

(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2005-132820

(P2005-132820A)

(43) 公開日 平成17年5月26日(2005.5.26)

(51) Int.Cl.⁷

C07D 209/86

C09K 11/06

H05B 33/14

F I

C07D 209/86

C09K 11/06 645

H05B 33/14 B

テーマコード (参考)

3K007

4C204

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2004-224694 (P2004-224694)
 (22) 出願日 平成16年7月30日 (2004.7.30)
 (31) 優先権主張番号 2003-075803
 (32) 優先日 平成15年10月29日 (2003.10.29)
 (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

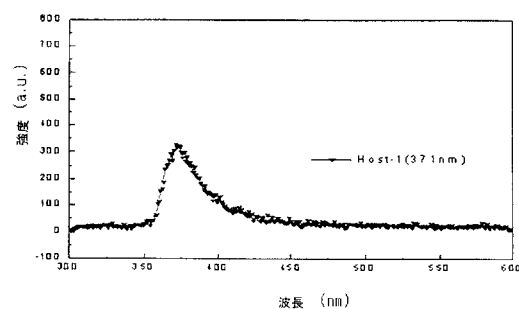
(54) 【発明の名称】 カルバゾール含有化合物及びそれを利用した有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】カルバゾール含有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】青色燐光ホスト物質であってCBP(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl)と比較して大きい三重項エネルギーギャップを有して青色ドーバントへのエネルギー転移が効果的なカルバゾール含有化合物。このようなカルバゾール含有化合物を利用して形成された有機膜を採用する場合、高効率でかつ色純度及び消費電力特性が改善された有機電界発光素子が製造できる。

【選択図】図4



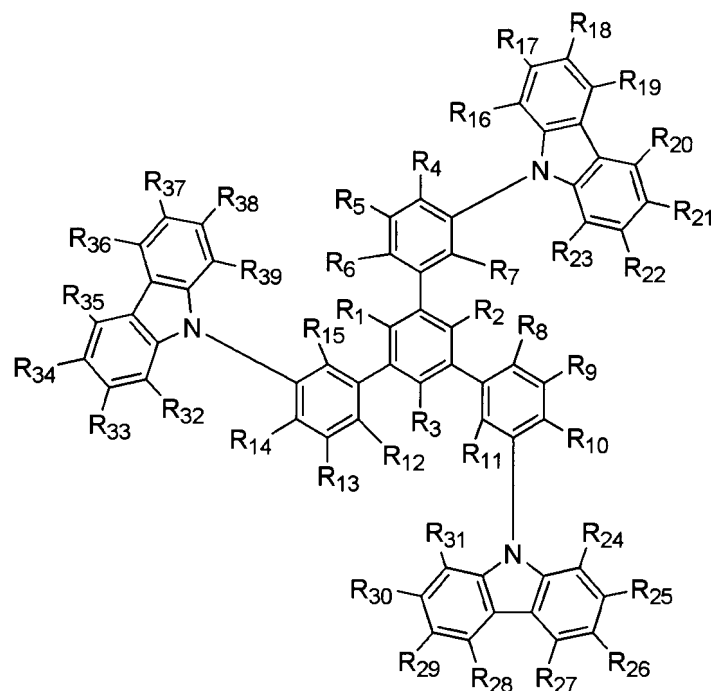
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 に表示されるカルバゾール含有化合物：

【化 1】

[化学式 1]



前記式中、 $R_1 \sim R_{39}$ は独立的に水素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、置換または非置換の $C_1 - C_{30}$ のアルキル基、置換または非置換の $C_1 - C_{30}$ のアルコキシ基、置換または非置換の $C_2 - C_{30}$ のアルケニル基、置換または非置換の $C_2 - C_{30}$ のアルキルカルボニル基、置換または非置換の $C_6 - C_{30}$ のアリール基、置換または非置換の $C_7 - C_{30}$ のアリールカルボニル基、置換または非置換の $C_6 - C_{30}$ のアリールアルキル基、置換または非置換の $C_6 - C_{30}$ のアリールオキシ基、置換または非置換の $C_6 - C_{30}$ のアリールアルキルオキシ基、置換または非置換の $C_2 - C_{30}$ のヘテロアリール基、置換または非置換の $C_2 - C_{30}$ のヘテロアリールアルキル基、置換または非置換の $C_2 - C_{30}$ のヘテロアリールオキシ基、置換または非置換の $C_2 - C_{30}$ のヘテロアリールアルキルオキシ基、置換または非置換の $C_5 - C_{30}$ のシクロアルキル基、置換または非置換の $C_2 - C_{30}$ のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換の $C_1 - C_{30}$ のアルキルチオ基、置換または非置換の $C_1 - C_{30}$ のアリールチオ基、または $-Si(R')(R'')(R''')$ (前記式中、 R' 、 R'' 及び R''' は独立的に水素原子または $C_1 - C_{30}$ のアルキル基)、 $-N(R')(R'')$ (前記式中、 R' と R'' は独立的に水素または $C_1 - C_{30}$ のアルキル基) であり、または前記 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、 $R_{12} \sim R_{14}$ 、 $R_{16} \sim R_{19}$ 、 $R_{20} \sim R_{23}$ 、 $R_{24} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{31}$ 、 $R_{32} \sim R_{35}$ 、 $R_{36} \sim R_{39}$ のうちから選択された相互隣接された 2 つ以上の置換基が相互連結されて不飽和または飽和環を形成する。

【請求項 2】

前記化合物が、

前記化学式 1 で、 R_6 、 R_8 及び R_{12} は何れもメトキシ基であり、 $R_1 \sim R_5$ 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 $R_{13} \sim R_{39}$ は何れも水素原子である化合物と、

前記化学式 1 で、前記 R_6 、 R_8 及び R_{12} は何れもメチル基であり、 $R_1 \sim R_5$ 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 $R_{13} \sim R_{39}$ は何れも水素原子である化合物と、

前記化学式 1 で、前記 R_4 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は何れもメチル基であり、 $R_1 \sim R_3$ 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 、 $R_{16} \sim R_{39}$ は

何れも水素原子である化合物と、

前記化学式 1 で、前記 R_4 、 R_6 、 R_8 、 R_{10} 、 R_{12} 及び R_{14} は何れもメチル基であり、 $R_1 \sim R_3$ 、 R_5 、 R_7 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{13} 、 $R_{15} \sim R_{39}$ は何れも水素原子である化合物と、

前記化学式 1 で、 $R_1 \sim R_{39}$ は何れも水素原子である化合物と、

前記化学式 1 で、 R_4 、 R_6 、 R_8 、 R_{10} 、 R_{12} 、 R_{14} 、 R_{18} 、 R_{21} 、 R_{26} 、 R_{29} 、 R_{34} 、 R_{37} は何れもメチル基であり、 $R_1 \sim R_3$ 、 R_5 、 R_7 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{13} 、 $R_{15} \sim R_{17}$ 、 R_{19} 、 R_{20} 、 $R_{22} \sim R_{25}$ 、 R_{27} 、 R_{28} 、 $R_{30} \sim R_{33}$ 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{38} 、 R_{39} は何れも水素原子である化合物と、よりなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載のカルバゾール含有化合物。

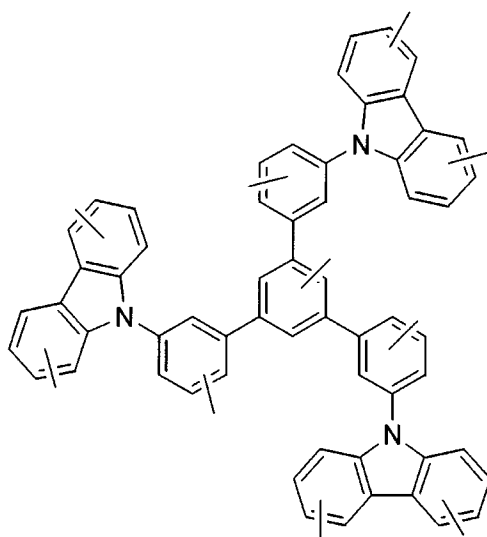
10

【請求項 3】

前記化合物が、下記化学式 8 に表示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のカルバゾール含有化合物。

【化 2】

[化学式 8]



20

30

【請求項 4】

1 対の電極間に具備されている有機膜を含んでいる有機電界発光素子において、

前記有機膜が、請求項 1 ないし請求項 3 のうち何れか 1 項に記載のカルバゾール含有化合物を含んでいることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 5】

前記有機膜が、発光層であることを特徴とする請求項 4 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】

前記有機膜が、可視領域の燐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 4 または 5 に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルバゾール含有化合物及びそれを利用した有機電界発光素子に係り、より詳細には、青色発光燐光ホストとして使用可能なカルバゾール含有化合物及びそれを利用した有機電界発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機電界発光素子の発光材料は、その発光メカニズムによって一重項状態のエキシトンを利用する蛍光材料と三重項状態を利用する燐光材料とに分けられる。燐光材料は、一般的に重い原子を含有する有機金属化合物構造を有しており、このような燐光材料を利用す

50

れば、元来、禁止転移であった三重項状態のエキシトンが許容転移を経て発光するようになる。燐光材料は、75%生成確率を有する三重項エキシトンが使用できて25%生成確率を有する一重項エキシトンを利用する蛍光材料より非常に高い発光効率を有しうる。

【0003】

燐光材料を利用した発光層は、ホスト物質とこれよりエネルギーを転移されて発光するドーパント物質とで構成される。前記ドーパント物質としては、プリンストン大学と南カリフォルニア大学でイリジウム金属化合物を利用した様々な材料が報告されている。特に、青色発光材料としては、 $(4,6-F_2ppy)_2Irpic$ （例えば、非特許文献1参照。）やフッ素化されたppyリガンド構造を基本とするIr化合物（例えば、非特許文献2参照）が開発され、これら物質のホスト材料としてはCBP（4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ピフェニル）物質が多く使われている。CBP分子は、その三重項状態のエネルギーバンドギャップが緑色、赤色材料の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きると報告されている。このような結果でCBPホストは、青色ドーパントへのエネルギー転移が十分ではないので、青色発光効率が低く、かつ寿命が短い問題点の原因として指摘されている。

10

【0004】

最近、CBPよりさらに大きい三重項エネルギーバンドギャップを有するmCP（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小さ過ぎて安定性に劣るなどの問題点を有している。したがって、高効率及び長寿命の青色発光特性を得るためには、CBPより三重項エネルギーギャップがさらに大きく青色ドーパントへのエネルギー転移が効率的なホスト材料の確保が非常に重要で、喫緊の課題であり、その開発が急がれている。

20

【非特許文献1】Chihaya Adachi et al. Appl. Phys. Lett., 79, 3082-3084, 3001

【非特許文献2】Vladimir V. Grushin et al. Chem. Commun., 1494-1495, 3001

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

30

本発明が解決しようとする技術的課題は、前述した問題点を勘案して既存の青色燐光ホスト物質が有している問題点を分析してCBPより大きい三重項エネルギーバンドギャップを有し、青色ドーパントへのエネルギー転移が効果的な青色発光化合物を提供することである。

【0006】

本発明が解決しようとする他の技術的課題は、前記青色発光化合物を有機膜形成材料として採用して色純度及び消費電力特性が改善されるだけでなく、発光効率特性が向上した有機電界発光素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

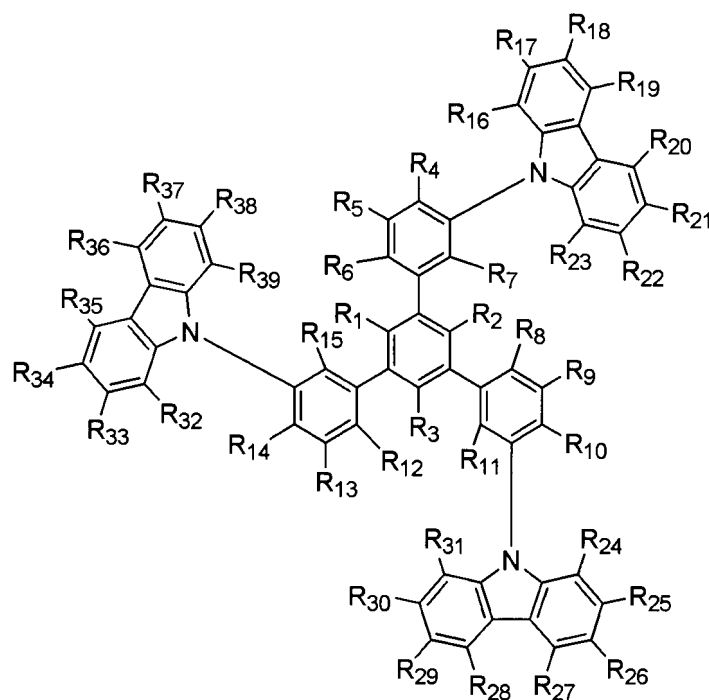
40

前記最初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に表示されるカルバゾール含有化合物を提供する。

【0008】

【化 1】

〔化学式 1〕



10

20

【0009】

前記式中、 $R_1 \sim R_{39}$ は、独立的に水素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、置換または非置換の $C1 - C30$ のアルキル基、置換または非置換の $C1 - C30$ のアルコキシ基、置換または非置換の $C2 - C30$ のアルケニル基、置換または非置換の $C2 - C30$ のアルキルカルボニル基、置換または非置換の $C6 - C30$ のアリール基、置換または非置換の $C7 - C30$ のアリールカルボニル基、置換または非置換の $C6 - C30$ のアリールアルキル基、置換または非置換の $C6 - C30$ のアリールオキシ基、置換または非置換の $C6 - C30$ のアリールアルキルオキシ基、置換または非置換の $C2 - C30$ のヘテロアリール基、置換または非置換の $C2 - C30$ のヘテロアリールアルキル基、置換または非置換の $C2 - C30$ のヘテロアリールオキシ基、置換または非置換の $C2 - C30$ のヘテロアリールアルキルオキシ基、置換または非置換の $C5 - C30$ のシクロアルキル基、置換または非置換の $C2 - C30$ のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換の $C1 - C30$ のアルキルチオ基、置換または非置換の $C1 - C30$ のアリールチオ基、または $-Si(R')(R'')(R''')$ (前記式中、 R' 、 R'' 及び R''' は独立的に水素または $C1 - C30$ のアルキル基)、 $-N(R')(R'')$ (前記式中、 R' と R'' とは独立的に水素原子または $C1 - C30$ のアルキル基) であり、または前記 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、 $R_{12} \sim R_{14}$ 、 $R_{16} \sim R_{19}$ 、 $R_{20} \sim R_{23}$ 、 $R_{24} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{31}$ 、 $R_{32} \sim R_{35}$ 、 $R_{36} \sim R_{39}$ のうちから選択された相互隣接された2つ以上の置換基が相互連結されて不飽和または飽和環を形成するものである。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。

30

40

【0010】

本発明の他の技術的課題は、1対の電極間に具備されている有機膜を含んでいる有機電界発光素子において、前記有機膜が前述したカルバゾール含有化合物を含んでいることを特徴とする有機電界発光素子によってなる。

【発明の効果】

【0011】

50

本発明によるカルバゾール含有化合物は、青色燐光ホスト物質であってCBP(4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ビフェニル)と比較して大きい三重項エネルギーバンドギャップを有し、青色ドーパントへのエネルギー転移が効果的である。このようなカルバゾール含有化合物を利用して形成された有機膜を採用する場合、高効率で、かつ色純度及び消費電力特性が改善された有機電界発光素子が製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明をより詳細に説明する。

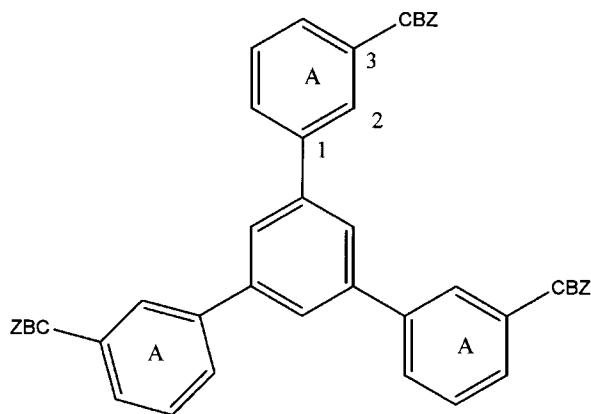
【0013】

本発明では、化学式1に表示されるカルバゾール含有化合物を提供する。前記化学式1の化合物は、下記式に示されたように従来のトリフェニルベンゼン基本構造でフェニル基Aの3番炭素位置(メタ位置)にカルバゾール(CBZ)を導入してパラ位置の時より三重項エネルギーバンドギャップが高まる現象が見られた。この構造は、CBPより分子量が200以上大きいので、高いガラス転移温度(T_g)を有することができ、薄膜安定性も増加する効果がある。

10

【0014】

【化2】



20

【0015】

前記カルバゾール含有化合物は、発光層形成時にホストとして利用可能であり、三重項状態のエネルギーバンドギャップが青色ドーパントのエネルギーバンドギャップよりさらに大きいエネルギー値を有するので、ホストからドーパントへのエネルギー転移が効率的に起きる。ホストとドーパント間の効果的なエネルギー転移とドーパントの発光とは高い効率の発光特性を表す。

30

【0016】

また、本発明による有機電界発光素子は、化学式1の化合物を利用して発光層または発光層にホストとして有機膜を形成し、通常的な青色発光化合物を使用した場合と比較して高効率発光が可能であって低消費電力の効果がある。

【0017】

前記化学式1で、前記 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、 $R_{12} \sim R_{14}$ 、 $R_{16} \sim R_{19}$ 、 $R_{20} \sim R_{23}$ 、 $R_{24} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{31}$ 、 $R_{32} \sim R_{35}$ 、 $R_{36} \sim R_{39}$ のうちそれぞれ相互隣接された2つ以上基は、相互連結されて飽和または不飽和環を形成するが、この時、前記飽和または不飽和環は、炭素原子数2ないし30個の炭素環またはヘテロ環でありうる。この時、前記環はペンダント方法で互いに結合されるか、または縮合されうる。

40

【0018】

本発明による化学式1のカルバゾール含有化合物の具体的な例として、前記化合物が、前記化学式1で、 R_6 、 R_8 及び R_{12} は何れもメトキシ基であり、 $R_1 \sim R_5$ 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 $R_{13} \sim R_{39}$ は何れも水素原子である化合物、すなわち下記

50

化学式 2 に表示される化合物と、

前記化学式 1 で、前記 R_6 、 R_8 及び R_{12} は何れもメチル基であり、 $R_1 \sim R_5$ 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 $R_{13} \sim R_{39}$ は何れも水素原子である化合物、すなわち下記化学式 3 に表示される化合物と、

前記化学式 1 で、前記 R_4 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は何れもメチル基であり、 $R_1 \sim R_3$ 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 、 $R_{16} \sim R_{39}$ は何れも水素原子である化合物、すなわち下記化学式 4 に表示される化合物と、

前記化学式 1 で、前記 R_4 、 R_6 、 R_8 、 R_{10} 、 R_{12} 及び R_{14} は何れもメチル基であり、 $R_1 \sim R_3$ 、 R_5 、 R_7 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{13} 、 $R_{15} \sim R_{39}$ は何れも水素原子である化合物、すなわち下記化学式 5 に表示される化合物と、

前記化学式 1 で、 $R_1 \sim R_{39}$ は何れも水素原子である化合物、すなわち下記化学式 6 に表示される化合物と、

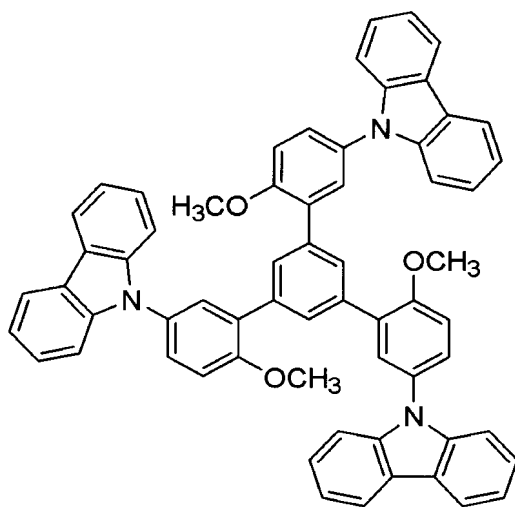
前記化学式 1 で、 R_4 、 R_6 、 R_8 、 R_{10} 、 R_{12} 、 R_{14} 、 R_{18} 、 R_{21} 、 R_{26} 、 R_{29} 、 R_{34} 、 R_{37} は何れもメチル基であり、 $R_1 \sim R_3$ 、 R_5 、 R_7 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{13} 、 $R_{15} \sim R_{17}$ 、 R_{19} 、 R_{20} 、 $R_{22} \sim R_{25}$ 、 R_{27} 、 R_{28} 、 $R_{30} \sim R_{33}$ 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{38} 、 R_{39} は何れも水素原子である化合物、すなわち下記化学式 7 に表示される化合物と、または

下記化学式 8 に表示される化合物を挙げられる。

【0019】

【化 3】

[化学式 2]



【0020】

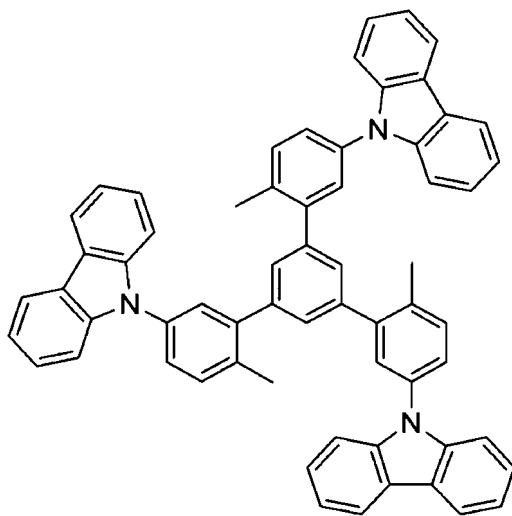
10

20

30

【化 4】

〔化学式 3〕

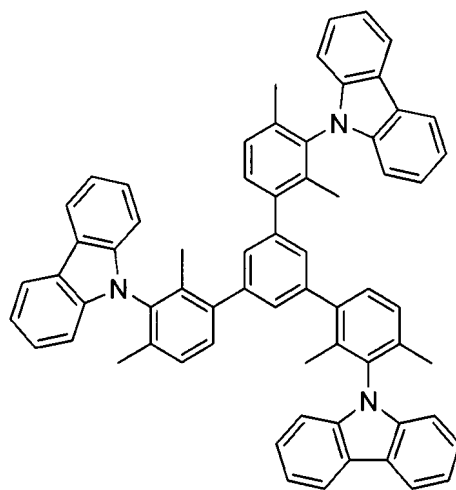


10

【 0 0 2 1 】

【化 5】

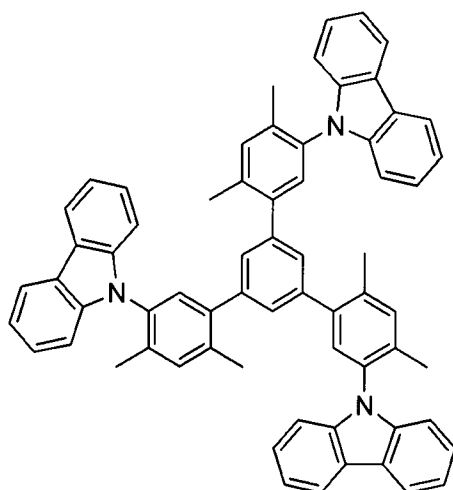
〔化学式 4〕



30

【 0 0 2 2 】

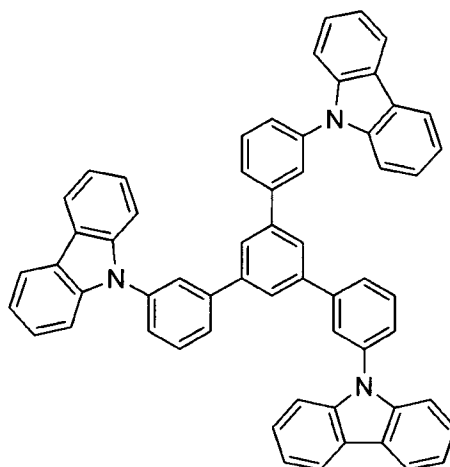
[化学式 5]



10

【化 7】

[化学式 6]



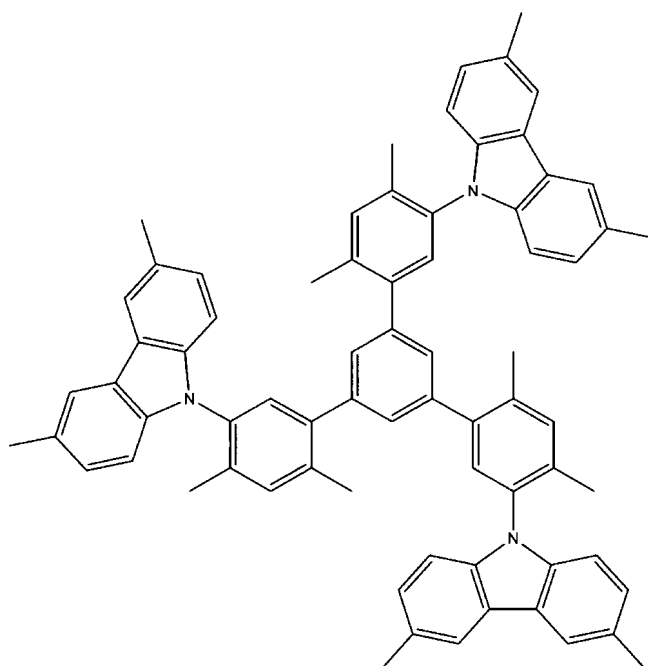
20

30

【 0 0 2 4 】

【化 8】

〔化学式 7〕



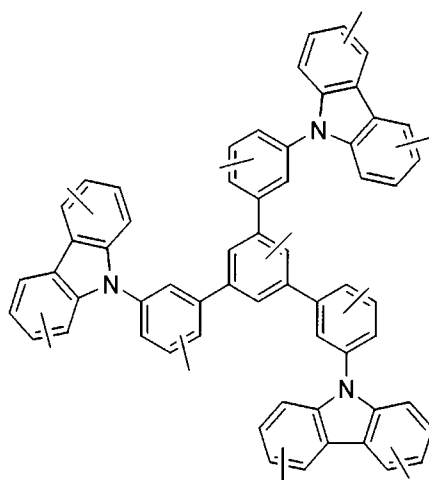
10

20

【 0 0 2 5 】

【化 9】

〔化学式 8〕



30

【 0 0 2 6 】

本発明の化学式で使われた非置換された C 1 - C 3 0 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、*iso*-アミル基、ヘキシル基などが挙げられ、前記アルキル基のうち 1 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、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、カルボキシ基やその塩、スルホン酸基やその塩、燐酸やその塩、C 1 - C 3 0 のアルキル基、C 2 - C 3 0 のアルケニル基、C 2 - C 3 0 のアルキニル基、C 6 - C 3 0 のアリール基、C 7 - C 3 0 のアリールアルキル基、C 2 - C 3 0 のヘテロアリール基、または C 3 - C 3 0 のヘテロアリールアルキル基に置換されうる。

40

【 0 0 2 7 】

本発明の化学式で使われた非置換された C 2 - C 3 0 のアルキルカルボニ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、ナフタレンカルボニル基、ジフェニルカルボニル基、シクロヘキシルカルボ

50

ニル基などがあり、これらアルキルカルボニル基のうち少なくとも1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

【0028】

本発明の化学式で使われた非置換されたC7 - C30のアリールカルボニル基の具体的な例として、フェニルカルボニル基、ナフタレンカルボニル基、ジフェニルカルボニル基などがあり、これらアリールカルボニル基のうち少なくとも1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

【0029】

本発明の化学式で使われた非置換されたC1 - C30のアルコキシ基の具体的な例としては、メトキシ基、エトキシ基、フェニルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ナフチルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ジフェニ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1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

10

【0030】

本発明の化学式で使われた非置換されたC2 - C30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、3 - 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1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

【0031】

本発明の化学式で使われた非置換されたC6 - C30のアリール基は、1つ以上の環を含む炭素原子数6ないし30個の芳香族炭素環を意味し、前記環は、ペンダント方法で何れも付着されるか、または融合されうる。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を含む。前記アリール基のうち1つ以上の水素原子は前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

20

【0032】

本発明の化学式で使われた非置換されたC6 - C30のアリールオキシ基の例としては、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、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1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

30

【0033】

本発明の化学式で使われる非置換されたC6 - C30のアリールアルキル基は、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、プロピル基などのような置換基に置換されたものを意味する。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のうち1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

【0034】

本発明の化学式で使われた非置換されたC6 - C30のアリールア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る。前記アリールアルキルオキシ基のうち1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

40

【0035】

本発明で使用する非置換されたC2 - C30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）のヘテロ原子を含み、残りの環原子がCである炭素原子数2ないし30個の1価の単環もしくは多環式または2価の環式（例えば、二環式）の芳香族有機基を意味する。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1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。なお、前記ヘテロアリール基が、炭素原子数2ないし30個の2価の二環式の芳香族有機基は、化学式1のR₄ ~ R₆、R₈ ~ R₁₀、R₁₂ ~ R₁₄、R₁₆ ~ R₁₉、R₂₀ ~ R₂₃、R₂₄ ~ R

50

R_{27} 、 $R_{28} \sim R_{31}$ 、 $R_{32} \sim R_{35}$ 、 $R_{36} \sim R_{39}$ のうちから選択された相互隣接された2つ以上の置換基が相互連結されて不飽和または飽和環を形成する場合に、当該有機基をとり得る。

【0036】

本発明で使われる非置換されたC2 - C30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ものを意味する。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1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

【0037】

本発明で使われる非置換されたC2 - C30のヘテロアリールアルキルオキシ基は、前記ヘテロアリール基の水素原子の一部がアルキルオキシ基に置換されたものを意味する。前記ヘテロアリールアルキルオキシ基の例としては、チエニルメチルオキシ基、チエニルエチルオキシ基などがある。前記ヘテロアリールアルキルオキシ基のうち1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

10

【0038】

本発明で使われる非置換されたC2 - C30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アルキル基に置換されたものを意味する。ヘテロアリールアルキル基としては、例えば、チエニル基、チエニルメチル基、チエニルエチル基などがある。前記ヘテロアリールアルキル基のうち1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

20

【0039】

本発明で使用する非置換されたC5 - C30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1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

【0040】

本発明で使用する非置換されたC2 - C30のヘテロシクロアルキル基は、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、残りの環原子がCである炭素原子数2ないし30個の有機基を意味する。ヘテロシクロアルキル基の例としては、テトラヒドロフラン基などがあり、ヘテロシクロアルキル基のうち1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

30

【0041】

本発明で使用する非置換されたC1 - C30のアルキルチオ基の例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基などがあり、アルキルチオ基のうち1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

【0042】

本発明で使用する非置換されたC1 - C30のアリールチオ基の例としては、フェニルチオ基などがあり、アリールチオ基のうち1つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基が置換可能である。

【0043】

前述したアルキル基などに置換可能な置換基のうち、C1 - C30のアルキル基、C2 - C30のアルケニル基、C6 - C30のアリール基、C7 - C30のアリールアルキル基、C2 - C30のヘテロアリール基、またはC3 - C30のヘテロアリールアルキル基の具体例については、以下で説明する本発明の化学式で使われたC1 - C30のアルキル基、C2 - C30のアルケニル基、C6 - C30のアリール基、C6 - C30のアリールアルキル基、C2 - C30のヘテロアリール基、またはC2 - C30のヘテロアリール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。

40

【0044】

また、前述したアルキル基などに置換可能な置換基のうち、C2 - C30のアルキニル基の具体的な例として、エチニル基、2 - プロピニル基などがある。

【0045】

50

以下、本発明の化学式 1 に表示されるカルバゾール含有化合物を利用した有機膜を採用した有機電界発光素子の製造方法を説明する。

【 0 0 4 6 】

図 1 は、一般的な有機電界発光素子の構造を示す断面図である。

【 0 0 4 7 】

まず、基板 1 0 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電極 1 2 を形成する。ここで、基板としては通常、一般的な有機電界発光素子（有機 E L 素子ともいう）で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が優れた有機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、かつ伝導性が優秀な酸化インジウム錫（ I T O ）、酸化インジウム亜鉛（ I Z O ）、酸化錫（ S n O ₂ ）、酸化亜鉛（ Z n O ）などを使用する。

10

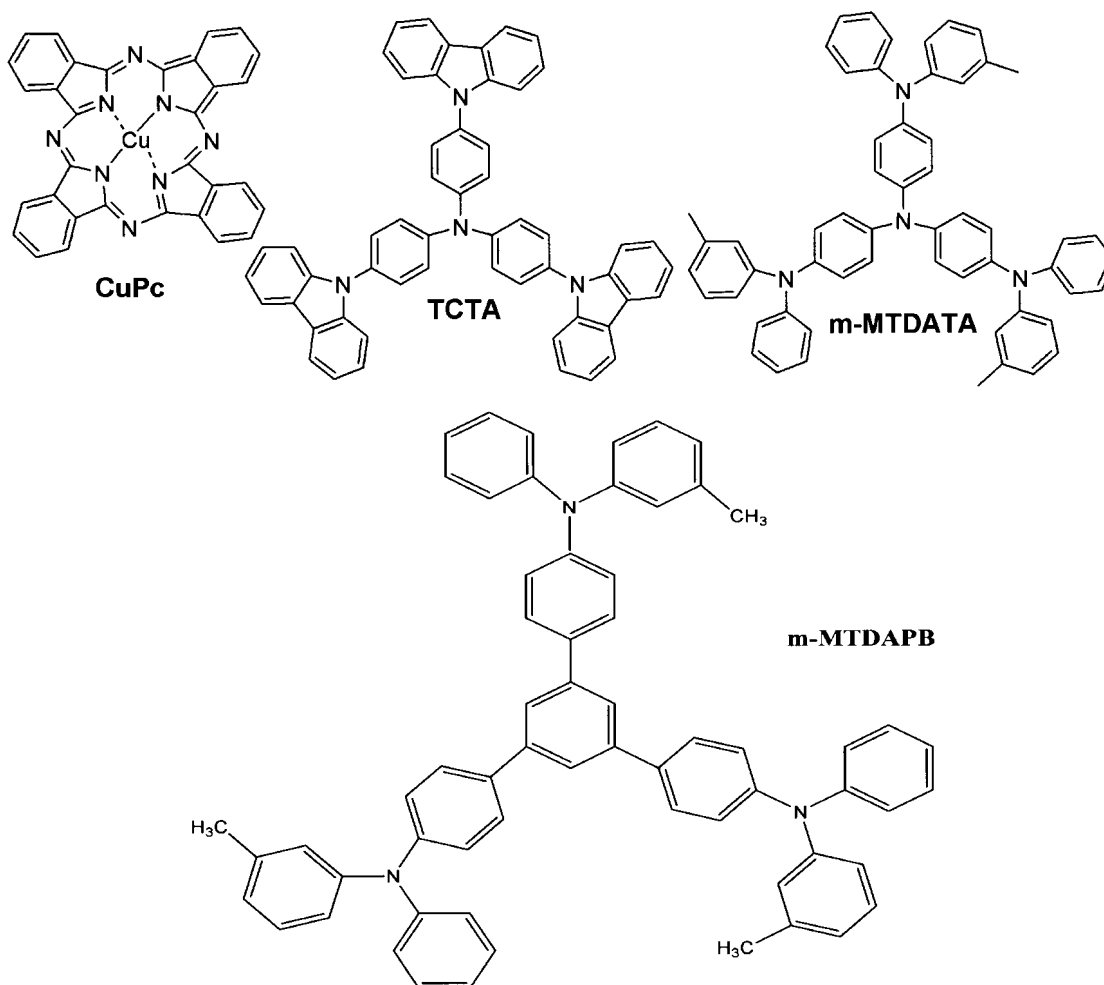
【 0 0 4 8 】

前記アノード電極 1 2 上部にホール注入層物質を真空熱蒸着、またはスピンコーティングしてホール注入層（ H I L ）を形成する。前記ホール注入層物質としては、特別に制限されず、下記式で表される C u P c またはスターバースト型アミン類である T C T A 、 m - M T D A T A 、 m - M T D A P B 、あるいは出光興産株式会社で購入可能な I D E 4 0 6 などをホール注入層として使用できる。

【 0 0 4 9 】

【 化 1 0 】

20



30

40

【 0 0 5 0 】

前記ホール注入層 1 4 の上部にホール輸送層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輸送層（ H T L ） 1 6 を形成する。前記ホール輸送層物質は、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（ T P D ）、N , N ' - ジ（ ナフタレン - 1 - イル ） - N

50

, N'-ジフェニルベンジジン (- N P D)、あるいは出光興産株式会社で購入可能な I D E 3 3 0 などが使われる。

【 0 0 5 1 】

次いで、前記ホール輸送層 1 6 の上部に発光層 (E M L) 1 8 が導入され、発光層材料は、特別に制限されず、前記化学式 1 に表示されるカルバゾール含有化合物、特に、化学式 2 ないし 8 に表示される化合物を単独またはホストとして使用できる。前記化合物を発光ホストとして使用する場合には、蛍光ドーパントとしては、出光興産株式会社で購入可能な I D E 1 0 2、I D E 1 0 5 などを使用し、燐光ドーパントとしては、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (p p y はフェニルピリジンの略語) (緑色)、 $(4, 6\text{-F2ppy})_2\text{Irpic}$ (参照文献 : Chihaya Adachi et c . Appl . Phys . Lett . , 7 9 , 3 0 8 2 - 3 0 8 4 , 3 0 0 1)、PtOEP (platinum (I I) octaethylporphyrin)、TEB002 (コビオン (C o b i o n) 社製) などを使用することができる。

【 0 0 5 2 】

前記発光層 1 8 の形成方法は、発光層材料によって異なることができ、例えば、真空熱共蒸着法が使われる。

【 0 0 5 3 】

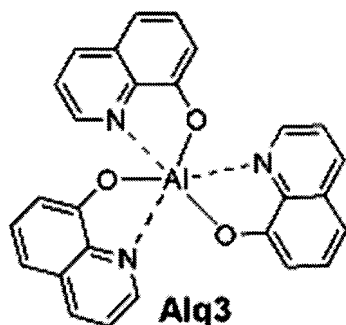
前記ドーパントの含量は、発光層形成材料 1 0 0 重量部 (すなわち、ホストである化学式 1 の化合物とドーパントの総重量 1 0 0 重量部) を基準として 0 . 1 ないし 3 0 重量部、特に 0 . 5 ~ 1 2 重量部であることが望ましい。ドーパントの含量が 0 . 1 重量部未満であれば、添加による効果が小さく、3 0 重量部を超過すれば、燐光や蛍光の何れに対しても濃度 (増量) によるケンチング (消光) が起きて望ましくない。

【 0 0 5 4 】

発光層 1 8 の上に真空蒸着方法、またはスピンコーティング方法として電子輸送層 (E T L) 2 2 を形成する。電子輸送層材料としては、特別に制限されず、下記式で表される Alq3 が利用できる。

【 0 0 5 5 】

【 化 1 1 】

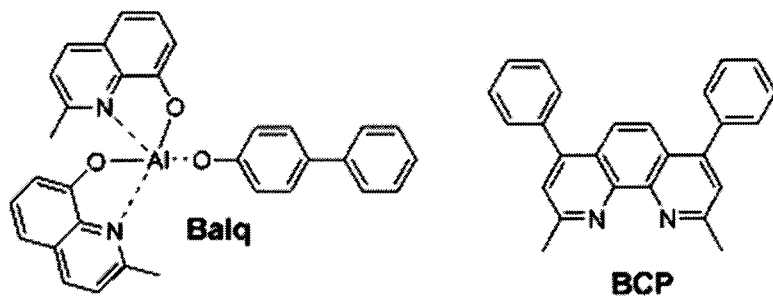


【 0 0 5 6 】

前記発光層 1 8 に燐光ドーパントを使用する場合には、三重項エキシトンまたはホールが電子輸送層 2 2 に拡散される現象を防止するために追加でホールブロッキング物質を真空熱蒸着してホールブロッキング層 (H B L) 2 0 を形成する。この時、ホールブロッキング物質は、特別に制限されないが、電子輸送能力を有して発光層形成材料より高いイオン化ポテンシャルを有さねばならず、代表的に、下記式で表される Ba1q、BCP などが使われる。

【 0 0 5 7 】

【化 1 2】



10

【0058】

また、電子輸送層 22 の上に電子注入層 (EIL) 24 が選択的に積層され、これは特別に材料を制限しない。前記電子注入層形成物質としては、LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaOなどの物質が利用できる。その後、電子注入層 (EIL) 24 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電極 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、リチウム (Li)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、アルミニウム - リチウム (Al - Li)、カルシウム (Ca)、マグネシウム - インジウム (Mg - In)、マグネシウム - 銀 (Mg - Ag) などが利用される。また、前面発光素子を得るためにITO、IZOを使用した透過型カソードが使用できる。

20

【0059】

本発明の有機電界発光素子 1 は、アノード電極 12、ホール注入層 14、ホール輸送層 16、発光層 18、ホールブロッキング層 20、電子輸送層 22、電子注入層 24、カソード電極 26 に必要に応じて 1 層または 2 層の中間層をさらに形成することも可能である。

【実施例】

【0060】

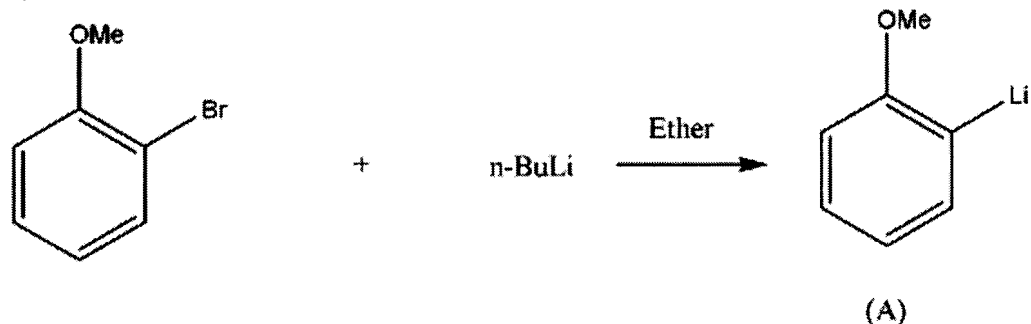
以下、本発明を下記実施例を挙げて説明するが、本発明が下記実施例にのみ限定されるものではない。

【0061】

合成例 1: 2 - リチオアニソール (2 - lithioanisole) (A) の合成

【0062】

【化 1 3】



40

【0063】

2 - プロモアニソール 4.84 g (0.02588 モル) と n - ブチルリチウム (n - BuLi) 6.63 g (0.1035 モル) とをエーテル (Ether) 40 ml に入れ、-60 で 3 時間反応させて 2 - リチオアニソール (A) 2.85 g (0.02588 モル) を得た。

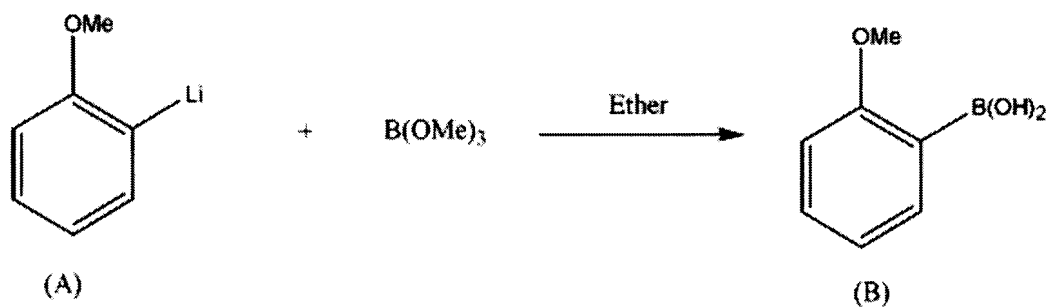
【0064】

合成例 2: 2 - メトキシフェニルボロン酸 (2 - methoxyphenylboronic acid) (B) の合成

50

【 0 0 6 5 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 6 6 】

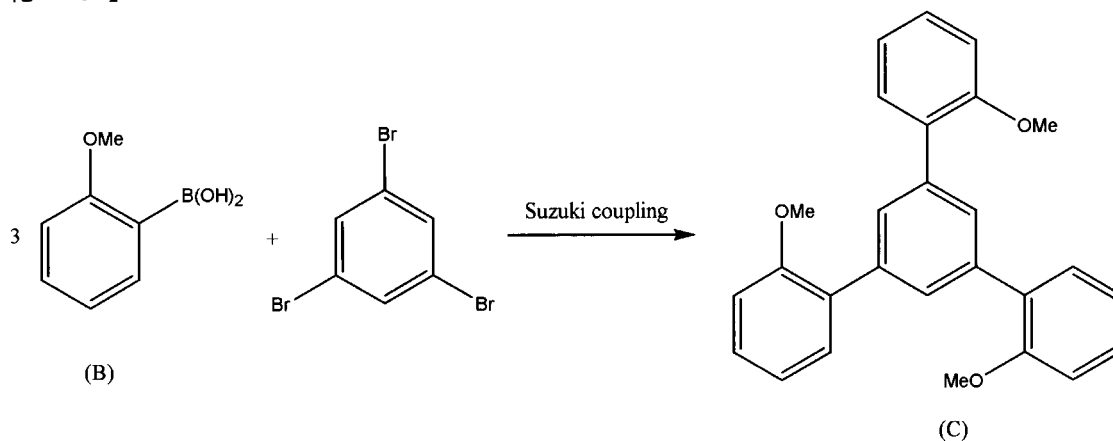
合成例 1 で得た 2 - リチオアニソール (A) 2 . 8 5 g (0 . 0 2 5 8 8 モル) とトリメトキシボラン (t r i m e t h o x y b o r a n e ; $B(OMe)_3$) 2 . 6 9 g (0 . 0 2 5 8 8 モル) とをエーテル 4 0 m l に入れ、 - 6 0 で 5 時間反応させて 2 - メトキシフェニルボロン酸 (B) 3 . 2 g (0 . 0 2 1 0 4 モル) を得た。

【 0 0 6 7 】

合成例 3 : 1 , 3 , 5 - トリ (2 - メトキシフェニル) ベンゼン (C) の合成

【 0 0 6 8 】

【 化 1 5 】



20

30

【 0 0 6 9 】

合成例 2 で得た 2 - メトキシフェニルボロン酸 (B) 3 . 2 g (0 . 0 2 1 0 4 モル) を 1 , 3 , 5 - トリブロモベンゼン 2 . 2 g (0 . 0 0 7 0 1 2 モル) と鈴木カップリング (S u z u k i c o u p l i n g) 反応を実施して 1 , 3 , 5 - トリ (2 - メトキシフェニル) ベンゼン (C) 2 . 7 2 g (0 . 0 0 6 8 5 8 モル) を得た。

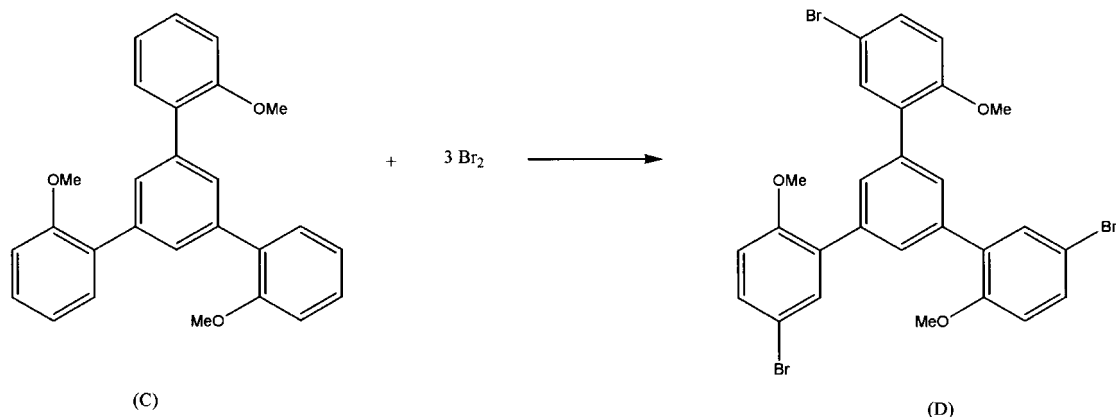
【 0 0 7 0 】

合成例 4 : 1 , 3 , 5 - トリ (2 - メトキシ - 5 - ブロモフェニル) ベンゼン (D) の合成

【 0 0 7 1 】

40

【化 1 6】



10

【0072】

合成例 3 で得た 1, 3, 5 - トリ (2 - メトキシフェニル) ベンゼン (C) 2 . 7 2 g (0 . 0 0 6 8 5 8 モル) と Br_2 3 当量を CCl_4 4 0 m l に入れて 2 0 で 1 2 時間反応させて 1, 3, 5 - トリ (2 - メトキシ - 5 - ブロモフェニル) ベンゼン (D) 3 . 8 6 g (0 . 0 0 6 0 9 モル) を得た。

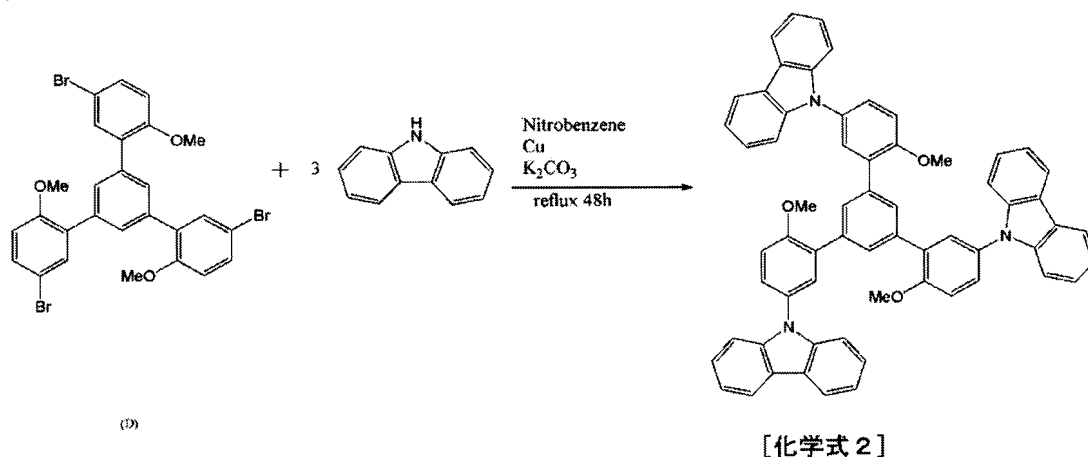
【0073】

合成例 5 : 化学式 2 に表示される化合物の合成

20

【0074】

【化 1 7】



30

【0075】

合成例 4 で得た 1, 3, 5 - トリ (2 - メトキシ - 5 - ブロモフェニル) ベンゼン (D) 3 . 8 6 g (0 . 0 0 6 0 9 モル) と 3 当量のカルバゾールとをニトロベンゼン (Nitrobenzene) 2 0 m l 、銅 (Cu) 0 . 5 g 、 K_2CO_3 3 . 7 9 g と共に 4 8 時間反応 (reflux) させて化学式 2 に表示される化合物 1 g (0 . 0 0 1 1 2 1 モル) を得た。この化合物の構造は、図 2 の NMR スペクトルを通じて確認した。

40

【0076】

また、前記化学式 2 に表示される化合物において、室温 (r . t .) 及び 7 7 K でのホトルミネセンス (PL ; Photoluminescence) 特性を調べた。その結果は図 3 に示した通りである。

【0077】

図 3 を参照する時、室温の構造が 7 7 K での構造より励起状態 (excited state) で化合物の構造変化がさらに容易になって、PL スペクトルは、室温では若干レッドシフト (赤方偏移 ; red - shift) するという事実が分かった。

【0078】

50

また、前記合成例 4 によって得た化学式 2 の化合物を CH_2Cl_2 に 10^{-4} mM 濃度に希釈して 333 nm で PL (Photoluminescence) 特性を調査した。その結果は図 4 に示した通りである。

【0079】

図 4 を参照すれば、化学式 2 の化合物は約 370 nm で最大発光を観察した (図 4)。

【0080】

ガラス基板上に化学式 2 の化合物をポリメチルメタクリレート (PMMA) 高分子と、化学式 2 の化合物 : PMMA = 90 : 10 重量比となるようにクロロホルムに溶かした後、スピンコーティングして薄膜を形成し、PL 特性を測定して、370 nm 最大発光を観察した (図 5)。

10

【0081】

また、ガラス基板上に化学式 2 の化合物 (90 重量部) と TEB002 ドーパント (コピオン社、10 重量部) とを PMMA 高分子と、(化学式 2 の化合物 + TEB002 ドーパント) : PMMA 高分子 = 90 : 10 重量比となるようにクロロホルムに溶かした後、スピンコーティングして薄膜を形成し、PL 特性を測定して、450 nm で最大発光を観察した (図 6)。

【0082】

実施例 1

基板上部にアノード電極用物質として ITO をコーティングしてアノード電極を形成したものとして、コーニング社の $10 / \text{cm}^2$ の ITO 基板を使用し、前記 ITO 基板上部に、ホール注入層物質として IDE406 (出光興産株式会社製) を真空蒸着してホール注入層 (HIL) を 600 厚さに形成した。次いで、前記ホール注入層の上部にホール輸送層物質として IDE330 (出光興産株式会社製) を 300 の厚さに真空蒸着してホール輸送層 (HTL) を形成した。前記ホール輸送層の上部に、90 : 10 混合重量比の化学式 2 に表示される化合物と TEB002 ドーパント (コピオン社製) とを真空蒸着して 300 厚さに発光層 (EML) を形成した。

20

【0083】

その後、前記発光層の上部に、ホールブロッキング物質として Balq を真空蒸着して 50 厚さのホールブロッキング層 (HBL) を形成した。その後、前記ホールブロッキング層の上部に、電子輸送層材料として Alq3 を真空蒸着して 300 厚さの電子輸送層 (ETL) を形成した。この電子輸送層の上部に電子注入層形成物質として LiF 10 とカソード形成用金属として Al 3000 とを順次に真空蒸着して、電子注入層 (EIL) とカソード電極を順次に形成することによって有機電界発光素子を完成した。

30

【0084】

前記実施例 1 によって製造された有機電界発光素子において、電圧による電流密度変化を調べた。その結果は図 7 に示された通りである。

【0085】

図 7 を参照すれば、8 V 程度で素子が駆動し始めることが分かった。

【0086】

実施例 1 によって製造された有機電界発光素子において、輝度による効率変化を調べた。その結果は図 8 に示された通りである。

40

【0087】

図 8 を参照すれば、効率が 0.83 cd/A 程度であり、高輝度でも効率の減少が少ないことが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明によるカルバゾール含有化合物は、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である。

【図面の簡単な説明】

【0089】

50

【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】本発明の化学式 2 に表示される化合物の ^1H -NMR スペクトルである。

【図 3】本発明の化学式 2 に表示される化合物の室温と 77 K での PL スペクトルを示した図面である。

【図 4】本発明の化学式 2 に表示される化合物の CH_2Cl_2 溶液状態での PL スペクトルを示す。

【図 5】本発明の化学式 2 の化合物を PMMA 分子にドーピングして作った薄膜の固体 PL スペクトルを示した図である。

【図 6】本発明の化学式 2 の化合物に TEB002 ドーパントをドーピングして PMMA 高分子にコーティングして作った薄膜の固体 PL スペクトルを示す図面である。

10

【図 7】本発明の実施例 1 によって製造された有機電界発光素子において、電圧による電流密度変化を示すグラフである。

【図 8】本発明の実施例 1 によって製造された有機電界発光素子において、輝度 - 効率関係を示すグラフである。

【符号の説明】

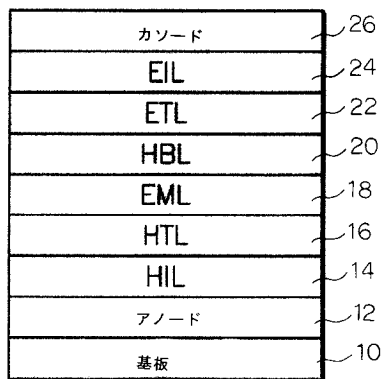
【0090】

- 1 有機 EL 素子、
- 10 基板、
- 12 アノード電極、
- 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 カソード電極。

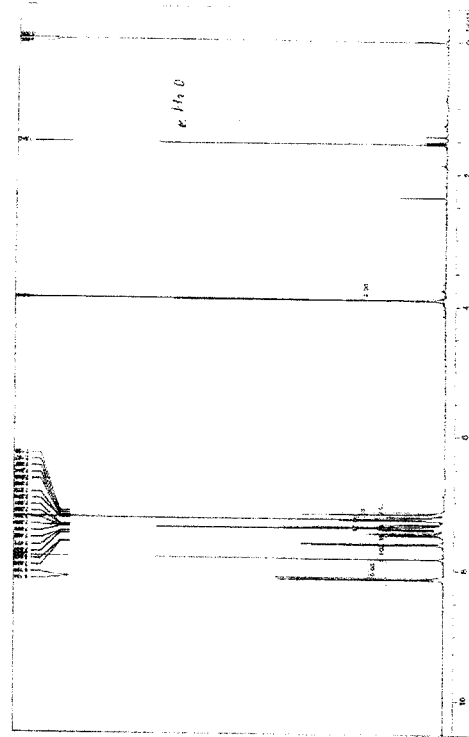
20

【図 1】

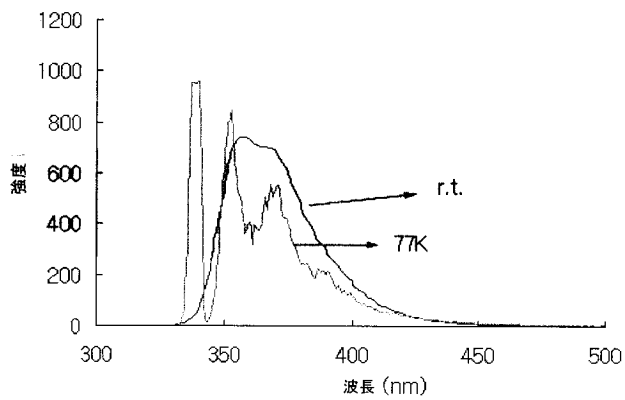
1



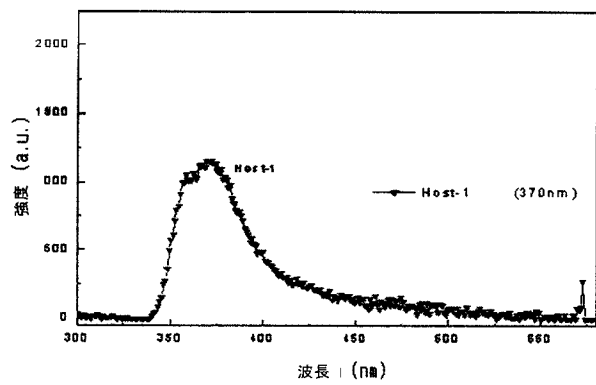
【図 2】



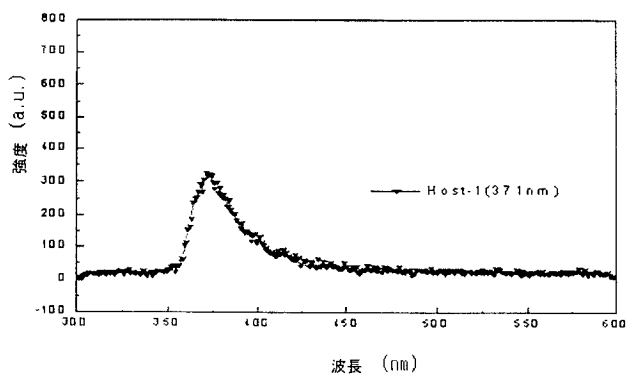
【図 3】



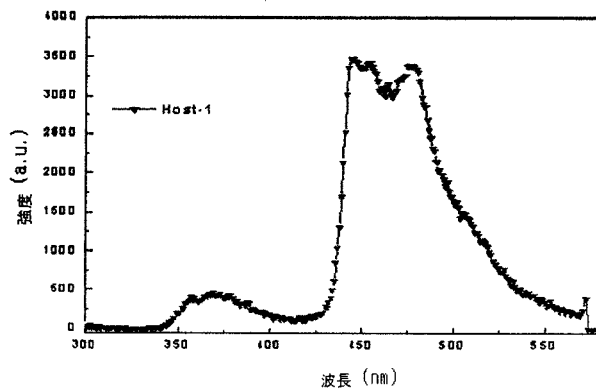
【図 5】



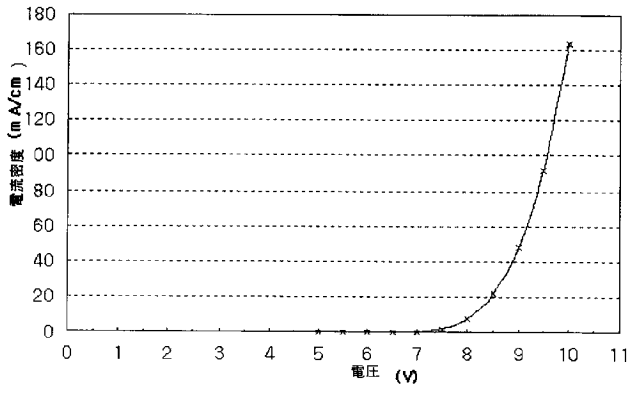
【図 4】



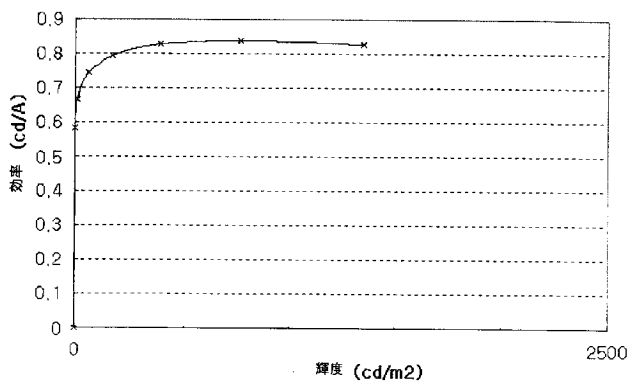
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 鄭 東 絃

大韓民国京畿道水原市八達區牛滿洞 3 0 0 番地 住公アパート 4 0 1 棟 9 0 6 號

(72)発明者 朴 秀 珍

大韓民国ソウル特別市東大門區踏十里 1 洞 1 1 1 番地 大宇アパート 1 0 3 棟 5 0 2 號

(72)発明者 申 大 よう

大韓民国京畿道水原市八達區牛滿 1 洞 5 2 8 - 2 番地 1 0 2 號

(72)発明者 朴 峻 永

大韓民国ソウル特別市瑞草區方背 3 洞 1 0 1 8 番地 三益アパート 3 棟 3 1 0 號

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 DB03

4C204 CB25 EB01 FB17 GB01

专利名称(译)	含吡唑的化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2005132820A	公开(公告)日	2005-05-26
申请号	JP2004224694	申请日	2004-07-30
[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	鄭東絃 朴秀珍 申大よう 朴峻永		
发明人	鄭 東 絃 朴 秀 珍 申 大 ▲よう▼ 朴 峻 永		
IPC分类号	H01L51/50 C07D209/82 C07D209/86 C07D403/14 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/00 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 C09K2211/1029 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0078 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L51/5016 H05B33/14		
FI分类号	C07D209/86 C09K11/06.645 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/DB03 4C204/CB25 4C204/EB01 4C204/FB17 4C204/GB01 3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC14 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69		
代理人(译)	宇谷 胜幸 藤井敏文		
优先权	1020030075803 2003-10-29 KR		
其他公开文献	JP4133955B2		
外部链接	Espacenet		