

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6097338号
(P6097338)

(45) 発行日 平成29年3月15日 (2017. 3. 15)

(24) 登録日 平成29年2月24日 (2017. 2. 24)

(51) Int. Cl.

F I

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

H O 5 B 33/14

B

C O 7 D 409/04 (2006. 01)

C O 7 D 409/04

C S P

C O 7 D 519/00 (2006. 01)

C O 7 D 519/00

3 1 1

請求項の数 9 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2015-129837 (P2015-129837)
 (22) 出願日 平成27年6月29日 (2015. 6. 29)
 (65) 公開番号 特開2016-15487 (P2016-15487A)
 (43) 公開日 平成28年1月28日 (2016. 1. 28)
 審査請求日 平成27年6月29日 (2015. 6. 29)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0082046
 (32) 優先日 平成26年7月1日 (2014. 7. 1)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 515177952
 ビョクサン ペイント アンド コーティ
 ングス カンパニー, リミテッド
 大韓民国 1 5 3 - 7 0 4, ソウル, クム
 チョンク, 9 0 4 ホ, カサン デジタル
 1 ロ 2 1 9
 (74) 代理人 100161322
 弁理士 白坂 一
 (72) 発明者 ジョン, コクソン
 大韓民国 1 5 7 - 7 5 0 ソウル, カン
 ソク, ウーサン エーピーティー 1 0
 2 ドン 5 0 5 ホ, ヤンチョンロ 4
 8 9

最終頁に続く

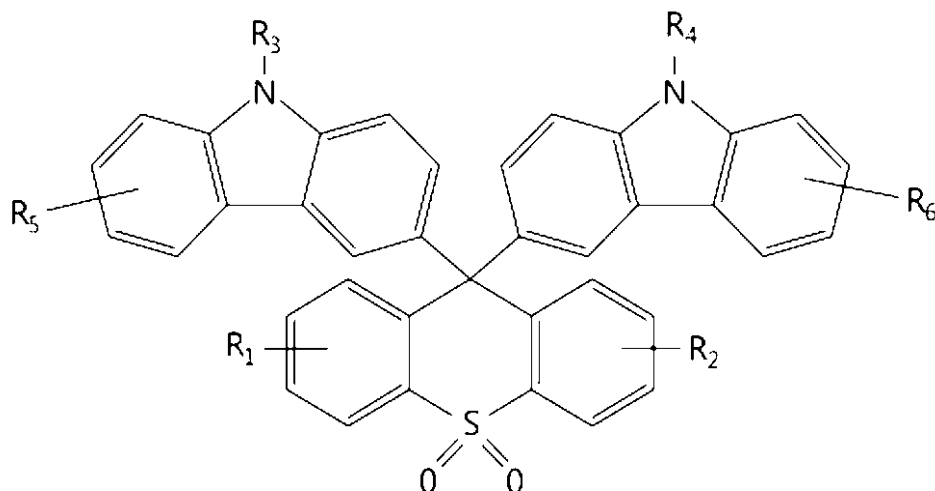
(54) 【発明の名称】 燐光ホスト用化合物及びこれを含んだ有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の < 化学式 2 > で表示される燐光ホスト用化合物：

【化 2】



前記化学式で、R 1 から R 6 は各々独立的に置換または非置換作用基であって、水素、シアノ基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、置換または非置換された C 1 - C

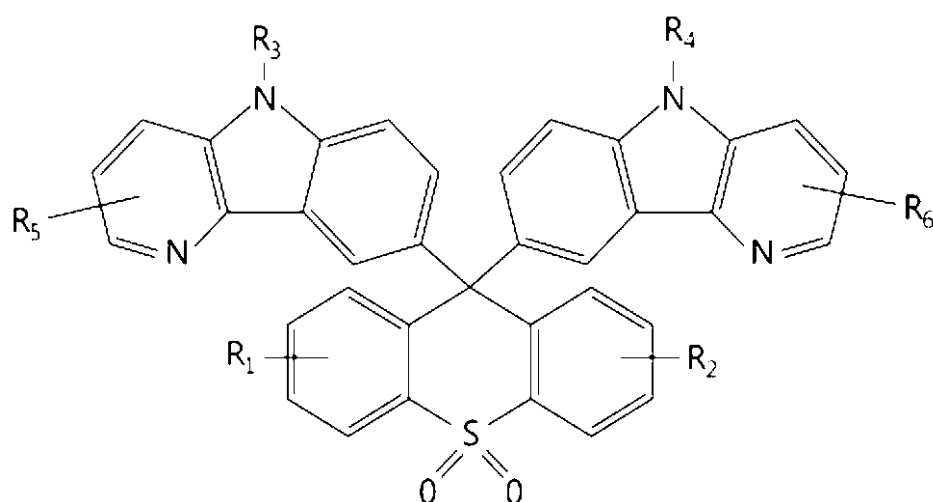
1 4 のアルキル基、置換または非置換された C 1 - C 1 4 のアルコキシ基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のアルケニル基、置換または非置換された C 6 - C 1 4 のアリール基、置換または非置換された C 6 - C 1 4 のアリールアルキル基、置換または非置換された C 6 - C 1 4 のアリールオキシ基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のヘテロアリル基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のヘテロアリルアルキル基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のヘテロアリルオキシ基、置換または非置換された C 5 - C 1 4 のシクロアルキル基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のアルキルカルボニル基、置換または非置換された C 7 - C 1 4 のアリルカルボニル基または C 1 - C 1 4 のアルキルチオ基であり、また前記 R 1 から R 6 の作用基のうち、隣り合う基は互いに結合して環を形成することができる。

10

【請求項 2】

以下の < 化学式 6 > で表示される燐光ホスト用化合物：

【化 6】



20

前記化学式で、R 1 から R 6 は各々独立的に置換または非置換作用基であって、水素、シアノ基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、置換または非置換された C 1 - C 1 4 のアルキル基、置換または非置換された C 1 - C 1 4 のアルコキシ基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のアルケニル基、置換または非置換された C 6 - C 1 4 のアリール基、置換または非置換された C 6 - C 1 4 のアリールアルキル基、置換または非置換された C 6 - C 1 4 のアリールオキシ基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のヘテロアリル基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のヘテロアリルアルキル基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のヘテロアリルオキシ基、置換または非置換された C 5 - C 1 4 のシクロアルキル基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のアルキルカルボニル基、置換または非置換された C 7 - C 1 4 のアリルカルボニル基または C 1 - C 1 4 のアルキルチオ基であり、また前記 R 1 から R 6 の作用基のうち、隣り合う基は互いに結合して環を形成することができる。

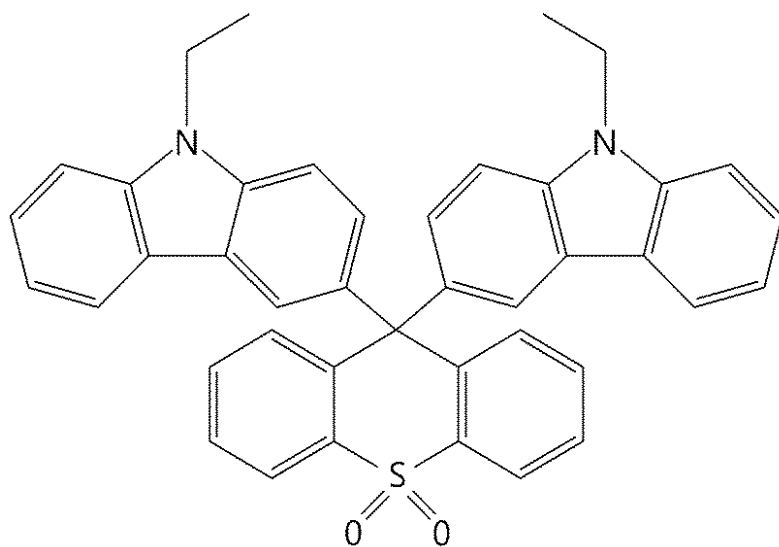
30

40

【請求項 3】

以下の < 化学式 7 > で表示される燐光ホスト用化合物：

【化 7】



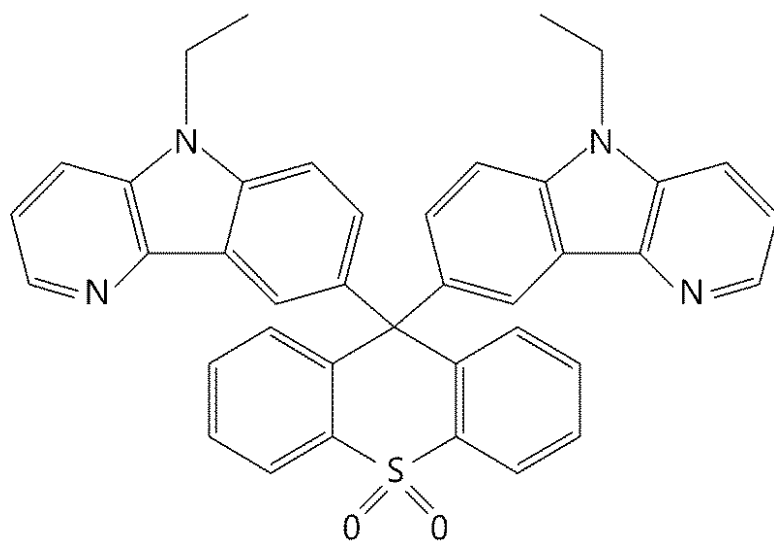
10

【請求項 4】

以下の＜化学式 8＞で表示される燐光ホスト用化合物：

【化 8】

20



30

【請求項 5】

以下の＜化学式 9＞で表示される燐光ホスト用化合物：

CCCCC(C)CNc1ccc2ccccc2c1C3(C4=CC=CC=C4C(=O)S(=O)(=O)C4=CC=CC=C3)c5ccccc5

10

以下の<化学式 10>で表示される燐光ホスト用化合物：

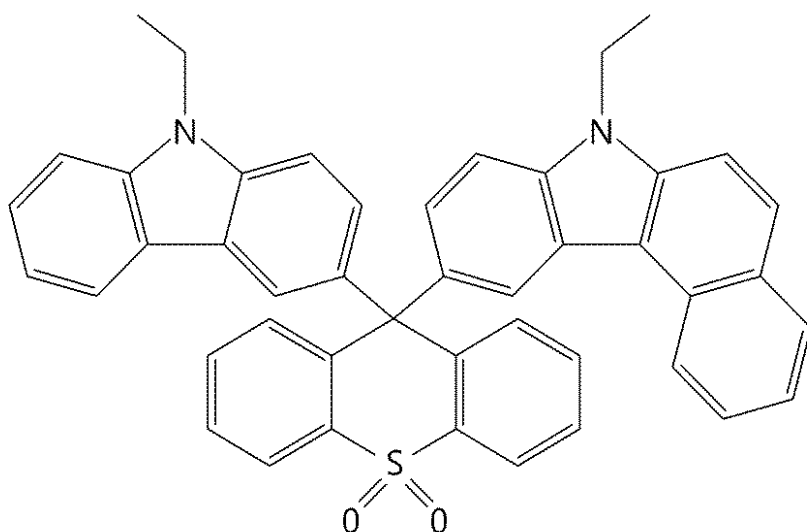
20

CCN1c2ccccc2c3ccccc13C4(c5ccccc5C6=CC=CC=C6S(=O)(=O)C7=CC=CC=C47)c8ccccc8

30

以下の<化学式 11>で表示される燐光ホスト用化合物：

【化 1 1】



10

【請求項 8】

一対の電極の間に有機膜を含む有機発光素子において、前記有機膜が請求項 1 乃至 7 のうち、いずれか一項に従う燐光ホスト用化合物を含むことを特徴とする、有機発光素子。

20

【請求項 9】

前記有機膜は発光層であることを特徴とする、請求項 8 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、燐光ホスト用化合物及びこれを含んでいる有機発光素子に関するものである。より詳しくは、本発明はドナー - アクセプター - ドナー (D - A - D) 構造を採択してバンドギャップを大きくした燐光ホスト用化合物、及びこれを含めて青色を具現しながら優れる発光効率を有する有機発光素子に関するものである。

【背景技術】

30

【0002】

電気発光素子 (electroluminescent device: EL 素子) は自発光型表示素子であって、視野角が広く、コントラストが優れるだけでなく、応答時間が速いという長所を有している。

【0003】

EL 素子は、発光層 (emitting layer) 形成用材料によって無機 EL 素子と有機 EL 素子とに区分される。ここで、有機 EL 素子は無機 EL 素子に比べて輝度、駆動電圧、及び応答速度特性が優れて、多色化が可能であるという長所を有している。

【0004】

一般的な有機 EL 素子は、基板の上部にアノードが形成されており、このアノードの上部に正孔輸送層、発光層、電子輸送層、及びカソードが順次に形成されている構造を有している。ここで、正孔輸送層、発光層、及び電子輸送層は有機化合物からなる有機薄膜である。

40

【0005】

前述したような構造を有する有機 EL 素子の駆動原理は、次の通りである。前記アノード及びカソードの間に電圧を印加すれば、アノードから注入された正孔は正孔輸送層を経由して発光層に移動する。一方、電子はカソードから電子輸送層を経由して発光層に注入され、発光層領域でキャリアが再結合してエキシトン (exciton) を生成する。このエキシトンが励起状態から基底状態に変化され、これによって発光層の分子が発光することによって画像が形成される。発光材料は、その発光メカニズムによって一重項状態のエキシ

50

トンを用いる蛍光材料と三重項状態を用いる燐光材料とに分けられる。燐光材料は、一般的に重い原子を含有する有機無機化合物構造を有しており、重い原子により元々禁止遷移であった三重項状態のエキシトンが許容遷移を経て燐光発光するようになる。燐光材料は75%生成確率を有する三重項エキシトンを使用できるようになって、25%一重項エキシトンを用いる蛍光材料より非常に高い発光効率を有することができる。

【0006】

燐光材料を用いた発光層は、ホスト物質と、これからエネルギーの転移を受けて発光するドーパント物質で構成されているが、ドーパント物質には、イリジウム金属化合物を用いたさまざまな材料が報告されている。イリジウム化合物を用いた有機発光材料に対する研究には、プリンストン大学、南カリフォルニア大学などで、イリジウム(Iridium)、プラチナ(platinum)金属化合物を用いたさまざまな燐光材料が発表されているが、より発光特性が優れて、安定した材料開発が進められている。

10

【0007】

ここに、本発明者らはホスト物質に対する研究を進行しながら、ドナー - アクセプター - ドナー(D - A - D)構造を採択してバンドギャップを大きくするよう設計し、かつ特徴的にはアクセプター役割の中心部にチオキサテン(thioxanthene)構造を母核とし、母核のスルホン(sulfon)構造と対応する中心原子の周辺にドナー役割としてカルバゾールまたはカルボリン化合物が1つまたは2つに、構造内のアミンと環にアルキルまたは五角乃至六角環の誘導体が置換された化合物を対称または非対称構造で結合させる場合、高い三重項エネルギー(ET)を有しながら高いガラス転移温度(Tg)と分子量の大きい非定形の物質でデザインされて、長い寿命と電気移動度及び熱的安定性を有することができることを明らかにし、本発明を完成した。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】韓国公開特許公報第10 - 2006 - 0113935号(発明の名称: 電気発光デバイス用有機素子、公開日時: 2006年11月03日)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、本発明が達成しようとする技術的課題は、ドナー - アクセプター - ドナー(D - A - D)構造を採択してバンドギャップを大きくした燐光ホスト用化合物を提供するものである。

30

【0010】

また、本発明が達成しようとする他の技術的課題は、ドナー - アクセプター - ドナー(D - A - D)構造を採択してバンドギャップを大きくした燐光ホスト用化合物を使用した有機発光素子を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

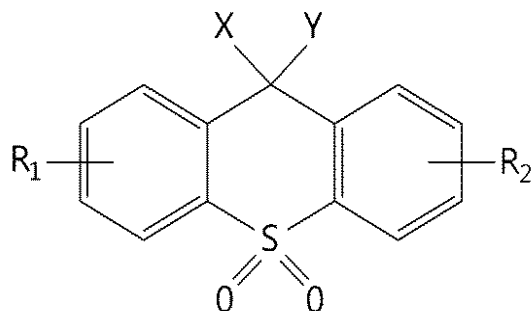
【0011】

したがって、前記第1の技術的課題を達成するために、本発明は以下の<化学式1>で表示される燐光ホスト用化合物を提供するものである。前記燐光ホスト用化合物は、青色燐光ホスト用化合物でありうる。

40

【0012】

【化 1】



10

【0013】

ここで、XとYは各々独立的に、カルバゾール基またはカルボリン基から選択され、前記R1及びR2は各々独立的に置換または非置換された作用基であって、水素、シアノ基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、置換または非置換されたC1-C14のアルキル基、置換または非置換されたC1-C14のアルコキシ基、置換または非置換されたC2-C14のアルケニル基、置換または非置換されたC6-C14のアリル基、置換または非置換されたC6-C14のアリルアルキル基、置換または非置換されたC6-C14のアリルオキシ基、置換または非置換されたC2-C14のヘテロアリル基、置換または非置換されたC2-C14のヘテロアリルアルキル基、置換または非置換されたC2-C14のヘテロアリルオキシ基、置換または非置換されたC5-C14のシクロアルキル基、置換または非置換されたC2-C14のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換されたC1-C14のアルキルカルボニル基、または置換または非置換されたC7-C30のアリルカルボニル基またはC1-C14のアルキルチオ基である。

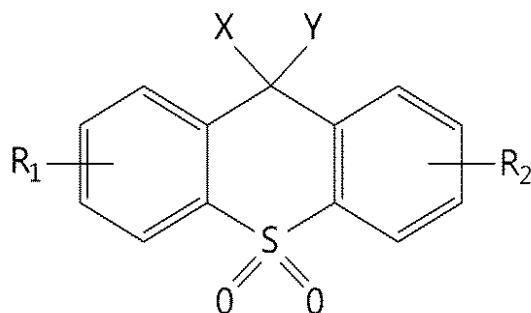
20

【0014】

前記第2の技術的課題を達成するために、本発明は一対の電極の間に備えられている有機膜を含んでいる有機発光素子において、前記有機膜が<化学式1>で表示される燐光ホスト用化合物を含んでいることを特徴とする有機発光素子を提供するものである。

【0015】

【化 1】



30

40

【0016】

ここで、XとYは各々独立的に、カルバゾール基またはカルボリン基から選択され、前記R1及びR2は各々独立的に置換または非置換された作用基であって、水素、シアノ基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、置換または非置換されたC1-C14のアルキル基、置換または非置換されたC1-C14のアルコキシ基、置換または非置換されたC2-C14のアルケニル基、置換または非置換されたC6-C14のアリル基、置換または非置換されたC6-C14のアリルアルキル基、置換または非置換されたC6-C14のアリルオキシ基、置換または非置換されたC2-C14のヘテロアリル基、置換または非置換されたC2-C14のヘテロアリルアルキル基、置換または非置換されたC2-C14のヘテロアリルオキシ基、置換または非置換されたC5-C14のシクロアルキ

50

ル基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換された C 1 - C 1 4 のアルキルカルボニル基、または置換または非置換された C 7 - C 3 0 のアリルカルボニル基または C 1 - C 1 4 のアルキルチオ基である。

【発明の効果】

【0017】

本発明に従う燐光ホスト用化合物は、ドナー - アクセプター - ドナー (D - A - D) 構造を採択してバンドギャップを大きくするよう設計し、かつ特徴的にはアクセプター役割の中心部にチオキサンテン (thioxanthene) 構造を母核とし、母核のスルホン (sulfon) 構造と対応する中心原子の周辺にドナー役割としてカルバゾールまたはカルボリン化合物を結合させて高い三重項エネルギー (E T) を有しながら高いガラス転移温度 (T g) と分子量の大きい非定形の物質でデザインされて、前記物質を用いた発光素子は優れた発光特性と安定性を有することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の一具現例に従う有機発光素子の構造を示す断面図である。

【図2】本発明の一具現例に従って合成された 9, 9 - ビス (9 - エチル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) - 9 H - チオキサンテン 10, 10 - ジオキシドの N M R データである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

20

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0020】

本発明に従う燐光ホスト用化合物は、HOMO - LUMO の間のバンドギャップを大きくするためにドナー - アクセプター - ドナー (D - A - D) 構造を採択して設計したものであり、特徴的にはアクセプター役割の中心部にチオキサンテン構造を母核として、母核のスルホン構造と対応する中心原子の周辺にドナー役割としてカルバゾールまたはカルボリン化合物が結合された構造であり、対応する中心原子の周辺に結合されたカルバゾールまたはカルボリン化合物は 1 つまたは 2 つに、構造内のアミンと環にアルキルまたは五角乃至六角環の誘導体が置換された化合物を対称または非対照構造で含む。

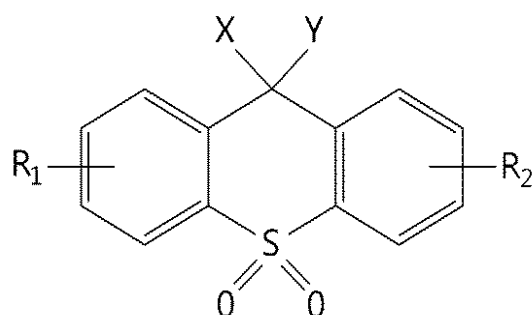
【0021】

30

具体的に、本発明に従う燐光ホスト用化合物は、以下の < 化学式 1 > の構造を有する。

【0022】

【化1】



40

【0023】

ここで、X と Y は各々独立的に、カルバゾール基またはカルボリン基から選択され、前記カルボリンには、好ましくはアルファ (α) - カルボリン (α-carboline) 基、ベータ - カルボリン (β-carboline) 基、ガンマ - カルボリン (γ-carboline) 基、及びデルタ - カルボリン (δ-carboline) 基からなる群から選択される。

【0024】

また、前記 R 1 及び R 2 は各々独立的に置換または非置換された作用基であって、水素

50

、シアノ基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、置換または非置換された C 1 - C 1 4 のアルキル基、置換または非置換された C 1 - C 1 4 のアルコキシ基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のアルケニル基、置換または非置換された C 6 - C 1 4 のアリル基、置換または非置換された C 6 - C 1 4 のアリルアルキル基、置換または非置換された C 6 - C 1 4 のアリルオキシ基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のヘテロアリル基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のヘテロアリルアルキル基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のヘテロアリルオキシ基、置換または非置換された C 5 - C 1 4 のシクロアルキル基、置換または非置換された C 2 - C 1 4 のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換された C 1 - C 1 4 のアルキルカルボニル基、または置換または非置換された C 7 - C 3 0 のアリルカルボニル基または C 1 - C 1 4 のアルキルチオ基である。

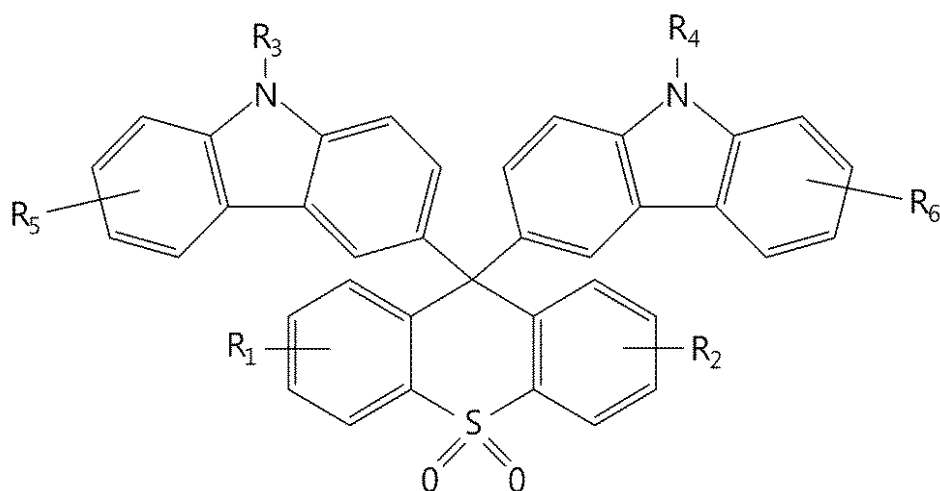
10

【 0 0 2 5 】

本発明に従う前記<化学式 1>の化合物として代表的なものは、X 及び Y が各々カルバゾール基、アルファ (α) - カルボリン (α -carboline) 基、ベータ - カルボリン (β -carboline) 基、ガンマ - カルボリン (γ -carboline) 基、またはデルタ - カルボリン (δ -carboline) 基である以下の<化学式 2>から<化学式 6>で表示される。

【 0 0 2 6 】

【 化 2 】

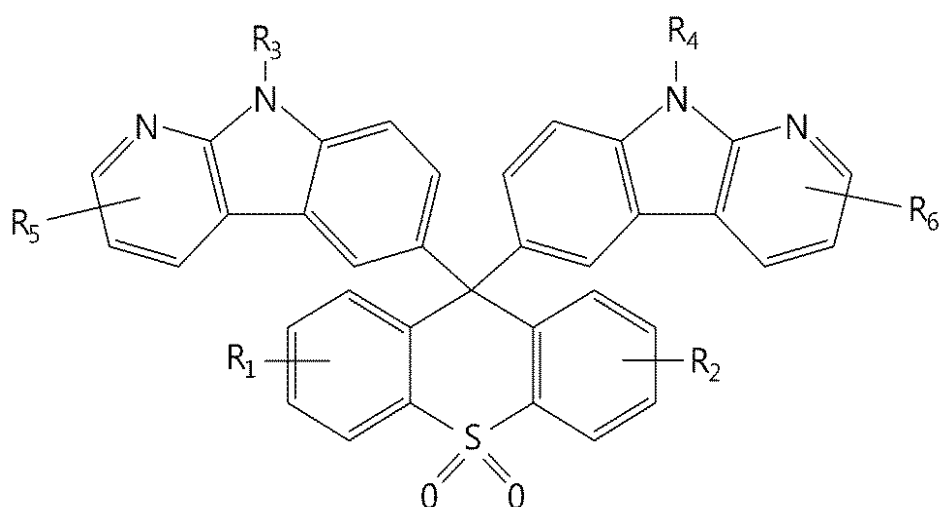


20

30

【 0 0 2 7 】

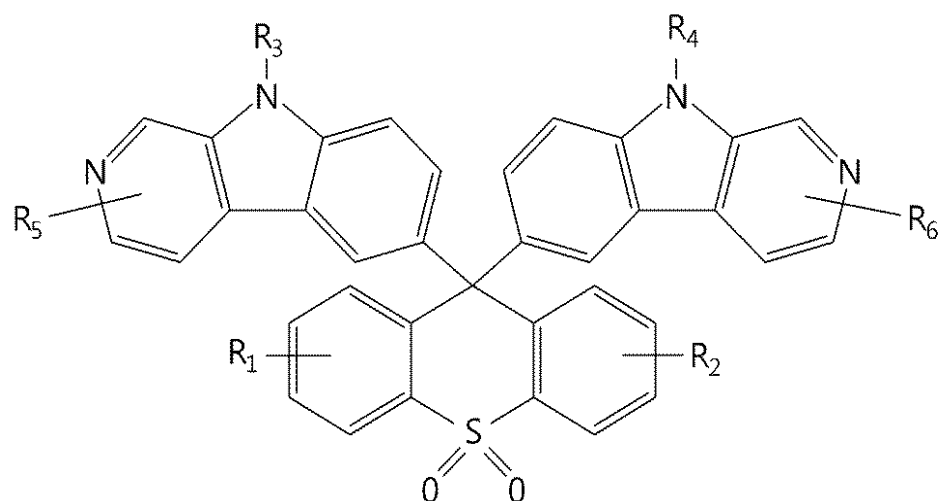
【 化 3 】



40

【 0 0 2 8 】

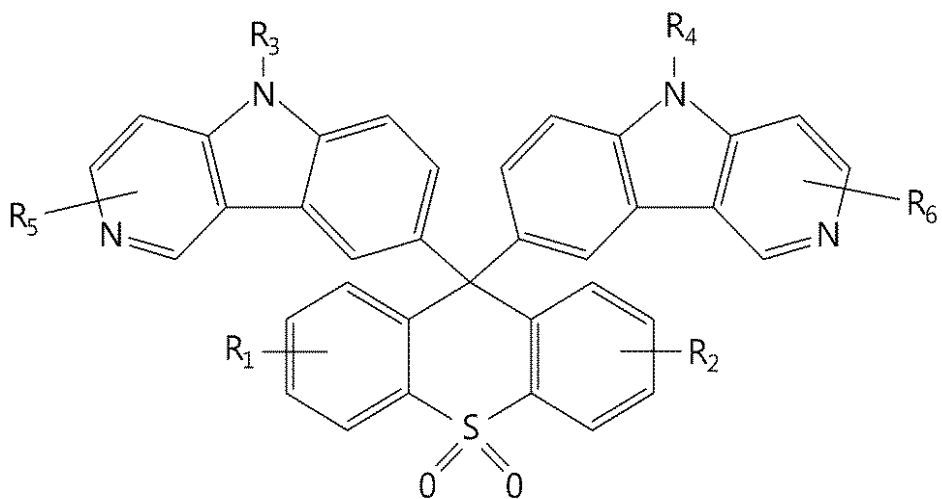
【化 4】



10

【 0 0 2 9 】

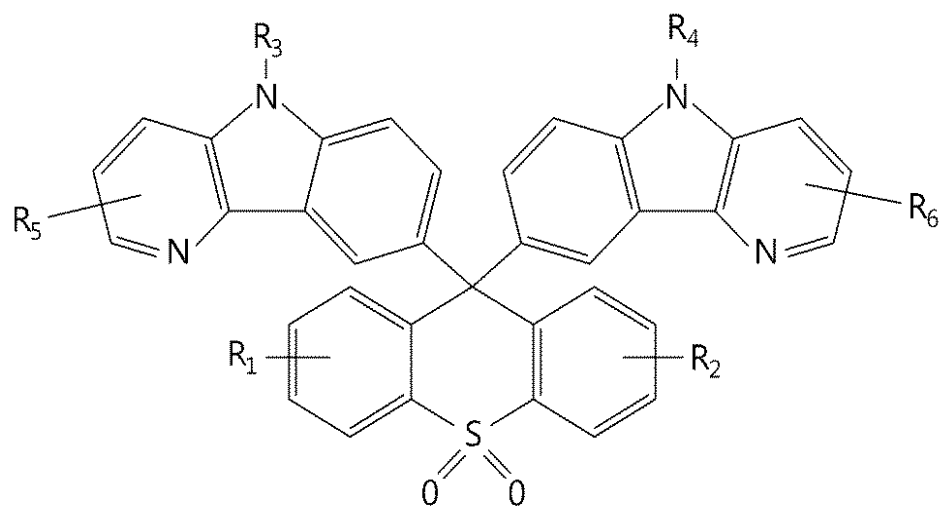
【化 5】



20

【 0 0 3 0 】

【化 6】



30

40

【 0 0 3 1 】

前記<化学式 2>から<化学式 6>で、R₁からR₆は各々独立的に置換または非置換

50

作用基であって、水素、シアノ基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、置換または非置換されたC 1 - C 1 4のアルキル基、置換または非置換されたC 1 - C 1 4のアルコキシ基、置換または非置換されたC 2 - C 1 4のアルケニル基、置換または非置換されたC 6 - C 1 4のアリル基、置換または非置換されたC 6 - C 1 4のアリルアルキル基、置換または非置換されたC 6 - C 1 4のアリルオキシ基、置換または非置換されたC 2 - C 1 4のヘテロアリル基、置換または非置換されたC 2 - C 1 4のヘテロアリルアルキル基、置換または非置換されたC 2 - C 1 4のヘテロアリルオキシ基、置換または非置換されたC 5 - C 1 4のシクロアルキル基、置換または非置換されたC 2 - C 1 4のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換されたC 1 - C 1 4のアルキルカルボニル基、置換または非置換されたC 7 - C 1 4のアリルカルボニル基またはC 1 - C 1 4のアルキルチオ

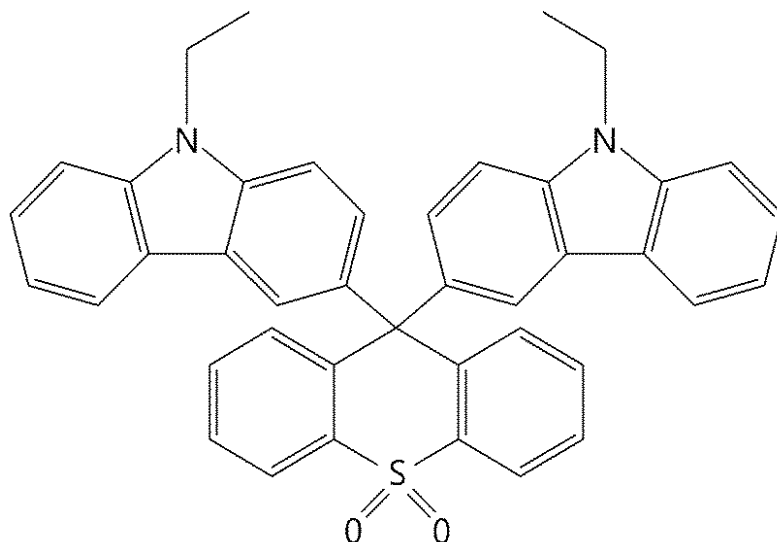
10

【 0 0 3 2 】

本発明に従う前記<化学式 1>または<化学式 6>の化合物として好ましいものは以下の<化学式 7>から<化学式 11>で表示される。

【 0 0 3 3 】

【化 7】

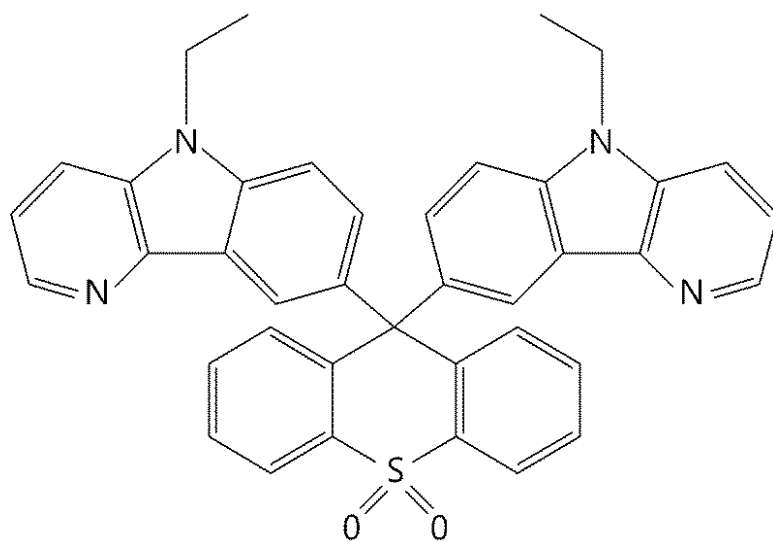


20

30

【 0 0 3 4 】

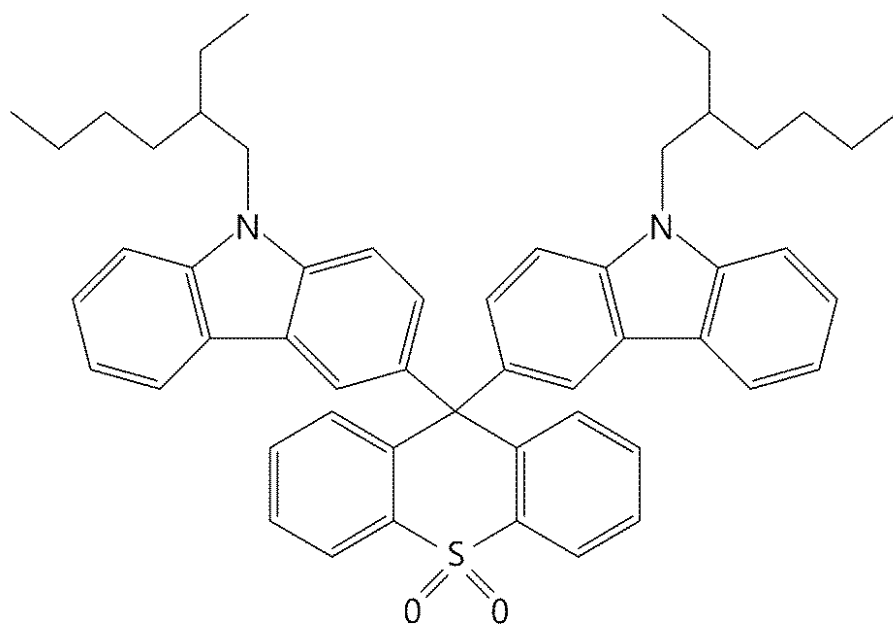
【化 8】



10

【 0 0 3 5 】

【化 9】

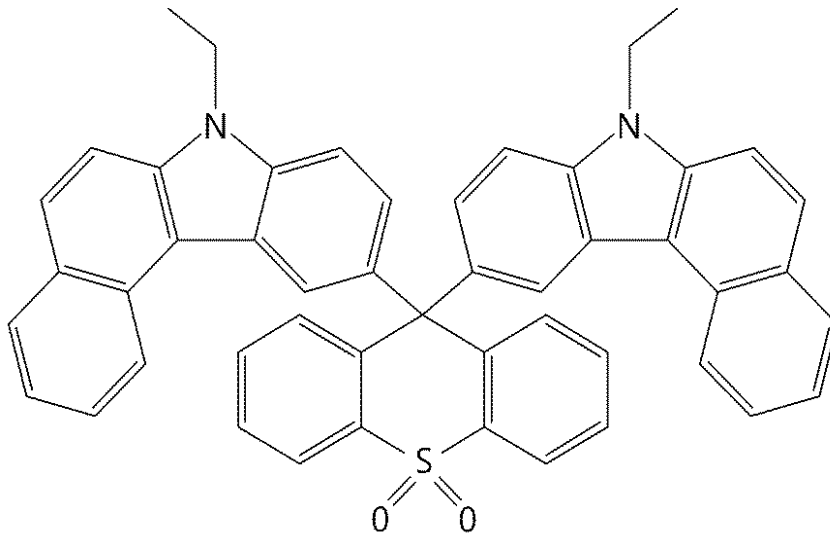


20

30

【 0 0 3 6 】

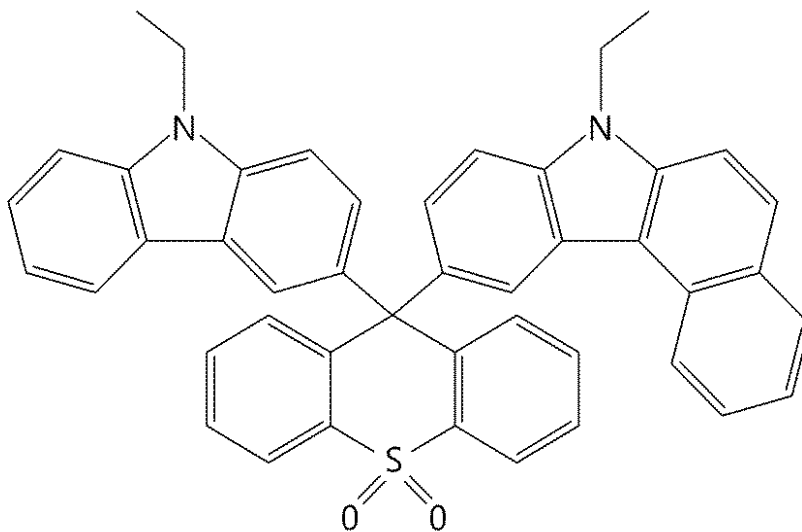
【化 10】



10

【 0 0 3 7】

【化 11】



20

30

【 0 0 3 8】

前記の化学式で、“非置換されたアルキル基”または“非置換されたアルコキシ”は、そのアルキル部分が炭素数 1 乃至 14 個のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシルなど、及びこれらの異性体）を意味し、“置換されたアルキル基”または“置換されたアルコキシ”は、前述した非置換されたアルキル部分の水素原子のうちの少なくとも 1 つがハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボキシル基やその塩、スルホン酸基やその塩、燐酸やその塩、C 1 - C 14 のアルキル基、C 2 - C 14 のアルケニル基、C 2 - C 14 のアルキニル基、C 6 - C 14 のアリル基、C 7 - C 14 のアリルアルキル基、C 2 - C 14 のヘテロアリル基、または C 3 - C 14 のヘテロアルキル基に置換されるものを意味する。

40

【 0 0 3 9】

また、“非置換されたアルケニル基”は二重結合が少なくとも 1 つ以上である炭素数 2 乃至 14 個のアルケニル（例えば、エテン、プロテン、ブテン、ペンテン、ヘキセンなど、及びこれらの異性体）を意味し、“置換されたアルケニル基”は前述した非置換された

50

アルケニル基の少なくとも1つの水素原子が前述したアルキル基の場合と同様の置換基に置換されるものを意味する。

【0040】

“非置換されたアリル基”は単独または組み合わせて使われて、1つ以上の環を含む炭素数6乃至14個の芳香族炭素環を意味し、前記環はペンダント方法により一緒に付着されるか、または融合できる。“置換されたアリル基”は、非置換されたアリル基のうちの少なくとも1つの水素原子が前述したアルキル基の場合と同様の置換基に置換されるものを意味する。

【0041】

“非置換されたアリルアルキル基”は、前記定義されたようなアリル基で水素原子のうちの一部分が低級アルキル、例えばメチル、エチル、プロピルなどのグループに置換されたものを意味する。“置換されたアリルアルキル基”は、前記非置換されたアリルアルキル基のうちの1つ以上の水素原子が前述したアルキル基の場合と同様の置換基に置換されるものを意味する。

10

【0042】

“非置換されたアリルオキシ基”は前記定義されたようなアリル基に酸素が置換されたもの、例えば、フェニルオキシ、ナフチレンオキシ、ジフェニルオキシなどを意味する。“置換されたアリルオキシ基”は、前記非置換されたアリルオキシ基のうちの1つ以上の水素原子が前述したアルキル基の場合と同様の置換基に置換されるものを意味する。

【0043】

20

“非置換されたヘテロアリル基”は、N、O、P、またはS中から選択された1、2、または3個のヘテロ原子を含み、残りの環原子がCである環原子数2乃至14の1価モノサイクリックまたは非サイクリック芳香族2価有機化合物を意味し、その具体的な例には、チエニル、ピリジル、フリル(furyl)などがある。“置換されたヘテロアリル基”は、前記非置換されたヘテロアリル基のうちの1つ以上の水素原子が前述したアルキル基の場合と同様の置換基に置換されるものを意味する。

【0044】

“非置換されたヘテロアリルアルキル基”は、前述したヘテロアリル基の水素原子のうちの一部分が低級アルキル基に置換されたものを意味し、“置換されたヘテロアリルアルキル基”は、前記非置換されたヘテロアリルアルキル基のうちの1つ以上の水素原子が前述したアルキル基の場合と同様の置換基に置換されるものを意味する。

30

【0045】

“非置換されたヘテロアリルオキシ基”は、前記定義されたようなヘテロアリル基に酸素が結合されたものを意味する。“置換されたヘテロアリルオキシ基”は、前記非置換されたヘテロアリルオキシ基のうちの1つ以上の水素原子が前述したアルキル基の場合と同様の置換基に置換されるものを意味する。

【0046】

“非置換されたシクロアルキル基”は、炭素数4乃至14個の1価モノサイクリックを意味し、具体的にシクロヘキシル基、シクロペンチル基などを含む。“置換されたシクロアルキル基”は、前記非置換されたシクロアルキル基のうちの1つ以上の水素原子が前述したアルキル基の場合と同様の置換基に置換されるものを意味する。

40

【0047】

“非置換されたヘテロシクロアルキル基”は、N、O、P、またはSのうちから選択された1、2、または3個のヘテロ原子を含み、残りの環原子がCである環原子数1乃至30個の1価モノサイクリックを意味し、前記シクロアルキル基の水素原子の一部分が低級アルキル基に置換されたものを意味する。“置換されたヘテロシクロアルキル基”は、前記非置換されたヘテロシクロアルキル基のうちの1つ以上の水素原子が前述したアルキル基の場合と同様の置換基に置換されるものを意味する。

【0048】

“非置換されたアルキルカルボニル基”の具体的な例として、アセチル、エチルカルボ

50

ニル、イソプロピルカルボニル、フェニルカルボニル、ナフタレンカルボニル、ジフェニルカルボニル、シクロヘキシルカルボニルなどがあり、“置換されたアルキルカルボニル基”は、前記非置換されたアルキルカルボニル基のうちの少なくとも1つ以上の水素原子が前述したアルキル基の場合と同様の置換基に置換されるものを意味する。

【0049】

“非置換されたアリルカルボニル基”の具体的な例として、フェニルカルボニル、ナフタレンカルボニル、ジフェニルカルボニルなどがあり、“置換されたアリルカルボニル基”は、前記非置換されたアリルカルボニル基のうちの少なくとも1つ以上の水素原子が前述したアルキル基の場合と同様の置換基に置換されるものを意味する。

【0050】

本発明に従う前述した<化学式1>で表示される燐光ホスト用化合物は、1分子内のバンドギャップに差があるドナー-アクセプター-ドナー構造を採択して、バンドギャップが3.0 eV以上となってエネルギー伝達が優れて、これによる高い発光効率を示すことができる。

【0051】

以下、本発明に従う燐光ホスト用化合物を採用した有機発光素子の構造及び製造方法を説明する。

【0052】

本発明に従う有機発光素子は、通常の発光素子の構造を採用することができ、必要によって構造が変更できる。基本的に、有機発光素子は第1電極（アノード電極）と第2電極（カソード電極）との間に有機膜（発光層）を含む構造を有し、必要によって、正孔注入層、正孔輸送層、正孔抑制層、電子注入層、または電子輸送層がさらに含まれることができる。本発明の発光素子の構造を説明するために図1を参照する。

【0053】

図1を参照すると、本発明に従う有機発光素子は、アノード電極20とカソード電極80との間に発光層50を含む構造を有し、アノード電極20と発光層50との間に正孔注入層30と正孔輸送層40を含んでおり、また、発光層50とカソード電極80との間に電子輸送層50と電子注入層70を含んでいる。

【0054】

一方、本発明の一実施形態に従う図1の有機発光素子は、次のような工程を通じて製造され、これは1つの例を詳述しているものであり、この方法に限定されるものではない。

【0055】

まず、基板10の上部にアノード電極用物質をコーティングしてアノード電極20を形成する。ここで、基板10にはこの分野で一般的に使われる基板を使用することができ、特に透明性、表面平滑性、取扱容易性、及び防水性に優れるガラス基板または透明プラスチック基板が好ましい。また、前記基板の上に形成されたアノード電極用物質には、透明で、伝導性に優れる酸化インジウムスズ（ITO）、酸化スズ（SnO₂）、酸化亜鉛（ZnO）などが使用できるが、これに制限されるものではない。

【0056】

前記アノード電極20の上部に正孔注入層（HIL）30を選択的に形成する。この際、正孔注入層は真空蒸着またはスピンコーティングのような通常的な方法により形成する。正孔注入層用物質には、特別に制限されるものではないが、CuPc（銅フタロシアニン）またはIDE 406（Idemitsu Kosan社）が使用できる。

【0057】

次に、前記正孔注入層30の上部に前記正孔輸送層（HTL）40を真空蒸着またはスピンコーティングのような通常的な方法により形成する。前記正孔輸送層用物質には、特別に制限されるものではないが、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（1-ナフチル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（NPB）N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン（TPD）、N,N'-ジ（ナフタレン-1-イル）-N,N'-ジフェニルベンジジン、N

10

20

30

40

50

、N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ジフェニル-ベンジジン： α -NPД)などが使用できる。

【0058】

次に、正孔輸送層40の上部に発光層(EML)50を形成する。前記発光層形成材料には、本発明に従う燐光ホスト用化合物のうちから選択された1種以上を発光ホスト物質として含むことができ、単層または2層以上の多層構造を有することができる。この際、<化学式1>の化合物は単独に含まれるか、または当業界に公知されたその他の化合物、例えば青色発光ドーパント(FIrppyまたはFIrpicなどのイリジウム化合物)などと混合されて含まれることができる。前記発光層に燐光ホスト用化合物は発光層を構成する物質総重量に基づいて1乃至95重量%の範囲内で含まれることができる。

10

【0059】

前記燐光ホスト用化合物は真空蒸着方法により形成されることができ、またスピンコーティングのような湿式工程を通じて蒸着されることができ、レーザ熱転写法(LITI)が用いられることもできる。

【0060】

選択的に前記発光層50の上部には発光物質で形成されるエキシトンの電子輸送層への移動を止めるか、または正孔の電子輸送層60への移動を止める正孔抑制層(HBL)が形成されることができ、正孔抑制層用の物質には、特別に制限されるものではないが、フェナントロリン系化合物(例えば、BCP)などを使用することができる。これは、真空蒸着方法またはスピンコーティング方法により形成できる。

20

【0061】

また、発光層50の上に電子輸送層(ETL)60が形成されることができ、これは、真空蒸着方法またはスピンコーティング方法が用いられる。電子輸送層用材料としては、特別に制限されるものではないが、TBPI、アルミニウム錯体(例えば、Alq3(トリス(8-キノリノラト)-アルミニウム))を使用することができる。

【0062】

前記電子輸送層60の上部に電子注入層(EIL)70が真空蒸着またはスピンコーティングなどの方法を用いて形成されることができ、電子注入層70用材料には、特別に制限されるものではないが、LiF、NaCl、CsFなどの物質を用いることができる。

【0063】

30

次に、電子注入層70の上部にカソード電極80が真空蒸着により形成されることによって発光素子が完成される。ここで、カソード用金属には、リチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、アルミニウム-リチウム(Al-Li)、カルシウム(Ca)、マグネシウム-インジウム(Mg-In)、マグネシウム-銀(Mg-Ag)などが用いられる。

【0064】

また、本発明に従う有機発光素子は、図1に示すような積層構造を有し、必要によって1層または2層の中間層、例えば、正孔抑制層などをさらに形成することもできる。また、発光素子の各層の厚さはこの分野で一般的に使われる範囲で必要によって決定できる。

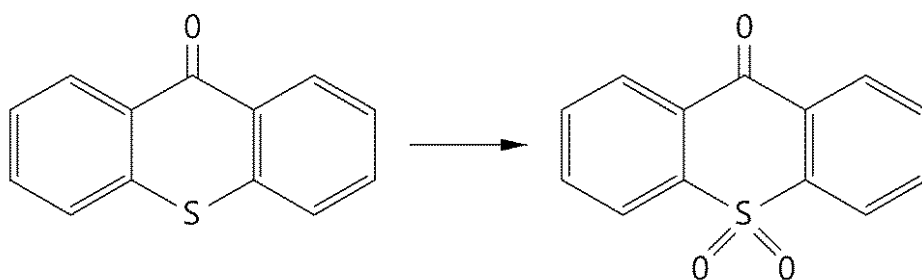
【0065】

40

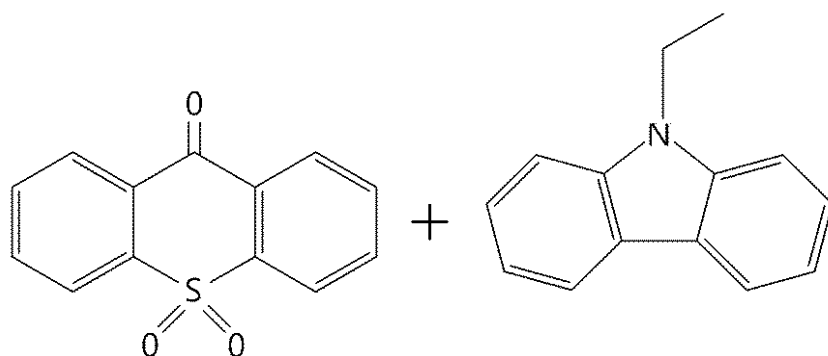
以下、本発明を実施形態を挙げてより詳細に説明するが、本発明が以下の実施形態に限定されるものではない。

【0066】

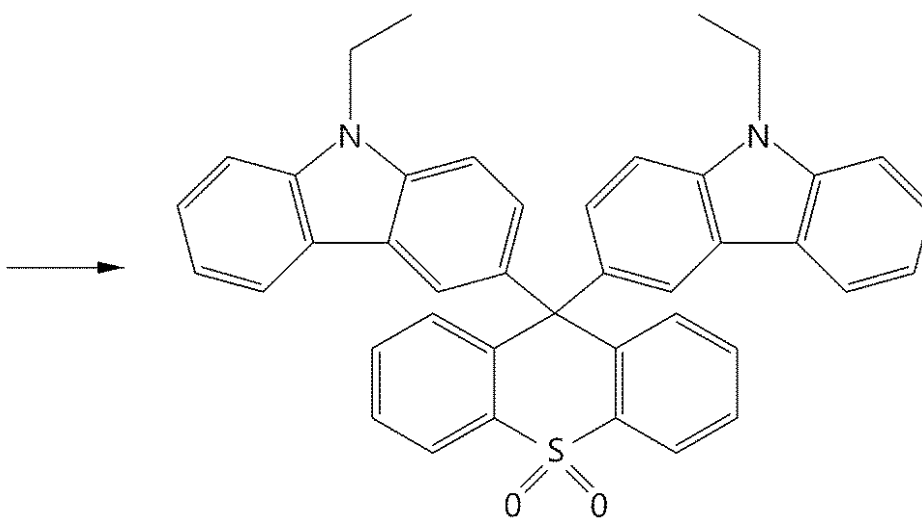
合成例1



10



20



30

40

【0067】

9H-チオキサンテン-9-オン10,10-ジオキシドの合成

9H-チオキサンテン-9-オン10g(47mmol)を氷酢酸200mlに入れて30分間攪拌した後、30%過酸化水素47g(103mmol)を加えて2時間還流した。反応終結を確認し、常温で2時間攪拌して生成された沈殿を濾過し、n-核酸で洗浄後、乾燥し、目的化合物である9H-チオキサンテン-9-オン10,10-ジオキシド8.6g(収率75.4%)を得た。

【0068】

9,9-ビス(9-エチル-9H-カルバゾール-3-イル)-9H-チオキサンテン10,10-ジオキシドの合成

50

前記で合成した 9 H - チオキサンテン - 9 - オン 10 , 10 - ジオキシド 8 g (32 . 75 mmol) と 9 - エチル - 9 H - カルバゾール 19 . 18 g (98 . 25 mmol) を窒素雰囲気下で反応具に全て加えて、80 ° C に加熱した。次に、反応溶液にホスホラスペントキサイド 23 . 24 g (163 . 75 mmol) をメタンスルホン酸 277 g に溶かした溶液を 1 時間に亘って徐々に加えて、24 時間反応した。反応終結を確認し、常温にした後、600 ml の MeOH を加えて 1 時間間攪拌して生成された結晶を濾過し、MeOH で洗浄した。得られた固形物をアセトン 300 ml を加えて、1 時間還流した後、さらに常温で 1 時間間攪拌して濾過し、アセトンで洗浄して濾過した。得られた固形物をジクロロメタンとペトロリウムエーテル 1 : 1 混合溶液を溶離液としてカラムクロマトグラフィーして目的化合物である 9 , 9 - ビス (9 - エチル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) - 9 H - チオキサンテン 10 , 10 - ジオキシド 10 . 9 g (収率 54 %) を得た。前記得られた化合物に対する NMR データを図 2 に示した。

10

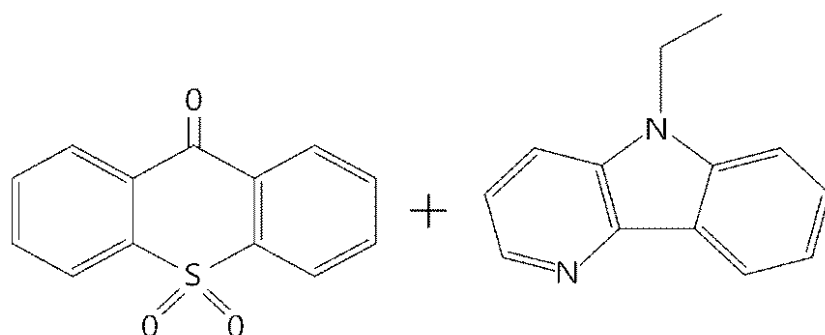
【 0069 】

前記 NMR データには 1 乃至 11 のピークを有しており、1 番ピーク値では 8 . 29、8 . 27、8 . 26 の値を有し、2 番ピーク値では 7 . 81、7 . 83 の値を有し、3 番から 6 番ピークでは 6 . 95、6 . 96、6 . 98、6 . 99、7 . 13、7 . 21、7 . 21、7 . 24、7 . 24、7 . 28、7 . 29、7 . 32、7 . 42、7 . 42、7 . 44、7 . 45、7 . 51、7 . 51、7 . 56、7 . 56、7 . 58、7 . 59、7 . 60 の値を有し、7 番ピークでは 5 . 32 の値を有し、8 番ピークでは 4 . 34、4 . 37、4 . 39、4 . 42 の値を有し、9 番ピークでは 2 . 19 の値を有し、10 番ピークでは 1 . 45、1 . 48、1 . 50、1 . 56 の値を有し、11 番ピークでは 0 . 03 の値を有する。

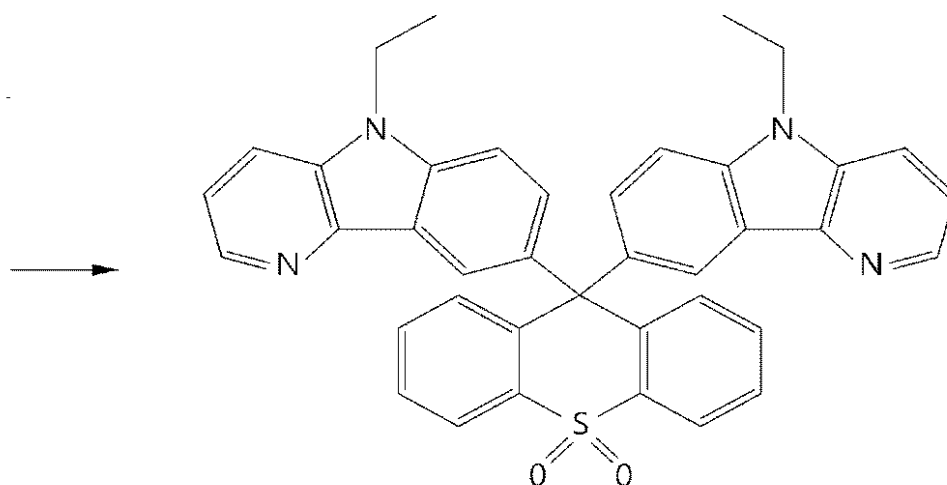
20

【 0070 】

合成例 2



10



20

【0071】

30

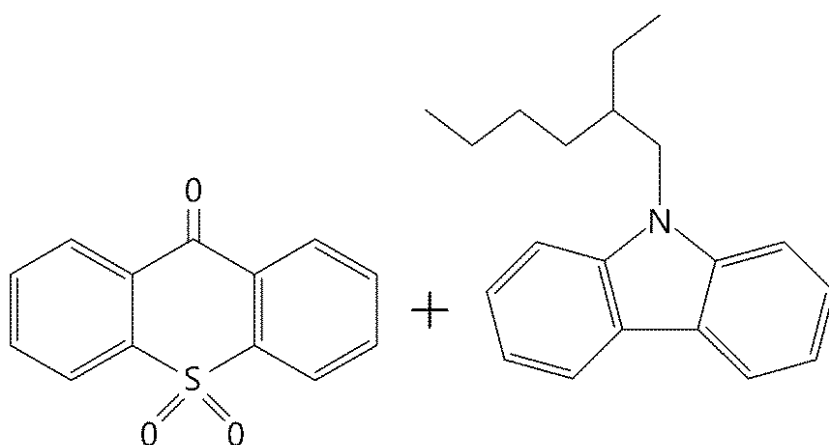
9,9-ビス(5-エチル-5H-ピリド[3,2-b]インドール-8-イル)-9H-チオキサンテン10,10-ジオキシドの合成

9H-チオキサンテン-9-オン10,10-ジオキシド10g(40.94mmol)と5-エチル-5H-ピリド[3,2-b]インドール24.1g(122.8mmol)を窒素雰囲気下で反応具に全て加えて、90°Cに加熱した。次に、反応溶液にホスホラスペントキサイド29g(0.205mmol)をメタンスルホン酸345gに溶かした溶液を1時間に亘って徐々に加えて、36時間反応した。反応終結を確認し、常温にした後、700mlのMeOHを加えて1時間間攪拌して生成された結晶を濾過し、MeOHで洗浄した。得られた固形物をアセトン400mlを加えて、1時間還流した後、さらに常温で1時間間攪拌して濾過し、アセトンで洗浄して濾過した。得られた固形物をジクロロメタンとエチルアセテート1:2混合溶液を溶離液としてカラムクロマトグラフィーして目的化合物である9,9-ビス(5-エチル-5H-ピリド[3,2-b]インドール-8-イル)-9H-チオキサンテン10,10-ジオキシド12.73g(収率50.3%)を得た。

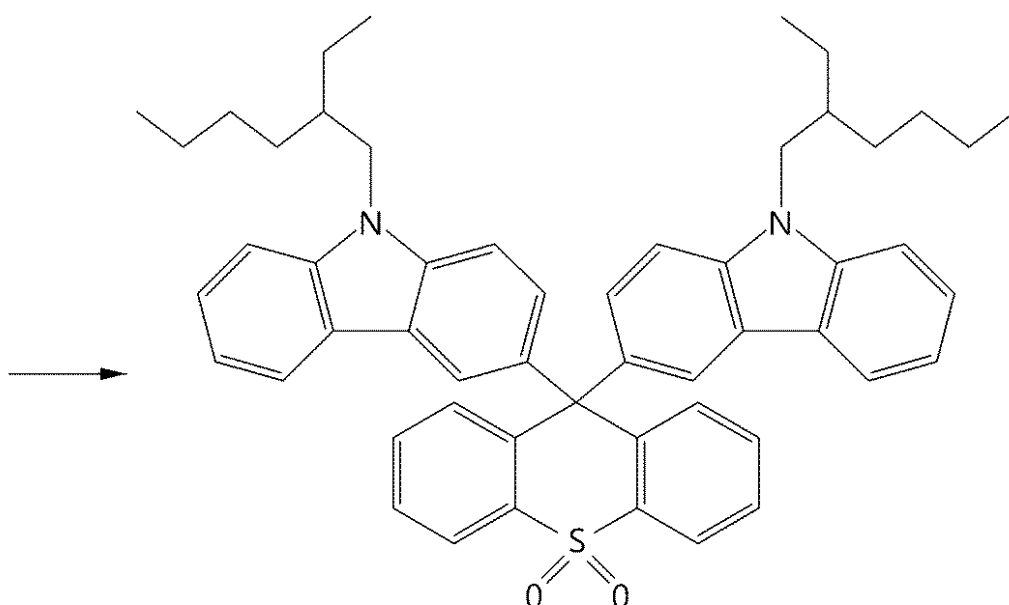
40

【0072】

合成例3



10



20

30

【 0 0 7 3 】

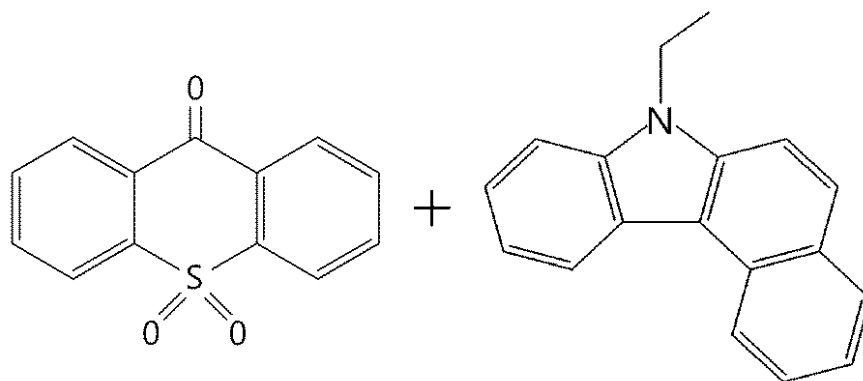
9, 9'-ビス(9-(2-エチルヘキシル)-9H-カルバゾール-3-イル)-9H-チオキサンテン10, 10'-ジオキシドの合成

9H-チオキサンテン-9-オン10, 10'-ジオキシド5g(20.47mmol)と9-(2-エチルヘキシル)-9H-カルバゾール17.16g(61.41mmol)を窒素雰囲気下で反応具に全て加えて、80°Cに加熱した。次に、反応溶液にホスホラスペントキサイド14.5g(0.102mmol)をメタンスルホン酸173gに溶かした溶液を1時間に亘って徐々に加えて、18時間反応した。反応終結を確認し、常温にした後、500mlのMeOHを加えて1時間間攪拌して生成された結晶を濾過し、MeOHで洗浄した。得られた固形物をアセトン300mlを加えて、1時間還流した後、さらに常温で1時間間攪拌して濾過し、アセトンで洗浄して濾過した。得られた固形物をジクロロメタンとペトリウムエーテル1:1混合溶液を溶離液としてカラムクロマトグラフィーして目的化合物である9, 9'-ビス(9-(2-エチルヘキシル)-9H-カルバゾール-3-イル)-9H-チオキサンテン10, 10'-ジオキシド9g(56%)を得た。

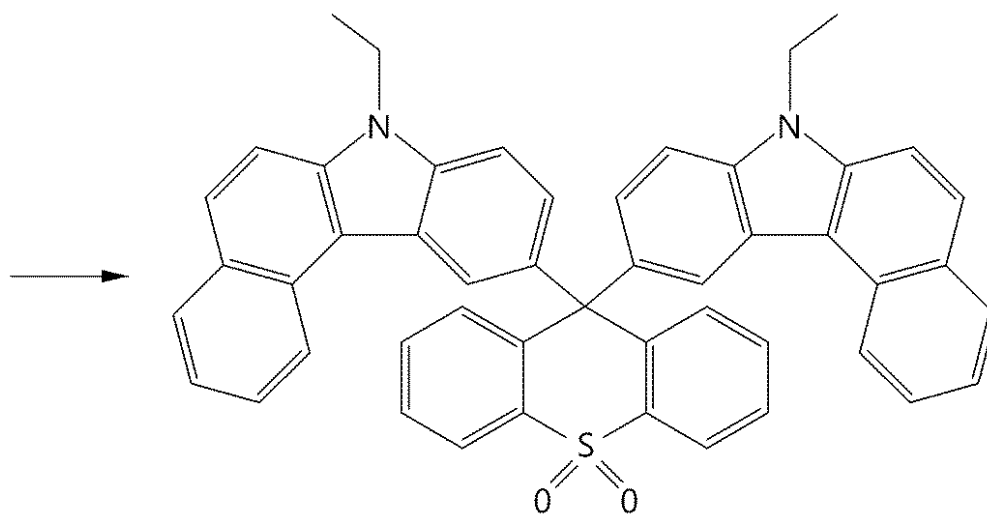
40

【 0 0 7 4 】

合成例 4



10



20

【 0 0 7 5 】

9,9-ビス(7-エチル-7H-ベンゾ[c]カルバゾール-10-イル)-9H-チオキサンテン10,10-ジオキシドの合成

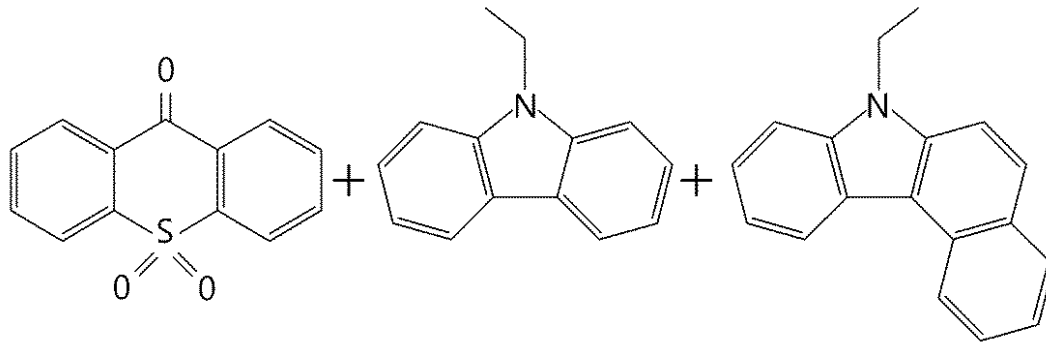
30

9H-チオキサンテン-9-オン10,10-ジオキシド10g(40.94mmol)と7-エチル-7H-ベンゾ[c]カルバゾール30.13g(122.8mmol)を窒素雰囲気下で反応具に全て加えて、100°Cに加熱した。次に、反応溶液にホスホラスペントキサイド29g(0.205mmol)をメタンスルホン酸345gに溶かした溶液を1時間に亘って徐々に加えて、20時間反応した。反応終結を確認し、常温にした後、900mlのMeOHを加えて1時間間攪拌して生成された結晶を濾過し、MeOHで洗浄した。得られた固形物をアセトン700mlを加えて、1時間還流した後、さらに常温で1時間間攪拌して濾過し、アセトンで洗浄して濾過した。得られた固形物をジクロロメタンとペトリウムエーテル1:3混合溶液を溶離液としてカラムクロマトグラフィーして目的化合物である9,9-ビス(7-エチル-7H-ベンゾ[c]カルバゾール-10-イル)-9H-チオキサンテン10,10-ジオキシド13.5g(46.1%)を得た。

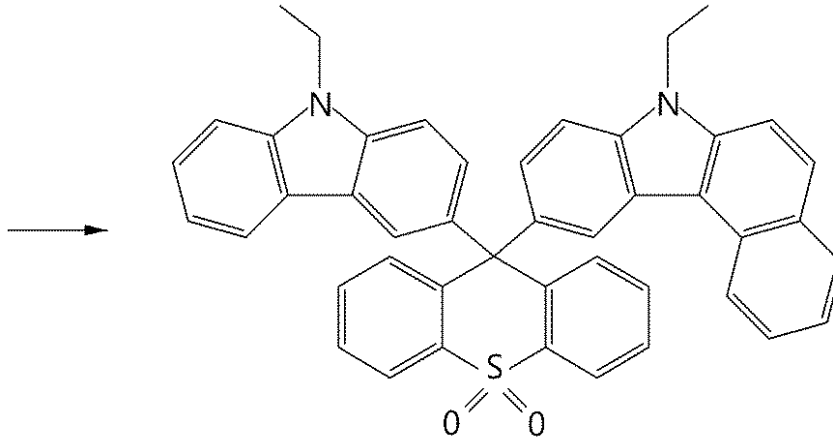
40

【 0 0 7 6 】

合成例 5



10



20

【0077】

9 - (7 - エチル - 7 H - ベンゾ [c] カルバゾール - 10 - イル) - 9 - (9 - エチル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) - 9 H - チオキサンテン 10 , 10 - ジオキシドの合成

9 H - チオキサンテン - 9 - オン 10 , 10 - ジオキシド 8 g (32 . 75 mmol) 、 9 - エチル - 9 H - カルバゾール 9 . 6 g (49 . 13 mmol) と 7 - エチル - 7 H - ベンゾ [c] カルバゾール 12 . 05 g (49 . 13 mmol) を窒素雰囲気下で反応具に全て加えて、90 ° C に加熱した。次に、反応溶液にホスホラスペントキサイド 23 . 24 g (163 . 75 mmol) をメタンスルホン酸 277 g に溶かした溶液を 1 時間に亘って徐々に加えて 24 時間反応した。反応終結を確認し、常温にした後、800 ml の MeOH を加えて 1 時間間攪拌して生成された結晶を濾過し、MeOH で洗浄した。得られた固形物をアセトン 500 ml を加えて、1 時間還流した後、さらに常温で 1 時間間攪拌して濾過し、アセトンで洗浄して濾過した。得られた固形物をジクロロメタンとペトリリウムエーテル 1 : 2 混合溶液を溶離液としてカラムクロマトグラフィーして合成例 1 のような方法により処理して目的化合物である 9 - (7 - エチル - 7 H - ベンゾ [c] カルバゾール - 10 - イル) - 9 - (9 - エチル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) - 9 H - チオキサンテン 10 , 10 - ジオキシド 8 . 3 g (38 %) を得た。

30

40

【0078】

試験例 1

前記合成例 1 で製造された 9 , 9 - ビス (9 - エチル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) - 9 H - チオキサンテン 10 , 10 - ジオキシドに対する物性を評価して、その結果を以下の < 表 1 > に示した。

【0079】

50

【表 1】

物性	UV max (nm)	PL max (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	バンドギャップ(eV)	Ti (eV)	T _{ID} (°C)	T _m (°C)	T _g (°C)
合成例 1	303, 339, 353	377	5.64	2.22	3.42	2.93	373	336	217

UV max : スペクトロメーター及びサイクリックボルタメトリから測定された物質の吸収波長

PL max : スペクトロメーター及びサイクリックボルタメトリから測定された物質の発光波長

HOMO、LUMO、バンドギャップ : スペクトロメーター及びサイクリックボルタメトリから測定された物質の電気的特性 (青色の場合、バンドギャップが > 3.0 eV のワイドバンドギャップ (wide band gab) を有しなければならない)。

Ti : スペクトロメーター及びサイクリックボルタメトリから測定された物質の三重項エネルギー (Triplet energy) (77 K で燐光測定して確認)

T_{ID} : 物質の下落 (degradation) 温度 (TGA を通じて確認)

T_m : 溶融点 (melting point)

T_g : ガラス転移温度

【0080】

本発明により合成された合成例 1 のホスト物質の三重項エネルギー (Ti) が代表的なドーパント物質 (例えば、Firpic) の三重項エネルギー (2.7 eV) より高い値を有しているので効率的なエネルギー転移が生じることができ、また 170 度以上の T_g で熱的安定性を有している。

【0081】

実施形態 1

ITO 基板は発光面積が 3 mm × 3 mm サイズになるようにパターニングした後、洗浄した。基板を真空チャンバーに取り付けた後、ベース圧力が 1×10^{-6} torr になるようにした後、アノード ITO の上に正孔輸送層として NPB を 40 nm の厚さで成膜し、その上に発光層として前記合成例 1 で製造された 9, 9 - ビス (9 - エチル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) - 9 H - チオキサンテン 10, 10 - ジオキシドとドーパントである [FCNIr] をドーパントのドーピング濃度 11 % で 20 nm の厚さで成膜した。その後、前記発光層の上部に TPBI を真空蒸着して 50 nm 厚さの電子輸送層を形成し、電子注入層である LiF を 1.0 nm の厚さで成膜し、カソードである Al を 500 nm の厚さで成膜して有機発光素子を製造した。次に、これらに対する発光特性を評価し、その結果を以下の < 表 2 > に示した。

【0082】

実施形態 2

前述した実施形態 1 と同一な工程条件下に発光層のホストとして合成例 2 で製造された 9, 9 - ビス (5 - エチル - 5 H - ピリド [3, 2 - b] インドール - 8 - イル) - 9 H - チオキサンテン 10, 10 - ジオキシドを使用したことを除いては、同様にして有機発光素子を製造し、これらに対する発光特性を評価し、その結果を以下の < 表 2 > に示した。

【0083】

比較例 1

前述した実施形態 1 と同一な工程条件下に発光層のホストとして mCP (1, 3 - ビス (N - カルバゾリル) ベンジン物質) を使用したことを除いては、同様にして有機発光素子を製造し、これらに対する発光特性を評価し、その結果を以下の < 表 2 > に示した。

【0084】

【表 2】

項目	電圧 [V]	電流密度 [mA/cm ²]	電流効 率 Cd/A	電力効率 [Lm/W]	量子効率 [%]	輝度 [Cd/m ²]
実施形態 1	6.29	6.9	14.22	7.09	8.21	1000
実施形態 2	6.67	14.26	6.9	3.23	3.99	1000
比較例 1	6.65	14.5	6.77	3.19	3.863	1000

10

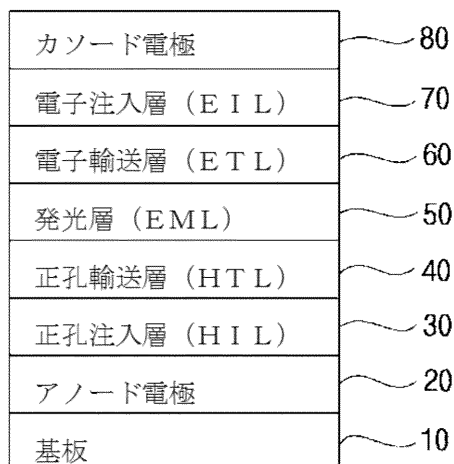
【符号の説明】

【 0 0 8 5 】

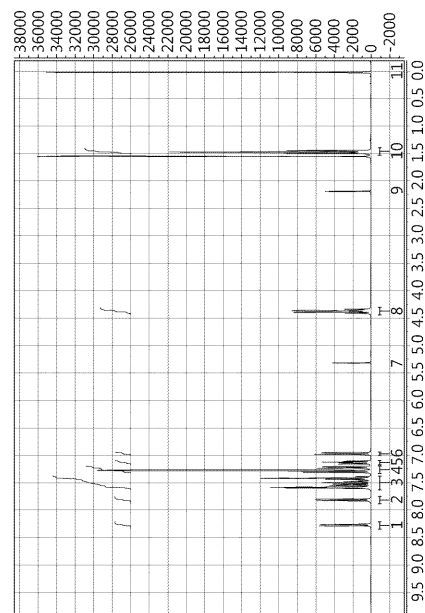
- 1 0 基板
- 2 0 アノード電極
- 3 0 正孔注入層
- 4 0 正孔輸送層
- 5 0 発光層
- 6 0 電子輸送層
- 7 0 電子注入層
- 8 0 カソード電極

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 キム, キュソン

大韓民国 423 - 752 ギョングド, グアンミョンシ, ハンジュゴン 3 ダンジ 311
ドン 111 ホ, アンヒュンロ 34

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 国際公開第 2014 / 071836 (WO, A1)

韓国登録特許第 10 - 1520278 (KR, B1)

国際公開第 2013 / 180241 (WO, A1)

特表 2013 - 533626 (JP, A)

特表 2012 - 515216 (JP, A)

国際公開第 2012 / 099219 (WO, A1)

特開 2014 - 075476 (JP, A)

特表 2007 - 515063 (JP, A)

特開 2003 - 096072 (JP, A)

Chan, Chin-Yiu; Wong, Yi-Chun; Chan, Mei-Yee; Cheung, Sin-Hang; So, Shu-Kong; Yam, Vivian Wing-Wah, Hole-Transporting Spirothioxanthene Derivatives as Donor Materials for Efficient Small-Molecule-Based Organic Photovoltaic Devices, Chemistry of Materials, American Chemical Society, 2014年11月 5日, Vol.26, No.22, p.6585-6594, 化合物1、2

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50

C07D 409/04

C07D 519/00

CAplus / REGISTRY (STN)

专利名称(译)	用于磷光主体的化合物和含有该化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	JP6097338B2	公开(公告)日	2017-03-15
申请号	JP2015129837	申请日	2015-06-29
[标]申请(专利权)人(译)	杓点击圣油漆和引用有限公司		
申请(专利权)人(译)	Pyokusan油漆和涂料公司，有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	Pyokusan油漆和涂料公司，有限公司		
[标]发明人	ジョンコクソン キムキュソン		
发明人	ジョン,コクソン キム,キュソン		
IPC分类号	H01L51/50 C07D409/04 C07D519/00		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D409/14 C07D519/00 C09K11/02 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1092 H01L51/0074 H01L51/5016		
FI分类号	H05B33/14.B C07D409/04.CSP C07D519/00.311		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC11 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 4C063/AA01 4C063/BB01 4C063/CC95 4C063/DD08 4C063/EE10 4C072/MM02 4C072/UU05		
代理人(译)	肇Shirasaka		
审查员(译)	岩井良子		
优先权	1020140082046 2014-07-01 KR		
其他公开文献	JP2016015487A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(经修改) 要解决的问题：通过采用供体 - 受体 - 供体 (D-A-D) 结构，为磷光主体提供增加带隙的化合物。在受体的作用 (噻吨) 结构作为母核的中心甲噻吨，磷光偶联唑啉或β-吡啶化合物，其围绕中心原子的供体的作用，相应的磺 (solfon) 母核宿主的结构使用化合物。由于三重态能量 (ET) 和玻璃化转变温度 (Tg) 高，因此该化合物可具有长寿命，高电迁移率和热稳定性。

(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 特 許 公 報 (B2)	(11) 特許番号 特許第6097338号 (P6097338)
(45) 発行日 平成29年3月15日 (2017. 3. 15)	(24) 登録日 平成29年2月24日 (2017. 2. 24)	
(51) Int. Cl. H01L 51/50 (2006.01) C07D 409/04 (2006.01) C07D 519/00 (2006.01)	FI H05B 33/14 B C07D 409/04 CSP C07D 519/00 311	
請求項の数 9 (全 25 頁)		
(21) 出願番号 特願2015-129837 (P2015-129837)	(73) 特許権者 515177952	
(22) 出願日 平成27年6月29日 (2015. 6. 29)		
(65) 公開番号 特開2016-15487 (P2016-15487A)		
(43) 公開日 平成28年1月28日 (2016. 1. 28)		
審査請求日 平成27年6月29日 (2015. 6. 29)		
(31) 優先権主張番号 10-2014-0082046		
(32) 優先日 平成26年7月1日 (2014. 7. 1)		
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)		
	(74) 代理人 弁理士 白坂 一 ジョン, コクソン	
	(72) 発明者 大韓民国 157-750 ソウル, カン ソク, ウーサン ユービーティー 10 2 ドン 505ホ, ヤンチョンロ 4 89	
最終頁に続く		
(54) 【発明の名称】 燐光ホスト用化合物及びこれを含んだ有機発光素子		