

(19)日本国特許庁( J P )

(12) 特 許 公 報 ( B 2 )

(11)特許番号

特許第3335985号  
(P3335985)

(45)発行日 平成14年10月21日(2002.10.21)

(24)登録日 平成14年8月2日(2002.8.2)

(51)Int.Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I
C 0 7 D209/88		C 0 7 D209/88
C 0 9 K 11/06	690	C 0 9 K 11/06 690
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14 A
33/22		33/22 A
		C
請求項の数 6 ( 全 12数 )		

(21)出願番号 特願2000 - 121836(P2000 - 121836)  
(22)出願日 平成12年4月21日(2000.4.21)  
(65)公開番号 特開2001 - 220380(P2001 - 220380A)  
(43)公開日 平成13年8月14日(2001.8.14)  
審査請求日 平成12年4月21日(2000.4.21)  
(31)優先権主張番号 2000P5814  
(32)優先日 平成12年2月8日(2000.2.8)  
(33)優先権主張国 韓国(KR)

(73)特許権者 590002817  
三星エスディアイ株式会社  
大韓民国京畿道水原市八達區 しん 洞57  
5番地  
(72)発明者 リー , ジフン  
大韓民国,テジョン 305 - 390,ユースン -  
ク,ジョンミン - ドン,セジョンアパート10  
1 - 306  
(72)発明者 キー , インソー  
大韓民国,テジョン 305 - 390,ユースン -  
ク,ジョンミン - ドン,エキスポアパート20  
6 - 1306  
(74)代理人 100072349  
弁理士 八田 幹雄 ( 外 4 名 )

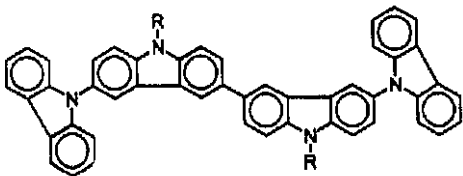
審査官 富永 保

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高い熱安定性を持つ有機電界発光素子用正孔輸送性化合物及びその製造方法並びに有機電界発光素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学式( 1 ) :  
【化 1】



〈化学式 1〉

( 式中、R は、水素、炭素数が 1 ~ 1 2 の脂肪族アルキル基、分枝したアルキル基もしくは環状アルキル基、または炭素数が 4 ~ 1 4 の芳香族基であり、前記芳香族基は 1 または 2 以上のアルコキシまたはアミンで置換してもよい) で表されることを特徴とする有機電界発光素子

用正孔輸送性化合物。

【請求項 2】 正孔輸送層が請求項 1 記載の化合物よりなり、素子構造が陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極、陽極 / バッファ層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極、陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子伝達層 / 陰極、陽極 / バッファ層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子伝達層 / 陰極、陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子伝達層 / 正孔遮断層 / 陰極および陽極 / バッファ層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子伝達層 / 正孔遮断層 / 陰極よりなる群から選択されることを特徴とする有機電界発光素子。

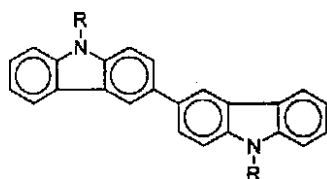
【請求項 3】 前記バッファ層は、銅フタロシアニン、m - M T D A T A、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロールまたはポリフェニレンビニレン誘導体であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】 前記正孔遮断層は、 $\text{LiF}$  または  $\text{MgF}_2$  であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】 前記陽極は、ガラス基板、または可とう性の基板を、インジウム酸化物、錫酸化物、亜鉛酸化物またはこれらの混合物で覆ったものであることを特徴とする請求項 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】 (I) 塩化鉄を分散したクロロホルム懸濁液と  $\text{N}$ -置換-カルバゾールを溶質として含むクロロホルム溶液を混合して、化学式 (2) :

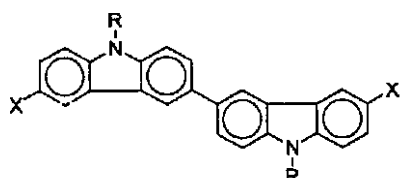
【化 2】



〈化学式 2〉

(式中、 $\text{R}$  は、水素、炭素数が 1 ~ 12 の脂肪族アルキル基、分枝したアルキル基もしくは環状アルキル基、または炭素数が 4 ~ 14 の芳香族基であり、前記芳香族基は 1 または 2 以上のアルコキシまたはアミンで置換してもよい) の  $\text{N}$ ,  $\text{N}$ -二置換-3,3'-ビカルバジルを製造する段階、(II) 前記 (I) 段階で製造された化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物と反応させて化学式 (3) :

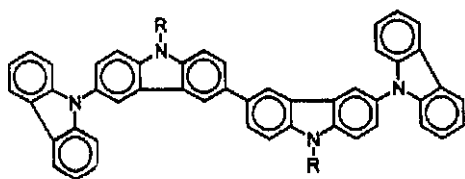
【化 3】



〈化学式 3〉

(式中、 $\text{R}$  は前記定義通りであり、 $\text{X}$  はハロゲンである) の  $\text{N}$ ,  $\text{N}$ -二置換-6,6'-ジハロ-3,3'-ビカルバジルを製造する段階、および、(III) 前記 (II) 段階で製造された化合物を、芳香族化合物溶媒中でカルバゾールと反応させて化学式 (1) :

【化 4】



〈化学式 1〉

(式中、 $\text{R}$  は前記定義通りである) で表される 6,6'-ビス(9H,9'-カルバゾリル)- $\text{N}$ , $\text{N}$ -二置換-3,3'-ビカルバジルを製造する段階からなることを特徴とする有機電界発光素子用正孔輸送性化合物の製

造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電界発光素子用の新規の正孔輸送性化合物及びその製造方法並びに有機電界発光素子に関するものである。より詳細には、本発明は、6,6'-ビス(9H,9'-カルバゾリル)- $\text{N}$ , $\text{N}$ -二置換-3,3'-ビカルバジルが基本分子骨格構造となる正孔輸送性化合物及びその製造方法並びに有機電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】シリコンが半導体材料として用いられて以来、目覚ましい発展を重ねた電子技術は、人類の生活文化を大きく向上させた。特に、最近の光通信とマルチメディア分野の急速な成長は、高度情報化社会への発展を加速化させており、光子の電子への変換、または電子の光子への変換に用いられるオプトエレクトロニクスデバイスが、現代情報電子産業の核になっている。このような半導体光電子素子は、大まかには電気発光素子、収光素子、及びこれらが結合した素子に分類できる。今まで大部分のディスプレイは収光型であったが、磁気発光(magnetic luminescence)の電気発光ディスプレイ(LED)は、応答速度が早く、背面光が必要なく、輝度が優れる等の様々な長所を有しており、電気発光素子の開発は、将来の天然色表示素子への応用に関して最近最も研究が活発な分野である。このような電気発光現象は、 $\text{GaN}$ 、 $\text{ZnS}$  及び  $\text{SiC}$  などの無機半導体において観測され、実際に表示素子として用いられている。しかし、無機物からなる電界発光素子(EL device)の場合、200V以上の駆動電圧が必要とされる。また、素子製作には真空蒸着法が用いられるために、大型化が困難で高価である。無機素子以外にも有機素材及び高分子素材を用いた電気発光現象が知られており、1963年Popeらにより有機物質の電気発光現象が発表され、1987年イーストマンコダック社のTangらによって10V以下の駆動電圧で、量子効率1%、最高輝度1000cd/m<sup>2</sup>程度の性能を持つ素子が報告されて以降、数多くの研究が行われている。特に低分子有機材料は、合成経路が簡単で、適切な分子設計を通じて可視光領域の三原色である赤、青、緑の発光材料を多様に合成できる長所がある。このような低分子材料を用いたディスプレイは、現在、パッシブマトリックス(passive matrix)方式のフルカラーディスプレイにおいては約10インチの大きさまで、そして薄膜トランジスタ技術を採用したアクティブマトリックス(active matrix)方式では約3インチの大きさまでの開発が発表されている。

【0003】しかし、現在克服すべきもっとも大きな問題は、素子の発光効率と寿命である。各々の単色素子

5

での寿命は、青が20000時間 (Idemitsu)、緑が50000時間 (Kodak)、そして赤が20000時間 (Kodak) で、ある程度長寿命が達成されたが、赤や青の発光効率においては、改善の余地があり、フルカラー適用には解決すべき多くの問題点がある。

【0004】また、発光効率の点では、バッファ層 (buffer layer)、正孔輸送層 (hole transporting layer)、電子輸送層 (electron transporting layer)、正孔遮断層 (hole blocking layer) などからなる多層構造を用いなければ、高効率及び高輝度の発光特性が期待できない。そして、素子が高効率及び高輝度の発光特性を発現するためには、各々の機能層の素子作動時における、熱的および電気的な安定性が重要で、特に正孔輸送層として用いられる材料の熱的および電気的な安定性は、素子の寿命に大きな影響を与える。これは、電圧をかけた時、素子から発生する熱により、熱安定性の低い分子は形態安定性が低いため再配列現象が起こり、局部的に結晶化が発生して発光効率が落ちるなどの問題をもたらすためである。現在広く用いられているTPD (N,N-bis(3-methyl-phenyl)-N,N-diphenyl-(1,1-biphenyl)-4,4-diamine) またはNPB (N,N-bis(naphthalene-1-yl)-N,N-diphenylbenzidine) のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、それぞれ60、96と低い。これら正孔輸送層材料の真空蒸着膜は均一な非晶質膜を形成するが、蒸着後に徐々に結晶化したり凝集する現象が起こり、膜の均一性がなくなって結局素子の寿命を低下させる。実際、屋外用途や車両用途の場合には、85での使用耐性または保存耐性が求められるため、100以上の $T_g$ が求められる。従って、これを補完した高い熱安定性と高い $T_g$ を有する正孔輸送層材料の開発が切望されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、6,6-ビス(9H,9-カルバゾリル)-N,N-二置換-3,3-ピカルバジルを基本分子骨格にした優れた熱安定性と高い $T_g$ を有する正孔輸送性化合物およびその製造方法を提供することである。

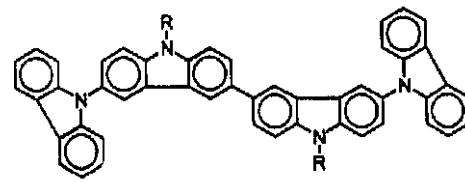
【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、化学式(1)：

【0007】

【化5】

6



〈化学式1〉

\*【0008】(式中、Rは、水素、炭素数が1~12の脂肪族アルキル基、分枝したアルキル基もしくは環状アルキル基、または炭素数が4~14の芳香族基であり、前記芳香族基は1または2以上のアルコキシまたはアミンで置換してもよい)で表されることを特徴とする有機電界発光素子用正孔輸送性化合物である。

【0009】また本発明は、正孔輸送層が前記化合物よりなり、素子構造が陽極/正孔輸送層/発光層/陰極、陽極/バッファ層/正孔輸送層/発光層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子伝達層/陰極、陽極/バッファ層/正孔輸送層/発光層/電子伝達層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子伝達層/正孔遮断層/陰極および陽極/バッファ層/正孔輸送層/発光層/電子伝達層/正孔遮断層/陰極よりなる群から選択されることを特徴とする有機電界発光素子である。

【0010】さらに本発明は、前記バッファ層は、銅フタロシアニン、m-MTDATA(4,4',4''-tris(3-methylphenyl)phenylamine)、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロールまたはポリフェニレンビニレン誘導体であることを特徴とする前記有機電界発光素子である。

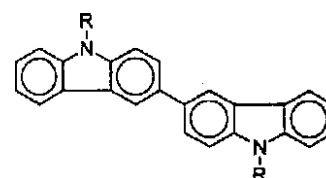
【0011】さらに本発明は、前記正孔遮断層は、LiFまたはMgF<sub>2</sub>であることを特徴とする前記有機電界発光素子である。

【0012】さらに本発明は、前記陽極は、ガラス基板、または可とう性の基板を、インジウム酸化物、錫酸化物、亜鉛酸化物またはこれらの混合物で覆ったものであることを特徴とする請求項2記載の有機電界発光素子である。なお、可とう性の基板としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートまたはポリイミド等が好ましい。

【0013】さらに本発明は、(1)塩化鉄を分散したクロロホルム懸濁液とN-置換-カルバゾールを溶質として含むクロロホルム溶液を混合して、化学式(2)：

【0014】

【化6】



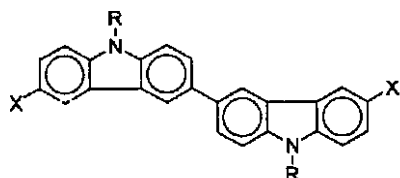
〈化学式2〉

7

【0015】(式中、Rは前記定義通りである)のN, N - 二置換 - 3, 3 - ピカルバジルを製造する段階、(II)前記(I)段階で製造された化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物と反応させて化学式(3)：

【0016】

【化7】

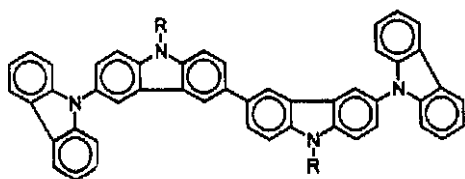


〈化学式3〉

【0017】(式中、Rは前記定義通りであり、Xはハロゲンである)のN, N - 二置換 - 6, 6 - ジハロ - 3, 3 - ピカルバジルを製造する段階、および、(III)前記(II)段階で製造された化合物を、芳香族化合物溶媒中でカルバゾールと反応させ、最終生成物の化学式(1)：

【0018】

【化8】



〈化学式1〉

【0019】(式中、Rは前記定義通りである)で表される6, 6 - ビス(9H, 9 - カルバゾリル) - N, N - 二置換 - 3, 3 - ピカルバジルを製造する段階からなることを特徴とする有機電界発光素子用正孔輸送性化合物の製造方法である。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の内容を以下に詳細に説明する。

【0021】有機材料を用いた電気発光素子において、正孔の注入は駆動電圧を、電子の注入は発光効率を支配する要因である。発光層への正孔の注入は容易であるが、電子の注入は比較的難しく、さらに正孔の移動度は電子の移動度に比べて約20倍大きいため、素子内の主なチャージキャリアーは正孔である。

【0022】一般的な電気発光素子の発光メカニズムは、陽極に正孔が注入され、陰極に電子が注入され、前記正孔と電子が発光層でリコンビネーションして一重項励起子を形成する。そして、この励起子が放射性崩壊する際に、物質のバンドギャップに相当する波長の光が放出される。またこの時、発光効率も決定される。即ち、注入された正孔量と電子量が互いに均衡を保つ時、最大の発光効率を得られる。

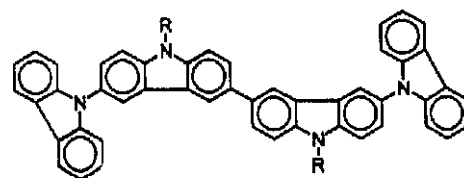
8

【0023】チャージキャリアーの輸送量が等しくあるためには、注入された正孔と電子の移動度と密度が均衡を保つ必要がある。しかし、一般的に正孔の輸送量の方が格段に多く、チャージキャリアー間に不均衡が発生し効率を低下させる要因となる。従って、これを補完するため、電子移動度の大きな電子輸送層を導入した多層型素子が製作される。

【0024】本発明に係る、熱安定性に優れた有機電界発光素子用正孔輸送性化合物は、6, 6 - ビス(9H, 9 - カルバゾリル) - N, N - 二置換 - 3, 3 - ピカルバジルを基本分子骨格構造にする。本発明の正孔輸送性化合物は、下記化学式(1)：

【0025】

【化9】



〈化学式1〉

【0026】(式中、Rは、水素、炭素数が1~12の脂肪族アルキル基、分枝したアルキル基もしくは環状アルキル基、または炭素数が4~14の芳香族基であり、前記芳香族基は1または2以上のアルコキシまたはアミンで置換してもよい)で表される。

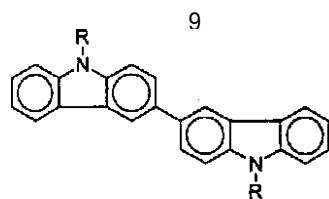
【0027】前記構造において、ジカルバジル分子の6位、6位をそれぞれカルバゾールで置換することにより、材料の熱安定性に加えて、優れた形態安定性を有する正孔輸送性化合物が合成できる。また、ねじれた芳香族環構造の立体障害により非晶質化する。本発明の前記正孔輸送性化合物は、高い熱安定性を持ち、素子の寿命を格段に向上させた。なお、Rの例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、メトキシ基で置換されたベンジル基、N - メチルアミンで置換されたベンジル基などが挙げられる。

【0028】本発明の正孔輸送性化合物の製造方法は、以下の手順よりなる：

(1) 塩化鉄を分散したクロロホルム懸濁液とN - 置換 - カルバゾールを溶質として含むクロロホルム溶液を混合して、化学式(2)：

【0029】

【化10】



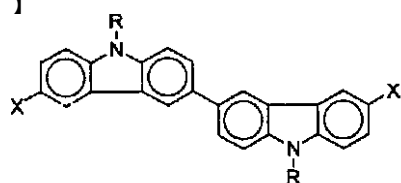
〈化学式 2〉

【0030】(式中、Rは前記定義した通りである)のN,N-二置換-3,3-ピカルバジルを製造する段階、(II)前記(I)段階で製造された化合物を溶液中でハロゲンまたはハロゲン化物と反応させて化学式

(3):

【0031】

【化11】



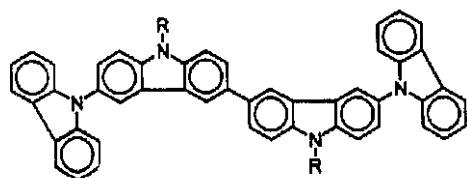
〈化学式 3〉

【0032】(式中、Rは前記定義した通りであり、Xはハロゲンである)のN,N-二置換-6,6-ジハロ-3,3-ピカルバジルを製造する段階、および、(III)前記(II)段階で製造された化合物を、芳香族化合物溶媒中でカルバゾールと反応させ、化学式

(1):

【0033】

【化12】



〈化学式 1〉

【0034】(式中、Rは前記定義した通りである)の6,6-ビス(9H,9-カルバゾリル)-N,N-二置換-3,3-ピカルバジルを製造する段階よりなる。

【0035】前記(II)段階で添加されるハロゲン化物は、Br<sub>2</sub>またはKIとKIO<sub>3</sub>の混合物が好ましく、当該ハロゲン化物は、それぞれクロロホルムまたは酢酸に溶解して利用できる。

【0036】また、前記(III)段階で用いられる芳香族化合物を溶媒にした溶液は、前記(II)段階で添加されるハロゲン化物の種類によって選択される。例えば、前記(II)段階でBr<sub>2</sub>が添加される場合、前記(III)段階ではトルエンにトリ(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium; Pd<sub>2</sub>db

10

a<sub>3</sub>)、ジフェニルホスフィノフェロセン(diphenylphosphinoferrocene; dppf)及びt-BuONaなどを溶解させた溶液が使用でき、前記(II)段階でKIとKIO<sub>3</sub>が添加される場合、前記(III)段階では1,2-ジクロロベンゼンにCu、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及び18-Crown-6などを溶解させた溶液が利用できる。

【0037】本発明の正孔輸送性化合物を製造する方法では、前記(II)段階で添加される前記ハロゲン化物の種類にかかわらず、同一の最終目的生成物が得られる。即ち、図1に示すように、前記(II)段階でBr<sub>2</sub>を添加した場合、N,N-二置換-6,6-ジブromo-3,3-ピカルバジルが生成し、当該反応生成物をトルエンを溶媒にした溶液に溶解させることにより、最終物質の6,6-ビス(9H,9-カルバゾリル)-N,N-二置換-3,3-ピカルバジルが生成する。そして前記(II)段階でKIとKIO<sub>3</sub>を用いた場合には、N,N-ジエチル-6,6-ジヨード-3,3-ピカルバジルが生成し、前記反応生成物を1,2-ジクロロベンゼンを溶媒にした溶液に溶解させることにより、本発明の目的化合物6,6-ビス(9H,9-カルバゾリル)-N,N-二置換-3,3-ピカルバジルが生成する。

【0038】本発明による有機電界発光素子は前記正孔輸送性化合物を正孔輸送層に用いたものであり、陽極/正孔輸送層/発光層/陰極、陽極/バッファ層/正孔輸送層/発光層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子伝達層/陰極、陽極/バッファ層/正孔輸送層/発光層/電子伝達層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子伝達層/正孔遮断層/陰極または陽極/バッファ層/正孔輸送層/発光層/電子伝達層/正孔遮断層/陰極からなる群より選択される構造を有する。

【0039】前記バッファ層としては、銅フタロシアニン、m-MTDATA、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロールまたはポリフェニレンビニレン誘導体などが好ましい。また、前記正孔遮断層は、LiFまたはMgF<sub>2</sub>などが好ましい。前記陽極は、インジウム酸化物、錫酸化物、亜鉛酸化物、またはこれらの混合体をガラス基板、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートまたはポリイミドのようなフレキシブル基板に被せたものが好ましい。

【0040】

【実施例】以下は本発明の実施例を示すことを目的としたものであり、特許請求の範囲の保護範囲を何ら限定するものではない。

【0041】実施例1 6,6-ビス(9H,9-カルバゾリル)-N,N-ジエチル-3,3-ピカルバジル(BCDC)の合成

(1)N,N-ジエチル-3,3-ピカルバジルの合成

11

250mlのSchlenk flaskにN-エチルカルバゾール20g(99.35mmol)を入れて約150mlのクロロホルムに溶解させ、当該混合物に約4.0eqのFeCl<sub>3</sub> 64.46g(0.397mol)を100ml程度のクロロホルムに分散させた懸濁液を滴下した。この時、溶液はカルバゾールカチオンラジカルが形成され次第に濃緑色に変わっていった。24時間後、反応混合物を多量のメタノールに入れ、生成した固体を濾過後、多量のメタノールと水で3回程度洗浄した。乾燥後の収率は96%であった。なお、生成物はシリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した(展開液:エチルアセタート/n-ヘキサン=3/1)。構造は<sup>1</sup>H-NMRを用いて確認した:<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 1.50(triplet, 6H, 2-CH<sub>3</sub>), 4.45(quartet, 4H, 2-NCH<sub>2</sub>), 7.26~8.50(multiplet, 14H, aromatic protons)。

【0042】(2)N,N-ジエチル-6,6-ジハロ-3,3-ピカルバジルの合成

A. N,N-ジエチル-6,6-ジブromo-3,3-ピカルバジルの合成

100mlのSchlenk flaskにN,N-ジエチル-3,3-ピカルバジル4g(10mmol)を入れ、約50mlのクロロホルムで溶解し、当該溶液に、約3.0eqの臭素5.0g(31mmol)を約10mlのクロロホルムに溶解したものを滴下した。この時、反応温度は氷浴を用いて0℃に維持した。溶液は次第に濃緑色に変わっていった。30~40分後、反応混合物を多量の水に入れ、1.0Nの水酸化ナトリウム水溶液で数回洗浄した。分離したクロロホルム層を再度メタノールに入れ、生成した固体を濾過した後、多量のメタノールと水で数回洗浄した。乾燥後の収率は90%であった。なお、生成物はシリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した(展開液:エチルアセタート/n-ヘキサン=3/1)。構造は<sup>1</sup>H-NMRを用いて確認した:<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 1.46(triplet, 6H, 2-CH<sub>3</sub>), 4.34(quartet, 4H, 2-NCH<sub>2</sub>), 7.26~8.33(multiplet, 12H, aromatic protons)。

【0043】B. N,N-ジエチル-6,6-ジヨード-3,3-ピカルバジルの合成

100mlのSchlenk flaskにN,N-ジエチル-3,3-ピカルバジル3g(7.72mmol)、KI 3.46g(20.85mmol)、KIO<sub>3</sub> 4.96g(23.2mmol)を入れ、70~80mlの酢酸で満たし、約70℃まで加熱した後、20~30分後に反応混合物を多量の水に入れ、1.0Nの水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。クロロホルムを用いて抽出した後、分離したクロロホルム層を再びメタノ

12

ールに入れ、生成した固体を濾過した後、多量のメタノールと水で数回洗浄した。乾燥後の収率は88%であった。なお、生成物はシリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した(展開液:エチルアセタート/n-ヘキサン=4/1)。構造は<sup>1</sup>H-NMRを用いて確認した:<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 1.50(triplet, 6H, 2-CH<sub>3</sub>), 4.38(quartet, 4H, 2-NCH<sub>2</sub>), 7.21~8.50(multiplet, 12H, aromatic protons)。

【0044】(3)6,6-ビス(9H,9-カルバゾリル)-N,N-ジエチル-3,3-ピカルバジル(BCDC)の合成

A. Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> 0.0755g(8.25×10<sup>-5</sup>mol)、dppf 0.0686g(1.238×10<sup>-5</sup>mol)、N,N-ジエチル-6,6-ジブromo-3,3-ピカルバジル1.5g(2.75mmol)を、40~50mlの無水トルエンに溶かし約20分間攪拌した後、当該混合物に、他のフラスコに入れておいたカルバゾール0.92g(5.50mmol、エタノールで再結晶させたもの)とt-BuONa 0.817g(8.25mmol)を添加した。その後、混合物を再度約15分間攪拌してから加熱し、18時間還流させた。なお、全ての試薬は窒素雰囲気下で使用した。反応はTLCにより点検し、カルバゾールが全てなくなった後、温度を下げて1.0mol/lの塩酸水溶液10mlを添加し、5分程度攪拌した後に多量のメタノールに入れ、濾過・乾燥させた。収率は90%であり、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 1.56(triplet, 6H, 2-CH<sub>3</sub>), 4.51(quartet, 4H, 2-NCH<sub>2</sub>), 7.27~8.39(multiplet, 28H, aromatic protons)。

【0045】B. N,N-ジエチル-6,6-ジヨード-3,3-ピカルバジル2g(3.12mmol)、カルバゾール1.045g(6.25mmol、エタノールで再結晶させたもの)、活性化銅(activated Cu) 0.4g(6.25mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.76g(12.48mmol)及び18-crown-6 0.25g(0.95mmol)を30~40mlの1,2-ジクロロベンゼンに溶かした後、180℃で2~3日間反応させた。全ての試薬は窒素雰囲気下で使用した。反応はTLCにより点検し、カルバゾールが全てなくなった後、温度を下げて多量のメタノールに入れてから濾過・乾燥させた。収率は95%であり、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 1.56(triplet, 6H, 2-CH<sub>3</sub>), 4.51(quartet, 4H, 2-NCH<sub>2</sub>), 7.27~8.39(mult

13

iplet、28H、aromatic protons)。

【0046】実施例2 6,6 -ビス(9H,9 -カルバゾリル) - N,N -ジフェニル - 3,3 -ピカルバジルの合成

(1) N,N -ジフェニル - 3,3 -ピカルバジルの合成

250mlのSchlenk flaskにN -フェニルカルバゾール4.85g(19.93mmol)を入れて約75mlのクロロホルムに溶解させ、当該混合物に、約4.0eqのFeCl<sub>3</sub>12.93g(79.7mmol)を80ml程度のクロロホルムに懸濁させたものを滴下した。この時、溶液はカルバゾールカチオンラジカルが形成され次第に濃緑色に変わっていった。24時間後、反応混合物を多量のメタノールに入れて、生成した固体を濾過後、多量のメタノールと水で3回程度洗浄した。得られた固体を熱したクロロホルムに溶解させた後、溶けない部分は除去し、再度メタノールに入れて乾燥した。収率は93%であった。なお、生成物はシリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した(展開液:エチルアセタート/n -ヘキサン=4/1)。構造は<sup>1</sup>H - NMRを用いて確認した:<sup>1</sup>H - NMR(CDCl<sub>3</sub>): 7.34~8.48(multiplet、24H、aromatic protons)。

【0047】(2) N,N -ジフェニル - 6,6 -ジハロ - 3,3 -ピカルバジルの合成

A. N,N -ジフェニル - 6,6 -ジブromo - 3,3 -ピカルバジルの合成

100mlのSchlenk flaskにN,N -ジフェニル - 3,3 -ピカルバジル4.87g(10mmol)を入れて約50mlのクロロホルムに溶解させ、当該化合物に、約3.0eqの臭素5.0g(31mmol)を10ml程度のクロロホルムに溶解させたものを滴下した。この時、反応温度は氷浴を用いて0に維持した。溶液は次第に濃緑色に変わっていった。40~50分後、反応混合物を多量の水に入れ、1.0Nの水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。分離したクロロホルム層を再びメタノールに入れ、生成した固体を濾出した後、多量のメタノールと水で数回洗浄した。乾燥後の収率は85%であった。なお、生成物はシリカゲルクロマトグラフィーを用いてさらに精製した(展開液:エチルアセタート/n -ヘキサン=3/1)。構造は<sup>1</sup>H - NMRを用いて確認した:<sup>1</sup>H - NMR(CDCl<sub>3</sub>): 7.25~8.38(multiplet、22H、aromatic protons)。

【0048】B. N,N -ジフェニル - 6,6 -ジヨード - 3,3 -ピカルバジルの合成

100mlのSchlenk flaskにN,N -ジフェニル - 3,3 -ピカルバジル3.76g(7.72mmol)、KI3.46g(20.85mmo 50

14

1)、KIO<sub>3</sub>4.96g(23.2mmol)を入れ、70~80mlの酢酸で満たし、約70 まで加熱した後、20~30分後に反応混合物を多量の水に入れてから1.0N水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。クロロホルムを用いて抽出した後、分離したクロロホルム層を再びメタノールに入れ、生成した固体を濾過し、多量のメタノールと水で数回洗浄した。乾燥後の収率は85%であった。なお、生成物はシリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した(展開液:エチルアセタート/n -ヘキサン=4/1)。構造は<sup>1</sup>H - NMRを用いて確認した:<sup>1</sup>H - NMR(CDCl<sub>3</sub>): 7.23~8.50(multiplet、22H、aromatic protons)。

【0049】(3) 6,6 -ビス(9H,9 -カルバゾリル) - N,N -ジフェニル - 3,3 -ピカルバジルの合成

A. Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>0.0855g(9.34×10<sup>-5</sup>mol)、dppf0.0776g(1.40×10<sup>-4</sup>mol)、N,N -ジフェニル - 6,6 -ジブromo - 3,3 -ピカルバジル2.0g(3.11mmol)を約50mlの無水トルエンに溶かし約20分間攪拌した後、当該混合物に他のフラスコに入れておいたカルバゾール1.04g(6.22mmol、EtOHで再結晶させたもの)とt - BuONa0.898g(9.34mmol)を添加した。その後、混合物を再び約20分間攪拌してから加熱し、24時間還流させた。全ての試薬は窒素雰囲気下で使用した。反応はTLCにより点検し、カルバゾールが全てなくなった後、温度を下げて1.0mol/lの塩酸水溶液10mlを添加し、5分程度攪拌した後に多量のメタノールに入れてから濾過・乾燥させた。収率は91%であり、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した。<sup>1</sup>H - NMR(CDCl<sub>3</sub>): 7.26~8.41(multiplet、38H、aromatic protons)。

【0050】B. N,N -ジフェニル - 6,6 -ジヨード - 3,3 -ピカルバジル2g(3.12mmol)、カルバゾール1.045g(6.25mmol、エタノールで再結晶させたもの)、活性化銅0.4g(6.25mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>1.76g(12.48mmol)及び18 - crown - 6 0.25g(0.95mmol)を30~40mlの1,2 -ジクロロベンゼンに溶かした後、180 で2~3日間反応させた。全ての試薬は窒素雰囲気下で使用した。反応はTLCにより点検し、カルバゾールが全てなくなった後、温度を下げて多量のメタノールに入れてから濾過・乾燥させた。収率は90%であり、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて精製した。<sup>1</sup>H - NMR(CDCl<sub>3</sub>): 7.26~8.41(multiplet、38H、aromatic protons)。

【0051】電気発光素子 (EL device) の製作

実施例 1 で製造した正孔輸送層材料を用いて EL device を製作した。製作した EL device の構造を図 8 に示す。EL device の製作過程は以下の通りである。ITO (indium-tin oxide) がガラス基板上にコーティングされた透明電極基板を洗浄した後、感光性樹脂とエッチング剤を用いて、所望の形状に ITO をパターンニングした。アセトン及びイソプロピルアルコール (IPA) で各々 20 分間超音波処理及び煮沸 IPA 処理をして基板を洗浄し、基板前処理過程で UV - オゾンクリーニングを 15 分間行った。その上に、バッファ層として銅フタロシアニン (CuPc) (厚さ 20 nm、蒸着速度 1 / sec)、製造した正孔輸送層材料 (厚さ 50 nm、蒸着速度 1 / sec)、発光層として Alq<sub>3</sub> (alumina-q uinone) (厚さ 70 nm、蒸着速度 1 / sec) または約 1.5 質量% のクマリン 6 (C6) のドーブされた Alq<sub>3</sub> (厚さ 30 nm、蒸着速度 0.015 / sec) (この時、再び電子伝達層として Alq<sub>3</sub> (厚さ 40 nm) を用いる)、正孔遮断層及び電子伝達層として LiF (厚さ 1 nm、蒸着速度 0.1 / sec)、陰極電極として Al (厚さ 200 nm、蒸着速度 10 / sec) を蒸着しカプセルに封入した (ドライ N<sub>2</sub> 雰囲気下のグローブボックスにおいて、BaO 粉末を入れて金属缶で密閉後、UV 硬化剤で最終処理した)。真空度を  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa 以下に維持し、蒸着時の膜の厚さ及び膜の成長速度をクリスタルセンサーを用いて調節した。発光面積は 4 mm<sup>2</sup> で、駆動電圧は直流電圧で順方向バイアス電圧を用いた。Keithley SMU 238 及び BM7 を用いて定電流モードで 10 ~ 100 mA / cm<sup>2</sup> の範囲でスキャンさせ、この時の電圧と輝度を測定した。ITO / CuPc (20 nm) / BCDC (50 nm) / Alq<sub>3</sub> (70 nm) / LiF (1 nm) / Al (200 nm) 素子構造において、100 mA / cm<sup>2</sup> で輝度は 3500 cd / m<sup>2</sup> で、電圧は 11.3 V であった。また、ITO / CuPc (20 nm) / BCDC (50 nm) / Alq<sub>3</sub> + 1.5 質量% C6 (30 nm) / Alq<sub>3</sub> (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (200 nm) の C6 ドーブ素子構造において、100 mA / cm<sup>2</sup> で輝度は 10300 cd / m<sup>2</sup> で、電圧は 12.5 V であった。

【0052】物性測定

(1) 光学的特性測定

実施例 1 で製造した正孔輸送層材料をポリメチルメタクリレート (PMMA) と 1 : 10 (wt%) で混合して製造した高分子溶液 (溶媒: クロロベンゼン) を、クオートス上にスピンコーティングして高分子薄膜を形成した後、UV 吸収スペクトルとフォトルミネッセンススペクトル (PL スペクトル) を測定した。測定結果をそれぞ

れ図 4 及び図 5 に示す。BCDC の場合、UV 吸収ピークは 238、293、306 及び 340 nm であり、励起波長を 320 nm にして測定した PL スペクトルの最大ピークは 415 nm で測定された。

【0053】(2) 熱的特性測定

本発明に係る正孔輸送材料の熱的特性を探るため、熱重量分析 (TGA) と示差走査熱分析 (DSC) を用い、窒素雰囲気下において 10 / min の速度条件で測定した。測定結果をそれぞれ図 6 及び図 7 に示す。BCDC の場合、5% の重量損失が 500 付近で観測され、600 付近で約 50 質量% の残存量が観測された。一方、DSC 測定結果では、200 付近でガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が観測された。従って、従来の正孔輸送層材料として用いられた TPD 及び NPB の場合より非常に高い T<sub>g</sub> 値を示した (T<sub>g</sub> はそれぞれ 60 及び 96 )。

【0054】(3) 電気発光特性測定

前記製作した EL device の電気発光特性を評価した。ここで用いられた素子構成は以下のものである。本発明に係る素子構成は、ITO / CuPc (20 nm) / BCDC (50 nm) / Alq<sub>3</sub> (70 nm) / LiF (1 nm) / Al (200 nm) であり、比較素子構成は、ITO / CuPc (20 nm) / NPB (50 nm) / Alq<sub>3</sub> (70 nm) / LiF (1 nm) / Al (200 nm) である。また、発光効率を向上させるために C6 ドーブ素子を用いた EL device の素子構成は以下の通りである。本発明に係る基本素子構成は、ITO / CuPc (20 nm) / BCDC (50 nm) / Alq<sub>3</sub> + 1.5 質量% C6 (30 nm) / Alq<sub>3</sub> (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (200 nm) であり、比較素子構成は、ITO / CuPc (20 nm) / NPB (50 nm) / Alq<sub>3</sub> + 1.5 質量% C6 (30 nm) / Alq<sub>3</sub> (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (200 nm) である。図 8 は、本発明の正孔輸送層材料を用いて製作された電気発光素子の断面図である。発光は Alq<sub>3</sub> と coumarine 6 で起こり、発光層と正孔輸送層とのエキサイプレックス現象は観察されなかった。全ての素子において均一な面発光が観測され、また優れた整流特性を見せた。

【0055】図 9 に製作された各々の素子構成の電流密度に対する輝度曲線を示し、図 10 に電流密度に対する発光効率曲線を示す。電流密度に対する発光効率 (L - I 効率) を比較した結果、低電流密度では正孔輸送層として BCDC を用いた場合 (4.0 cd / A) は NPB を用いた場合 (3.9 cd / A) より L - I 効率がやや高く、逆に高電流密度では BCDC を用いた場合 (3.5 cd / A) は NPB を用いた場合 (4.1 cd / A) より L - I 効率がやや低かった。かかる特性は、C6 をドーブした素子の場合にも同様のものではあった。即ち、低電流密度では正孔輸送層として BCDC を用いた場合



(11.3 cd/A) はNPBを用いた場合(11.0 cd/A)よりL-I効率がやや高く、高電流密度では逆にBCDCを用いた場合(10.3 cd/A)はNPBを用いた場合(11.1 cd/A)よりL-I効率がやや低かった。一方、素子の寿命を測定した結果、BCDCを用いた素子はNPBを用いた素子より、長寿命を示し、再現性もあった。これは、正孔輸送層として用いられる化合物のBCDCの熱安定性に起因したものである。

#### 【0056】

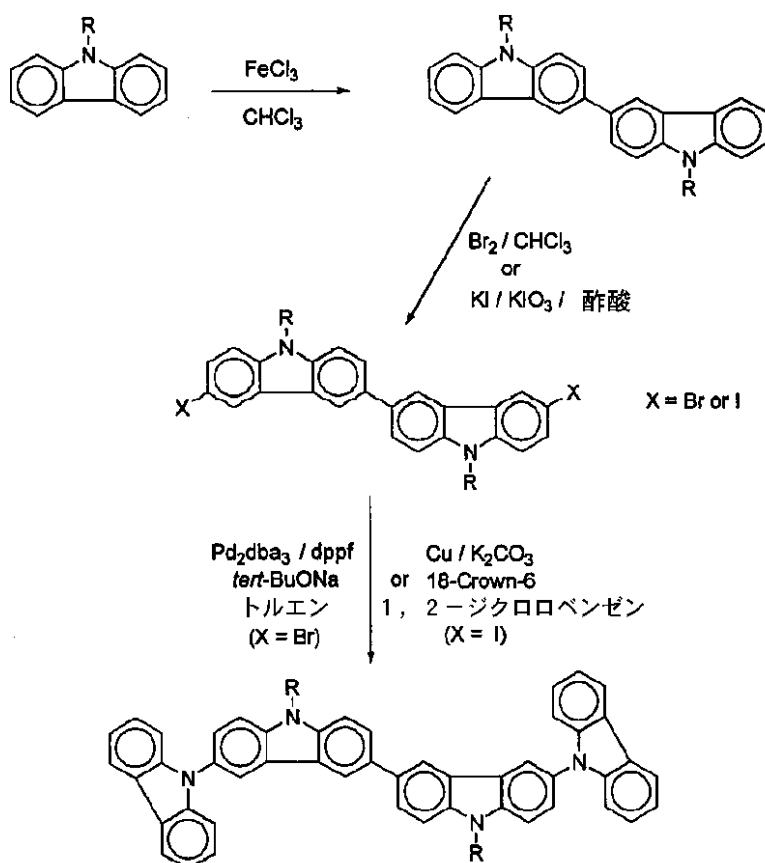
【発明の効果】本発明は、6,6'-ピス(9H,9'-カルバゾリル)-N,N'-二置換-3,3'-ピカルバジルが基本分子骨格構造を成す、熱安定性および電気的安定性に優れ、高いガラス転移温度を有する、有機電界発光素子用正孔輸送性化合物及びその製造方法を提供し、これにより高効率の発光特性が発現され、長寿命の有機電界発光素子を提供できる。

【0057】当分野の通常の知識を有する者により容易に考えられる本発明の単なる変形は、全て本発明の領域に含まれるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の正孔輸送性化合物が合成される過程のスキームである。

【図1】



\*【図2】 本発明記載の化合物BCDCの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【図3】 本発明記載の化合物BCDCのFT-IRスペクトルである。

【図4】 本発明記載の化合物BCDCのUV-Visスペクトルである。

【図5】 本発明記載の化合物BCDCのPLスペクトルである。

【図6】 本発明記載の化合物BCDCのTGA曲線である。

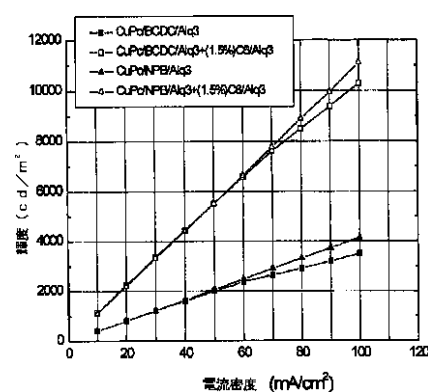
【図7】 本発明記載の化合物BCDCのDSC曲線である。

【図8】 本発明に係る正孔輸送性化合物を用いて製作された有機電界発光素子の一実施形態の断面図である。

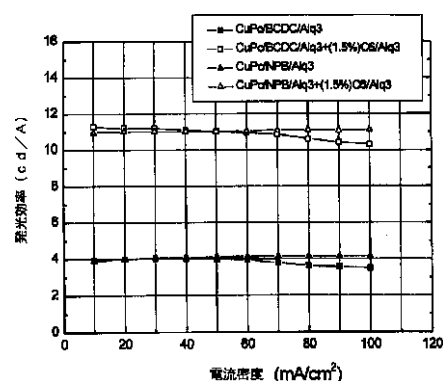
【図9】 本発明記載の化合物BCDCを用いて製作された有機電界発光素子およびNPBを用いて制作された有機電界発光素子における、電流密度と輝度の関係を表した図である。

【図10】 本発明記載の化合物BCDCを用いて製作された有機電界発光素子およびNPBを用いて制作された有機電界発光素子における、電流密度と発光効率の関係を表した図である。

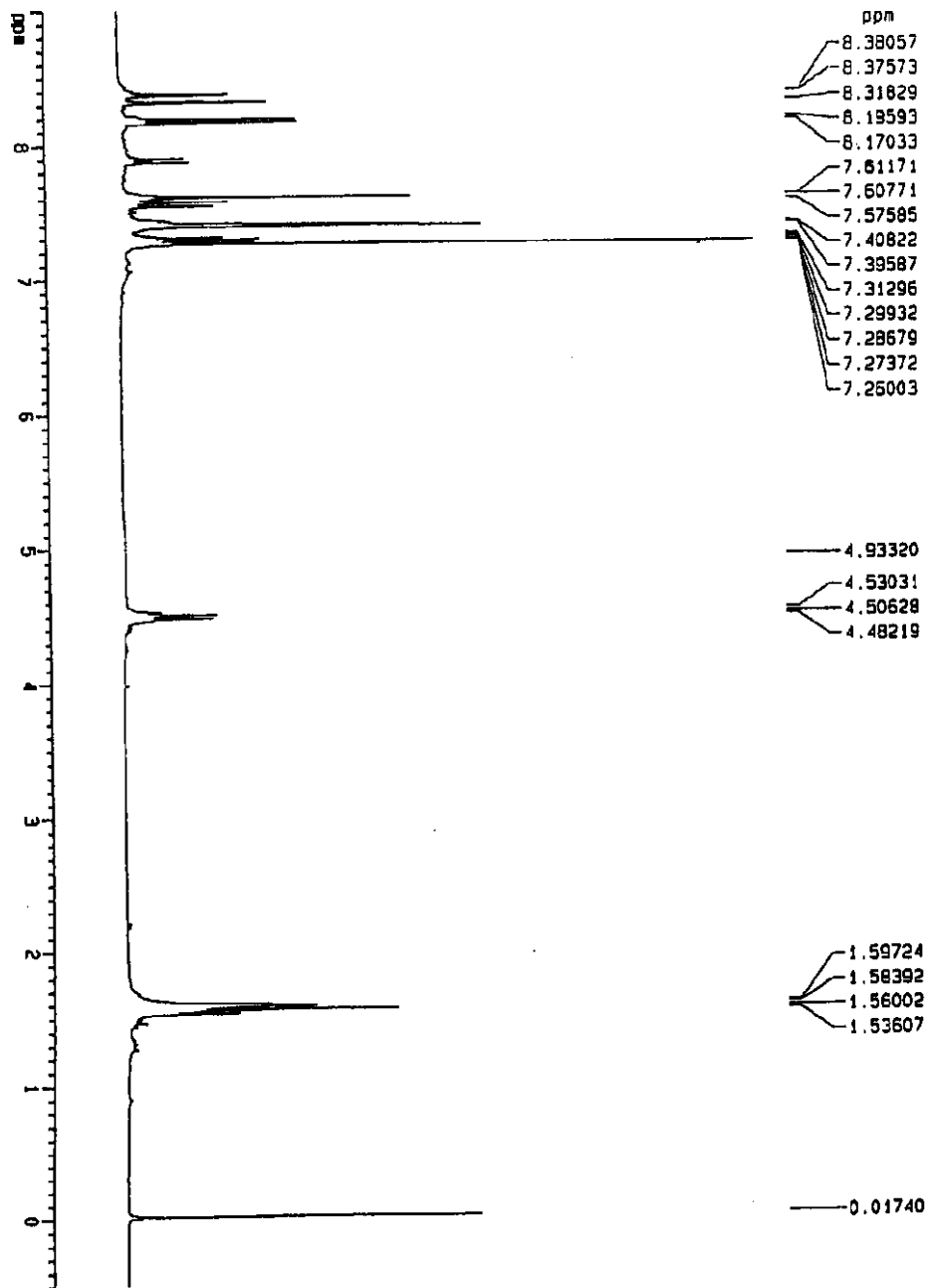
【図9】



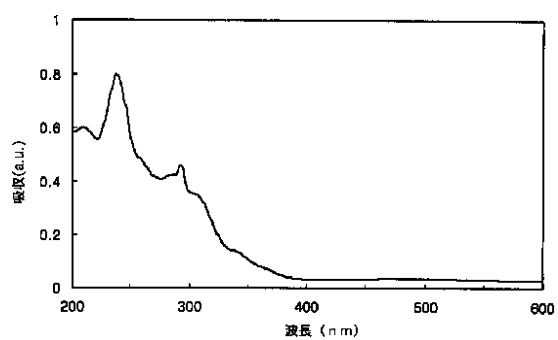
【図10】



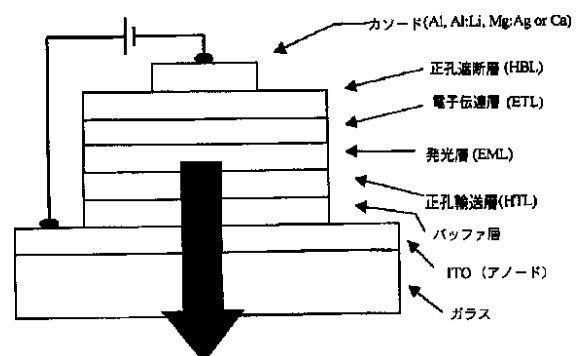
【図 2】



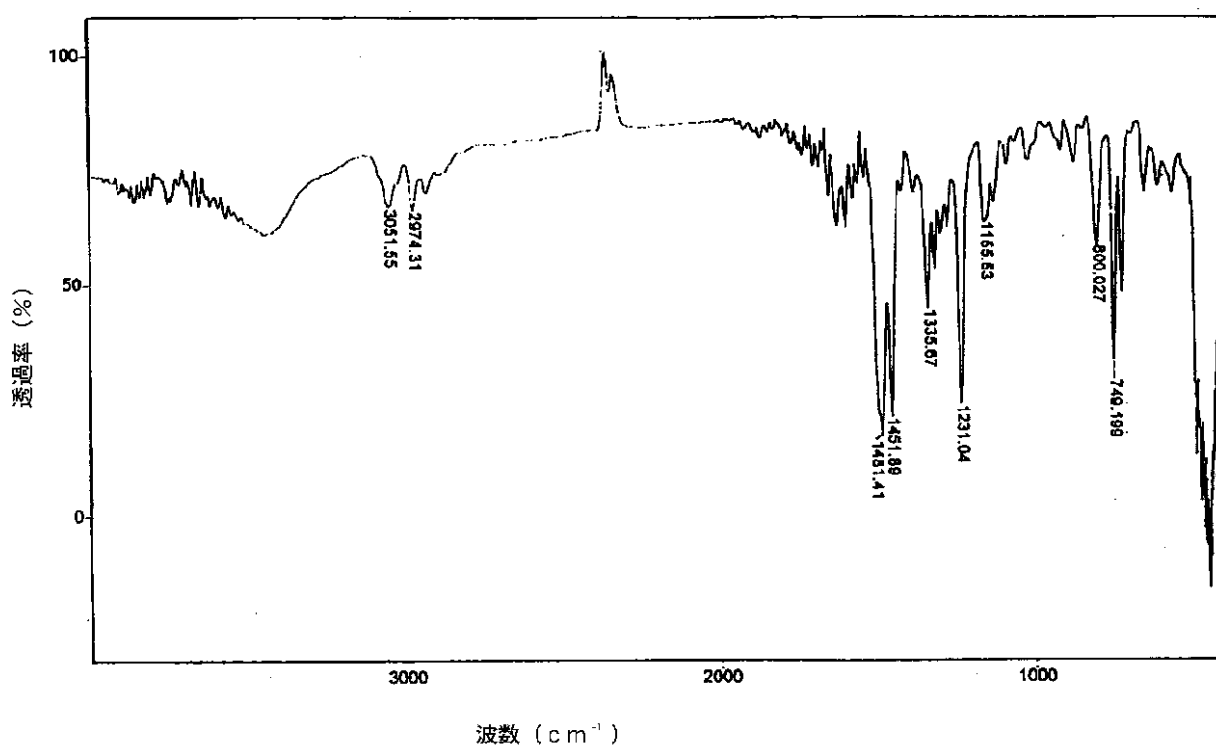
【図 4】



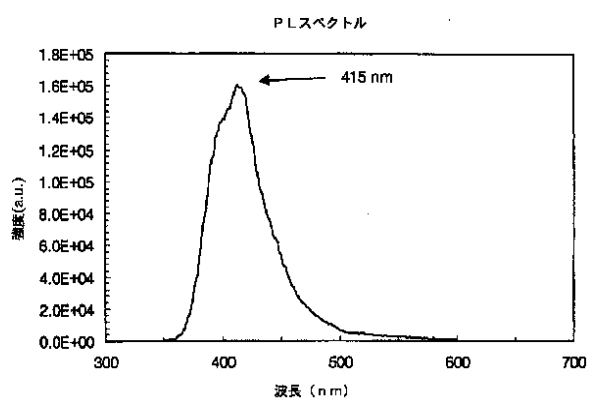
【図 8】



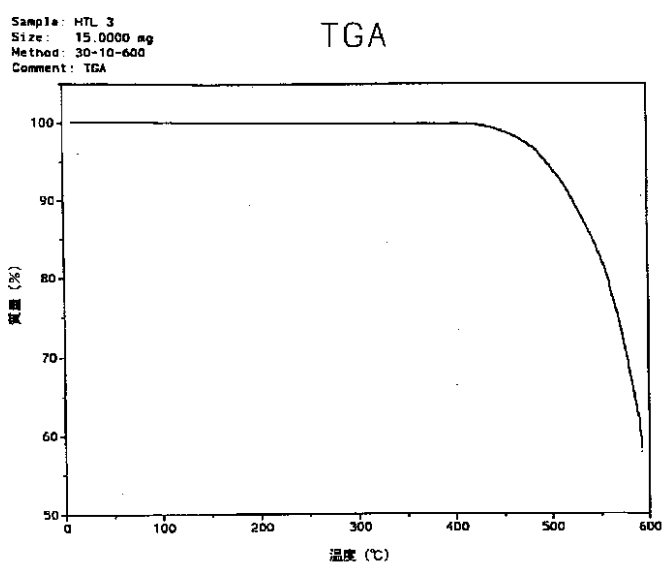
【図 3】



【図 5】

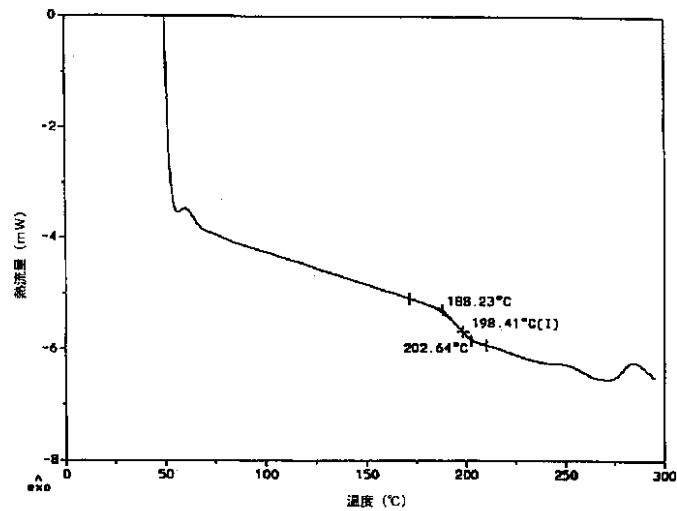


【図 6】



【図 7】

DSC



フロントページの続き

(72)発明者 チョ, ソンウー

大韓民国, キョンギド 463 - 500, ソン  
ナム - シ, プンダン - ク, クミ - ドン,  
ジュゴンアパート1206 - 2406(56)参考文献 特開 平 8 - 3547 ( J P , A )  
特開 平10 - 310574 ( J P , A )

(72)発明者 チェー, ピョンフン

大韓民国, ソウル市 137 - 040, ソチョ  
- ク, バンポ - ドン, 85 - 11, 203号(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

C07D 209/88

C A ( S T N )

R E G I S T R Y ( S T N )

专利名称(译)	用于具有高热稳定性的有机电致发光器件的空穴传输化合物，其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP3335985B2</a>	公开(公告)日	2002-10-21
申请号	JP2000121836	申请日	2000-04-21
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星エスディアイ株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星エスディアイ株式会社		
[标]发明人	リージフン キーインソー チョソンウー チェービョンフン		
发明人	リー,ジフン キー,インソー チョ,ソンウー チェー,ビョンフン		
IPC分类号	H01L51/50 C07D209/88 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/12 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C07D209/88 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L2251/308 Y10S428/917		
FI分类号	C07D209/88 C09K11/06.690 H05B33/14.A H05B33/22.A H05B33/22.C H05B33/12.Z H05B33/14.Z H05B33/22.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB14 3K007/BA01 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/FA03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB08 3K107/CC05 3K107/CC24 3K107/DD12 3K107/DD17 3K107/DD22 3K107/DD46X 3K107/DD71 3K107/DD72 3K107/DD74 3K107/DD75 3K107/DD78 3K107/DD79 3K107/DD80 3K107/DD84 4C204/AB01 4C204/BB05 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/EB01 4C204/FB16 4C204/FB17 4C204/GB32		
审查员(译)	Tamotsu 富永		
优先权	2000P5814 2000-02-08 KR		
其他公开文献	JP2001220380A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

要解决的问题：为了获得具有优异热稳定性的空穴传输化合物，提供制备空穴传输化合物的方法并获得有机电致发光元件。溶液：该有机电致发光元件用空穴传输性化合物的特征在于，该化合物由下述化学式(1)表示(R为氢，1-12C脂肪族烷基，支链烷基，环状烷基或4-14C芳族基团和芳族基团可以被一个或多个烷氧基或胺取代。

