

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4261855号
(P4261855)

(45) 発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int. Cl.	F I		
C07D 471/04 (2006.01)	C07D 471/04	112T	
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06	650	
H01L 51/50 (2006.01)	C09K 11/06	690	
	H05B 33/14		B
	H05B 33/22		B

請求項の数 6 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2002-272408 (P2002-272408)	(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14年9月19日(2002.9.19)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介
(65) 公開番号	特開2004-107263 (P2004-107263A)	(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
(43) 公開日	平成16年4月8日(2004.4.8)	(72) 発明者	笠原 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
審査請求日	平成17年1月25日(2005.1.25)	(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

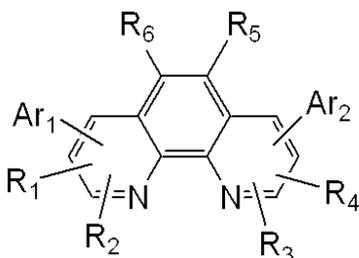
(54) 【発明の名称】 フェナントロリン化合物及びそれを用いた有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 [I] で示されることを特徴とするフェナントロリン化合物。

【化1】

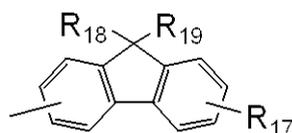


[I]

10

(式 [I] 中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅およびR₆は、水素原子を表わす。Ar₁およびAr₂は、下記一般式 [IV] で示されるフルオレニル基を表わし、同じであっても異なってもよい。

【化2】



[IV]

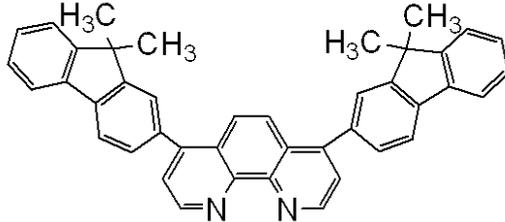
20

式 [I V] 中、 R_{17} は、水素原子を表わす。 R_{18} および R_{19} は、水素原子、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、*ter*-ブチル基、オクチル基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

【請求項 2】

下記構造式で示されることを特徴とする請求項 1 に記載のフェナントロリン化合物。

【化 3】

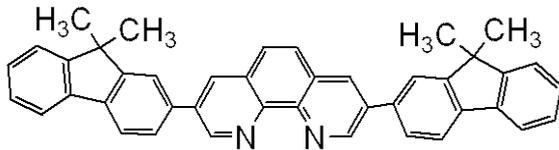


10

【請求項 3】

下記構造式で示されることを特徴とする請求項 1 に記載のフェナントロリン化合物。

【化 4】

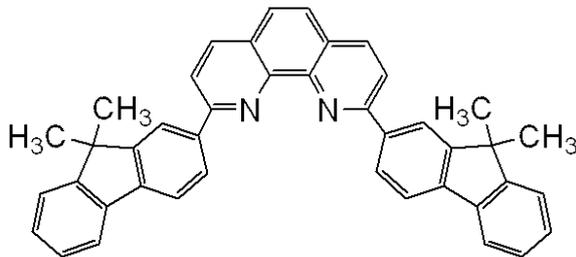


20

【請求項 4】

下記構造式で示されることを特徴とする請求項 1 に記載のフェナントロリン化合物。

【化 5】



30

【請求項 5】

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複数の有機化合物層を有する有機発光素子において、前記複数の有機化合物層の一層が電子輸送層であり、該電子輸送層は請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のフェナントロリ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 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複数の有機化合物層を有する有機発光素子において、前記複数の有機化合物層の一層が発光層であり、該発光層は請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のフェナントロリン化合物を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】

【0001】

【発明の属する技術分野】

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。

【0002】

【従来の技術】

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

50

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。

【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。

【0007】

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。

【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気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】

一方、フェナントロリン化合物がその優れた電子輸送性から電子輸送材料や発光材料として用いられる。フェナントロリン化合物を有機発光素子に用いた例として、特許文献17~21などが挙げられるが、発光層材料や電子輸送材料として用いた際の特性は十分なものではない。

【0011】

【特許文献1】

米国特許第4,539,507号明細書

【特許文献2】

米国特許第4,720,432号明細書

【特許文献3】

米国特許第4,885,211号明細書

【特許文献4】

米国特許第5,151,629号明細書

【特許文献5】

10

20

30

40

50

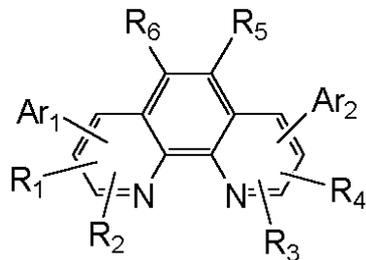
米国特許第 5 , 4 0 9 , 7 8 3 号明細書 【特許文献 6】	
米国特許第 5 , 3 8 2 , 4 7 7 号明細書 【特許文献 7】	
特開平 2 - 2 4 7 2 7 8 号公報 【特許文献 8】	
特開平 3 - 2 5 5 1 9 0 号公報 【特許文献 9】	
特開平 5 - 2 0 2 3 5 6 号公報 【特許文献 10】	10
特開平 9 - 2 0 2 8 7 8 号公報 【特許文献 11】	
特開平 9 - 2 2 7 5 7 6 号公報 【特許文献 12】	
米国特許第 5 , 2 4 7 , 1 9 0 号明細書 【特許文献 13】	
米国特許第 5 , 5 1 4 , 8 7 8 号明細書 【特許文献 14】	
米国特許第 5 , 6 7 2 , 6 7 8 号明細書 【特許文献 15】	20
特開平 4 - 1 4 5 1 9 2 号公報 【特許文献 16】	
特開平 5 - 2 4 7 4 6 0 号公報 【特許文献 17】	
特開平 5 - 3 3 1 4 5 9 号公報 【特許文献 18】	
特開平 7 - 8 2 5 5 1 号公報 【特許文献 19】	
特開平 10 - 7 9 2 9 7 号公報 【特許文献 20】	30
特開 2 0 0 1 - 2 6 7 0 8 0 号公報 【特許文献 21】	
特開 2 0 0 1 - 1 3 1 1 7 4 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) 【0012】	40
【発明が解決しようとする課題】	
本発明の目的は、新規なフェナントロリン化合物を提供することにある。 【0013】	
また本発明の目的は、特定なフェナントロリン化合物を用い、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。 【0014】	
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。 【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事にある。 【0016】	50

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明のフェナントロリン化合物は、下記一般式 [I] ~ [I I I] のいずれかで示されることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

【化 8】



[I]

10

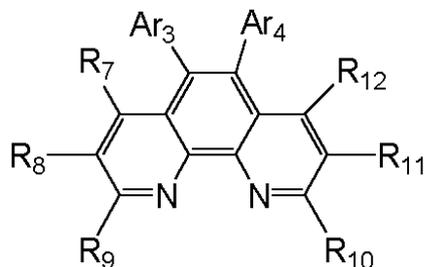
【 0 0 1 8 】

(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅およびR₆は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、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またはハロゲン原子を表わし、同じであっても異なってもよい。Ar₁およびAr₂は、置換あるいは無置換のフルオレニル基、置換あるいは無置換のフルオランテニル基、置換あるいは無置換のペリレニル基または置換あるいは無置換のカルバゾリル基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

20

【 0 0 1 9 】

【化 9】



[II]

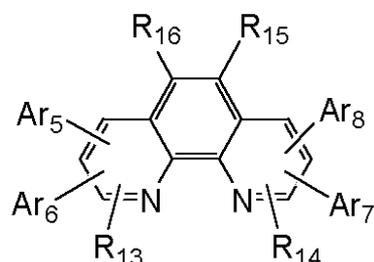
30

【 0 0 2 0 】

(式中、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁およびR₁₂は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、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またはハロゲン原子を表わし、同じであっても異なってもよい。Ar₃およびAr₄は、置換あるいは無置換のフルオレニル基、置換あるいは無置換のフルオランテニル基、置換あるいは無置換のペリレニル基または置換あるいは無置換のカルバゾリル基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

【 0 0 2 1 】

【化 1 0】



[III]

40

【 0 0 2 2 】

(式中、R₁₃、R₁₄、R₁₅およびR₁₆は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無

50

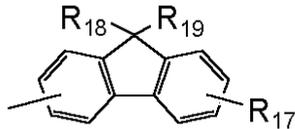
置換の複素環基またはハロゲン原子を表わす。R₁₃およびR₁₄は、同じであっても異なってもよい。Ar₅、Ar₆、Ar₇およびAr₈は、置換あるいは無置換のフルオレニル基、置換あるいは無置換のフルオランテニル基、置換あるいは無置換のペリレニル基または置換あるいは無置換のカルバゾリル基を表わし、同じであっても異なってもよい。

【0023】

本発明のフェナントロリン化合物は、前記フルオレニル基が、下記一般式[IV]で示されることが好ましい。

【0024】

【化11】



[IV]

10

【0025】

(式中、R₁₇は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、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、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。R₁₈およびR₁₉は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

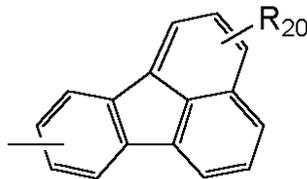
20

【0026】

また、前記フルオランテニル基が、下記一般式[V]で示されることが好ましい。

【0027】

【化12】



[V]

30

【0028】

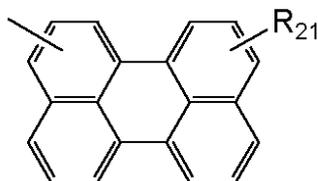
(式中、R₂₀は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。)

【0029】

また、前記ペリレニル基が、下記一般式[VI]で示されることが好ましい。

【0030】

【化13】



[VI]

40

【0031】

(式中、R₂₁は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、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、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。)

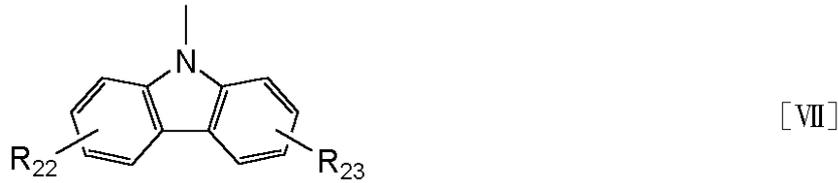
【0032】

50

また、前記カルバゾリル基が、下記一般式 [VII] で示されることが好ましい。

【0033】

【化14】

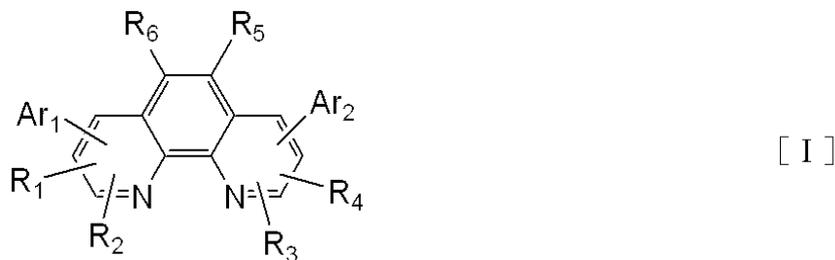


【0034】

(式中、 R_{22} および R_{23} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、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、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わし、同じであっても異なってもよい。)

これらの化合物のうちでも、本発明のフェナントロリン化合物は、下記一般式 [I] で示されることを特徴とする。

【化14-1】



(式 [I] 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、水素原子を表わす。 Ar_1 および Ar_2 は、下記一般式 [IV] で示されるフルオレニル基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

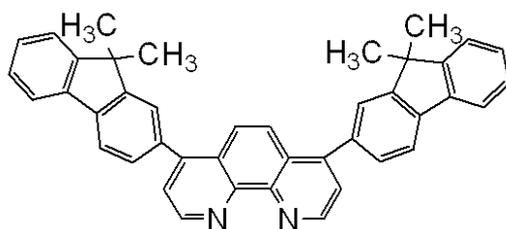
【化14-2】



式 [IV] 中、 R_{17} は、水素原子を表わす。 R_{18} および R_{19} は、水素原子、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、*ter*-ブチル基、オクチル基を表わし、同じであっても異なってもよい。)

また、下記構造式で示される化合物が好ましい。

【化14-3】



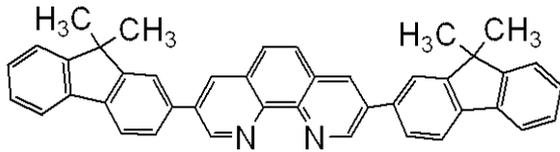
【化14-4】

10

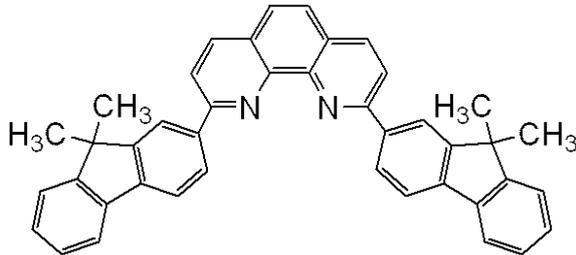
20

30

40



【化14-5】



10

【0035】

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複数の有機化合物層を有する有機発光素子において、前記複数の有機化合物層の一層が電子輸送層であり、該電子輸送層は上記フェナントロリン化合物を有することを特徴とする。

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複数の有機化合物層を有する有機発光素子において、前記複数の有機化合物層の一層が発光層であり、該発光層は上記フェナントロリン化合物を有することを特徴とする。

20

【0036】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0037】

まず、本発明のフェナントロリン化合物について説明する。

【0038】

本発明のフェナントロリン化合物は、上記一般式 [I] ~ [I I I] で示され、フルオレニル基が上記一般式 [I V]、フルオランテニル基が上記一般式 [V]、ペリレニル基が上記一般式 [V I]、カルバゾリル基が上記一般式 [V I I] で示されるものであることが好ましい。

30

【0039】

上記一般式 [I] ~ [V I I] における置換基の具体例を以下に示す。

【0040】

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。

【0041】

アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

40

【0042】

アリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

【0043】

複素環基としては、チエニル基、ピロリル基、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。

【0044】

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。

【0045】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

50

【 0 0 4 6 】

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、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基などのアルコキシ基、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。

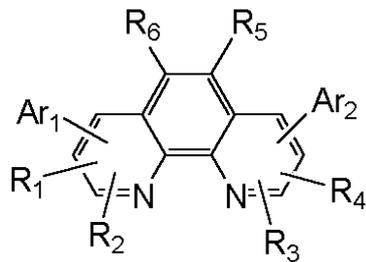
【 0 0 4 7 】

次に、本発明のフェナントロリン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（例示化合物 No. 1, 3, 5 が本発明の例）。

10

【 0 0 4 8 】

【 化 1 5 】

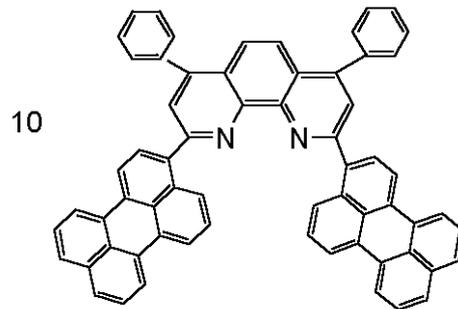
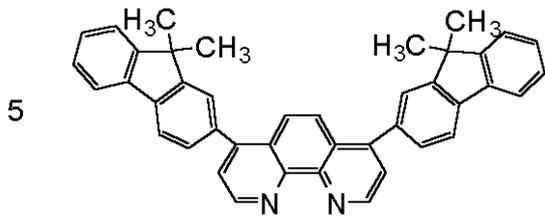
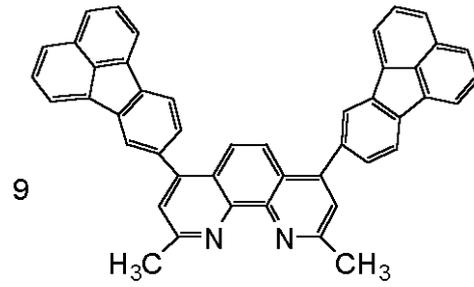
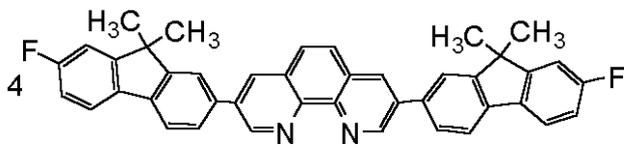
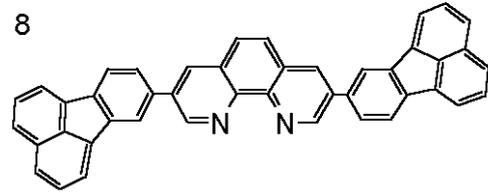
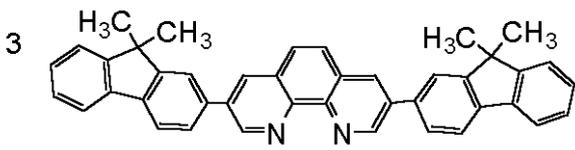
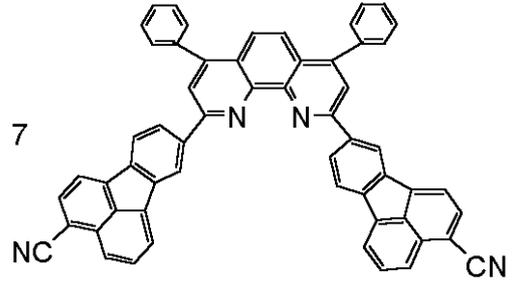
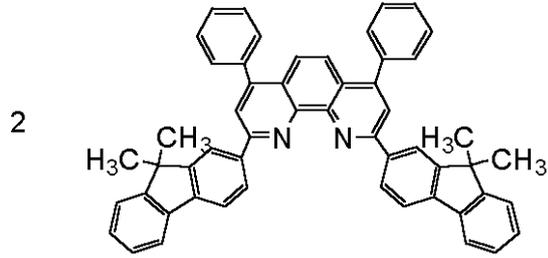
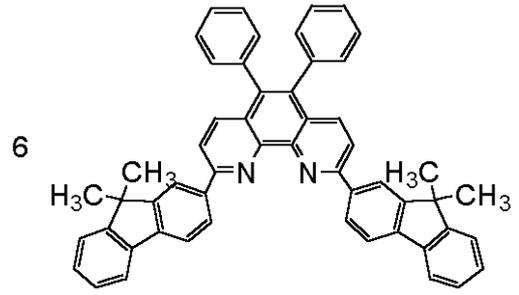
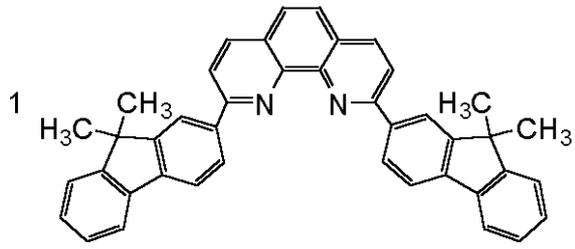


[I]

20

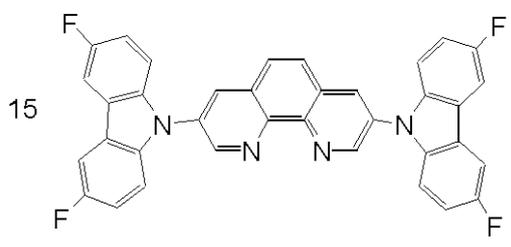
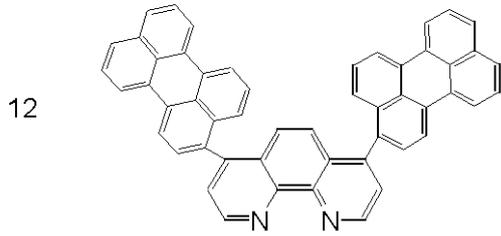
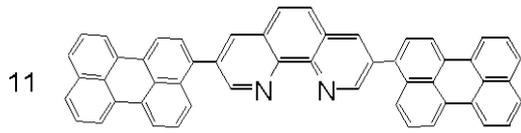
【 0 0 4 9 】

【 化 1 6 】

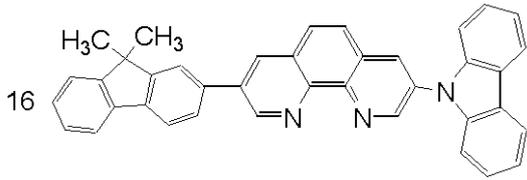
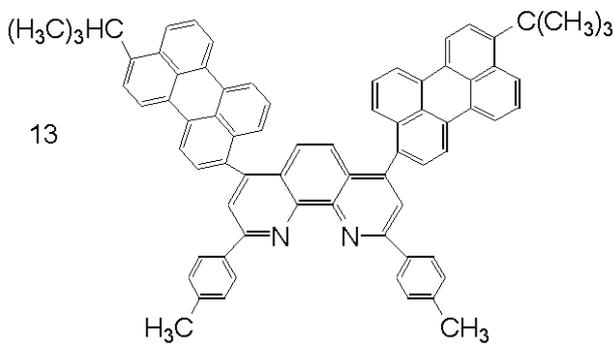


【 0 0 5 0 】

【 化 1 7 】

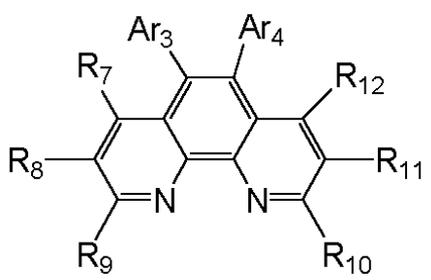


10



20

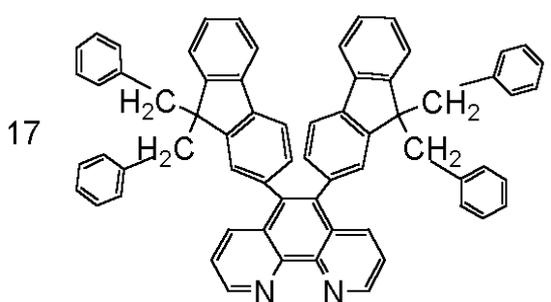
【 0 0 5 1 】
【 化 1 8 】



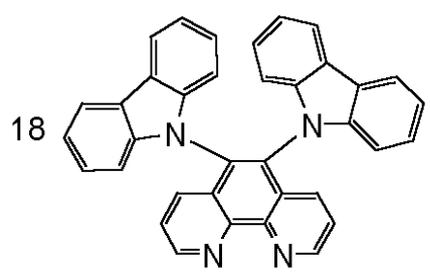
30

[II]

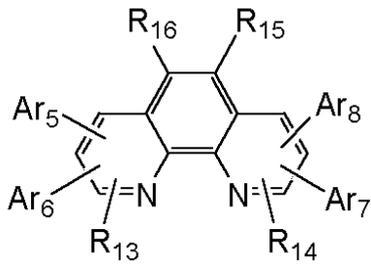
【 0 0 5 2 】
【 化 1 9 】



【 0 0 5 3 】
【 化 2 0 】



40

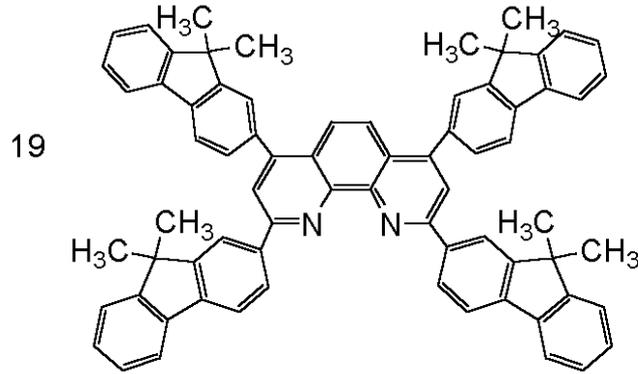


[III]

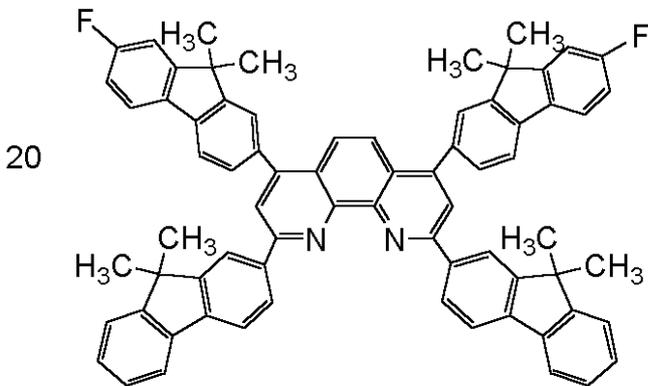
【 0 0 5 4 】

【 化 2 1 】

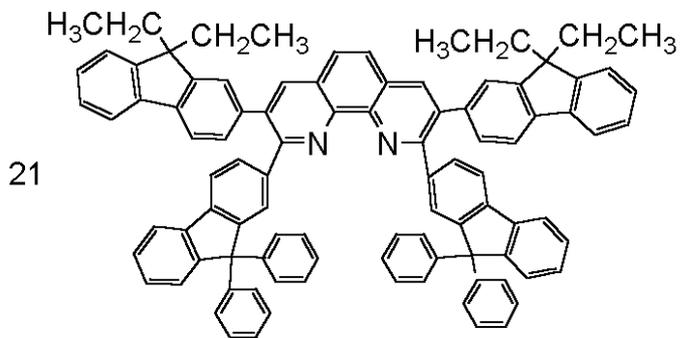
10



20



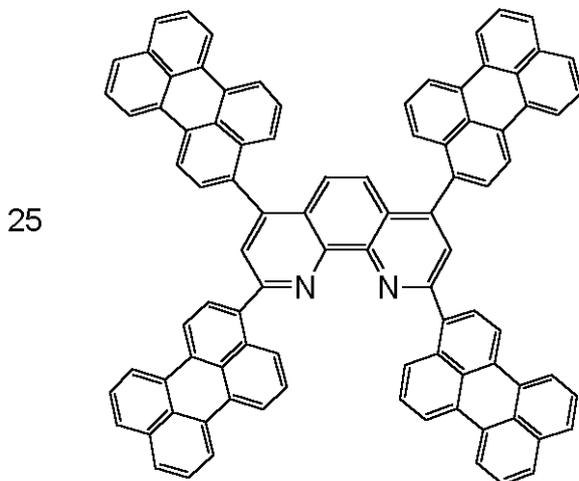
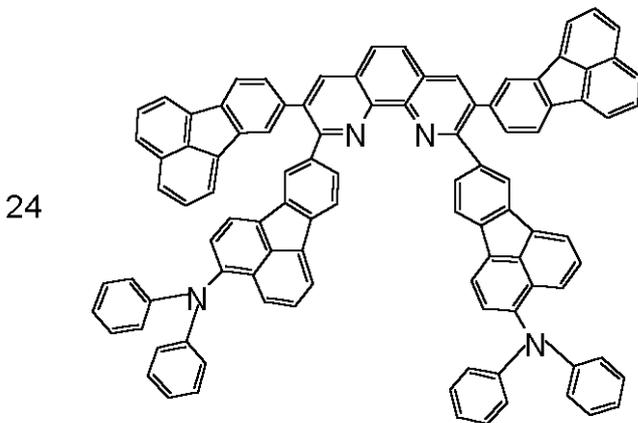
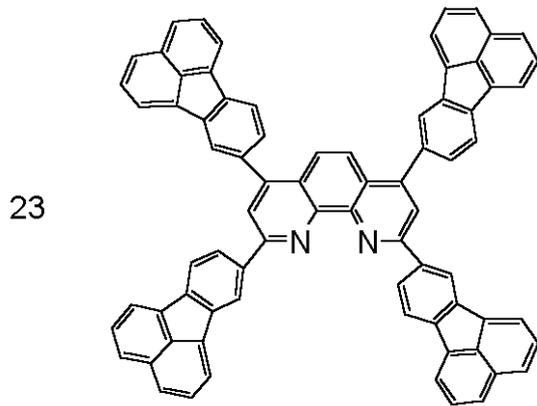
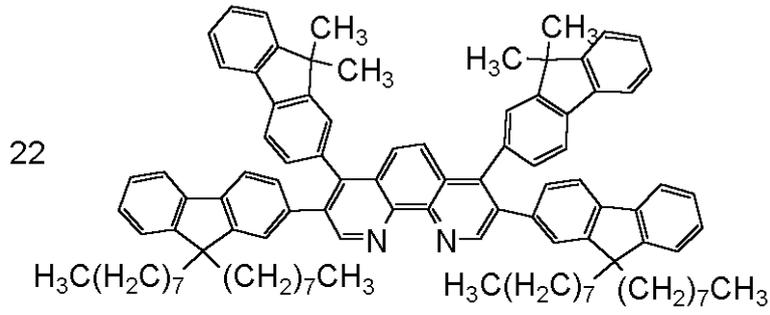
30



40

【 0 0 5 5 】

【 化 2 2 】



【 0 0 5 6 】

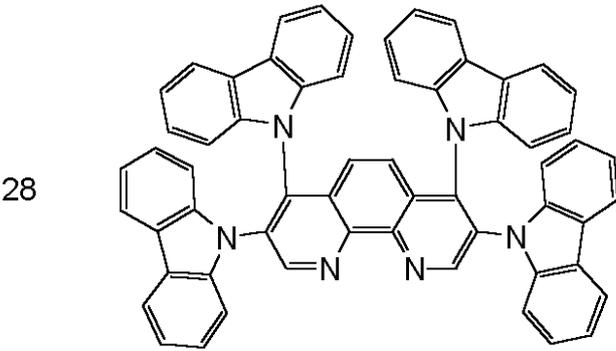
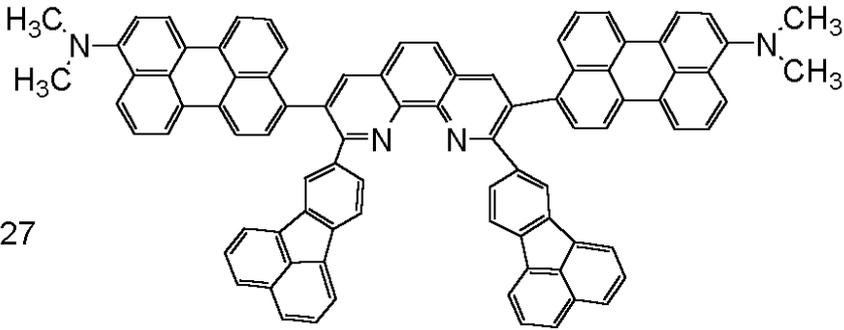
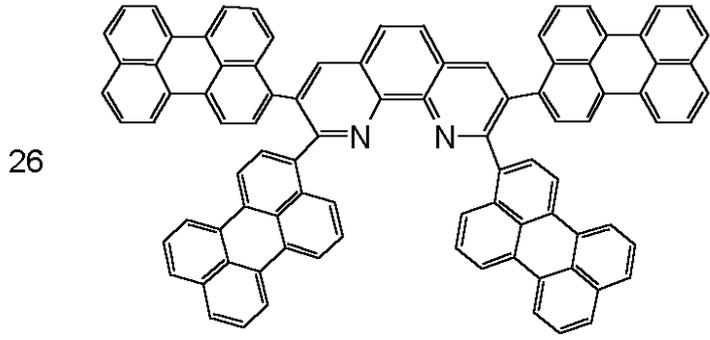
【 化 2 3 】

10

20

30

40

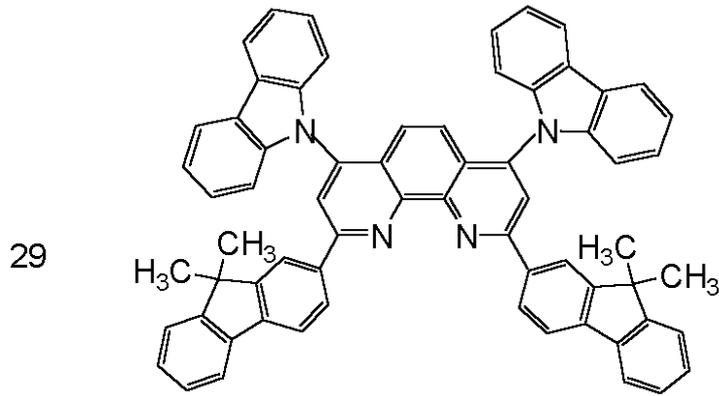


【 0 0 5 7 】
【 化 2 4 】

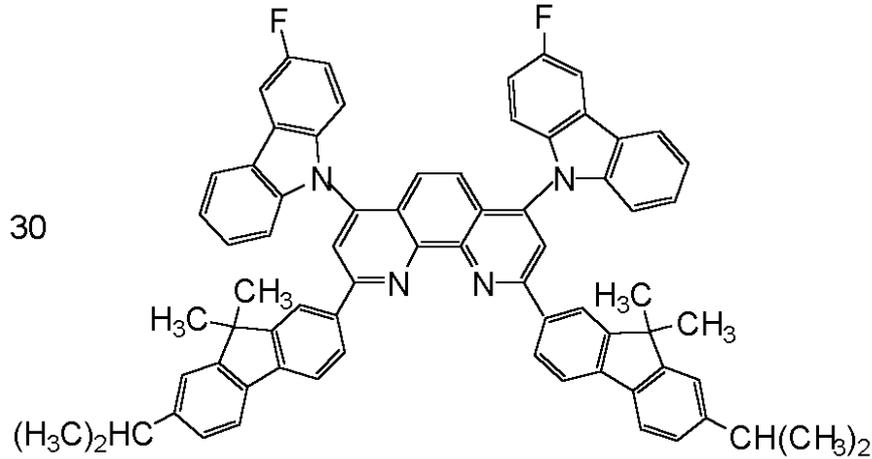
10

20

30



10



20

【0058】

本発明のフェナントロリン化合物は、一般的に知られている方法で合成でき、例えば、*J. Org. Chem.*, 16, 941-945 (1951)、*Tetrahedron Lett.*, 36, 3489-3490 (1995)などに記載の方法でフェナントロリン化合物中間体を得て、さらにパラジウム触媒を用いたsuzuki coupling法(例えば*Chem. Rev.* 1995, 95, 2457-2483)などの合成法で得ることができる。

30

【0059】

本発明のフェナントロリン化合物は、従来の化合物に比べ電子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、特に、電子輸送層および発光層として有用であり、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。

【0060】

次に、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

【0061】

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一般式[I]、[II]または[III]で示されるフェナントロリン化合物の少なくとも一種を含有する。

40

【0062】

本発明の有機発光素子は、有機化合物を含む層のうち少なくとも電子輸送層または発光層が、前記フェナントロリンの少なくとも一種を含有することが好ましい。

【0063】

本発明の有機発光素子においては、上記一般式[I]~[III]で示されるフェナントロリン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。

50

【 0 0 6 4 】

図 1 ~ 図 6 に本発明の有機発光素子の好ましい例を示す。

【 0 0 6 5 】

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。

【 0 0 6 6 】

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

【 0 0 6 7 】

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

【 0 0 6 8 】

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。

【 0 0 6 9 】

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（ホールブロッキング層 8）を、発光層 3、電子輸送層 6 間に挿入した構成である。イオン化ポテンシャルの非常に高い化合物をホールブロッキング層 8 として用いる事により、発光効率の向上に効果的な構成である。

30

【 0 0 7 0 】

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。

【 0 0 7 1 】

本発明に用いられる一般式 [I] ~ [I I I] で示されるフェナントロリン化合物は、従来の化合物に比べ電子輸送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

【 0 0 7 2 】

本発明は、電子輸送層または発光層の構成成分として一般式 [I] ~ [I I I] で示されるフェナントロリン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。

【 0 0 7 3 】

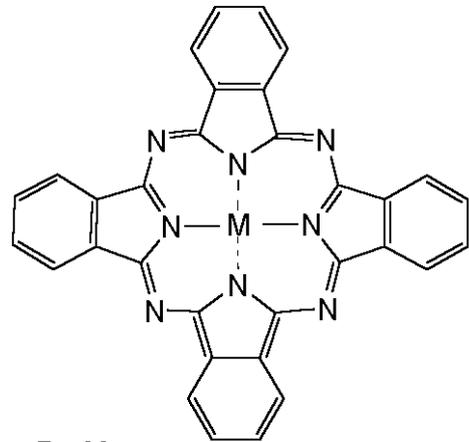
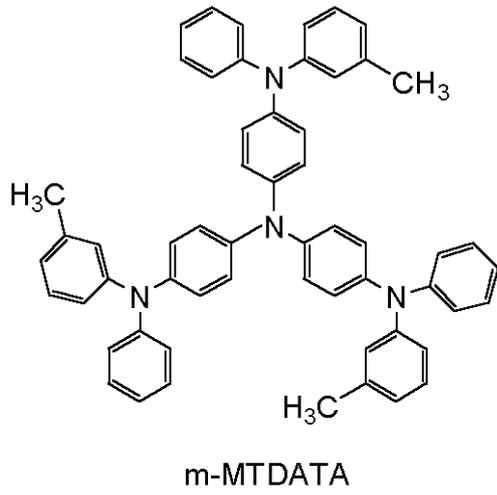
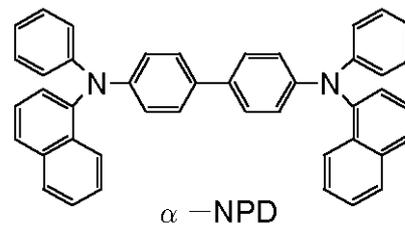
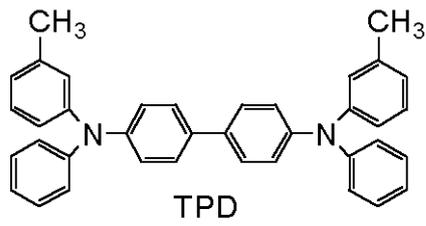
以下にこれらの化合物例を挙げる。

【 0 0 7 4 】

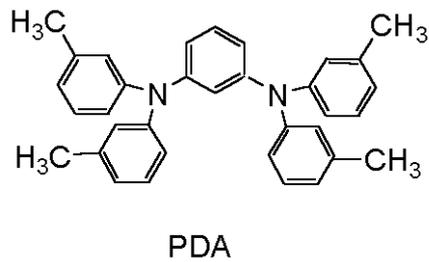
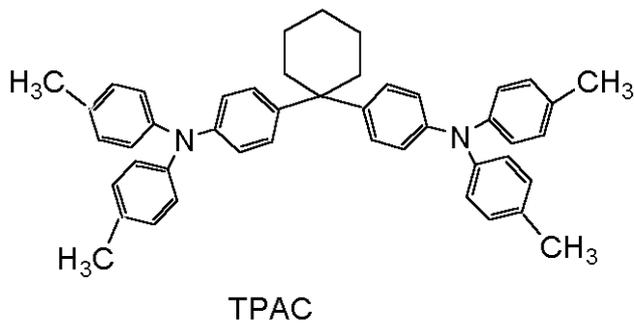
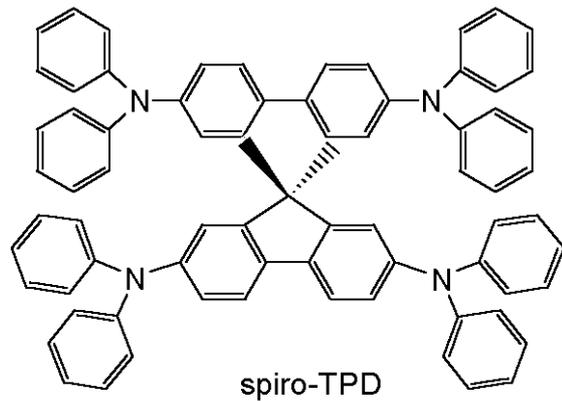
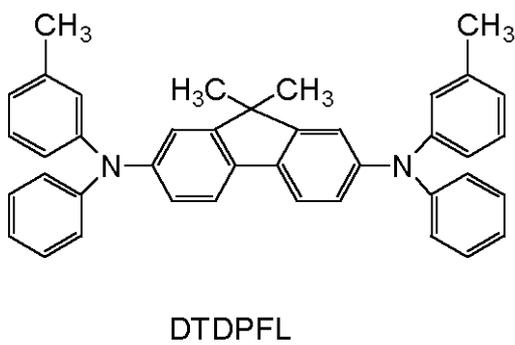
【 化 2 5 】

50

ホール輸送性化合物



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



10

20

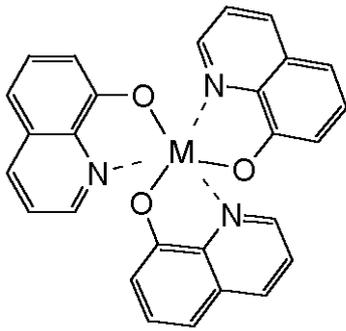
30

40

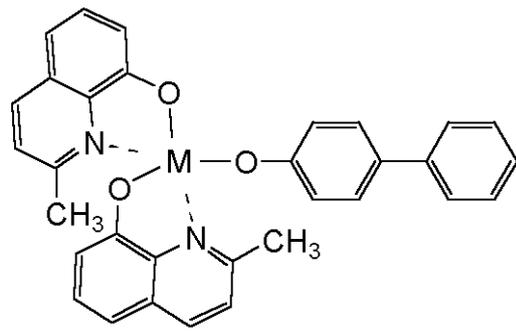
【 0 0 7 5 】

【 化 2 6 】

電子輸送性発光材料

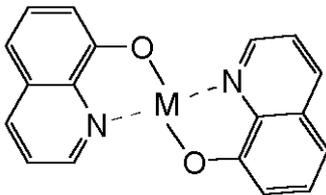


M : Al , Ga

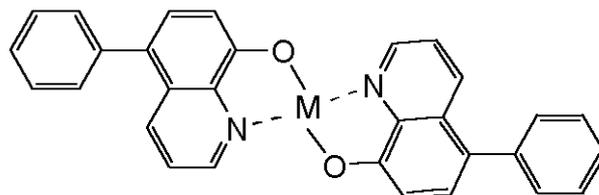


M : Al , Ga

10

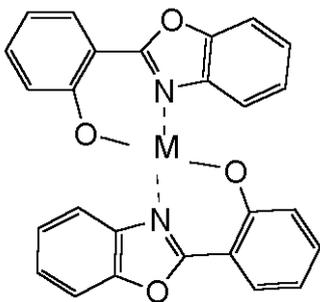


M : Zn , Mg , Be

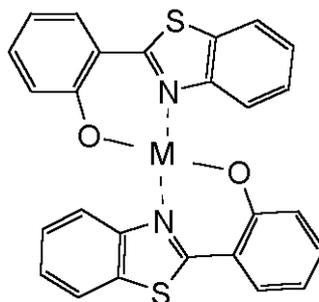


M : Zn , Mg , Be

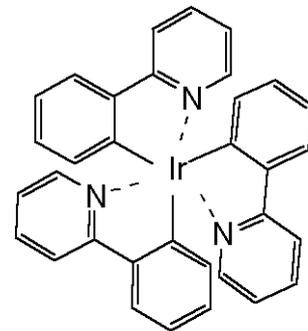
20



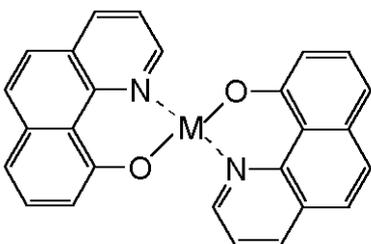
M : Zn , Mg , Be



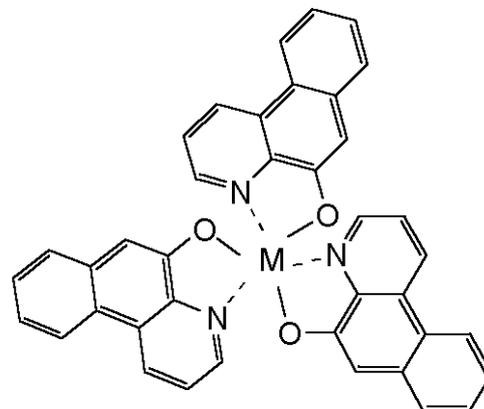
M : Zn , Mg , Be



30



M : Zn , Mg , Be



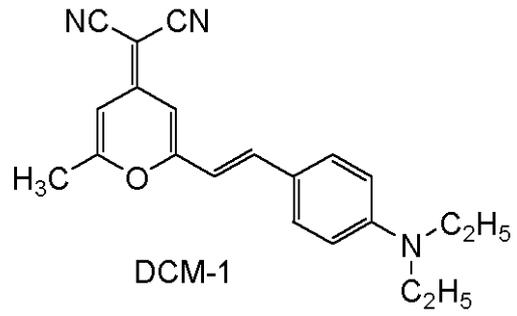
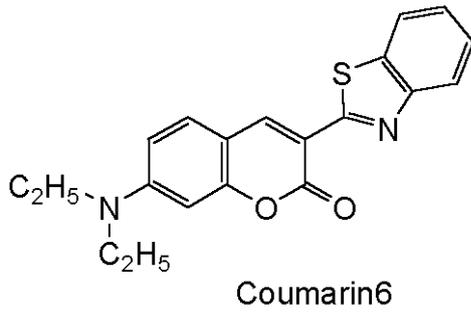
M : Al , Ga

40

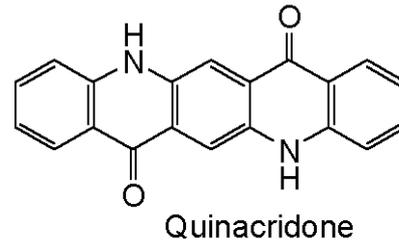
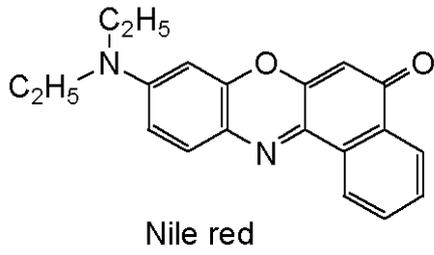
【 0 0 7 6 】

【 化 2 7 】

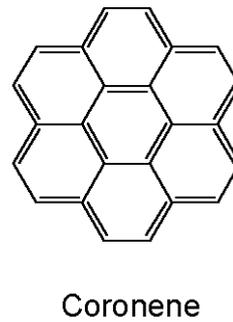
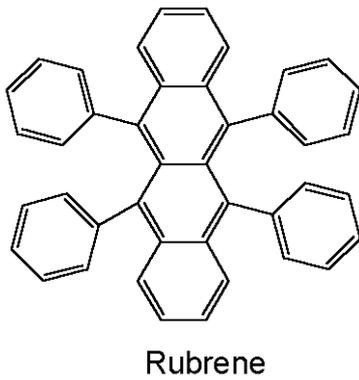
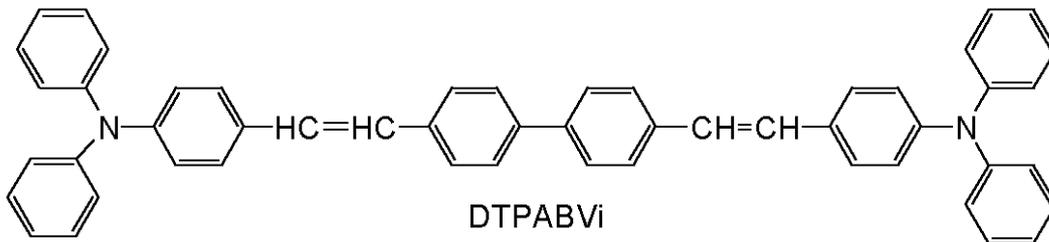
発光材料



10



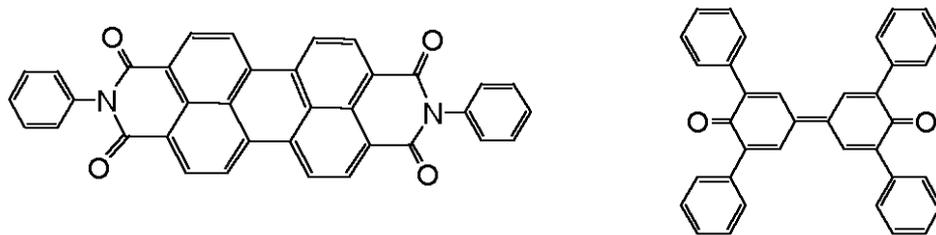
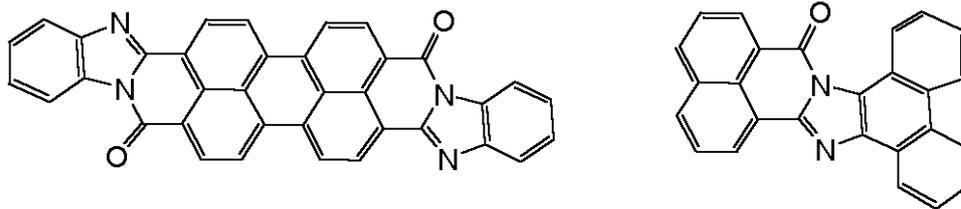
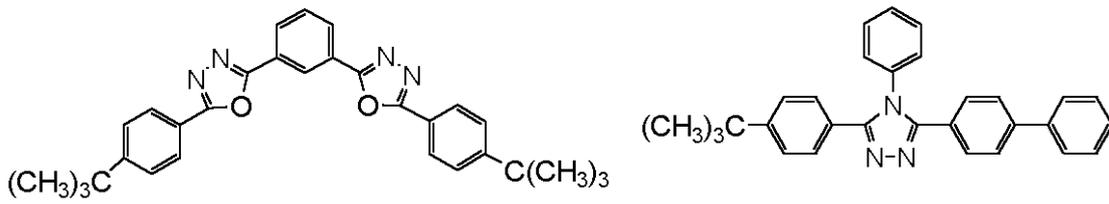
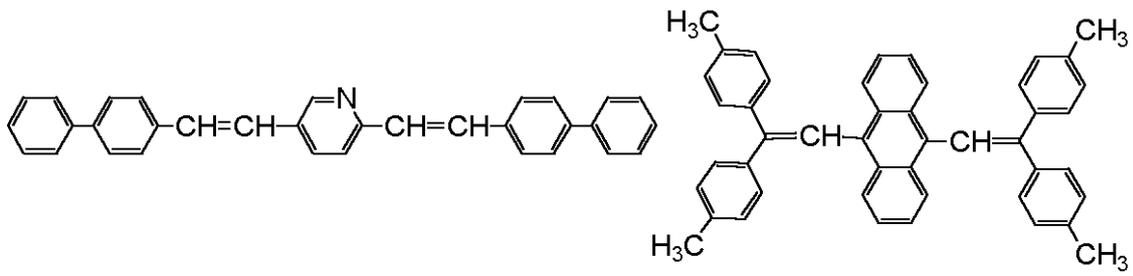
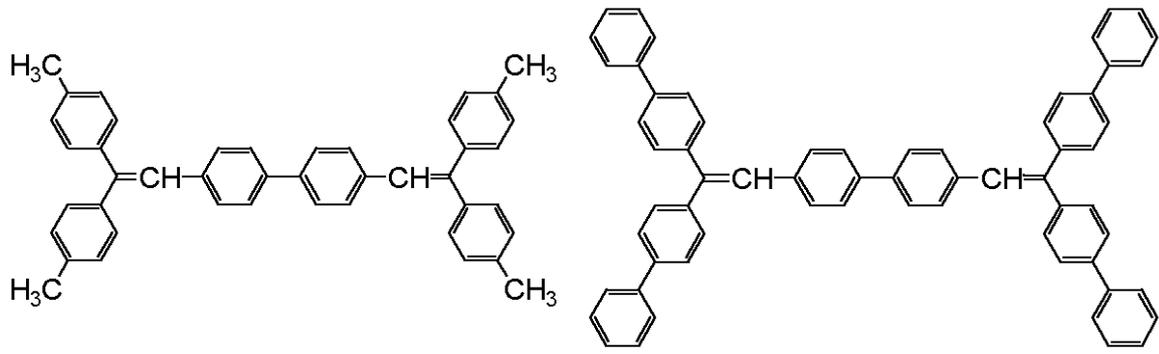
20



30

【 0 0 7 7 】
【 化 2 8 】

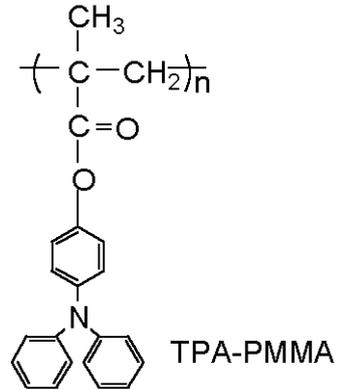
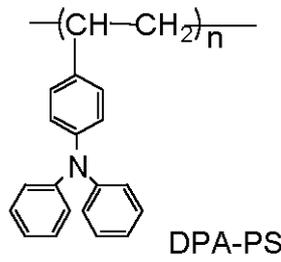
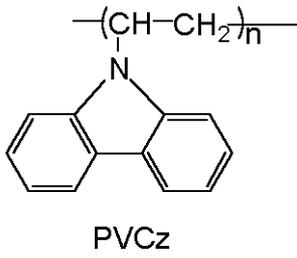
発光層マトリックス材料および電子輸送材料



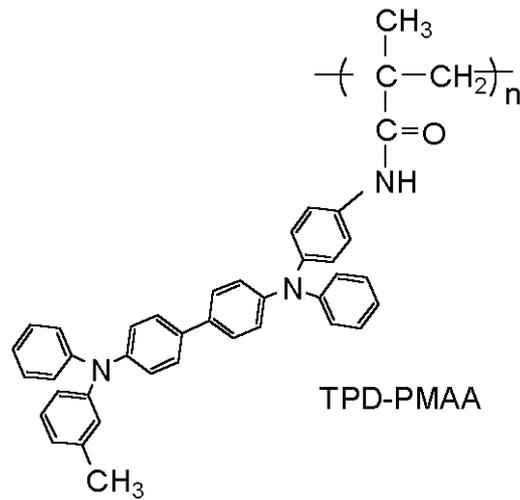
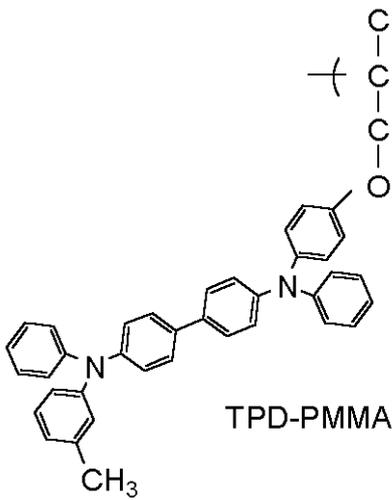
【 0 0 7 8 】

【 化 2 9 】

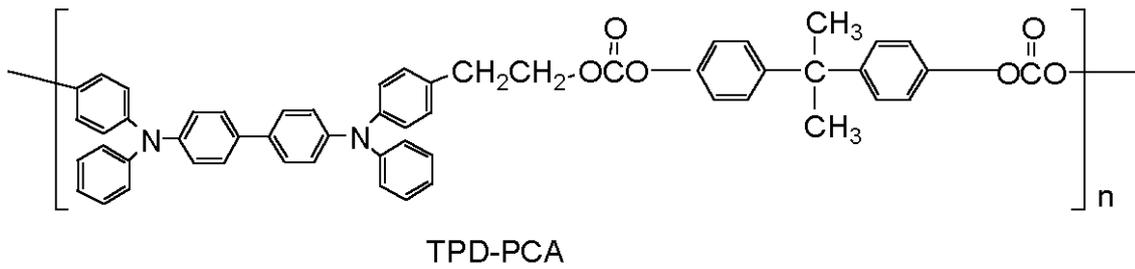
ポリマー系ホール輸送性材料



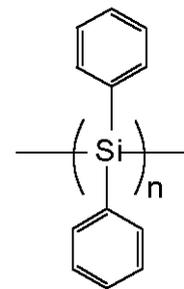
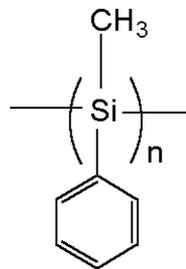
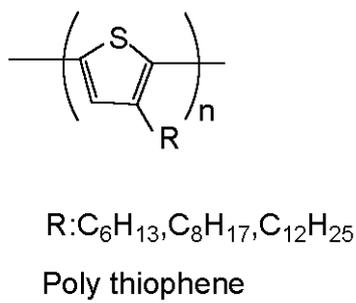
10



20



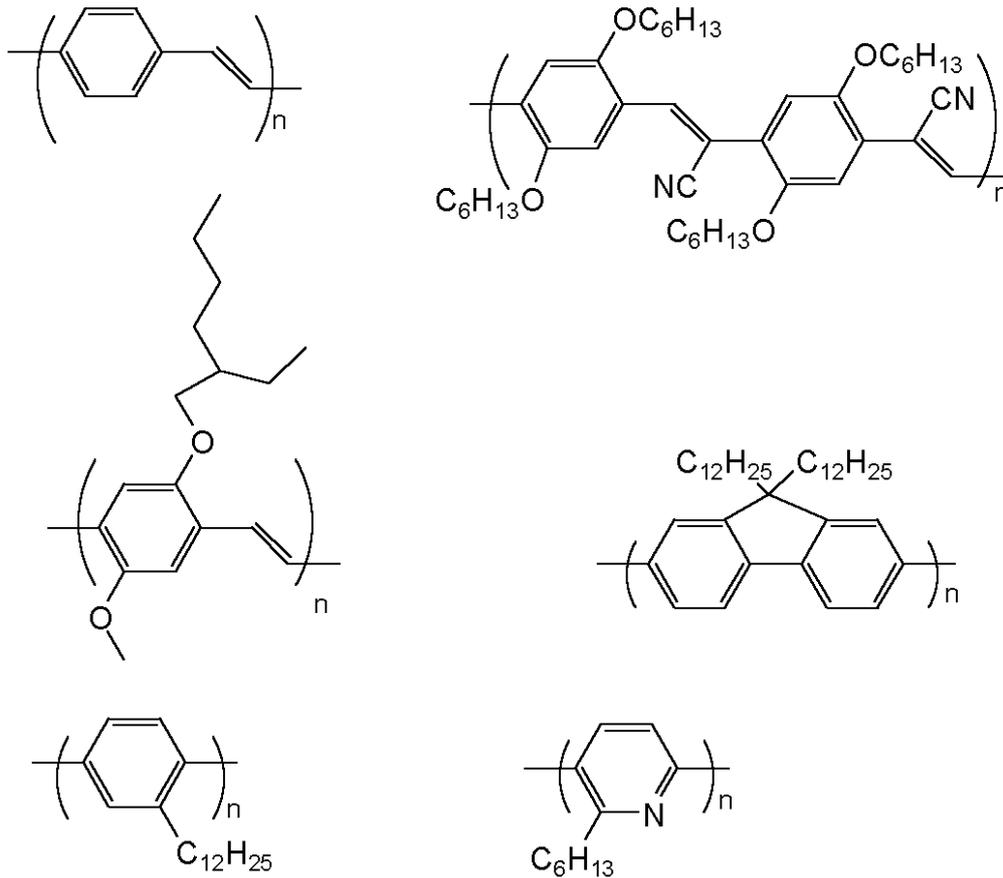
30



40

【 0 0 7 9 】
【 化 3 0 】

ポリマー系発光材料および電荷輸送性材料



10

20

【0080】

本発明の有機発光素子において、一般式 [I] ~ [I I I] で示されるフェナントロリン化合物を含有する層および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

30

【0081】

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bazol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。

【0082】

陽極材料としては、仕事関数ができ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。

40

【0083】

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、セシウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体あるいは複数の合金として用いることができる。酸化錫インジウム (I

50

TO)等の金属酸化物の利用も可能である。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

【0084】

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。

【0085】

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。

【0086】

【実施例】

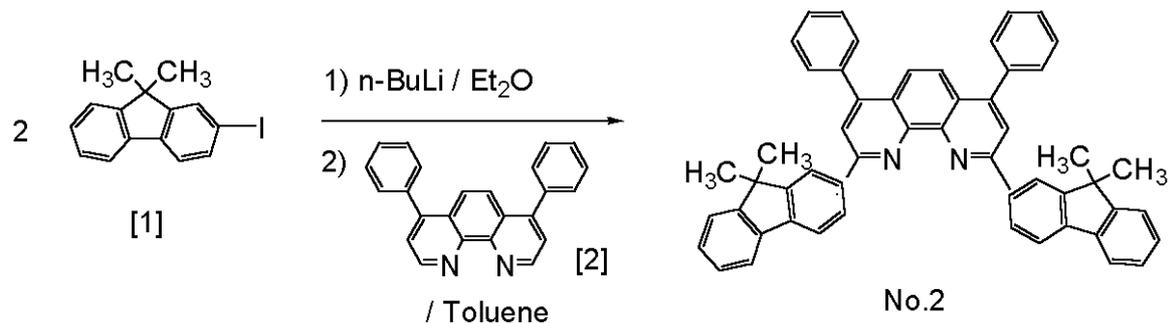
以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない(合成例2、実施例1, 10, 11, 19が本発明の例)。

【0087】

<合成例1> [例示化合物No. 2の合成]

【0088】

【化31】



【0089】

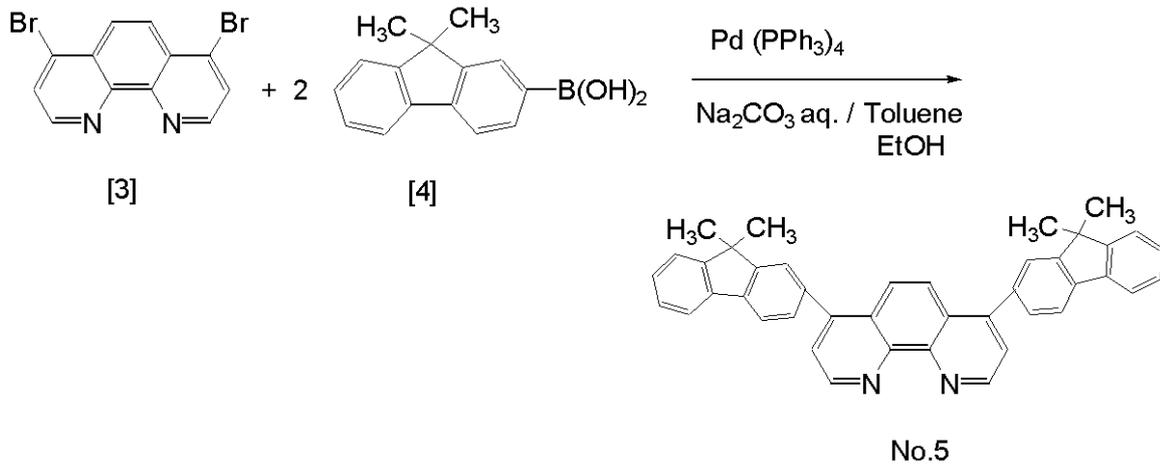
300ml三口フラスコに、2-ヨード-9,9-ジメチルフルオレン[1]5.8g(18.1mmol)およびジエチルエーテル80mlを入れ、窒素雰囲気中、-78度で攪拌下、n-ブチルリチウム(15%ヘキサン溶液)11.7ml(18.1mmol)を滴下した。室温まで昇温し1時間攪拌した後、-20度に冷却しバソフェナントロリン[2]1.5g(4.51mmol)のトルエン100ml分散液を滴下した。室温で12時間攪拌後、水を加え有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、アルミナカラム(ヘキサン+クロロホルム混合展開溶媒)で精製し、例示化合物No. 2(黄色結晶)2.4g(収率74%)を得た。

【0090】

<合成例2> [例示化合物No. 5の合成]

【0091】

【化32】



10

*1) J.Org.Chem., 16, 941-945 (1951)

【 0 0 9 2 】

500 ml三口フラスコに、4,7-ジブromo-1,10-フェナントロリン [3] *1) 1.0 g (2.96 mmol)、9,9-ジメチルフルオレン-2-ボロン酸 [4] 2.8 g (11.8 mmol)、トルエン140 mlおよびエタノール70 mlを入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸ナトリウム12 g / 水60 mlの水溶液を滴下し、次いでテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.17 g (0.15 mmol)を添加した。室温で30分攪拌した後、77度に昇温し3時間攪拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、アルミナカラム(ヘキサン+クロロホルム混合展開溶媒)で精製し、例示化合物No.5(白色結晶)1.5 g(収率90%)を得た。

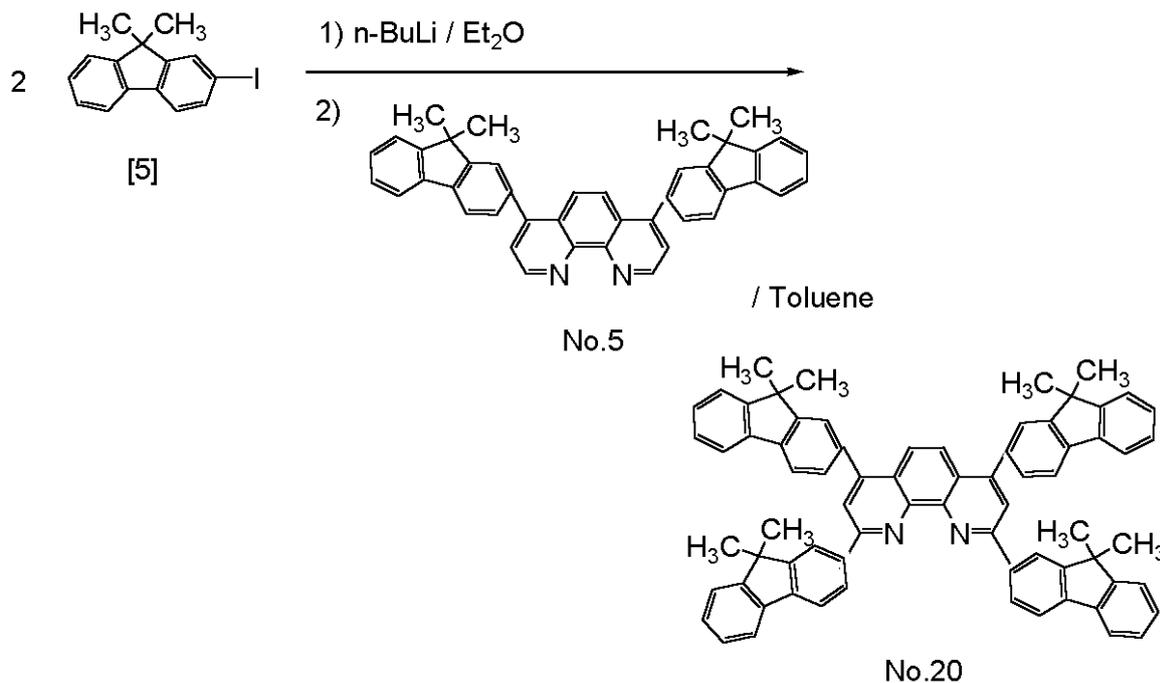
20

【 0 0 9 3 】

<合成例3> [例示化合物No.20の合成]

【 0 0 9 4 】

【化33】



30

40

【 0 0 9 5 】

300 ml三口フラスコに、2-ヨード-9,9-ジメチルフルオレン [5] 2.3 g (7.18 mmol)およびジエチルエーテル60 mlを入れ、窒素雰囲気中、-78度で攪拌下、n-ブチルリチウム(15%ヘキサン溶液)4.6 ml(7.18 mmol)

50

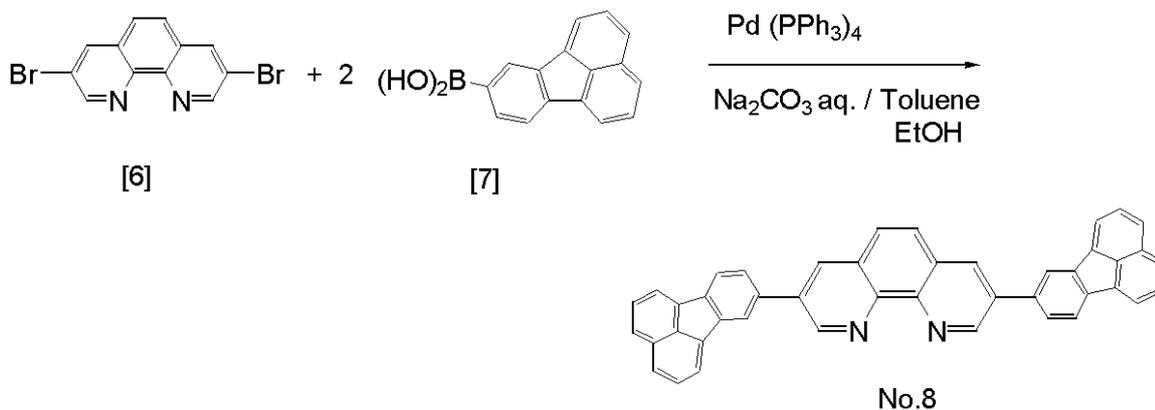
を滴下した。室温まで昇温し1時間攪拌した後、-20度に冷却し例示化合物No. 5 1.0 g (1.77 mmol) のトルエン80 ml 分散液を滴下した。室温で12時間攪拌後、水を加え有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、アルミナカラム(ヘキサン+クロロホルム混合展開溶媒)で精製し、例示化合物No. 20(黄色結晶) 1.2 g (収率73%)を得た。

【0096】

<合成例4> [例示化合物No. 8の合成]

【0097】

【化34】



*2) Tetrahedron, Lett., 36, 3489-3490 (1995)

【0098】

500 ml 三口フラスコに、3,8-ジブロモ-1,10-フェナントロリン[6]^{*2} 1.0 g (2.96 mmol)、フルオランテン-8-ボロン酸[7] 2.9 g (11.8 mmol)、トルエン140 ml およびエタノール70 ml を入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸ナトリウム12 g / 水60 ml の水溶液を滴下し、次いでテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.17 g (0.15 mmol) を添加した。室温で30分攪拌した後、77度に昇温し3時間攪拌した。反応後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、アルミナカラム(ヘキサン+クロロホルム混合展開溶媒)で精製し、例示化合物No. 8(黄色結晶) 1.4 g (収率82%)を得た。

【0099】

<実施例1>

図3に示す構造の素子を作成した。

【0100】

基板1としてのガラス基板に、陽極2としての酸化錫インジウム(ITO)をスパッタ法にて120 nmの膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール(IPA)で順次超音波洗浄し、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。

【0101】

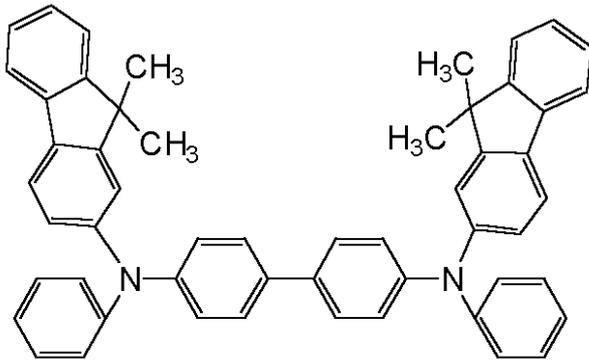
透明導電性支持基板上に下記構造式で示される化合物のクロロホルム溶液をスピコート法により30 nmの膜厚で成膜し、ホール輸送層5を形成した。

【0102】

【化35】

30

40



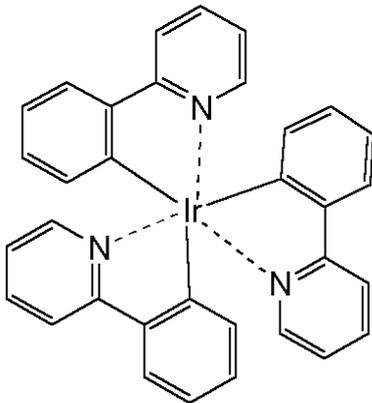
10

【0103】

さらに下記構造式で示される Ir 錯体および例示化合物 No. 1 で示されるフェナントロリン化合物（重量比 5 : 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。

【0104】

【化36】



20

【0105】

さらにアルミニウムトリスキノリノール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 ~ 0.3 nm / sec の条件で成膜した。

30

【0106】

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 ~ 1.2 nm / sec の条件で成膜した。

【0107】

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。

【0108】

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、10 V の直流電圧を印加すると $18.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で電流が素子に流れ、 $4500 \text{ cd} / \text{m}^2$ の輝度で緑色の発光が観測された。

40

【0109】

さらに、電流密度を $6.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 $850 \text{ cd} / \text{m}^2$ から 100 時間後 $800 \text{ cd} / \text{m}^2$ と輝度劣化は小さかった。

【0110】

<実施例 2 ~ 9>

例示化合物 No. 1 に代えて、表 1 に示す例示化合物を用いた他は実施例 1 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。

50

【0111】

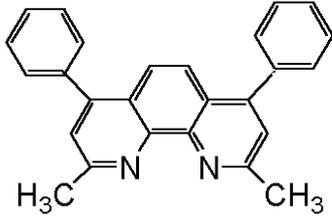
<比較例1～3>

例示化合物No. 1に代えて、下記構造式で示される化合物を用いた他は実施例1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。

【0112】

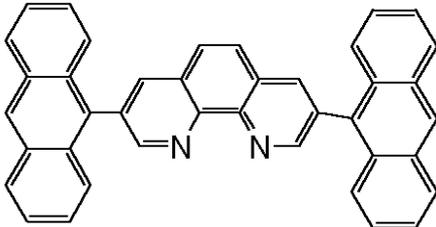
【化37】

比較化合物No. 1



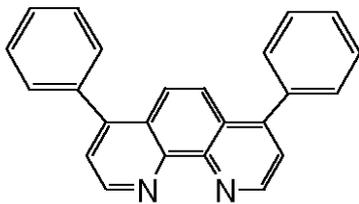
10

比較化合物No. 2



20

比較化合物No. 3



30

【0113】

【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 1	1	10	4500	6.0	850	800
実施例 2	2	10	5000	6.0	1040	900
実施例 3	9	10	4300	6.0	760	680
実施例 4	11	10	4100	6.0	760	590
実施例 5	16	10	4320	6.0	800	590
実施例 6	19	10	4900	6.0	1000	750
実施例 7	22	10	4530	6.0	900	745
実施例 8	27	10	4400	6.0	830	670
実施例 9	30	10	4600	6.0	880	750
比較例 1	比較 1	10	760	6.0	430	200
比較例 2	比較 2	10	400	6.0	280	140
比較例 3	比較 3	10	1200	6.0	730	300

10

20

【 0 1 1 4 】

< 実施例 1 0 >

図 3 に示す構造の素子を作成した。

【 0 1 1 5 】

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。

【 0 1 1 6 】

さらにクマリンおよびアルミニウムトリスキノリノール（重合比 1 : 2 0 ）を真空蒸着法により 2 0 n m の膜厚で成膜し、発光層 3 を形成した。蒸着時の真空度は $1 . 0 \times 1 0 ^ { - 4 }$ Pa、成膜速度は 0 . 2 ~ 0 . 3 n m / s e c の条件で成膜した。

30

【 0 1 1 7 】

さらに例示化合物 No . 3 により 4 0 n m 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 $1 . 0 \times 1 0 ^ { - 4 }$ Pa、成膜速度は 0 . 2 ~ 0 . 3 n m / s e c の条件で成膜した。

【 0 1 1 8 】

次に、実施例 1 と同様にして陰極 4 を形成した後に封止した。

【 0 1 1 9 】

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、8 V の直流電圧を印加すると 1 1 1 0 m A / c m ² の電流密度で電流が素子に流れ、9 5 0 0 0 c d / m ² の輝度で緑色の発光が観測された。

40

【 0 1 2 0 】

さらに、電流密度を 2 0 0 m A / c m ² に保ち 1 0 0 時間電圧を印加したところ、初期輝度 1 0 0 0 0 c d / m ² から 1 0 0 時間後 8 5 0 0 c d / m ² と輝度劣化は小さかった。

【 0 1 2 1 】

< 実施例 1 1 ~ 1 8 >

例示化合物 No . 3 に代えて、表 2 に示す例示化合物を用いた他は実施例 1 0 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。

【 0 1 2 2 】

< 比較例 4 ~ 6 >

50

例示化合物 No. 3 に代えて、比較化合物 No. 1 ~ 3 を用いた他は実施例 10 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。

【 0 1 2 3 】

【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 10	3	8	95000	200	10000	8500
実施例 11	1	8	96000	200	14000	8750
実施例 12	8	8	83000	200	13800	8680
実施例 13	10	8	80000	200	13050	8700
実施例 14	15	8	96000	200	13000	8540
実施例 15	21	8	98000	200	15000	9750
実施例 16	23	8	79000	200	11500	8600
実施例 17	26	8	78000	200	11000	8560
実施例 18	28	8	84000	200	13000	8800
比較例 4	比較 1	8	14000	200	7000	3500
比較例 5	比較 2	8	15000	200	6000	2800
比較例 6	比較 3	8	15600	200	8000	4000

【 0 1 2 4 】

< 実施例 19 >

図 3 に示す構造の素子を作成した。

【 0 1 2 5 】

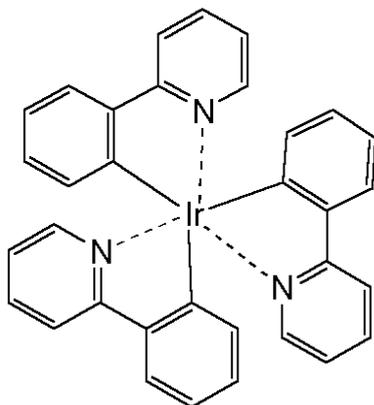
実施例 1 と同様に、透明導電性支持基板上にホール輸送層 5 を形成した。

【 0 1 2 6 】

さらに下記構造式で示される Ir 錯体および下記構造式で示されるカルバゾール化合物 (重合比 5 : 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。

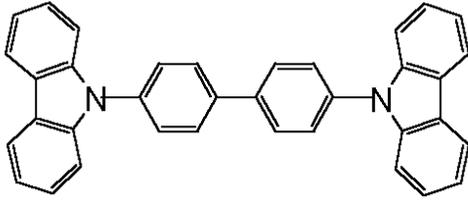
【 0 1 2 7 】

【化 38】



【 0 1 2 8 】

【化 3 9】



【0129】

さらに例示化合物 No. 5 を用い 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 ~ 0.3 nm/sec の条件で成膜した。

10

【0130】

次に、実施例 1 と同様にして陰極 4 を形成した後に封止した。

【0131】

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、10 V の直流電圧を印加すると 20.0 mA/cm^2 の電流密度で電流が素子に流れ、 6800 cd/m^2 の輝度で緑色の発光が観測された。

【0132】

さらに、電流密度を 6.0 mA/cm^2 に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 1300 cd/m^2 から 100 時間後 1150 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

20

【0133】

<実施例 20 ~ 31 >

例示化合物 No. 5 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。

【0134】

<比較例 7 ~ 9 >

例示化合物 No. 5 に代えて、比較化合物 No. 1 ~ 3 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。

【0135】

【表 3】

30

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	5	10	6800	6.0	1300	1150
実施例 20	4	10	5400	6.0	950	700
実施例 21	6	10	6750	6.0	1298	1130
実施例 22	7	10	6580	6.0	1050	880
実施例 23	12	10	6510	6.0	1040	800
実施例 24	13	10	6410	6.0	1056	800
実施例 25	14	10	6680	6.0	1110	900
実施例 26	18	10	5800	6.0	903	690
実施例 27	19	10	5600	6.0	960	700
実施例 28	20	10	6730	6.0	1220	980
実施例 29	24	10	5800	6.0	960	700
実施例 30	25	10	5980	6.0	970	610
実施例 31	28	10	6680	6.0	990	710
比較例 4	比較 1	10	840	6.0	500	230
比較例 5	比較 2	10	500	6.0	300	150
比較例 6	比較 3	10	1300	6.0	800	300

10

20

【 0 1 3 6 】

【 発明の効果 】

以上説明のように、一般式 [I] ~ [I I I] で示されるフェナントロリン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。特に本発明のフェナントロリン化合物を含有する有機層は、電子輸送層として優れ、かつ発光層としても優れている。

30

【 0 1 3 7 】

さらに、素子の作成も真空蒸着あるいはキャスト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。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明における有機発光素子の一例を示す断面図である。

【 図 2 】 本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【 図 3 】 本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【 図 4 】 本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

40

【 図 5 】 本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【 図 6 】 本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

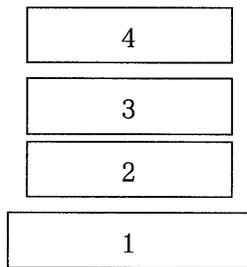
【 符号の説明 】

- 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

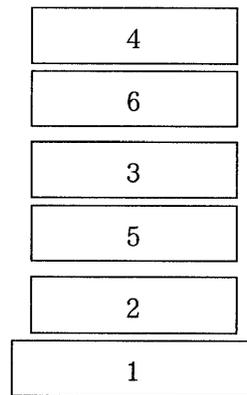
50

8 ホール / エキシトブロック層

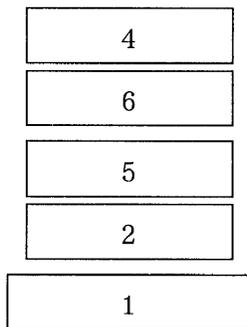
【図1】



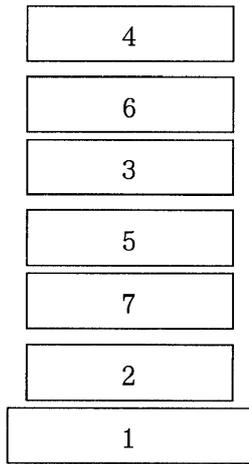
【図3】



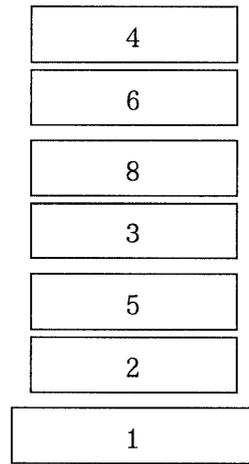
【図2】



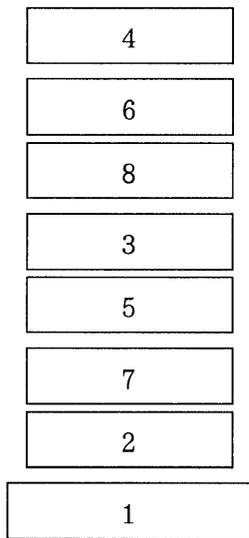
【 図 4 】



【 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 長谷川 利則
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 妹尾 章弘
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 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 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

審査官 安藤 倫世

- (56)参考文献 特開2001-131174(JP,A)
特開2001-135482(JP,A)
特開2001-267080(JP,A)
特開2002-050481(JP,A)
ITO, T., Synthesis of phenanthroline derivatives and their application to organic EL devices, Polymer Preprints, 日本, 2002年 9月18日, VOL.51, NO.11, pp.2859-2860

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 471/04
C09K 11/06
H05B 33/14
H05B 33/22
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)