

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-170866

(P2005-170866A)

(43) 公開日 平成17年6月30日(2005.6.30)

(51) Int.Cl.⁷

C07D 275/04

C09K 11/06

H05B 33/14

F I

C07D 275/04

C09K 11/06 655

C09K 11/06 690

H05B 33/14 B

テーマコード (参考)

3K007

4C033

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2003-414264 (P2003-414264)

(22) 出願日 平成15年12月12日 (2003.12.12)

(71) 出願人 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 岡島 麻紀

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

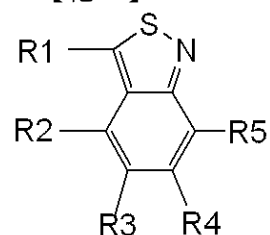
(54) 【発明の名称】 2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物及びそれを用いた有機発光素子

(57) 【要約】

【課題】 新規な 2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式 [I] で示される 2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物。

【化 1】



[I]

(式中、R1～R5は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基を表わし、少なくとも1つは、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基を表わす。R1～R5は同じであっても異なってもよい。)

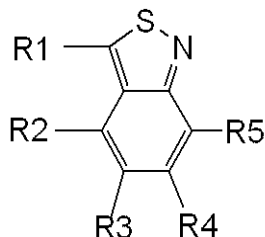
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式〔I〕で示されることを特徴とする 2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物。

【化 1】



〔I〕

10

(式中、R 1～R 5は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基を表わし、少なくとも1つは、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基を表わす。R 1～R 5は同じであっても異なってもよい。)

【請求項 2】

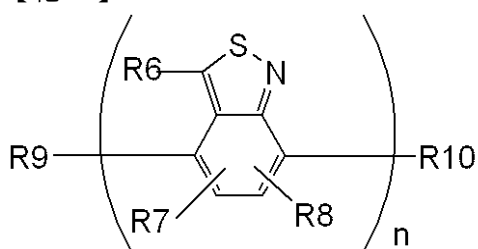
前記 R 1、R 2、R 5 の少なくとも1つは置換アミノ基であることを特徴とする請求項 1 に記載の 2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物。

20

【請求項 3】

下記一般式〔II〕で示されることを特徴とする 2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物。

【化 2】



〔II〕

30

(式中、R 6～R 8は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基を表わす。異なるベンゾイソチアゾール環に結合する R 6 同士、R 7 同士、R 8 同士は、同じであっても異なってもよく、同じベンゾイソチアゾール環に結合する R 6～R 8 は、同じであっても異なってもよい。)

R 9、R 10は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基を表わし、同じであっても異なってもよい。

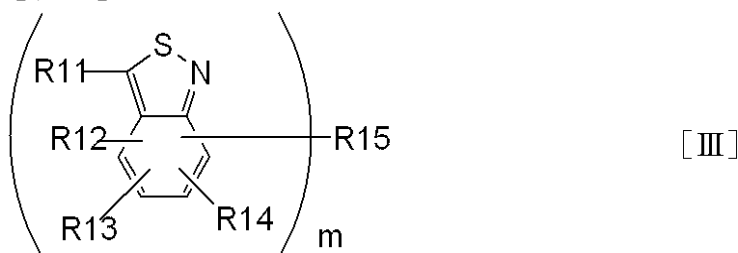
40

n は 2 以上の整数である。)

【請求項 4】

下記一般式〔III〕で示されることを特徴とする 2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物。

【化 3】



(式中、R 1 1～R 1 4は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基を表わす。異なるベンゾイソチアゾール環に結合するR 1 1同士、R 1 2同士、R 1 3同士、R 1 4同士は、同じであっても異なってもよく、同じベンゾイソチアゾール環に結合するR 1 1～R 1 4は、同じであっても異なってもよい。

10

R 1 5は、置換または無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基のいずれかを表わす。

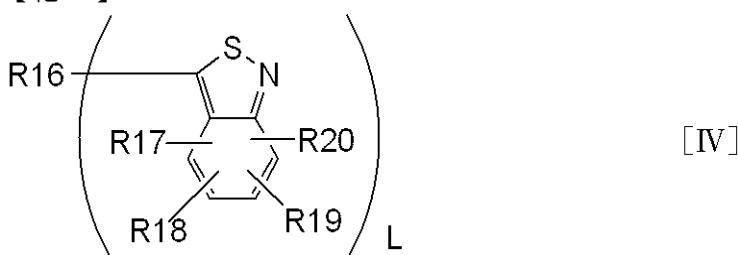
mは2から6の整数を表わす。)

【請求項 5】

下記一般式 [I V] で示されることを特徴とする 2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物

20

【化 4】



(式中、R 1 7～R 2 0は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基を表わす。。異なるベンゾイソチアゾール環に結合するR 1 7同士、R 1 8同士、R 1 9同士、R 2 0同士は、同じであっても異なってもよく、同じベンゾイソチアゾール環に結合するR 1 7～R 2 0は、同じであっても異なってもよい。

30

R 1 6は、置換または無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基のいずれかを表わす。

Lは2から6の整数を表わす。)

【請求項 6】

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請求項 1～5 のいずれかに記載の 2, 1-ベンゾチアゾール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。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な有機化合物およびそれを用いた有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

50

有機発光素子は、陽極と陰極間に蛍光性有機化合物または燐光性有機化合物を含む薄膜を挟持させて、各電極から電子およびホール（正孔）を注入することにより、蛍光性化合物または燐光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態にもどる際に放射される光を利用する素子である。

【0003】

1987年コダック社の研究（非特許文献1）では、陽極にITO、陰極にマグネシウム銀の合金をそれぞれ用い、電子輸送材料および発光材料としてアルミニウムキノリノール錯体を用いホール輸送材料にトリフェニルアミン誘導体を用いた機能分離型2層構成の素子で、10V程度の印加電圧において1000cd/m²程度の発光が報告されている。関連の特許としては、特許文献1～3等が挙げられる。

10

【0004】

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。例えば、特許文献4～11等に記載されている。

【0005】

近年、燐光性化合物を発光材料として用い、三重項状態のエネルギーをEL発光に用いる検討が多くなされている。プリンストン大学のグループにより、イリジウム錯体を発光材料として用いた有機発光素子が、高い発光効率を示すことが報告されている（非特許文献2）。

【0006】

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3）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。共役系高分子を用いた有機発光素子の関連特許としては、特許文献12～16等が挙げられる。

20

【0007】

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。

【0008】

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。

30

【0009】

一方、ベンゾイソチアゾール化合物はその優れた電荷輸送性と発光性から電荷輸送材料や発光材料として用いられる。ベンゾイソチアゾール化合物を有機発光素子に用いた例として、特許文献17～20などが挙げられるが、1、3-ベンゾイソチアゾールを有機発光素子に用いており、発光層材料として用いた際の特性は十分なものではない。

40

【0010】

【特許文献1】米国特許4, 539, 507号明細書

【特許文献2】米国特許4, 720, 432号明細書

【特許文献3】米国特許4, 885, 211号明細書

【特許文献4】米国特許5, 151, 629号明細書

【特許文献5】米国特許5, 409, 783号明細書

【特許文献6】米国特許5, 382, 477号明細書

【特許文献7】特開平2-247278号公報

【特許文献8】特開平3-255190号公報

【特許文献9】特開平5-202356号公報

50

- 【特許文献10】特開平9-202878号公報
 【特許文献11】特開平9-227576号公報
 【特許文献12】米国特許5,247,190号明細書
 【特許文献13】米国特許5,514,878号明細書
 【特許文献14】米国特許5,672,678号明細書
 【特許文献15】特開平4-145192号公報
 【特許文献16】特開平5-247460号公報
 【特許文献17】特開平11-283746号公報
 【特許文献18】特開平11-185959号公報
 【特許文献19】特開平10-298545号公報
 【特許文献20】特開平08-087123号公報
 【非特許文献1】Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
 【非特許文献2】Nature, 395, 151 (1998)
 【非特許文献3】Nature, 347, 539 (1990)

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、新規な2,1-ベンゾイソチアゾール化合物を提供することにある。

【0012】

また本発明の目的は、特定な2,1-ベンゾイソチアゾール化合物を用い、極めて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にある。また、極めて耐久性のある有機発光素子を提供することにある。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事にある。

20

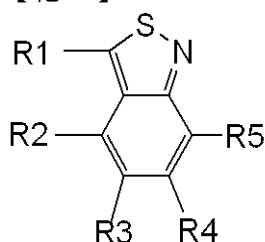
【課題を解決するための手段】

【0013】

すなわち、本発明の2,1-ベンゾイソチアゾール化合物は、下記一般式[I]～[I V]で示されることを特徴とする。

【0014】

【化1】



[I]

30

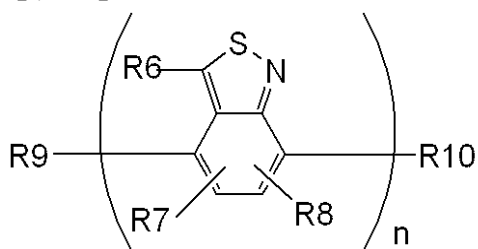
【0015】

(式中、R1～R5は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基を表わし、少なくとも1つは、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基を表わす。R1～R5は同じであっても異なってもよい。)

40

【0016】

【化 2】



〔Ⅱ〕

【0017】

(式中、R 6～R 8は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基を表わす。異なるベンゾイソチアゾール環に結合するR 6同士、R 7同士、R 8同士、R 9同士は、同じであっても異なってもよく、同じベンゾイソチアゾール環に結合するR 6～R 8は、同じであっても異なってもよい。

10

【0018】

R 9、R 10は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基を表わし、同じであっても異なってもよい。

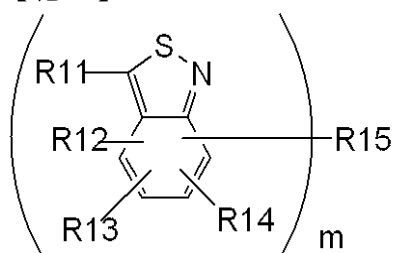
【0019】

nは2以上の整数である。)

20

【0020】

【化 3】



〔Ⅲ〕

【0021】

(式中、R 11～R 14は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基を表わす。異なるベンゾイソチアゾール環に結合するR 11同士、R 12同士、R 13同士、R 14同士は、同じであっても異なってもよく、同じベンゾイソチアゾール環に結合するR 11～R 14は、同じであっても異なってもよい。

30

【0022】

R 15は、置換または無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基のいずれかを表わす。

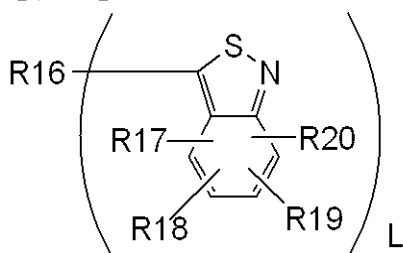
40

【0023】

mは2から6の整数を表わす。)

【0024】

【化 4】



[IV]

【0025】

(式中、R17～R20は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基を表わす。異なるベンゾイソチアゾール環に結合するR17同士、R18同士、R19同士、R20同士は、同じであっても異なってもよく、同じベンゾイソチアゾール環に結合するR17～R20は、同じであっても異なってもよい。

10

【0026】

R16は、置換または無置換の芳香族基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基、置換あるいは無置換の縮合多環複素環基、置換アミノ基のいずれかを表わす。

【0027】

Lは2から6の整数を表わす。)

20

【0028】

ここで、一般式[I]で示される2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物は、R1、R2、R5の少なくとも1つが置換アミノ基であることが好ましい。

【0029】

また、本発明の有機発光素子は、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上記2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする。

【発明の効果】

30

【0030】

本発明のベンゾイソチアゾール化合物を用いた有機発光素子は、低い印加電圧で高輝度な発光が得られ、耐久性にも優れている。特に本発明のベンゾイソチアゾール化合物を含有する有機層は、発光層として優れている。

【0031】

さらに、素子の作成も真空蒸着あるいはキャストリング法等を用いて作成可能であり、比較的安価で大面積の素子を容易に作成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

以下、本発明を詳細に説明する。

40

【0033】

まず、本発明の2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物について説明する。

【0034】

上記一般式[I]～[IV]における置換基の具体例を以下に示す。

【0035】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、t e r-ブチル基、オクチル基などが挙げられる。

【0036】

アリール基および2価から6価の芳香族基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

50

【0037】

複素環基としては、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ビピリジル基、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、ターチエニル基などが挙げられる。

【0038】

縮合多環芳香族基としては、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基などが挙げられる。

【0039】

縮合多環複素環基としては、カルバゾリル基、フェナントロリル基、アクリジニル基などが挙げられる。 10

【0040】

置換アミノ基としては、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などが挙げられる。

【0041】

上記置換基が有してもよい置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、フェニル基、ビフェニル基などのアリール基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基などの複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジアニソリルアミノ基などのアミノ基、メトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基、フェノキシル基などのアルコキシル基、シアノ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子などが挙げられる。 20

【0042】

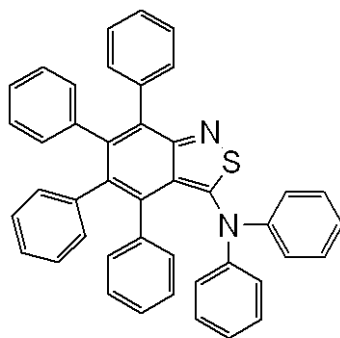
次に、本発明の2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物の代表例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

一般式〔I〕で示される化合物

【0043】

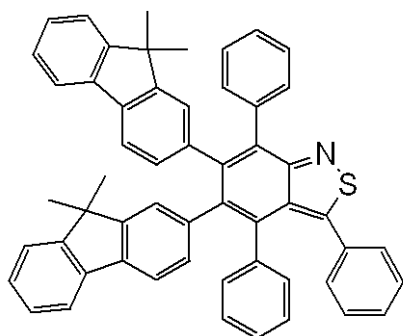
【化 5】

1



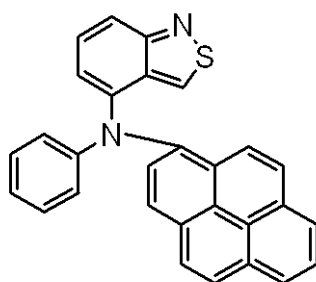
10

2



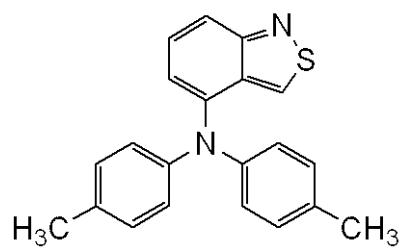
20

3



30

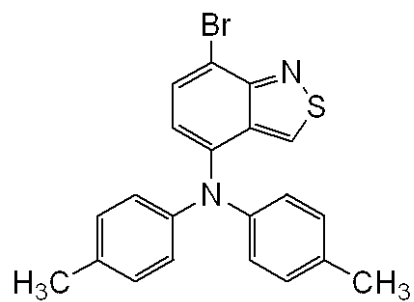
4



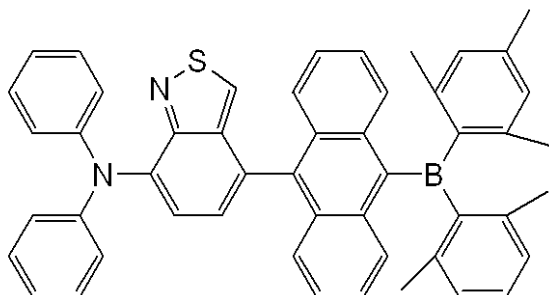
【 0 0 4 4 】

【化 6】

5



6



10

【 0 0 4 5】

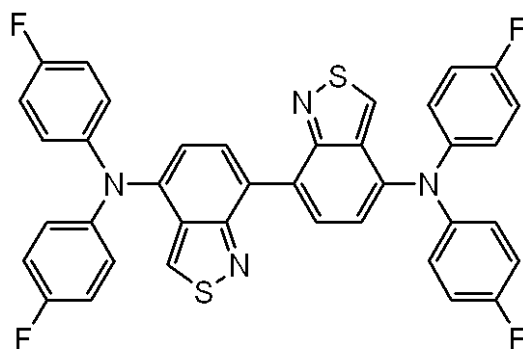
一般式 [I I] で示される化合物

【 0 0 4 6】

20

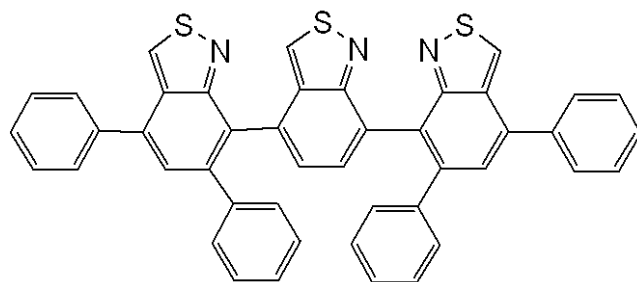
【化 7】

7



30

8



【 0 0 4 7】

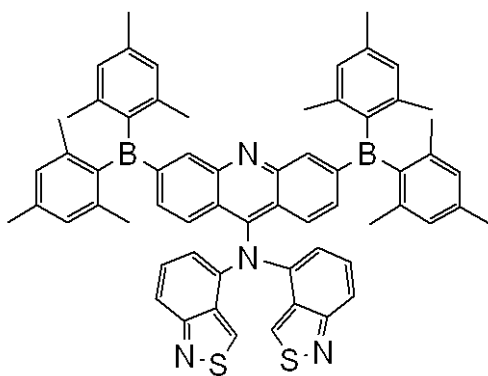
一般式 [I I I] で示される化合物

40

【 0 0 4 8】

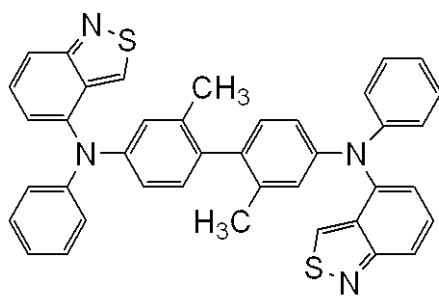
【化 8】

9



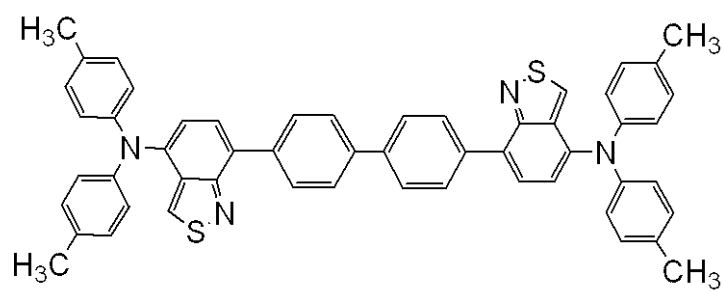
10

10



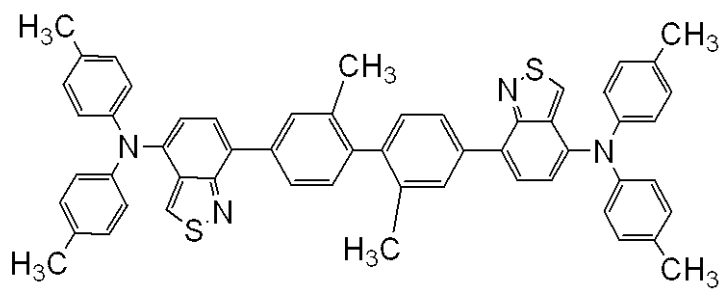
20

11



30

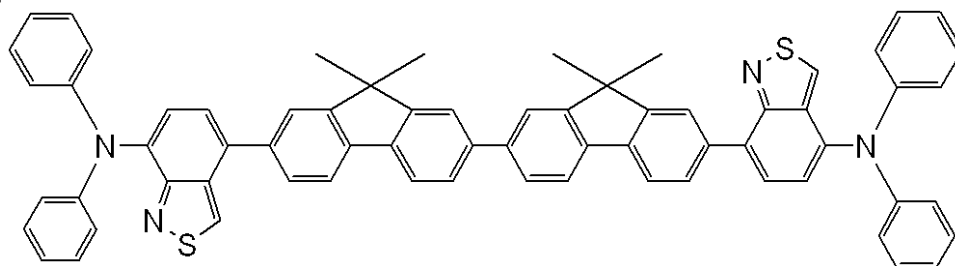
12



【 0 0 4 9 】

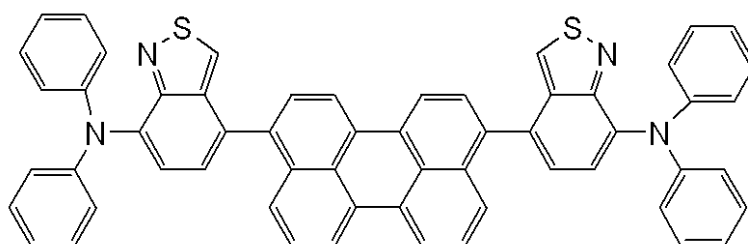
【化 9】

13



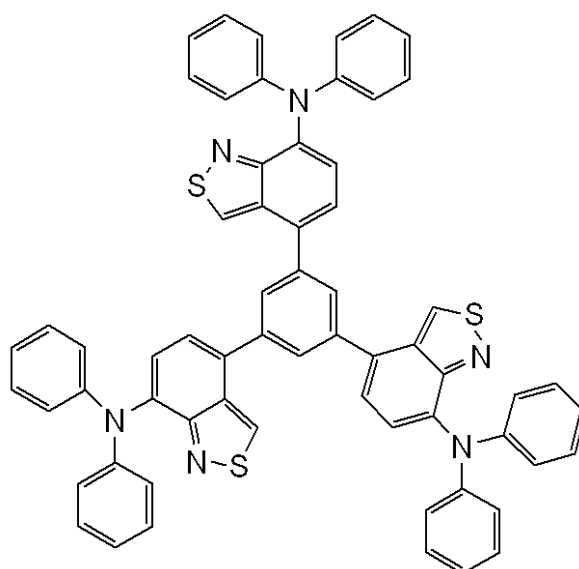
10

14



20

15



30

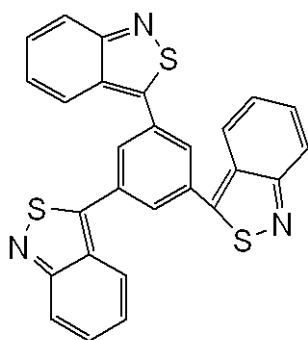
【 0 0 5 0 】

一般式 [I V] で示される化合物

【 0 0 5 1 】

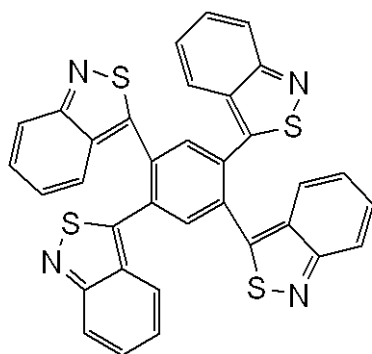
【化 1 0】

16



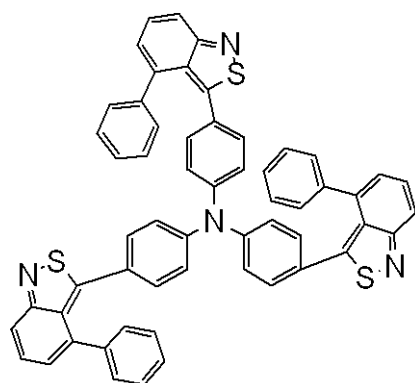
10

17



20

18

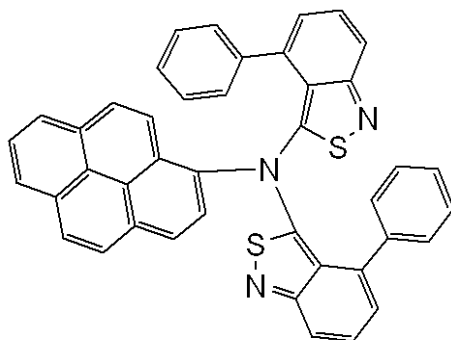


30

【 0 0 5 2】

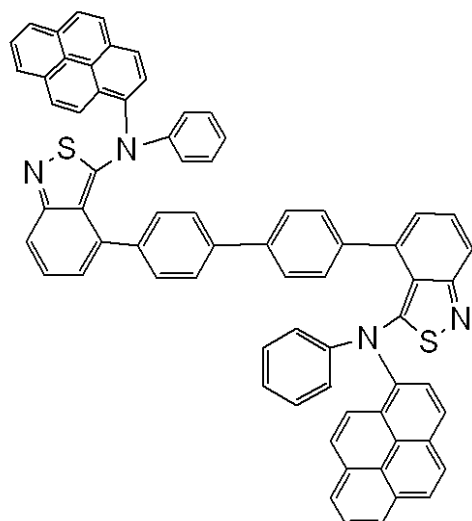
【化 1 1】

19



10

20



20

【0053】

本発明 2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物は、一般的に知られている方法で合成でき、例えば、Advanced Heterocyclic Chemistry, 38, 105-133 (1985)に記載の方法で2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物中間体を得ることができる。さらにパラジウム触媒を用いたSuzuki Coupling法（例えばChem. Rev. 1995, 95, 2457.）などの合成法で2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物を得ることができる。

30

【0054】

本発明の2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物は、従来の化合物に比べ発光性、電荷輸送性および耐久性の優れた化合物であり、有機発光素子の有機化合物を含む層に有用であり、また真空蒸着法や溶液塗布法などによって形成した層は結晶化などが起こりにくく経時安定性に優れている。

【0055】

次に、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

【0056】

本発明の有機発光素子は、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本発明の2, 1-ベンゾイソチアゾール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

【0057】

本発明の有機発光素子においては、本発明の2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物を真空蒸着法や溶液塗布法により陽極及び陰極の間に形成する。その有機層の厚みは10 μmより薄く、好ましくは0.5 μm以下、より好ましくは0.01~0.5 μmの厚みに薄膜化することが好ましい。

【0058】

50

図 1～図 6 に本発明の有機発光素子の好ましい例を示す。

【0059】

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。ここで使用する発光素子はそれ自体でホール輸送能、エレクトロン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。

【0060】

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。

10

【0061】

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り、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。

20

【0062】

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。

【0063】

図 5 および図 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 5 および図 6 は、図 3 および図 4 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／エキシトンブロッキング層 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／エキシトンブロッキング層 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。

30

【0064】

ただし、図 1～図 6 はあくまでごく基本的な素子構成であり、本発明の 2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物を用いた有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機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。

【0065】

本発明の 2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物は、従来の化合物に比べ電荷輸送性、発光性および耐久性の優れた化合物であり、図 1～図 6 のいずれの形態でも使用することができる。

40

【0066】

本発明の 2, 1-ベンゾイソチアゾールを用いた有機層は、真空蒸着法や溶液塗布法などによって形成すると結晶化などが起こりにくく経時安定性に優れている。

【0067】

本発明は、有機層の構成成分として一般式 [I]～[IV] で示される 2, 1-ベンゾイソチアゾール化合物を用いるものであるが、これまで知られているホール輸送性化合物、発光性化合物あるいは電子輸送性化合物などを必要に応じて一緒に使用することもできる。

【0068】

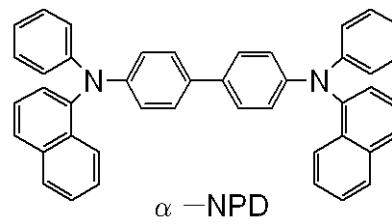
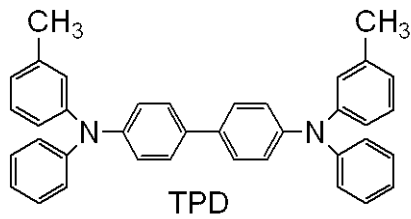
50

以下にこれらの化合物例を挙げる。

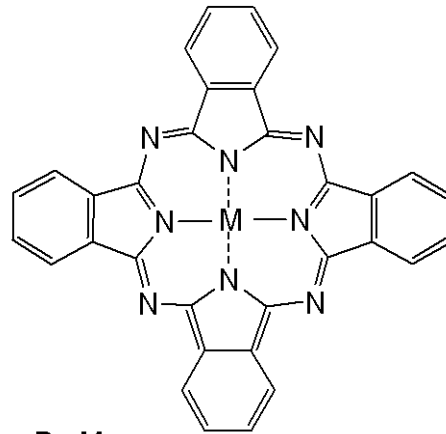
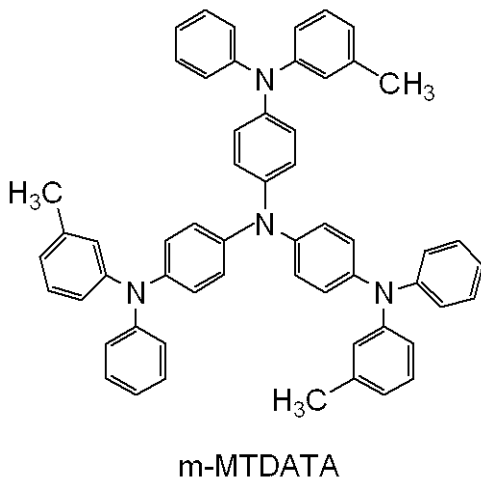
【0069】

【化12】

ホール輸送性化合物

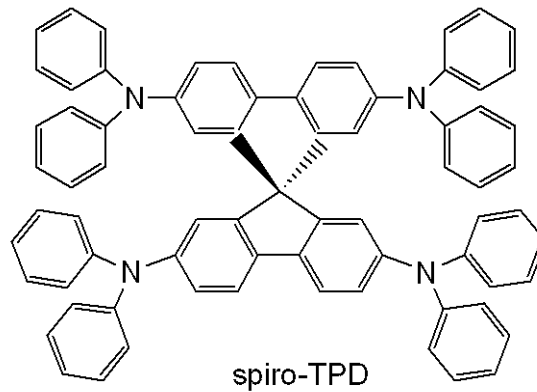
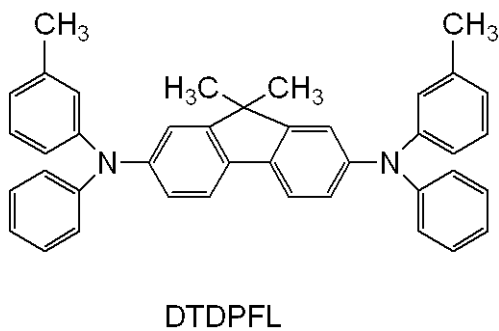


10

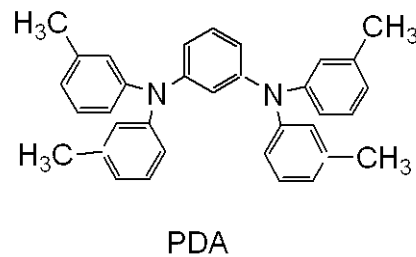
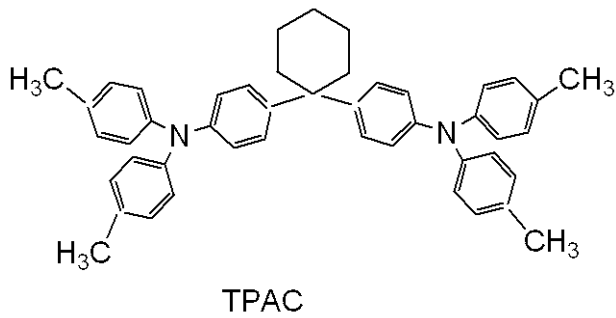


M : Cu, Mg, AlCl, TiO, SiCl₂, Zn, Sn,
MnCl, GaCl, etc

20



30

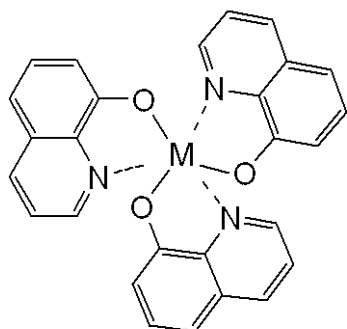


40

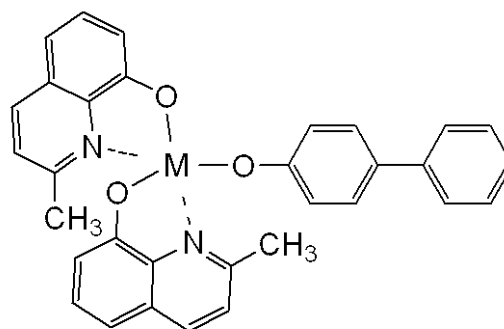
【0070】

【化 1 3】

電子輸送性発光材料

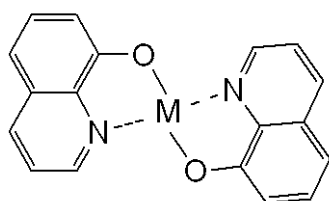


M : Al , Ga

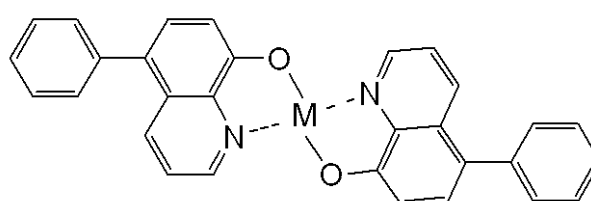


M : Al , Ga

10

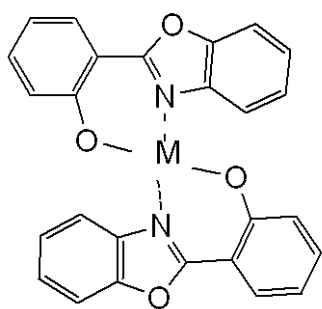


M : Zn , Mg , Be

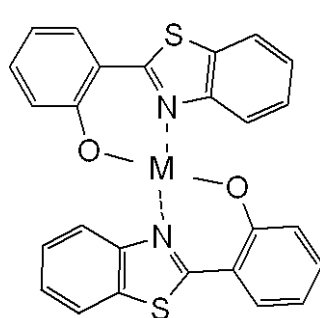


M : Zn , Mg , Be

20

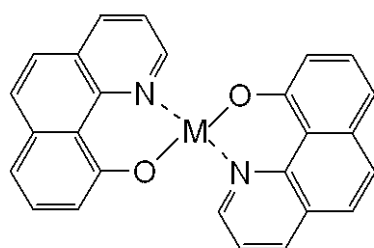
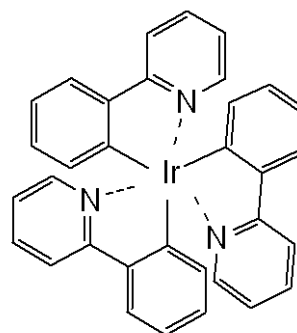


M : Zn , Mg , Be

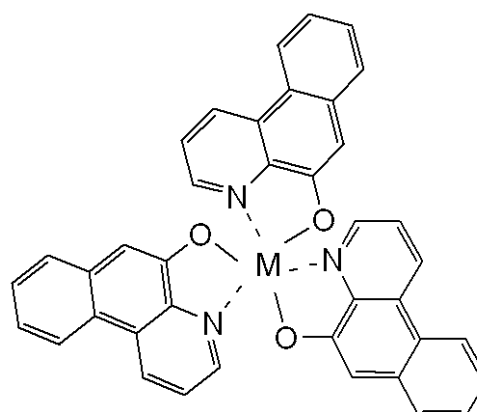


M : Zn , Mg , Be

30



M : Zn , Mg , Be

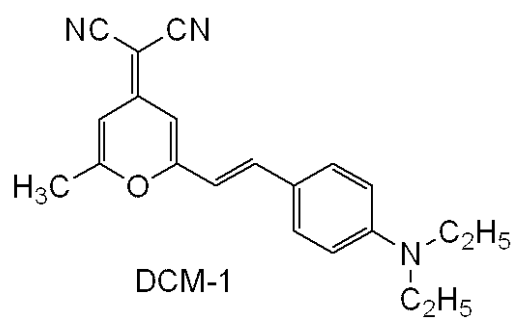
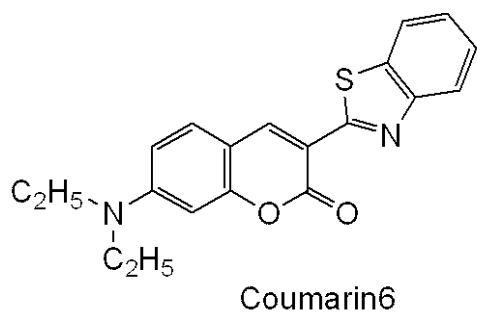


M : Al , Ga

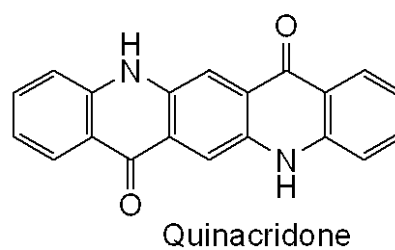
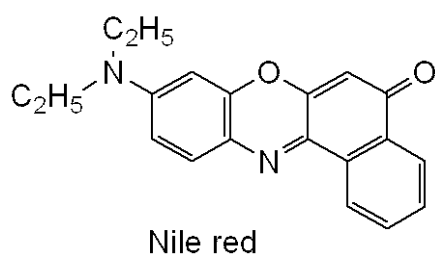
40

【 0 0 7 1 】

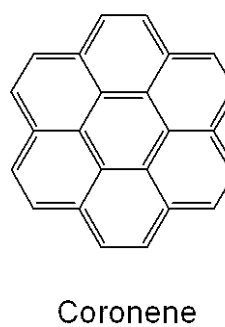
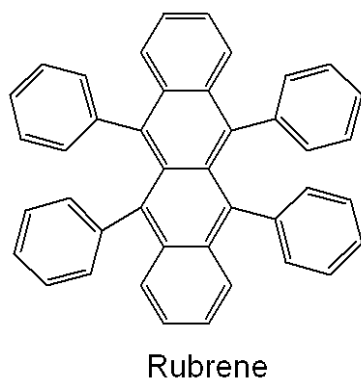
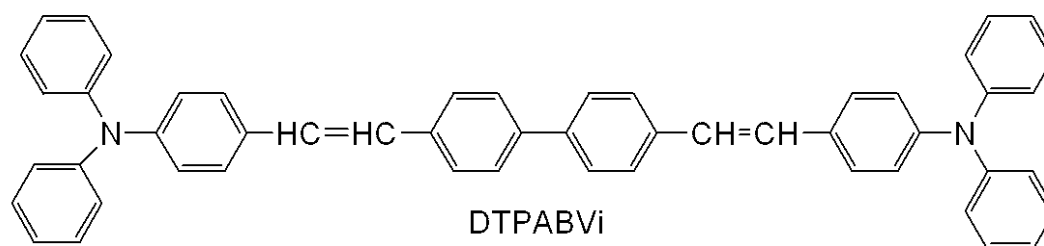
【化 1 4】
発光材料



10



20

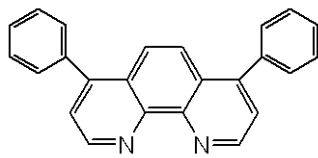


30

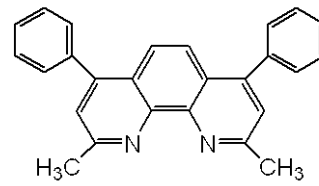
【 0 0 7 2 】

【化 1 5】

発光層マトリックス材料および電子輸送材料

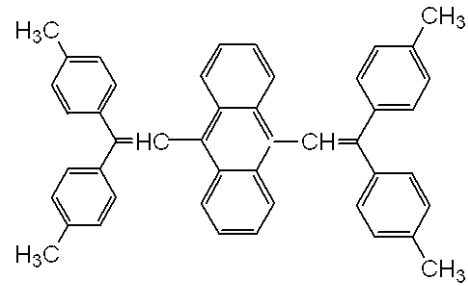
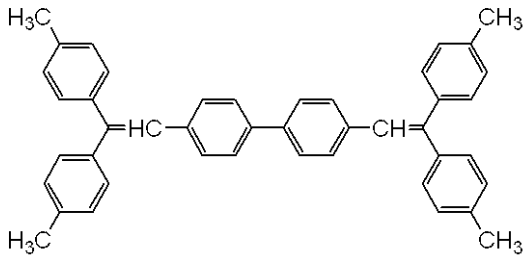


BPhen

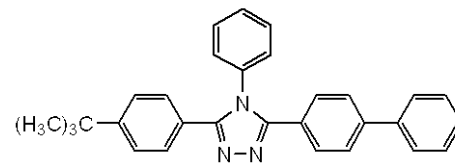
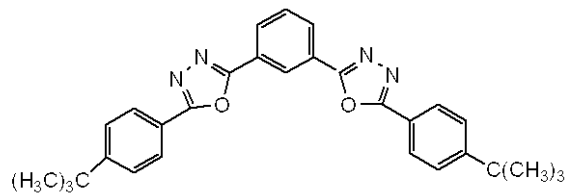


BCP

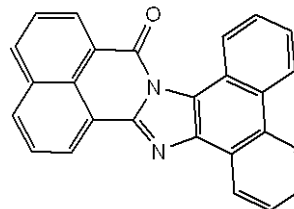
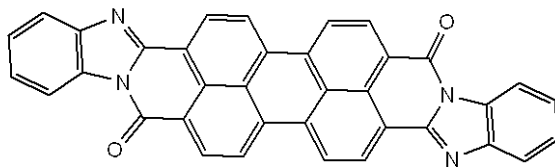
10



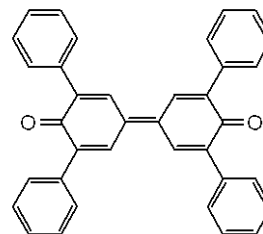
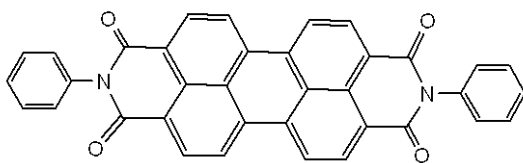
20



30



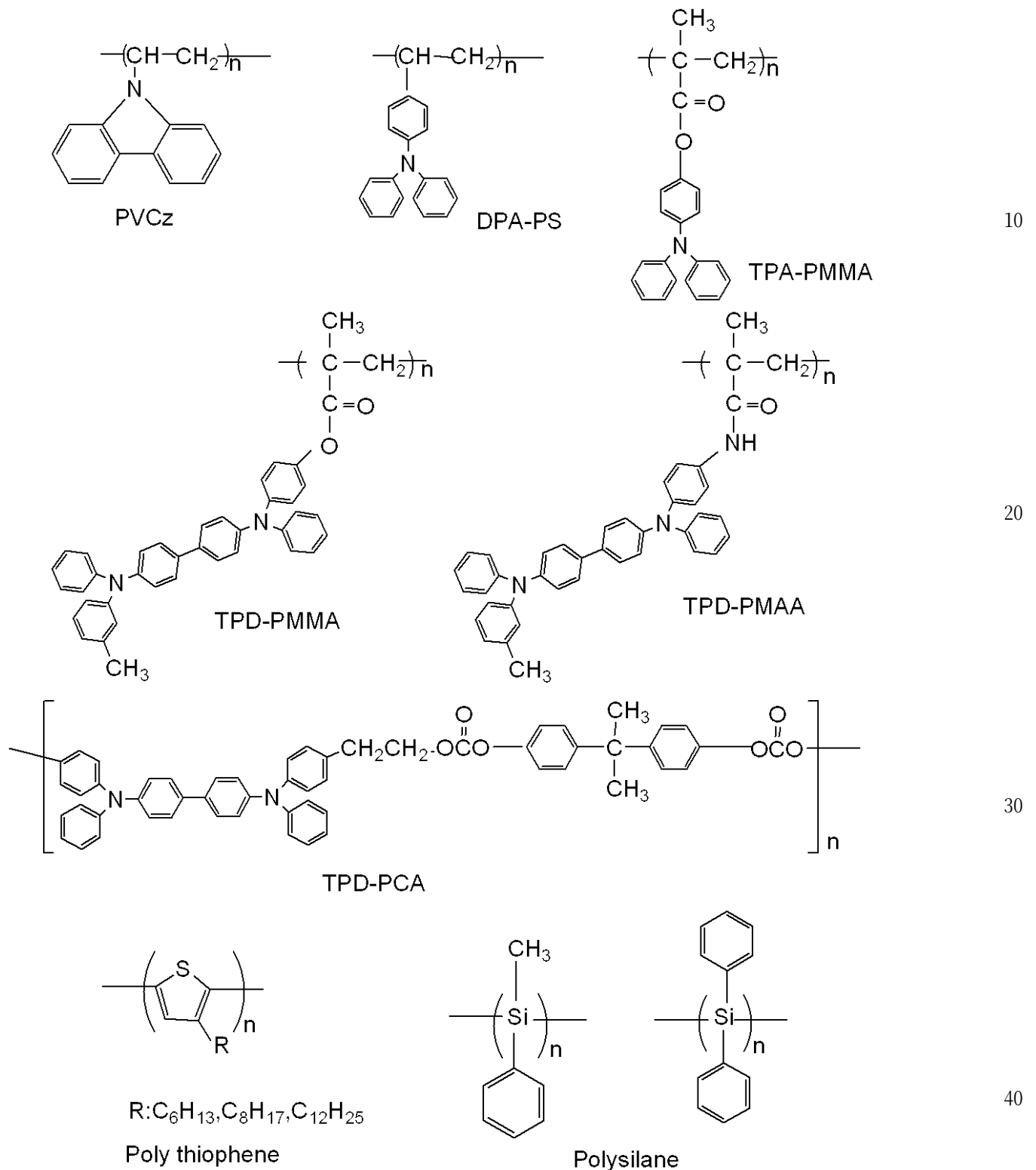
40



【 0 0 7 3 】

【化 1 6】

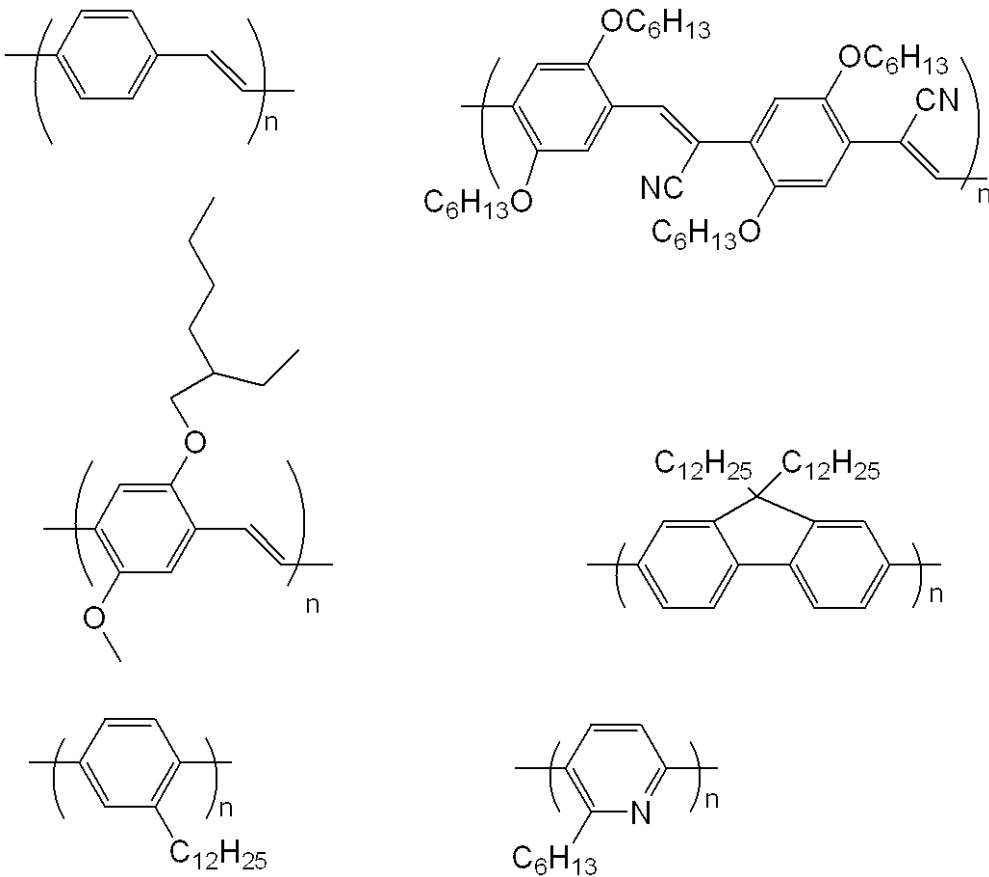
ポリマー系ホール輸送性材料



【 0 0 7 4 】

【化 17】

ポリマー系発光材料および電荷輸送性材料



10

20

【0075】

本発明の有機発光素子において、一般式〔I〕～〔IV〕で示される2，1-ベンゾイソチアゾール化合物を含有する層およびその他の有機化合物を含有する層は、一般には真空蒸着法あるいは、適当な溶媒に溶解させて塗布法により薄膜を形成する。特に塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

30

【0076】

上記結着樹脂としては広範囲な結着性樹脂より選択でき、たとえば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、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリスルホン樹脂、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、これらは単独または共重合体ポリマーとして1種または2種以上混合してもよい。

40

【0077】

陽極材料としては仕事関数になるべく大きなものがよく、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。

【0078】

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

50

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ができる。

【0079】

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。

【0080】

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。

10

【実施例】

【0081】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。

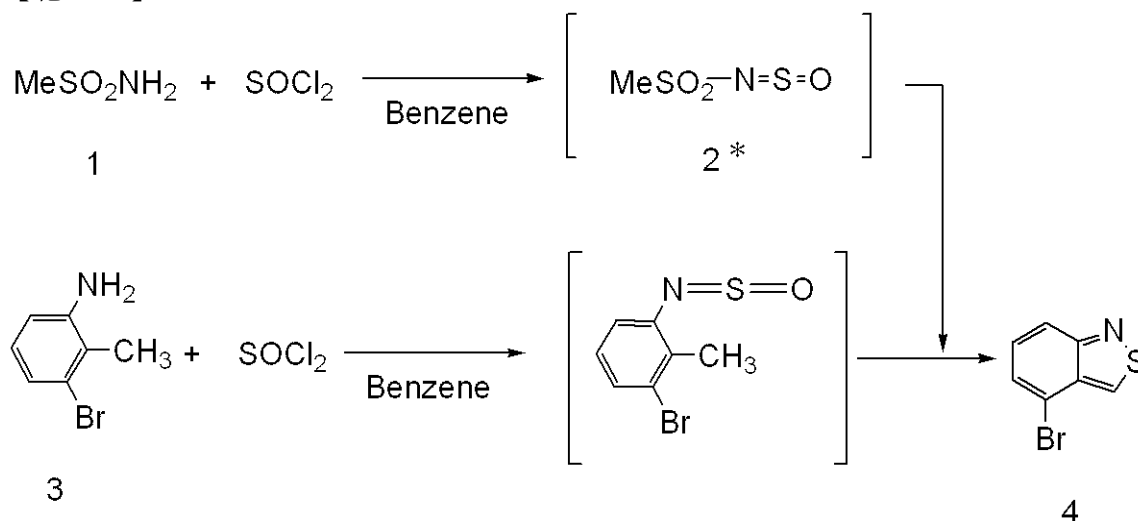
【0082】

20

<実施例1> [例示化合物No. 4の合成]

【0083】

【化18】



30

【0084】

*) Gary M. Singerman, Journal of Heterocyclic Chemistry, 12, 877 (1975)

40

【0085】

200ml三ツ口フラスコに、メタンスルホンアミド [1] 25.4g (259mmol) およびベンゼン80mlを入れ、窒素雰囲気中、0度で攪拌下、塩化チオニル20.8ml (285mmol)を滴下した。室温まで徐々に昇温後、還流下10時間攪拌し、N-スルフィニルメタンスルホンアミド [2]*を調製した。

【0086】

300ml三ツ口フラスコに、3-ブロモ-2-メチルアニリン [3] 30.2g (162mmol) およびベンゼン120mlを入れ、窒素雰囲気中、0度で攪拌下、塩化チオニル12.4ml (170mmol)を滴下した。室温まで徐々に昇温後、還流下10

50

時間攪拌した。

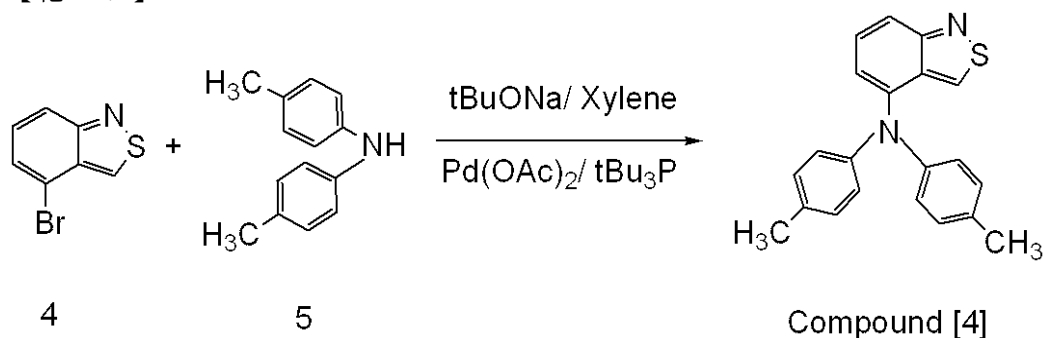
【0087】

この反応液に、窒素雰囲気中、0度で攪拌下、前記方法で調製したN-スルフィニルメタンスルホンアミド〔2〕の反応分散液を添加した後、ピリジン19.0ml(232mmol)およびベンゼン20mlの溶液を滴下した。室温まで徐々に昇温後、還流下15時間攪拌した。反応液を水800mlに注加し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(トルエン展開溶媒)で精製し、ベンゾイソチアゾール中間体〔4〕(透明液体)7.3g(収率21%)を得た。

【0088】

【化19】

10



【0089】

20

200ml三口フラスコに、ベンゾイソチアゾール中間体〔4〕3.0g(14.0mmol)、4,4'-ジトリルアミン〔5〕3.04g(15.4mmol)およびキシレン100mlを入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、tBuONa1.48g(15.4mmol)を添加した。60度に昇温後、別途調製した酢酸パラジウム0.05g(0.23mmol)、トリtブチルホスフィン0.10g(0.48mmol)およびキシレン5mlの分散液を添加し、130度で2時間攪拌した。

【0090】

反応液に水100mlを注加し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、アルミナカラム(トルエン+酢酸エチル混合展開溶媒)で精製し、例示化合物No. 4(黄色結晶)3.79g(収率82%)を得た。

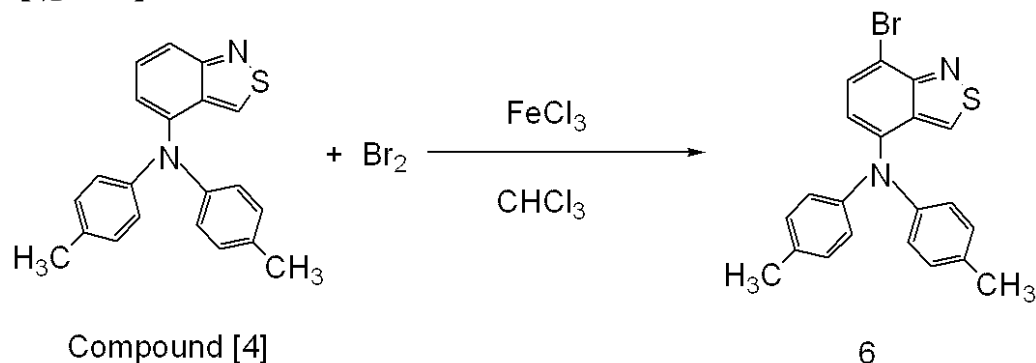
30

【0091】

<実施例2>〔例示化合物No. 11の合成〕

【0092】

【化20】



40

【0093】

200ml三口フラスコに、例示化合物No. 4 3.0g(9.08mmol)およびクロロホルム80mlを入れ、0度で攪拌下、塩化鉄(III)0.07g(0.45mmol)を添加した後、臭素1.45g(9.08mmol)およびクロロホルム30mlの溶液を滴下した。

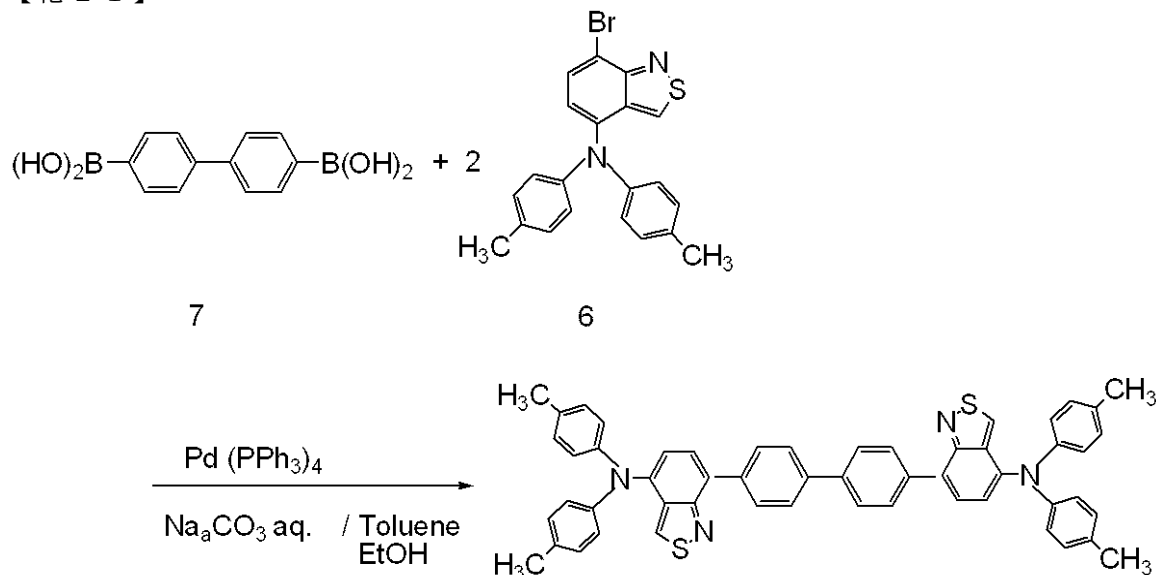
【0094】

50

室温で5時間攪拌した後、反応液に水100mlを注加し有機層をクロロホルムで抽出、次いでチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、アルミナカラム（トルエン+酢酸エチル混合展開溶媒）で精製し、ベンゾイソチアゾール中間体〔6〕（黄色結晶）3.16g（収率85%）を得た。

【0095】

【化21】



Compound [16]

【0096】

200ml三ツ口フラスコに、ボロン酸化合物〔7〕0.54g（2.22mmol）、ベンゾイソチアゾール中間体〔6〕2.0g（4.89mmol）トルエン40mlおよびエタノール20mlを入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸ナトリウム4.0g（37.7mmol）および水20ml水溶液を滴下した。さらにテトラキストリフェニルホスフィン0.13g（0.11mmol）を添加した後、還流下3時間攪拌した。反応液に水50mlを注加し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、アルミナカラム（トルエン+酢酸エチル混合展開溶媒）で精製し、例示化合物No. 11（黄色結晶）1.40g（収率78%）を得た。

【0097】

<実施例3>

図3に示す構造の素子を作成した。

【0098】

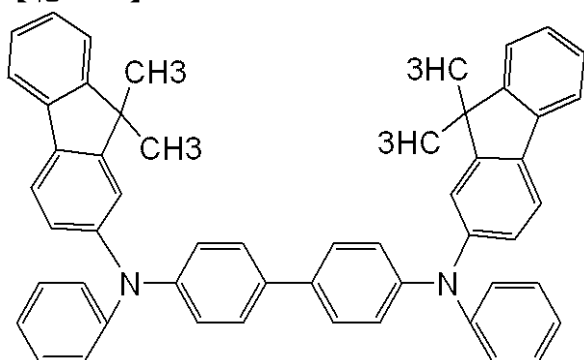
基板1としてのガラス基板上に、陽極2としての酸化錫インジウム（ITO）をスパッタ法にて120nmの膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール（IPA）で順次超音波洗浄し、次いでIPAで煮沸洗浄後乾燥した。さらに、UV/オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

【0099】

透明導電性支持基板上に下記構造式で示される化合物のクロロホルム溶液をスピンコート法により30nmの膜厚で成膜しホール輸送層5を形成した。

【0100】

【化 2 2】



10

【0 1 0 1】

さらに例示化合物 No. 11 を用い真空蒸着法により 20 nm の膜厚で成膜し発光層 3 を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は $0.2 \sim 0.3$ nm/sec の条件で成膜した。

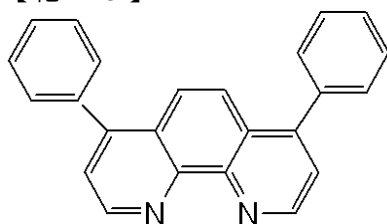
【0 1 0 2】

さらに下記一般式で示されるフェナントロリン化合物を真空蒸着法により 40 nm の膜厚で成膜し電子輸送層 6 を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は $0.2 \sim 0.3$ nm/sec の条件で成膜した。

【0 1 0 3】

20

【化 2 3】



【0 1 0 4】

次に、陰極 4 として、アルミニウムとリチウム（リチウム濃度 1 原子%）からなる蒸着材料を用いて、上記有機層の上に真空蒸着法により厚さ 50 nm の金属層膜を形成し、さらに真空蒸着法により厚さ 150 nm のアルミニウム層を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は $1.0 \sim 1.2$ nm/sec の条件で成膜した。

30

【0 1 0 5】

さらに、窒素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。

【0 1 0 6】

この様にして得られた素子に、ITO 電極（陽極 2）を正極、Al-Li 電極（陰極 4）を負極にして、4 V の直流電圧を印加すると 80 mA/cm² の電流密度で電流が素子に流れ、 10000 cd/m² の輝度で緑色の発光が観測された。

【0 1 0 7】

さらに、電流密度を 30 mA/cm² に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 4000 cd/m² から 100 時間後 3300 cd/m² と輝度劣化は小さかった。

40

【0 1 0 8】

<実施例 4 ~ 14>

例示化合物 No. 11 に代えて、表 1 に示す例示化合物を用いた他は実施例 3 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0 1 0 9】

<比較例 1 ~ 2>

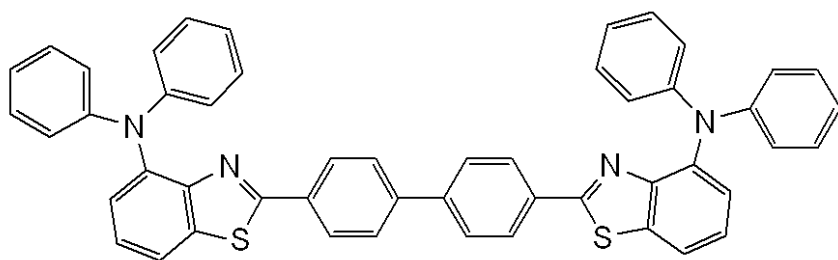
例示化合物 No. 11 に代えて、比較化合物 No. 1、2 を用いた他は実施例 3 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0 1 1 0】

50

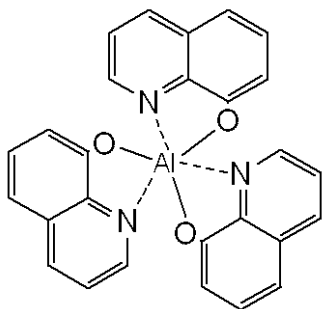
【化 2 4】

比較化合物No. 1



10

比較化合物No. 2



20

【0 1 1 1】

【表 1】

例No.	例示化合物 No.	初期		耐久		
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	電流密度 (mA/cm ²)	初期輝度 (cd/m ²)	100時間後 輝度 (cd/m ²)
実施例3	11	4	10000	30.0	4000	3300
実施例4	1	4	9500	30.0	3800	3100
実施例5	6	4	8800	30.0	3430	2500
実施例6	7	4	8300	30.0	3300	2650
実施例7	18	4	7600	30.0	3040	2430
実施例8	9	4	8700	30.0	3400	2600
実施例9	19	4	8210	30.0	3280	2620
実施例10	20	4	9200	30.0	3570	2860
実施例11	10	4	8900	30.0	3490	2800
実施例12	13	4	9000	30.0	3500	2810
実施例13	14	4	9400	30.0	3780	3020
実施例14	15	4	9130	30.0	3600	2890
比較例1	1	4	4000	30.0	1600	1200
比較例2	2	4	3000	30.0	1200	1040

30

40

【0 1 1 2】

<実施例 1 5>

図 3 に示す構造の素子を作成した。

【0 1 1 3】

実施例 3 と同様に、透明導電性支持基板上にホール輸送層 5 を形成した。

【0 1 1 4】

さらにクマリン 6 および例示化合物 No. 2 (重量比 1 : 20) を真空蒸着法により 2

50

0 nmの膜厚で成膜し発光層3を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.2～0.3 nm/secの条件で成膜した。

【0115】

さらに、実施例3と同様にして電子輸送層6、陰極4を形成し、封止した。

【0116】

この様にして得られた素子に、ITO電極（陽極2）を正極、Al-Li電極（陰極4）を負極にして、10Vの直流電圧を印加すると1000 mA/cm²の電流密度で電流が素子に流れ、60000 cd/m²の輝度で緑色の発光が観測された。

【0117】

さらに、電流密度を200 mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度10000 cd/m²から100時間後8500 cd/m²と輝度劣化は小さかった。

10

【0118】

<実施例16～18>

例示化合物No. 2に代えて、表2に示す例示化合物を用いた他は実施例15と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表2に示す。

【0119】

<比較例3>

例示化合物No. 2に代えて、比較化合物No. 1を用いた他は実施例15と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表2に示す。

【0120】

20

【表2】

例No.	例示化合物 No.	初期		耐久		
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	電流密度 (mA/cm ²)	初期輝度 (cd/m ²)	100時間後 輝度 (cd/m ²)
実施例15	2	10	60000	200	10000	8500
実施例16	8	10	62000	200	11500	8440
実施例17	16	10	57000	200	9700	7890
実施例18	17	10	59000	200	8000	7120
比較例3	比較1	10	10000	200	6000	2000

30

【0121】

<実施例19>

図3に示す構造の素子を作成した。

【0122】

実施例1と同様に、透明導電性支持基板上にホール輸送層5を形成した。

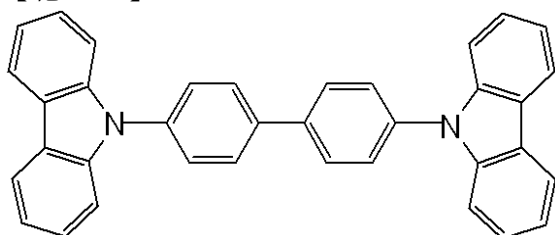
【0123】

さらに例示化合物No. 3および下記一般式で示されるカルバゾール化合物（重量比20：100）を真空蒸着法により20 nmの膜厚で成膜し発光層3を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.2～0.3 nm/secの条件で成膜した。

40

【0124】

【化25】



50

【0125】

次に、実施例3と同様にして、電子輸送層6、陰極4を形成し、封止した。

【0126】

この様にして得られた素子に、ITO電極（陽極2）を正極、Al-Li電極（陰極4）を負極にして、4Vの直流電圧を印加すると90mA/cm²の電流密度で電流が素子に流れ、9000cd/m²の輝度で緑色の発光が観測された。

【0127】

さらに、電流密度を30mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度3800cd/m²から100時間後2700cd/m²と輝度劣化は小さかった。

【0128】

＜実施例20～22＞

例示化合物No. 3に代えて、表3に示す例示化合物を用いた他は実施例19と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表3に示す。

【0129】

＜比較例4～5＞

例示化合物No. 3に代えて、比較化合物No. 1およびNo. 2を用いた他は実施例19と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表3に示す。

【0130】

【表3】

例No.	例示化合物No.	初期		耐久		
		印加電圧(V)	輝度(cd/m ²)	電流密度(mA/cm ²)	初期輝度(cd/m ²)	100時間後輝度(cd/m ²)
実施例19	3	4	9000	30.0	3800	2700
実施例20	4	4	10500	30.0	3900	3100
実施例21	5	4	10600	30.0	3910	2720
実施例22	19	4	9800	30.0	3770	3000
比較例4	比較1	4	5000	30.0	2000	1600
比較例5	比較2	4	4500	30.0	1850	1500

【図面の簡単な説明】

【0131】

【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。

【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。

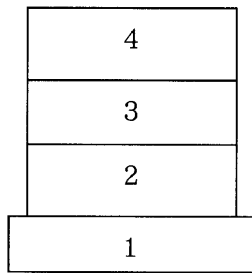
【図6】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【符号の説明】

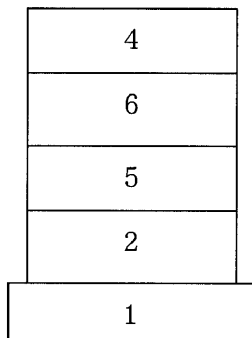
【0132】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 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

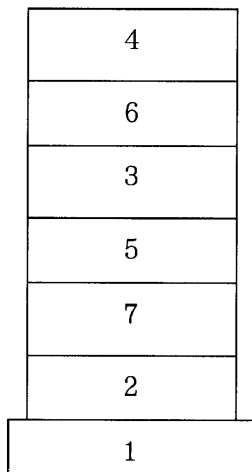
【図 1】



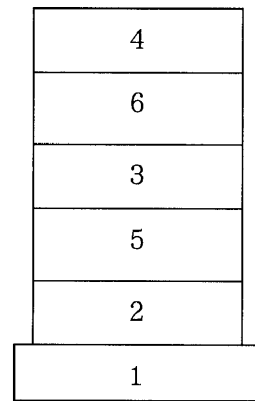
【図 2】



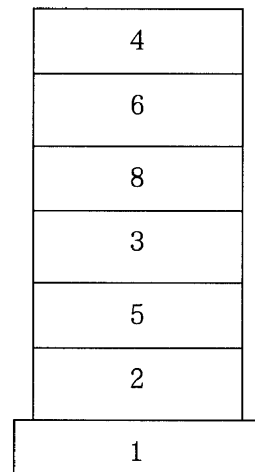
【図 4】



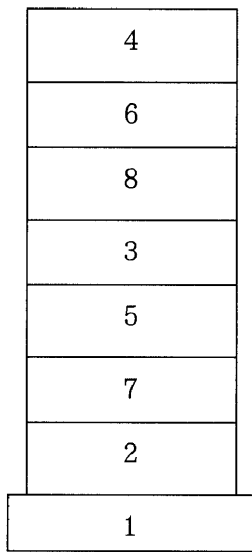
【図 3】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 川合 達人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 沖中 啓二

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

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 AB18 DB03 FA01

4C033 AA02 AA04 AA05 AA07 AA17

专利名称(译)	2,1-苯并异噻唑化合物和使用该化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	JP2005170866A	公开(公告)日	2005-06-30
申请号	JP2003414264	申请日	2003-12-12
[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		
[标]发明人	岡島麻紀 鈴木幸一 川合達人 沖中啓二		
发明人	岡島 麻紀 鈴木 幸一 川合 達人 沖中 啓二		
IPC分类号	H01L51/50 C07D275/04 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C07D275/04 C09K11/06.655 C09K11/06.690 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4C033/AA02 4C033/AA04 4C033/AA05 4C033/AA07 4C033/AA17 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD59		
代理人(译)	渡边圭佑 山口 芳広		
其他公开文献	JP2005170866A5 JP4423022B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供新的2,1-苯并异噻唑化合物。溶解度：2,1-苯并异噻唑化合物由通式[I]表示（其中，R₁至R₅各自为氢原子，卤素原子，取代或未取代的烷基，取代或未取代的芳基，取代的或未取代的杂环基，取代或未取代的稠合多环芳基，取代或未取代的稠合多环杂环基或取代的氨基，条件是它们中的至少一个是取代或未取代的芳基，取代或未取代的杂环基团，取代或未取代的稠合多环芳族基团，取代或未取代的稠合多环杂环基团，或取代的氨基；R₁-R₅可以相同或不同）。Ž

