

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-511157

(P2008-511157A)

(43) 公表日 平成20年4月10日(2008.4.10)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22	D 3K107
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/14	B 4C065
C07D 471/10 (2006.01)	C09K 11/06 690	
	C07D 471/10 101	
	C07D 471/10 CSP	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2007-529725 (P2007-529725)	(71) 出願人	502202007 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国、ソウル、ヨンドゥンポ・ク、ヨ イド・トン、20
(86) (22) 出願日	平成17年9月23日 (2005. 9. 23)	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
(85) 翻訳文提出日	平成19年2月27日 (2007. 2. 27)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(86) 國際出願番号	PCT/KR2005/003174	(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
(87) 國際公開番号	W02006/080641	(74) 代理人	100107342 弁理士 横田 修孝
(87) 國際公開日	平成18年8月3日 (2006. 8. 3)	(74) 代理人	100109841 弁理士 堅田 健史
(31) 優先権主張番号	10-2004-0077245		
(32) 優先日	平成16年9月24日 (2004. 9. 24)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】新しい有機発光素子材料およびこれを用いた有機発光素子 (2)

(57) 【要約】

本発明は、第1電極、発光層をはじめとする1層以上からなる有機物層および第2電極を順次積層した形態で含む有機発光素子において、前記有機物層中1層以上が下記化学式1の化合物、またはこの化合物に熱硬化性または光硬化性の官能基が導入された化合物を用いた有機発光素子を提供する。

【特許請求の範囲】

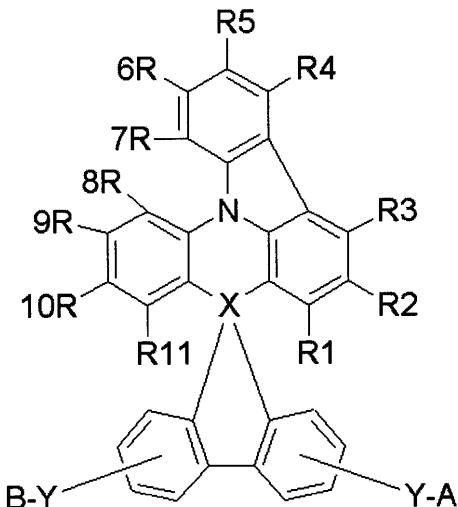
【請求項 1】

第1電極と、発光層と、1層以上の有機物層と、及び第2電極とを備えてなる有機発光素子であって、

前記有機物層中1層以上が、下記化学式1の化合物、又は該化合物に熱硬化性若しくは光硬化性の官能基が導入された化合物を含んでなる、有機発光素子。

【化1】

[化学式1]



10

20

30

40

[前記化学式1において、

XはCまたはS iであり、

AはN Z 1 Z 2であり、

BはN Z 3 Z 4であり、

Yは結合や2価の芳香族炭化水素；ニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基およびアミノ基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された2価の芳香族炭化水素；2価の複素環基；またはニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基およびアミノ基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された2価の複素環基であり、

Z 1 ~ Z 4 は各々独立的に各々、水素；炭素数1~20の脂肪族炭化水素；芳香族炭化水素；ニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素および複素環基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された芳香族炭化水素；芳香族炭化水素で置換されたシリコン基；複素環基；ニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素および複素環基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された複素環基；炭素数1~20の炭化水素または炭素数6~20の芳香族炭化水素で置換されたチオフェン基；または芳香族炭化水素で置換されたホウ素基であり、

R 1 ~ R 11 は各々独立的に水素、置換または非置換されたアルキル基、置換または非置換されたアルコキシ基、置換または非置換されたアルケニル基、置換または非置換されたアリール基、置換または非置換されたアリールアミン基、置換または非置換された複素環基、アミノ基、ニトリル基、ニトロ基、ハロゲン基、アミド基またはエステル基であり、ここでこれらは互いに隣接する基と脂肪族またはヘテロの縮合環を形成することができ、

また、R 7とR 8は直接連結するか、O、S、NR、PR、C=O、CRR'およびSiRR'からなる群より選択される基と共に縮合環を形成することができ、ここでRおよびR'は各々独立的にまたは同時に水素、置換または非置換されたアルキル基、置換また

50

は非置換されたアルコキシ基、置換または非置換されたアルケニル基、置換または非置換されたアリール基、置換または非置換されたアリールアミン基、置換または非置換された複素環基、ニトリル基、アミド基またはエステル基であり、ここで R と R' は縮合環を形成してスピロ化合物を形成することができるものである。】

【請求項 2】

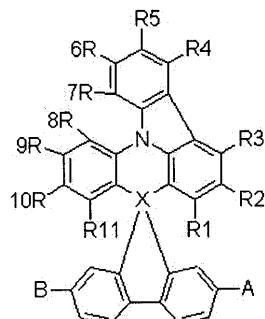
前記化学式 1 において、

R7 と R8 が、O、S、NR、PR、C=O、CR₂R' および SiRR'（ここで、R および R' は前記請求項 1 で定義した通りである）からなる群より選択される基と共に縮合環を形成するものである、請求項 1 に記載の有機発光素子。

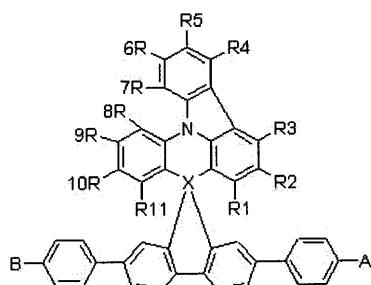
【請求項 3】

前記化学式 1 の化合物が、下記化学式 2 乃至化学式 5 の化合物である、請求項 1 に記載の有機発光素子。

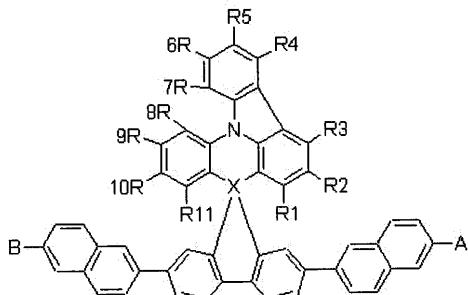
【化 2】



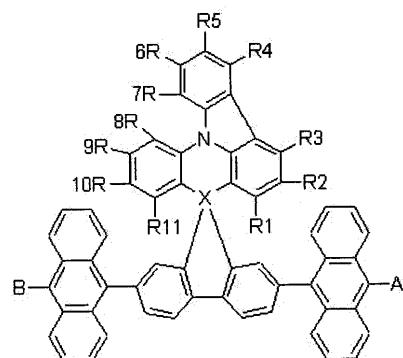
[化学式 2]



[化学式 3]



[化学式 4]



[化学式 5]

[上記式中、A および B は化学式 1 で定義したことと同一である。】

【請求項 4】

前記化学式 1 において、A 基および B 基が、各々、独立的に下記の基のうち一つである、請求項 1 に記載の有機発光素子。

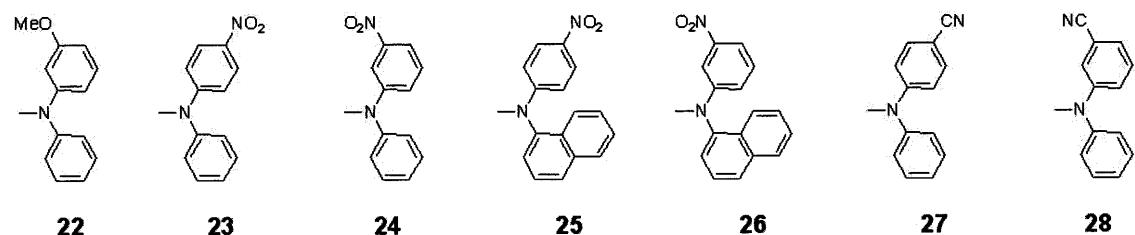
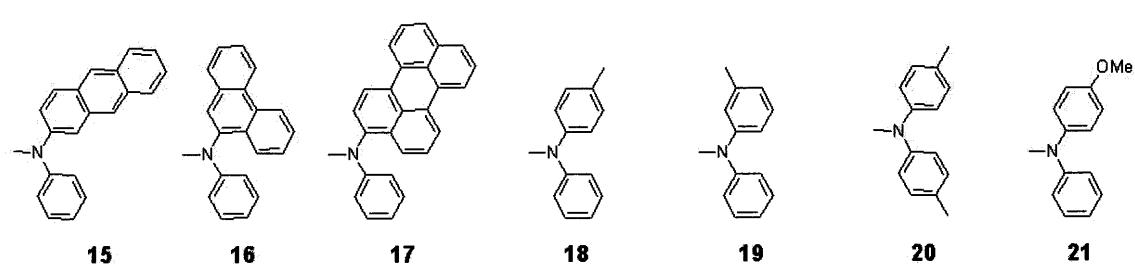
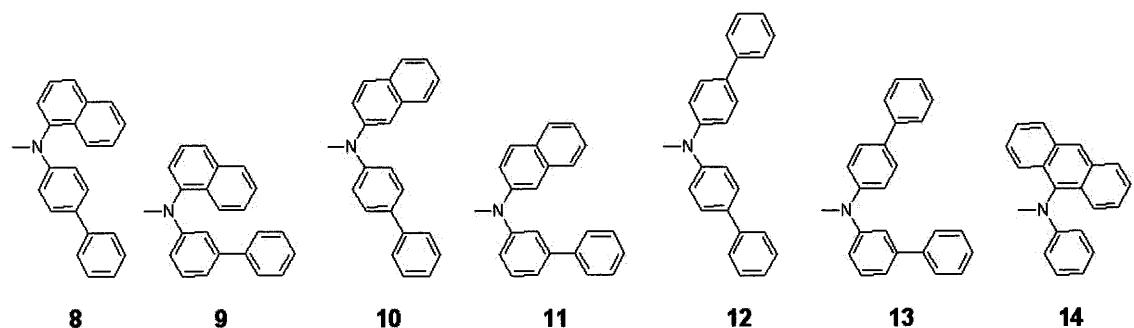
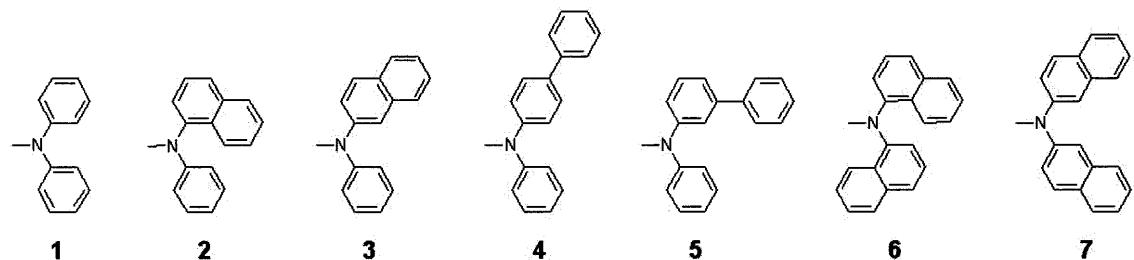
10

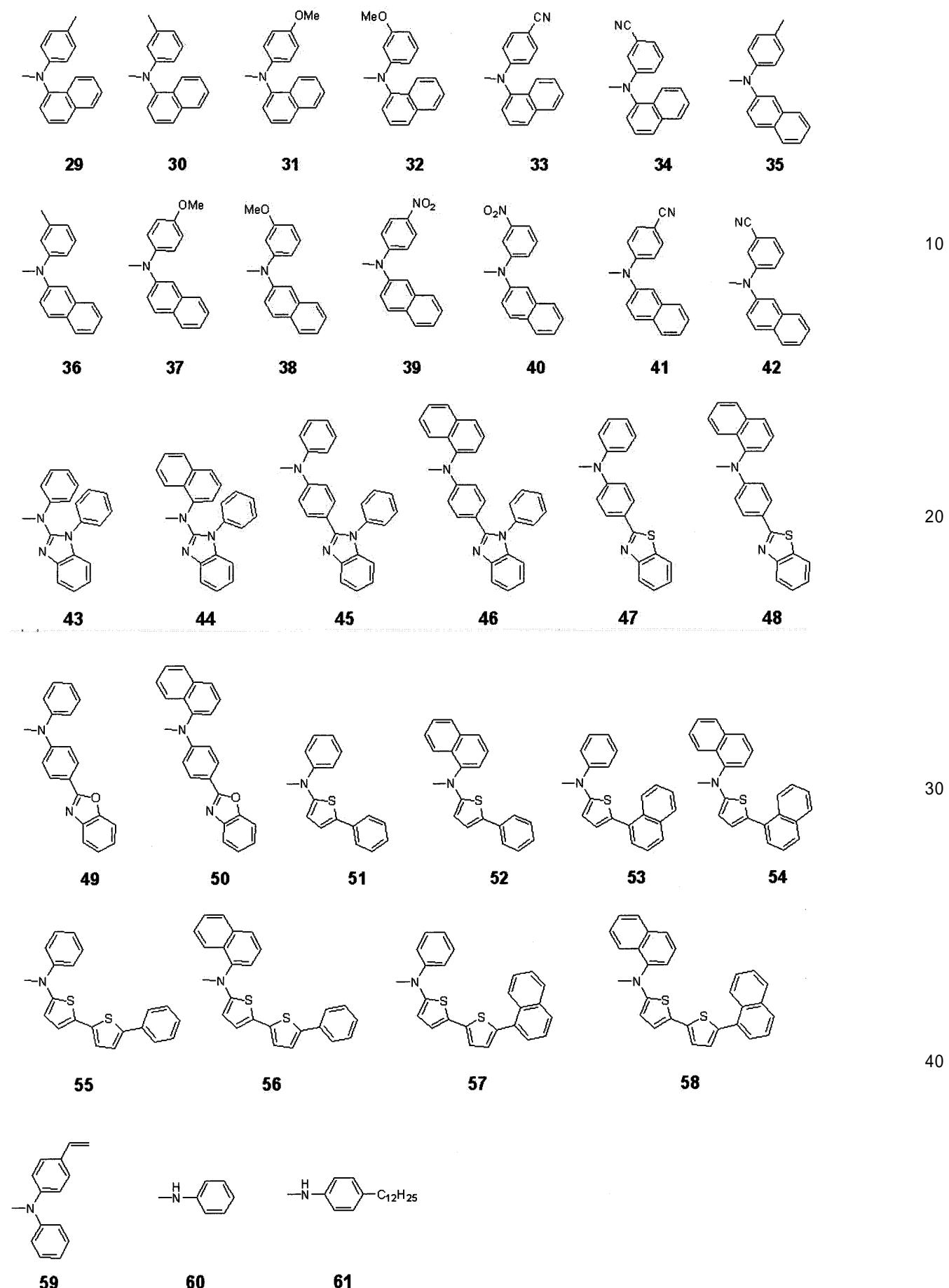
20

30

40

【化 3】





前記有機物層が正孔注入層を含んでなり、該正孔注入層が前記化学式1の化合物、又は該化合物に熱硬化性若しくは光硬化性の官能基が導入された化合物を含んでなる、請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項6】

前記有機物層が正孔輸送層を含んでなり、該正孔輸送層が前記化学式1の化合物、又は該化合物に熱硬化性若しくは光硬化性の官能基が導入された化合物を含んでなる、請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項7】

前記有機物層が正孔注入と正孔輸送を共に兼ね備えて成る層を含んでなり、該層が前記化学式1の化合物、又は該化合物に熱硬化性若しくは光硬化性の官能基が導入された化合物を含んでなる、請求項1に記載の有機発光素子。

10

【請求項8】

前記化学式1の化合物のホモポリマー又はコポリマーを含んでなる、請求項1に記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機発光素子の寿命、効率、電気化学的安定性および熱的安定性を大きく向上させられるフルオレン誘導体を含む有機発光素子に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

有機発光現象は、特定有機分子の内部プロセスによって、電流が可視光に転換される例の1つである。有機発光現象の原理は次の通りである。陽極と陰極の間に有機物層を位置させた時、二つの電極の間に電圧をかけるようになれば、陰極と陽極から各々電子と正孔とが有機物層に注入される。有機物層に注入された電子と正孔とは再結合してエキシトンを形成し、このエキシトンが再び底状態に落ちながら光が出るようになる。このような原理を用いる有機発光素子は、一般的に陰極と陽極およびその間に位置する有機物層、例えば正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層を含む有機物層で構成することができる。

30

【0003】

有機発光素子で用いられる物質としては、純粋有機物質または有機物質と金属とが錯体をなす錯化合物が大部分を占めており、用途により正孔注入物質、正孔輸送物質、発光物質、電子輸送物質、電子注入物質などに区分することができる。ここで、正孔注入物質や正孔輸送物質としては、p-タイプの性質を有する有機物質、すなわち容易に酸化がなされ、酸化時に電気化学的に安定した状態を有する有機物が主に用いられている。一方、電子注入物質や電子輸送物質としては、n-タイプの性質を有する有機物質、すなわち容易に還元がなされ、還元時に電気化学的に安定した状態を有する有機物が主に用いられている。発光層物質としては、p-タイプの性質とn-タイプの性質を同時に有する物質、すなわち酸化と還元状態でどちらにも安定した形態を有する物質が望ましく、エキシトンが形成された時に、これを光に転換する発光効率の高い物質が好ましい。

40

【0004】

上記にて言及した以外に、有機発光素子で用いられる物質は次のような性質をさらに有することが好ましい。

【0005】

第1に、有機発光素子で用いられる物質は、熱的安定性に優れていることが好ましい。有機発光素子内では電荷の移動によるジュール熱が発生するためである。現在、正孔輸送層物質として主に用いられるN P Bは、ガラス遷移温度が100°C以下の値を有するため、高い電流を必要とする有機発光素子では用いることが難しいという問題がある。

【0006】

第2に、低電圧駆動可能な高効率の有機発光素子を得るために、有機発光素子内に注

50

入された正孔または電子が円滑に発光層に伝えられると同時に、注入された正孔と電子とが発光層の外に抜け出さないようにしなければならない。このため、有機発光素子に用いられる物質は、適切なバンドギャップとHOMOまたはLUMOエネルギー準位を有しなければならない。現在、溶液塗布法によって製造される有機発光素子において、正孔輸送物質として用いられるPEDOT:PSSの場合、発光層物質として用いられる有機物のLUMOエネルギー準位に比べてLUMOエネルギー準位が低いため、高効率で、かつ長寿命の有機発光素子の製造に困難がある。

【0007】

その他にも、有機発光素子で用いられる物質は、化学的安定性、電荷移動度、電極や隣接した層との界面特性などに優れている必要がある。すなわち、有機発光素子で用いられる物質は、水分や酸素による物質の変形が少ない必要がある。また、適切な正孔または電子移動度を有することによって有機発光素子の発光層で正孔と電子の密度が均衡をなすようにしてエキシトン形成を極大化できる必要がある。そして、素子の安定性のために金属または金属酸化物を含む電極との界面を良くできる必要がある。

10

【0008】

したがって、当技術分野では前記のような要件を備えた有機物を含む有機発光素子の開発が求められている。

【技術的課題】

【0009】

ここで、本発明者らは有機発光素子で使用可能な物質として要求される条件、例えば適切なエネルギー準位、電気化学的安定性および熱的安定性などを満足させることができ、置換基により有機発光素子で要求される多様な役割をすることができる化学構造を有するフルオレン誘導体を含む有機発光素子を提供することを目的とする。

20

【技術的解決方法】

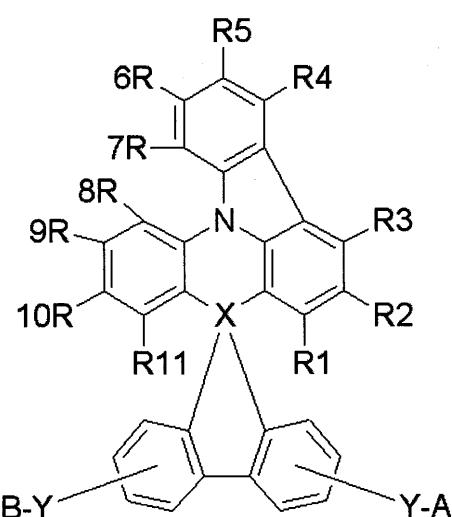
【0010】

本発明は、第1電極、発光層、1層以上の有機物層および第2電極を積層した形態で含む有機発光素子において、前記有機物層中1層以上が下記化学式1の化合物、またはこの化合物に熱硬化性または光硬化性の官能基が導入された化合物を含む有機発光素子を提供する。

【化1】

30

[化学式1]



40

前記化学式1において、
XはCまたはSiであり、
AはNZ₁Z₂であり、

50

BはN Z 3 Z 4であり、

Yは結合や2価の芳香族炭化水素；ニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基およびアミノ基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された2価の芳香族炭化水素；2価の複素環基；またはニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基およびアミノ基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された2価の複素環基であり、

Z 1 ~ Z 4 は各々独立的に各々、水素；炭素数1~20の脂肪族炭化水素；芳香族炭化水素；ニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素および複素環基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された芳香族炭化水素；芳香族炭化水素で置換されたシリコン基；複素環基；ニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素および複素環基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された複素環基；炭素数1~20の炭化水素または炭素数6~20の芳香族炭化水素で置換されたチオフェン基；または芳香族炭化水素で置換されたホウ素基であり、

R 1 ~ R 11 は各々独立的に水素、置換または非置換されたアルキル基、置換または非置換されたアルコキシ基、置換または非置換されたアルケニル基、置換または非置換されたアリール基、置換または非置換されたアリールアミン基、置換または非置換された複素環基、アミノ基、ニトリル基、ニトロ基、ハロゲン基、アミド基またはエステル基であり、ここでこれらは互いに隣接する基と脂肪族またはヘテロの縮合環を形成することができ、

また、R 7 と R 8 は直接連結するか、O、S、NR、PR、C=O、CR₂’ およびSiRR’ からなる群より選択される基と共に縮合環を形成することができ、ここでR およびR’ は各々独立的にまたは同時に水素、置換または非置換されたアルキル基、置換または非置換されたアルコキシ基、置換または非置換されたアルケニル基、置換または非置換されたアリール基、置換または非置換されたアリールアミン基、置換または非置換された複素環基、ニトリル基、アミド基またはエステル基であり、ここでR と R’ は縮合環を形成してスピロ化合物を形成することができる。

【0011】

上記の化学式1の置換基を詳細に説明すれば次の通りである。

【0012】

前記化学式1の置換基であるZ 1 ~ Z 4 において、前記芳香族炭化水素の例としては、フェニル、ビフェニル、テルフェニルなどの単環式芳香族環およびナフチル、アントラセン二ル、ピレニル、ペリレニルなどの多環式芳香族環などがある。前記複素環基の例としては、チオフェン、フラン、ビロル、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ピリジル、ピリダジン、ピラジン、キノリン、イソキノリンなどがある。

【0013】

前記炭素数1~20の脂肪族炭化水素は、直鎖脂肪族炭化水素と分枝鎖脂肪族炭化水素、飽和脂肪族炭化水素と不飽和脂肪族炭化水素をすべて含む。これらの例としては、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、sec-ブチル基、iso-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基；スチリルのような二重結合を有するアルケニル基；およびアセチレン基のような三重結合を有するアルキニル基がある。

【0014】

前記化学式1のR 1 ~ R 11 中、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基の炭素数は特別に限定されないが、1~20であることが好ましい。

【0015】

化合物中に含まれているアルキル基の長さは、化合物の共役長さには影響を及ぼさず、ただし、付随的に化合物の有機発光素子への適用方法、例えば真空蒸着法または溶液塗布法の適用に影響を及ぼす。

10

20

30

40

50

【0016】

前記化学式1のR1～R11中のアリール基の例としては、フェニル基、ビフェニル基、テルフェニル基、スチルベンなどの单環式芳香族およびナフチル基、アントラセニル基、フェナトレン基、ピレニル基、ペリレニル基などの多環式芳香族環などがあるが、これらだけに限定されるものではない。

【0017】

前記化学式1のR1～R11中のアリールアミン基の例としては、ジフェニルアミン基、ジナフチルアミン基、ジビフェニルアミン基、フェニルナフチルアミン基、フェニルジフェニルアミン基、ジトリルアミン基、フェニルトリルアミン基、カルバゾール基、トリフェニルアミン基などがあるが、これらだけに限定されるものではない。 10

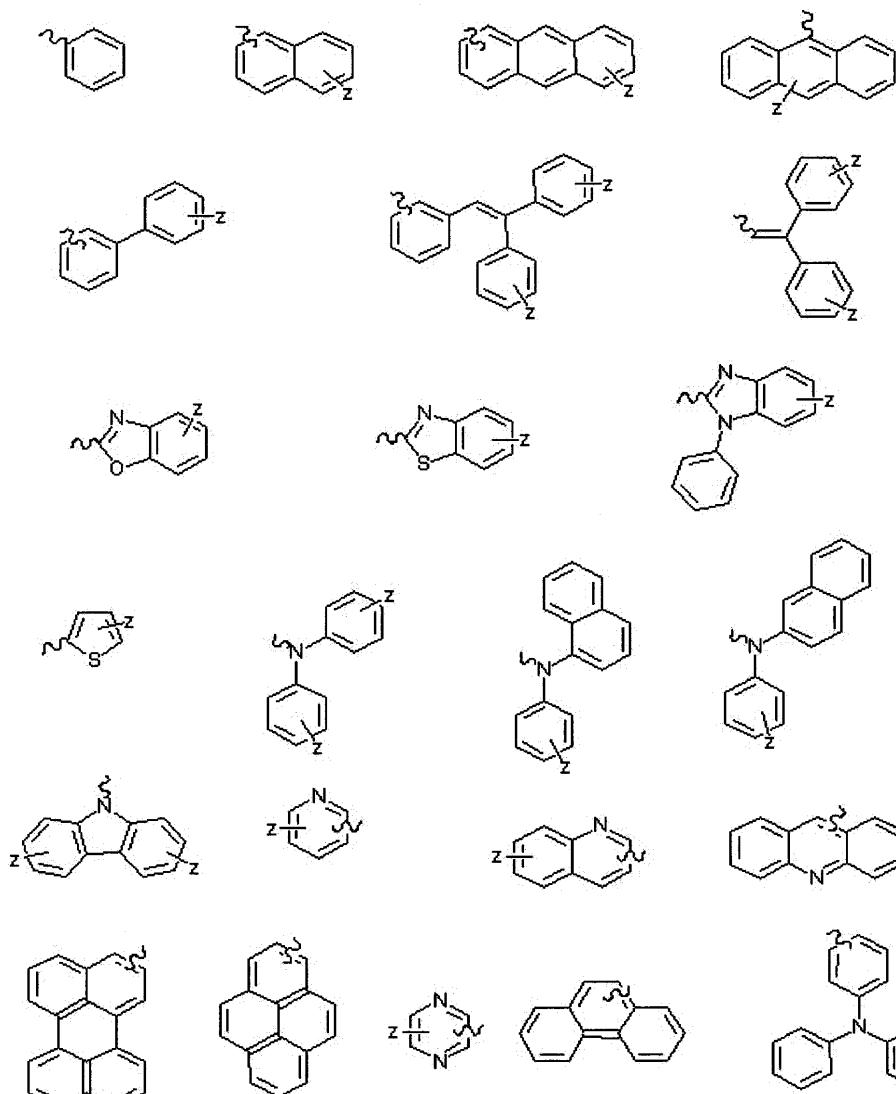
【0018】

前記化学式1のR1～R11中の複素環基の例としては、チオフェン基、フラン基、ピロル基、イミダゾール基、チアゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、トリアゾール基、ピリジル基、ピラダジン基、キノリニル基、イソキノリン基、アクリジン基などがあるが、これらだけに限定されるものではない。

【0019】

前記例の以外に、前記化学式1のR1～R11中、アルケニル基、アリール基、アリールアミン基、複素環基の具体的な例としては、下記化学式で示した基があるが、これらだけに限定されるものではない。 20

【化2】



前記化学式において、Zは水素、炭素数1～20の脂肪族炭化水素、アルコキシ基、ア

50

リールアミン基、アリール基、複素環基、ニトリル基、アセチレン基などからなる群より選択される基である。前記Z中、アリールアミン基、アリール基、複素環基の具体的な例としては、前述したR1～R11の置換基に記載した例がある。

【0020】

本発明の一つの好ましい実施態様において、前記化学式1中、XはCであって、R7とR8は直接連結するか、O、S、NR、PR、C=O、CRR'およびSiRR'（ここで、RおよびR'は化学式1で定義した通りである）からなる群より選択される基と共に縮合環を形成することができる。

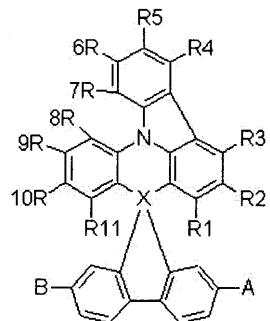
【0021】

本発明のまた一つの好ましい実施態様において、前記化学式1中、XはSiであって、R7とR8は直接連結するか、O、S、NR、PR、C=O、CRR'およびSiRR'（ここで、RおよびR'は化学式1で定義した通りである）からなる群より選択される基と共に縮合環を形成することができる。

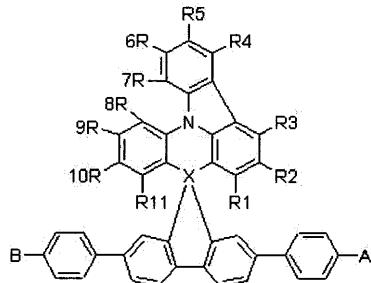
【0022】

本発明のまた一つの好ましい実施態様において、前記化学式1の化合物は下記化学式2～化学式5のうち、何れか一つであり得る。

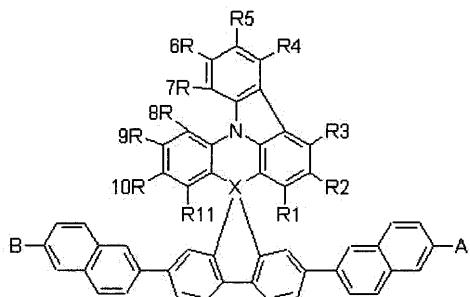
【化3】



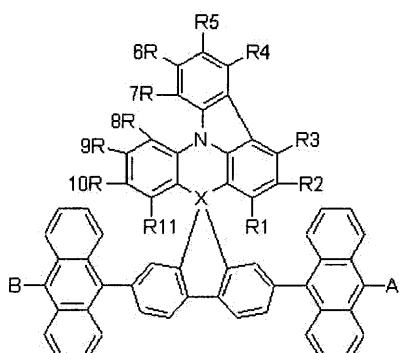
[化学式 2]



[化学式 3]



[化学式 4]



[化学式 5]

前記式において、

AおよびBは化学式1で定義したものと同一である。

【0023】

AおよびB基として、好ましくは下記の基があるが、これらだけに限定されるものではない。

【0024】

化学式2～化学式5と下の基との組合によって、様々な種類の誘導体を形成することができる。例えば、化学式2とAおよびBとして下記基1が用いられた化合物を化合物2-1と称する。

10

20

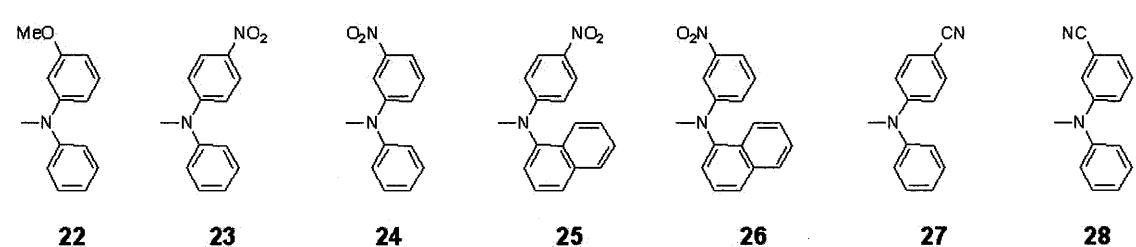
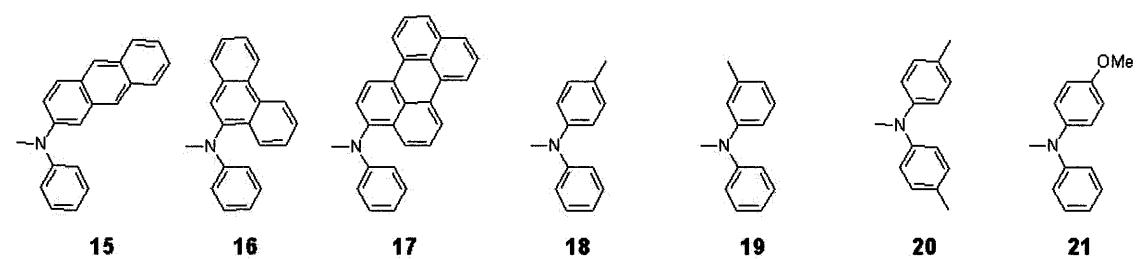
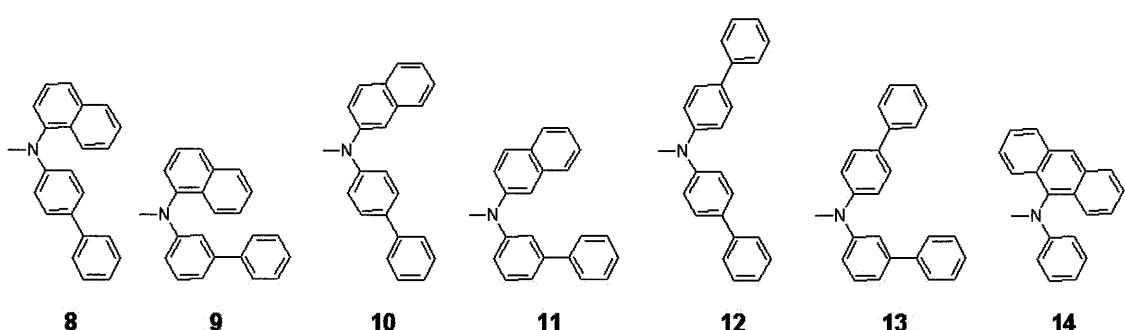
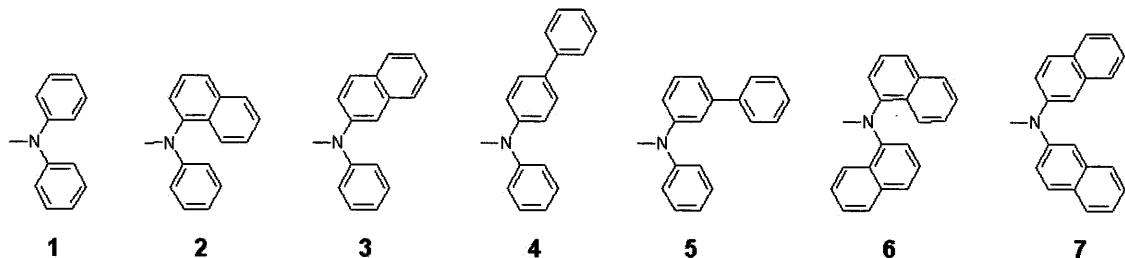
30

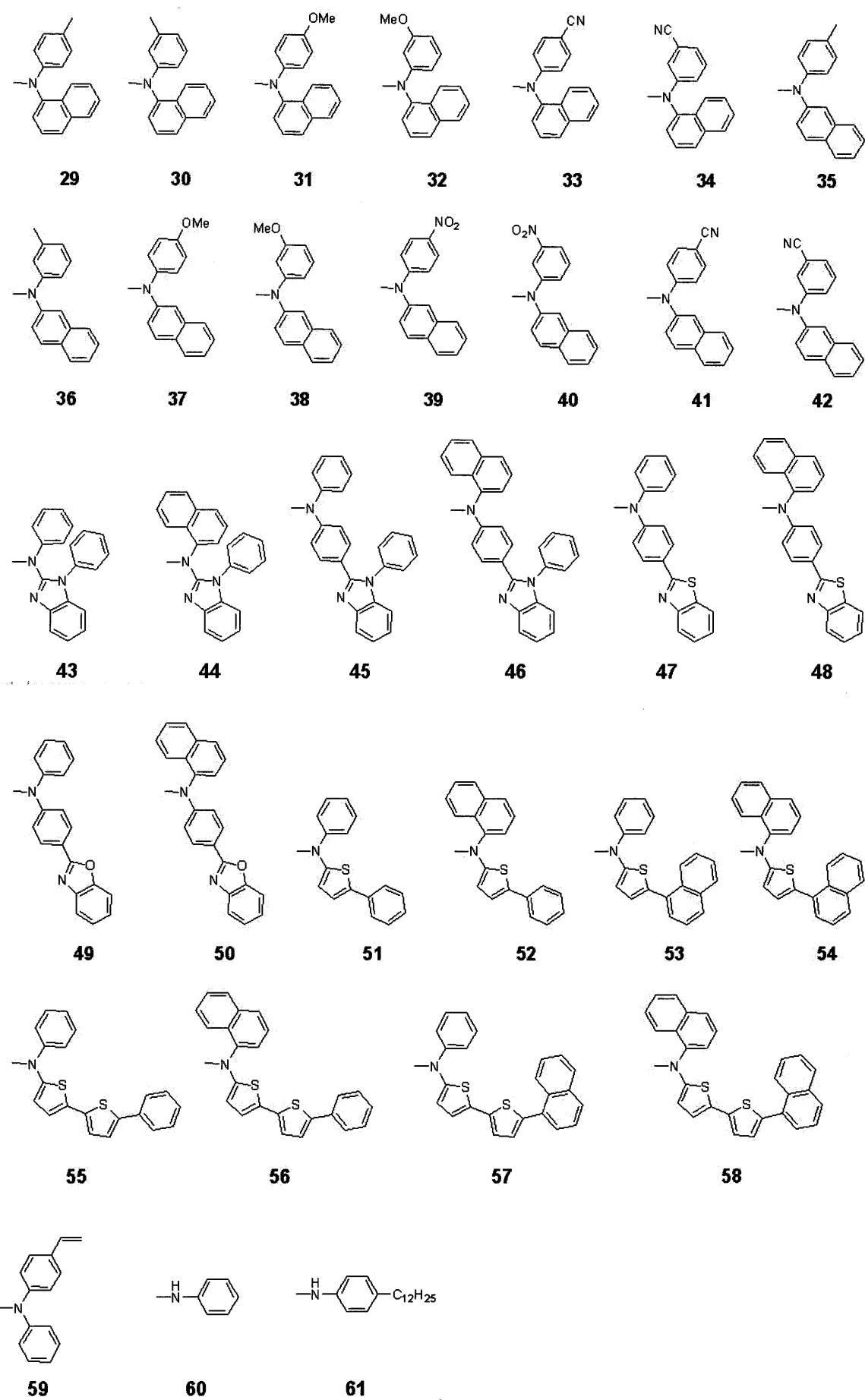
40

50

【化4】

[A基およびB基]





以下、本発明について詳細に説明する。

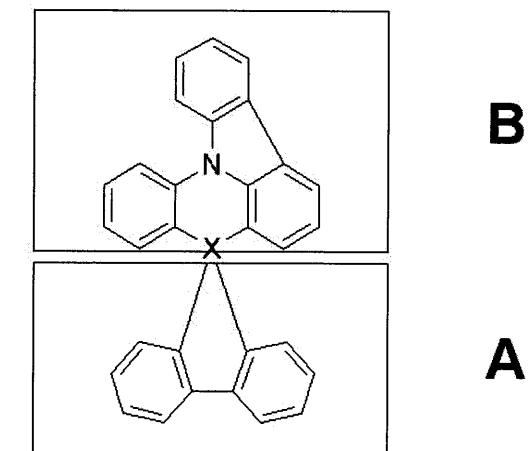
【0026】

前記化学式1の化合物は、前記化学式1に表示されたコア構造、すなわちアクリジン基とカルバゾール基とが融合した構造にフルオレン基がスピロ構造で結びついたコア構造に多様な置換体を導入することによって、有機発光素子で用いられる有機物層として用いるのに適する特性を有することができる。具体的に説明すれば次の通りである。

【0027】

前記化学式1の化合物のコアの立体構造は、下記のようにAとBの部分に分けて説明することができる。

【化5】



10

20

30

40

50

【0028】

前記化学式1の化合物のコアは、Xを中心に空間的に平面Aと平面Bとが直角をなす立体構造を有し、ここでXを中心としてAとB部分の間の共役は生じない。また、B平面で窒素原子1つが3つのアリール基の間に位置することによって、B平面内に共役を制限する役割をする。

【0029】

化合物の共役の長さとエネルギー bandwidth ギャップとは密接な関係がある。具体的に、化合物の共役の長さが長いほどエネルギー bandwidth ギャップが小さくなる。前述した通り、前記化学式1の化合物のコアは制限された共役を含んでいるため、これはエネルギー bandwidth ギャップが大きい性質を有する。

【0030】

本発明では、上記の通りにエネルギー bandwidth ギャップが大きいコア構造にR1～R11およびZ1～Z4の位置に多様な置換基を導入することによって、多様なエネルギー bandwidth ギャップを有する化合物を合成することができる。通常、エネルギー bandwidth ギャップが大きいコア構造に置換基を導入してエネルギー bandwidth ギャップを調節することは容易であるが、コア構造がエネルギー bandwidth ギャップが小さい場合には置換基を導入してエネルギー bandwidth ギャップを大きく調節することが難しい。また、本発明では前記のような構造のコア構造のR1～R11およびZ1～Z4位置に多様な置換基を導入することによって、化合物のHOMOおよびLUMOエネルギー準位も調節することができる。

【0031】

また、前記のような構造のコア構造に多様な置換基を導入することによって、導入された置換基の固有特性を有する化合物を合成することができる。例えば、有機発光素子の製造時に用いられる正孔注入層物質、正孔輸送層物質、発光層物質、電子輸送層物質に主に用いられる置換基を前記コア構造に導入することによって、各有機物層で要求する条件を充足させる物質を合成することができる。例えば、前記化学式1の化合物はコア構造にアリールアミン構造を含んでいるため、有機発光素子で正孔注入および/または正孔輸送物質としての適切なエネルギー準位を有することができる。本発明では、前記化学式1の化

化合物中の置換基により適切なエネルギー準位を有する化合物を選択し、有機発光素子に用いることによって、駆動電圧が低く光効率の高い素子を実現することができる。

【0032】

また、前記コア構造に多様な置換基を対称（AとBをコア構造の両側に固定）に導入することによって、エネルギー・バンドギャップを細かく調節可能にし、一方で有機物間における界面での特性を向上するようにし、物質の用途を多様にすることができる。

【0033】

また、置換基AおよびBに含まれた窒素数を各々1つ（Z1～Z4がヘテロ芳香族アミン化合物である場合、これら構造に含まれた窒素数は含まない）として固定する場合、HOMO、LUMOのエネルギー・準位およびエネルギー・バンドギャップを微細に調節可能であり、一方で有機物間における界面の特性を向上するようにし、物質の用途を多様にすることができる。

10

【0034】

また、前記化学式1の化合物は、スピロ結合による空間的構造に多様な置換基を導入して有機物の三次元構造を調節することによって、有機物内の-相互作用を最小化する構造を有するようにして、エキシマ（excimer）の形成を抑制することもできる。

【0035】

エネルギー・バンドギャップおよびエネルギー・準位と関連して具体的な例をあげれば、化学式2-1の化合物は化学式1の構造に、通常、正孔輸送物質や正孔注入物質に導入されるアリールアミンが導入された化合物であって、HOMOが5.37eVであるため、正孔注入層や正孔輸送層として用い易いエネルギー・準位を有する。一方、化学式2-1の化合物のバンドギャップは相変らず3.09eVであって、通常の正孔輸送層物質として用いられるNPBのバンドギャップに比べて非常に大きく、これに伴ってこの化合物のLUMO値も約2.28eVと非常に高い。このように、高いLUMO値を有する化合物を正孔輸送層として用いる場合、これは発光層として用いられる物質のLUMOとのエネルギーの壁を高くすることによって、電子が発光層から正孔輸送層に流入することを防ぐことができる。したがって、このような化合物は既に使われたNPB（HOMO 5.4eV、LUMO 2.3eV、エネルギー・ギャップ 3.1eV）等に比べて、有機発光素子の発光効率を向上させられる。本発明において、エネルギー・バンドギャップは、UV-VISスペクトルによって計算する一般的な方法を用いて計算した。

20

【0036】

また、前記化学式1の化合物は、安定した酸化還元特性を示す。酸化還元に対する安定性は、CV（cyclic voltammetry）方法を用いて確認することができる。具体的な例として、前記化学式2-1の化合物は数回の反復酸化電圧を加えた時、同一の電圧で酸化が生じて同じ電流量を示すことが明らかになり、これは前記化合物が酸化に対する安定性に優れていることを示す。

30

【0037】

一方、前記化学式1の化合物はガラス遷移温度（Tg）が高く、熱的安定性に優れています。例えば、化学式2-1の化合物はガラス遷移温度が131°Cであって、既に一般的に用いられるNPB（Tg：96°C）に比べて顕著に高いことが分かる。このような熱的安定性の増加は、素子に駆動安定性を提供する重要な要因となる。

40

【0038】

また、前記化学式1の化合物は、有機発光素子の製造時の真空蒸着法だけでなく、溶液塗布法によって有機物層として形成することができる。ここで、溶液塗布法というのは、スピンドローティング、ディップコーティング、インクジェットプリントティング、スクリーンプリントティング、スプレー法、ロールコーティングなどを意味するが、これらだけに限定されるものではない。

【0039】

例えば、化学式2-1の化合物は、素子の製造工程中に用いられる溶媒、例えば、キレン、ジクロロエタン、あるいはNMPなどのような極性溶媒などに対する溶解度が非常

50

に優れるだけでなく、溶液を用いた方法で薄膜形成が非常に良くできる特性を有するため、素子の製造時の溶液塗布法を用いることができる。また、通常溶液塗布法によって形成された薄膜や固体状態での発光波長は、分子間の相互作用により、溶液状態の発光波長に比べて長波長に移動することをしばしば見ることができるが、前記化学式1の化合物のような構造を有する化合物では前記のような波長の移動が大変少なく表れる。

【0040】

本発明のスピロ構造の化合物は、リチオ化(lithiation)されたアリール基とケト基とを反応させて得た3次アルコールを酸触媒下にて加熱すれば、水が蒸発しながら六角形の環構造を形成する方法を用いて製造することができる。このような製造方法は、当技術分野でよく知られている方法であって、当業者は前記製造方法の条件を変更して前記化学式1の化合物を製造することができる。具体的な製造方法は後述する製造例に記載した。

10

【0041】

本発明の有機発光素子では、前記化学式1の化合物の代りに前記化学式1の化合物に熱硬化性または光硬化性の官能基を導入した化合物、例えば前記化学式2-61化合物を用いることもできる。このような化合物は、前述した化学式1の化合物の基本物性を維持すると同時に、素子の製作の際、溶液塗布法により薄膜に形成した後に硬化させる方法によって有機物層として形成することができる。

【0042】

上記の通りに有機発光素子の製作の際、有機物に硬化性の官能基を導入し、溶液塗布法により前記有機物の薄膜を形成した後に硬化する方法によって有機物層を形成する方法は、米国特許公開2003-0044518号およびヨーロッパ特許公開1146574A2号などに記載されている。

20

【0043】

前記文献には熱硬化または光硬化可能なビニル基あるいはアクリル基を有する物質を用いて、前記のような方法によって有機物層を形成して有機発光素子を製作する場合、溶液塗布法によって多層構造を有する有機発光素子を作ることができると記載されている。このような作用原理は、本発明の化合物にも適用することができる。

30

【0044】

本発明において、前記熱硬化性または光硬化性の官能基は、ビニル基またはアクリル基などであり得る。

【0045】

本発明の有機発光素子は、有機物層中の1層以上が本発明の化合物、すなわち前記化学式1の化合物を含むことを除いては当技術分野で知られている材料と方法によって製造することができる。

40

【0046】

本発明の有機発光素子の有機物層は、単層構造としてなされることもできるが、2層以上の有機物層が積層された多層構造としてなされることもできる。例えば、本発明の有機発光素子は有機物層として、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層などを含む構造を有することができる。しかし、有機発光素子の構造は、ここに限定されず、さらに少ない数の有機物層を含むことができる。

【0047】

そして、本発明の有機発光素子は、例えば基板上に第1電極、有機物層および第2電極を順次積層させることによって製造することができる。この時、スパッタリング法や電子ビーム蒸発法(e-beam evaporation)のようなPVD(Physical Vapor Deposition)方法などを用いることができるが、これら方法だけに限定されるものではない。

【0048】

前記化学式1の化合物の製造方法およびこれらを用いた有機発光素子の製造は、以下の

50

製造例および実施例で具体的に説明する。しかし、下記製造例および実施例は、本発明を例示するためのものであり、本発明の範囲がこれらによって限定されるものではない。

【発明の実施のための形態】

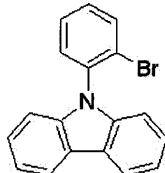
【0049】

前記化学式1として代表される有機化合物の合成方法とこれを用いた有機電気発光素子の製造は、以下の実施例および比較例によってより具体的に説明される。しかし、これらの実施例は本発明を例示するためのものであって、本発明の範囲がこれらだけに限定されるものではない。

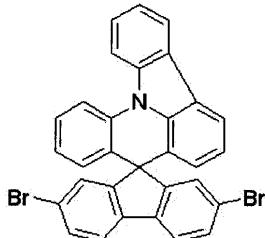
【0050】

前記化学式1に表示される化合物の合成のために、下記化学式a～cの化合物を出発物質として用いることができる。

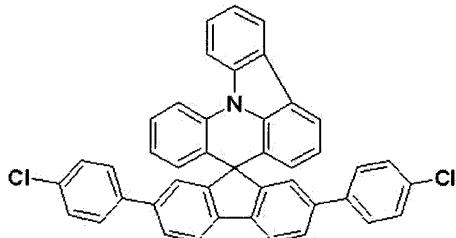
【化6】



[化学式 a]



[化学式 b]



[化学式 c]

10

20

30

40

50

【0051】

< 製造例1 > 化学式aとして示される出発物質の製造

カルバゾール(carbazole、1.672g、10mmol)、1-ブロモ-2-ヨードベンゼン(1-bromo-2-iodobenzene、1.5ml、12mmol)、炭酸カリウム(K₂CO₃、2.7646g、20mmol)、ヨウ化銅(CuI、95mg、0.5mmol)およびキシレン25mlを窒素の雰囲気下で還流(reflux)した。常温に冷却した後に生成物をエチルアセテートで抽出し、無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)によって水分を除去した後に減圧下において溶媒を除去した。ヘキサン溶媒を用いてシリカゲルコラムを通過させ、化合物を得た後、溶媒を減圧下において除去し、真空乾燥させて所望する白色固体の前記化合物(800mg、25%収率)を得た。MS: [M+H]⁺ = 323。

【0052】

< 製造例2 > 化学式bとして示される出発物質の製造

化学式aとして示される出発物質(6.96g、21.6mmol)を精製したTHF 300mlに溶かした後に-78°Cで冷却した後、n-BuLi(2.5M in hexane、8.64ml、21.6mmol)をゆっくり滴加した。同一温度で30分間攪拌した後、2,7-ジブロモ-9-フルオレノン、(6.08g、18.0mmol)を加えた。同一温度で40分間攪拌した後、常温に温度を上げて3時間さらに攪拌した。塩化アンモニウム(NH₄Cl)水溶液で反応を終了した後にエチルエーテルで抽出した。有機物層から無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)で水を除去した後に有機溶媒も除去した。得られた固体をエタノールに分散させ、一日の間攪拌した後に濾過し、真空乾燥して10.12g(96.7%収率)の中間物質を得た。得られた固体を10mlのアセト酸に分散させた後に濃い硫酸10滴を加えて4時間の間還流した。得られた固体を濾過し、エタノールで洗った後に真空乾燥して9.49g(96.8%収率)の化学式bを得た。MS: [M+H]⁺ = 563。

【0053】

< 製造例3 > 化学式cとして示される出発物質の製造

化学式bとして示される出発物質(10.0g、17.8mmol)をTHF 200mlに完全に溶かし、4-クロロ-フェニルボロン酸(8.30g、53.3mmol)

、2M炭酸カリウム溶液、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.62g、0.53mmol)、エタノール10ml入れて24時間の間還流する。反応が終わった後に常温に冷却させて濾過する。水とエタノールで数回洗う。エタノールで再結晶化して真空乾燥し、化合物(9.5g、85%収率)を得た。MS : [M + H]⁺ = 625。

【0054】

<実施例1>化学式2-1として示される化合物の製造

化学式b(3.0g、5.3mmol)をキシレン50mlに分散させた後にジフェニルアミン(diphenylamine、2.07g、12.2mmol)、tert-ブトキシドナトリウム(sodium tert-butoxide、0.074g、0.370mmol)、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(0)(Pd₂(dba)₃、0.14g、0.25mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン(tri-t-butyolphosphine、3.50g、36.7mmol)を順に加えた後、120°Cで2時間の間還流した。常温に冷却した後に水を加えて層分離した後、有機層を取って水を除去して溶媒を除去した。得られた物質をエチルアセテートに分散させた後、一日の間攪拌した。得られた固体を濾過して真空乾燥した。固体をノルマルヘキサン/テトラヒドロフラン(n-hexane/THF = 4/1)でコラムした後、得られた生成物をエタノールに分散させて沸かしながら、攪拌した後に濾過して1.7g(43%収率)の化学式2-1を得た。MS : [M + H]⁺ = 740。

10

20

30

30

【0055】

<実施例2>化学式2-2として示される化合物の製造

化学式b(1.13g、2.00mmol)をキシレン20mlに分散させた後、N-フェニル-1-ナフチルアミン(N-phenyl-1-naphthylamine、0.965g、4.40mmol)、tert-ブトキシドナトリウム(sodium t-butoxide、0.433g、4.50mmol)、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(0)(Pd₂(dba)₃、0.073g、0.080mmol)、50wt%トリ-tert-ブチルホスフィン(tri-t-butyolphosphine、0.024g、0.120mmol)を順に加えた後、120°Cで1.5時間の間還流した。常温に冷却した後に水を加えて層分離した後、有機層を取って水を除去して溶媒を除去した。得られた物質をエチルアセテートに分散させた後、一日の間攪拌した。得られた固体を濾過して真空乾燥した。固体をノルマルヘキサン/テトラヒドロフラン(n-hexane/THF = 4/1)でコラムした後、得られた生成物をエタノールに分散させて沸かしながら攪拌した後、濾過して0.680g(40.5%収率)の化学式2-2を得た。MS : [M + H]⁺ = 841。

40

【0056】

<実施例3>化学式2-3として示される化合物の製造

化学式b(2.5g、4.4mmol)とN-フェニル-2-ナフチルアミン(N-phenyl-2-naphthylamine、2.2g、10mmol)をトルエン50mlに溶解させて、tert-ブトキシドナトリウム(sodium t-butoxide、1.26g、13.2mmol)、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(0)(Pd₂(dba)₃、0.08g、0.08mmol)、50wt%トリ-tert-ブチルホスフィン(tri-t-butyolphosphine、0.02g、0.13mmol)を添加した後、2時間の間窒素気流下で還流した。反応溶液に蒸溜水を入れて反応を終了させて有機層を抽出した。ノルマルヘキサン/テトラヒドロフラン(n-hexane/THF = 4/1)溶媒でコラム分離した後、エタノールで再結晶化して真空乾燥して、化学式2-3(1.92g、収率52%)を得た。MS : [M + H]⁺ = 839。

40

【0057】

<実施例4>化学式2-4として示される化合物の製造

1) 化学式2-4として示される化合物を製造するためのアリールアミン合成(N-フ

50

エニル - 4 - ビフェニルアミン、N - phenyl - 4 - biphenylamine) : アニリン (aniline、10 ml、109.74 mmol) と 4 - ブロモビフェニル (4 - bromo biphenylamine、25.6 g、109.7 mmol) をトルエン 300 ml に溶解させた後、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム (0) (Pd(dba)₂、1.26 g、2.20 mmol)、50 wt % トリ - tert - プチルホスフィントルエン溶液 (tri - t - butylphosphine、1.30 ml、3.29 mmol) と tert - ブトキシドナトリウム (sodium t - butoxide、21.09 g、219.5 mmol) を添加した。2 時間の間窒素気流下で還流した後、反応溶液に蒸溜水を入れて反応を終結させた。有機層を抽出してノルマルヘキサン / テトラヒドロフラン (n - hexane / THF = 10 / 1) 展開溶媒でコラム分離し、石油エーテル (pet. ether) に攪拌した後、真空乾燥してアリールアミン (15 g、収率 56 %) を得た。MS : [M + H]⁺ = 246。

2) 化学式 b (2.5 g、4.44 mmol) と N - フェニル - 4 - ビフェニルアミン (N - phenyl - 4 - biphenylamine、2.72 g、11.1 mmol) をトルエン 30 ml に溶解させた後、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム (0) (Pd(dba)₂、0.051 g、0.09 mmol)、50 wt % トリ - tert - プチルホスフィントルエン溶液 (tri - t - butylphosphine、0.05 ml、0.13 mmol) と tert - ブトキシドナトリウム (sodium t - butoxide、1.707 g、17.76 mmol) を添加した。2 時間の間窒素気流下で還流した後、反応溶液に蒸溜水を入れて反応を終結させた。有機層を抽出してノルマルヘキサン / テトラヒドロフラン (n - hexane / THF = 10 / 1) 展開溶媒でコラム分離し、石油エーテル (pet. ether) に攪拌した後に真空乾燥して化学式 2 - 4 (3.2 g、収率 80.8 %) を得た。MS : [M + H]⁺ = 893。

【0058】

< 実施例 5 > 化学式 2 - 6 として示される化合物の製造

1) 化学式 2 - 6 として示される化合物を製造するためのアリールアミン合成 (1, 1 - ジナフチルアミン、1, 1 - dinaphthylamine) : 1 - アミノナフタレン (1 - aminonaphthalene、10.0 g、69.84 mmol) と 1 - ブロモナフタレン (1 - bromonaphthalene、7.47 ml、53.7 mmol) をトルエン 200 ml に溶解させた後、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム (0) (Pd₂(dba)₃、1.21 g、2.10 mmol)、50 wt % トリ - tert - プチルホスフィン (tri - t - butylphosphine、1.38 ml、2.79 mmol) と tert - ブトキシドナトリウム (sodium t - butoxide、16.78 g、174.6 mmol) を添加した。2 時間の間窒素気流下で還流した後、反応溶液に蒸溜水を入れて反応を終結させた。有機層を抽出してノルマルヘキサン / テトラヒドロフラン (n - hexane / THF = 15 / 1) 展開溶媒でコラム分離し、石油エーテル (pet. ether) に攪拌した後に真空乾燥してアリールアミン (5.26 g、収率 28 %) を得た。MS : [M + H]⁺ = 270。

2) 化学式 b (5.0 g、8.88 mmol) と 1, 1 - ジナフチルアミン (1, 1 - dinaphthylamine、5.26 g、19.5 mmol) をトルエン 50 ml に溶解させた後、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム (0) (Pd(dba)₂、0.204 g、0.36 mmol)、50 wt % トリ - tert - プチルホスフィントルエン溶液 (tri - t - butylphosphine、0.31 ml、0.62 mmol) と tert - ブトキシドナトリウム (sodium t - butoxide、4.694 g、48.84 mmol) を添加した。2 時間の間窒素気流下で還流した後、反応溶液に蒸溜水を入れて反応を終結させた。有機層を抽出してノルマルヘキサン / テトラヒドロフラン (n - hexane / THF = 9 / 1) 展開溶媒でコラム分離し、石油エーテルに攪拌した後に真空乾燥して化学式 2 - 6 (3.29 g、収率 39.4 %) を得た。MS : [M + H]⁺ = 941。

【0059】

10

20

30

40

50

<実施例6> 化学式2-8として示される化合物の製造

1) 化学式2-8として示される化合物を製造するためのアリールアミン合成(1, 4-ナフチルビフェニルアミン、1, 4-naphthyl biphenyl amine)：1-アミノナフタレン(1-aminonaphthalene、7.4g、51.48mmol)と4-ブロモビフェニル(4-bromobiphenyl、12g、51.48mmol)をトルエン200mlに溶解させた後、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム(0)(Pd(dbu)₂、0.89g、1.54mmol)、50wt%トリ-tert-ブチルホスフィン(tri-*t*-butylphosphine、0.60m1、1.54mmol)とtert-ブトキシドナトリウム(sodium *t*-butoxide、9.90g、103.0mmol)を添加した。2時間の間窒素気流下で還流した後、反応溶液に蒸溜水を入れて反応を終結させた。有機層を抽出してノルマルヘキサン/テトラヒドロフラン(*n*-hexane/THF=15/1)展開溶媒でコラム分離し、石油エーテルに攪拌した後に真空乾燥してアリールアミン(6.3g、収率42%)を得た。MS: [M+H]⁺=295。

2) 化学式b(3g、5.33mmol)と1, 4-ナフチルジフェニルアミン(1, 4-naphthyl biphenyl amine、3.62g、12.25mmol)をトルエン80mlに溶解させた後、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム(0)(Pd(dbu)₂、0.06g、0.11mmol)、50wt%トリ-tert-ブチルホスフィントルエン溶液(tri-*t*-butylphosphine、0.06m1、0.16mmol)とtert-ブトキシドナトリウム(sodium *t*-butoxide、1.54g、16.0mmol)を添加した。2時間の間窒素気流下で還流した後、反応溶液に蒸溜水を入れて反応を終結させた。有機層を抽出してノルマルヘキサン/テトラヒドロフラン(*n*-hexane/THF=9/1)展開溶媒でコラム分離し、石油エーテル(pet.ether)に攪拌した後、真空乾燥して化学式2-8(3.2g、収率61%)を得た。MS: [M+H]⁺=992。

【0060】

<実施例7> 化学式2-12として示される化合物の製造

1) 化学式2-12として示される化合物を製造するためのアリールアミン合成(4, 4-ジビフェニルアミン、4, 4-dibiphenyl amine)：4-アミノビフェニル(4-aminobiphenyl、30.5g、180.17mmol)と4-ブロモビフェニル(4-bromobiphenyl、40g、171.59mmol)をトルエン500mlに溶解させた後、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム(0)(Pd(dbu)₂、2.07g、3.60mmol)、50wt%トリ-tert-ブチルホスフィン(tri-*t*-butylphosphine、2.2m1、5.41mmol)とtert-ブトキシドナトリウム(sodium *t*-butoxide、51.94g、540.5mmol)を添加した。2時間の間窒素気流下で還流した後、反応溶液に蒸溜水を入れて反応を終結させた。有機層を抽出して、ノルマルヘキサン/テトラヒドロフラン(*n*-hexane/THF=15/1)展開溶媒でコラム分離して、石油エーテルに攪拌した後、真空乾燥して4, 4-ジビフェニルアミン(32g、収率58%)を得た。MS: [M+H]⁺=321。

2) 化学式b(5.4g、6.62mmol)と4, 4-ジビフェニルアミン(4, 4-dibiphenyl amine、6.80g、2.12mmol)をトルエン200mlに溶解させた後、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム(0)(Pd(dbu)₂、0.243g、0.423mmol)、50wt%トリ-tert-ブチルホスフィントルエン溶液(tri-*t*-butylphosphine、0.260m1、0.635mmol)とtert-ブトキシドナトリウム(sodium *t*-butoxide、6.10g、63.5mmol)を添加した。2時間の間窒素気流下で還流した後、反応溶液に蒸溜水を入れて反応を終結させた。有機層を抽出して、ノルマルヘキサン/テトラヒドロフラン(*n*-hexane/THF=9/1)展開溶媒でコラム分離して、石油エーテル(pet.ether)に攪拌した後、真空乾燥して化学式2-12(6.3g、

10

20

30

40

50

収率 63%)を得た。MS : [M + H]⁺ = 1044。

【0061】

<実施例8> 化学式2-18として示される化合物の製造

化学式b(2.5g、4.4mmol)と4-メチルジフェニルアミン(4-methyl diphenyl amine、2.0g、10mmol)をキシレン50mlに溶解させて、tert-ブトキシドナトリウム(sodium t-butoxide、1.26g、13.2mmol)、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(0)(Pd₂(dba)₃、0.08g、0.08mmol)、50wt%トリ-tert-ブチルホスフィン(tri-t-butylphosphine、0.02g、0.13mmol)を添加した後、2時間の間窒素気流下で還流した。反応溶液に蒸溜水を入れて反応を終了させて有機層を抽出した。ノルマルヘキサン/テトラヒドロフラン(n-hexane / THF = 4 / 1)溶媒でコラム分離した後、エタノールで再結晶化して真空乾燥して、化学式2-18(1.8g、収率52%)を得た。MS : [M + H]⁺ = 768。

10

【0062】

<実施例9> 化学式2-59として示される化合物の製造

1) 化学式b(2.25g、4mmol)とアニリン(aniline、0.8ml、8.8mmol)をキシレン40mlに溶かし、ここにトリ-tert-ブチルホスフィン(tri-t-butylphosphine、0.05g、0.24mmol)、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(0)(Pd₂(dba)₂、0.15g、0.16mmol)を順次加えた。6時間の間還流した後、常温に冷却して水を加えた。有機層を分離してコラム分離ノルマルヘキサン/テトラヒドロフラン(n-hexane / THF = 4 / 1)して1.23gの淡褐色固体を得た。MS : [M + H]⁺ = 588。

20

2) 前記化合物0.59g(1mol)、4-プロモスチレン(4-bromostyrene、0.28ml、2.1mmol)、tert-ブトキシドナトリウム(sodium t-butoxide、0.21g、2.2mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン(tri-t-butylphosphine、0.012g、0.06mmol)、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(0)(Pd₂(dba)₃、0.037g、0.04mmol)をキシレンに加えた後、3時間の間還流した。常温に冷却後、水を加えて有機層を抽出した後、コラム分離ノルマルヘキサン/テトラヒドロフラン(n-hexane / THF = 4 / 1)して化学式2-59(0.2g)を得た。MS : [M + H]⁺ = 792。

30

【0063】

<実施例10> 化学式2-61として示される化合物の製造

化学式b(1.12g、2.0mmol)と4-ドデシルアニリン(4-dodecylaniline、0.53g、2.0mmol)を蒸留したトルエン(toluene、30ml)に溶解させて、tert-ブトキシドナトリウム(sodium t-butoxide、0.58g、6.0mmol)、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(0)(Pd₂(dba)₃、0.046g、0.05mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン(tri-t-butylphosphine、0.06g、0.3mmol)を添加した後、窒素気流下で100℃で攪拌した。36時間後、反応溶液にアンモニア水を入れて反応を終了させて有機層を抽出した。抽出した有機層をテトラヒドロフラン(THF)に濃縮させてエタノールで再沈殿した。形成された黄色の固体を濾過分離して再び再沈殿過程を2回繰り返した。濾過された黄色の固体をテトラヒドロフラン(THF)に溶かした後、シリカゲルに吸着してコラム分離した。展開溶媒としてはノルマルヘキサン/テトラヒドロフラン(n-hexane / THF = 4 / 1)を用いて展開する不純物を除去し、テトラヒドロフラン(THF)で生成混合物を展開させて分離した。コラム分離した生成混合物をセリット(Celite 545)層に注いで濾過し、濾過された溶液をテトラヒドロフラン(THF)に濃縮させた。濃縮された生成物をエタノールで再沈殿して濾過した後、真空乾燥して黄色の高分子混合物2-61(0.89g、収率54%)を得た。

40

50

M A L D I - M S : [M + H] ⁺ = 3 3 1 8 、 3 9 8 0 、 4 6 4 4 、 5 3 0 9 、 5 9 7
1 、 6 6 3 4 、 7 3 0 2 。

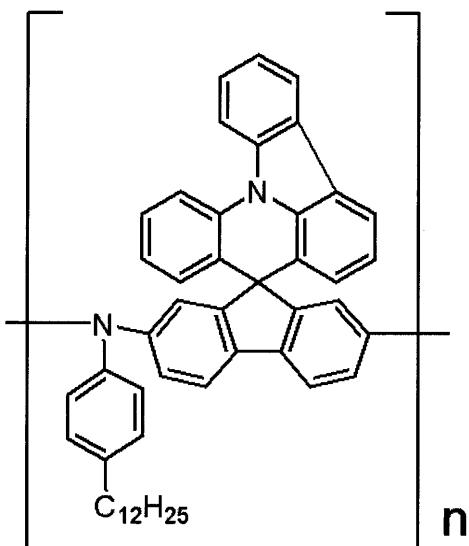
G P C (p o l y s t y r e n e s t a n d a r d)

【表 1】

Mn	Mw	Mp	Mz	P D I
1 0 2 2 2	1 9 6 8 5	2 2 3 4 3	3 1 8 0 2	1. 9

【化 7】

10



20

【0 0 6 4】

<実施例 1 1 > 化学式 3 - 1 として示される化合物の製造

化学式 c (5 . 0 8 g 、 8 . 1 1 m m o l) 、 デフェニルアミン (d i p h e n y l a m i n e 、 3 . 0 2 g 、 1 7 . 8 m m o l) をトルエン 1 0 0 m l に溶解させて、 t e r t - ブトキシドナトリウム (s o d i u m t - b u t o x i d e 、 5 . 1 5 g 、 5 3 . 6 m m o l) 、 ビスジベンジリデンアセトンパラジウム (0) (P d (d b a) ₂ 、 0 . 2 1 g 、 0 . 3 6 m m o l) 、 トリ - t e r t - ブチルホスフィン (t r i - t - b u t y l p h o s p h i n e 、 0 . 1 1 m l 、 0 . 5 4 m m o l) を添加した後、 2 時間の間窒素気流下で還流した。反応溶液に蒸溜水を入れて反応を終了させて有機層を抽出した。ノルマルヘキサン / テトラヒドロフラン (n - h e x a n e / T H F = 4 / 1) 溶媒でコラム分離した後、エタノールで再結晶化して真空乾燥し、化学式 3 - 1 (4 . 3 0 g 、 収率 5 4 . 6 %) を得た。 M S : [M + H] ⁺ = 8 9 1 。

30

【0 0 6 5】

<実施例 1 2 > 化学式 3 - 2 として示される化合物の製造

化学式 c (5 . 0 g 、 1 0 . 3 2 m m o l) 、 N - フェニル - 1 - ナフチルアミン (N - p h e n y l - 1 - n a p h t h y l a m i n e 、 3 . 8 5 g 、 1 7 . 5 6 m m o l) をトルエン 5 0 m l に溶解させ、 t e r t - ブトキシドナトリウム (s o d i u m t - b u t o x i d e 、 2 . 3 g 、 2 3 . 9 4 m m o l) 、 ビスジベンジリデンアセトンパラジウム (0) (P d (d b a) ₂ 、 0 . 0 9 g 、 0 . 1 6 m m o l) 、 トリ - t e r t - ブチルホスフィン (t r i - t - b u t y l p h o s p h i n e 、 0 . 1 2 m l 、 0 . 2 4 m m o l) を添加した後、 2 時間の間窒素気流下で還流した。反応溶液に蒸溜水を入れて反応を終了させて有機層を抽出した。ノルマルヘキサン / テトラヒドロフラン (n - h e x a n e / T H F = 4 / 1) 溶媒でコラム分離した後、エタノールで再結晶化して真空乾燥し、化学式 3 - 2 (4 . 8 g 、 収率 6 1 %) を得た。 M S : [M + H] ⁺ = 9 9 1 。

40

【0 0 6 6】

50

<実施例13>有機発光素子の製造

ITO(indium tin oxide)が1000の厚さで薄膜コーティングされたガラス基板(corning 7059 glass)を洗剤を溶かした蒸溜水に入れて超音波で洗浄した。この時、洗剤としてはフィッシャー社(Fischer Co.)製のものを用い、蒸溜水としてはミリポア(Millipore Co.)製のフィルタで2回こした蒸留水を用いた。ITOを30分間洗浄した後、蒸溜水で2回繰り返して超音波洗浄を10分間進行した。蒸溜水洗浄が終わった後、イソプロピルアルコール、アセトン、メタノールなどの溶剤で超音波洗浄して乾燥させた後、プラズマ洗浄機に移送させた。また、酸素プラズマを用いて、前記基板を5分間乾式洗浄した後、真空蒸着機に基板を移送させた。

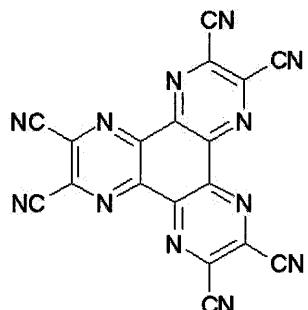
10

【0067】

上記の通りに準備されたITO透明電極の上に下記化学式の化合物であるヘキサニトリルヘキサアザトリフェニレン(hexanitrile hexaaazatriphenylene:以下、HATという)を500の厚さで熱真空蒸着してITO導電層およびN型有機物を有する陽極を形成させた。

【化8】

[HAT]



20

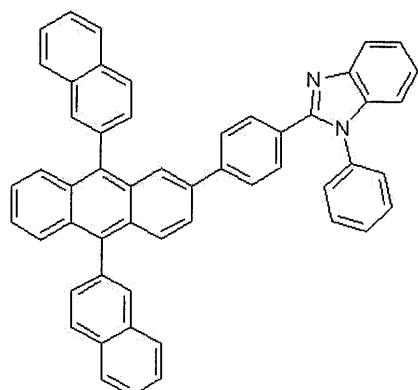
【0068】

前記層上に前記化学式2-1の化合物(400)を真空蒸着して正孔輸送層を形成させた。前記正孔輸送層上にAlq3を300の厚さで真空蒸着して発光層を形成させた。前記発光層上に下記化学式の電子輸送層物質を200の厚さで蒸着して電子輸送層を形成した。

30

【化9】

[電子輸送層物質]



40

【0069】

前記電子輸送層上に順次的に12厚さのフッ化リチウム(LiF)と2000厚さ

50

のアルミニウムを蒸着して陰極を形成した。

【0070】

前記の過程で有機物の蒸着速度は $0.3 \sim 0.8 / \text{sec}$ で維持した。また、陰極のフッ化リチウムは $0.3 / \text{sec}$ 、アルミニウムは $1.5 \sim 2.5 / \text{sec}$ の蒸着速度を維持した。蒸着時の真空中度は $1 \sim 3 \times 10^{-7}$ で維持した。

【0071】

製造された素子は順方向電流密度 100 mA/cm^2 で 4.63 V の電界を示し、 1.89 lm/W の光効率を示すスペクトルが観察された。このように素子が前記駆動電圧で作動して発光するということは正孔注入層と発光層との間に層を形成した前記化学式2-1の化合物が正孔輸送の役割をしているということを示す。

10

【0072】

<実施例14>有機発光素子の製造

前記実施例13のような方法で準備されたITO基板上にHATを 80 の厚さで蒸着して薄膜を形成した。この薄膜によって、基板と正孔注入層との間の界面特性を向上させることができる。続いて、前記薄膜上に下記化学式の化合物2-1を 800 の厚さで蒸着して正孔注入層を形成した。

20

【0073】

前記正孔注入層上にNPBを 300 の厚さで蒸着して正孔輸送層を形成した後、この上にAlq3を 300 の厚さで蒸着して発光層を形成した。発光層上に前記実施例13のような方法で電子輸送層および陰極を形成した。

20

【0074】

本実施例で有機物および陰極の蒸着速度は実施例13と同一に維持した。

【0075】

製造された素子は順方向電流密度 100 mA/cm^2 で 5.76 V の電界を示し、 1.93 lm/W の光効率を示すスペクトルが観察された。このように素子が前記駆動電圧で作動して発光するということは前記基板上に形成した薄膜と正孔輸送層との間に層を形成した前記化学式2-1の化合物が正孔注入の役割をしているということを示す。

30

【0076】

<実施例15>有機発光素子の製造

前記実施例13で正孔輸送層として2-1の代わりに2-2を用いたことを除いた他の条件が実施例13と同一に素子を製作した。

30

【0077】

製造された素子は順方向電流密度 100 mA/cm^2 で 4.43 V の電界を示し、 1.81 lm/W の光効率を示すスペクトルが観察された。このように素子が前記駆動電圧で作動して発光するということは正孔注入層と発光層との間に層を形成した前記化学式2-2の化合物が正孔輸送の役割をしているということを示す。

【0078】

<実施例16>有機発光素子の製造

前記実施例14で正孔注入層として用いた化合物2-1の物質を2-2の化合物に置き換えたことを除いては同一の素子を製作した。

40

【0079】

製造された素子は順方向電流密度 100 mA/cm^2 で 5.30 V の電界を示し、 1.80 lm/W の光効率を示すスペクトルが観察された。このように素子が前記駆動電圧で作動して発光するということは前記基板上に形成した薄膜と正孔輸送層との間に層を形成した前記化学式2-2の化合物が正孔注入の役割をしているということを示す。

【0080】

<実施例17>有機発光素子の製造

実施例14のような方法で準備されたITO基板上にHATを 80 の厚さで蒸着して薄膜を形成した。次いで、前記薄膜上に下記化学式の化合物2-2を 1100 の厚さで蒸着して正孔注入を兼ねた正孔輸送層を形成した。

50

【0081】

この上に Alq₃を300 nmの厚さで蒸着して発光層を形成した。発光層上に前記実施例14のような方法で電子輸送層および陰極を形成した。

【0082】

本実施例で有機物および陰極の蒸着速度は実施例14と同一に維持した。

【0083】

製造された素子は順方向電流密度100 mA/cm²で5.14 Vの電界を示し、2.101 m/Wの光効率を示すスペクトルが観察された。

【0084】

<実施例18>有機発光素子の製造

前記実施例14で正孔注入層として用いた化合物2-1の物質を2-3の化合物に置き換えたことを除いては同一の素子を製作した。

【0085】

製造された素子は順方向電流密度100 mA/cm²で5.95 Vの電界を示し、1.771 m/Wの光効率を示すスペクトルが観察された。

【0086】

<実施例19>有機発光素子の製造

前記実施例14で正孔注入層として用いた化合物2-1の物質を2-4の化合物に置き換えたことを除いては同一の素子を製作した。

【0087】

製造された素子は順方向電流密度100 mA/cm²で6.34 Vの電界を示し、1.741 m/Wの光効率を示すスペクトルが観察された。

【0088】

<実施例20>有機発光素子の製造

前記実施例13で正孔輸送層として2-1の代わりに2-4を用いたことを除いた他の条件が実施例13と同一に素子を製作した。

【0089】

製造された素子は順方向電流密度100 mA/cm²で7.26 Vの電界を示し、2.01 m/Wの光効率を示すスペクトルが観察された。

【0090】

<実施例21>有機発光素子の製造

前記実施例14で正孔注入層として用いた化合物2-1の物質を2-6の化合物に置き換えたことを除いては同一の素子を製作した。

【0091】

製造された素子は順方向電流密度100 mA/cm²で6.50 Vの電界を示し、1.901 m/Wの光効率を示すスペクトルが観察された。

【0092】

<実施例22>有機発光素子の製造

前記実施例14で正孔注入層として用いた化合物2-1の物質を2-8の化合物に置き換えたことを除いては同一の素子を製作した。

【0093】

製造された素子は順方向電流密度100 mA/cm²で5.49 Vの電界を示し、1.731 m/Wの光効率を示すスペクトルが観察された。

【0094】

<実施例23>有機発光素子の製造

前記実施例13で正孔輸送層として2-1の代わりに2-8を用いたことを除いた他の条件が実施例13と同一に素子を製作した。

【0095】

製造された素子は順方向電流密度100 mA/cm²で7.13 Vの電界を示し、2.081 m/Wの光効率を示すスペクトルが観察された。

10

20

30

40

50

【0096】

<実施例24>有機発光素子の製造

前記実施例14で正孔注入層として用いた化合物2-1の物質を2-12の化合物に置き換えたことを除いては同一の素子を製作した。

【0097】

製造された素子は順方向電流密度100mA/cm²で7.3Vの電界を示し、1.751m/Wの光効率を示すスペクトルが観察された。

【0098】

<実施例25>有機発光素子の製造

前記実施例13で正孔輸送層として2-1の代わりに2-12を用いたことを除いた他の条件が実施例13と一緒に素子を製作した。 10

【0099】

製造された素子は順方向電流密度100mA/cm²で7.0Vの電界を示し、1.821m/Wの光効率を示すスペクトルが観察された。

【0100】

<実施例26>有機発光素子の製造

前記実施例14で化合物2-1を2-18に代ったことを除いては同一に素子を製作した。

【0101】

製造された素子は順方向電流密度100mA/cm²で6.68Vの電界を示し、1.71m/Wの光効率を示すスペクトルが観察された。 20

【0102】

<実施例27>有機発光素子の製造

前記実施例13で化合物2-1を2-18に代ったことを除いては同一に素子を製作した。

【0103】

製造された素子は順方向電流密度100mA/cm²で6.02Vの電界を示し、1.481m/Wの光効率を示すスペクトルが観察された。

【0104】

<実施例28>有機発光素子の製造

ITO(indium tin oxide)が1000の厚さで薄膜コーティングされたガラス基板(corning 7059 glass)を洗剤を溶かした蒸溜水に入れて超音波で洗浄した。この時、洗剤としてはFischer Co.の製のものを用い、蒸溜水としてはミリポア(Millipore Co.)製のフィルタで2回こした蒸留水を用いた。ITOを30分間洗浄した後、蒸溜水で2回繰り返して超音波洗浄を10分間進行した。蒸溜水洗浄が終わった後、イソプロピルアルコール、アセトン、メタノールなどの溶剤で超音波洗浄をして乾燥させた。 30

【0105】

前記基板上に、化合物2-61をクロロベンゼンに0.5%で溶かした溶液を0.20μmのPVDFフィルタで濾過した後、2000rpmの速度で20秒間スピンドルティングした後、アルゴンの雰囲気下で120で5分間乾燥して350厚さの正孔注入層を得た。 40

【0106】

前記基板を真空蒸着機に移送した後、500厚さのAlq3を蒸着して発光層を兼ねた電子移送層を形成した。

【0107】

前記電子輸送層上に順次に15厚さのフッ化リチウム(LiF)と1500厚さのアルミニウムとを蒸着して陰極を形成した。

【0108】

前記の過程で有機物の蒸着速度は0.3~0.8/secで維持した。また、陰極の 50

フッ化リチウムは 0.3 / sec 、アルミニウムは $1.5\sim2.5\text{ / sec}$ の蒸着速度を維持した。蒸着時の真空中度は $1\sim3\times10^{-7}$ で維持した。

【0109】

製造された素子は順方向電流密度 100 mA/cm^2 で 7.17 V の電界を示し、 0.681 m/W の光効率を示すスペクトルが観察された。

【0110】

<実施例29>有機発光素子の製造

前記実施例13で正孔輸送層として用いた化合物2-1の物質を3-1の化合物に置き換えたことを除いては同一の素子を製作した。

【0111】

製造された素子は順方向電流密度 100 mA/cm^2 で 7.30 V の電界を示し、 1.751 m/W の光効率を示すスペクトルが観察された。

【0112】

<実施例30>有機発光素子の製造

前記実施例13で正孔輸送層として用いた化合物2-1の物質を3-2の化合物に置き換えたことを除いては同一の素子を製作した。製造された素子は順方向電流密度 100 mA/cm^2 で 7.50 V の電界を示し、 1.831 m/W の光効率を示すスペクトルが観察された。

【産業上の利用可能性】

【0113】

本発明の化合物は、有機発光素子において、有機物層物質、特に正孔注入物質および/または正孔輸送物質として用いることができ、この化合物を有機発光素子に用いる場合、素子の駆動電圧を低くし、光効率を向上させ、化合物の熱的安定性によって素子の寿命特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0114】

【図1】基板1、陽極2、発光層3、陰極4からなる有機発光素子の例を示したものである。

【図2】基板1、陽極2、正孔注入層5、正孔輸送層6、発光層7、電子輸送層8および陰極4からなる有機発光素子の例を示したものである。

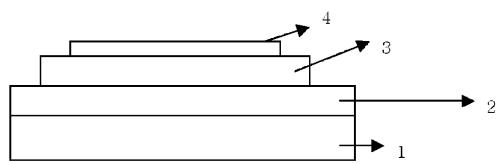
10

20

30

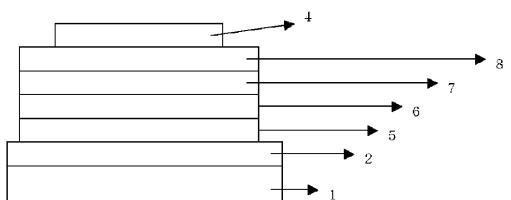
【図1】

[Fig. 1]



【図2】

[Fig. 2]



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2005/003174
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC7 C09K 11/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC7: C09K 11/06, C07D209/86, H05B 33/14, H05B33/20, C08F130/08, H05B33/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched KR, JP: classes as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JPA, NPS, ESPACENET, USPTO, STN		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO9309074 1993.05.13 Dow Chemical Co., see the whole document	1
A	Chemische Berichte (1984), 117 (8), 2703-13 Tritschler, et al., see the whole document	1
A	US06613454 2003/09/02 TDK Corporation see the whole document	1-8
P, A	US2004/0219386 2004.11.04 Canon Kabushiki Kaisha see the whole document	1-8
A	US06630254 2003/10/07 National Research Council of Canada see the whole document	1-8
A	US06605373 2003/08/12 Dow Global Technologies Inc see the whole document	1-8
A	EP01310539 2003/05/14 Sumitomo Chemical Company, Limited see the whole document	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 16 DECEMBER 2005 (16.12.2005)	Date of mailing of the international search report 19 DECEMBER 2005 (19.12.2005)	
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer SHIN, JU CHEOL Telephone No. 82-42-481-8156	
		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KP,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ユン、ソク、ヒー

大韓民国テジョン、メトロポリタン、シティー、ユソン グ、ソンガン ドン、ソンガン、グリン、アパート、302-904

(72)発明者 ムーン、ジェ、ミン

大韓民国テジョン、メトロポリタン、シティー、ユソン グ、ドリヨン ドン、エルジー、ケミストリー、ドミトリー、3-507

(72)発明者 フワン、イン、ホ

大韓民国テジョン、メトロポリタン、シティー、ユソン グ、ジョンミン ドン、セジョン、アパート、101-803

(72)発明者 リー、ミン、ジョン

大韓民国ソウル特別市、グワンジン グ、グエイ ドン、211-38

(72)発明者 チョ、ウク、ドン

大韓民国テジョン、メトロポリタン、シティー、ユソン グ、ジョンミン ドン、464-1、エクスポ、アパート、107-1006、15/3

(72)発明者 キム、ジ、ウン

大韓民国テジョン、メトロポリタン、シティー、ユソン グ、ドリヨン ドン、381-42、エルジー、ケミストリー、アパート、7-403

(72)発明者 ジョン、ピュン、スン

大韓民国ソウル特別市、グワナク グ、シリム、5 ドン、テユン、アパート、1006

F ターム(参考) 3K107 AA01 CC03 CC22 DD71 DD78 DD79

4C065 AA16 BB04 CC09 DD01 EE02 HH01 JJ01 KK01 LL07 PP03

PP09 PP17 PP18

专利名称(译)	新型有机发光器件材料及使用其的有机发光器件 (2)		
公开(公告)号	JP2008511157A	公开(公告)日	2008-04-10
申请号	JP2007529725	申请日	2005-09-23
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	Eruji化学有限公司		
[标]发明人	ユンソクヒー ムーンジェミン フワンインホ リーミンジョン チョウクドン キムジウン ジョンビュンスン		
发明人	ユン、ソク、ヒー ムーン、ジェ、ミン フワン、イン、ホ リー、ミン、ジョン チョ、ウク、ドン キム、ジ、ウン ジョン、ビュン、スン		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D471/10		
CPC分类号	H01L51/006 C07D221/20 C09K11/06 C09K2211/1022 C09K2211/1029 C09K2211/1458 C09K2211/1466 H01L51/0058 H01L51/0061 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/5088 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.B C09K11/06.690 C07D471/10.101 C07D471/10.CSP		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC03 3K107/CC22 3K107/DD71 3K107/DD78 3K107/DD79 4C065/AA16 4C065/BB04 4C065/CC09 4C065/DD01 4C065/EE02 4C065/HH01 4C065/JJ01 4C065/KK01 4C065/LL07 4C065/PP03 4C065/PP09 4C065/PP17 4C065/PP18		
代理人(译)	耀希达凯贤治 中村KoTakashi		
优先权	1020040077245 2004-09-24 KR		
其他公开文献	JP4813487B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明包括：第一电极，包括有机层和包括一个或多个层包括发光层依次堆叠形式的第二电极上的有机发光器件中，一个或多个层，有机层是式1的化合物或者，使用其中将热固性或光固化官能团引入该化合物中的化合物的有机发光装置。

