

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4813487号
(P4813487)

(45) 発行日 平成23年11月9日 (2011. 11. 9)

(24) 登録日 平成23年9月2日 (2011. 9. 2)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 D

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 B

C O 7 D 471/10 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 9 O

C O 7 D 471/10 1 O 1

C O 7 D 471/10 C S P

請求項の数 6 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2007-529725 (P2007-529725)
 (86) (22) 出願日 平成17年9月23日 (2005. 9. 23)
 (65) 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)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2005/003174
 (87) 国際公開番号 W02006/080641
 (87) 国際公開日 平成18年8月3日 (2006. 8. 3)
 審査請求日 平成19年2月27日 (2007. 2. 27)
 (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)

前置審査

(73) 特許権者 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国・ソウル・150-721・ヤン
 グデウングポ-グ・ヨイド-ドング・20
 (74) 代理人 100075812
 弁理士 吉武 賢次
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100094640
 弁理士 紺野 昭男
 (74) 代理人 100107342
 弁理士 横田 修孝
 (74) 代理人 100109841
 弁理士 堅田 健史

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) 【特許請求の範囲】

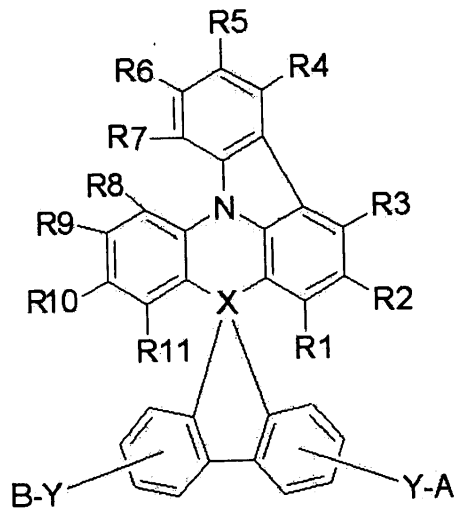
【請求項 1】

有機発光素子であって、

第1電極と、発光層と、1層以上の有機物層と、及び第2電極とを備えてなり、

前記有機物層中1層以上が、下記化学式1の化合物を含んでなる、有機発光素子。

【化 1】



【化学式 1】

〔前記化学式 1 において、

X は C 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、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、

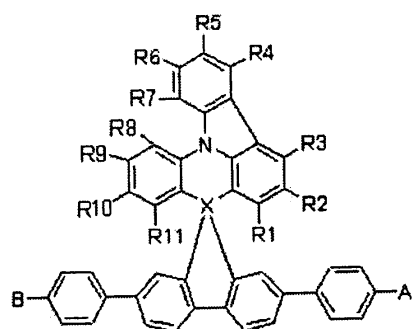
Z 1 ～ Z 4 は各々独立的に各々、水素；炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素；芳香族炭化水素；ニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素および複素環基からなる群より選択される 1 つ以上の置換基で置換された芳香族炭化水素；芳香族炭化水素で置換されたシリコン基；複素環基；ニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素および複素環基からなる群より選択される 1 つ以上の置換基で置換された複素環基；または芳香族炭化水素で置換されたホウ素基であり、

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る。

【請求項 2】

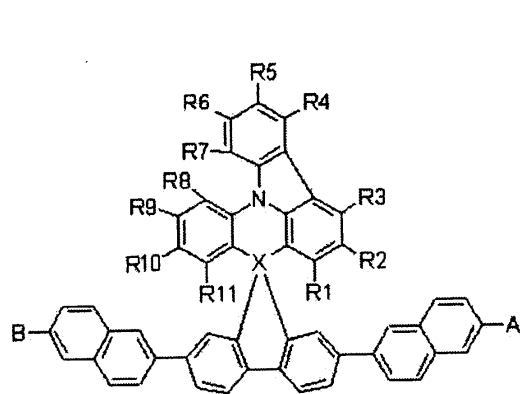
前記化学式 1 の化合物が、下記化学式 3 乃至化学式 5 のうちのひとつで表される化合物である、請求項 1 に記載の有機発光素子。

【化 2】

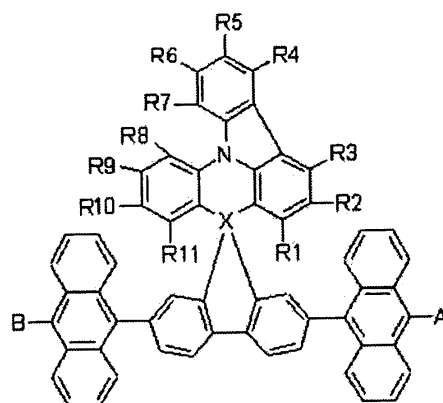


10

〔化学式 3〕



〔化学式 4〕



〔化学式 5〕

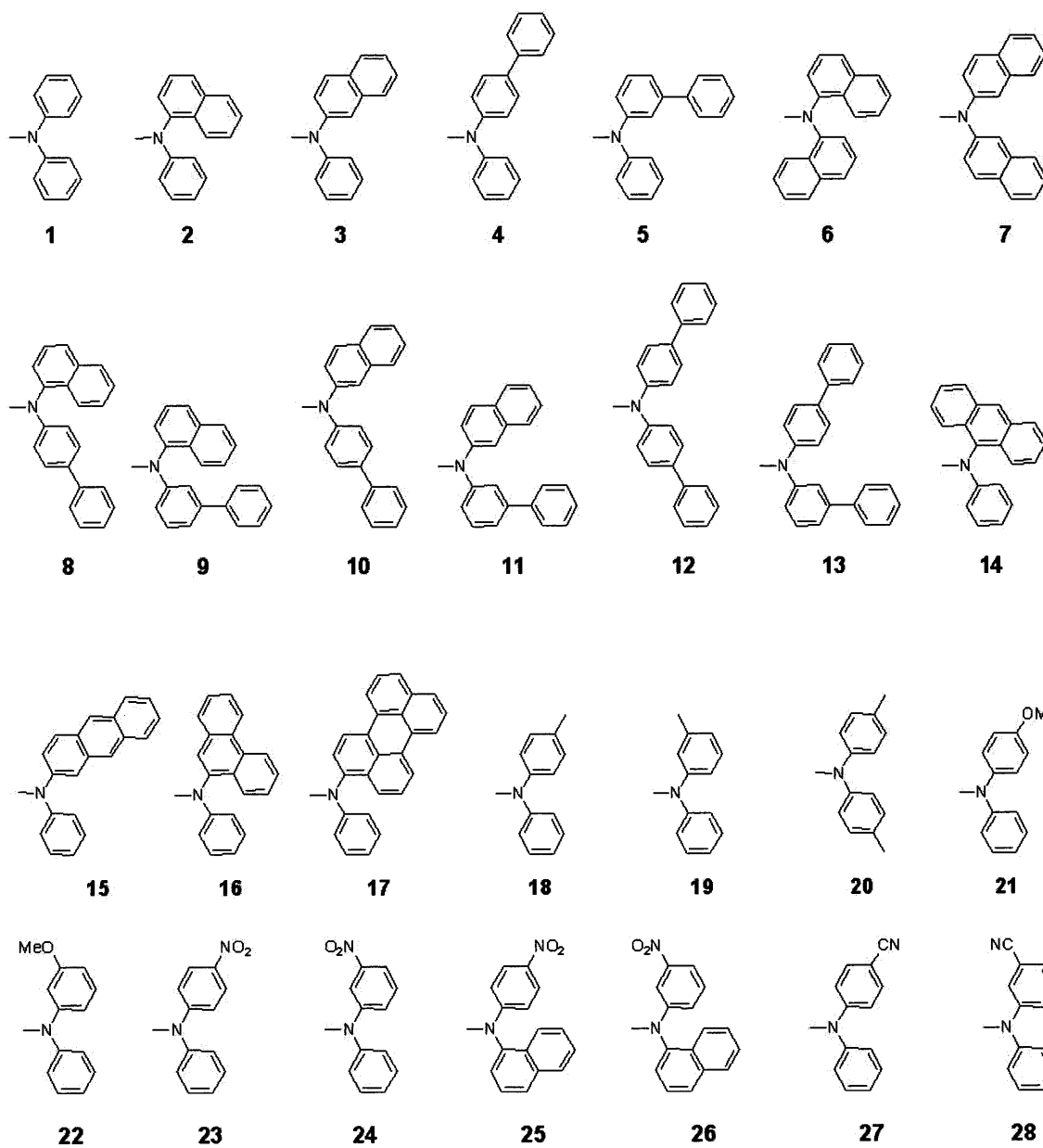
20

【請求項 3】

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。

30

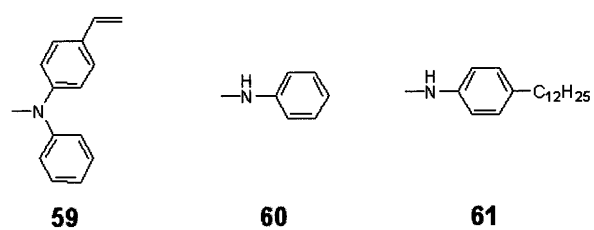
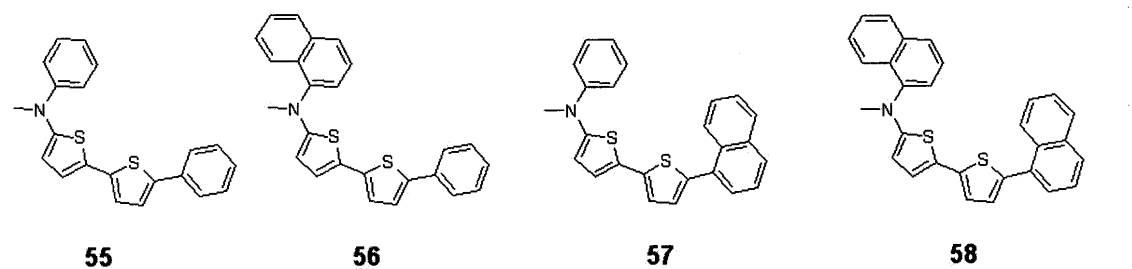
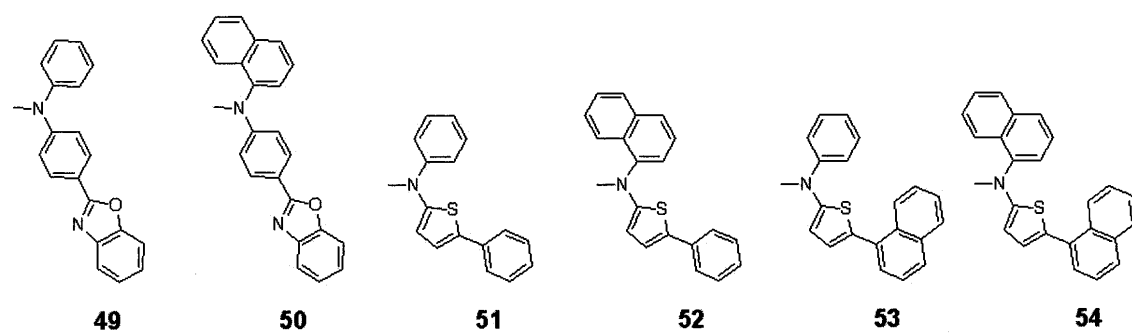
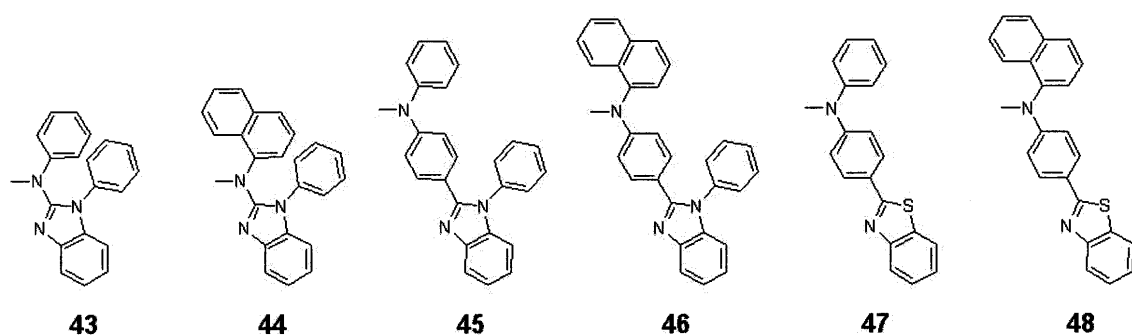
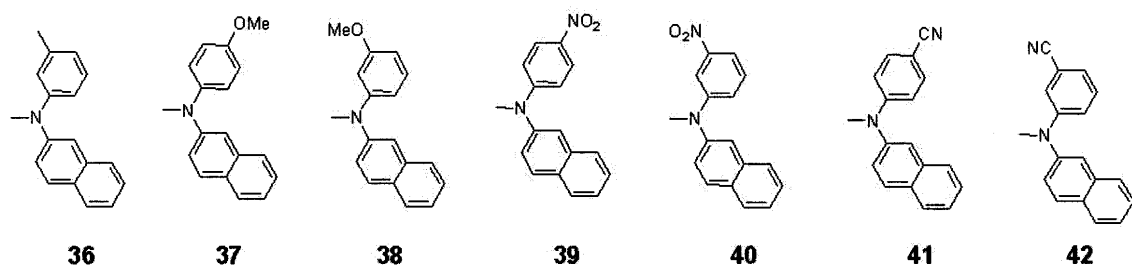
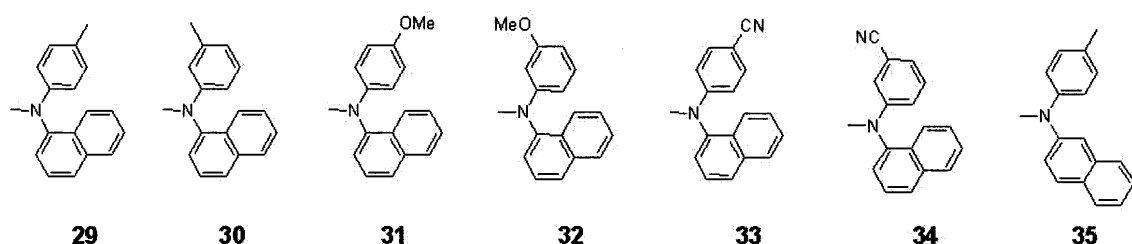
【化 3】



10

20

30



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 の化合物を含んでなる、請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 5】

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】

10

【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。

20

【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。

30

【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℃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。

40

【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

50

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。

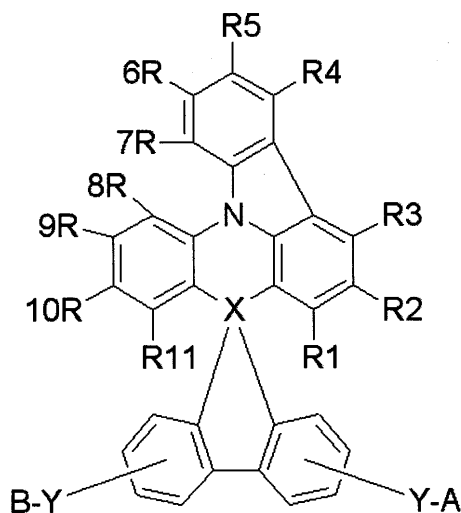
【技術的解決方法】

【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Si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、

10

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。

20

【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。

30

【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。

40

【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】

前記化学式1のR 1～R 11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が、これらだけに限定されるものではない。

【0017】

50

前記化学式 1 の R 1 ～ R 11 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。

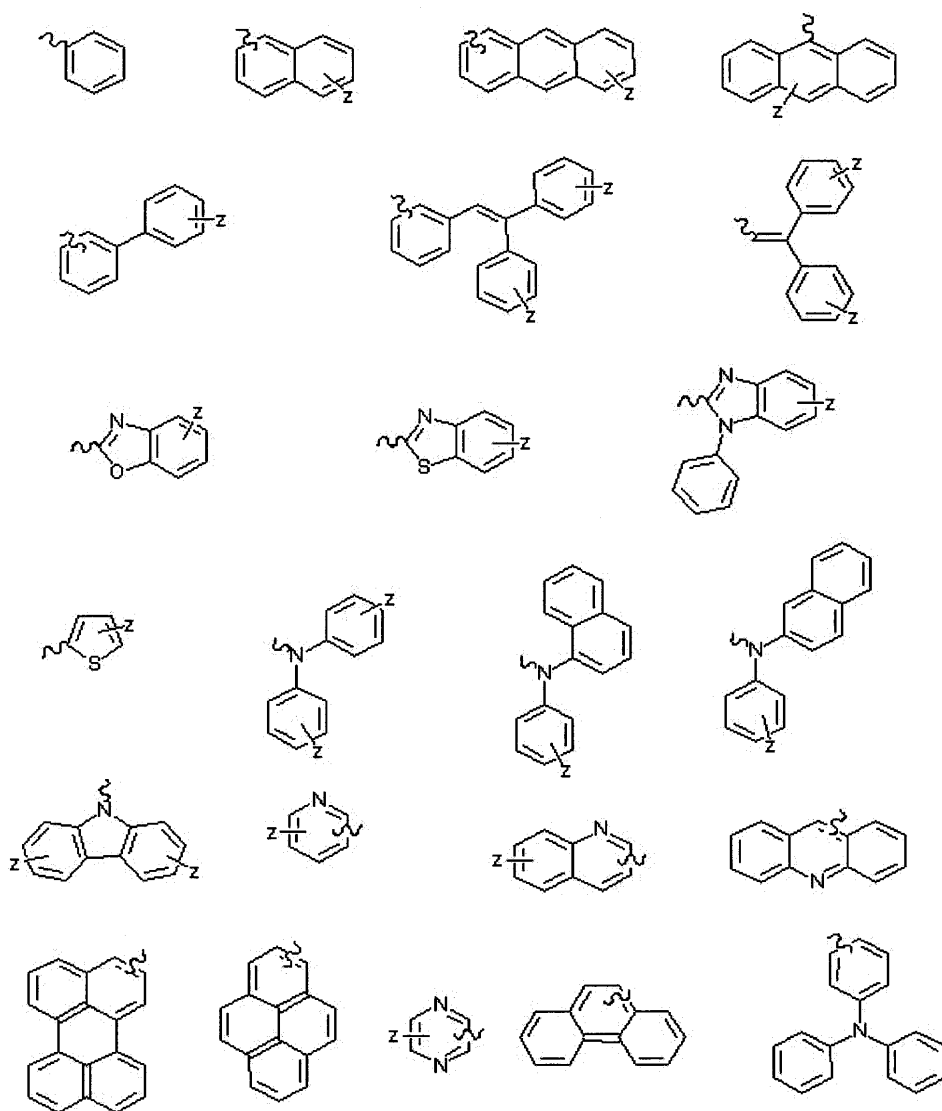
【0018】

前記化学式 1 の R 1 ～ R 11 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 R 1 ～ R 11 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】



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、複素環基の具体的な例としては、前述した R 1 ～ R 11 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、R 7 と R 8 は直接連結するか、O、S、NR、PR、C=O、CRR' および SiRR' (ここ

10

20

30

40

50

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。

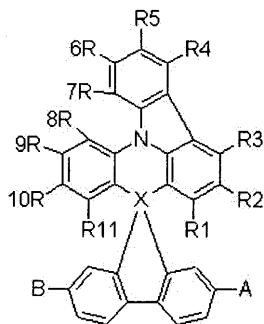
【0021】

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。

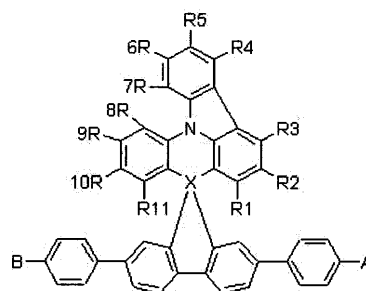
【0022】

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。

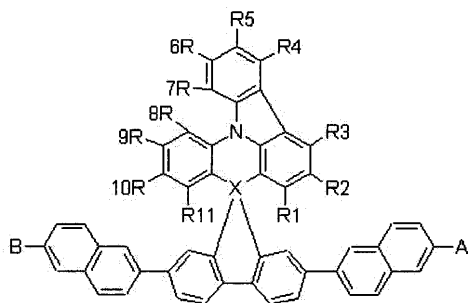
【化3】



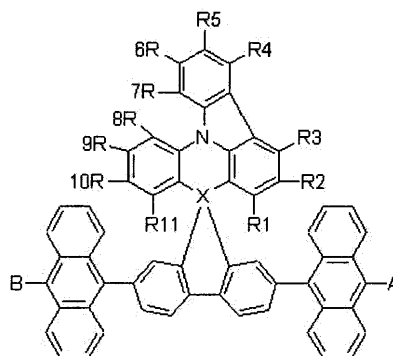
【化学式 2】



【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

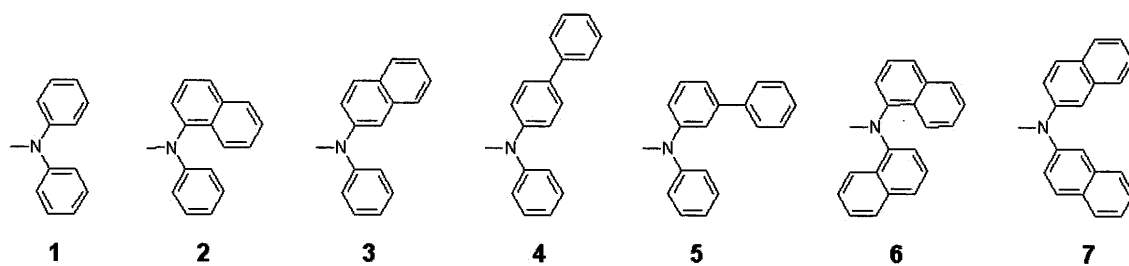
20

30

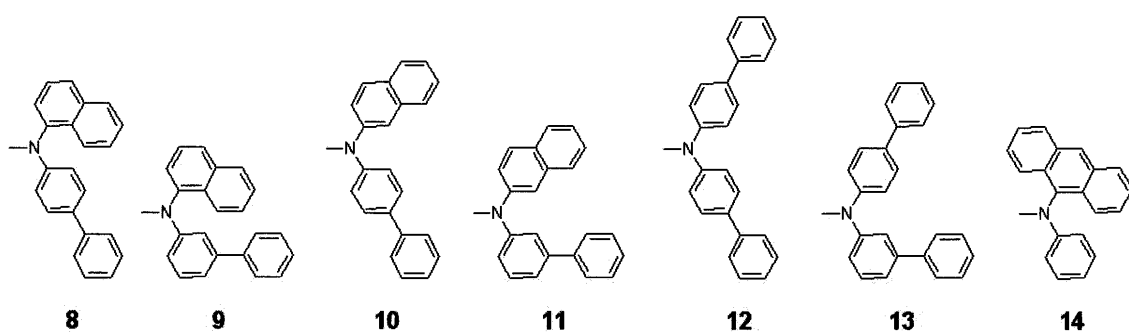
40

【化 4】

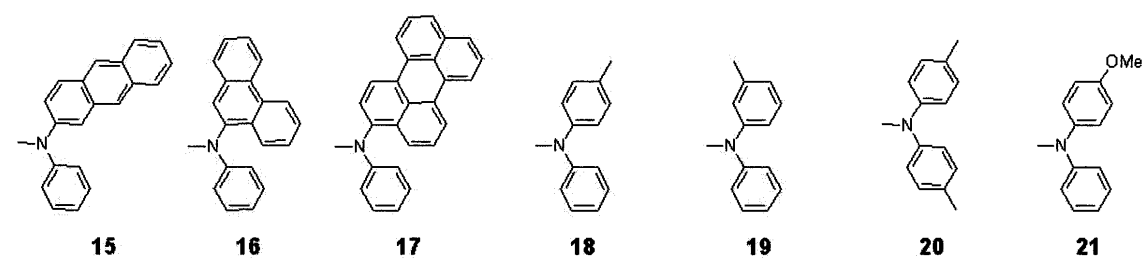
[A基およびB基]



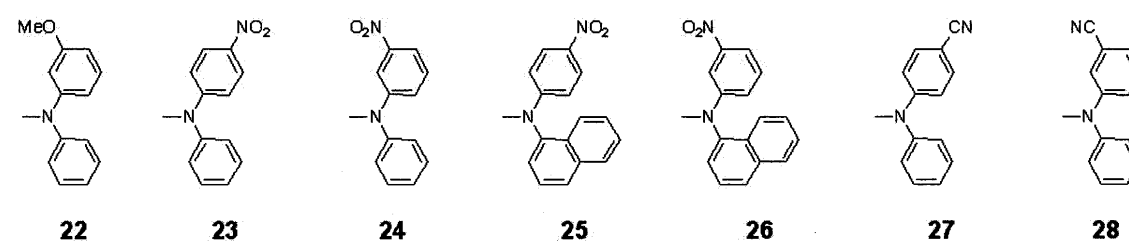
10

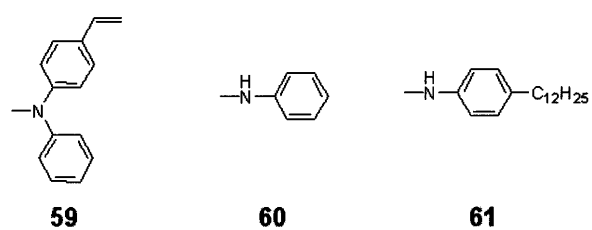
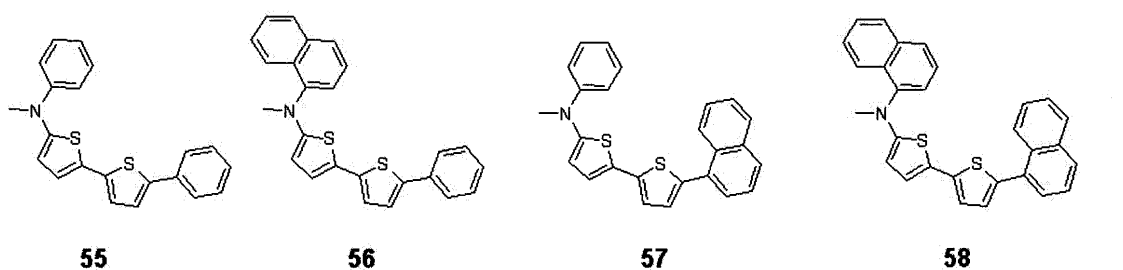
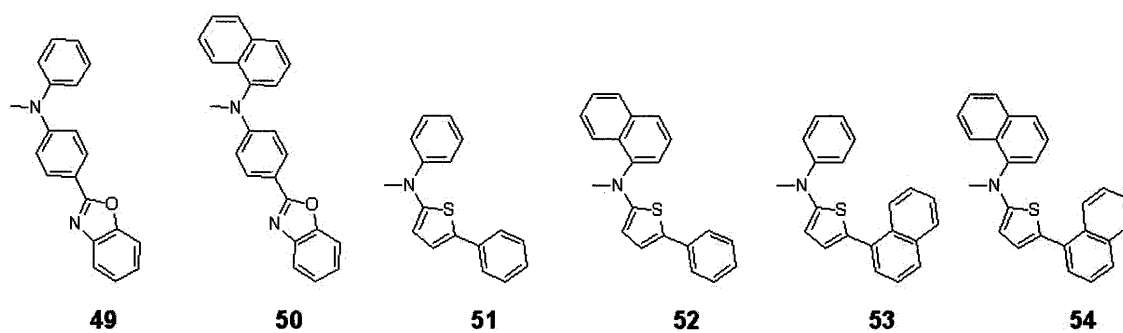
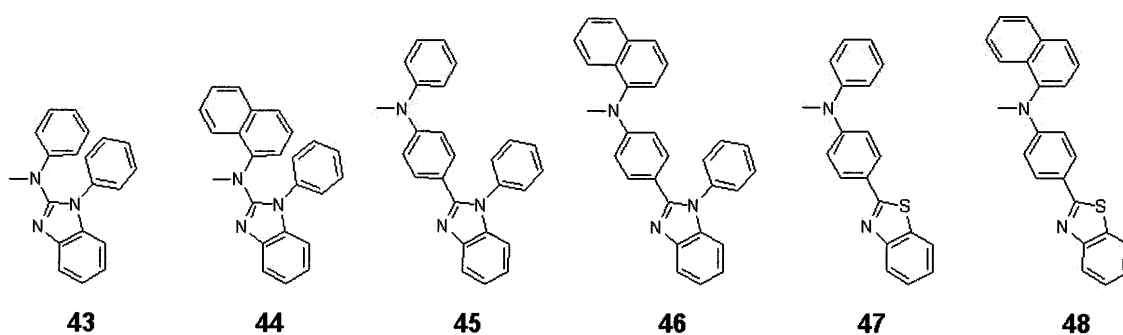
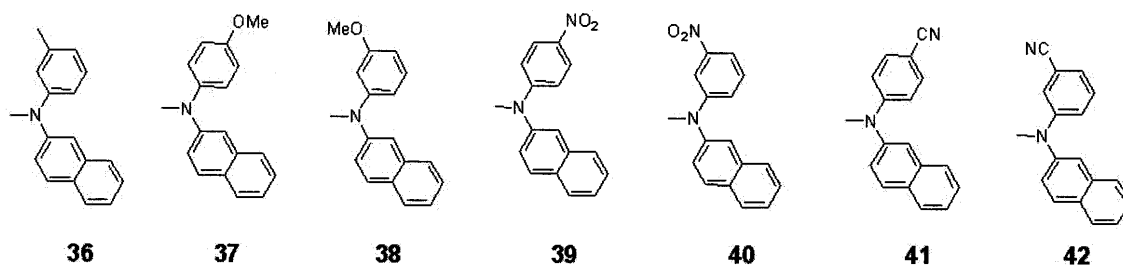
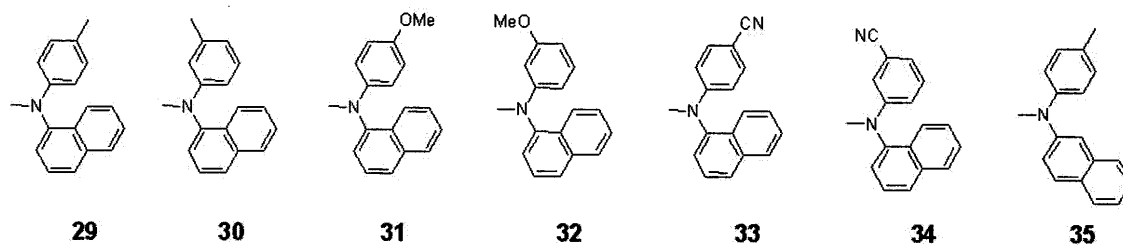


20



30





以下、本発明について詳細に説明する。

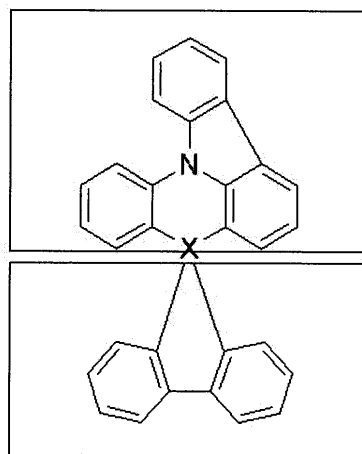
【0026】

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】



B

A

【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エネルギーバンド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バンド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、これはエネルギーバンド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バンド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、多様なエネルギーバンドギャップを有する化合物を合成することができる。通常、エネルギーバンド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バンド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バンド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バンド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

10

20

30

40

50

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事ができる。

【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事ができる。

【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 π - π 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5.37 eV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わらず3.09 eV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2.28 eV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 5.4 eV、LUMO 2.3 eV、エネルギーギャップ3.1 eV）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。

【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。

【0037】

一方、前記化学式1の化合物はガラス遷移温度（ T_g ）が高く、熱的安定性に優れている。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（ T_g : 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。

【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2-1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が非常

10

20

30

40

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 1146574 A2 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だけでなく、低電圧、高輝度の有機発光素子を作ることができる記載されている。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。

【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。

30

【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。

【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。

40

【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】

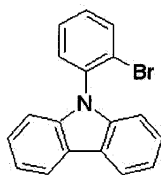
【0049】

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。

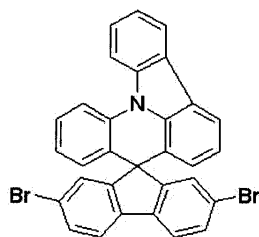
【0050】

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。

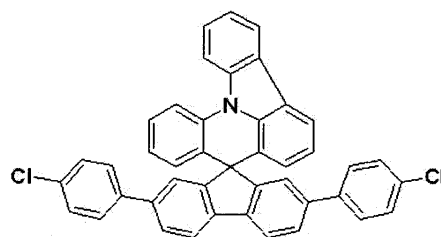
【化6】



【化学式 a】



【化学式 b】



【化学式 c】

【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、1.672 g、10 mmol)、1-ブromo-2-ヨードベンゼン (1-bromo-2-iodobenzene、1.5 ml、12 mmol)、炭酸カリウム (K_2CO_3 、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 ($MgSO_4$) によって水分を除去した後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: $[M+H]^+ = 323$ 。

【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 (6.96 g、21.6 mmol) を精製した THF 300 ml に溶かした後 $-78^\circ C$ で冷却した後、n-BuLi (2.5 M in hexane、8.64 ml、21.6 mmol) 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romo-9-フルオレノン、(6.08 g、18.0 mmol) 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 (NH_4Cl) 水溶液で反応を終了した後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 ($MgSO_4$) で水を除去した後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濾過し、真空乾燥して10.12 g (96.7% 収率) の中間物質を得た。得られた固体を10 ml 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9.49 g (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 (10.0 g、17.8 mmol) を THF 200 ml に完全に溶かし、4-クロロフェニルボロン酸 (8.30 g、53.3 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）（0.62 g、0.53 mmol）、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（9.5 g、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（3.0 g、5.3 mmol）をキシレン50 mlに分散させた後にジフェニルアミン（diphenylamine、2.07 g、12.2 mmol）、tert-ブトキシドナトリウム（sodium tert-butoxide、0.074 g、0.370 mmol）、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム（0）（Pd₂（dba）₃、0.14 g、0.25 mmol）、トリ-tert-ブチルホスフィン（tri-tert-butylphosphine、3.50 g、36.7 mmol）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1.7 g（43%収率）の化学式2-1を得た。MS：[M+H]⁺ = 740。

【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（1.13 g、2.00 mmol）をキシレン20 mlに分散させた後、N-フェニル-1-ナフチルアミン（N-phenyl-1-naphthylamine、0.965 g、4.40 mmol）、tert-ブトキシドナトリウム（sodium tert-butoxide、0.433 g、4.50 mmol）、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム（0）（Pd₂（dba）₃、0.073 g、0.080 mmol）、50 wt%トリ-tert-ブチルホスフィン（tri-tert-butylphosphine、0.024 g、0.120 mmol）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0.680 g（40.5%収率）の化学式2-2を得た。MS：[M+H]⁺ = 841。

【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（2.5 g、4.4 mmol）とN-フェニル-2-ナフチルアミン（N-phenyl-2-naphthylamine、2.2 g、10 mmol）をトルエン50 mlに溶解させて、tert-ブトキシドナトリウム（sodium tert-butoxide、1.26 g、13.2 mmol）、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム（0）（Pd₂（dba）₃、0.08 g、0.08 mmol）、50 wt%トリ-tert-ブチルホスフィン（tri-tert-butylphosphine、0.02 g、0.13 mmol）を添加した後、2時間の間窒素気流下で還流した。反応溶液に蒸留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（1.92 g、収率52%）を得た。MS：[M+H]⁺ = 839。

【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アルアミン合成（N-フ

フェニル-4-ビフェニルアミン、N-phenyl-4-biphenylamine) : アニリン (aniline、10ml、109.74mmol) と 4-ブロモビフェニル (4-bromobiphenylamine、25.6g、109.7mmol) をトルエン300ml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、1.26g、2.20mmol)、50wt%トリ-tert-ブチルホスフィントルエン溶液 (tri-*t*-butylphosphine、1.30ml、3.29mmol) と tert-ブトキシドナトリウム (sodium *t*-butoxide、21.09g、219.5mmol) を添加した。2時間の間窒素気流下で還流した後、反応溶液に蒸留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 (15g、収率56%) を得た。MS: [M+H]⁺=246。

10

2) 化学式b (2.5g、4.44mmol) と N-フェニル-4-ビフェニルアミン (N-phenyl-4-biphenylamine、2.72g、11.1mmol) をトルエン30ml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、0.051g、0.09mmol)、50wt%トリ-tert-ブチルホスフィントルエン溶液 (tri-*t*-butylphosphine、0.05ml、0.13mmol) と tert-ブトキシドナトリウム (sodium *t*-butoxide、1.707g、17.76mmol) を添加した。2時間の間窒素気流下で還流した後、反応溶液に蒸留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 (3.2g、収率80.8%) を得た。MS: [M+H]⁺=893。

20

【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、10.0g、69.84mmol) と 1-ブロモナフタレン (1-bromonaphthalene、7.47ml、53.7mmol) をトルエン200ml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、1.21g、2.10mmol)、50wt%トリ-tert-ブチルホスフィン (tri-*t*-butylphosphine、1.38ml、2.79mmol) と tert-ブトキシドナトリウム (sodium *t*-butoxide、16.78g、174.6mmol) を添加した。2時間の間窒素気流下で還流した後、反応溶液に蒸留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 (5.26g、収率28%) を得た。MS: [M+H]⁺=270。

30

2) 化学式b (5.0g、8.88mmol) と 1、1-ジナフチルアミン (1,1-dinaphthylamine、5.26g、19.5mmol) をトルエン50ml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、0.204g、0.36mmol)、50wt%トリ-tert-ブチルホスフィントルエン溶液 (tri-*t*-butylphosphine、0.31ml、0.62mmol) と tert-ブトキシドナトリウム (sodium *t*-butoxide、4.694g、48.84mmol) を添加した。2時間の間窒素気流下で還流した後、反応溶液に蒸留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 (3.29g、収率39.4%) を得た。MS: [M+H]⁺=941。

40

【0059】

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-naphthylbiphenylamine): 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(dba)₂、0.89g、1.54mmol)、50wt%トリ-tert-ブチルホスフィン(tri-tert-butylphosphine、0.60ml、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、反応溶液に蒸留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。

10

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-naphthylbiphenylamine、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(dba)₂、0.06g、0.11mmol)、50wt%トリ-tert-ブチルホスフィントルエン溶液(tri-tert-butylphosphine、0.06ml、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、反応溶液に蒸留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。

20

【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-dibiphenylamine): 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(dba)₂、2.07g、3.60mmol)、50wt%トリ-tert-ブチルホスフィン(tri-tert-butylphosphine、2.2ml、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、反応溶液に蒸留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。

30

2) 化学式b(5.4g、.62mmol)と4, 4-ジビフェニルアミン(4, 4-dibiphenylamine、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(dba)₂、0.243g、0.423mmol)、50wt%トリ-tert-ブチルホスフィントルエン溶液(tri-tert-butylphosphine、0.260ml、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、反応溶液に蒸留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、

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 (2.5 g, 4.4 mmol) と4-メチルジフェニルアミン (4-methyldiphenylamine, 2.0 g, 10 mmol) をキシレン50 ml に溶解させて、tert-ブトキシドナトリウム (sodium t-butoxide, 1.26 g, 13.2 mmol)、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(0) ($Pd_2(dba)_3$, 0.08 g, 0.08 mmol)、50 wt% トリ-tert-ブチルホスフィン (tri-tert-butylphosphine, 0.02 g, 0.13 mmol) を添加した後、2時間の間窒素気流下で還流した。反応溶液に蒸留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 (1.8 g, 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 (2.25 g, 4 mmol) とアニリン (aniline, 0.8 ml, 8.8 mmol) をキシレン40 ml に溶かし、ここにトリ-tert-ブチルホスフィン (tri-tert-butylphosphine, 0.05 g, 0.24 mmol)、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(0) ($Pd_2(dba)_2$, 0.15 g, 0.16 mmol) 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1.23 gの淡褐色固体を得た。MS: $[M+H]^+ = 588$ 。

20

2) 前記化合物0.59 g (1 mmol)、4-ブロモスチレン (4-bromostyrene, 0.28 ml, 2.1 mmol)、tert-ブトキシドナトリウム (sodium t-butoxide, 0.21 g, 2.2 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン (tri-tert-butylphosphine, 0.012 g, 0.06 mmol)、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(0) ($Pd_2(dba)_3$, 0.037 g, 0.04 mmol) 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 (0.2 g) 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 (1.12 g, 2.0 mmol) と4-ドデシルアニリン (4-dodecylaniline, 0.53 g, 2.0 mmol) を蒸留したトルエン (toluene, 30 ml) に溶解させて、tert-ブトキシドナトリウム (sodium t-butoxide, 0.58 g, 6.0 mmol)、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(0) ($Pd_2(dba)_3$, 0.046 g, 0.05 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン (tri-tert-butylphosphine, 0.06 g, 0.3 mmol) 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 (0.89 g, 収率54%) を得た。

40

50

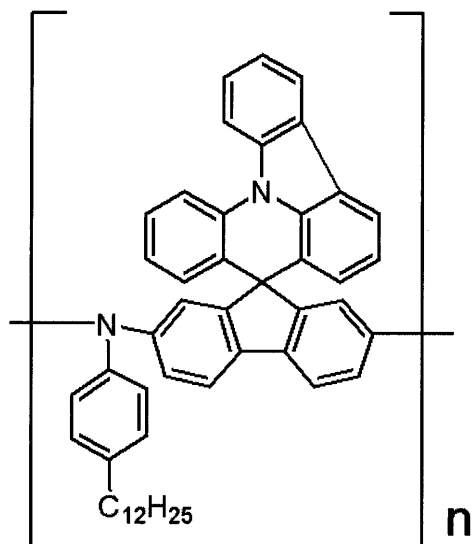
MALDI-MS: $[M+H]^+ = 3318, 3980, 4644, 5309, 5971, 6634, 7302$ 。

GPC (polystyrene standard)

【表1】

Mn	Mw	Mp	Mz	PDI
10222	19685	22343	31802	1.9

【化7】



【0064】

<実施例11>化学式3-1として示される化合物の製造

化学式c (5.08 g, 8.11 mmol)、ジフェニルアミン (diphenylamine, 3.02 g, 17.8 mmol) をトルエン100 ml に溶解させて、tert-ブトキシドナトリウム (sodium t-butoxide, 5.15 g, 53.6 mmol)、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム(0) ($Pd(dba)_2$, 0.21 g, 0.36 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン (tri-tert-butylphosphine, 0.11 ml, 0.54 mmol) を添加した後、2時間の間窒素気流下で還流した。反応溶液に蒸留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、化学式3-1 (4.30 g、収率54.6%) を得た。MS: $[M+H]^+ = 891$ 。

【0065】

<実施例12>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, 10.32 mmol)、N-フェニル-1-ナフチルアミン (N-phenyl-1-naphthylamine, 3.85 g, 17.56 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, 2.3 g, 23.94 mmol)、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム(0) ($Pd(dba)_2$, 0.09 g, 0.16 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン (tri-tert-butylphosphine, 0.12 ml, 0.24 mmol) を添加した後、2時間の間窒素気流下で還流した。反応溶液に蒸留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、化学式3-2 (4.8 g、収率61%) を得た。MS: $[M+H]^+ = 991$ 。

【0066】

<実施例 13>有機発光素子の製造

ITO (indium tin oxide) が $1000 \text{ \AA}$ 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留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、蒸留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、蒸留水で2回繰り返して超音波洗浄を10分間進行した。蒸留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。

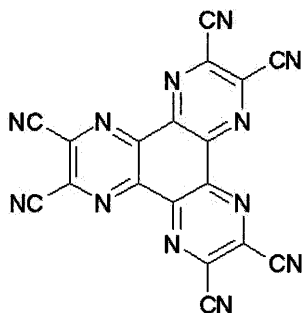
10

【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 (hexanitryl hexaazatriphenylene: 以下、HATという) を $500 \text{ \AA}$ 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

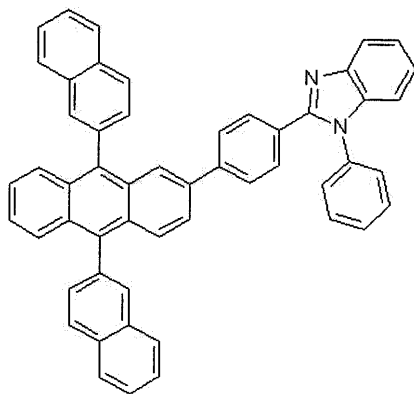
【0068】

前記層上に前記化学式 2-1 の化合物 ($400 \text{ \AA}$) 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 $300 \text{ \AA}$ 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 $200 \text{ \AA}$ 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 $12 \text{ \AA}$ 厚さのフッ化リチウム (LiF) と $2000 \text{ \AA}$ 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 $0.3 \sim 0.8 \text{ \AA/s}$ で維持した。また、陰極のフッ化リチウムは $0.3 \text{ \AA/s}$ 、アルミニウムは $1.5 \sim 2.5 \text{ \AA/s}$ の蒸着速度を維持した。蒸着時の真空度は $1 \sim 3 \times 10^{-7}$ 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、 1.891 m/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 $80 \text{ \AA}$ 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 $800 \text{ \AA}$ の厚さで蒸着して正孔注入層を形成した。

【0073】

前記正孔注入層上にNPBを $300 \text{ \AA}$ 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 $300 \text{ \AA}$ 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、 1.931 m/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。

【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、 1.811 m/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、 1.801 m/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 $80 \text{ \AA}$ 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 $1100 \text{ \AA}$ 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 Å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

10

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】

20

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】

30

＜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。

40

【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。

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 100 mA/cm^2 で 7.3 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。

【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と同一に素子を製作した。

10

【0099】

製造された素子は順方向電流密度 100 mA/cm^2 で 7.0 V の電界を示し、 1.821 m/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 100 mA/cm^2 で 6.68 V の電界を示し、 1.71 m/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 100 mA/cm^2 で 6.02 V の電界を示し、 1.481 m/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

30

ITO(indium tin oxide)が 1000 Å 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留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、蒸留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、蒸留水で2回繰り返して超音波洗浄を10分間進行した。蒸留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。

【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 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ のPVDFフィルタで濾過した後、 2000 rpm の速度で20秒間スピンコーティングした後、アルゴンの雰囲気下で 120°C で5分間乾燥して 350 Å 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 Å 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 Å 厚さのフッ化リチウム(LiF)と 1500 Å 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 $0.3\sim 0.8\text{ Å/sec}$ で維持した。また、陰極の

50

フッ化リチウムは $0.3 \text{ \AA/s e c}$ 、アルミニウムは $1.5 \sim 2.5 \text{ \AA/s e c}$ の蒸着速度を維持した。蒸着時の真空度は $1 \sim 3 \times 10^{-7}$ 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。

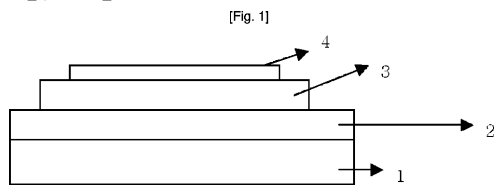
【図2】基板1、陽極2、正孔注入層5、正孔輸送層6、発光層7、電子輸送層8および陰極4からなる有機発光素子の例を示したものである。

10

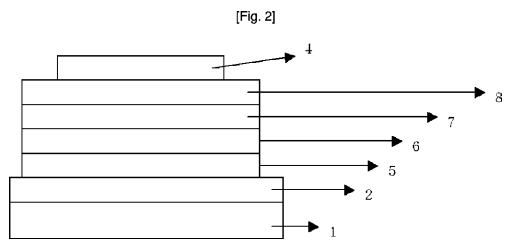
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (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、グリーン、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、ドリョン - 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、グーイ - 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 ジョン、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、テユン、アパート、1006

審査官 鈴木 雅雄

- (56)参考文献 特表2008-510800 (JP, A)
特表2008-511158 (JP, A)
特表2008-511160 (JP, A)
特表2008-511159 (JP, A)
米国特許出願公開第2004/0219386 (US, A1)
国際公開第2004/020371 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50
C07D 471/10
C09K 11/06

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	JP4813487B2	公开(公告)日	2011-11-09
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		
当前申请(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		
代理人(译)	耀希达凯贤治 中村KoTakashi		
审查员(译)	铃木正夫		
优先权	1020040077245 2004-09-24 KR		
其他公开文献	JP2008511157A		
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，发光层和包括一个或多个层的有机层和顺序堆叠的第二电极，其中有机材料层中的一个或多个层是由下式1表示的化合物或者，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。

