

(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2005-113144
(P2005-113144A)

(43) 公開日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 61/00
C07C 13/66
C07C 13/72
C09K 11/06
H05B 33/14

F 1

C08G 61/00
C07C 13/66 C S P
C07C 13/72
C09K 11/06 6 8 0
H05B 33/14 B

テーマコード(参考)

3 K 0 0 7
4 H 0 0 6
4 J 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-291180 (P2004-291180)
(22) 出願日 平成16年10月4日 (2004.10.4)
(31) 優先権主張番号 2003-068613
(32) 優先日 平成15年10月2日 (2003.10.2)
(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 斎藤 悅子
(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

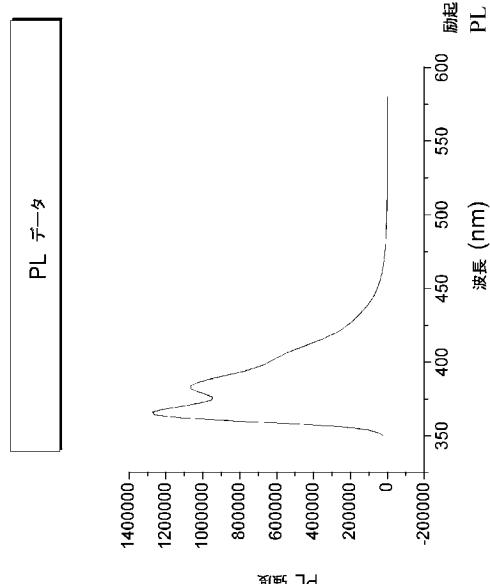
(54) 【発明の名称】シクロペンタフェナントレン系化合物及びそれを利用した有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 シクロペンタフェナントレン系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】 製造し易くて溶解性に優れ、かつ優秀な色純度及び色安定性を持って熱的安定性に優れたシクロペンタフェナントレン系化合物。本発明によるシクロペンタフェナントレン系化合物は、有機EL素子の有機膜、特に発光層形成材料として利用できるだけでなく、有機染料、非線形光学物質などの電子材料としても利用できる。

【選択図】 図1



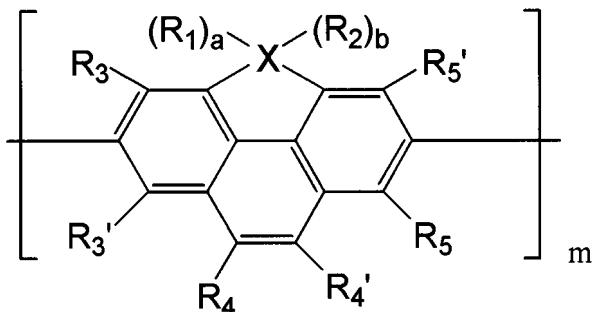
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表示されるシクロペンタフェナントレン系化合物：

【化 1】

[化学式 1]



10

前記式で、X は C、N、O または S であり、

但し、X が C である場合には a と b とはいずれも 1 であり、X が N である場合には a と b のうち一つは 0 であり、もう一つは 1 であり、X が O または S である場合には a と b いずれも 0 であり、

R₁ 及び R₂ は互いに独立的に水素原子、置換または非置換の炭素数 1 ないし 30 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 3 ないし 30 のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 30 のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリール基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数 2 ないし 30 のヘテロアリール基、置換または非置換の炭素数 2 ないし 30 のヘテロアリールオキシ基のうちから選択され、または R₁ 及び R₂ は互いに結合されて炭素数 3 ないし 30 の飽和または不飽和環を形成していてもよく、

R₃、R_{3'}、R₄、R_{4'}、R₅ 及び R_{5'} は互いに独立的に水素原子、ヒドロキシル基、置換または非置換のアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換または非置換の炭素数 1 ないし 30 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 3 ないし 30 のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 30 のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリール基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数 2 ないし 30 のヘテロアリール基、置換または非置換の炭素数 2 ないし 30 のヘテロアリールオキシ基よりなる群から選択され、m は 2 ないし 5,000 の実数である。

20

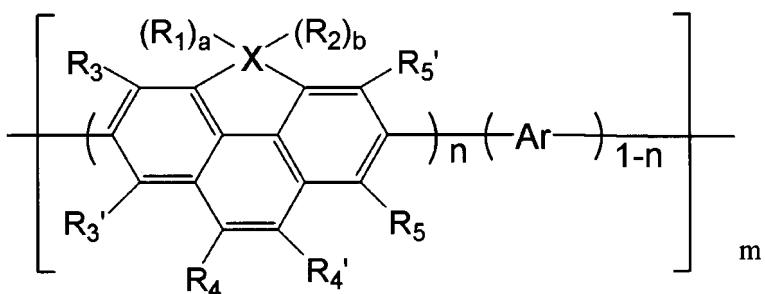
30

【請求項 2】

A_r 反復単位をさらに含んで下記化学式 2 で表示されるシクロペンタフェナントレン系化合物：

【化 2】

[化学式 2]



40

50

前記式中、A_r は置換または非置換の炭素数 6 ないし 30 のアリーレン基、置換または非置換の炭素数 2 ないし 30 のヘテロアリーレン基であり、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_3' 、 R_4 、 R_4' 、 R_5 、 R_5' 、 X 、 a 及び b は前記請求項1に規定した通りであり、

m は2ないし5,000の実数であり、

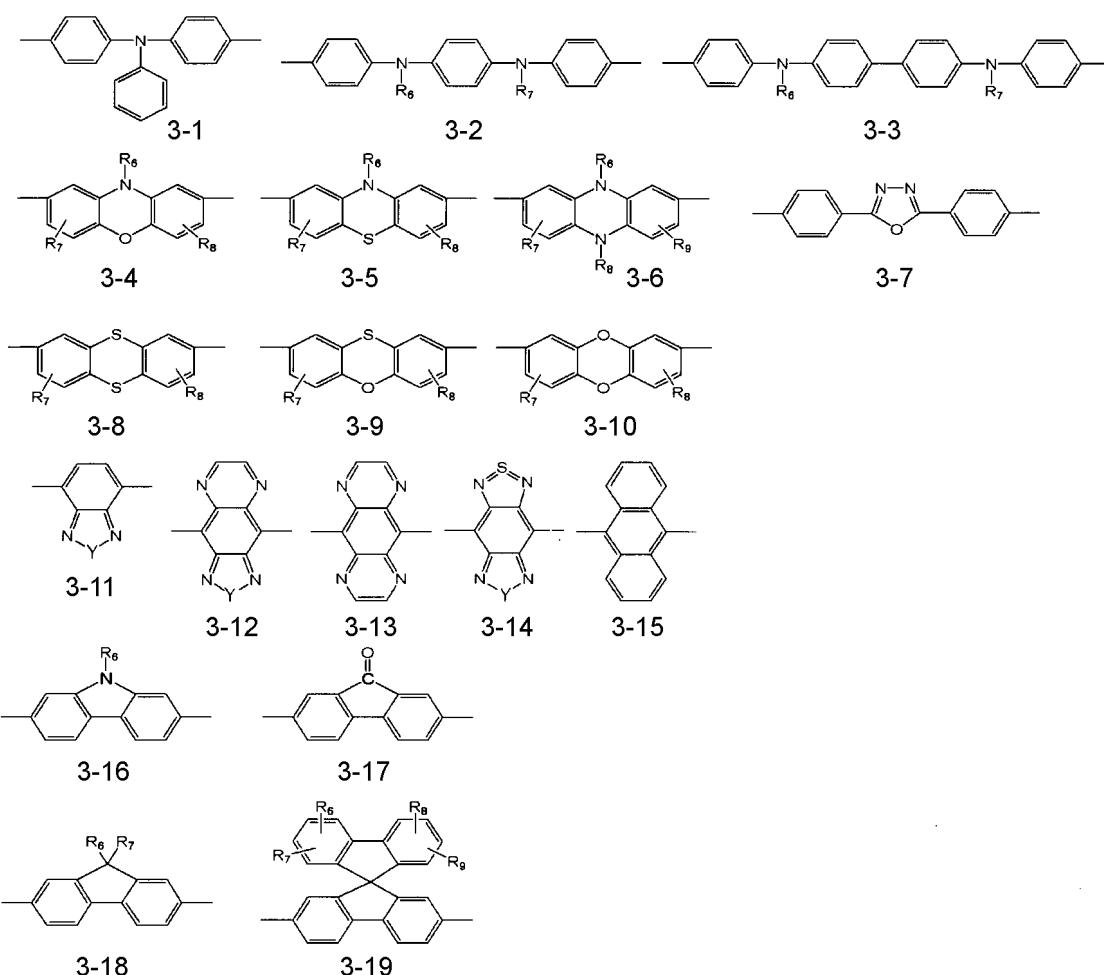
n は0.01~1の実数である。

【請求項3】

前記A_r単位は下記化学式3-1~化学式3-19で表示される群から選択された一つの構造を持つことを特徴とする請求項2に記載のシクロペンタフェナントレン系化合物：

【化3】

[化学式3-1~化学式3-19]



10

20

30

前記式中、YはOまたはSであり、

R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_9 は互いに独立的に水素原子、ヒドロキシリル基、置換または非置換のアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換または非置換の炭素数1ないし30のアルキル基、置換または非置換の炭素数3ないし30のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数1ないし30のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリール基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリール基、置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリールオキシ基よりなる群から選択される。

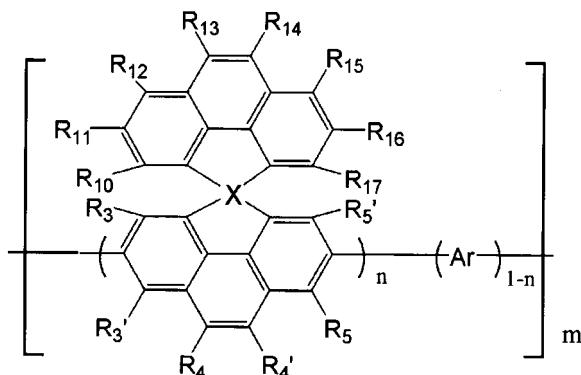
40

【請求項4】

前記化合物が下記化学式4で表示される化合物であることを特徴とする請求項2に記載のシクロペンタフェナントレン系化合物：

【化4】

[化学式4]



10

20

30

40

前記式で、Arは前記請求項2に規定した通りであり、R₃、R_{3'}、R₄、R_{4'}、R₅、R_{5'}、X、n及びmは前記請求項1に規定した通りであり、

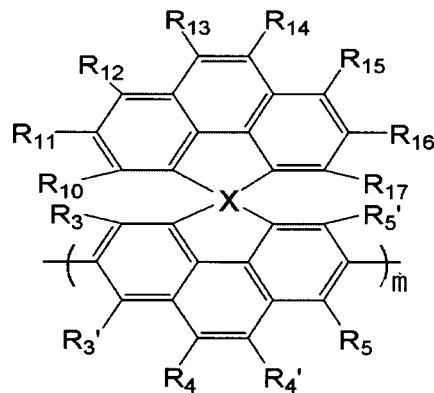
R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇は、互いに独立的に水素原子、ヒドロキシリル基、置換または非置換のアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換または非置換の炭素数1ないし30のアルキル基、置換または非置換の炭素数3ないし30のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数1ないし30のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリール基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリール基、置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリールオキシ基よりなる群から選択される。

【請求項5】

前記化合物が下記化学式5で表示されることを特徴とする請求項1に記載のシクロペンタフェナントレン系化合物：

【化5】

[化学式5]



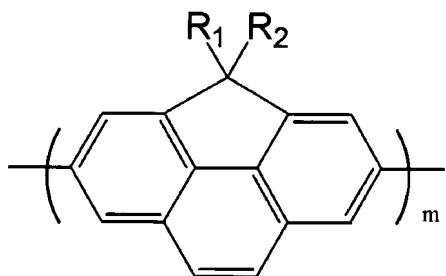
前記式中、R₃、R₄、R₅、R_{3'}、R_{4'}、R_{5'}、X及びmは、前記請求項1に規定した通りであり、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆及びR₁₇は、前記請求項4に規定した通りである。

【請求項6】

前記化合物が下記化学式6で表示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のシクロペンタフェナントレン系化合物：

【化6】

[化学式6]



10

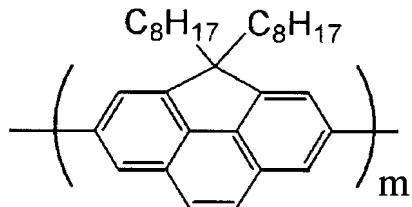
前記式中、 R_1 及び R_2 は互いに独立的に炭素数 1 ないし 12 のアルキル基であり、 m は 2 ないし 5,000 の実数である。

【請求項7】

前記化合物が下記化学式7で表示される化合物であることを特徴とする請求項6に記載のシクロペンタフェナントレン系化合物：

【化7】

[化学式7]



20

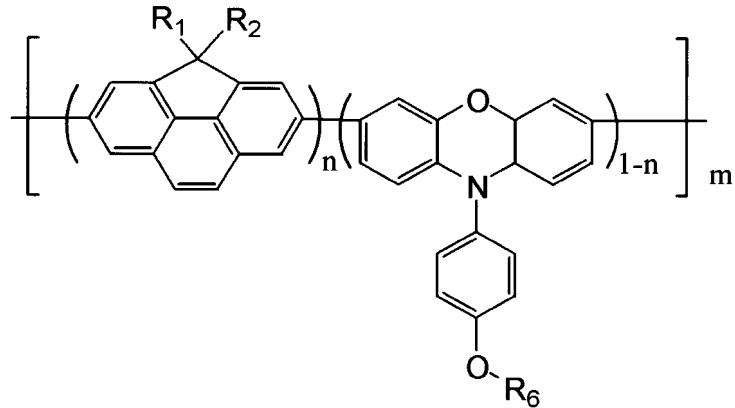
前記式中、 m は 2 ないし 5,000 の実数である。

【請求項8】

前記化合物が下記化学式8で表示される化合物であることを特徴とする請求項2に記載のシクロペンタフェナントレン系化合物：

【化8】

[化学式8]



30

前記式中、 R_1 、 R_2 及び R_6 は互いに独立的に炭素数 1 ないし 12 のアルキル基であり、 n は 0.01 ~ 0.99 の実数であり、 m は 2 ないし 5,000 の実数である。

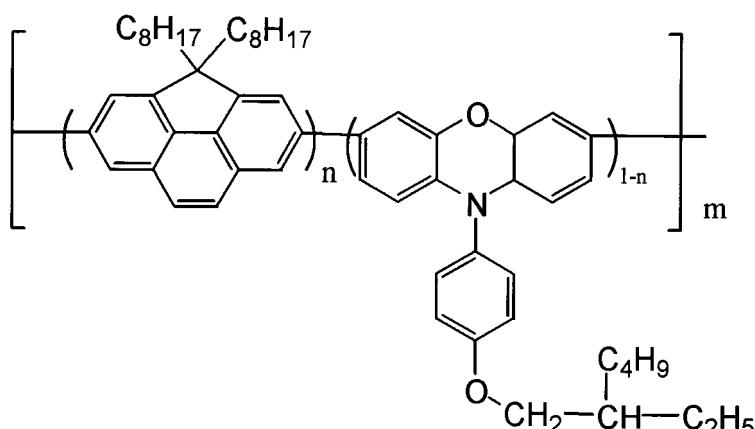
【請求項9】

前記化合物が下記化学式9で表示される化合物であることを特徴とする請求項8に記載のシクロペンタフェナントレン系化合物：

40

【化9】

[化学式9]



10

前記式中、nは0.01～0.99の実数であり、mは2ないし5,000の実数である。

【請求項10】

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ないし9のうちいずれか1項に記載のシクロペンタフェナントレン系化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

20

【請求項11】

前記有機膜が発光層または正孔輸送層であることを特徴とする請求項10に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シクロペンタフェナントレン系化合物及びそれを利用した有機電界発光(Electro Luminescence: EL)素子に係り、より詳細にはシクロペンタフェナントレン系化合物及びそれをを利用して形成された有機膜を具備している有機EL素子に関する。

30

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は、一般的にアノード、有機発光層及びカソードを具備しており、前記有機発光層ではアノード及びカソードから入った電子と正孔とが合ってエキシトンを形成し、エキシトンが基底状態に落ちる時に発光が起きる。

【0003】

イーストマン・コダック社では、アルミニウムキノリノール錯体層及びトリフェニルアミン誘導体層を利用した多層構造の有機EL素子を開発し、有機発光層の形成時に低分子が利用されることによって紫外線から赤外線領域までの多様な発光が可能になった。

【0004】

ケンブリッジ大学では、発光層として共役高分子であるポリフェニレンビニレン(Polyphenylenevinylene: PPV)を湿式コーティングして製造したPPV膜を利用した有機EL素子を開発した(Nature, vol 347, 539, 1990)。このようなケンブリッジ大学の発表以降、コビオン社では有機溶媒に溶けつつ優秀な化学的安定性及び発光効率を持つ新規のPPV型高分子を開発し、ダウケミカル社では発光層形成材料としてPPV型高分子よりも性能の優秀なポリフルオレン系化合物を開発した。特にポリフルオレン系化合物は青色発光高分子として多く期待されたが、ポリフルオレン構造の側鎖から起因したエクサイマー(excimer)のために色純度特性が満足すべきレベルに至らず、改善の余地があった(例えば、特許文献1参照)。ポリフルオレンの色純度特性を改善するためにポリスピロフルオレン(例えば、特許文献2参照

40

50

)、スピロビフルオレンまたはヘテロ原子を含むスピロフルオレン（例えば、特許文献3及び4参照）構造を持つ発光材料が開発された。

【0005】

しかし、現在まで開発された発光材料を利用して有機EL素子を製造する場合、効率、色純度などの特性が満足すべきレベルではなくて改善の余地がある。

【特許文献1】米国特許第5,900,327号明細書

【特許文献2】米国特許第5,621,131号明細書

【特許文献3】米国特許第5,763,636号明細書

【特許文献4】米国特許第5,859,211号明細書

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする技術的課題は、発光効率、熱的安定性及び色純度特性が改善されたシクロペンタフェナントレン構造を持つ化合物及びそれを採用した有機EL素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

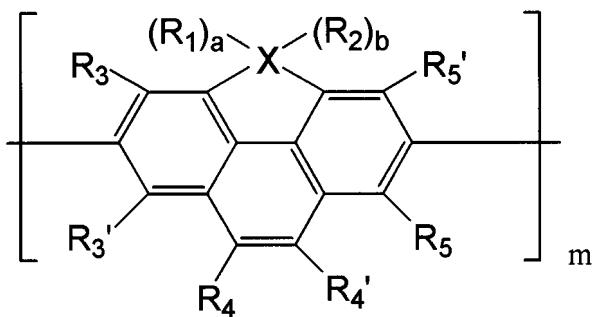
前記第1の技術的課題を解決するために本発明では、下記化学式1で表示されるシクロペンタフェナントレン系化合物を提供する。

【0008】

20

【化1】

【化学式1】



30

【0009】

前記式で、XはC、N、OまたはSであり、但し、XがCである場合にはaとbとはいずれも1であり、XがNである場合にはaとbのうち一つは0であり、もう一つは1であり、XがOまたはSである場合にはaとbいずれも0であり、R₁及びR₂は互いに独立的に水素原子、置換または非置換の炭素数1ないし30のアルキル基、置換または非置換の炭素数3ないし30のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数1ないし30のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリール基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリール基、置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリールオキシ基のうちから選択され、またはR₁及びR₂は互いに結合されて炭素数3ないし30の飽和または不飽和環を形成していくてもよく、R₃、R₃'、R₄、R₄'、R₅及びR₅'は互いに独立的に水素原子、ヒドロキシリル基、置換または非置換のアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換または非置換の炭素数1ないし30のアルキル基、置換または非置換の炭素数3ないし30のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数1ないし30のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリール基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリール基、置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリールオキシ基よりなる群から選択され、mは2ないし5,000の実数である

40

50

。

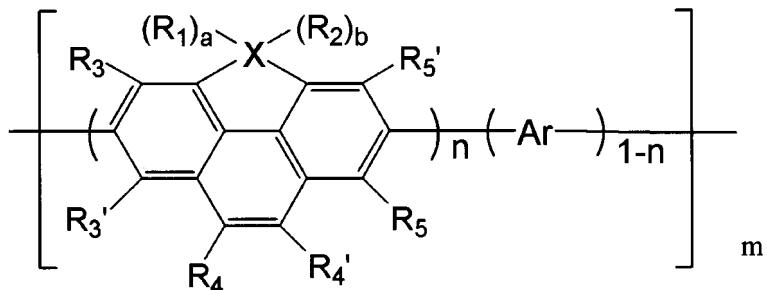
【0010】

本発明のシクロペンタフェナントレン系化合物はアリーレン(A_r)反復単位をさらに含んで下記化学式2で表示される化合物である:

【0011】

【化2】

[化学式2]



10

【0012】

前記式中、 A_r は置換または非置換の炭素数6ないし30のアリーレン基、置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリーレン基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_3' 、 R_4 、 R_4' 、 R_5 、 X 、 a 及び b は前述した通りであり、 m は2ないし5, 0 20 00の実数であり、 n は0.01~1の実数である。

【0013】

本発明の他の技術的課題は、一対の電極間に有機膜を含む有機EL素子において、前記有機膜が前述したシクロペンタフェナントレン系化合物を含むことを特徴とする有機EL素子によって解決される。

【発明の効果】

【0014】

本発明によるシクロペンタフェナントレン系化合物は、製造し易くて溶解性に優れ、かつ優秀な色純度及び色安定性を持って熱的安定性が優秀である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の望ましい実施例について詳細に説明する。

【0016】

本発明は前述した化学式1で表示されるシクロペンタフェナントレン系化合物を表示する。そして、 A_r 反復単位をさらに含んで前述した化学式2で表示されるシクロペンタフェナントレン化合物を提供する。前記化学式2で、 n は全体的なポリマーを構成するシクロペンタフェナントレン反復単位の混合比を示すものであり、 $1 - n$ は A_r 反復単位が全体的なポリマーで占める混合比を示すと定義される。これらの各反復単位(ないし各単量体単位)の混合比は、モル比を基準とする(実施例4参照のこと。)。

30

【0017】

前記化学式2で、 n は0.01ないし1の実数であり、望ましくは0.5ないし1の実数である。そして、前記化学式1および化学式2で R_1 と R_2 とが互いに結合されて環を形成する場合、炭素数3ないし30の置換または非置換の飽和または不飽和環を形成できる。このとき、前記環はN、O、Sなどのヘテロ原子を含有できる。

40

【0018】

前記化学式1および2における非置換の炭素数1ないし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、ヘキシリ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、後述する置換基に置換可能である。

40

【0019】

50

前記化学式1および2における非置換の炭素数3ないし30のシクロアルキル基の例としては、シクロヘキシリル基、シクロペンチル基などが挙げられる。前記シクロアルキル基のうち一つ以上の水素原子は、後述する置換基に置換可能である。

【0020】

前記化学式1および2における非置換の炭素数1ないし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、シクロヘキシリオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペントキシ基などが挙げられる。前記アルコキシ基のうち少なくとも一つ以上の水素原子は、後述する置換基に置換可能である。

【0021】

前記化学式1および2における非置換のアリール基は、単独または組合させて使われて、一つ以上の環を含む炭素数6ないし30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挙げられる。前記アリール基のうち一つ以上の水素原子は、後述する置換基に置換可能である。

【0022】

前記化学式1および2における炭素数6ないし30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挙げられる。前記アリールオキシ基のうち一つ以上の水素原子は、後述する置換基に置換可能である。

【0023】

前記化学式1および2における炭素数6ないし30の非置換のアリールアルキル基(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、フェニルエチル基などがある。前記アリールアルキル基(アラルキル基)のうち一つ以上の水素原子は、後述する置換基に置換可能である。

【0024】

前記化学式1および2における炭素数2ないし30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、フリル基などが挙げられる。前記ヘテロアリール基のうち一つ以上の水素原子は、後述する置換基に置換可能である。

【0025】

前記化学式1および2における炭素数2ないし30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挙げられる。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、後述する置換基に置換可能である。

【0026】

前記化学式2における炭素数6ないし30の非置換のアリーレン基は、前記したアリール基から誘導される二価の基であり、アリーレン基の例としては、フェニレン基、ナフチレン基、テトラヒドロナフチレン基、アントラセニレン基などが挙げられる。前記アリーレン基のうち一つ以上の水素原子は、後述する置換基に置換可能である。

【0027】

前記化学式2における炭素数6ないし30の非置換のヘテロアリーレン基の例としては、チエニレン基、ピリジニレン基、フリレン基などが挙げられる。前記ヘテロアリーレン基のうち一つ以上の水素原子は、後述する置換基に置換可能である。

【0028】

前記化学式1および化学式2で、前記アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、

10

20

30

40

50

アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、ヘテロアリール基、ヘテロアリールオキシ基、アミノ基及び／または環に一つ以上置換される置換基としては、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、ハロゲン原子、炭素数1ないし12($C_1 - C_{12}$)の低級アルキルアミノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、置換または非置換のアミノ基(-NH₂、-NH(R)、-N(R')(R''))、ここで、R、R'及びR''は互いに独立的に炭素数1ないし12のアルキル基である。)、カルボキシル基、スルホン酸基、磷酸基、炭素数1ないし20のハロゲン化されたアルキル基、炭素数2ないし20のアルケニル基、炭素数2ないし20のアルキニル基、炭素数1ないし20のヘテロアルキル基、炭素数6ないし20のアリール基、炭素数6ないし20のアリールアルキル基、炭素数2ないし20のヘテロアリール基、または炭素数2ないし20のヘテロアリールアルキル基が挙げられる。さらに、化学式2のArであるアリーレン基、ヘテロアリーレン基に一つ以上置換される置換基としては、上記した化学式1および化学式2のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、ヘテロアリール基、ヘテロアリールオキシ基、アミノ基及び／または環に一つ以上置換される置換基と同様のものが挙げられるほか、後述する化学式8や化学式9に示すような、炭素数7ないし20のアルコキシアリール基であつてもよい。

10

【0029】

前述した無置換のアルキル基などに置換可能な置換基である炭素数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20のアリール基、炭素数6ないし20のアリールアルキル基、炭素数2ないし20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1および化学式2で使われる炭素数1ないし30の非置換のアルキル基、炭素数1ないし30の非置換のアルコキシ基、炭素数6ないし30の非置換のアリール基、炭素数6ないし30の非置換のアリールアルキル基、炭素数2ないし30の非置換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。

20

【0030】

前述した無置換のアルキル基などに置換可能な置換基であるハロゲン原子の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

30

【0031】

前述した無置換のアルキル基などに置換可能な置換基である炭素数1ないし12の低級アルキルアミノ基の例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基などが挙げられる。

【0032】

前述した前記化学式1および2における置換アミノ基、および無置換のアルキル基などに置換可能な置換アミノ基の-NH(R)及び-N(R')(R'')のR、R'及びR''として使われる炭素数1ないし12の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1および化学式2で使われる炭素数1ないし30のア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。置換アミノ基；-NH(R)の例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基などが挙げられ、置換アミノ基；-N(R')(R'')の例としては、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが挙げられる。

40

【0033】

前述した無置換のアルキル基などに置換可能な置換基である炭素数1ないし20のハロゲン化されたアルキル基の例としては、フロロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、フロロエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基などが挙げられる。

【0034】

前述した無置換のアルキル基などに置換可能な置換基である炭素数2ないし20のアルケニル基の例としては、前記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。前記炭素数2ないし20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、

50

2 - ペンテニル基などが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

前述した無置換のアルキル基などに置換可能な置換基である炭素数 2 ないし 20 のアルキニル基は、前記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。前記炭素数 2 ないし 20 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 - ブチニル基などが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

前述した無置換のアルキル基などに置換可能な置換基である炭素数 1 ないし 20 のヘテロアルキル基は、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）のヘテロ原子を含み、残りの鎖状、分岐上ないし環原子が C である炭素数 1 ないし 20 の有機基を意味する。ヘテロアルキル基の例としては、テトラヒドロフラニル基などが挙げられる。10

【 0 0 3 7 】

前述した無置換のアルキル基などに置換可能な置換基である炭素数 2 ないし 20 のヘテロアリールアルキル基は、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。ヘテロアリールアルキル基としては、例えば、チエニルメチル基、チエニルエチル基などが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

前述した無置換のアリーレン基およびヘテロアリーレン基に置換可能な置換基である炭素数 7 ないし 20 のアルコキシアリール基の具体的な例としては、メトキシフェニル基、ヘプトキシフェニル基、オクトキシフェニル基、ノニノキシフェニル基、デシロキシフェニル基などが挙げられる。20

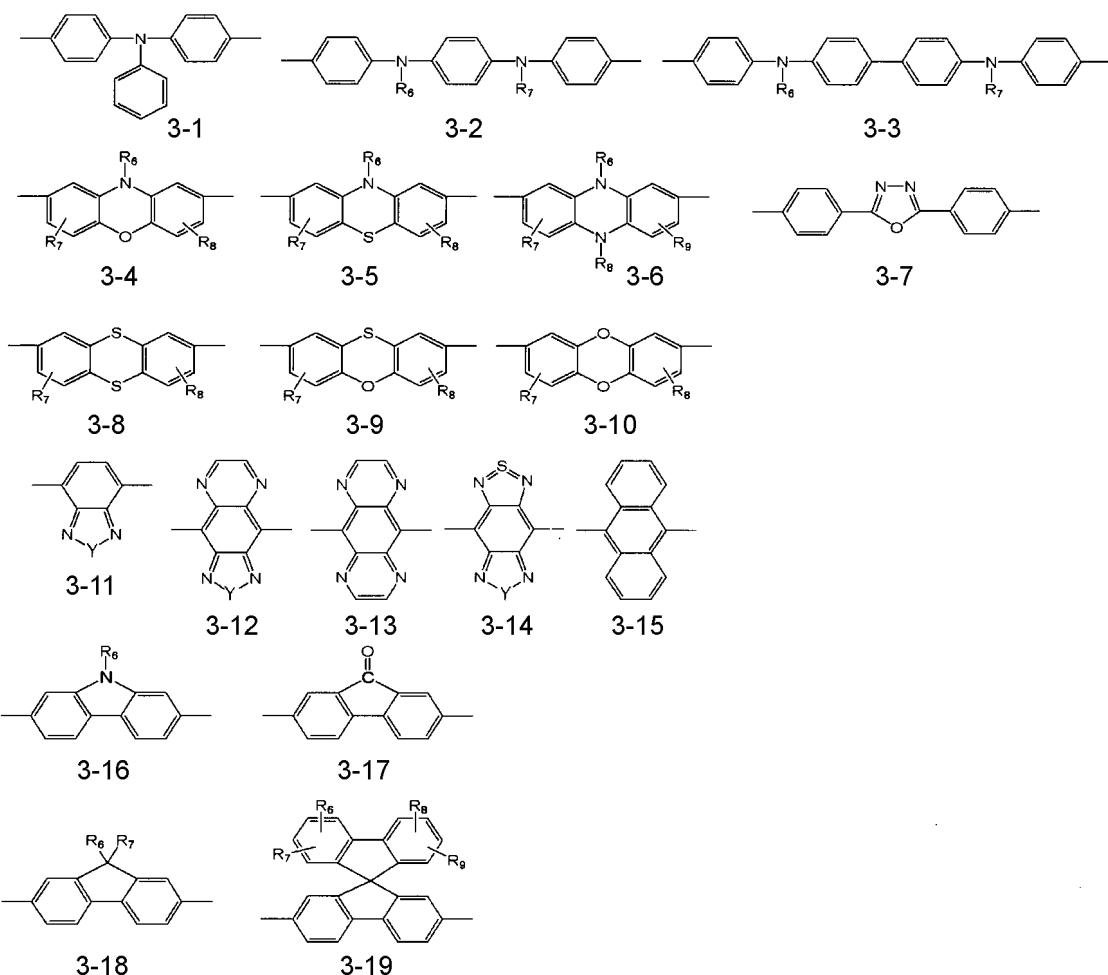
【 0 0 3 9 】

本発明の化学式 2 で Ar 単位は下記化学式 3 - 1 ~ 化学式 3 - 19 に例示された構造のうち一つを持ち、望ましくはフェノキサジン構造を持つ。

【 0 0 4 0 】

【化3】

[化学式3-1～化学式3-19]



10

20

30

40

50

【0041】

前記式中、YはOまたはSであり、R₆、R₇、R₈及びR₉は互いに独立的に水素原子、ヒドロキシル基、置換または非置換のアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基、置換または非置換の炭素数3ないし30のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数1ないし30のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリール基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリール基、置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリールオキシ基よりなる群から選択される。

【0042】

上記化学式3におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、ヘテロアリール基、ヘテロアリールオキシ基、置換アミノ基の具体例については、上述した本発明の化学式1および化学式2で使われる炭素数1ないし30の非置換のアルキル基、炭素数3ないし30の非置換のシクロアルキル基、炭素数1ないし30の非置換のアルコキシ基、炭素数6ないし30の非置換のアリール基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリールアルキル基、炭素数2ないし30の非置換のヘテロアリール基、置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロアリールオキシ基、置換アミノ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。また、これら化学式3におけるアルキル基などに一つ以上置換されうる置換基としては、上述した本発明の化学式1および化学式2におけるアルキル基などに一つ以上置換されうる置換基と同様のもの

が使用でき、これら置換基の例についても、同様のものが例示できるため、ここでの説明は省略する。

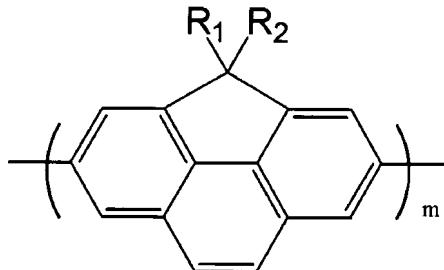
【0043】

前記化学式1で表示されるシクロペンタフェナントレン系化合物の具体的な例として、下記化学式6で表示される化合物を挙げられる。

【0044】

【化4】

[化学式6]



10

【0045】

前記式中、R₁及びR₂は互いに独立的に炭素数1ないし12のアルキル基であり、mは2ないし5,000の実数である。上記化学式6における炭素数1ないし12の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1および化学式2で使われる炭素数1ないし30の非置換のア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。

【0046】

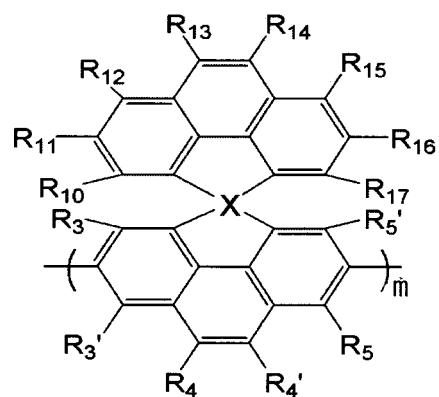
前記化学式1で表示されるシクロペンタフェナントレン系化合物において、R₁及びR₂が互いに結合されて環を形成する場合の化合物例として、下記化学式5で表示される化合物を挙げられる。

【0047】

【化5】

[化学式5]

30



40

【0048】

前記式中、R₃、R₄、R₅、R_{3'}、R_{4'}、R_{5'}、X及びmは前述した化学式1および化学式2で説明した通りであり、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁、R₅、R₁₆、R₁₇は、互いに独立的に水素原子、ヒドロキシリル基、置換または非置換のアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換または非置換の炭素数1ないし30のアルキル基、置換または非置換の炭素数3ないし30のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数1ないし30のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリール基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数6ないし30のアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数2ないし30のヘテロ

50

アリール基、置換または非置換の炭素数 2 ないし 30 のヘテロアリールオキシ基よりなる群から選択される。

【0049】

上記化学式 5 におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、ヘテロアリール基、ヘテロアリールオキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子の具体例については、上述した本発明の化学式 1 および化学式 2 で使われる炭素数 1 ないし 30 の非置換のアルキル基、炭素数 3 ないし 30 の非置換のシクロアルキル基、炭素数 1 ないし 30 の非置換のアルコキシ基、炭素数 6 ないし 30 の非置換のアリール基、炭素数 6 ないし 30 の非置換のアリールオキシ基、炭素数 6 ないし 30 の非置換のアリールアルキル基、炭素数 2 ないし 30 の非置換のヘテロアリール基、炭素数 2 ないし 30 の非置換のヘテロアリールオキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子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。また、これら化学式 5 におけるアルキル基などに一つ以上置換されうる置換基としては、上述した本発明の化学式 1 および化学式 2 におけるアルキル基などに一つ以上置換されうる置換基と同様でのものが使用でき、これら置換基の例についても、同様のものが例示できるため、ここでの説明は省略する。

10

20

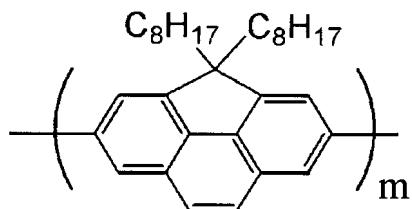
【0050】

前記化学式 6 で表示される化合物の具体的な例として、下記化学式 7 で表示される化合物を挙げられる。

【0051】

【化6】

[化学式 7]



【0052】

30

前記式中、m は 2 ないし 5, 000 の実数である。

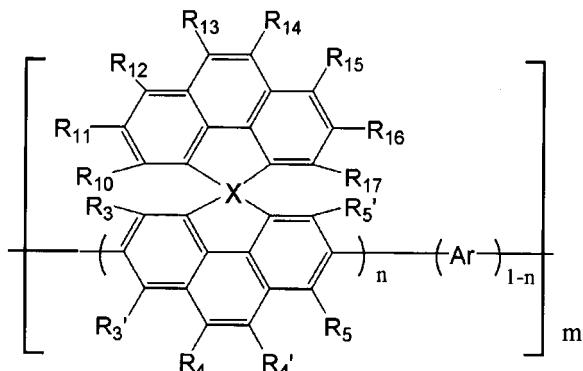
【0053】

前記化学式 2 で表示されるシクロペンタフェナントレン系化合物において、R₁ 及び R₂ が互いに結合されて環を形成する場合の化合物例として、下記化学式 4 で表示される化合物を挙げられる。

【0054】

【化7】

[化学式 4]



40

【0055】

50

前記式で、 A_r 、 R_3 、 R_3' 、 R_4 、 R_4' 、 R_5 、 R_5' 、 X 、 n 及び m は前述した化学式1および化学式2で説明した通りであり、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} は前述した化学式5で説明した通りである。

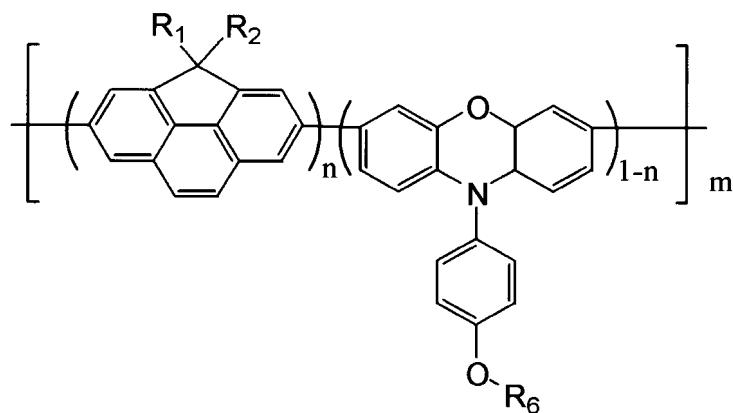
【0056】

前記化学式2で表示される化合物の例として、下記化学式8で表示される化合物がある。

【0057】

【化8】

〔化学式8〕



10

20

【0058】

前記式中、 R_1 、 R_2 及び R_6 は互いに独立的に炭素数1ないし12のアルキル基であり、 n は0.01～0.99、好ましくは0.1～0.9の実数であり、 m は2ないし5,000の実数である。上記化学式8における炭素数1ないし12の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1および化学式2で使われる炭素数1ないし30の非置換のア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。

【0059】

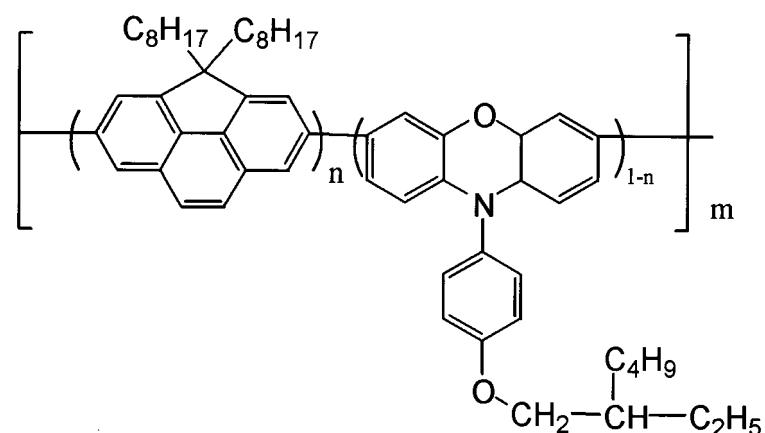
前記化学式8の化合物の一実施例として、下記化学式9の化合物がある。

【0060】

30

【化9】

〔化学式9〕



40

【0061】

前記式中、 n は0.01～0.99、好ましくは0.1～0.9の実数であり、 m は2ないし5,000の実数である。

【0062】

前述した本発明によるシクロペンタフェナントレン系化合物は、新規のシクロペンタフェナントレン系化合物またはスピロシクロペンタフェナントレン系化合物よりなる単量体

50

を単独重合させるか、または、ハライド（halide；ハロゲン化物）を持つArモノマーと共に重合させることによって得られる。このように製造し易くて溶解性に優れ、かつ色純度、色安定性及び熱的安定性に優れた化合物を有機EL素子の有機膜形成材料として使用可能である。

【0063】

本発明の化学式1で表示される反復単位を含むシクロペンタフェナントレン系化合物の重合度は15以上、望ましくは15ないし350である。このとき、前記高分子の数平均分子量（Molecular Weight：Mn）は10,000以上であることが望ましく、より望ましくは10,000ないし200,000である。このようなMn範囲であるとき、成膜性などの特性が優秀である。化学式2～9で表示される反復単位を含むシクロペンタフェナントレン系化合物の重合度および数平均分子量の範囲についても、化学式1の範囲と同様である。10

【0064】

本発明の有機EL素子は、前記化学式1ないし9で表示されるシクロペンタフェナントレン系化合物を利用して有機膜、特に発光層を形成して製作される。このとき、前記化学式1ないし9で表示されるシクロペンタフェナントレン系化合物は、発光層形成材料、特に青色発光材料として使用可能であり、正孔輸送層などの有機膜形成材料として使われることもある。

【0065】

前記化学式1ないし9で表示されるシクロペンタフェナントレン系化合物の含有量は、20 発光層形成材料の総重量100重量部を基準として1ないし30重量部であることが望ましい。そして、このようなシクロペンタフェナントレン系化合物を発光層に導入しようとする場合には真空蒸着法、スパッタ法、コーティング法、インクジェット方法、電子ビームを利用した方法などを利用できる。

【0066】

前記有機膜の厚さは50ないし100nmであることが望ましい。ここで前記有機膜とは、発光層以外に電子輸送層、正孔輸送層などのように有機EL素子で一対の電極間に形成される有機化合物よりなる膜を称する。

【0067】

このような有機EL素子は、通常、一般的に知られたアノード／発光層／カソード、アノード／バッファ層／発光層／カソード、アノード／正孔輸送層／発光層／カソード、アノード／バッファ層／正孔輸送層／発光層／カソード、アノード／バッファ層／正孔輸送層／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／発光層／正孔遮断層／カソードなどの構造に形成されるが、これらに限定されない。30

【0068】

このとき、前記バッファ層の素材としては、通常、一般的に使われる物質を使用でき、望ましくは銅フタロシアニン、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、PPV、またはこれらの誘導体を使用できるが、これらに限定されない。

【0069】

前記正孔輸送層の素材としては、通常、一般的に使われる物質を使用でき、望ましくはポリトリフェニルアミンを使用できるが、これに限定されない。40

【0070】

前記電子輸送層の素材としては、通常、一般的に使われる物質を使用でき、望ましくはポリオキサジアゾールを使用できるが、これに限定されない。

【0071】

前記正孔遮断層の素材としては、通常、一般的に使われる物質を使用でき、望ましくはLiF、BaF₂またはMgF₂などを使用できるが、これらに限定されない。

【0072】

本発明の有機EL素子の製作は、特別の装置や方法を必要とせず、通常の発光材料を利用した有機EL素子の製作方法によって製作できる。50

【0073】

以下、本発明の望ましい実施例を提示する。下記の実施例は本発明の理解のために提示されるものであり、本発明が下記する実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0074】

4,4-ジオクチル-シクロペンタ[def]フェナントレンの製造
 テトラヒドロフラン(300mL)にシクロペンタ[def]フェナントレン(3g、15.76mmol)及びオクチルプロマイド(7.74mL、44.80mmol)を溶解させた後、1Mのカリウムt-ブトキシド(potassium t-butoxide)(94.68mL)を徐々に滴下した。滴下後に50で1時間加熱、攪拌させた後にテトラヒドロフランを減圧濃縮した。反応混合物にエチルアセテート(300mL)を加えて抽出した後、それを塩水で洗浄した。前記結果物を蒸溜水で1回洗浄した後にエチルアセテート層を硫酸マグネシウムを利用して脱水し、これをろ過して減圧濃縮した。このようにして得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液：ヘキサン)を実施して分離し、目的物である4,4-ジオクチル-シクロペンタ[def]フェナントレン、4.68g、71.67%を得た。
10

【0075】

¹H-NMR(CDCl₃): ppm, 0.80(m, 10H, octyl)、1.07-1.25(m, 20H, octyl)、2.10-2.17(m, 4H, octyl)、7.49(m, 2H, aromatic)、7.60(m, 2H, aromatic)、7.79(m, 4H, aromatic)
 Mass: 414(M+)、301、189
20

【実施例2】

【0076】

4,4-ジオクチル-2,6-ジブロモシクロペンタ[def]フェナントレンの製造
 反応フラスコに実施例1で合成した4,4-ジオクチル-シクロペンタ[def]フェナントレン(3g、7.2mmol)を入れてそれをメチレンクロライド(50mL)に溶解した。次いで、この反応フラスコを光から遮断させた後、反応混合物に常温でメチレンクロライド(37mL)に臭素(0.74mL)を稀釈させた溶液を徐々に滴下した。滴下後に反応混合物を30分間攪拌させた後、反応混合物を減圧濃縮した。生成された混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液：ヘキサン)を利用して分離し、目的物である4,4-ジオクチル-2,6-ジブロモシクロペンタ[def]フェナントレン、2.17g、52.5%を得た。
30

【0077】

¹H-NMR(CDCl₃): ppm, 0.80(m, 10H, octyl)、1.07-1.21(m, 20H, octyl)、2.10-2.14(m, 4H, octyl)、7.35(d, 1H, aromatic)、7.53(d, 1H, aromatic)、7.65(t, H, aromatic)、7.79(d, 1H, aromatic)、7.82, 7.93(dd, 2H, aromatic)
 Mass: 572(M+)、494、381、300、215、201
40

【実施例3】

【0078】

ポリ(ジオクチルシクロペンタフェナントレン)の合成
 シュレンク・フラスコ(Schlenk flask)内部の水分を真空及び窒素還流で完全に除去した後、ビス1,5-シクロオクタジエン(COD)ニッケル480mg(1.7mmol)及び2,2'-ビピリジン273mg(1.7mmol)をグローブボックス内に投入した後、フラスコ内部を数回真空及び窒素で還流した。

【0079】

次いで、窒素雰囲気下で無水ジメチルホルムアミド(DMF)4mLと1,5-COD 0.2mL、及び無水トルエン5mLを添加した。70で30分間攪拌させた後、前
50

記実施例 2 から受けた 4 , 4 - ジオクチル - 2 , 6 - ジブロモシクロペニタ [d e f] フェナントレン 500 mg (0 . 873 mmol) をトルエン 8 ml に稀釀して添加した。反応混合物を 70 °C で 24 時間還流させた後に室温に冷却させた。

【 0080 】

前記反応混合物を酸溶液 (HCl : アセトン : メタノール = 1 : 1 : 2 混合体積比) で処理した後、得られた沈殿物をトルエン及びメタノールで精製し、再びソックスレー (Soxhlet) 抽出器を利用して処理した (収率 : 70 %)。得られた高分子の Mn をゲル透過クロマトグラフィー (GPC) で測定した結果、数平均分子量 Mn は約 50,000 であった。

【 実施例 4 】

10

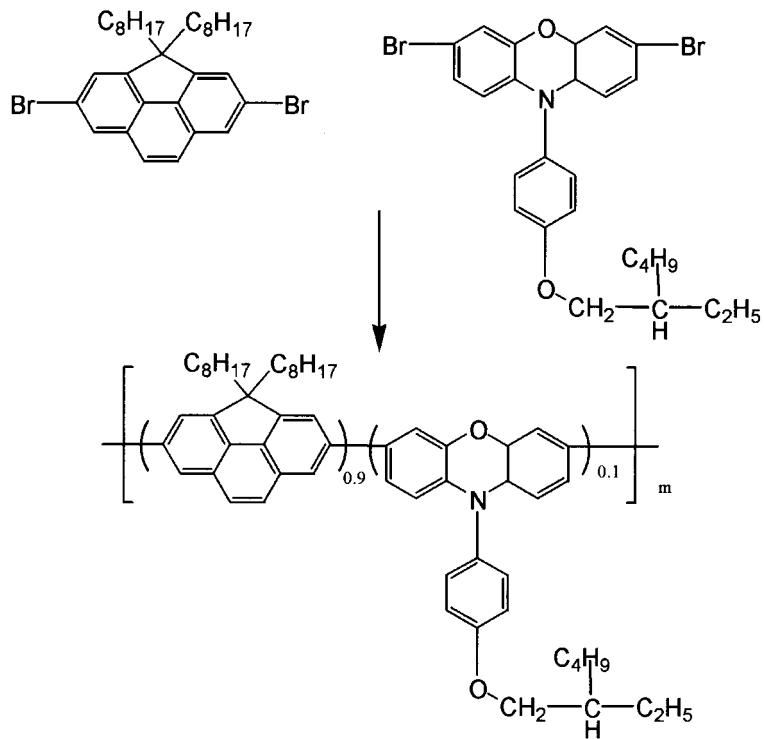
【 0081 】

ポリ (ジオクチルシクロペニタフェナントレン - CO - フェノキサジン) (90 : 10 モル比) の合成 (反応式 1 参照)

【 0082 】

【 化 10 】

〔 反応式 1 〕



20

30

【 0083 】

シュレンク・フラスコ内部の水分を真空及び窒素還流で完全に除去した後、ビス 1 , 5 - COD ニッケル 534 mg (1 . 9 mmol) 及び 2 , 2 ' - ビピリジン 300 mg (1 . 9 mmol) をグローブボックス内に投入した後、フラスコ内部を数回真空及び窒素で還流した。

40

【 0084 】

次いで、窒素雰囲気下で DMF 4 ml と 1 , 5 - COD 0 . 2 ml 、及び無水トルエン 8 ml を添加した。70 °C で 30 分間攪拌した後、前記実施例 2 から受けた 4 , 4 - ジオクチル - 2 , 6 - ジブロモシクロペニタ [d e f] フェナントレン 500 mg (0 . 9 mmol) 及びジブロモフェノキサジン誘導体である 3 , 7 - ジブロモ - 10 - [4 - (2 - エチル - ヘキシリオキシ) - フェニル] - 10 , 10 a - ジヒドロ - 4 a H - フェノキサジン 53 mg (0 . 1 mmol) をトルエン 8 ml に稀釀して添加した。反応混合物を 70 °C で 24 時間還流させた後に室温に冷却させた。前記反応物を酸溶液 (HCl 1

50

：アセトン：メタノール = 1 : 1 : 2 混合体積比）で処理した後、得られた沈殿物をトルエン及びメタノールで精製し、それを再びソックスレー抽出器を利用して処理した（収率：65%）。得られた高分子のMnをGPCで測定した結果、数平均分子量Mnは約56,000であった。

【0085】

前記実施例4により得たポリ（ジオクチルシクロペンタフェナントレン-CO-フェノキサジン）のフォトルミネセンス（PL）特性及び色純度特性は図1及び図2に示した通りである。

【0086】

図1を参照すれば、前記ポリ（ジオクチルシクロペンタフェナントレン-CO-フェノキサジン）は365nmで最大発光が観察された。そして、そのときの色純度は、NTSC色座標系でCIE(x,y) : 0.16, 0.25を得た（図2参照のこと。）。

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明によるシクロペンタフェナントレン系化合物は、有機EL素子の有機膜、特に発光層形成材料として利用できるだけでなく、有機染料、非線形光学物質などの電子材料としても利用できる。

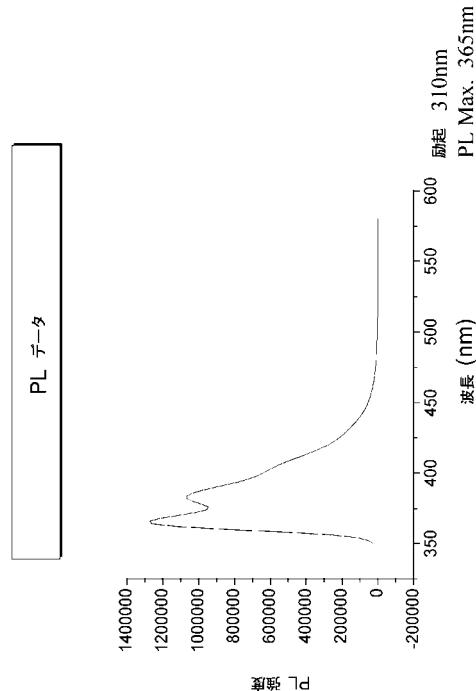
【図面の簡単な説明】

【0088】

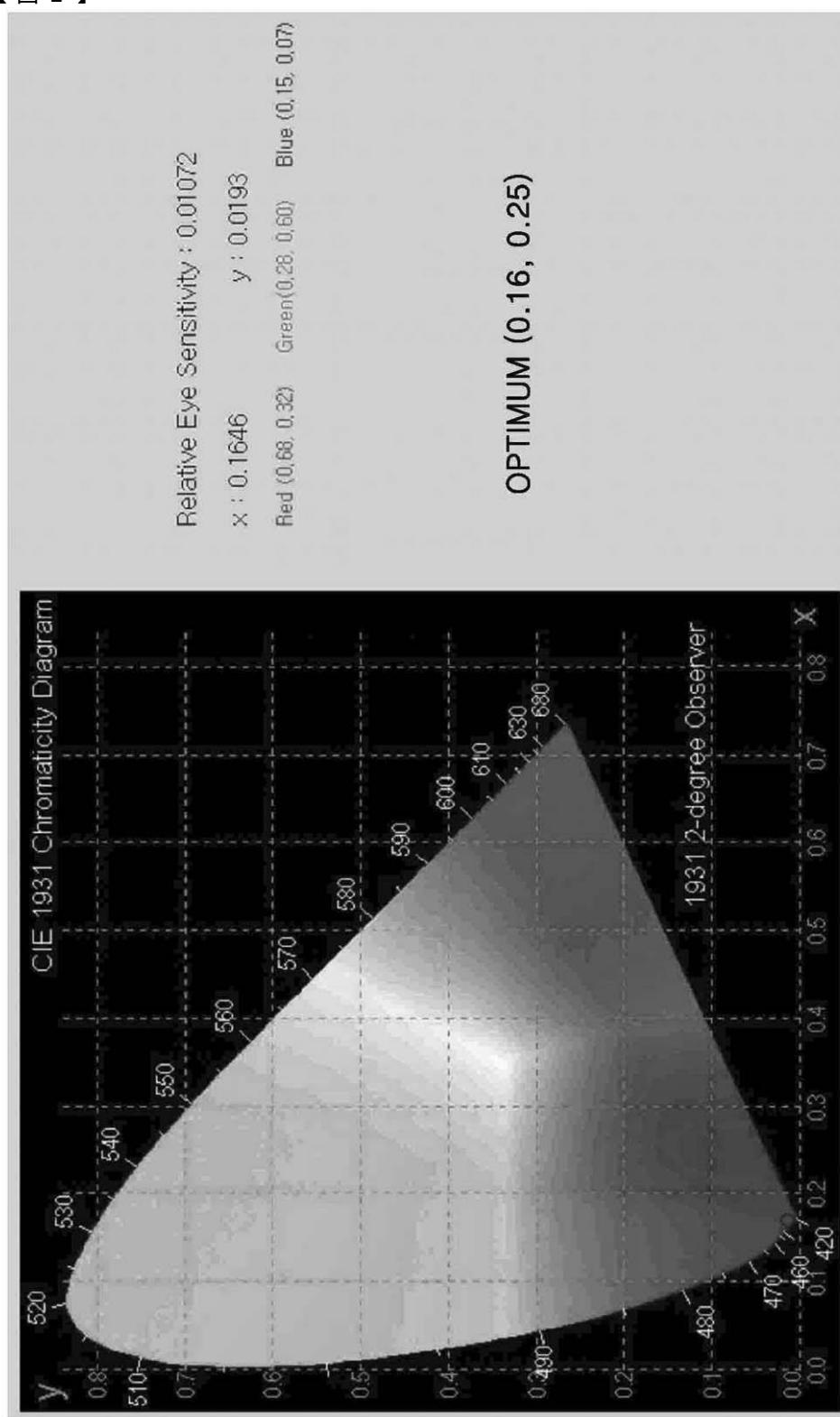
【図1】本発明の実施例4により得たポリ（ジオクチルシクロペンタフェナントレン-CO-フェノキサジン）を含有した溶液のPLスペクトルを示す図面である。

【図2】本発明の実施例4により得たポリ（ジオクチルシクロペンタフェナントレン-CO-フェノキサジン）の色純度特性を示す図面である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
H 05 B 33/22 H 05 B 33/22 D

(72)発明者 金 奎 植
大韓民国京畿道水原市靈通区網浦洞488番地 ヌルブルン碧山アパート116棟1306号
(72)発明者 孫 炳熙
大韓民国京畿道龍仁市器興邑書川里700番地 エスケーアパート106棟1501号
(72)発明者 夫 龍 淳
大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞1053-2番地 凰谷マウル碧山アパート337棟1601号
(72)発明者 孫 準 模
大韓民国京畿道龍仁市駒城面麻北里524-8番地 淵源マウル碧山アパート116棟302号
(72)発明者 朴 商 勳
大韓民国京畿道城南市盆唐区二梅洞133番地 アルムマウル斗山アパート423棟702号
(72)発明者 李 志 勳
大韓民国大田広域市儒城区田民洞462-4番地 世宗アパート101棟707号
(72)発明者 白 雲 仲
大韓民国大田広域市儒城区田民洞173-10番地

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB14 DB03
4H006 AA01 AA03 AB92
4J032 BA02 BA07 BA12 BA25 BB01 BB03 BB04 BB05 BB06 BC01
CA32 CB03 CB12 CG03

专利名称(译)	环戊基蒽化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2005113144A	公开(公告)日	2005-04-28
申请号	JP2004291180	申请日	2004-10-04
[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)	三星工スディアイ株式会社		
[标]发明人	金奎植 孫炳熙 夫龍淳 孫準模 朴商勳 李志勳 白雲仲		
发明人	金 奎 植 孫 炳 熙 夫 龍 淳 孫 準 模 朴 商 勳 李 志 勳 白 雲 仲		
IPC分类号	H01L51/50 C07C13/66 C07C13/72 C08G61/00 C08G61/02 C08G61/12 C08G73/02 C08G73/08 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/0035 C08G61/02 C08G61/122 C08G61/124 C08G61/125 C08G61/126 C08G73/02 C08G73 /0273 C08G73/08 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1475 H01L51/0036 H01L51/0043 H01L51 /0052 H01L51/0069 H01L51/0071 H01L51/5012 H01L51/5048 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	C08G61/00 C07C13/66.CSP C07C13/72 C09K11/06.680 H05B33/14.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB14 3K007/DB03 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB92 4J032 /BA02 4J032/BA07 4J032/BA12 4J032/BA25 4J032/BB01 4J032/BB03 4J032/BB04 4J032/BB05 4J032 /BB06 4J032/BC01 4J032/CA32 4J032/CB03 4J032/CB12 4J032/CG03 3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC24 3K107/DD59 3K107/DD62 3K107/DD71 3K107/DD78 3K107/DD79 3K107 /FF18		
代理人(译)	宇谷 胜幸 藤井敏文		
优先权	1020030068613 2003-10-02 KR		
其他公开文献	JP4898106B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种环戊基蒽化合物和使用该化合物的有机电致发光器件。易于制造，具有优异的溶解度，具有优异的色纯度和色彩稳定性以及具有优异的热稳定性的基于环戊基的化合物。本发明的环戊基蒽化合物不仅可以用作形成有机EL元件的有机膜，特别是发光层的有机膜的材料，还可以用作有机染料和非线性光学物质等电子材料。[选型图]图1

PL τ - δ

