

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-97301

(P2005-97301A)

(43) 公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C07F 7/10

C07D 209/86

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

F I

C07F 7/10

C07D 209/86

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

テーマコード (参考)

3K007

4C204

4H049

審査請求 有 請求項の数 15 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2004-265417 (P2004-265417)

(22) 出願日 平成16年9月13日 (2004.9.13)

(31) 優先権主張番号 2003-065538

(32) 優先日 平成15年9月22日 (2003.9.22)

(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5  
75番地

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄

(74) 代理人 100110995

弁理士 奈良 泰男

(74) 代理人 100111464

弁理士 齋藤 悦子

(74) 代理人 100114649

弁理士 宇谷 勝幸

(74) 代理人 100124615

弁理士 藤井 敏史

最終頁に続く

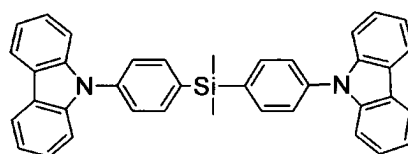
(54) 【発明の名称】 4, 4' -ビス (カルバゾール-9-イル) -ビフェニル系シリコン化合物及びそれを利用した有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 4, 4' -ビス (カルバゾール-9-イル) -ビフェニル (CBP) 系シリコン化合物及びそれを利用した有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 青色発光特性及びホール伝達特性に優れ、これは青色発光材料として使用するか、または赤色、緑色、青色、白色のような多様なりん光または蛍光ドーパントに対してホストとして使用できるCBP系シリコン化合物で、例えば下式のような化合物である。

〔化学式 4〕



このようなCBP系シリコン化合物を採用した有機電界発光素子は、高効率、高輝度、長寿命及び低消費電力特性を有する。

【選択図】 なし

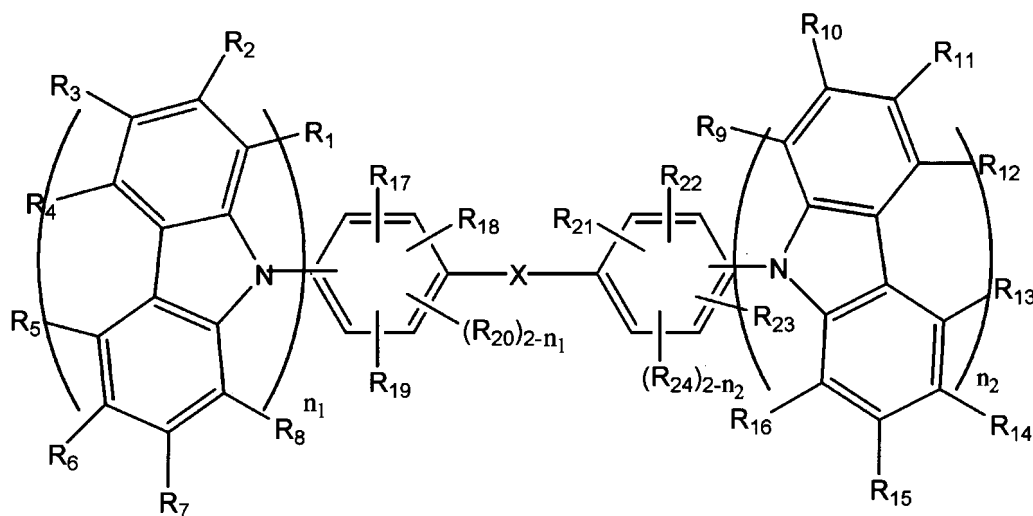
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記化学式 1 で表示されることを特徴とする化合物：

## 【化 1】

[化学式 1]



10

前記化学式中で、 $n_1$  及び  $n_2$  は独立的に 1 または 2 であり、

$X$  は  $-Si(A_1)(A_2)-$  または  $Se$  であり、

$A_1$ 、 $A_2$ 、 $R_1$  ないし  $R_{24}$  は、独立的に水素原子、 $C1 - C30$  の置換または非置換のアルキル基、 $C1 - C30$  の置換または非置換のアシル基、 $C1 - C30$  の置換または非置換のアルコキシカルボニル基、 $C1 - C30$  の置換または非置換のアルコキシ基、 $C2 - C30$  の置換または非置換のアルケニル基、 $C2 - C30$  の置換または非置換のアルキニル基、 $C2 - C30$  の置換または非置換のアルキルカルボキシ基、 $C6 - C30$  の置換または非置換のアリール基、 $C6 - C30$  の置換または非置換のアラルキル基、 $C6 - C30$  の置換または非置換のアラルキルオキシ基、 $C2 - C30$  の置換または非置換のヘテロアリール基、 $C2 - C30$  の置換または非置換のヘテロアリールオキシ基、 $C6 - C30$  の置換または非置換のアリールオキシ基、 $C6 - C30$  の置換または非置換のアリールオキシカルボニル基、 $C6 - C30$  の置換または非置換のアリールアルケニル基、 $C6 - C30$  の置換または非置換のアリールアルキニル基、 $C6 - C30$  の置換または非置換のアリールカルボキシ基、 $C2 - C30$  の置換または非置換のヘテロアラルキル基、 $C4$  ないし  $C30$  の置換または非置換のシクロアルキル基、 $-N(R)(R')$  (但し、 $R$  と  $R'$  とは相互独立的に水素原子、 $C1 - C30$  のアルキル基、 $C6 - C30$  のアリール基または  $C2 - C30$  のヘテロアリール基である)、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基であり、 $R_1$  ないし  $R_{24}$  のうち隣接した 2 個以上が相互に連結されて環が形成されていてもよい。

20

30

## 【請求項 2】

$n_1$  及び  $n_2$  が何れも 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

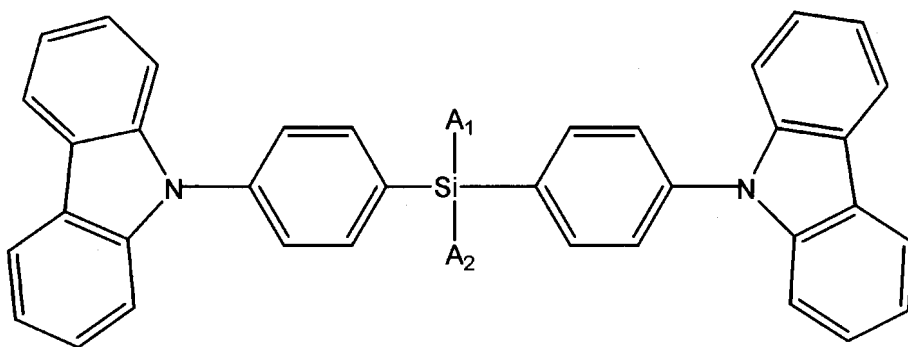
40

## 【請求項 3】

化学式 2 で表示されることを特徴とする請求項 2 に記載の化合物：

【化 2】

〔化学式 2〕



10

前記化学式中、 $A_1$  及び  $A_2$  は、前記請求項 1 に規定の通りである。

【請求項 4】

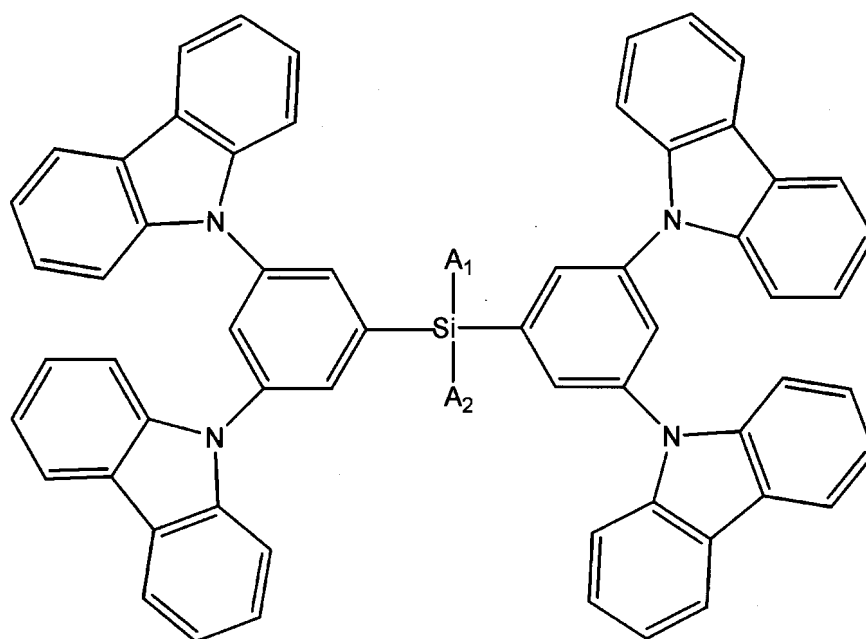
$n_1$  及び  $n_2$  が何れも 2 であることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5】

化学式 3 で表示されることを特徴とする請求項 4 に記載の化合物：

【化 3】

〔化学式 3〕



20

30

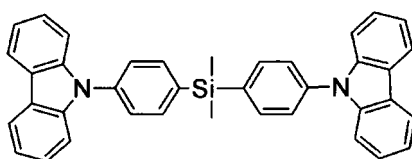
前記化学式中、 $A_1$  及び  $A_2$  は、前記請求項 1 に規定の通りである。

【請求項 6】

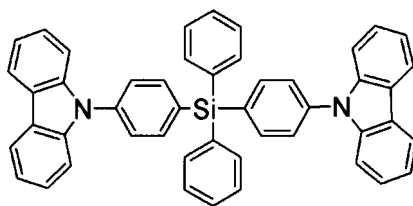
下記化学式 4 ないし 18 で表示される化合物のうちから選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。 40

【化 4】

〔化学式 4〕

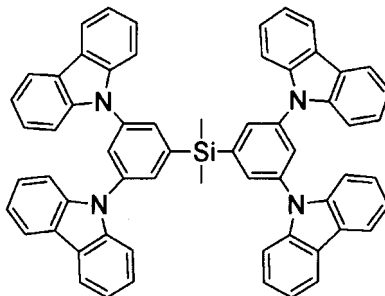


【化 5】  
〔化学式 5〕



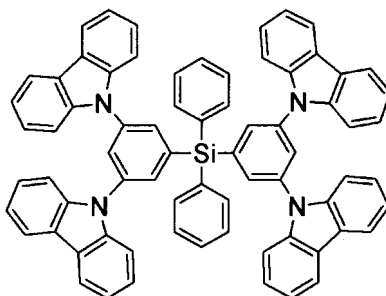
【化 6】  
〔化学式 6〕

10



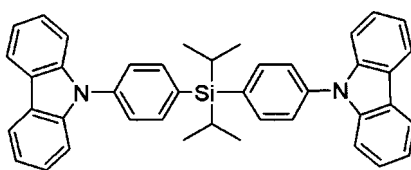
20

【化 7】  
〔化学式 7〕



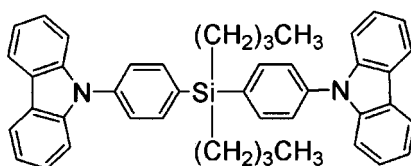
30

【化 8】  
〔化学式 8〕

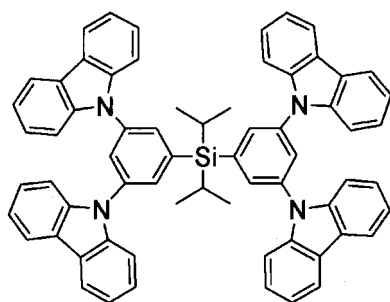


【化 9】  
〔化学式 9〕

40

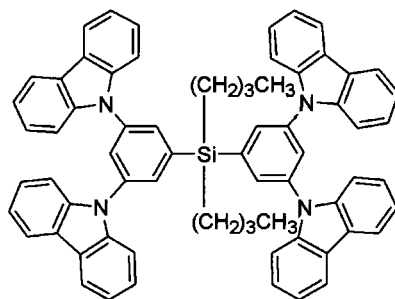


【化 1 0】  
〔化学式 1 0〕



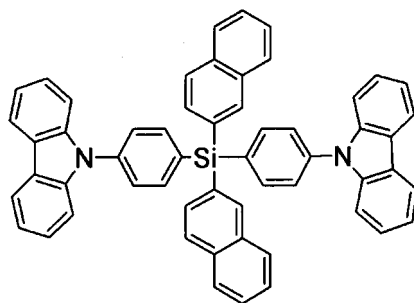
10

【化 1 1】  
〔化学式 1 1〕



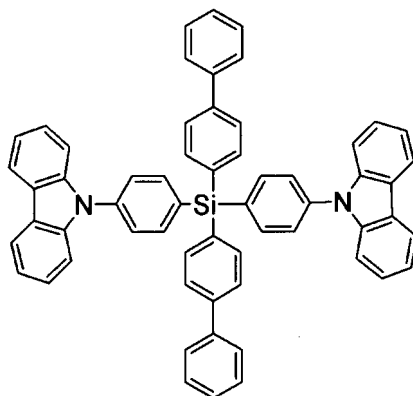
20

【化 1 2】  
〔化学式 1 2〕



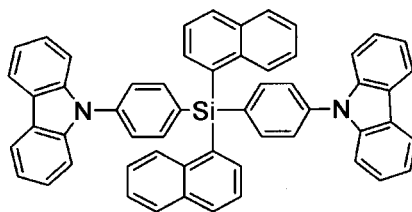
30

【化 1 3】  
〔化学式 1 3〕

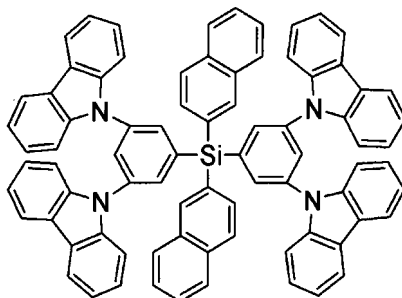


40

【化 1 4】  
〔化学式 1 4〕



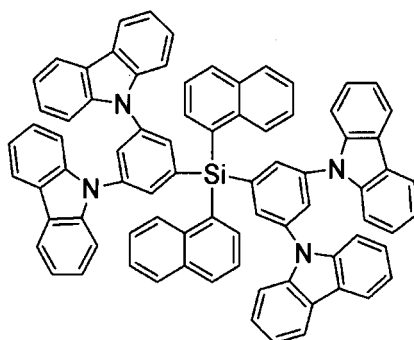
【化 1 5】  
〔化学式 1 5〕



10

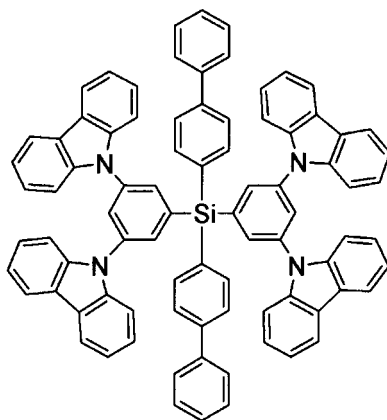
20

【化 1 6】  
〔化学式 1 6〕



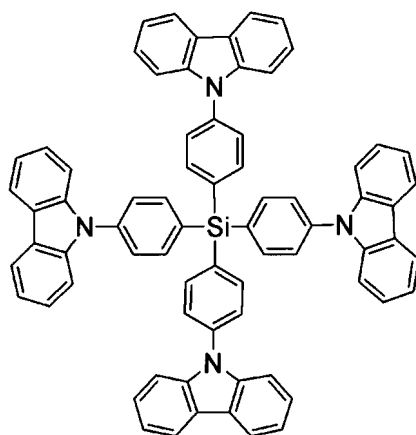
30

【化 1 7】  
〔化学式 1 7〕



40

【化 1 8】  
〔化学式 1 8〕



10

【請求項 7】

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、  
前記有機膜が請求項 1 の化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 8】

前記有機膜が発光層であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】

前記発光層が可視領域のりん光または蛍光ドーパントをさらに含むことを特徴とする請求項 8 に記載の有機電界発光素子。

20

【請求項 10】

前記有機膜がホール注入層またはホール輸送層であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 11】

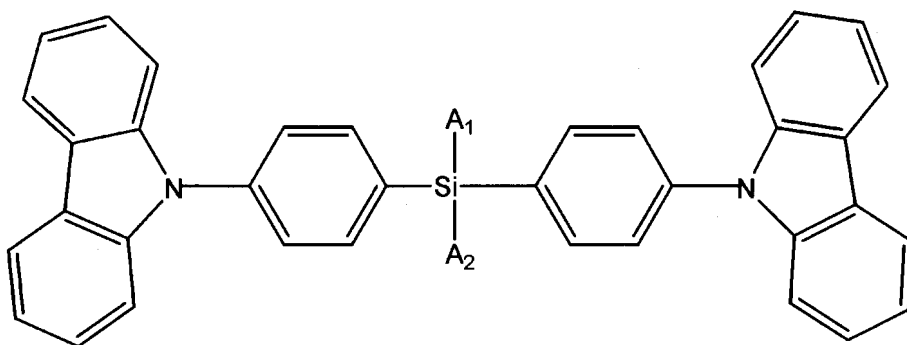
前記化合物で  $n_1$  及び  $n_2$  が何れも 1 であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 12】

前記化合物が化学式 2 で表示されることを特徴とする請求項 11 に記載の有機電界発光素子：

30

【化 1 9】  
〔化学式 2〕



40

前記化学式中で、 $A_1$  及び  $A_2$  は、前記請求項 1 に規定の通りである。

【請求項 13】

前記化合物で  $n_1$  及び  $n_2$  が何れも 2 であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

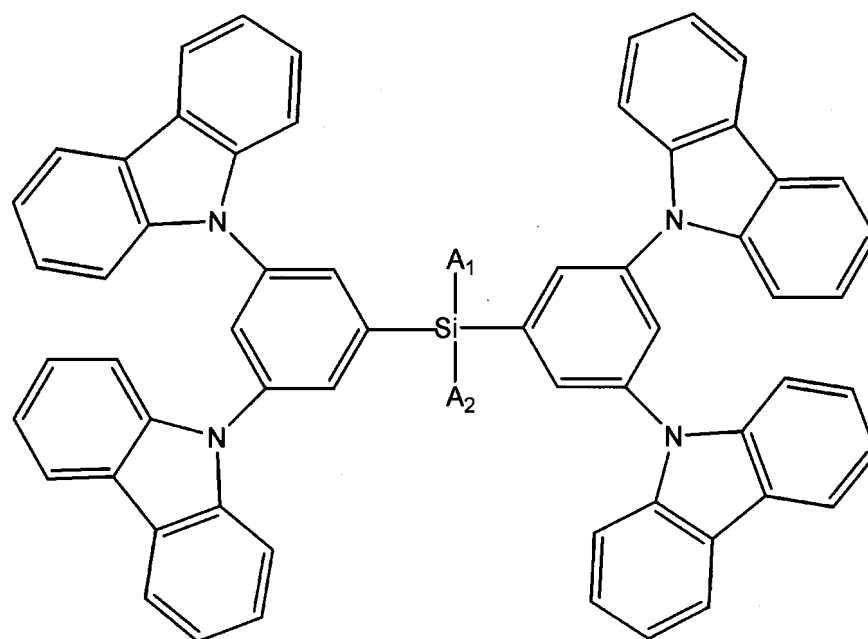
【請求項 14】

前記化合物が化学式 3 で表示されることを特徴とする請求項 13 に記載の有機電界発光素子：

50

【化 2 0】

〔化学式 3〕



10

20

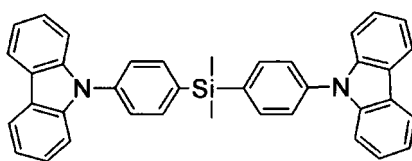
前記化学式中で、 $A_1$  及び  $A_2$  は、前記請求項 1 に規定の通りである。

【請求項 15】

前記化合物が下記化学式 4 ないし 18 で表示される化合物のうち選択されることを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子：

【化 2 1】

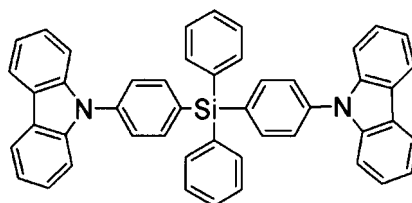
〔化学式 4〕



30

【化 2 2】

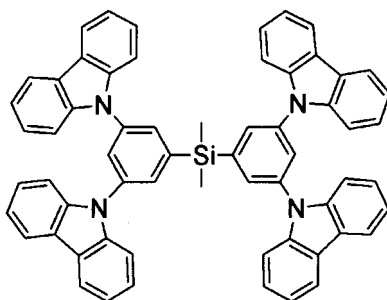
〔化学式 5〕



40

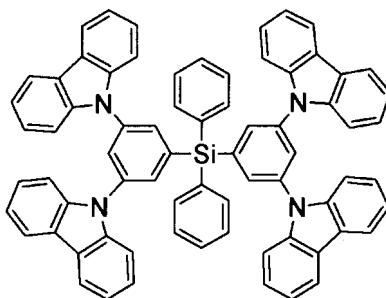


【化 2 3】  
〔化学式 6〕



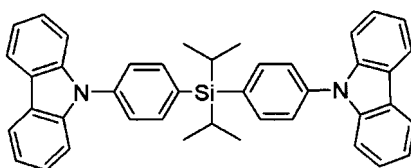
10

【化 2 4】  
〔化学式 7〕



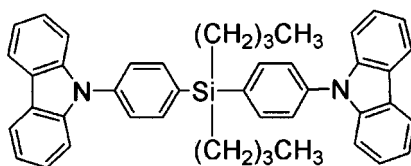
20

【化 2 5】  
〔化学式 8〕

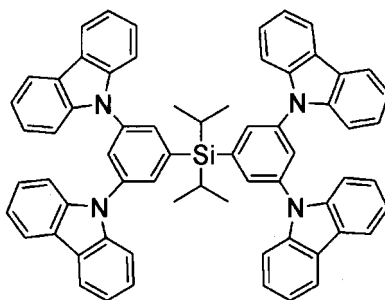


30

【化 2 6】  
〔化学式 9〕

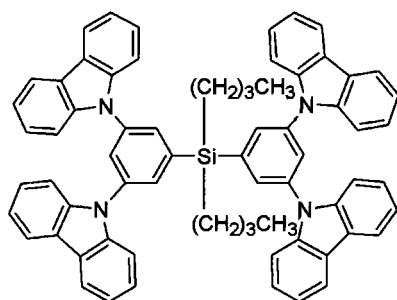


【化 2 7】  
〔化学式 10〕



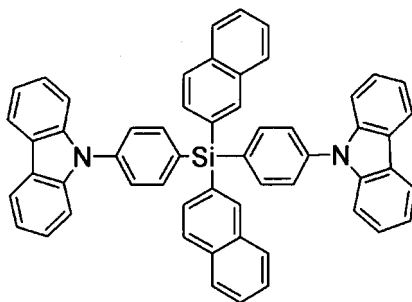
40

【化 2 8】  
〔化学式 1 1〕



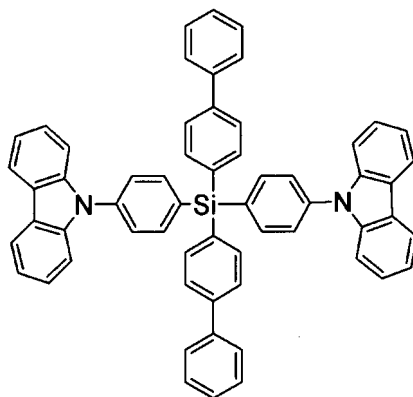
10

【化 2 9】  
〔化学式 1 2〕



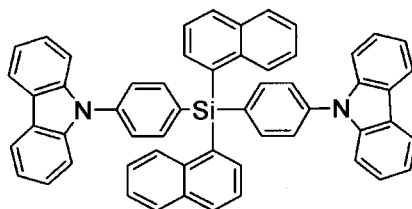
20

【化 3 0】  
〔化学式 1 3〕



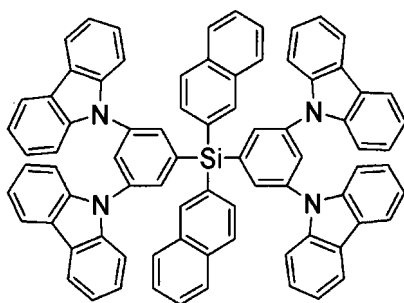
30

【化 3 1】  
〔化学式 1 4〕



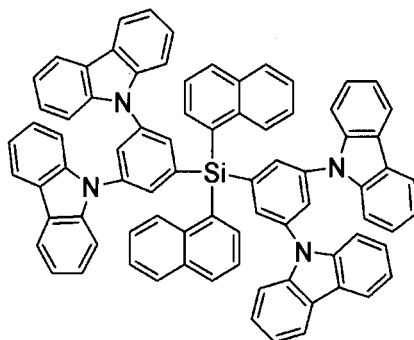
40

【化 3 2】  
〔化学式 1 5〕



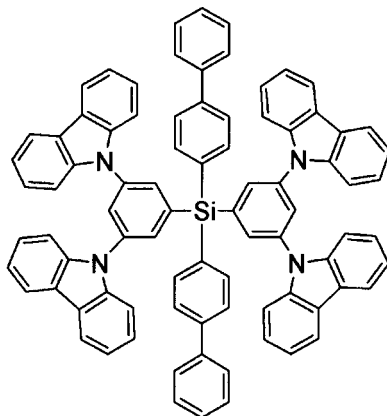
10

【化 3 3】  
〔化学式 1 6〕



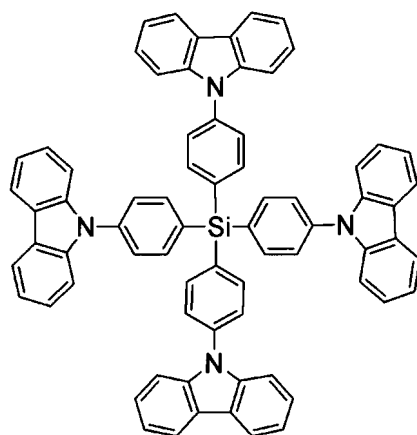
20

【化 3 4】  
〔化学式 1 7〕



30

【化 3 5】  
 [化学式 1 8]



10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)-ビフェニル(CBP)系シリコン化合物及びそれを利用した有機電界発光素子に係り、さらに詳細には赤色、緑色、青色、白色のような多様なりん光または蛍光ドーパントに対してホストとして使用できるCBP系化合物及びそれを利用して高効率、高輝度、長寿命、低消費電力特性を有する有機電界発光素子に関する。

20

【背景技術】

【0002】

電界発光素子(Electro Luminescent Device: EL素子)は、自発光型の表示素子であって、視野角が広く、コントラストに優れるだけでなく、応答時間が早いという長所を有している。

【0003】

EL素子は、発光層形成用の材料によって無機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に優れ、多色化が可能であるという長所を有している。

30

【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ホール輸送層、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、ホール輸送層、発光層及び電子輸送層は、有機化合物よりなる有機薄膜である。

【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。

【0006】

前記アノード及びカソード間に電圧を印加すれば、アノードから注入されたホールはホール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し、これにより、発光層の蛍光性分子が発光することによって画像が形成される。この時、励起状態が一重項励起状態を通じて基底状態に落ちつつ発光することを“蛍光”といい、三重項励起状態を通じて基底状態に落ちつつ発光することを“りん光”という。蛍光の場合、一重項励起状態の比率が25%(三重項励起状態の比率が75%)であるので、発光効率の限界があるが、一方、りん光を利用すれば、三重項及び一重項励起状態を何れも利用できるため、理論的には内部量子効率100%まで可能である。

40

【0007】

50

りん光を利用した有機電界発光素子として、C B P系ホストとスピン軌道結合が大きい I r、P tのような重い元素を中心に有するりん光色素である I r ( p p y )<sub>3</sub> と P t O E Pとをりん光ドーパントとして使用した緑色及び赤色の高効率有機電界発光素子を開発した(非特許文献1)。しかし、前記有機電界発光素子は、その寿命が150時間以下と短いため、商業的な使用側面で見ると、十分ではない。その原因はC B Pのガラス転移温度が110以下と低く、結晶化が容易に生じるためである。

#### 【0008】

また、りん光を利用した有機電界発光素子の他の例として、青色のりん光ドーパントである(4,6-F2ppy)<sub>2</sub> I r p i cとフッ素化されたppyリガンド構造に基づくI r化合物を採用した有機電界発光素子が開発された。このような有機電界発光素子においては、C B Pにおいて、三重項状態と基底状態とのエネルギーギャップが緑色及び赤色りん光ドーパント材料の三重項エネルギーギャップには十分なエネルギー転移を可能にするが、青色材料のエネルギーギャップよりは少なく、P L ( P h o t o l u m i n e s c e n t ) ピークが475nmと495nmとで現れるスカイブルー(4,6-F2ppy)<sub>2</sub> I r p i cのような材料でも発熱エネルギー転移ではない非常に非効率的な吸熱転移が起こると報告されている。その結果、C B Pホストは、青色りん光ドーパントへのエネルギー転移が十分ではないので、青色の発光効率が低く、寿命が短い問題点の原因として指摘されている。

10

#### 【0009】

また、特許文献1は、C B P系化合物を利用した有機電界発光素子を開示している。最近、C B Pより大きい三重項エネルギーギャップを有するm C P ( 1,3-ビス(カルバゾール-9-イル)-ベンゼン)化合物が使われているが、この分子は分子量があまりにも小さく、安定性が低い問題点を有している。したがって、高効率長寿命の青色発光特性を得るためには、C B Pより三重項エネルギーギャップがさらに大きくて青色ドーパントへのエネルギー転移が効率的で高いT g (ガラス転移温度)を有するホスト材料の確保が非常に重要である。

20

【特許文献1】米国特許公開2002/0125818A1号

【非特許文献1】Phys. Lett., 4 (1999年 vol. 75) & Nature 750 (2000年 vol. 75)

#### 【発明の開示】

30

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

本発明が解決しようとする技術的課題は、前述した問題点を解決するために電気的な安定性と高い電荷輸送能力とを有し、ガラス転移温度が高く、結晶化を防止できる赤色、緑色、青色、白色などの全てのカラーの蛍光及びりん光ドーパントに適したホスト物質を提供することである。

#### 【0011】

本発明が解決しようとする他の技術的課題は、前記物質を利用して高効率、低電圧、高輝度及び長寿命を有する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】

40

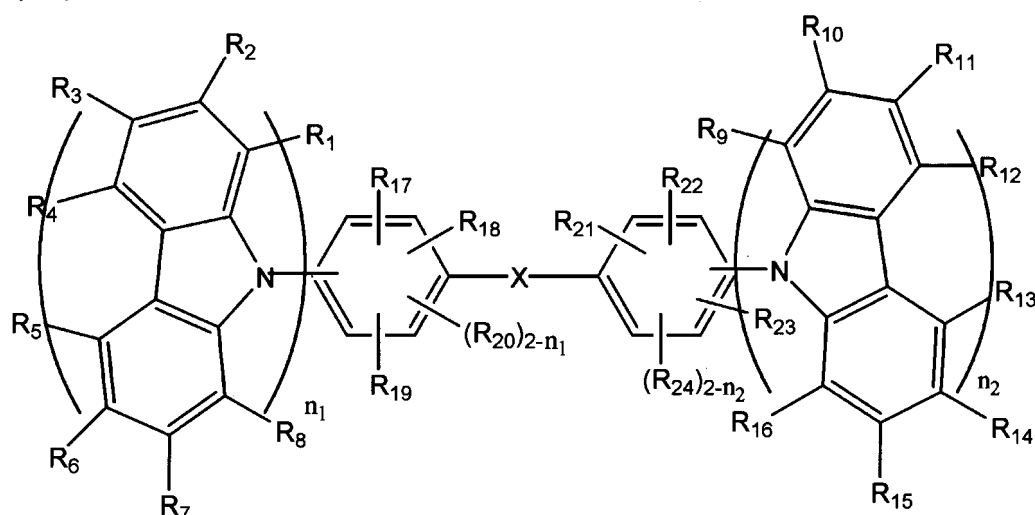
#### 【0012】

前記課題を達成するために本発明では、下記化学式1で表示されることを特徴とする化合物を提供する。

#### 【0013】

## 【化 1】

## 【化学式 1】



10

## 【0014】

前記化学式中で、 $n_1$  及び  $n_2$  は独立的に 1 または 2 であり、 $X$  は  $-Si(A_1)(A_2)-$  または  $Se$  であり、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $R_1$  ないし  $R_{24}$  は独立的に水素原子、 $C1-C30$  の置換または非置換のアルキル基、 $C1-C30$  の置換または非置換のアシル基、 $C1-C30$  の置換または非置換のアルコキシカルボニル基、 $C1-C30$  の置換または非置換のアルコキシ基、 $C2-C30$  の置換または非置換のアルケニル基、 $C2-C30$  の置換または非置換のアルキニル基、 $C2-C30$  の置換または非置換のアルキルカルボキシル基、 $C6-C30$  の置換または非置換のアリール基、 $C6-C30$  の置換または非置換のアラルキル基、 $C6-C30$  の置換または非置換のアラルキルオキシ基、 $C2-C30$  の置換または非置換のヘテロアリール基、 $C2-C30$  の置換または非置換のヘテロアリールオキシ基、 $C6-C30$  の置換または非置換のアリールオキシ基、 $C6-C30$  の置換または非置換のアリールオキシカルボニル基、 $C6-C30$  の置換または非置換のアリールアルケニル基、 $C6-C30$  の置換または非置換のアリールアルキニル基、 $C6-C30$  の置換または非置換のアリールカルボキシル基、 $C2-C30$  の置換または非置換のヘテロアラルキル基、 $C4$  ないし  $C30$  の置換または非置換のシクロアルキル基、 $-N(R)(R')$  (但し、 $R$  と  $R'$  とは相互独立的に水素原子、 $C1-C30$  のアルキル基、 $C6-C30$  のアリール基または  $C2-C30$  のヘテロアリール基である)、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基であり、 $R_1$  ないし  $R_{24}$  のうち隣接した 2 個以上が相互連結されて環が形成されていてもよい。なお、本明細書中では、置換基の炭素原子数の範囲を規定する場合、 $Cx-Cy$  ( $x$  は炭素原子数の下限値であり、 $y$  は炭素原子数の上限値を表す。)と表記する場合もある。例えば、炭素原子数 1 ないし 30 個のアルキル基は、 $C1-C30$  のアルキル基と表記する。

20

30

## 【0015】

本発明の他の課題は、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化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子よりなる。

40

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明による CBP 系シリコン化合物は、青色発光特性及びホール伝達特性に優れ、これは青色発光材料として使用するか、または赤色、緑色、青色、白色のような多様なりん光または蛍光ドーパントに対するホストとして使用できる。このような CBP 系シリコン化合物を採用した有機電界発光素子は、高効率、高輝度、長寿命及び低消費電力特性を有する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

50

本発明による前記化学式 1 で表示される化合物は青色発光材料であって、従来に提案された分子より濃い青色発光特性を有するので、フルカラー有機電界発光素子のための青色ホストとして使用可能である。特に、Ir、Pt、Os、Re 金属を含む青色りん光ドーパントに適した三重項エネルギーギャップと熱的安定性とを有する青色りん光ホストとして有用であり、この他にも赤色、緑色、青色、白色など多様なりん光または蛍光ドーパントに対するホストとして使用して高効率、高輝度、長寿命、低消費電力などの特性を有する有機電界発光素子が得られる。

【0018】

前記化学式 1 で、 $R_1$  ないし  $R_{24}$  のうち隣接した 2 個以上が相互連結されて環を形成できる。例えば、 $R_1$  と  $R_2$ 、 $R_2$  と  $R_3$ 、 $R_3$  と  $R_4$ 、 $R_5$  と  $R_6$ 、 $R_6$  と  $R_7$ 、 $R_7$  と  $R_8$  などのように隣接した一対の置換基は、それぞれベンゼン環、シクロヘキサン環などを形成できる。

10

【0019】

前記化学式 1 で表示される化合物の  $n_1$  及び  $n_2$  は独立的に 1 または 2 であればよく、 $n_1$  及び  $n_2$  が何れも 1 である化合物、 $n_1$  及び  $n_2$  が何れも 2 である化合物、さらには  $n_1$  及び  $n_2$  の何れか一方が 1 で、他方が 2 である化合物であってもよい。

【0020】

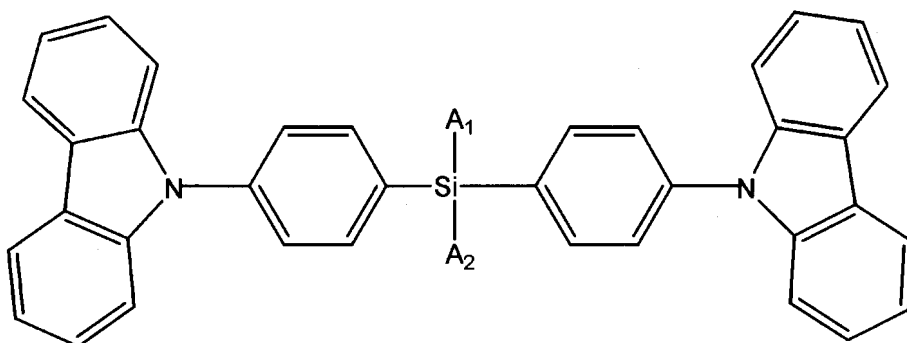
前記化学式 1 で表示される化合物の代表的な例として、下記化学式 2 または 3 で表示される化合物が挙げられる。

【0021】

20

【化 2】

[化学式 2]

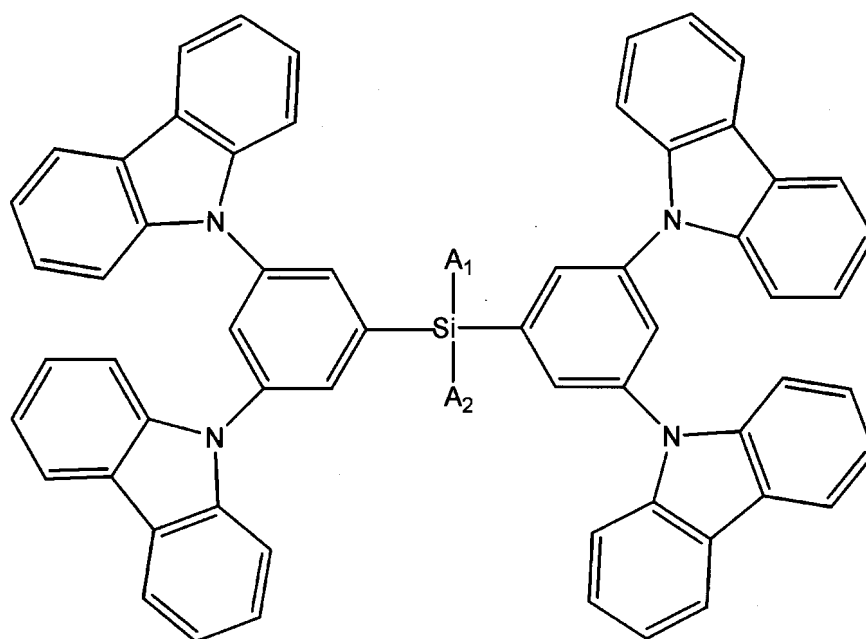


30

【0022】

【化 3】

〔化学式 3〕



10

20

【0023】

前記化学式で、 $A_1$  及び  $A_2$  は、前記の通りである。

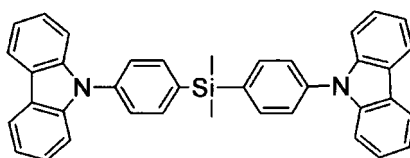
【0024】

前記化学式 2 または 3 で表示される化合物の具体的な例として、下記化学式 4 ないし 18 で表示される化合物がある。

【0025】

【化 4】

〔化学式 4〕

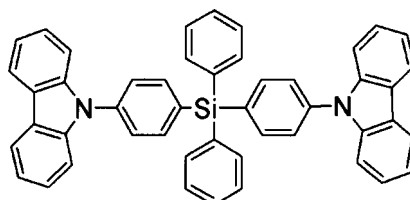


30

【0026】

【化 5】

〔化学式 5〕



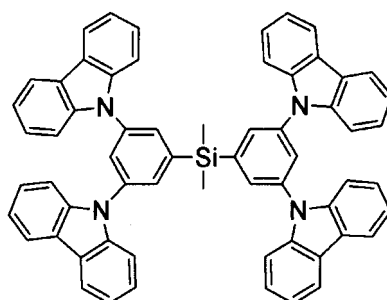
40

【0027】



【化 6】

〔化学式 6〕

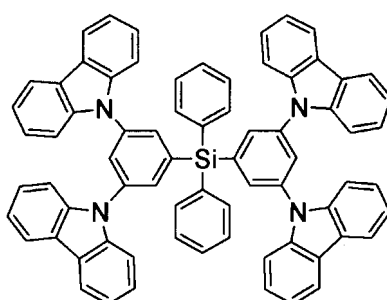


10

【 0 0 2 8 】

【化 7】

〔化学式 7〕

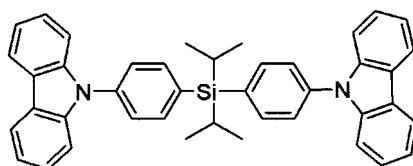


20

【 0 0 2 9 】

【化 8】

〔化学式 8〕

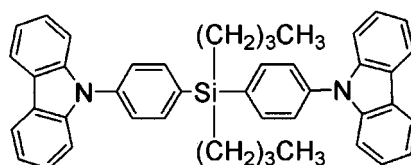


30

【 0 0 3 0 】

【化 9】

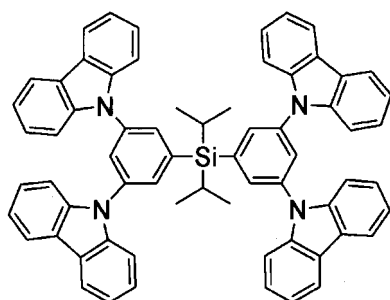
〔化学式 9〕



40

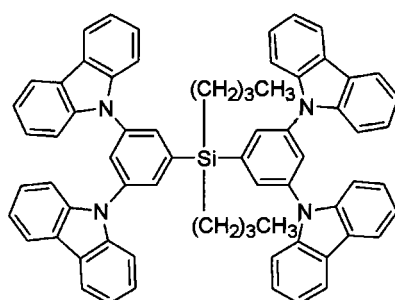
【 0 0 3 1 】

【化 1 0】  
〔化学式 1 0〕



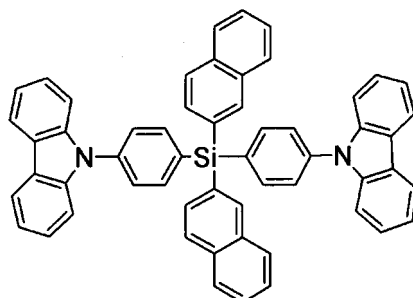
10

【 0 0 3 2】  
【化 1 1】  
〔化学式 1 1〕



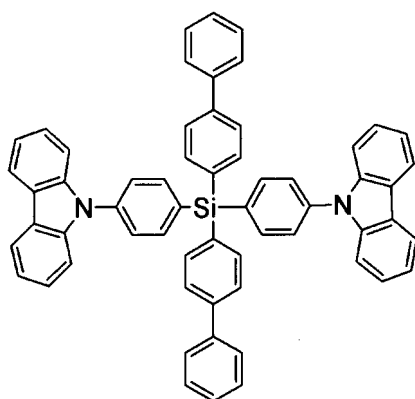
20

【 0 0 3 3】  
【化 1 2】  
〔化学式 1 2〕



30

【 0 0 3 4】  
【化 1 3】  
〔化学式 1 3〕

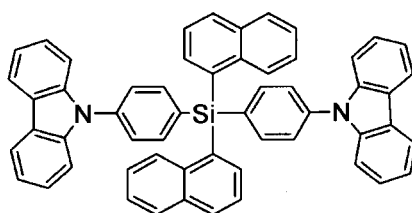


40

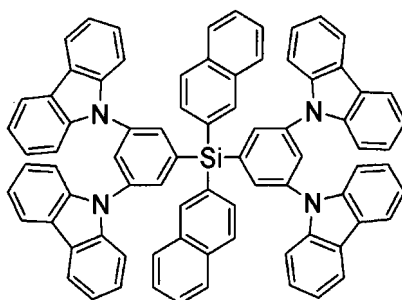
【 0 0 3 5】

50

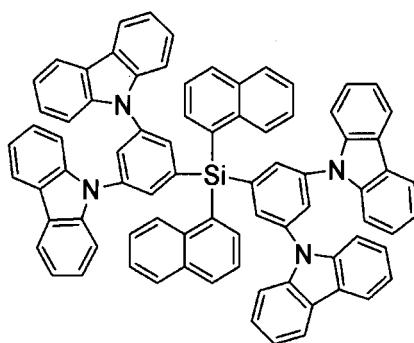
【化 1 4】  
〔化学式 1 4〕



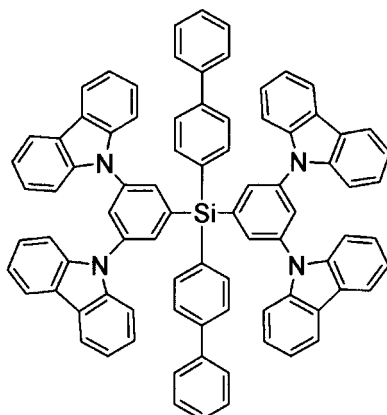
【 0 0 3 6】  
【化 1 5】  
〔化学式 1 5〕



【 0 0 3 7】  
【化 1 6】  
〔化学式 1 6〕

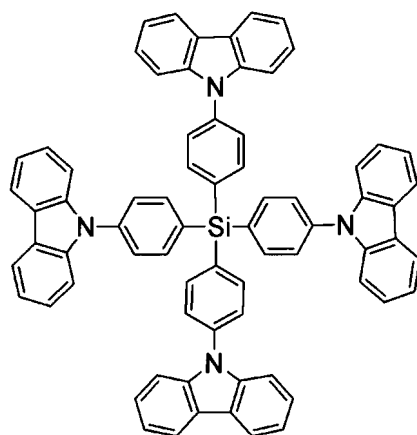


【 0 0 3 8】  
【化 1 7】  
〔化学式 1 7〕



【 0 0 3 9】

【化 18】  
 [化学式 18]



10

【0040】

本発明の化学式 1 ないし 3 で使われた非置換の C 1 - C 30 のアルキル基の具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基などが挙げられる。前記アルキル基のうち一つ以上の水素原子は、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、ヒドラジノ基 ( - HN - NH<sub>2</sub> )、ヒドラゾノ基 ( = N - NH<sub>2</sub> )、カルボキシ基やその塩、スルホン酸基やその塩、リン酸基やその塩、または C 1 - C 30 のアルキル基、C 1 - C 30 のアルケニル基、C 1 - C 30 のアルキニル基、C 6 - C 30 のアリール基、C 7 - C 20 のアリールアルキル基、C 2 - C 20 のヘテロアリール基、または C 3 - C 30 のヘテロアリールアルキル基に置換できる。

20

【0041】

本発明の化学式 1 ないし 3 で使われた非置換の C 1 - C 30 のアシル基の具体的な例として、アセチル基、エチルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチレンカルボニル基、ジフェニルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基などがあり、これらアシル基のうち少なくとも一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

30

【0042】

本発明の化学式 1 ないし 3 で使われた非置換の C 2 - C 30 のアルコキシカルボニル基の具体的な例として、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基などがあり、これらアルコキシカルボニル基のうち少なくとも一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

【0043】

本発明の化学式 1 ないし 3 で使われた非置換の C 1 - C 30 のアルコキシ基の具体的な例として、メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、イソプロピルオキシ基などがあり、これらアルコキシ基のうち少なくとも一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

40

【0044】

本発明の化学式 1 ないし 3 で使われた非置換の C 2 - C 30 のアルケニル基は、前記定義されたようなアルキル基の中間や最末端に炭素二重結合を含有していることを意味する。前記 C 2 - C 30 のアルケニル基の具体的な例としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基などがある。これらアルケニル基のうち少なくとも一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

【0045】

本発明の化学式 1 ないし 3 で使われた非置換の C 2 - C 30 のアルキニル基は、前記定

50

義されたようなアルキル基の中間や最末端に炭素三重結合を含有していることを意味する。前記 C<sub>2</sub> - C<sub>30</sub> のアルキニル基の具体的な例としては、エチニル基、2 - プロピニル基、2 - ブチニル基などがある。これらアルキニル基のうち少なくとも一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

#### 【0046】

本発明の化学式 1 ないし 3 で使われた非置換の C<sub>2</sub> - C<sub>30</sub> のアルキルカルボキシル基の例としては、メチルカルボキシル基、エチルカルボキシル基、シクロヘキシルカルボキシル基、イソプロピルカルボキシル基などがあり、これらアルキルカルボキシル基のうち少なくとも一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

10

#### 【0047】

本発明の化学式 1 ないし 3 で使われた非置換のアリール基は、単独または組み合わせて使われて、一つ以上の環を含む炭素原子数 6 ないし 30 個のカルボサイクル芳香族システムを意味し、前記環はペンダント方法で互いに結合（共に付着）されるか、または縮合（融合）されうる。アリールという用語は、フェニル、ナフチル、テトラヒドロナフチルのような芳香族ラジカルを含む。よって、非置換のアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、テトラヒドロナフチル基などがあり、これらアリール基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。例えば、化学式 1 ないし 3 の A<sub>1</sub> や A<sub>2</sub> で使われる置換アリール基には、化学式 18 に示すように、アリール基の 1 種であるフェニル基のうち一つの水素原子が、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> のヘテロアリール基の 1 種であるカルバゾイル基で置換されたようなものも含まれる。

20

#### 【0048】

本発明の化学式 1 ないし 3 で使われた C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> の非置換のアリールオキシ基の例としては、フェニルオキシ基、ナフチレンオキシ基、ジフェニルオキシ基などがある。前記アリールオキシ基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

#### 【0049】

本発明の化学式 1 ないし 3 で使われた C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> の置換または非置換のアリールオキシカルボニル基の例としては、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基などがある。前記アリールオキシカルボニル基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

30

#### 【0050】

本発明の化学式 1 ないし 3 で使われた C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> の置換または非置換のアリールアルケニル基の例としては、スチリル基、シンナミル基などがある。前記アリールアルケニル基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

#### 【0051】

本発明の化学式 1 ないし 3 で使われた C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> の置換または非置換のアリールアルキニル基の例としては、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡C-、C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>C≡C-、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡C- などがある。前記アリールアルキニル基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

40

#### 【0052】

本発明の化学式 1 ないし 3 で使われた C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> の置換または非置換のアリールカルボキシル基の例としては、フェニルカルボキシル基、ナフチルカルボキシル基などがある。前記アリールカルボキシル基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

#### 【0053】

本発明の化学式 1 ないし 3 で使われる C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> の非置換のアラルキル基は、前記定義されたようなアリール基で水素原子のうち一部が低級アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基のような置換基に置換されたことを意味する。例えば、ベンジル基

50

、フェニルエチル基などがある。前記アラルキル基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

【0054】

本発明で使用するC2 - C30の非置換のヘテロアリール基は、N、O、PまたはSのうち選択された1個以上（例えば、1、2または3個）のヘテロ原子を含む環原子数5ないし30の環システムを意味する。ヘテロアリール基の例として、チエニル基、ピリジル基、フリル基などがある。前記ヘテロアリール基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

【0055】

本発明で使われるC2 - C30の非置換のヘテロアリールオキシ基は、前記定義されたようなヘテロアリール基に酸素が結合されたことを意味する。例えば、チエニルオキシ基、ピリジルオキシ基、フリルオキシ基などがある。前記ヘテロアリールオキシ基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

10

【0056】

本発明で使用するC6 - C30の非置換のアラルキルオキシ基の例としては、ベンジルオキシ基、フェニルエチルオキシ基などがあり、前記アラルキルオキシ基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

【0057】

本発明で使われるC2 - C30の非置換のヘテロアラルキル基は、前記ヘテロアリール基の水素原子の一部が低級アルキル基に置換されたことを意味する。ヘテロアラルキル基としては、例えば、チエニルメチル基、チエニルエチル基などがある。前記ヘテロアラルキル基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

20

【0058】

本発明で使用するC4ないしC30の非置換のシクロアルキル基の例としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などがあり、シクロアルキル基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同様な置換基に置換可能である。

【0059】

本発明で使用する-N(R)(R')の例としては、アミノ基、ジメチルアミノ基などがある。

30

【0060】

前述したアルキル基などに置換可能な置換基であるC1 - C30のアルキル基、C1 - C30のアルケニル基、C1 - C30のアルキニル基、C6 - C30のアリール基、C7 - C20のアリールアルキル基、C2 - C20のヘテロアリール基、C3 - C30のヘテロアリールアルキル基の具体例については、上述した本発明の化学式で使われるC1 - C30のアルキル基、C2 - C30のアルケニル基、C2 - C30のアルキニル基、C6 - C30のアリール基、C6 - C30のアラルキル基、C2 - C30のヘテロアリール基、C2 - C30のヘテロアラルキル基の例と同様のものが例示できるため、ここでの説明は省略する。

【0061】

40

同様に、前述した-N(R)(R')のRとR'として使われるC1 - C30のアルキル基、C6 - C30のアリール基、C2 - C30のヘテロアリール基の具体例については、上述した本発明の化学式で使われるC1 - C30のアルキル基、C6 - C30のアリール基、C2 - C30のヘテロアリール基の例と同様のものが例示できるため、ここでの説明は省略する。

【0062】

化学式1の化合物は、当該技術分野で公知の色々な反応経路によって合成可能であり、そのうち一実施例による合成方法を説明すれば、次の通りである。

【0063】

まず、下記反応式1のように、カルバゾール(A)及びフェニルハライド(B)を反応

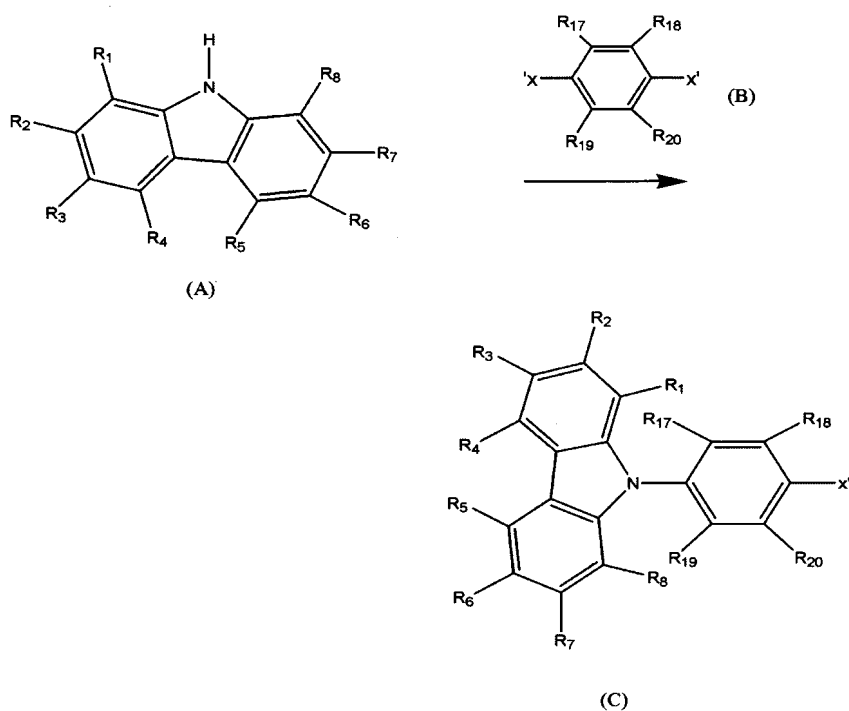
50

して化合物 (C) を得る。

【 0 0 6 4 】

【 化 1 9 】

〔反応式 1〕



10

20

【 0 0 6 5 】

前記反応式で、 $-X'$  は  $-Cl$ 、 $-Br$  または  $-I$  であり、 $R_1$  ないし  $R_8$ 、 $R_{17}$  ないし  $R_{20}$  は前記の通りである。

【 0 0 6 6 】

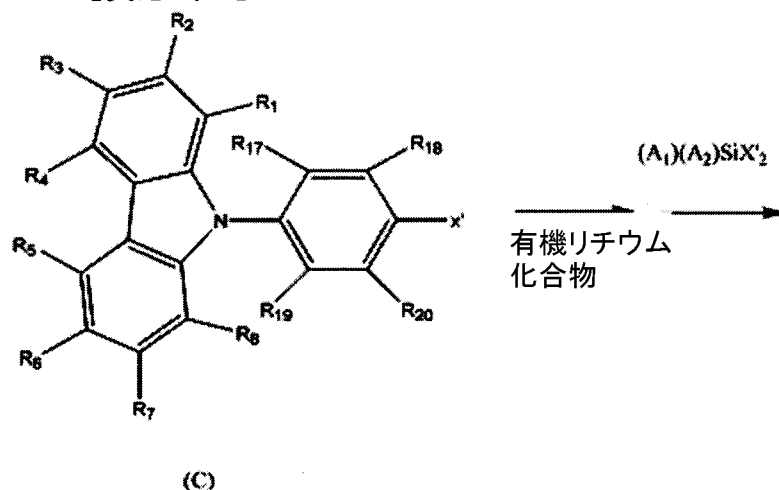
次いで、下記反応式 2 に示されたように、前記化合物 (C) を  $n$ -ブチルリチウムのような有機リチウム化合物 (organic lithium compound) と反応させた後、 $(A_1)(A_2)SiX'_2$  のようなシリコンハロゲン化物と反応して化学式 1 で表示される化合物を得る。

30

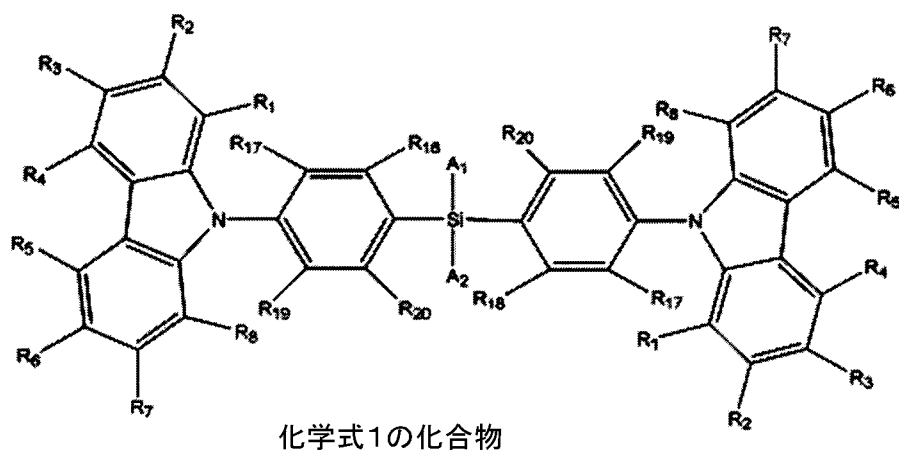
【 0 0 6 7 】

【化 2 0】

〔反応式 2〕



10



20

【0068】

30

前記反応式で、 $-X'$  は  $-Cl$ 、 $-Br$  または  $-I$  であり、 $A_1$  及び  $A_2$ 、 $R_1$  ないし  $R_8$ 、 $R_{17}$  ないし  $R_{20}$  は前記の通りである。

【0069】

以下、本発明の化学式 1 による化合物を有機膜形成材料として利用する有機電界発光素子及びその製造方法を説明する。

【0070】

図 1 は、有機電界発光素子の構造を示す断面図である。

【0071】

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 12 を形成する。ここで、前記基板には通常、一般的な有機電界発光素子（有機 EL 素子ともいう）として使われる基板を使用するが、透明性、表面平滑性、取扱い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望ましい。そして、アノード電極用物質としては、透明で伝導性に優れる ITO (Indium Tin Oxide)、IZO (Indium Zinc Oxide)、 $SnO_2$ 、 $ZnO$  などを使用する。

40

【0072】

前記アノード 12 の上部にホール注入物質を真空熱蒸着、またはスピンコーティングしてホール注入層 (HIL: Hole Injection Layer) 14 を形成する。前記ホール注入物質としては、特別に制限されていないが、銅フタロシアニン (CuPc; copper phthalocyanine) またはスターバースト型アミン類の TCTA、m-MTDATA、m-MTDAPB (ここで、TCTA、m-MTDATA

50



、m-MTDAPBは、参照文献J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2003年 vol. 43, pp 970~977にその化学構造式が示されている)を使用することが望ましい。

【0073】

次いで、前記HIL14の上部にホール輸送層(HTL: Hole Transport Layer)物質を真空熱蒸着またはスピンコーティングしてHTL16を形成する。前記HTL物質としては、特別に制限されず、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(-NPD)などが使われる。

10

【0074】

前記過程によって形成されたHTL16の上部に発光層(EML: Light Emitting Layer)18を形成する。ここで、EML18の材料としては、特別に制限されず、前記化学式1の化合物を単独に使用するか、またはこれをホストとして使用し、可視光領域のりん光または蛍光ドーパントを共に使用することもある。

【0075】

前記蛍光ドーパントとしては、イデミツ社(出光興産株式会社)から購入可能なIDE102、IDE105を使用し、前記りん光ドーパントとしてはIr(ppy)<sub>3</sub>(ppyはフェニルピリジンの略語である)(緑色)、(4,6-F2ppy)<sub>2</sub>Irpic(参照文献:Chihaya Adachi et al. Appl. Phys. Lett., 79, 2082-2084, 2001)、コビオン(Cobion)社のTEB002、PtOEPなどを使用する。

20

【0076】

前記EML18の形成方法は、EML18の材料によって変わり、例えば、真空熱共蒸着法が使われる。

【0077】

前記ドーパントの含量は、EML形成材料(すなわち、ホストである化学式1の化合物及びドーパントの総重量)100重量部に基いて0.1ないし20重量部、特に、0.5~12重量部であることが望ましい。ドーパントの含量が0.1重量部未満であれば、付加による効果が微小であり、20重量部を超えれば、りん光や蛍光の何れに対しても濃度(増量)によるケンチングのような濃度消光が起こって望ましくない。

30

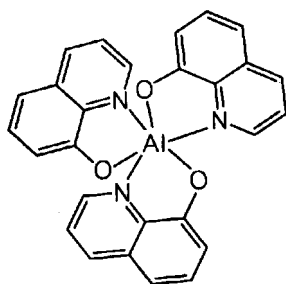
【0078】

前記EML18上に電子輸送物質を真空蒸着またはスピンコーティングして電子輸送層(ETL: Electron Transport Layer)22を形成する。ここで、電子輸送物質としては、特別に制限されず、下記構造式で表示されるAlq3(トリス(8-キノリノラト)-アルミニウム)、BCP(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニルフェナントロリン)、TAZ(3-フェニル-4-(1'-ナフタル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール)、OXD7(1,3-ビス(N,N-tブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)などを利用できる。そして、EML18の形成時にりん光ドーパントを利用する場合、三重項励起子またはホールがETL22に拡散される現象を防止するために、ホールブロッキング物質をさらに真空熱蒸着して、図1のようにホールブロッキング層(HBL: Hole Blocking Layer)20を形成する。この時、ホールブロッキング物質としては、特別に制限されていないが、電子輸送能力を有しつつ発光化合物より高いイオン化ポテンシャルを有さなければならず、代表的に下記構造式で表示されるBalq、フェナントロリン系化合物(例:UDC社、BCP)などが使われる。

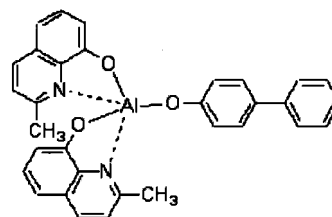
40

【0079】

## 【化 2 1】



A l q 3



B a l q

10

## 【0080】

また、図1に示されたように、前記ETL22上に電子注入層(EIL: Electron Injection Layer)24が積層されうる。ここで、EIL形成物質の例としては、LiF、NaCl、CsF、Li<sub>2</sub>O、BaOなどがある。

## 【0081】

次いで、EIL24の上部にカソード形成用金属を真空熱蒸着してカソード26を形成することによって有機EL素子1が完成される。ここで、カソード形成用金属としては、Li、Mg、Al、Al-Li、Ca、Mg-In、Mg-Agなどが利用される。また、前面発光型の有機電界発光素子を得るためにカソードとして、ITO、IZOのような透明物質を使用した透過型カソードを使用することもある。

20

## 【0082】

化学式1のCBP系シリコン化合物は、前述したようにEML形成材料として使われることもあるが、ホール伝達能力に優れていることからHTLおよび/またはHIL形成材料として使用されることもある。

## 【0083】

本発明の有機電界発光素子は、前述したアノード、HIL、HTL、EML、HBL、ETL、EIL、カソードのうち選択された膜間に必要に応じて1層以上の中間層をさらに形成することもある。

30

## 【実施例】

## 【0084】

下記の合成例及び実施例は、本発明を具体的に例示するためのものであり、これによって本発明が制限されてはならない。

## 【0085】

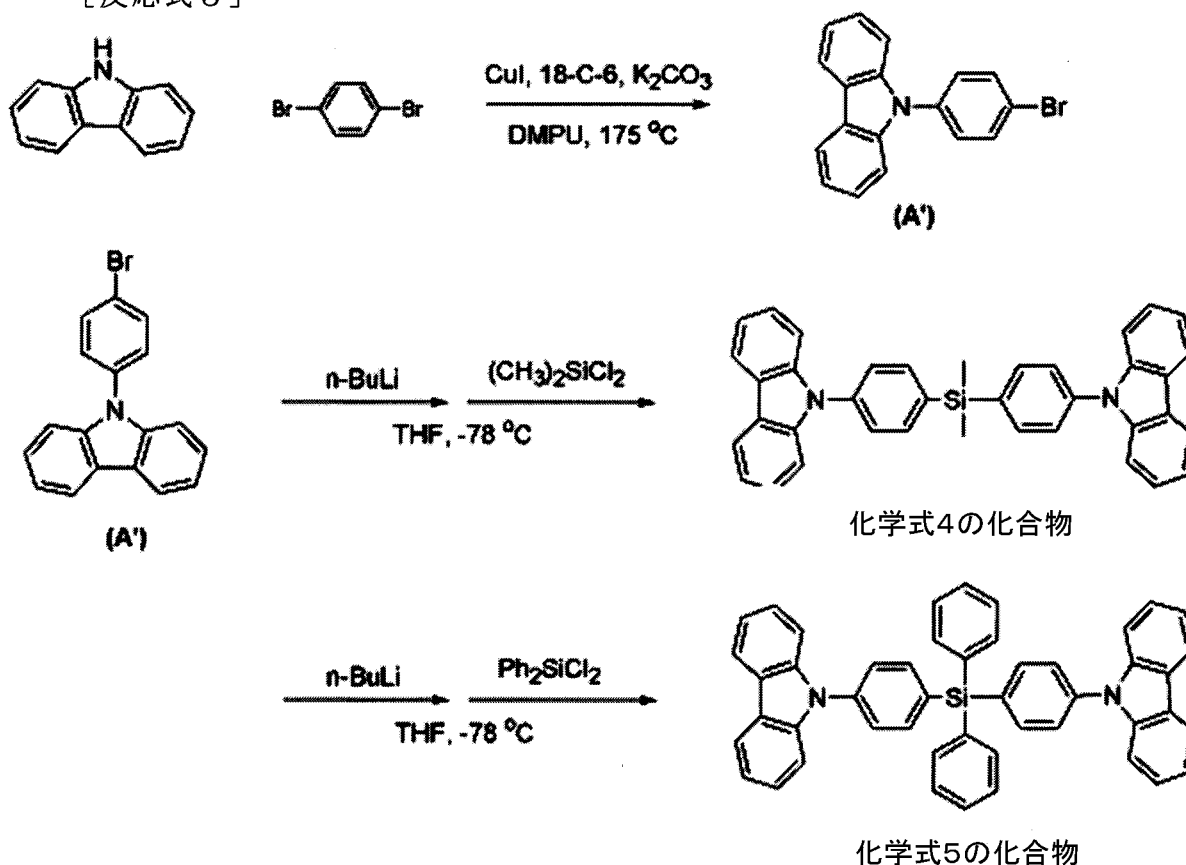
合成例1．化学式4及び5で表示される化合物の製造

下記反応式3の反応経路によって化学式4の化合物と化学式5の化合物とを合成した。

## 【0086】

## 【化 2 2】

## [反応式 3]



10

20

## 【0087】

中間体 (A') の合成

カルバゾール (335 mg、2 mmol)、1,4-ジブロモベンゼン (1.2 g、5 mmol)、CuI (76 mg、0.4 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.1 g、8 mmol) 及び 18-クラウン-6 (上記反応式 3 では、18-C-6 と略記した) (10 mg、0.04 mmol) を DMPU (1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-(1H)-ピリミジノン) (5 mL) に溶かした後、175 で 8 時間加熱した。前記反応混合物を常温に冷ました後、固体物質を濾過して濾過液に少量のアンモニア水を添加した後、ジエチルエーテル (10 mL) で 3 回洗浄した。洗浄されたジエチルエーテル層を MgSO<sub>4</sub> で乾燥させた後、減圧乾燥して粗生成物を得、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離、精製して中間体 (A') である 480 mg (収率 75%) の白色の固体を得た。

30

## 【0088】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、400 MHz) (ppm) 8.12 (d, 2H)、7.70 (d, 2H)、7.43 - 7.34 (m, 6H)、7.30 - 7.26 (m, 2H)

40

化学式 4 の化合物の合成

中間体 (A') (2 g、6.29 mmol) を THF (20 mL) に溶かした後、-78 で n-ヘキサンに溶けている n-ブチルリチウム (上記反応式 3 では、n-BuLi と記した) (2.75 mL、7.2 mmol、2.5 equiv.) を一滴ずつ滴下した後、1 時間攪拌した。前記反応混合物にジクロロジメチルシラン (上記反応式 3 では、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> と記した) (0.365 mL、3.0 mmol) を付加した後、常温で 5 時間攪拌した。

## 【0089】

前記反応が完結すれば、反応混合物に水酸化アンモニウム溶液 (1 mL) を添加し、1 時間攪拌した後、酢酸エチル 20 mL を利用して 3 回抽出した。集められた酢酸エチル層

50

を硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を蒸発して得られた残留物を酢酸エチルとn-ヘキサンとの混合溶媒(1:4体積比)に溶かし、溶けない固体を濾過分離して化学式4の化合物である1.2g(収率74%)の白色の固体を得た。

【0090】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、300MHz) (ppm) 8.14 (d, 4H)、7.83 (d, 4H)、7.62 (d, 4H)、7.49 (d, 4H)、7.41 (dt, 4H)、7.29 (dt, 4H)、0.773 (s, 6H);

$^{13}\text{CNMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、100MHz) (ppm) 140.7、138.7、137.1、135.7、126.3、125.9、123.5、120.3、120.0、109.9、-2.2

前記化学式4の化合物を $\text{CHCl}_3$ に0.2mMの濃度に薄くしてUVスペクトルを得、最大吸収波長293nmを観察した。そして、化学式4の化合物を $\text{CHCl}_3$ に10mMの濃度に薄くして293nmでフォトルミネセンス(PL; photoluminescent)スペクトルを測定して364nmで最大発光を観察した(図2)。この時の色純度は、NTSC色座標計でCIE(x, y): 0.2534, 0.3029を得た。

【0091】

また、化学式4の化合物とポリメチルメタクリレート(PMMA)高分子を1:15混合重量比で混合し、これをクロロホルムに溶かしたものをガラス基板(厚さ:1.0mm、50mm×50mm)の上部にスピンコーティングして薄膜を形成し、そのPL特性を調べ、その結果、365nmで最大発光を観察した(図3)。この時の色純度は、NTSC色座標計でCIE(x, y): 0.1523, 0.1235を得た。

【0092】

また、化学式4の化合物に対する熱重量分析(TGA: Thermogravimetric Analysis)及び示差走査熱量計(DSC: Differential Scanning Calorimetry)を利用した熱分析を実施した。この時、熱分析は $\text{N}_2$ ガス雰囲気下で、TGAは常温~600(昇温速度:10/min)範囲で、そしてDSCは常温~400の温度範囲で実施した。

【0093】

その結果、化学式4の化合物の分解温度( $T_d$ )は379、ガラス移転温度( $T_g$ )は89、溶ける点、即ち融点( $T_m$ )は271で現れた(図4、図5)。

【0094】

紫外線(UV)吸収スペクトル及びイオン化ポテンシャル測定器の光電子分光器(Riken計器AC-2)を利用して分析を実施し、その結果、化学式4の化合物のHOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)エネルギー準位5.92eVとLUMO(Lowest Occupied Molecular Orbital)エネルギー準位2.43eVとを得、エネルギーギャップ(Eg)は3.49eVで現れた。

【0095】

化学式5の化合物の合成

中間体(A') (710mg、2.2mmol)をTHF(10mL)に溶かした後、-78でn-ヘキサンに溶けているn-ブチルリチウム(0.92mL、2.3mmol、2.5equiv.)を一滴ずつ滴下した後、1時間攪拌した。この反応混合物にジクロロジフェニルシラン(上記反応式3では、 $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ と記した)(0.205mL、1.0mmol)を付加した後、-78で1時間攪拌し、常温で5時間攪拌した。

【0096】

前記反応が完結すれば、反応混合物に水酸化アンモニウム溶液(1mL)を添加し、1時間攪拌した後、酢酸エチル(10mL)を利用して3回抽出した。集められた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離、精製して化学式5の化合物である335mg(収率50%)の白色の固

10

20

30

40

50

体を得た。

【0097】

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ 、300 MHz) (ppm) 8.13 (d, 4H)、7.88 (d, 4H)、7.72 (dd, 4H)、7.65 (d, 4H)、7.53 - 7.46 (m, 10H)、7.40 (t, 4H)、7.28 (t, 4H);

$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ 、100 MHz) (ppm) 140.5、139.2、137.9、136.4、133.6、133.1、130.0、128.2、126.3、125.9、123.5、120.3、120.1、109.9

前記化学式5の化合物を $\text{CHCl}_3$ に0.2 mMの濃度に薄くしてUVスペクトルを得、最大吸収波長293 nmを観察した。そして、化学式5の化合物を $\text{CHCl}_3$ に10 mMの濃度に薄くして293 nmでPLを測定して365 nmで最大発光を観察した(図6)。この時の色純度は、NTSC色座標計でCIE(x, y): 0.2166, 0.1401を得た。

10

【0098】

また、化学式5の化合物と、PMAA高分子を1:15混合重量比で混合し、これをクロロホルムに溶かしたものをガラス基板(1.0 T、50 mm x 50 mm)の上部にスピコーティングして薄膜を形成し、PLを測定した。その結果、364 nmで最大発光を観察し(図7)、この時の色純度は、NTSC色座標計でCIE(x, y): 0.1921, 0.2018を得た。

【0099】

20

また、UV吸収スペクトル及びイオン化ポテンシャル測定器のAC-2を通じて化学式5の化合物のHOMOエネルギー準位6.09 eVとLUMOエネルギー準位2.61 eVとを得、E<sub>g</sub>は3.48 eVで現れた。

【0100】

また、化学式5の化合物に対するTGA及びDSCを利用した熱分析を実施した。この時、熱分析は $\text{N}_2$ ガス雰囲気下で、TGAは常温~600 (昇温速度: 10 / min) 範囲で、そしてDSCは常温~400 の温度範囲で実施した。

【0101】

その結果、化学式5の化合物のT<sub>d</sub>は393、T<sub>g</sub>は109 で現れた。

【0102】

30

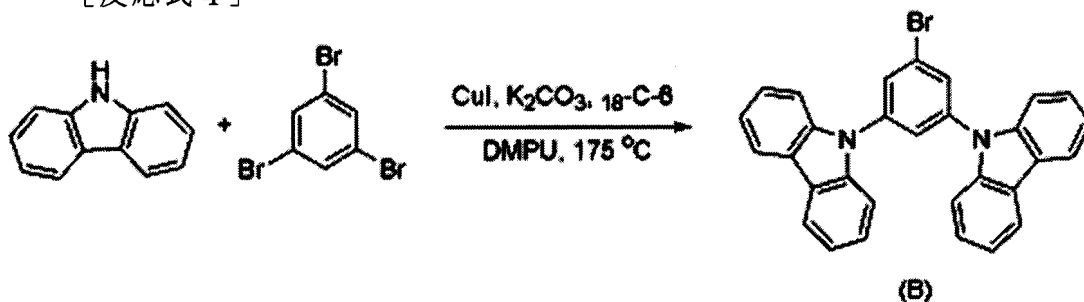
合成例2. 化学式6の化合物の製造

下記反応式4によって化学式6の化合物を合成した。

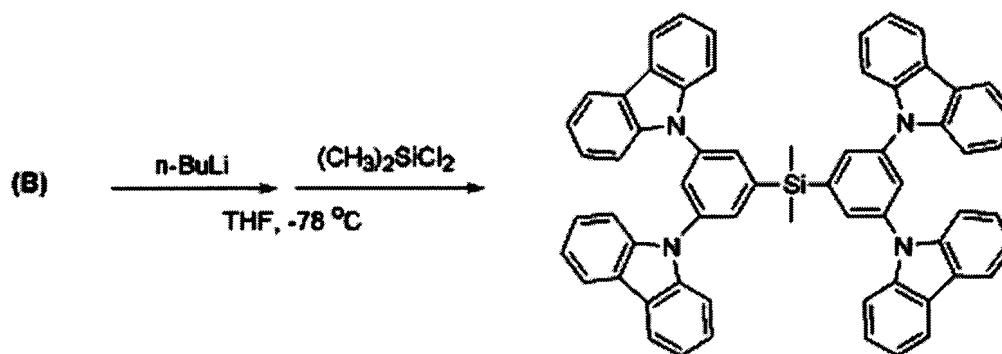
【0103】

## 【化 2 3】

## [反応式 4]



10



20

化学式6の化合物

## 【0104】

中間体 (B) の合成

カルバゾール (1 g、6 mmol)、1,3,5-トリブロモベンゼン (944 mg、6 mmol)、CuI (50 mg、0.6 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 g、48 mmol)、そして18-クラウン-6 (30 mg、0.24 mmol)をDMPU (15 mL)に溶かした後、175 で8時間加熱した。

## 【0105】

前記反応混合物を常温に冷ました後、固体物質を濾過し、濾過液に少量のアンモニア水を添加した後、ジエチルエーテル (20 mL) で3回洗浄した。洗浄されたジエチルエーテル層をMgSO<sub>4</sub>で乾燥させた後、減圧乾燥して粗生成物を得、シリカゲルカラムクロマトグラフィで分離、精製して中間体 (B) である560 mg (収率20%)の白色の固体を得た。

30

## 【0106】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、400 MHz) (ppm) 8.12 (d, 4H)、7.84 (d, 2H)、7.77 (t, 1H)、7.53 (d, 4H)、7.45 (dt, 4H)、7.31 (dt, 4H) ;

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>、100 MHz) (ppm) 140.4、140.2、134.4、128.6、126.3、123.9、123.8、120.7、120.5、109.5

40

化学式6の化合物の合成

中間体 (B) (200 mg、0.41 mmol)をTHF (3 mL)に溶かした後、-78 でノルマルヘキサン (n-ヘキサン)に溶けているノルマルブチリチウム (n-ブチリチウム) (0.2 mL、0.49 mmol、2.5 equiv.)を一滴ずつ滴下した後、1時間攪拌した。この反応混合物にジクロロジメチルシラン (0.02 mL、0.16 mmol)を付加した後、-78 で1時間、そして常温で5時間攪拌した。

## 【0107】

前記反応が完結すれば、反応混合物に水酸化アンモニウム溶液 (1 mL)を添加し、1

50

時間攪拌した後、酢酸エチル 5 mL ずつ 3 回抽出した。集められた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を蒸発して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで分離、精製して化学式 6 の化合物である 70 mg (収率 49%) の白色の固体を得た。

【0108】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、300 MHz) (ppm) 8.16 - 8.11 (m, 8 H)、7.91 (d, 4 H)、7.84 (t, 2 H)、7.44 (d, 8 H)、7.32 - 7.24 (m, 16 H)、0.78 (s, 6 H) ;

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、100 MHz) (ppm) 141.7、140.5、139.3、131.0、126.4、126.2、123.6、120.5、120.4、109.5、-2.5

10

前記過程による化学式 6 の化合物を  $\text{CHCl}_3$  に 0.2 mM の濃度に薄くして UV スペクトルを得、最大吸収波長 292.5 nm を観察した。そして、化学式 6 の化合物を  $\text{CHCl}_3$  に 10 mM の濃度に薄くして 292.5 nm で PL を測定し、364 nm で最大発光を観察した (図 8)。この時の色純度は、NTSC 色座標計で CIE (x, y) : 0.2241, 0.1926 を得た。

【0109】

また、化学式 6 の化合物を PMMA 高分子と 15 : 1 混合重量比で混合し、これをクロロホルムに溶かしたものをガラス基板 (1.0 T、50 mm x 50 mm) の上部にスピンコーティングして薄膜を形成し、PL を測定した。その結果、373 nm で最大発光を観察し (図 9)、この時の色純度は、NTSC 色座標計で CIE (x, y) : 0.1878, 0.2088 を得、Eg は 3.51 eV で現れた。

20

【0110】

また、化学式 6 の化合物に対する TGA 及び DSC を利用した熱分析を実施した。この時、熱分析は  $\text{N}_2$  ガス雰囲気下で、TGA は常温 ~ 600 (昇温速度 : 10 / min) 範囲で、そして DSC は常温 ~ 400 の温度範囲で実施した。

【0111】

その結果、化学式 6 の化合物の Td は 409、Tg は 130 で現れた。

【0112】

実施例 1

アノードとしては、コーニング社の 10 /  $\text{cm}^2$  ITO 基板を使用し、前記基板の上部に IDE 406 (イデミツ社) を真空蒸着して HIL を 600 の厚さに形成した。次いで、前記 HIL の上部に前記 IDE 320 (イデミツ社) を 300 の厚さに真空蒸着して HTL を形成した。前記 HTL の上部に 90 : 10 混合重量比の化学式 4 の化合物と TEB002 (コビオン社) の混合物とを真空蒸着して 300 の厚さに EML を形成した。

30

【0113】

その後、前記 EML の上部に BALq を真空蒸着して 50 の厚さの HBL 層を形成した。その後、前記 HBL 層の上部に Alq3 を真空蒸着して 200 の厚さの ETL を形成した。この ETL の上部に LiF 10 と Al 3000 とを順次に真空蒸着してカソードを形成することによって有機電界発光素子を完成した。

40

【0114】

実施例 2

EML 形成時、90 : 10 混合重量比の化学式 4 の化合物及び TEB002 (コビオン社) の混合物の代わりに、80 : 20 混合重量比の化学式 4 の化合物及び TEB002 (コビオン社) の混合物を使用したことを除いては、実施例 1 と同じ方法で実施して有機電界発光素子を完成した。

【0115】

実施例 3

EML 形成時、90 : 10 混合重量比の化学式 4 の化合物及び TEB002 (コビオン社) の混合物の代わりに、90 : 10 混合重量比の化学式 5 の化合物及び TEB002 (

50

コピオン社)の混合物を使用したことを除いては、実施例1と同じ方法で実施して有機電界発光素子を完成した。

#### 【0116】

##### 実施例4

EML形成時、90:10混合重量比の化学式4の化合物及びTEB002(コピオン社)の混合物の代わりに、90:10混合重量比の化学式6の化合物及びTEB002(コピオン社)の混合物を使用したことを除いては、実施例1と同じ方法で実施して有機電界発光素子を完成した。

#### 【0117】

前記実施例1及び2によって製造された有機電界発光素子において、駆動電圧、電流密度、輝度、電流効率、電力効率及び色座標特性を調べ、その結果を下記表1に表した。

#### 【0118】

##### 【表1】

区分	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流効率 (cd/A)	電力効率 (lm/W)	色座標 (x, y)
実施例1	6.5	2.4	100	4.25	2.05	(0.14, 0.19)
実施例2	6.7	5.5	100	1.7	0.80	(0.15, 0.20)

#### 【0119】

前記表1で、実施例1及び2の有機電界発光素子は、電圧、電流密度、輝度、効率特性に優れ、色座標特性にも優れることが確認できた。

#### 【0120】

前記実施例1、3及び4によるEML形成用混合物をPMA高分子と1:15混合重量比でクロロホルムに溶かした後、これをスピンコーティングして薄膜を形成し、膜PL特性を調べ、その結果は下記表2及び図10の通りである。

#### 【0121】

##### 【表2】

区分	発光膜の組成	PL λ <sub>max</sub> (nm)	色座標 (x, y)
実施例1	90:10混合重量比の化学式4の化合物とTEB002	443	(0.1397, 0.2063)
実施例3	90:10混合重量比の化学式5の化合物とTEB002	446	(0.1402, 0.1928)
実施例4	90:10混合重量比の化学式6の化合物とTEB002	444	(0.1416, 0.1915)

#### 【0122】

前記表2で、化学式4の化合物から青色りん光ドープアントであるTEB002へのエネルギー移動が効率的に発生することが分かった。

#### 【0123】

本発明について前記合成例及び実施例を参考として説明したが、これは例示的なものに過ぎず、当業者ならば、これから多様な変形及び均等な他の実施例が可能であることが分かる。したがって、本発明の真の技術的保護範囲は、特許請求の範囲の技術的思想によって決定されなければならない。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0124】

本発明によるCBP系シリコン化合物は、有機電界発光素子の発光層のような有機膜形成材料として有用に使用されうる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0125】

【図1】一般的な有機電界発光素子の構造を示す断面図である。

【図2】化学式4の化合物を含有した溶液のPLスペクトルを示す。

【図3】化学式4の化合物含有膜のPLスペクトルを示す。



【図 4】化学式 4 の化合物に対する TGA グラフである。

【図 5】化学式 4 の化合物に対する DSC を利用した熱分析グラフである。

【図 6】化学式 5 の化合物を含有した溶液の PL スペクトルを示す。

【図 7】化学式 5 の化合物含有膜の PL スペクトルを示す。

【図 8】化学式 6 の化合物を含有した溶液の PL スペクトルを示す。

【図 9】化学式 6 の化合物含有膜の PL スペクトルを示す。

【図 10】化学式 4 の化合物と TEB002 との混合物、化学式 5 の化合物と TEB002 との混合物、化学式 6 の化合物と TEB002 との混合物を含有した膜において、PL スペクトルを示す。

【符号の説明】

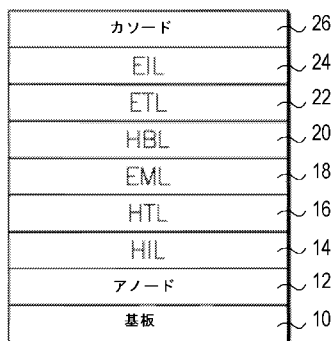
10

【0126】

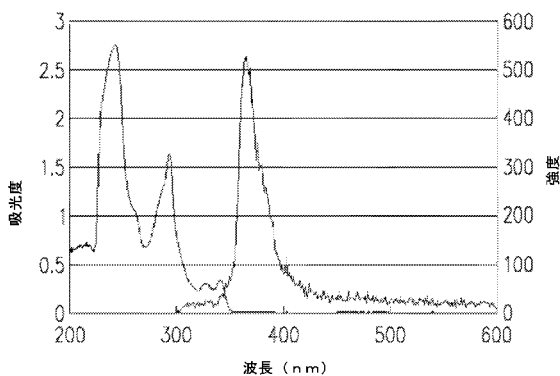
- 1 有機 EL 素子、
- 10 基板、
- 12 アノード、
- 14 ホール注入層 (HIL)、
- 16 ホール輸送層 (HTL)、
- 18 発光層 (EML)、
- 20 ホールブロッキング層 (HBL)、
- 22 電子輸送層 (ETL)、
- 24 電子注入層 (EIL)、
- 26 カソード。

20

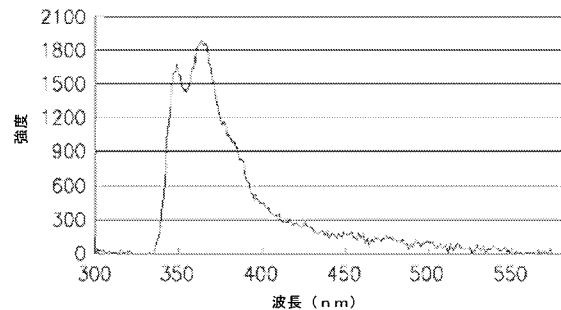
【図 1】



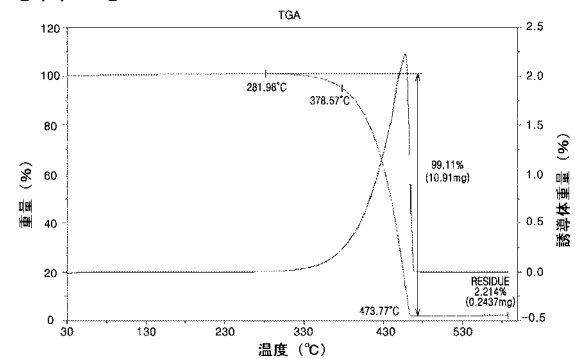
【図 2】



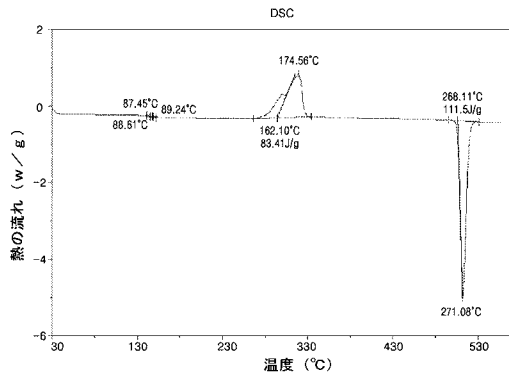
【図 3】



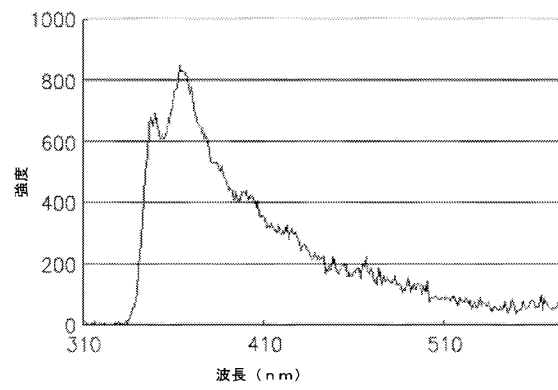
【図 4】



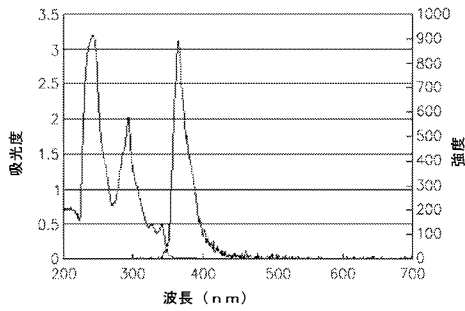
【図 5】



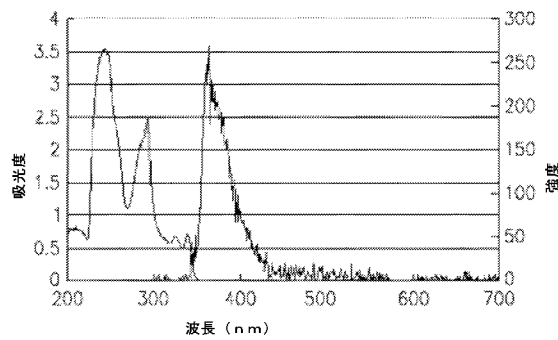
【図 7】



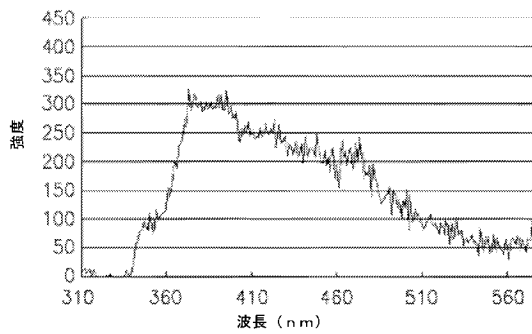
【図 6】



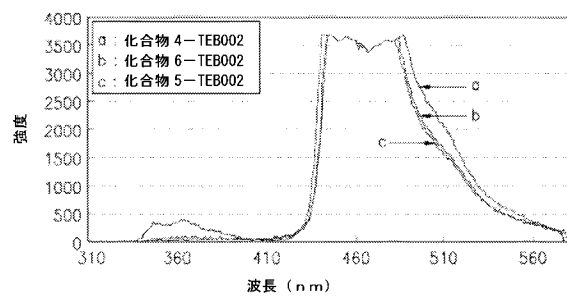
【図 8】



【図 9】



【図 10】



---

フロントページの続き

(72)発明者 李 錫 宗

大韓民国京畿道水原市勸善区勸善洞 1 3 0 5 番地 大宇アパート 3 2 4 棟 1 0 4 号

(72)発明者 金 栄 国

大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞 1 0 1 9 - 2 3 番地 4 0 3 号

(72)発明者 黄 せき 煥

大韓民国京畿道水原市靈通区網浦洞 6 9 3 番地 現代 1 次アイパワ 1 0 4 棟 1 7 0 1 号

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB05 AB06 DB03 FA01

4C204 CB25 DB01 FB11 GB01

4H049 VN01 VP01 VQ59 VR24 VU25

专利名称(译)	4,4'-双(咔唑-9-基)-联苯基硅化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2005097301A</a>	公开(公告)日	2005-04-14
申请号	JP2004265417	申请日	2004-09-13
[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		
[标]发明人	李錫宗 金栄国 黄せき煥		
发明人	李 錫 宗 金 栄 国 黄 ▲せき▼ 煥		
IPC分类号	H01L51/50 C07D209/86 C07F7/08 C07F7/10 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/0071 C07F7/0812 C09K11/06 C09K2211/1029 H01L51/0081 H01L51/0094 H01L51/5012 H01L51/5016 H05B33/14 Y02B20/181 Y10S428/917		
FI分类号	C07F7/10.S C07D209/86 C09K11/06.660 H05B33/14.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB05 3K007/AB06 3K007/DB03 3K007/FA01 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/FB11 4C204/GB01 4H049/VN01 4H049/VP01 4H049/VQ59 4H049/VR24 4H049/VU25 3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD71 3K107/DD78		
代理人(译)	宇谷 胜幸 藤井敏文		
优先权	1020030065538 2003-09-22 KR		
其他公开文献	JP4177310B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

解决的问题：提供一种基于4,4'-双(咔唑-9-基)-联苯(CBP)的硅化合物和使用该化合物的有机电致发光器件。具有优异的蓝光发射性质和空穴传输性质的CBP可以用作蓝光发射材料或用作各种磷光体或荧光掺杂剂(例如红色,绿色,蓝色和白色)的主体。硅化合物,例如,下式表示的化合物。使用这种基于CBP的硅化合物的有机电致发光器件具有高效率,高亮度,长寿命和低功耗的特性。[选择图]无

[化学式 4]

