

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3587361号
(P3587361)

(45) 発行日 平成16年11月10日(2004.11.10)

(24) 登録日 平成16年8月20日(2004.8.20)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H05B 33/14	H05B 33/14	B
C09K 11/06	C09K 11/06	660
H05B 33/22	C09K 11/06	680
// C07F 7/08	H05B 33/22	B
	C07F 7/08	R

請求項の数 8 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2000-19241 (P2000-19241)
(22) 出願日	平成12年1月27日(2000.1.27)
(65) 公開番号	特開2001-210473 (P2001-210473A)
(43) 公開日	平成13年8月3日(2001.8.3)
審査請求日	平成15年1月24日(2003.1.24)

(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(74) 代理人	100069017 弁理士 渡辺 徳廣
(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
(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
(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子

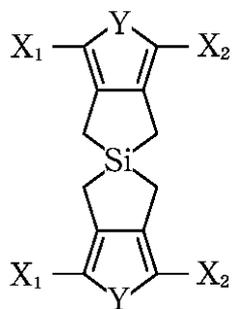
(57) 【特許請求の範囲】

【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、前記有機化合物からなる層の少なくとも一層が下記一般式 [I I] で示されるスピロ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 [II]



10

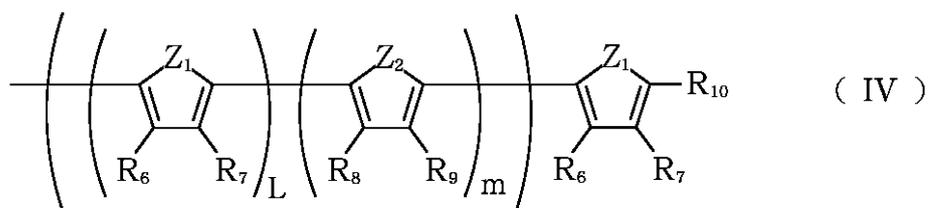
[式中、Yは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_5-$ または $-CH=CH-$ を表わす。

R_5 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または置換あるいは無置換の複素環基を表わす。

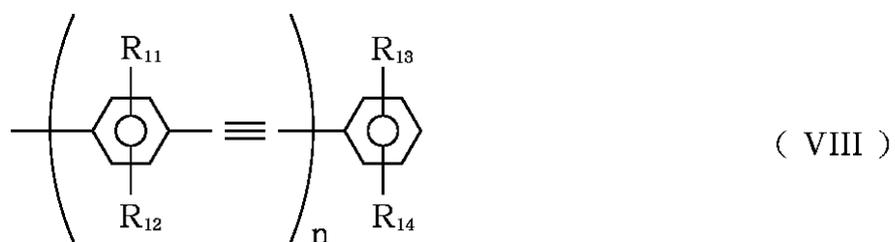
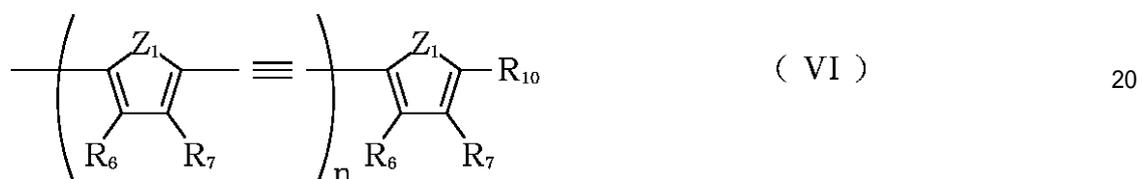
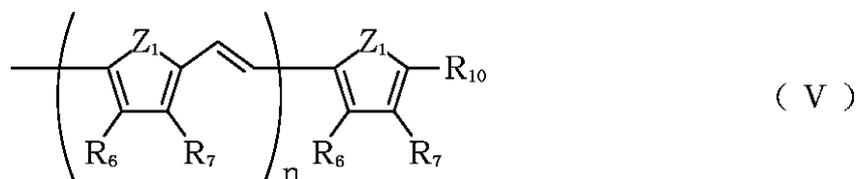
X_1 および X_2 は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、ニトロ基、置換あるいは無置換のアミノ基または下記の構造式(IV)~(XIII)からなる基の群の中から選択される基を表わし、 X_1 および X_2 の少なくとも一つは、下記の構造式(IV)~(XIII)からなる基の群の中から選択される基を表わす。 X_1 および X_2 は、同じであつても異なつていてもよい。

20

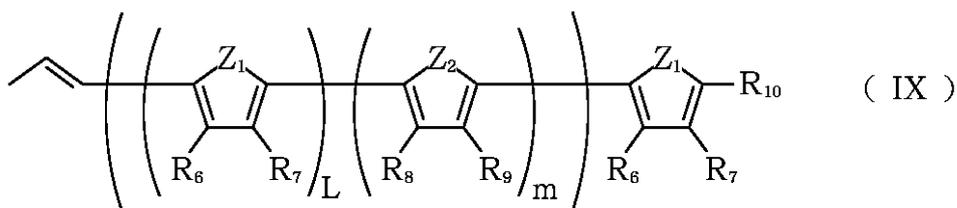
【化 2】



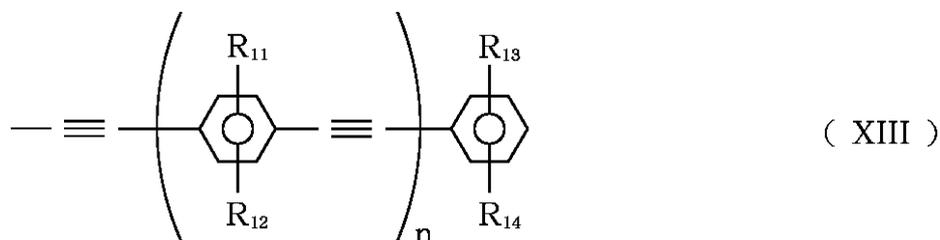
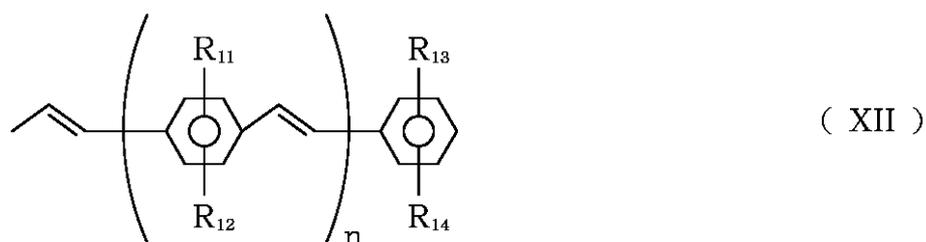
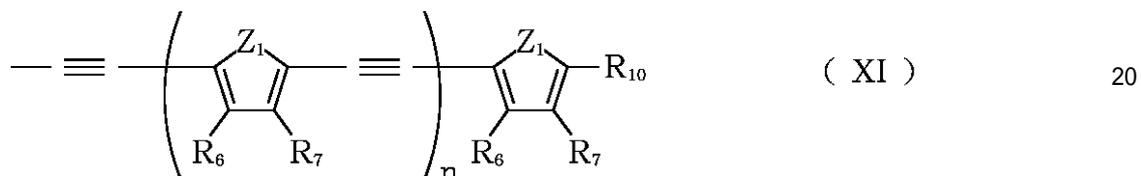
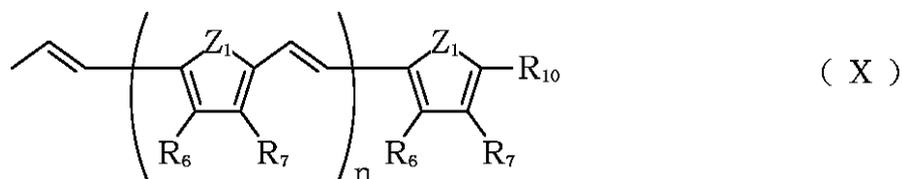
10



【化3】



10



(式中、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} 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、アルコキシル基またはニトロ基を表わし、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は同じであつても異なつてもよい。

Z_1 および Z_2 は、 $-S-$ 、 $-NR_{15}-$ 、 $-Si(R_{16})R_{17}$ を表わし、 Z_1 および Z_2 は同じであつても異なつてもよい。

R_{15} 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または置換あるいは無置換の複素環基を表わす。

50

R_{16} および R_{17} は、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 R_{16} および R_{17} は同じであつても異なつていてもよい。

また、 L は 0、1 ~ 20 の整数、 m は 0、1 ~ 20 の整数および n は 1 ~ 20 の整数を表わす。ただし、 $L + m$ は 1 ~ 20 の整数を表わす。)]

【請求項 2】

一般式 [I I] の X_1 および X_2 が、上記の構造式 (I V) ~ (X I I I) からなる基の群の中から選択される基であるスピロ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。

【請求項 3】

一般式 [I I] の X_1 および X_2 の $L + m$ および n が 2 ~ 8 の整数であるスピロ化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機発光素子。

【請求項 4】

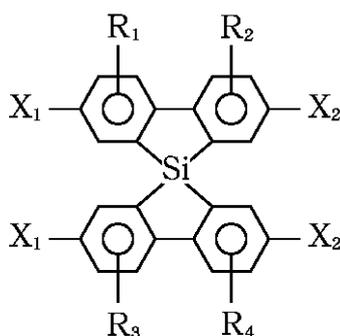
有機化合物からなる層のうち少なくとも電子輸送層および発光層が、一般式 [I I] で示されるスピロ化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 5】

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、前記有機化合物からなる層の少なくとも一層が下記一般式 [I] で示されるスピロ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 2 3】

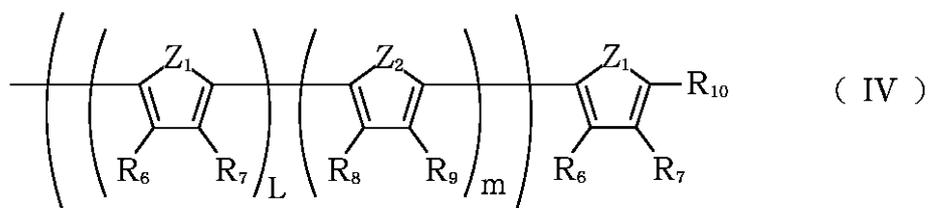
一般式 [I]



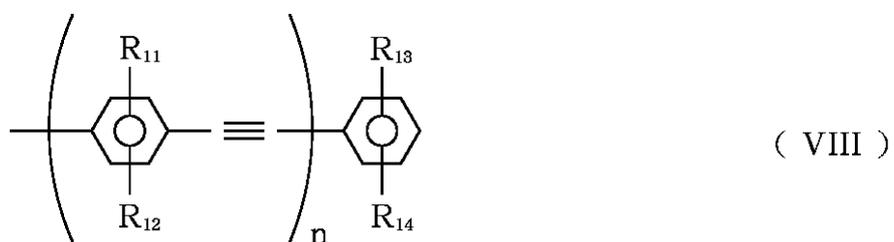
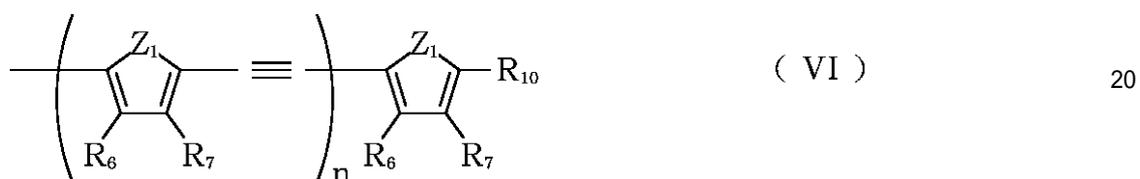
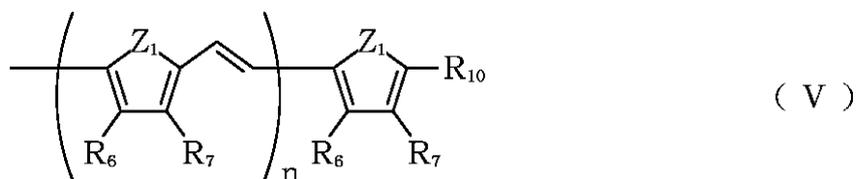
[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基またはニトロ基を表わし、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は同じであつても異なつていてもよい。]

X_1 および X_2 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、ニトロ基、置換あるいは無置換のアミノ基または下記の構造式 (I V) ~ (X I I I) からなる基の群の中から選択される基を表わし、 X_1 および X_2 の少なくとも一つは、下記の構造式 (V I) , (V I I I) , (X I) および (X I I I) からなる基の群の中から選択される基を表わす。 X_1 および X_2 は、同じであつても異なつていてもよい。

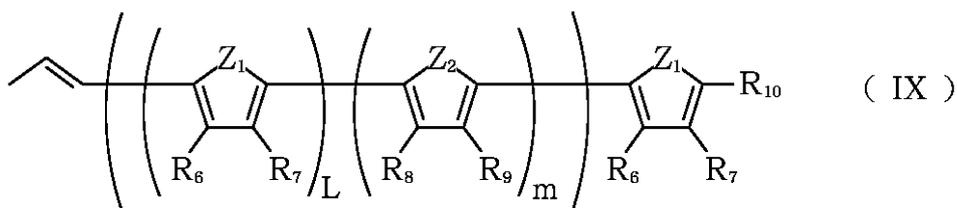
【化 2 4】



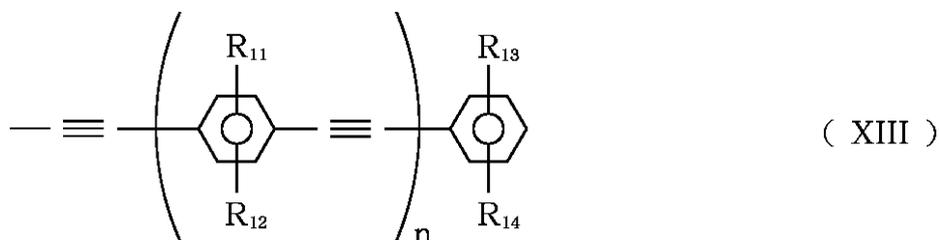
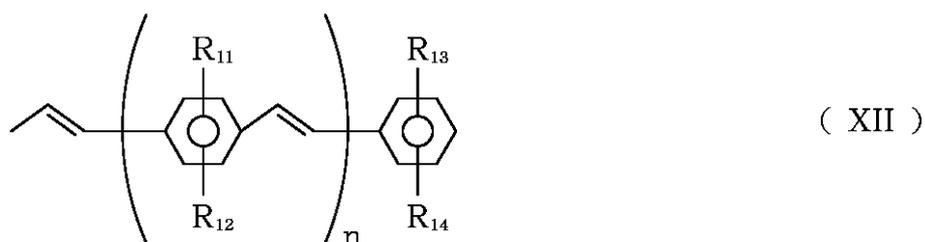
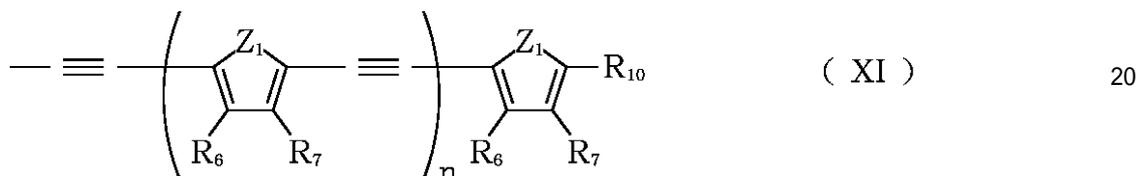
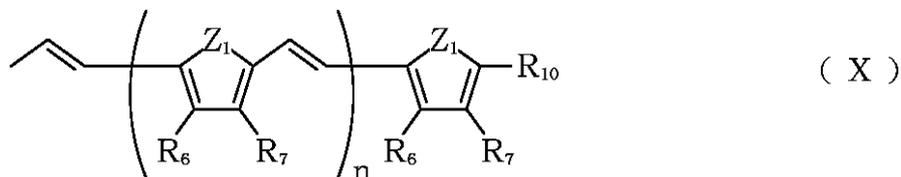
10



【化 2 5】



10



(式中、 $R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$ および R_{14} 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、アルコキシル基またはニトロ基を表わし、 $R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$ および R_{14} は同じであつても異なつてもよい。

Z_1 および Z_2 は、 $-S-$ 、 $-NR_{15}-$ 、 $-Si(R_{16})R_{17}$ を表わし、 Z_1 および Z_2 は同じであつても異なつてもよい。

R_{15} 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または置換あるいは無置換の複素環基を表わす。

50

R₁₆およびR₁₇は、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、R₁₆およびR₁₇は同じであつても異なつていてもよい。

また、Lは0、1～20の整数、mは0、1～20の整数およびnは1～20の整数を表わす。ただし、L+mは1～20の整数を表わす。)]

【請求項6】

一般式 [I] の X₁およびX₂が、上記の構造式 (I V) ~ (X I I I) からなる基の群の中から選択される基であるスピロ化合物を含有することを特徴とする請求項5に記載の有機発光素子。

【請求項7】

一般式 [I] の X₁およびX₂のL+mおよびnが2～8の整数であるスピロ化合物を含有することを特徴とする請求項5または6に記載の有機発光素子。

【請求項8】

有機化合物からなる層のうち少なくとも電子輸送層および発光層が、一般式 [I] で示されるスピロ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5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】

本発明は、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頁（1987年））では、陽極にITO、陰極にマグネシウム銀の合金をそれぞれ用い、電子輸送材料および発光材料としてアルミニウムキノリノール錯体を用い、ホール輸送材料にトリフェニルアミン誘導体を用いた機能分離型2層構成の素子で、10V程度の印加電圧において1000cd/m²程度の発光が報告されている。関連の特許としては、米国特許第4,539,507号、米国特許第4,720,432号、米国特許第4,885,211号等が挙げられる。

【0004】

また、蛍光性有機化合物の種類を変えることにより、紫外から赤外までの発光が可能であり、最近では様々な化合物の研究が活発に行われている。例えば、米国特許第5,151,629号、米国特許第5,409,783号、米国特許第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。

【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頁（1990年））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、米国特許第5,247,190号、米国特許第5,514,878号、米国特許第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。

10

20

30

40

50

【0007】

このように有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることから、広汎な用途への可能性を示唆している。

【0008】

しかしながら、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高変換効率が必要である。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体や湿気などによる劣化等の耐久性の面で未だ多くの問題がある。さらにはフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合の色純度の良い青、緑、赤の発光が必要となるが、この問題に関してもまだ十分でなく、特に赤色発光が十分でない。

10

【0009】

一方、スピロ化合物が特異な立体構造を有し、その特異的な材料物性から有機機能性材料として注目されている。(“J. Am. Chem. Soc.”, 110, 5687頁, 1988年)

スピロ化合物を有機発光素子に用いた例(特開平7-278537号公報)があるが、電子輸送層や発光層として十分な発光特性は得られていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、極めて高効率で高輝度、高寿命の光出力を有する有機発光素子を提供することにある。

20

【0011】

また、発光波長に多様性があり種々の発光色相を呈するが、特に、橙色、赤色などの発光色相を呈するとともに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。

【0012】

【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、前記有機化合物からなる層の少なくとも一層が下記一般式[II]で示されるスピロ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。

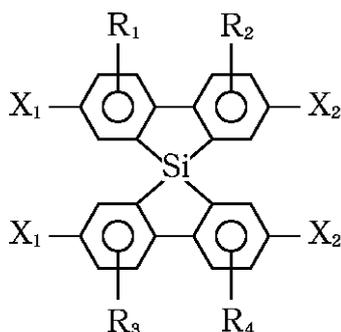
30

また、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、前記有機化合物からなる層の少なくとも一層が下記一般式[I]で示されるスピロ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。

【0013】

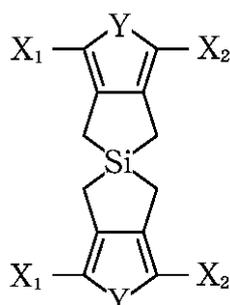
【化4】

一般式 [I]



10

一般式 [II]



20

【 0 0 1 4 】

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 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またはニトロ基を表わし、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は同じであつても異なつてもよい。

【 0 0 1 5 】

Y は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_5-$ または $-CH=CH-$ を表わす。

30

R_5 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または置換あるいは無置換の複素環基を表わす。

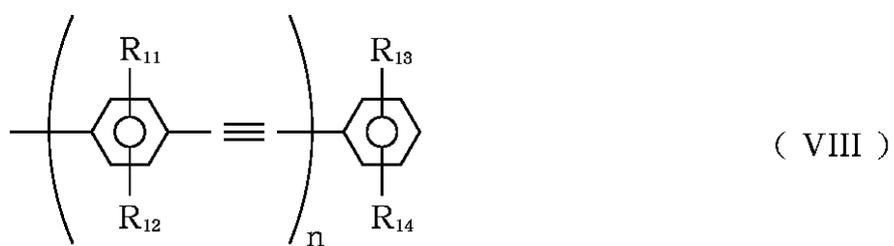
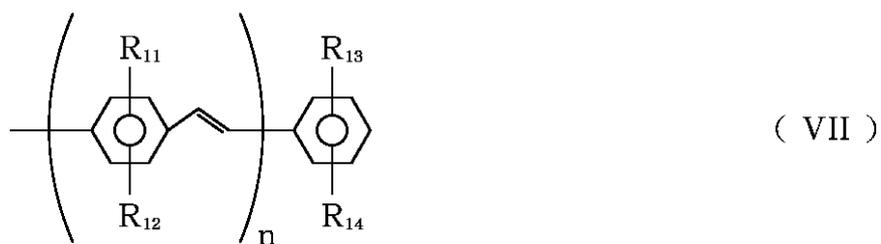
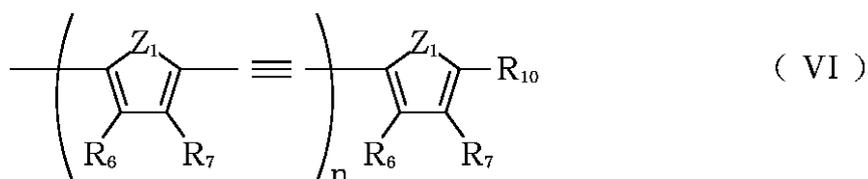
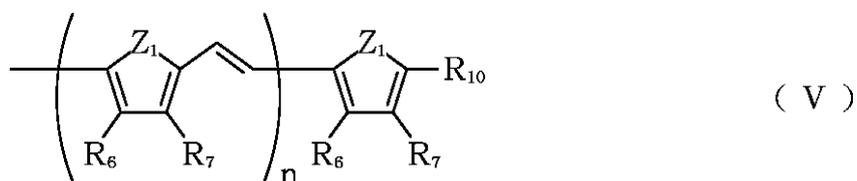
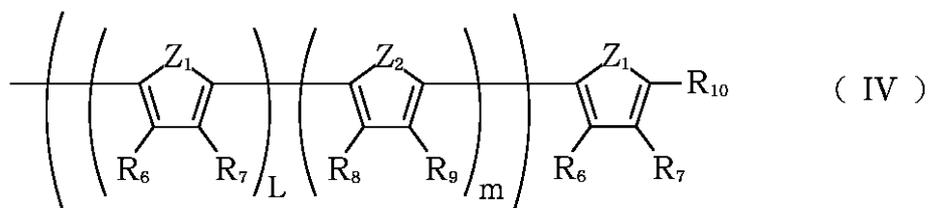
【 0 0 1 6 】

X_1 および X_2 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、ニトロ基、置換あるいは無置換のアミノ基または下記の構造式 (IV) ~ (XIII) からなる基の群の中から選択される基を表わす。ただし、一般式 [II] においては、 X_1 および X_2 の少なくとも一つは、下記の構造式 (IV) ~ (XIII) からなる基の群の中から選択される基を表わし、一般式 [I] においては、 X_1 および X_2 の少なくとも一つは、下記の構造式 (VI) , (VII) , (XI) および (XIII) からなる基の群の中から選択される基を表わす。 X_1 および X_2 は、同じであつても異なつてもよい。

40

【 0 0 1 7 】

【 化 5 】



【 0 0 1 8 】

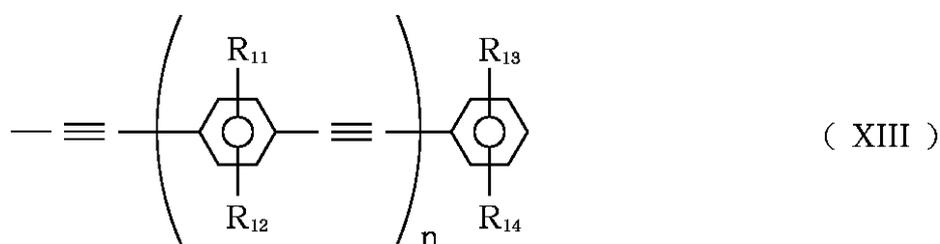
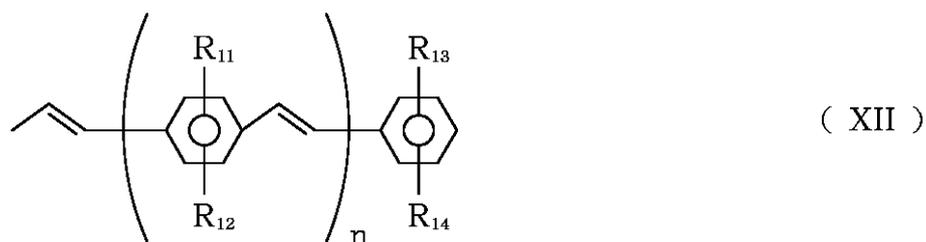
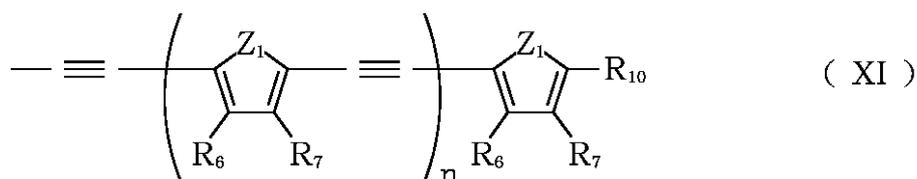
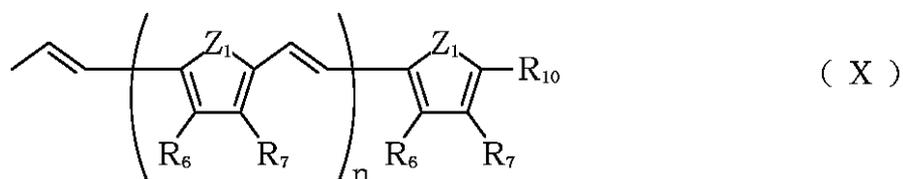
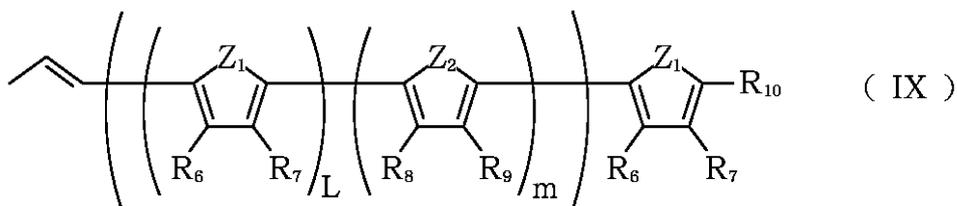
【 化 6 】

10

20

30

40



【0019】

式中、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} 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、アルコキシ基またはニトロ基を表わし、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は同じであつても異なつてもよい。

【0020】

Z_1 および Z_2 は、 $-S-$ 、 $-NR_{15}-$ 、 $-Si(R_{16})R_{17}$ を表わし、 Z_1 および Z_2 は同じであつても異なつてもよい。

10

20

30

40

50

R_{15} 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または置換あるいは無置換の複素環基を表わす。

R_{16} および R_{17} は、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 R_{16} および R_{17} は同じであつても異なつてもよい。

【0021】

また、 L は 0、1 ~ 20 の整数、 m は 0、1 ~ 20 の整数および n は 1 ~ 20 の整数を表わす。ただし、 $L + m$ は 1 ~ 20 の整数を表わす。

【0022】

上記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、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基などが挙げられる。

【0023】

複素環基としては、チエニル基、ピロリル基、イミダジル基、フリル基、ピリジル基、インドリル基、キノリル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

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などが挙げられる。

アルコキシル基としては、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が挙げられる。

【0024】

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、アンスリル基などのアリール基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリ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などのアミノ基が挙げられる。

【0025】

本発明は、発光波長を長波長化し製造が容易であるという観点から、一般式 [I] または 一般式 [I I] の X_1 および X_2 が、上記の構造式 (I V) ~ (X I I I) からなる基であり、かつチオフェン骨格を含有するものが好ましい。

【0026】

また、一般式 [I] または 一般式 [I I] の X_1 および X_2 の $L + m$ および n が 2 ~ 8 の整数であるスピロ化合物が好ましい。

本発明のスピロ化合物は、有機化合物からなる層のうち少なくとも電子輸送層および発光層に用いるほうが上記観点から好ましい。

【0027】

【発明の実施の形態】

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であり、かつ前記有機化合物からなる層の少なくとも一層が上記一般式 [I] および一般式 [I I] で示されるスピロ化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする。

【0028】

次に、一般式 [I] または一般式 [I I] で示されるスピロ化合物の代表例を下記の表 1 ~ 表 6 に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】

また、本発明で用いた下記化合物は、例えば James M Tour 著、“*Journal of Organic Chemistry*”, vol. 61, PP. 6906 (1996年発行) に記載された合成法によって得られる。

10

20

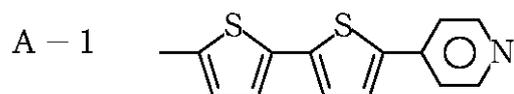
30

40

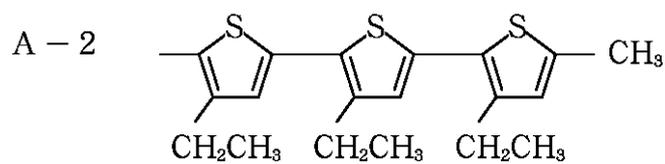
50

【 0 0 3 0 】

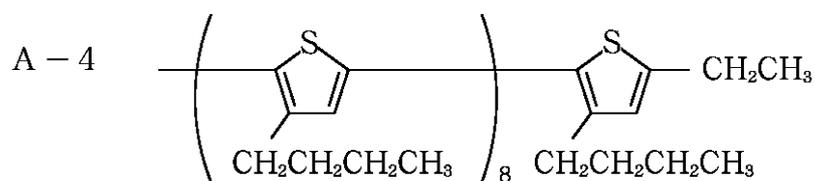
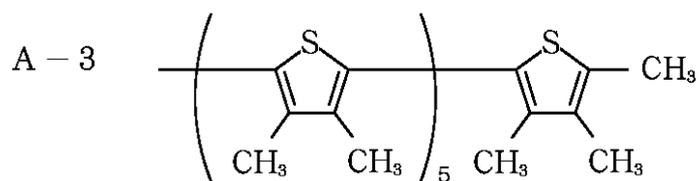
【 化 7 】

〔 表中に示す X_1 , X_2 の基の構造式例 〕

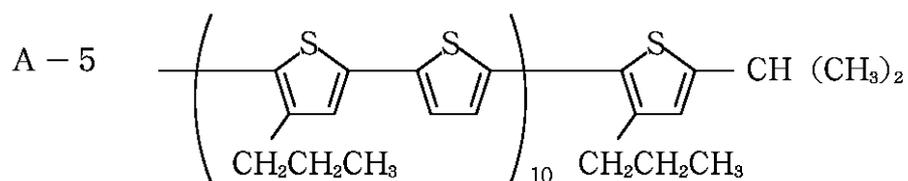
10



20



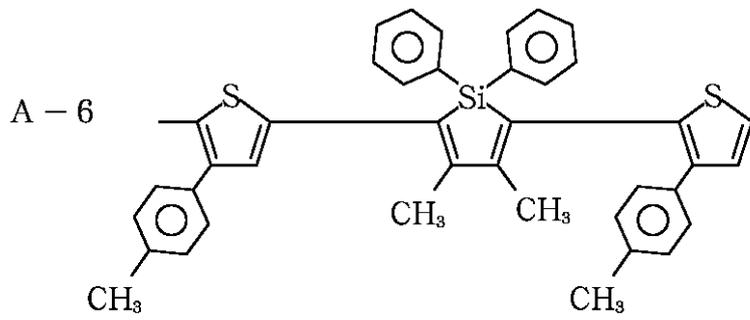
30



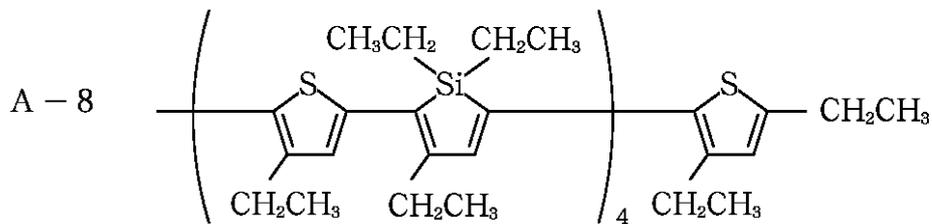
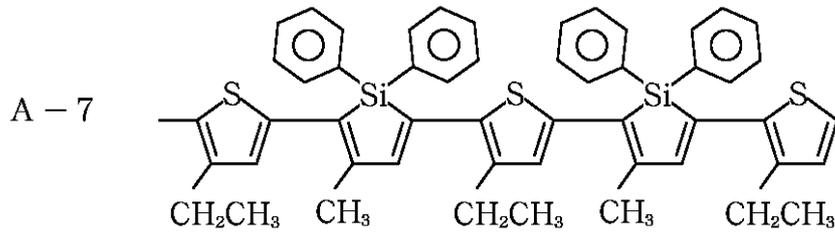
40

【 0 0 3 1 】

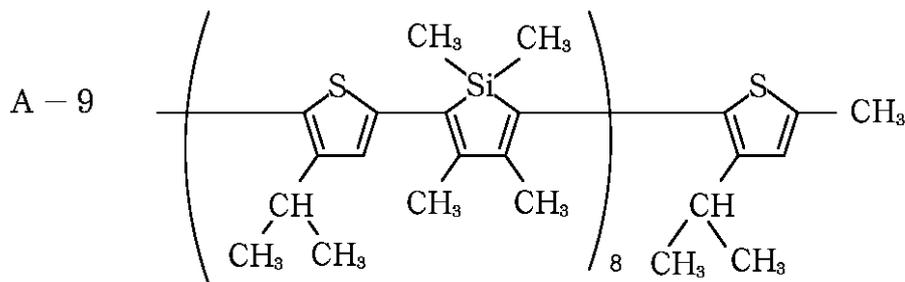
【 化 8 】



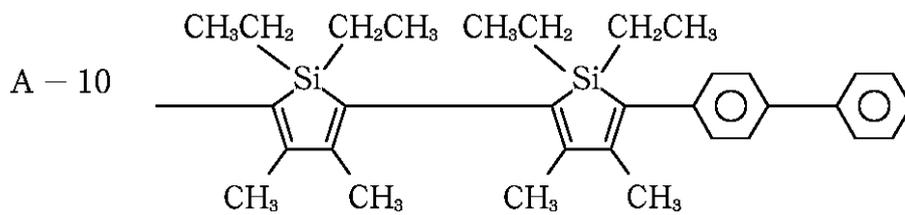
10



20

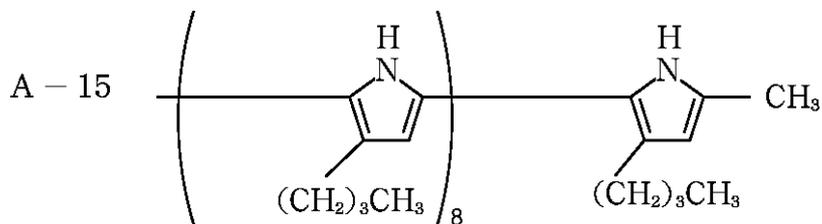
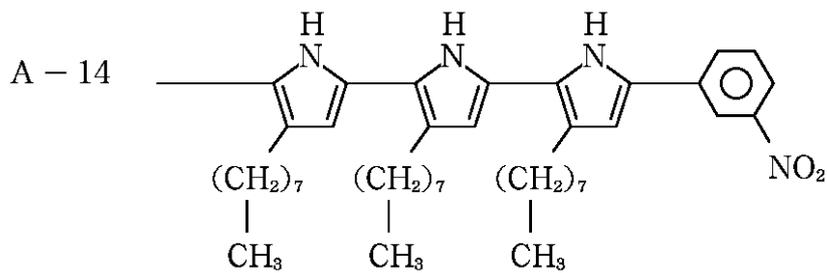
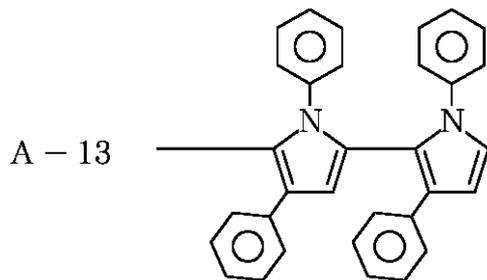
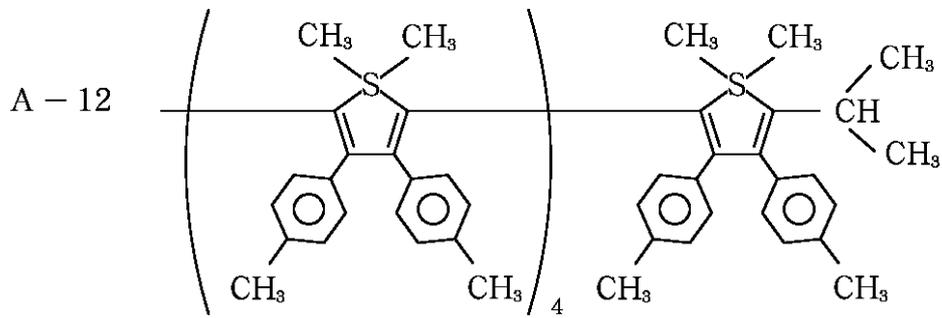
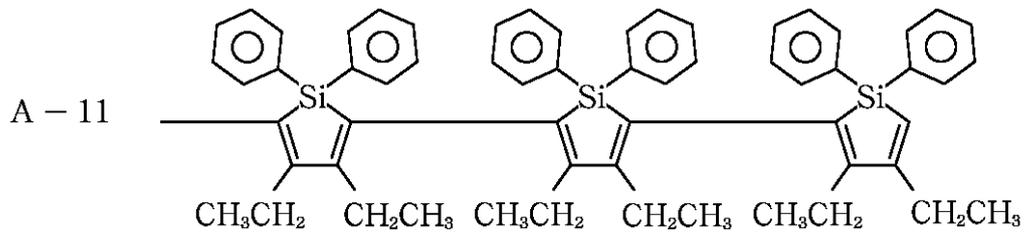


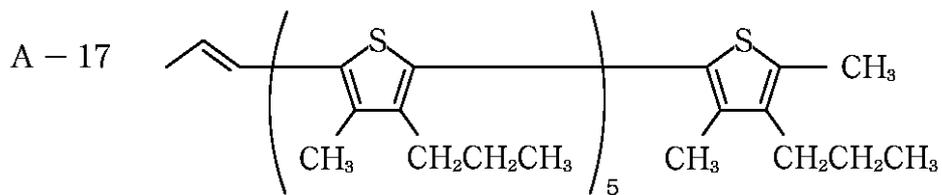
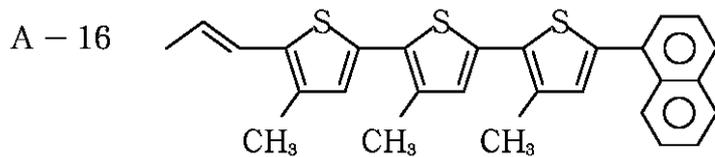
30



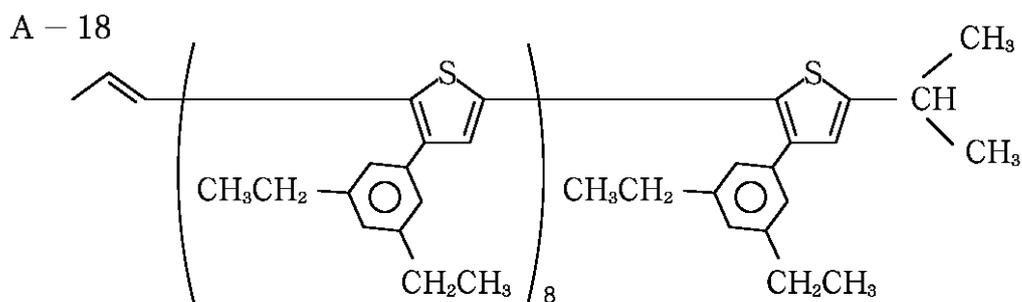
40

【 0 0 3 2 】
【 化 9 】

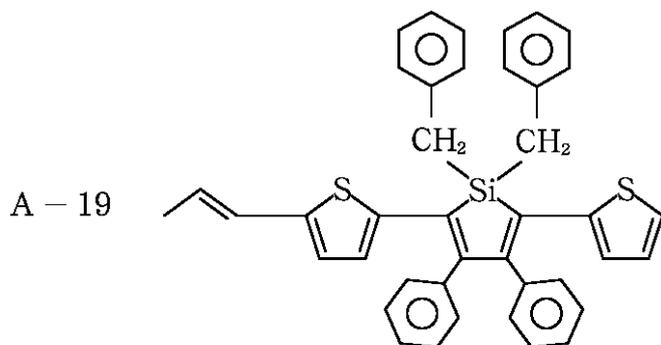




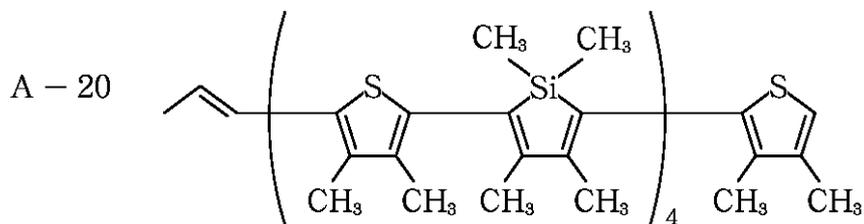
10



20

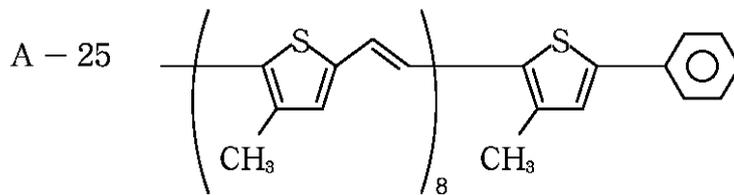
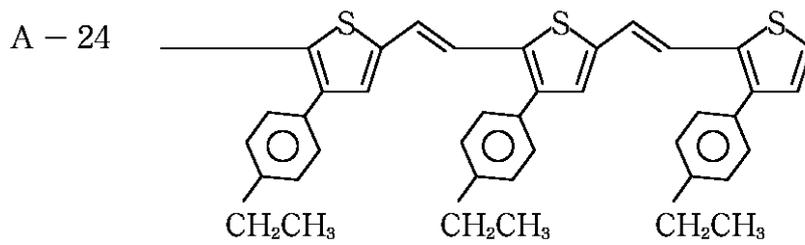
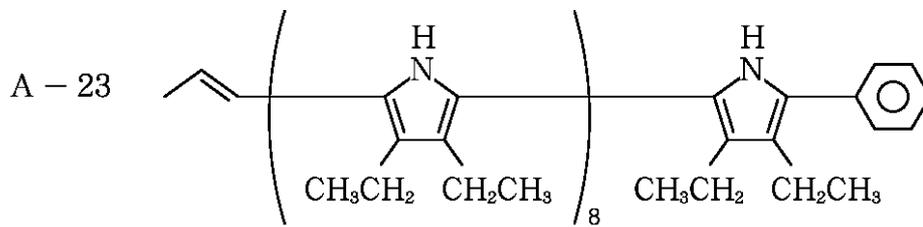
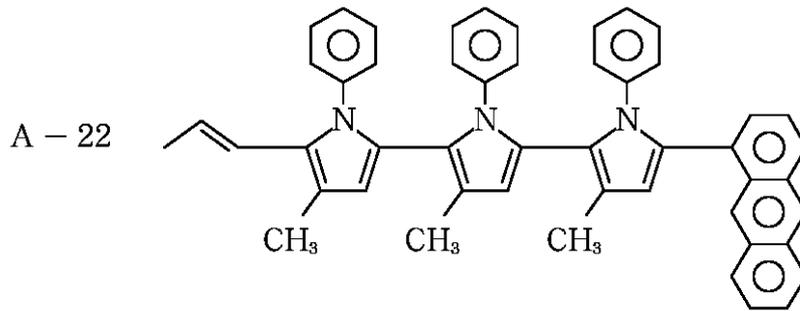
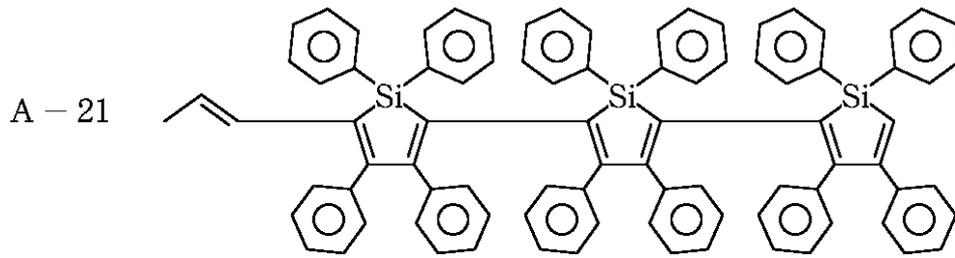


30



40

【 0 0 3 4 】
【 化 1 1 】



10

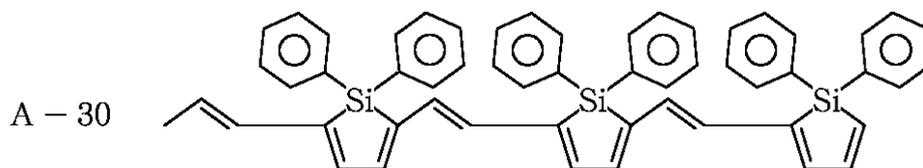
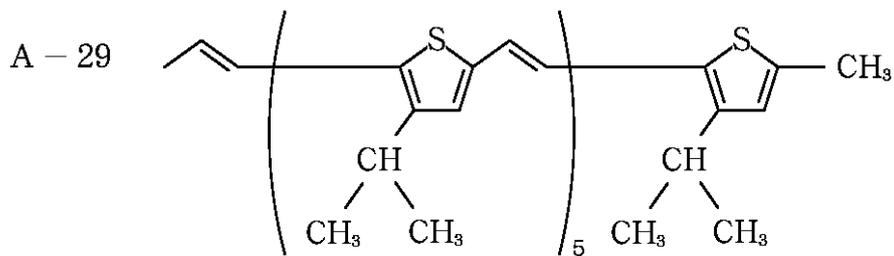
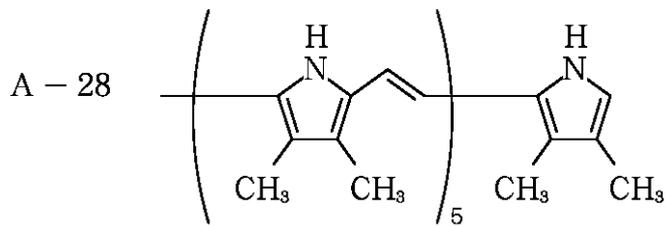
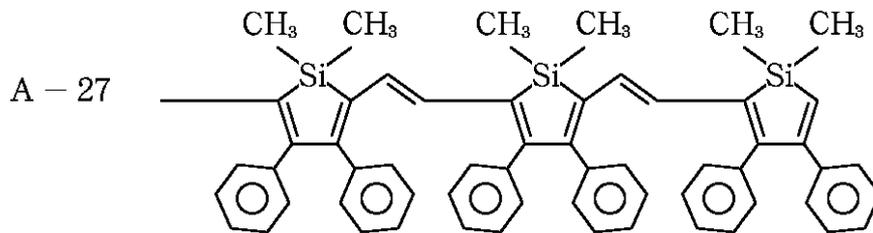
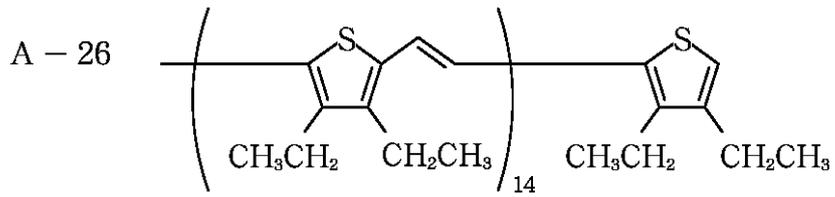
20

30

40

【 0 0 3 5 】

【 化 1 2 】



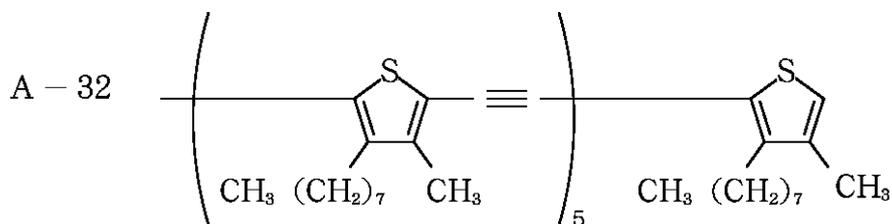
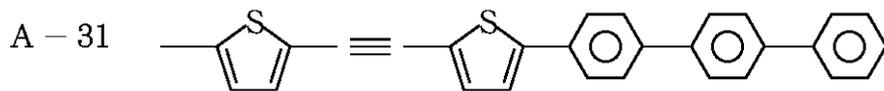
【 0 0 3 6 】
【 化 1 3 】

10

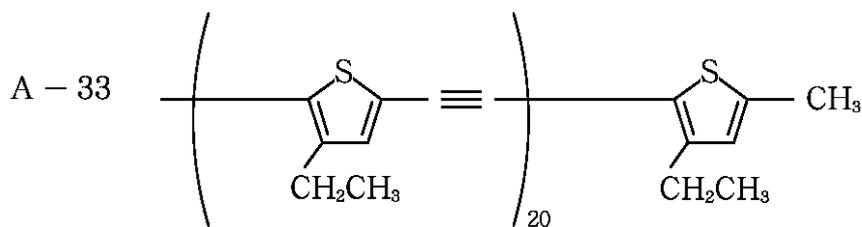
20

30

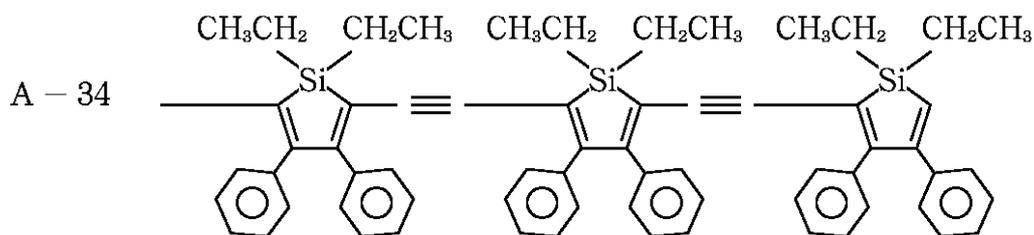
40



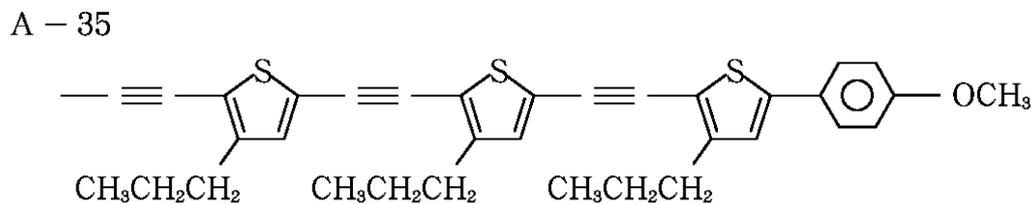
10



20

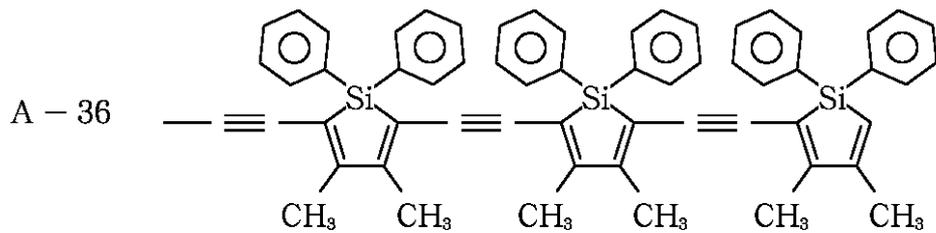


30

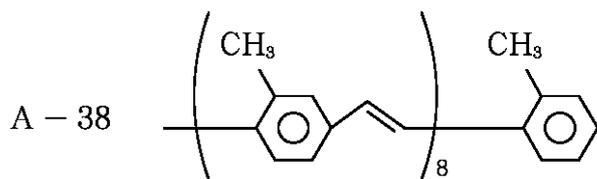
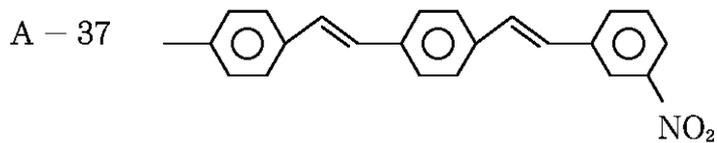


40

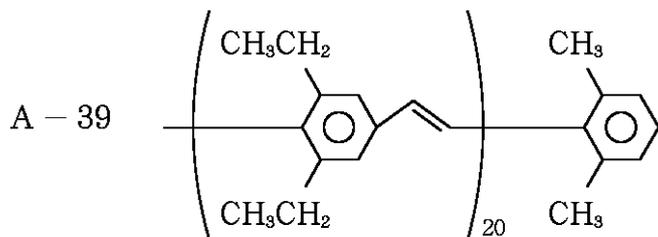
【 0 0 3 7 】
【 化 1 4 】



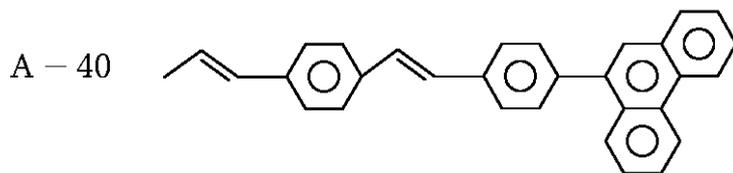
10



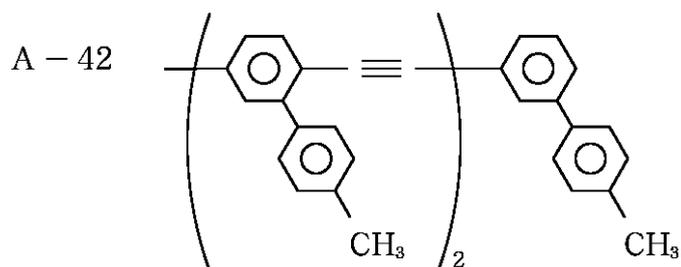
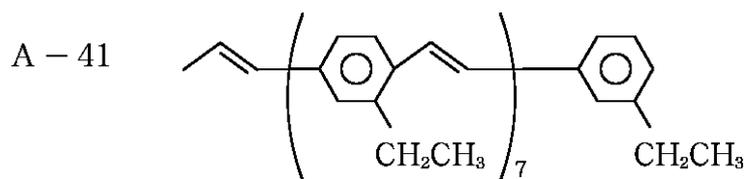
20



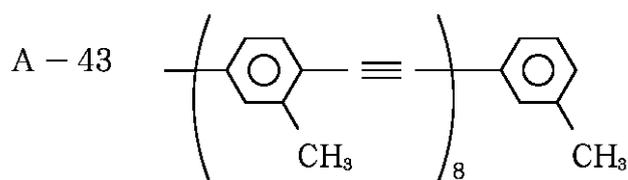
30



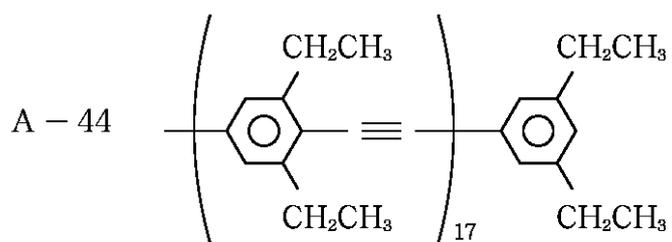
【 0 0 3 8 】
【 化 1 5 】



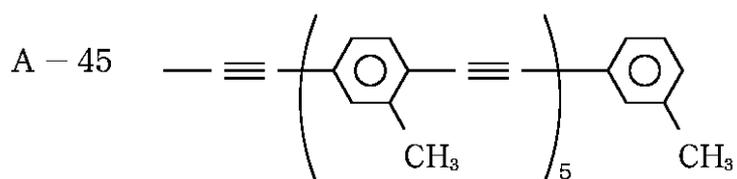
10



20



30



40

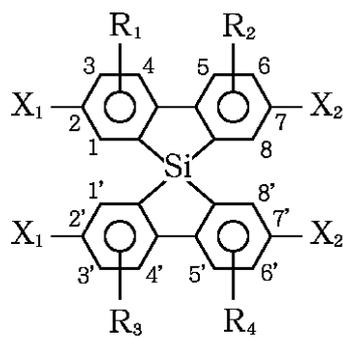
[化合物例]

一般式 [I] の化合物例 (表 1 ~ 表 3)

【 0 0 3 9 】

【 化 1 6 】

一般式 [I]

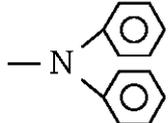


10

【 0 0 4 0 】

【 表 1 】

表 1

化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ₁	X ₂
[I] - 1	H	H	H	H	-CH ₃	A - 3
[I] - 2	H	H	H	H		A - 5
[I] - 3	H	H	H	H		A - 15
[I] - 4	H	H	H	H	A - 2	A - 2
[I] - 5	H	H	H	H	A - 3	A - 3
[I] - 6	H	H	H	H	A - 4	A - 4
[I] - 7	H	H	H	H	A - 6	A - 6
[I] - 8	H	H	H	H	A - 7	A - 7
[I] - 9	H	H	H	H	A - 11	A - 11
[I] - 10	4 - CH ₃	5 - CH ₃	4' - CH ₃	5' - CH ₃	A - 14	A - 14

10

20

30

40

【 0 0 4 1 】

【 表 2 】

表 2

化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ₁	X ₂
[I] - 11	H	H	H	H	A - 17	A - 17
[I] - 12	H	H	H	H	A - 23	A - 23
[I] - 13	H	H	H	H	A - 25	A - 25
[I] - 14	H	H	H	H	A - 32	A - 32
[I] - 15	H	H	H	H	A - 34	A - 34
[I] - 16	H	H	H	H	A - 35	A - 35
[I] - 17	H	H	H	H	A - 38	A - 38
[I] - 18	H	H	H	H	A - 40	A - 40
[I] - 19	H	H	H	H	A - 42	A - 42
[I] - 20	H	H	H	H	A - 43	A - 43

10

20

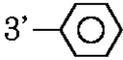
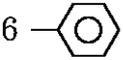
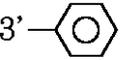
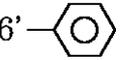
30

40

【 0 0 4 2 】

【 表 3 】

表 3

化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ₁	X ₂
[I] - 21	H	H	H	H	A - 45	A - 45
[I] - 22	 H	 H	 H	 H	A - 1	A - 4
[I] - 23	H	H	H	H	A - 2	A - 14
[I] - 24	H	H	H	H	A - 30	A - 41

10

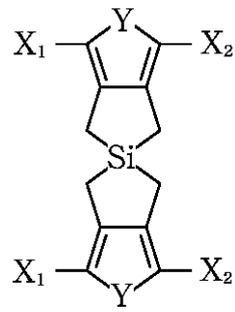
20

30

40

[化合物例]
 一般式 [I I] の化合物例 (表 4 ~ 表 6)
 【 0 0 4 3 】
 【 化 1 7 】

一般式 [II]



【 0 0 4 4 】

【 表 4 】

表 4

化合物 No.	Y	X ₁	X ₂
[II] - 1	- O -	- CH ₂ - 	A - 5
[II] - 2	- O -	A - 3	A - 3
[II] - 3	- O -	A - 8	A - 8
[II] - 4	- O -	A - 14	A - 14
[II] - 5	- O -	A - 25	A - 25
[II] - 6	- O -	A - 32	A - 32
[II] - 7	- O -	A - 42	A - 42
[II] - 8	- S -	A - 1	A - 1
[II] - 9	- S -	A - 2	A - 2
[II] - 10	- S -	A - 7	A - 7

10

20

30

40

【 0 0 4 5 】

【 表 5 】

表 5

化合物 No.	Y	X ₁	X ₂
[II] - 11	- S -	A - 11	A - 11
[II] - 12	- S -	A - 15	A - 15
[II] - 13	- S -	A - 25	A - 25
[II] - 14	- S -	A - 27	A - 27
[II] - 15	- S -	A - 32	A - 32
[II] - 16	- S -	A - 36	A - 36
[II] - 17	- S -	A - 38	A - 38
[II] - 18	- S -	A - 44	A - 44
[II] - 19	- S -	A - 1	A - 5
[II] - 20	- S -	A - 2	A - 6

10

20

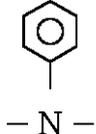
30

40

【 0 0 4 6 】

【 表 6 】

表 6

化合物 No.	Y	X ₁	X ₂
[II] - 21	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}- \end{array}$	A - 4	A - 4
[II] - 22	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}- \end{array}$	A - 12	A - 12
[II] - 23	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}- \end{array}$	A - 15	A - 15
[II] - 24	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}- \end{array}$	A - 22	A - 22
[II] - 25	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}- \end{array}$	A - 41	A - 41
[II] - 26		A - 45	A - 45
[II] - 27	-CH=CH-	A - 3	A - 3
[II] - 28	-CH=CH-	A - 16	A - 16
[II] - 29	-CH=CH-	A - 27	A - 27
[II] - 30	-CH=CH-	A - 43	A - 43

【 0 0 4 7 】

上記の表 1 ~ 6 において、本発明の好ましい化合物例は [I] - 1 4、[I] - 1 5、[I] - 1 6、[I] - 1 9、[I] - 2 0、[I] - 2 1、[I I] - 1 ~ 3 0 である。

【 0 0 4 9 】

本発明の有機発光素子においては、上述の様な一般式 [I] または一般式 [I I] で示されるスピロ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して有機化合物からなる層を形成する。その有機層の厚みは 1 0 μm より薄く、好ましくは 0 . 5 μm 以下、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 μm の厚みに薄膜化することが好ましい。

【 0 0 5 0 】

以下に、図面に沿って本発明を更に詳細に説明する。

10

20

30

40

50

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合して使う場合に有用である。

【 0 0 5 1 】

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。

10

【 0 0 5 2 】

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。

20

【 0 0 5 3 】

ただし、図 1 ~ 3 はあくまでごく基本的な素子構成であり、本発明の化合物を用いた有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける、ホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる 2 層から構成される、など多様な層構成をとることができる。

【 0 0 5 4 】

本発明に用いられる一般式 [I] または一般式 [I I] で示されるスピロ化合物は、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 3 のいずれの形態でも使用することができる。

【 0 0 5 5 】

特に、本発明のスピロ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。

30

【 0 0 5 6 】

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 [I] または一般式 [I I] で示されるスピロ化合物を用いるものであるが、これまで知られているホール輸送性化合物、発光性化合物あるいは電子輸送性化合物などを必要に応じて一緒に使用することもできる。

【 0 0 5 7 】

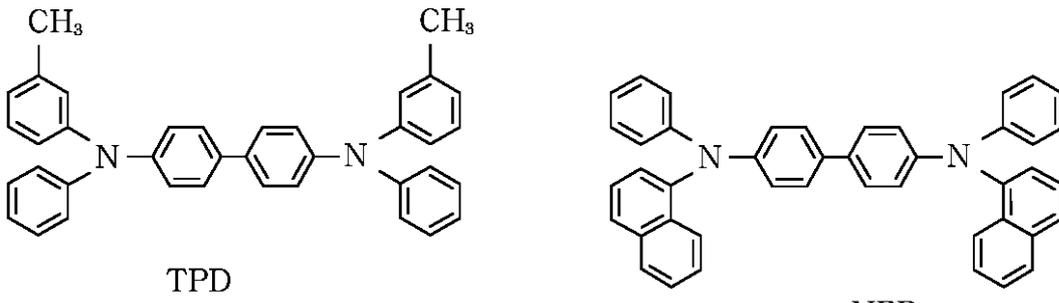
以下にこれらの化合物例を挙げる。

40

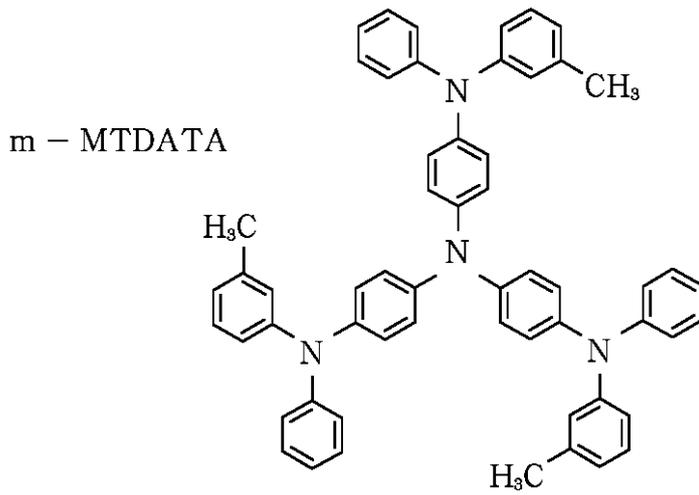
【 0 0 5 8 】

【表 8】

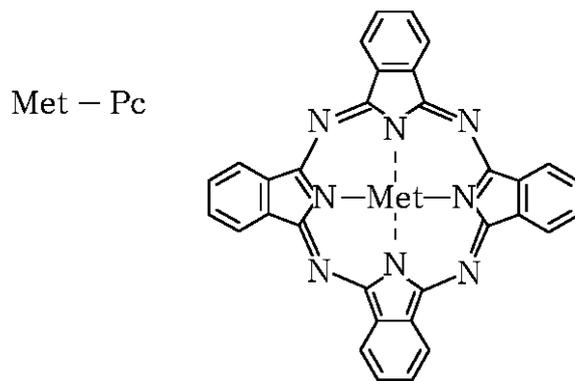
ホール輸送性化合物（低分子系）



10



20



30

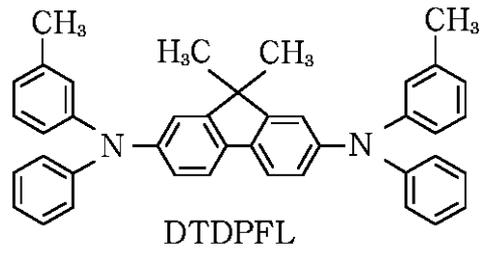
Met = Cu , Mg , AlCl , TiO₂ , SiCl₂ 等

40

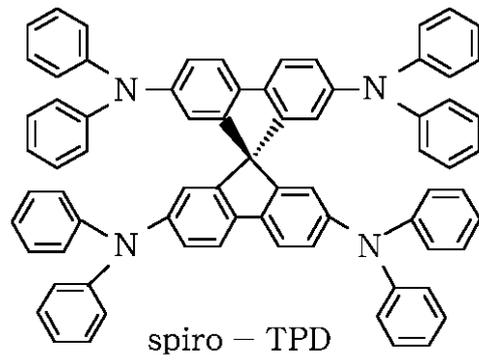
【 0 0 5 9 】

【 表 9 】

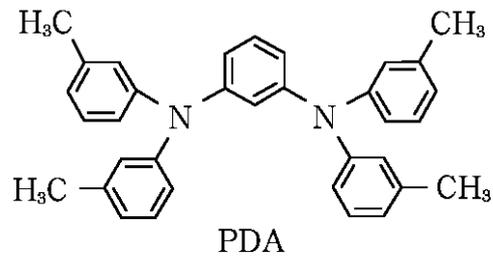
ホール輸送性化合物（低分子系）



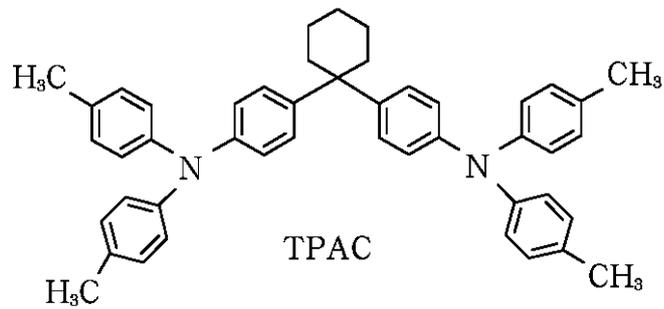
10



20



30

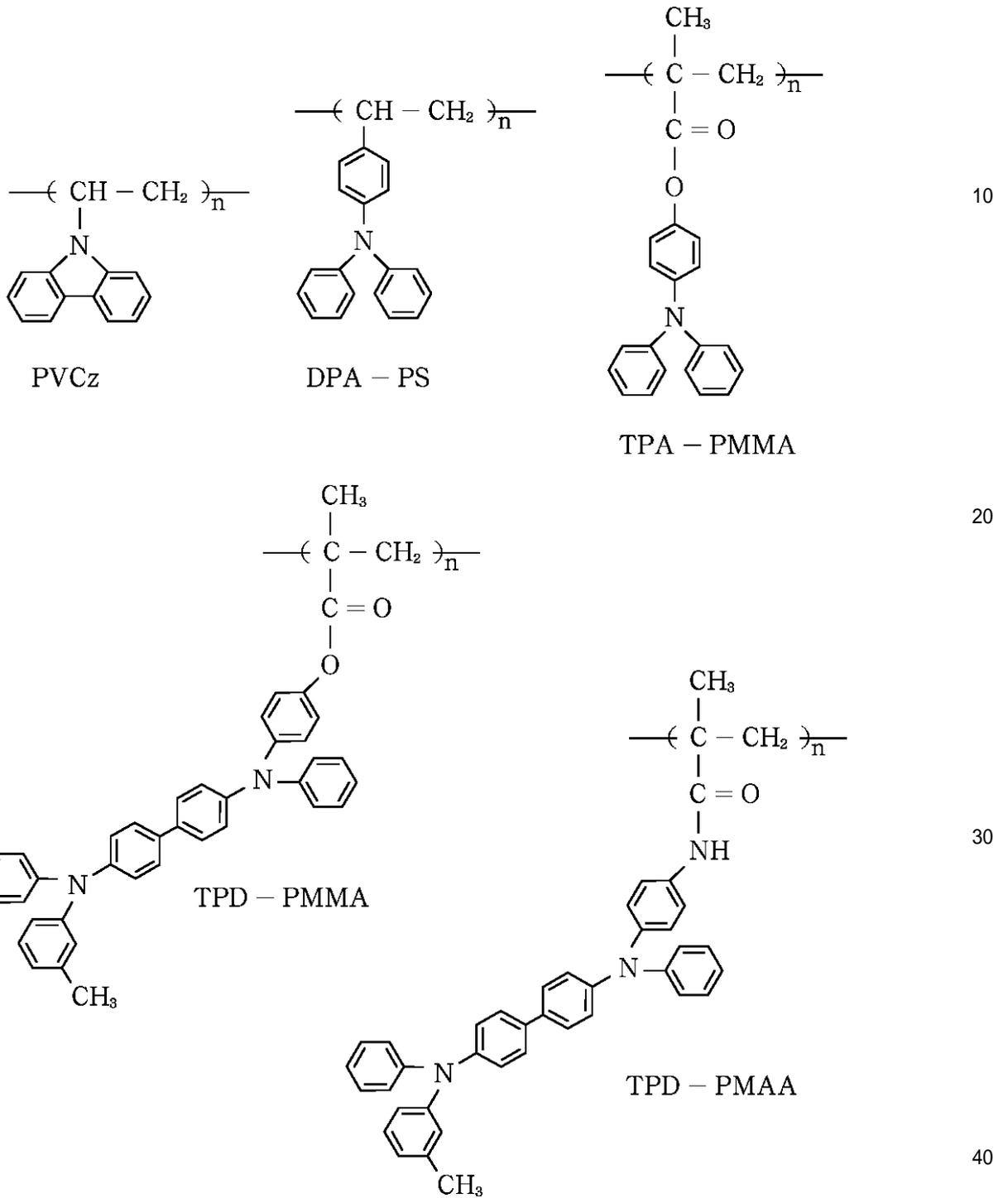


40

【 0 0 6 0 】

【 表 1 0 】

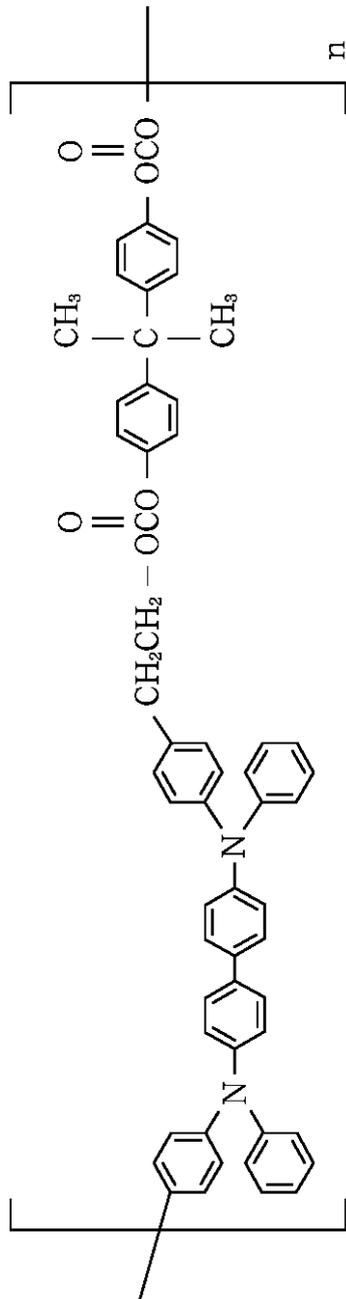
ホール輸送性材料（高分子系）



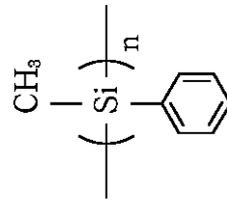
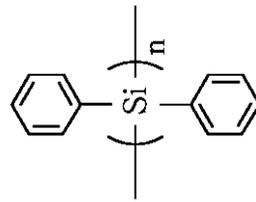
【 0 0 6 1 】

【 表 1 1 】

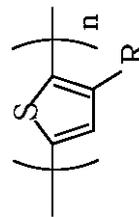
ホール輸送性材料（高分子系）



TPD - PCA



Poly silicone



R : C₆H₁₃ , C₈H₁₇ , C₁₂H₂₅

Poly thiophene

10

20

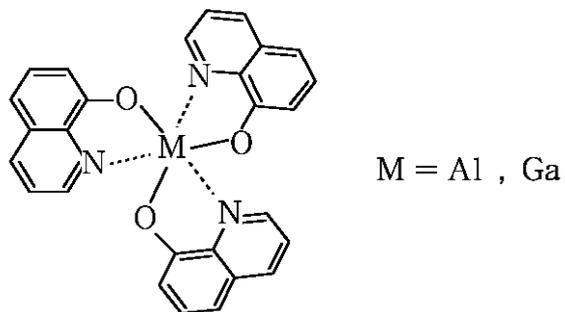
30

40

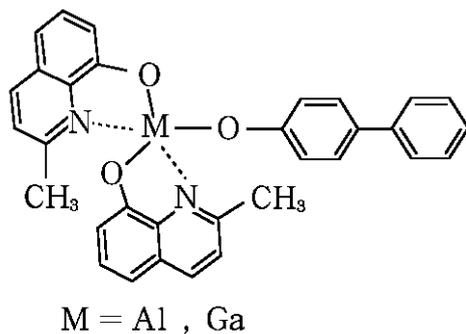
【 0 0 6 2 】

【 表 1 2 】

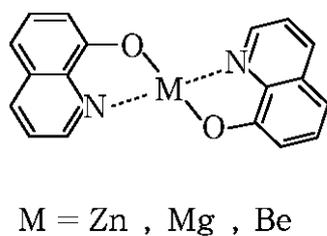
電子輸送性（発光）材料



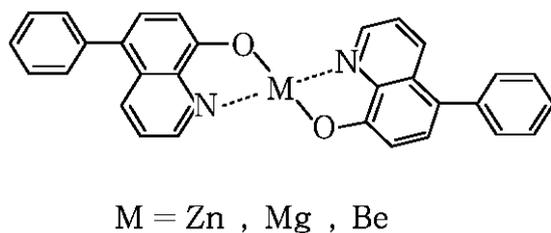
10



20



30

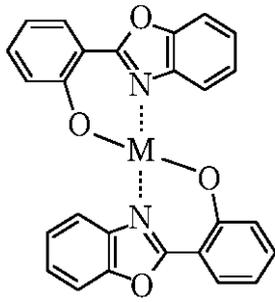


40

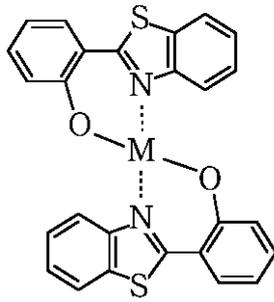
【 0 0 6 3 】

【 表 1 3 】

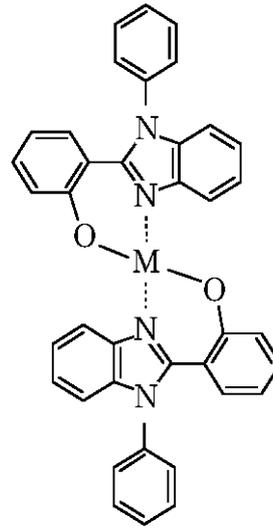
電子輸送性（発光）材料



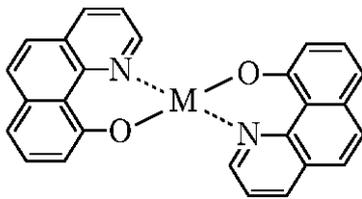
M = Zn , Mg , Be



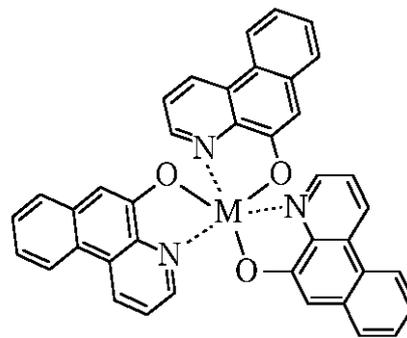
M = Zn , Mg , Be



M = Zn , Mg , Be



M = Zn , Mg , Be



M = Al , Ga

10

20

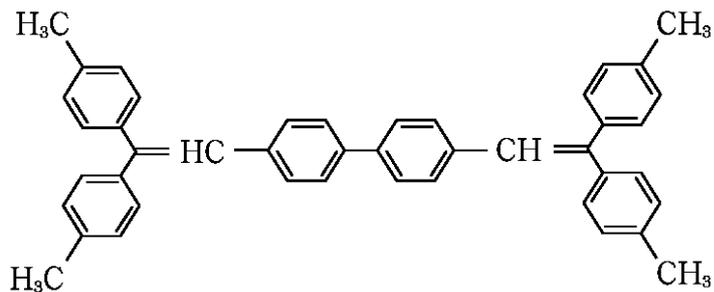
30

40

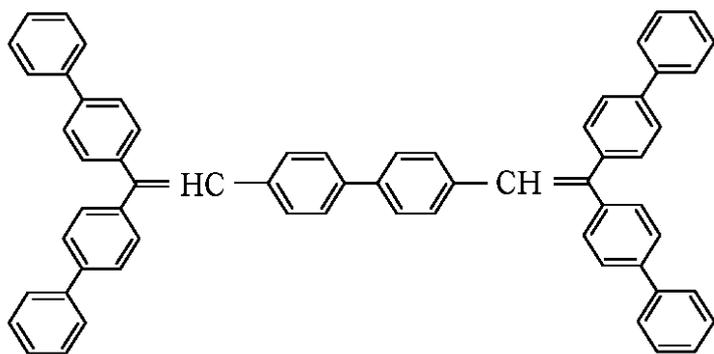
【 0 0 6 4 】

【 表 1 4 】

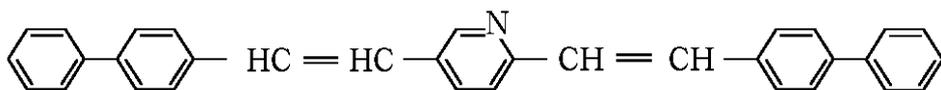
電子輸送性（発光）材料



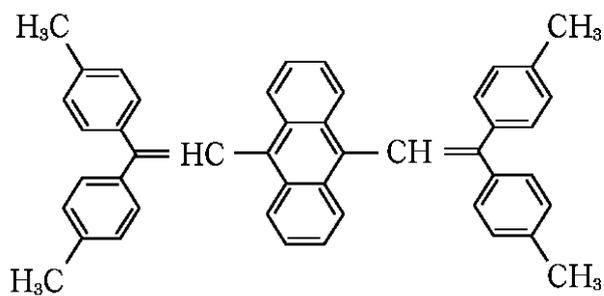
10



20



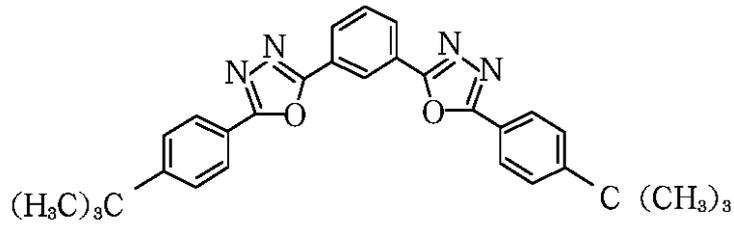
30



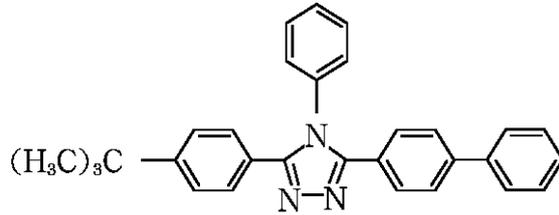
40

【 0 0 6 5 】
【 表 1 5 】

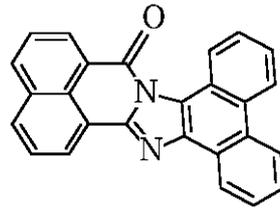
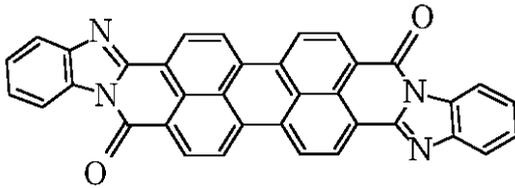
電子輸送性（発光）材料



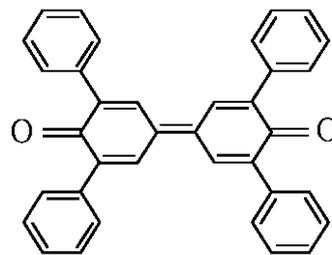
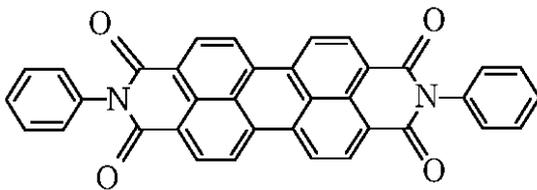
10



20



30

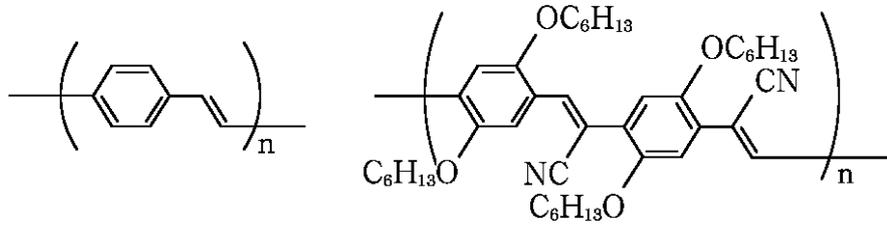


40

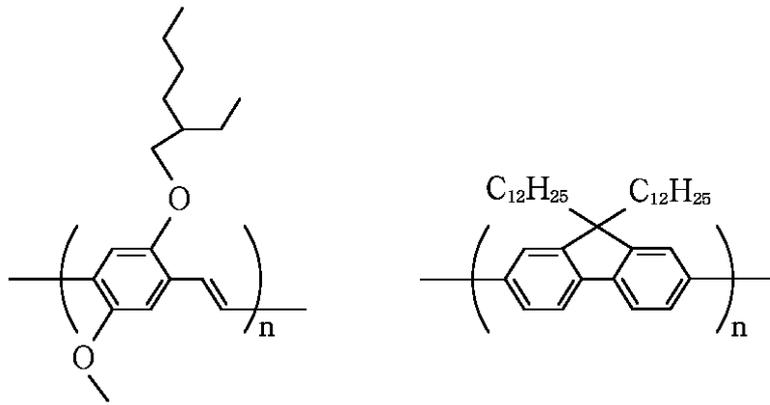
【 0 0 6 6 】

【 表 1 6 】

高分子系発光材料



10



20



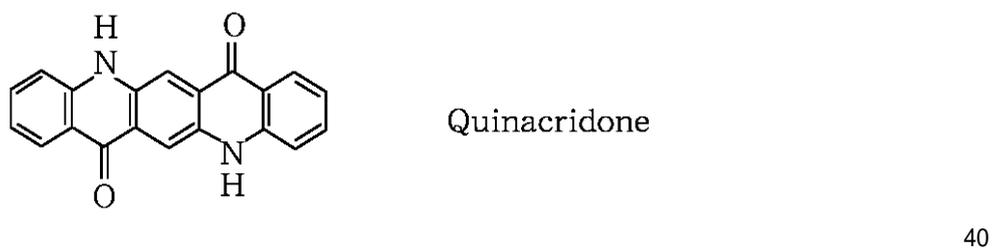
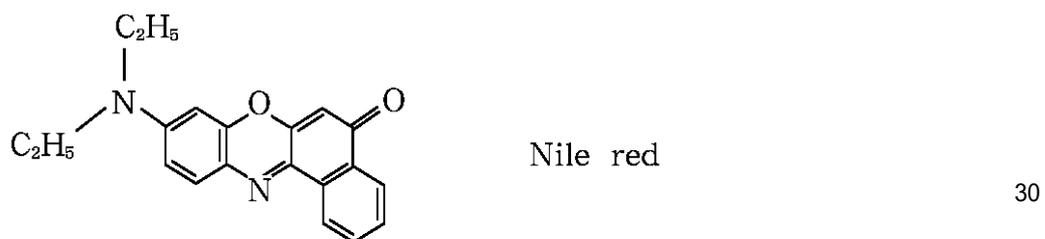
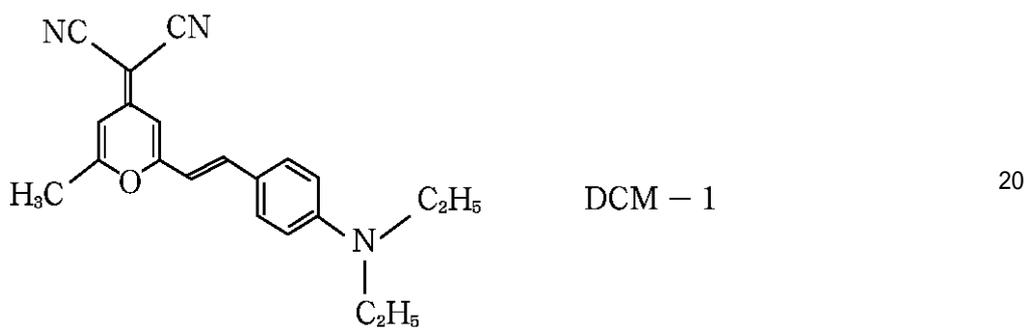
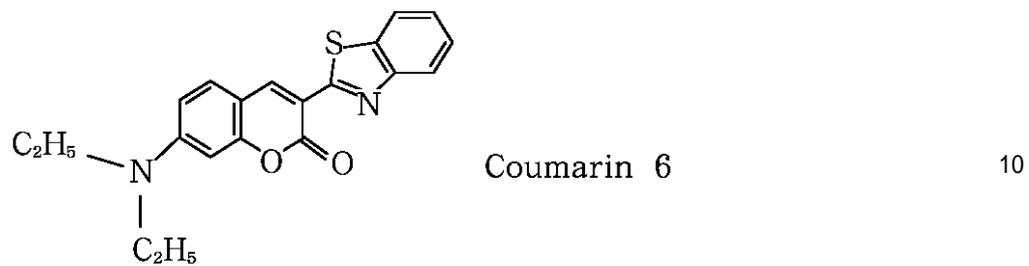
30

40

【 0 0 6 7 】

【 表 1 7 】

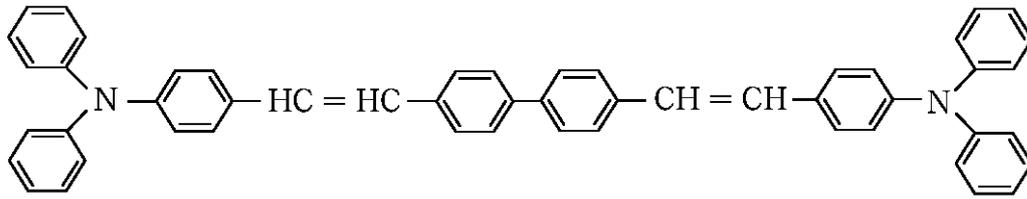
ドーパント材料



【 0 0 6 8 】

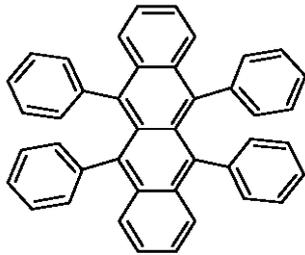
【 表 1 8 】

ドーパント材料

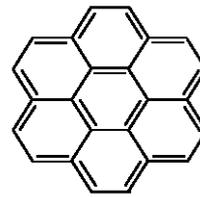


DTPABVi

10



Rubrene



Coronene

20

【0069】

本発明の有機発光素子において、一般式 [I] または一般式 [I I] で示される化合物を含有する層および他の有機化合物からなる層は、一般には真空蒸着法あるいは、適当な溶媒に溶解させて塗布法により薄膜を形成する。特に塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

30

【0070】

上記結着樹脂としては広範囲な結着性樹脂より選択でき、たとえばポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、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

40

【0071】

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。

【0072】

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

50

、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）等の金属酸化物の使用も可能である。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。

【0073】

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。

【0074】

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。

【0075】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、本発明に該当する実施例は実施例8、10～16、23、24、26、27、28、33～36である。

【0076】

実施例1

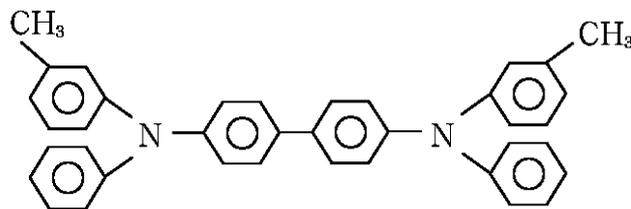
ガラス基板に酸化錫インジウム（ITO）をスパッタ法にて120nmの膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール（IPA）で順次超音波洗浄し、次いでIPAで煮沸洗浄後乾燥した。さらに、UV/オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

【0077】

透明導電性支持基板上に下記構造式で示される化合物を真空蒸着法により60nmの膜厚で成膜しホール輸送層を形成した。さらに例示化合物No. I-5で示されるスピロ化合物を真空蒸着法により60nmの膜厚で成膜し電子輸送層を形成した。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。

【0078】

【化19】



【0079】

次に、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2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。

【0080】

この様にして得られた素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極にして、8Vの

10

20

30

40

50

直流電圧を印加すると 8.8 mA/cm^2 の電流密度で電流が素子に流れ、 620 cd/m^2 の輝度で赤色の発光が観測された。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 550 cd/m^2 から 100 時間後 490 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

【0081】

実施例 2 ~ 20

例示化合物 No. I - 5 に代えて、例示化合物 No. I - 2, I - 4, I - 7, I - 9, I - 13, I - 17, I - 20, I - 23, II - 1, II - 3, II - 8, II - 9, II - 14, II - 20, II - 24, III - 3, III - 4, III - 7, III - 10 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。

10

結果を表 19 および表 20 に示す。

【0082】

比較例 1 ~ 3

例示化合物 No. I - 5 に代えて、下記構造式で示される化合物を用いた他は実施例 1 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

結果を表 19 および表 20 に示す。

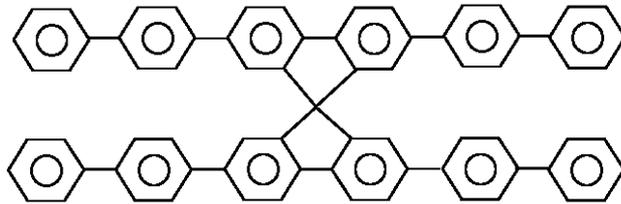
【0083】

比較化合物 No. 1

【0084】

【化 20】

20



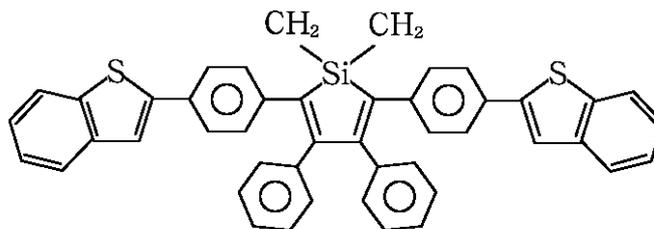
30

【0085】

比較化合物 No. 2

【0086】

【化 21】



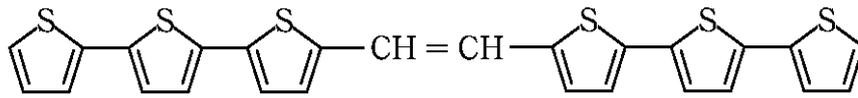
40

【0087】

比較化合物 No. 3

【0088】

【化 22】



【 0 0 8 9 】

【 表 1 9 】

表 19

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	I-5	8	620	550	490
実施例 2	I-2	8	350	310	275
実施例 3	I-4	8	590	535	490
実施例 4	I-7	8	380	330	285
実施例 5	I-9	8	330	295	250
実施例 6	I-13	8	580	520	475
実施例 7	I-17	8	250	225	190
実施例 8	I-20	8	270	230	190
実施例 9	I-23	8	350	300	265
実施例 10	II-1	8	170	130	105
実施例 11	II-3	8	595	540	480
実施例 12	II-8	8	225	190	160

10

20

30

40

【 0 0 9 0 】

【 表 2 0 】

表 20

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 13	II - 9	8	550	510	475
実施例 14	II - 14	8	220	170	150
実施例 15	II - 20	8	560	520	485
実施例 16	II - 24	8	240	205	170
実施例 17	III - 3	8	575	520	475
実施例 18	III - 4	8	250	210	170
実施例 19	III - 7	8	170	130	110
実施例 20	III - 10	8	190	155	120
比較例 1	比較 No.1	8	45	40	10
比較例 2	比較 No.2	8	80	55	20
比較例 3	比較 No.3	8	25	20	発光せず

10

20

30

40

【 0 0 9 1 】

実施例 2 1

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を形成した。さらに例示化合物 No. I - 6 で示されるスピロ化合物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 60 nm の膜厚で成膜し電子輸送層を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は 0.2 ~ 0.3 nm/sec の条件で成膜した。

【 0 0 9 2 】

50

次に、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2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。

【0093】

この様にして得られた素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極にして、8Vの直流電圧を印加すると 8.3 mA/cm^2 の電流密度で電流が素子に流れ、 530 cd/m^2 の輝度で赤色の発光が観測された。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 480 cd/m^2 から100時間後 450 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

10

【0094】

実施例22~29

例示化合物No. I-6に代えて、例示化合物No. I-11, I-14, I-19, I-22, II-6, II-12, II-27, III-8を用いた他は実施例21と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

結果を表21に示す。

【0095】

比較例4~6

例示化合物No. I-6に代えて、比較化合物No. 1, 2, 3を用いた他は実施例21と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

20

結果を表21に示す。

【0096】

【表21】

表 21

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 21	I-6	8	530	480	450
実施例 22	I-11	8	660	605	560
実施例 23	I-14	8	460	425	385
実施例 24	I-19	8	355	320	290
実施例 25	I-22	8	595	540	490
実施例 26	II-6	8	645	600	560
実施例 27	II-12	8	430	390	350
実施例 28	II-27	8	570	525	475
実施例 29	III-8	8	480	435	390
比較例 4	比較 No.1	8	270	230	120
比較例 5	比較 No.2	8	305	250	110
比較例 6	比較 No.3	8	260	230	30

【 0 0 9 7 】

実施例 3 0

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を形成した。次に、アルミニウムトリスキノリノールを真空着法により 25 nm の膜厚で成膜し発光層を形成した。さらに例示化合物 No. I-4 で示されるスピロ化合物を真空蒸着法により 40 nm の膜厚で成膜し電子輸送層を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は 0.2 ~ 0.3 nm/sec の条件で成膜した。

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

次に、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1.0~1.2 nm/secの条件で成膜した。

【0099】

この様にして得られた素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極にして、10Vの直流電圧を印加すると11.0 mA/cm²の電流密度で電流が素子に流れ、1270 cd/m²の輝度で橙色の発光が観測された。

【0100】

さらに、窒素雰囲気下で電流密度を10.0 mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度1100 cd/m²から100時間後1010 cd/m²と輝度劣化は小さかった。

10

【0101】

実施例31~38

例示化合物No. I-4に代えて、例示化合物No. I-8, I-12, I-16, I-21, II-6, II-18, III-1, III-6を用いた他は実施例30と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

結果を表22に示す。

【0102】

比較例7~9

20

例示化合物No. I-4に代えて、比較化合物No. 1, 2, 3を用いた他は実施例30と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

結果を表22に示す。

【0103】

【表22】

表 22

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 30	I-4	10	1270	1100	1010
実施例 31	I-8	10	950	820	740
実施例 32	I-12	10	1330	1190	1100
実施例 33	I-16	10	1280	1100	990
実施例 34	I-21	10	930	805	740
実施例 35	II-6	10	900	790	720
実施例 36	II-18	10	640	600	530
実施例 37	III-1	10	570	525	460
実施例 38	III-6	10	860	805	755
比較例 7	比較 No.1	10	130	100	35
比較例 8	比較 No.2	10	160	125	40
比較例 9	比較 No.3	10	55	40	発光せず

【 0 1 0 4 】

実施例 3 9

実施例 1 で用いた透明導電性支持基板上に、例示化合物 No. I - 5 で示されるスピロ化合物を 0.050 g およびポリ - N - ビニルカルバゾール (重量平均分子量 = 63,000) 1.00 g をクロロホルム 80 ml に溶解した溶液をスピンコート法 (回転数 = 2000 rpm) により 120 nm の膜厚に成膜し有機層 (発光層) を形成した。

【 0 1 0 5 】

次に、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

10

20

30

40

50

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。

【0106】

この様にして得られた素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極にして、10Vの直流電圧を印加すると、 8.7 mA/cm^2 の電流密度で電流が素子に流れ、 320 cd/m^2 の輝度で赤色の発光が観測された。

【0107】

比較例10

例示化合物No. I-5に代えて、比較化合物No. 2を用いた他は実施例39と同様に素子を作成し、同様に10V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、 25 cd/m^2 の輝度で黄緑色の発光が観測された。

【0108】

【発明の効果】

以上説明した様に、本発明の一般式[I]、一般式[II]および一般式[III]で示されるスピロ化合物を用いた有機発光素子は、低い印加電圧で高輝度な発光が得られ、耐久性にも優れている。

特に本発明のスピロ化合物を含有する有機層は、電子輸送層として優れ、かつ発光層としても優れている。

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

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における有機発光素子の一例を示す断面図である。

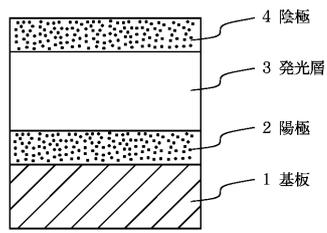
【図2】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図3】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

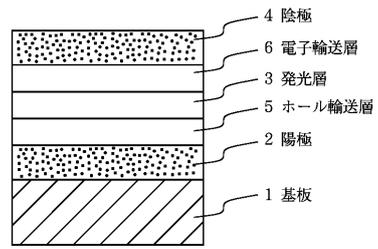
【符号の説明】

- 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

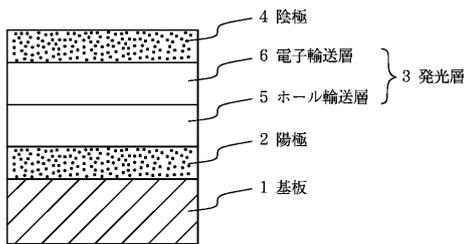
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 雄一
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

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開平08-302339(JP,A)
特開平10-218884(JP,A)
特開平10-168444(JP,A)
特表平10-509996(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
H05B 33/14
C09K 11/06
C07F 7/08
CA(STN)
REGISTRY(STN)