

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002 - 69063

(P2002 - 69063A)

(43)公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 7 D271/08		C 0 7 D271/08	3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	655	C 0 9 K 11/06	4 C 0 5 6
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	B

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 26数)

(21)出願番号 特願2000 - 260562(P2000 - 260562)

(22)出願日 平成12年8月30日(2000.8.30)

(71)出願人 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

(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

(74)代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外 1 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フロキシサン化合物及びそれを用いた有機発光素子

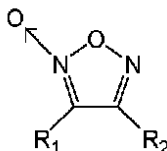
(57)【要約】

【課題】 有機発光素子の有機層として好適な新規なフロキシサン化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式 [I] で示されることを特徴とするフロキシサン化合物。

【化 1】

一般式 [I]



(式中、R₁およびR₂は、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を表わし、R₁およびR₂は同じであっても異なってもよい。R₁およびR₂は、環を形成してもよい。)

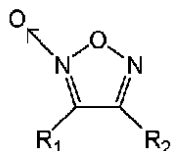
1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 [I] で示されることを特徴とするフロキサン化合物。

【化 1】

一般式 [I]

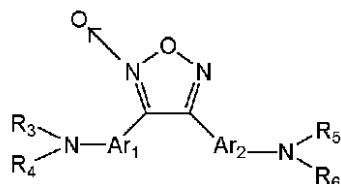


(式中、 R_1 および R_2 は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 R_1 および R_2 は同じであっても異なってもよい。 R_1 および R_2 は、環を形成してもよい。)

【請求項 2】 下記一般式 [I I] で示されることを特徴とする請求項 1 に記載のフロキサン化合物。

【化 2】

一般式 [I I]

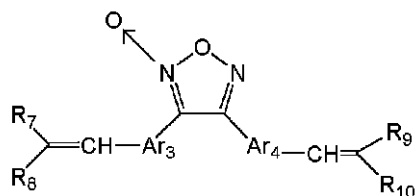


(式中、 Ar_1 および Ar_2 は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 Ar_1 および Ar_2 は同じであっても異なってもよい。 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は同じであっても異なってもよい。)

【請求項 3】 下記一般式 [I I I] で示されることを特徴とする請求項 1 に記載のフロキサン化合物。

【化 3】

一般式 [I I I]



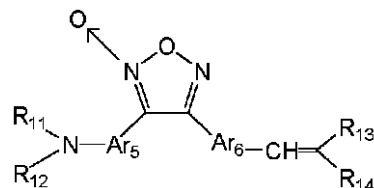
(式中、 Ar_3 および Ar_4 は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 Ar_3 および Ar_4 は同じであっても異なってもよい。 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基またはシアノ基を表わし、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は同じであっても異なってもよい。)

2

【請求項 4】 下記一般式 [I V] で示されることを特徴とする請求項 1 に記載のフロキサン化合物。

【化 4】

一般式 [I V]

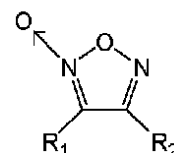


- 10 (式中、 Ar_5 および Ar_6 は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 Ar_5 および Ar_6 は同じであっても異なってもよい。 R_{11} および R_{12} は、アルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 R_{11} および R_{12} は同じであっても異なってもよい。 R_{13} および R_{14} は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基またはシアノ基を表わし、 R_{13} および R_{14} は同じであっても異なってもよい。)
- 20

【請求項 5】 陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持されたまたは複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が下記一般式 [I] で示されるフロキサン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 5】

一般式 [I]

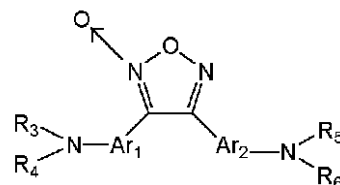


(式中、 R_1 および R_2 は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 R_1 および R_2 は同じであっても異なってもよい。 R_1 および R_2 は、環を形成してもよい。)

【請求項 6】 前記フロキサン化合物が、下記一般式 [I I] で示されるフロキサン化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の有機発光素子。

【化 6】

一般式 [I I]

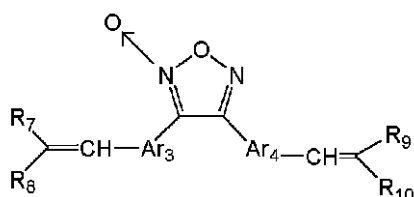


- (式中、 Ar_1 および Ar_2 は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、
- 50

r_1 および Ar_2 は同じであっても異なってもよい。
 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 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、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は同じであっても異なってもよい。))

【請求項7】 前記フロキサン化合物が、下記一般式 [I I I] で示されるフロキサン化合物であることを特徴とする請求項5に記載の有機発光素子。

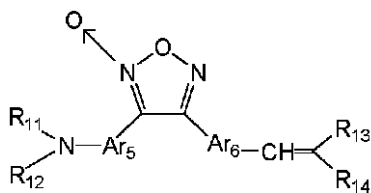
【化7】
 一般式 [I I I]



(式中、 Ar_3 および Ar_4 は、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を表わし、 Ar_3 および Ar_4 は同じであっても異なってもよい。
 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} 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シアノ基を表わし、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は同じであっても異なってもよい。))

【請求項8】 前記フロキサン化合物が、下記一般式 [I V] で示されるフロキサン化合物であることを特徴とする請求項5に記載の有機発光素子。

【化8】
 一般式 [I V]



(式中、 Ar_5 および Ar_6 は、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を表わし、 Ar_5 および Ar_6 は同じであっても異なってもよい。
 R_{11} および R_{12} は、アルキル基、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を表わし、 R_{11} および R_{12} は同じであっても異なってもよい。
 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またはシアノ基を表わし、 R_{13} および R_{14} は同じであっても異なってもよい。))

【請求項9】 有機化合物を含む層のうち少なくとも電子輸送層または発光層が、前記フロキサン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5～8のいずれか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、新規な有機化合物およびそれを用いた有機発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機発光素子は、陽極と陰極間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟持させて、各電極から電子およびホール（正孔）を注入することにより、蛍光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態にもどる際に放射される光を利用する素子である。

【0003】1987年コダック社の研究 (Appl . Phys . Lett . 51 , 913 (1987)) では、陽極にITO、陰極にマグネシウム銀の合金をそれぞれ用い、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4,539,507号、米国特許4,720,432号、米国特許4,885,211号等が挙げられる。

【0004】また、蛍光性有機化合物の種類を変えることにより、紫外から赤外までの発光が可能であり、最近では様々な化合物の研究が活発に行われている。例えば、米国特許5,151,629号、米国特許5,409,783号、米国特許5,382,477号、特開平2-247278号公報、特開平3-255190号公報、特開平5-202356号公報、特開平9-202878号公報、特開平9-227576号公報等に記載されている。

【0005】さらに、上記のような低分子材料を用いた有機発光素子の他にも、共役系高分子を用いた有機発光素子が、ケンブリッジ大学のグループ (Nature , 347 , 539 (1990)) により報告されている。この報告ではポリフェニレンビニレン (P P V) を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。

【0006】共役系高分子を用いた有機発光素子の関連特許としては、米国特許5,247,190号、米国特許5,514,878号、米国特許5,672,678号、特開平4-145192号公報、特開平5-247460号公報等が挙げられる。

【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い。

【0009】電子輸送層や発光層などに用いる蛍光性有機化合物として、複素環を有する化合物が数多く研究されている。例えば、ピロール化合物、チオフェン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物などが挙げられるが、発光輝度や耐久性が十分に満足できるものは得られていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規なフロキサン化合物を提供することにある。

【0011】また本発明の目的は、該フロキサン化合物を用い、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。また、発光波長に多様性があり種々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。

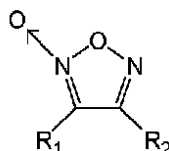
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明のフロキサン化合物は、下記一般式 [I] で示されることを特徴とする。

【0013】

【化9】

一般式 [I]



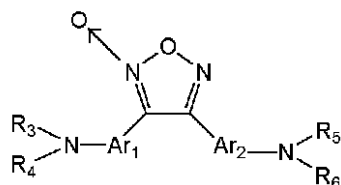
【0014】(式中、 R_1 および R_2 は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 R_1 および R_2 は同じであっても異なってもよい。 R_1 および R_2 は、環を形成してもよい。)

【0015】本発明のフロキサン化合物は、下記一般式 [II] ~ [IV] で示されるフロキサン化合物であることが好ましい。

【0016】

【化10】

一般式 [II]



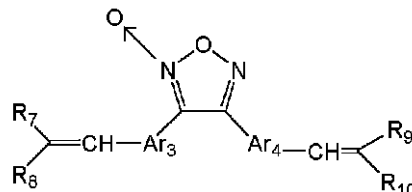
【0017】(式中、 Ar_1 および Ar_2 は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 Ar_1 および Ar_2 は同じであっても異なってもよい。 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、アルキル基、

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、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は同じであっても異なってもよい。)

【0018】

【化11】

一般式 [III]

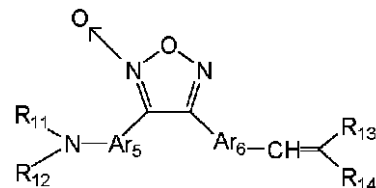


【0019】(式中、 Ar_3 および Ar_4 は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 Ar_3 および Ar_4 は同じであっても異なってもよい。 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基またはシアノ基を表わし、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は同じであっても異なってもよい。)

【0020】

【化12】

一般式 [IV]



【0021】(式中、 Ar_5 および Ar_6 は、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を表わし、 Ar_5 および Ar_6 は同じであっても異なってもよい。 R_{11} および R_{12} は、アルキル基、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を表わし、 R_{11} および R_{12} は同じであっても異なってもよい。 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またはシアノ基を表わし、 R_{13} および R_{14} は同じであっても異なってもよい。)

【0022】また本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が上記一般式 [I]、好ましくは上記一般式 [II] ~ [IV] で示されるフロキサン化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする。

【0023】本発明の有機発光素子は、有機化合物を含む層のうち少なくとも電子輸送層または発光層が、前記フロキサン化合物の少なくとも一種を含有することが好

ましい。

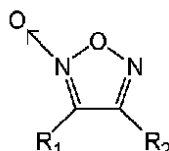
【0024】

【発明の実施の形態】本発明のフロキサン化合物は、下記一般式 [I] で示される。

【0025】

【化13】

一般式 [I]



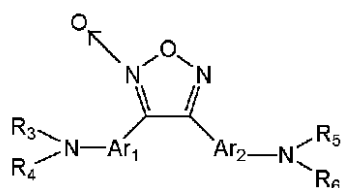
【0026】(式中、 R_1 および R_2 は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 R_1 および R_2 は同じであっても異なってもよい。 R_1 および R_2 は、環を形成してもよい。)

【0027】本発明のフロキサン化合物としては、上記一般式 [I] で示されるものであれば、特に限定されないが、下記一般式 [II] ~ [IV] で示されるものが好ましい。

【0028】

【化14】

一般式 [II]

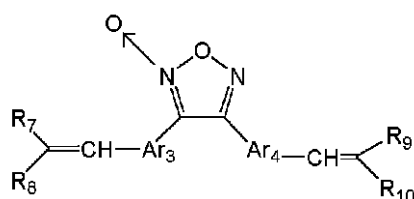


【0029】(式中、 Ar_1 および Ar_2 は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 Ar_1 および Ar_2 は同じであっても異なってもよい。 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は同じであっても異なってもよい。)

【0030】

【化15】

一般式 [III]



【0031】(式中、 Ar_3 および Ar_4 は、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を表わし、 Ar_3 および Ar_4 は同じであっても異なってもよい。 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、水素原子、

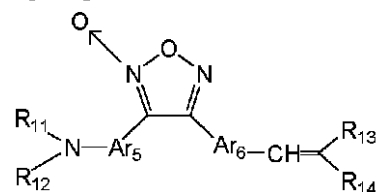
アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基またはシアノ基を表わし、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は同じであっても異なってもよい。)

【0032】

【化16】

一般式 [IV]

10



20

【0033】(式中、 Ar_5 および Ar_6 は、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を表わし、 Ar_5 および Ar_6 は同じであっても異なってもよい。 R_{11} および R_{12} は、アルキル基、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を表わし、 R_{11} および R_{12} は同じであっても異なってもよい。 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またはシアノ基を表わし、 R_{13} および R_{14} は同じであっても異なってもよい。)

【0034】上記一般式 [I] ~ [IV] における置換基の具体例を以下に示す。

【0035】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、アンズリル基、フェナンスリル基、フルオレニル基、ピレニル基などが挙げられる。

【0036】複素環基としては、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基、カルバゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ターチエニル基、ターピロリル基などが挙げられる。

【0037】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。

【0038】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。

【0039】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、アンズリル基、フルオレニル基、ピレニル基などのアリール基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基などの複素環基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基などのアミノ基、メトキシル基、エトキシル基、プロボキシル基、フェノキシル基などのアルコキシル基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

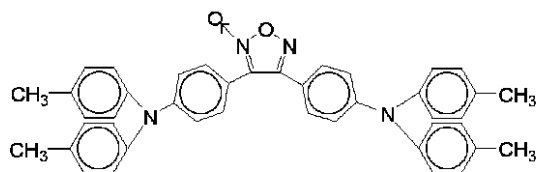
【0040】次に、本発明のフロキサン化合物の代表例

50

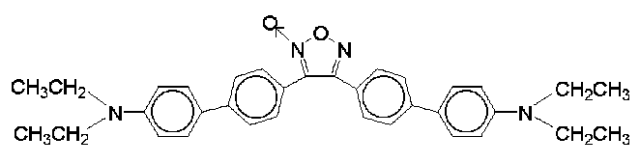
を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるもので *【0041】
 はない。 * 【化17】

化合物
No.

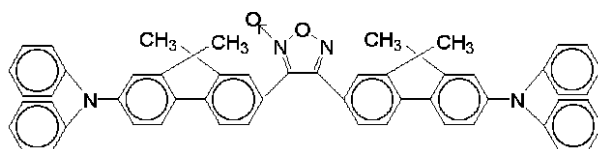
1.



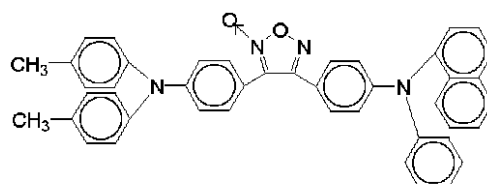
2.



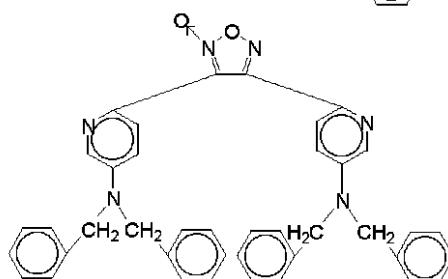
3.



4.



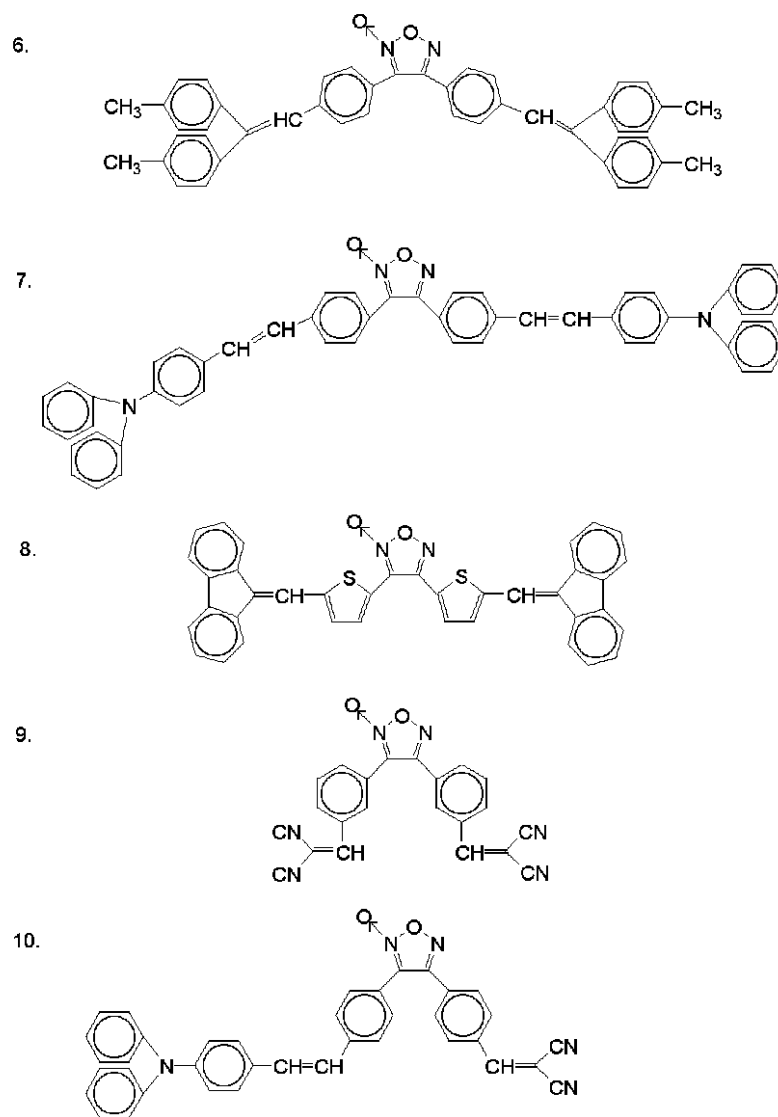
5.



【0042】

【化18】

化合物
No.

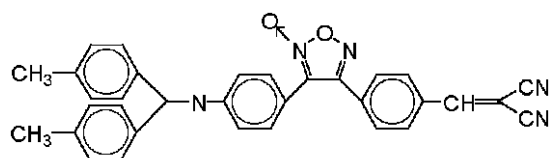


【0043】

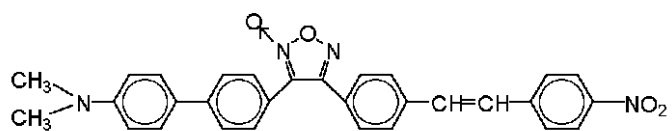
【化19】

化合物
No.

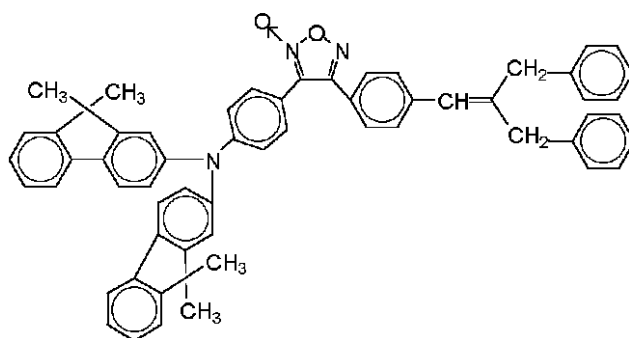
11.



12.



13.



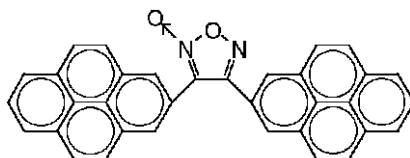
【 0 0 4 4 】

【 化 2 0 】

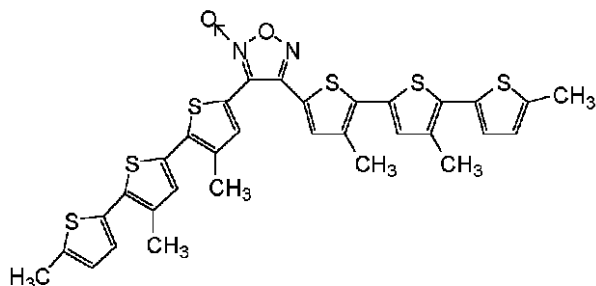
化合物
No.

16

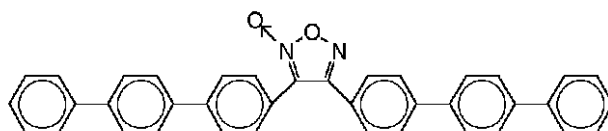
14.



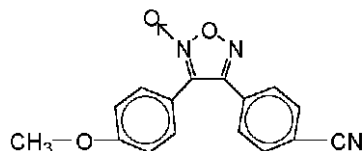
15.



16.



17.



【0045】本発明のフロキサン化合物は、一般的に知られている方法で合成でき、例えば、オキシムからニトリルオキシドを生成させ、ニトリルオキシドどうしの1,3双極性環状付加反応で、種々の置換基を有するフロキサン化合物を合成することができる。

【0046】本発明の一般式[Ⅰ]～[Ⅳ]で示されるフロキサン化合物は、従来の化合物に比べ電子輸送性、発光性および耐久性の優れた化合物であり、有機発光素子の有機化合物を含む層、特に、電子輸送層および発光層として有用であり、また真空蒸着法や溶液塗布法などによって形成した層は結晶化などが起こりにくく経時安定性に優れている。

【0047】次に、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

【0048】本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が上記一般式[Ⅰ]、好ましくは上記一般式[Ⅰ]～[Ⅳ]で示されるフロキサン化合物の少なくとも

一種を含有することを特徴とする。

【0050】本発明の有機発光素子においては、上記一般式[Ⅰ]～[Ⅳ]で示されるフロキサン化合物を真空蒸着法や溶液塗布法により陽極及び陰極の間に形成する。その有機層の厚みは10 μmより薄く、好ましくは0.5 μm以下、より好ましくは0.01～0.5 μmの厚みに薄膜化することが好ましい。

【0051】図1～図3に本発明の有機発光素子の好ましい例を示す。

【0052】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ぜて使う場合に有用である。

【0053】図2は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図2は基板1上に陽極2、ホール輸送層5、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。この場合は発光物質はホール輸送性があるいは電子輸送性のいずれかあるいは両方の機能を有し

ている材料をそれぞれの層に用い、発光性の無い単なるホール輸送物質あるいは電子輸送物質と組み合わせる場合にも有用である。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。

【0054】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

【0055】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。

【0056】本発明に用いられる一般式 [I] ~ [I V] で示されるフロキササン化合物は、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。

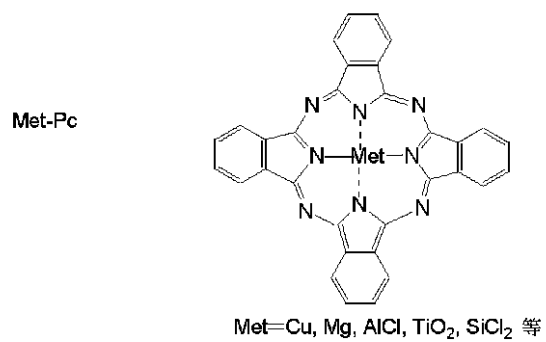
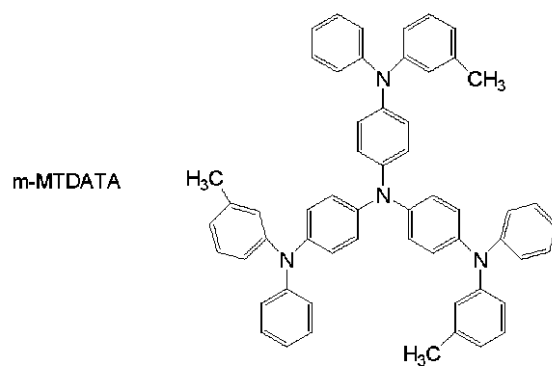
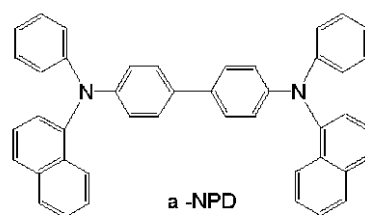
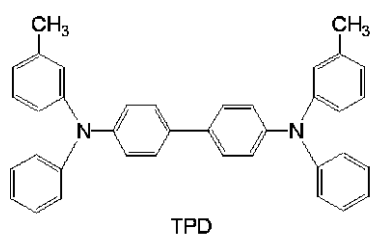
【0057】特に、本発明のフロキササン化合物を用いた有機層は、電子輸送層および発光層として有用であり、また真空蒸着法や溶液塗布法などによって形成した層は結晶化などが起こりにくく経時安定性に優れている。

【0058】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] ~ [I V] で示されるフロキササン化合物を用いるものであるが、これまで知られているホール輸送性化合物、発光性化合物あるいは電子輸送性化合物などを必要に応じて一緒に使用することもできる。

【0059】以下にこれらの化合物例を挙げる。

【0060】

【化 2 1】



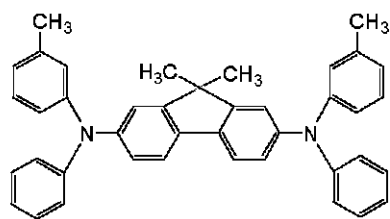
【 0 0 6 1 】

【 化 2 2 】

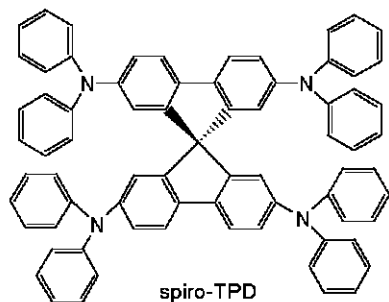
ホー ル輸送性化合物（低分子系）

【 0 0 6 2 】

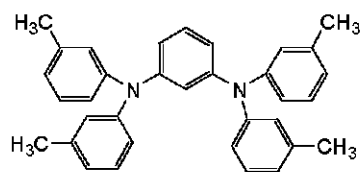
【 化 2 3 】



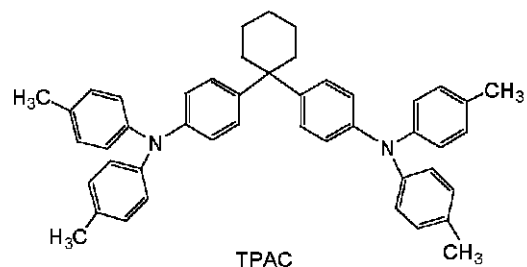
DTDPFL



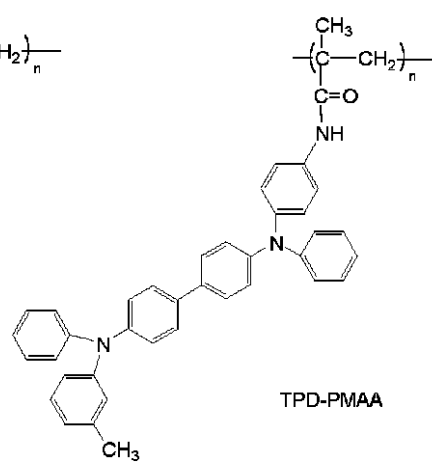
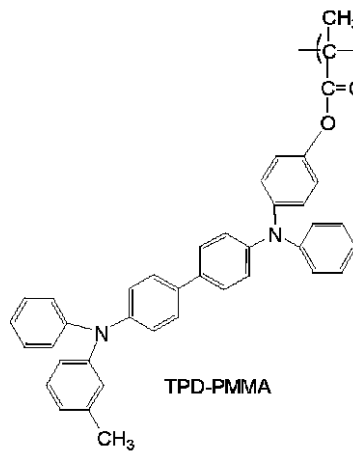
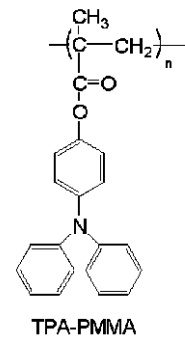
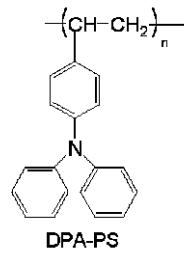
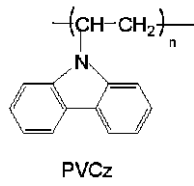
spiro-TPD



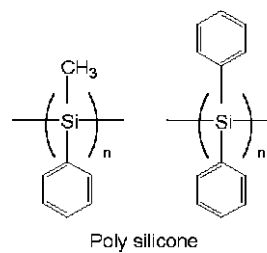
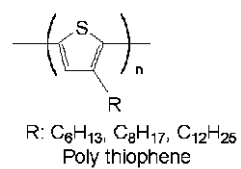
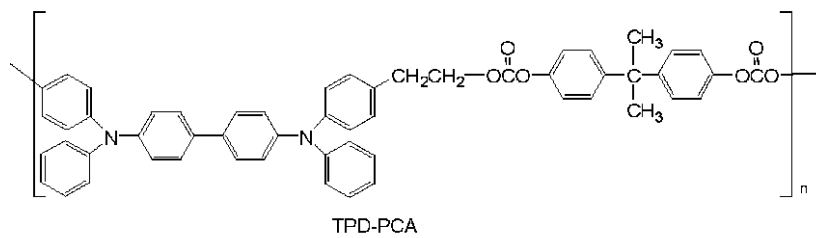
PDA



TPAC



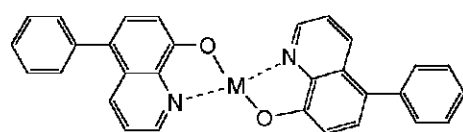
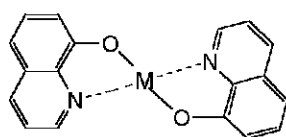
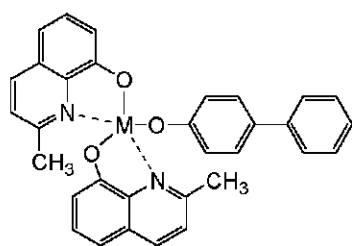
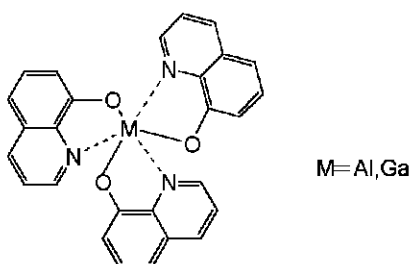
【0063】

【化2.4】
ホール輸送性材料 (高分子系)

【0064】

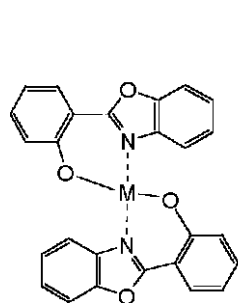
【化25】

電子輸送性（発光）材料

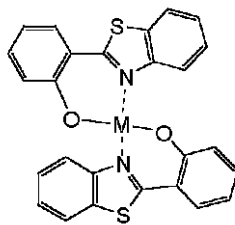


【0065】

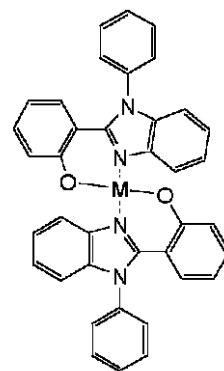
【化26】



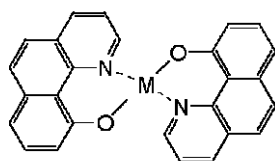
M=Zn,Mg,Be



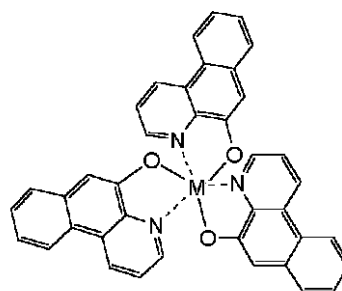
M=Zn,Mg,Be



M=Zn,Mg,Be



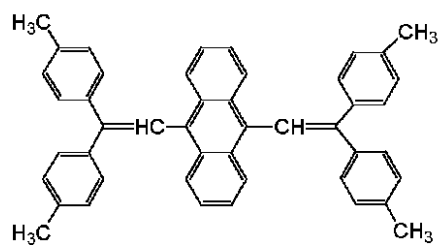
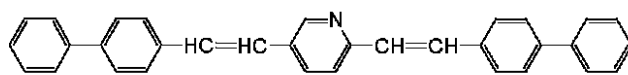
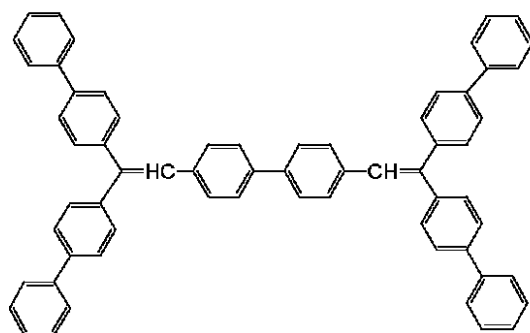
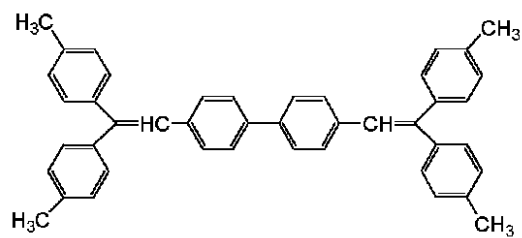
M=Zn,Mg,Be



M=Al,Ga

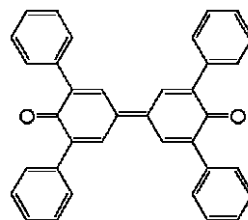
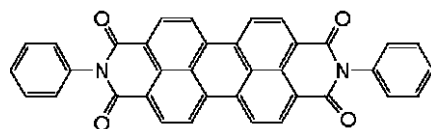
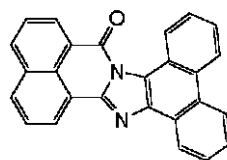
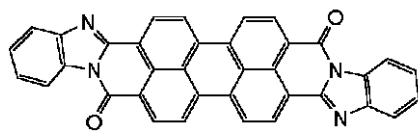
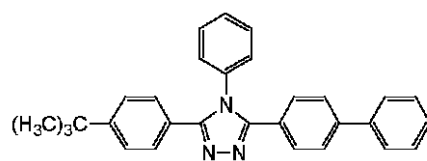
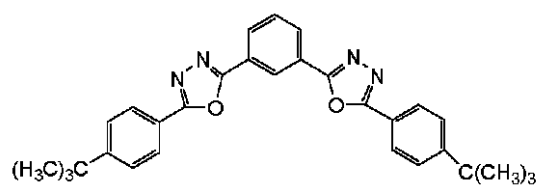
【0066】

【化27】



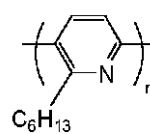
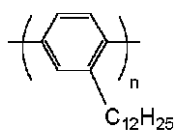
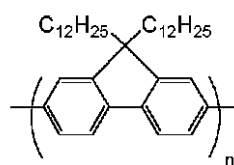
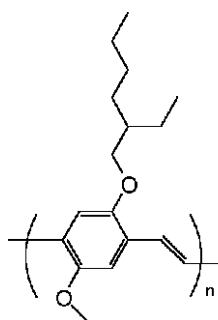
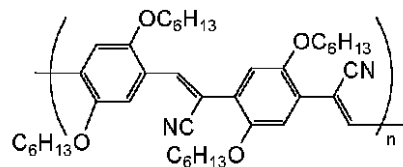
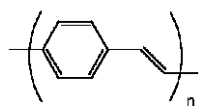
【 0 0 6 7 】

【 化 2 8 】



【0068】

【化29】



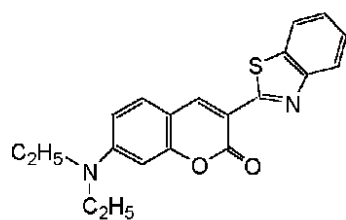
【化 3 0】

【化 3 0】

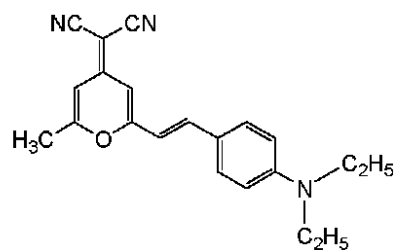
ドーパント材料

【0070】

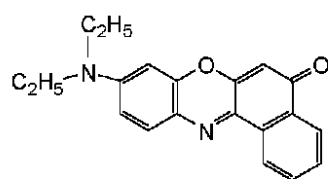
【化31】



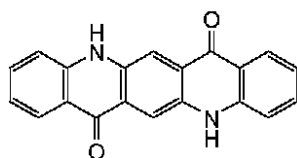
Coumarin6



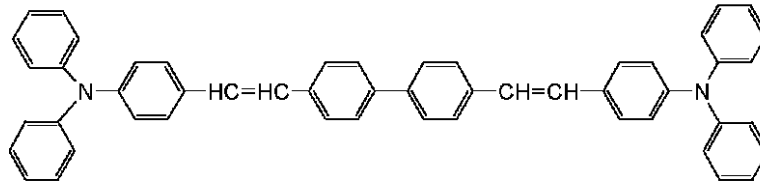
DCM-1



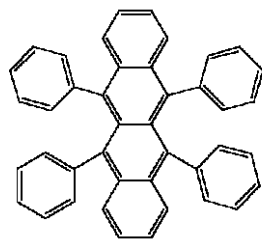
Nile red



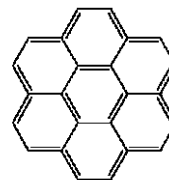
Quinacridone



DTPABVi



Rubrene



Coronene

【0071】本発明の有機発光素子において、一般式
[I] ~ [I V] で示されるフロキサソ化合物を含有する層および他の有機化合物を含有する層は、一般には真空蒸着法あるいは、適当な溶媒に溶解させて塗布法により薄膜を形成する。特に塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

【0072】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、シリコーン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独または共重合体ポリマーとして1種または2種以上混合してもよい。

【0073】陽極材料としては仕事関数になるべく大きなものがよく、例えば、金、白金、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム等の金属単体あるいはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化錫インジウム (ITO)、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリプエ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。

【0074】一方、陰極材料としては仕事関数の小さなものがよく、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体あるいは複数の合金として用いることができる。酸化錫インジウム (ITO) 等の金属酸化の利用も可能である。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

【0075】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。

【0076】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。

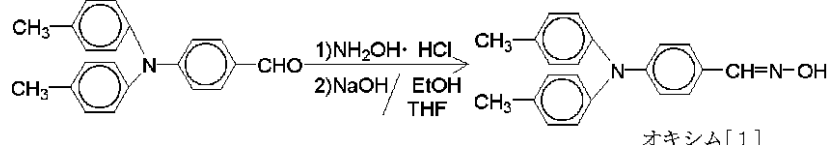
【0077】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0078】[実施例1]

化合物No. 1の合成

300ml三ツ口フラスコにジトリルアミノベンズアルデヒド10g (33.2mmol)、エタノール60ml*



【0080】200ml三ツ口フラスコに、オキシム[1]3.0g (9.5mmol)およびジクロロメタン100mlを入れ、0℃で攪拌下、アンチホルミン(12%水溶液)7.1g (11.4mmol)を滴下し、次いでトリエチルアミン0.5mlを加えた。徐々に昇温し室温で5時間攪拌後、有機層をクロロホルムで*20

*1およびTHF60mlを入れ、5℃で攪拌下、ヒドロキシルアミン塩酸塩2.4g (34.9mmol)を添加し、次いで水酸化ナトリウム1.5g (36.5mmol)/水30mlの水溶液を滴下した。室温で3時間攪拌後、水を加え有機層を酢酸エチルで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を留去し、オキシム[1](黄色結晶)10gを得た(収率95%)。

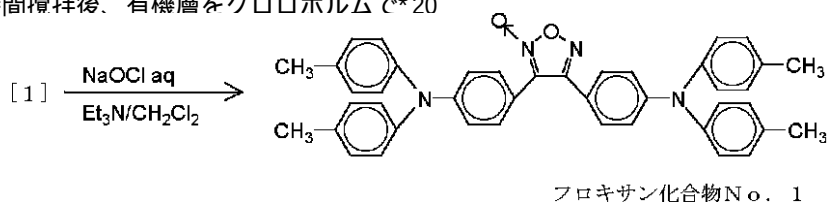
【0079】

【化32】

*抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラムで精製し、フロキサン化合物No. 1(黄色結晶)1.4gを得た(収率47%)。

【0081】

【化33】



【0082】[実施例2]

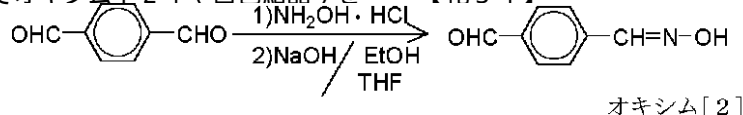
化合物No. 6の合成

実施例1と同様な方法でオキシム[21](白色結晶)を*

*合成した。

【0083】

【化34】

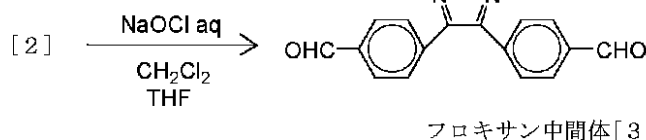


【0084】200ml三ツ口フラスコに、オキシム[2]3.0g (20.1mmol)、ジクロロメタン50mlおよびTHF50mlを入れ、0℃で攪拌下、アンチホルミン(12%水溶液)15.0g (24.1mmol)を滴下した。徐々に昇温し室温で5時間攪拌

後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラムで精製し、フロキサン中間体[3](黄色結晶)1.2gを得た(収率41%)。

【0085】

【化35】

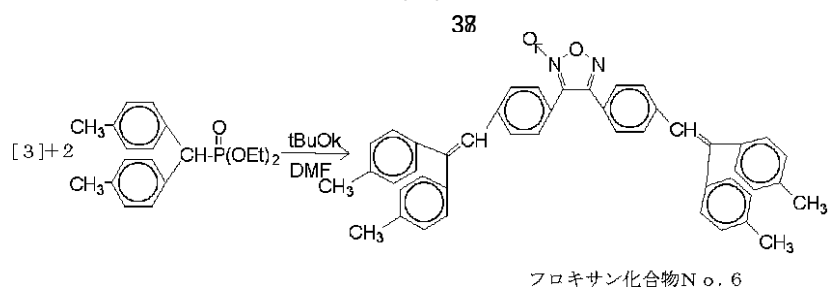


【0086】100ml三ツ口フラスコにフロキサン中間体[3]1.0g (3.4mmol)、ホスホン酸エステル化合物2.5g (7.5mmol)およびDMF50mlを入れ、5℃で攪拌下、t-ブトキシカリウム0.99g (8.2mmol)を添加した。徐々に昇温し室温で3時間攪拌後、水を注加し有機層を酢酸エチルで 50

抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラムで精製し、フロキサン化合物No. 6(黄色結晶)1.6gを得た(収率73%)。

【0087】

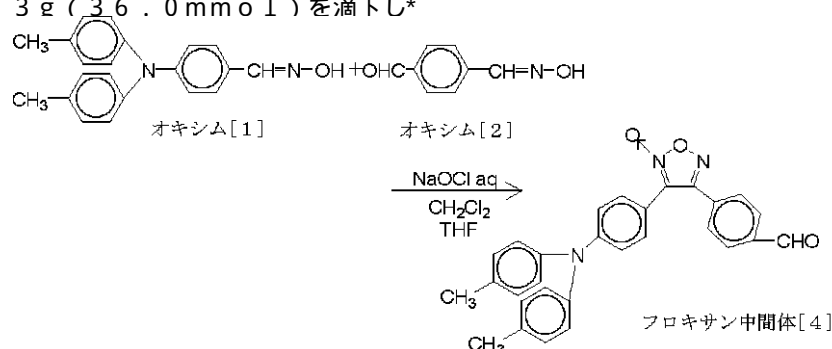
【化36】



【0088】[実施例3]

化合物No. 11の合成

200ml三口フラスコに、オキシム[1] 4.7g (15.0mmol)、オキシム[2] 2.2g (15.0mmol)、ジクロロメタン50mlおよびTHF 50mlを入れ、0℃で攪拌下、アンチホルミン(12%水溶液) 22.3g (36.0mmol)を滴下し*



*た。徐々に昇温し室温で5時間攪拌後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラムで精製し、フロキササン中間体[4](黄色結晶) 2.6gを得た(収率38%)。

【0089】

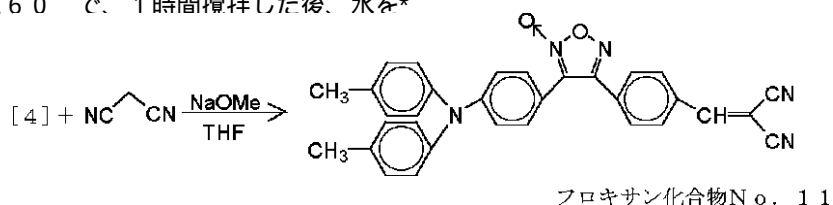
【化37】

【0090】100ml三口フラスコに乾燥THF 50mlを入れ、5℃で攪拌下、ナトリウムメトサイド 0.13g (2.4mmol)を添加し、次いでジシアノメチレン 0.15g (2.3mmol)を添加した。30分攪拌後、室温でフロキササン中間体[4] 1.0g (2.2mmol)/THF 10mlの溶液を滴下し、2時間攪拌後さらに60℃で、1時間攪拌した後、水を*

*注加し有機層を酢酸エチルで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラムで精製し、フロキササン化合物No. 11(赤色結晶) 0.8gを得た(収率72%)。

【0091】

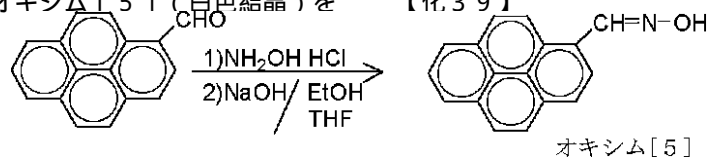
【化38】



【0092】[実施例4]

化合物No. 14の合成

実施例1と同様な方法でオキシム[5](白色結晶)を



合成した。

【0093】

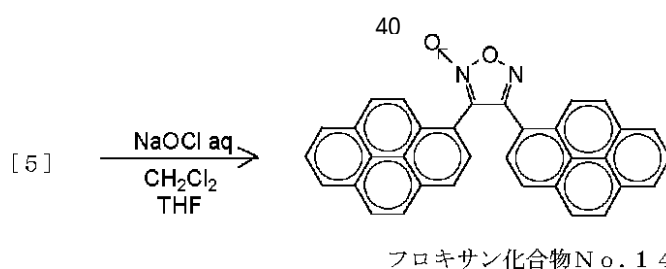
【化39】

【0094】200ml三口フラスコに、オキシム[5] 3.0g (12.2mmol)、ジクロロメタン 50mlおよびTHF 50mlを入れ、0℃で攪拌下、アンチホルミン(12%水溶液) 9.1g (14.7mmol)を滴下した。徐々に昇温し室温で5時間攪拌

後、有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラムで精製し、フロキササン化合物No. 14(黄色結晶) 1.5gを得た(収率51%)。

【0095】

【化40】



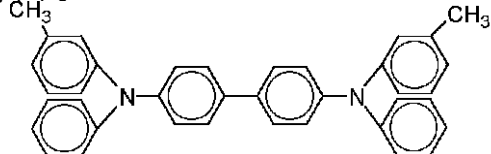
【0096】[実施例5]図2に示す構造の素子を作成した。

【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】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5を形成した。

【0099】

【化41】



【0100】さらに例示化合物No. 6で示されるフロキサン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6を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.2~0.3 nm/secの条件で成膜した。

【0101】次に、陰極4として、アルミニウムとリチウム(リチウム濃度1原子%)からなる蒸着材料を用いて、上記有機層の上に、真空蒸着法により厚さ150nmの金属層膜を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は1.0~1.2 nm/secの条件で成膜した。

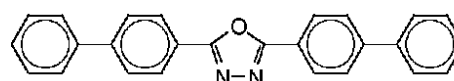
【0102】この様にして得られた素子に、ITO電極(陽極2)を正極、Al-Li電極(陰極4)を負極にして、8Vの直流電圧を印加すると8.2 mA/cm²の電流密度で電流が素子に流れ、470 cd/m²の輝度で青色の発光が観測された。

【0103】さらに、窒素雰囲気下で電流密度を7.0 mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度420 cd/m²から100時間後380 cd/m²と輝度劣化は小さかった。

【0104】[実施例6~11]例示化合物No. 6に代えて、例示化合物No. 2, 8, 9, 12, 15, 17を用いて電子輸送層6を形成した他は実施例5と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表1に示す。

【0105】[比較例1]例示化合物No. 6に代えて、下記構造式で示される化合物を用いて電子輸送層6を形成した他は実施例5と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表1に示す。

【0106】

【化42】
比較化合物No. 1

【0107】

【表1】

例No.	例示化合物No.	初期		耐久		
		印加電圧(V)	輝度(cd/m ²)	電流密度(mA/cm ²)	初期輝度(cd/m ²)	100時間後輝度(cd/m ²)
実施例5	6	8	470	7.0	420	380
6	2	8	260	7.0	230	200
7	8	8	460	7.0	430	400
8	9	8	500	7.0	470	410
9	12	8	310	7.0	270	240
10	15	8	540	7.0	490	440
11	17	8	480	7.0	430	390
比較例1	比較No1	8	40	7.0	30	発光せず

【0108】[実施例12]図2に示す構造の素子を作成した。

【0109】実施例5と同様に、透明導電性支持基板上に

にホール輸送層5を形成した。さらに例示化合物No. 11で示されるフロキサン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 6 を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は $0.2 \sim 0.3$ nm/sec の条件で成膜した。

【0110】次に、陰極 4 として、アルミニウムとリチウム（リチウム濃度 1 原子%）からなる蒸着材料を用いて、上記有機層の上に、真空蒸着法により厚さ 150 nm の金属層膜を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は $1.0 \sim 1.2$ nm/sec の条件で成膜した。

【0111】この様にして得られた素子に、ITO 電極（陽極 2）を正極、Al-Li 電極（陰極 4）を負極にして、8 V 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、 760 cd/m^2 の輝度で橙色の発光が観測された。

【0112】さらに、窒素雰囲気下で電流密度を 7.0^*

mA/cm^2 に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 680 cd/m^2 から 100 時間後 580 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

【0113】[実施例 13 ~ 18] 例示化合物 No. 11 に代えて、例示化合物 No. 1, 4, 5, 13, 14, 16 を用いて電子輸送層 6 を形成した他は実施例 12 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0114】[比較例 2] 例示化合物 No. 11 に代えて、比較化合物 No. 1 を用いて電子輸送層 6 を形成した他は実施例 12 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0115】

【表 2】

例 No.	例示化合物 No.	初期		耐久		
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m^2)	電流密度 (mA/cm^2)	初期輝度 (cd/m^2)	100 時間後 輝度 (cd/m^2)
実施例 12	11	8	760	7.0	680	580
13	1	8	690	7.0	640	580
14	4	8	770	7.0	720	590
15	5	8	460	7.0	430	360
16	13	8	390	7.0	350	310
17	14	8	670	7.0	600	530
18	16	8	590	7.0	550	460
比較例 2	比較 No 1	8	250	7.0	220	80

【0116】[実施例 19] 図 3 に示す構造の素子を作成した。

【0117】実施例 5 と同様に、透明導電性支持基板上にホール輸送層 5 を形成した。次に例示化合物 No. 10 で示されるフロキサノ化合物を真空蒸着法により 25 nm の膜厚で成膜し発光層 3 を形成した。さらにアルミニウムトリスキノリノールを真空着法により 40 nm の膜厚で成膜し電子輸送層 6 を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は $0.2 \sim 0.3$ nm/sec の条件で成膜した。

【0118】次に、陰極 4 として、アルミニウムとリチウム（リチウム濃度 1 原子%）からなる蒸着材料を用いて、上記有機層の上に、真空蒸着法により厚さ 150 nm の金属層膜を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は $1.0 \sim 1.2$ nm/sec の条件で成膜した。

【0119】この様にして得られた素子に、ITO 電極（陽極 2）を正極、Al-Li 電極（陰極 4）を負極に

して、10 V の直流電圧を印加すると 12.0 mA/cm^2 の電流密度で電流が素子に流れ、 1170 cd/m^2 の輝度で橙色の発光が観測された。

【0120】さらに、窒素雰囲気下で電流密度を 10.0 mA/cm^2 に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 980 cd/m^2 から 100 時間後 900 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

【0121】[実施例 20 ~ 21] 例示化合物 No. 10 に代えて、例示化合物 No. 3, 7 を用いて発光層 3 を形成した他は実施例 19 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0122】[比較例 3] 例示化合物 No. 10 に代えて、比較化合物 No. 1 を用いて発光層 3 を形成した他は実施例 19 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0123】

【表 3】

例No.	例示化合物 No.	初期		耐久		
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	電流密度 (mA/cm ²)	初期輝度 (cd/m ²)	100時間後 輝度 (cd/m ²)
実施例 15	10	10	1170	10.0	980	900
16	3	10	890	10.0	780	720
17	7	10	850	10.0	750	700
比較例 3	比較 No1	10	340	10.0	300	40

【0124】[実施例 22] 図 1 に示す構造の素子を作成した。

【0125】実施例 5 で用いた透明導電性支持基板上に、例示化合物 No. 6 で示されるフロキサン化合物を 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 3)を形成した。

【0126】次に、陰極 4 として、アルミニウムとリチウム(リチウム濃度 1 原子%)からなる蒸着材料を用いて、上記有機層の上に、真空蒸着法により厚さ 150 nm の金属層膜を形成した。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。

【0127】この様にして得られた素子に、ITO 電極(陽極 2)を正極、Al-Li 電極(陰極 4)を負極にして、10 V の直流電圧を印加すると 7.6 mA/cm² の電流密度で電流が素子に流れ、450 cd/m² の輝度で青色の発光が観測された。

【0128】[比較例 4] 例示化合物 No. 6 に代えて、比較化合物 No. 1 を用いて発光層 3 を形成した他は実施例 22 と同様に素子を作成し、同様に 10 V の直流電圧を印加すると 8.1 mA/cm² の電流密度で電流が素子に流れ、40 cd/m² の輝度で青色の発光が観測された。

*【0129】

【発明の効果】以上説明のように、本発明の一般式 [I] ~ [IV] で示される新規なフロキサン化合物は、有機発光素子の有機層として好適に使用できる。

【0130】また、これらのフロキサン化合物を用いた有機発光素子は、低い印加電圧で高輝度な発光が得られ、耐久性にも優れている。特に本発明のフロキサン化合物を含有する有機層は、電子輸送層として優れ、かつ発光層としても優れている。

【0131】さらに、素子の作成も真空蒸着あるいはキャストリング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。

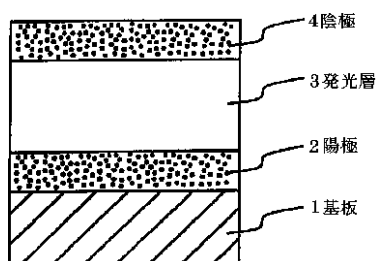
【図 2】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【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。

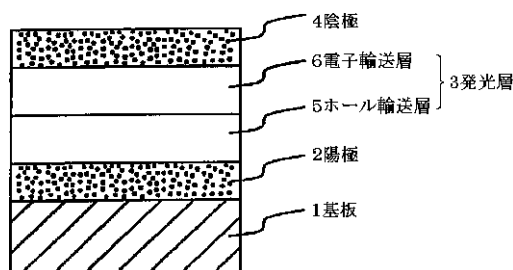
20 【符号の説明】

- 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

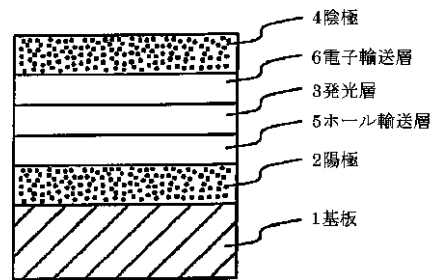
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 アンドリーセン スベン
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

F ターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB04 AB18
BB06 CA01 CA02 CA04 CA06
CB01 DA00 DB03 EB00 FA01
FA02 FA03
4C056 AA01 AB02 AC04 AD01 AE03
AF01 FA04 FA14 FA16 FB01
FC07

专利名称(译)	呋喃氧烷化合物和使用其的有机发光装置		
公开(公告)号	JP2002069063A	公开(公告)日	2002-03-08
申请号	JP2000260562	申请日	2000-08-30
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	鈴木幸一 上野和則 アンドリーセン スベン		
发明人	鈴木 幸一 上野 和則 アンドリーセン スベン		
IPC分类号	H01L51/50 C07D271/08 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C07D271/08 C09K11/06.655 H05B33/14.B H05B33/22.B		
F-TERM分类号	3K007/AB00 3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB18 3K007/BB06 3K007/CA01 3K007/CA02 3K007/CA04 3K007/CA06 3K007/CB01 3K007/DA00 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K007/FA02 3K007/FA03 4C056/AA01 4C056/AB02 4C056/AC04 4C056/AD01 4C056/AE03 4C056/AF01 4C056/FA04 4C056/FA14 4C056/FA16 4C056/FB01 4C056/FC07 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD59 3K107/DD74 3K107/DD78		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供新颖的呋喃烷化合物，其适合作为有机发光器件的有机层。由下列通式[I]表示的呋喃烷化合物：[化学1]（式中，R1和R2表示取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基，R1和R2相同或不同。R1和R2可以形成环。）

一般式 [I]

