

(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2005-513713

(P2005-513713A)

(43) 公表日 平成17年5月12日(2005.5.12)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/14	H05B 33/14 B	3K007
C09K 11/06	C09K 11/06 610	
	C09K 11/06 620	
	C09K 11/06 655	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2003-552032 (P2003-552032)	(71) 出願人	000001007
(86) (22) 出願日	平成14年12月10日 (2002.12.10)		キヤノン株式会社
(85) 翻訳文提出日	平成15年11月26日 (2003.11.26)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/039350	(74) 代理人	100076428
(87) 国際公開番号	W02003/051092		弁理士 大塚 康徳
(87) 国際公開日	平成15年6月19日 (2003.6.19)	(74) 代理人	100112508
(31) 優先権主張番号	10/012, 710		弁理士 高柳 司郎
(32) 優先日	平成13年12月12日 (2001.12.12)	(74) 代理人	100115071
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 大塚 康弘
		(74) 代理人	100116894
			弁理士 木村 秀二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機発光デバイスに使用するための [5] -ヘリセンとジベンゾフルオレン材料

(57) 【要約】

[5] ヘリセンまたはジベンゾフルオレンに基づく有機材料は、エレクトロルミネッセンス・デバイスにおける利用のために優れた特性、安定性と効率が高くエキサイマーの形成が低いなどを含む、を有することが示される。この材料は、都合良く、発光の特性に加えて正孔輸送あるいは電子輸送の特性を有するために用いられ得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明なアノードと、
カソードと、
前記アノードと前記カソードとの間にある発光性の [5] ヘリセン材料の層と、
を有することを特徴とするエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 2】

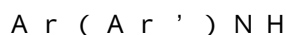
前記 [5] ヘリセン材料は、正孔輸送部分によって置換されていることを特徴とする請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 3】

前記 [5] ヘリセン材料は、アリールアミンによって置換されていることを特徴とする請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 4】

前記 [5] ヘリセン材料は、7、8 が次式の同じアリールアミン基によって置換されており、



ここで、Ar と Ar' は同じまたは異なる、置換されたまたは置換されていない、芳香族基であり、

前記 [5] ヘリセン材料は前記デバイス中で正孔輸送能力を有することを特徴とする請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 5】

Ar と Ar' は、独立的に、フェニル、ナフチル、ジフェニル、オルト - 、メタ - 、またはパラ - ターフェニルから成るグループから選択され、

また、Ar (Ar') NH は、カルバゾールであることを特徴とする請求項 4 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 6】

前記 [5] ヘリセン材料が約 100 より大きいガラス遷移温度を有することを特徴とする請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 7】

前記 [5] ヘリセン材料が電子輸送部分で置換されていることを特徴とする請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 8】

前記 [5] ヘリセン材料はオキサジアゾール、チアジアゾールまたはトリアゾールによって置換されており、前記オキサジアゾール、チアジアゾールまたはトリアゾールが置換されあるいは置換されていなくてよいことを特徴とする請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 9】

前記 [5] ヘリセン材料は、7 と 8 の位置で同じオキサジアゾール、チアジアゾールまたはトリアゾールによって置換されており、前記オキサジアゾール、チアジアゾールまたはトリアゾールが置換されあるいは置換されていなくてよく、

前記 [5] ヘリセン材料は、前記デバイス中で電子輸送能力を持っていることを特徴とする請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 10】

塩基性条件でリン配位子とパラジウム (0) 触媒の存在下で、ジプロモ [5] ヘリセン材料をアミノ化する工程を有することを特徴とする EL (エレクトロルミネセンス) デバイス中で正孔輸送能力を有する置換された [5] ヘリセン材料の作製方法。

【請求項 11】

透明なアノードと、
カソードと、
前記アノードと前記カソードとの間に発光性のジベンゾフルオレン材料の層と

10

20

30

40

50

を有することを特徴とするエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 1 2】

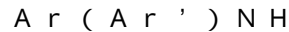
前記ジベンゾフルオレン材料は、正孔輸送部分によって置換されていることを特徴とする請求項 1 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 1 3】

前記ジベンゾフルオレン材料は、アリールアミンによって置換されていることを特徴とする請求項 1 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 1 4】

前記ジベンゾフルオレンは、5、9 が次式の同じアリールアミン基によって置換されており、



ここで、Ar と Ar' は同じまたは異なる芳香族基であり、

前記ジベンゾフルオレン材料は前記デバイス中で正孔輸送能力を有することを特徴とする請求項 1 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 1 5】

Ar と Ar' は、独立的に、フェニル、ナフチル、ジフェニル、オルト、メタ、パラまたはパラターフェニルから成るグループから選択され、

また、Ar (Ar') NH は、カルバゾールであることを特徴とする請求項 1 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 1 6】

前記ジベンゾフルオレンは、電子輸送物質によって置換されていることを特徴とする請求項 1 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 1 7】

前記ジベンゾフルオレンは、ジアゾールまたはトリアゾールによって置換されており、

前記ジアゾールまたはトリアゾールが置換されあるいは置換されてなくてよく、前記ジアゾールまたはトリアゾール環中に 1 つ以上の硫黄または酸素原子を含んでよいことを特徴とする請求項 1 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 1 8】

前記ジベンゾフルオレンは、5、9 で同じジアゾールまたはトリアゾールによって置換されており、

前記ジアゾールまたはトリアゾールが置換されあるいは置換されてなくてよく、前記ジアゾールまたはトリアゾール環中に 1 つ以上の硫黄または酸素原子を含み、前記ジベンゾフルオレン材料が、前記デバイス中で電子輸送能力と発光能力とを有することを特徴とする請求項 1 1 に記載のエレクトロルミネセンス・デバイス。

【請求項 1 9】

正孔輸送能力を有し、

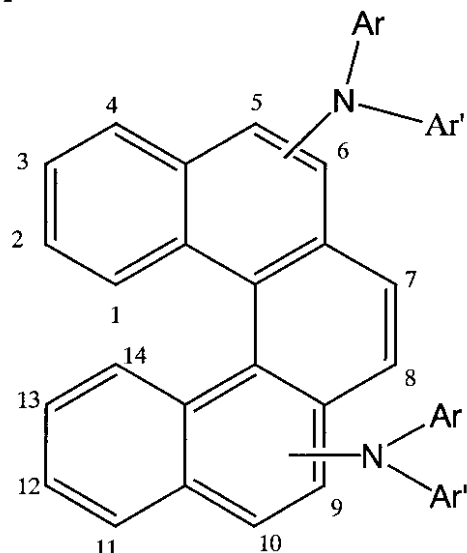
以下の構造 (I) または (I I)

10

20

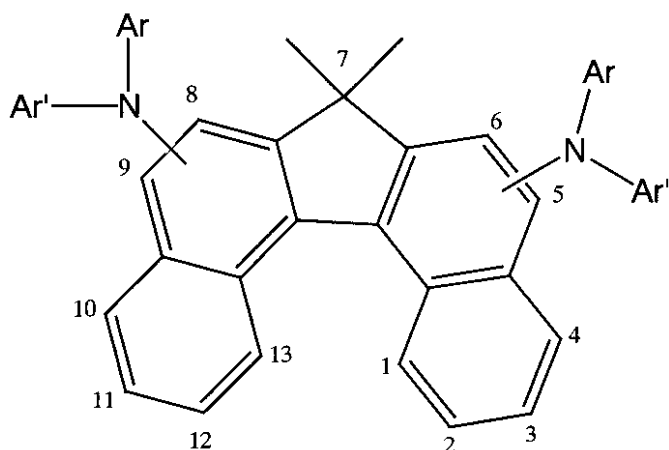
30

【化 1】



(I)

10



(II)

20

ここで、ArとAr'は独立的に置換されたあるいは置換されていない芳香族基であり、前記N原子は、構造(I)中の炭素原子1-14、あるいは、構造(II)中の炭素原子1-13、の2つにそれぞれ結合され、

前記N原子に結合していない前記構造(I)中の炭素原子1-14、あるいは、構造(II)中の炭素原子1-13は、ハロゲン原子、アルキル基、置換されたアルキル基、アルコキシ基、置換されたアルコキシ基、チオアルコキシ基、置換されたチオアルコキシ基、シアン基、アミノ基、1つまたは2つ置換されたアミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アリアルオキシ基、置換されたアリアルオキシ基、アリアルチオ基、置換されたアリアルチオ基、炭素環状芳香族基、置換された炭素環状芳香族基、複素環状芳香族基、置換された複素環状芳香族基、複素環基、または置換された複素環基によって、置換されていないまたは置換されている、

を有することを特徴とする正孔輸送能力を有する発光性の化合物。

40

【請求項 20】

同じアリアルアミン基によって炭素原子7と8が置換された構造(I)を有することを特徴とする請求項19に記載の発光性の化合物。

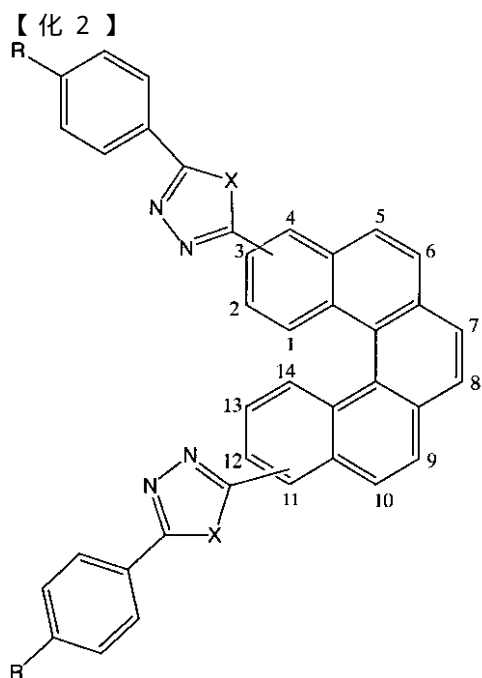
【請求項 21】

同じアリアルアミン基によって炭素原子5と9が置換された構造(II)を有することを特徴とする請求項19に記載の発光性の化合物。

【請求項 22】

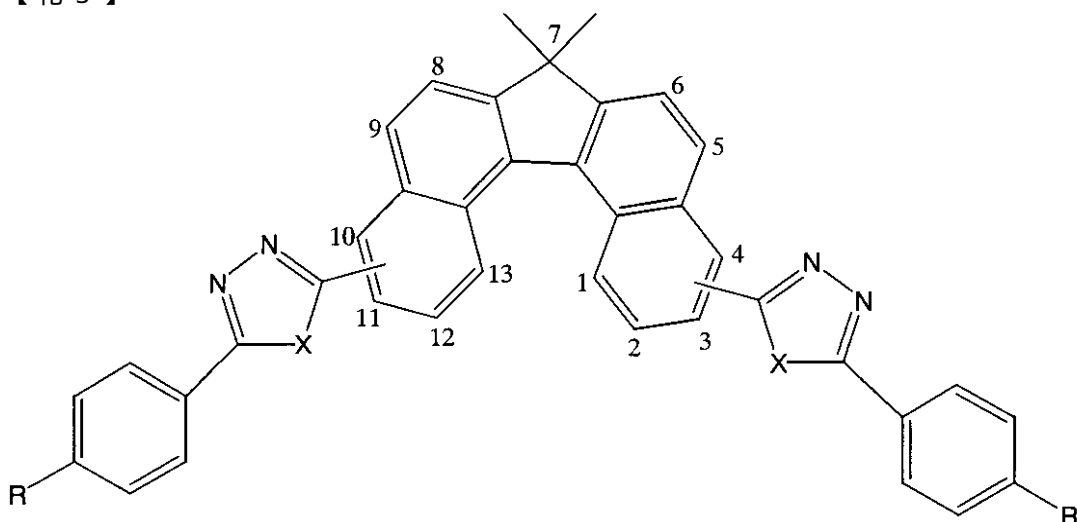
以下の構造(III)または(IV)を有する[5]ヘリセン材料あるいはジベンゾフルオレンコアに結合した電子吸引基を有する発光性の化合物であって、

50



10

【化 3】



20

30

ここで、Xは、酸素、硫黄または置換されたあるいは置換していない窒素であり、Rは水素あるいは炭化水素であり、

前記電子吸引基は、構造(I)における炭素1 - 14、あるいは構造(II)における炭素1 - 13、の2つに結合しており、

前記窒素原子と結合していない前記構造(I)における炭素1 - 14、あるいは構造(II)における炭素1 - 13は、ハロゲン原子、アルキル基、置換されたアルキル基、アルコキシ基、置換されたアルコキシ基、チオアルコキシ基、置換されたチオアルコキシ基、シアノ基、アミノ基、1つまたは2つ置換されたアミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アリールオキシ基、置換されたアリールオキシ基、アリールチオ基、置換されたアリールチオ基、炭素環状芳香族基、置換された炭素環状芳香族基、複素環状芳香族基、置換された複素環状芳香族基、複素環基、または置換された複素環基によって、置換されていないまたは置換されている、

40

を有することを特徴とする発光性の化合物。

【請求項 2 3】

同じアリールアミン基によって炭素原子7と8が置換された構造(I)を有することを特徴とする請求項 2 2に記載の発光性の化合物。

【請求項 2 4】

50

同じアリールアミン基によって炭素原子5と9が置換された構造(I I)を有することを特徴とする請求項22に記載の発光性の化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の背景

本発明はエレクトロルミネッセンス(EL)デバイスの分野に関し、特に、有機発光デバイス(OLED: organic light emitting devices)のための有機材料に関する。

【背景技術】

【0002】

関連技術の記述

有機発光デバイス(OLED)は、通常、インジウム 亜酸化物などの透明導体から通常成っているアノードと、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、またはそれらの合金および他の金属のような低い仕事関数の金属から通常成るカソードとの間にはさまれた有機発光材料層を少なくとも1層有している。バイアスとその電極間に印加されると、陽電荷(正孔)と負電荷(電子)は、アノードとカソードから発光層(luminescent layer)にそれぞれ注入される。正孔と電子は、発光(光放射)するために有機物層で励起子を形成する。

【0003】

多重の有機物層を有する有機発光デバイス(OLED)もまた知られている。多層の有機発光デバイス(OLED)は、アノードに隣接して1つ以上の有機物の正孔輸送層とカソードに隣接して1つ以上の有機物層とを含み、それらは、発光層(放射層: emissive layer)と電子輸送層の両方として機能する。他の構造では、正孔輸送層、発光層、および電子輸送層がその順番でアノードとカソードの間に配置される。

【0004】

ELデバイスのための有機材料は、それらの高いルミネッセンス効率とそれらの高い明るさと回転キャストイングやリソグラフィ印刷(lithographic printing)などによる溶液処理による製造のしやすさにより興味あるものである。一方、純粋な発光性のスペクトルと良い安定性を有する材料を探索することが、より低い駆動電圧とより高い効率を有する有機発光デバイス(OLED)を費用効率よく生産するために、まだ必要である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

発明に関する概要

本発明の目的は、良好な熱および形態学的な安定性を有しELデバイスに適した[5]ヘリセンまたはジベンゾフルオレンに基づく有機材料を供給することである。好ましい実施形態では、これらの材料は、発光特性に加えて、正孔輸送あるいは電子輸送の能力を提供する。これらの材料は、改良された電荷注入の移動性および電荷再結合の特性、および純粋な発光性のスペクトルを有することが期待される。

【課題を解決するための手段】

【0006】

好ましい実施形態では、芳香族アミンは、正孔輸送能力をその主題の化合物に提供するために、[5]ヘリセンあるいはジベンゾフルオレン構造に結合される。代わりに、電子輸送能力をその材料に提供するために、[5]ヘリセンかあるいはベンゾフルオレン構造に電子輸送部分を結合することができる。(限定無しに)オキサジアゾール、チアジアゾール、およびトリアゾール単位などの電子不足種は、この目的のために使用され得る。

【0007】

本発明は、透明なアノード、カソード、そのアノードとカソードとの間にある発光性の

10

20

30

40

50

【 5 】ヘリセンまたはジベンゾフルオレン材料の層を有するエレクトロルミネセンスデバイスとして例示され得る。本発明に従ったエレクトロルミネセンスデバイスは、アノードに隣接した任意の正孔注入層またはカソードに隣接した電子輸送層を含むかもしれない。別の実施形態では、本発明が、発光（光放射 *light emissive*）と正孔輸送能力の両方あるいは発光と電子輸送能力の両方を有する【 5 】ヘリセン化合物あるいはジベンゾフルオレン化合物を包含する。

【 0 0 0 8 】

本発明は、塩基性条件（*basic conditoin*）でリン配位子とパラジウム（0）触媒の存在下で、ジプロモ【 5 】ヘリセン材料またはジベンゾフルオレンをアミノ化することにより、【 5 】ヘリセン化合物あるいはジベンゾフルオレン化合物に基づいた発光性の、正孔輸送有機材料の作製方法を包含する。同様に、【 5 】ヘリセン化合物あるいはジベンゾフルオレン化合物に基づいた発光性の、正孔輸送有機材料は、電子吸引基を付けることによって、またパラジウム（0）触媒によって、合成することができる。

10

【 0 0 0 9 】

この簡潔な概要は、本発明の本質を素速く理解できるように提供された。本発明は、付属図面と以下に示す好ましい実施例の詳細な説明を参照することにより、より完全に理解することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 0 】

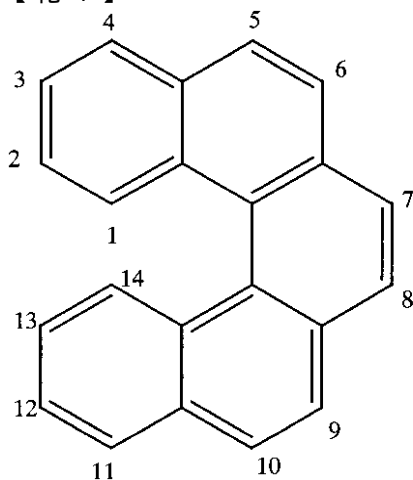
好ましい実施例の詳細な説明

20

【 5 】ヘリセンは、以下の構造を持っている。

【 0 0 1 1 】

【 化 4 】



(I)

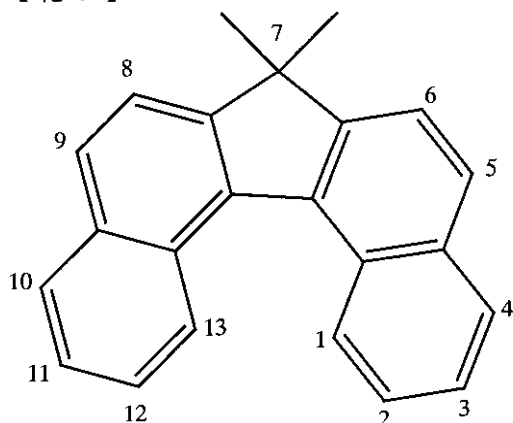
30

【 0 0 1 2 】

ジベンゾフルオレンは、以下の構造を持っている。

【 0 0 1 3 】

【化5】



(II)

10

【0014】

[5]ヘリセン(ジベンゾフェナントレンとも呼ばれる)とジベンゾフルオレンは、両方とも、オルト(ortho)の配置で互いに5個の縮合環を有する。これらの5個の環は、密なパッキングを防ぐ、らせんの非平面状の配置を形成する。

ここで述べたその特別な置換に加えて、正孔輸送あるいは電子輸送性をこの主題の材料に与えるために、上記式(I)における炭素1-14、あるいは式(II)における炭素1-13は、それらの合成で使用される出発物質依存して、あるいは、最終的な材料において望まれる特性を得るために、置換されているあるいは置換されていない。置換基は、制限無しに、ハロゲン原子、アルキル基、置換されたアルキル基、アルコキシ基、置換されたアルコキシ基、チオアルコキシ基、置換されたチオアルコキシ基、シアン基、アミノ基、1つまたは2つ置換されたアミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アリールオキシ基、置換されたアリールオキシ基、アリールチオ基、置換されたアリールチオ基、炭素環状芳香族基、置換された炭素環状芳香族、複素環状芳香族基、置換された複素環状芳香族基、複素環基または置換された複素環基を含む。

20

【0015】

本発明によって使用に適した[5]ヘリセン材料は、あるいは、本発明に一致する誘導体を調製するための出発物質として、この分野で知られている方法を使用することができる。これらには、制限無しに、スチルベンの光環化、*Angewandte Chemie*, vol. 31, No. 8, pp. 1093-95 (1992)およびその参考文献で開示されているジケトンとジビニルベンゼンのディールス-アルダー反応と、*Macromolecules*, vol. 30, No. 25, pp. 8091-93 (1997)およびその参考文献で開示されているジベンゾイルバイアリールの分子内のデオキシ-オレフィン化を含む。ここで開示された置換される化合物の調製における好ましい出発物質として用いられるジプロモヘリセンとジプロモベンゾフルオレンは、ヘリセンおよびベンゾフルオレンのそれぞれの臭素化によって、この分野で知られている方法によって調製することができる。

30

【0016】

6個以上の縮環型ベンゼン環を持っている大きな(higher)ヘリセンは、偏光を回転させる(rotate polarized light)強力な能力があるのが知られている。これらの[6]-[13]ヘリセンは、非線形の光学的応用とELデバイスにおける使用が提案されている。(米国特許6,017,470号公報、およびJPA2000-195673A号公報を参照)。[5]ヘリセンは、強い旋光性の特性を示さないで、これまで、ELデバイスにおいて利用されていない。

40

【0017】

ジベンゾフルオレンは、R.G.ハーヴェイ等が「エナミン(enamine)化学に基づいた多環式化合物の新しい一般合成」*Journal of Organic Chemistry*, vol. 56, pp. 1210-1217およびその参考文献で開示しているような、この分野で知られている方法によって合成されることができる。

50

【0018】

フルオレンと置換されたフルオレンは、ELデバイスにおける使用のために提案されたが、ここで開示されたジベンゾフルオレンのような非平面状のらせん構造を持っていない。

【0019】

本発明による有機発光デバイス(OLED)で使用するための開示された[5]ヘリセンとジベンゾフルオレン材料の利点は、それらがエキシマー(excimer)の形成を抑えるということである。隣接している発光する分子群のパイ軌道(pi-orbital)が相互作用すると、エキサイマの形成が起こり、その結果、求められていない波長における発光(放射emission)ピークが生成する。理論によって束縛されるのを望まないが、それは、開示された材料の非平面状のらせん構造が、隣接している分子群間のパイ結合を引き離し、エキシマ形成を抑える、と信じられている。

10

【0020】

有機発光デバイス(OLED)で使用するために開示された材料の別の利点は、それらの比較的高いガラス遷移温度(Tg)である。低いTg材料は、成膜表面(deposit surface)を容易に再びぬらし(dewet)、処理の間の難かしさとデバイスの不安定性をもたらす。本発明に従った好ましい材料は、約100より大きいTg、より好ましくは、約150より大きいTgを有し、それは、スピン・キャスト、リソグラフィなどによるデバイスの製造を可能にする。このらせん状分子の立体的要求(steric demand)は、結果として溶解度を増加し、その溶液処理のしやすさを高めると信じられる。有機発光デバイス(OLED)の製造では、これらの材料は、溶剤をもちいるきちんとした様式(neat form)で、あるいは重合体のマトリックス中で処理することができる。

20

【0021】

特別に好ましい実施例において、上記の構造(I)、および(II)は、正孔輸送能力を有する電子放出物質を供給するために、アリールアミン基、Ar(Ar')NHによって置換されており、ここで、ArとAr'は同じまたは異なる、置換されたまたは置換されていない、芳香族基であり、例えば、フェニル、ナフチル、ジフェニル、オルト-、メタ-、またはパラ-ターフェニルであり、または、例えば、Ar(Ar')NHがカルバゾールである。この、芳香族基であるArとAr'はそれ自身によって置換され得る。

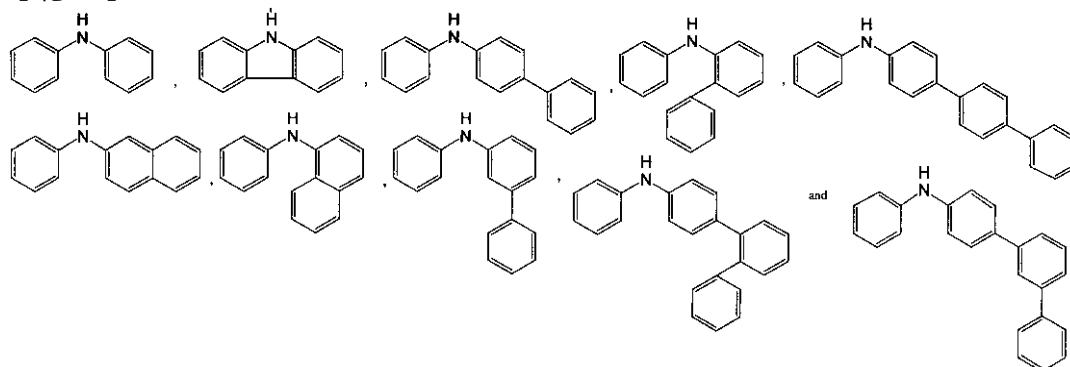
30

【0022】

好ましいアリールアミンの出発物質は、制限なしで下記のものを含む。

【0023】

【化6】



40

【0024】

これらの芳香族アミン基は、窒素原子を介して[5]ヘリセンあるいはジベンゾフルオレンのコアに結合している。アリールアミン正孔輸送部分が本発明に従う電子放出化合物に付けられているところの実施例において、これらの基は、好ましくは、[5]ヘリセンの7と8の位置で、あるいは、ジベンゾフルオレンの5と9位置で置換されている。

電子不足種は、本発明に従うらせん状の化合物に、例えば、オキサジアゾール、チアジ

50

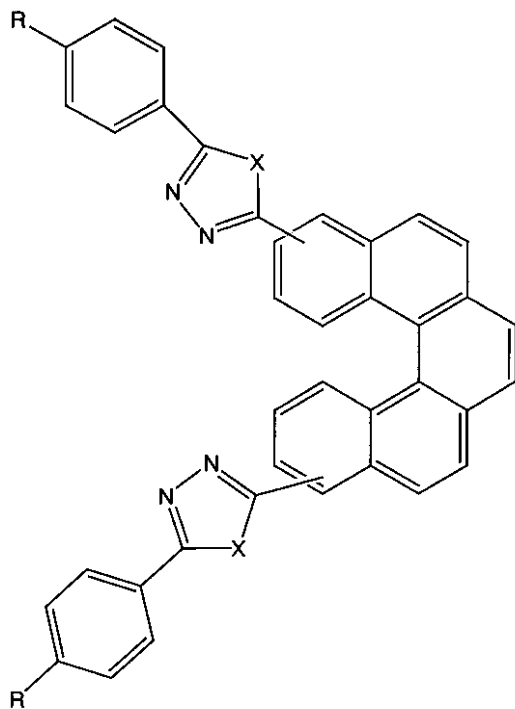
アゾールまたはトリアゾール、ジアリールスルホン、アリールスルホキシド、フッ素化されたアリール、ビフェニル、ジアリールホスフィンオキシド、およびベンゾフェノンを含むに、電子輸送特性を与えるために用いられるかもしれない。

【0025】

好ましい実施例においては、本発明は、以下に示す一般構造の1つに従って電子吸引基を有する、有機物の発光性の電子輸送物質の層を有するELデバイスを含んでいる。

【0026】

【化7】



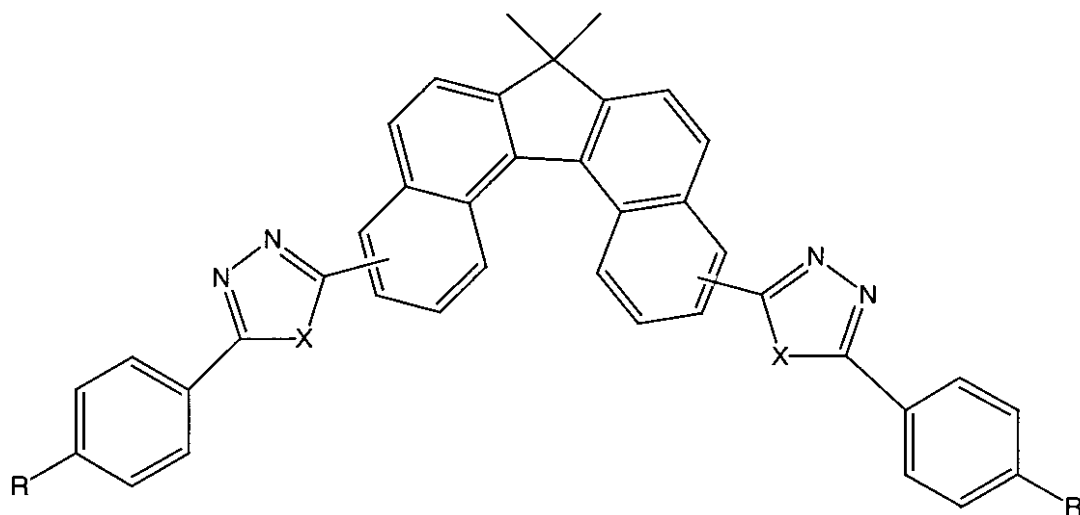
(III)

10

20

30

40



(IV)

【0027】

ここで、Xは、S、OまたはNであり(その窒素原子は置換され得る)、Rが炭化水素である。上記の構造(III)と(IV)において、電子吸引基は、[5]ヘリセンの炭素1-14のいずれかに、あるいは、ジベンゾフルオレンの炭素1-13のいずれかに付けることができる。最も好ましい実施例では、電子吸引基の置換は、[5]ヘリセンの7と8位置、または、ジフルオロベンゼンの5と9位置である。

電子吸引基は、A. Suzuki, et al. N. Chem. Rev. 1995, 95, 2447およびその参照文献で説明されるように、パラジウム(0)の触媒反応を使用

50

することで、標的の [5] ヘリセンあるいはジベンゾフルオレン分子中に組み入れることができる。

【 0 0 2 8 】

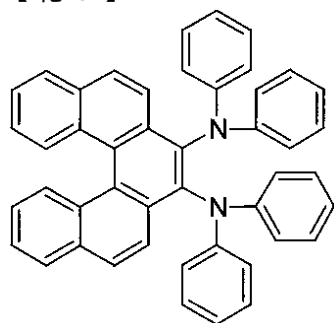
例 1 - 4 は、パラジウム (0) 触媒の接触アミノ化カップリング反応を使用し、ジプロモ・ヘリセンを用いて開始する、7 と 8 の位置でアリールアミン正孔輸送基によって置換された [5] ヘリセン材料の合成を示している。

【 0 0 2 9 】

例 1

【 0 0 3 0 】

【 化 8 】



10

【 0 0 3 1 】

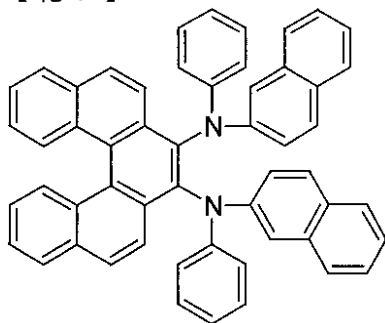
7, 8 - ビス - (N , N ' - ジフェニル) アミノ - [5] ヘリセン (上記に示された構造) を合成するために、丸底フラスコは、7, 8 - ジプロモ [5] ヘリセン (1 m m o l)、ジフェニルアミン (2 m m o l)、t - ブチルオキシドナトリウム (N a O t - B u) (2 . 2 m m o l)、ビス (トリ - t - ブチルホスフィン) パラジウム (0) (0 . 0 2 m m o l) およびオルト - キシレン (2 5 m L) で満たされた。その混合物は一昼夜、窒素中で 1 2 0 で攪拌される。冷却後、混合物はメタノールに注ぎ込まれる。沈殿物はろ過され、水、メタノールで洗浄され、空気で乾燥される。精製は、シリカゲルカラム・クロマトグラフィーによって達成される。

20

例 2

【 0 0 3 2 】

【 化 9 】



30

【 0 0 3 3 】

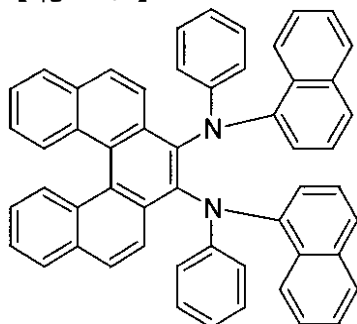
7, 8 - ビス - (N , N ' - フェニル - 2 -) アミノ - [5] ヘリセン (上記に示した構造) は、ジフェニルアミンの代わりに N - フェニル - 2 - ナフチルアミンを使用して、例 1 で記載されたのと同様の方法で合成される。

例 3

【 0 0 3 4 】

40

【化10】



10

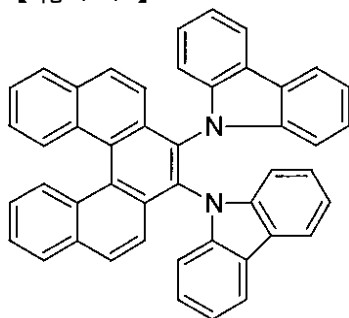
【0035】

7,8-ビス(N,N'-フェニル-1ナフチル)アミノ-[5]ヘリセン(上記に示した構造)は、ジフェニルアミンの代わりにN-フェニル-1-ナフチルアミンを使用して、例1に記載されたのと同様の方法で合成される。

例4

【0036】

【化11】



20

【0037】

7,8-ビス(N,N'-カルバゾリル)-[5]ヘリセン(上記に示した構造)は、ジフェニルアミンの代わりにカルバゾールを使用して、例1に記載されたのと同様の方法で合成される。

30

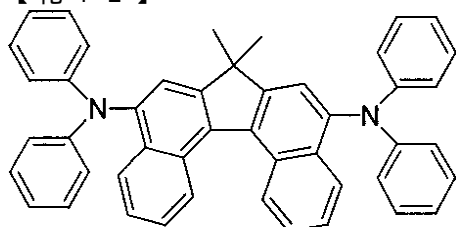
例5-8は、パラジウム(0)触媒による接触アミノ化カップリング反応を使用する本発明のアリールアミン正孔輸送基で置換されたジベンゾフルオレン材料の合成を示す。

【0038】

例5

【0039】

【化12】



40

【0040】

5,9-ビス-(N,N'-ジフェニル)アミノ-7,7-ジメチルジベンゾ[c,g]フルオレン(上記に示された構造)を合成するために、丸底フラスコは、5,9-ジブromo-7,7-ジメチルジベンゾ[c,g]フルオレン(1 mmol)、ジフェニルアミン(2 mmol)、t-ブチルオキシドナトリウム(NaOt-Bu)(2.2 mmol)、ビス(トリ-t-ブチルホスフィン)パラジウム(0)(0.02 mmol)およびオルト-キシレン(25 mL)で満たされた。その混合物は一昼夜、窒素中で120で攪拌される。冷却後、混合物はメタノールに注ぎ込まれる。沈殿物はろ過され、水、メタノールで洗浄され、空気で

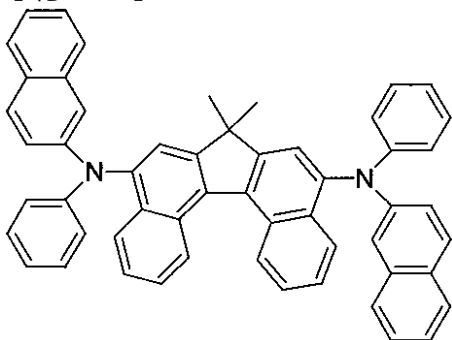
50

乾燥される。精製は、適当な溶出用溶媒を用いて、シリカゲルカラム・クロマトグラフィーによって達成される。

例 6

【 0 0 4 1 】

【 化 1 3 】



10

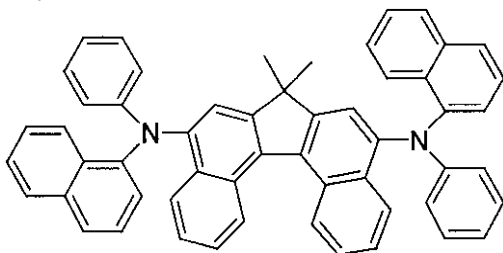
【 0 0 4 2 】

5, 9ビス - (N、N' - フェニル - 2 - ナフチル)アミノ - 7, 7 - ジメチルジベンゾ [c , g] フルオレン (上記に示された構造) は、ジフェニルアミンの代わりに N - フェニル - 2 - ナフチルアミンを使用して、例 5 で記載されたのと同様の方法で合成される。

例 7

【 0 0 4 3 】

【 化 1 4 】



20

【 0 0 4 4 】

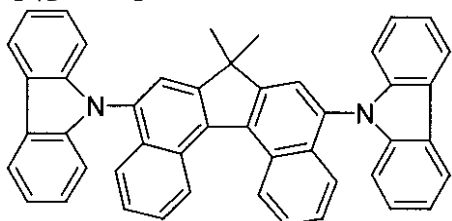
5, 9ビス - (N、N' - フェニル - 1 - ナフチル)アミノ - 7, 7 - ジメチルジベンゾ [c , g] フルオレン (上記に示された構造) は、ジフェニルアミンの代わりに N - フェニル - 1 - ナフチルアミンを使用して、例 5 で記載されたのと同様の方法で合成される。

30

例 8

【 0 0 4 5 】

【 化 1 5 】



40

【 0 0 4 6 】

5, 9 - ビス - (N、N' - カルバゾリル) 7, 7 - ジメチルジベンゾ [c , g] フルオレン (上記に示された構造) は、ジフェニルアミンの代わりにカルバゾールを使用して、例 5 で記載されたのと同様の方法で合成される。

例 9 は、[5] ヘリセンに基づいた発光性の、電子輸送材料を調製するために、パラジウム (0) の触媒作用を用いる Suzuki のカップリング反応の利用を示している。

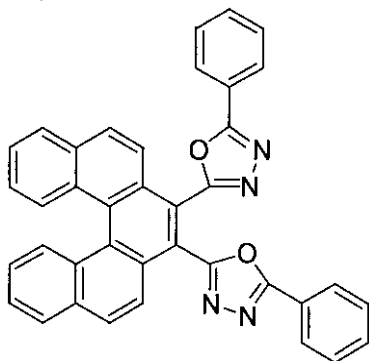
【 0 0 4 7 】

例 9

【 0 0 4 8 】

50

【化16】



10

【0049】

7, 8 - ビス - (2' - (5' - フェニル - 1', 3', 4' - オキサジアゾリル)) - [5]ヘリセン (上記に示された構造) を合成するために、丸底フラスコは、7, 8 - ジブromo [5]ヘリセン (1 mmol)、2 - ホウ酸 - 5 - フェニル - 1', 3', 4' - オキサジアゾリル (2 mmol)、 $(PPh_3)_4Pd(0)$ (2 mol%)。このために、ガス抜きされたトルエンと水溶性の 2 M の Na_2CO_3 (1:1, v/v) で加えられた。反応溶液は窒素中で 2 日間還流された。次に、全ての混合物は、メタノール中に注がれ、未精製の生成物はろ過によって集められる。この生成物はシリカゲル・クロマトグラフィーによって精製される。

20

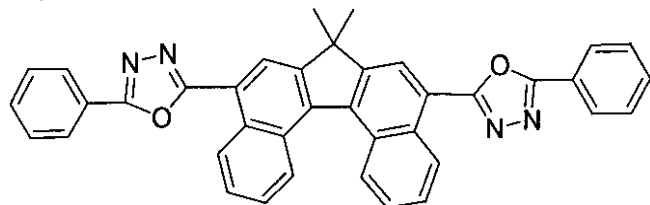
例 10 は、ベンゾフルオレンに電子吸引基をカップリングするために、パラジウム(0)の触媒作用を用いる Suzuki のカップリング反応の利用を示している。

【0050】

例 10

【0051】

【化17】



30

【0052】

5, 9 - ビス(2' - (5' - フェニル - 1', 3', 4' - オキサジアゾリル)) - 7, 7 - ジメチルジベンゾ [c, g] フルオレン (上記に示された構造) は、ジフェニルアミンの代わりに 5, 9 - ジブromo - 7, 7 - ジメチルジベンゾ [c, g] フルオレンを使用して、例 9 で記載されたのと同様の方法で合成される。

図 1 は本発明に従うデバイスを図式的に表現しており、透明基板 1、その基板に隣接したアノード 2、そのアノードに隣接した任意の正孔輸送層 3、[5]ヘリセンあるいはジベンゾフルオレンに基づく発光層 4、この発光層に隣接した任意の電子輸送層 5、およびカソード 6 を含んでいる。これらの層の各々は、類似の組成または機能を有する材料の多重層を有し得る。

40

【0053】

本発明に従ったデバイスは、テレビのスクリーン、コンピュータスクリーン、およびデジタルコピー機やプリンタのためのイメージバー部品などのようなディスプレイへの応用における使用を見いだす。

【0054】

基板 1 のための適当な材料は、ガラス、石英および同様のもの、および重合体 (ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、およびポリスルホンを制限なしで含む) を含んでいる。基板の厚みは、臨界はなく変動することができ、デ

50

バイスの構造的な要求によって、例えば、約 25 ~ 1,000 ミクロン以上までに及ぶことができる。

【0055】

その基板に隣接したアノードは、金属、合金、電気伝導化合物、またはそれらの混合物からなり、特に約 4 電子ボルトかまたはそれより大きい仕事関数ものからなる。アノードの特有の例は、インジウムすず酸化物 (ITO)、酸化スズ、酸化亜鉛、金、プラチナ、電気伝導性炭素、および共役のポリマー、例えば、ポリアニリン、ポリピロール系、および同様のもののような正電荷注入電極を含んでいる。ITO は好ましいものである。アノードの厚みは、約 10 ナノメートルから 1 ミクロンに及ぶことができる。

【0056】

正孔注入層は、1 つ、2 つ、あるいはより多くの当分野で知られている正孔輸送成分を含む 1 層を含むかもしれない。発光層中へ正孔を注入し輸送することができる汎用の既知のいかなる材料でも正孔注入層を形成するために使用され得る。好ましい正孔注入および正孔輸送材料は、ポルフィリン誘導体と芳香族第三アミンを含んでいる。その例は、米国特許第 4,720,432 号公報に開示されており、その開示は参照によって、本発明に包含される。実施例において、発光の / 正孔輸送の層は、正孔輸送層の代わりとして使用することができる。このようにして、正孔輸送層 3 は、任意である。

【0057】

任意の電子輸送層として、あらゆる既知の電子輸送物質も使用することができる。AlQ タイプの材料は、例えば、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムとその誘導体は、特に好ましい。上記説明したように、電子輸送能力は、[5]ヘリセンあるいはジベンゾフルオレン材料に基づいてこの発光層中に組み入れられることができる。したがって、電子輸送層 5 は、任意である。

【0058】

本発明の実施例において、結合された発光の、正孔輸送の、および電子輸送の層の全厚みは、約 1 ミクロン未満であり、望ましくは約 400 オングストロームから約 4000 オングストロームまでであり、電極間を横切って印加される比較的低い電圧下で、効率的に発光を可能にする電流密度を維持するために十分である。層の適当な厚みは、望ましくは約 50 ~ 約 2,000 オングストロームまでであり、より望ましくは、約 400 ~ 1,000 オングストロームである。

【0059】

カソード 6 は、高いあるいは低い仕事関数の金属をも含むいかなる金属からなることもできる。アルミニウム、リチウム、マグネシウム、およびカルシウムは特に好まれる。

【0060】

図 1 の参照番号にふたたび言及すると、本発明に従った有機発光デバイス (OLED) は、その上にパターンされた ITO アノード 2 を有するガラス基板 1 をまずイソプロピルアルコールで 5 分間洗浄し、続いて 5 分間脱イオン水ですすぎ洗いし、再び 5 分間イソプロピルアルコールで洗浄されることによって作られるかもしれない。洗浄された ITO 基板は、真空蒸着チャンパーの基板ホルダー中に配置され、圧力は 2×10^{-6} Pa に減圧される。4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミンは、真空蒸着によって正孔注入層 3 として成膜される。[5]ヘリセン材料の層は、発光層 4 として真空で成膜される。高分子媒体中における電子輸送層 5 は成膜され、続いて、アルミニウムカソード 6 が成膜される。駆動電圧は印加され、そして、純色発光が観測される。

【0061】

[5]ヘリセンとジベンゾフルオレン材料の以上の好ましい実施例とそれらから作られたデバイスは、目的を例示するものであり、本発明を限定するものではなく、それらは、請求項で定義される。

【図面の簡単な説明】

【0062】

10

20

30

40

50

【図 1】 図 1 は本発明に従った E L デバイスの横断面の図である。

【図 1】

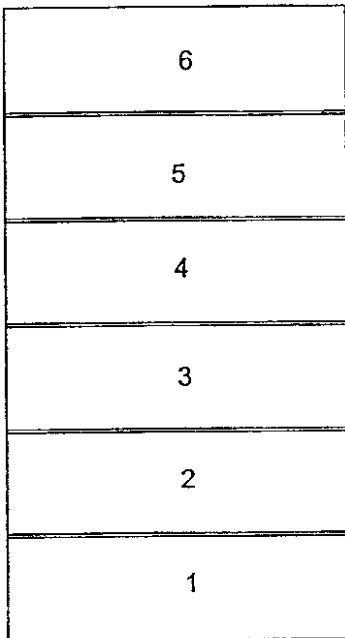


Figure 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/39350
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC(7) : H05B 33/14; C09K 11/06; C07C 209/06, 211/57; C07D 249/08, 271/06, 285/08 US CL : 428/690, 917; 313/504; 252/301.16; 564/404, 426; 548/128, 131, 262.2 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) U.S. : 428/690, 917; 313/504; 252/301.16; 564/404, 426; 548/128, 131, 262.2		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Continuation Sheet		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y	US 5,698,740 A (ENOKIDA et al) 16 December 1997 (16.12.97), column 2, line 51-c. 3, l. 51, c. 5, l. 25-c. 6, l. 9 and c. 13, l. 6-10.	11-15 and 19-21 ----- 16-18 and 22-24
Y	US 5,151,629 A (VANSLYKE) 29 September 1992 (29.09.92), column 13, line 58-c. 21, l. 10.	1, 6 and 11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" last 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
"E"	earlier application or patent published on or after the international filing date	"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
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 20 February 2003 (20.02.2003)		Date of mailing of the international search report 06 MAR 2003
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer Marie K. Yamnitzky Telephone No. (703) 308-0661

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US02/39350

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:

STN/CAS Registry and HCAPLUS files

search "terms": chemical structures (I), (II), (III) and (IV) from claims 19 and 22; chemical structures (I) and (II) from page 4 of description in combination with ?lumines? or fluoresc? or light? (3a) ?emit?

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,IE,IT,LU,MC,NL,PT,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE, ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,M Z,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72) 発明者 チェン, ジャン, ピン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92612 アーバイン, イノベーション ドライブ 1
10, キヤノン デベロップメント アメリカス, インコーポレイテッド内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB06 AB11 AB18 DB03

专利名称(译)	[5] - 用于有机发光器件的-helicene和二苯并芴材料		
公开(公告)号	JP2005513713A	公开(公告)日	2005-05-12
申请号	JP2003552032	申请日	2002-12-10
[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	チエンジャンピン		
发明人	チエン,ジャン,ピン		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/61 C07D209/86 C07D249/08 C07D271/10 C07D271/107 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C07D271/107 C07C211/61 C07C2603/52 C07D209/86 C09K11/06 C09K2211/1003 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1048 C09K2211/1051 H01L51/0055 H01L51/006 H01L51/007 H01L51/0071 H01L51/5012 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.610 C09K11/06.620 C09K11/06.655		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03		
代理人(译)	大冢康弘		
优先权	10/012710 2001-12-12 US		
其他公开文献	JP4035507B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

基于[5]螺旋或二苯并芴的有机材料显示出具有用于电致发光器件的优异性能，包括高稳定性和效率以及低准分子形成。除了发光性能之外，材料可以有利地适于具有空穴传输或电子传输能力。

