

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4240841号
(P4240841)

(45) 発行日 平成21年3月18日(2009.3.18)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int.Cl.	F I
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 B
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/14 A
	C09K 11/06 610
	C09K 11/06 615
	C09K 11/06 620
	請求項の数 10 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-131361 (P2001-131361)	(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13年4月27日(2001.4.27)	(74) 代理人	100069017 弁理士 渡辺 徳廣
(65) 公開番号	特開2002-329582 (P2002-329582A)	(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
(43) 公開日	平成14年11月15日(2002.11.15)	(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
審査請求日	平成17年12月1日(2005.12.1)	(72) 発明者	平岡 美津穂 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子

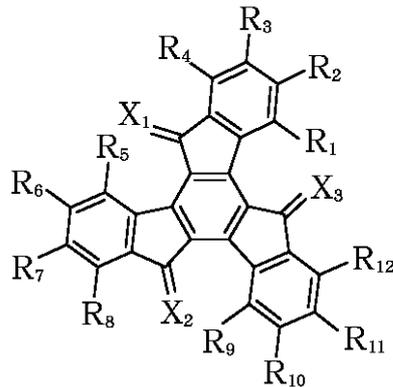
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる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下記一般式 [I] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機発光素子。

【化 1】

一般式 [I]



10

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は、水素原子、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。 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_5 \sim R_8$ および $R_9 \sim R_{12}$ は共に置換あるいは無置換の脂肪族環、置換あるいは無置換の芳香族環または置換あるいは無置換の複素環からなる環を形成してもよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は同じであっても異なってもよい。

20

X_1 、 X_2 および X_3 は、酸素原子、硫黄原子、 $C(CN)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(Ar_1)Ar_2$ または $N-Ar_3$ を表わす。 X_1 、 X_2 および X_3 は同じであっても異なってもよい。

Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 は、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、 Ar_1 および Ar_2 は共に環を形成してもよい。 Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 は同じであっても異なってもよい。)

30

【請求項 2】

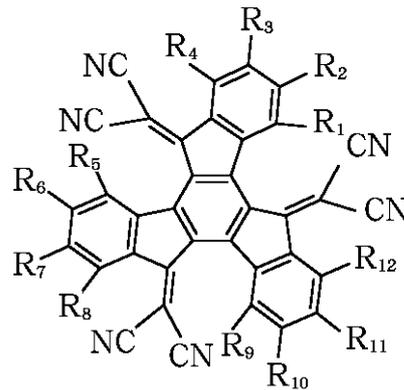
前記一般式 [I] の X_1 、 X_2 および X_3 の少なくとも1つが、 $C(CN)_2$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 3】

前記一般式 [I] で示される縮合多環化合物が、下記一般式 [II] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機発光素子。

【化2】

一般式 [II]



10

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は、水素原子、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。 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_5 \sim R_8$ および $R_9 \sim R_{12}$ は共に置換あるいは無置換の脂肪族環、置換あるいは無置換の芳香族環または置換あるいは無置換の複素環からなる環を形成してもよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は同じであっても異なってもよい。)

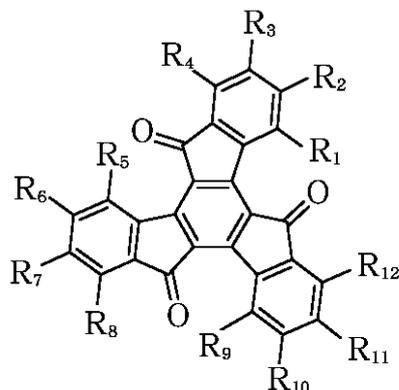
20

【請求項4】

前記一般式 [I] で示される縮合多環化合物が、下記一般式 [III] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の有機発光素子。

【化3】

一般式 [III]



40

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は、水素原子、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。 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_5 \sim R_8$ および $R_9 \sim R_{12}$ は共に置換あるいは無置換の脂肪族環、置換

50

あるいは無置換の芳香族環または置換あるいは無置換の複素環からなる環を形成してもよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は同じであっても異なってもよい。)

【請求項5】

前記有機化合物からなる層のうち少なくとも電子注入層または電子輸送層が、前記一般式 [I] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項6】

前記有機化合物からなる層のうち少なくとも電子注入層または電子輸送層が、前記一般式 [I I] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項3に記載の有機発光素子。

10

【請求項7】

前記有機化合物からなる層のうち少なくとも電子注入層または電子輸送層が、前記一般式 [I I I] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項4に記載の有機発光素子。

【請求項8】

前記有機化合物からなる層のうち少なくともホールブロッキング層が、前記一般式 [I] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項9】

20

前記有機化合物からなる層のうち少なくともホールブロッキング層が、前記一般式 [I I] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項3に記載の有機発光素子。

【請求項10】

前記有機化合物からなる層のうち少なくともホールブロッキング層が、前記一般式 [I I I] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項4に記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

30

本発明は、特定な縮合多環化合物を用いた有機発光素子に関し、詳しくは有機化合物からなる薄膜に電界を印加することにより光を放出する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（“Appl. Phys. Lett.” 51, 913 (1987)）では、陽極にITO、陰極にマグネシウム銀の合金をそれぞれ使い、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、米国特許4、539、507号、米国特許4、720、432号、米国特許4、885、211号等が挙げられる。

40

【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、米国特許5、151、629号、米国特許5、409、783号、米国特許5、382、477号、特開平2-247278号公報、特開平3-255190号公報、特開平5-202356号公報、

50

特開平 9 - 2 0 2 8 7 8 号公報，特開平 9 - 2 2 7 5 7 6 号公報等に記載されている。

【 0 0 0 5 】

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（“ Nature ”，3 4 7，5 3 9（1 9 9 0））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。

【 0 0 0 6 】

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、米国特許 5，2 4 7，1 9 0 号、米国特許 5，5 1 4，8 7 8 号、米国特許 5，6 7 2，6 7 8 号、特開平 4 - 1 4 5 1 9 2 号公報、特開平 5 - 2 4 7 4 6 0 号公報等が挙げられる。

10

【 0 0 0 7 】

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。

【 0 0 0 8 】

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。

【 0 0 0 9 】

電子注入層や電子輸送層などに用いる有機化合物として、複素環化合物が数多く研究されている。例えば、特開平 6 - 1 8 4 1 2 5 号公報、特開平 9 - 2 8 6 9 8 0 号公報、特開平 9 - 2 9 1 2 7 4 号公報などが挙げられるが、発光輝度、耐久性や発光効率やなどが十分に満足できるものは得られていない。

20

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特定な縮合多環化合物を用い、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事にある。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。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

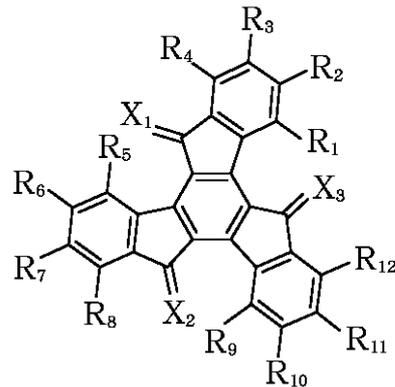
即ち、本発明は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が下記一般式 [I] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機発光素子である。

30

【 0 0 1 2 】

【化 4】

一般式 [I]



10

【 0 0 1 3 】

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は、水素原子、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。 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_5 \sim R_8$ および $R_9 \sim R_{12}$ は共に置換あるいは無置換の脂肪族環、置換あるいは無置換の芳香族環または置換あるいは無置換の複素環からなる環を形成してもよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は同じであっても異なってもよい。

20

【 0 0 1 4 】

X_1 、 X_2 および X_3 は、酸素原子、硫黄原子、 $C(CN)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(Ar_1)Ar_2$ または $N-Ar_3$ を表わす。 X_1 、 X_2 および X_3 は同じであっても異なってもよい。

【 0 0 1 5 】

Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 は、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、 Ar_1 および Ar_2 は共に環を形成してもよい。 Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 は同じであっても異なってもよい。)

30

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

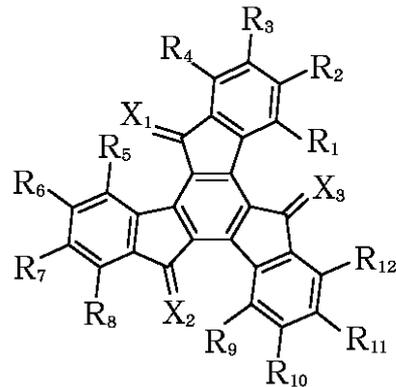
本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が下記一般式 [I] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする。

40

【 0 0 1 7 】

【化 5】

一般式 [I]



10

【 0 0 1 8 】

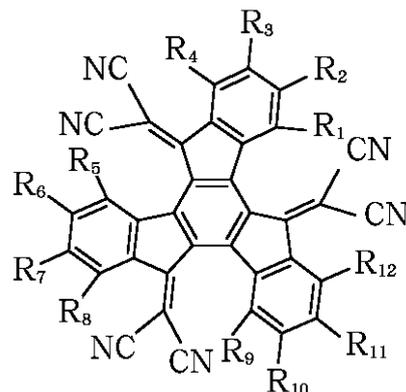
また本発明の有機発光素子は、下記一般式 [I I] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする。

20

【 0 0 1 9 】

【 化 6 】

一般式 [II]



30

【 0 0 2 0 】

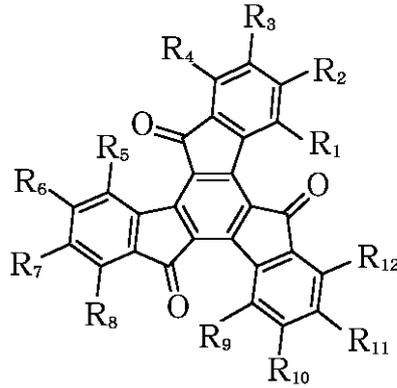
また本発明の有機発光素子は、下記一般式 [I I I] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする。

40

【 0 0 2 1 】

【 化 7 】

一般式 [III]



10

【 0 0 2 2 】

上記一般式 [I] ~ 一般式 [I I I] において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は、水素原子、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。

20

$R_1 \sim R_4$ 、 $R_5 \sim R_8$ および $R_9 \sim R_{12}$ は共に置換あるいは無置換の脂肪族環、置換あるいは無置換の芳香族環または置換あるいは無置換の複素環からなる環を形成してもよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は同じであっても異なってもよい。

【 0 0 2 3 】

X_1 、 X_2 および X_3 は、酸素原子、硫黄原子、 $C(CN)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(Ar_1)Ar_2$ または $N-Ar_3$ を表わす。 X_1 、 X_2 および X_3 は同じであっても異なってもよい。

30

Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 は、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、 Ar_1 および Ar_2 は共に環を形成してもよい。 Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 は同じであっても異なってもよい。

【 0 0 2 4 】

本発明において、前記一般式 [I] の X_1 、 X_2 および X_3 の少なくとも1つが、 $C(CN)_2$ であることが好ましい。

本発明の有機発光素子は、有機化合物からなる層のうち少なくとも電子注入層または電子輸送層が、一般式 [I]、一般式 [I I] および一般式 [I I I] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することが好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明の有機発光素子は、有機化合物からなる層のうち少なくともホールブロッキング層が、一般式 [I]、一般式 [I I] および一般式 [I I I] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することが好ましい。

40

【 0 0 2 6 】

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

アルキル基としては、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、オクチル基などが挙げられる。

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。

アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アンズリル基、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、フルオレニ

50

ル基などが挙げられる。

【0027】

複素環基としては、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基、カルバゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ターチエニル基、ターピロリル基などが挙げられる。

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。

脂肪族環としては、シクロプロピル環、シクロヘキシル環などが挙げられる。芳香族環および複素環としては、前記アリール基、複素環基と同様な環が挙げられる。

【0028】

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、ナフチル基、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、フルオレ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、ニトロ基などが挙げられる。

【0029】

次に、本発明の縮合多環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]

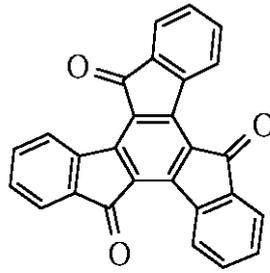
【0030】

【化8】

10

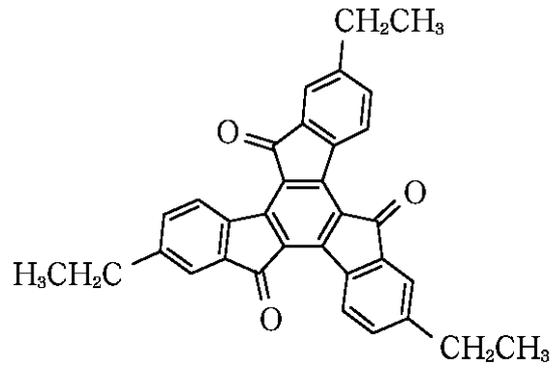
20

1



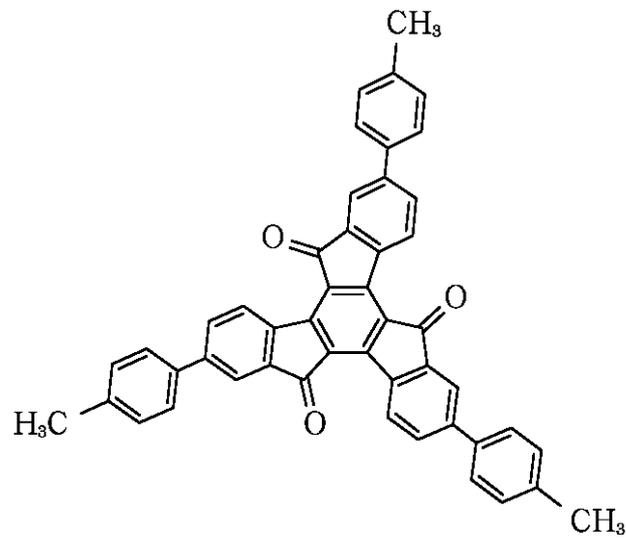
10

2



20

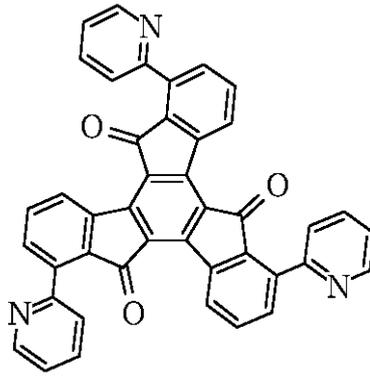
3



30

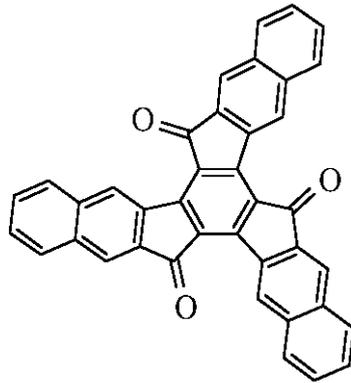
【 0 0 3 1 】
【 化 9 】

4



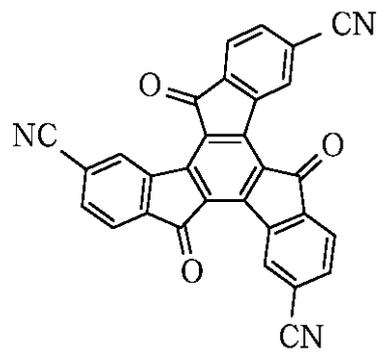
10

5



20

6

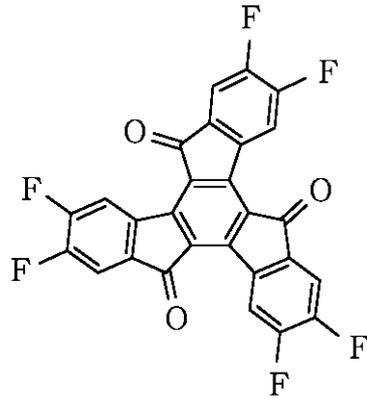


30

【 0 0 3 2 】

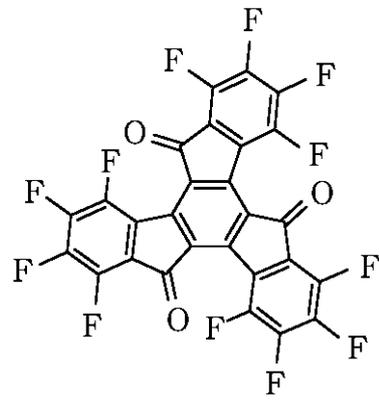
【 化 1 0 】

7



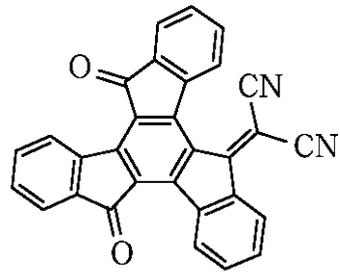
10

8



20

9

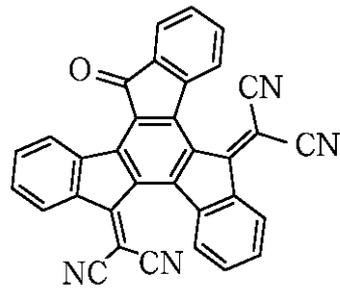


30

【 0 0 3 3 】

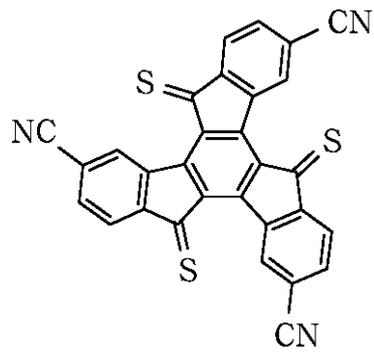
【 化 1 1 】

10



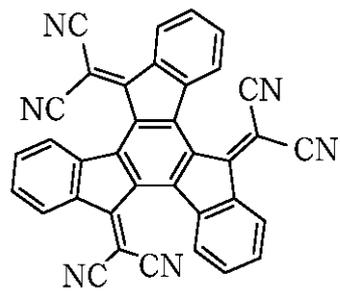
10

11



20

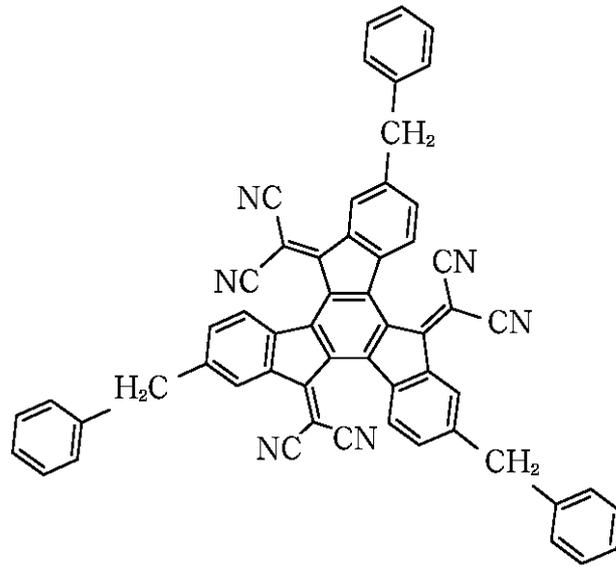
12



30

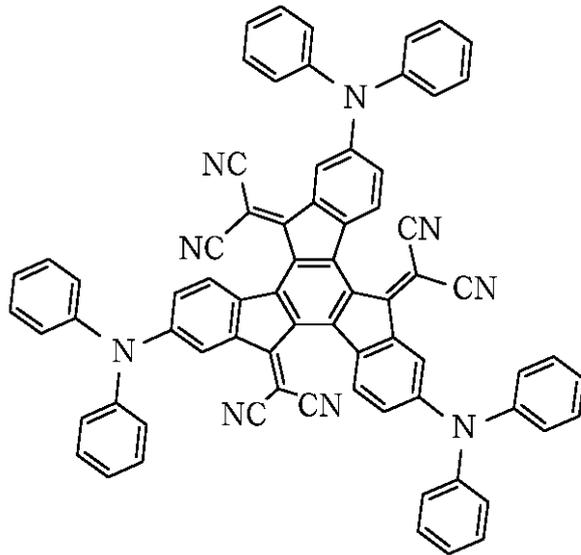
【 0 0 3 4 】
【 化 1 2 】

13



10

14



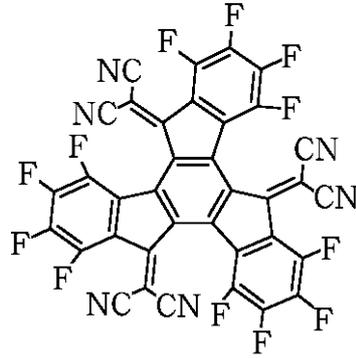
20

30

【 0 0 3 5 】

【 化 1 3 】

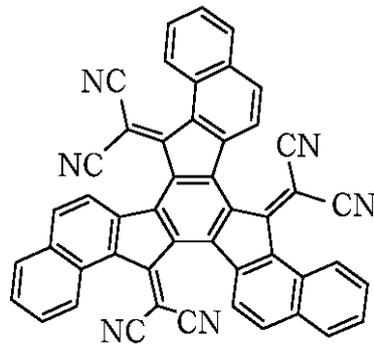
15



10

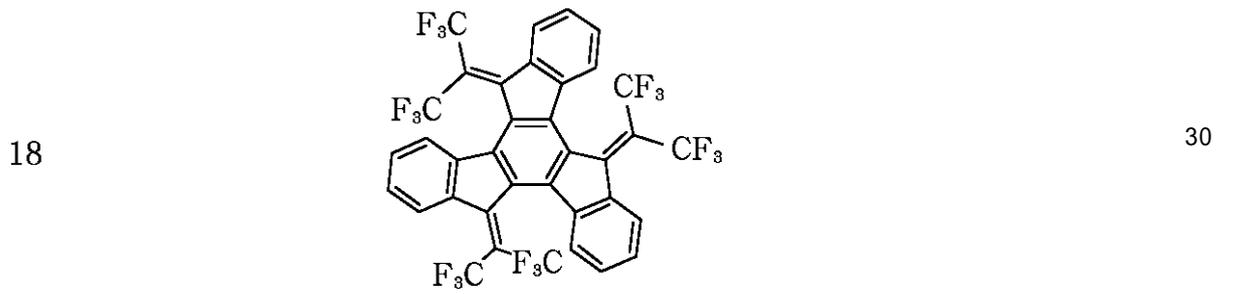
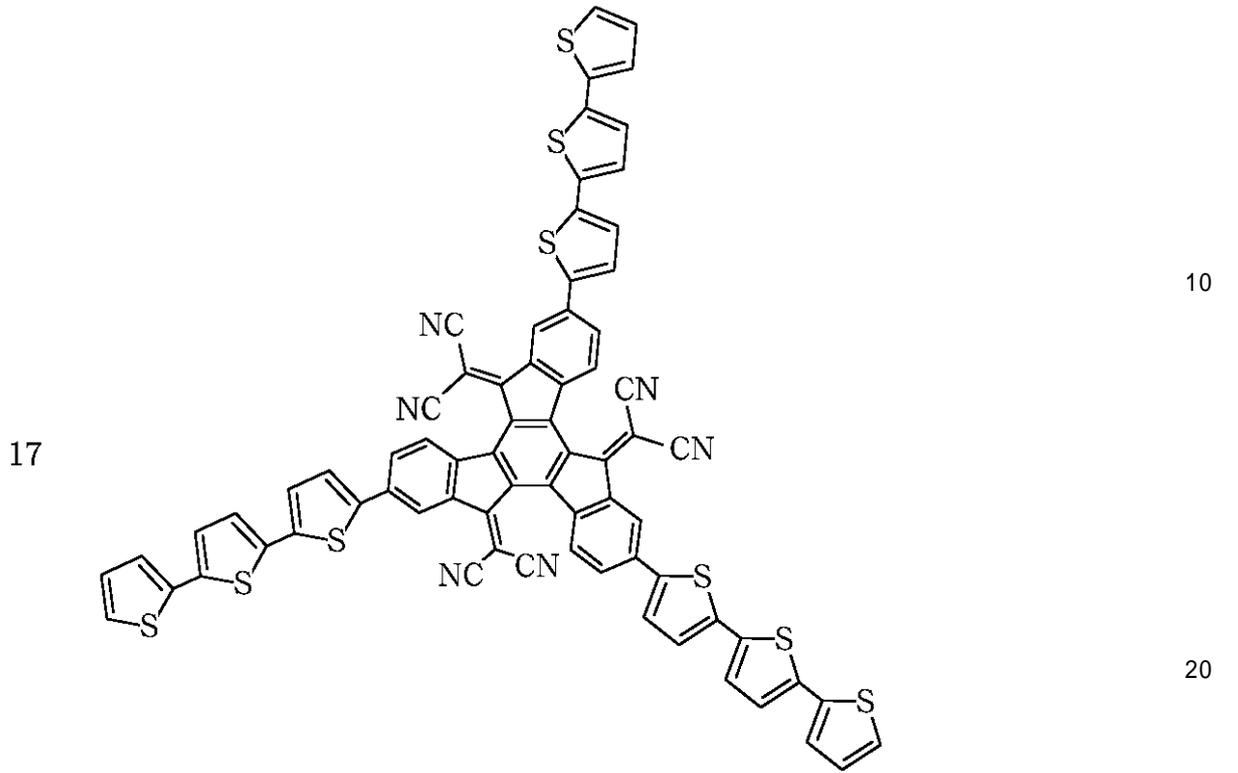
20

16



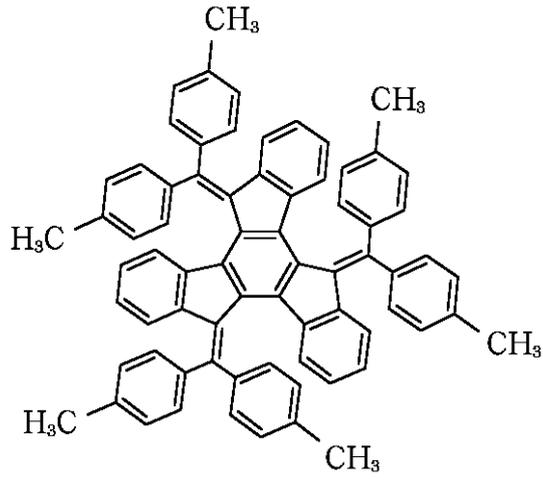
30

【 0 0 3 6 】
【 化 1 4 】



【 0 0 3 7 】
【 化 1 5 】

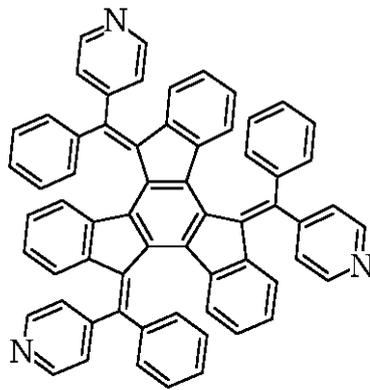
19



10

20

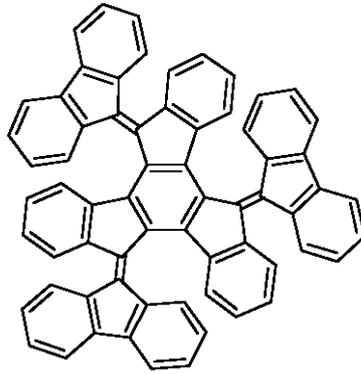
20



30

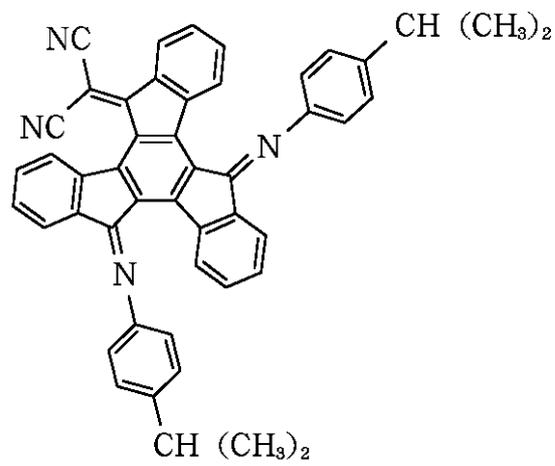
【 0 0 3 8 】
【 化 1 6 】

21



10

22

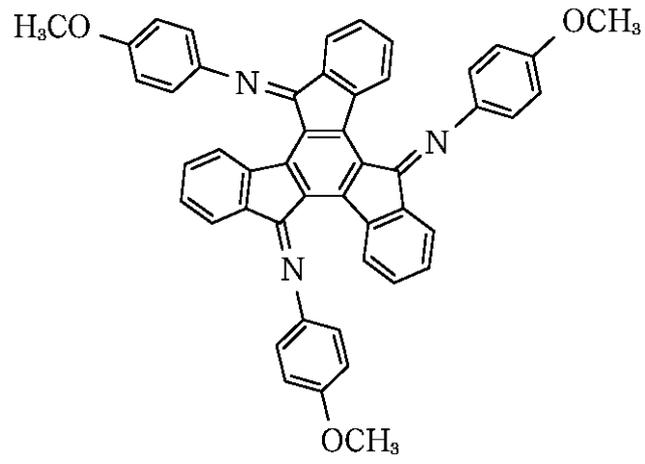


20

30

【 0 0 3 9 】
【 化 1 7 】

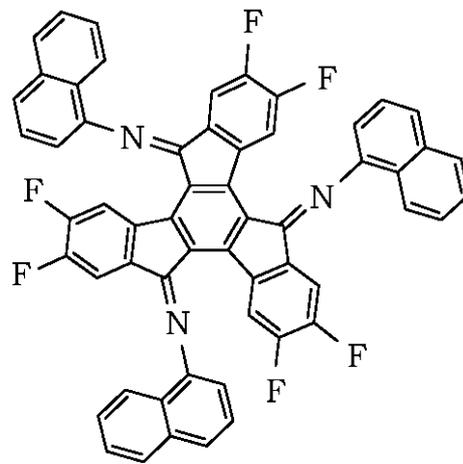
23



10

20

24

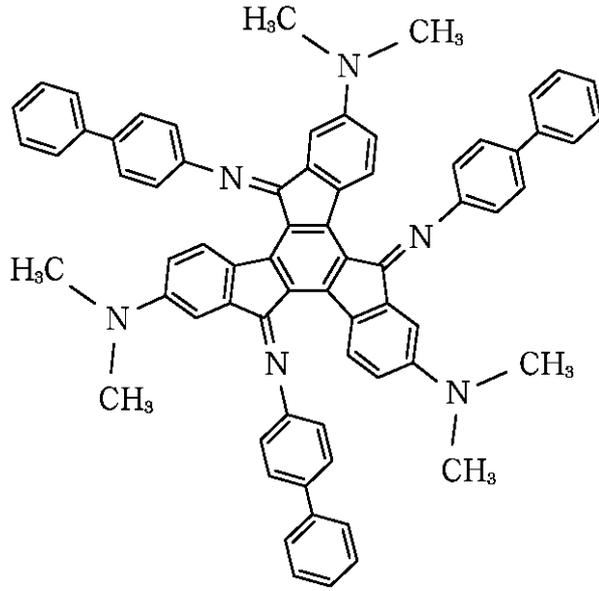


30

【 0 0 4 0 】

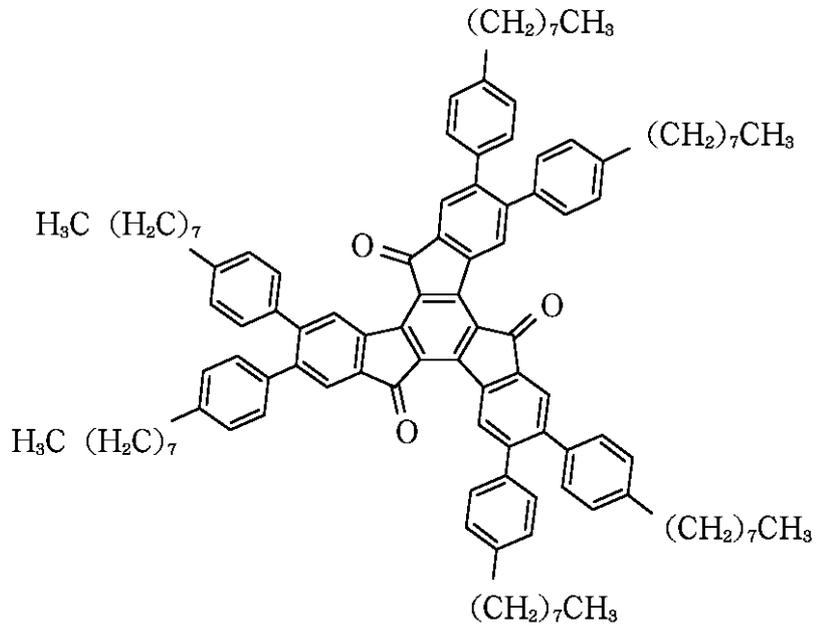
【 化 1 8 】

25



10

26



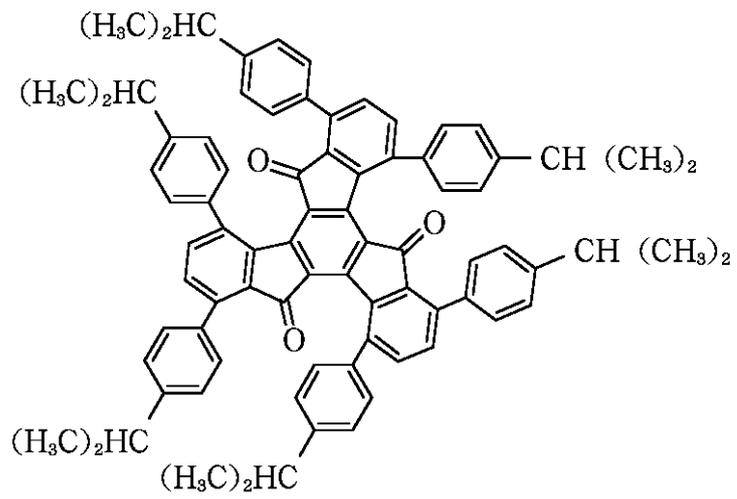
20

30

【 0 0 4 1 】

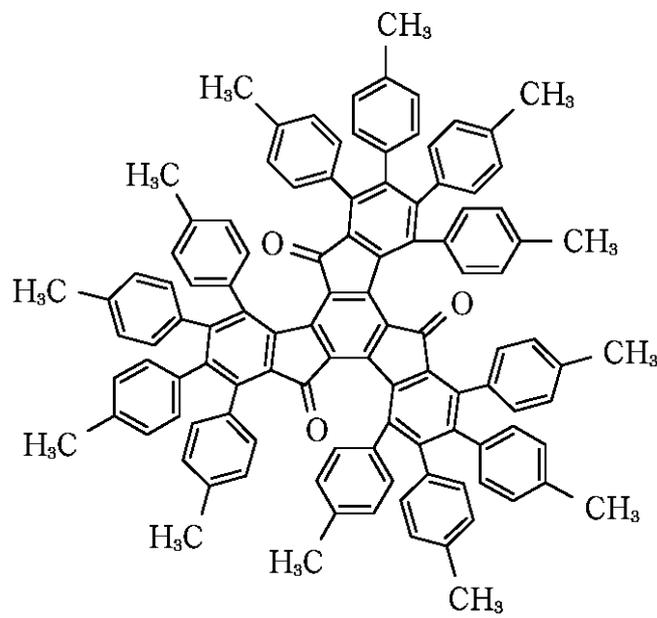
【 化 1 9 】

27



10

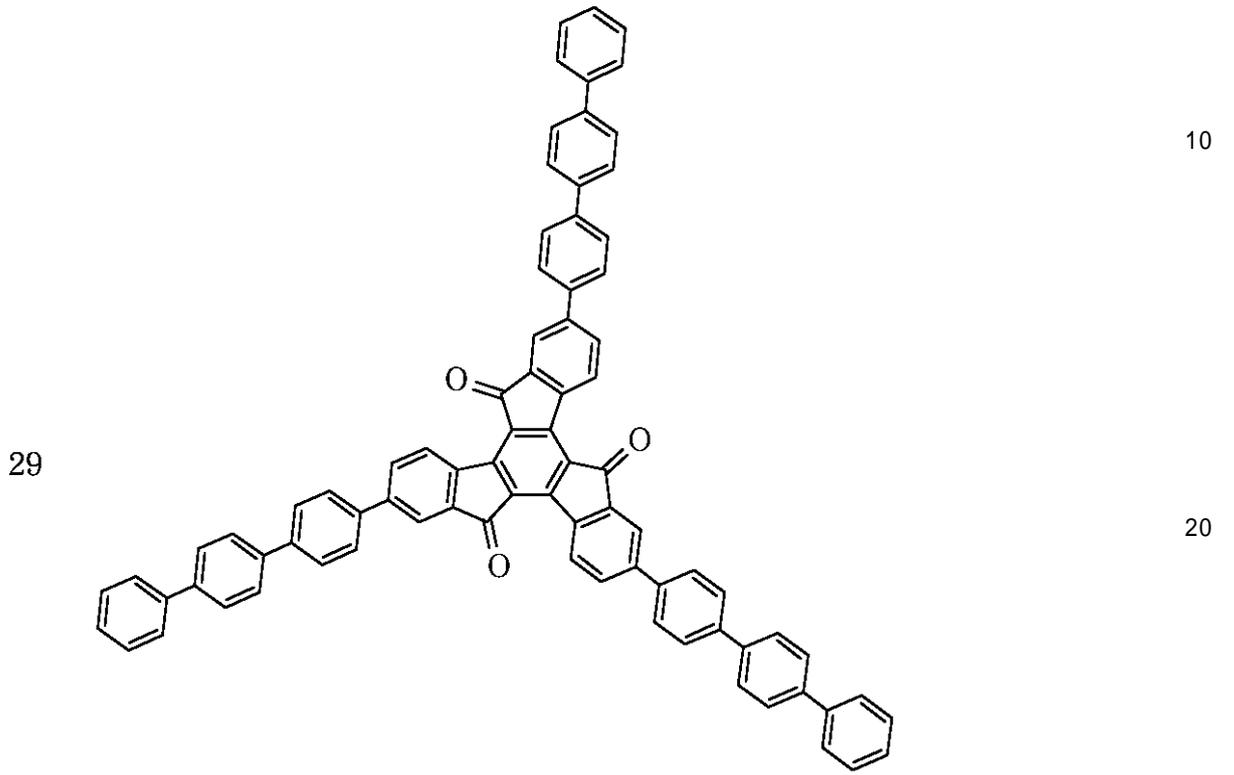
28



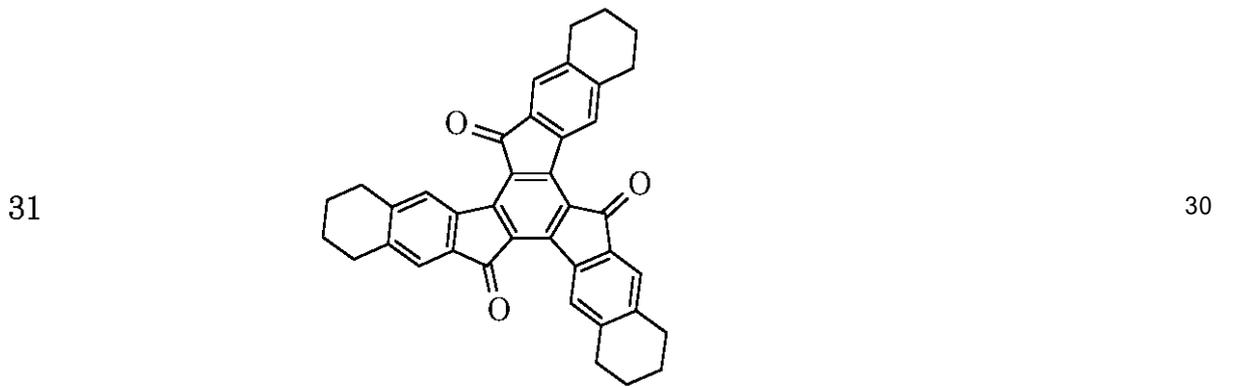
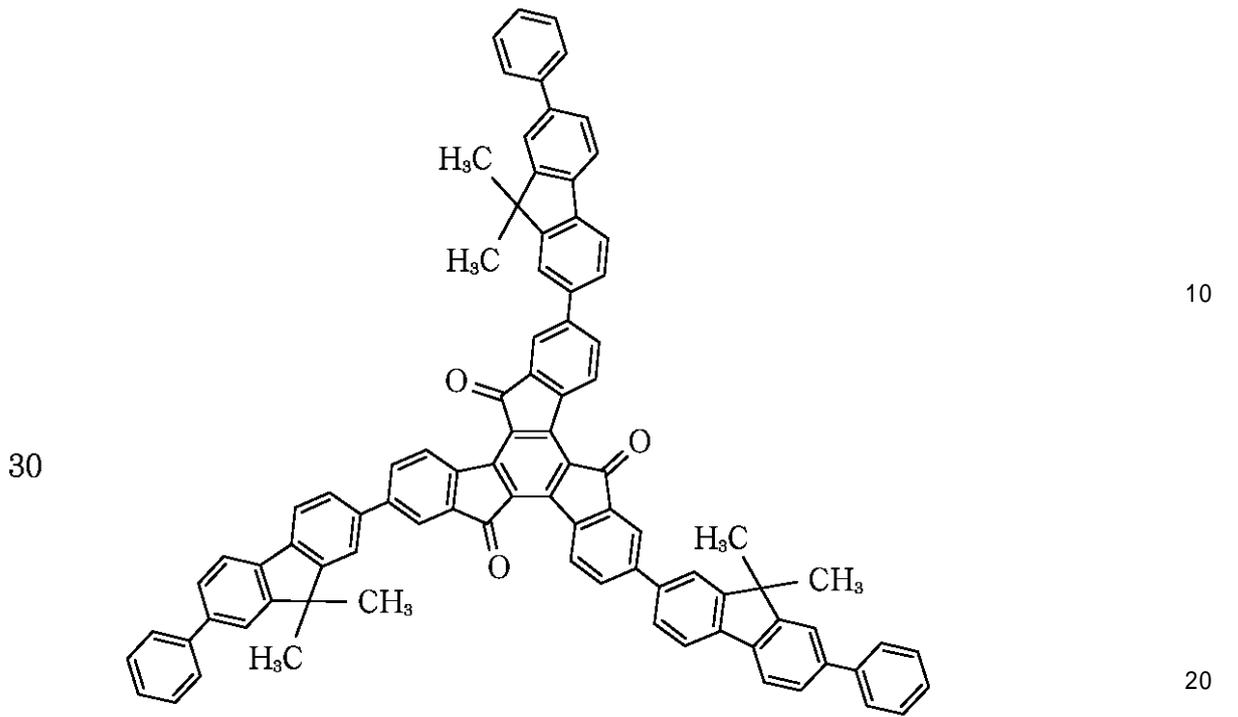
20

30

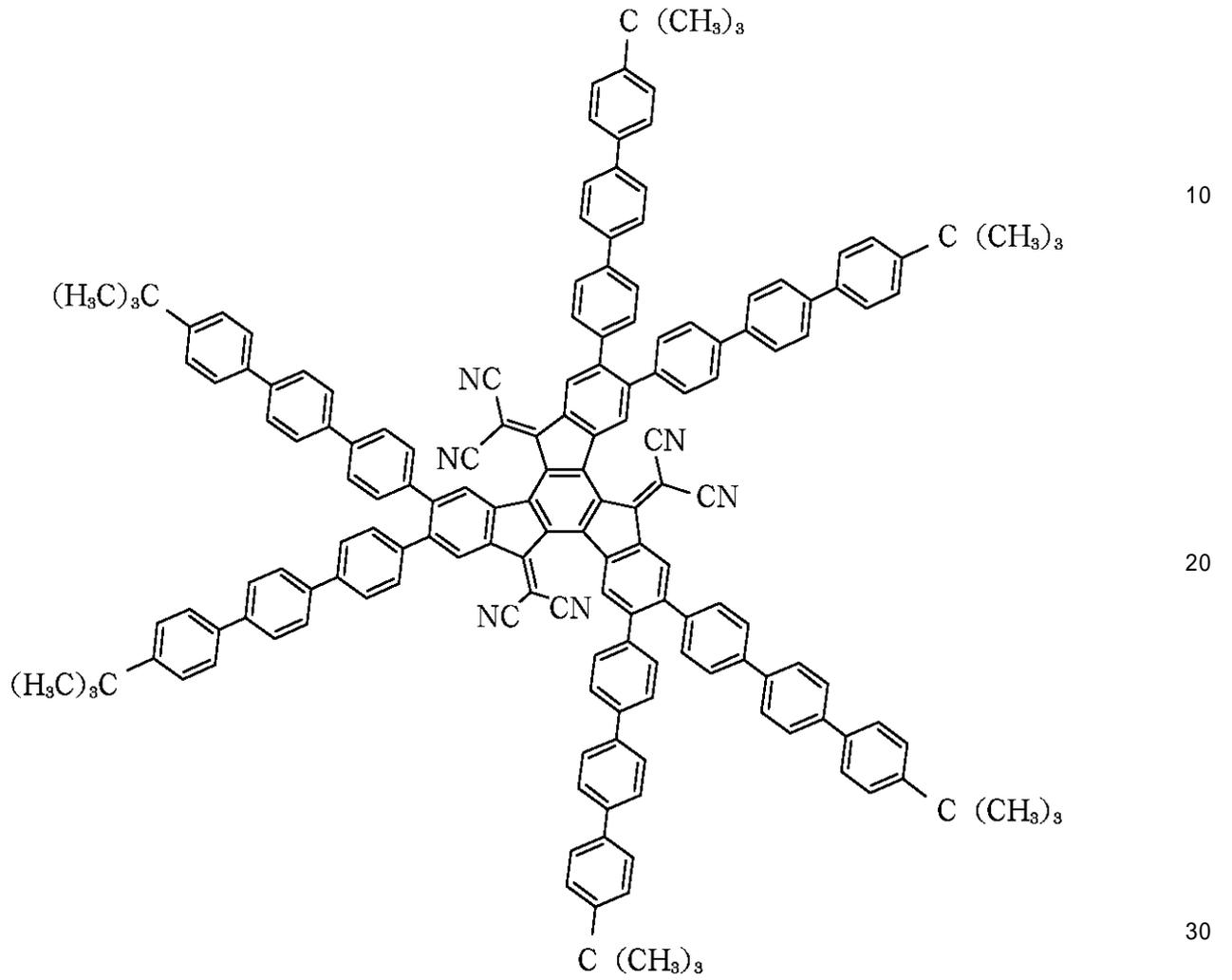
【 0 0 4 2 】
【 化 2 0 】



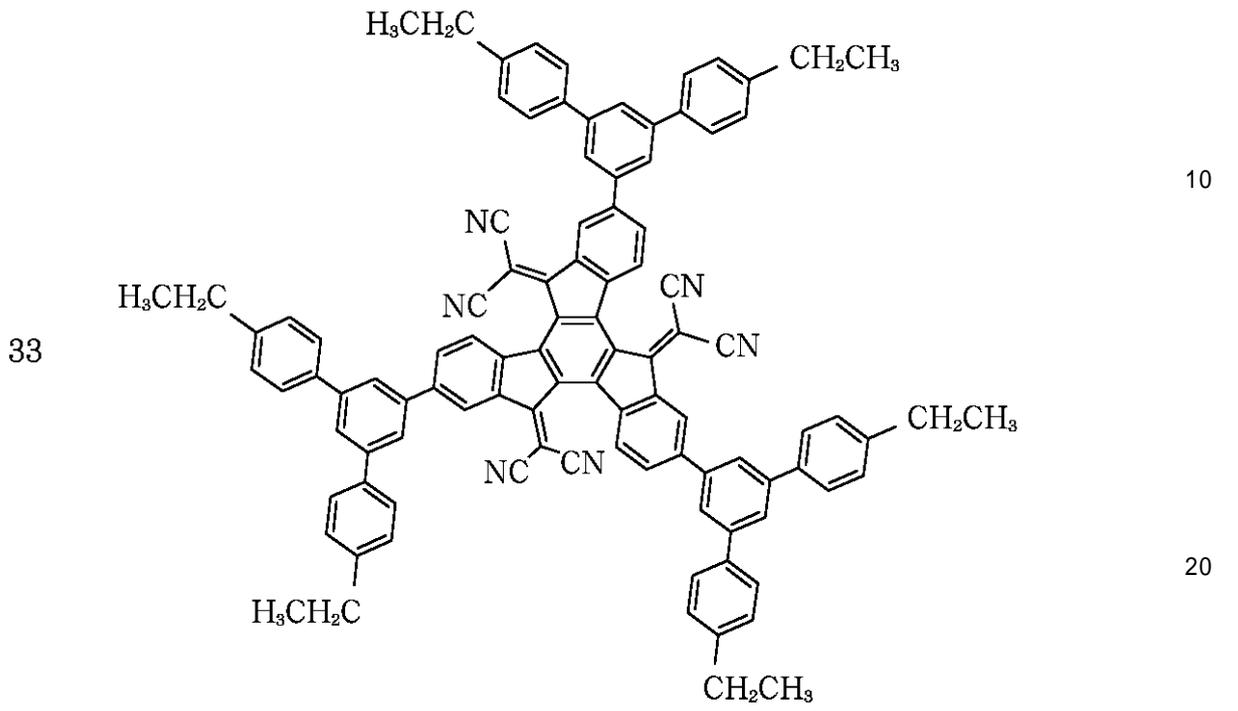
【 0 0 4 3 】
【 化 2 1 】



【 0 0 4 4 】
【 化 2 2 】

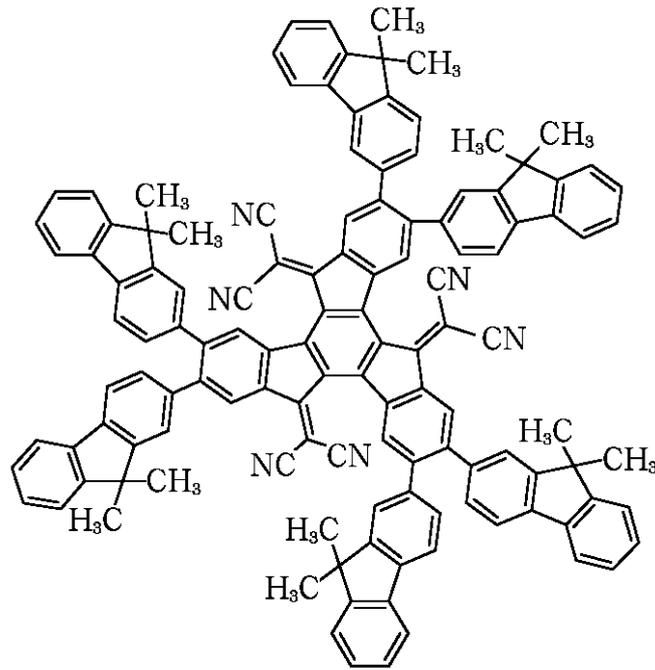


【 0 0 4 5 】
【 化 2 3 】



【 0 0 4 6 】
【 化 2 4 】

34



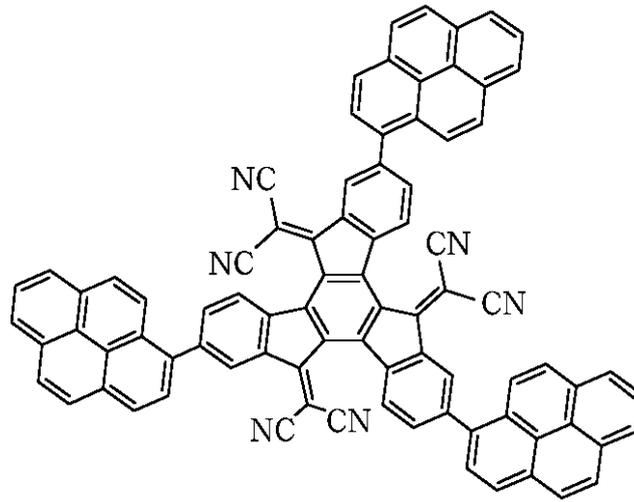
10

20

30

【 0 0 4 7 】
【 化 2 5 】

35



10

20

【0048】

上記例示化合物 No. 1 ~ 35 で本発明に用いられる有機化合物の例を示した。これら例示化合物は、No. 1 で示すトルキセノンおよびそのトルキセノンを由来とする化合物である。即ち例えば No. 2 のようなトルキセノンのキノン部位 ($>C=O$) をそのまま残した化合物であったり、あるいは例えば No. 9 のようなキノン部位の酸素を炭素に置き換え更に2つのシアン基をつけた化合物 (ジシアンメチル化)、あるいは例えば No. 11 のようにキノン部位の酸素を硫黄に置き換えた化合物、あるいは例えば No. 18 のようにキノン部位の酸素を炭素に置き換え更に2つの $-CF_3$ のようにフッ素系炭化水素をつけた化合物、あるいは例えば No. 19 のようにキノン部位の酸素を炭素に置き換え、更にその先に環構造化合物をつけた化合物、あるいは例えば No. 22 のようにキノン部位の酸素を窒素に置き換えた化合物、等である。トルキセンは中心骨格が6員環 (骨格構造が6角形) であり、その6員環の3方は5員環 (骨格構造が5角形) となっている。そして更にそれら3つの5員環はそれぞれ6員環がある。

30

【0049】

本発明で好ましく用いられる有機化合物は、そのような中心部位に相当する6員環とその3方にある5員環、そしてそれら5員環にあり且つ先の中心部位に相当する6員環とは別の6員環といった基本的な骨格があればよいのは先の例示化合物 No. 1 ~ 35 に示したとおりであるが、例えば No. 9 や No. 22 のようにキノン部位ならば $>C=O$ の“O”に相当する部位が必ずしも3部位ともおなじ部位で置換されていなくても良く、少なくとも1部位が他の部位と異なる部位であってもよい。

40

【0050】

本発明における縮合多環化合物は、たとえば “Angew. Chem. Int. Ed. Engl.”, 31, 1101, 1992、あるいは “Tetrahedron Lett.”, 38, 1081, 1997 および “Tetrahedron Lett.”, 40, 8625, 1999 などに記載されている公知の方法で合成できる。

【0051】

50

前者の文献には、トルキセノンの合成方法が記載されており、後者の文献には先のキノン部位 ($>C=O$) をジシアンメチル化させる方法が記載されている。

【0052】

本発明における一般式 [I] ~ 一般式 [I I I] で示される縮合多環化合物は、従来の化合物に比べさまざまな点において有用である。たとえば、電子注入性、電子輸送性、ホールプロッキング性あるいは耐久性の少なくとも何れかの点、あるいはすべての点において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、特に電子注入層、電子輸送層およびホールプロッキング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。

【0053】

次に、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一对の電極と、該一对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一般式 [I] ~ 一般式 [I I I] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする。

【0054】

中でも本発明の有機発光素子は、有機化合物を含む層のうち機能的に電子注入層や電子輸送層、そしてホールプロッキング層に相当する層のいずれかがあれば、少なくともこれら電子注入層、電子輸送層またはホールプロッキング層のいずれかに、前記縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することが好ましい。

【0055】

本発明の有機発光素子においては、上記一般式 [I] ~ 一般式 [I I I] で示される縮合多環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 $10 \mu\text{m}$ 以下で、好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の厚みに薄膜化することが好ましい。

【0056】

図1 ~ 図6に本発明の有機発光素子の好ましい例を示す。

図1は本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。図1は基板1上に陽極2、発光層3及び陰極4を順次設けた構成のものである。こ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。

【0057】

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、発光層とは、ホール輸送層5あるいは電子輸送層6のいずれかということができる。

【0058】

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。

【0059】

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に対して電子注入層7を陰極側に挿入した構成であり、陰極と電子輸送層の密着性改善あるいは電子

10

20

30

40

50

の注入性改善に効果があり、低電圧化に効果的である。

【0060】

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が陰極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、電子輸送層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。

【0061】

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。

10

【0062】

本発明に用いられる一般式[I]～一般式[III]で示される縮合多環化合物は、従来の化合物に比べ電子注入性、電子輸送性、ホールブロッキング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。

【0063】

特に、本発明の縮合多環化合物を用いた有機層は、電子注入層、電子輸送層およびホールブロッキング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。

【0064】

本発明は、電子注入層、電子輸送層およびホールブロッキング層の構成成分として一般式[I]～一般式[III]で示される縮合多環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、つまり同じ層中に混在（混合）させた状態で使用することもできる。

20

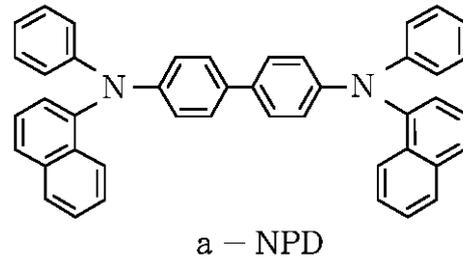
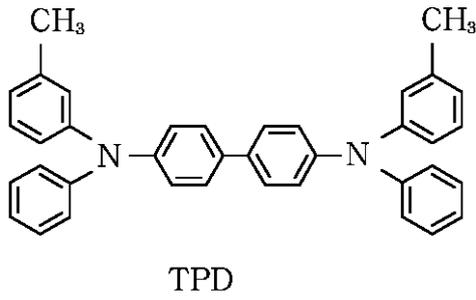
【0065】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

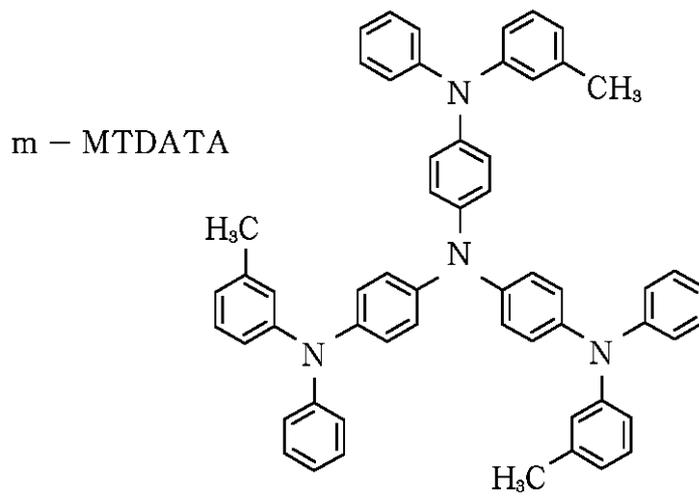
【0066】

【化26】

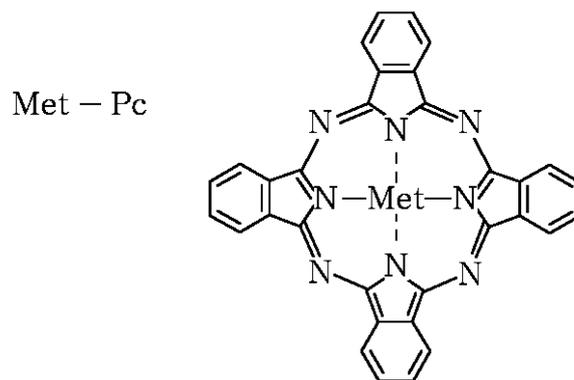
ホール輸送性化合物



10



20



30

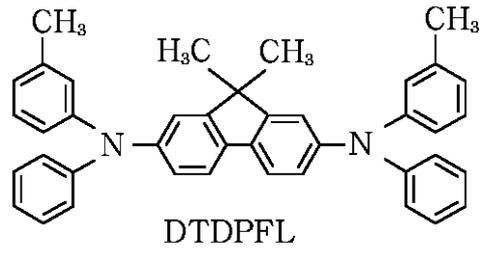
Met = Cu , Mg , AlCl , TiO₂ , SnCl₂ 等

40

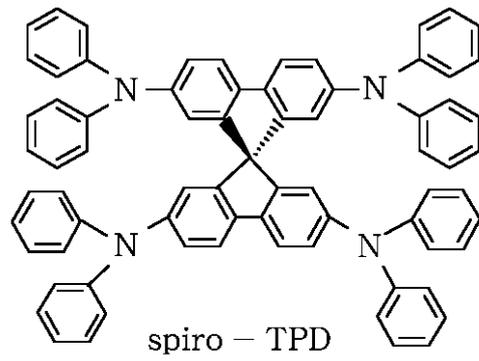
【 0 0 6 7 】

【 化 2 7 】

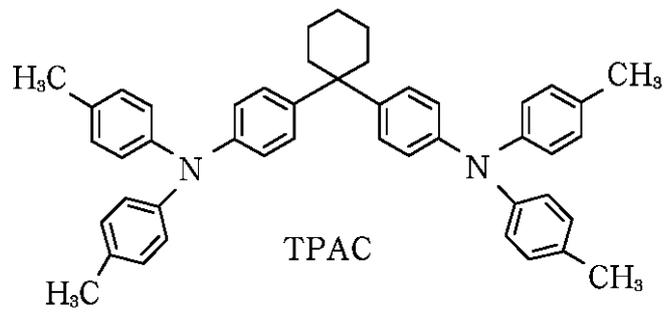
ホール輸送性化合物



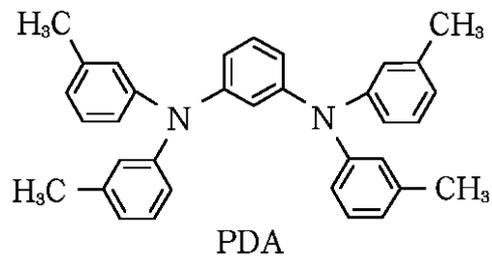
10



20



30

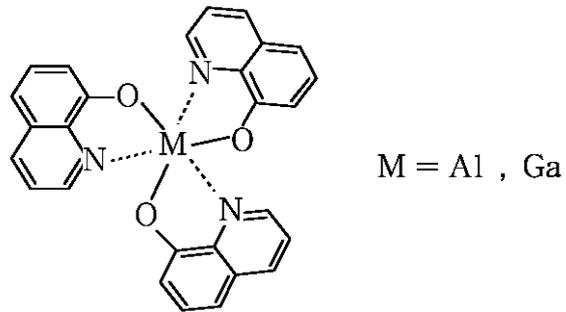


40

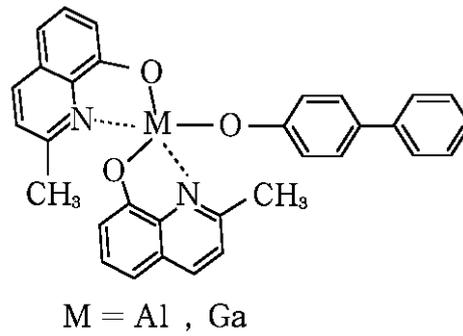
【 0 0 6 8 】

【 化 2 8 】

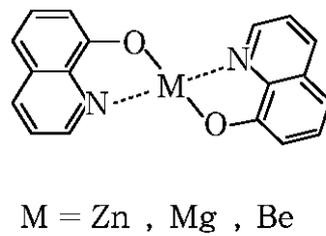
電子輸送性発光材料



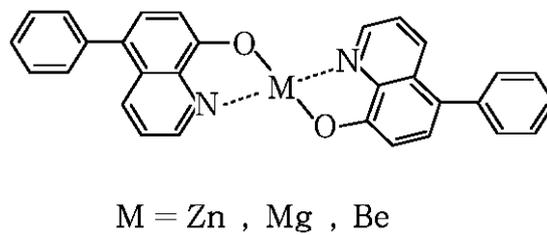
10



20



30

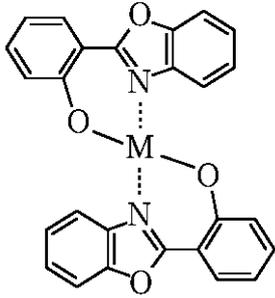


40

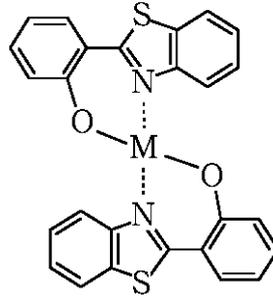
【 0 0 6 9 】

【 化 2 9 】

電子輸送性発光材料

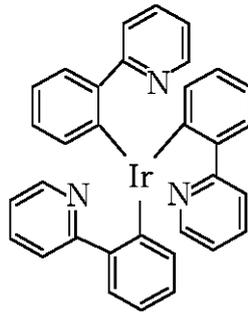


M = Zn , Mg , Be

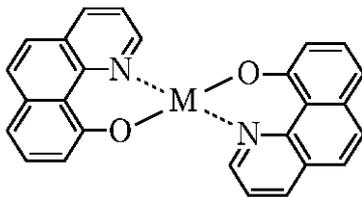


M = Zn , Mg , Be

10

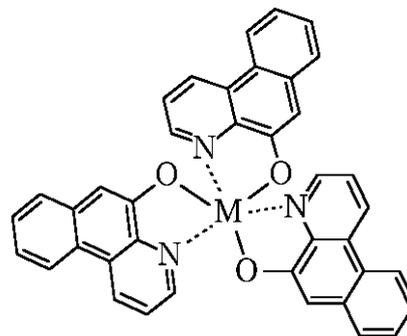


20



M = Zn , Mg , Be

30



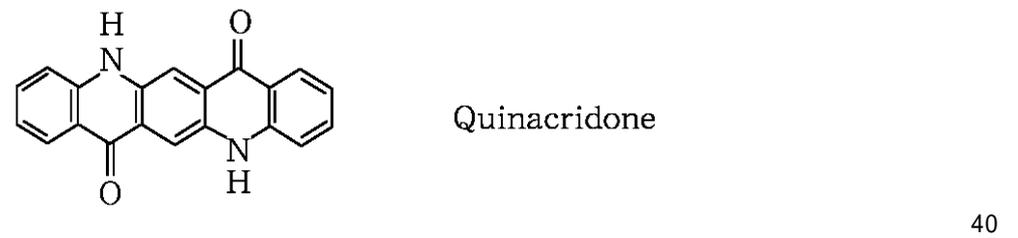
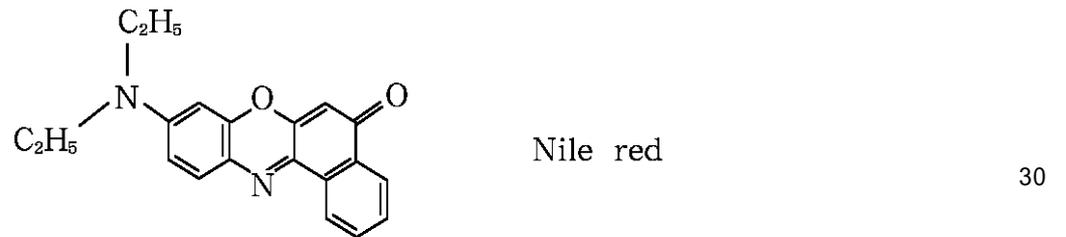
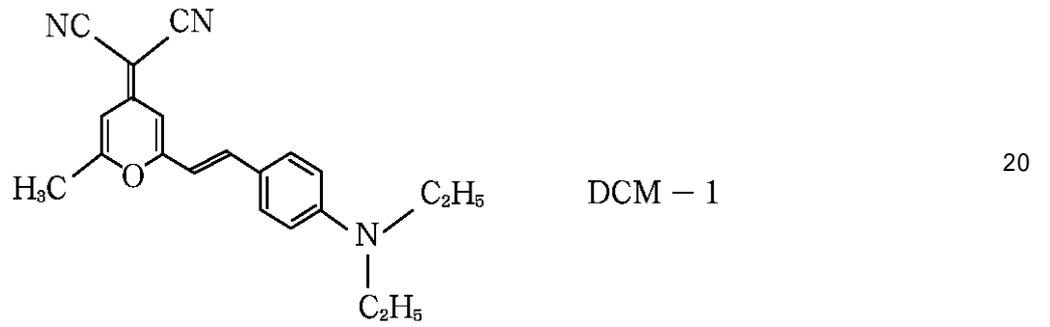
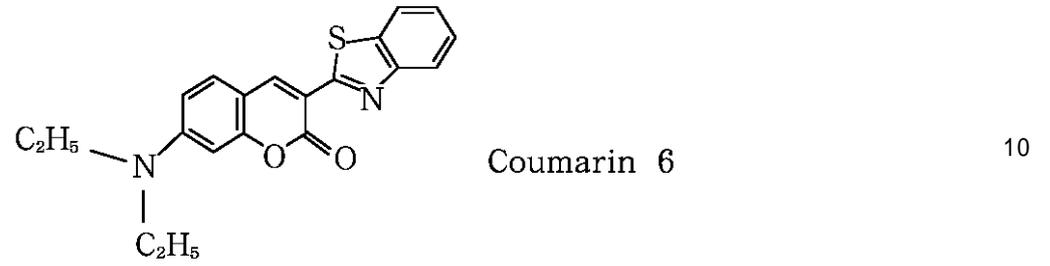
M = Al , Ga

40

【 0 0 7 0 】

【 化 3 0 】

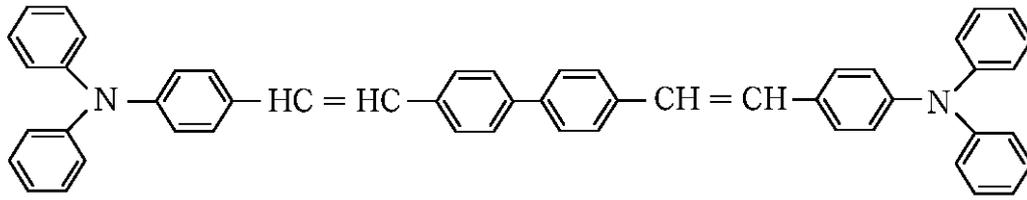
発光材料



【 0 0 7 1 】

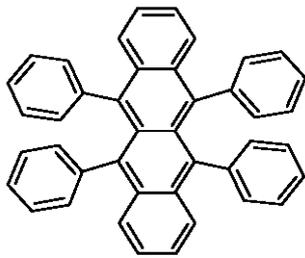
【 化 3 1 】

発光材料

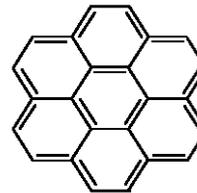


10

DPABVi



Rubrene



Coronene

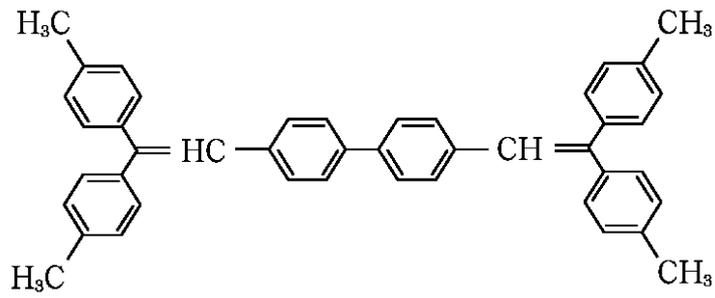
20

【 0 0 7 2 】

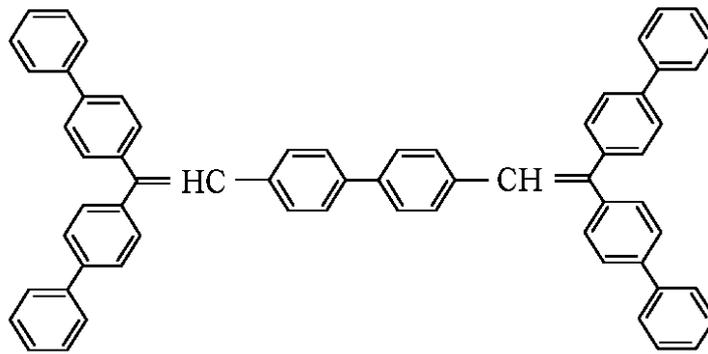
【 化 3 2 】

30

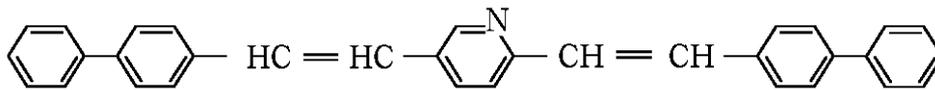
発光層マトリックス材料および電子輸送材料



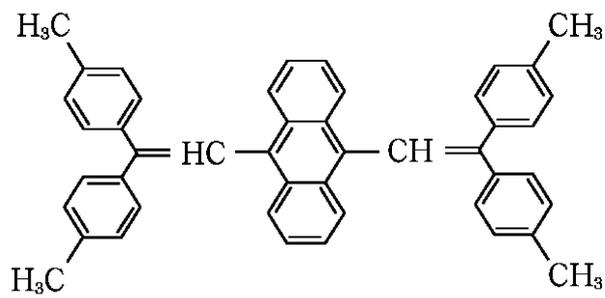
10



20



30

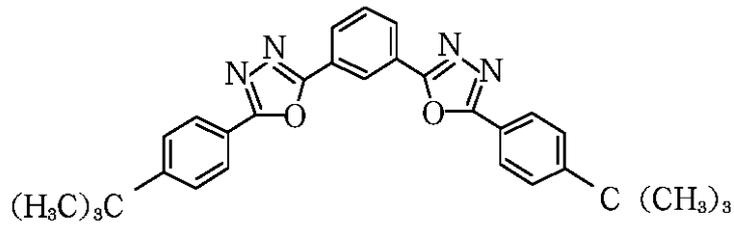


40

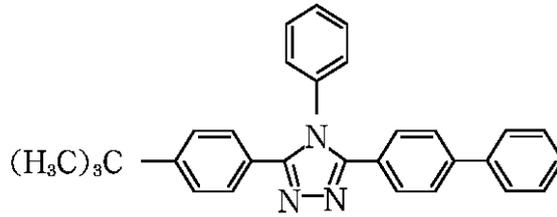
【 0 0 7 3 】

【 化 3 3 】

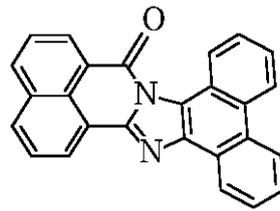
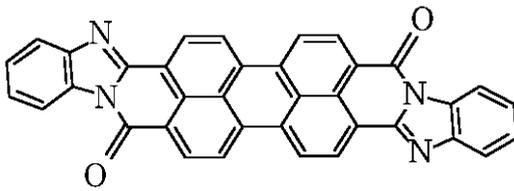
発光層マトリックス材料および電子輸送材料



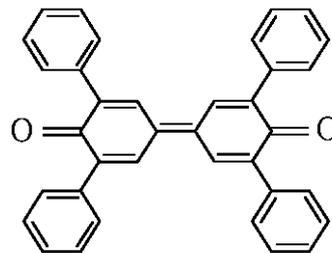
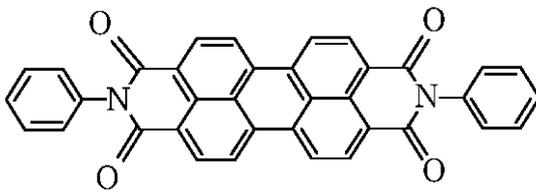
10



20



30

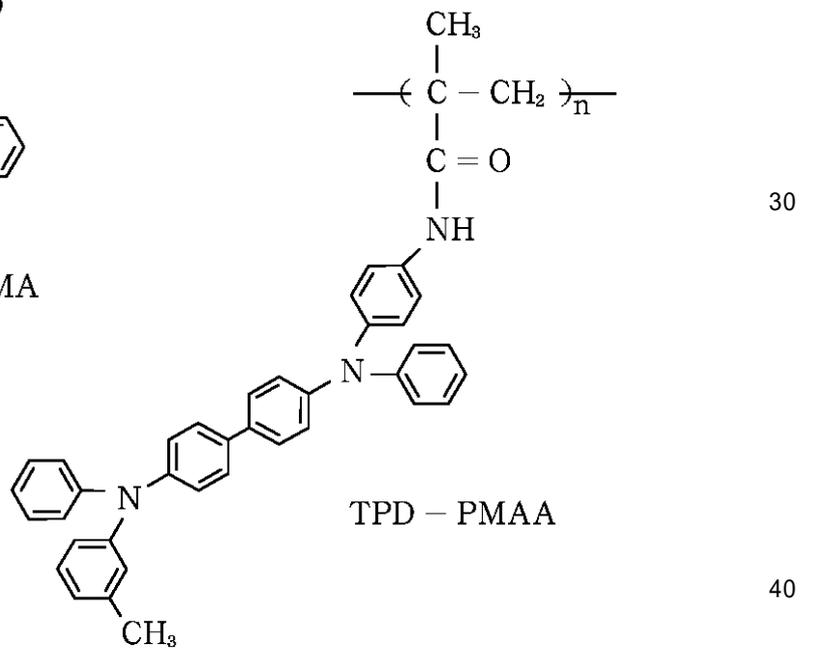
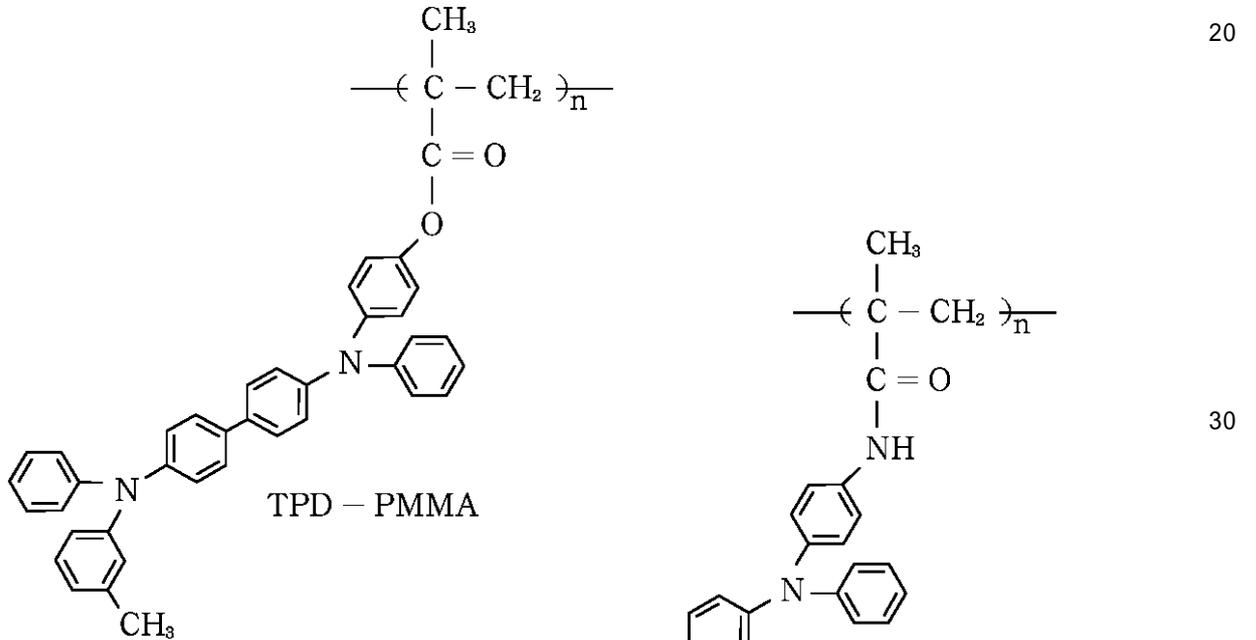
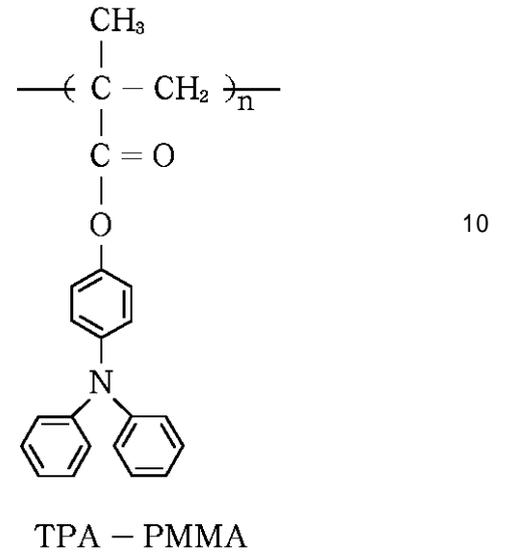
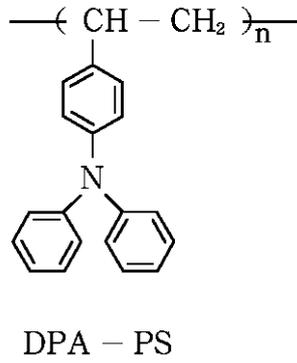
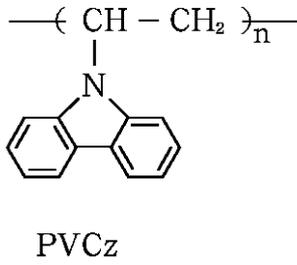


40

【 0 0 7 4 】

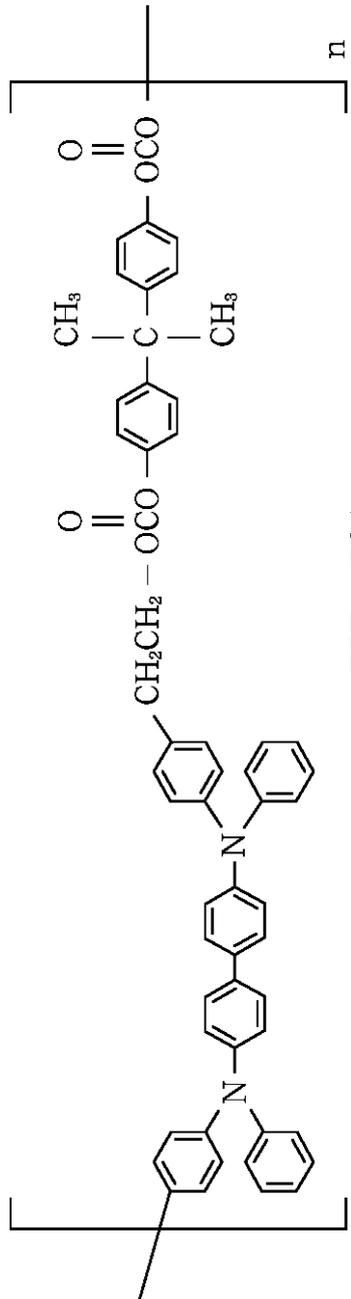
【 化 3 4 】

ポリマー系ホール輸送性材料

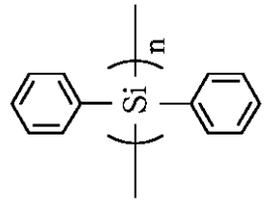


【 0 0 7 5 】
【 化 3 5 】

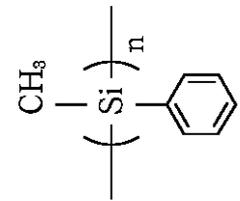
ポリマー系ホール輸送性材料



TPD-PCA

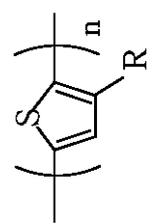


10



20

Poly silicone



30

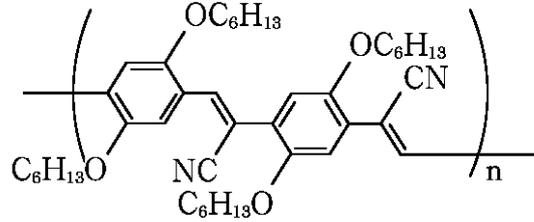
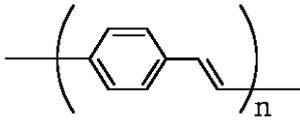
R : C₆H₁₃ , C₈H₁₇ , C₁₂H₂₅

Poly thiophene

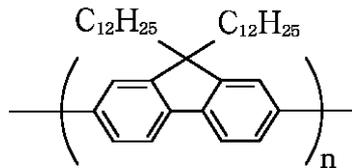
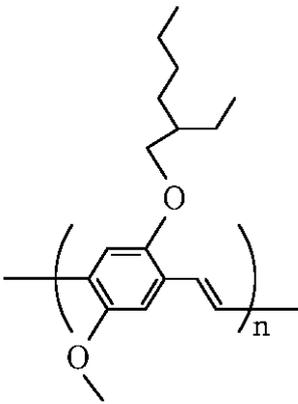
40

【 0 0 7 6 】
【 化 3 6 】

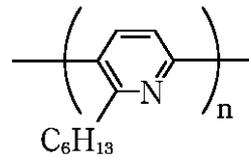
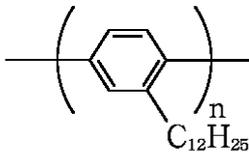
ポリマー系発光材料および電荷輸送性材料



10



20



30

40

【0077】

本発明の有機発光素子において、一般式 [I] ~ 一般式 [I I I] で示される縮合多環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、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。

【0078】

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

50

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。

【0079】

混合比は、縮合多環化合物1重量部に対し、結着性樹脂0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部が望ましい。

【0080】

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。

10

【0081】

一方、陰極材料としては仕事関数の小さなものがよく、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体あるいは複数の合金として用いることができる。酸化錫インジウム(ITO)等の金属酸化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。

20

【0082】

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。

【0083】

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。

30

【0084】

【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。

【0085】

実施例1

図4に示す構造の有機発光素子を作成した。

40

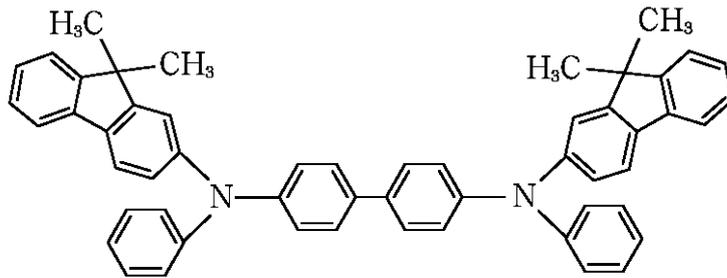
基板1としてのガラス基板上に、陽極2としての酸化錫インジウム(ITO)をスパッタ法にて120nmの膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール(IPA)で順次超音波洗浄し、次いでIPAで煮沸洗浄後乾燥した。さらに、UV/オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

【0086】

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20nmの膜厚で成膜しホール輸送層5を形成した。

【0087】

【化37】



10

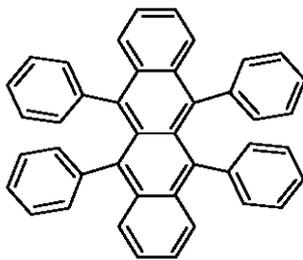
【0088】

さらに下記構造式で示されるルブレンおよびアルミニウムトリスキノリノール（重量比1：20）を真空蒸着法により20nmの膜厚で成膜し発光層3を形成した後、アルミニウムトリスキノリノールを真空蒸着法により40nmの膜厚で成膜し電子輸送層6を形成した。

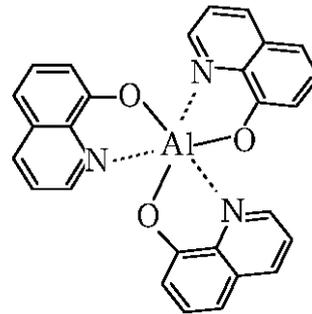
【0089】

【化38】

20



ルブレン



アルミニウムトリスキノリノール

30

【0090】

さらに例示化合物No. 1で示される縮合多環化合物を真空蒸着法により10nmの膜厚で成膜し電子注入層7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

【0091】

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150nmの金属層膜を形成した。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。

【0092】

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 4.5 mA/cm^2 の電流密度で電流が素子に流れ、 880 cd/m^2 の輝度で黄色の発光が観測された。

【0093】

50

さらに、窒素雰囲気下で電流密度を 4.0 mA/cm^2 に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 810 cd/m^2 から 100 時間後 790 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

【0094】

実施例 2 ~ 15

例示化合物 No. 1 に代えて、例示化合物 No. 4, 8, 10, 13, 16, 18, 20, 23, 24, 26, 28, 32, 34, 35 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。

その結果を表 1 に示す。

【0095】

比較例 1

電子注入層 7 を形成しなかった他は、実施例 1 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

その結果を表 2 に示す。

【0096】

比較例 2 ~ 4

例示化合物 No. 1 に代えて、下記構造式で示される比較化合物 No. 1, 2, 3 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。

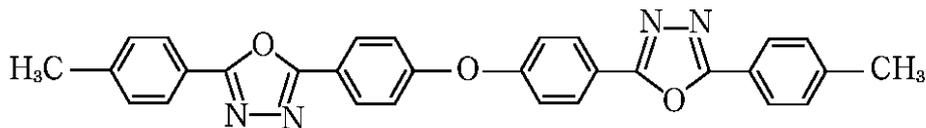
その結果を表 2 に示す。

【0097】

比較化合物 No. 1

【0098】

【化 39】



10

20

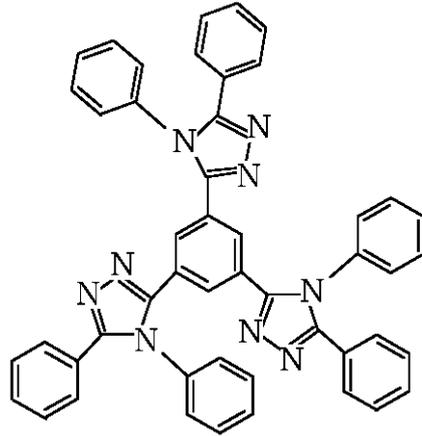
30

【0099】

比較化合物 No. 2

【0100】

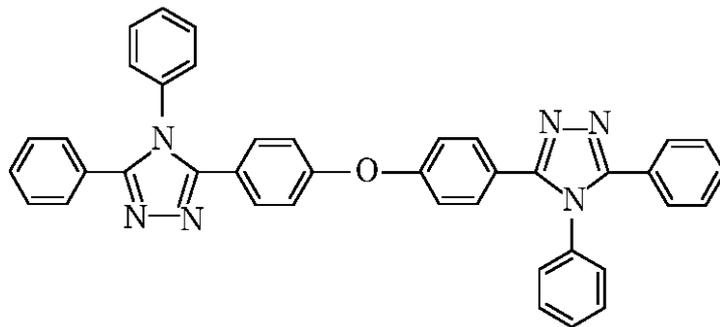
【化 40】



10

【0101】
比較化合物 No. 3
【0102】
【化41】

20



30

【0103】
【表1】

表 1

実施例 No.	例示 化合物 No.	初期		耐久 (電流密度 4.0mA/cm ²)	
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	初期輝度 (cd/m ²)	100時間後 輝度 (cd/m ²)
実施例 1	1	4	880	810	790
実施例 2	4	4	840	780	750
実施例 3	8	4	870	800	740
実施例 4	10	4	920	870	860
実施例 5	13	4	1050	990	960
実施例 6	16	4	1000	980	940
実施例 7	18	4	810	760	750
実施例 8	20	4	790	730	690
実施例 9	23	4	850	820	800
実施例 10	24	4	860	800	750
実施例 11	26	4	770	730	690
実施例 12	28	4	810	770	730
実施例 13	32	4	990	950	940
実施例 14	34	4	1020	950	930
実施例 15	35	4	960	920	890

10

20

30

40

【 0 1 0 4 】

【 表 2 】

表 2

比較例 No.	例示 化合物 No.	初期		耐久（電流密度 4.0mA/cm ² ）	
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	初期輝度 (cd/m ²)	100時間後 輝度 (cd/m ²)
比較例 1	なし	4	630	590	410
比較例 2	比較1	4	260	240	発光せず
比較例 3	比較2	4	490	480	40
比較例 4	比較3	4	190	180	発光せず

10

20

【0105】

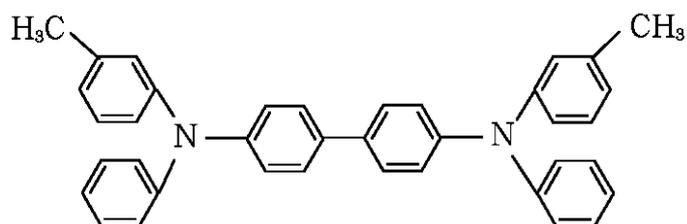
実施例 16

図 3 に示す構造の有機発光素子を作成した。

実施例 1 と同様な透明導電性支持基板の上に、下記構造式で示される化合物を真空蒸着法により 40 nm の膜厚で成膜しホール輸送層 5 を形成した。

【0106】

【化 4 2】



30

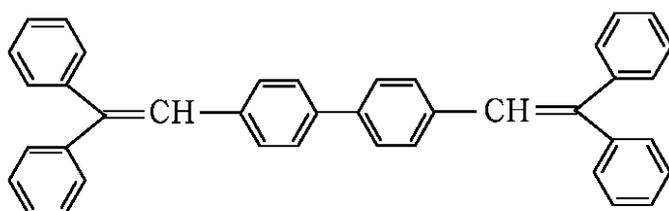
40

【0107】

さらに下記構造式で示される化合物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。

【0108】

【化 4 3】



10

【0109】

さらに例示化合物No. 2で示される縮合多環化合物を真空蒸着法により40nm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0.2~0.3nm/secの条件で成膜した。

【0110】

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150nmの金属層膜を形成し、図3に示す構造の素子を作成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は1.0~1.2nm/secの条件で成膜した。

20

【0111】

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、8Vの直流電圧を印加すると 7.6 mA/cm^2 の電流密度で電流が素子に流れ、 3800 cd/m^2 の輝度で青色の発光が観測された。

【0112】

さらに、窒素雰囲気下で電流密度を 7.0 mA/cm^2 に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度 3650 cd/m^2 から100時間後 3500 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

【0113】

実施例17~30

例示化合物No. 2に代えて、例示化合物No. 6, 9, 12, 15, 17, 19, 21, 22, 25, 27, 29, 30, 31, 33を用いた他は実施例16と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

30

その結果を表3に示す。

【0114】

比較例5~7

例示化合物No. 2に代えて、比較化合物No. 1, 2, 3を用いた他は実施例16と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

その結果を表4に示す。

【0115】

【表3】

40

表 3

実施例 No.	例示 化合物 No.	初期		耐久 (電流密度 7.0mA/cm ²)	
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	初期輝度 (cd/m ²)	100時間後 輝度 (cd/m ²)
実施例 16	2	8	3800	3650	3500
実施例 17	6	8	3150	3100	2950
実施例 18	9	8	3200	3100	2900
実施例 19	12	8	4600	4300	4150
実施例 20	15	8	4850	4450	4100
実施例 21	17	8	4450	4400	4100
実施例 22	19	8	2900	2700	2450
実施例 23	21	8	3350	3200	3000
実施例 24	22	8	2800	2500	2300
実施例 25	25	8	3050	2800	2550
実施例 26	27	8	3850	3500	3350
実施例 27	29	8	3700	3500	3350
実施例 28	30	8	4300	4000	3850
実施例 29	31	8	4000	3800	3600
実施例 30	33	8	3550	3400	3300

10

20

30

40

【 0 1 1 6 】

【 表 4 】

表 4

比較例 No.	例示 化合物 No.	初期		耐久（電流密度 7.0mA/cm ² ）	
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	初期輝度 (cd/m ²)	100時間後 輝度 (cd/m ²)
比較例 5	比較1	8	350	310	発光せず
比較例 6	比較2	8	730	670	90
比較例 7	比較3	8	230	220	発光せず

10

20

【0117】

実施例 3 1

図 5 に示す構造の有機発光素子を作成した。

実施例 1 と同様にホール輸送層 5 および発光層 3 を形成した。

さらに例示化合物 No. 3 で示される縮合多環化合物を真空蒸着法により 10 nm の膜厚で成膜しホールブロッキング層 8 を形成した。

【0118】

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

【0119】

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 150 nm の金属層膜を形成し、図 5 に示す構造の素子を作成した。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。

【0120】

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 7.1 mA/cm^2 の電流密度で電流が素子に流れ、 7500 cd/m^2 の輝度で黄色の発光が観測された。

40

【0121】

さらに、窒素雰囲気下で電流密度を 7.0 mA/cm^2 に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 7300 cd/m^2 から 100 時間後 6950 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

【0122】

実施例 3 2 ~ 3 5

例示化合物 No. 3 に代えて、例示化合物 No. 5, 7, 11, 14 を用いた他は実施例 3 1 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

その結果を表 5 に示す。

【0123】

50

比較例 8 ~ 10

例示化合物 No. 3 に代えて、比較化合物 No. 1、2、3 を用いた他は実施例 31 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

その結果を表 5 に示す。

【0124】

【表 5】

表 5

実施例 No.	例示 化合物 No.	初期		耐久 (電流密度 7.0mA/cm ²)	
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	初期輝度 (cd/m ²)	100 時間後 輝度 (cd/m ²)
実施例 31	3	8	7500	7300	6950
実施例 32	5	8	9350	9000	8600
実施例 33	7	8	8100	7950	7300
実施例 34	11	8	6800	6600	6200
実施例 35	14	8	7050	6900	6450
比較例 8	比較1	8	1350	1300	190
比較例 9	比較2	8	2600	2450	600
比較例 10	比較3	8	950	900	50

【0125】

【発明の効果】

以上説明のように、本発明の一般式 [I] ~ 一般式 [I I I] で示される縮合多環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効果が得られる。

特に本発明の縮合多環化合物を含有する有機層は、電子注入層、電子輸送層やホールプロッキング層として優れている効果が得られる。

【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。

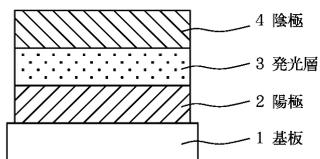
【図 5】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【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。

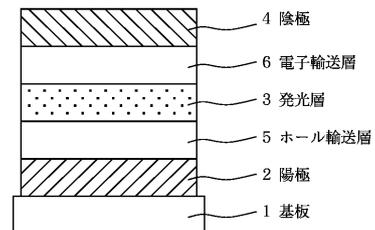
【符号の説明】

- 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 電子注入層
- 8 ホールブロッキング層

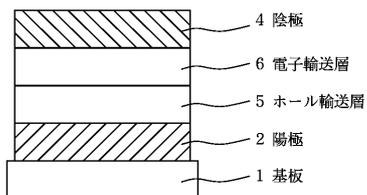
【図1】



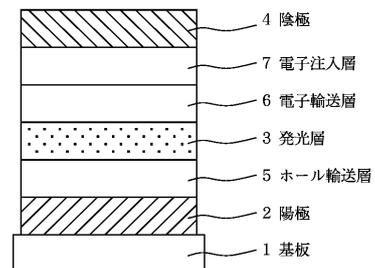
【図3】



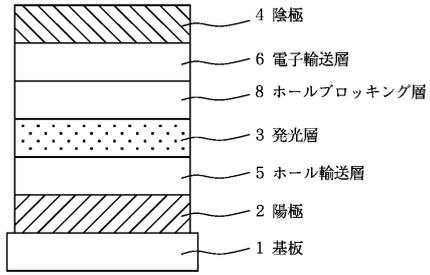
【図2】



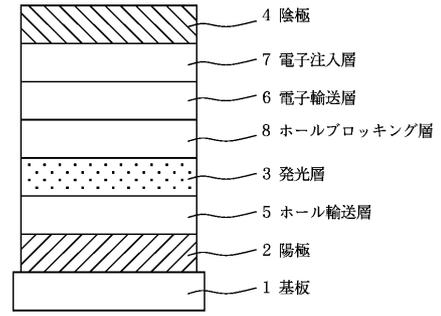
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 9 K 11/06 6 2 5

C 0 9 K 11/06 6 3 5

C 0 9 K 11/06 6 4 5

(72)発明者 上野 和則

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 磯貝 香苗

(56)参考文献 Kochurani Jacob,James Y. Becker,Arkady Ellern,Vladimir Khoborkovsky , Syntesis of Novel
Truxenequinone Based Electron Acceptors , Tetrahedron Letters , 米国 , Elsevier , 1 9
9 9 年 , 40 , 8625-8628

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

H01L 51/50

C09K 11/06

G03G 5/06

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)