

(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2005-206838
(P2005-206838A)

(43) 公開日 平成17年8月4日(2005.8.4)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 61/00	C08G 61/00	3K007
C09B 69/10	C09B 69/10	4J032
C09K 11/06	C09K 11/06 660	
H05B 33/14	C09K 11/06 690	
H05B 33/22	H05B 33/14 B	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-5273 (P2005-5273)	(71) 出願人	590002817 三星エスディアイ株式会社
(22) 出願日	平成17年1月12日 (2005.1.12)		大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5
(31) 優先権主張番号	10-2004-0002928		75番地
(32) 優先日	平成16年1月15日 (2004.1.15)	(74) 代理人	100072349 弁理士 八田 幹雄
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(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
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】スピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物及びそれを利用した有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 発光効率、熱的安定性、色純度及び寿命特性の改善された有機EL素子を提供する。

【解決手段】 化学式1で表されるスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物である。式中、XはC、N、O、SまたはSiである。R₁ ~ R₁₂は、互いに独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1 ~ 20のアルキル基、炭素数3 ~ 20のシクロアルキル基、炭素数1 ~ 20のアルコキシ基、炭素数6 ~ 30のアリール基、炭素数6 ~ 30のアリールアルキル基、炭素数2 ~ 30のヘテロアリール基からなる群から選択される。mは2ないし5, 0.000の実数である。

【化1】

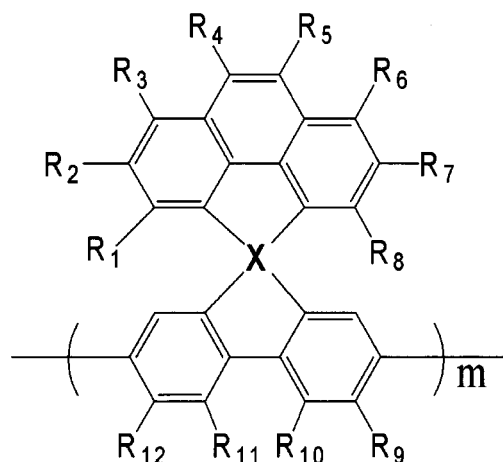
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表されるスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物：

【化 1】

[化学式 1]



10

式中、XはC、N、O、SまたはSiであり、

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されたまたは非置換のアミノ基、シアノ基、置換されたまたは非置換の炭素数1～20のアルキル基、置換されたまたは非置換の炭素数3～20のシクロアルキル基、置換されたまたは非置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換されたまたは非置換の炭素数6～30のアリール基、置換されたまたは非置換の炭素数6～30のアリールアルキル基、置換されたまたは非置換の炭素数2～30のヘテロアリール基からなる群から選択され、

20

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈のうち2組以上の隣接した置換基、ならびに、R₉及びR₁₀、R₁₁及びR₁₂の少なくとも一方が互いに連結されて飽和または不飽和環を形成していてもよく、

mは2ないし5，000の実数である。

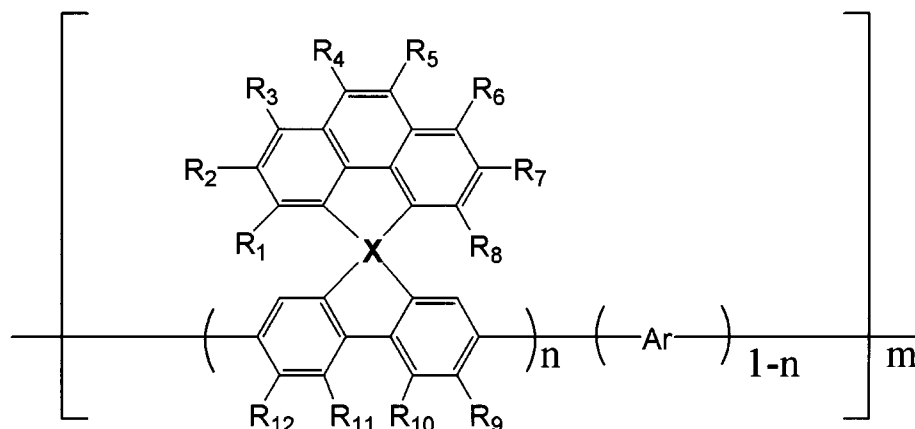
30

【請求項 2】

アリーレン(Ar)繰り返し単位をさらに含み、下記化学式 2 で表される、請求項 1 に記載のスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物：

【化 2】

[化学式 2]



40

式中、Arは置換されたまたは非置換の炭素数6～30のアリーレン基、置換されたまたは非置換の炭素数2～30のヘテロアリーレン基、または置換されたまたは非置換の炭素数2～30のヘテロ環基であり、

50

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} は前述の通りであり、

m は 2 ないし 5、0.00 の実数であり、

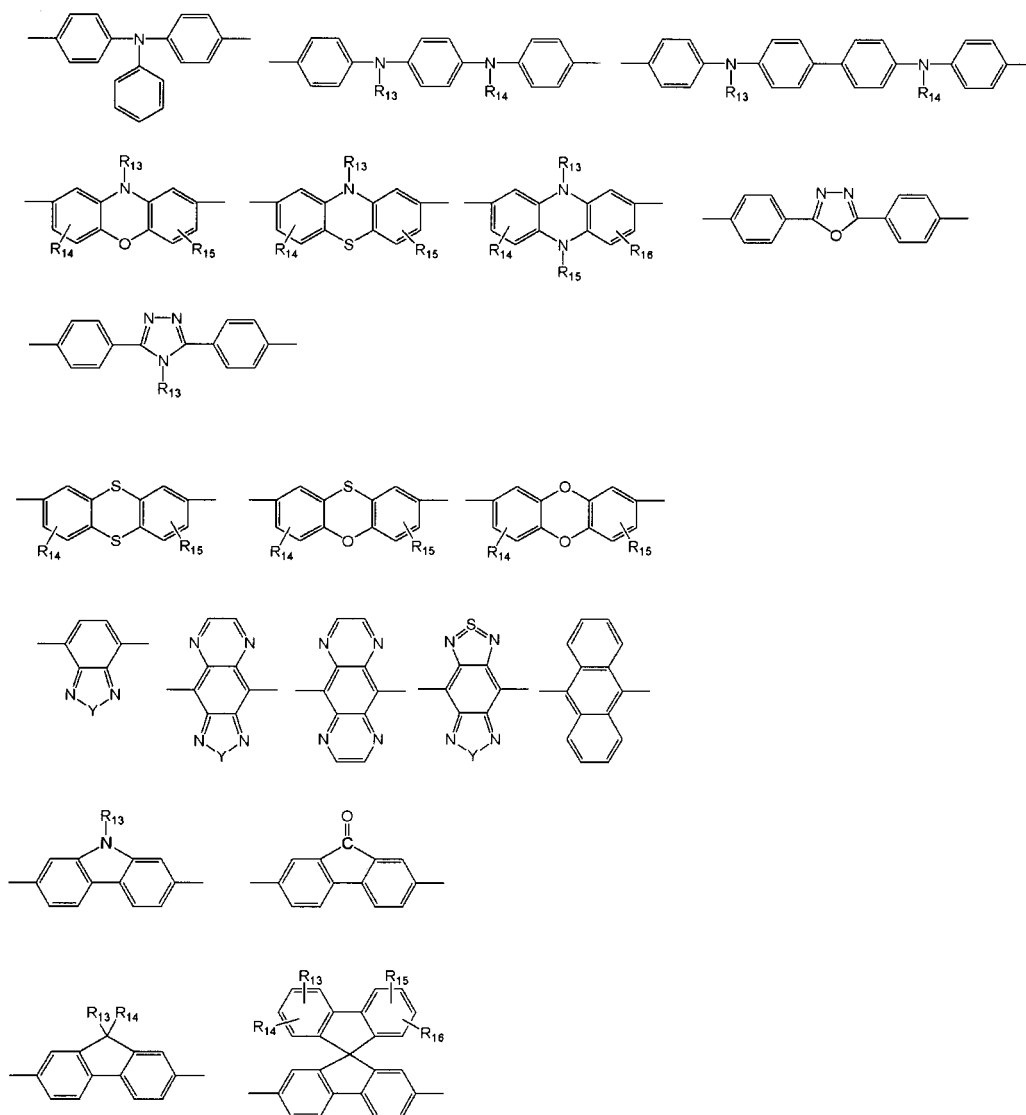
n は 0.01 ~ 1.0 の実数である。

【請求項 3】

前記 Ar は、下記化学式 3 で表される群から選択されたいずれかの構造を有する、請求項 2 に記載のスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物：

【化 3】

[化学式 3]



10

20

30

40

式中、Y は O または S であり、

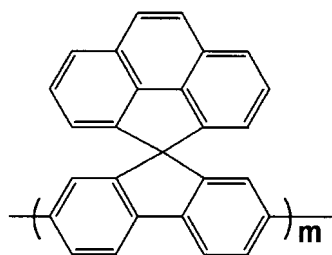
R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は、互いに独立して、水素原子、ヒドロキシ基、置換されたまたは非置換のアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換されたまたは非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換されたまたは非置換の炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、置換されたまたは非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、置換されたまたは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリール基、および、置換されたまたは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリール基からなる群より選択される。

【請求項 4】

前記化合物は、下記化学式 4 で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物：

【化 4】

〔化学式 4〕



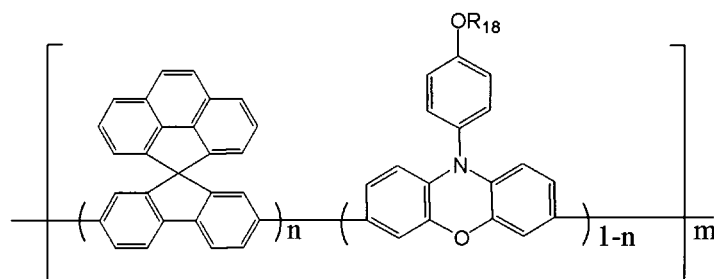
式中、 m は2ないし5，000の実数である。

【請求項 5】

前記化合物は、下記化学式 5 で表される化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のスピロクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物：

【化 5】

〔化学式 5〕



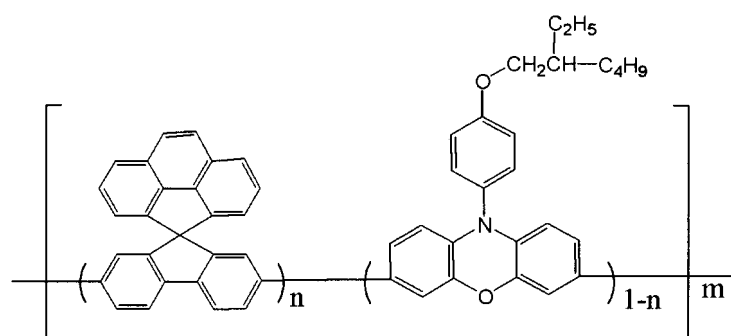
式中、 R_{18} は炭素数1ないし12のアルキル基であり、 n は0.01～0.99の実数であり、 m は2ないし5，000の実数である。

【請求項 6】

前記化合物は、下記化学式 6 で表される化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載のスピロクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物：

【化 6】

〔化学式 6〕



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 7】

1対の電極間に有機膜を含む有機EL素子において、

前記有機膜は、請求項1ないし6のうちいずれか1項に記載のスピロクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物を含むことを特徴とする有機EL素子。

【請求項 8】

前記有機膜は、発光層、ホール輸送層または電子輸送層であることを特徴とする請求項7に記載の有機EL素子。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

前記有機膜は、ドーパントをさらに含む発光層であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機 E L 素子。

【請求項 10】

前記発光層における前記スピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物の含有量は、発光層の形成材料の総重量 100 質量部を基準として、30 ないし 80 質量部であることを特徴とする請求項 9 に記載の有機 E L 素子。

【請求項 11】

前記スピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物の数平均分子量は、10,000 以上であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機 E L 素子。

【請求項 12】

請求項 1 ないし請求項 6 のうちいずれか 1 項に記載のスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物を含む有機染料。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物及びそれを利用した有機 E L 素子に係り、さらに詳細には青色発光特性を有するスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物、及びこれを利用して形成された有機膜を備えることによって色純度、発光効率などの特性が改善された有機 E L 素子に関する。

【背景技術】

20

【0002】

ケンブリッジ大学において、発光層として共役高分子 (Conjugated Polymer) であるポリフェニレンビニレン (PPV) を湿式コーティング工程によって製造された PPV 膜を利用した有機 E L 素子が開発されている。かような PPV 系列の共役高分子の発表以後、コビオン社 (Covion Co.) では、有機溶媒に溶けつつ優れた化学的安定性と発光効率とを有する新規の PPV 型高分子を開発し、ダウケミカル社 (Dow Chemical Co.) では、発光層の形成材料として、PPV 型高分子よりも性能に優れたポリフルオレン系化合物が開発されている。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の期待を集めたが、ポリフルオレン構造の側鎖に起因したエキシマーのために、色純度特性が満足するだけのレベルに至れず、改善の余地が残

30

【0003】

前述の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)、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、特許文献 4 参照) 構造を有する発光材料が開発されている。

【0004】

しかし、現在まで開発された発光材料を利用して有機 E L 素子を製造する場合、効率、色純度及び寿命などの特性に関して、依然として改善の余地が残されている。

【特許文献 1】米国特許第 5,900,327 明細書

【特許文献 2】米国特許第 5,621,131 明細書

40

【特許文献 3】米国特許第 5,763,636 明細書

【特許文献 4】米国特許第 5,859,211 明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

よって、本発明が解決しようとする技術的課題は、新規な青色発光材料であるスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン構造を有する化合物及びそれを利用した有機膜を採用し、発光効率、熱的安定性、色純度及び寿命特性の改善された有機 E L 素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

50

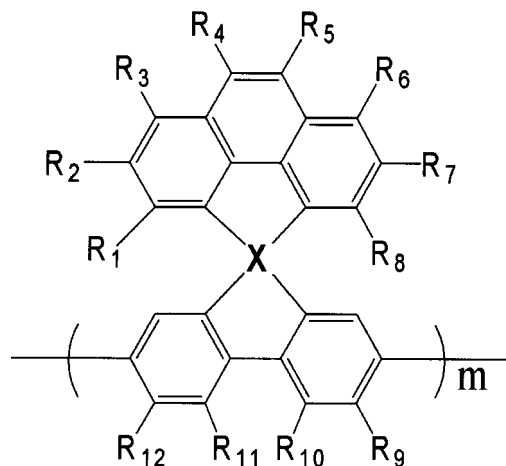
【0006】

前記技術的課題を解決するために、本発明では、下記化学式1で表されるスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物を提供する。

【0007】

【化1】

[化学式1]



10

【0008】

前記式で、XはC、N、O、SまたはSiである。

20

【0009】

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂は、互いに独立して、水素原子、ヒドロキシ基、置換されたまたは非置換のアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換されたまたは非置換の炭素数1~20のアルキル基、置換されたまたは非置換の炭素数3~20のシクロアルキル基、置換されたまたは非置換の炭素数1~20のアルコキシ基、置換されたまたは非置換の炭素数6~30のアリール基、置換されたまたは非置換の炭素数6~30のアリールアルキル基、置換されたまたは非置換の炭素数2~30のヘテロアリール基からなる群から選択される。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈のうち2組以上の隣接した置換基、ならびに、R₉及びR₁₀、R₁₁及びR₁₂の少なくとも一方が互いに連結されて飽和または不飽和環を形成していてもよい。つまり、R₁~R₈の置換基の2つによって、環が形成されていてもよい。R₉及びR₁₀、またはR₁₁及びR₁₂によって環が形成されていてもよい。mは2ないし5,000の実数である。

30

【0010】

本発明の他の技術的課題は、1対の電極間に有機膜を含む有機EL素子において、前記有機膜が前述のスピロシクロペンタフェナントレンフルオ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】

【0011】

本発明によるスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物は、製造しやすく溶解性に優れ、優れた色純度を有し、熱的安定性も優れる。このようなスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物は、有機EL素子の有機膜、特に発光層の形成材料として有用であるだけでなく、有機染料、非線型光学物質などの電子材料にも利用されうる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0013】

本発明においては、前述の化学式1で表されるスピロシクロペンタフェナントレンフル

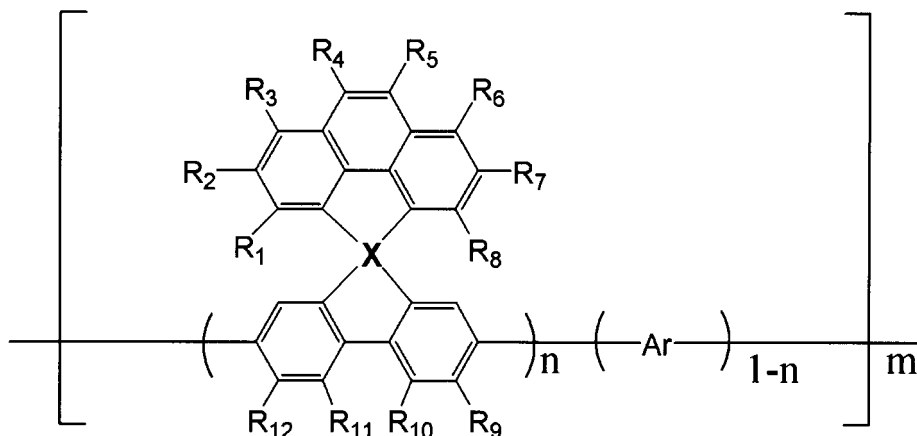
50

オレン系化合物が提供される。好ましくは、スピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物は、アリーレン (Ar) 繰り返し単位をさらに含み、下記化学式 2 で表される。下記化学式 2 で n は、両繰り返し単位の合計に対するスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン化合物繰り返し単位の混合比を表し、1 - n は、両繰り返し単位の合計に対するアリーレン繰り返し単位の混合比を表す。

【0014】

【化2】

[化学式2]



10

20

【0015】

式中、Ar は置換されたまたは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基、置換されたまたは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリーレン基、または置換されたまたは非置換の炭素数 2 ないし 30 のヘテロ環基であり、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂ は化学式 1 で定義された通りであり、m は 2 ないし 5,000 の実数であり、n は 0.01 ~ 1.0 の実数である。

【0016】

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 1.0 の実数である。そして、前記化学式 1 及び 2 で、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ のうち選択された 2 組以上の隣接した置換基、R₉ 及び R₁₀、R₁₁ 及び R₁₂ のうち少なくとも一方が互いに連結されて飽和または不飽和環を形成する場合、炭素数 3 ないし 50 の置換されたまたは非置換の環を形成できる。この時、前記環は、N、O、S などのヘテロ原子を含有してもよい。

30

【0017】

前記化学式 1 及び 2 で、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリアルアルキル基、ヘテロアリアル基、アミノ基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、及び / またはヘテロ環に一つ以上の置換できる置換基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、フッ素、塩素のようなハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、置換されたまたは非置換のアミノ基 (-NH₂、-NH(R)、-N(R')(R'')) : ここで、R'、R'' は、互いに独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基である)、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化されたアルキル基、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 12 のヘテロアルキル基、炭素数 6 ~ 30 のアリアル基、炭素数 6 ~ 30 のアリアルアルキル基、炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリアル基、または炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリアルアルキル基が挙げられる。

40

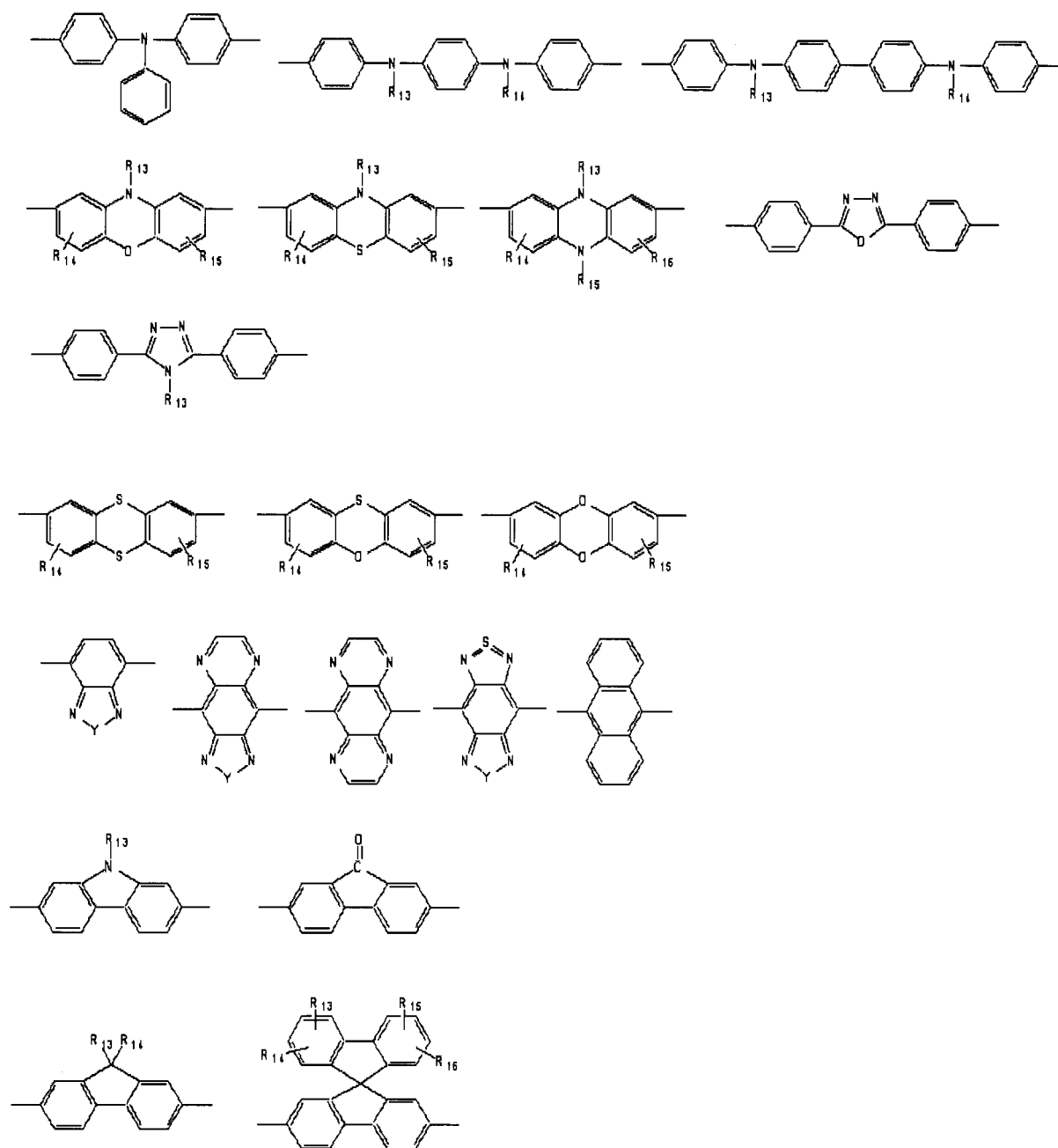
【0018】

本発明の化学式 2 で、アリーレン (Ar) 単位は、下記化学式 3 に例示された構造のうち一つを有し、望ましくはフェノキサジン構造を有する。

【0019】

【化 3】

[化学式 3]



10

20

30

【0020】

前記式中、YはOまたはSであり、R₁₃、R₁₄、R₁₅及びR₁₆は、互いに独立して、水素原子、ヒドロキシ基、置換されたまたは非置換のアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換されたまたは非置換の炭素数1～20のアルキル基、置換されたまたは非置換の炭素数3～20のシクロアルキル基、置換されたまたは非置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換されたまたは非置換の炭素数6～30のアリール基、置換されたまたは非置換の炭素数2～30のヘテロアリール基からなる群から選択される。

40

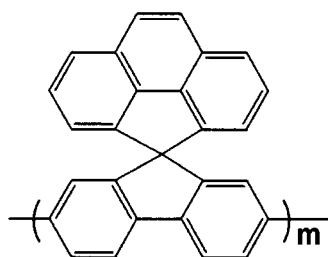
【0021】

前記化学式1で表されるスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物の具体的な例として、下記化学式4で表される化合物を挙げられる。

【0022】

【化 4】

〔化学式 4〕



10

【0023】

前記式中、 m は2ないし5，000の実数である。

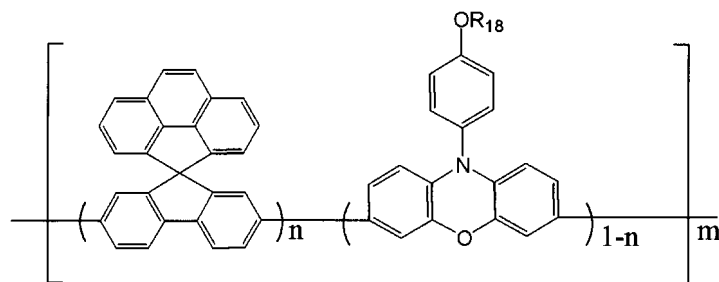
【0024】

前記化学式2で表される化合物の例として、下記化学式5で表される化合物が挙げられる。

【0025】

【化 5】

〔化学式 5〕



20

【0026】

前記式中、 R_{18} は炭素数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。

【0027】

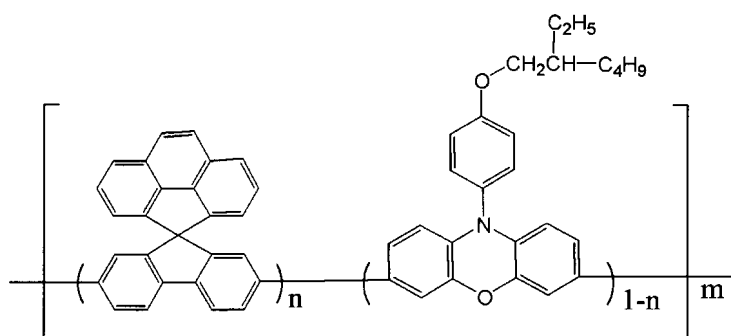
前記化学式5の化合物の一実施形態として、下記化学式6の化合物が挙げられる。

30

【0028】

【化 6】

〔化学式 6〕



40

【0029】

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。

【0030】

前述の本発明によるスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物は、スピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物からなる単量体を単独重合させるか、ま

50

たはハライドを有するアリーレン(Ar)単量体と共重合させることで得られる。このように、製造しやすく、また溶解性に優れ、色純度及び熱的安定性に富む化合物は、有機EL素子の有機膜形成材料として使用可能である。

【0031】

本発明の化学式1で表される繰り返し単位を含むスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物は、その繰り返し単位の重合度は、15以上、特に15ないし200であることが望ましく、この時、前記高分子の数平均分子量は、10,000以上、望ましくは10,000ないし200,000、さらに望ましくは、10,000ないし100,000である。かような分子量範囲である時、成膜性などの特性に優れる。

【0032】

本発明の有機EL素子は、前記化学式1で表されるスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物を利用して形成された、有機膜、特に発光層を有する。この時、前記化学式1で表されるスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物は、発光層の形成材料、特に青色発光材料として使用可能であり、ホール輸送層、電子輸送層のような有機膜形成材料にも使われうる。

10

【0033】

前記化学式1で表されるスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物は、発光層の形成時に単独で使われ、場合によっては一般的なドーパントを共に使用することも可能である。一般的なドーパントと共に使われる場合、化学式1で表されるスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物の含有量は、発光層の形成材料の総重量100質量部を基準として、30ないし80質量部であることが望ましい。そして、このようなスピロシクロペンタフェナントレンフルオ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、スパッタリング法、プリンティング法、コーティング法、インクジェット印刷法、電子ビームを利用した方法などを利用できる。

20

【0034】

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、前記有機膜としては、発光層以外にも電子輸送層、正孔輸送層のような有機化合物からなる膜を含むことができる。

【0035】

このような有機EL素子は、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より形成されるが、これに限定されない。

30

【0036】

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を使用でき、望ましくはチオフェン系導電性高分子(PEDOT/PSS)、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、ポリフェニレンビニレン、またはそれらの誘導体を使用できるが、これに限定されない。

【0037】

前記正孔輸送層の素材としては、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

【0038】

前記電子輸送層の素材としては、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。

【0039】

前記正孔遮断層の素材としては、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、これに限定されない。

【0040】

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、通常発光材料を利

50

用した有機EL素子の製作方法によって製作されうる。

【0041】

また、本発明のスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物は、有機染料中にも含まれうる。

【実施例】

【0042】

以下、本発明の望ましい実施形態を提示する。下記の実施形態は、本発明の理解を助けるために提示されるのであり、本発明が下記実施形態に限定されるものではない。

【0043】

[合成例1: 2, 7-ジブromoフルオレン-4-オンの製造]

2, 7-ジブromoフルオレン(18.9g、58.32mmol)をt-ブチルヒドロパーオキシド(70wt% in water)(97mL)に溶かし、CrO₃(0.3g)を添加した後、常温で12時間攪拌した。

10

【0044】

前記反応が終了した後、メチレンクロライド(300mL)を添加し、これを利用して抽出した。抽出で得られた有機層を水で洗浄した後、乾燥により濃縮して黄色固体を得た。この黄色固体にエチルアセテートを添加して再結晶させ、目的物16.3g(82.6%)を得た。

【0045】

¹H-NMR(CDCl₃): ppm 7.35、7.38(2H, d)、7.60、7.606(2H, d, J=1.8Hz)、7.62、7.63(2H, d, J=1.83Hz)、7.744、7.749(2H, d, J=1.65Hz)

20

[合成例2: 4-(4H-シクロペンタ[def]フェナントレニル)-2, 7-ジブromo-4-スピロフルオレンの製造]

2-ブromoフェナントレン(Synthetic communication, 9(5), 377(1979)参照; 20g、77.8mmol)を無水THF(300mL)に溶かした後、反応条件を-78に冷却させた。前記混合物に2.5Mノルマルブチルリチウム(62.4mL、156mmol)を添加し、30分間の冷却下で攪拌した。2, 7-ジブromoフルオレン-4-オン(24.67g、73mmol)を無水THF(500mL)に溶かしてゆっくり滴加した後、30分間冷却しつつ攪拌した。

30

【0046】

水を利用して反応を終了させた後、エチルアセテートを使用して抽出し、水で洗浄、乾燥、濾過した後、濃縮した。カラム(溶媒条件; エチルアセテート: ヘキサン=1:8体積比)を利用し、4-(フェナントレニル)-2, 7-ジブromoフルオレン-4-オールを得た。

【0047】

4-(フェナントレニル)-2, 7-ジブromoフルオレン-4-オール(12.3g、22.86mmol)を酢酸(120mL)に溶かし、濃塩酸を5滴滴加して2時間還流した。

【0048】

反応終了後、エチルアセテートを利用して抽出し、洗浄、乾燥、濾過して濃縮した。次に、前記濃縮物をカラム(溶媒条件: ヘキサン)を利用して分離し、目的物(5.7g、収率: 47.97%)を得た。

40

【0049】

¹H-NMR(CDCl₃): ppm 6.47、6.85、6.90(4H, 2m)、7.14、7.26(4H, 2m)、7.51(4H, m)、7.69、7.78、7.98(2H, 3m)

MASS(m/z): 500(M+2)、419、339、263、207、169

[合成例3: ポリ(スピロシクロペンタフェナントレンフルオレン)の合成]

シュレンクフラスコ内部の水分を真空及び窒素置換で完全に除去した後、ビス1, 5-

50

シクロオクタジエンニッケル(O) 0.444 g (1.614 mmol) と、2,2'-ピピリジン 0.252 g (1.614 mmol) とをグローブボックス内に投入した後、フラスコ内部を真空及び窒素に置換した。

【0050】

次に、窒素雰囲気下で無水ジメチルホルムアミド(DMF) 8 ml、1,5-シクロオクタジエン(COD) 0.2 ml、及び無水トルエン 8 ml を添加した。70 で30分間攪拌した後、合成例2から収得した4-(4H-シクロペンタ[def]フェナントレン)-2,7-ジプロモ-4-スピロフルオレン 0.402 g (0.807 mmol) をトルエン 8 ml に希釈して添加した。反応混合物を70 で24時間還流させた後で室温に冷却した。

10

【0051】

前記反応混合物を酸溶液(HCl:アセトン:メタノール=1:1:2の混合体積比)で処理した後、得られた沈殿物をトルエンとメタノールとで精製し、さらにソックスレー抽出器を利用した処理を実施した(収率:70%)。得られた高分子の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定した結果、数平均分子量(Mn)は約75,000であった。

【0052】

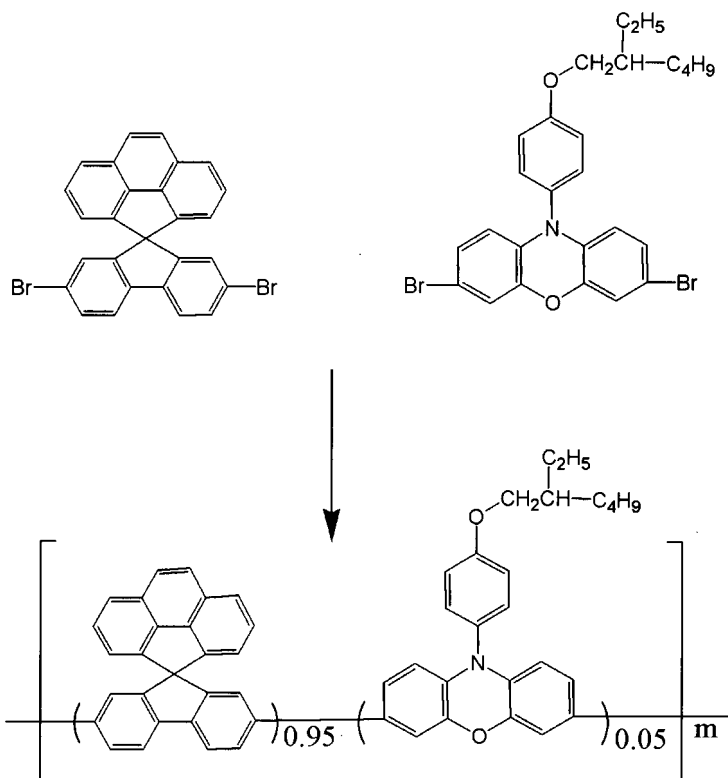
[合成例4:ポリ(スピロシクロペンタフェナントレンフルオレン-コ-フェノキサジン)(95:5モル比)の合成(反応式1参照)]

【0053】

20

【化7】

[反応式1]



30

40

【0054】

シュレンクフラスコ内部の水分を真空及び窒素置換で完全に除去した後、ビス1,5-シクロオクタジエンニッケル(O) 0.465 g (1.690 mmol) と、2,2'-ピピリジン 0.264 g (1.690 mmol) とをグローブボックス内に投入し、フラスコ内部を真空及び窒素に置換した。

【0055】

次に、窒素雰囲気下で無水DMF 4 ml、1,5-COD 0.2 ml、及び無水ト

50

ルエン 8 ml を添加した。70 で 30 分間攪拌した後、合成例 2 から取得した 4 - (4 H - シクロペンタ [d e f] フェナントレン) - 2 , 7 - ジブromo - 4 - スピロフルオレン 0 . 400 g (0 . 803 mmol) と、 { 3 , 7 - ジブromo - 10 - [4 - (2 - エチル - ヒドロキシ) - フェニル] - 10 , 10 a - ジヒドロ - 4 H - フェノキサジン } 0 . 023 g (0 . 042 mmol) とをトルエン 8 ml に希釈して添加した。反応混合物を 70 で 24 時間還流させた後で室温に冷却した。

【 0056 】

前記反応物を酸溶液 (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とメタノールとで精製し、これをさらにソックスレー抽出器を利用して処理した (収率 : 65%) 。得られた高分子の分子量を GPC で測定した結果、数平均分子量 (Mn) は約 78 , 000 であった。

10

【 0057 】

[実施例 1 : 有機 EL 素子の製作]

基板上部に ITO (Indium - Tin Oxide) をコーティングして ITO 層を有する透明電極基板を得た。前記 ITO 層を感光性樹脂とエッチャントとを利用して所望の形にパターンニングし、UV を利用して洗浄した。その上に、伝導性バッファ層として Bayer 社の Batron P 4083 を約 80 nm の厚さにコーティングした後、180 で約 1 時間ベーキングした。次に、合成例 4 によって製造された高分子をトルエンに溶解させて製造された高分子溶液を、前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プン内から溶媒を完全に除去して発光層を形成させた。この時、前記高分子溶液は、スピニングに適用する以前に 0 . 2 mm フィルタで濾過され、高分子薄膜の厚さは、前記高分子溶液の濃度とスピニング速度とを調節することによって、約 80 nm になるように調節された。次に、前記発光層上部に真空蒸着器を利用し、真空度を 4×10^{-6} torr 以下に保持しつつ、Ca と Al とを順次に蒸着した。蒸着時の膜厚及び膜の成長速度は、クリスタルセンサを利用して調節した。このように製作された電界発光素子は、ITO / ポリチオフェン誘導体 (PEDOT) / 発光高分子 / Ca / Al の構造を有し、発光面積は 4 mm^2 であった。

20

【 産業上の利用可能性 】

【 0058 】

本発明のスピロシクロペンタフェナントレンフルオレン系化合物及びそれを利用した有機 EL 素子は、たとえば有機電界発光に関わる技術分野で効果的に適応可能である。

30

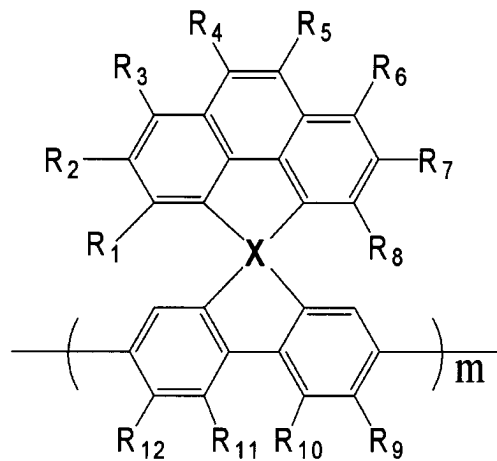
フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
 H 0 5 B 33/22 B
 H 0 5 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 ヌルプルン碧山アパート116棟1306号
- (72)発明者 白 雲 仲
 大韓民国京畿道龍仁市器興邑農書里山14-1番地 三星綜合技術院内
- (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 宋 寅 成
 大韓民国京畿道龍仁市竹田洞1116番地 竹田マウル現代ホームタウン4次アパート104棟704号
- (72)発明者 金 鍾 燮
 大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞1046-1番地 清明マウル4団地アパート422棟1804号
- (72)発明者 韓 旭
 大韓民国大田広域市儒城区田民洞462-5番地 世宗アパート111棟602号
- Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB14 DB03 FA01
 4J032 BA02 BA07 BA12 BA18 CA12 CD02 CG01

【要約の続き】

[化学式1]



【選択図】 なし

专利名称(译)	螺环戊二萘蒞化合物和使用其的有机EL元件		
公开(公告)号	JP2005206838A	公开(公告)日	2005-08-04
申请号	JP2005005273	申请日	2005-01-12
[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)	三星エスデアイ株式会社		
[标]发明人	金奎植 白雲仲 夫龍淳 宋寅成 金鍾燮 韓旭		
发明人	金奎植 白雲仲 夫龍淳 宋寅成 金鍾燮 韓旭		
IPC分类号	H01L51/50 C07C13/72 C08G61/00 C08G61/02 C08G61/12 C08G73/06 C08G73/08 C09B69/10 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C09K11/06 C08G61/00 C08G61/02 C08G61/122 C08G61/124 C08G73/0605 C08G73/0611 C08G73/08 C09K2211/1416 C09K2211/1466 C09K2211/1475 C09K2211/1483 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L2251/308 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	C08G61/00 C09B69/10.B C09K11/06.660 C09K11/06.690 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB14 3K007/DB03 3K007/FA01 4J032/BA02 4J032/BA07 4J032/BA12 4J032/BA18 4J032/CA12 4J032/CD02 4J032/CG01 3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD61 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/FF14 3K107/FF18		
代理人(译)	宇谷 胜幸		
优先权	1020040002928 2004-01-15 KR		
其他公开文献	JP4904002B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种发光效率，热稳定性，色纯度和寿命特性得到改善的有机电致发光元件。解决方案：主题螺环戊菲蒞化合物由式1表示（其中X选自C，N，O，S和Si；R_{SB 1}-R₁₂各自选自氢原子，羟基，氨基，氰基，卤素原子，1-20C烷基，3-20C环烷基，1-20C烷氧基，6-30C烷氧基，芳基，6-30C芳烷基和2-30C杂芳基；并且（m）为2-5000的实数。Z

[化学式 1]

