

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4599142号
(P4599142)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int.Cl.

H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

F 1

H05B 33/14 B
C09K 11/06 620
C09K 11/06 635
C09K 11/06 645
C09K 11/06 650

請求項の数 1 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2004-342462 (P2004-342462)

(22) 出願日

平成16年11月26日 (2004.11.26)

(65) 公開番号

特開2006-156562 (P2006-156562A)

(43) 公開日

平成18年6月15日 (2006.6.15)

審査請求日

平成19年8月23日 (2007.8.23)

(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 100096828

弁理士 渡辺 敏介

(74) 代理人 100110870

弁理士 山口 芳広

(72) 発明者 沖中 啓二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

(72) 発明者 八島 正孝

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

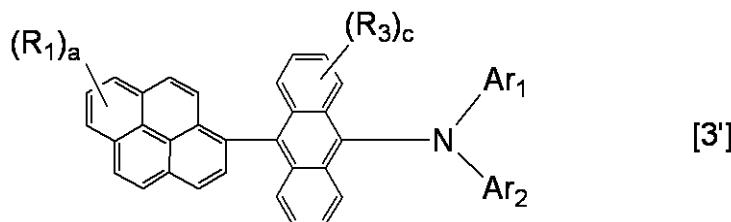
(54) 【発明の名称】有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極および陰極からなる1対の電極と、該1対の電極間に挟持された1または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち、発光層が、下記一般式 [3'] で示される第1の化合物と、該第1の化合物のバンドギャップよりも大きなバンドギャップを有する下記一般式 [6]、[7] のいずれかで示される第2の化合物と含むことを特徴とする有機発光素子。

【化1】



10

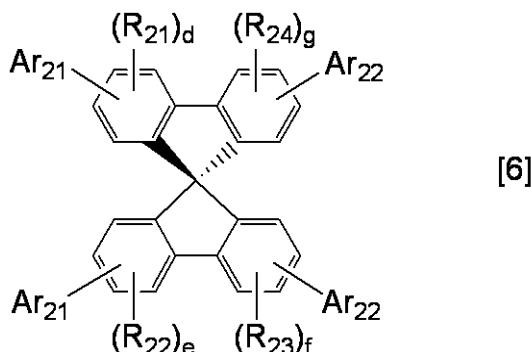
(一般式 [3']において、Ar₁、Ar₂は、置換あるいは未置換のアリール基及び複素環基からなる群より選ばれた基であり、連結基で結合された基でもよく、同じであっても異なっていてもよい。また、Ar₁及びAr₂は、互いに結合し環を形成してもよい。)

R₁、R₃は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なっていてもよい。

20

a は 1 ~ 9 の整数、 c は 1 ~ 8 の整数。)

【化 2】

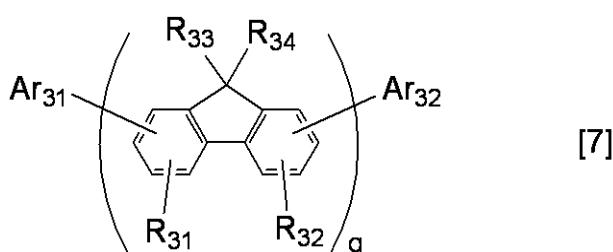


10

(一般式 [6] において、 $R_{21} \sim R_{24}$ は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基、またはハロゲン原子を表し、同じであっても異なっていても良い。 Ar_{21} および Ar_{22} 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し、同じであっても異なっていても良い。

d 、 e 、 f 、 g は 1 ~ 3 の整数を表す。)

【化 3】



20

(一般式 [7] において、 R_{31} および R_{32} は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表し、同じであっても異なっていても良い。 R_{33} および R_{34} 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し、同じであっても異なっていても良い。 Ar_{31} および Ar_{32} は、ベンゼン環 3 個以上の置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基またはベンゼン環 3 個以上の置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表し、同じであっても異なっていても良い。 q は 1 ~ 10 の整数を表す。)

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは、有機化合物からなる薄膜に電界を印加することにより光を放出する有機発光素子に関する。

40

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

50

【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（特許文献4～11）。

【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（非特許文献2）により報告されている。この報告ではポリフェニレンビニレン（PPV）を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。共役系高分子を用いた有機発光素子の関連特許としては、特許文献12～16が挙げられる。

【0006】

10

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。

【0007】

しかしながら、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気气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。さらにフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高効率の発光が必要であり、種々の提案がされている。

【0008】

20

アントラセン環を含む材料および有機発光素子の例としては、特許文献17にフェニルアントラセン誘導体が開示されている。特に青色発光材料や電子注入輸送材料として用いた場合に、結晶性が低いため良好な有機膜を形成できるとしているが、発光効率および耐久寿命は実用上十分ではなかった。

【0009】

特許文献18, 19には、それぞれ、アミノアントラセン誘導体とジアミノアントラセン誘導体が開示されている。発光材料として用いて緑色発光が得られるとしているが、素子の発光効率は低く、また、耐久寿命に関しては実用上十分ではなかった。

【0010】

特許文献20には、特定のビアントリル化合物を発光材料として用いた素子が開示されており高輝度発光が得られるとしているが、発光効率や耐久寿命に関しての記載がない。

30

【0011】

特許文献21にはオレフィン部位を含む特定のアントラセン化合物を発光材料として用いた素子が開示されており、黄色から赤色の発光が得られるとしているが、発光効率は実用上十分ではなかった。

【0012】

特許文献22には、発光媒体層に特定構造のアントラセン誘導体と電子輸送性化合物とさらにその他の蛍光性化合物を含む素子が開示されている。信頼性を改善した赤色発光素子が得られるとしているが、発光効率は実用上十分ではなく、また、素子構成上青色発光を得ることが困難であった。

【0013】

40

ピレンがベンゼン環に置換した材料および有機発光素子の例としては、特許文献23が挙げられ、発光特性、耐久性が良好な素子を提供するとあるが、素子の外部量子効率は低く、耐久寿命に関しての具体的な記載がない。

【0014】

【特許文献1】米国特許4,539,507号明細書

【特許文献2】米国特許4,720,432号明細書

【特許文献3】米国特許4,885,211号明細書

【特許文献4】米国特許5,151,629号明細書

【特許文献5】米国特許5,409,783号明細書

【特許文献6】米国特許5,382,477号明細書

50

【特許文献 7】特開平 2 - 2 4 7 2 7 8 号公報
 【特許文献 8】特開平 3 - 2 5 5 1 9 0 号公報
 【特許文献 9】特開平 5 - 2 0 2 3 5 6 号公報
 【特許文献 10】特開平 9 - 2 0 2 8 7 8 号公報
 【特許文献 11】特開平 9 - 2 2 7 5 7 6 号公報
 【特許文献 12】米国特許 5, 2 4 7, 1 9 0 号明細書
 【特許文献 13】米国特許 5, 5 1 4, 8 7 8 号明細書
 【特許文献 14】米国特許 5, 6 7 2, 6 7 8 号明細書
 【特許文献 15】特開平 4 - 1 4 5 1 9 2 号公報
 【特許文献 16】特開平 5 - 2 4 7 4 6 0 号公報 10
 【特許文献 17】特開平 8 - 1 2 6 0 0 号公報
 【特許文献 18】特開平 9 - 1 5 7 6 4 3 号公報
 【特許文献 19】特開平 1 0 - 7 2 5 7 9 号公報
 【特許文献 20】特許第 3 0 0 8 8 9 7 号公報
 【特許文献 21】特開平 1 1 - 8 0 6 8 号公報
 【特許文献 22】特開 2 0 0 1 - 2 8 4 0 5 0 号公報
 【特許文献 23】特開 2 0 0 2 - 3 2 4 6 7 8 号公報
 【非特許文献 1】Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
 【非特許文献 2】Nature, 347, 539 (1990)

【発明の開示】 20
 【発明が解決しようとする課題】
 【0015】

本発明は、高効率で高輝度、長寿命の光出力を有する有機発光素子を提供することを目的とする。

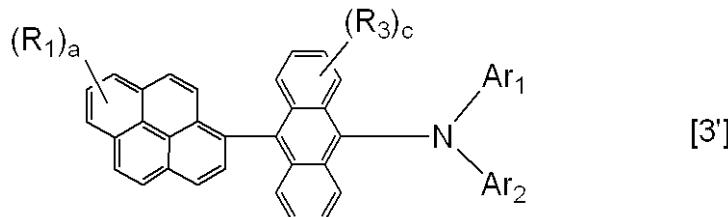
【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明の有機発光素子は、陽極および陰極からなる1対の電極と、該1対の電極間に挟持された1または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち、発光層が、下記一般式 [3'] で示される第1の化合物と、該第1の化合物のバンドギャップよりも大きなバンドギャップを有する後記一般式 [6]、[7] のいずれかで示される第2の化合物と含むことを特徴とする。 30

【0017】

【化1】



【0018】 40

(一般式 [3']において、Ar₁、Ar₂は、置換あるいは未置換のアリール基及び複素環基からなる群より選ばれた基であり、連結基で結合された基でもよく、同じであっても異なっていてもよい。また、Ar₁及びAr₂は、互いに結合し環を形成していてもよい。)

【0022】

R₁、R₃は、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは未置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なっていてもよい。

【0024】

aは1～9の整数、cは1～8の整数。)

【発明の効果】 50

【0025】

本発明によれば、極めて高輝度、高効率かつ経時安定性に優れた有機発光素子を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0027】

図1から図5は本発明の有機発光素子の構成例を示す模式図である。

【0028】

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。発光層が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單一で有している場合に有用である。 10

【0029】

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、発光領域はホール輸送層5と電子輸送層6のいずれかである。ホール輸送および電子輸送の機能をそれぞれの層に振り分けることにより材料選択の自由度が増し、高性能化が可能となる。

【0030】

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、キャリヤ輸送と発光の機能を分離したものであり、ホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した化合物と適時組み合わせて用いられ、極めて材料選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の化合物が使用できるため、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層3に各キャリヤ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

【0031】

図4は、図3に対して、ホール注入層7を陽極2側に挿入した構成であり、陽極2とホール輸送層5の密着性改善あるいはホールの注入性改善に効果があり、低電圧化に効果的である。

【0032】

図5は、図3に対してホールあるいは励起子(エキシトン)を陰極4側に抜けることを阻害する層(ホール／エキシトンブロッキング層8)を、発光層3-電子輸送層6間に挿入した構成である。イオン化ポテンシャルの大きな化合物をホール／エキシトンブロッキング層8として用いる事により、発光効率の向上に効果的な構成である。 30

【0033】

本発明は、以上説明したような素子構成のうちの発光層が、上記一般式[1]で示される第1の化合物と、第1の化合物よりもバンドギャップの広い第2の化合物とを含むことを特徴とし、主に第1の化合物からの発光を利用する。

【0034】

特に、第1の化合物の吸収波長域と第2の化合物の発光波長域に重なりがあるようにそれぞれの化合物を選択することが望ましく、これによって、第2の化合物から発光効率の高い第1の化合物へのエネルギー移動を促進でき、素子の発光効率を向上することが可能となる。逆に第2の化合物のバンドギャップの方が狭い場合には、効率の高い第1の化合物の発光を有効に利用できない。 40

【0035】

また、第1の化合物と第2の化合物の両者を用いる利点として、第1の化合物単体で用いる場合に比べ、

- (1) 第1の化合物の会合による濃度消光を抑える、
- (2) 第2の化合物の混合により成膜性が向上する、
- (3) 2種類の化合物を用いることにより、電子とホールのキャリアバランスをとることが容易になる、

等が挙げられ、発光の高効率化や長寿命化に効果がある。上記のような効果を得るためにには、発光層中の第1の化合物の濃度は0.01wt%~80wt%が好ましく、特に上記(1)から(3)の効果をバランス良く得るためには1wt%~40wt%が望ましい。両者を混合する濃度は、発光層内で均等であっても、濃度勾配を有していても良い。

【0036】

また、上述の効果を増強するために、さらに第3の化合物を添加することも可能である。この場合にも、第3の化合物は第1の化合物よりもバンドギャップが広いものを選択することが重要である。

【0037】

尚、バンドギャップは紫外-可視光吸収スペクトルを測定することによって求めることができますし、また、サイクリックボルタンメントリ法による還元電位の測定から求めることができます。また、分子軌道法や密度汎関数法などの計算シミュレーションによって予測することも可能である。 10

【0038】

第1の化合物は、高効率発光及び効率的な電子、ホール輸送といった同一分子内での多機能性の形成を考慮し、アミノアントリル誘導基及びピレン誘導基を配する分子設計を行った。高効率発光及びホール輸送性を期待したアントリル基への置換アミノ基の導入では、アミノ基上の置換基の変換により材料のHOMO/LUMOレベルを調節し、青、緑、さらにより長波長側の発光色へ変換可能である。計算によるHOMO/LUMOレベルの予測により、ホスト材料、ホール輸送層、電子輸送層のエネルギー差も考慮した分子設計も容易である。ピレン誘導基は高い量子収率を示し、ピレン環の重なりによるキヤリア輸送性向上も期待できる。さらにアントリル基上のアミノ基により、高Tg化でき熱安定性の良い材料を得ることができる。以上の考察に加え、本発明第1の化合物は同位体効果により、分子振動を抑え、熱失活を抑制することを考慮し、重水素原子含有分子ユニットの導入も考慮した。本発明第1の化合物は、以上のような考察のもとに分子設計し、発明がなされたものである。 20

【0039】

上記一般式[1]において、置換あるいは未置換のアルキル基としては、メチル基、メチル-d1基、メチル-d3基、エチル基、エチル-d5基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基、iso-プロピル基、iso-プロピル-d7基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ブチル-d9基、iso-ペンチル基、ネオペンチル基、tert-オクチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、パーフルオロプロピル基、4-フルオロブチル基、パーフルオロブチル基、5-フルオロペンチル基、6-フルオロヘキシル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、2-クロロエチル基、2,2,2-トリクロロエチル基、4-クロロブチル基、5-クロロペンチル基、6-クロロヘキシル基、プロモメチル基、2-プロモエチル基、ヨードメチル基、2-ヨードエチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、4-フルオロシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。 30

【0040】

置換あるいは未置換のアラルキル基としては、ベンジル基、2-フェニルエチル基、2-フェニルイソプロピル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、2-(1-ナフチル)エチル基、2-(2-ナフチル)エチル基、9-アントリルメチル基、2-(9-アントリル)エチル基、2-フルオロベンジル基、3-フルオロベンジル基、4-フルオロベンジル基、2-クロロベンジル基、3-クロロベンジル基、4-クロロベンジル基、2-プロモベンジル基、3-プロモベンジル基、4-プロモベンジル基等が挙げられ 40

50

50

50

50

50

るが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0041】

置換あるいは無置換のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基(2-プロペニル基)、1-プロペニル基、iso-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、スチリル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0042】

置換あるいは無置換のアルキニル基としては、アセチレン基、フェニルアセチレン基、1-プロピニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0043】

置換あるいは未置換のアリール基としては、フェニル基、フェニル-d5基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-トリフルオロフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、メシチル基、4-tert-ブチルフェニル基、ジトリルアミノフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、ナフチル-d7基、アセナフチレン基、アントリル基、アントリル-d9基、フェナントリル基、フェナントリル-d9基、ピレニル基、ピレニル-d9基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、クリセニル基、ジベンゾクリセニル基、ベンゾアントリル基、ベンゾアントリル-d11基、ジベンゾアントリル基、ナフタセニル基、ピセニル基、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、ペリレニル-d-11等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

10

20

【0044】

置換あるいは未置換の複素環基としては、ピロリル基、ピリジル基、ピリジル-d5基、ビピリジル基、メチルピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、ターピロリル基、チエニル基、チエニル-d4基、ターチエニル基、プロピルチエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル-d7基、フリル基、フリル-d4基、ベンゾフリル基、イソベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾフリル-d7基、キノリル基、キノリル-d6基、イソキノリル基、キノキサリニル基、ナフチリジニル基、キナゾリニル基、フェナントリジニル基、インドリジニル基、フェナジニル基、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、アクリジニル基、フェナジニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

30

【0045】

置換あるいは未置換のアラルキレン基としては、ベンジレン基、2-フェニルエチレン基、2-フェニルイソプロピレン基、1-ナフチルメチレン基、2-ナフチルメチレン基、9-アントリルメチレン基、2-フルオロベンジレン基、3-フルオロベンジレン基、4-フルオロベンジレン基、4-クロロベンジル基、4-プロモベンジレン基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0046】

置換あるいは無置換のアルケニレン基としては、ビニレン基、iso-プロペニレン基、スチリレン基、1,2-ジフェニルビニレン基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

40

【0047】

置換あるいは無置換のアルキニレン基としては、アセチレン基、フェニルアセチレン基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0048】

置換あるいは未置換のアリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、テトラフルオロフェニレン基、ジメチルフェニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基、ビレニレン基、テトラセニレン基、ペンタセニレン基、ペリレニレン基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0049】

50

置換あるいは未置換の二価の複素環基としては、フリレン基、ピロリレン基、ピリジレン基、ターピリジレン基、チエニレン基、ターチエニレン基、オキサゾリレン基、チアゾリレン基、カルバゾリレン等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0050】

置換または未置換のアミノ基(-NR'R")としては、R'およびR"が、水素原子、重水素原子、上記に示した置換または未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、置換あるいは未置換のアリーレン基あるいは二価の複素環基で連結されたアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基及びアミノ基、置換のシリル基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基で表され、例えばアミノ基、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N-メチル-N-エチルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N-メチル-N-ベンジルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基、アニリノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N-フェニル-N-トリルアミノ基、N,N-ジトリルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジアニソリルアミノ基、N-メシチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジメシチルアミノ基、N-フェニル-N-(4-tert-ブチルフェニル)アミノ基、N-フェニル-N-(4-トリフルオロメチルフェニル)アミノ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0051】

置換あるいは未置換のアルコキシ基としては、上記記載の置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基を有するアルキルオキシ基、アラルキルオキシ基、上記記載の置換あるいは未置換のアリール基、複素環基を有するアリールオキシ基が挙げられ、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、2-エチル-オクチルオキシ基、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、ベンジルオキシ基、チエニルオキシ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0052】

置換あるいは未置換のスルフィド基としては、上記記載の置換あるいは未置換のアルキル基、アラルキル基を有するアルキルスルフィド基、アラルキルスルフィド基、上記記載の置換あるいは未置換のアリール基、複素環基を有するアリールスルフィド基が挙げられ、例えばメチルスルフィド基、エチルスルフィド基、フェニルスルフィド基、4-メチルフェニルスルフィド基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0053】

上記置換基を結合する連結基としては、上記置換あるいは未置換のアリーレン基、二価の複素環基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基及びアラルキレン基、置換のシリル基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0054】

上記置換基および連結基がさらに有しても良い置換基としては、重水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基、iso-ブロピル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、iso-ペンチル基、tert-オクチル基、ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアルキル基、アラルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、2-エチル-オクチルオキシ基、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、トリフェニルアミノ基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジル基、ビピリジル基、メチルピリジル基、チエニル基、ターチエニル基、プロピルチエニル基、フリル基、キノリル基、カルバゾリル基、N-エチルカルバゾリル基等の複素環基、ハロゲン基、水酸基、シアノ基、ニトロ基が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

10

20

30

40

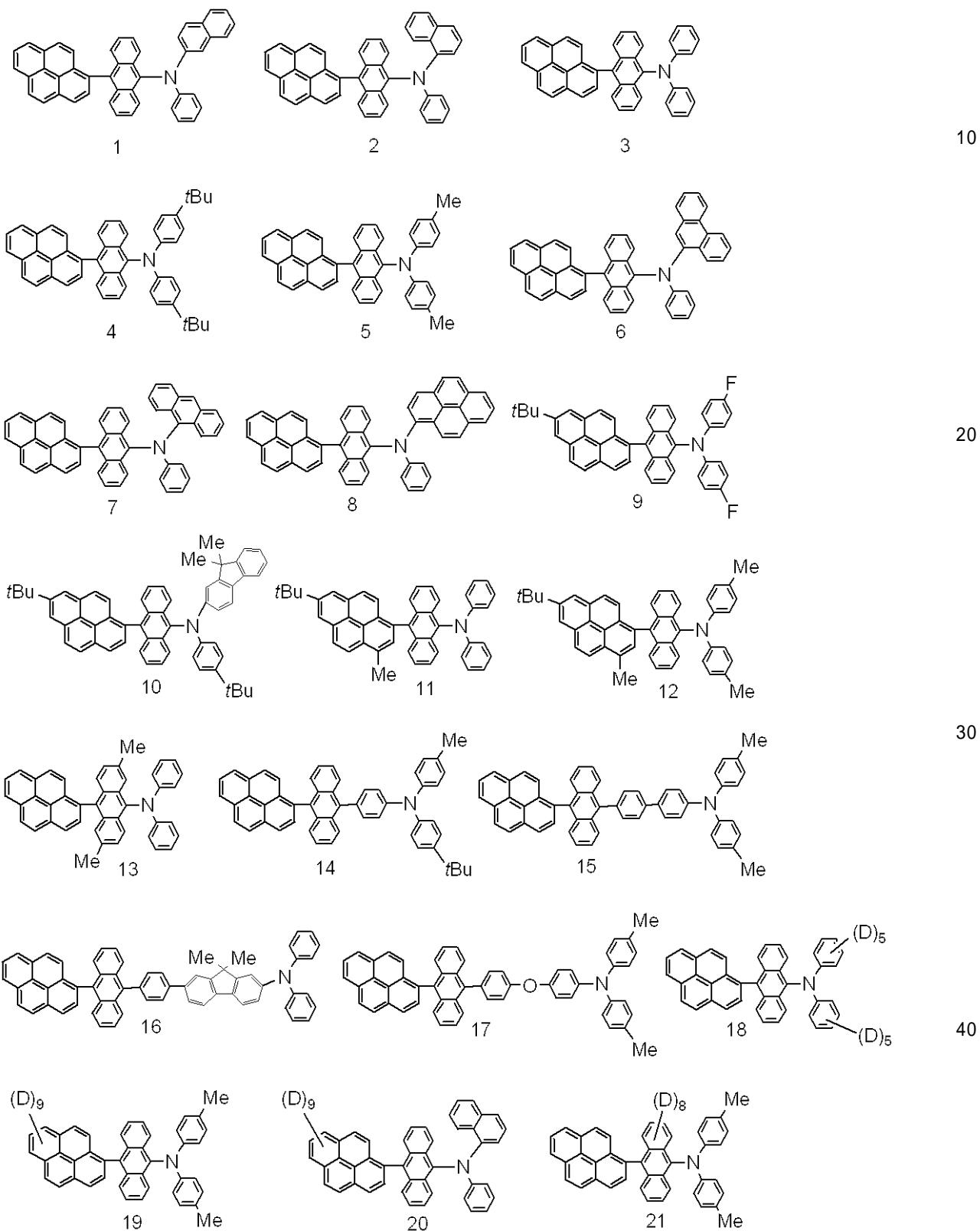
50

【0061】

次に本発明第1の化合物についてその代表例を挙げる（例示化合物1～13, 18～23が本発明第1の化合物）。ただし、これらの化合物に限定されるものではない。

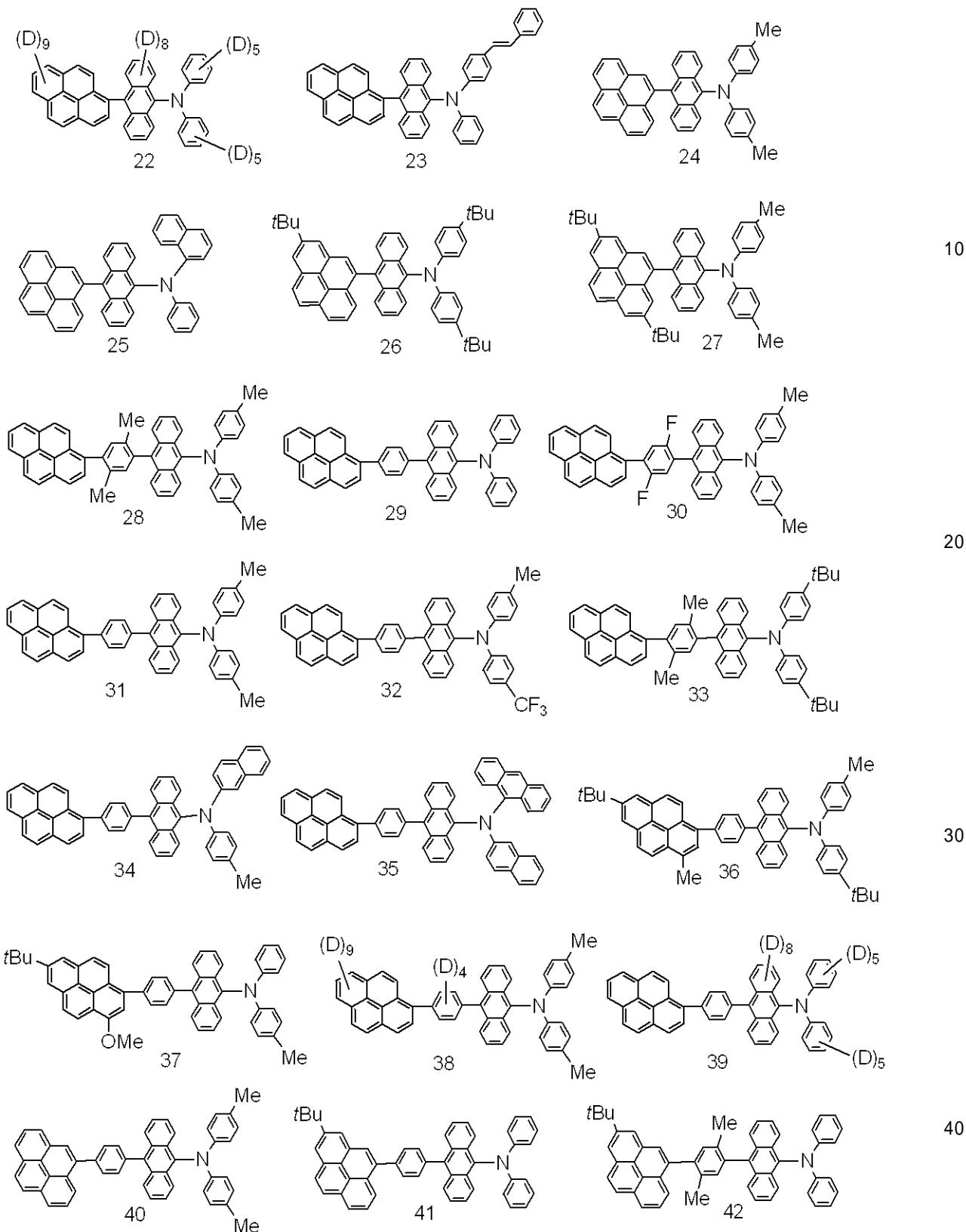
【0062】

【化6】



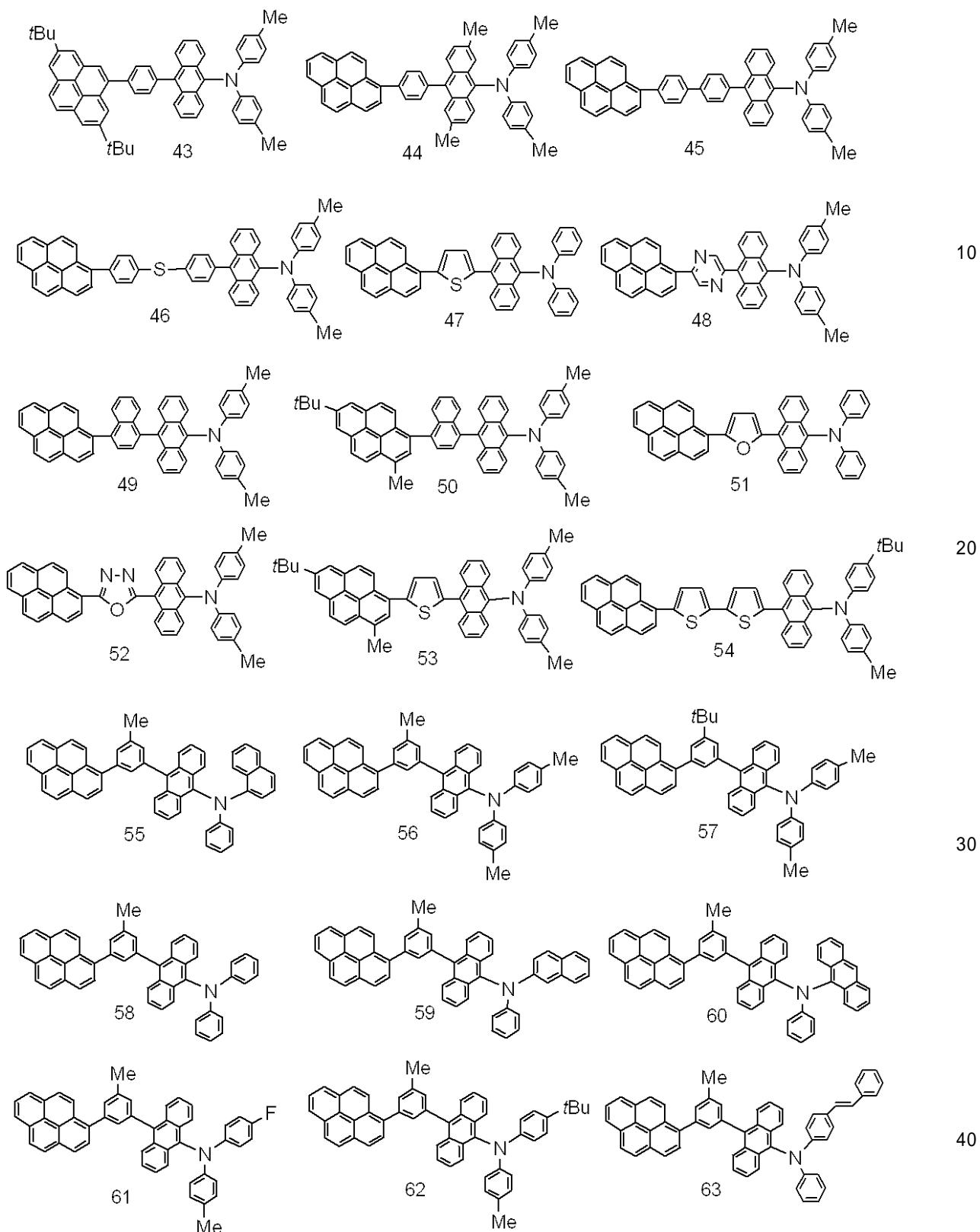
【0063】

【化 7】



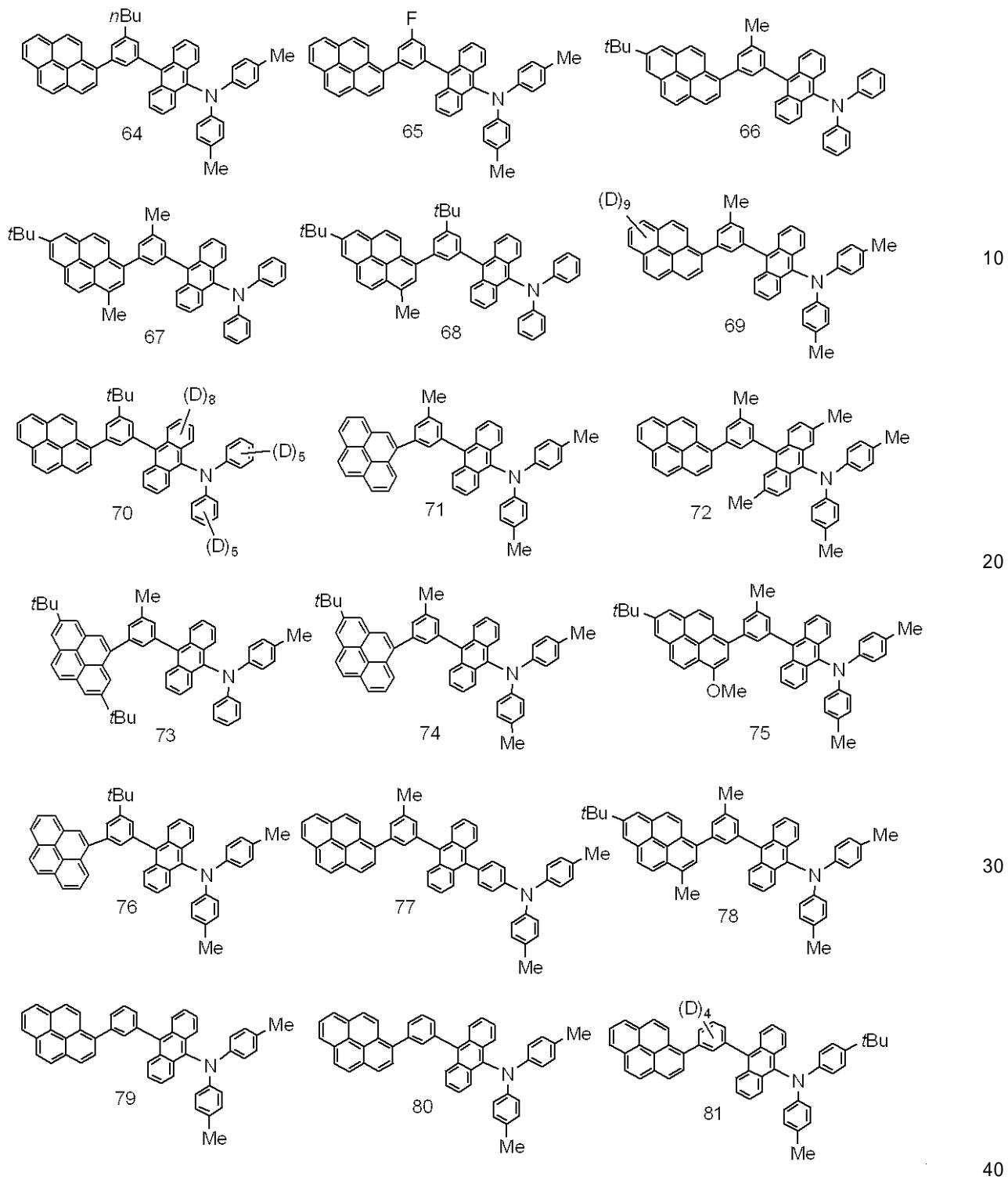
【 0 0 6 4 】

【化 8】

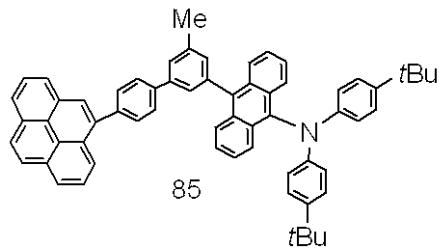
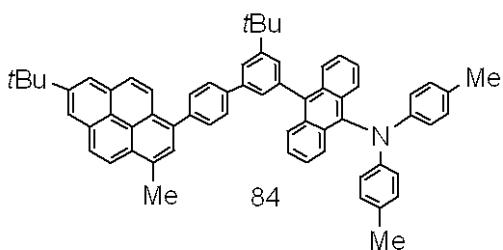
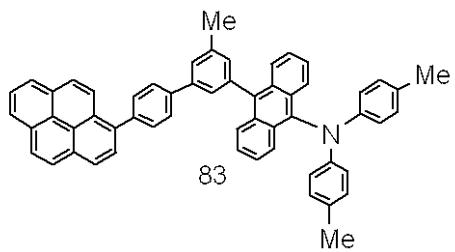
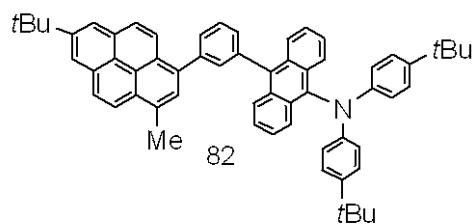


【0065】

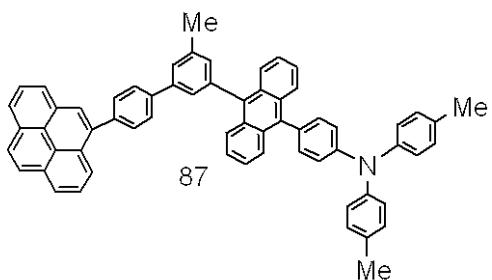
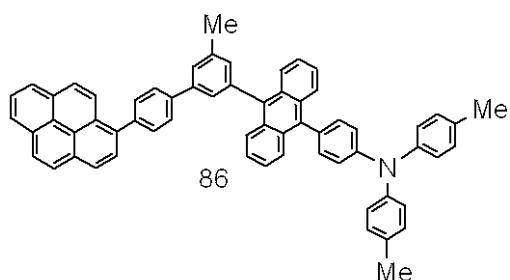
【化9】



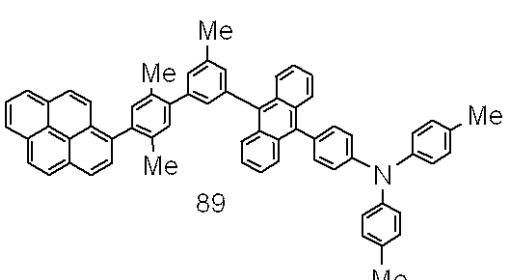
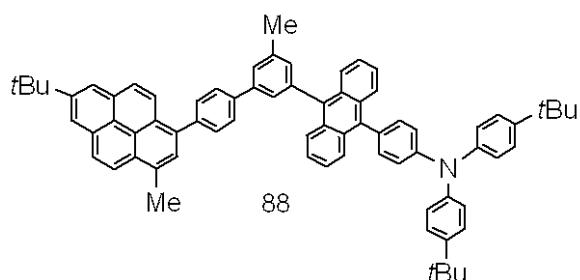
【化 1 0】



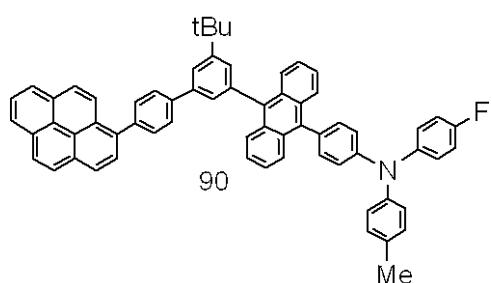
10



20



30



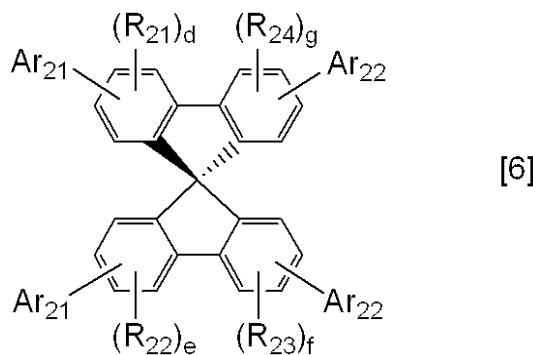
40

【 0 0 6 7 】

第2の化合物としては、下記一般式[6]、[7]に示す化合物が望ましい。いずれの化合物も、剛直でかつ嵩高いユニットを中心にして、さらに電荷輸送特性や発光特性に優れる縮合多環芳香族基または縮合多環複素環基を有しており、結晶化などが起こりにくく経時安定性に優れ、かつ、素子の高効率発光を可能とする。

【 0 0 6 8 】

【化11】



10

【0069】

(一般式 [6]において、 $R_{21} \sim R_{24}$ は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基、またはハロゲン原子を表し、同じであっても異なっていても良い。 Ar_{21} および Ar_{22} 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し、同じであっても異なっていても良い。)

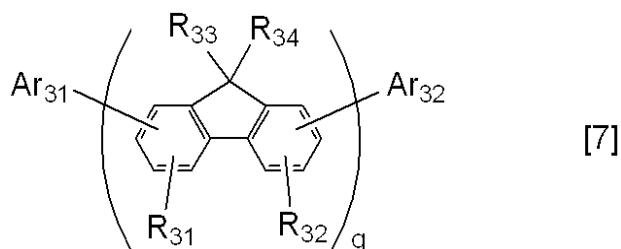
【0070】

d 、 e 、 f 、 g は1～3の整数を表す。)

【0071】

20

【化12】



30

(一般式 [7]において、 R_{31} および R_{32} は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表し、同じであっても異なっていても良い。 R_{33} および R_{34} 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し、同じであっても異なっていても良い。 Ar_{31} および Ar_{32} は、ベンゼン環3個以上の置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基またはベンゼン環3個以上の置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表し、同じであっても異なっていても良い。 q は1～10の整数を表す。)

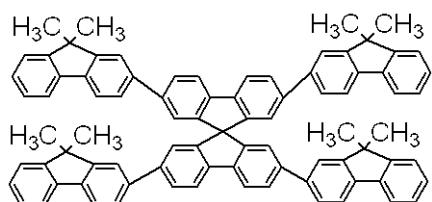
【0073】

一般式 [6]で示される化合物についてその代表例を下記に挙げる。

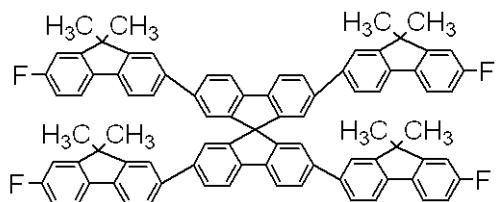
【0074】

40

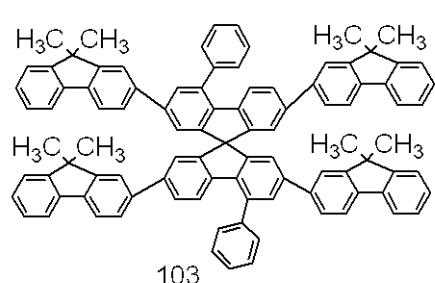
【化 1 3】



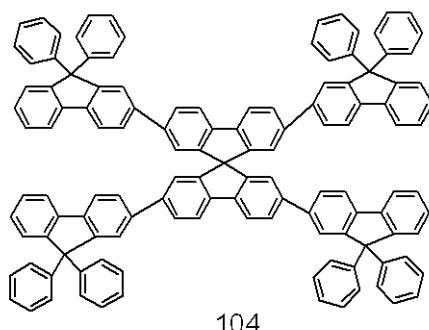
101



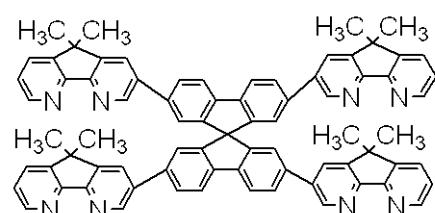
102



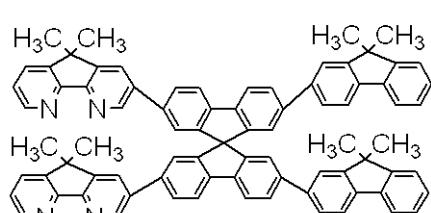
103



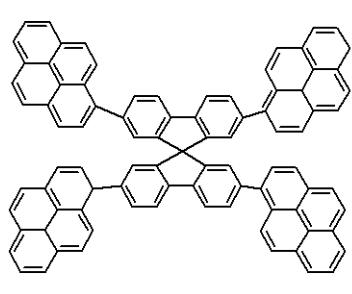
104



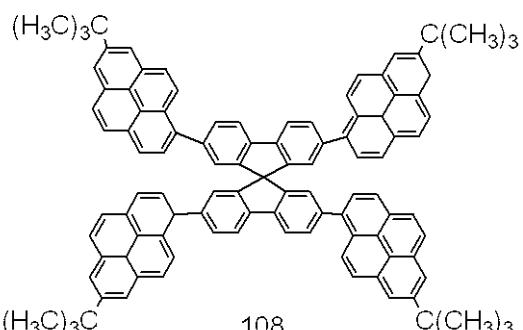
105



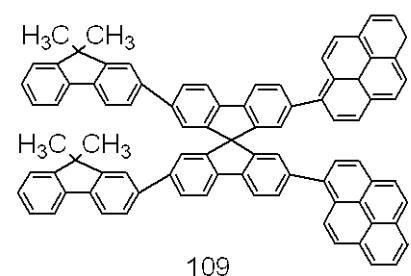
106



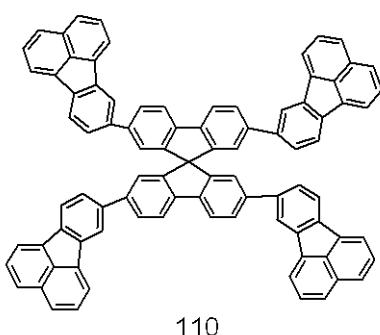
107



108



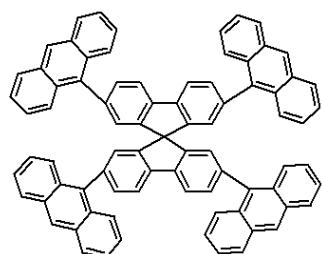
109



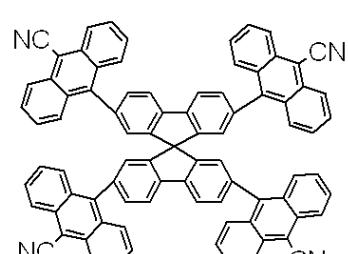
110

【 0 0 7 5 】

【化14】

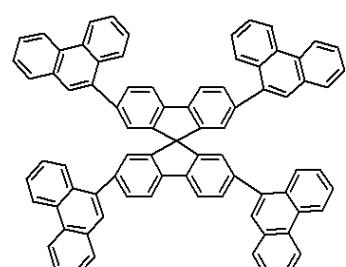


111

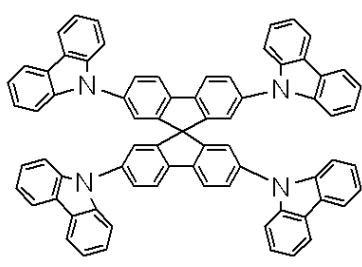


112

10

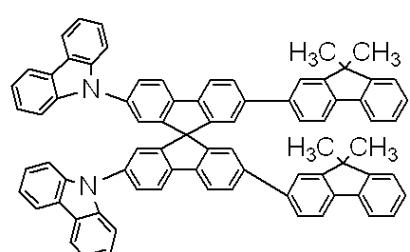


113

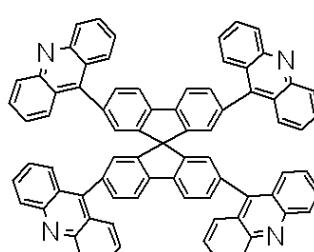


114

20

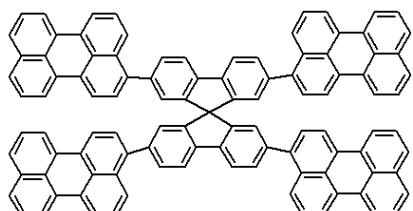


115

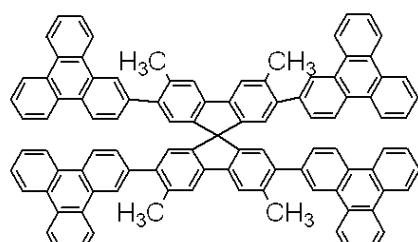


116

30

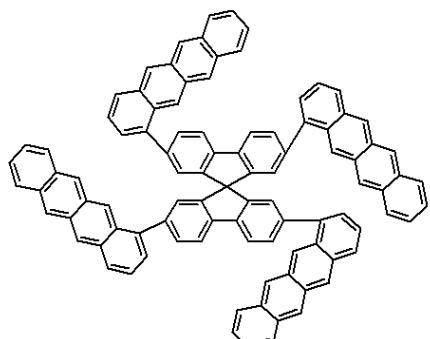


117



118

40

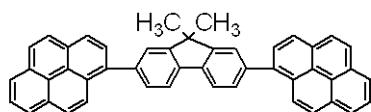


119

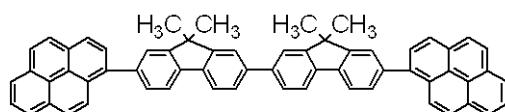
一般式 [7] で示される化合物についてその代表例を下記に挙げる。

【 0 0 7 7 】

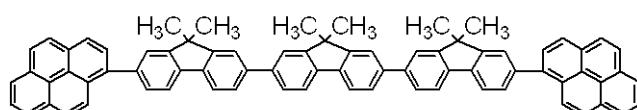
【 化 1 5 】



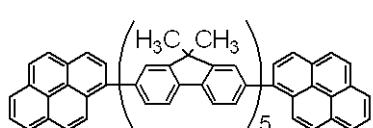
201



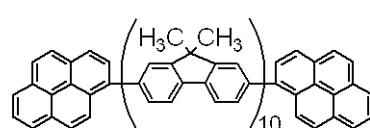
202



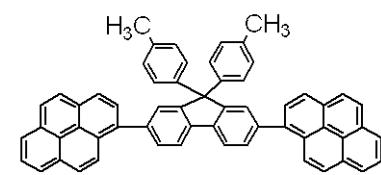
203



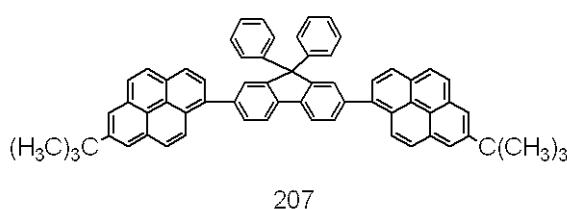
204



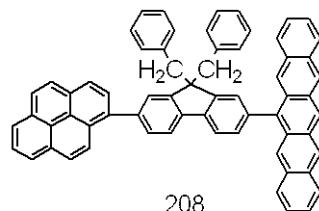
205



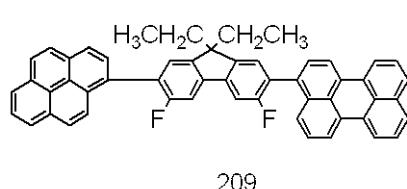
206



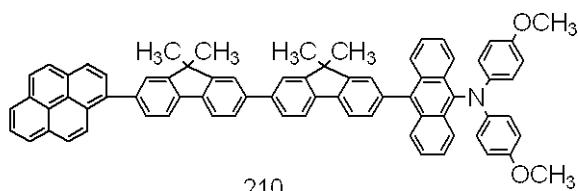
207



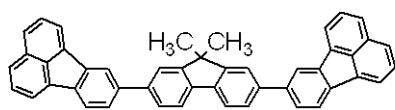
208



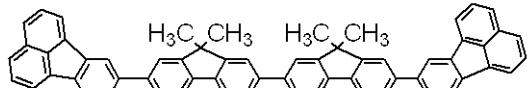
209



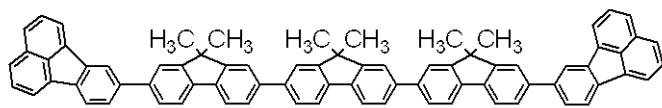
210



211



212



213

【 0 0 7 8 】

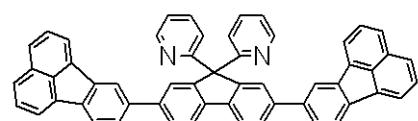
10

20

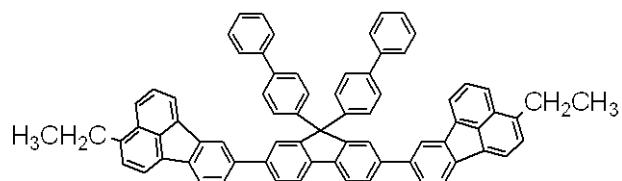
30

40

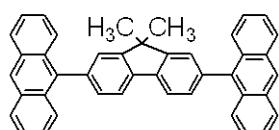
【化 1 6】



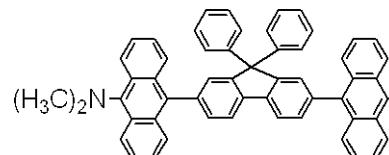
214



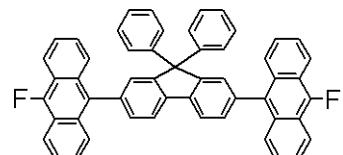
215



216

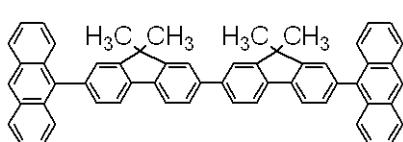


217

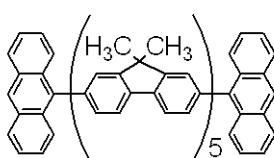


218

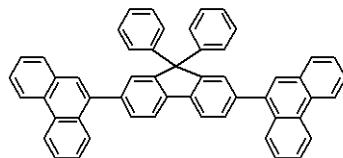
10



219

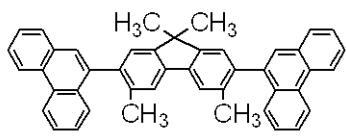


220

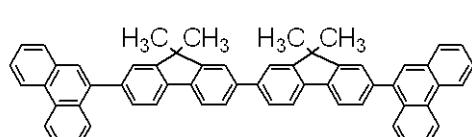


221

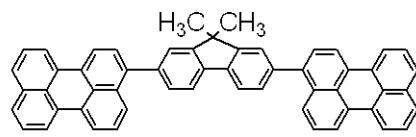
20



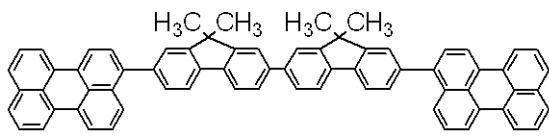
222



223



224

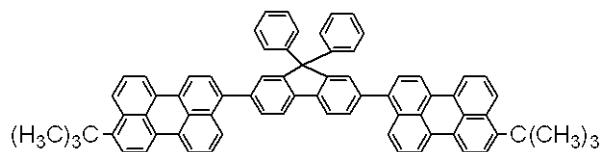


225

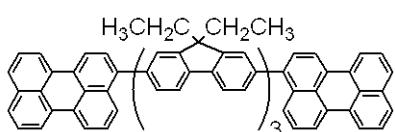
30

【 0 0 7 9 】

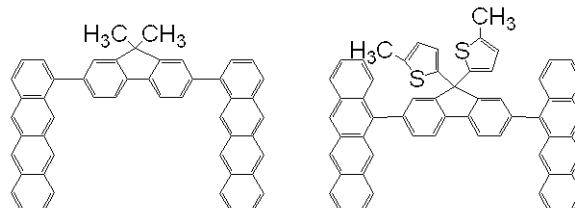
【化 1 7 】



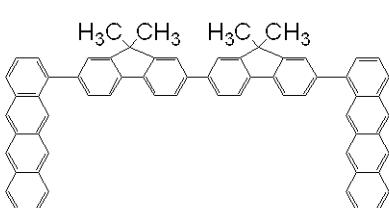
226



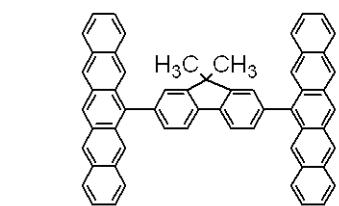
227



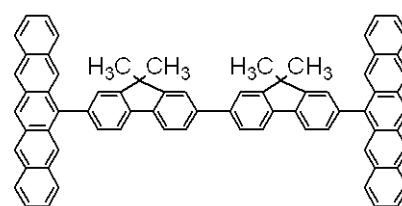
228



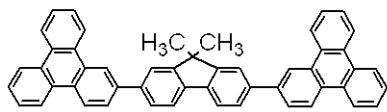
230



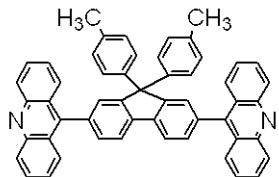
231



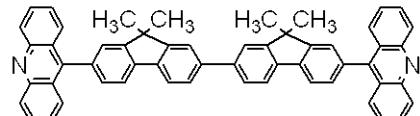
232



233



234



235

30

[0 0 8 0]

本発明は発光層に特徴を有するものであるが、他の有機層（ホール注入層、ホール輸送層、電子輸送層など）は、必要に応じてこれまで知られている材料を使用することができる。

[0 0 8 1]

以下にこれらの化合物例を挙げる

[0 0 8 2]

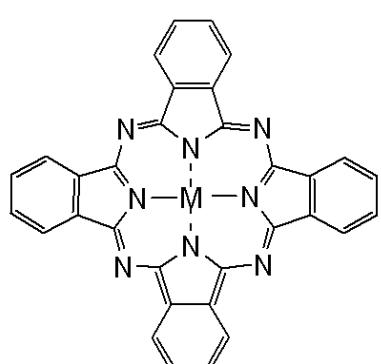
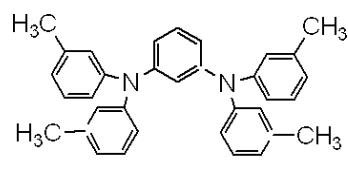
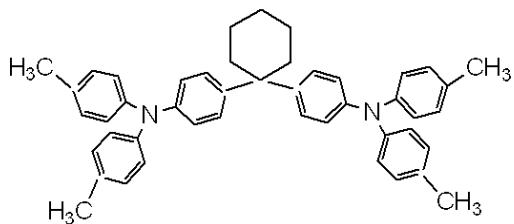
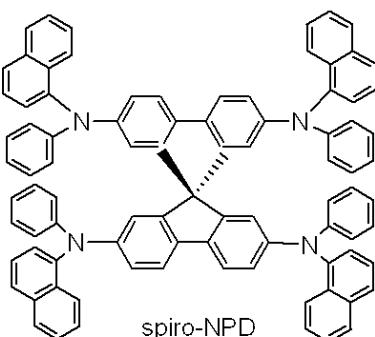
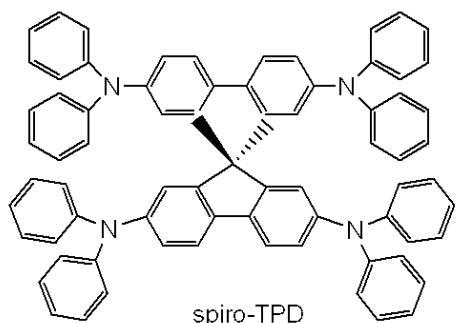
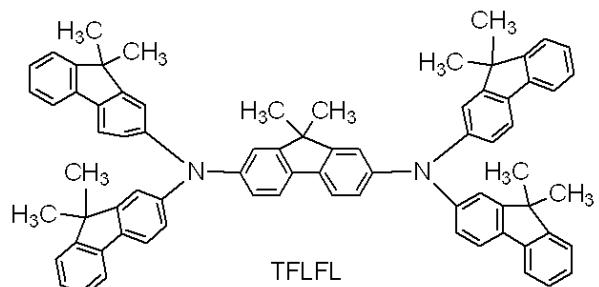
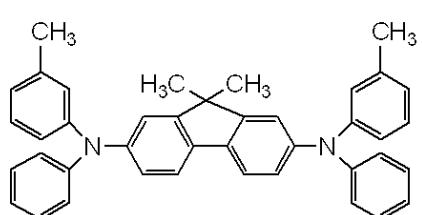
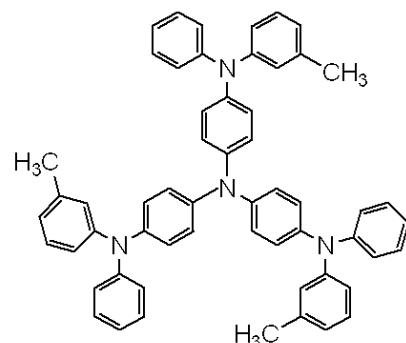
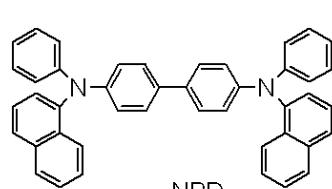
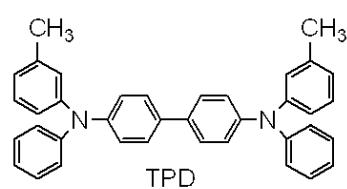
正孔（ホール）注入輸送性材料としては、陽極からのホールの注入を容易にし、また注入されたホールを発光層に輸送する優れたモビリティを有することが好ましい。正孔注入輸送性能を有する低分子および高分子系材料としては、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、オキサゾール誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、およびポリ（ビニルカルバゾール）、ポリ（シリレン）、ポリ（チオフェン）、その他導電性高分子が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。以下に、具体例の一部を示す。

40

〔 0 0 8 3 〕

【化18】

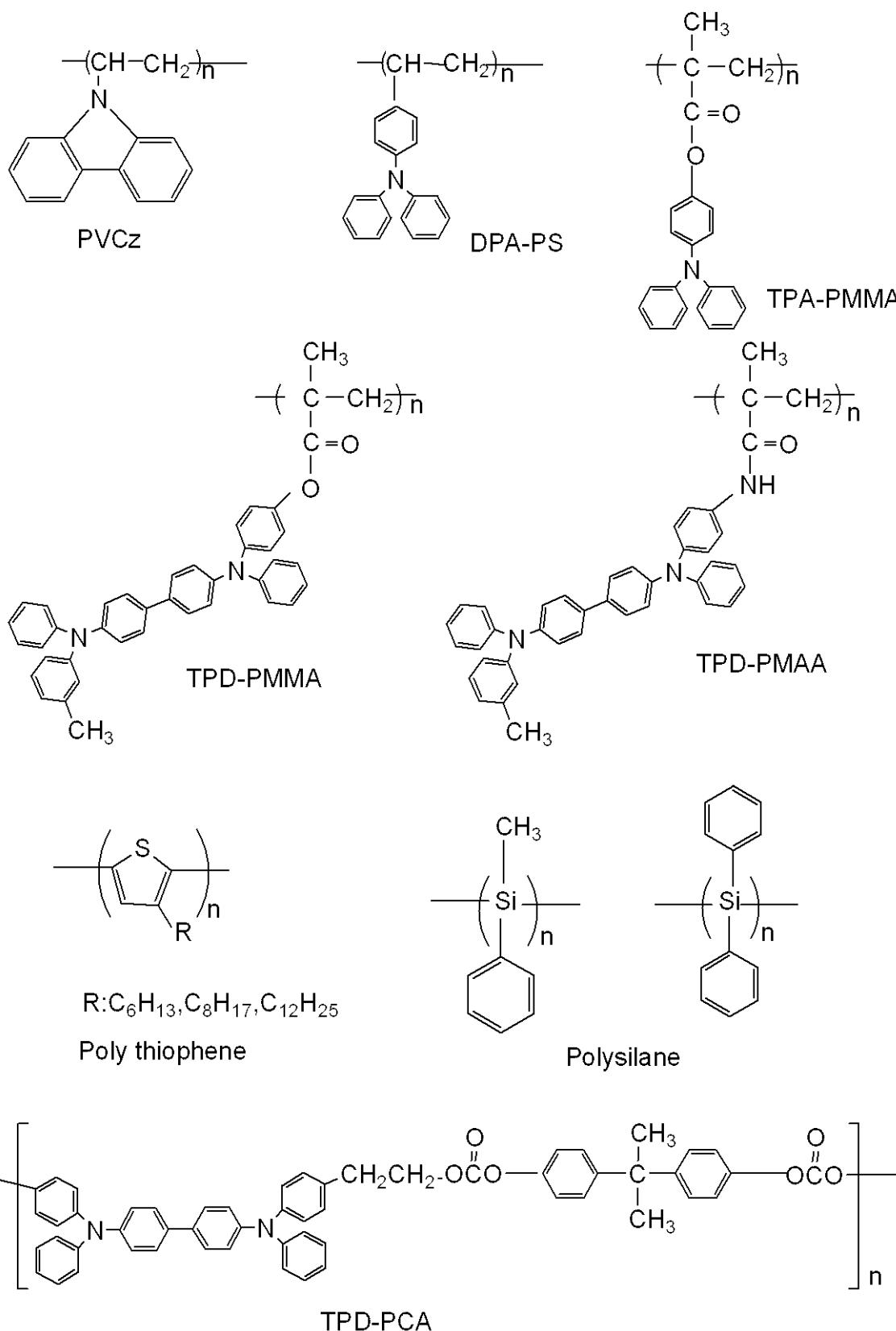
低分子系ホール注入輸送材料



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

【化19】

高分子系ホール輸送材料



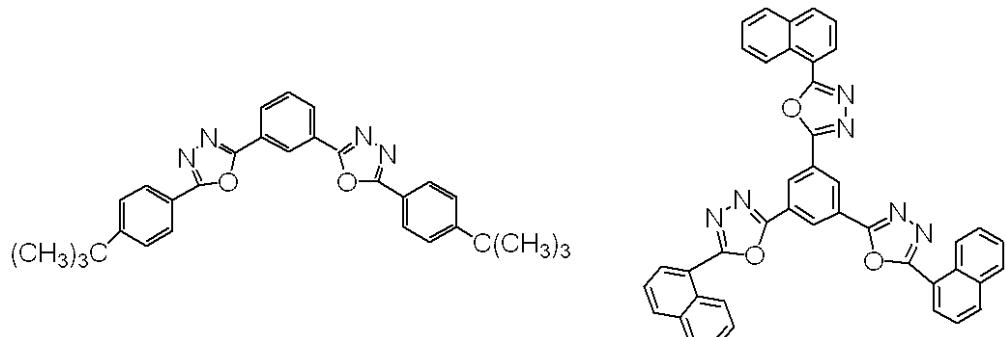
【0085】

電子注入輸送性材料としては、陰極からの電子の注入を容易にし、注入された電子を発光層に輸送する機能を有するものから任意に選ぶことができ、ホール輸送材料のキャリア移動度とのバランス等を考慮し選択される。電子注入輸送性能を有する材料としては、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体

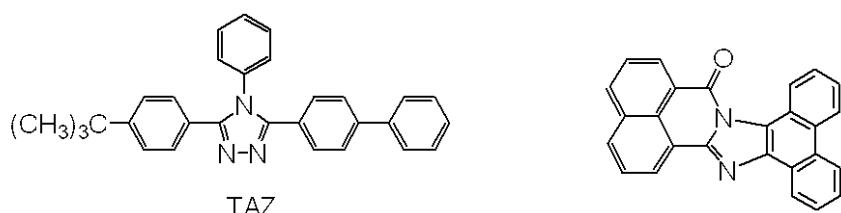
、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フルオレノン誘導体、アントロン誘導体、フェナントリオン誘導体、有機金属錯体等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。以下に、具体例の一部を示す。

〔 0 0 8 6 〕

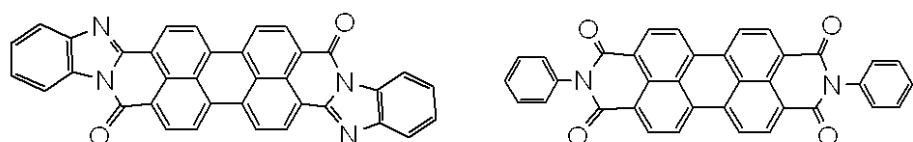
【化 2 0】



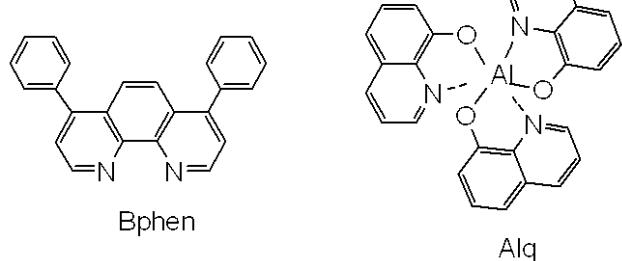
10



20



30



〔 0 0 8 7 〕

本発明の有機発光素子の有機化合物を含む層は、一般には真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング、プラズマあるいは、適当な溶媒に溶解させて公知の塗布法（例えば、スピンドルコーティング、ディッピング、キャスト法、LB法、インクジェット法等）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。

40

〔 0 0 8 8 〕

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、例えば、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、A B S樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリウレタン樹脂、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、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、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

50

1種または2種以上混合してもよい。さらに必要に応じて、公知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を併用してもよい。

【0089】

陽極材料としては、仕事関数がなるべく大きなものがよく、例えば、金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム、タンゲステン等の金属単体あるいはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、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るか、あるいは複数併用することもできる。また、陽極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

10

【0090】

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さなものがよく、例えば、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、ルテニウム、チタニウム、マンガン、イットリウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体あるいはリチウム-インジウム、ナトリウム-カリウム、マグネシウム-銀、アルミニウム-リチウム、アルミニウム-マグネシウム、マグネシウム-インジウム等、複数の合金として用いることができる。酸化錫インジウム(ITO)等の金属酸化物の利用も可能である。これらの電極物質は単独で用いるか、あるいは複数併用することもできる。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

20

【0091】

また陽極および陰極は、少なくともいずれか一方が透明または半透明であることが望ましい。

【0092】

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。また、基板上に薄膜トランジスタ(FTF)を作成し、それに接続して素子を作成することも可能である。

【0093】

また、素子の光取り出し方向に関しては、ボトムエミッション構成(基板側から光を取り出す構成)および、トップエミッション(基板の反対側から光を取り出す構成)のいずれも可能である。

30

【0094】

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ができる。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。

【実施例】

40

【0095】

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(実施例1~8が本発明の実施例)。

【0096】

<実施例1>

図3に示す構造の有機発光素子を以下に示す方法で作成した。

【0097】

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

50

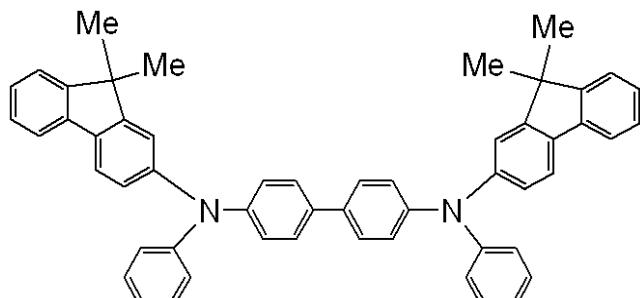
浄後乾燥した。さらに、UV / オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

【0098】

正孔輸送材料として下記構造式で示される化合物を用いて、濃度が0.2wt%となるようにクロロホルム溶液を調整した。

【0099】

【化21】



10

【0100】

この溶液を上記のITO電極上に滴下し、最初に500RPMの回転で10秒、次に1000RPMの回転で1分間スピンドルを行い膜形成した。この後10分間、80の真空オーブンで乾燥し、薄膜中の溶剤を完全に除去した。形成されたホール輸送層5の厚みは25nmであった。

20

【0101】

次に、第1の化合物として前記例示化合物No.3と、第2の化合物として前記例示化合物No.101を共蒸着（重量比10:90）して20nmの発光層3を設けた。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.2~0.3nm/secの条件で成膜した。

【0102】

更に電子輸送層6としてバソフェナントロリン（BPhen）を真空蒸着法にて50nmの膜厚に形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.2~0.3nm/secの条件であった。

30

【0103】

次に、フッ化リチウム（LiF）を先ほどの有機層の上に、真空蒸着法により厚さ0.5nm形成し、更に真空蒸着法により厚さ150nmのアルミニウム膜を設け電子注入電極（陰極4）とする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、フッ化リチウムは0.05nm/sec、アルミニウムは1.0~1.2nm/secの条件で成膜した。

【0104】

得られた有機EL素子は、水分の吸着によって素子劣化が起こらないように、乾燥空気雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止した。

【0105】

この様にして得られた素子に、ITO電極（陽極2）を正極、アルミニウム電極（陰極4）を負極にして、4.0Vの印加電圧で、発光輝度640cd/m²、発光効率101m/Wの520nmに発光最大波長をもつ例示化合物No.3由来の緑色の発光が観測された。

40

【0106】

さらに、この素子に室素雰囲気下で電流密度を30mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期約3800cd/m²から100時間後に約2700cd/m²と輝度劣化は非常に少なかった。

【0107】

また、紫外-可視光吸収スペクトルを測定した結果、第2の化合物のバンドギャップは第1の化合物のバンドギャップより大きかった。

50

【0108】

<実施例2～4>

第1の化合物として例示化合物No.3を用い、第2の化合物として表1に示す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1に示す。

【0109】

【表1】

実施例	第2の化合物 例示化合物No.	印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	効率 (1m/W)
2	107	4.0	2180	11
3	201	4.0	3050	12
4	202	4.0	1380	11

10

【0110】

いずれの実施例においても、例示化合物No.3由来の520nm付近に発光最大波長をもつ緑色発光が得られた。

【0111】

また、紫外-可視光吸収スペクトルを測定した結果、いずれの実施例においても第2の化合物のバンドギャップは第1の化合物のバンドギャップより大きかった。

20

【0112】

<実施例5～8>

第1の化合物として例示化合物No.5を用い、第2の化合物として表2に示す化合物を用い、発光層の共蒸着比を25:75(重量比)とし、電子輸送層に2,9-ビス[2-(9,9-ジメチルフルオレニル)]フェナントロリン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。

【0113】

【表2】

実施例	第2の化合物 例示化合物No.	印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	効率 (1m/W)
5	101	4.0	770	12
6	107	4.0	2600	13
7	201	4.0	3620	14
8	212	4.0	1620	13

30

【0114】

いずれの実施例においても、例示化合物No.5由来の530nm付近に発光最大波長をもつ緑色発光が得られた。

【0115】

さらに、実施例7の素子に窒素雰囲気下で電流密度を30mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期約5400cd/m²から100時間後に約4500cd/m²と輝度劣化は非常に少なかった。

40

【0116】

また、紫外-可視光吸収スペクトルを測定した結果、いずれの実施例においても第2の化合物のバンドギャップは第1の化合物のバンドギャップより大きかった。

【0117】

<実施例9～12>

第1の化合物として例示化合物No.57を用い、第2の化合物として表3に示す化合物を用い、発光層の共蒸着比を30:70(重量比)とした他は実施例5と同様に素子を

50

作成し、同様な評価を行った。その結果を表3に示す。

【0118】

【表3】

実施例	第2の化合物 例示化合物No.	印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	効率 (lm/W)
9	101	4.0	700	11
10	107	4.0	2430	13
11	201	4.0	3390	13
12	212	4.0	1510	12

10

【0119】

いずれの実施例においても、例示化合物No.57由来の525nm付近に発光最大波長をもつ緑色発光が得られた。

【0120】

さらに、実施例11の素子に窒素雰囲気下で電流密度を30mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期約5100cd/m²から100時間後に約4300cd/m²と輝度劣化は非常に少なかった。

【0121】

また、紫外-可視光吸収スペクトルを測定した結果、いずれの実施例においても第2の化合物のバンドギャップは第1の化合物のバンドギャップより大きかった。

20

【0122】

<実施例13～16>

第1の化合物として表4に示す化合物を用い、第2の化合物として例示化合物No.201を用い、発光層の共蒸着比を25:75(重量比)とした他は実施例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4に示す。

【0123】

【表4】

実施例	第1の化合物 例示化合物No.	印加電圧 (V)	発光最大波長 (nm)	輝度 (cd/m ²)	効率 (lm/W)
13	14	4.0	475	1660	7
14	55	4.0	515	2770	11
15	56	4.0	530	3160	12
16	77	4.0	475	1470	6

30

【0124】

また、紫外-可視光吸収スペクトルを測定した結果、いずれの実施例においても第2の化合物のバンドギャップは第1の化合物のバンドギャップより大きかった。

【0125】

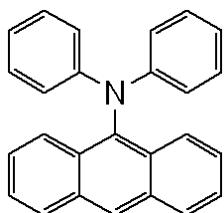
<比較例1>

第1の化合物として下記化合物を用い、第2の化合物として例示化合物No.201を用い、発光層の共蒸着比を25:75(重量比)とした他は、実施例1と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

40

【0126】

【化22】



【0127】

4.0Vの印加電圧で、発光輝度610cd/m²、発光効率21m/Wの505nmに発光最大波長をもつ緑色の発光が観測された。

10

【0128】

さらに、この素子に窒素雰囲気下で電流密度を30mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期約920cd/m²から100時間後に約450cd/m²と輝度劣化が大きかった。

【0129】

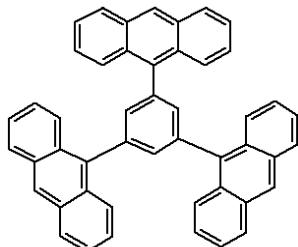
<比較例2>

第1の化合物として下記化合物を用い、第2の化合物として例示化合物No.201を用い、発光層の共蒸着比を25:75(重量比)とした他は、実施例1と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

【0130】

20

【化23】



【0131】

4.0Vの印加電圧で、発光輝度280cd/m²、発光効率11m/Wの465nmに発光最大波長をもつ青色の発光が観測された。

30

【0132】

また、紫外-可視光吸収スペクトルを測定した結果、第2の化合物のバンドギャップは第1の化合物のバンドギャップより小さかった。

【図面の簡単な説明】

【0133】

【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一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一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一例を示す断面図である。

40

【図5】本発明における有機発光素子の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

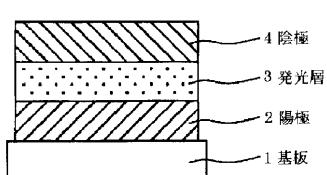
【0134】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 ホール輸送層
- 6 電子輸送層
- 7 ホール注入層

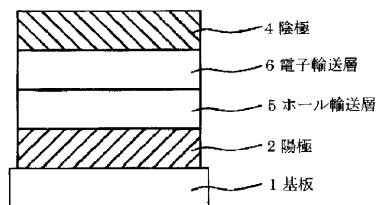
50

8 ホール／エキシトンブロッキング層

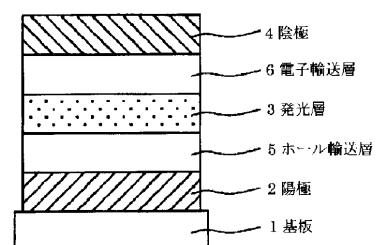
【図1】



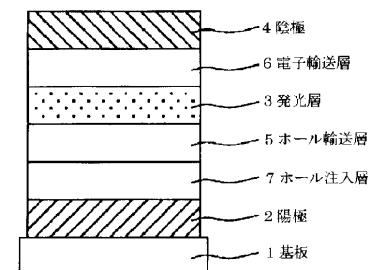
【図2】



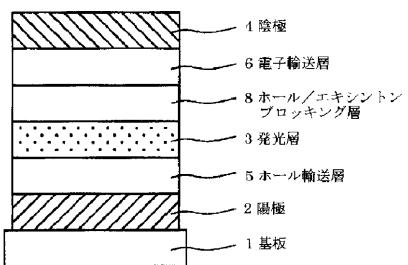
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 11/06 6 5 5

(72)発明者 齊藤 章人
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 山田 直樹
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 妹尾 章弘
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 上野 和則
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 木村 伸也

(56)参考文献 特開2006-176493 (JP, A)
特開2006-151845 (JP, A)
特開2004-083483 (JP, A)
特開2007-063285 (JP, A)
特開2005-325097 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 L 51/50 - 51/56
C 09 K 11/06 - 11/07
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)