式 [1] において、 R_1 乃至 R_4 は、それぞれ水素原子又は炭素数 1 乃至 4 のアルキル基である。 n は、0 乃至 3 の整数である。)

【請求項2】

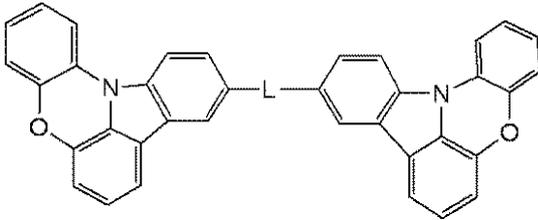
R_1 乃至 R_4 が全て水素原子であることを特徴とする、請求項1に記載のインドロフェノキサジン化合物。

【請求項3】

下記一般式 [2] で示される化合物であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のインドロフェノキサジン化合物。

20

【化 2】



[2]

(式 [2] において、L は、単結合、m - フェニレン基及び p - フェニレン基から選ばれる。)

【請求項 4】

10

陽極と陰極と、
前記陽極と前記陰極との間に配置された有機化合物層と、を有する有機発光素子において、
前記有機化合物層に、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のインドロフェノキサジン化合物が含まれることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 5】

陽極と陰極と、
前記陽極と前記陰極との間に配置された有機化合物層と、を有する有機発光素子において、

前記有機化合物層が、発光層と、前記発光層に接するホール輸送層又はホール注入層と、を有し、

20

前記ホール注入層又は前記ホール輸送層に、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のインドロフェノキサジン化合物が含まれることを特徴とする、有機発光素子。

【請求項 6】

前記発光層に燐光発光材料が含まれ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】

前記燐光発光材料がイリジウム錯体であることを特徴とする、請求項 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 8】

30

前記発光層が、カルバゾール誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、フルオレン誘導体、フェナンスレン誘導体又はトリフェニレン誘導体を有することを特徴とする、請求項 5 乃至 7 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 9】

陽極と陰極と、
前記陽極と前記陰極との間に配置された有機化合物層と、を有する有機発光素子において、

前記有機化合物層が、ホール輸送層と、発光層と、電子輸送層とを有し、
前記ホール輸送層が、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のインドロフェノキサジン化合物を有することを特徴とする、有機発光素子。

40

【請求項 10】

陽極と陰極と、
前記陽極と前記陰極との間に配置された有機化合物層と、を有する有機発光素子において、

前記有機化合物層が、ホール注入層と、ホール輸送層と、発光層とを有し、
前記ホール輸送層が、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のインドロフェノキサジン化合物を有することを特徴とする、有機発光素子。

【請求項 11】

陽極と陰極と、
前記陽極と前記陰極との間に配置された有機化合物層と、を有する有機発光素子において

50

て、

前記有機化合物層が、発光層と、前記陽極と前記発光層との間に配置されるホール輸送層と、を有し、

前記ホール輸送層が、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のインドロフェノキサジン化合物を有することを特徴とする、有機発光素子。

【請求項 1 2】

前記有機化合物層が塗布法により形成されることを特徴とする、請求項 4 乃至 1 1 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 1 3】

前記有機化合物層が真空蒸着法により形成されることを特徴とする、請求項 4 乃至 1 1 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

10

【請求項 1 4】

基板をさらに有し、

前記有機化合物層を介して前記基板とは反対側から光を取り出すことを特徴とする、請求項 4 乃至 1 3 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 1 5】

基板をさらに有し、

前記陽極及び前記陰極のうち、前記基板とは反対側の電極から光を取り出すことを特徴とする、請求項 4 乃至 1 3 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 1 6】

20

基板をさらに有し、

前記陽極と、前記陰極のうち、前記基板側の電極から光を取り出すことを特徴とする請求項 4 乃至 1 3 のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 1 7】

請求項 4 乃至 1 6 の何れか一項に記載の有機発光素子と、前記有機発光素子と接続するスイッチング素子と、を有することを特徴とする、画像表示装置。

【請求項 1 8】

請求項 4 乃至 1 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 1 9】

30

露光光源を有する電子写真方式の画像形成装置であって、

前記露光光源が、請求項 4 乃至 1 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、画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インドロフェノキサジン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、これら両電極間に配置される有機化合物層とを有する電子素子である。各電極からそれぞれ注入させるホール（正孔）及び電子が、有機化合物層（特に、発光層）内で再結合し、この再結合により生成される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。

40

【0003】

有機発光素子の最近の進歩は著しく、その特徴として、低駆動電圧、多様な発光波長、高速応答性、発光デバイスの薄型化・軽量化が可能であることが挙げられる。

【0004】

ところで有機発光素子は、発光に関与する励起子の種類によって蛍光発光素子と燐光発光素子とに大別される。そのうち燐光発光素子では三重項励起子が発光に関与し、有機発光素子を構成する有機化合物層、具体的には発光層中に燐光発光材料を有する電子素子で

50

ある。ここで燐光発光材料は、ホール及び電子の再結合によって三重項状態に励起され、基底状態に戻る際に燐光を放出する。このため燐光発光素子は、この三重項励起子由来の発光が得られる有機発光素子である。

【0005】

また燐光発光素子の内部量子収率は、理論上蛍光発光素子の内部量子収率の4倍になるので、近年では燐光発光素子に注目が集まっている。しかし燐光発光素子において、発光効率についてはさらなる改善の余地がある。

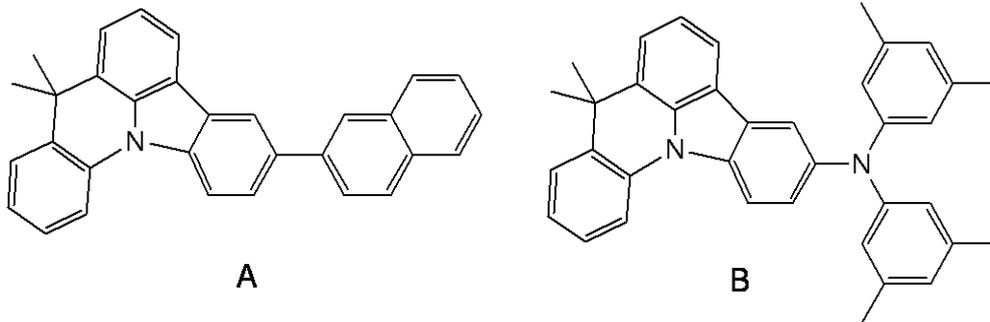
【0006】

ところで燐光発光素子で使用される材料については、様々な提案がなされている。ここで燐光発光素子が有するホール輸送層の構成材料として使用される材料として、例えば、特許文献1にて開示される下記化合物A及びBがある。

10

【0007】

【化1】



20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際公開第2010/050778号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし上記化合物AはHOMO準位が深い(イオン化ポテンシャルが大きい)。これは分子の主骨格であるインドロアクリジン自体のHOMO準位が深く、さらにインドロアクリジン環が分子中に1つしか存在しないからである。一方、上記化合物Bは、インドロアクリジン環にアールアミノ基が置換されているのでHOMO準位は浅い。しかしそのアールアミン部位には自由回転が可能な炭素-窒素結合が含まれており、このような炭素-窒素結合は結合エネルギーが小さく化学安定性が低い。

30

【0010】

本発明では、上述した課題を解決するためになされたものであり、その目的は、発光効率が高く駆動耐久性の優れた有機発光素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

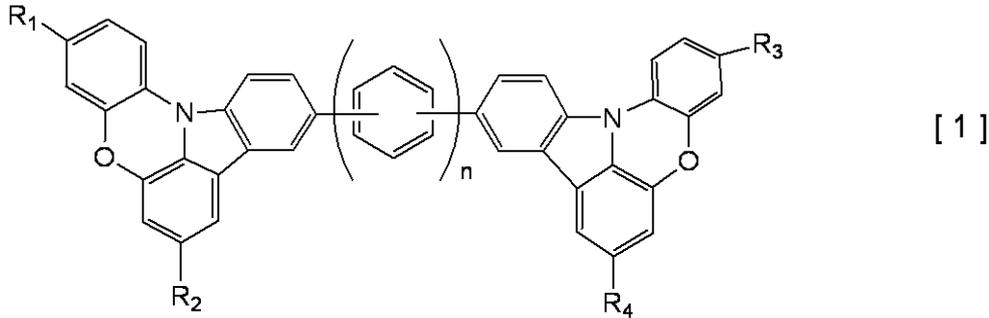
【0011】

本発明のインドロフェノキサジン化合物は、下記一般式[1]で示される化合物であることを特徴とする。

40

【0012】

【化 2】



10

(式 [1] において、 R_1 乃至 R_4 は、それぞれ水素原子又は炭素数 1 乃至 4 のアルキル基である。 n は、0 乃至 3 の整数である。)

【発明の効果】

【0013】

本発明のインドロフェノキサジン化合物は、HOMO準位が浅く、化学安定性の高い化合物である。このため本発明によれば、発光効率が高く駆動耐久性の優れた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】

【0014】

【図 1】本発明の有機発光素子と、この有機発光素子に接続するスイッチング素子の一例である TFT 素子とを備える表示装置の例を示す断面模式図である。

20

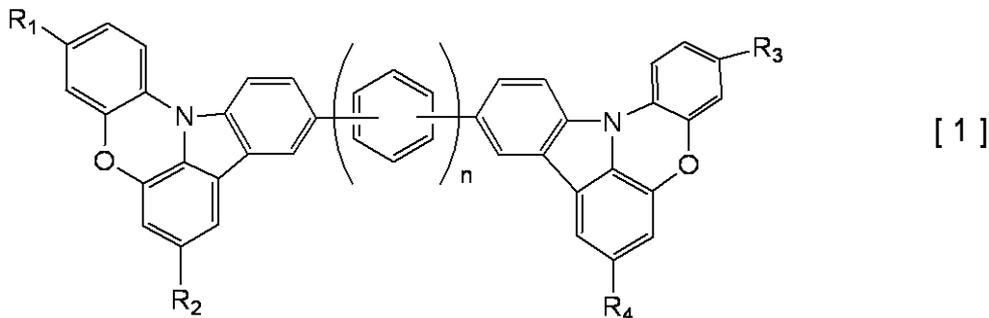
【発明を実施するための形態】

【0015】

まず本発明のインドロフェノキサジン化合物を説明する。本発明のインドロフェノキサジン化合物は、下記一般式 [1] で示される化合物である。

【0016】

【化 3】



30

【0017】

式 [1] において、 R_1 乃至 R_4 は、それぞれ水素原子又は炭素数 1 乃至 4 のアルキル基である。

【0018】

R_1 乃至 R_4 で表されるアルキル基として、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基及び *tert*-ブチル基が挙げられる。

40

【0019】

尚、上記のアルキル基はさらに置換基を有してもよい。例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、フルオレニル基等の炭化水素芳香環基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基等の複素芳香環基、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、ジアニソリルアミノ基等の置換アミノ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基等のアリーロキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基

50

等の置換基をさらに有していてもよい。

【0020】

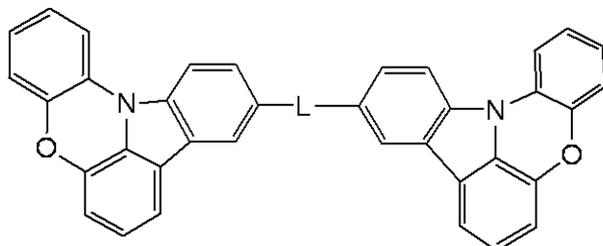
式[1]において、nは、0乃至3の整数である。

【0021】

本発明のインドロフェノキサジン化合物は、好ましくは、式[1]中のR₁乃至R₄が全て水素原子である。より好ましくは、下記一般式[2]で示される化合物である。

【0022】

【化4】



[2]

10

式[2]において、Lは、単結合、m-フェニレン基又はp-フェニレン基である。

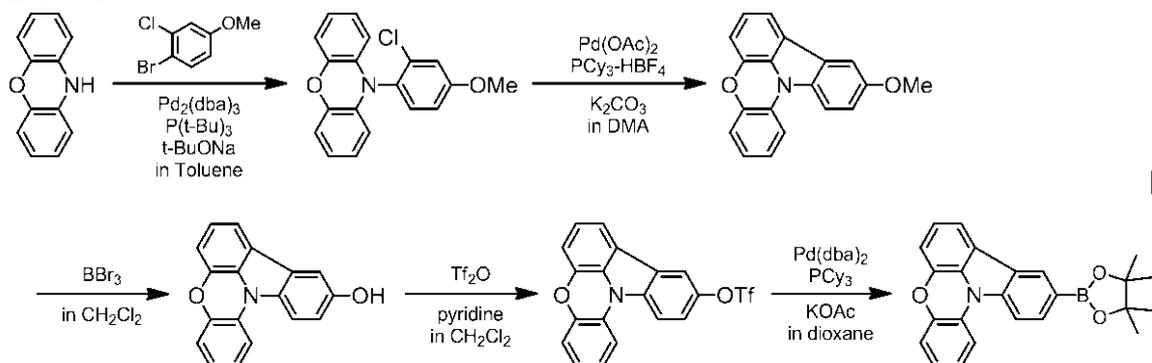
【0023】

次に、本発明のインドロフェノキサジン化合物の合成方法について説明する。本発明のインドロフェノキサジン化合物を合成するには、まず、下記式[3]に示される合成スキームを経て、インドロフェノキサジンのボロン酸エステルを合成する。

20

【0024】

【化5】



[3]

30

【0025】

式[3]の合成スキームには、以下のプロセスが含まれる。

(3-1) フェノキサジンとジハロゲノメトキシベンゼンとのカップリング

(3-2) (3-1)で合成した化合物の分子内環化反応

(3-3) メトキシ基の変換プロセス (-OMe → -OH → -OTf → ボロン酸エステル)

【0026】

上記プロセスにおいて、本発明のインドロフェノキサジン化合物の主骨格であるインドロフェノキサジン環は、(3-2)のプロセスで形成される。尚、予め所定の位置(3位及び/又は7位の炭素原子)にアルキル基を導入したフェノキサジンを出発原料とすると、アルキル基が導入されたインドロフェノキサジン誘導体を得ることができる。

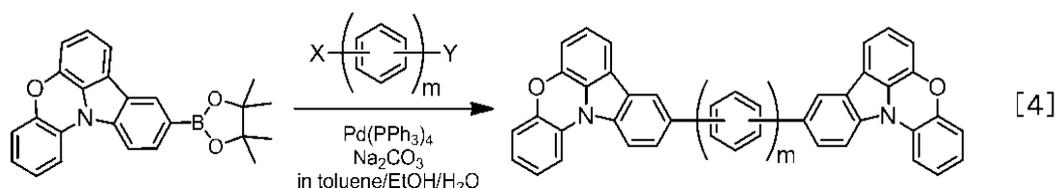
40

【0027】

式[3]に示される合成スキームによりインドロフェノキサジンのボロン酸エステルを合成した後、下記式[4]に示される合成スキームにより、本発明のインドロフェノキサジン化合物が得られる。

【0028】

【化6】



(式[4]において、X及びYは、それぞれ塩素、臭素又はヨウ素である。mは、1乃至3の整数である。)

【0029】

ここで式[4]に示される反応は、Pd触媒による式[3]の合成スキームで得られたインドロフェノキサジンのボロン酸エステル(Bpin体)とハロゲン化オリゴフェニレン体とのカップリング反応である。

10

【0030】

式[4]に示される合成スキームにおいて、ハロゲン化オリゴフェニレン体を適宜選択することで、所望のインドロフェノキサジン化合物を合成することができる。ここで、ハロゲン化オリゴフェニレン体に含まれる2つのハロゲン原子を適宜選択することによって、非対称なインドロフェノキサジン化合物を得ることもできる。例えば、Xが臭素でありYが塩素であるハロゲン化オリゴフェニレン体を用いて、種類の異なるインドロフェノキサジンのBpin体を1等量ずつ2段階で作用させる。そうすると、臭素と塩素とのカップリング反応の反応性の差により非対称のインドロフェノキサジン化合物を得ることが

20

【0031】

ところで本発明のインドロフェノキサジン化合物を有機発光素子の構成材料として使用する場合は、使用する直前に昇華精製を行うことが好ましい。なぜなら有機化合物の高純度化において昇華精製は精製効果が大いからである。ただし昇華精製においては、一般に有機化合物の分子量が大きいほど高温が必要とされ、この際高温による熱分解等を起こしやすい。従って、有機発光素子の構成材料として使用される有機化合物は、過大な加熱なく昇華精製を行うことができるように、分子量が1000以下であることが好ましい。

【0032】

本発明のインドロフェノキサジン化合物は、式[1]で示されるように、主骨格としてインドロフェノキサジン環を有し、かつ2つのインドロフェノキサジン環が単結合又はオリゴフェニレン基で連結された特定の基本構造をとる。

30

【0033】

ここで化合物における主骨格とは、化合物分子内の中心的な部分構造である。そして、化合物全体の最低一重項励起状態のエネルギー(S_1 エネルギー)、最低三重項励起状態のエネルギー(T_1 エネルギー)、HOMO準位及びLUMO準位等の物性値を主として決めている部分構造でもある。ここで化合物において、分子内での主骨格の数や結合位置等の使用様式が特定された基本構造(主骨格)が決まると、その基本構造を有する化合物の物性はほぼ等しくなり、主骨格の特徴が強く反映された物性を共通して有することができる。

40

【0034】

一方、主骨格に対する副骨格とは、化合物分子内の補助修飾的な部分構造であり、化合物全体の物性には大きな影響を与えず、その微調整に用いられる。本発明のインドロフェノキサジン化合物においては、式[1]に示される置換基 R_1 乃至 R_4 や、オリゴフェニレン基が副骨格に相当する。

【0035】

ところで、主骨格であるインドロフェノキサジンには以下のような特徴がある。

【0036】

インドロフェノキサジンは、9-フェニルカルバゾールを構成するベンゼン環とカルバゾール環とをさらに1本のエーテル結合(-O-)で架橋した構造をとる。一般に、下記

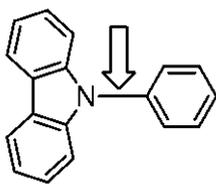
50

に示す 9 - フェニルカルバゾールにおいて、ベンゼン環とカルバゾール環とを結ぶ炭素 - 窒素結合（以下、カルバゾール型 C - N 結合という。）は、結合エネルギーが小さく化学安定性が低いとされている。つまり 9 - フェニルカルバゾールが励起されているときに、カルバゾール型 C - N 結合は切れやすく、また一度カルバゾール型 C - N 結合が切れてしまうと系中でフェニル基とカルバゾール基が解離し、9 - フェニルカルバゾール構造を保つことが困難になる。これはカルバゾール型 C - N 結合が、励起エネルギーによりラジカル開裂を起こしやすいことに由来している。このような弱い結合を有する化合物を有機発光素子の有機化合物層の構成材料として使用する場合、素子駆動時に化合物の劣化が起こりやすく、素子の駆動耐久性が低くなる。同様に、下記に示すアリールアミン構造における炭素 - 窒素結合（以下、アリールアミン型 C - N 結合という）も、結合エネルギーが小さくて化学安定性が低いといえる。

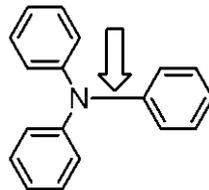
10

【 0 0 3 7 】

【 化 7 】



カルバゾール型C-N結合



アリールアミン型C-N結合

20

【 0 0 3 8 】

一方、本発明のインドロフェノキサジン、エーテル結合によるカルバゾール環とベンゼン環との架橋によりカルバゾール型 C - N 結合を補強しているため、全体として化学安定性が高い。即ち、たとえインドロフェノキサジン骨格に含まれるカルバゾール型 C - N 結合が切れたとしても、ベンゼン環とカルバゾール環とを架橋するエーテル結合により、カルバゾール型 C - N 結合が切れた後もベンゼン環とカルバゾール環とは互いに近くに存在している。そのためベンゼン環とカルバゾール環との再結合によってカルバゾール型 C - N 結合が再生される可能性が高くなり、化合物自体の劣化が起こりにくいので化学安定性が高いといえる。

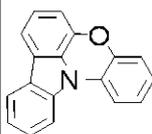
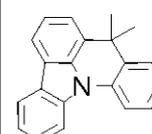
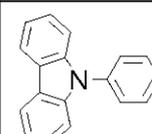
【 0 0 3 9 】

30

またインドロフェノキサジンは、HOMO準位が他の類似の化合物よりも浅いという特徴がある。下記表 1 は、インドロフェノキサジン及びこれに類似する化合物の HOMO 準位を示すものである。尚、表 1 に示される HOMO 準位は、分子軌道計算により得られた計算値である。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

	構造式	HOMO準位 (計算値)
インドロフェノキサジン		-4.98 eV
8, 8'-ジメチルインドロアクリジン		-5.18 eV
9-フェニルカルバゾール		-5.33 eV

【0041】

表1において、8, 8'-ジメチルインドロアクリジンは、9-フェニルカルバゾールを構成するカルバゾール環とベンゼン環との間を1本の電子供与性の共有結合で架橋している点で、インドロフェノキサジンと共通している。ただし8, 8'-ジメチルインドロアクリジンが電子供与性のアルキル基で架橋されているのに対して、インドロフェノキサジンはさらに電子供与性の大きい酸素原子(エーテル結合)で架橋されている。この電子供与性の差により、インドロフェノキサジンのHOMO準位は8, 8'-ジメチルインドロアクリジンよりも浅くなる。そしてインドロフェノキサジンを主骨格とする本発明の化合物は、主骨格由来でHOMO準位が浅い化合物となる。

【0042】

一般に、有機発光素子において、ホール輸送層から発光層へ向けてホールが注入される時に、ホール輸送層と発光層との界面におけるHOMOの準位の差が小さい方が素子の駆動電圧は低くなる。一方、発光層が、HOMO準位の深いホストとHOMO準位の浅いゲストからなり、HOMO準位の浅いホール輸送層から発光層にホールを注入する場合、ホール輸送層に含まれるホール輸送性材料と発光層に含まれるホストとのHOMO準位の差が大きい場合であっても、ゲストが十分に発光層にドープされている場合は、ホールはゲストに直接注入されることが知られている。そのようなHOMO準位の浅いゲストとして、燐光発光材料であるイリジウム錯体が知られており、例えば、緑色発光する燐光発光材料であるIr(ppp)₃のHOMO準位は-5.6 eV程度である。この時、ホール輸送層の構成材料としてHOMO準位が-5.6 eV程度の浅い材料を用いることが、駆動電圧を低くできるので有利となる。ここで本発明のインドロフェノキサジン化合物は、HOMO準位が浅いので、HOMO準位の浅い燐光発光材料を発光層のゲストとする有機発光素子において、ホール輸送層の構成材料(ホール輸送性材料)として用いることが好ましい。

【0043】

また本発明のインドロフェノキサジン化合物は、2つのインドロフェノキサジン環が単結合又はオリゴフェニレン基で連結された特定の基本構造をとっている。この基本構造により、本発明のインドロフェノキサジン化合物は、以下に説明する特長を有している。

【0044】

本発明のインドロフェノキサジン化合物が有する特長の一つ目は、HOMO準位が浅いことである。本発明のインドロフェノキサジン化合物は、主骨格であるインドロフェノキサジンが1分子中に2つ存在する基本構造を有している。このため化合物自体のHOMO準位は、インドロフェノキサジン1つよりもより浅くなる。これは、化合物全体に占めるインドロフェノキサジン骨格(主骨格)の割合が大きいので、インドロフェノキサジン主

10

20

30

40

50

骨格由来のHOMO準位が浅い性質がより強調されるからである。ただし、分子中にインドロフェノキサジン環が3つ以上存在すると、化合物の分子量が大きくなり過ぎて昇華精製や真空加熱蒸着が困難になるので好ましくない。

【0045】

本発明のインドロフェノキサジン化合物が有する特長の二つ目は、ホール移動度が高いことである。これは、一般にアリアルアミン系化合物において、ジアミン構造の方がモノアミン構造よりもホール移動度が高いことと関係がある。つまりビス(インドロフェノキサジン)構造は、モノ(インドロフェノキサジン)構造よりもN原子が多い分ホール移動度が高くなる。

【0046】

本発明のインドロフェノキサジン化合物が有する特長の三つ目は、最低三重項励起状態のエネルギー(T_1 エネルギー)が高いことである。これは本発明のインドロフェノキサジン化合物の基本構造、即ち、2つのインドロフェノキサジン環が単結合又はオリゴフェニレン基で連結されていることによる構造的特徴である。

【0047】

一般に燐光発光素子では、素子の発光効率を高くするためには、発光層内の三重項励起子がホール輸送層等の周辺層に漏れて非放射失活するのを防ぐ必要がある。そのためには発光層以外の周辺層に用いる材料の T_1 エネルギーについても、燐光発光材料の T_1 エネルギーよりも高いことが望ましい。具体的には、緑色燐光発光素子においては、発光材料の T_1 エネルギーよりも高くなるように、周辺層の材料の T_1 エネルギーは波長換算値で500nm以下であることが望ましい。従って、燐光発光素子において、 T_1 エネルギーの高い化合物には大きな利点があるといえる。

【0048】

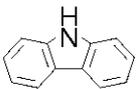
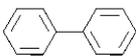
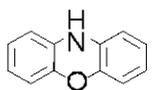
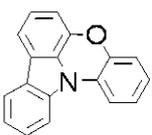
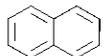
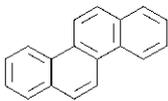
ところで一般に、芳香族化合物の T_1 エネルギーは化合物の共役面が広いほど小さくなる。下記表2は、インドロフェノキサジンを含む主な芳香族化合物において、単体での T_1 エネルギーを示すものである。尚、表2は、 T_1 エネルギーを波長で換算した値である。

【0049】

10

20

【表 2】

	構造式	T ₁ エネルギー (波長換算値)
ベンゼン		339 nm
カルバゾール		407 nm
ビフェニル		438 nm
フェノキサジン		456 nm
インドロフェノキサジン		460 nm
ナフタレン		472 nm
クリセン		500 nm

10

20

【0050】

表 2 によれば、インドロフェノキサジンは 共役面が広い割には T₁エネルギーが 460 nm と比較的高いことがわかる。これはインドロフェノキサジン環が炭素以外のヘテロ原子を含むヘテロ芳香環であるからである。このインドロフェノキサジン環にさらにアリアル基が置換されると、化合物の 共役が広がり T₁エネルギーが低下することになる。この時、インドロフェノキサジン環に導入されるアリアル基がインドロフェノキサジン環よりも T₁エネルギーが低く、かつ化合物自体の 共役が広い芳香族化合物に由来する置換基であると、化合物自体の T₁エネルギーが著しく低下する恐れがある。例えば、表 2 に示されるナフタレン、クリセン等を導入すると化合物自体の T₁エネルギーが著しく低下する恐れがある。

30

【0051】

そこで本発明では、2つのインドロフェノキサジン環を置換アリーレン基で連結する場合に、T₁エネルギーの低下が小さくなるように、共役の広がりが小さいオリゴフェニレン基が用いられる。このオリゴフェニレン基による2つのインドロフェノキサジン環の連結により、本発明のインドロフェノキサジン化合物は、T₁エネルギーが波長換算値で 500 nm 以下になり比較的高いものとなる。このため本発明のインドロフェノキサジン化合物を緑色燐光発光素子の構成材料として使用したとしても素子の発光効率が低下しなくなる。さらに、化合物の T₁エネルギーが 460 nm 以下の場合には、青色燐光発光素子の構成材料として使用することも可能である。

40

【0052】

また別に、連結基を単結合として、2つのインドロフェノキサジン環を直接連結させた場合でも、T₁エネルギーの低下は比較的小さく、オリゴフェニレン基で連結した場合と同程度の高い T₁エネルギーになる。これは前述のように、ヘテロ芳香環であるインドロフェノキサジン環自体の T₁エネルギーが高いためである。

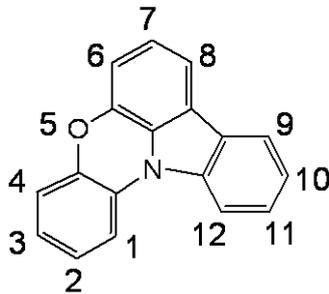
【0053】

50

加えて本発明のインドロフェノキサジン化合物は、インドロフェノキサジン環上の所定の位置に連結基が置換されている。ここで以下に、インドロフェノキサジン環の置換位置番号を以下に示す。

【0054】

【化8】



10

本発明のインドロフェノキサジン化合物は、インドロフェノキサジン環の10位の位置に連結基が置換されている。

【0055】

ここで酸素原子を除いて11箇所存在するインドロフェノキサジン環の置換位置のうち、位置選択的な観点で合成が容易なのは3、7、10、11位の4箇所である。そこでこれらの位置にフェニル基を置換させた化合物について T_1 エネルギーを求めると、下記表3に示されるようになる。尚、表3に示される T_1 エネルギーの値(波長換算値)は、分子軌道計算で求めた計算値である。

20

【0056】

【表3】

置換位置	3位	7位	10位	11位
構造式				
T_1 エネルギー(計算値)	453 nm	439 nm	428 nm	439 nm

30

【0057】

表3より、フェニル基の置換位置がインドロフェノキサジン環の10位(の炭素原子)であるときに、 T_1 エネルギーが最も高くなることがわかる。従って、インドロフェノキサジン環の10位の炭素原子に連結基を有する本発明のインドロフェノキサジン化合物は、他の置換位置に連結基を有する化合物に比べて T_1 エネルギーがより高いといえる。

【0058】

以上より、一般式[1]で示される本発明のインドロフェノキサジン化合物は、主骨格である2つのインドロフェノキサジン環を、インドロフェノキサジン環の10位の位置で単結合又はオリゴフェニレン連結基を介して連結させた化合物である。そしてこのような特定の分子構造により、本発明のインドロフェノキサジン化合物は、化学的安定性が高く、有機発光素子の構成材料として使用すると、材料劣化が起こりにくく、かつ長寿命の素子が得られる。また本発明のインドロフェノキサジン化合物は、HOMO準位が浅く、かつホール輸送性が高い。よって本発明のインドロフェノキサジン化合物を有機発光素子を構成するホール輸送層又はホール注入層(あるいはホール注入輸送層)の構成材料として用いると、陽極からの注入されるホールを注入したり輸送したりすることが容易となる。その結果、素子全体のキャリアバランスが向上して高効率で長寿命の有機発光素子を得る

40

50

ことができる。さらに、本発明のインドロフェノキサジン化合物は T_1 エネルギーが高いので、上述したように、燐光発光素子を構成するホール輸送層又はホール注入層（あるいはホール注入輸送層）の構成材料として用いると、発光効率の高い有機発光素子が得られる。

【0059】

また本発明のインドロフェノキサジン化合物は、式[1]に示されるように、 R_1 乃至 R_4 の位置に、置換基として炭素数1乃至4のアルキル基を導入してもよい。ここで R_1 乃至 R_4 の位置に、アルキル基を導入させると、導入されたアルキル基が電子供与基として作用し、無置換の化合物よりもHOMO準位がより浅くなる。尚、アルキル基を導入する場合、このアルキル基が分子間相互作用を小さくする立体障害基として作用し、無置換の化合物よりもホール輸送性が低下する可能性がある。しかし、置換基 R_1 乃至 R_4 で示されるアルキル基はあくまで補助修飾的な置換基であり、本発明のインドロフェノキサジン化合物の物性を大きく変えることはなく、その微調整のみに用いられる。

【0060】

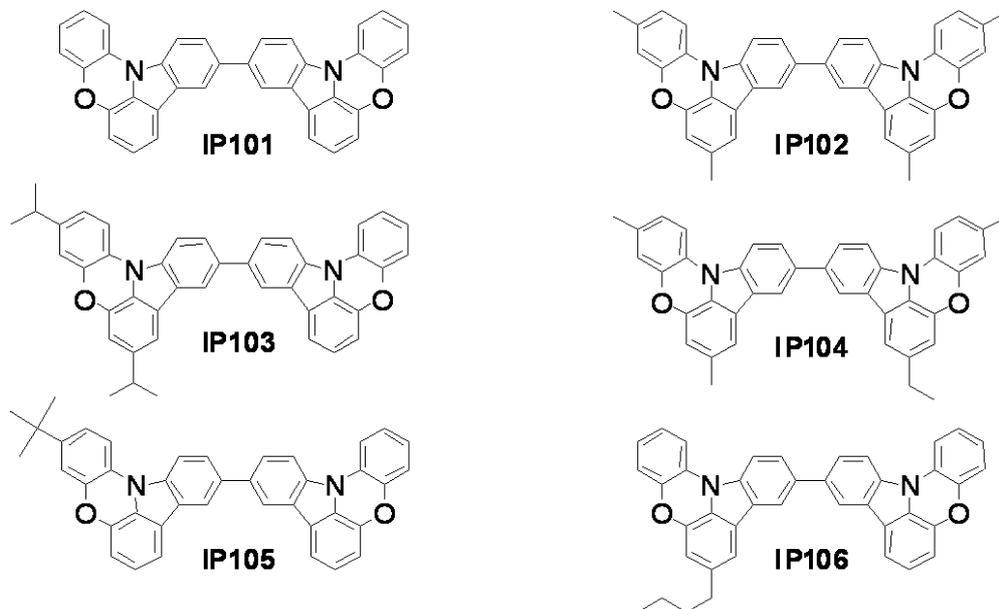
同様に、物性値を大きく変えない補助修飾的部分として、一般式[1]で示される本発明のインドロフェノキサジン化合物に含まれるオリゴフェニレン基がある。このオリゴフェニレン基に含まれるベンゼン環の個数（ n 値）は0乃至3の整数である。但し、いずれの n 値においても、本発明のインドロフェノキサジン化合物の物性は大きく変化しない。即ち、 n 値は本発明のインドロフェノキサジン化合物の物性の微調整のみに用いられる。尚、分子量が大きくなると昇華精製や真空加熱蒸着が困難になるので、フェニレン基の数（ n 値）は、0又は1であることが好ましい。一方、オリゴフェニレン基を構成するフェニレン基としては、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基及び*p*-フェニレン基の3つのフェニレン基又はその組み合わせであるが、 T_1 エネルギーの低下が最も小さい*m*-フェニレン基であることが好ましい。

【0061】

以下に、本発明のインドロフェノキサジン化合物の具体例を示す。ただし下記に列挙される化合物はあくまでも具体例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0062】

【化9】



【0063】

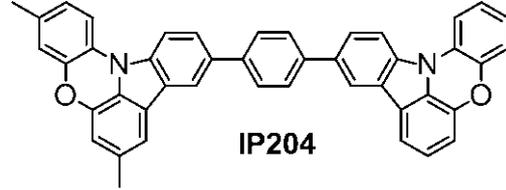
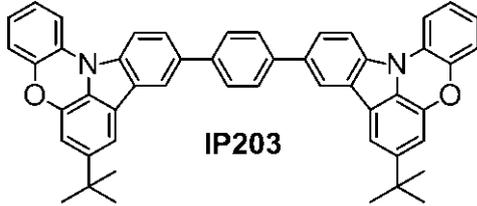
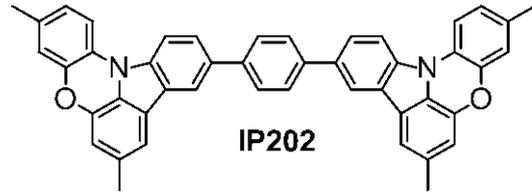
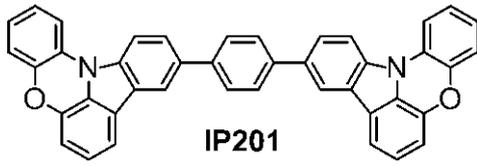
10

20

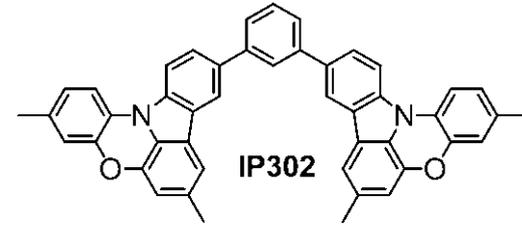
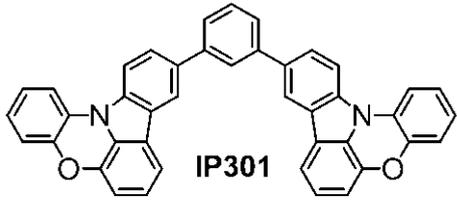
30

40

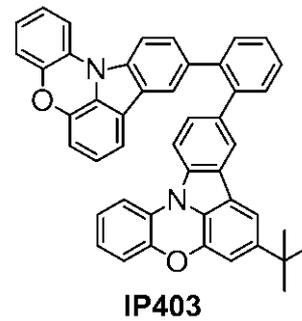
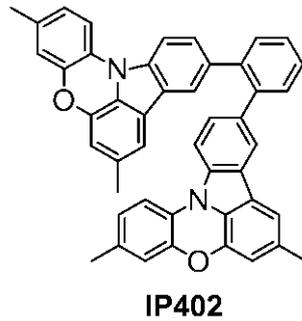
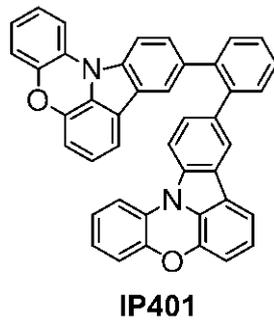
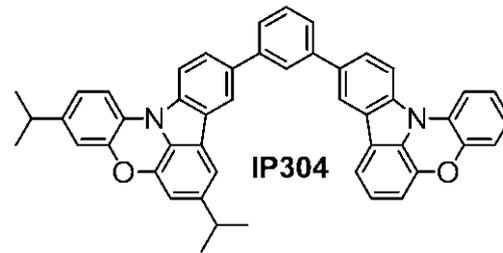
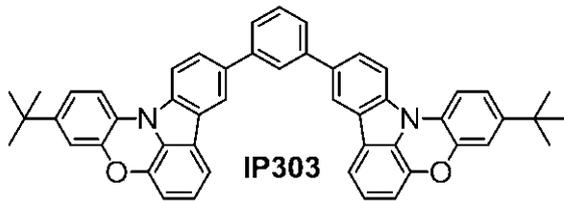
【化 1 0】



10



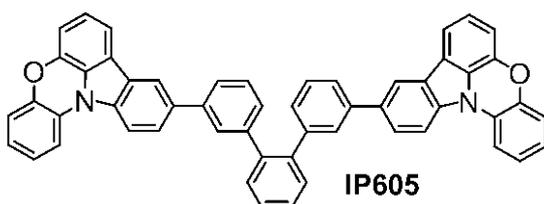
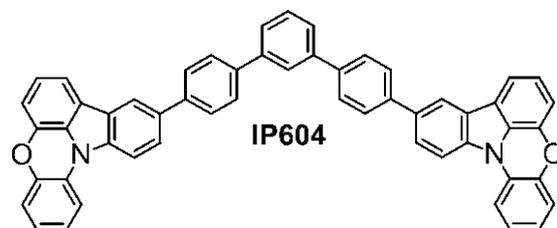
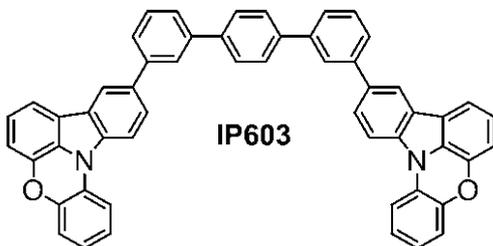
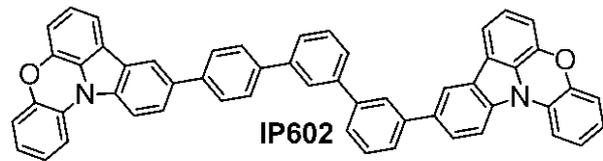
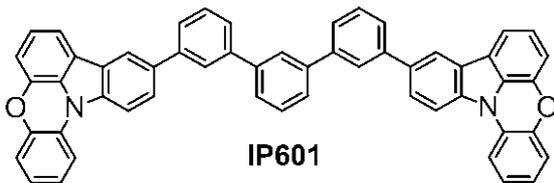
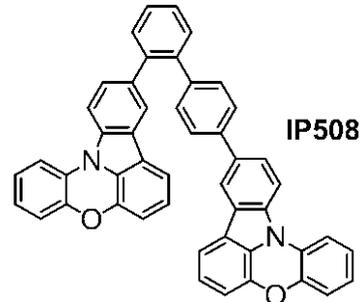
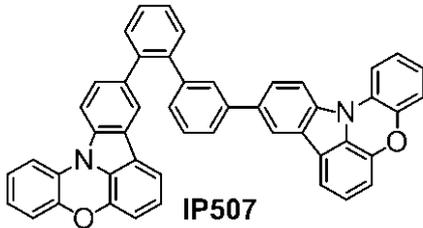
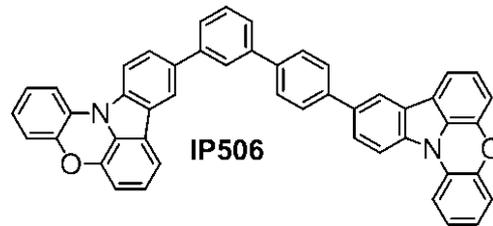
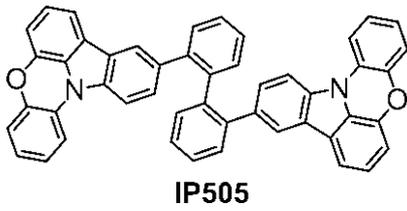
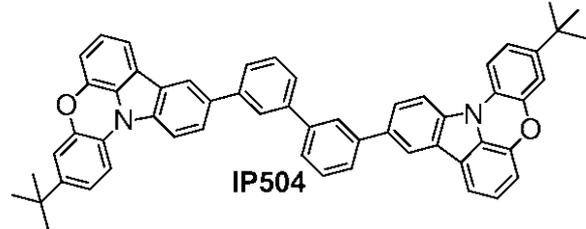
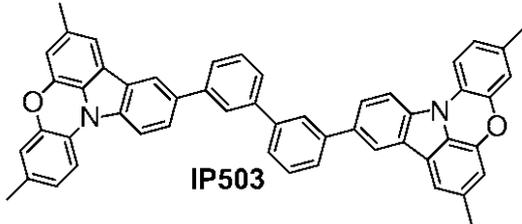
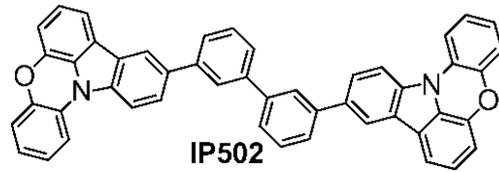
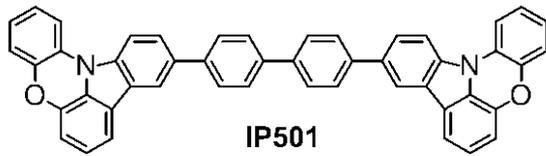
20



30

【 0 0 6 4】

【化 1 1】



【 0 0 6 5 】

上記例示化合物のうちn 0群に属する化合物、即ち、IP 1 0 1乃至IP 1 0 6は、式 [1]においてnが0である化合物である。このn 0群の化合物は、特に、化合物のH O M O準位が浅いという特徴がある。

10

20

30

40

50

【0066】

上記例示化合物のうちn1群に属する化合物、即ち、IP201乃至IP204、IP301乃至IP304及びIP401乃至IP403は、式[1]においてnが1である化合物である。ここでIP201乃至IP204は、p-フェニレン基によって2つのインドロフェノキサジン環を連結している。またIP301乃至IP304は、m-フェニレン基によって2つのインドロフェノキサジン環を連結している。一方、IP401乃至IP403は、o-フェニレン基によって2つのインドロフェノキサジン環を連結している。n1群に属する化合物のうち、特に、IP301乃至IP304は T_1 エネルギーが高い。

【0067】

上記例示化合物のうちn2群に属する化合物、即ち、IP501乃至IP508は、式[1]においてnが2である化合物である。また上記例示化合物のうちn3群に属する化合物、即ち、IP601乃至IP605は、式[1]においてnが3である化合物である。本発明のインドロフェノキサジン化合物において、式[1]中のnが2以上である場合は、nの値と、複数あるフェニレンの接続形式(o-、m-、p-)の組み合わせと、により化合物自体のHOMO準位と T_1 エネルギーとを微調整することができる。

【0068】

次に、本発明の有機発光素子について説明する。

【0069】

本発明の有機発光素子は、互いに対向しあう一対の電極である陽極と陰極と、これら一対の電極の間に配置された有機化合物層と、を有する発光素子である。ここで有機化合物層は、発光材料が含まれている層、即ち、発光層を有している。好ましくは、発光層と、この発光層に接するホール輸送層又はホール注入層と、を有している。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インドロフェノキサジン化合物が含まれている。

【0070】

本発明の有機発光素子の具体的な態様として、以下に示す態様が挙げられる。

(i) (基板/) 陽極/発光層/陰極

(ii) (基板/) 陽極/ホール輸送層/電子輸送層/陰極

(iii) (基板/) 陽極/ホール輸送層/発光層/電子輸送層/陰極

(iv) (基板/) 陽極/ホール注入層/ホール輸送層/発光層/電子輸送層/陰極

(v) (基板/) 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

【0071】

ここでホール注入層は、例えば(iv)に示されるように、複数あるホール輸送層のうち陽極に隣接しているホール輸送層とすることができる。このため、ホール注入層としての使用も含めたホール輸送層は、ホール注入輸送層と呼ばれることがある。

【0072】

ただし以上に示す態様((i)乃至(v))は、あくまでもごく基本的な素子構成であって、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。例えば、電極と有機化合物層との界面に絶縁性層、接着層あるいは干渉層を設ける、電子輸送層もしくはホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる二層から構成される等の多様な層構成・態様をとることができる。

【0073】

本発明の有機発光素子の素子形態としては、基板とは反対側の電極から光を取り出すいわゆるトップエミッション方式でもよいし、基板側から光を取り出すいわゆるボトムエミッション方式でもよい。また基板や電極を光透過性がある材料にして、両面から光を取り出す構成としてもよい。

【0074】

本発明の有機発光素子において、本発明のインドロフェノキサジン化合物は、素子を構

10

20

30

40

50

成する有機化合物層に含まれる。より具体的には、ホール注入層（ホール注入輸送層）、ホール輸送層、発光層、ホール・エキシトンブロッキング層、電子輸送層及び電子注入層のいずれかに含まれる。好ましくは、ホール注入層（ホール注入輸送層）又はホール輸送層に含まれる。

【0075】

このとき発光層は、複数種の成分から構成されていてよく、これらを主成分と副成分とに分類することができる。ここで主成分とは、発光層を構成する全化合物の中で重量比が最大の化合物であり、ホストと呼ぶことができる。一方副成分とは、主成分以外の化合物であり、その機能に応じてゲスト（ドープメント）、発光アシスト材料、電荷注入材料等と呼ぶことができる。ここでゲストとは、発光層内で主たる発光を担う化合物である。これ

10

に対してホストとは、発光層内でゲストの周囲にマトリックスとして存在する化合物であって、主にキャリアの輸送及びゲストへの励起エネルギー供与を担う化合物である。

【0076】

ホストに対するゲストの濃度は、発光層の構成材料の全体量を基準として、0.01重量%以上50重量%以下であり、好ましくは、0.1重量%以上20重量%以下である。より好ましくは、0.1重量%以上10重量%以下である。特に、濃度消光を防ぐためには、ゲストの濃度は10重量%以下であることが望ましい。またゲストは、ホストからなる層全体に均一に含まれてもよいし、濃度勾配を有して含まれてもよいし、特定の領域に部分的に含ませてゲストを含まないホスト層の領域を設けてもよい。

20

【0077】

本発明のインドロフェノキサジン化合物は、ホール注入層（ホール注入輸送層）又はホール輸送層に含まれるホール注入輸送性材料として使用することが好ましい。より好ましくは、燐光発光材料をゲストとする燐光発光素子に含まれるホール注入輸送性材料として使用する。このとき燐光発光材料の発光色は特に限定されないが、その最大発光ピーク波長が500nm以上530nm以下の範囲にある緑色発光材料であることが好ましい。

【0078】

本発明のインドロフェノキサジン化合物が燐光発光素子に含まれるホール注入輸送性材料として用いられる場合、発光層のゲストとして用いられる燐光発光材料は金属錯体である。具体的には、イリジウム錯体、白金錯体、レニウム錯体、銅錯体、ユーロピウム錯体、ルテニウム錯体等が挙げられる。中でも燐光発光性の強いイリジウム錯体が好ましい。また、励起子やキャリアの伝達を補助することを目的として、発光層に複数の燐光発光材料を含ませてもよい。

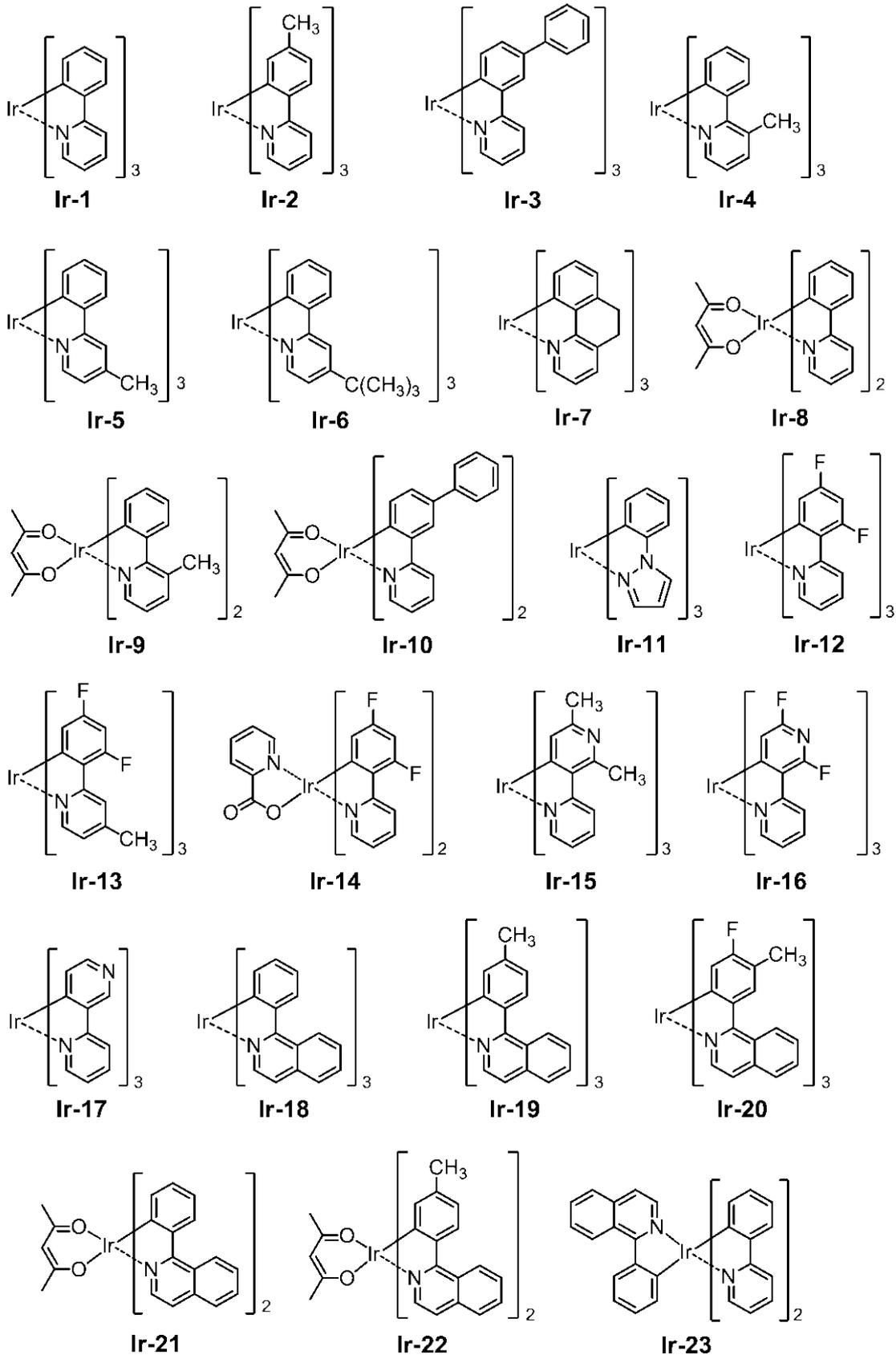
30

【0079】

以下に、本発明の有機発光素子の構成材料として使用される燐光発光材料であるイリジウム錯体の具体例を示す。ただし本発明はこれらに限定されるものではない。

【0080】

【化 1 2】



【0081】

ここで、本発明のインドロフェノキサジン化合物以外にも、必要に応じて従来公知の低分子系及び高分子系の化合物を使用することができる。より具体的にはホール注入輸送性材料、発光層に含まれるホストや発光性化合物あるいは電子注入輸送性材料等を一緒に使用することができる。以下にこれらの化合物例を挙げる。

10

20

30

40

50

【0082】

ホール注入輸送性材料としては、陽極からのホールの注入が容易で、注入されたホールを発光層へと輸送することができるように、ホール移動度が高い材料が好ましい。ホール注入輸送性能を有する低分子及び高分子系材料としては、本発明のインドロフェノキサジン化合物の他に、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。

【0083】

主に発光機能に関わる発光材料としては、上述した燐光発光材料及びその誘導体以外に、縮環化合物(例えばフルオレン誘導体、ナフタレン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、アントラセン誘導体、ルブレン等)、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、スチルベン誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、有機ベリリウム錯体、及びポリ(フェニレンビニレン)誘導体、ポリ(フルオレン)誘導体、ポリ(フェニレン)誘導体等の高分子誘導体が挙げられる。

10

【0084】

発光層に含まれるホストとしては、ホールと電子の両キャリアの伝導性が高い材料が好ましい。さらに燐光発光層のホスト材料としては、T1エネルギーの高い材料が好ましく、例えばカルバゾール誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、フルオレン誘導体、フェナンスレン誘導体、トリフェニレン誘導体等が挙げられる。

【0085】

電子注入輸送性材料としては、陰極からの電子の注入が容易で注入された電子を発光層へ輸送することができるものから任意に選ぶことができ、ホール注入輸送性材料のホール移動度とのバランス等を考慮して選択される。電子注入輸送性能を有する材料としては、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、有機アルミニウム錯体等が挙げられる。

20

【0086】

陽極の構成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、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム、タングステン等の金属単体あるいはこれらを複数種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使用できる。またポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は一種類を単独で使用してもよいし、二種類以上を併用して使用してもよい。また、陽極は一層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよい。

30

【0087】

一方、陰極の構成材料としては仕事関数の小さなものがよい。例えば、リチウム等のアルカリ金属、カルシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、チタニウム、マンガン、銀、鉛、クロム等の金属単体が挙げられる。あるいはこれら金属単体を複数種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、二種類以上を併用して使用してもよい。また陰極は一層構成でもよいし、多層構成でもよい。

40

【0088】

本発明の有機発光素子において、本発明のインドロフェノキサジン化合物が含まれている層及びその他の有機化合物層は、以下に示す方法により形成される。一般には真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング、プラズマあるいは、適当な溶媒に溶解させて公知の塗布法(例えば、スピンコーティング、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。

50

【 0 0 8 9 】

上記バインダー樹脂としては、ポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらバインダー樹脂は、ホモポリマー又は共重合体として一種単独で使用してもよいし、二種以上を混合して使用してもよい。さらに必要に応じて、公知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を併用してもよい。

【 0 0 9 0 】

本発明の有機発光素子は、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がある。

10

【 0 0 9 1 】

表示装置は本実施形態に係る有機発光素子を表示部に有する。この表示部は複数の画素を有する。この画素は本実施形態に係る有機発光素子と発光輝度を制御するためのスイッチング素子の一例としてTFT素子とを有し、この有機発光素子の陽極又は陰極とTFT素子のドレイン電極又はソース電極とが接続されている。表示装置はPC等の画像表示装置として用いることができる。

【 0 0 9 2 】

表示装置は、エリアCCD、リニアCCD、メモリーカード等からの画像情報を入力する入力部を有し、入力された画像を表示部に出力する画像入力装置でもよい。また、撮像装置やインクジェットプリンタが有する表示部として、外部から入力された画像情報を表示する画像出力機能と操作パネルとして画像への加工情報を入力する入力機能との両方を有していてもよい。また表示装置はマルチファンクションプリンタの表示部に用いられてもよい。

20

【 0 0 9 3 】

次に、図面を参照しながら、本発明の表示装置について説明する。図1は、本発明の有機発光素子と、この有機発光素子に接続するスイッチング素子の一例であるTFT素子とを備える表示装置の例を示す断面模式図である。図1の表示装置20では、有機発光素子とTFT素子との組が2組図示されている。図1の表示装置3の構造の詳細について以下に説明する。

【 0 0 9 4 】

図1の表示装置20は、ガラス等の基板1とその上部にTFT素子又は有機化合物層を保護するための防湿膜2が設けられている。また符号3は金属のゲート電極3である。符号4はゲート絶縁膜4であり、5は半導体層である。

30

【 0 0 9 5 】

TFT素子8は半導体層5とドレイン電極6とソース電極7とを有している。TFT素子8の上部には絶縁膜9が設けられている。コンタクトホール10を介して有機発光素子の陽極11とソース電極7とが接続されている。表示装置はこの構成に限られず、陽極又は陰極のうちいずれか一方とTFT素子ソース電極又はドレイン電極のいずれか一方とが接続されていればよい。

【 0 0 9 6 】

図1の表示装置20において、有機化合物層12は、単層あるいは多層の有機化合物層を1つの層の如く図示をしている。陰極13の上には有機発光素子の劣化を抑制するための第一の保護層14や第二の保護層15が設けられている。

40

【 0 0 9 7 】

本実施形態に係る表示装置においてスイッチング素子に特に制限はなく、単結晶シリコン基板やMIM素子、a-Si型の素子等を用いてもよい。

【 実施例 】

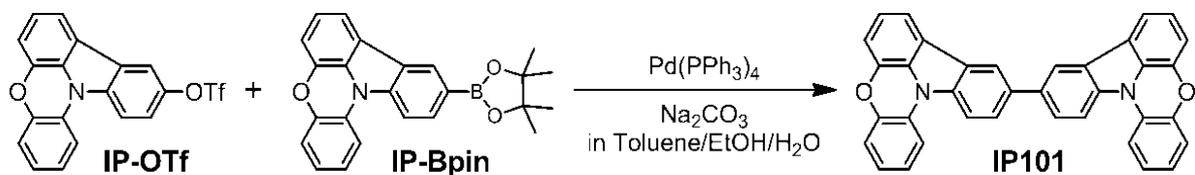
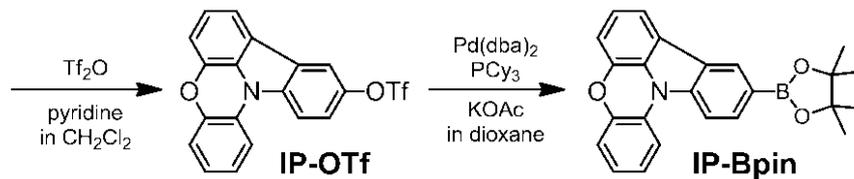
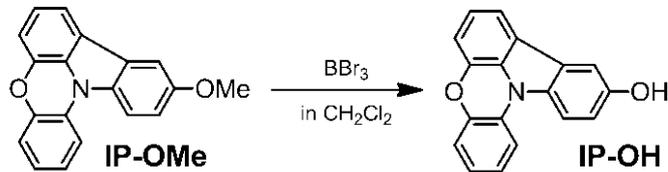
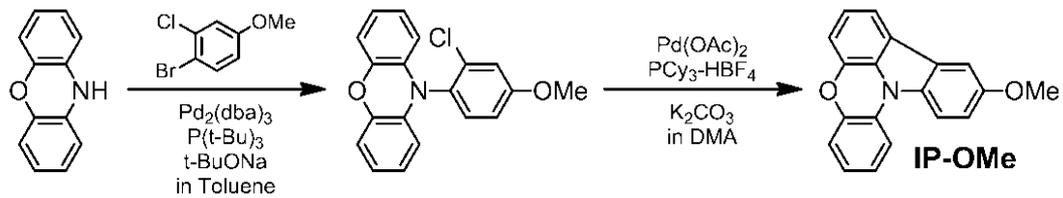
【 0 0 9 8 】

[実施例 1] 例示化合物IP101の合成

【 0 0 9 9 】

50

【化13】



【0100】

(1) 中間体 IP - OMe の合成

以下に示す試薬、溶媒を、300 mL ナスフラスコに投入した。

フェノキサジン：8.00 g (43.7 mmol)

4 - ブロモ - 3 - クロロアニソール：9.21 g (41.6 mmol)

トリス(ジベンジリデン)ビスパラジウム：1.14 g (1.25 mmol)

トリ tert - ブチルホスフィン：0.76 g (3.76 mmol)

tert - ブトキシナトリウム：5.99 g (62.4 mmol)

トルエン：160 mL

【0101】

次に、反応溶液を、窒素下で攪拌しながら75℃で2時間加熱した。反応終了後、反応溶液を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させた後に減圧濃縮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：ヘプタン/トルエン=4/1)で精製することにより、10-(2-クロロ-4-メトキシフェニル)フェノキサジンを7.60 g 得た(収率57%)。

【0102】

続いて、以下に示す試薬300 mL ナスフラスコに投入し、ナスフラスコ内を窒素で置換した。

10-(2-クロロ-4-メトキシフェニル)フェノキサジン：7.60 g (23.5 mmol)

酢酸パラジウム：317 mg (1.41 mmol)

トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフルオロホウ酸塩：1.04 g (2.82 mmol)

炭酸カリウム：6.49 g (46.9 mmol)

【0103】

次に、窒素でパブリング済のN,N-ジメチルアセトアミド150 mLを加えた後、こ

10

20

40

50

の反応溶液を、窒素下で攪拌しながら 135 で 6 時間加熱した。反応終了後、反応溶液を短いシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘプタン/酢酸エチル = 10 / 1）でろ過した後、ろ液を減圧濃縮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：ヘプタン/トルエン = 2 / 1）で精製することにより、中間体 IP - OMe を 6.16 g 得た（収率 91%）。

【0104】

また ^1H - NMR 測定により、得られた化合物の同定を行った。

[^1H - NMR (400 MHz, CDCl_3)]

7.77 (d, 1H), 7.56 (dd, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.13 (dd, 1H), 7.05 - 6.90 (m, 4H), 6.68 (d, 1H), 3.93 (s, 3H).

10

【0105】

(2) 中間体 IP - Bpin の合成

以下に示す試薬、溶媒を、300 mL ナスフラスコに投入した。

IP - OMe : 6.13 g (21.3 mmol)

脱水ジクロロメタン : 200 mL

【0106】

次に、反応溶液を、窒素下で攪拌しながら 0 に冷却した後、 BBr_3 (1 M ジクロロメタン溶液) 25.7 mL (25.7 mmol) を滴下ポートから 20 分間かけて反応溶液に滴下して加えた。滴下終了後、反応溶液を室温まで昇温してこの温度（室温）でさらに 3 時間攪拌してからメタノールを加えて反応を停止させた。次に、反応溶液を減圧濃縮した後にエタノールを加えたときに生じた析出物をろ取して粗生成物を得た。さらにこの粗生成物を、酢酸エチル/ヘプタン溶媒を用いた再結晶による精製を行うことにより、中間体 IP - OH を 5.39 g 得た（収率 92%）。

20

【0107】

続いて、以下に示す試薬、溶媒を、300 mL ナスフラスコに投入した。

IP - OH : 3.00 g (11.0 mmol)

ピリジン : 1.74 g (22.0 mmol)

脱水ジクロロメタン : 200 mL

【0108】

30

次に、反応溶液を、窒素下で攪拌しながら 0 に冷却した後、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 2.40 mL (14.3 mmol) とジクロロメタン 20 mL とを混合して調製した溶液を、滴下ポートから 20 分間かけて滴下して反応溶液に加えた。滴下終了後、さらに 0 にて 1 時間攪拌を続けた後、水を加えて反応を停止させた。続いて反応溶液にクロロホルムを加えた後、橙色の不溶物をろ過により除去した。次に、ろ液を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させた後に減圧濃縮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：ヘプタン/トルエン = 1 / 1）で精製することにより、中間体 IP - OTf を 2.57 g 得た（収率 58%）。

【0109】

続いて、以下に示す試薬、溶媒を、200 mL ナスフラスコに投入した。

40

IP - OTf : 2.57 g (6.35 mmol)

ビス(ピナコラト)ジボロン : 2.42 g (6.35 mmol)

ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) : 183 mg (0.32 mmol)

トリシクロヘキシルホスフィン : 267 mg (0.95 mmol)

酢酸カリウム : 1.87 g (19.1 mmol)

1,4 - ジオキサン : 100 mL

【0110】

この反応溶液を、窒素下で攪拌しながら 95 で 5 時間加熱した。反応終了後、反応溶液を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させた後に減圧濃縮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：ヘプタン/ト

50

ルエン = 1 / 2) で精製することにより、中間体 I P - B p i n を 1 . 8 0 g 得た (収率 7 4 %) 。

【 0 1 1 1 】

(3) 例示化合物 I P 1 0 1 の合成

以下に示す試薬、溶媒を、50 mL ナスフラスコに投入した。

I P - O T f : 4 0 0 m g (0 . 9 8 7 m m o l)

I P - B p i n : 3 9 7 m g (1 . 0 4 m m o l)

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) : 3 4 m g (3 0 μ m o l)

トルエン : 1 2 m L

エタノール : 6 m L

1 0 重量%炭酸ナトリウム水溶液 : 6 m L

10

【 0 1 1 2 】

次に、反応溶液を、窒素下で攪拌しながら4時間加熱還流させた。反応終了後、反応溶液に水を加えて攪拌し、析出した結晶をろ別した。次に、この結晶を、水、エタノール、アセトンで順次洗浄することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物をクロロベンゼンに加熱溶解後、熱時ろ過してからクロロベンゼン溶媒で再結晶を行った。得られた結晶を150℃で真空乾燥した後、 1×10^{-4} Pa、390℃の条件下で昇華精製を行うことにより、高純度の例示化合物 I P 1 0 1 を 2 3 3 m g 得た (収率 4 6 %) 。

【 0 1 1 3 】

得られた化合物の同定は質量分析により行った。

20

[M A L D I - T O F - M S (マトリックス支援イオン化 - 飛行時間型質量分析)]

実測値 : $m / z = 512.32$ 、計算値 : $C_{36}H_{20}N_2O_2 = 512.15$

【 0 1 1 4 】

また例示化合物 I P 1 0 1 について、以下の方法で T_1 エネルギーの測定を行った。

【 0 1 1 5 】

例示化合物 I P 1 0 1 のトルエン希薄溶液について、アルゴン雰囲気下、77 K、励起波長 350 nm において燐光スペクトルの測定を行った。得られた燐光スペクトルの第一発光ピークのピーク波長から T_1 エネルギーを求めた結果、波長換算値で 485 nm であった。

【 0 1 1 6 】

30

次に、例示化合物 I P 1 0 1 について、以下の方法でイオン化ポテンシャルの測定を行った。

【 0 1 1 7 】

例示化合物 I P 1 0 1 をガラス基板上加熱蒸着して、膜厚 20 nm の蒸着薄膜を得た。この蒸着薄膜について、光電子分光装置 A C - 3 (理研計器株式会社製) によりイオン化ポテンシャルを測定した。測定の結果、例示化合物 I P 1 0 1 のイオン化ポテンシャルは 5 . 5 9 e V であった。

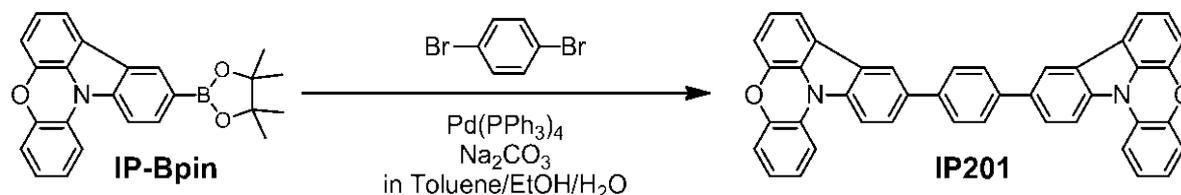
【 0 1 1 8 】

[実施例 2] 例示化合物 I P 2 0 1 の合成

【 0 1 1 9 】

40

【 化 1 4 】



【 0 1 2 0 】

以下に示す試薬、溶媒を、200 mL ナスフラスコに投入した。

1, 4 - ジブロモベンゼン : 3 5 8 m g (1 . 5 2 m m o l)

50

IP - Bpin : 1.22 g (3.19 mmol)

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) : 88 mg (76 μmol)

トルエン : 30 mL

エタノール : 15 mL

10重量%炭酸ナトリウム水溶液 : 15 mL

【0121】

次に、反応溶液を、窒素下で攪拌しながら3時間加熱還流させた。反応終了後、反応溶液に水を加えて攪拌し、析出した結晶をろ別した。次に、この結晶を、水、エタノール、アセトンで順次洗浄して粗生成物を得た。次に、この粗生成物をo-ジクロロベンゼンに加熱溶解後、熱時ろ過してからo-ジクロロベンゼン溶媒で再結晶を行った。次に、得られた結晶を150 で真空乾燥した後、 1×10^{-4} Pa、410 の条件下で昇華精製を行うことにより、高純度の例示化合物IP201を264 mg得た(収率30%)。

10

【0122】

得られた化合物の同定は質量分析により行った。

[MALDI-TOF-MS]

実測値 : $m/z = 588.28$ 、計算値 : $C_{42}H_{24}N_2O_2 = 588.18$

【0123】

また例示化合物IP201について、実施例1と同様の方法で T_1 エネルギーの測定を行ったところ、波長換算値で477 nmであった。

【0124】

さらに例示化合物IP201について実施例1と同様の方法でイオン化ポテンシャルの測定を行ったところ、例示化合物IP201のイオン化ポテンシャルは5.67 eVであった。

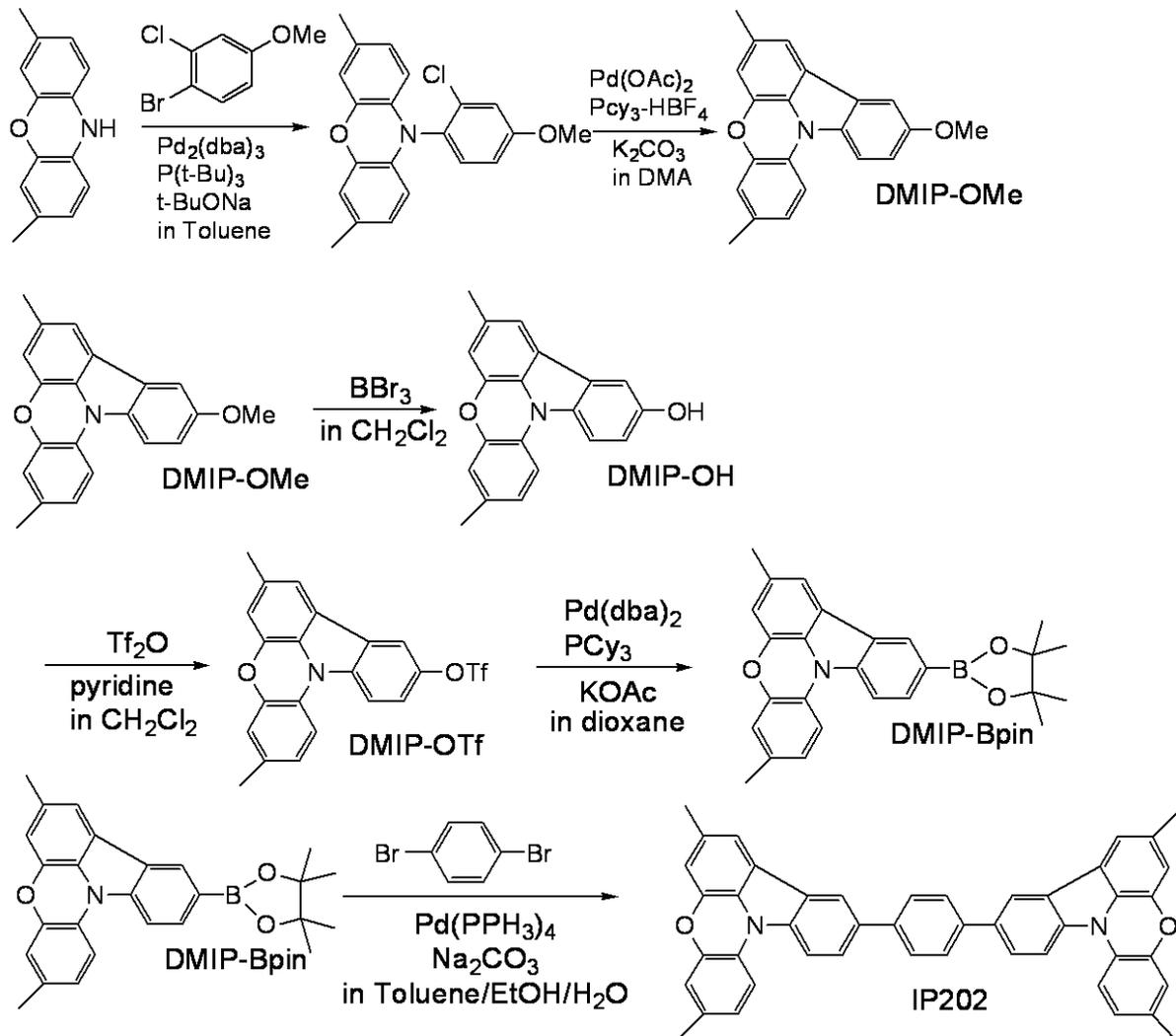
20

【0125】

[実施例3] 例示化合物IP202の合成

【0126】

【化15】



【0127】

(1) DMIP-Bpinの合成

実施例1(1)において、フェノキサジンの代わりに3,7-ジメチルフェノキサジンを用いた。これ以外は、実施例1(1)及び(2)と同様の方法により、中間体DMIP-Bpin(3,7-ジメチル-10-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)インドロフェノキサジン)を合成した。

【0128】

(2) 例示化合物IP202の合成

以下に示す試薬、溶媒を、50mLナスフラスコに投入した。

1,4-ジブロモベンゼン：137mg(0.581mol)

DMIP-Bpin：500mg(1.22mmol)

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)：33mg(29μmol)

トルエン：12mL

エタノール：6mL

10重量%炭酸ナトリウム水溶液：6mL

【0129】

次に、反応溶液を、窒素下で攪拌しながら5時間加熱還流させた。反応終了後、反応溶液に水を加えて攪拌し、析出した結晶をろ別した。次に、この結晶をm水、エタノール、アセトンで順次洗浄することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物を、クロロベンゼンに加熱溶解後、熱時ろ過してからクロロベンゼン溶媒で再結晶を行った。次に、得られた結晶を150℃で真空乾燥した後、 1×10^{-4} Pa、405℃の条件下で昇華精製を行う

ことにより、高純度の例示化合物 IP 202 を 165 mg 得た (収率 44%)。

【0130】

得られた化合物の同定は質量分析により行った。

[MALDI-TOF-MS]

実測値: $m/z = 644.36$ 、計算値: $C_{46}H_{32}N_2O_2 = 644.25$

【0131】

また例示化合物 IP 202 について、実施例 1 と同様の方法で T_1 エネルギーの測定を行ったところ、波長換算値で 478 nm であった。

【0132】

さらに例示化合物 IP 202 について実施例 1 と同様の方法でイオン化ポテンシャルの測定を行ったところ、例示化合物 IP 202 のイオン化ポテンシャルは 5.53 eV であった。

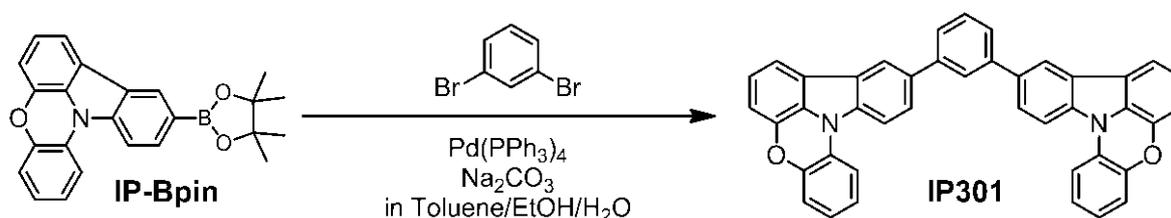
10

【0133】

[実施例 4] 例示化合物 IP 301 の合成

【0134】

【化 16】



20

【0135】

以下に示す試薬、溶媒を、100 mL ナスフラスコに投入した。

1,3-ジブロモベンゼン: 293 mg (1.24 mmol)

IP-Bpin: 1.00 g (2.61 mmol)

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0): 72 mg (62 μmol)

トルエン: 20 mL

エタノール: 10 mL

10重量%炭酸ナトリウム水溶液: 10 mL

30

【0136】

次に、反応溶液を、窒素下で攪拌しながら6時間加熱還流させた。反応終了後、反応溶液に水を加えて攪拌し、析出した結晶をろ別した。次に、この結晶を、水、エタノール、アセトンで順次洗浄することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物をクロロベンゼンに加熱溶解後、熱時ろ過してからクロロベンゼン溶媒で再結晶を行った。次に、得られた結晶を150℃で真空乾燥した後、 1×10^{-4} Pa、380℃の条件下で昇華精製を行うことにより、高純度の例示化合物 IP 301 を 585 mg 得た (収率 38%)。

【0137】

得られた化合物の同定は質量分析により行った。

[MALDI-TOF-MS]

実測値: $m/z = 587.97$ 、計算値: $C_{42}H_{24}N_2O_2 = 588.18$

40

【0138】

また例示化合物 IP 301 について、実施例 1 と同様の方法で T_1 エネルギーの測定を行ったところ、波長換算値で 448 nm であった。

【0139】

さらに例示化合物 IP 301 について実施例 1 と同様の方法でイオン化ポテンシャルの測定を行ったところ、例示化合物 IP 301 のイオン化ポテンシャルは 5.76 eV であった。

【0140】

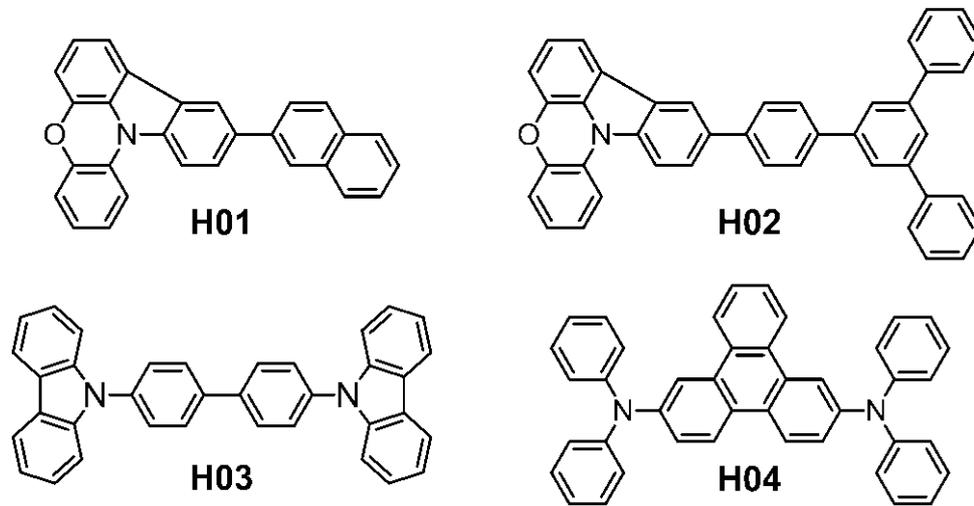
[比較例 1~4] (T_1 エネルギー、イオン化ポテンシャルの比較)

50

下記に示す比較化合物H01乃至H04について、実施例1と同様の方法で T_1 エネルギー及びイオン化ポテンシャルの測定を行った。実施例1乃至4の結果と合わせて、結果を表4に示す。

【0141】

【化17】



10

【0142】

【表4】

	化合物	T_1 (注1) [nm]	イオン化ポテンシャル [eV]
実施例1	IP101	485	5.59
実施例2	IP201	477	5.67
実施例3	IP202	478	5.53
実施例4	IP301	448	5.76
比較例1	H01	499	5.86
比較例2	H02	475	5.80
比較例3	H03	464	6.20
比較例4	H04	501	5.55

20

30

(注1) 波長換算値

【0143】

表4より、実施例1乃至4で合成された化合物は、比較化合物(H01乃至H04)と比較して T_1 エネルギーが高く、かつイオン化ポテンシャルが小さい(HOMO準位が浅い)ことが示された。

【0144】

ここで実施例1乃至4で合成された化合物は、比較化合物H01よりも T_1 エネルギーが高い。この差は、インドロフェノキサジン環が結合しているアリール置換基の T_1 エネルギーの差である。つまり例示化合物において、インドロフェノキサジン環が結合しているアリール置換基は、その T_1 エネルギーがインドロフェノキサジン以上の置換基、即ち、インドロフェノキサジル基又はオリゴフェニレン基である。このため、共役の広がりによる T_1 エネルギーの低下が化合物全体として小さくなる。

40

【0145】

また実施例1乃至4で合成された化合物は、比較化合物H04よりも T_1 エネルギーが高い。これは T_1 エネルギーが高いインドロフェノキサジン環によるものであり、一般的なホール輸送材料であるアリールジアミン化合物よりも本発明のインドロフェノキサジン化合物の方が T_1 エネルギーが高いことを示している。

50

【0146】

また、実施例1乃至4で合成された化合物は、比較化合物H01及びH02よりもイオン化ポテンシャルが小さい。これは実施例1乃至4で合成された化合物がインドロフェノキサジン環を分子内に2つ有しているため、イオン化ポテンシャルが小さくなっていることを示している。

【0147】

さらに、実施例1乃至4で合成された化合物は、比較化合物H03よりもイオン化ポテンシャルが小さい。この差は分子中の主骨格のHOMO準位の差である。即ち、インドロフェノキサジン骨格は、カルバゾール骨格よりもHOMO準位が浅いので、化合物全体としてもHOMO準位が浅いことを示している。

10

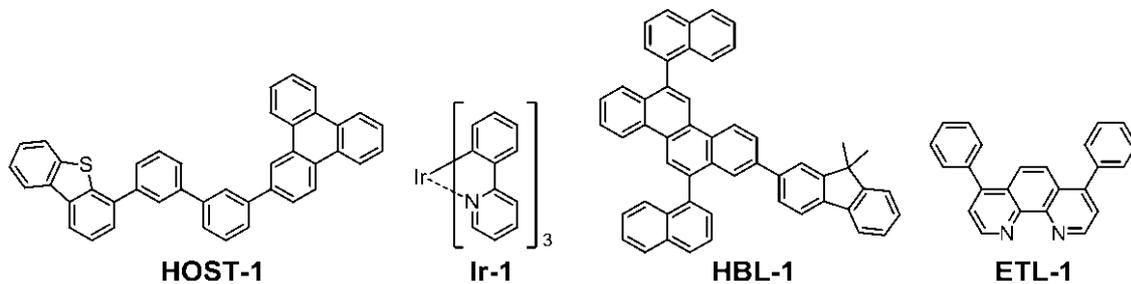
【0148】

[実施例5]

本実施例では、基板上に、陽極/ホール輸送層/発光層/ホールブロッキング層/電子輸送層/陰極が順次設けられている有機発光素子を以下に示す方法で作製した。尚、本実施例で使用した化合物の一部を以下に示す。

【0149】

【化18】



20

【0150】

まずスパッタ法により、ガラス基板上に、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。このようにITO電極(陽極)が設けられている基板を透明導電性支持基板(ITO基板)として以下の工程で使用した。次に、このITO基板上に、下記表5に示す有機化合物層及び電極層を、 1×10^{-5} Paの真空チャンバー内における抵抗加熱による真空蒸着によって連続的に成膜した。このとき対向する電極(陰極)の面積が 3 mm^2 になるように作製した。

30

【0151】

【表5】

	材料	膜厚[nm]
ホール輸送層	例示化合物IP101	40
発光層	ホスト:HOST-1 ゲスト:Ir-1 (ホスト:ゲスト =90:10(重量比))	30
ホールブロッキング層	HBL-1	10
電子輸送層	ETL-1	30
第1金属電極層(陰極)	LiF	0.5
第2金属電極層(陰極)	Al	100

40

【0152】

次に、有機発光素子が水分の吸着によって素子劣化が起こらないように、乾燥空気雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせアクリル樹脂系接着材で封止した。以上のようにして有機発光素子を得た。

50

【 0 1 5 3 】

得られた有機発光素子について、ITO電極を正極、Al電極を負極にして、5.0Vの印加電圧をかけたところ、発光効率が46.0cd/Aの輝度2500cd/m²の緑色発光が観測された。またこの素子においてCIE色度座標は、(x, y) = (0.33, 0.62)であった。さらにこの発光素子において、100mA/cm²の定電流密度における輝度半減寿命は108時間であった。

【 0 1 5 4 】

[実施例 6]

実施例5において、ホール輸送層の構成材料として、例示化合物IP101の代わりに例示化合物IP105を使用した他は、実施例5と同様の方法で有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例5と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

10

【 0 1 5 5 】

[実施例 7]

実施例5において、ホール輸送層の構成材料として、例示化合物IP101の代わりに例示化合物IP201を使用した他は、実施例5と同様の方法で有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例5と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

【 0 1 5 6 】

[実施例 8]

実施例5において、ホール輸送層の構成材料として、例示化合物IP101の代わりに例示化合物IP202を使用した他は、実施例5と同様の方法で有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例5と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

20

【 0 1 5 7 】

[実施例 9]

実施例5において、ホール輸送層の構成材料として、例示化合物IP101の代わりに例示化合物IP301を使用した他は、実施例5と同様の方法で有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例5と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

【 0 1 5 8 】

[実施例 10]

実施例5において、ホール輸送層の構成材料として、例示化合物IP101の代わりに例示化合物401を使用した他は、実施例5と同様の方法で有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例5と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

30

【 0 1 5 9 】

[実施例 11]

実施例5において、ホール輸送層の構成材料として、例示化合物IP101の代わりに例示化合物IP502を使用した他は、実施例5と同様の方法で有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例5と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

【 0 1 6 0 】

[比較例 5]

実施例5において、ホール輸送層の構成材料として、例示化合物IP101の代わりに比較化合物H03を使用した他は、実施例5と同様の方法で有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例5と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

40

【 0 1 6 1 】

[比較例 6]

実施例5において、ホール輸送層の構成材料として、例示化合物IP101の代わりに比較化合物H04を使用した他は、実施例5と同様の方法で有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例5と同様に評価を行った。結果を表6に示す。

【 0 1 6 2 】

【表 6】

	ホール輸送層	CIE色度	@2500cd/m ²		輝度半減寿命 @100mA/cm ² (hr)
			印加電圧 (V)	発光効率 (cd/A)	
実施例5	IP101	(0.33, 0.62)	5.0	46.0	108
実施例6	IP105	(0.32, 0.62)	4.9	45.5	91
実施例7	IP201	(0.32, 0.62)	5.1	46.5	120
実施例8	IP202	(0.33, 0.64)	4.7	47.9	96
実施例9	IP301	(0.32, 0.63)	5.3	51.1	117
実施例10	IP401	(0.32, 0.62)	5.2	49.3	85
実施例11	IP502	(0.32, 0.63)	5.4	50.6	110
比較例5	H03	(0.30, 0.64)	6.5	45.1	38
比較例6	H04	(0.31, 0.63)	4.8	38.3	72

【0163】

以上のように、本発明のインドロフェノキサジン化合物は、化学的安定性が高いこと、 T_1 エネルギーが高いこと、HOMO準位が浅いことを特徴とする化合物である。このため有機発光素子に含まれるホール輸送層の構成材料として使用することにより、高発光効率で長寿命の有機発光素子が得られる。

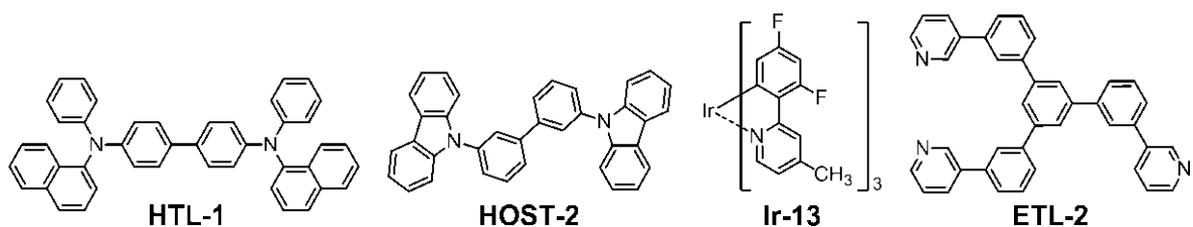
【0164】

[実施例12]

本実施例では、基板上に、陽極/第1ホール輸送層/第2ホール輸送層/発光層/電子輸送層/陰極が順次設けられた構成の有機発光素子を、以下に示す方法により作製した。尚、第1ホール輸送層及び第2ホール輸送層は、それぞれイオン化ポテンシャルの異なるホール輸送層である。また本実施例で使用した化合物の一部を以下に示す。

【0165】

【化19】



【0166】

まず実施例5と同様の方法でITO基板を作製した。次に、このITO基板上に、下記表7に示す有機化合物層及び電極層を、 1×10^{-5} Paの真空チャンバー内における抵抗加熱による真空蒸着によって連続的に成膜した。このとき対向する電極(陰極)の面積が 3 mm^2 になるように作製した。

【0167】

【表 7】

	材料	膜厚[nm]
第1ホール輸送層	HTL-1	30
第2ホール輸送層	例示化合物IP301	20
発光層	ホスト:HOST-2 ゲスト:Ir-13 (ホスト:ゲスト =90:10(重量比))	40
電子輸送層	ETL-2	30
第1金属電極層(陰極)	LiF	0.5
第2金属電極層(陰極)	Al	100

10

【0168】

次に、有機発光素子が水分の吸着によって素子劣化が起こらないように、乾燥空気雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせアクリル樹脂系接着材で封止した。以上のようにして有機発光素子を得た。

【0169】

得られた有機発光素子について、ITO電極を正極、Al電極を負極にして、5.3Vの印加電圧をかけたところ、発光効率が 17.4 cd/A で、輝度 2000 cd/m^2 の青色発光が観測された。またこの素子においてCIE色度座標は、 $(x, y) = (0.17, 0.35)$ であった。さらにこの発光素子において、 4 mA/cm^2 の定電流密度における輝度半減寿命は130時間であった。

20

【0170】

[実施例13]

実施例12において、第2ホール輸送層の構成材料として、例示化合物IP301の代わりに例示化合物IP302を使用した他は、実施例12と同様の方法で有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例12と同様に評価を行った。結果を表8に示す。

【0171】

[実施例14]

実施例12において、第2ホール輸送層の構成材料として、例示化合物IP301の代わりに例示化合物IP502を使用した他は、実施例12と同様の方法で有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例12と同様に評価を行った。結果を表8に示す。

30

【0172】

[比較例7]

実施例12において、第2ホール輸送層の構成材料として、例示化合物IP301の代わりに比較化合物H04を使用した他は、実施例12と同様の方法で有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例12と同様に評価を行った。結果を表8に示す。

40

【0173】

【表 8】

	ホール輸送層2	CIE色度	@2000cd/m ²		輝度半減寿命 @4mA/cm ² (hr)
			印加電圧 (V)	発光効率 (cd/A)	
実施例12	IP301	(0.17, 0.35)	5.3	17.4	130
実施例13	IP302	(0.17, 0.35)	5.2	16.2	106
実施例14	IP502	(0.18, 0.36)	5.4	17.9	90
比較例7	H04	(0.18, 0.37)	5.0	8.5	66

【産業上の利用可能性】

【0174】

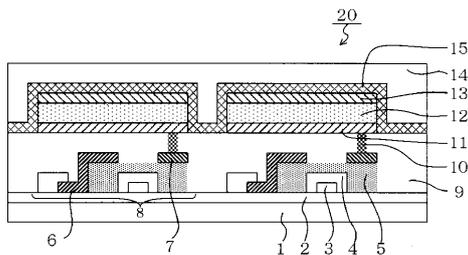
以上説明したように、本発明のインドロフェノキサジン化合物は、化学的安定性が高い、 T_1 エネルギーが高い、HOMO準位が浅いという特徴を有する化合物である。このため、有機発光素子の、特に、ホール輸送層の構成材料として使用すると高発光効率で長寿命の発光素子を得ることができる。

【符号の説明】

【0175】

1：基板、2：防湿膜、3：ゲート電極、4：ゲート絶縁膜、5：半導体層、6：ドレイン電極、7：ソース電極、8：TFT素子、9：絶縁膜、10：コンタクトホール、11：陽極、12：有機化合物層、13：陰極、14：第一の保護層、15：第二の保護層、15、20：表示装置

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 安部 滋幹
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 岸野 賢悟
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 谷尾 忍

- (56)参考文献 国際公開第2010/050778(WO, A1)
特表2009-512628(JP, A)
KURATSU, Masato et al., Synthesis, structure, and electron-donating ability of 2,2':6',2''-dioxatriphenylamine and its sulfur analogue, Chemistry Letters, 2004年 8月 14日, vol.33, no.9, p.1174-1175
HELLWINKEL, D. et al, Modified tetrahelicene systems. III. Doubly ortho-bridged triphenylamine derivatives, Chemische Berichte, 1980年 1月, Vol.113, No.1, p.358-84

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 519/00
C07D 498/06
C09K 11/06
H01L 51/50
CAplus/REGISTRY(STN)