

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4566962号
(P4566962)

(45) 発行日 平成22年10月20日(2010.10.20)

(24) 登録日 平成22年8月13日(2010.8.13)

(51) Int.Cl.	F I		
HO 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14		B
CO 9 K 11/06 (2006.01)	H O 5 B 33/22		B
	H O 5 B 33/22		D
	C O 9 K 11/06	6 1 0	
	C O 9 K 11/06	6 2 0	
請求項の数 12 (全 84 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2006-230669 (P2006-230669)	(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18年8月28日(2006.8.28)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(62) 分割の表示	特願2002-36804 (P2002-36804) の分割	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
原出願日	平成14年2月14日(2002.2.14)	(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
(65) 公開番号	特開2007-13199 (P2007-13199A)	(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
(43) 公開日	平成19年1月18日(2007.1.18)		
審査請求日	平成18年8月28日(2006.8.28)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-46225 (P2001-46225)		
(32) 優先日	平成13年2月22日(2001.2.22)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 有機発光素子

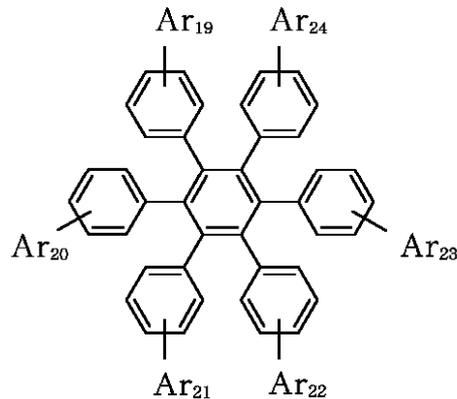
(57) 【特許請求の範囲】

【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 [V 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有機発光素子。

【化 1】

一般式 [VII]



10

(式中、Ar₁₉、Ar₂₀、Ar₂₁、Ar₂₂、Ar₂₃およびAr₂₄は置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。Ar₁₉、Ar₂₀、Ar₂₁、Ar₂₂、Ar₂₃およびAr₂₄は同じであっても異なってもよい。)

20

【請求項 2】

一般式 [VII] の Ar₁₉ 乃至 Ar₂₄ が、置換あるいは無置換のベンゼン環 3 個以上が縮合した縮合多環芳香族基である請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 3】

一般式 [VII] の Ar₁₉ 乃至 Ar₂₄ が、置換あるいは無置換のベンゼン環 4 個以上が縮合した縮合多環芳香族基である請求項 1 に記載の有機発光素子。

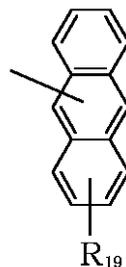
【請求項 4】

一般式 [VII] の Ar₁₉ 乃至 Ar₂₄ が、下記一般式 [VIII] で示される縮合多環芳香族基である請求項 2 に記載の有機発光素子。

30

【化 2】

一般式 [VIII]



40

(式中、R₁₉ 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、置換アミノ基またはシアノ基を表わす。)

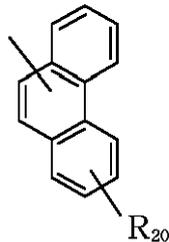
50

【請求項5】

一般式 [V I I] の Ar_{19} 乃至 Ar_{24} が、下記一般式 [I X] で示される縮合多環芳香族基である請求項 2 に記載の有機発光素子。

【化3】

一般式 [IX]



10

(式中、 R_{20} 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、置換アミノ基またはシアノ基を表わす。)

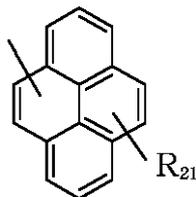
20

【請求項6】

一般式 [V I I] の Ar_{19} 乃至 Ar_{24} が、下記一般式 [X] で示される縮合多環芳香族基である請求項 2 または 3 に記載の有機発光素子。

【化4】

一般式 [X]



30

(式中、 R_{21} 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、置換アミノ基またはシアノ基を表わす。)

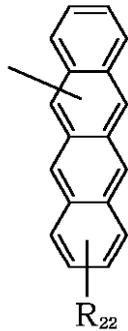
40

【請求項7】

一般式 [V I I] の Ar_{19} 乃至 Ar_{24} が、下記一般式 [X I] で示される縮合多環芳香族基である請求項 2 または 3 に記載の有機発光素子。

【化5】

一般式 [XI]



10

(式中、R₂₂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、置換アミノ基またはシアノ基を表わす。)

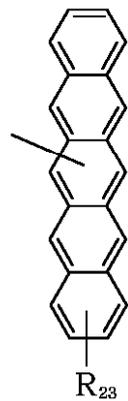
20

【請求項8】

一般式 [V I I] の Ar₁₉ 乃至 Ar₂₄ が、下記一般式 [X I I] で示される縮合多環芳香族基である請求項 2 または 3 に記載の有機発光素子。

【化6】

一般式 [XII]



30

(式中、R₂₃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、置換アミノ基またはシアノ基を表わす。)

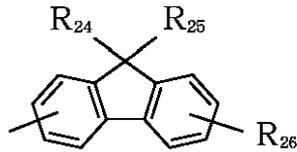
【請求項9】

一般式 [V I I] の Ar₁₉ 乃至 Ar₂₄ が、下記一般式 [X I I I] で示される縮合多環芳香族基である請求項 1 に記載の有機発光素子。

40

【化 7】

一般式 [XIII]



10

(式中、R₂₄、R₂₅、R₂₆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、置換アミノ基またはシアノ基を表わす。)

【請求項 10】

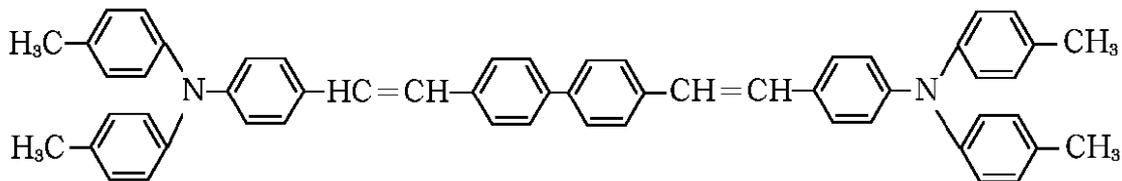
有機化合物からなる層のうち少なくとも電子輸送層または発光層が、一般式 [VII] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機発光素子。

20

【請求項 11】

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うち少なくとも発光層が、一般式 [VII] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種と下記構造式で示される化合物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。

【化 8】



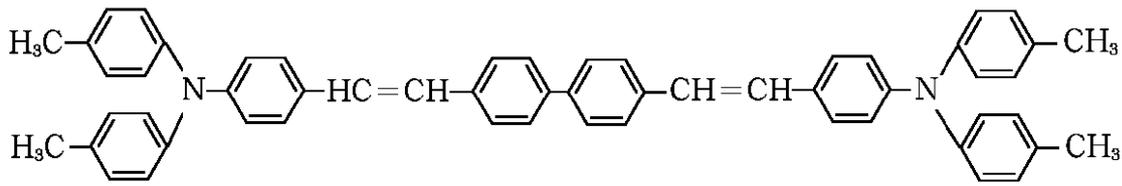
30

【請求項 12】

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からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、ホール輸送層がホール輸送材料と黄色の発光材料を含有し、発光層が一般式 [VII] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種と下記構造式で示される化合物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。

40

【化9】



【発明の詳細な説明】

10

【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】

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、米国特許4,885,211号等が挙げられる。

20

【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、特開平9-202878号公報、特開平9-227576号公報等に記載されている。

30

【0005】

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”, 347, 539 (1990)）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。

【0006】

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5,247,190号、米国特許5,514,878号、米国特許5,672,678号、特開平4-145192号公報、特開平5-247460号公報等が挙げられる。

40

【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輝度についての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（電流のリーク等が原因でダークスポットが生じること）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

50

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。

【0009】

電子輸送層や発光層などに用いる蛍光性有機化合物として、芳香族化合物や縮合多環芳香族化合物が数多く研究されている。例えば、特開平4-68076号公報、特開平5-32966号公報、特開平6-228552号公報、特開平6-240244号公報、特開平7-109454号公報、特開平8-311442号公報、特開平9-241629号公報、特開2000-26334号公報、特開2000-268964号公報などが挙げられるが、発光輝度や耐久性が十分に満足できるものは得られていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0010】

本発明の目的は、この様な技術に鑑みてなされたものであり、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。

【課題を解決するための手段】

【0014】

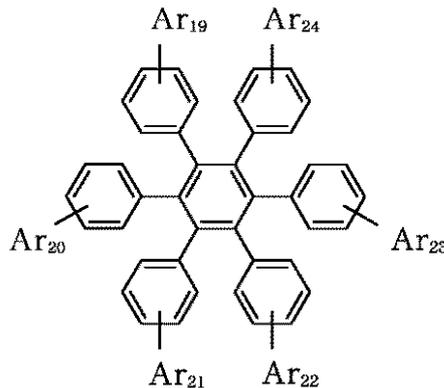
本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が下記一般式[VII]で示される縮合多環化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする。

20

【0015】

【化2】

一般式 [VII]



30

【0016】

(式中、Ar₁₉、Ar₂₀、Ar₂₁、Ar₂₂、Ar₂₃およびAr₂₄は置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。Ar₁₉、Ar₂₀、Ar₂₁、Ar₂₂、Ar₂₃およびAr₂₄は、同じであっても異なってもよい。)

40

【0017】

本発明の有機発光素子は、一般式[VII]のAr₁₉~Ar₂₄が、置換あるいは無置換のベンゼン環3個以上が縮合した縮合多環芳香族基であることが好ましい。

【0018】

本発明の有機発光素子は、一般式[VII]のAr₁₉~Ar₂₄が、置換あるいは無置換のベンゼン環4個以上が縮合した縮合多環芳香族基であることがより好ましい。

50

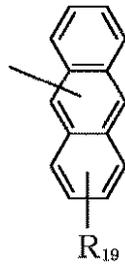
【 0 0 1 9 】

本発明の有機発光素子は、一般式 [V I I] の $A r_{19} \sim A r_{24}$ が、下記一般式 [V I I I] で示される縮合多環芳香族基であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

【化 3】

一般式 [VIII]



10

【 0 0 2 1 】

(式中、R₁₉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、置換アミノ基またはシアノ基を表わす。)

20

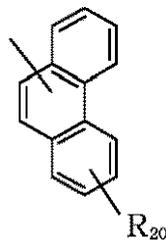
【 0 0 2 2 】

本発明の有機発光素子は、一般式 [V I I] の $A r_{19} \sim A r_{24}$ が、下記一般式 [I X] で示される縮合多環芳香族基であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

【化 4】

一般式 [IX]



30

【 0 0 2 4 】

(式中、R₂₀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、置換アミノ基またはシアノ基を表わす。)

40

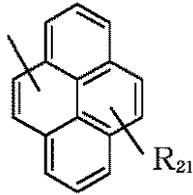
【 0 0 2 5 】

本発明の有機発光素子は、一般式 [V I I] の $A r_{19} \sim A r_{24}$ が、下記一般式 [X] で示される縮合多環芳香族基であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

【化5】

一般式 [X]



10

【0027】

(式中、R₂₁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、置換アミノ基またはシアノ基を表わす。)

【0028】

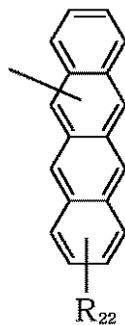
本発明の有機発光素子は、一般式 [VII] の Ar₁₉ ~ Ar₂₄ が、下記一般式 [XI] で示される縮合多環芳香族基であることが好ましい。

20

【0029】

【化6】

一般式 [XI]



30

【0030】

(式中、R₂₂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、置換アミノ基またはシアノ基を表わす。)

40

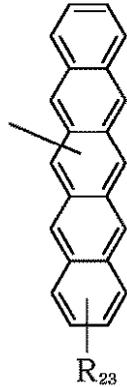
【0031】

本発明の有機発光素子は、一般式 [VII] の Ar₁₉ ~ Ar₂₄ が、下記一般式 [XII] で示される縮合多環芳香族基であることが好ましい。

【0032】

【化7】

一般式 [XII]



10

【0033】

(式中、R₂₃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、置換アミノ基またはシアノ基を表わす。)

20

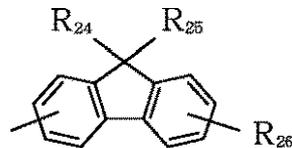
【0034】

本発明の有機発光素子は、一般式 [VII] の Ar₁₉ ~ Ar₂₄ が、下記一般式 [XII] で示される縮合多環芳香族基であることが好ましい。

【0035】

【化8】

一般式 [XIII]



30

【0036】

(式中、R₂₄、R₂₅、R₂₆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、置換アミノ基またはシアノ基を表わす。)

40

【0037】

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輸送層または発光層が、一般式 [VII] 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。

【0038】

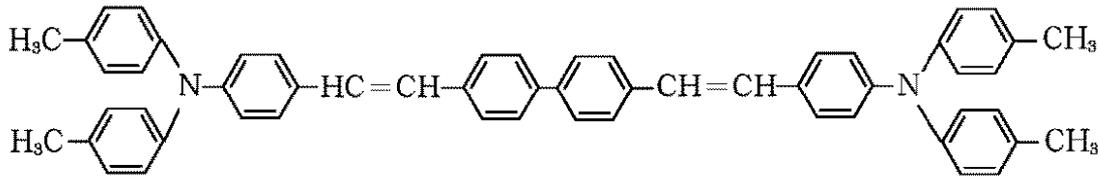
本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも発光層が、一般式 [VII] で示される縮合多

50

環化合物の少なくとも一種と下記構造式で示される化合物を含有することを特徴とする。

【0039】

【化9】



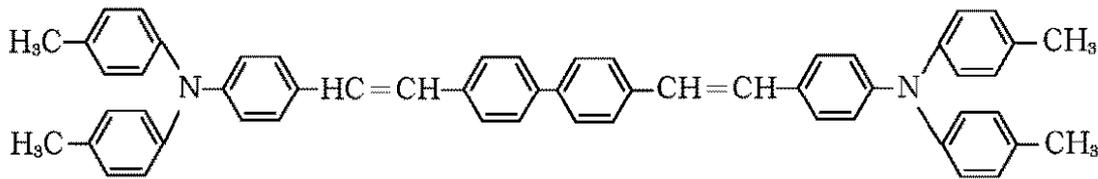
10

【0040】

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からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、ホール輸送層がホール輸送材料と黄色の発光材料を含有し、発光層が一般式 [VII] で示される縮合多環化合物の少なくとも一種と下記構造式で示される化合物を含有することを特徴とする。

【0041】

【化10】



20

【発明の効果】

【0042】

以上説明のように、本発明の一般式 [VII] で示される縮合多環化合物及びそれ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。特に本発明の縮合多環化合物を含有する有機層は、電子輸送層や発光層として優れる。またさらにホール/エキシトンブロッキング層としても優れている。

30

【0043】

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。

【発明を実施するための最良の形態】

【0044】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0045】

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上記一般式 [VII] で示される本発明の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

【0046】

上記一般式 [VII] における R₁₉ ~ R₂₆、Ar₁₉ ~ Ar₂₄ の置換基の具体例を以下に示す。

【0047】

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。

50

【0048】

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。

【0049】

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、などが挙げられる。

【0050】

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。なお、これらアリール基、複素環基には縮合環は含まない。

10

【0051】

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。

【0052】

水素原子およびシアノ基が挙げられる。

【0053】

縮合多環芳香族基としては、ナフチル基、アントラセニル基、フェナンスレニル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基などが挙げられ、好ましくは前記一般式 [V I I I] ~ [X I I I] で示される基が挙げられる。

20

【0054】

縮合多環複素環基としては、アクリジニル基、フルオレノニル基などが挙げられる。

【0055】

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、ニトロ基などが挙げられる。

30

【0056】

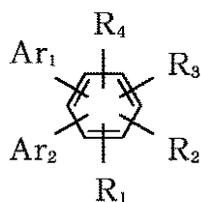
次に、本発明の縮合多環化合物の代表例である一般式 [V I I] と例示化合物 5 8 ~ 6 3 とを以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。またそれ以外の例は参考例である。

【0057】

【化 1 1】

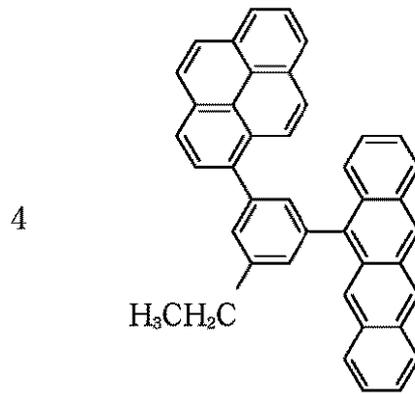
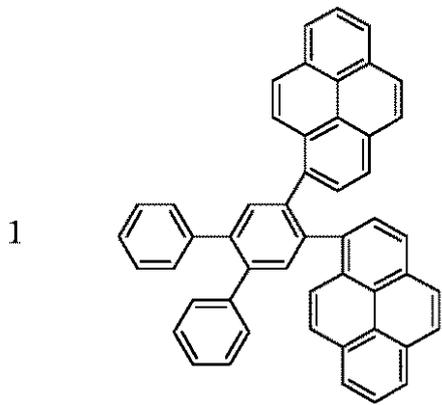
[化合物例]

一般式 [I]

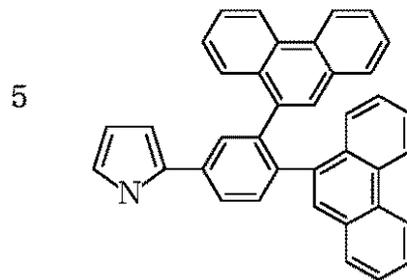
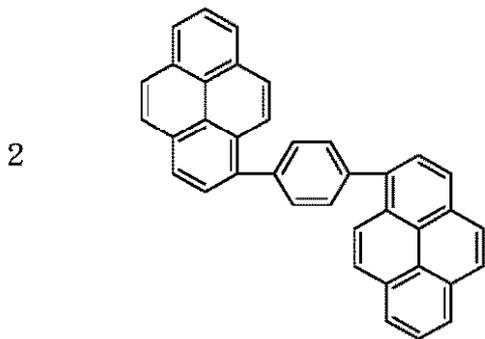


【 0 0 5 8 】

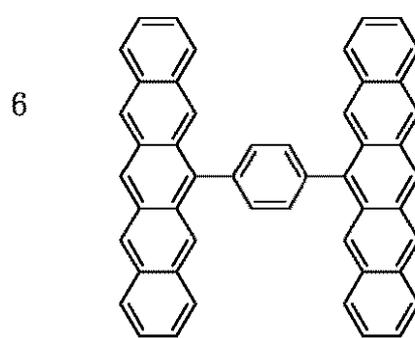
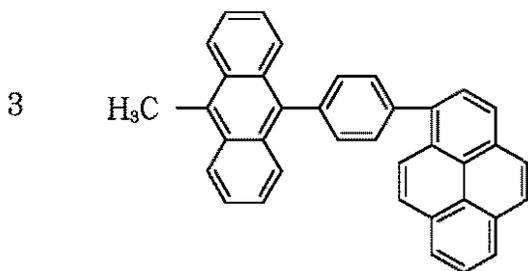
【化 1 2】



10



20

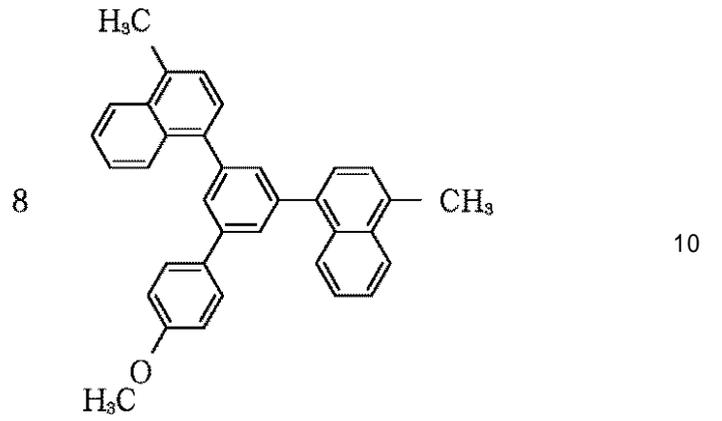
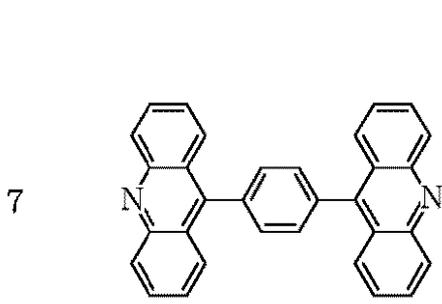


30

40

【 0 0 5 9 】

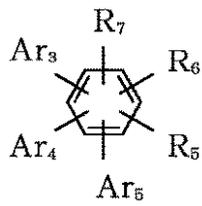
【化 1 3】



【 0 0 6 0 】
【化 1 4】

10
20

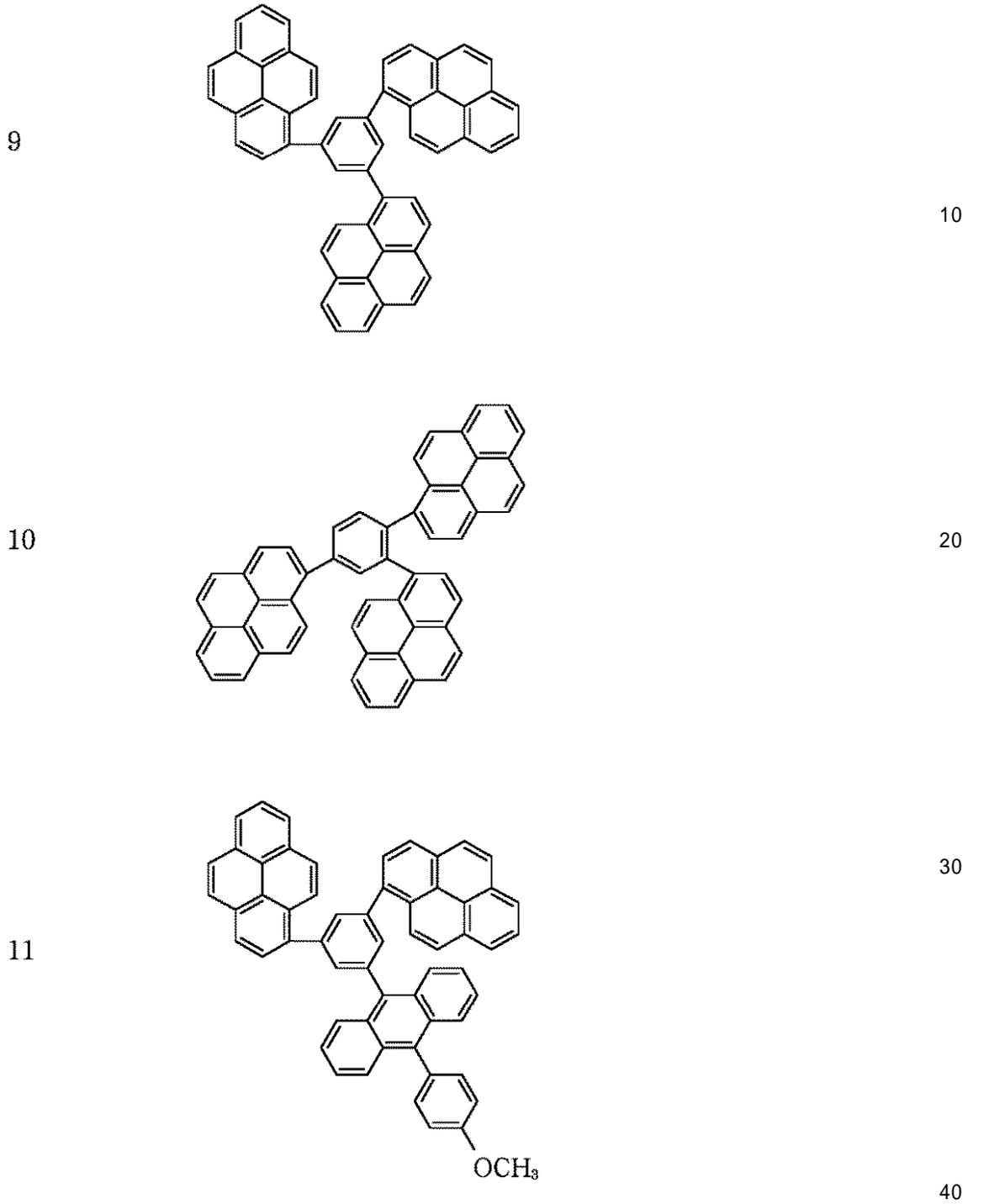
一般式 [II]



30

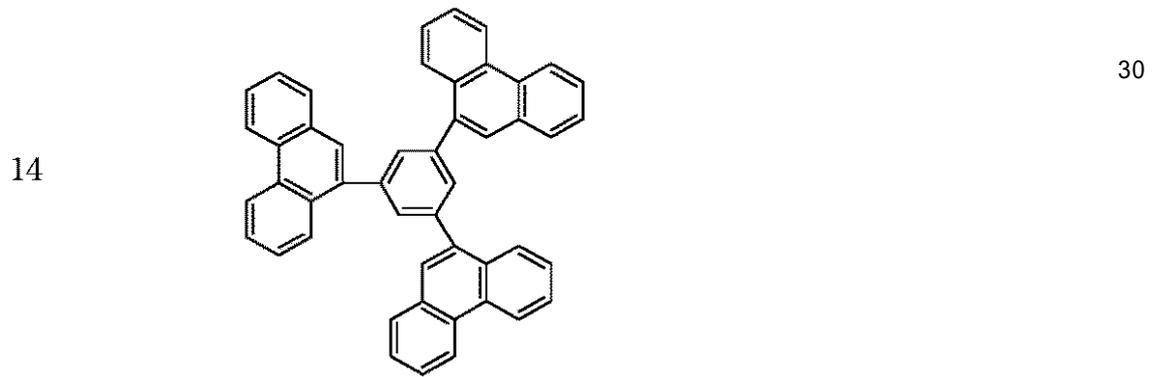
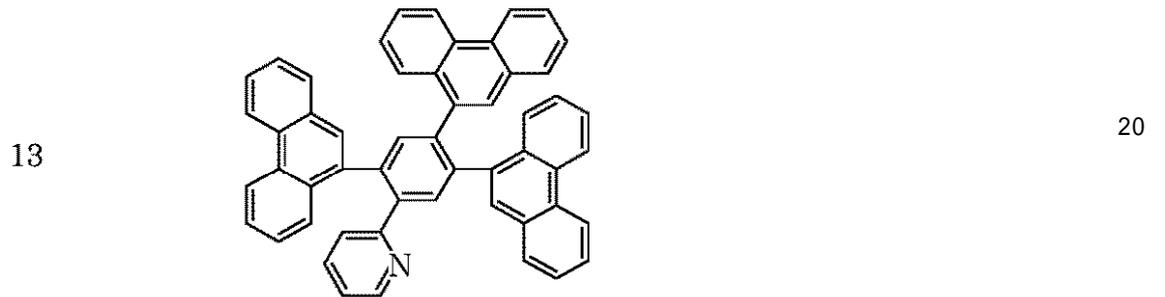
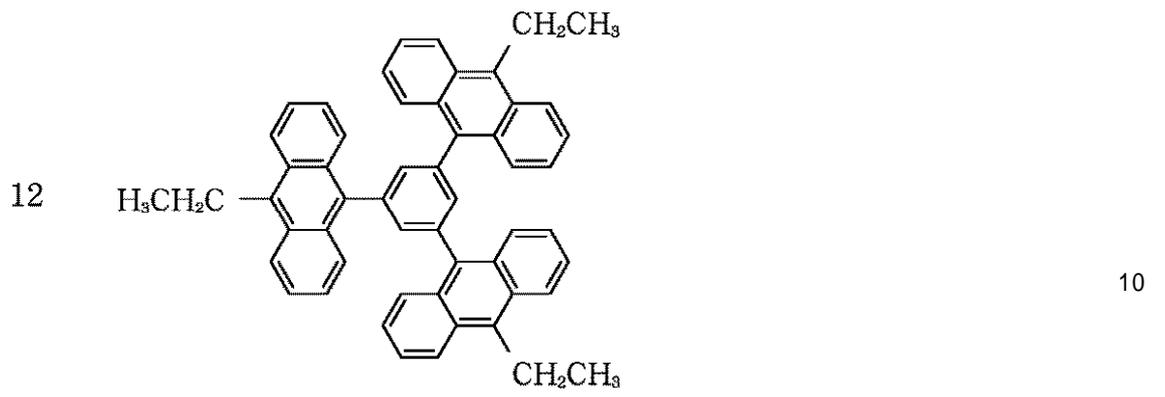
【 0 0 6 1 】

【化 1 5】



【 0 0 6 2 】

【化 1 6】

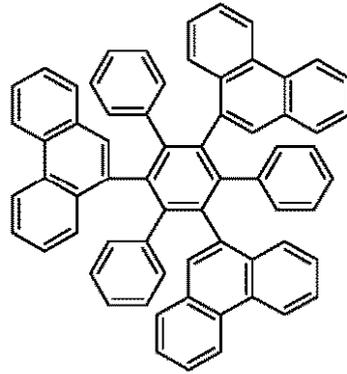


40

【 0 0 6 3 】

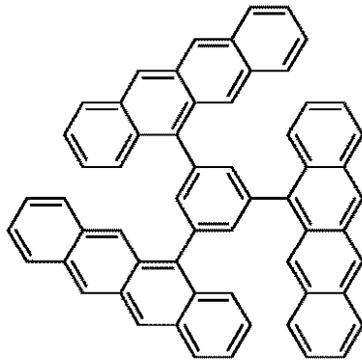
【化 1 7】

15



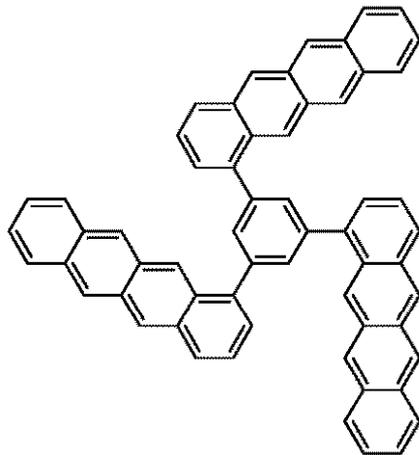
10

16



20

17

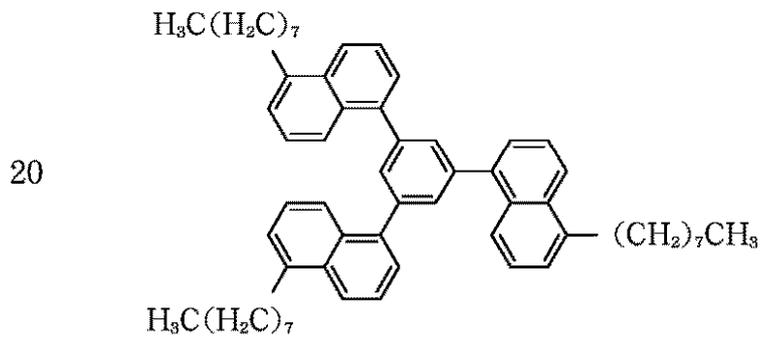
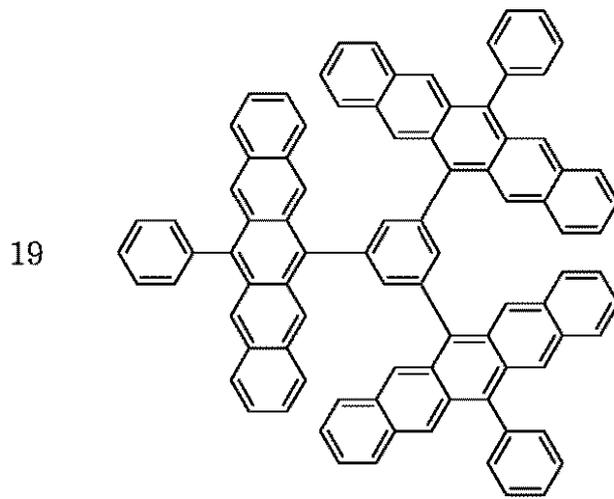
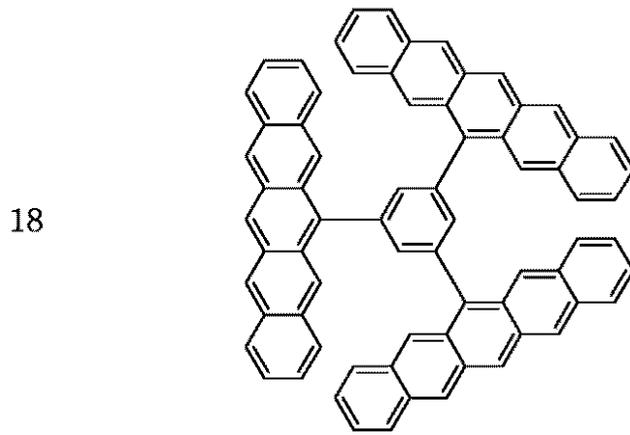


30

40

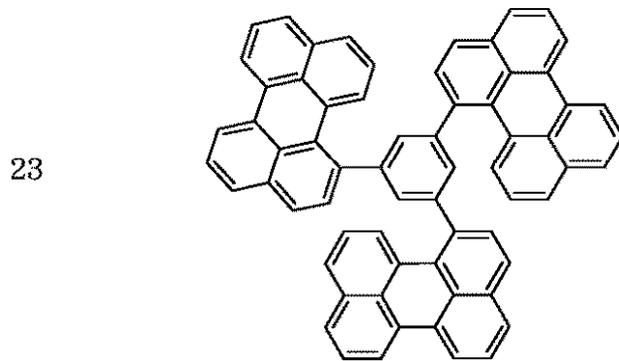
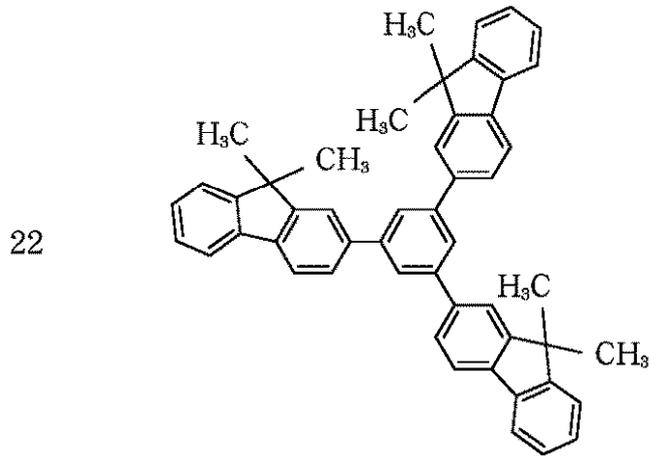
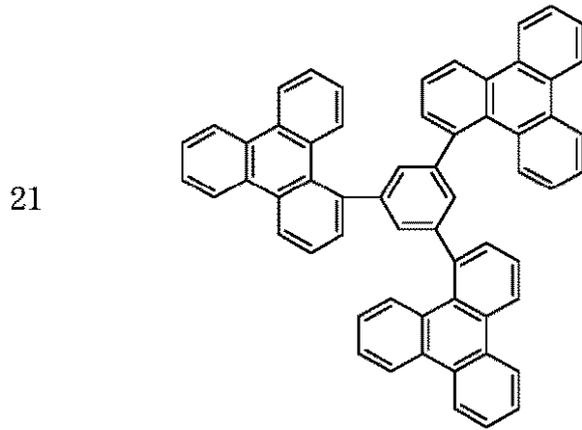
【 0 0 6 4 】

【化 1 8】



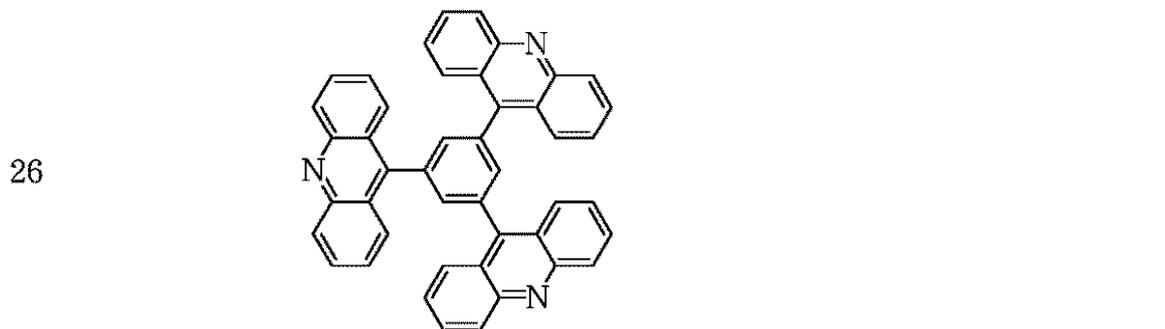
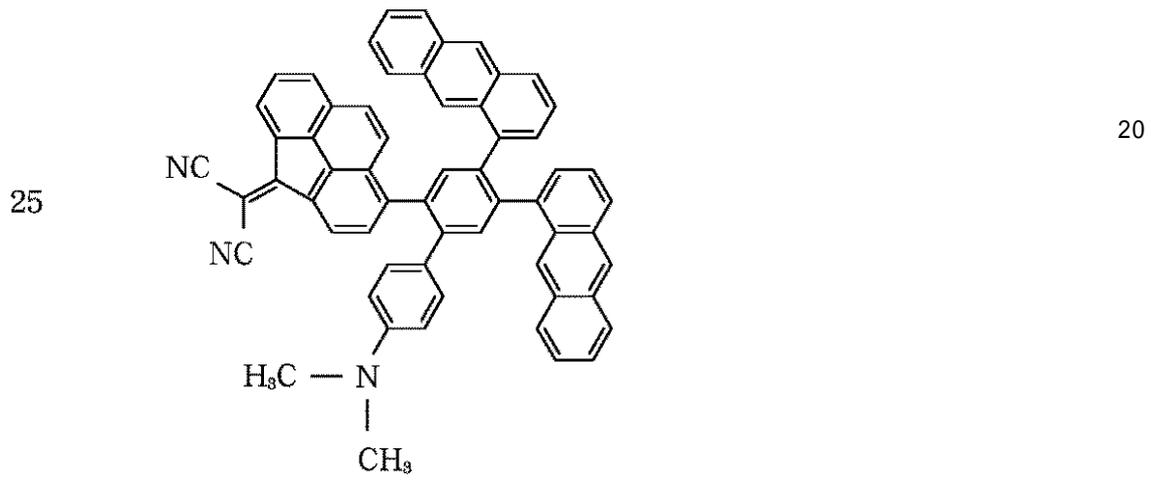
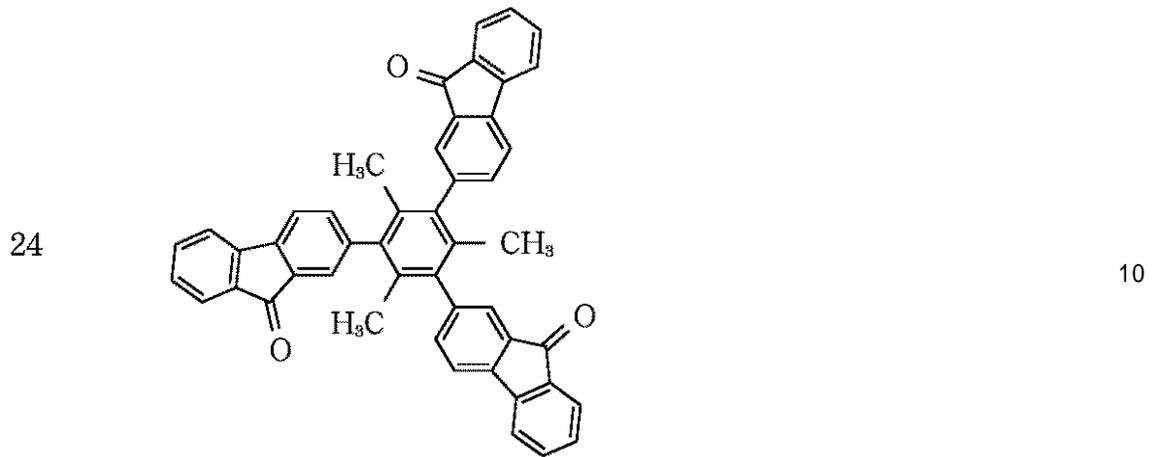
【 0 0 6 5 】

【化 1 9】



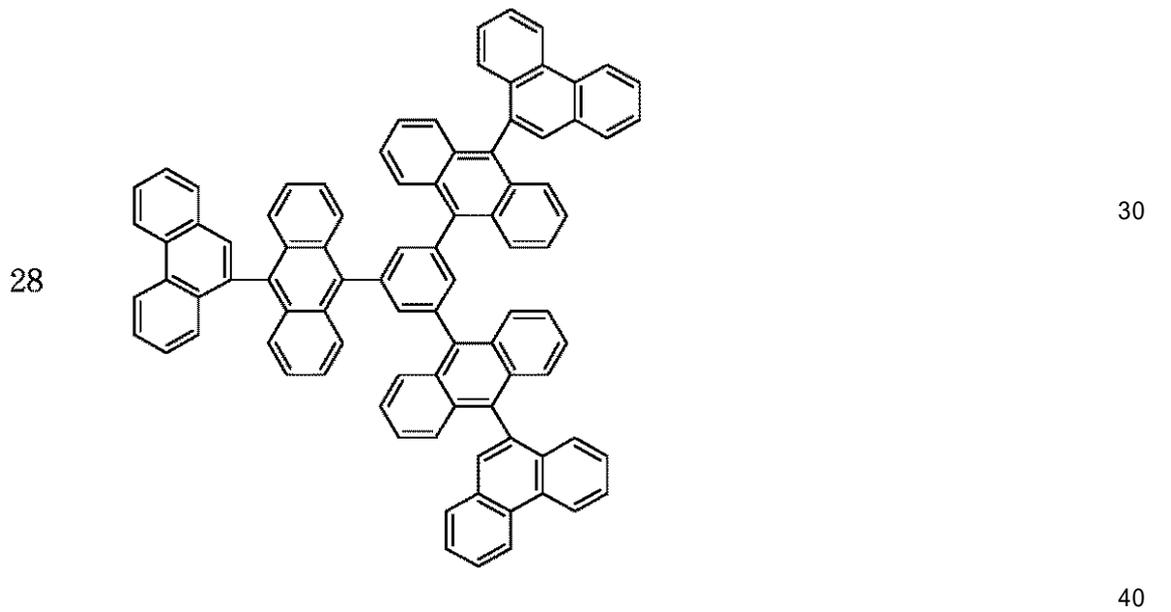
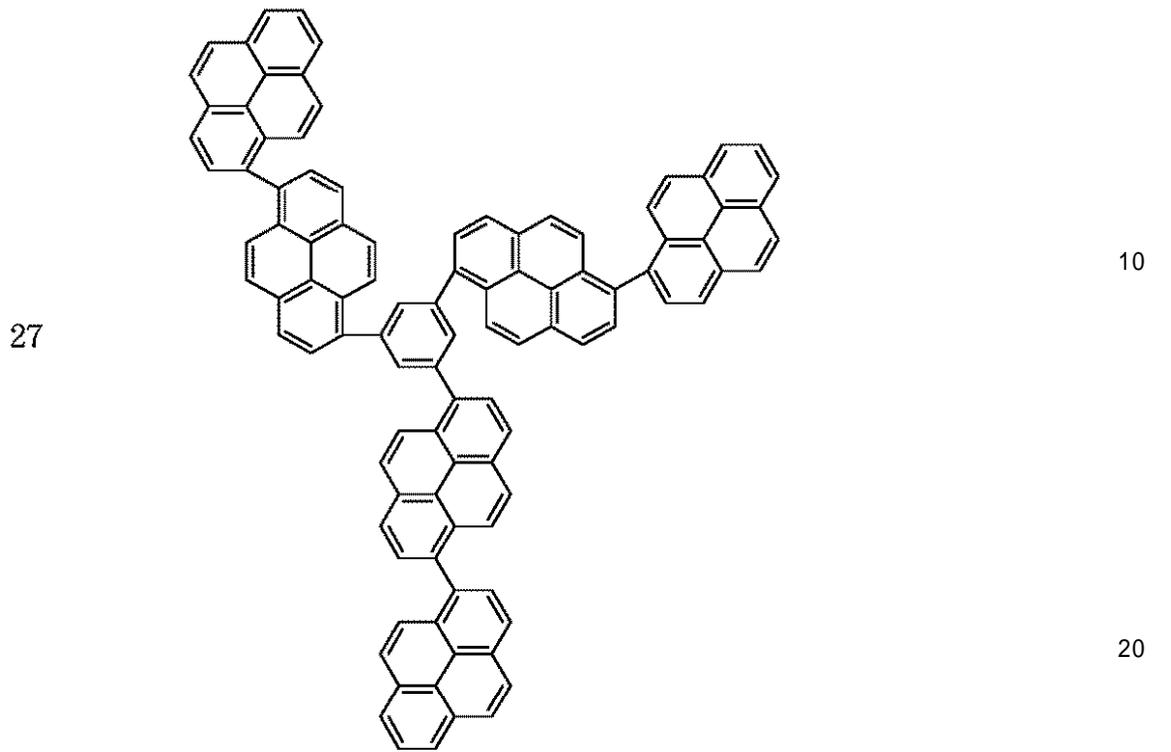
【 0 0 6 6 】

【化 2 0】



【 0 0 6 7】

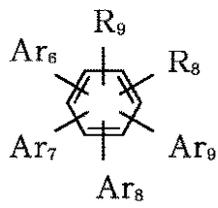
【化 2 1】



【 0 0 6 8 】

【化 2 2】

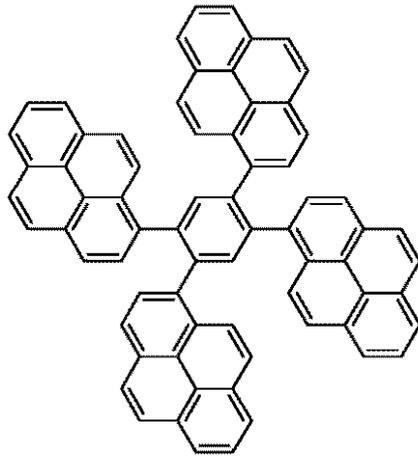
一般式 [III]



【 0 0 6 9 】

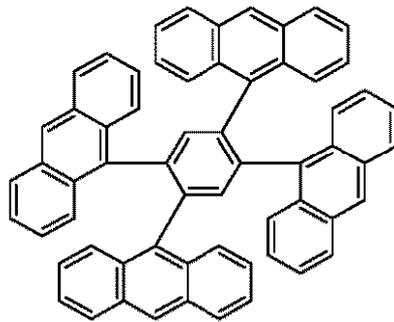
【化 2 3】

29



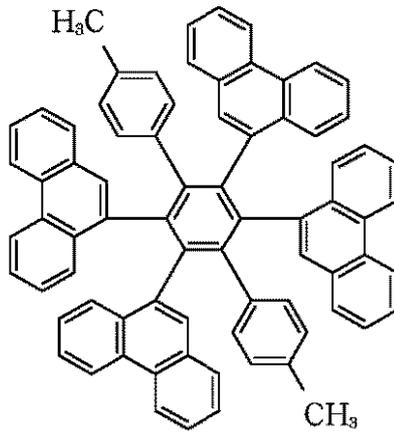
10

30



20

31

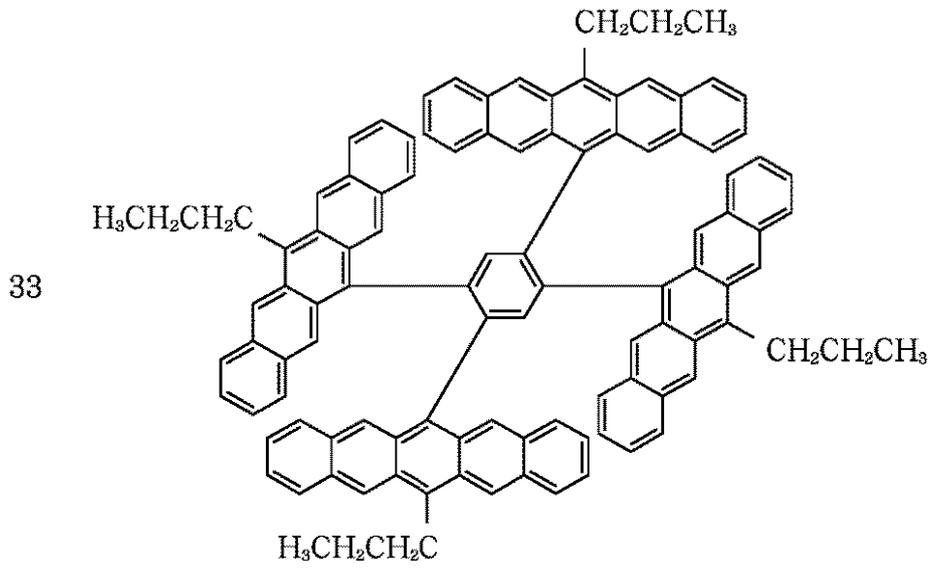
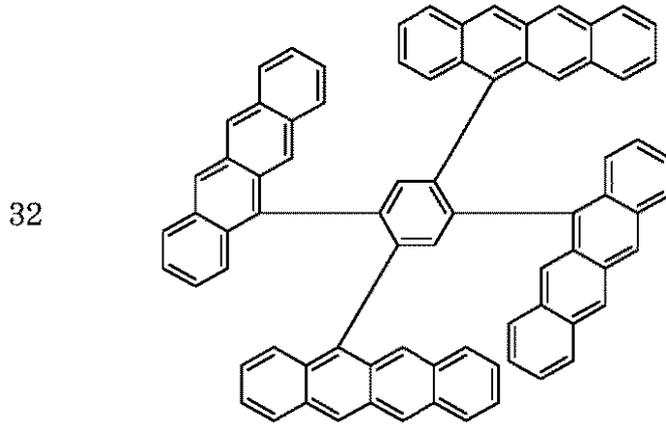


30

40

【 0 0 7 0 】

【化 2 4】



【 0 0 7 1】

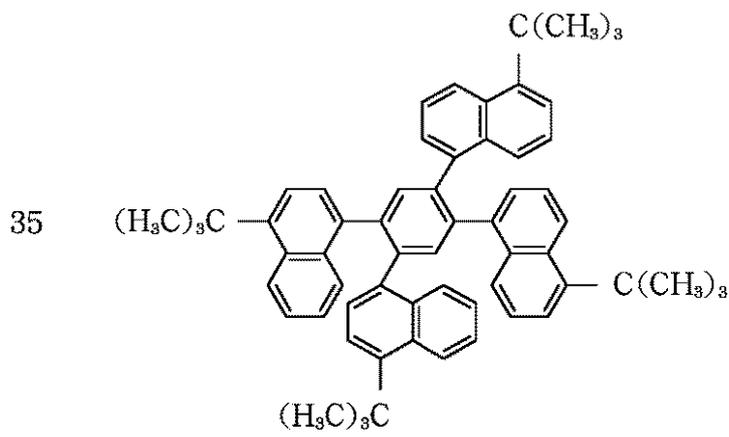
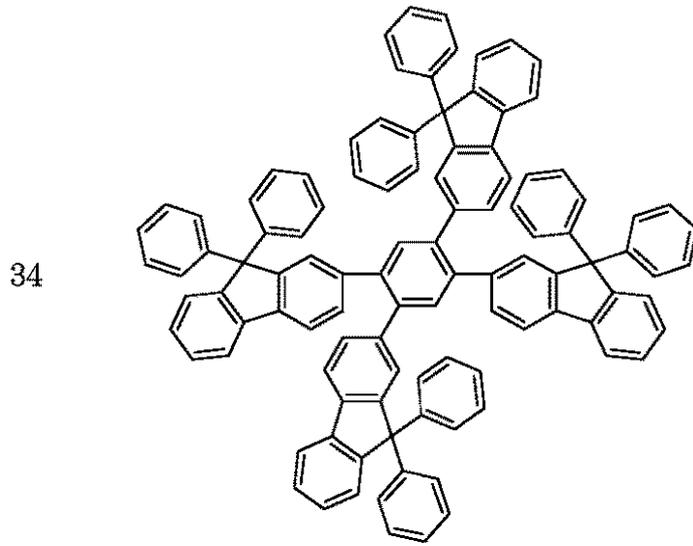
10

20

30

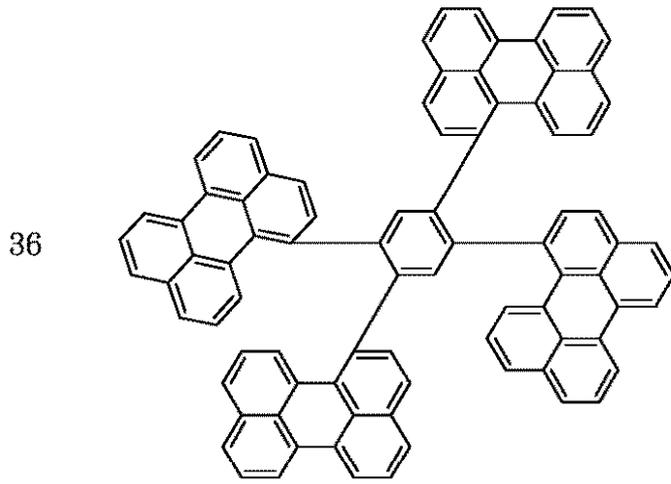
40

【化 2 5】



【 0 0 7 2 】

【化 2 6】



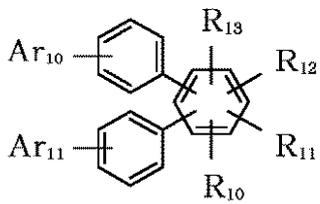
10

20

【 0 0 7 3】

【化 2 7】

一般式 [IV]

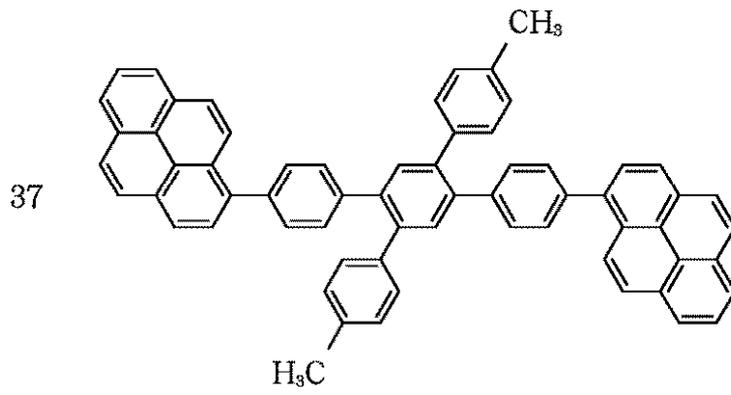


30

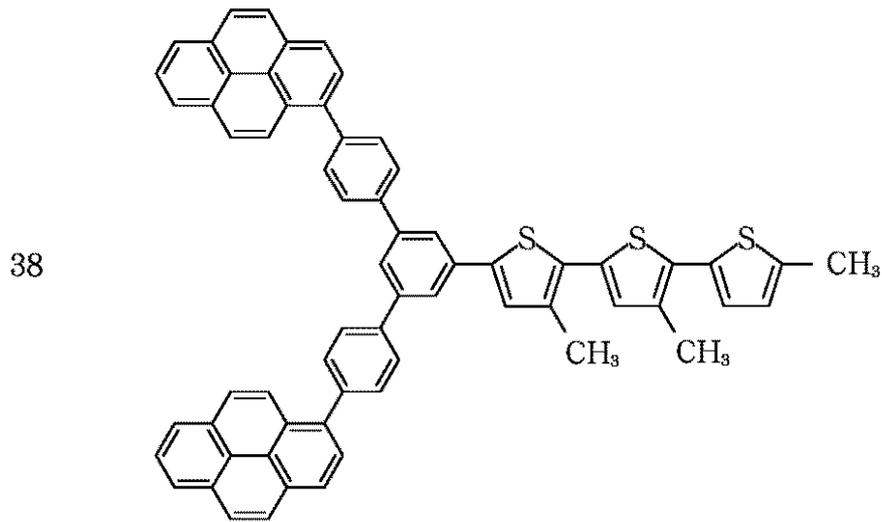
【 0 0 7 4】

40

【化 2 8】

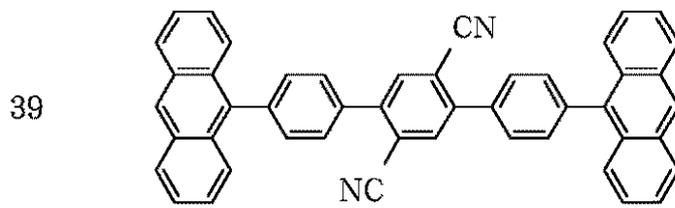


10



20

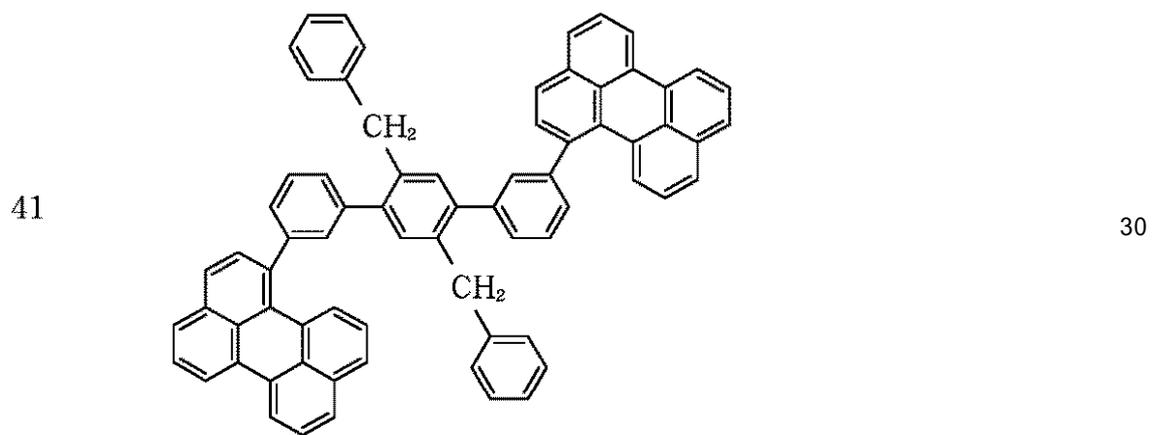
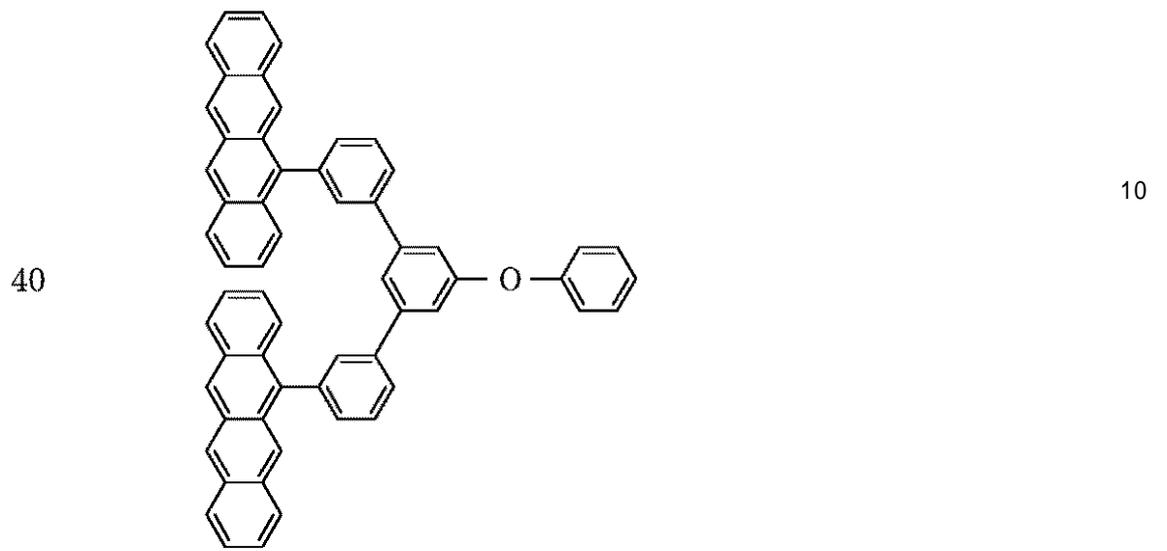
30



40

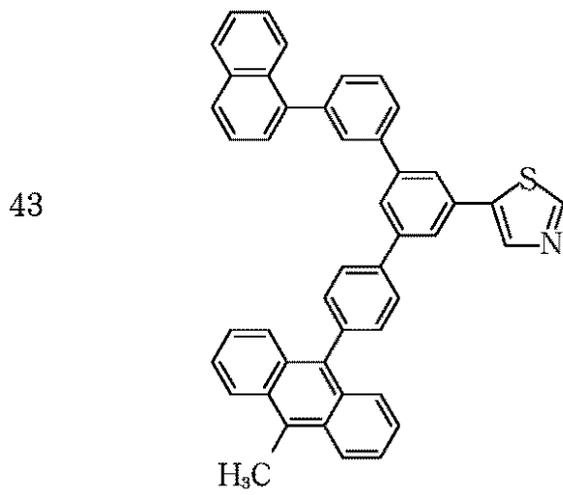
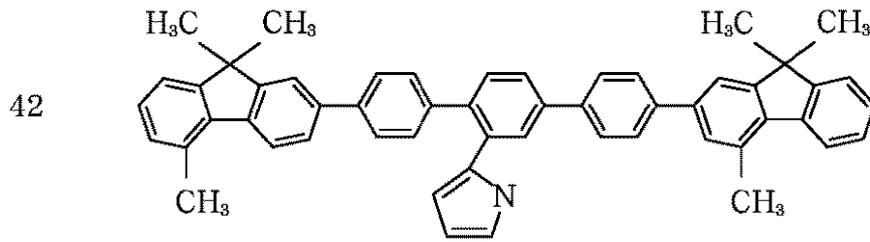
【 0 0 7 5】

【化 2 9】



【 0 0 7 6 】

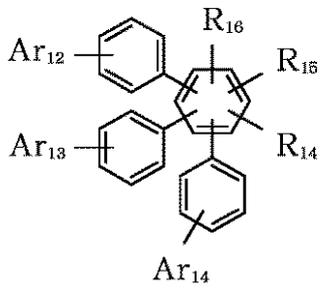
【化 3 0】



【 0 0 7 7】

【化 3 1】

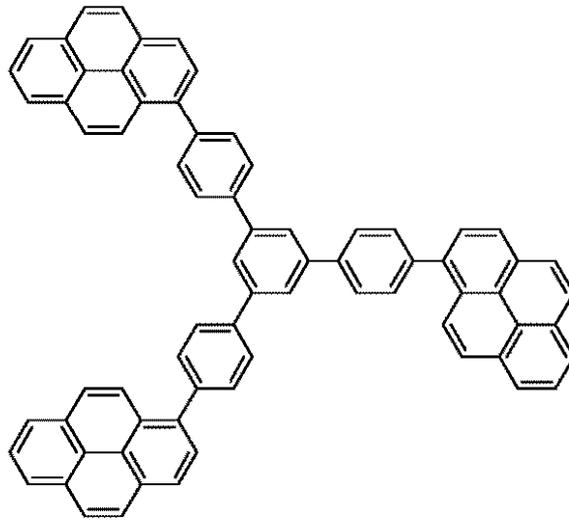
一般式 [V]



【 0 0 7 8 】

【化 3 2】

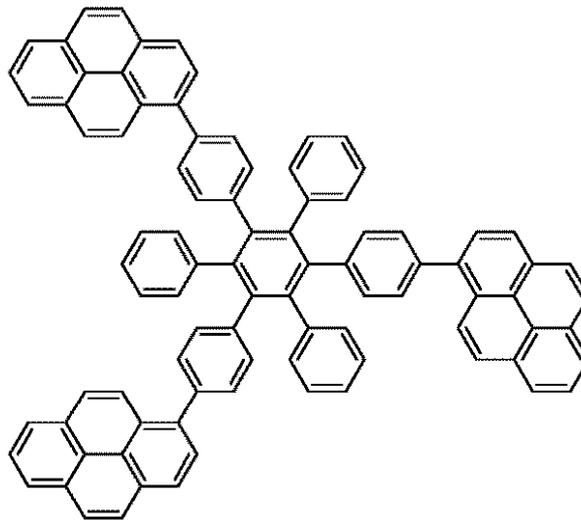
44



10

20

45



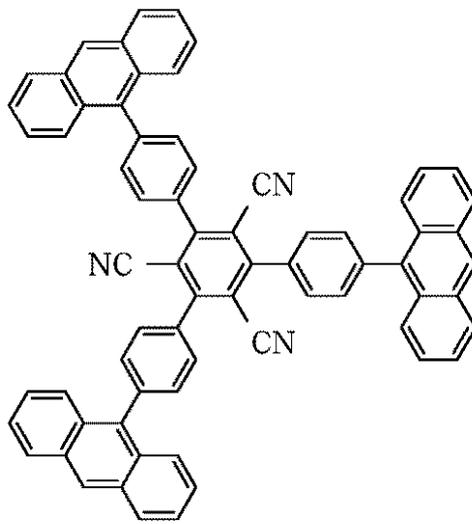
30

40

【 0 0 7 9】

【化 3 3】

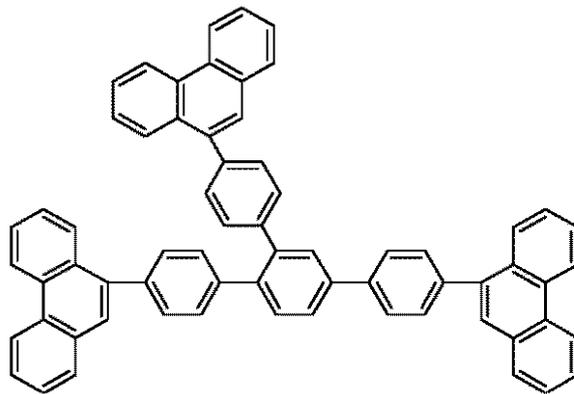
46



10

20

47



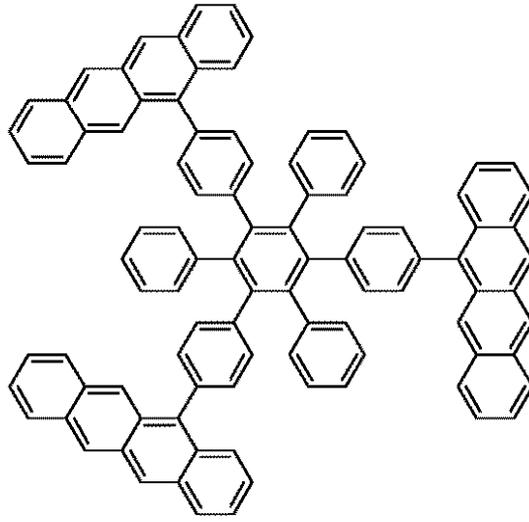
30

40

【 0 0 8 0 】

【化 3 4】

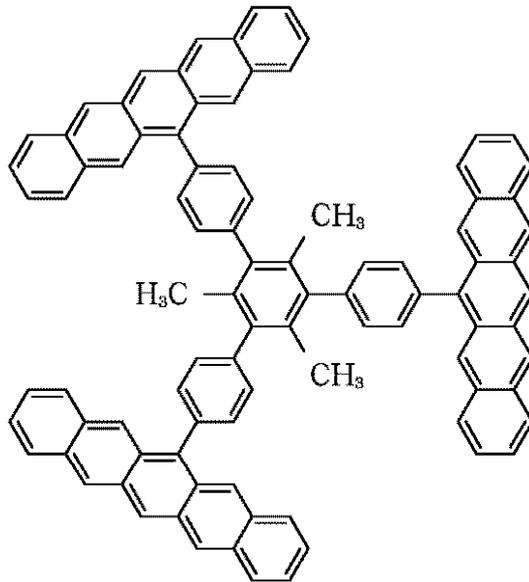
48



10

20

49

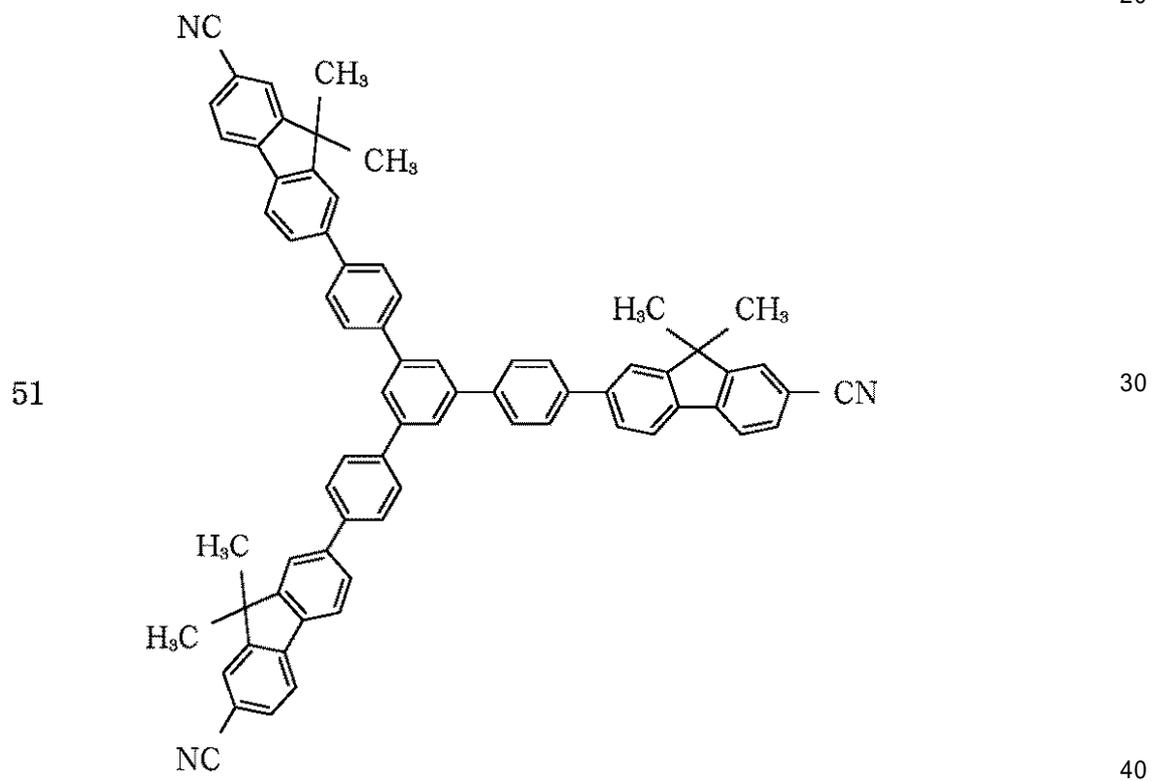
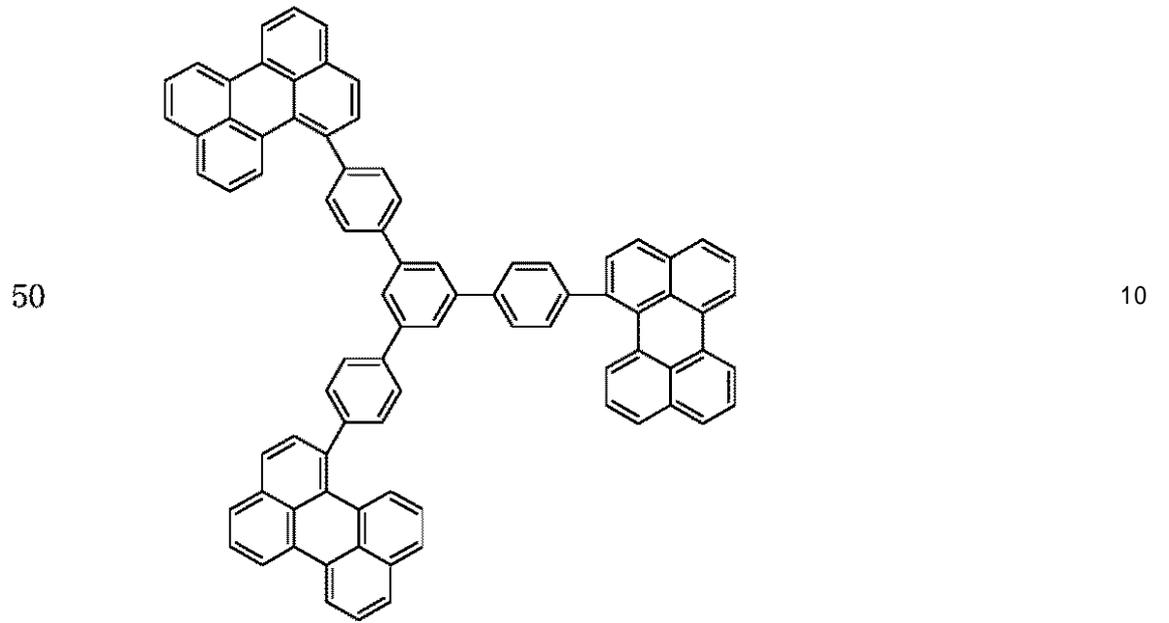


30

40

【 0 0 8 1】

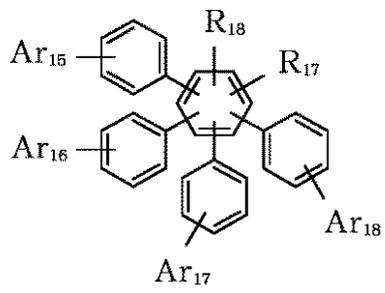
【化 3 5】



【 0 0 8 2 】

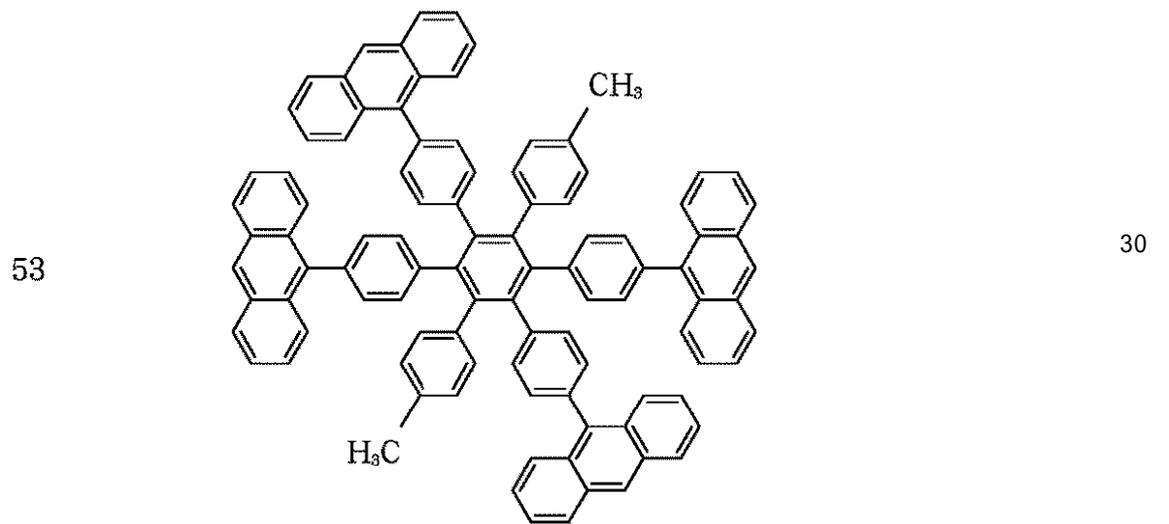
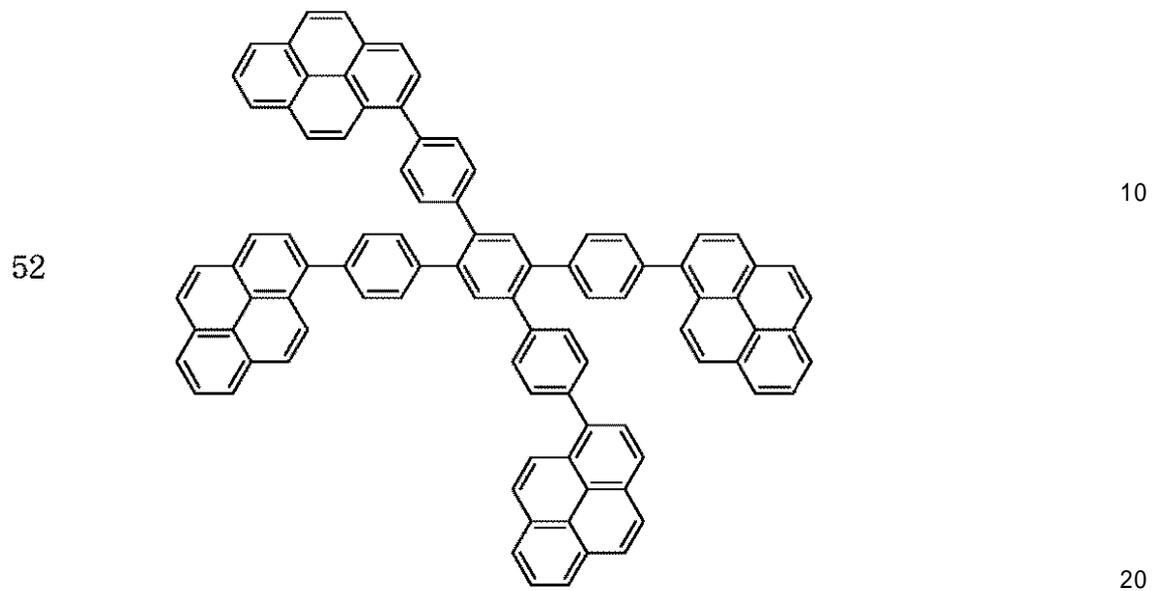
【化 3 6】

一般式 [VI]



【 0 0 8 3 】

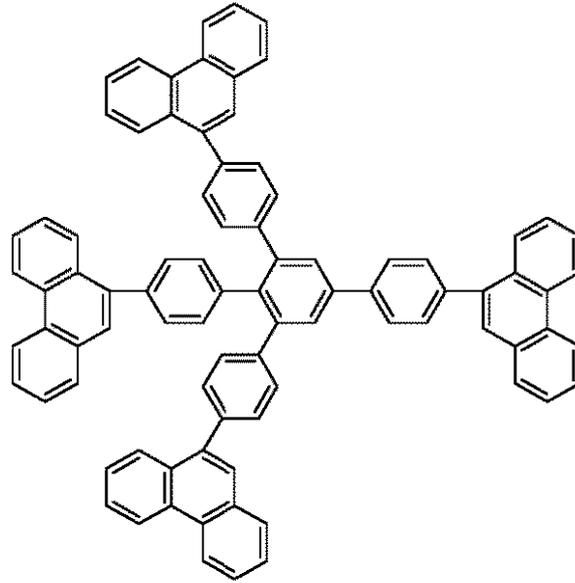
【化 3 7】



【 0 0 8 4 】

【化 3 8】

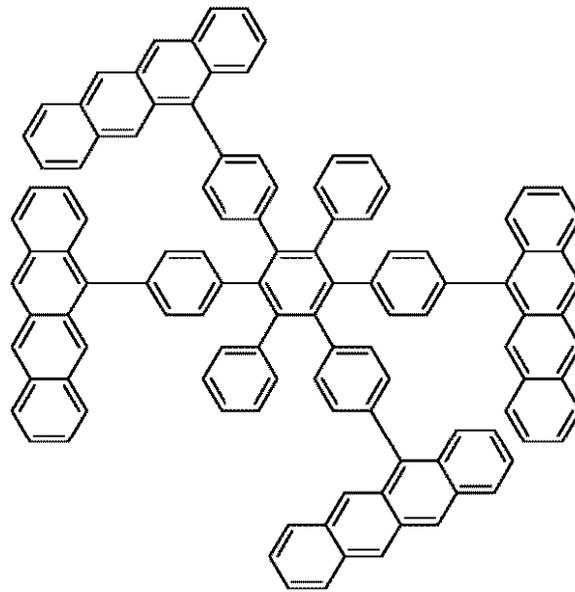
54



10

20

55



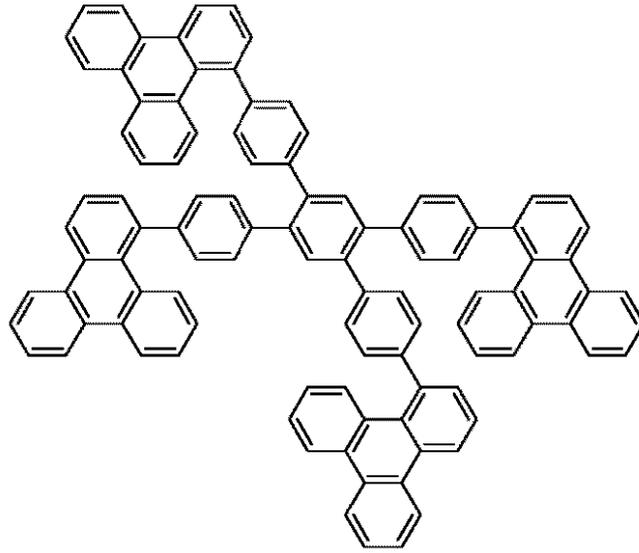
30

40

【 0 0 8 5】

【化 3 9】

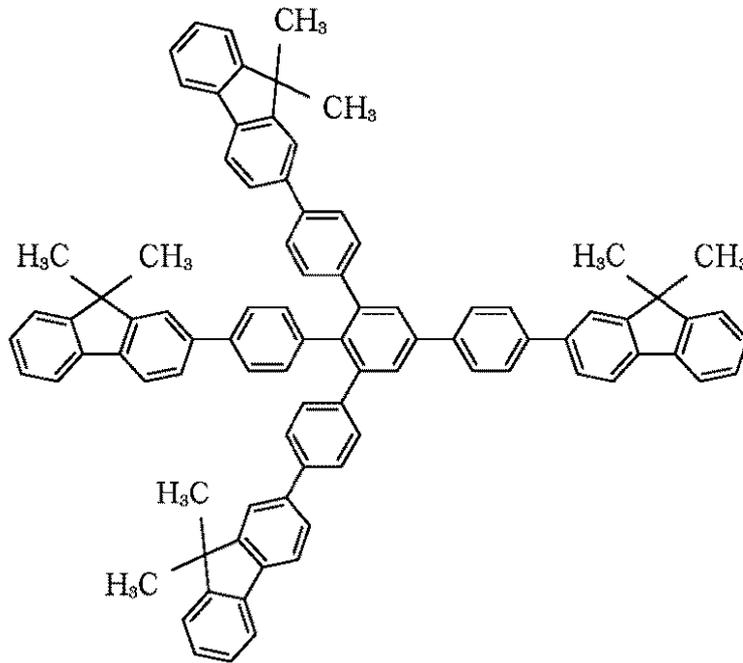
56



10

20

57



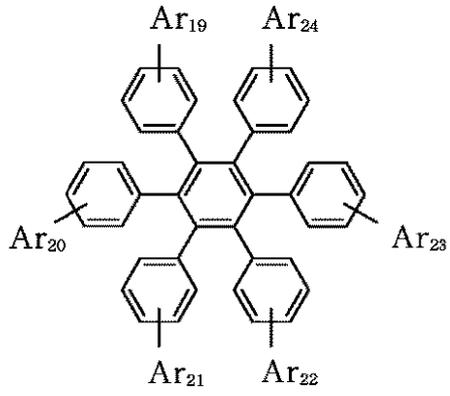
30

40

【 0 0 8 6 】

【化 4 0】

一般式 [VII]

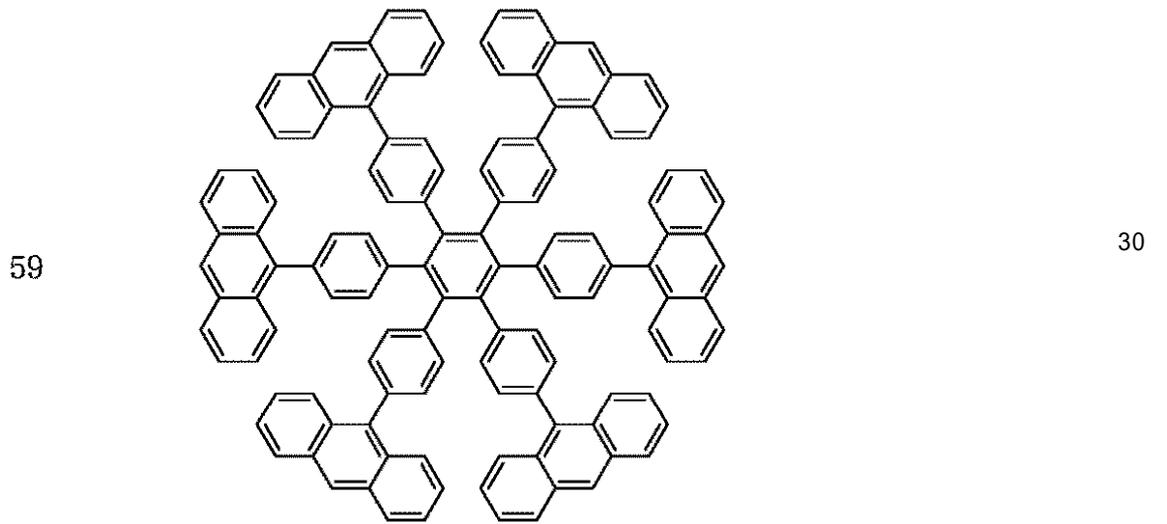
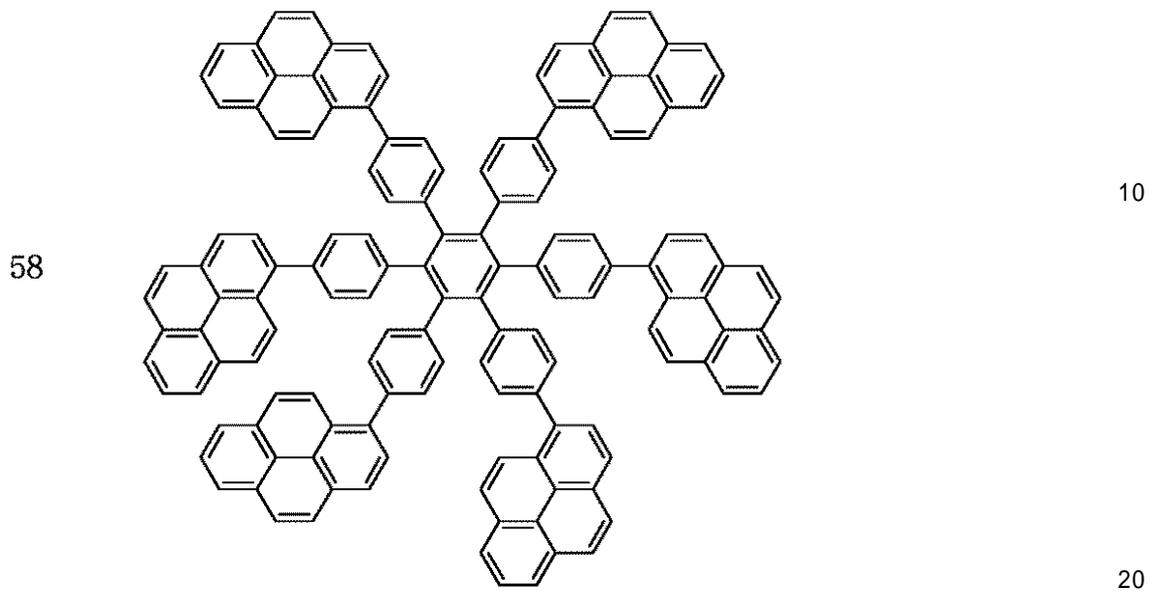


10

20

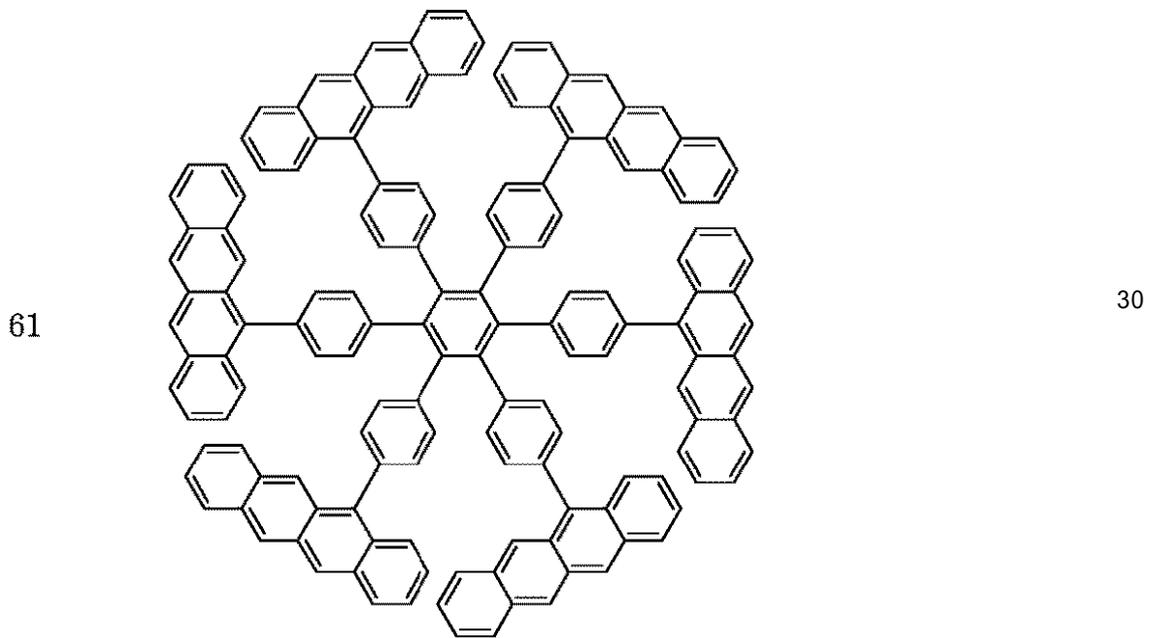
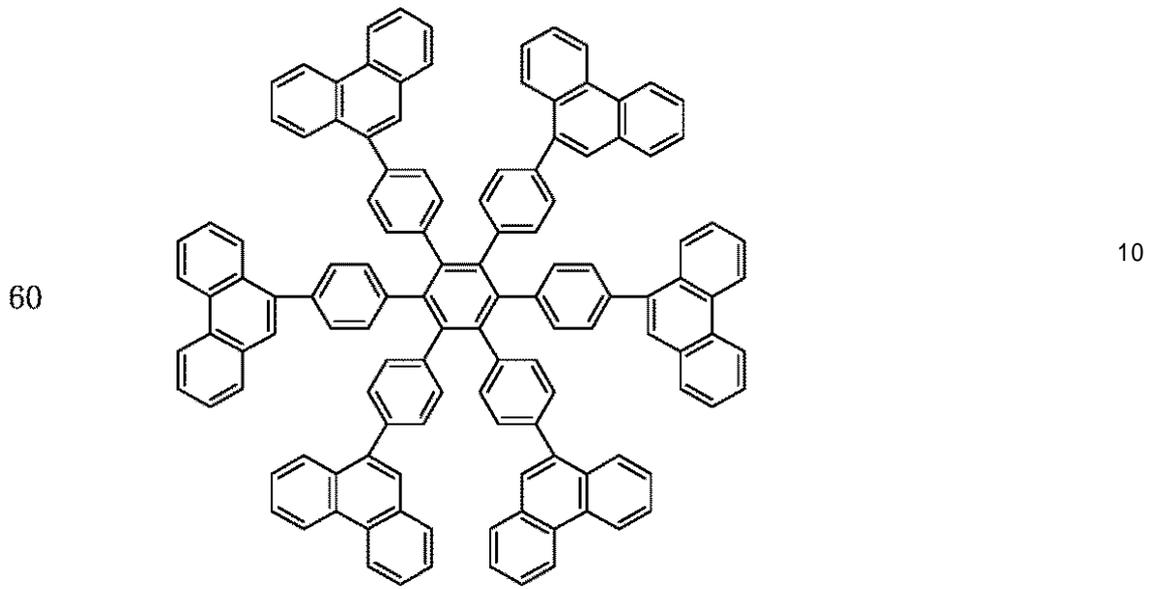
【 0 0 8 7 】

【化 4 1】



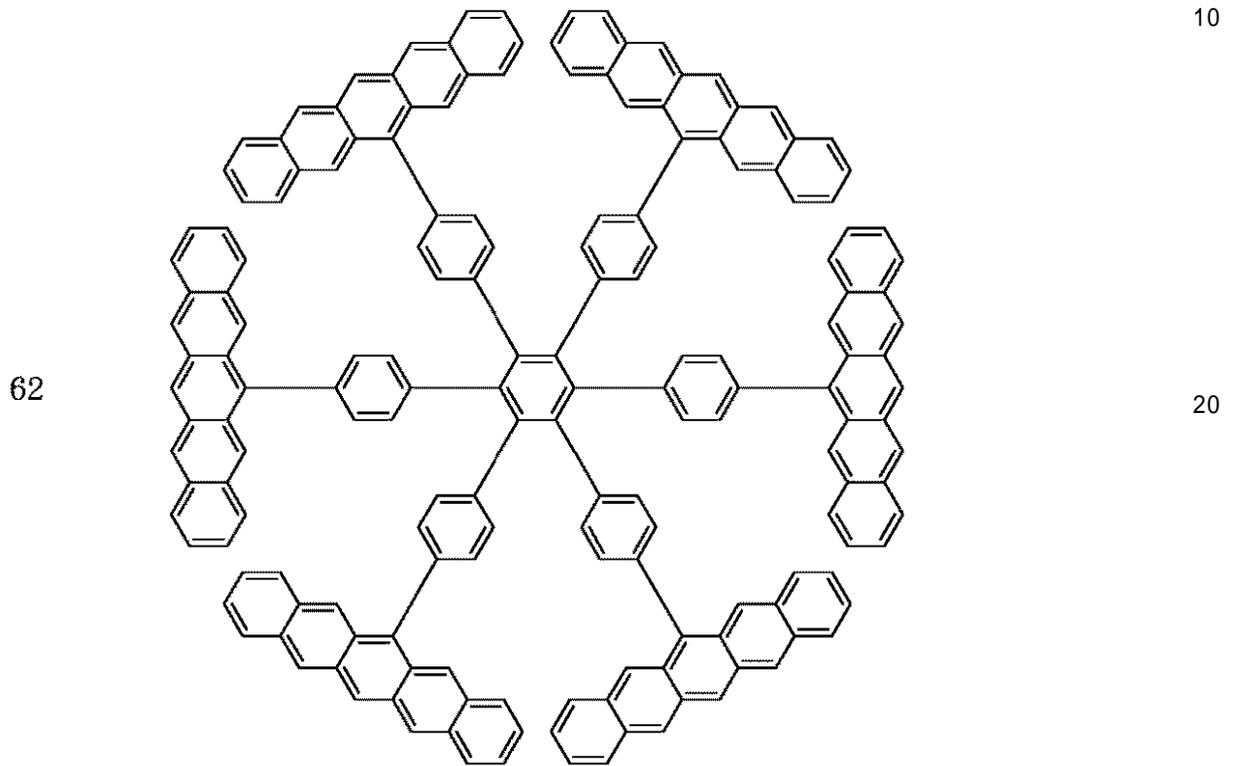
【 0 0 8 8 】

【化 4 2】



【 0 0 8 9 】

【化 4 3】



【 0 0 9 0 】

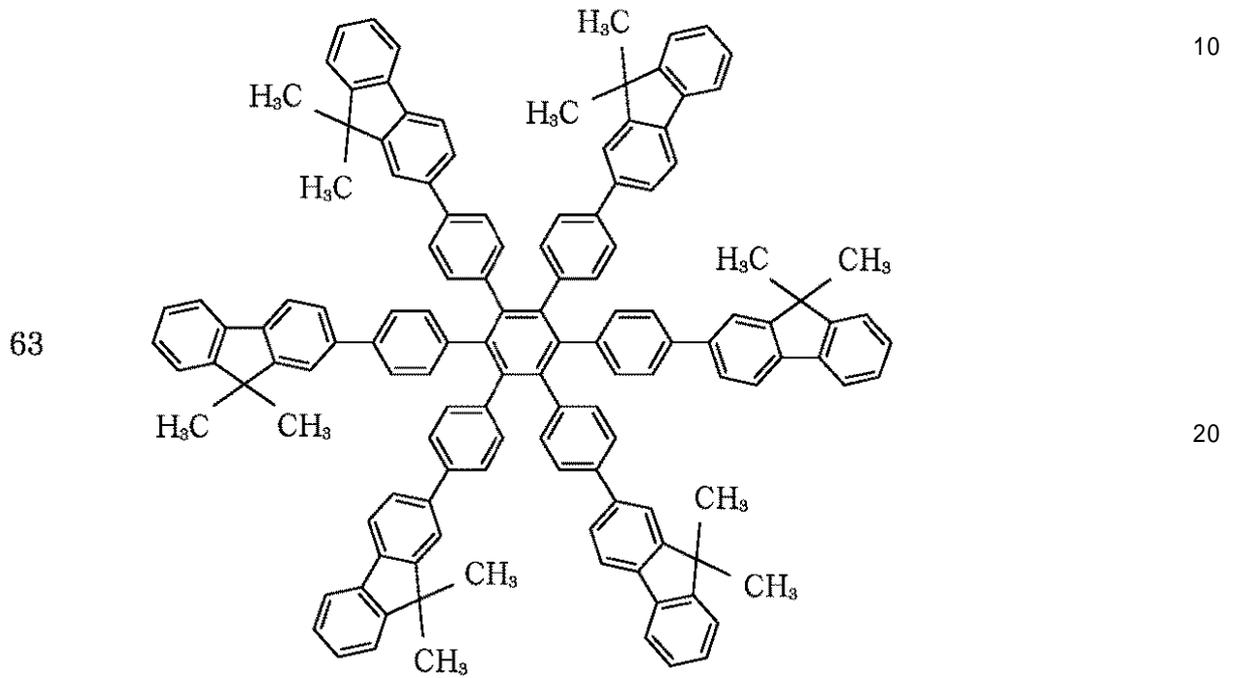
10

20

30

40

【化 4 4】

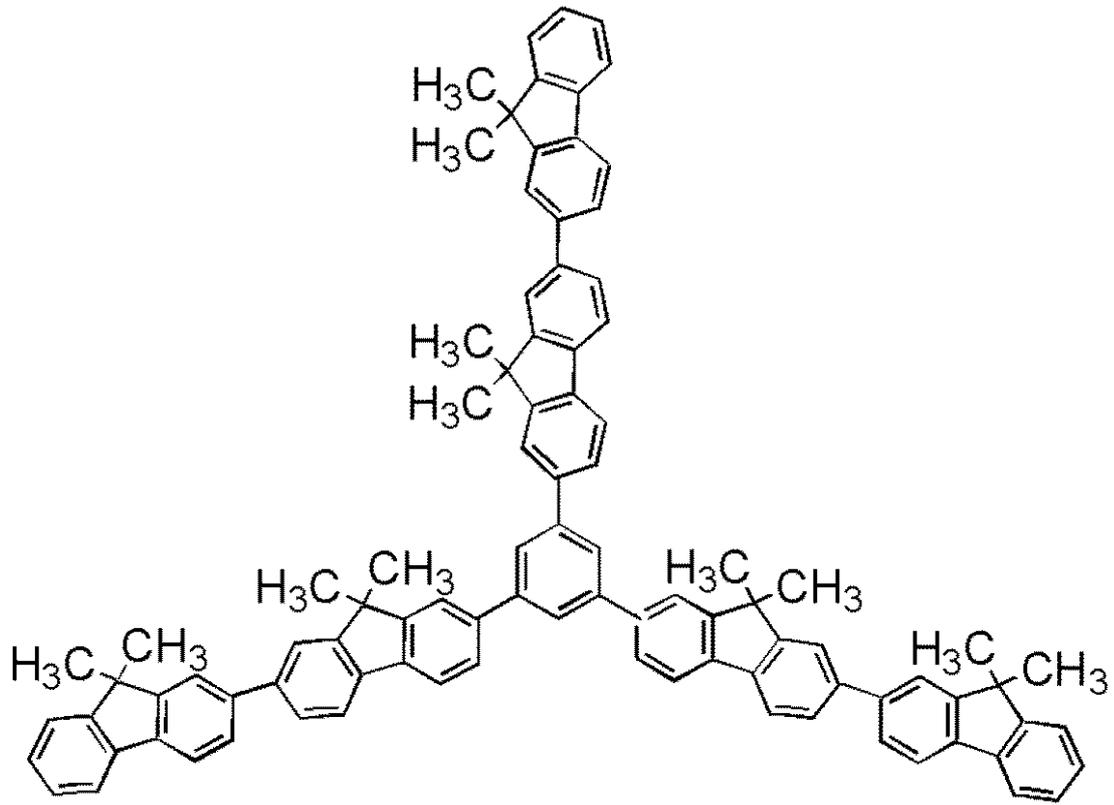


【 0 0 9 1 】

6 4

【 0 0 9 2 】

【化 4 5】



10

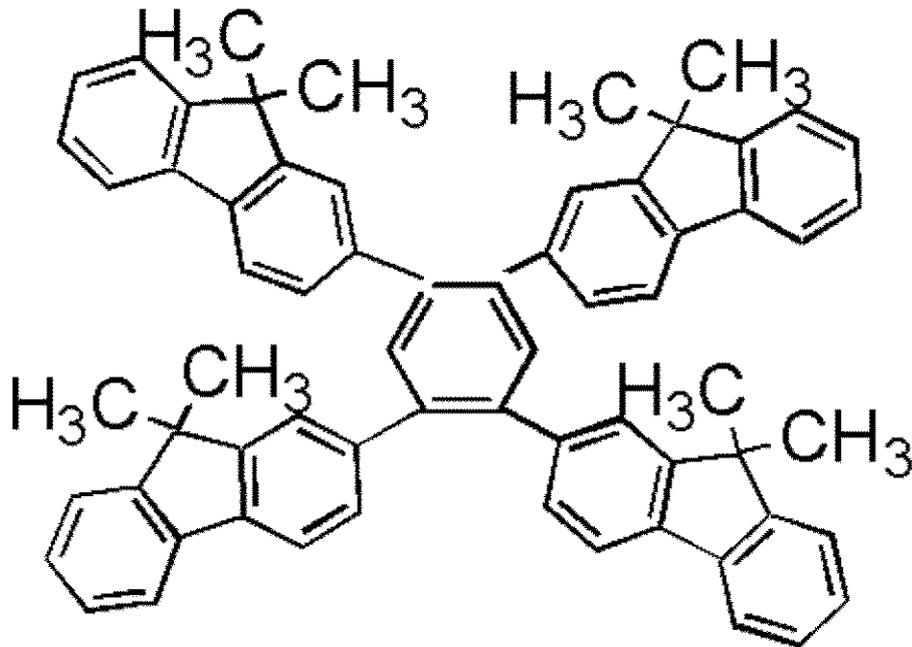
20

【 0 0 9 3 】

6 5

【 0 0 9 4 】

【化 4 6】



30

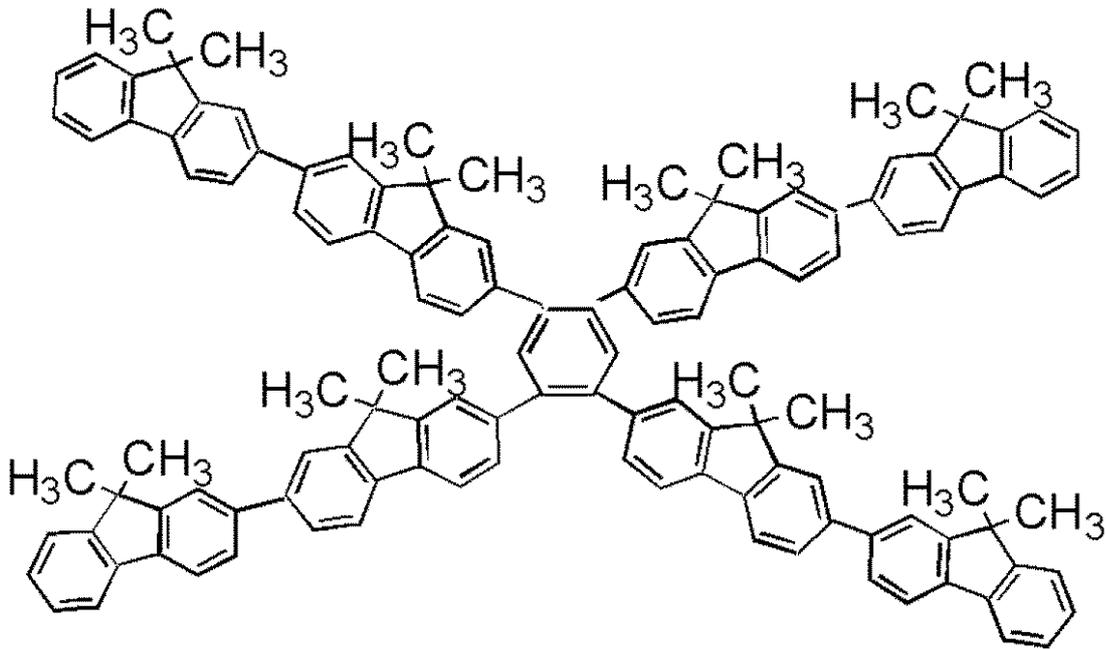
40

【 0 0 9 5 】

6 6

【 0 0 9 6 】

【化47】



10

【0097】

本発明の縮合多環化合物は、一般的に知られている方法で合成でき、例えば、パラジウム触媒を用いたsuzuki coupling法（例えば“Chem. Rev.” 1995, 95, 2457-2483）、ニッケル触媒を用いたYamamoto法（例えば“Bull. Chem. Soc. Jpn.” 51, 2091, 1978）、アリールスズ化合物を用いて合成する方法（例えば“J. Org. Chem.”, 52, 4296, 1987）などの合成法で得ることができる。

20

【0098】

本発明の一般式[VII]で示される縮合多環化合物は、従来の化合物に比べ電子輸送性、発光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。

30

【0099】

次に、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

【0100】

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[VII]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。

【0101】

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

【0102】

本発明の有機発光素子においては、上記一般式一般式[VII]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 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。なお、この厚みとは各層あたりの膜厚のことである。

【0103】

図1~図6に本発明の有機発光素子の好ましい例を示す。

【0104】

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

50

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。

【0105】

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が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3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。

【0106】

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。

【0107】

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。

【0108】

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を陽極側に挿入した構成であり、陽極とホール輸送層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。

【0109】

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。

【0110】

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、接着層あるいは干涉層を設ける。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。

【0111】

本発明に用いられる一般式[VII]で示される縮合多環化合物は、従来の化合物に比べ電子輸送性、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。

【0112】

特に、本発明の縮合多環化合物を用いた有機層は、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。

【0113】

本発明は、電子輸送層および発光層の構成成分として一般式[VII]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使用することもできる。

【0114】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

【0115】

10

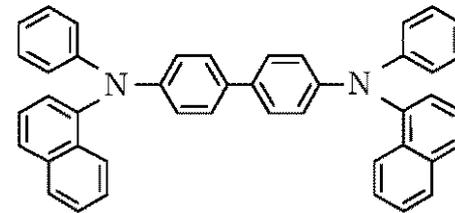
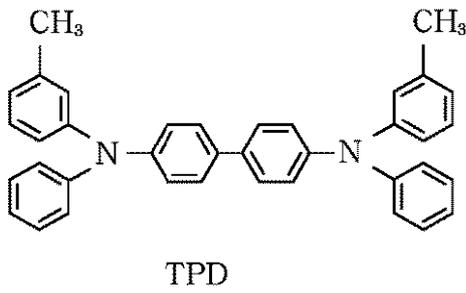
20

30

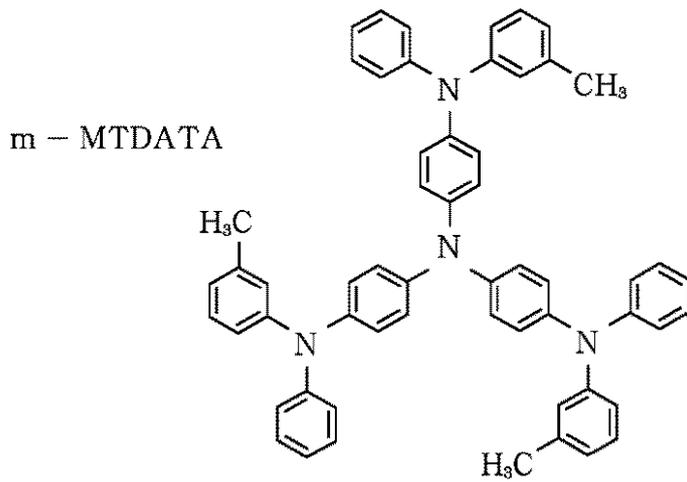
40

【化 4 8】

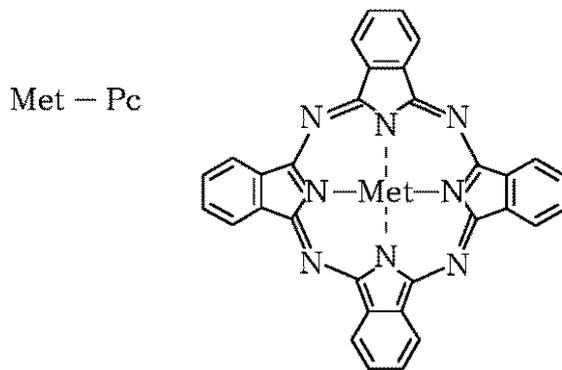
ホール輸送性化合物



10



20



30

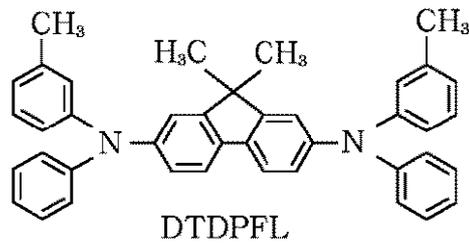
Met = Cu , Mg , AlCl , TiO₂ , SiCl₂ 等

40

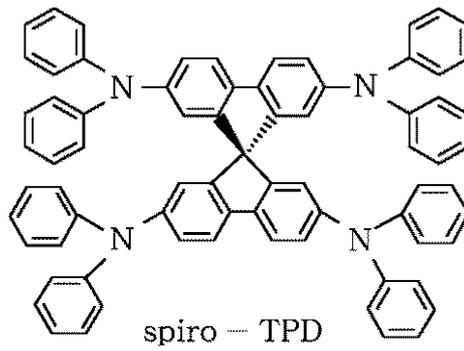
【 0 1 1 6 】

【化 4 9】

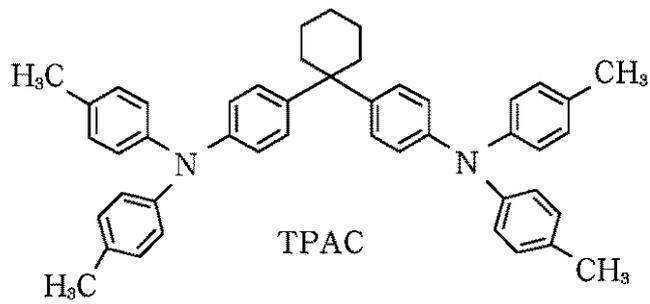
ホール輸送性化合物



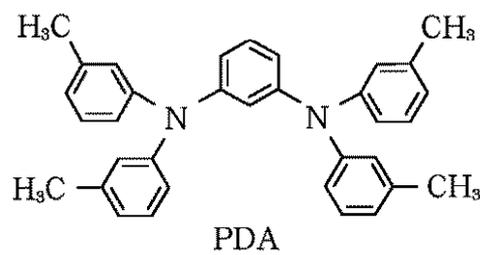
10



20



30

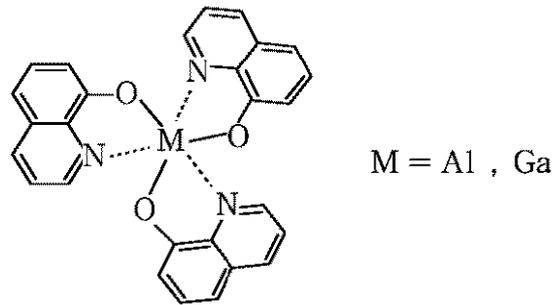


40

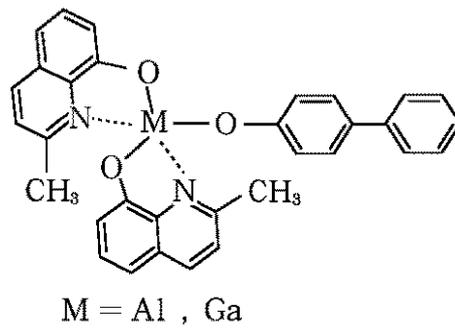
【 0 1 1 7 】

【化 5 0】

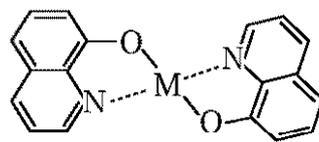
電子輸送性発光材料



10

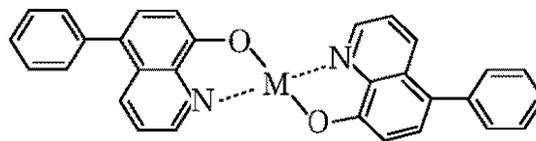


20



M = Zn , Mg , Be

30



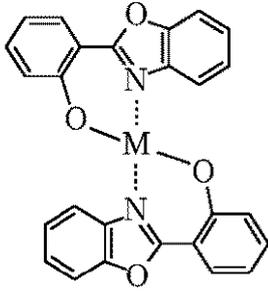
M = Zn , Mg , Be

40

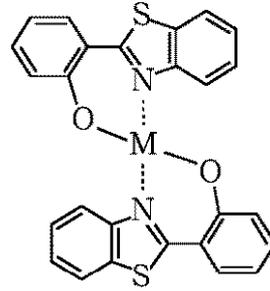
【 0 1 1 8 】

【化 5 1】

電子輸送性発光材料

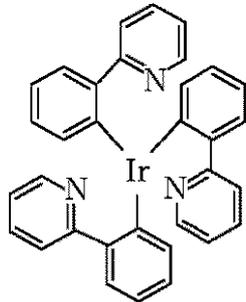


M = Zn , Mg , Be

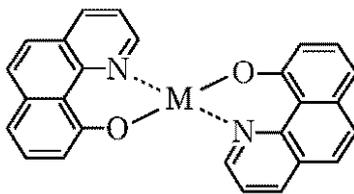


M = Zn , Mg , Be

10

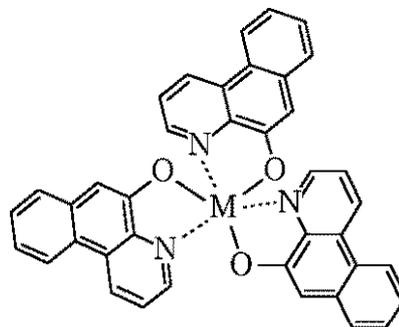


20



M = Zn , Mg , Be

30



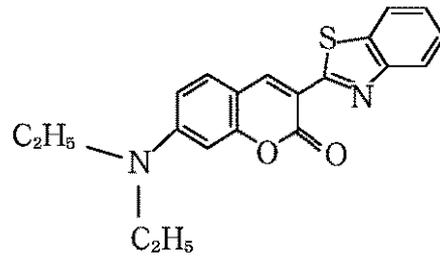
M = Al , Ga

40

【 0 1 1 9 】

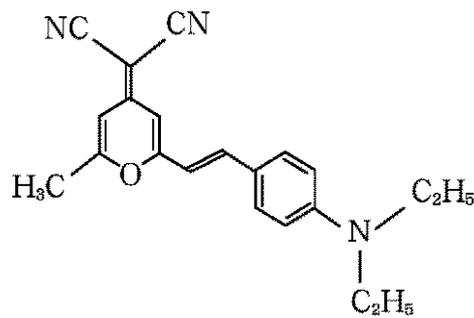
【化 5 2】

発光材料



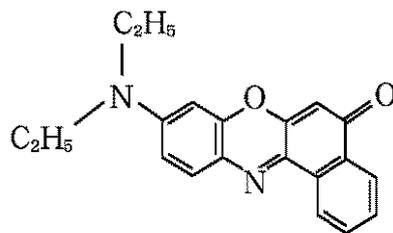
Coumarin 6

10



DCM - 1

20



Nile red

30



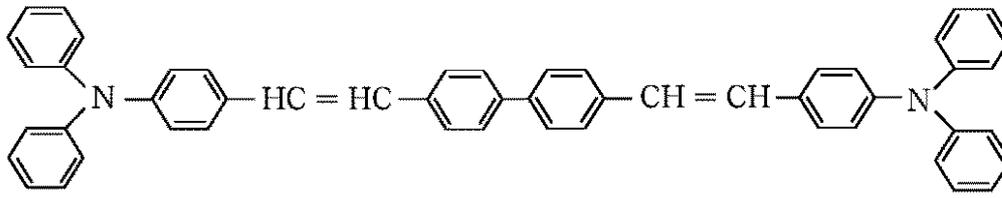
Quinacridone

40

【 0 1 2 0 】

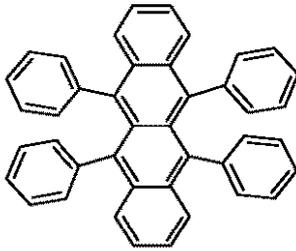
【化 5 3】

発光材料

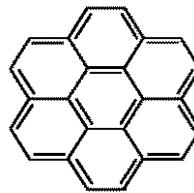


DPABVi

10



Rubrene



Coronene

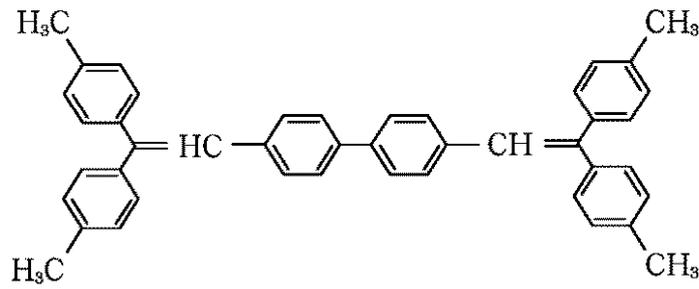
20

【 0 1 2 1】

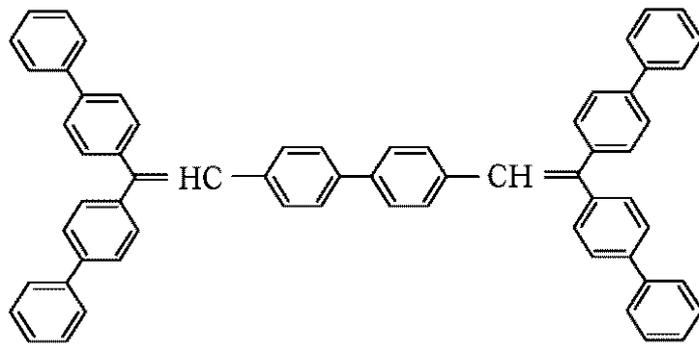
30

【化54】

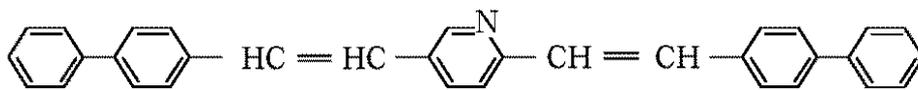
発光層マトリックス材料および電子輸送材料



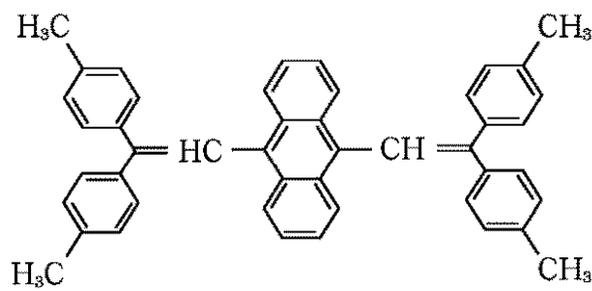
10



20



30

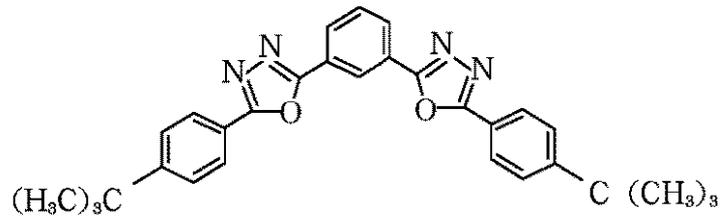


40

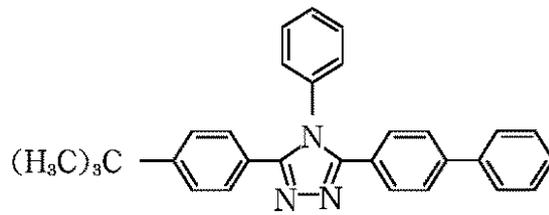
【0122】

【化 5 5】

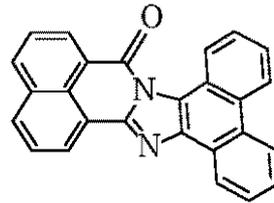
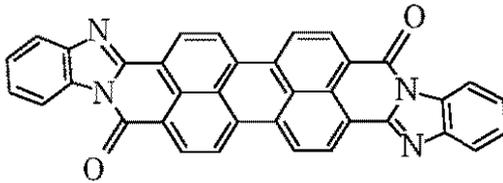
発光層マトリックス材料および電子輸送材料



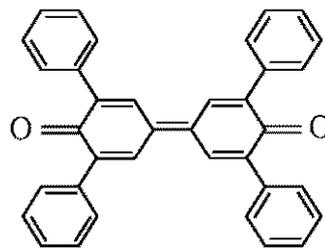
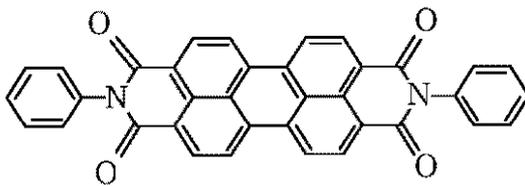
10



20



30

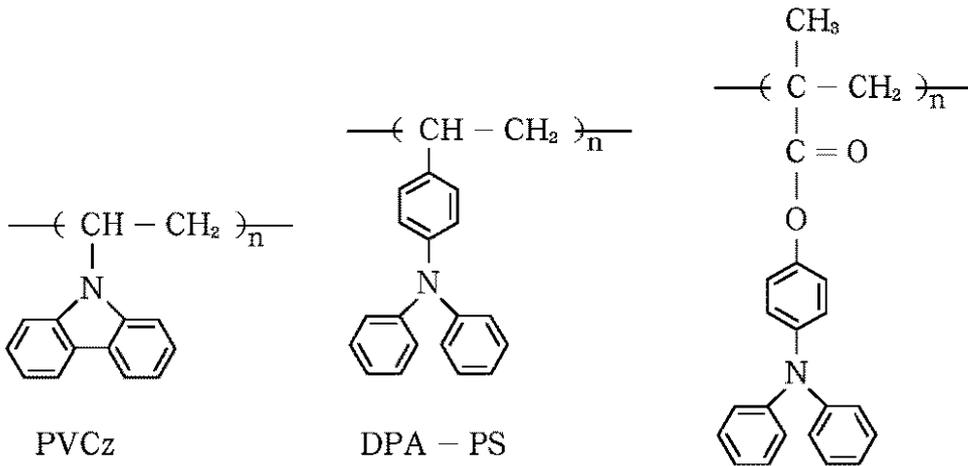


40

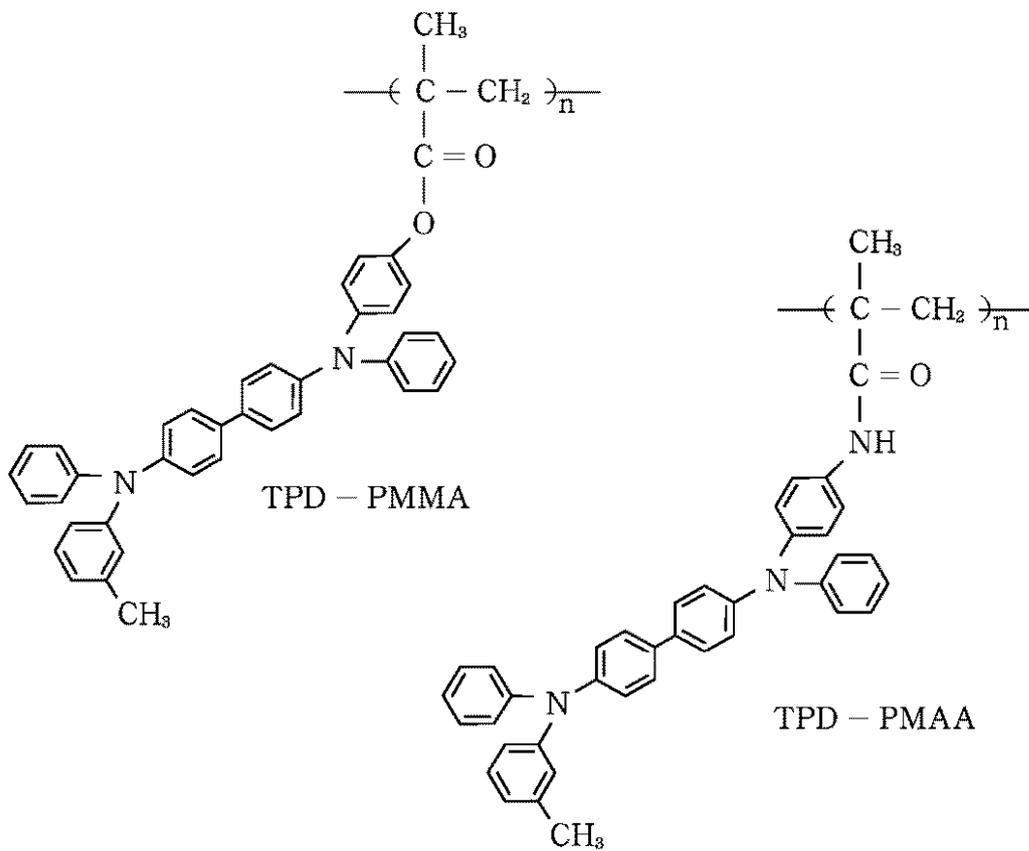
【 0 1 2 3 】

【化56】

ポリマー系ホール輸送性材料



10



20

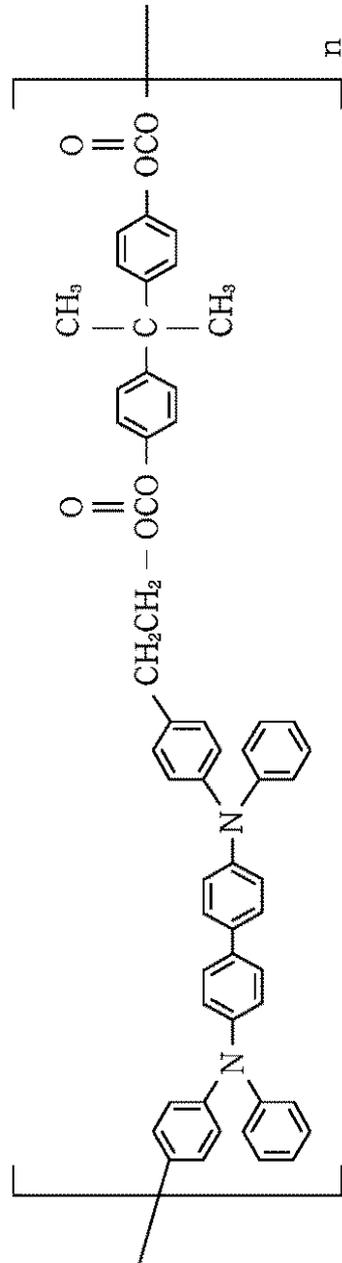
30

40

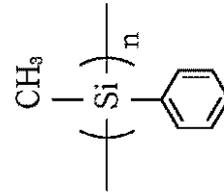
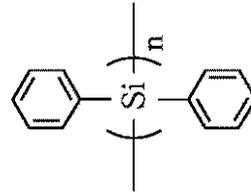
【0124】

【化 5 7】

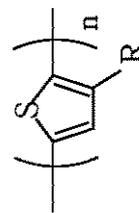
ポリマー系ホール輸送性材料



TPD-PCA



Poly siloxane



R : C₆H₁₃ , C₆H₁₇ , C₁₂H₂₅

Poly thiophene

10

20

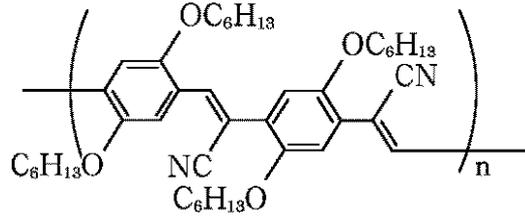
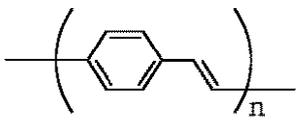
30

40

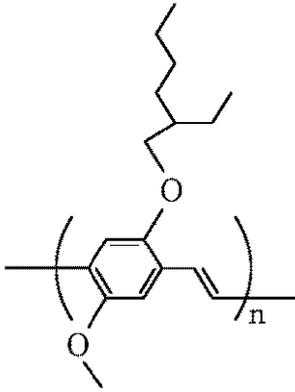
【 0 1 2 5 】

【化 5 8】

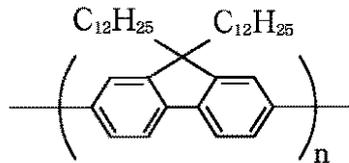
ポリマー系発光材料および電荷輸送性材料



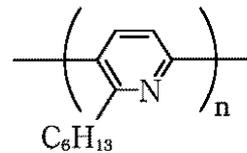
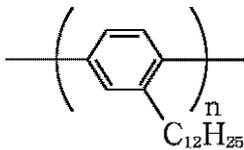
10



20



30



40

【 0 1 2 6 】

本発明の有機発光素子において、一般式 [VII] 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。

【 0 1 2 7 】

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

50

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。

【0128】

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。

10

【0129】

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。

【0130】

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。

20

【0131】

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、シリコーン樹脂、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

【0132】

ところで、黄色の発光材料を本発明の有機発光素子に含有させることにより、白色発光も可能である。例えば、黄色の発光材料であるルブレンをホール輸送層に含有させることにより実現できる。実施例64で具体的に述べる。ホール輸送層中の発光材料の重量比は適宜決めればよい。というのも例えば発光層の青色発光強度と波長により黄色発光材料の量はかわるからである。また、例えば実施例64の場合、ホール輸送材料/ルブレン=100/1(重量比)である。

【実施例】

【0133】

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。また実施例の膜厚はいずれも乾燥後の値である。

40

【0134】

(合成参考例1)

[例示化合物No.22の合成]

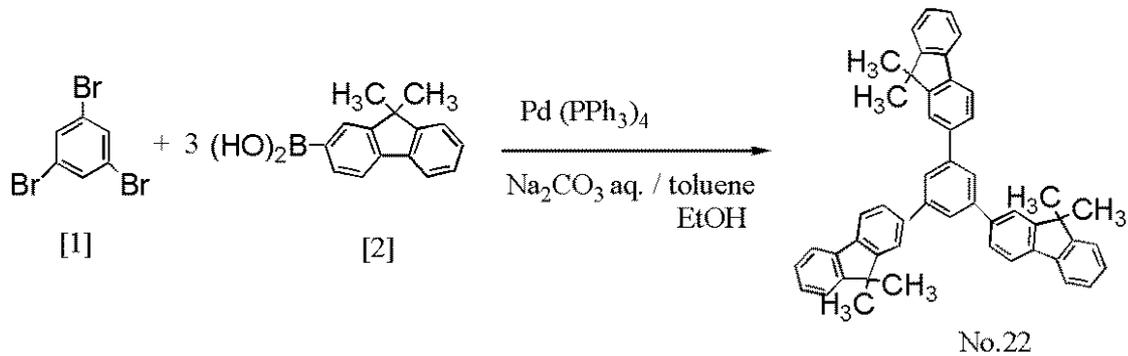
500ml三ツ口フラスコに、1,3,5-トリプロモベンゼン[1]0.8g(2.52mmol)、ボロン酸[2]3.0g(12.6mmol)、トルエン160mlおよびエタノール80mlを入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸ナトリウム15g/水75gの水溶液を滴下し、次いでテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.44g(0.378mmol)を添加した。室温で30分攪拌した後77に昇温し3時間攪拌を行った。反応後有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾

50

燥後、シリカゲルカラム（ヘキサン+トルエン混合展開溶媒）で精製し、例示化合物 No. 22（白色結晶）1.27 g を得た。（収率 77 %）

【0135】

【化59】



10

【0136】

（合成参考例 2）

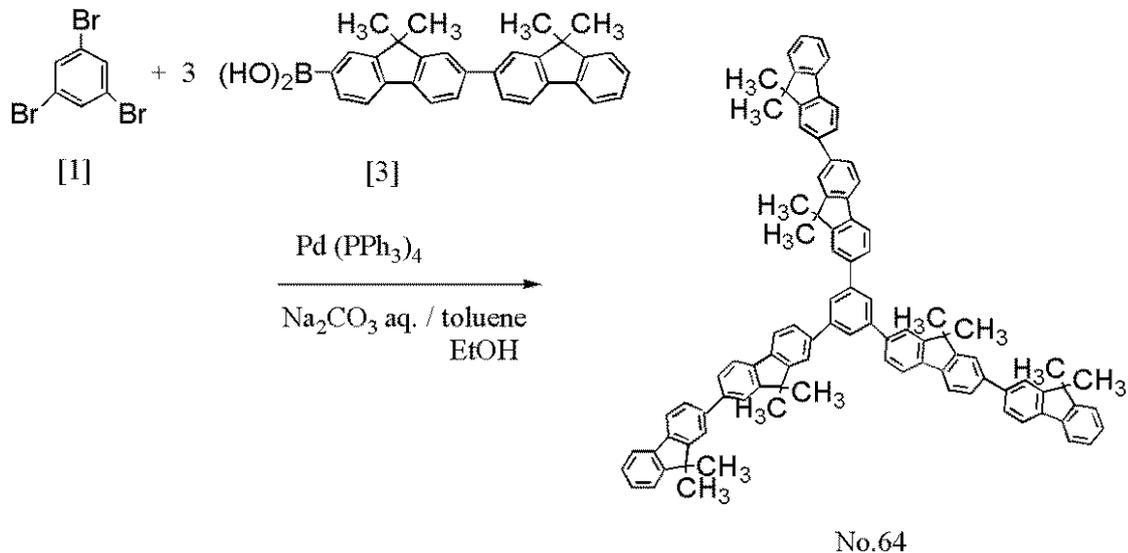
〔例示化合物 No. 64 の合成〕

500 ml ミツロフラスコに、1,3,5-トリブロモベンゼン [1] 0.8 g (2.52 mmol)、ボロン酸 [3] 4.8 g (12.6 mmol)、トルエン 160 ml およびエタノール 80 ml を入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸ナトリウム 15 g / 水 75 g 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) 0.44 g (0.378 mmol) を添加した。室温で 30 分攪拌した後 77 に昇温し 3 時間攪拌を行った。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、シリカゲルカラム（ヘキサン+トルエン混合展開溶媒）で精製し、例示化合物 No. 64（白色結晶）2.00 g を得た。（収率 73 %）

20

【0137】

【化60】



30

40

【0138】

（合成参考例 3）

〔例示化合物 No. 65 の合成〕

500 ml ミツロフラスコに、1,2,4,5-テトラブロモベンゼン [4] 0.75 g (1.88 mmol)、ボロン酸 [2] 3.0 g (12.6 mmol)、トルエン 160 ml およびエタノール 80 ml を入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸ナトリウム 15 g / 水 75 g 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) 0.43 g (0.376 mmol) を添加した。室温で 30 分攪拌した後 7

50

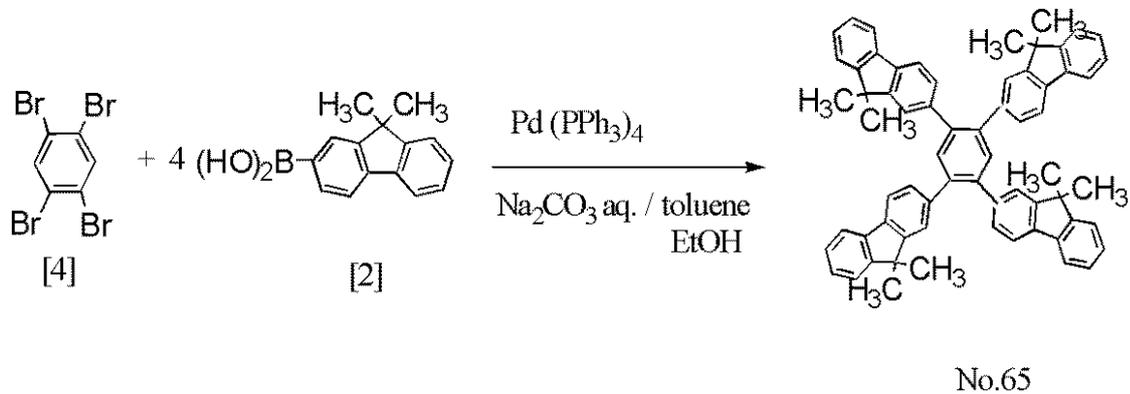
7 に昇温し5時間攪拌を行った。

【0139】

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、シリカゲルカラム（ヘキサン+トルエン混合展開溶媒）で精製し、例示化合物No. 65（白色結晶）1.41gを得た。（収率88%）

【0140】

【化61】



【0141】

（合成参考例4）

〔例示化合物No. 66の合成〕

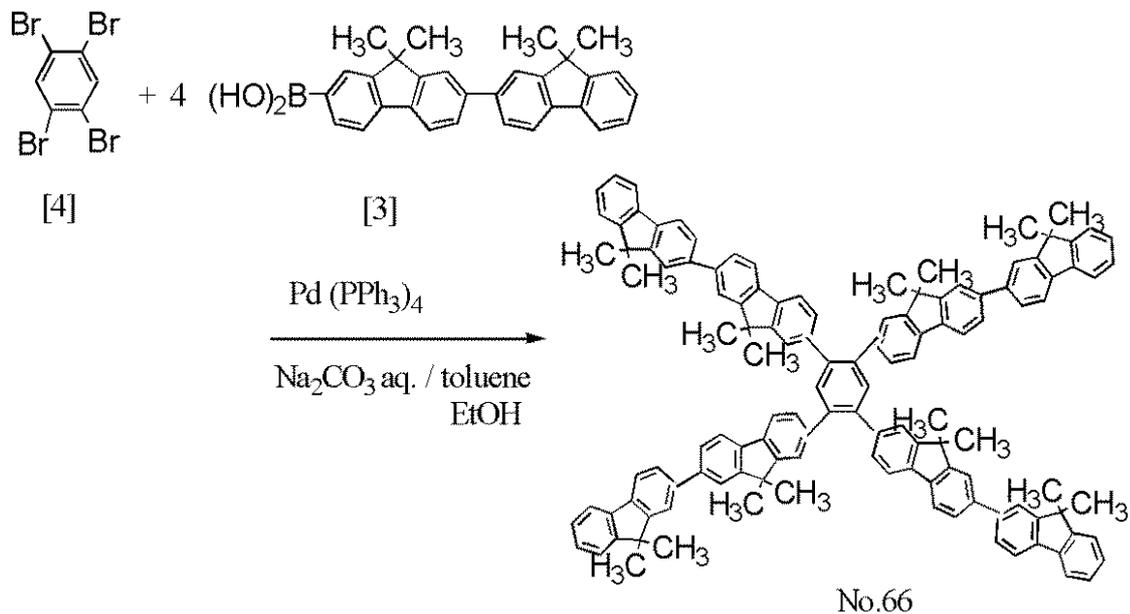
500ml三ツ口フラスコに、1,2,3,4-テトラブロモベンゼン〔4〕0.75g（1.88mmol）、ボロン酸〔3〕4.8g（12.6mmol）、トルエン160mlおよびエタノール80mlを入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸ナトリウム15g/水75gの水溶液を滴下し、次いでテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）0.43g（0.376mmol）を添加した。室温で30分攪拌した後77 に昇温し5時間攪拌を行った。

【0142】

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、シリカゲルカラム（ヘキサン+トルエン混合展開溶媒）で精製し、例示化合物No. 66（白色結晶）1.88gを得た。（収率70%）

【0143】

【化62】



【0144】

50

(実施例 1)

以下に実施例を示す。実施例 14, 15, 29, 30, 44, 45, 55 ~ 60 が本発明に係る実施例であり、それ以外の実施例は参考実施例である。

【0145】

図 2 に示す構造の有機発光素子を作成した。

【0146】

基板 1 としてのガラス基板 (0.7 mm の厚さの基板) 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 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。

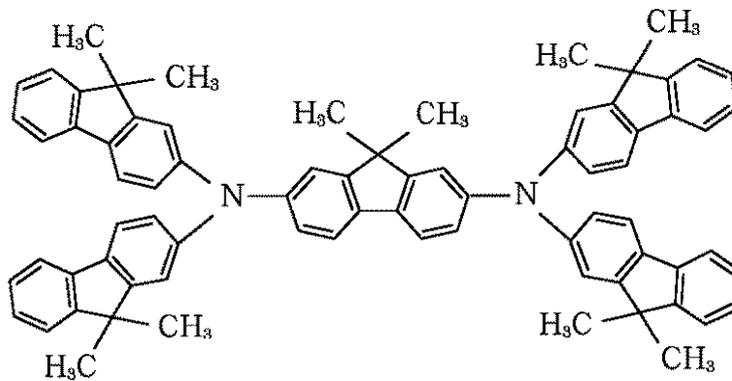
10

【0147】

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 30 nm の膜厚で成膜しホール輸送層 5 を形成した。

【0148】

【化 63】



20

30

【0149】

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 50 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。

【0150】

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%) からなる合金であ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。

40

【0151】

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 $9.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で電流が素子に流れ、 $750 \text{ cd} / \text{m}^2$ の輝度で青色の発光が観測された。

【0152】

さらに、窒素雰囲気下で電流密度を $7.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 $550 \text{ cd} / \text{m}^2$ から 100 時間後 $470 \text{ cd} / \text{m}^2$ と輝度劣化は小さかった。

【0153】

(実施例 2 ~ 15)

50

例示化合物 No. 1 に代えて、例示化合物 No. 5, 10, 16, 19, 24, 25, 31, 36, 39, 43, 46, 51, 58, 63 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。

【0154】

(比較例 1 ~ 8)

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。その結果を表 2 に示す。

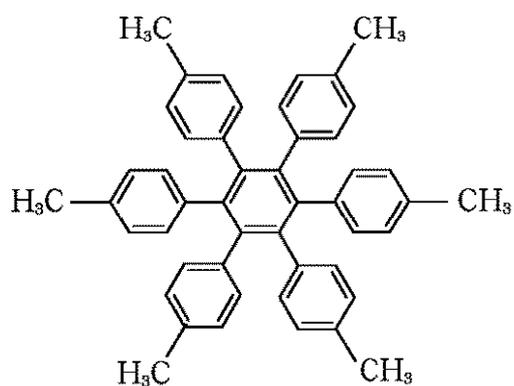
【0155】

比較化合物 No. 1

【0156】

【化64】

10



20

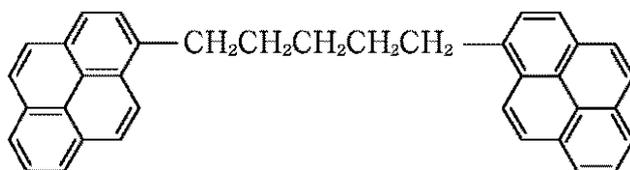
【0157】

比較化合物 No. 2

【0158】

【化65】

30



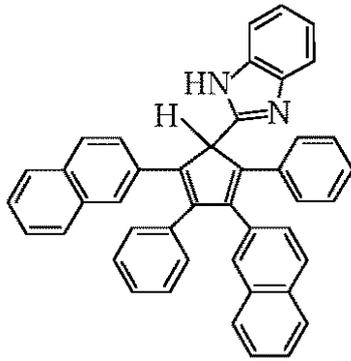
40

【0159】

比較化合物 No. 3

【0160】

【化 6 6】



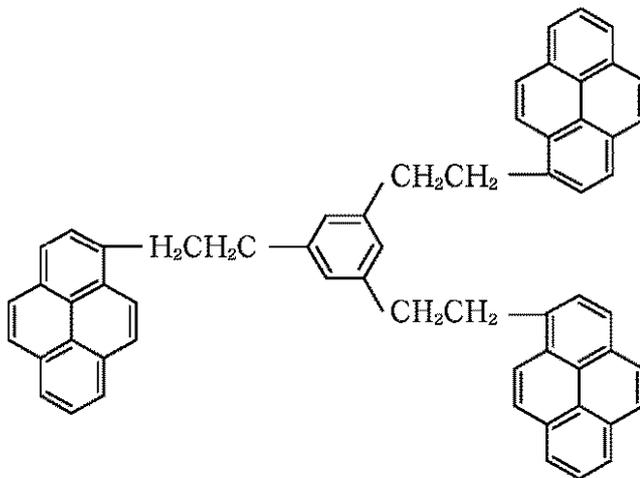
10

【 0 1 6 1】

比較化合物 No. 4

【 0 1 6 2】

【化 6 7】



20

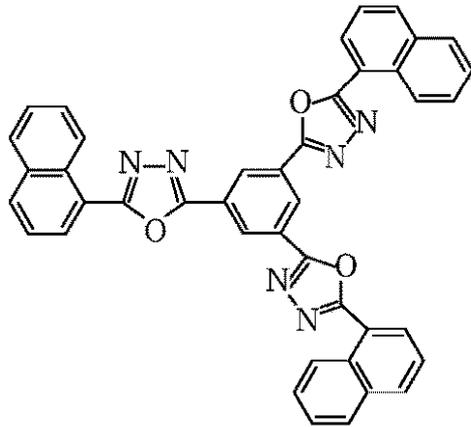
30

【 0 1 6 3】

比較化合物 No. 5

【 0 1 6 4】

【化 6 8】



10

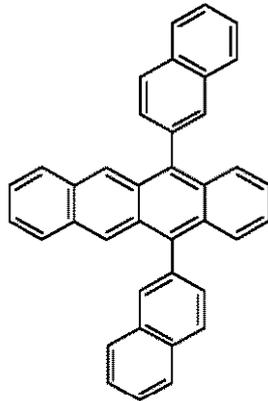
【 0 1 6 5】

比較化合物 No. 6

【 0 1 6 6】

【化 6 9】

20



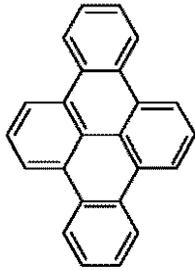
30

【 0 1 6 7】

比較化合物 No. 7

【 0 1 6 8】

【化70】



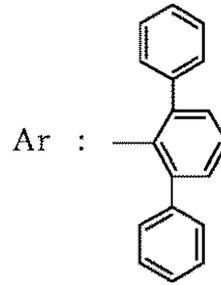
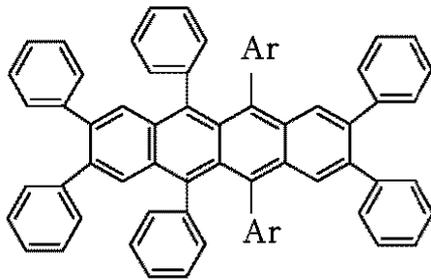
10

【0169】

比較化合物No. 8

【0170】

【化71】



20

【0171】

30

【表 1】

表 1

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 1	1	10	750	550	470
実施例 2	5	10	640	480	440
実施例 3	10	10	670	510	470
実施例 4	16	10	1220	1130	810
実施例 5	19	10	880	690	610
実施例 6	24	10	560	530	430
実施例 7	25	10	920	780	650
実施例 8	31	10	960	830	740
実施例 9	36	10	580	490	430
実施例 10	39	10	660	520	460
実施例 11	43	10	570	510	440
実施例 12	46	10	720	570	510
実施例 13	51	10	710	550	490
実施例 14	58	10	1100	980	800
実施例 15	63	10	650	520	450

10

20

30

40

【 0 1 7 2 】

【表 2】

表 2

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 1	比較1	10	140	100	10
比較例 2	比較2	10	70	60	発光せず
比較例 3	比較3	10	90	70	発光せず
比較例 4	比較4	10	80	70	発光せず
比較例 5	比較5	10	150	90	発光せず
比較例 6	比較6	10	290	200	40
比較例 7	比較7	10	190	160	20
比較例 8	比較8	10	320	240	80

【0173】

(実施例16)

図3に示す構造の有機発光素子を作成した。

【0174】

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。

【0175】

さらに例示化合物No. 4で示される縮合多環化合物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。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。

【0176】

さらにアルミニウムトリスキノリノールAlg(トリス-(8-ヒドロキシキノリン))アルミニウム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 $0.2 \sim 0.3$ nm/secの条件で成膜した。

【0177】

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に示す構造の有機発光素子を作成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は $1.0 \sim 1.2$ nm/secの条件で成膜した。

【0178】

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 8.1 mA/cm^2 の電流密度で電流が素子に流れ、 3980 cd/m^2 の輝度で青色の発光が観測された。

【0179】

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 3090 cd/m^2 から100時間後 2600 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

【0180】

（実施例17～30）

例示化合物No. 4に代えて、例示化合物No. 6, 11, 14, 18, 22, 27, 29, 35, 40, 42, 47, 49, 52, 62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3に示す。

【0181】

（比較例9～16）

例示化合物No. 4に代えて、比較化合物No. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8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。

【0182】

【表 3】

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	4	8	3980	3090	2600
実施例 17	6	8	4140	3470	2480
実施例 18	11	8	7370	6510	4860
実施例 19	14	8	5320	4130	2990
実施例 20	18	8	7050	6600	5210
実施例 21	22	8	5560	4430	3310
実施例 22	27	8	5920	4790	3600
実施例 23	29	8	7760	7000	4940
実施例 24	35	8	3170	2770	2030
実施例 25	40	8	5160	4410	3200
実施例 26	42	8	6010	5300	4290
実施例 27	47	8	6990	6570	5100
実施例 28	49	8	7500	6380	5290
実施例 29	52	8	5300	4680	3800
実施例 30	62	8	4950	4000	3350

10

20

30

40

【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 9	比較1	8	640	450	60
比較例 10	比較2	8	470	430	発光せず
比較例 11	比較3	8	340	270	発光せず
比較例 12	比較4	8	490	420	発光せず
比較例 13	比較5	8	650	490	発光せず
比較例 14	比較6	8	1700	1000	140
比較例 15	比較7	8	1180	860	90
比較例 16	比較8	8	2120	1240	360

10

20

30

【0184】

(実施例31)

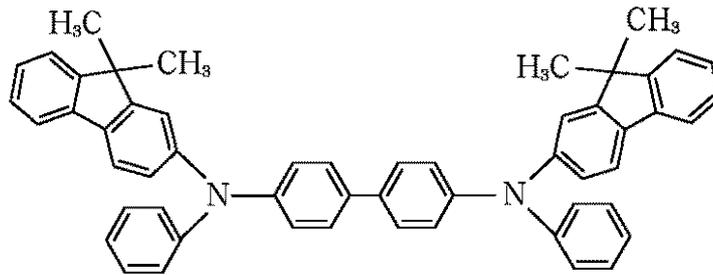
図3に示す構造の有機発光素子を作成した。

【0185】

実施例1と同様な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20nmの膜厚で成膜しホール輸送層5を形成した。

【0186】

【化72】



10

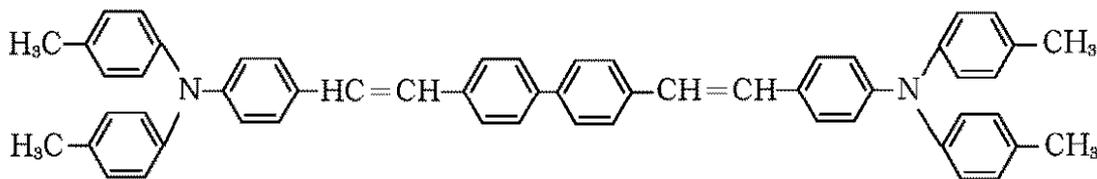
【0187】

さらに下記構造式で示される化合物および例示化合物No. 2で示される縮合多環化合物（重量比1：50）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。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。

【0188】

【化73】

20



【0189】

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0.2～0.3 nm/secの条件で成膜した。

30

【0190】

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に示す構造の有機発光素子を作成した。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。

【0191】

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 8.5 mA/cm^2 の電流密度で電流が素子に流れ、 46500 cd/m^2 の輝度で青白色の発光が観測された。

40

【0192】

さらに、窒素雰囲気下で電流密度を 5.0 mA/cm^2 に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度 22500 cd/m^2 から100時間後 17600 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

【0193】

（実施例32～45）

例示化合物No. 2に代えて、例示化合物No. 7, 9, 15, 17, 23, 28, 32, 34, 38, 41, 45, 50, 53, 56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。

50

【 0 1 9 4 】

(比較例 1 7 ~ 2 4)

例示化合物 No. 2 に代えて、比較化合物 No. 1、2、3、4、5、6、7、8 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 6 に示す。

【 0 1 9 5 】

【表 5】

表 5

実施例 No.	例示 化合物 No.	初期		耐久 (電流密度 5.0mA/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	2	8	46500	22500	17600
実施例 32	7	8	24300	13500	10900
実施例 33	9	8	78300	39000	32100
実施例 34	15	8	66000	35400	29800
実施例 35	17	8	69600	37000	33300
実施例 36	23	8	45600	23000	18500
実施例 37	28	8	55200	29000	25600
実施例 38	32	8	67700	37000	30800
実施例 39	34	8	43200	24000	16500
実施例 40	38	8	41000	20000	15500
実施例 41	41	8	46700	25300	20900
実施例 42	45	8	59800	34100	25000
実施例 43	50	8	39700	26400	22000
実施例 44	53	8	62300	34000	28700
実施例 45	56	8	44300	26800	20800

10

20

30

40

50

【 0 1 9 6 】

【 表 6 】

表 6

比較例 No.	例示 化合物 No.	初期		耐久 (電流密度 5.0mA/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 17	比較1	8	1190	650	130
比較例 18	比較2	8	770	460	発光せず
比較例 19	比較3	8	650	390	発光せず
比較例 20	比較4	8	690	390	発光せず
比較例 21	比較5	8	1250	880	140
比較例 22	比較6	8	5700	2610	870
比較例 23	比較7	8	3180	1820	760
比較例 24	比較8	8	7220	3540	1360

10

20

30

【 0 1 9 7 】

(実施例 4 6)

図 5 に示す構造の有機発光素子を作成した。

【 0 1 9 8 】

実施例 3 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。さらにルブレインおよびアルミニウムトリスキノリノール (重量比 1 : 2 0) を真空蒸着法により 2 0 nm の膜厚で成膜し発光層 3 を形成した後、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 1 0 nm の膜厚で成膜しホール / エキシトンプロッキング層 8 を形成した。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 4 0 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 $1 . 0 \times 1 0^{-4}$ Pa、成膜速度は $0 . 2 \sim 0 . 3$ nm / sec の条件で成膜した。この成膜条件は層 3、8、6 に共通である。

40

【 0 1 9 9 】

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 1 5 0 nm の金属層膜を形成し、図 5 に示す構造の有機発光素子を作成した。蒸着時の真空度は $1 . 0 \times 1 0^{-4}$ Pa、成膜速度は $1 . 0 \sim 1 . 2$ nm / sec の条件で成膜した。

【 0 2 0 0 】

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

50

)を負極にして、10Vの直流電圧を印加すると 8.9 mA/cm^2 の電流密度で電流が素子に流れ、 60200 cd/m^2 の輝度で黄緑色の発光が観測された。

【0201】

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 38000 cd/m^2 から100時間後 28700 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

【0202】

(実施例47~60)

例示化合物No.3に代えて、例示化合物No.8, 13, 21, 30, 33, 37, 44, 48, 54, 55, 57, 59, 60, 61を用いた他は実施例46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7に示す。

10

【0203】

(比較例25~32)

例示化合物No.3に代えて、比較化合物No.1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8を用いた他は実施例46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8に示す。

【0204】

【表 7】

表 7

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 46	3	10	60200	38000	28700
実施例 47	8	10	41000	24500	15500
実施例 48	13	10	62400	39300	30100
実施例 49	21	10	61100	38500	29900
実施例 50	30	10	79700	47000	34100
実施例 51	33	10	77600	45800	31200
実施例 52	37	10	42500	26000	15800
実施例 53	44	10	67700	37000	30800
実施例 54	48	10	80200	47000	34400
実施例 55	54	10	42900	24200	16500
実施例 56	55	10	76600	45300	31800
実施例 57	57	10	49900	27300	15000
実施例 58	59	10	39200	24400	15700
実施例 59	60	10	42500	28000	18700
実施例 60	61	10	42300	26300	17000

10

20

30

40

【表 8】

表 8

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 25	比較1	10	1020	660	120
比較例 26	比較2	10	750	420	発光せず
比較例 27	比較3	10	680	410	発光せず
比較例 28	比較4	10	690	420	発光せず
比較例 29	比較5	10	1050	750	210
比較例 30	比較6	10	5400	2200	770
比較例 31	比較7	10	2850	1600	560
比較例 32	比較8	10	8010	3670	910

【0206】

(実施例61)

図1に示す構造の有機発光素子を作成した。

【0207】

実施例1と同様な透明導電性支持基板の上に、例示化合物No. 12で示される縮合多環化合物を0.050gおよびポリ-N-ビニルカルバゾール(重量平均分子量=63、000)1.00gをクロロホルム80mlに溶解した溶液をスピコート法(回転数=2000rpm)により120nmの膜厚に成膜し有機層(発光層3)を形成した。

【0208】

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1に示す構造の有機発光素子を作成した。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。

【0209】

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7.8 mA/cm²の電流密度で電流が素子に流れ、1250 cd/m²の輝度で青色の発光が観測された。

【0210】

さらに、窒素雰囲気下で電流密度を5.0 mA/cm²に保ち100時間電圧を印加し

たところ、初期輝度 820 cd/m^2 から 100 時間後 670 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

【0211】

(実施例 62 ~ 63)

例示化合物 No. 12 に代えて、例示化合物 No. 20, 26 を用いた他は実施例 61 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 9 に示す。

【0212】

(比較例 33 ~ 40)

例示化合物 No. 12 に代えて、比較化合物 No. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 を用いた他は実施例 61 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 9 に示す。

【0213】

【表 9】

表 9

実施例, 比較例 No.	例示 化合物 No.	初期		耐久 (電流密度 5.0mA/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 61	12	10	1250	820	670
実施例 62	20	10	980	670	590
実施例 63	26	10	1070	740	610
比較例 33	比較1	10	230	150	発光せず
比較例 34	比較2	10	120	80	発光せず
比較例 35	比較3	10	90	70	発光せず
比較例 36	比較4	10	80	60	発光せず
比較例 37	比較5	10	250	150	発光せず
比較例 38	比較6	10	340	220	40
比較例 39	比較7	10	340	210	20
比較例 40	比較8	10	410	270	80

【0214】

(実施例64)

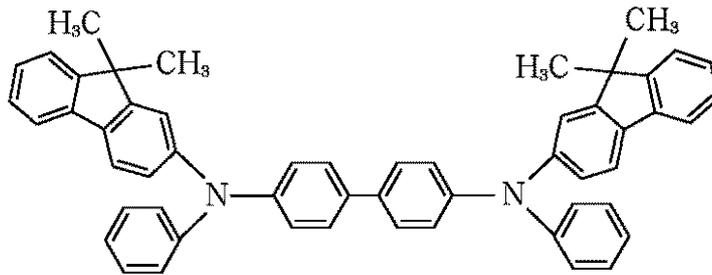
図3に示す構造の有機発光素子を作成した。

【0215】

実施例1と同様な透明導電性支持基板上に、下記構造式で示される化合物および黄色の発光材料であるルプレン(重量比100:1)を真空蒸着法により50nmの膜厚で成膜しホール輸送層5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。

【0216】

【化74】



10

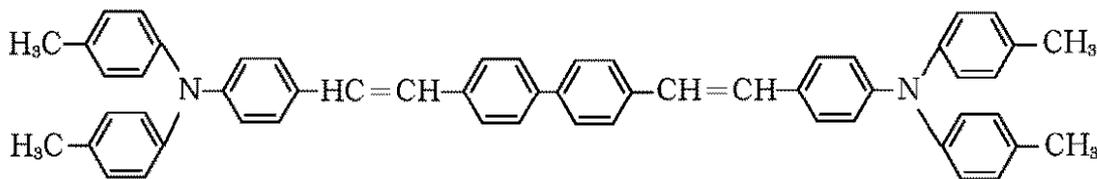
【0217】

さらに下記構造式で示される化合物および例示化合物No. 9で示される縮合多環化合物（重量比1：100）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。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。

【0218】

【化75】

20



【0219】

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30nm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

【0220】

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1.5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。

【0221】

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100mA/cm²の電流密度で電流が素子に流れ、11000cd/m²の輝度で白色の発光が観測された。

40

【0222】

また15Vの直流電圧を印加すると2250mA/cm²の電流密度で電流が素子に流れ、21300cd/m²の輝度で白色の発光が観測された。

【0223】

（実施例65～67）

例示化合物No. 1に代えて、例示化合物No. 64, 65, 66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10に示す。

【0224】

50

【表 1 0】

表 1 0

実施例 No.	例示化合物 No.	初期		耐久 (電流密度 7.0 mA/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)
65	64	10	1900	1500	1400
66	65	10	2400	1800	1600
67	66	10	1500	1400	1200

10

20

【 0 2 2 5】

(実施例 6 8 ~ 7 0)

例示化合物 No. 4 に代えて、例示化合物 No. 6 4 , 6 5 , 6 6 を用いた他は実施例 1 6 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 1 に示す。

【 0 2 2 6】

【表 1 1】

表 1 1

実施例 No.	例示化合物 No.	初期		耐久 (電流密度 7.0 mA/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)
68	64	8	11000	9000	7000
69	65	8	14000	12500	9000
70	66	8	9500	8500	7000

30

40

【 0 2 2 7】

(実施例 7 1 ~ 7 4)

実施例 2 1、6 8、6 9、7 0 で作成した素子の発光スペクトルを M C P D - 7 0 0 0

50

(メーカー：Otsuka Electronics, 装置名：Photol MCPD - 7000 (Mult:Channel Photo Detector))で観測し、CIE色度座標を測定した。その結果を表11に示す。

【0228】

【表12】

表12

実施例 No.	素子の実施例 No.	例示化合物 No.	CIE 色度差表 (X, Y)
71	21	22	(0.14, 0.08)
72	68	64	(0.16, 0.12)
73	69	65	(0.15, 0.09)
74	70	66	(0.16, 0.13)

10

20

【0229】

これらの結果から、優れた色純度の青色発光が得られることが分かった。即ちブラウン管の青純度(CIE座標)が $X, Y = 0.14, 0.08$ であるような理想のあるような理想の青の値にこれら実施例が極めて近いことが分かった。更にこれら化合物No. 22、64、65、66を有するそれぞれの素子は、初期輝度及び耐久性の点からも好ましかった。

【図面の簡単な説明】

【0230】

【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。

30

【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。

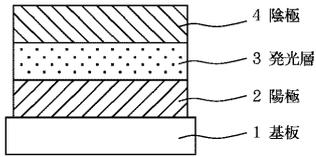
【符号の説明】

【0231】

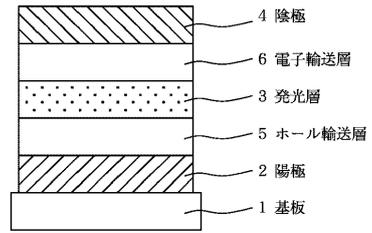
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 ホール輸送層
- 6 電子輸送層
- 7 ホール注入層
- 8 ホール/エキシトンブロッキング層

40

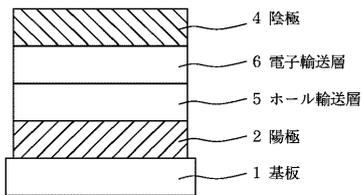
【図1】



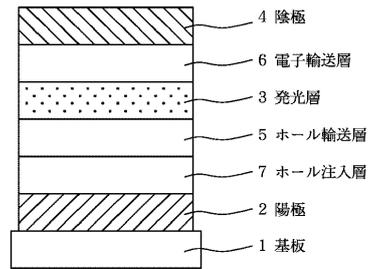
【図3】



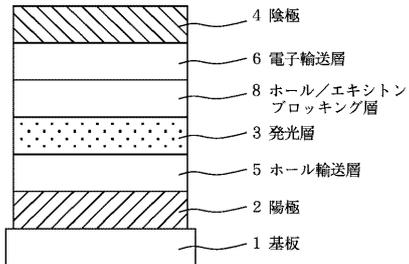
【図2】



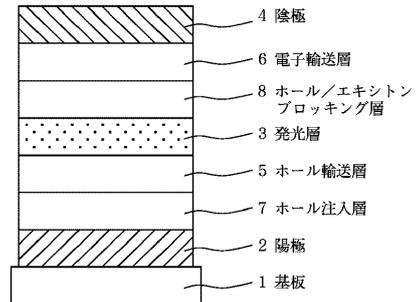
【図4】



【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

(72)発明者 田邊 浩
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

審査官 東松 修太郎

(56)参考文献 米国特許第05077142(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 5 1 / 5 0 - 5 1 / 5 6
C 0 9 K 1 1 / 0 6
C A / R E G I S T R Y (S T N)