

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4897214号
(P4897214)

(45) 発行日 平成24年3月14日(2012.3.14)

(24) 登録日 平成24年1月6日(2012.1.6)

(51) Int.Cl.	F I		
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/22		D
CO 7 C 219/32 (2006.01)	HO 5 B 33/22		B
CO 7 D 311/16 (2006.01)	CO 7 C 219/32		
HO 5 B 33/28 (2006.01)	CO 7 D 311/16	CSP	
	HO 5 B 33/14		A
請求項の数 7 (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2004-372094 (P2004-372094)	(73) 特許権者	308040351
(22) 出願日	平成16年12月22日(2004.12.22)		三星モバイルディスプレイ株式会社
(65) 公開番号	特開2005-183404 (P2005-183404A)		Samsung Mobile Display Co., Ltd.
(43) 公開日	平成17年7月7日(2005.7.7)		大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山24
審査請求日	平成19年12月18日(2007.12.18)		San #24 Nongseo-Dong,
(31) 優先権主張番号	2003-095527		Giheung-Gu, Yongin-City,
(32) 優先日	平成15年12月23日(2003.12.23)		Gyeonggi-Do 446-711 Republic of
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		KOREA
		(74) 代理人	100146835
			弁理士 佐伯 義文
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用の中間層形成物質及びそれを用いた有機電界発光素子

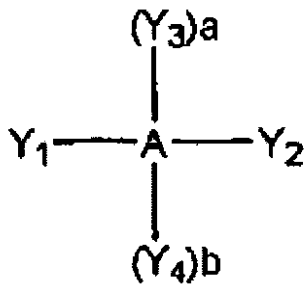
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一対の電極間に有機膜を含む有機電界発光素子において、
前記有機膜が中間層形成物質の架橋反応結果物を含み、
前記有機膜が正孔輸送層と発光層との間に形成された中間層であることを特徴とする有機電界発光素子：

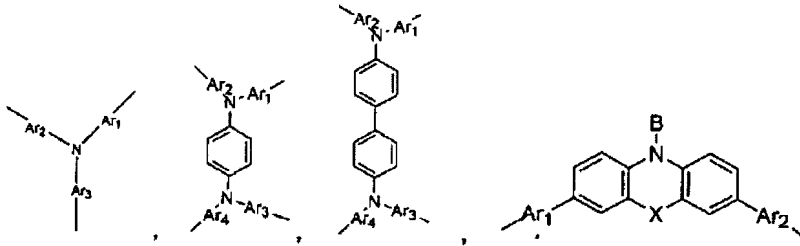
前記中間層形成物質は下記化学式1で表され、
化学式1

【化1】



前記化学式1のAは下記化学式2で表されるグループのうち一つであり、
化学式2

【化2】



前記式中、Xは、単一結合を表すか、 $(CH_2)_n-$ 、ここでnは1または2の整数、 $-C(R_1)(R_2)-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ または $-Si(R_1)(R_2)-$ であり、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して置換または非置換の炭素数1-12の直鎖状または分枝状アルキル基、置換または非置換の炭素数3-12のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数5-14のアリール基または置換または非置換の炭素数2-14のヘテロアリール基であり、

10

Ar_1 ないし Ar_4 は、互いに独立して置換または非置換の炭素数1-12の直鎖状または分枝状アルキレン基、置換または非置換の炭素数3-12のシクロアルキレン基、置換または非置換の炭素数5-14のアリーレン基、または置換または非置換の炭素数2-14のヘテロアリーレン基であり、

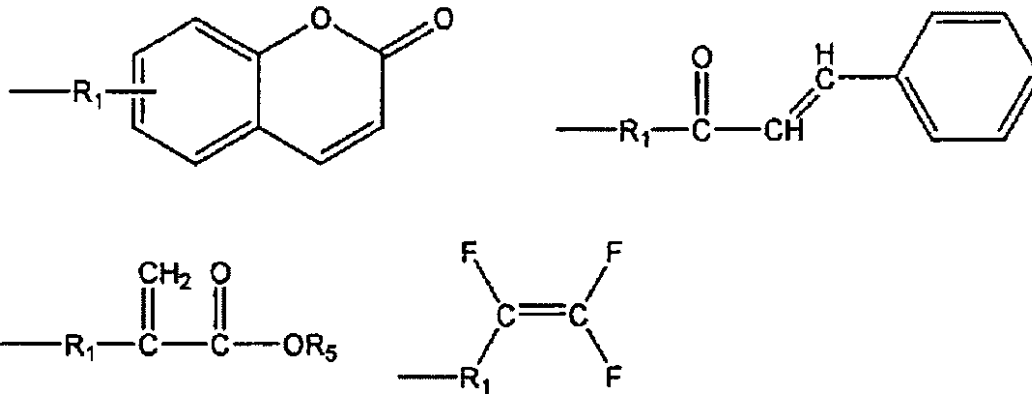
Bは、水素、炭素数1-12の直鎖状または分枝状アルキル基、炭素数3-12のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数5-14のアリール基、または置換または非置換の炭素数2-14のヘテロアリール基であり、

20

前記 $Y_1 \sim Y_4$ は、水素または下記化学式3で表されるグループのうち選択され、

化学式3

【化4】



30

前記式中、 R_1 は、置換または非置換の炭素数1-12の直鎖状または分枝状アルキレン基、置換または非置換の炭素数3-12のシクロアルキレン基、置換または非置換の炭素数6-14のアリーレン基、置換または非置換の炭素数2-14のヘテロアリーレン基、 $-O-C(=O)-(CH_2)_n-$ 、または $-(CH_2)_n-O-$ (nは1ないし12の整数である)であり、

40

R_2 、 R_3 、 R_4 は、互いに独立して水素、Cl、ヒドロキシ基、炭素数1ないし12のアルキル基、炭素数1ないし12のアルコキシ基、炭素数1ないし12のヒドロキシアルキル基、炭素数6ないし14のアリール基、または炭素数2ないし14のヘテロアリール基を表して、

R_5 は、水素、炭素数1ないし12のアルキル基、炭素数1ないし12のアルコキシ基、炭素数6ないし14のアリール基、または炭素数2ないし14のヘテロアリール基を表し、

aおよびbは、互いに独立して0または1であり、Aが2価部分である場合にはaおよび

50

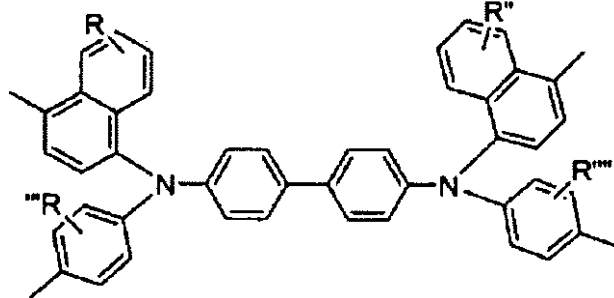
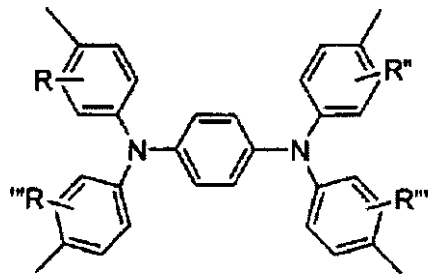
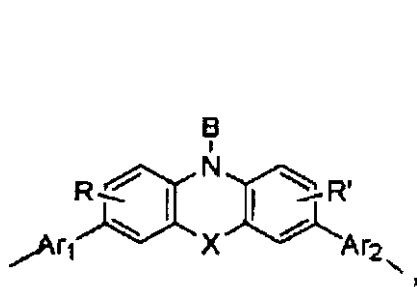
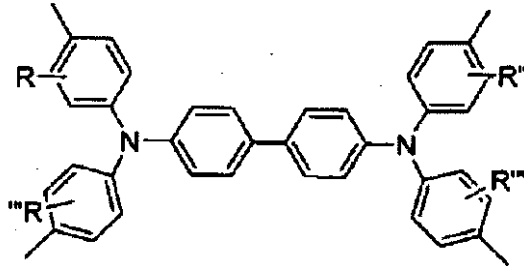
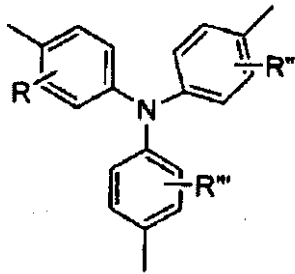
び b は全て 0 であり、A が 3 価部分である場合には a または b は 0 であり、A が 4 価部分である場合には a および b は全て 1 である。

【請求項 2】

前記化学式 2 で表されるグループが下記化学式 6 で表されるグループであることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子：

化学式 6

【化 3】



前記式中、R、R'、R''、R''' 及び R'''' は、一置換または多置換された作用基であって、互いに独立して水素、置換または非置換の炭素数 1 - 12 の直鎖状または分枝状アルキル基、置換または非置換の炭素数 3 - 12 のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数 5 - 14 のアリール基、または置換または非置換の炭素数 2 - 14 のヘテロアリール基を表す。

【請求項 3】

前記化合物が下記化学式 4 または 5 で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子：

化学式 4

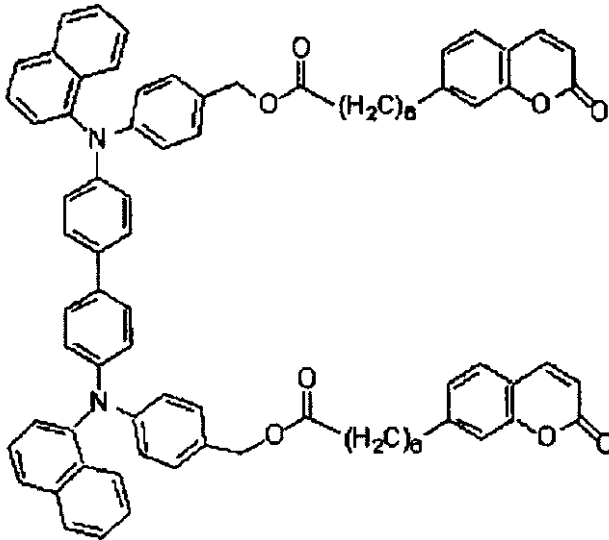
10

20

30

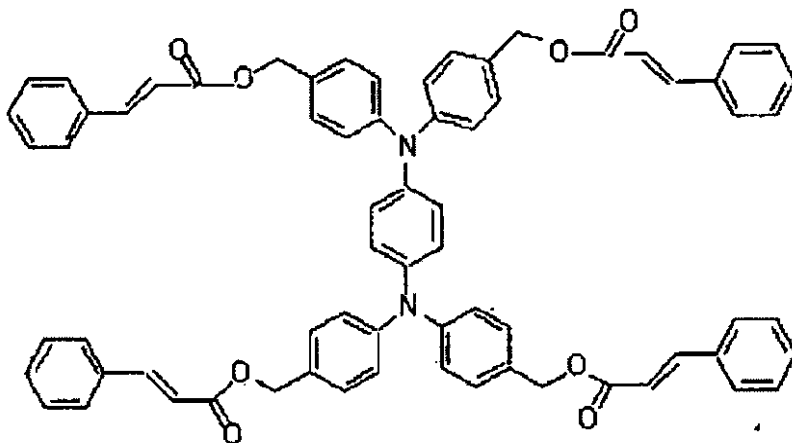
40

【化5】



化学式 5

【化6】



【請求項4】

前記素子が、

アノード／正孔輸送層／中間層／発光層／カソード、アノード／バッファ層／正孔輸送層／中間層／発光層／カソード、アノード／バッファ層／正孔輸送層／中間層／発光層／電子輸送層／カソード、またはアノード／バッファ層／正孔輸送層／中間層／発光層／正孔遮断層／カソードの積層構造を有することを特徴とする請求項1から3の何れか一項に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】

前記バッファ層は、CuPc、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(PPV)誘導体であることを特徴とする請求項4に記載の有機電界発光素子。

【請求項6】

前記正孔遮断層は、LiF、BaF₂またはMgF₂であることを特徴とする請求項4に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】

前記アノードは、ITO、IZO、SnO₂、ZnOまたはこれらの混合物からなることを特徴とする請求項4に記載の有機電界発光素子。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子に係り、より詳細には正孔輸送材料の特性を有し、安定した薄膜構造を有する有機電界発光素子用の中間層形成物質及びそれを用いて正孔輸送層と発光層との間に中間層を形成することによって高効率および長寿命が得られる有機電界発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機電界発光素子は材料の特性と製作工程面において低分子を用いた素子と高分子を用いた素子に大別される。

【0003】

低分子は、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色、緑色及び青色の発光材料を多様に合成することができる長所がある。素子製造時には真空蒸着を通じて薄膜を形成し、発光材料の精製と高純度化が容易であり、カラー画素を容易に具現できる長所があるが、実質的な応用のためには量子効率の向上、薄膜の結晶化防止、そして色純度の向上などの解決しなければならない問題点が相変らず残っている。現在、このような低分子電界発光ディスプレイは移動通信用小型サイズパネルや自動車用のオーディオ等に商品化されている。

【0004】

一方、高分子を用いた電界発光素子は、
- 共役高分子であるポリ(1,4-フェニレンビニレン)(PPV)に電気を加えた時に発光するという事実が報告された以後、活発な研究が進行している。
- 共役高分子は、単一結合(あるいは二重結合)と二重結合(あるいは単一結合)との交互化学構造であって、偏在化されずに結合鎖に沿って比較的自由に動ける電子を有している。
- 共役高分子は、このような半導体的な性質によってそれらを電界発光素子の発光層に適用時にHOMO(highest occupied molecular orbital)-LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)バンドギャップ(band-gap)に該当する全可視光領域の光を分子設計を通じて容易に得られ、スピコーティングあるいはプリンティング方法により簡単に薄膜を形成できて素子製造工程が簡単でかつ低い製造コスト、高いガラス転移温度を有しているために優秀な機械的性質の薄膜が提供できる長所がある。したがって、長期的には低分子電界発光表示素子より商業的な面でより大きい競争力を有することと予想される。しかし、現在高分子を用いた電界発光素子における最も大きい問題点として台頭されていることは低分子電界発光素子に比べて発光輝度が低く、発光高分子の劣化による耐久性に問題があるという点である。高分子物質は、合成方法によって分子鎖内に劣化を促進する欠陥が存在する可能性があり、精製が難しく高純度化に難点がある。このような問題は、高分子内の欠陥を最小化できる重合技術の開発と合成された高分子内部に存在する不純物を最大限に除去できる精製技術の開発で克服できる。このような方法で合成された高分子物質が有機電界発光素子の性能改善に継続的にフィードバックされればより高性能の素子が具現できる。また、高分子物質の場合、低分子のように多様な機能を持つ多層薄膜の製造において薄膜の安定性面、特に薄膜の均一性面で低分子に至らず、使われる溶媒の種類に制限があつて薄膜製造が容易でないため、これを解決しようという多様な努力があつた。これは、低分子の場合と同様に発光効率の面でバッファ層、正孔輸送層、電子輸送層、正孔遮断層のような多層構造を利用しなければ、高効率、高輝度、及び長寿命の発光特性を高分子発光素子において期待し難いためである。

【0005】

最近、高分子多層薄膜の製造にあたって多様な機能を有する安定した多層薄膜を製造しようとする多くの努力があつた。このうち、特に正孔輸送層薄膜を作った後に発光層を蒸着する前に中間層を間に導入することにより発光効率及び素子の寿命を向上させる例が報告されているが、これは正孔と電子の非均一性により発生する余分の電子と正孔の結合によ

10

20

30

40

50

る励起子が正孔輸送層に伝達されて発生する問題である励起子のクエンチング(q u e n c h i n g)と発光層の劣化発生を中間層を導入することにより最小化したことである。

【 0 0 0 6 】

前記中間層は、図 1 に示されたように正孔輸送層と発光層に比べてバンドギャップが大きくて正孔輸送材料を構造内に含み、HOMO値が適当に調節されたために正孔はバリアなしに発光層内に容易に伝達される、ところが、LUMO値が小さいために余分の電子と励起子が正孔輸送層に伝達される時にバリアの役割をする。すなわち、電子と励起子が正孔輸送層に伝えられる現象が最小化されるので、励起子が発生する再結合領域が発光層内にだけ存在し、高効率、長寿命の素子製作が可能になる。中間層材料によって赤色、緑色、青色発光素子にそれぞれ他の効果を表すが、特に青色発光素子の場合、中間層を使用する
10
場合がそうでない場合より二倍以上の効率上昇と寿命においても10,000万時間帯の長寿命の素子製作が可能であると報告されている。(特許文献1)

【 0 0 0 7 】

しかし、中間層の形成時、中間層の溶媒に対する溶解度特性によってその上部に形成される発光層の形成時に利用可能な溶媒が限定されており、薄膜厚さの調節においても容易でない。また、使われる発光層の種類によって中間層のバンドギャップとLUMO、HOMO値を調節するために高分子鎖内の構造を変更しなければならないため、合成が容易でなく調節においても限界がある。

【特許文献1】米国特許第5,858,562号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明が解決しようとする技術的課題は、正孔輸送層と発光層との間に使われる既存の中間層の短所を補完してバンドギャップとLUMO、HOMO調節のための分子設計が容易であり、形成された薄膜の溶媒安定性と均一性に優れて、バッファ層の厚さ調節においても便利性を有する中間層形成物質と、これを用いて効率及び寿命特性が向上した有機電界発光素子を提供することである。

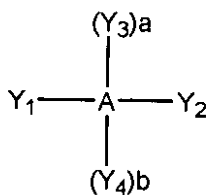
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

前記技術的課題を達成するために本発明では、下記化学式1で表される有機電界発光素子用の中間層形成物質を提供する。
30

化学式1

【化1】



前記式中、Aは、正孔輸送能力を有している2価ないし4価のアミン誘導体部分であり、

Y₁ないしY₄は、互いに独立して架橋結合性作用基を有している基であり、

aおよびbは、互いに独立して0または1であり、Aが2価部分である場合にはaおよびbは全て0であり、Aが3価部分である場合にはaまたはbは0であり、Aが4価部分である場合にはaおよびbは全て1である。

【 0 0 1 0 】

本発明の他の技術的課題は、一对の電極間に有機膜を含む有機電界発光素子において、前記有機膜が前述した中間層形成物質またはその架橋反応結果物を含むことを特徴とする有機電界発光素子によってなされる。
40
50

【発明の効果】

【0011】

本発明の中間層形成物質は、可溶性に優れて薄膜形成が容易であり、薄膜形成後の溶媒に対する安定性に優れかつ容易に多様な厚さの薄膜を製造することができる。特に、使われた正孔輸送材料の特性によって多様なバンドギャップとLUMO、HOMO値の調節が容易であって多様な中間層としての特性を期待することができる。このような中間層形成物質を用いて得た中間層を導入すれば高効率と長寿命の有機電界発光素子を製作できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明をより詳細に説明する。

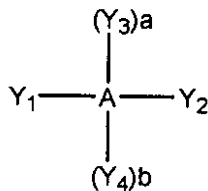
10

【0013】

本発明は、下記化学式1で表される中間層形成物質を提供し、前記中間層形成物質は薄膜化が容易であり簡単な方法により化学結合による架橋結合が導入できる作用基を有している。

化学式1

【化2】



20

【0014】

前記式中、Aは、正孔輸送能力を有している2価ないし4価のアミン誘導体部分であり、

Y₁ないしY₄は、互いに独立して架橋結合性作用基を有している基であり、

aおよびbは、互いに独立して0または1であり、Aが2価部分である場合にはaおよびbは全て0であり、Aが3価部分である場合にはaまたはbは0であり、Aが4価部分である場合にはaおよびbは全て1である。

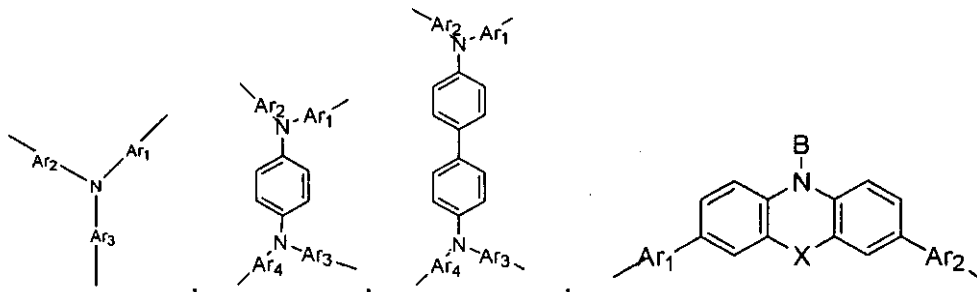
30

【0015】

前記化学式1においてAは下記化学式2に示されたアミン誘導体のうち一つであって、正孔輸送能力を有する。

化学式2

【化3】



40

【0016】

前記式中、Xは、単一結合を表すか-(CH₂)_n-、ここでnは1または2の整数、-C(R₁)(R₂)-、-CH=CH-、-S-、-O-または-Si(R₁)(R₂)-であり、R₁及びR₂は、互いに独立して置換または非置換の炭素数1-12の直鎖状または分枝状アルキル基、置換または非置換の炭素数3-12のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数

50

5 - 1 4 のアリール基、または置換または非置換の炭素数 2 - 1 4 のヘテロアリール基であり、

Ar_1 ないし Ar_4 は、互いに独立して置換または非置換の炭素数 1 - 1 2 の直鎖状または分枝状アルキレン基、置換または非置換の炭素数 3 - 1 2 のシクロアルキレン基、置換または非置換の炭素数 5 - 1 4 のアリーレン基、または置換または非置換の炭素数 2 - 1 4 のヘテロアリーレン基であり、

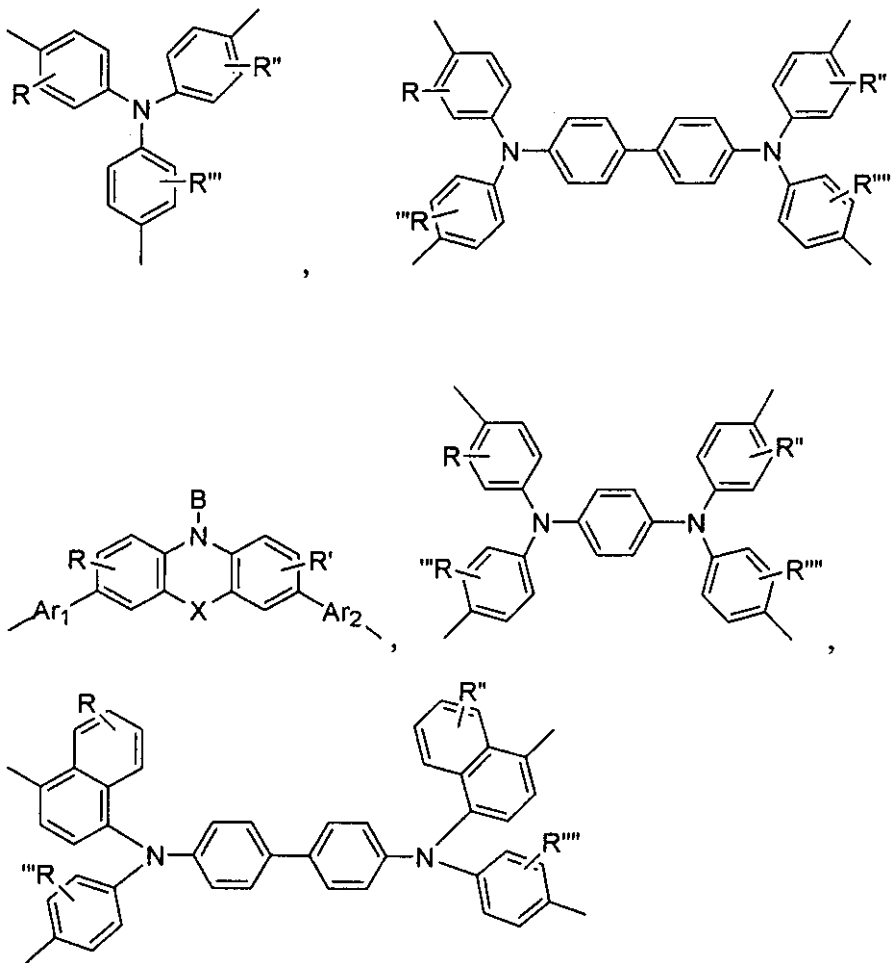
B は、水素、炭素数 1 - 1 2 の直鎖状または分枝状アルキル基、炭素数 3 - 1 2 のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数 5 - 1 4 のアリール基、または置換または非置換の炭素数 2 - 1 4 のヘテロアリール基である。

【 0 0 1 7 】

前記化学式 2 で表されるグループは下記化学式 6 で表されるグループであることが望ましい。

化学式 6

【 化 4 】



【 0 0 1 8 】

前記式中、R、R'、R''、R''' 及び R'''' は、一置換または多置換された作用基であって、互いに独立して水素、置換または非置換の炭素数 1 - 1 2 の直鎖状または分枝状アルキル基、置換または非置換の炭素数 3 - 1 2 のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数 5 - 1 4 のアリール基、または置換または非置換の炭素数 2 - 1 4 のヘテロアリール基を表す。

【 0 0 1 9 】

前記化学式 1 において $Y_1 \sim Y_4$ は水素または下記化学式 3 で表されるグループのうちから選択される。

10

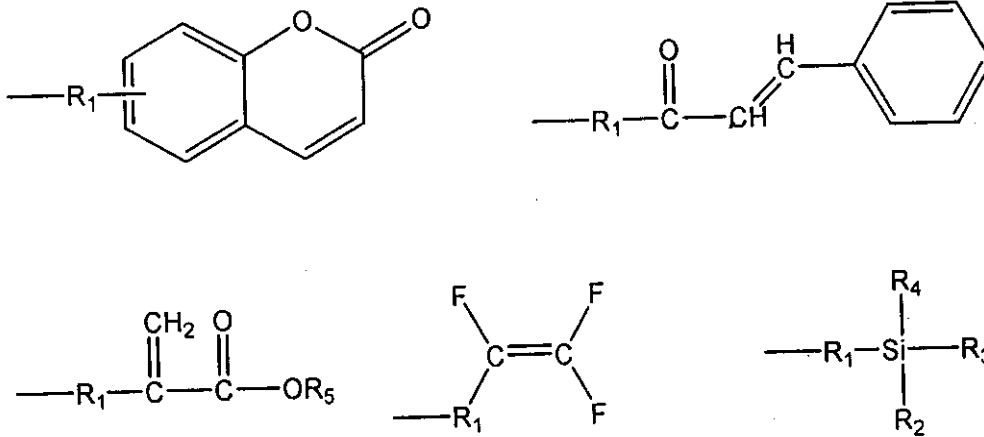
20

30

40

50

化学式 3
【化 5】



10

【0020】

前記式中、 R_1 は、置換または非置換の炭素数 1 - 12 の直鎖状または分枝状アルキレン基、置換または非置換の炭素数 3 - 12 のシクロアルキレン基、置換または非置換の炭素数 6 - 14 のアリーレン基、置換または非置換の炭素数 2 - 14 のヘテロアリーレン基、 $-O-C(=O)-(CH_2)_n-$ 、または $-(CH_2)_n-O-$ (n は 1 ないし 12 の整数である) であり、

20

R_2 、 R_3 、 R_4 は、互いに独立して水素、Cl、ヒドロキシ基、炭素数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素数 1 ないし 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ないし 12 のヒドロキシアルキル基、炭素数 6 ないし 14 のアリール基、または炭素数 2 ないし 14 のヘテロアリール基を表し、

R_5 は、水素、炭素数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素数 1 ないし 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ないし 14 のアリール基、または炭素数 2 ないし 14 のヘテロアリール基を表す。

【0021】

前記化学式において、置換基としてフッ素のようなハロゲン原子、 $-Si(R_1)(R_2)(R_3)$ 、炭素数 1 - 12 のアルコキシ基、 $-N(R_1)(R_2)(R_3)$ (R_1 、 R_2 、 R_3 は互いに独立して水素、炭素数 1 - 12 のアルキル基または炭素数 1 - 12 のアルコキシ基である)などが使われる。

30

【0022】

前記化学式 1 の中間層形成物質は正孔輸送材料のアミン誘導体 A を中心分子構造として架橋結合可能な化学式 3 で表されるグループのうち一つ以上を導入することによって可溶性に優れ、薄膜形成能力と薄膜形成後の溶媒に対する安定性に優れるだけでなく、容易に多様な厚さの薄膜が製造できる。特に、A の特性によって多様なバンドギャップと LUMO、HOMO 値の調節が容易であるので、多様な中間層としての特性を期待することができる。すなわち、前述した中間層材料に導入して高効率と長寿命の有機電界発光素子の具現が可能である。

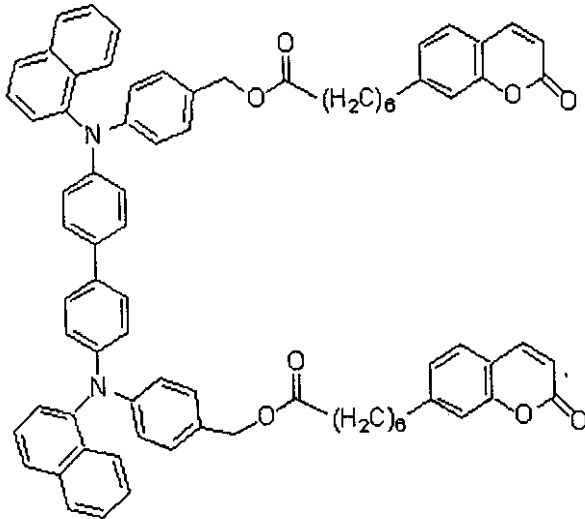
40

【0023】

本発明の有機電界発光素子用の中間層形成物質は特に下記化学式 4 または 5 で表される化合物であることが望ましい。

化学式 4

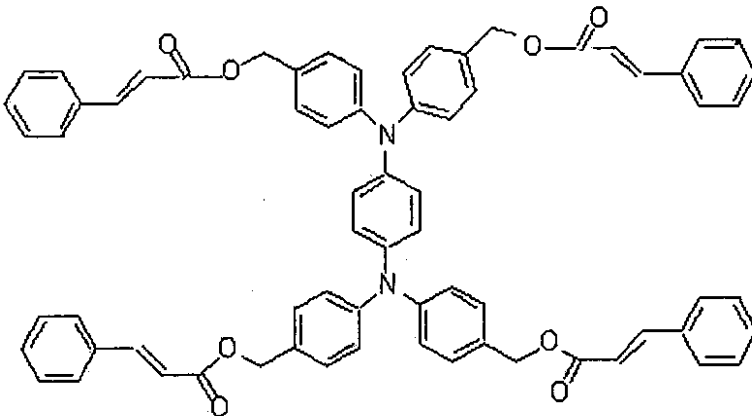
【化 6】



10

化学式 5

【化 7】



20

30

【 0 0 2 4 】

本発明の有機電界発光素子は、前記中間層形成物質を用いて正孔輸送層と発光層との間に中間層を形成して製作される。この時、このような有機電界発光素子は一般的に知られたアノード/正孔輸送層/中間層/発光層/カソード、アノード/バッファ層/正孔輸送層/中間層/発光層/カソード、アノード/バッファ層/正孔輸送層/中間層/発光層/電子輸送層/カソード、アノード/バッファ層/正孔輸送層/中間層/発光層/正孔遮断層/カソードなどの構造で形成できるが、これに限定されない。

【 0 0 2 5 】

本発明の有機電界発光素子は、特別な装置や方法を必要とすることなく、通常の有機物を用いた有機電界発光素子の製作方法によって製作される。

40

【 0 0 2 6 】

以下、本発明の一実施例による有機電界発光素子の製造方法を説明する。

【 0 0 2 7 】

図 2 は、本発明の有機電界発光素子の構造を示す断面図である。

【 0 0 2 8 】

まず、基板 10 上にアノード電極用物質をコーティングしてアノード 11 を形成する。ここで基板としては一般的な有機 EL 素子で使われる基板を使うが、透明性、表面平滑性、取扱い容易性及び防水性に優れたガラス基板またはポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリカーボネート、ポリイミドのような軟質物質からなる透明プラスチック基板が

50

望ましい。そして、アノード電極用物質としては透明で、かつ伝導性に優れた酸化インジウム錫(I T O)、酸化インジウム亜鉛(I Z O)、酸化錫(S n O₂)、酸化亜鉛(Z n O)、これらの混合物などを使用する。

【 0 0 2 9 】

前記アノード 1 1 の上部に正孔輸送層形成材料である正孔伝達物質を用いて真空蒸着またはスピコーティングして正孔輸送層(H T L) 1 2 を形成する。前記正孔輸送層の形成時、スピコーティング後にベーキング過程を行っても良い。ここでベーキング処理温度は正孔輸送層の形成材料によって可変的である。前記正孔輸送層の素材としては一般的に使われる物質が使われ、望ましくは、ポリトリフェニルアミンが使われるが、これに限定されない。

10

【 0 0 3 0 】

前記アノード 1 1 と H T L 1 2 との間にはバッファ層(図示せず)を選択的に形成しうる。この時、前記バッファ層の素材としては一般的に使われる物質が使用でき、望ましくは、C u P c、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、ポリフェニレンビニレン、またはこれらの誘導体が使われるが、これに限定されない。

【 0 0 3 1 】

次いで、前記 H T L 1 2 の上部に中間層形成用組成物をスピコーティングし、光または熱を加えて架橋反応を実施して中間層 1 3 を形成する。中間層の厚さは 1 0 ないし 3 0 n m であることが望ましい。前記光の非制限的な例として U V が挙げられる。

20

【 0 0 3 2 】

前記中間層形成用組成物は、化学式 1 で表される中間層形成物質、溶媒で構成され、前記溶媒としてはシクロヘキサノン、トルエン、キシレンなどを用い、前記溶媒と中間層形成物質の混合重量比は 1 0 0 : 1 ないし 1 0 0 : 2 であることが望ましい。

【 0 0 3 3 】

次いで、前記中間層上部に発光層(E M L) 1 4 が導入され、発光層材料は特別に制限されないが、非制限的な例としてポリフルオレン系化合物、ポリパラフェニレン系などが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

前記 E M L 1 4 の形成方法は E M L 材料によって変わり、例えば真空蒸着法が使われる。

30

【 0 0 3 5 】

前記 E M L 1 4 上に正孔遮断層物質を蒸着して正孔遮断層(H B L) 1 5 を選択的に形成する。

【 0 0 3 6 】

前記 H B L 1 5 の素材としては一般的に使われる物質が使われ、望ましくは L i F、B a F₂、M g F₂ などが使われるが、これに限定されない。

【 0 0 3 7 】

前記 H B L 1 5 の上部に電子輸送層物質を用いて電子輸送層(E T L) 1 6 を形成する。ここで電子輸送層物質としては一般的に使われる物質が使われるが、望ましくはポリオキサジアゾールが使われるが、これに限定されない。

40

【 0 0 3 8 】

前記 E T L 1 6 の上部にカソード形成用金属を真空蒸着してカソード 1 7 を形成することによって有機電界発光素子が完成する。ここでカソード形成用金属としてはリチウム(L i)、マグネシウム(M g)、アルミニウム(A l)、アルミニウム-リチウム(A l - L i)、カルシウム(C a)、マグネシウム-インジウム(M g - I n)、マグネシウム-銀(M g - A g) などが用いられる。

【 0 0 3 9 】

以下、実施例を通じて本発明をさらに具体的に説明するが、下記の実施例は単に説明の目的のためのものであって、本発明を制限するためのものではない。

50

【0040】

合成例1:化学式4の化合物の合成

図3及び4は、合成例1と2による青色電界発光化合物の合成方法を概略的に示したものである。下記でさらに詳細に説明する。

【0041】

1)化合物(A)の製造

N'-ジフェニルベンジジン(7g, 20.8mmol)と4-ヨードナフタレン(22.25g, 87.6mmol)を2-ジクロロベンゼン100mLに溶解した後、銅(14g, 218.8mmol)、 K_2CO_3 (30g, 217.1mmol)、そして18-クラウンエーテル-6(200mg)を常温で添加した。これを180~190°Cまで加熱して14時間反応させた。反応が完了した後、これを濾過して無機塩を除去し、これを濃縮してn-ヘキサンを展開液として使ってシリカゲルカラムを通過させた。得た生成物の量は8.2gであり、生成化合物の構造は 1H -NMRを通じて確認した。

10

【0042】

2)化合物(B)の製造

DMF(2.63mL, 33.98mmol)を氷で冷却した後、 $POCl_3$ (3.167mL, 33.98mmol)をゆっくり添加した。ここに1,2-ジクロロエタン60mLに溶かした化合物(A)(10g, 16.99mmol)を添加してこれを60°Cで5時間反応させた。冷却した反応物を水に添加し、これをエチルアセテートで抽出して濃縮した。濃縮した反応物をn-ヘキサンとエチルアセテート(8:1体積比)とを展開液として使ってシリカゲルカラムを通過させて6gの生成物を得た。生成化合物の構造は 1H -NMRを通じて確認した。

20

【0043】

3)化合物(C)の製造

THF100mLに溶かした化合物(2)(6g, 9.3mmol)に水5mLに溶かしたNaBH₄(3.94g, 104mmol)を常温で添加した。反応物を常温で2時間反応させた後に水を添加した。反応物をエチルアセテートで抽出して濃縮後、n-ヘキサンとエチルアセテート(1:1体積比)とを展開液として使ってシリカゲルカラムを通過させて5.7gの生成物を得た。生成化合物の構造は 1H -NMRを通じて確認した。

30

【0044】

4)化学式4の化合物の製造

窒素ガス雰囲気下で化合物(C)1g(0.0015mol)をTHF10mLに溶かした後、反応混合物の温度を0°Cに下げた。反応混合物にトリエチルアミン0.59g(0.005mol)を加えて1時間攪拌した後、0°Cでクマリン-オキシヘキサクロライド1.56g(0.0036mol)を入れて温度を常温まで上げた。次いで、前記反応混合物を一日間攪拌した。反応混合物をエーテルを用いて抽出してMgSO₄で乾燥後、濾過し、溶媒を除去した。この結果物をカラムクロマトグラフィを用いて精製して純粋な化学式4の化合物を得た。生成化合物の構造は 1H -NMRを通じて確認した。

【0045】

合成例2:化学式5の化合物の合成

40

1)化合物(D)の製造

N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン(12.5g, 48mmol)と4-ヨードベンゼン(16.1mL, 144mmol)を2-ジクロロベンゼン180mLに溶かした後、ここに銅(14g, 218.8mmol)、 K_2CO_3 (30g, 217.1mmol)及び18-クラウンエーテル-6(200mg)を常温で添加した。反応混合物を180~190°Cまで加熱して14時間反応させた。反応が完了した後、反応混合物を濾過して無機塩を除去し、これを濃縮してn-ヘキサンを展開液として使ってシリカゲルカラムを通過させた。このように得た生成物の量は1.24gであり、生成化合物の構造は 1H -NMRを通じて確認した。

【0046】

50

2)化合物(E)の製造

DMF(2.63 mL, 33.98 mmol)を氷で冷却した後に POCl_3 (3.167 mL, 33.98 mmol)をゆっくり添加した。ここに1,2-ジクロロエタン10 mLに溶かした化合物(D)(1.24 g, 3 mmol)を添加してこれを60°Cで6時間反応させた。冷却した反応物を水に添加し、これをエチルアセテートで抽出して濃縮した。濃縮した反応物をn-ヘキサンとエチルアセテート(8:1体積比)とを展開液として使ってシリカゲルカラムを通過させて0.093 gの生成物を得た。生成化合物の構造は $^1\text{H-NMR}$ を通じて確認した。

【0047】

3)化合物(F)の製造

THF 1 mLに溶かした化合物(E)(0.093 g, 0.178 mmol)に水0.08 mLに溶かした NaBH_4 (0.128 g, 3.39 mmol)を常温で添加した。反応物を常温で30分間反応後に水を添加した。反応物をエチルアセテートで抽出して濃縮後、n-ヘキサンとエチルアセテート11とを展開液として使ってシリカゲルカラムを通過させて0.075 gの生成物を得た。生成化合物の構造は $^1\text{H-NMR}$ を通じて確認した。

【0048】

4)化学式5の化合物の製造

化合物(F)0.93 g(0.178 mmol)と Et_3N 0.099 mL(0.715 mmol)をメチレンクロライドに溶かした後、シンナモイルクロライド(0.094 g, 0.57 mmol)を常温でゆっくり添加した。前記反応物を常温で2時間放置した後に水に添加し、これをエチルアセテートで抽出して濃縮した後に濃縮した反応物をn-ヘキサンとエチルアセテート(8:1体積比)とを展開液として使ってシリカゲルカラムを通過させて0.083 gの生成物を得た。生成化合物の構造は $^1\text{H-NMR}$ を通じて確認した。

【0049】

前記合成例1及び2によって得られた化学式4及び5の化合物の光学的特性を次の通り評価した。

【0050】

前記合成例1において化学式4の化合物をシクロヘキサノンに溶解させて、その溶液を石英基板上にスピニング方法で塗布して薄膜を形成した後、UV-可視光線吸収スペクトル(図5)を測定した。その結果、化学式4の化合物の最大UV-Vis吸収ピークの位置は、ほぼ同じ大きさの特性的なピークがそれぞれ280 nmと330 nmとで現れた。光による架橋が起きているかを確認するために準備された薄膜にUVを照射して時間別にUV-可視光線吸収スペクトルを測定した(図6)。時間の経過によって330 nm位置にあるピークが大きさが減ることが確認され、これは化学式4の化合物に含まれている光架橋結合性成分が光に反応して架橋が起こることを表す。また、化学式6の化合物においても同じ方法により架橋現象が起こることが確認できた。

【0051】

[実施例1]

前記合成例2で合成された化学式5の化合物を用いて次の通り電界発光素子を製作した。

【0052】

まず、ITOをガラス基板上にコーティングした透明電極基板をきれいに洗浄した後、ITOを感光性樹脂とエッチング液とを用いて所望の形状にパターニングし、さらに洗浄してアノードを形成した。前記アノードの上部にPEDOT(poly(styrene sulfonate)-doped poly(3,4-ethylenedioxy thiophene; Bayer社のBatron P4083)を約500の厚さにコーティングした後、110で約10分間ベーキングして正孔輸送層を形成した。次に、化学式5の化合物0.01重量部をシクロヘキサノン1重量部に溶かしてスピニングし、これをUV照射して架橋結合させて中間層を形成した。前記中間層の上部にポリフルオレン0.01重量部をクロロベンゼン1重量部に溶解して得た発光層形成用溶液を前

10

20

30

40

50

記バッファ層上にスピニングし、ベーキング処理後に真空オーブン内で溶媒を完全に除去して発光層を形成させた。この時、前記発光層形成用溶液は0.2 μmフィルタで濾過した後にスピニングに使われ、膜厚さは前記溶液の濃度とスピン速度を調節することによって約800 の範囲になるように調節された。次いで、前記発光層上に真空蒸着器を用いて真空度を 4×10^{-6} torr以下に維持しつつCaとAlを順次に蒸着してカソードを形成した。蒸着時、膜厚さ及び膜の成長速度はクリスタルセンサーを用いて調節した。このように製作されたEL素子は単層型素子であって、発光面積は6 mm²であった。

【0053】

[実施例2]

中間層形成時、化学式5の化合物の代わりに化学式4の化合物を用いたことを除いては、実施例1と同じ方法によって実施して有機電界発光素子を製作した。

【0054】

[比較例1]

中間層を形成しないことを除いては、実施例1と同じ方法によって実施して有機電界発光素子を製作した。

【0055】

前記実施例1及び2において製作された電界発光素子は典型的な整流ダイオード特性を示し、駆動電圧は直流電圧で順方向バイアス電圧を使用した。

【0056】

また、前記実施例1及び比較例1の電界発光素子の効率及び寿命特性を測定し、その結果はそれぞれ図7及び8に示した。

【0057】

図7及び8を参照すれば、実施例1の電界発光素子は比較例1の場合と比較して効率と寿命特性が全て改善されたことがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明の中間層形成物質は、有機電界発光素子の中間層形成材料として使われて有機電界発光素子の効率及び寿命特性を向上させる。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】一般的な有機電界発光素子において、中間層の役割を説明するための図面である。

【図2】本発明の一実施例による有機電界発光素子の構造を概略的に示した断面図である。

【図3】本発明の合成例1で合成された化学式4の化合物の合成スキームを概略的に示した図面である。

【図4】本発明の合成例2で合成された化学式5の化合物の合成スキームを概略的に示した図面である。

【図5】本発明の合成例1で合成された化学式4の化合物のUV-Visスペクトルである。

【図6】本発明の合成例2で合成された化学式5の化合物のUV照射時間による吸光度変化を示したUV-Visスペクトルである。

【図7】本発明の実施例1及び比較例1で製作された有機電界発光素子の電圧対効率グラフである。

【図8】本発明の実施例1及び比較例1で製作された有機電界発光素子の寿命グラフである。

【符号の説明】

【0060】

10 基板

10

20

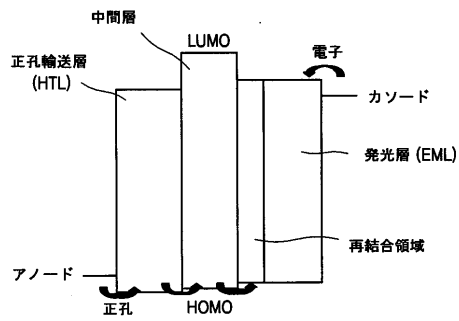
30

40

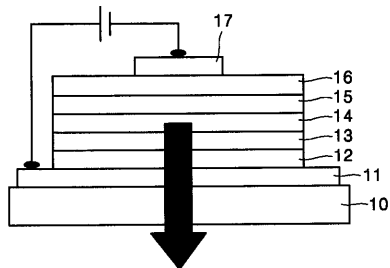
50

- 1 1 アノード
- 1 2 正孔輸送層
- 1 3 中間層
- 1 4 発光層
- 1 5 正孔遮断層
- 1 6 電子輸送層
- 1 7 カソード

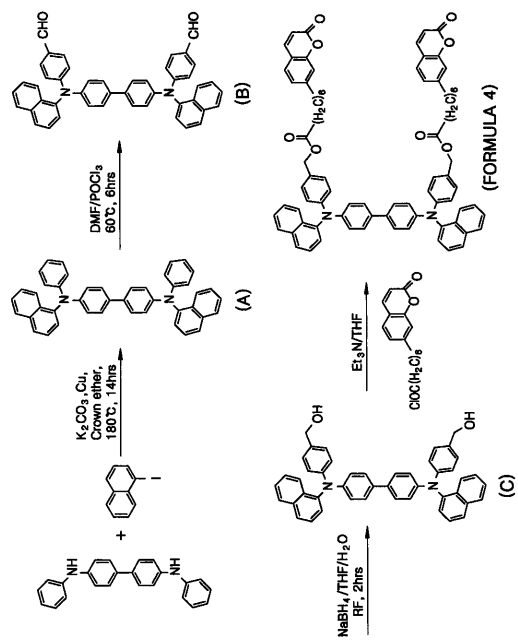
【図1】



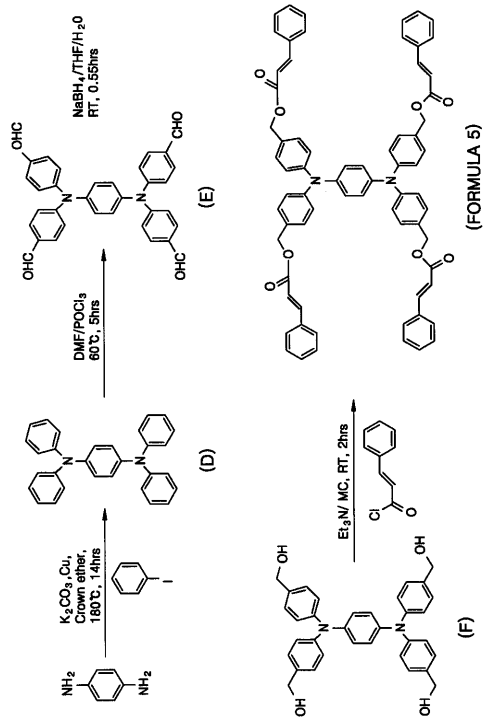
【図2】



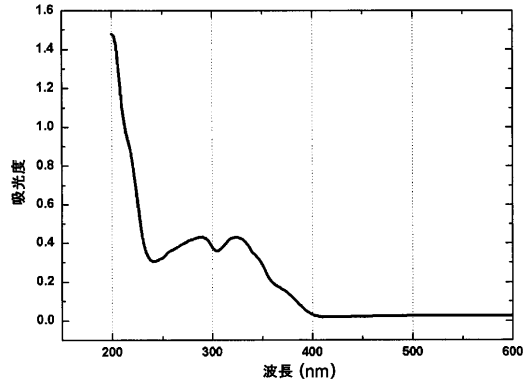
【図3】



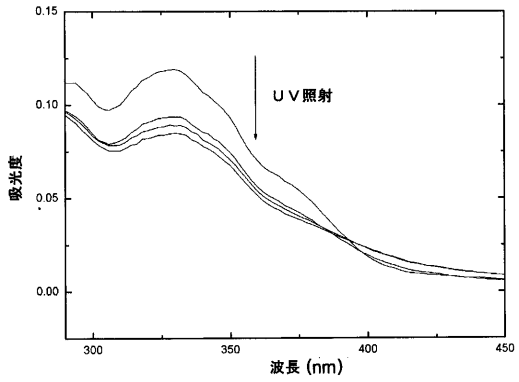
【 図 4 】



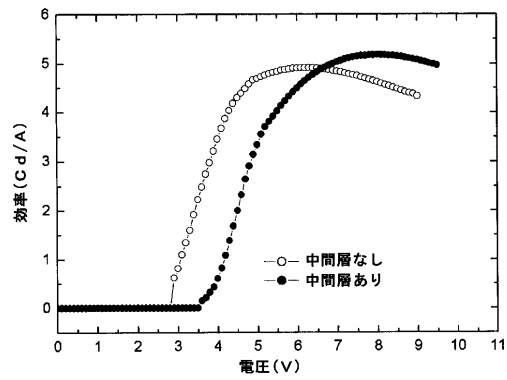
【 図 5 】



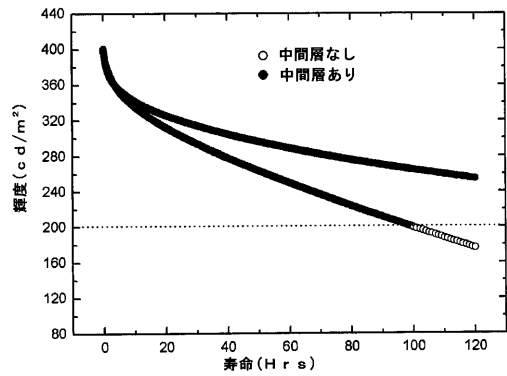
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 5 B 33/28

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 李 垂炯

大韓民国京畿道水原市靈通區靈通洞 9 5 5 - 1 番地 凰谷マウル住公アパート 1 4 9 棟 1 1 0 2 號

(72)発明者 柳 利烈

大韓民国大田廣域市儒城區田民洞 4 6 2 - 5 番地 世宗アパート 1 1 0 棟 3 0 4 號

(72)発明者 李 恩慶

大韓民国ソウル特別市江西區加陽洞 1 4 - 3 番地 宇成アパート 1 0 2 棟 1 3 0 4 號

(72)発明者 盧 泰用

大韓民国京畿道軍浦市山本洞 1 1 4 6 番地 率居アパート 7 2 3 棟 1 6 0 1 號

審査官 川村 大輔

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 5 / 0 4 1 3 8 6 (W O , A 1)

特開 2 0 0 1 - 3 0 3 0 3 8 (J P , A)

特開平 0 7 - 1 1 4 9 8 7 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 1 6 2 0 5 3 (U S , A 1)

特開 2 0 0 0 - 3 0 6 6 6 9 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 5 / 0 2 4 9 7 0 (W O , A 1)

Michael S. Bayerl et al., Crosslinkable hole-transport materials for preparation of multilayer organic light emitting devices by spin-coating, Macromolecular Rapid Communications, 1999年 4月, Volume 20, Issue 4, 224-228

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 5 1 / 5 0

C A p l u s (S T N)

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

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的层间形成材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP4897214B2	公开(公告)日	2012-03-14
申请号	JP2004372094	申请日	2004-12-22
[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)	三星移动显示的股票会社		
[标]发明人	李垂炯 柳利烈 李恩慶 盧泰用		
发明人	李 垂炯 柳 利烈 李 恩慶 盧 泰用		
IPC分类号	H01L51/50 C07C219/32 C07D311/16 H05B33/28 C09K11/00 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/12 H05B33/14 H05B33/18 H05B33/20 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/0037 H01L51/0039 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/5096 H01L2251/308 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/22.B C07C219/32 C07D311/16.CSP H05B33/14.A H05B33/28		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/CB01 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107 /BB01 3K107/CC03 3K107/CC21 3K107/CC22 3K107/DD22 3K107/DD46 3K107/DD46X 3K107/DD72 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/DD80 3K107/DD84 4C062/EE23 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006 /AB92 4H006/BJ50 4H006/BT12 4H006/BU46		
代理人(译)	佐伯喜文 渡边 隆 村山彦		
审查员(译)	河村大辅		
优先权	1020030095527 2003-12-23 KR		
其他公开文献	JP2005183404A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

种类代码：A1提供了一种用于有机电致发光器件的中间层形成材料和使用该中间层形成材料的有机电致发光器件。一种用于有机电致发光器件的中间层形成材料，其具有交联官能团与具有空穴传输能力的胺衍生物键合的结构和使用其的有机电致发光器件。工业实用性本发明的中间层形成材料具有优异的溶解性，易于形成薄膜，在形成薄膜后对溶剂的稳定性优异，并且可以容易地制备各种厚度的薄膜。特别地，可以根据所使用的空穴传输材料的特性容易地调节各种带隙，LUMO和HOMO值，并且可以预期各种层间特性。如果引入通过使用这种中间层形成材料获得的中间层，则可以制造具有高效率 and 长寿命的有机电致发光器件。 .The

