

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-511156

(P2008-511156A)

(43) 公表日 平成20年4月10日(2008.4.10)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22	D	3K107
C07D 219/02 (2006.01)	H05B 33/14	A	4C034
C07D 401/10 (2006.01)	C07D 219/02		4C063
C09K 11/06 (2006.01)	C07D 401/10		4J002
C08L 101/00 (2006.01)	C09K 11/06 690		

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-529723 (P2007-529723)	(71) 出願人	502202007 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国、ソウル、ヨンドゥンボ・ク、ヨ イド・トン、20
(86) (22) 出願日	平成17年9月23日 (2005. 9. 23)	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
(85) 翻訳文提出日	平成19年2月27日 (2007. 2. 27)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(86) 國際出願番号	PCT/KR2005/003170	(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
(87) 國際公開番号	W02006/080638	(74) 代理人	100107342 弁理士 横田 修孝
(87) 國際公開日	平成18年8月3日 (2006. 8. 3)	(74) 代理人	100109841 弁理士 堅田 健史
(31) 優先権主張番号	10-2004-0077214		
(32) 優先日	平成16年9月24日 (2004. 9. 24)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】新しい有機発光素子材料およびこれを用いた有機発光素子 (7)

(57) 【要約】

本発明は、第1電極、発光層、1層以上の有機物層および第2電極を積層した形態で含む有機発光素子であって、前記有機物層中の1層以上が下記化学式1の化合物、または、この化合物に熱硬化性または光硬化性の官能基が導入された化合物を用いた有機発光素子を提供する。

【特許請求の範囲】

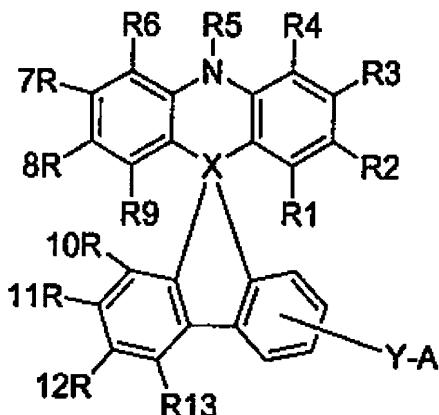
【請求項 1】

第1電極と、発光層と、1層以上の有機物層と、及び第2電極とを備えてなる有機発光素子であって、

前記有機物層中の1層以上が下記化学式1の化合物、又は該化合物に熱硬化性若しくは光硬化性の官能基が導入された化合物を含んでなる、有機発光素子。

【化1】

[化学式1]



10

20

30

40

50

[前記化学式1において、

XはCまたはS iであり、

AはN Z 1 Z 2である。

Yは結合や2価の芳香族炭化水素；ニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基およびアミノ基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された2価の芳香族炭化水素；2価の複素環基；またはニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基およびアミノ基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された2価の複素環基であり、

Z 1 および Z 2 は各々独立的に、水素；炭素数1 - 20の脂肪族炭化水素；芳香族炭化水素；ニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素および複素環基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された芳香族炭化水素；芳香族炭化水素で置換されたシリコン基；複素環基；ニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素および複素環基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された複素環基；炭素数1 - 20の炭化水素または炭素数6 - 20の芳香族炭化水素で置換されたチオフェン基；または芳香族炭化水素で置換されたホウ素基であり、

R 1 ~ R 4 および R 6 ~ R 13 は、各々独立的に水素、置換または非置換されたアルキル基、置換または非置換されたアルコキシ基、置換または非置換されたアルケニル基、置換または非置換されたアリール基、置換または非置換されたアリールアミン基、置換または非置換された複素環基、アミノ基、ニトリル基、ニトロ基、ハロゲン基、アミド基、エステル基からなる群より選択され、ここで、これらは互いに隣接する基と脂肪族またはヘテロの縮合環を形成することができ、

R 5 は、水素、置換または非置換されたアルキル基、置換または非置換されたシクロアルキル基、置換または非置換されたアルケニル基、置換または非置換されたアリール基および置換または非置換された複素環基からなる群より選択され、

ここで、R 5 がアリール基または複素環基である場合、アリールまたは複素環基のオルト(orth o)の位置の炭素とR 4 またはR 6 は、O、S、NR、PR、C=O、CR'、SiRR'からなる群より選択される基と共に縮合環を形成することができ、ここでR およびR' は各々独立的に水素、置換または非置換されたアルキル基、置換または非

置換されたアルコキシ基、置換または非置換されたアルケニル基、置換または非置換されたアリール基、置換または非置換されたアリールアミン基、置換または非置換された複素環基、ニトリル基、アミド基またはエステル基からなる群より選択され、ここで、RとR'は縮合環を形成してスピロ化合物を形成することができるものである。】

【請求項2】

前記化学式1中、R5がアリール基または複素環基である、請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項3】

前記化学式1中、R5がアリール基または複素環基であり、前記アリールまたは複素環基のオルト(*ortho*)位置の炭素とR4またはR6はO、S、NR、PR、C=O、
10 CRR'、SiRR'(ここで、RおよびR'は化学式1で定義した通りである)からなる群より選択される基と共に縮合環を形成するものである、請求項2に記載の有機発光素子。

【請求項4】

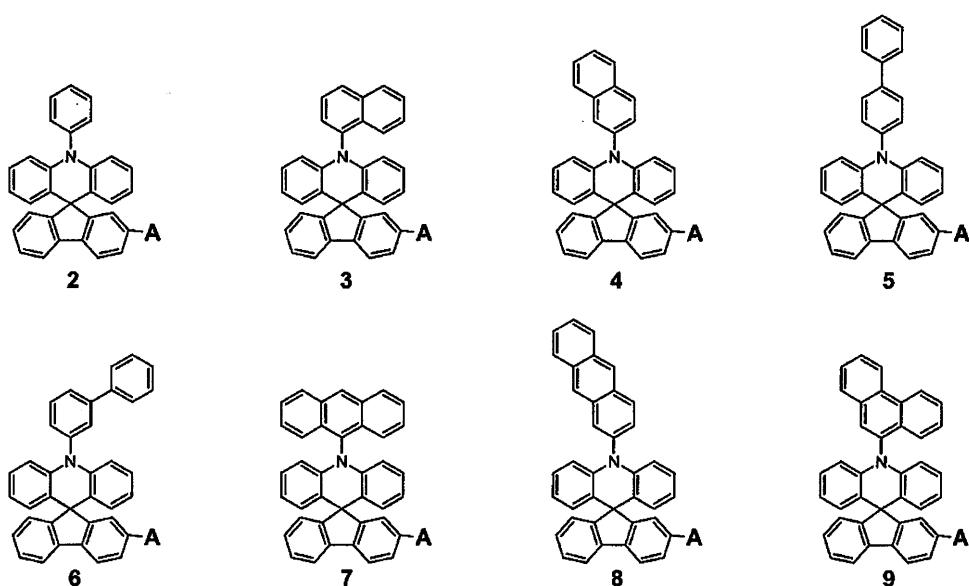
前記化学式1の化合物が、下記化学式2～化学式119中のいずれか一つの化合物である、請求項1に記載の有機発光素子。

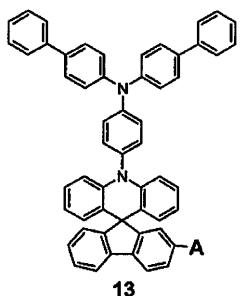
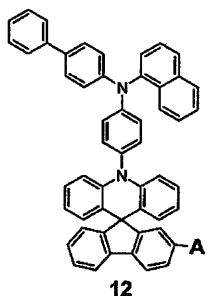
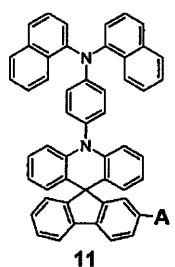
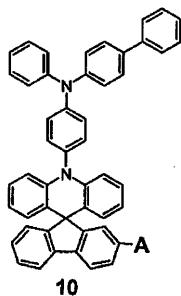
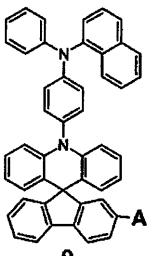
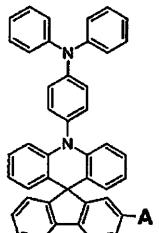
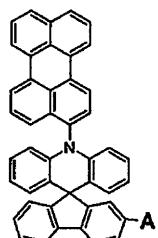
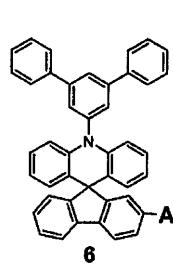
【化2】

[化学式2～化学式119]

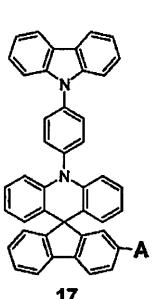
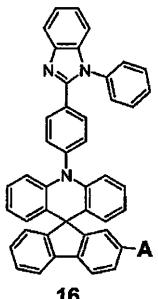
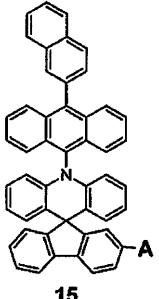
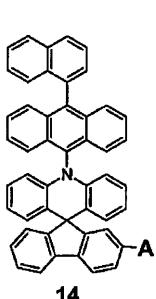
10

20

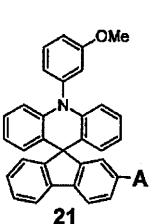
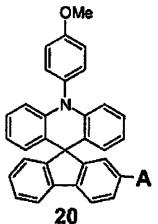
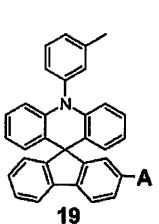
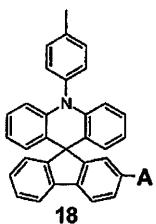




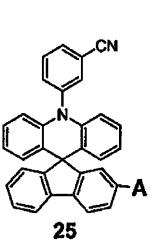
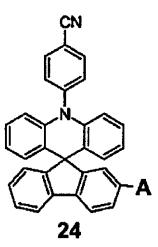
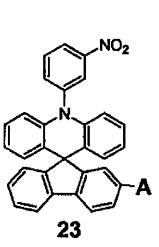
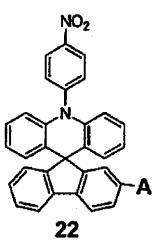
10

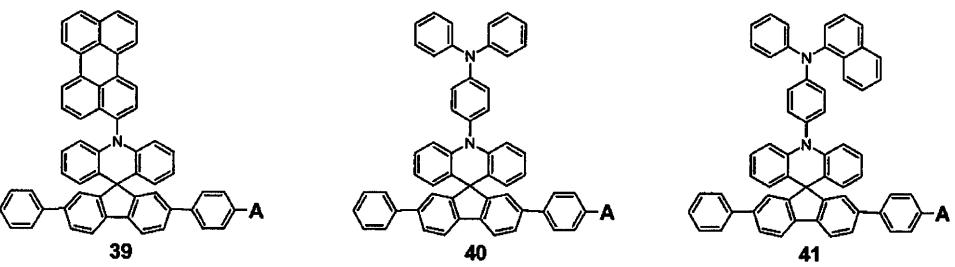
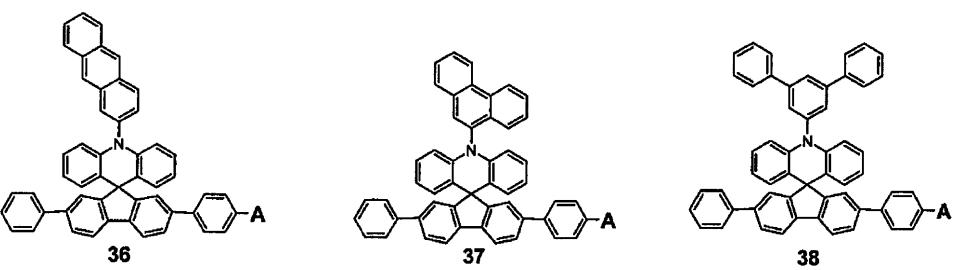
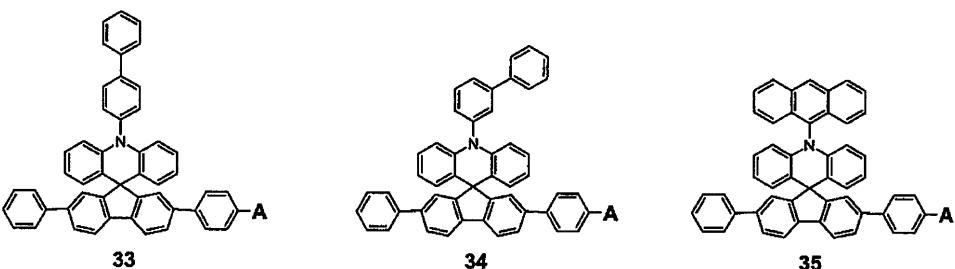
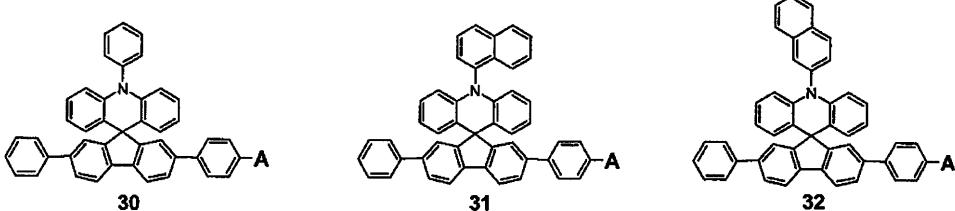
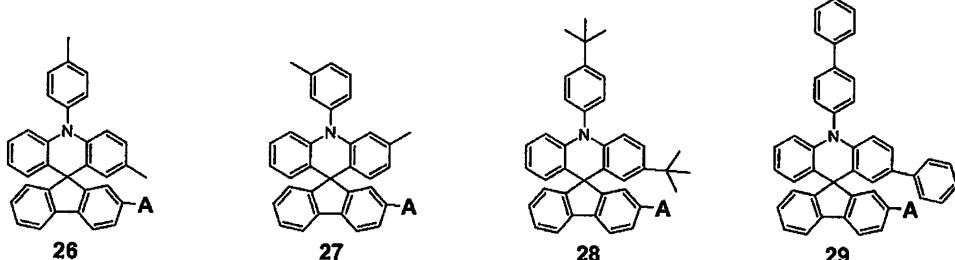


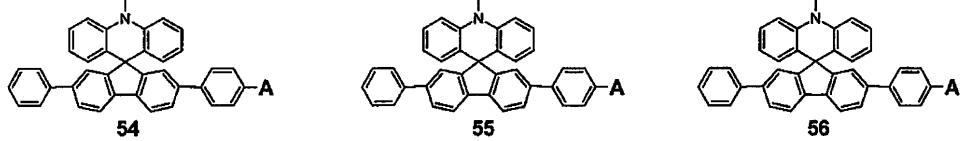
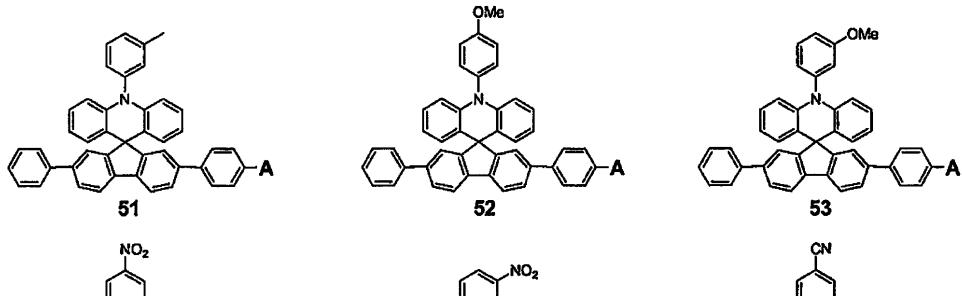
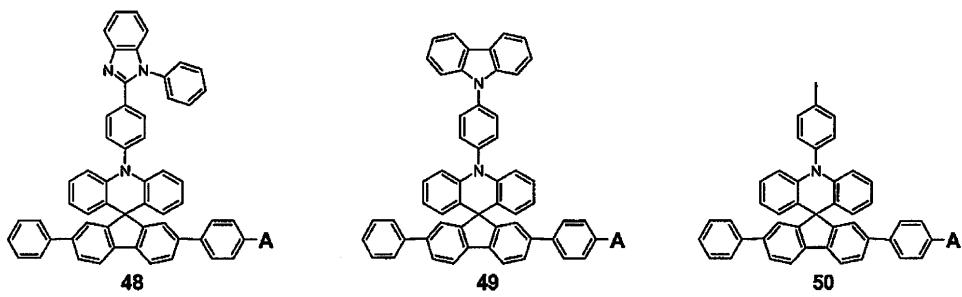
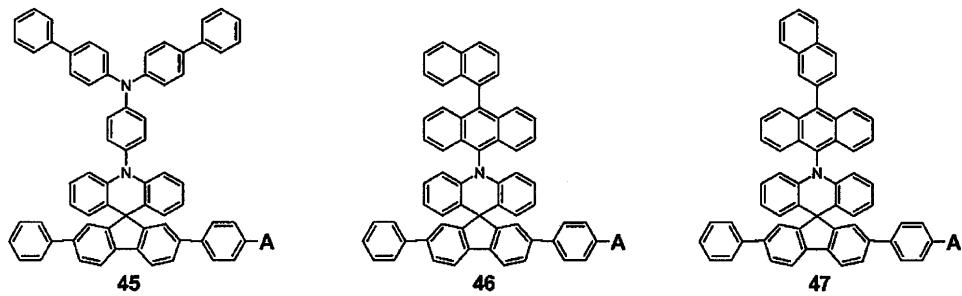
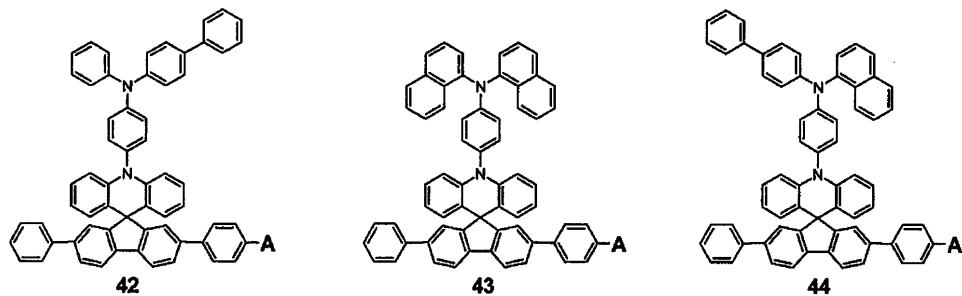
20



30



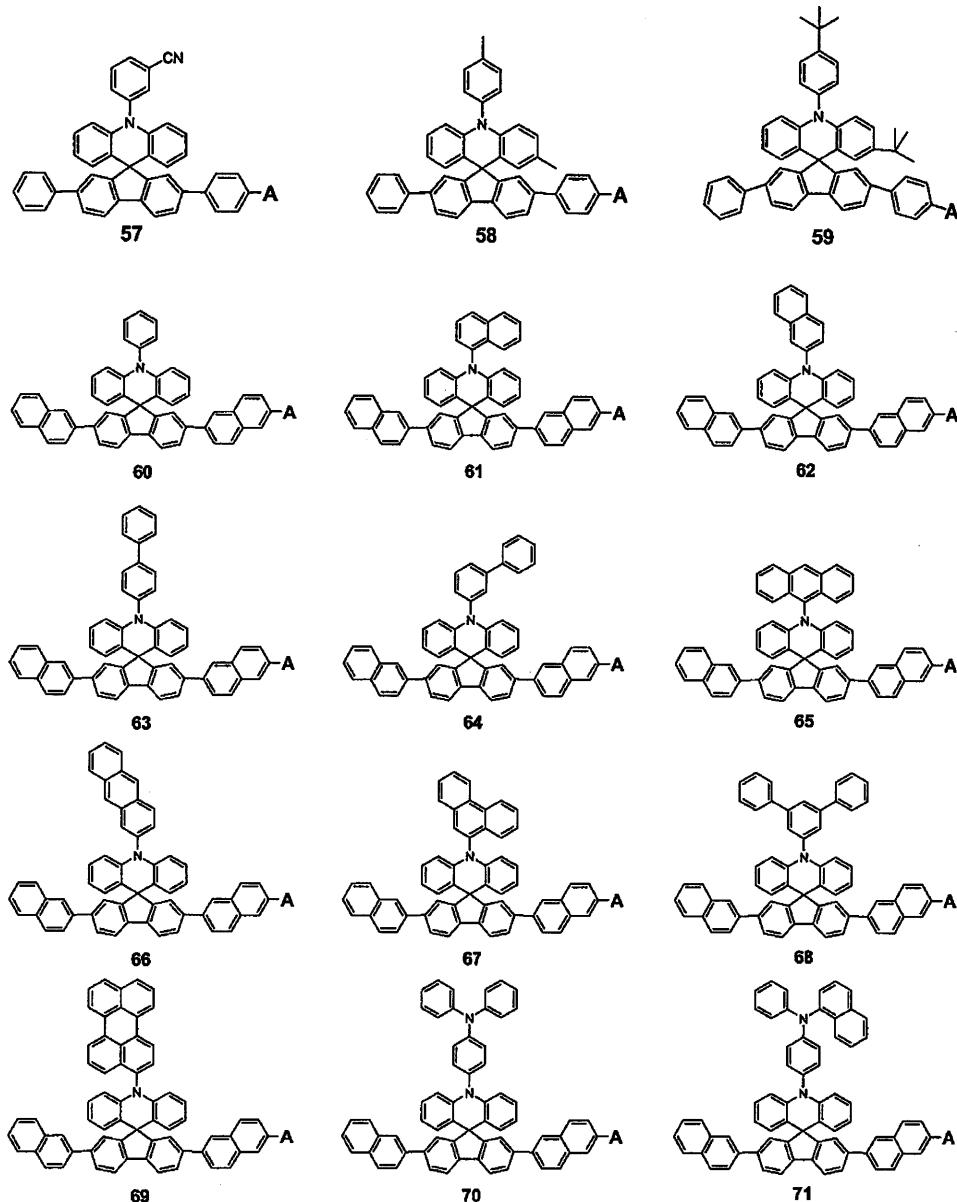


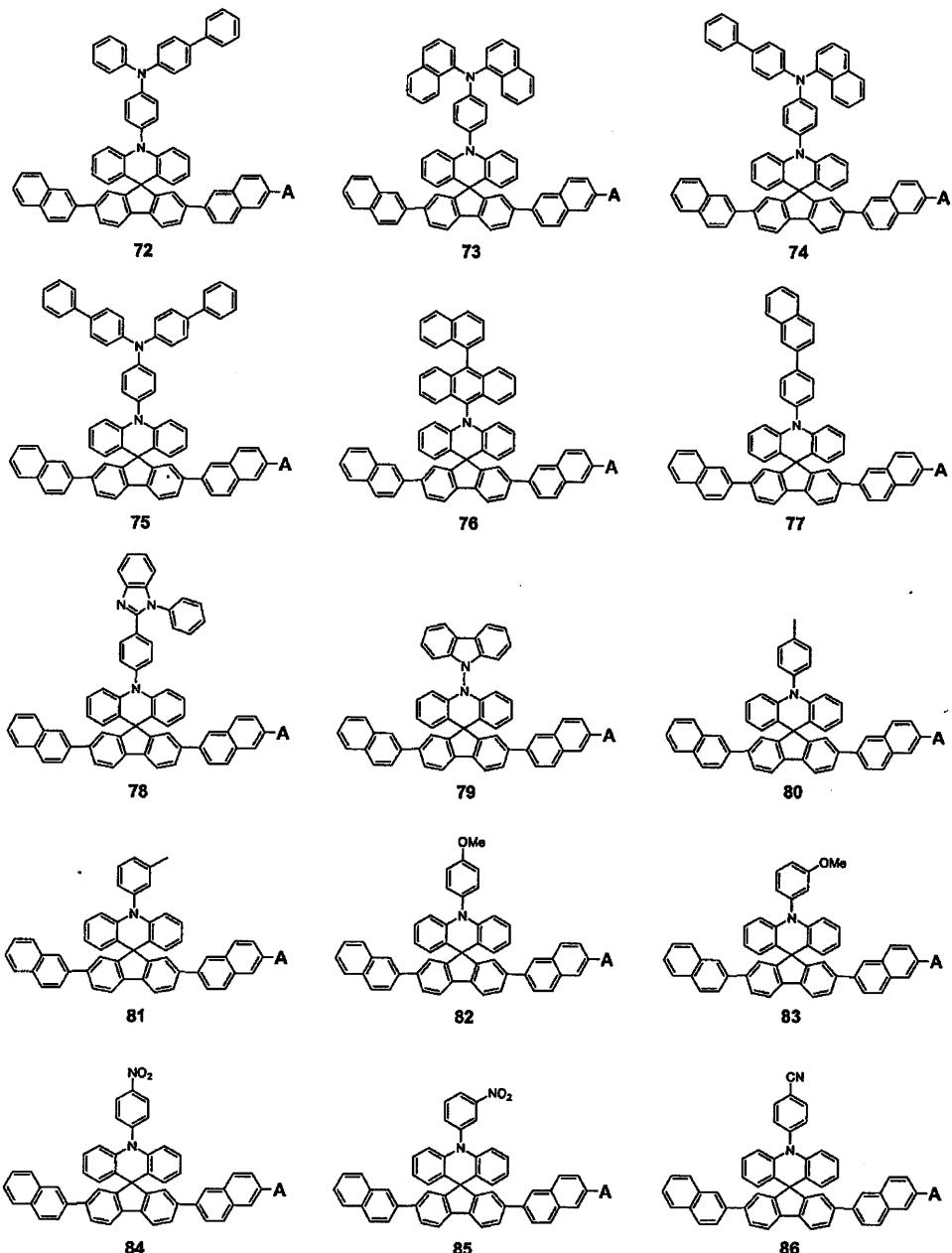


10

20

30

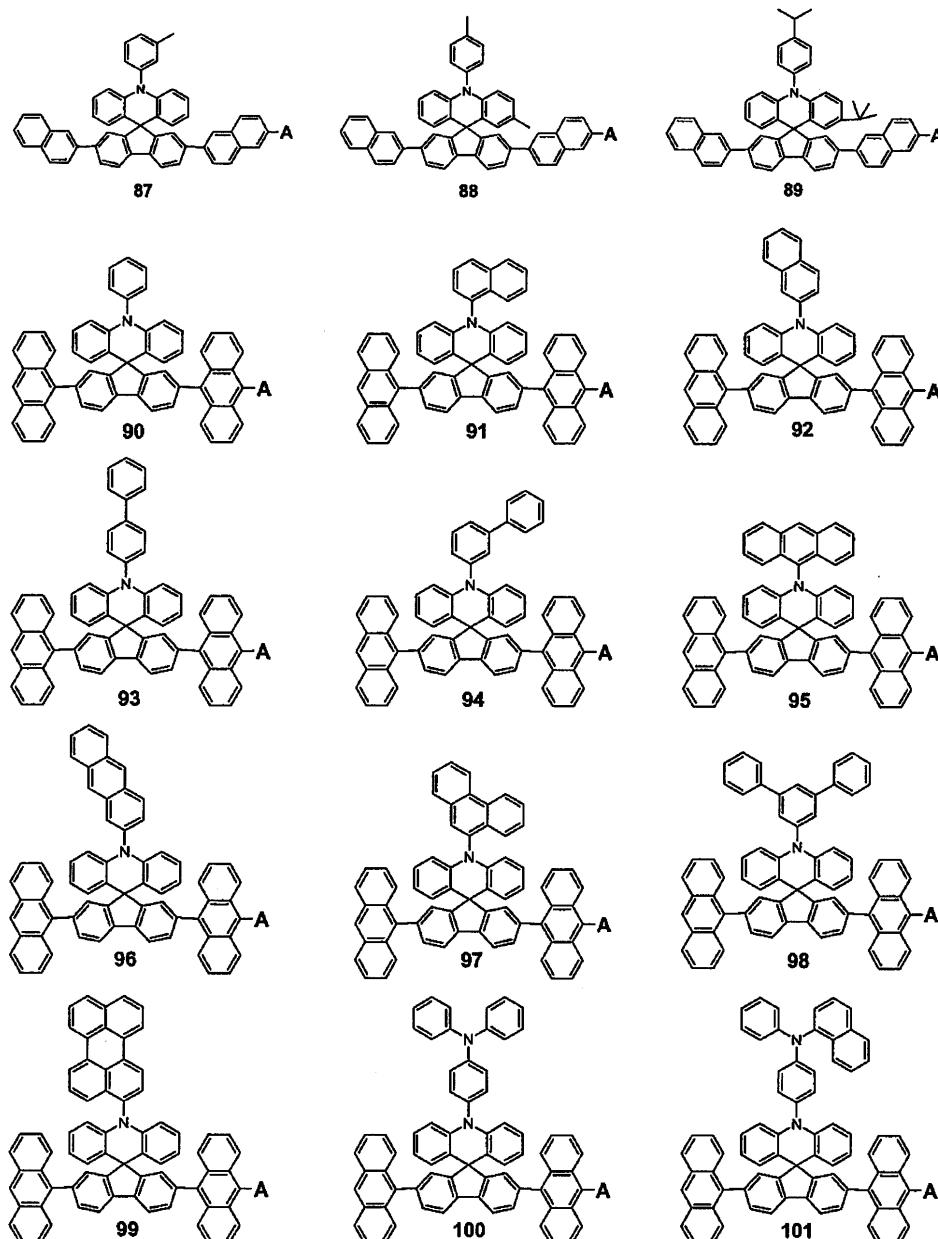




10

20

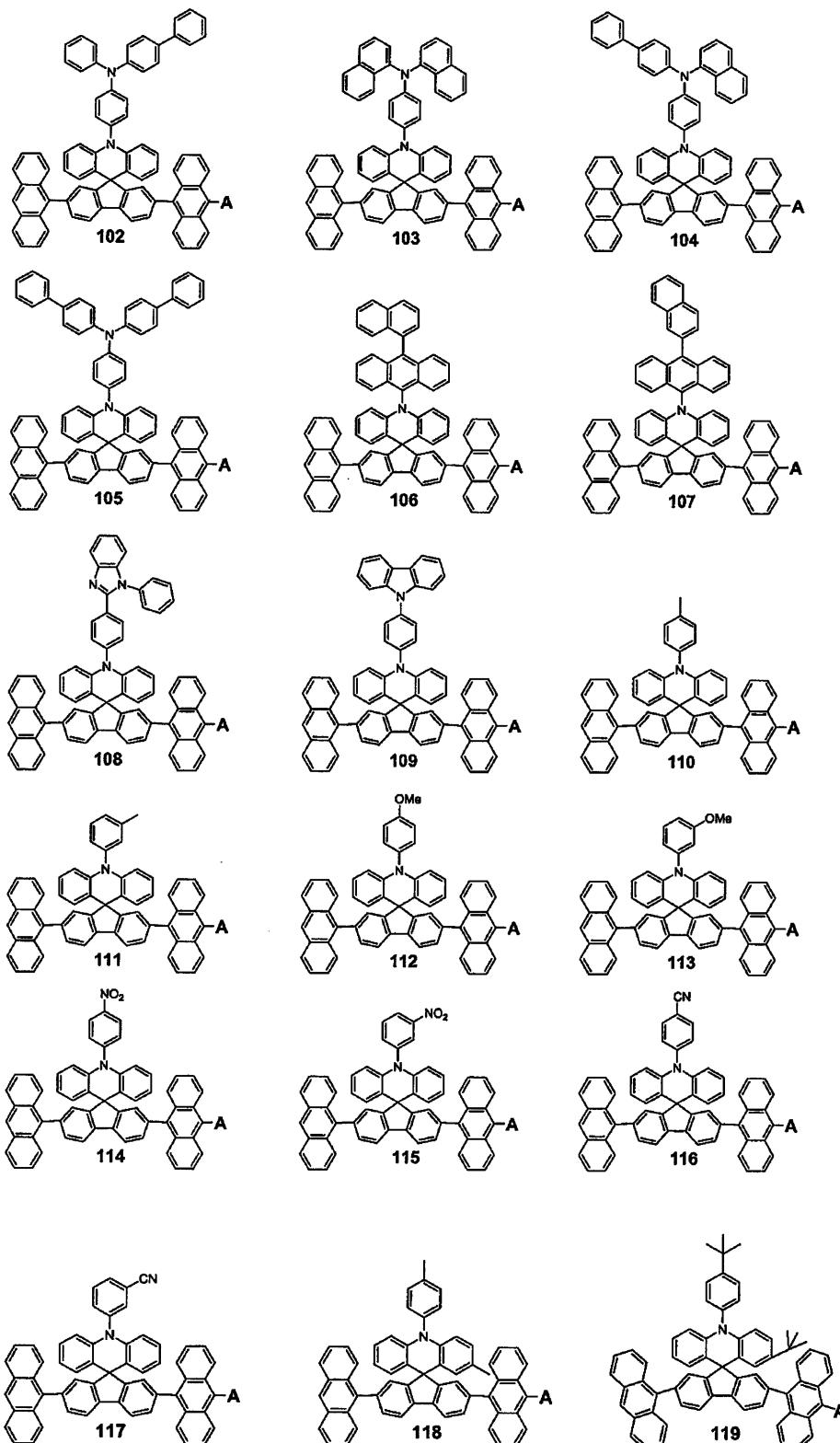
30



10

20

30

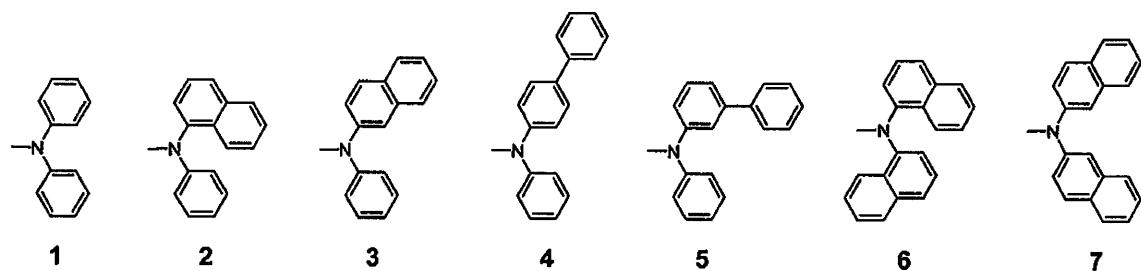


[上記化学式において、Aは請求項1で定義されたのと同様である。]

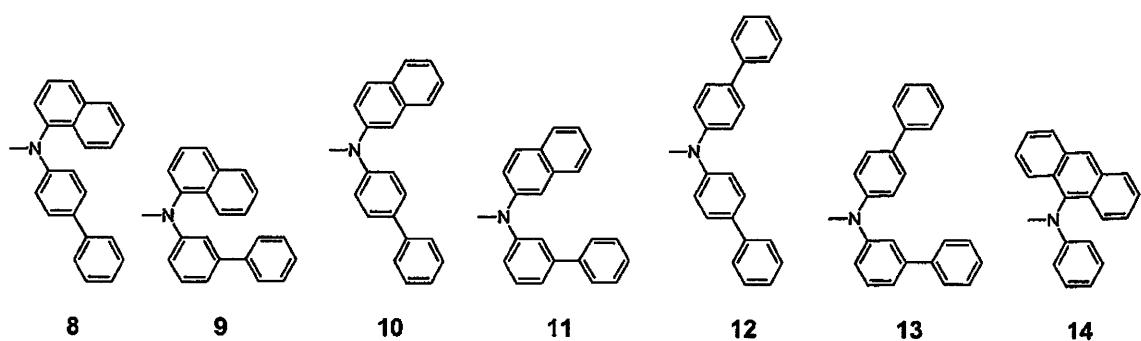
【請求項5】

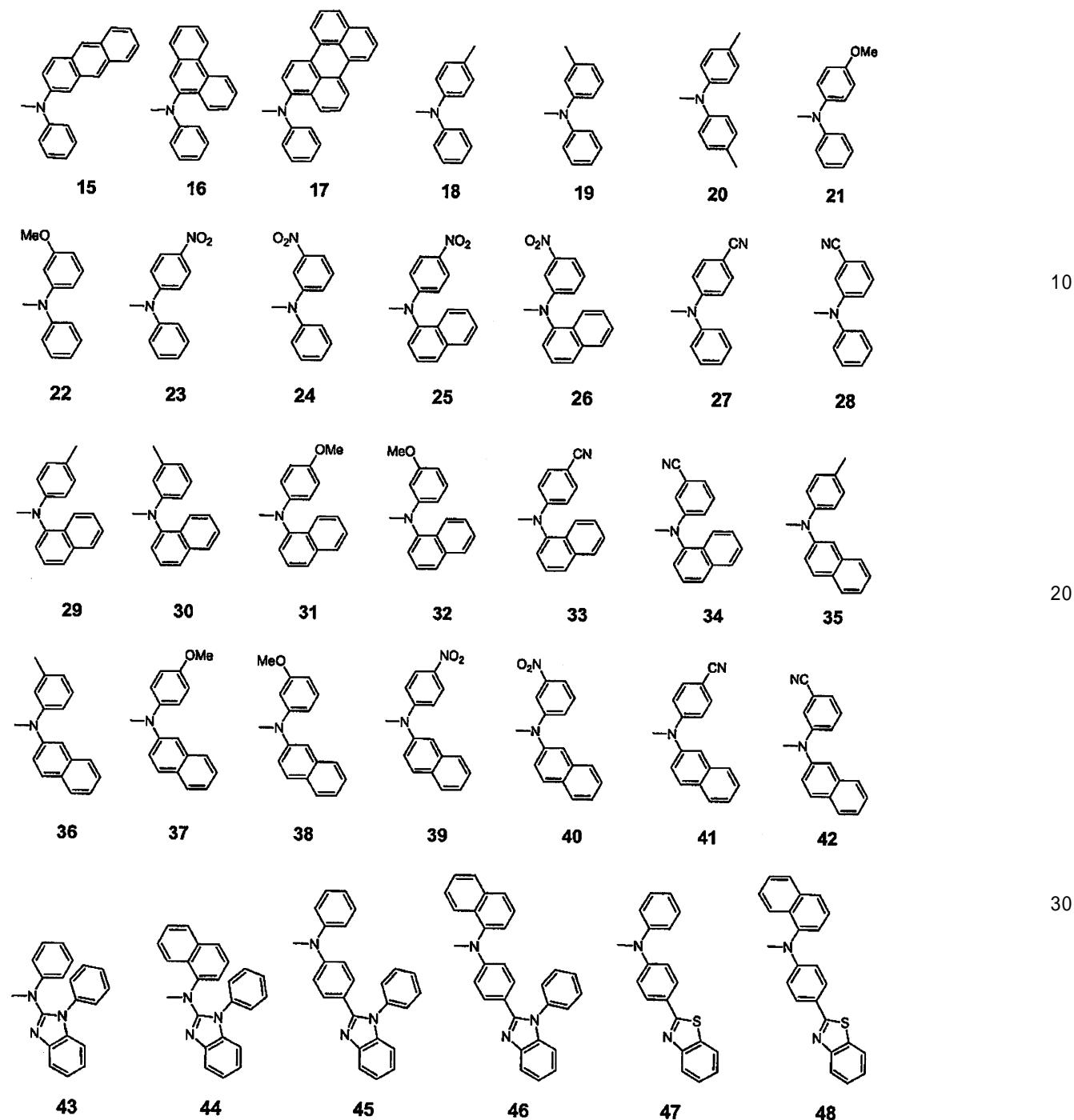
Aが下記の基のうち一つである、請求項4に記載の有機発光素子。

【化 3】



10

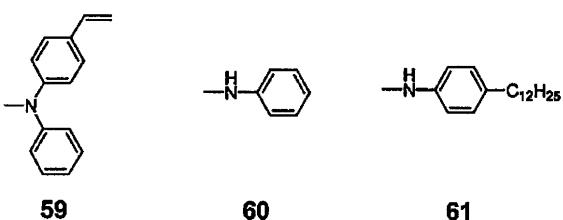
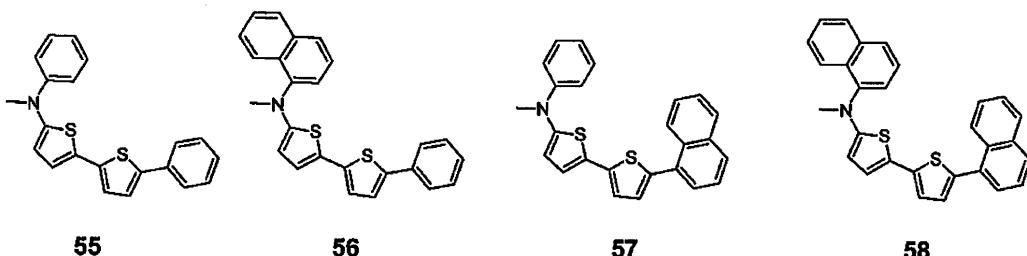
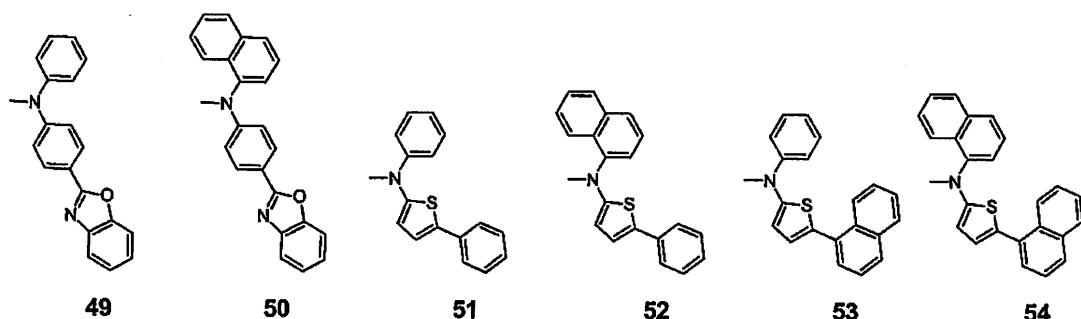




10

20

30



10

20

30

40

50

【請求項 6】

前記有機物層が正孔輸送層を含んでなり、該正孔輸送層が前記化学式1の化合物、又は該化合物に熱硬化性若しくは光硬化性の官能基が導入された化合物を含んでなる、請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項 7】

前記有機物層が正孔注入層を含んでなり、該正孔注入層が前記化学式1の化合物、又は該化合物に熱硬化性若しくは光硬化性の官能基が導入された化合物を含んでなる、請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項 8】

前記有機物層が正孔注入と正孔輸送を同時に兼ね備えて成る層を含み、該層が前記化学式1の化合物、又は該化合物に熱硬化性若しくは光硬化性の官能基が導入された化合物を含んでなる、請求項1に記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機発光素子の寿命、効率、電気化学的安定性および熱的安定性を大きく向上させることができる新規化合物が有機化合物層に含まれていて有機発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機発光現象は、特定有機分子の内部プロセスによって、電流が可視光に転換される例の1つである。有機発光現象の原理は次の通りである。陽極と陰極の間に有機物層を位置させた時、二つの電極の間に電圧をかけるようになれば、陰極と陽極から各々電子と正孔とが有機物層に注入される。有機物層に注入された電子と正孔とは再結合してエキシトンを形成し、このエキシトンが再び底状態に落ちながら光が出るようになる。このような原理を用いる有機発光素子は、一般的に陰極と陽極およびその間に位置する有機物層、例え

ば正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層を含む有機物層で構成することができる。

【0003】

有機発光素子で用いられる物質としては、純粋有機物質または有機物質と金属とが錯体をなす錯化合物が大部分を占めており、用途により正孔注入物質、正孔輸送物質、発光物質、電子輸送物質、電子注入物質などに区分することができる。ここで、正孔注入物質や正孔輸送物質としては、p - タイプの性質を有する有機物質、すなわち容易に酸化がなされ、酸化時に電気化学的に安定した状態を有する有機物が主に用いられている。一方、電子注入物質や電子輸送物質としては、n - タイプの性質を有する有機物質、すなわち容易に還元がなされ、還元時に電気化学的に安定した状態を有する有機物が主に用いられている。発光層物質としては、p - タイプの性質とn - タイプの性質を同時に有する物質、すなわち酸化と還元状態でどちらにも安定した形態を有する物質が望ましく、エキシトンが形成された時に、これを光に転換する発光効率の高い物質が好ましい。

10

【0004】

上記にて言及した以外に、有機発光素子で用いられる物質は次のような性質をさらに有することが好ましい。

【0005】

第1に、有機発光素子で用いられる物質は、熱的安定性に優れていることが好ましい。有機発光素子内では電荷の移動によるジュール熱が発生するためである。現在、正孔輸送層物質として主に用いられるN P Bは、ガラス遷移温度が100 以下の値を有するため、高い電流を必要とする有機発光素子では用いることが難しいという問題がある。

20

【0006】

第2に、低電圧駆動可能な高効率の有機発光素子を得るためにには、有機発光素子内に注入された正孔または電子が円滑に発光層に伝えられると同時に、注入された正孔と電子とが発光層の外に抜け出さないようにしなければならない。このため、有機発光素子に用いられる物質は、適切なバンドギャップとHOMOまたはLUMOエネルギー準位を有しなければならない。現在、溶液塗布法によって製造される有機発光素子において、正孔輸送物質として用いられるP E D O T : P S Sの場合、発光層物質として用いられる有機物のLUMOエネルギー準位に比べてLUMOエネルギー準位が低いため、高効率で、かつ長寿命の有機発光素子の製造に困難がある。

30

【0007】

その他にも、有機発光素子で用いられる物質は、化学的安定性、電荷移動度、電極や隣接した層との界面特性などに優れている必要がある。すなわち、有機発光素子で用いられる物質は、水分や酸素による物質の変形が少ない必要がある。また、適切な正孔または電子移動度を有することによって有機発光素子の発光層で正孔と電子の密度が均衡をなすようにしてエキシトン形成を極大化できる必要がある。そして、素子の安定性のために金属または金属酸化物を含む電極との界面を良くできる必要がある。

【0008】

したがって、当技術分野では前記のような要件を備えた有機物を含む有機発光素子の開発が求められている。

40

【技術的課題】

【0009】

ここで、本発明者らは、有機発光素子で使用可能な物質として要求される条件、例えば適切なエネルギー準位、電気化学的安定性および熱的安定性などを満足させることができ、置換基により有機発光素子で要求される多様な役割をすることができる化学構造を有するフルオレン誘導体を含む有機発光素子を提供することを目的とする。

【技術的解決方法】

【0010】

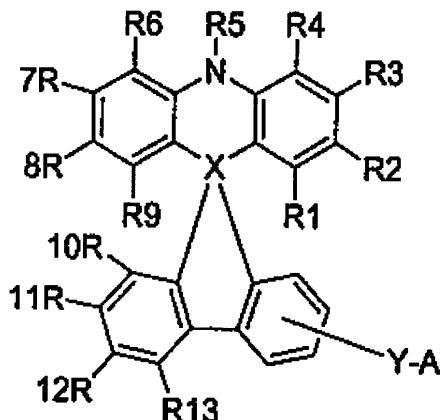
第1電極、発光層をはじめとする1層以上からなる有機物層および第2電極を順次積層した形態を含む有機発光素子において、前記有機物層のうち、1層以上が化学式1の化合

50

物、またはこの化合物に熱硬化性または光硬化性の官能基が導入された化合物を含む有機発光素子を提供する。

【化1】

[化学式1]



前記化学式1において、
XはCまたはS_iであり、
AはN_{Z1}Z₂である。

【0011】

Yは結合や2価の芳香族炭化水素；ニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基およびアミノ基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された2価の芳香族炭化水素；2価の複素環基；またはニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基およびアミノ基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された2価の複素環基であり、

Z₁およびZ₂は各々独立的に、水素；炭素数1-20の脂肪族炭化水素；芳香族炭化水素；ニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素および複素環基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された芳香族炭化水素；芳香族炭化水素で置換されたシリコン基；複素環基；ニトロ、ニトリル、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素および複素環基からなる群より選択される1つ以上の置換基で置換された複素環基；炭素数1-20の炭化水素または炭素数6-20の芳香族炭化水素で置換されたチオフェン基；または芳香族炭化水素で置換されたホウ素基であり、

R₁～R₄およびR₆～R₁₃は、各々独立的に水素、置換または非置換されたアルキル基、置換または非置換されたアルコキシ基、置換または非置換されたアルケニル基、置換または非置換されたアリール基、置換または非置換されたアリールアミン基、置換または非置換された複素環基、アミノ基、ニトリル基、ニトロ基、ハロゲン基、アミド基、エステル基からなる群より選択され、ここで、これらは互いに隣接する基と脂肪族またはヘテロの縮合環を形成することができ、

R₅は、水素、置換または非置換されたアルキル基、置換または非置換されたシクロアルキル基、置換または非置換されたアルケニル基、置換または非置換されたアリール基および置換または非置換された複素環基からなる群より選択され、

ここで、R₅がアリール基または複素環基である場合、アリールまたは複素環基のオルト(orth o)の位置の炭素とR₄またはR₆は、O、S、NR、PR、C=O、CRR'、SiRR'からなる群より選択される基と共に縮合環を形成することができ、ここでR₁およびR₂は各々独立的に水素、置換または非置換されたアルキル基、置換または非置換されたアルコキシ基、置換または非置換されたアルケニル基、置換または非置換されたアリール基、置換または非置換されたアリールアミン基、置換または非置換された複素環基を形成することができる。

10

20

30

40

50

環基、ニトリル基、アミド基またはエステル基からなる群より選択され、ここで、RとR'は縮合環を形成してスピロ化合物を形成することができる。

【0012】

上記の化学式1の置換基を詳細に説明すれば次の通りである。

【0013】

前記化学式1の置換基であるZ1およびZ2において、前記芳香族炭化水素の例としては、フェニル、ビフェニル、テルフェニルなどの単環式芳香族環およびナフチル、アントラセニル、ビレニル、ペリレニルなどの多環式芳香族環などを挙げることができる。前記ヘテロ芳香族化合物の例としては、チオフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ピリジル、ピリダジン、ピラジン、キノリン、イソキノリンなどがある。
10

【0014】

前記炭素数1～20の脂肪族炭化水素は、直鎖脂肪族炭化水素と分枝鎖脂肪族炭化水素、飽和脂肪族炭化水素と不飽和脂肪族炭化水素とをすべて含む。これらの例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、iso-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基；スチリルと同じ二重結合を持つアルケニル基；およびアセチレン基のような三重結合を持つアルキニル基がある。

【0015】

前記化学式1のR1～R13中のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基は、炭素数は特に限定されないが、1～20であることが好ましい。
20

【0016】

化合物中に含まれているアルキル基の長さは、化合物の共役長さには影響を及ぼさないで、但し付隨的に化合物の有機発光素子への適用方法、例えば真空蒸着法または溶液塗布法の適用に影響を及ぼすことができる。

【0017】

前記化学式1のR1～R13中のアリール基の例としては、フェニル基、ビフェニル基、テルフェニル基、スチルベンなどの単環式芳香族およびナフチル基、アントラセニル基、フェナトレン基、ビレニル基、ペリレニル基などの多環式芳香族環などがあるが、これらだけに限定されるものではない。
30

【0018】

前記化学式1のR1～R13中のアリールアミン基の例としては、ジフェニルアミン基、ジナフチルアミン基、ジビフェニルアミン基、フェニルナフチルアミン基、フェニルジフェニルアミン基、ジトリルアミン基、フェニルトリルアミン基、カルバゾール基、トリフェニルアミン基などがあるが、これらだけに限定されるものではない。

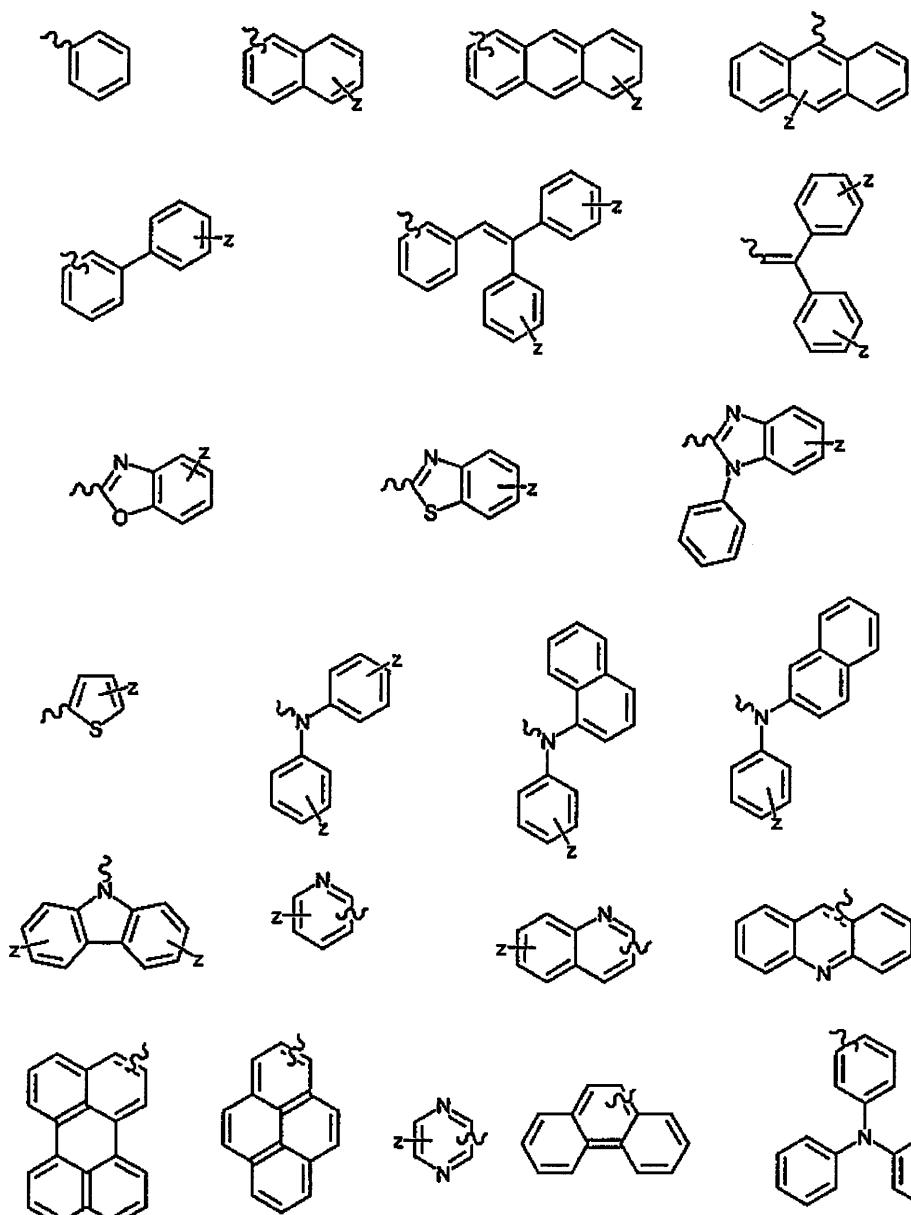
【0019】

前記化学式1のR1～R13中の複素環基の例としては、チオフェン基、フラン基、ピロール基、イミダゾール基、チアゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、トリアゾール基、ピリジル基、ピラジン基、キノリニル基、イソキノリン基、アクリジン基などがあるが、これらだけに限定されるものではない。
40

【0020】

前記例の他に、前記化学式1のR1～R13中のアルケニル基、アリール基、アリールアミン基、複素環基の具体的な例としては、下記化学式で示した例があるが、これらだけに限定されるものではない。

【化2】



前記化学式において、Zは水素、炭素数1～20の脂肪族炭化水素、アルコキシ基、アリールアミン基、アリール基、複素環基、ニトリル基、アセチレン基などからなる群より選択される基である。前記Z中のアリールアミン基、アリール基、複素環基の具体的な例としては、前述したR1～R13の置換基に記載した例がある。

【0021】

本発明の1つの好ましい実施様態において、前記化学式1中のR5がアリール基または複素環基である。

【0022】

本発明のまた1つの好ましい実施様態において、前記化学式1中のR5がアリール基または複素環基であり、前記アリールまたは複素環基のオルト(orth)位置の炭素とR4またはR6はO、S、NR、PR、C=O、CRR'、SiRR'(ここで、RおよびR'は化学式1で定義した通りである)からなる群より選択される基と共に縮合環を形成することができる。

【0023】

本発明のまた一つの好ましい実施様態において、前記化学式1中R5がアリール基または複素環基であり、前記アリールまたは複素環基のオルト(orth)位置の炭素とR

4 および前記アリールまたは複素環基のオルト (o r t h o) 位置の炭素と R₆ は、O、S、N R、P R、C = O、C R R'、S i R R' (ここで、R および R' は化学式 1 で定義した通りである) からなる群より選択される基と共に縮合環を形成することができる。

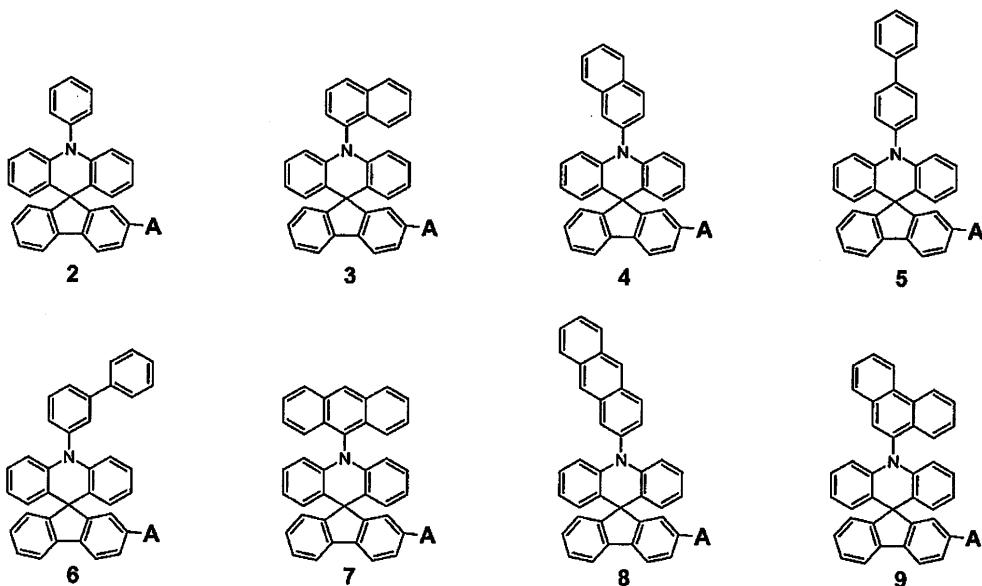
【0024】

本発明のまた 1 つの好ましい実施態様において、前記化学式 1 の化合物の例として下記化学式 2 ~ 化学式 119 化合物がある。しかし、下記化学式の化合物は本発明の理解を助けるためのものであって、これらによって本発明の範囲が限定されるものではない。

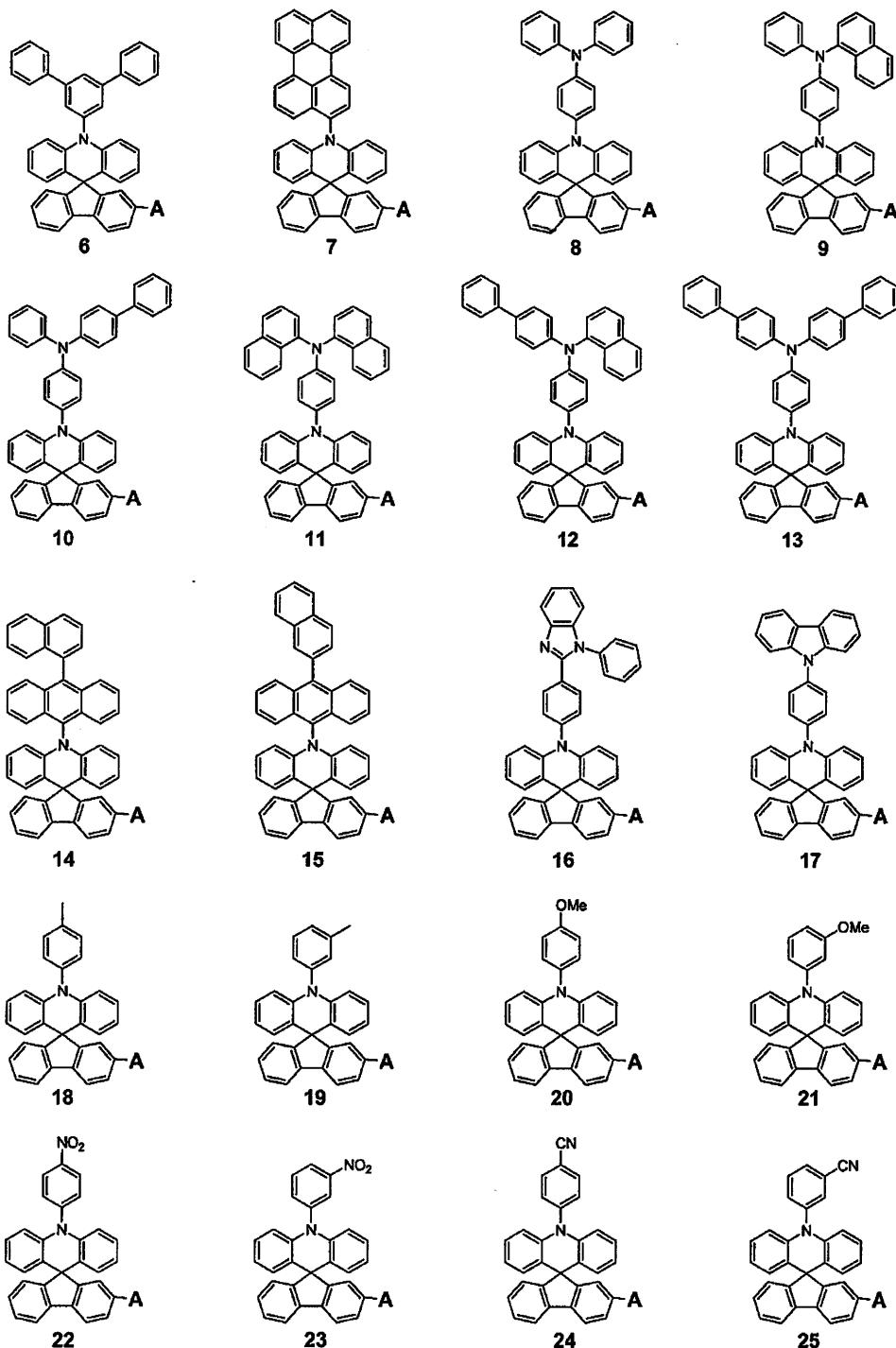
【化 3】

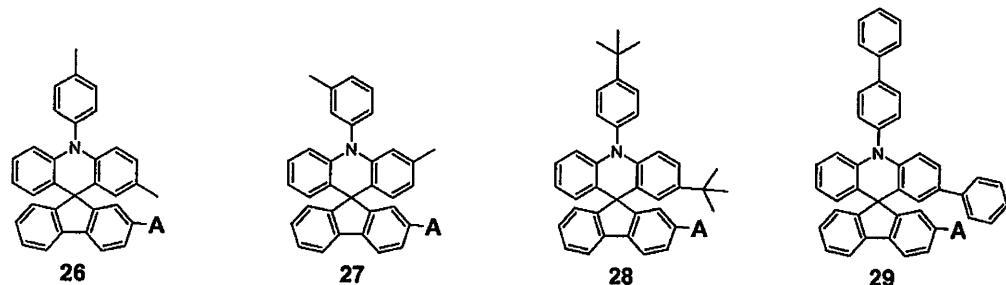
[化学式 2 ~ 化学式 119]

10

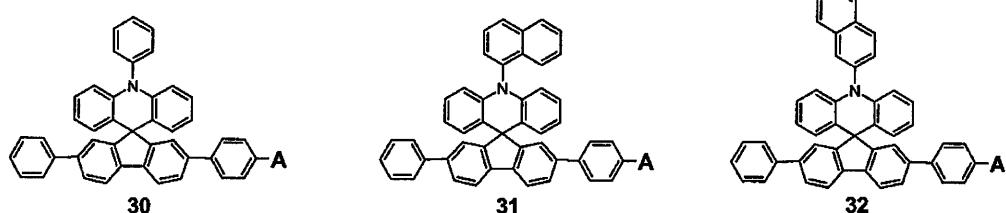


20

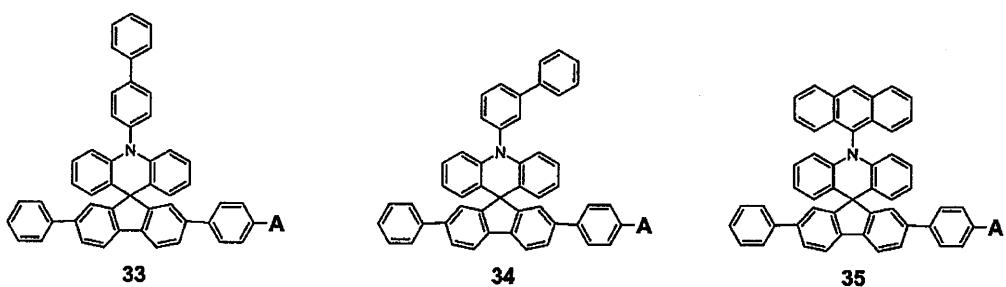




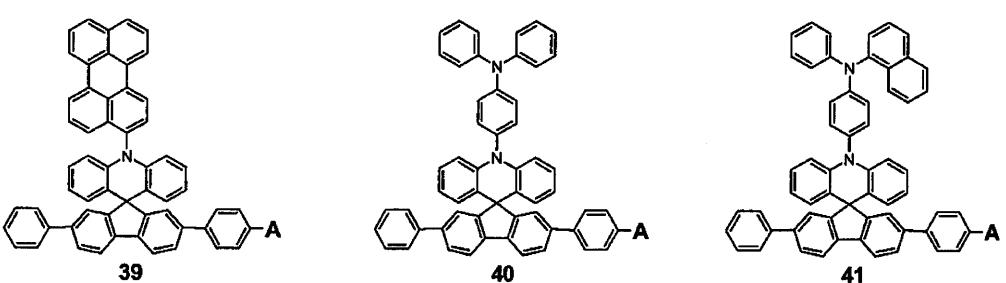
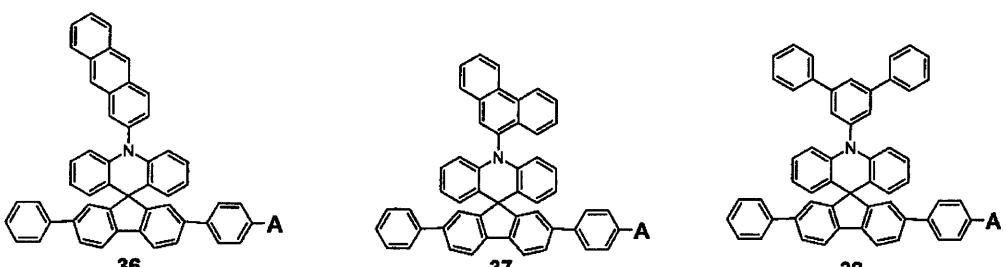
10

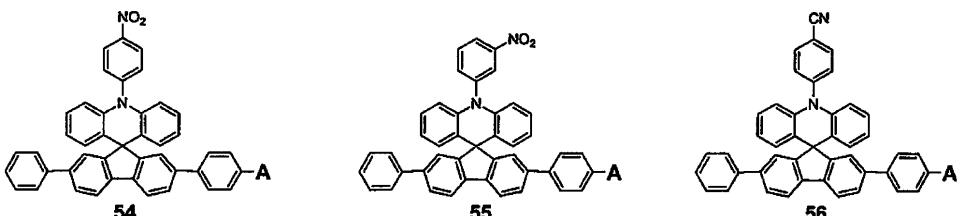
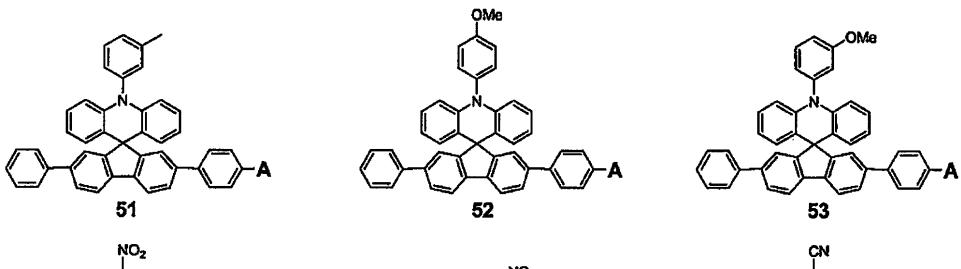
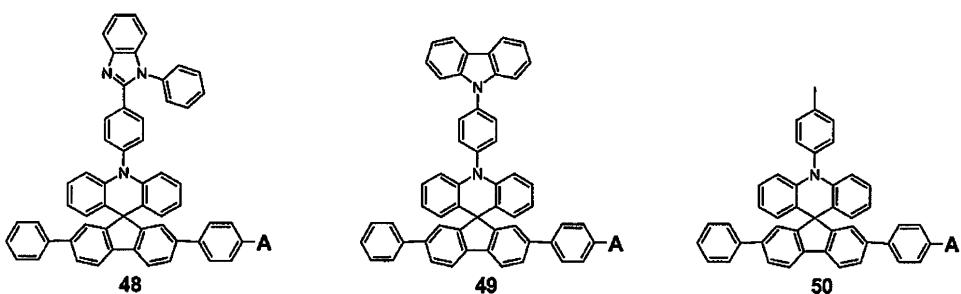
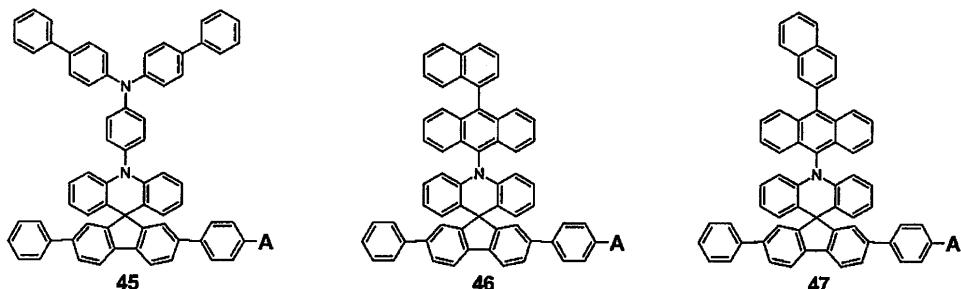
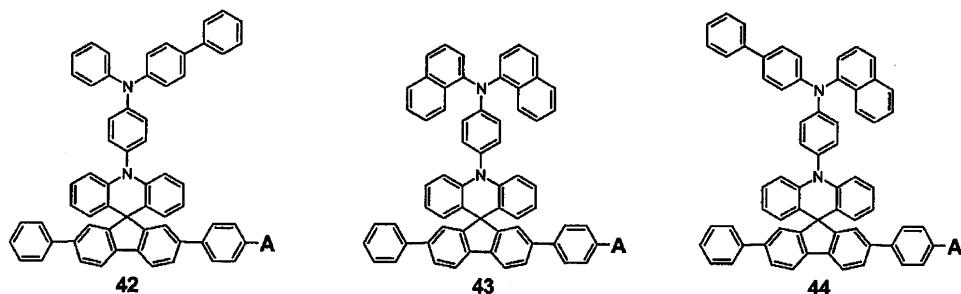


20



30

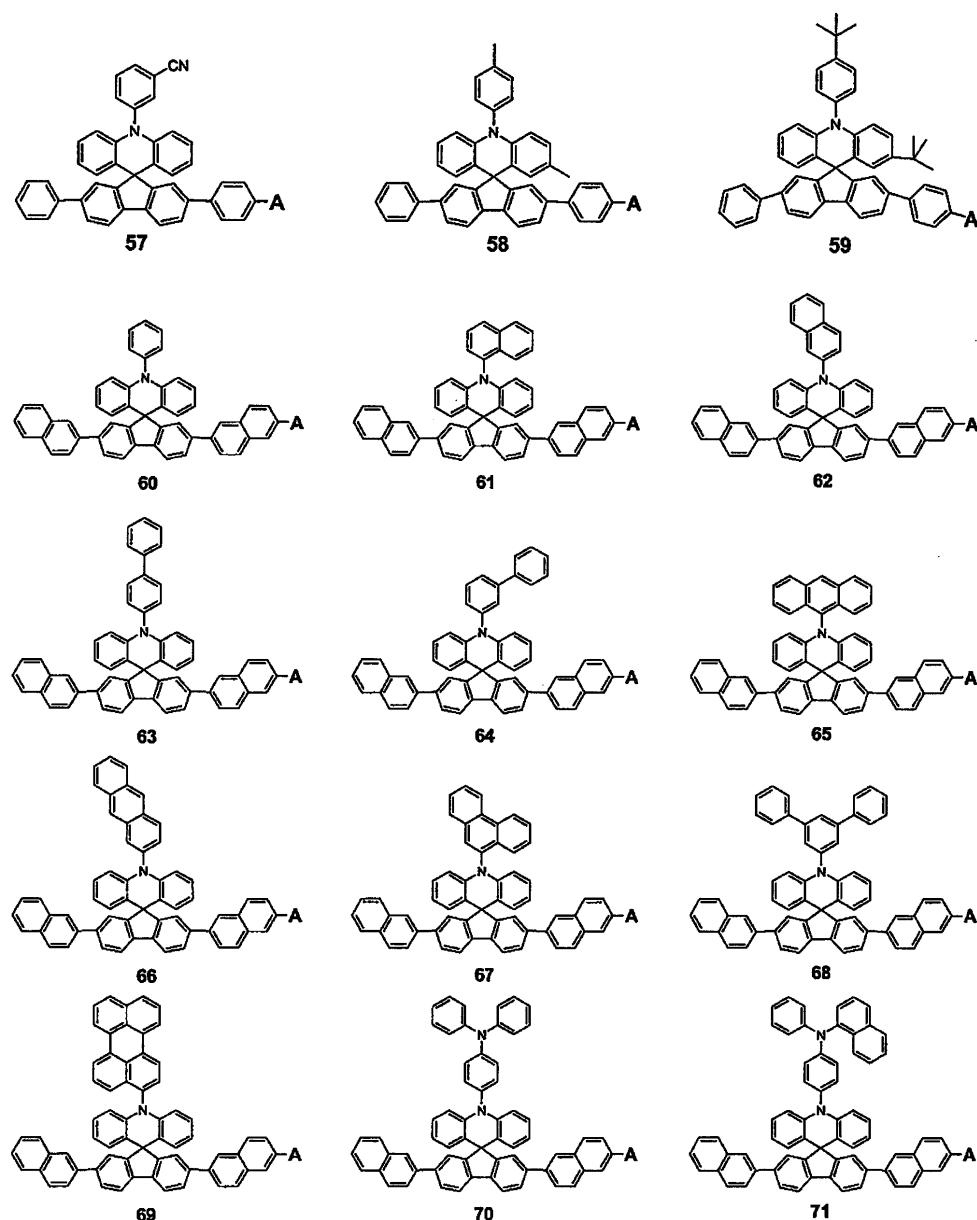


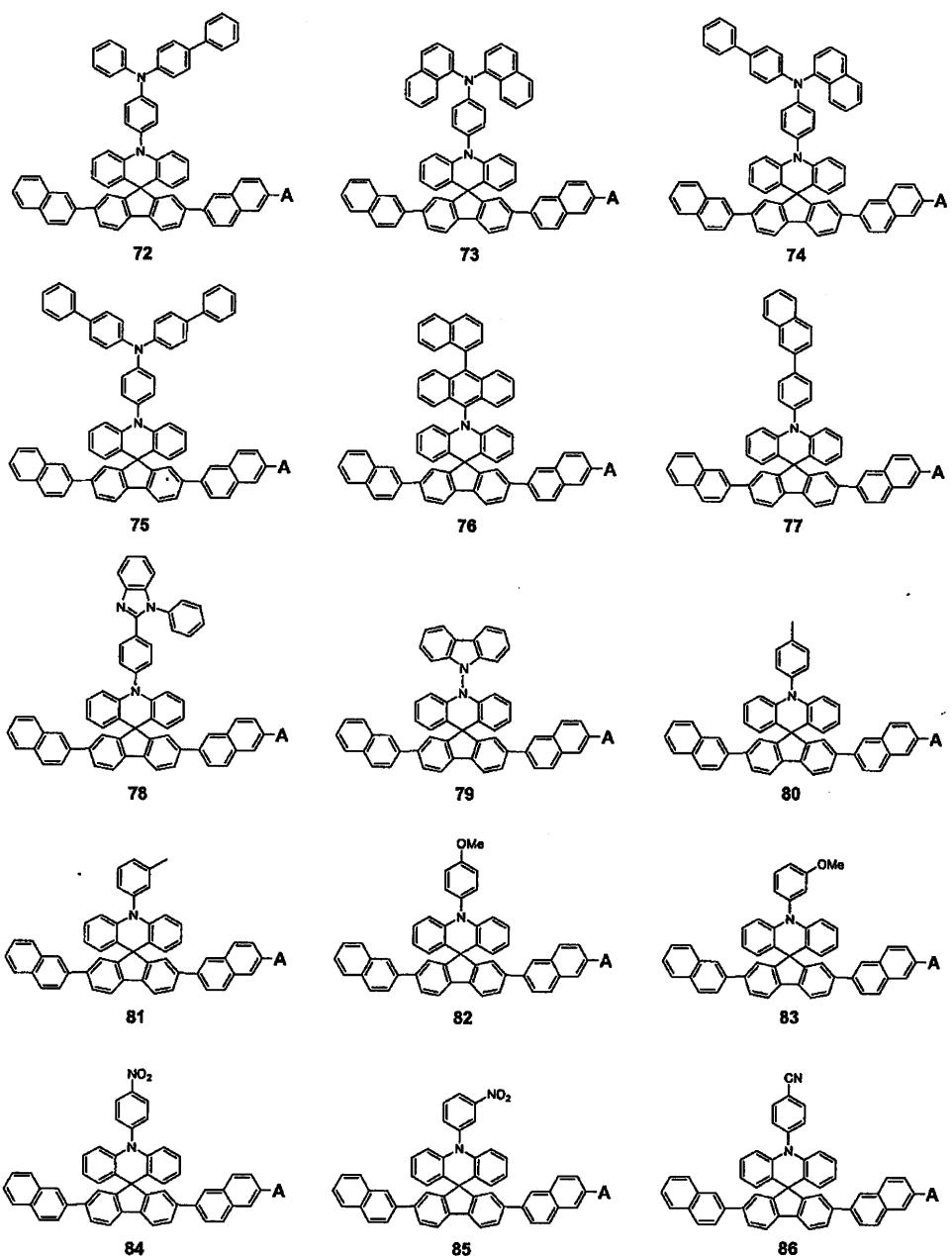


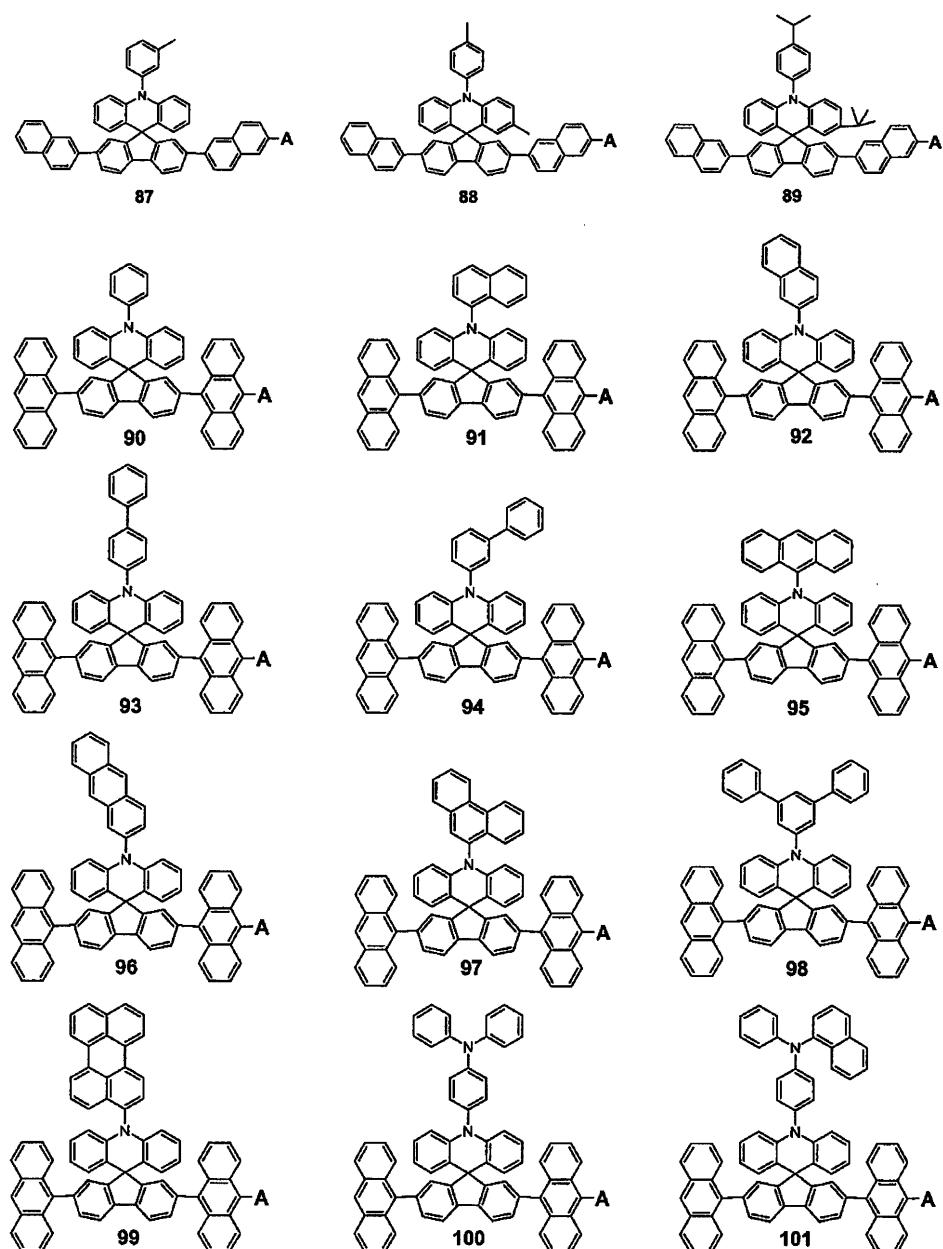
10

20

30



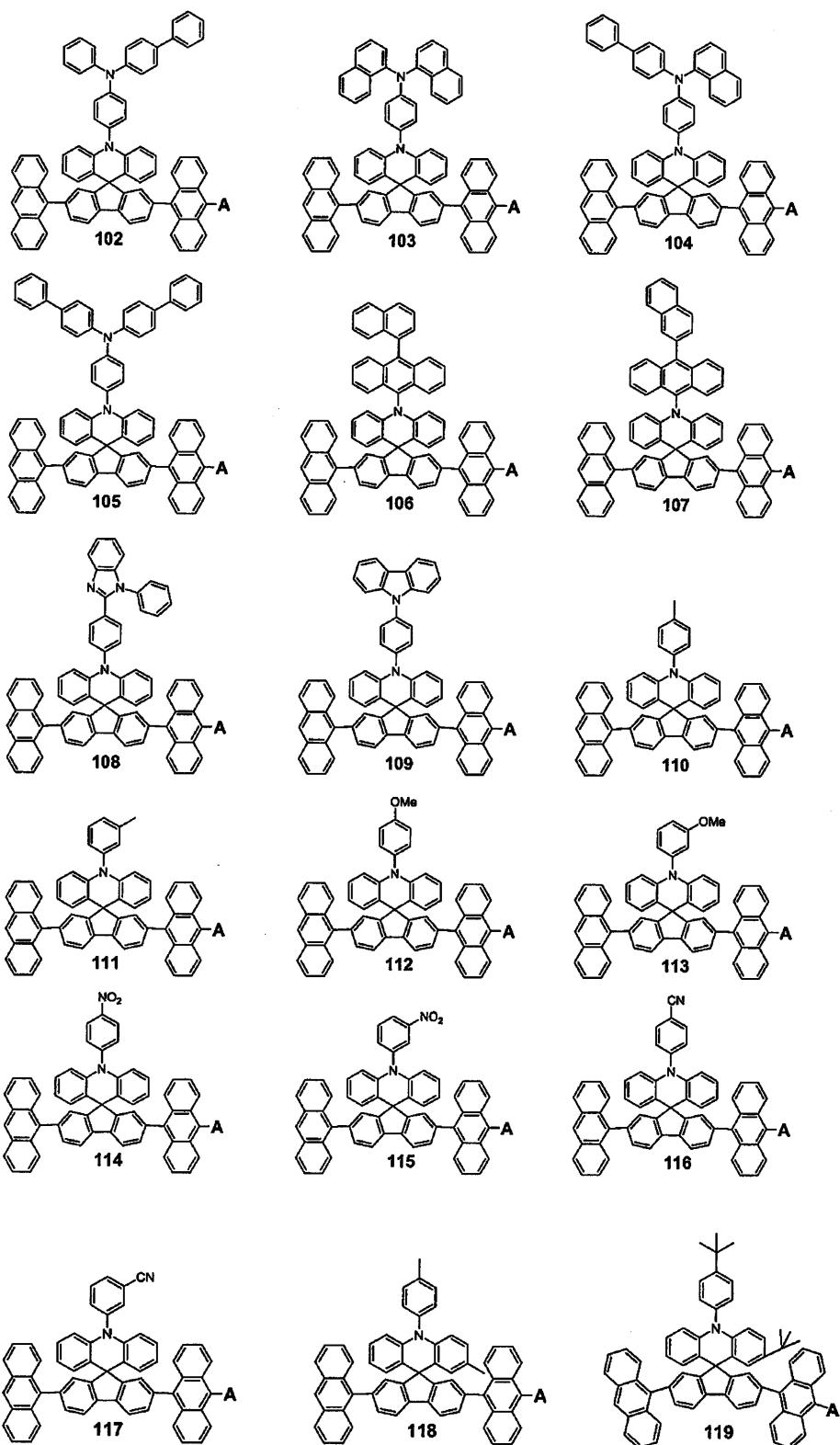




10

20

30



【 0 0 2 5 】

前記化学式において、Aは化学式1で定義された通りである。

【 0 0 2 6 】

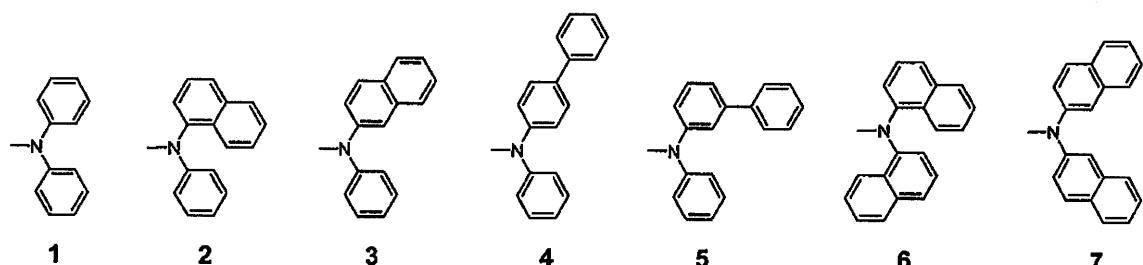
前記 A の好みしい例は、下記の通りであるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 2 7 】

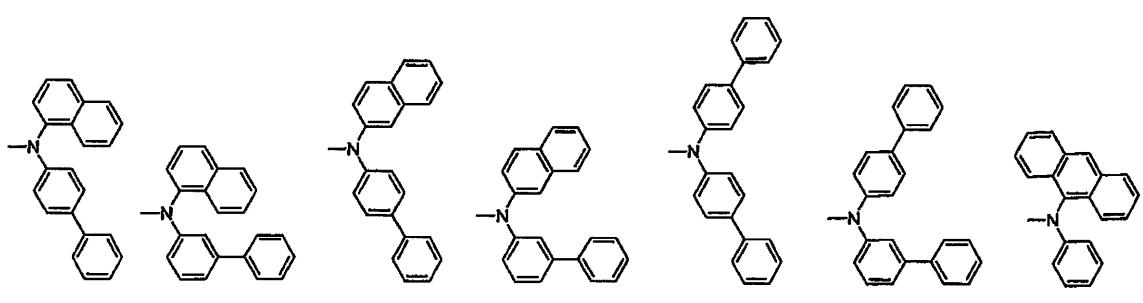
前記化学式 2 ~ 化学式 1 1 9 と、下記の置換基 A の組合によって様々な種類の誘導体化合物を形成することができる。例えば、化学式 2 と下記基 1 とが用いられる場合、化合物を 2 - 1 と称する。

【化4】

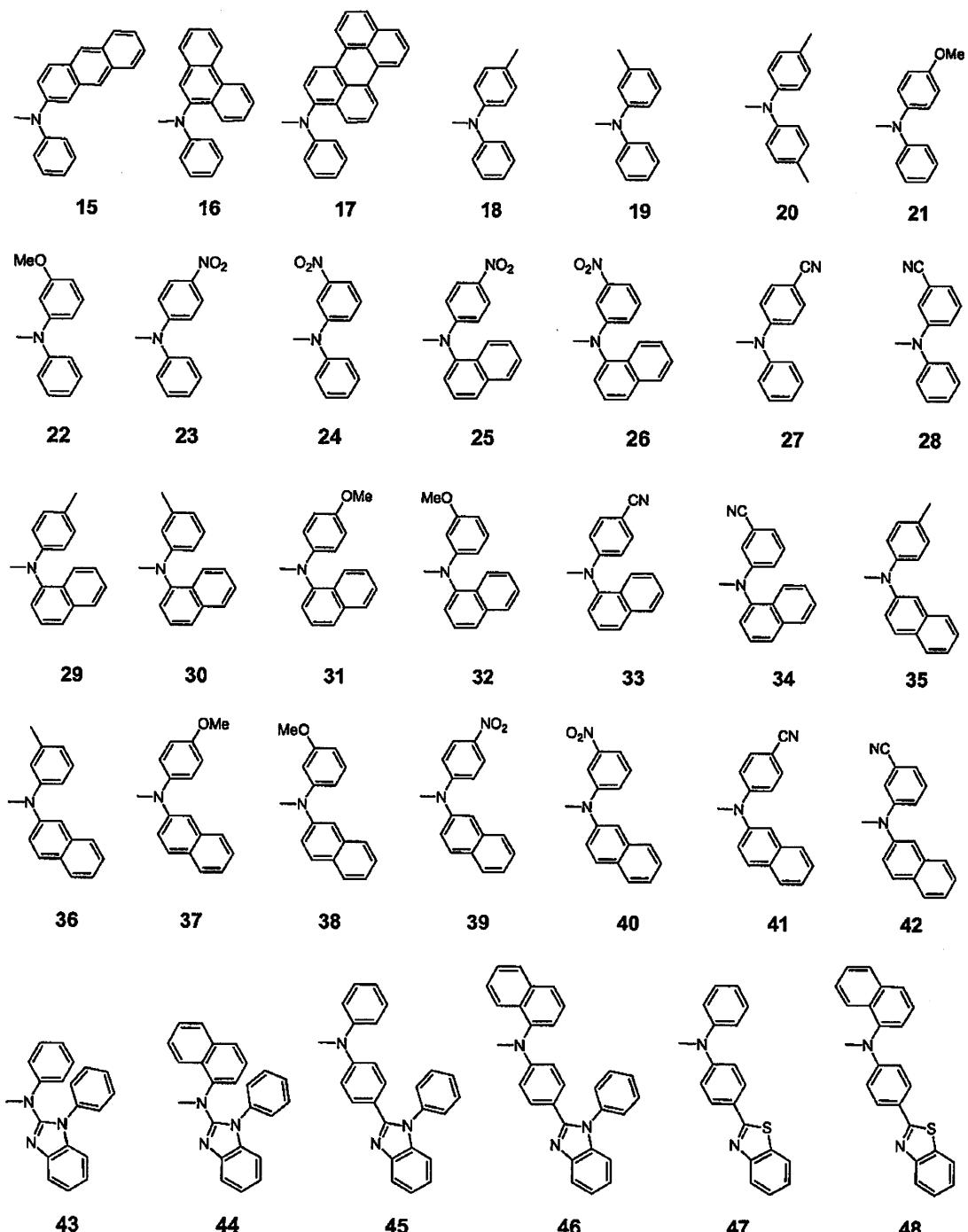
[A基]



10



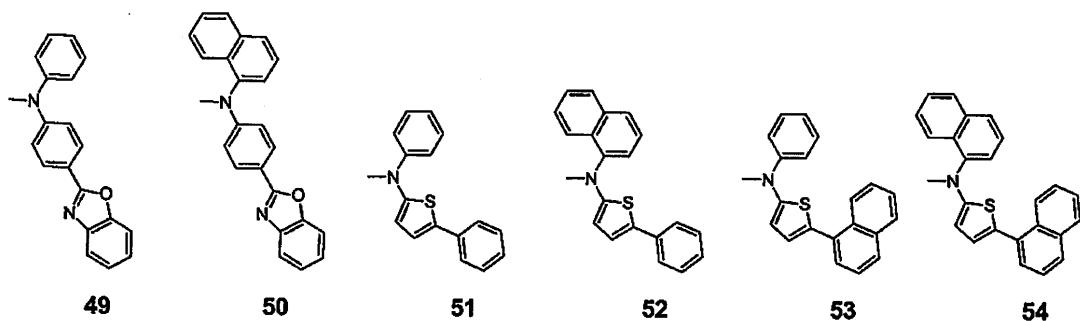
20



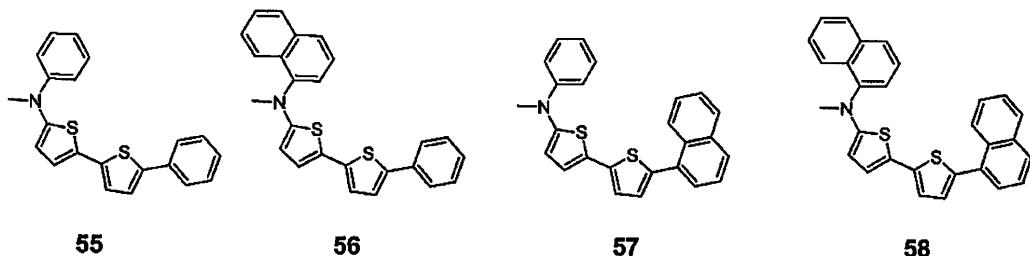
10

20

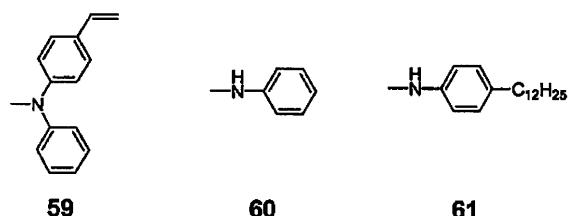
30



10



20



【0028】

以下、本発明について詳細に説明する。

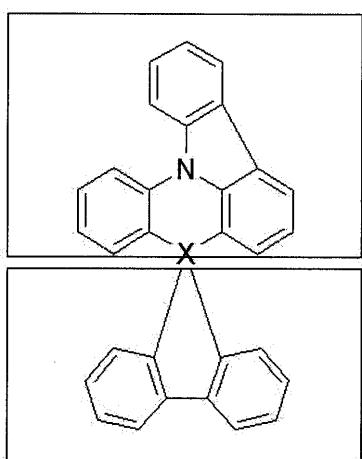
【0029】

前記化学式1の化合物は、前記化学式1に表示されたコア構造、すなわちアクリジン基とカルバゾール基とが融合した構造にフルオレン基がスピロ構造で結びついたコア構造に多様な置換体を導入することによって、有機発光素子で用いられる有機物層として用いるのに適する特性を有することができる。具体的に説明すれば次の通りである。

【0030】

前記化学式1の化合物のコアの立体構造は、下記のようにAとBの部分に分けて説明することができる。

【化5】



40

前記化学式1の化合物のコアは、Xを中心に空間的に平面Aと平面Bとが直角をなす立

50

体構造を有し、ここでXを中心としてAとB部分の間の共役は生じない。また、B平面で窒素原子1つが3つのアリール基の間に位置することによって、B平面内に共役を制限する役割をする。

【0031】

化合物の共役の長さとエネルギー bandwidth ギャップとは密接な関係がある。具体的に、化合物の共役の長さが長いほどエネルギー bandwidth ギャップが小さくなる。前述した通り、前記化学式1の化合物のコアは制限された共役を含んでいるため、これはエネルギー bandwidth ギャップが大きい性質を有する。

【0032】

本発明では、上記の通りにエネルギー bandwidth ギャップが大きいコア構造のR1～R13およびZ1～Z2の位置に多様な置換基を導入することによって、多様なエネルギー bandwidth ギャップを有する化合物を合成することができる。通常、エネルギー bandwidth ギャップが大きいコア構造に置換基を導入してエネルギー bandwidth ギャップを調節することは容易であるが、コア構造がエネルギー bandwidth ギャップが小さい場合には置換基を導入してエネルギー bandwidth ギャップを大きく調節することが難しい。また、本発明では前記のような構造のコア構造のR1～R13およびZ1～Z2に多様な置換基を導入することによって、化合物のHOMOおよびLUMOエネルギー準位も調節することができる。

【0033】

また、前記のような構造のコア構造に多様な置換基を導入することによって、導入された置換基の固有特性を有する化合物を合成することができる。例えば、有機発光素子の製造時に用いられる正孔注入層物質、正孔輸送層物質、発光層物質、電子輸送層物質に主に用いられる置換基を前記コア構造に導入することによって、各有機物層で要求する条件を充足させる物質を合成することができる。特に、前記化学式1の化学物は、コア構造にアリールアミン構造を含んでいるため、有機発光素子において正孔注入および/または正孔輸送物質としての適切なエネルギー準位を有することができる。本発明では、前記化学式1の化合物中の置換基により適切なエネルギー準位を有する化合物を選択して有機発光素子に用いることによって、駆動電圧が低く光効率の高い素子を実現することができる。

【0034】

また、前記コア構造に多様な置換基を非対称(Aをコア構造の一側にのみ固定)として導入することによって、エネルギー bandwidth ギャップを細かく調節することができ、一方で有機物間における界面での特性を向上するようにし、物質の用途を多様にすることができます。

【0035】

また、置換基Aに含まれた窒素数を1つ(Z1およびZ2がヘテロ芳香族アミン化合物である場合、これら構造に含まれた窒素数は含まない)で固定して、HOMO、LUMOエネルギー準位およびエネルギー bandwidth ギャップを細かく調節可能であり、一方で有機物間における界面での特性を向上するようにして、物質の用途を多様にすることができます。

【0036】

また、前記化学式1の化合物は、スピロ結合による空間的構造に多様な置換基を導入して有機物の三次元構造を調節することによって、有機物内の-相互作用を最小化する構造を有するようにして、エキシマ(excimer)の形成を抑制することもできる。

【0037】

一方、前記化学式1の化合物はガラス遷移温度(Tg)が高く、熱的安定性に優れています。例えば、化学式3-2の化合物は、ガラス遷移温度が143℃であって、既に一般的に用いられるNPB(Tg:96℃)に比べて顕著に高いことが分かる。このような熱的安定性の増加は、素子に駆動安定性を提供する重要な要因となる。

【0038】

また、前記化学式1の化合物は、有機発光素子の製造時の真空蒸着法だけでなく、溶液塗布法によって有機物層として形成することができる。ここで、溶液塗布法というものは、スピンドルコーティング、ディップコーティング、インクジェットプリンティング、スクリー-

10

20

30

40

50

ンプリンティング、スプレー法、ロールコーティングなどを意味するが、これらだけに限定されるものではない。

【0039】

例えば、化学式1の化合物は、素子の製造工程中に用いられる溶媒、例えば、キシレン、ジクロロエタン、あるいはNMPなどのような極性溶媒などに対する溶解度に非常に優れているだけでなく、溶液を用いた方法で薄膜形成が非常に良くできる特性を有するため、素子の製造時の溶液塗布法を用いることができる。

【0040】

本発明のスピロ構造の化合物は、リチオ化(lithiation)されたアリール基とケト基とを反応させて得た3次アルコールを酸触媒下にて加熱すれば、水が蒸発しながら六角形の環構造を形成する方法を用いて製造することができる。このような製造方法は当技術分野でよく知られている方法であって、当業者は前記製造方法の条件を変更して前記化学式1の化合物を製造することができる。具体的な製造方法は後述する製造例に記載した。

10

【0041】

本発明の有機発光素子では、前記化学式1の化合物の代りに前記化学式1の化合物に熱硬化性または光硬化性の官能基を導入した化合物を用いることもできる。このような化合物は、前述した化学式1の化合物の基本物性を維持すると同時に、素子の製作の際、溶液塗布法により薄膜に形成した後に硬化させる方法によって有機物層として形成することができる。

20

【0042】

上記の通りに有機発光素子の製作の際、有機物に硬化性の官能基を導入し、溶液塗布法により前記有機物の薄膜を形成した後に硬化する方法によって有機物層を形成する方法は、米国特許公開2003-0044518号およびヨーロッパ特許公開1146574A2号などに記載されている。

20

【0043】

前記文献には熱硬化または光硬化可能なビニル基あるいはアクリル基を有する物質を用いて、前記のような方法によって有機物層を形成して有機発光素子を製作する場合、溶液塗布法によって多層構造を有する有機発光素子を作ることができると記載されている。このような作用原理は、本発明の化合物にも適用することができる。

30

【0044】

本発明において、前記熱硬化性または光硬化性の官能基は、ビニル基またはアクリル基などであり得る。

【0045】

本発明の有機発光素子は、有機物層中の1層以上が本発明の化合物、すなわち前記化学式1の化合物を含むことを除いては当技術分野で知られている材料と方法によって製造することができる。

【0046】

本発明の有機発光素子の有機物層は、単層構造としてなされることもできるが、2層以上の有機物層が積層された多層構造としてなされることもできる。例えば、本発明の有機発光素子は有機物層であって、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層などを含む構造を有することができる。しかし、有機発光素子の構造は、ここに限定されず、さらに少ない数の有機物層を含むことができる

40

そして、本発明の有機発光素子は、例えば基板上に第1電極、有機物層および第2電極を順次積層することによって製造することができる。この時、スパッタリング法や電子ビーム増発法(e-beam evaporation)のようなPVD(Physical Vapour Deposition)方法などを用いることができるが、これら方法にだけに限定されるものではない。

【0047】

50

前記化学式 1 の化合物の製造方法およびこれらを用いた有機発光素子の製造は、以下の製造例および実施例で具体的に説明する。しかし、下記製造例および実施例は、本発明を例示するためのものであり、本発明の範囲がこれらによって限定されるものではない。

【発明の実施のための形態】

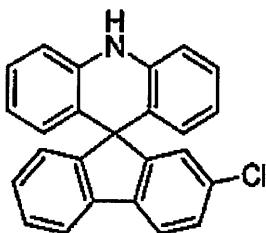
【0048】

前記化学式 1 として代表される有機化合物の合成方法とこれを用いた有機電気発光素子の製造は、以下の実施例および比較例によってより具体的に説明される。しかし、これらの実施例は本発明を例示するためのものであって、本発明の範囲がこれらだけに限定されるものではない。

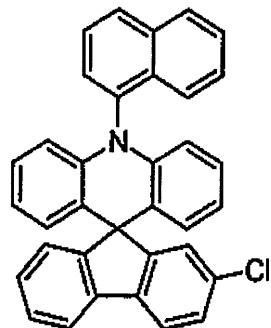
【0049】

前記化学式 1 に示される化合物の合成のために、下記化学式 a ~ b の化合物を出発物質として用いることができる。

【化6】



[化学式 a]



[化学式 b]

【0050】

< 製造例 1 > 化学式 a として示される出発物質の製造

1) ジフェニルアミン 10 g (59 mmol) とプロモメティルメティレテル 8.04 ml (88.6 mmol) をテトラヒドロフラン 100 ml に溶解させた後、トリエチルアミン 12.4 ml (88.6 mmol) を添加した。窒素気流下で 5 時間攪拌した後、蒸溜水を入れて有機層を抽出した。抽出した有機層は、ノルマルヘキサン / テトラヒドロフラン = 15 : 1 でコラム分離した後、真空乾燥して 3 次アミン 12 g (収率 90%) を得た。

2) 前記 1) で合成されたアミン化合物 (12.0 g, 56.3 mmol) を精製された T H F 100 ml に溶かした後 -78° で冷却した後、n-BuLi (2.5 M ヘキサン溶液、22.5 ml, 56.3 mmol) をゆっくり添加した。同一温度で 30 分間攪拌した後、化合物 2 - クロロ - 9 - フルオレノン (12.1 g, 56.3 mmol) を加えた。同一温度で 40 分間攪拌した後、常温に温度を上げて 3 時間さらに攪拌した。塩化アンモニウム水溶液で反応を終了した後にエチルエーテルで抽出した。有機物層から無水硫酸マグネシウムで水を除去した後に有機溶媒も除去した。得られた固体をエタノールに分散させて一日の間攪拌した後に濾過し真空乾燥して、中間物質を 100 ml のアセト酸に分散させた後、濃い硫酸 10 滴を加えて、4 時間の間還流した。得られた固体を濾過してエタノールで洗った後、真空乾燥して、20 g (97% 収率) のアミンを得た。M S : [M + H]⁺ = 366。

【0051】

< 製造例 2 > 化学式 b として示される出発物質の製造

化学式 a (8.23 g, 22.5 mmol) とヨードベンゼン (9.18 g, 45 mmol)、炭酸カリウム (6.22 g, 45 mmol)、ヨウ化銅 (214 mg, 1.13 mmol) およびキシレン (250 mL) を窒素の雰囲気下で一晩中加熱した。常温に冷却した後、生成物をエチルアセテートで抽出し、無水硫酸マグネシウムによって水分を除

10

20

30

40

50

去した後に減圧下において溶媒を除去した。ヘキサン溶媒を用いてシリカゲルコラムを通過させ、化合物を得た後に溶媒を減圧下において除去し、真空乾燥させて化合物 b (5 . 2 g、47% 収率) を得た。M : [M + H]⁺ = 493。

【0052】

<実施例1> 化学式3-2として示される化合物の製造

化学式 b 4.37 g (8.88 mmol) と N - フェニル - 1 - ナフチルアミン 2.34 g (10.7 mmol) とをトルエン 120 ml に溶解させ、tert - プトキシドナトリウム 2.90 g (30.2 mmol) 、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム (0) 0.12 g (0.21 mmol) 、50 wt % トリ - tert - ブチルホスフィントルエン溶液 0.16 ml (0.32 mmol) を添加した後、2時間の間窒素気流下で還流した。反応溶液に蒸溜水を入れて反応を終了させ、有機層を抽出した。ノルマルヘキサン / テトラヒドロフラン = 9 / 1 溶媒でコラム分離した後、石油エーテルに攪拌した後、真空乾燥して化学式 3 - 2 (5.2 g、収率 86.8%) を得た。MS : [M + H]⁺ = 675。

10

【0053】

<実施例2> 化学式3-8として示される化合物の製造

1) 化学式 3 - 8 として示される化合物を製造するためのアリールアミン合成 (1、4 - ナフチルビフェニルアミン、1、4 - naphthyl biphenyl amine) : 1 - アミノナフタレン (1 - aminonaphthalene、7.4 g、51.48 mmol) と 4 - ブロモビフェニル (4 - bromobiphenyl、12 g、51.48 mmol) をトルエン 200 ml に溶解させた後、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム (0) (Pd (dba)₂、0.89 g、1.54 mmol) 、50 wt % トリ - tert - ブチルホスフィン (tri - t - butylphosphine、0.60 ml、1.54 mmol) と tert - ブトキシドナトリウム (sodium t - bu to x i d e、9.90 g、103.0 mmol) を添加した。2時間の間窒素気流下で還流した後、反応溶液に蒸溜水を入れて反応を終結させた。有機層を抽出してノルマルヘキサン / テトラヒドロフラン (n - hexane / THF = 15 / 1) 展開溶媒でコラム分離し、石油エーテルに攪拌した後に真空乾燥してアリールアミン (6.3 g、収率 42%) を得た。MS : [M + H]⁺ = 295。

20

2) 化学式 b 4.37 g (8.88 mmol) とジフェニルアミン 3.16 g (10.7 mmol) をトルエン 120 ml に溶解させ、tert - プトキシドナトリウム 2.90 g (30.2 mmol) 、ビスジベンジリデンアセトンパラジウム (0) 0.12 g (0.21 mmol) 、50 wt % トリ - tert - ブチルホスフィントルエン溶液 0.16 ml (0.32 mmol) を添加した後、2時間の間窒素気流下で還流した。反応溶液に蒸溜水を入れて反応を終了させ、有機層を抽出した。ノルマルヘキサン / テトラヒドロフラン = 9 / 1 溶媒でコラム分離した後、石油エーテルに攪拌した後、真空乾燥して化学式 3 - 8 (4.5 g、収率 67.5%) を得た。MS : [M + H]⁺ = 751。

30

【0054】

<実施例3> 有機発光素子の製造

ITO (indium tin oxide) が 1000 の厚さで薄膜コーティングされたガラス基板 (corning 7059 glass) を洗剤を溶かした蒸溜水に入れて超音波で洗浄した。この時、洗剤としてはフィッシャー社 (Fischer Co.) 製のものを用い、蒸溜水としてはミリポア (Millipore Co.) 製のフィルターで 2 回こした蒸留水を用いた。ITO を 30 分間洗浄した後、蒸溜水で 2 回繰り返して超音波洗浄を 10 分間進行した。蒸溜水洗浄が終わった後、イソプロピルアルコール、アセトン、メタノールなどの溶剤で超音波洗浄して乾燥させた後、プラズマ洗浄機に移送させた。また、酸素プラズマを用いて、前記基板を 5 分間乾式洗浄した後、真空蒸着機に基板を移送させた。

40

【0055】

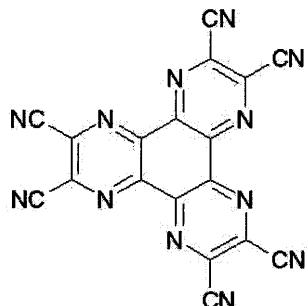
上記のように準備された ITO 透明電極の上に下記化学式の化合物であるヘキサニトリ

50

ルヘキサアザトリフェニレン (hexanitrile hexaazatriphenylene: 以下、HATという) を 500 の厚さで熱真空蒸着してITO導電層およびN型有機物を有する陽極を形成した。

【化7】

[HAT]



10

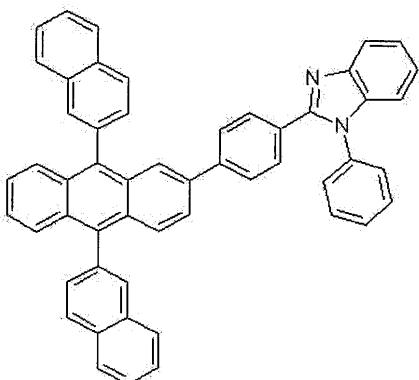
【0056】

前記層上に前記化学式 3 - 2 の化合物 (400) を真空蒸着して正孔輸送層を形成させた。前記正孔輸送層上に Alq3 を 300 の厚さで真空蒸着して発光層を形成させた。前記発光層上に下記化学式の電子輸送層物質を 200 の厚さで蒸着して電子輸送層を形成した。

20

【化8】

[電子輸送層物質]



30

【0057】

前記電子輸送層上に順次的に 12 厚さのフッ化リチウム (LiF) と 2000 厚さのアルミニウムを蒸着して陰極を形成した。

【0058】

前記の過程で有機物の蒸着速度は 0.3 ~ 0.8 / sec で維持した。また、陰極のフッ化リチウムは 0.3 / sec、アルミニウムは 1.5 ~ 2.5 / sec の蒸着速度を維持した。蒸着時の真空中度は $1 \sim 3 \times 10^{-7}$ に維持した。

40

【0059】

製造された素子は順方向電流密度 100 mA / cm² で 4.53 V の電界を示し、1.911 mW / W の光効率を示すスペクトルが観察された。このように素子が前記駆動電圧で作動して発光するということは正孔注入層と発光層との間に層を形成した前記化学式 3 - 2 の化合物が正孔輸送の役割をしているということを示す。

【0060】

<実施例 4 > 有機発光素子の製造

前記実施例 3 で正孔輸送層として 3 - 2 の代わりに 3 - 8 を用いたことを除いた他の条件が実施例 14 と一緒に素子を製作した。

50

【0061】

製造された素子は順方向電流密度 100 mA/cm^2 で 4.33 V の電界を示し、 1.931 m/W の光効率を示すスペクトルが観察された。このように素子が前記駆動電圧で作動して発光するということは正孔注入層と発光層との間に層を形成した前記化学式 3-8 の化合物が正孔輸送の役割をしているということを示す。

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明の化合物は、有機発光素子において、有機物層物質、特に正孔注入物質および/または正孔輸送物質として用いることができ、この化合物を有機発光素子に用いる場合、素子の駆動電圧を低くし、光効率を向上させ、化合物の熱的安定性によって素子の寿命特性を向上させることができる。10

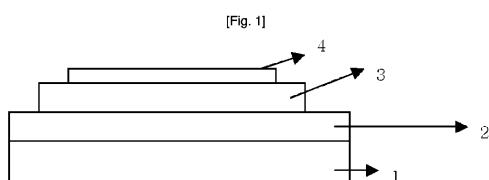
【図面の簡単な説明】

【0063】

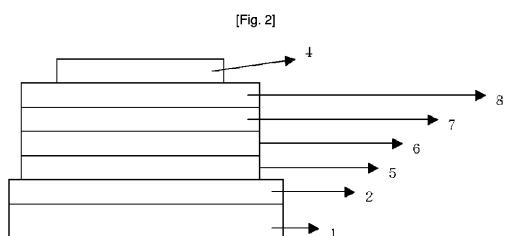
【図 1】基板 1、陽極 2、発光層 3、陰極 4 からなる有機発光素子の例を示したものである。

【図 2】基板 1、陽極 2、正孔注入層 5、正孔輸送層 6、発光層 7、電子輸送層 8 および陰極 4 からなる有機発光素子の例を示したものである

【図 1】



【図 2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2005/003170
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC7 C09K 11/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC7: C09K 11/06, C07D209/86, H05B 33/14, H05B33/20, C08F130/08, H05B33/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched KR, JP: classes as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JPA, NPS, ESPACENET, USPTO, STN		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	US2004/0219386 2004.11.04 Canon Kabushiki Kaisha see the whole document, especially chemical formula 1-4	1-2, 4, 6-8
A	Chemische Berichte (1984), 117 (8), 2703-13 Tritschler, et al., see the whole document	1-2
A	WO9309074 1993.05.13 Dow Chemical Co., see the whole document	1-2
A	US06613454 2003/09/02 TDK Corporation see the whole document	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 14 DECEMBER 2005 (14.12.2005)	Date of mailing of the international search report 14 DECEMBER 2005 (14.12.2005)	
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer SHIN, JU CHEOL Telephone No. 82-42-481-8156 	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 K 5/3437 (2006.01)	C 0 8 L 101/00	
	C 0 8 K 5/3437	

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KP,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72) 発明者 チョ、ウク、ドン
大韓民国テジョン、メトロポリタン、シティー、ユソン グ、ジョンミン ドン、464-1、エ
キスボ、アパート、107-1006、15/3

(72) 発明者 キム、ジ、ウン
大韓民国テジョン、メトロポリタン、シティー、ユソン グ、ドリヨン ドン、381-42、エ
ルジー、ケミストリー、アパート、7-403

(72) 発明者 ジョン、ビュン、スン
大韓民国ソウル特別市、グワナク グ、シリム、5 ドン、テヨン、アパート、1006

(72) 発明者 ジャン、ジュン、ギ
大韓民国テジョン、メトロポリタン、シティー、ユソン グ、ドリヨン ドン、エルジー、パート
ナー、アパート、7-401

(72) 発明者 ユン、ソク、ヒー
大韓民国テジョン、メトロポリタン、シティー、ユソン グ、ソンガン ドン、ソンガン、グリー
ン、アパート、302-904

(72) 発明者 ムン、ジェ、ミン
大韓民国テジョン、メトロポリタン、シティー、ユソン グ、ドリヨン ドン、エルジー、ケミス
トリー、ドミトリー、3-507

F ターム(参考) 3K107 AA01 CC04 CC12 CC21 CC24 DD71 DD78 DD79
4C034 BA07
4C063 AA01 BB06 CC16 CC26 DD08 DD16 EE10
4J002 AA001 BG001 EU076 FD207 GQ00

专利名称(译)	新型有机发光器件材料及使用其的有机发光器件 (7)		
公开(公告)号	JP2008511156A	公开(公告)日	2008-04-10
申请号	JP2007529723	申请日	2005-09-23
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	Eruji化学有限公司		
[标]发明人	チョウクドン キムジウン ジョンビュンスン ジャンジュンギ ユンソクヒー ¹ ムンジェミン		
发明人	チョ、ウク、ドン キム、ジ、ウン ジョン、ビュン、スン ジャン、ジュン、ギ ユン、ソク、ヒー ¹ ムン、ジェ、ミン		
IPC分类号	H01L51/50 C07D219/02 C07D401/10 C09K11/06 C08L101/00 C08K5/3437		
CPC分类号	C09K11/06 C07D221/20 C09K2211/1011 C09K2211/1029 H01L51/0039 H01L51/006 H01L51/5048 H01L51/5088 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C07D219/02 C07D401/10 C09K11/06.690 C08L101/00 C08K5/3437		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD71 3K107/DD78 3K107/DD79 4C034/BA07 4C063/AA01 4C063/BB06 4C063/CC16 4C063/CC26 4C063/DD08 4C063/DD16 4C063/EE10 4J002/AA001 4J002/BG001 4J002/EU076 4J002/FD207 4J002/GQ00		
代理人(译)	耀希达凯贤治 中村KoTakashi		
优先权	1020040077214 2004-09-24 KR		
其他公开文献	JP4782130B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明包括：第一电极，发光层，包含一个或多个有机材料层，并在形式堆叠在第二电极中，一个层或有机层的式1的多种化合物的有机发光器件，或和使用其中将热固性或光固化官能团引入该化合物中的化合物的有机发光器件。

