

(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2008-511158

(P2008-511158A)

(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	A	4C050
C07D 471/04 (2006.01)	C09K 11/06	645	4C065
C07D 487/14 (2006.01)	C09K 11/06	655	
	C09K 11/06	660	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-529726 (P2007-529726)	(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21日 (2007. 2. 21)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(86) 國際出願番号	PCT/KR2005/003175	(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
(87) 國際公開番号	W02006/080642	(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 (3)

(57) 【要約】

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。

【特許請求の範囲】

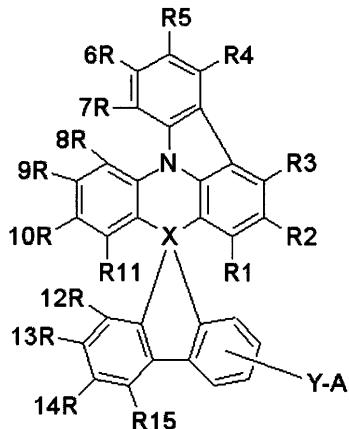
【請求項 1】

第1電極と、発光層と、1層以上の有機物層と、および第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、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んでなる、有機発光素子。

【化1】

[化学式1]



10

20

30

40

50

[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、

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、

Z1およびZ2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、

R1-R11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、

R12-R15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、ここで彼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でき、

また、R7とR8は直接連結したり、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

より 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、

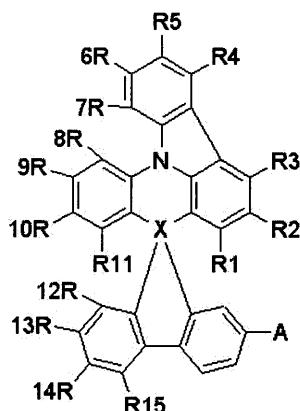
R7 と R8 が、O、S、NR、PR、C=O、CRR' および SiRR' (ここで、R および R' は前記請求項 1で定義した通りである) からなる群より選択される基と共に縮合環を形成するものである、請求項 1に記載の有機発光素子。

10

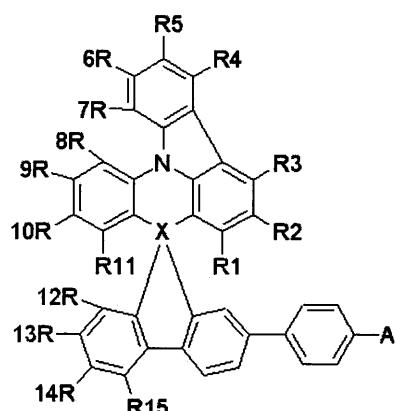
【請求項 3】

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

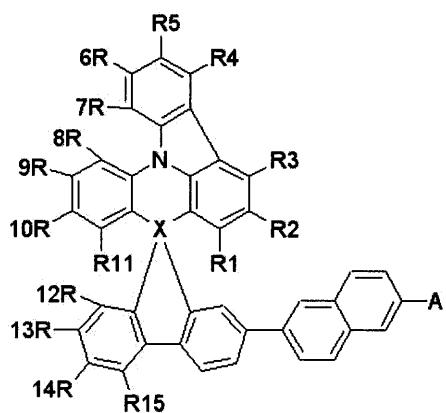
【化 2】



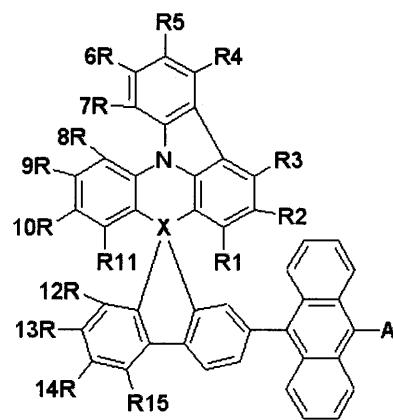
[化学式 2]



[化学式 3]



[化学式 4]



[化学式 5]

20

30

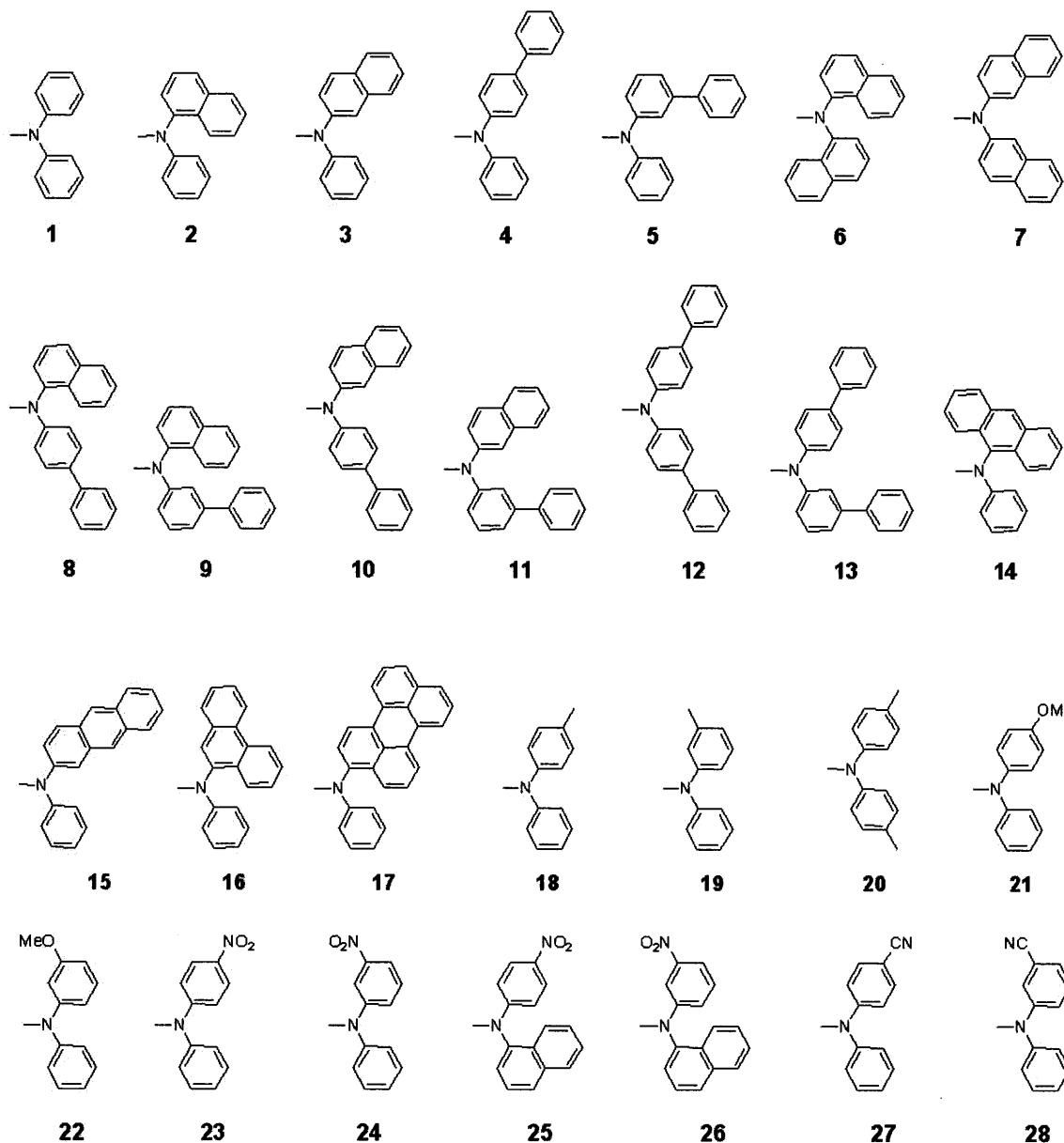
40

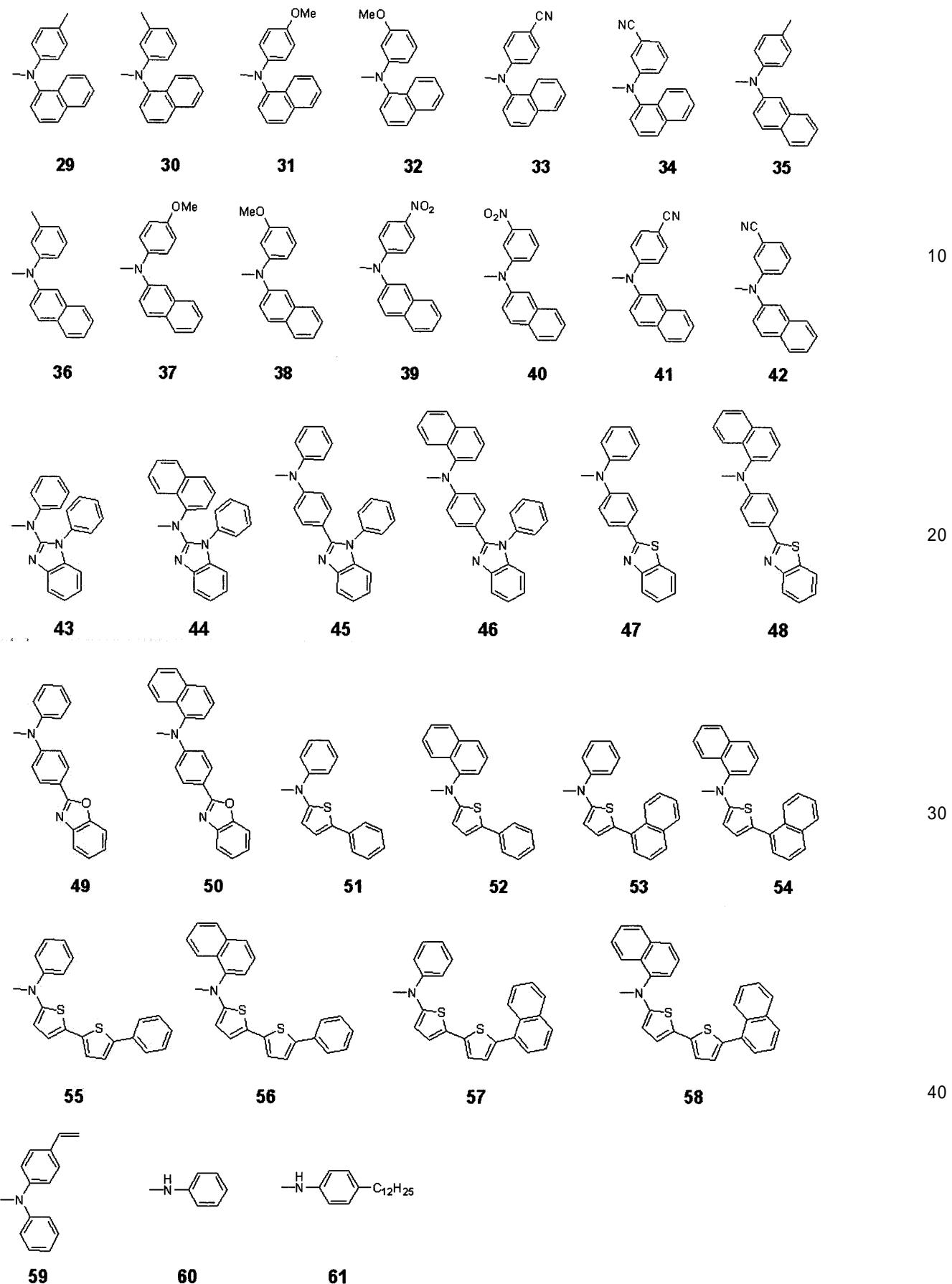
[上記式において、A は請求項 1で定義したことと同一である。】

【請求項 4】

前記化学式 1で A 基が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。

【化 3】





【請求項 5】

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、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んでなるものである

、請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 6】

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、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んでなるものである、請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 7】

有機物層が正孔注入と正孔輸送の両方を兼ね備えた層を含んでなり、該層が前記化学式 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んでなるものである、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。

【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。

【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。

【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 NPB 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には、有機発光素子内に注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 P E D O T : P S S の場合、発光層物質として用いられる有機物の

10

20

30

40

50

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。

【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。

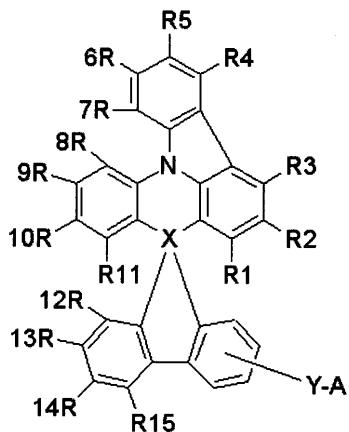
【技術的解決方法】

【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】

[化学式1]



前記化学式1において、

XはCまたはS_iであり、

Aは-NZ₁Z₂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、

Z₁およびZ₂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

10

20

30

40

50

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、

R₁～R₁₁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、

R₁₂～R₁₅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、ここで彼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でき、

また、R₇とR₈は直接連結したり、O、S、N R、P R、C=O、C R R'およびS i R R'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Z₁およびZ₂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、アントラセニル、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、ピロル、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R₁～R₁₅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。

【0016】

好ましい前記化学式1のR₁～R₁₅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、スチルベンなどの単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

10

20

30

40

50

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。

【0018】

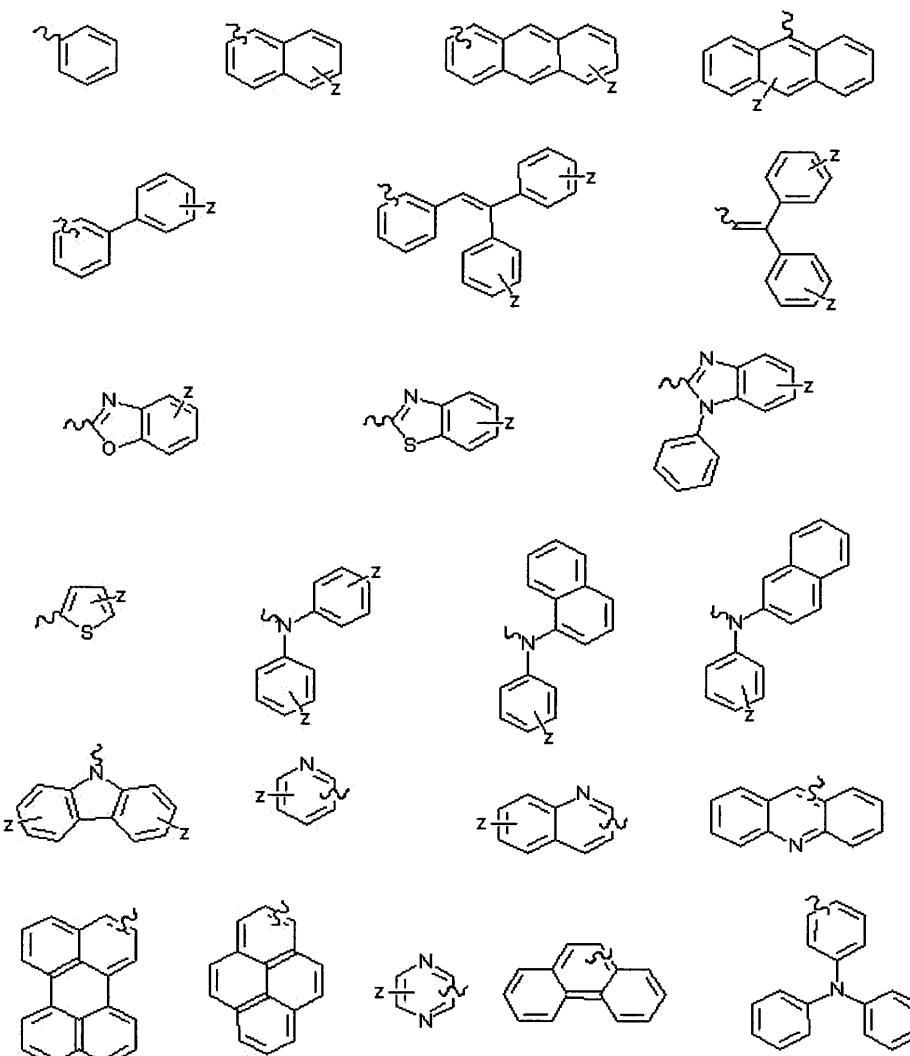
前記化学式1のR1～R15中の複素環基の例としては、チオフェン基、フラン基、ピロル基、イミダゾール基、チアゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、トリアゾール基、ピリジル基、ピラダジン基、キノリニル基、イソキノリン基、アクリジン基などがあるが、これらだけに限定されるものではない。

10

【0019】

前記例の以外に、前記化学式1のR1～R15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。

【化2】



30

40

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、アリール基および複素環基の具体的な例としては、前述したR1～R15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

50

R 8 は直接連結したり、O、S、N R、P R、C = O、C R R' および S i R R' (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。

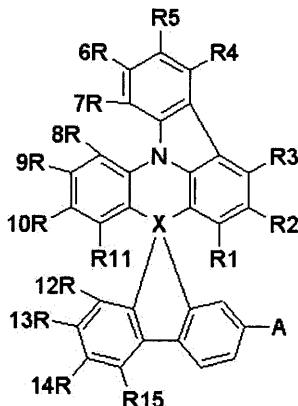
【0021】

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 S i であって、R 7 と R 8 は直接連結したり、O、S、N R、P R、C = O、C R R' および S i R R' (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。

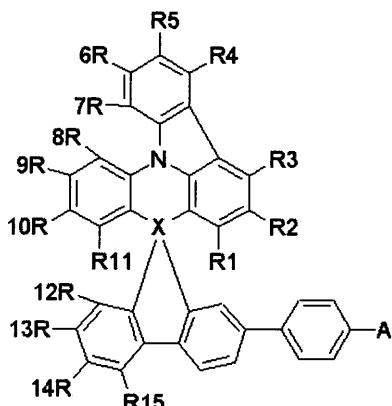
【0022】

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。 10

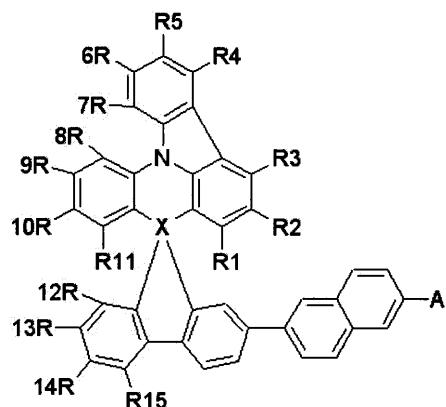
【化 3】



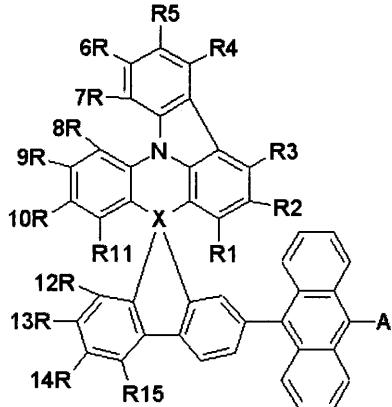
[化学式 2]



[化学式 3]



[化学式 4]



[化学式 5]

前記式において、

A は化学式 1 で定義したものと同一である。

【0023】

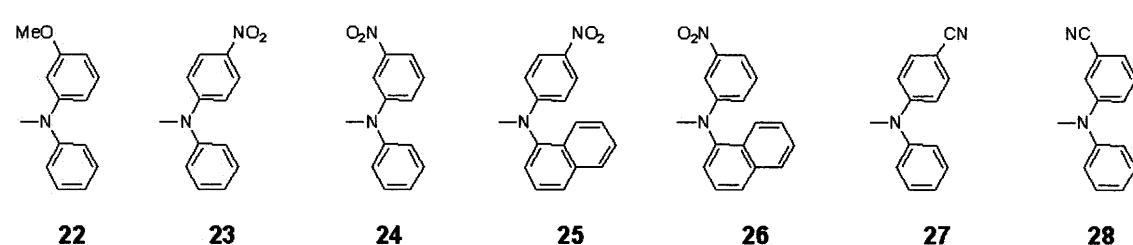
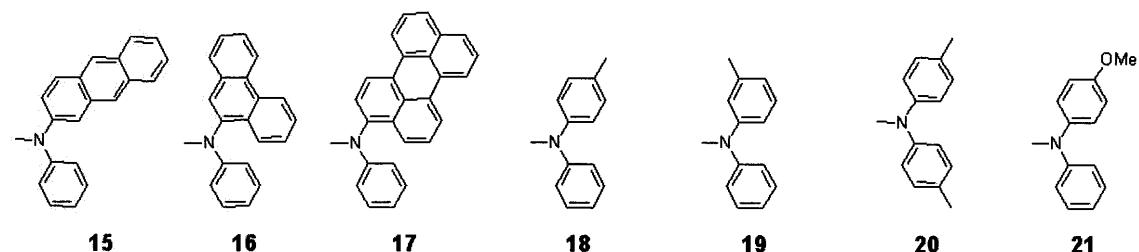
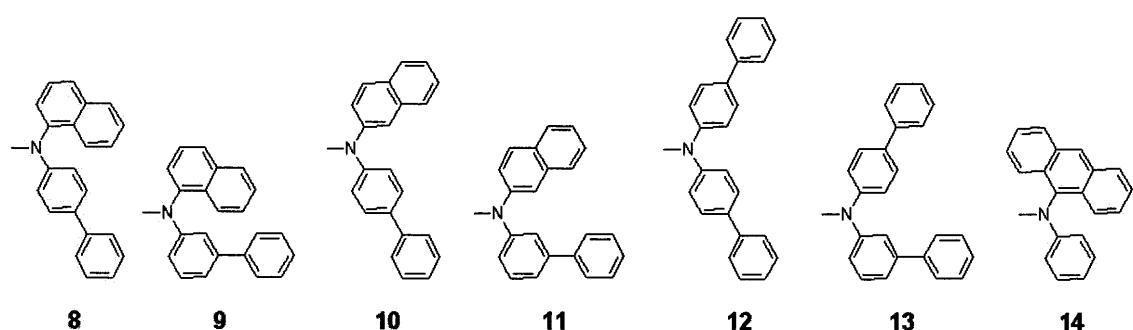
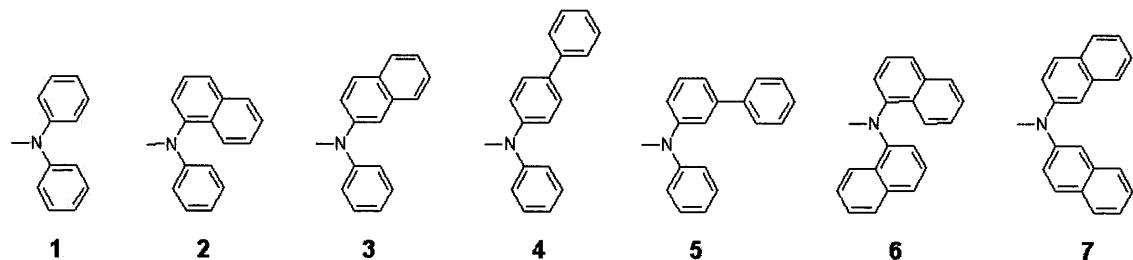
化学式 1 の A 基として、好ましくは下記の基があるが、これらだけに限定されるものではない。

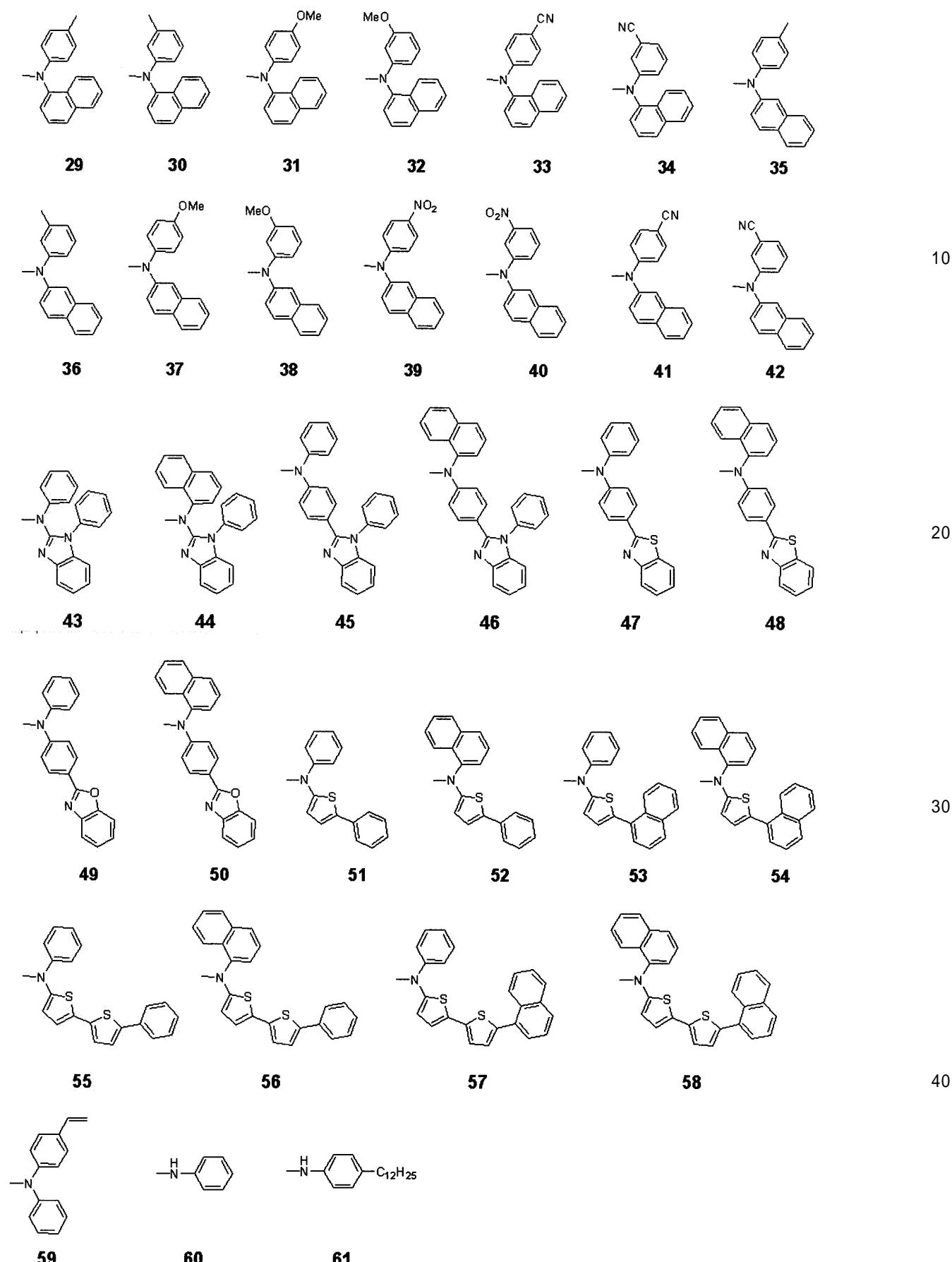
【0024】

化学式 2 ~ 化学式 5 と下の A 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 と下記基 1 が用いられた化合物を化合物 2 - 1 と称する。 20 30 40

【化4】

[A基]





【 0 0 2 5 】

以下、本発明について詳細に説明する。

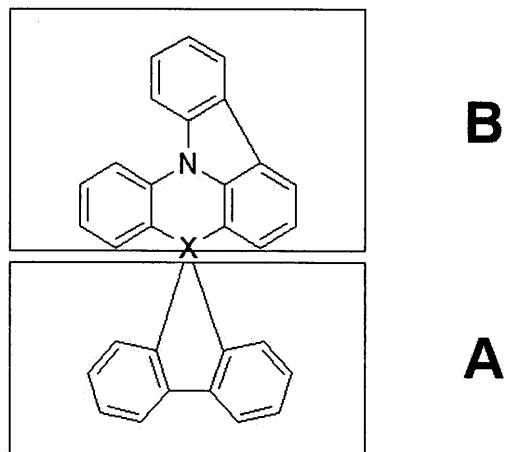
【 0 0 2 6 】

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のR1～R15およびZ1とZ2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～R15およびZ1とZ2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て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非対称（例えば、Aをコア構造の一側にのみ固定）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することができ、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～Z2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・バンドギャップを細かく調節可能であり、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5.47eV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2-2の化合物のバンドギャップは相変らず3.18eVとして、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2.29eV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2-2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る。例えば、化学式2-2の化合物はガラス遷移温度が129°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、スピノコーティング、ディップコーティング、インクジェットプリンティング、スクリーンプリンティング、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2-2の化合物は、素子の製造工程中に用いられる溶媒、例えば、キシレン、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に非常に優れているだけでなく、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

50

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。

【0042】

本発明の有機発光素子の有機物層は、断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であって、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。

20

【0043】

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増発法(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。

30

【0044】

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】

【0045】

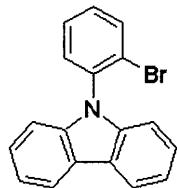
前記化学式1として代表される有機化合物の合成方法とこれを用いた有機電気発光素子の製造は、以下の実施例および比較例によってより具体的に説明される。しかし、これらの実施例は本発明を例示するためのものであって、本発明の範囲がこれらだけに限定されるものではない。

【0046】

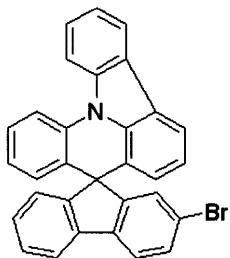
前記化学式1に表示される化合物の合成のために、下記化学式a～cの化合物を出発物質として用いることができる。

40

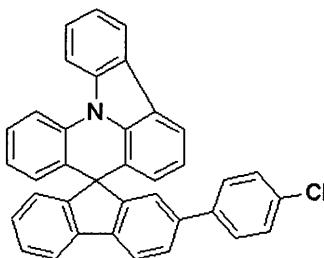
【化6】



[化学式 a]



[化学式 b]



[化学式 c]

10

【0047】

<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、1.672 g、10 mmol)、1-ブロモ-2-ヨードベンゼン(1-bromo-2-iodobenzene、1.5 ml、12 mol)、炭酸カリウム(K₂CO₃、2.7646 g、20 mmol)、ヨウ化銅(CuI、95 mg、0.5 mmol)およびキシレン25 ml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(800 mg、25%収率)を得た。MS: [M+H]⁺ = 323。

20

【0048】

<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4.19 g(13 mmol)を精製したTHF 50 mlに溶かした後に-78°Cでn-BuLi(2.5 M in hexane)4.8 ml(12 mmol)をゆっくり滴加した。同一温度で45分間攪拌した後、2-ブロモ-9-フルオレノン2.59 g(10.0 mmol)を加えた。同一温度で1時間攪拌した後、常温に温度を上げて2時間さらに攪拌した後、NH₄Cl水溶液で反応を終了した。エチルエーテルを加えて有機物を抽出した後、水を除去した後に有機溶媒も除去して金色の固体を得た。得られた固体をエタノールに分散させ、攪拌した後に濾過し、真空乾燥して4.5 gの中間体を得た。得られた固体を40 mlのアセト酸に分散させた後に濃い硫酸12滴を加えて3時間の間還流した。常温に冷却した後、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3.98 g(82.2%収率)の生成物を得た。MS: [M+H]⁺ = 484。

30

【0049】

<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(5.0 g、10.32 mmol)をTHF 40 mlに完全に溶かし、4-クロロ-フェニルボロン酸(2.42 g、15.48 mmol)、2 M 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)(0.31 mmol、0.36 g)、エタノール10 ml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(4.97 g、93%収率)を得た。MS: [M+H]⁺ = 515。

40

【0050】

<実施例1> 化学式2-2として示される化合物の製造

化学式b(3.0 g、6.19 mmol)、N-フェニル-1-ナフチルアミン(N-phenyl-1-naphthylamine、1.5 g、6.81 mmol)をトルエン50 mlに溶解させ、tert-ブトキシドナトリウム(sodium t-butoxide、0.89 g、9.3 mmol)、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム(

50

0) ($Pd(dbu)_2$ 、0.07 g、0.124 mmol)、50 wt% トリ-tert-ブチルホスフィン (tri-*t*-butylphosphine、0.09 ml、0.186 mmol) 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結させて、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、エタノールで再結晶化して真空乾燥して化合物 (2.0 g、収率 52%)を得た。MS : [M + H]⁺ = 622。

【0051】

<実施例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、9.69 mmol)、N-フェニル-1-ナフチルアミン (N-phenyl-1-naphthylamine、2.3 g、10.5 mmol) をトルエン 50 ml に溶解させ、*tert*-ブトキシドナトリウム (sodium *t*-butoxide、3.02 g、31.5 mmol)、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム (0) ($Pd(dbu)_2$ 、0.217 g、0.121 mmol)、50 wt% トリ-*t*-tert-ブチルホスフィン (tri-*t*-butylphosphine、0.13 ml、0.315 mmol) 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結させて、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、エタノールで再結晶化して真空乾燥して化合物 (4.2 g、収率 62%)を得た。MS : [M + H]⁺ = 698。

【0052】

<実施例3> 有機発光素子の製造

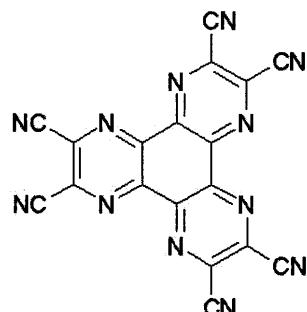
ITO (indium tin oxide) が 1000 の厚さで薄膜コーティングされたガラス基板 (corning 7059 glass) を洗剤を溶かした蒸溜水に入れて超音波で洗浄した。この時、洗剤としてはフィッシャー社 (Fischer Co.) 製のものを用い、蒸溜水としてはミリポア (Millipore Co.) 製のフィルタで 2 回こした蒸留水を用いた。ITO を 30 分間洗浄した後、蒸溜水で 2 回繰り返して超音波洗浄を 10 分間進行した。蒸溜水洗浄が終わった後、イソプロピルアルコール、アセトン、メタノールなどの溶剤で超音波洗浄して乾燥させた後、プラズマ洗浄機に移送させた。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

【0053】

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した。

【化7】

[HAT]



【0054】

前記層上に前記化学式 2-2 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

10

20

30

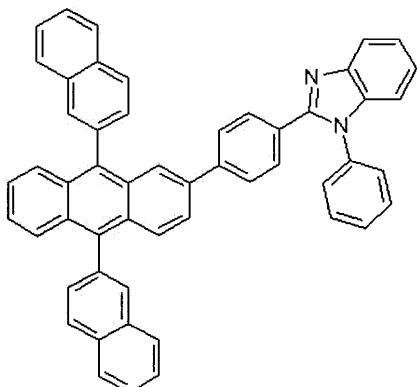
40

50

。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。

【化 8】

[電子輸送層物質]



10

【0055】

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 厚さのアルミニウムを蒸着して陰極を形成した。

【0056】

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、陰極のフッ化リチウムは 0.3 / sec、アルミニウムは 1.5 ~ 2.5 / sec の蒸着速度を維持した。蒸着時の真密度は $1 \sim 3 \times 10^{-7}$ で維持した。

20

【0057】

製造された素子は順方向電流密度 100 mA / cm² で 9.74 V の電界を示し、1.63 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。

【0058】

<実施例 4> 有機発光素子の製造

30

正孔輸送層として化学式 2-2 の化合物の代わりに化学式 3-2 の化合物を用いたことを除いた他の条件が実施例 3 と同一に素子を製作した。

【0059】

製造された素子は順方向電流密度 100 mA / cm² で 8.59 V の電界を示し、1.79 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 3-2 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。

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明は、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特定の化合物を用いることによって、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。

40

【図面の簡単な説明】

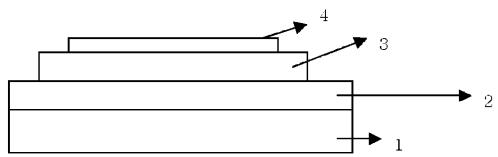
【0061】

【図 1】図 1 は、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】図 2 は、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。

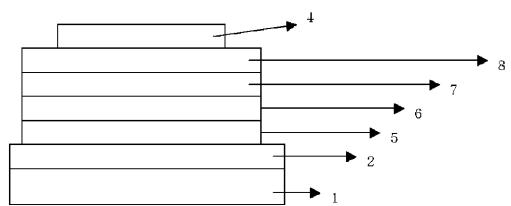
【図1】

[Fig. 1]



【図2】

[Fig. 2]



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2005/003175
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	1-7
P, A	US2004/0219386 2004.11.04 Canon Kabushiki Kaisha see the whole document	1-7
A	US06630254 2003/10/07 National Research Council of Canada see the whole document	1-7
A	US06605373 2003/08/12 Dow Global Technologies Inc see the whole document	1-7
A	EP01310539 2003/05/14 Sumitomo Chemical Company, Limited see the whole document	1-7
<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

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	C 0 9 K 11/06	6 9 0
	C 0 7 D 471/04	1 0 2
	C 0 7 D 487/14	

(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,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 チョ、ウク、ドン
大韓民国テジョン、メトロポリタン、シティ、ユソン グ、ジョンミン ドン、464-1、エキ
スポート、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、ユソン グ、ドリョン ドン、381-42、エル
ジー、ケミストリー、アパート、7-403

(72) 発明者 ジヨン、ビュン、スン
大韓民国ソウル特別市、グワナク グ、シリム、5-ドン、テヨン、アパート、1006

(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、グワイ ドン、211-38

(72) 発明者 ヨン、ソク、ヒー
大韓民国テジョン、メトロポリタン、シティ、ユソン グ、ソンガン ドン、ソンガン、グリーン
、アパート、302-904

(72) 発明者 ムン、ジェ、ミン
大韓民国テジョン、メトロポリタン、シティ、ユソン グ、ドリョン ドン、エルジー、ケミスト
リー、ドミトリリー、3-507

F ターム(参考) 3K107 AA01 CC04 CC12 CC21 CC24 DD71 DD72 DD78 DD79
4C050 AA01 AA08 BB08 CC08 DD02 EE06 FF10 GG01 HH01
4C065 AA03 AA18 BB04 CC01 DD01 EE02 HH01 JJ01 KK01 LL01
PP03

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 (3)		
公开(公告)号	JP2008511158A	公开(公告)日	2008-04-10
申请号	JP2007529726	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	チョウクドン キムジユン ジョンビュンスン リーミンジョン ヨンソクヒー ^{ヨンソクヒー} ムンジェミン		
发明人	チョ、ウク、ドン キム、ジ、ユン ジョン、ビュン、スン リー、ミン、ジョン ヨン、ソク、ヒー ^{ヨンソクヒー} ムン、ジェ、ミン		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D471/04 C07D487/14		
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.A C09K11/06.645 C09K11/06.655 C09K11/06.660 C09K11/06.690 C07D471/04.102 C07D487/14		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD71 3K107/DD72 3K107/DD78 3K107/DD79 4C050/AA01 4C050/AA08 4C050/BB08 4C050/CC08 4C050/DD02 4C050/EE06 4C050/FF10 4C050/GG01 4C050/HH01 4C065/AA03 4C065/AA18 4C065/BB04 4C065/CC01 4C065/DD01 4C065/EE02 4C065/HH01 4C065/JJ01 4C065/KK01 4C065/LL01 4C065/PP03		
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	JP4782131B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种有机发光装置，包括第一电极，发光层，一个或多个有机材料层和堆叠状态的第二电极，其中有机材料层中的一个或多个层是由以下化学式1表示的化合物，提供一种有机发光器件，其包含其中引入有热固性或光固化官能团的化合物。

