

(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2005-515233

(P2005-515233A)

(43) 公表日 平成17年5月26日(2005.5.26)

(51) Int.Cl.⁷

C07D 235/18

C07D 235/20

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

F I

C07D 235/18

C07D 235/20

C09K 11/06 650

C09K 11/06 690

H05B 33/14 B

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-560958 (P2003-560958)
 (86) (22) 出願日 平成15年1月17日 (2003.1.17)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年7月16日 (2004.7.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2003/000112
 (87) 国際公開番号 W02003/060956
 (87) 国際公開日 平成15年7月24日 (2003.7.24)
 (31) 優先権主張番号 10-2002-0003025
 (32) 優先日 平成14年1月18日 (2002.1.18)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

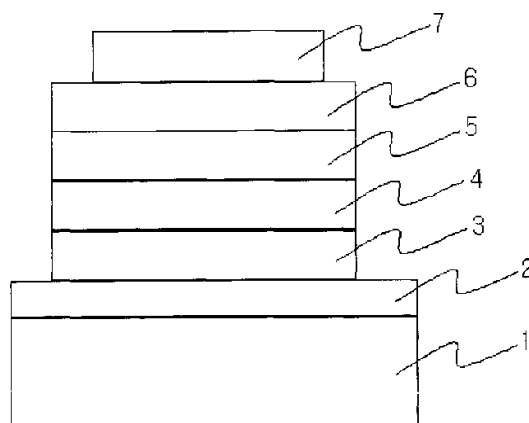
(71) 出願人 500239823
 エルジー ケミカル エルティーディー.
 大韓民国 ソウル 150-010 ヤン
 グデウングボーク ヨイドードング 20
 エルジー ツイン タワー
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新しい電子輸送用物質及びこれを利用した有機発光素子

(57) 【要約】

素子の寿命と効率を大きく向上させることができる新しい電子注入輸送層の物質及びこれを利用した有機発光素子に関し、9,10-置換されたアントラセンの2又は2,6の置換箇所、1個乃至2個のイミダゾール官能基が導入された新規の物質、及びこれを含む有機化合物層を含む有機発光素子を開示する。前記有機化合物層を含む有機発光素子は高効率、熱安定性、作業安定性を有し、駆動前後の駆動電圧が維持される。



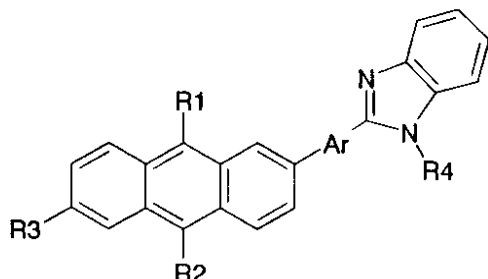
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の化学式 1 :

【化 1】

[化 1]



10

[前記化学式 1 で、

R^1 及び R^2 は、各々独立的に又は同時に、水素原子、炭素数 1 乃至 20 の脂肪族炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基であり、 R^1 及び R^2 が同時に水素原子であることはできず、

Ar は、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基であり、

20

R^3 は、水素原子、炭素数 1 乃至 20 のアルキル基もしくは脂肪族炭化水素、置換又は非置換のベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環の集合であり、

R^4 は、水素原子、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基もしくは脂肪族炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基である]

に示される化合物。

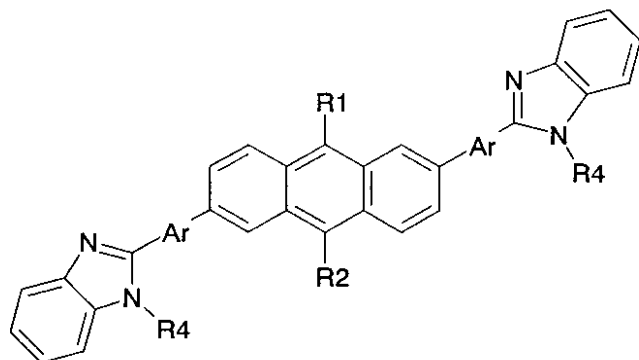
【請求項 2】

下記の化学式 2 :

30

【化 2】

[化 2]



40

[前記化学式 2 で、

R^1 及び R^2 は、各々独立的に又は同時に、水素原子、炭素数 1 乃至 20 の脂肪族炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基であり、 R^1 及び R^2 が同時に水素原子であることはできず、

Ar は、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基であり、

50

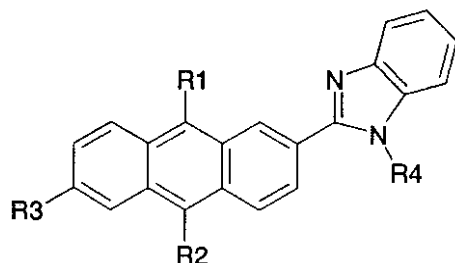
R⁴ は、水素原子、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基もしくは脂肪族炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基である」に示される化合物。

【請求項 3】

下記の化学式 3 :

【化 3】

〔化 3〕



10

〔前記化学式 3 で、

R¹ 及び R² は、各々独立的に又は同時に、水素原子、炭素数 1 乃至 20 の脂肪族炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基であり、R¹ 及び R² が同時に水素原子であることはできず、

20

R³ は、水素原子、炭素数 1 乃至 20 のアルキル基もしくは脂肪族炭化水素、置換又は非置換のベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環の集合であり、

R⁴ は、水素原子、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基もしくは脂肪族炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基である」

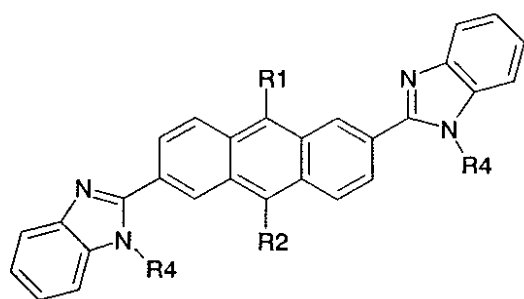
に示される化合物。

【請求項 4】

下記の化学式 4 :

【化 4】

〔化 4〕



40

〔前記化学式 4 で、

R¹ 及び R² は、各々独立的に又は同時に、水素原子、炭素数 1 乃至 20 の脂肪族炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基であり、R¹ 及び R² が同時に水素原子であることはできず、

R⁴ は、水素原子、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基もしくは脂肪族炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基である」

に示される化合物。

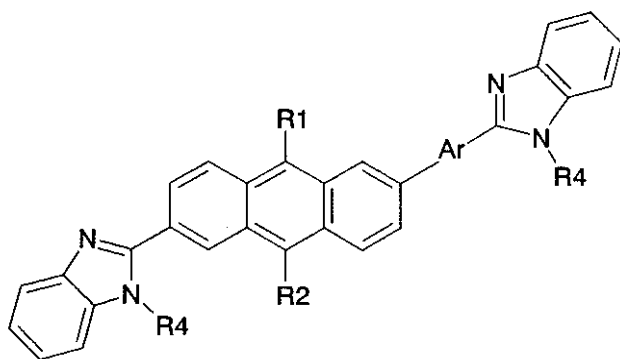
【請求項 5】

下記の化学式 5 :

50

【化 5】

[化 5]



10

[前記化学式 5 で、

R^1 及び R^2 は、各々独立的に又は同時に、水素原子、炭素数 1 乃至 20 の脂肪族炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基であり、 R^1 及び R^2 が同時に水素原子であることはできず、

Ar は、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基であり、

R^4 は、水素原子、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基もしくは脂肪族炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基である]

20

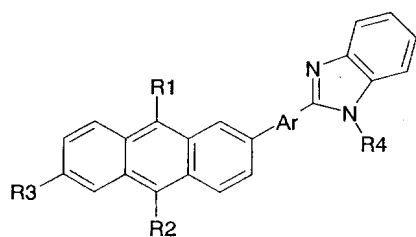
に示される化合物。

【請求項 6】

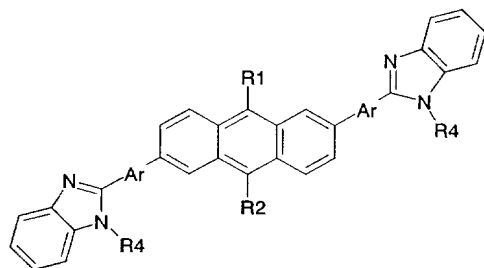
下記の化学式 1 に示される化合物、化学式 2 に示される化合物、化学式 3 に示される化合物、化学式 4 に示される化合物、及び化学式 5 に示される化合物からなる群より 1 種以上選択される有機化合物：

【化 6】

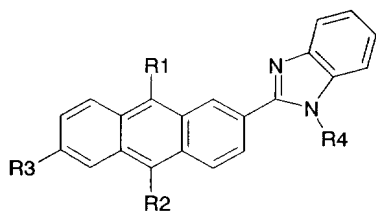
[化 1]



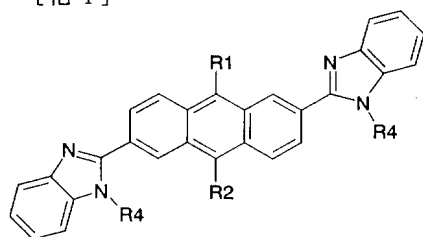
[化 2]



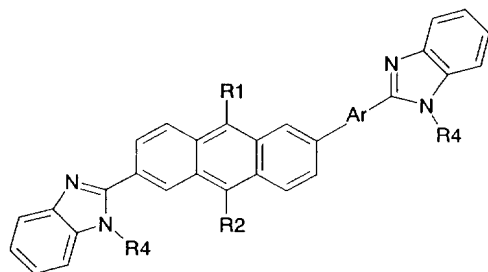
[化 3]



[化 4]



[化 5]



[前記化学式で、

R^1 及び R^2 は、各々独立的に又は同時に、水素原子、炭素数 1 乃至 20 の脂肪族炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基であり、 R^1 及び R^2 が同時に水素原子であることはできず、

Ar は、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基であり、

R^3 は、水素原子、炭素数 1 乃至 20 のアルキル基もしくは脂肪族炭化水素、置換又は非置換のベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環の集合であり、

R^4 は、水素原子、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基もしくは脂肪族炭化水素、ベンゼン

10

20

30

40

50

、ナフタレン、ピフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基である]

を含有する少なくとも一つの有機化合物層を含む有機発光素子。

【請求項 7】

前記有機化合物層が、正孔を注入する陽極と電子を注入する陰極との間に少なくとも一つが位置する、請求項 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 8】

少なくとも一つの前記有機化合物層が、電子注入及び輸送機能を有する電子注入及び輸送層である、請求項 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 9】

少なくとも一つの前記有機化合物層が、電子注入及び発光機能を有する電子注入及び発光層である、請求項 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 10】

少なくとも一つの前記有機化合物層が発光機能を有する発光層である、請求項 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 11】

少なくとも一つの前記有機化合物層が、電子輸送及び発光機能を有する電子輸送及び発光層である、請求項 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 12】

前記有機発光素子が、下から基板、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層、及び陰極を含み、前記有機化合物が前記有機発光層に含まれている、請求項 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 13】

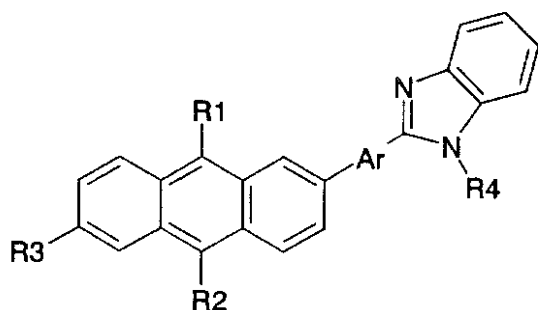
前記有機発光素子が、下から基板、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層、及び陰極を含み、前記有機化合物が前記電子注入/輸送層に含まれている、請求項 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 14】

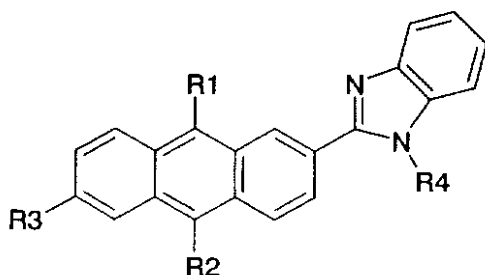
前記有機化合物層が下記の化学式 1 又は化学式 3 の化合物：

【化 7】

[化 1]



[化 3]



[前記化学式 1 及び化学式 3 で、

R^1 及び R^2 は、各々独立的に又は同時に、水素原子、炭素数 1 乃至 20 の脂肪族炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基であり、 R^1 及び R^2 が同時に水素原子であることはできず、

A_r は、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基であり、

R^3 は、水素原子、炭素数 1 乃至 20 のアルキル基もしくは脂肪族炭化水素、置換又は非置換のベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環の集合であり、

R^4 は、水素原子、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基もしくは脂肪族炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基である]

10

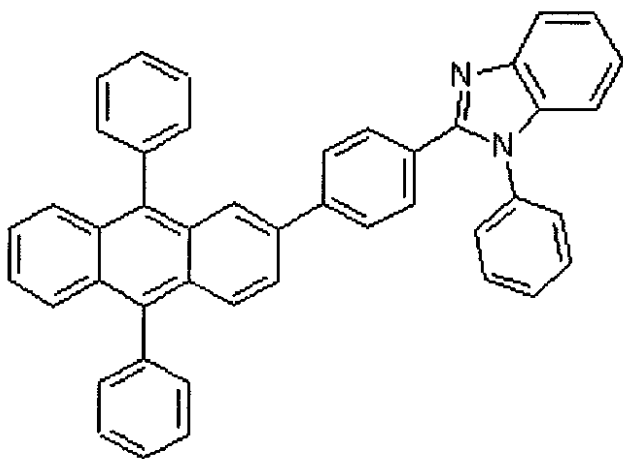
を含有する、請求項 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 15】

前記化学式 1 に示される化合物が、下記の化学式 1 - 1、1 - 2、1 - 3、1 - 4、1 - 5、1 - 6、1 - 7、1 - 8、1 - 9、及び 1 - 10 の化合物からなる群より選択される化合物：

【化 8 A】

[化 1 - 1]

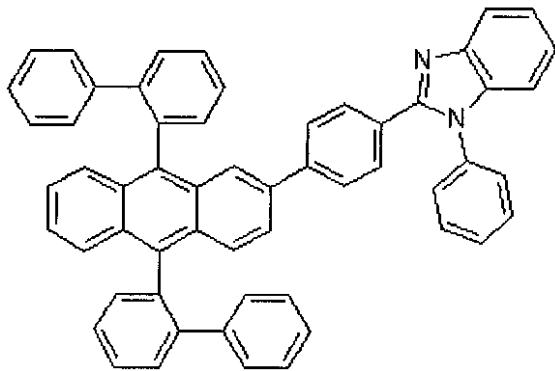


20

30

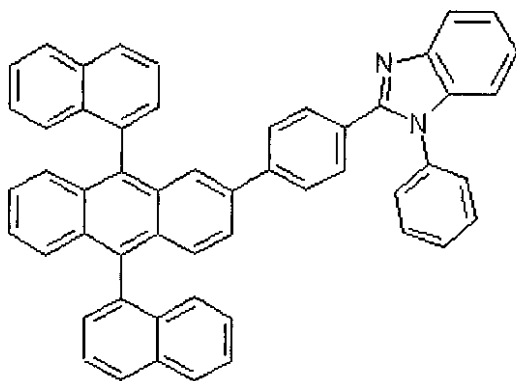
【化 8 B】

[化 1 - 2]



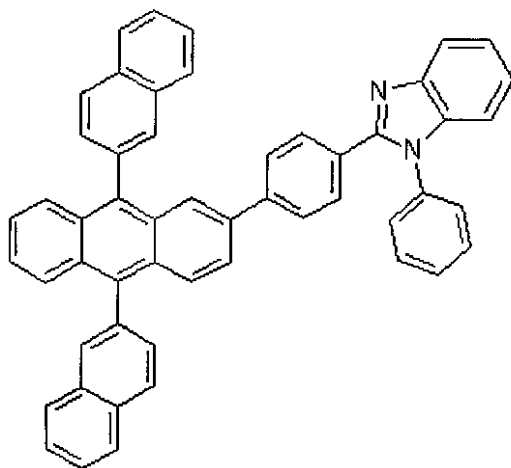
10

[化 1 - 3]



20

[化 1 - 4]

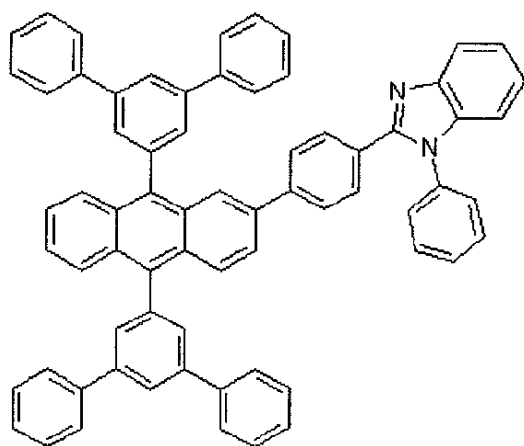


30

40

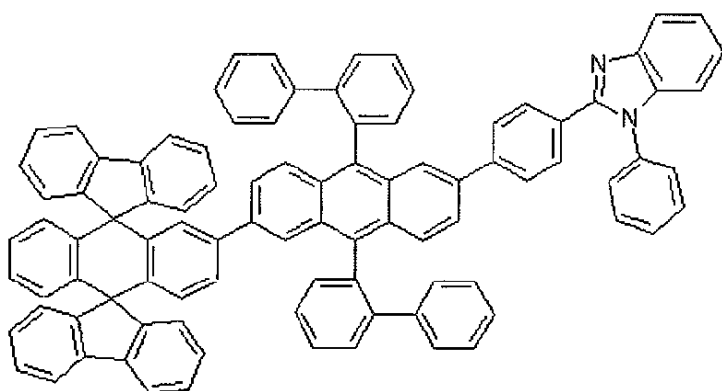
【化 8 C】

[化 1 - 5]



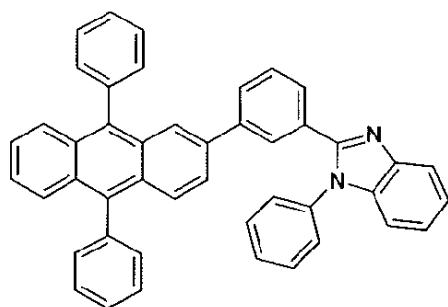
10

[化 1 — 6]



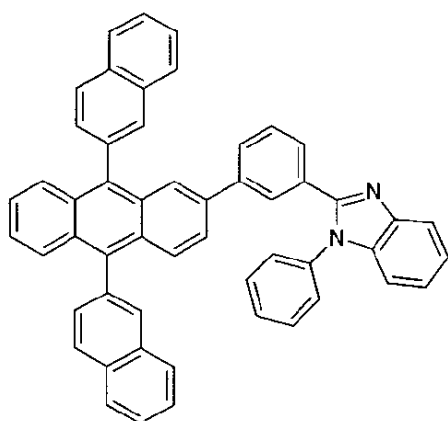
20

[化 1 - 7]



30

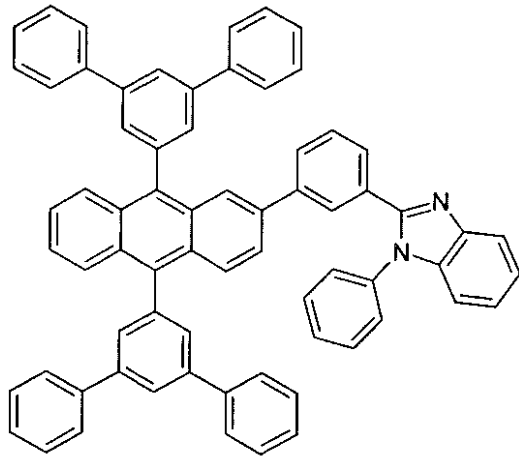
[化 1 - 8]



40

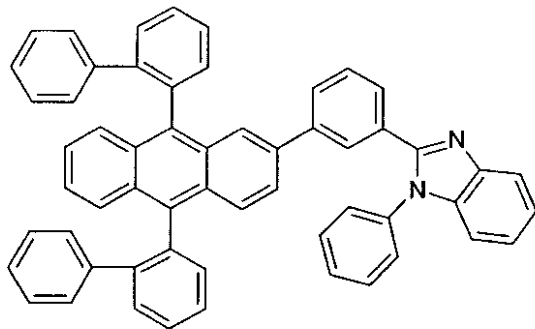
【化 8 D】

[化 1 - 9]



10

[化 1 - 1 0]



20

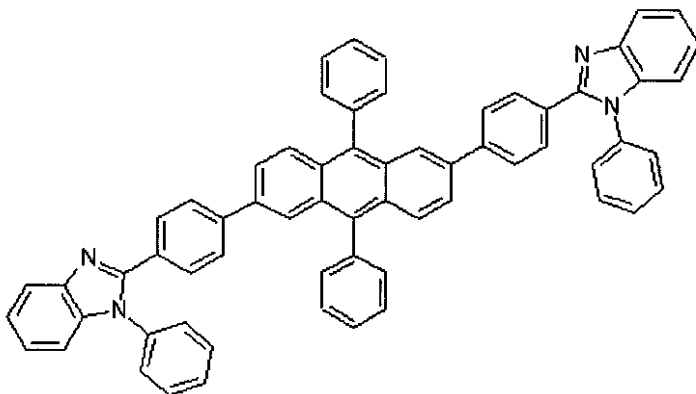
である、請求項 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 1 6】

前記化学式 2 に示される化合物が、下記の化学式 2 - 1、2 - 2、2 - 3、2 - 4、及び 2 - 5 の化合物からなる群より選択される化合物： 30

【化 9 A】

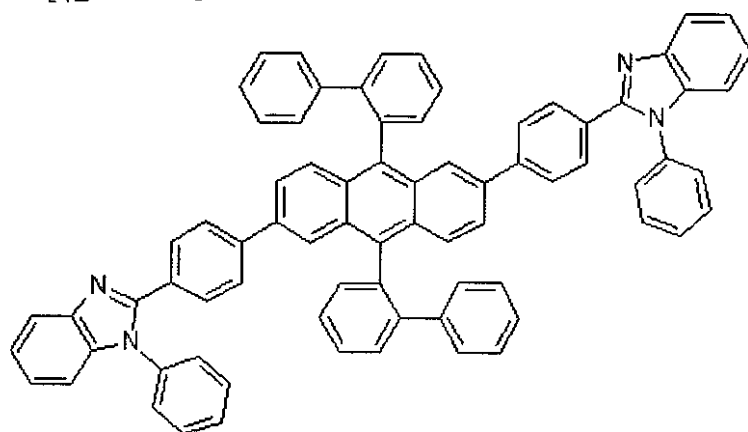
[化 2 - 1]



40

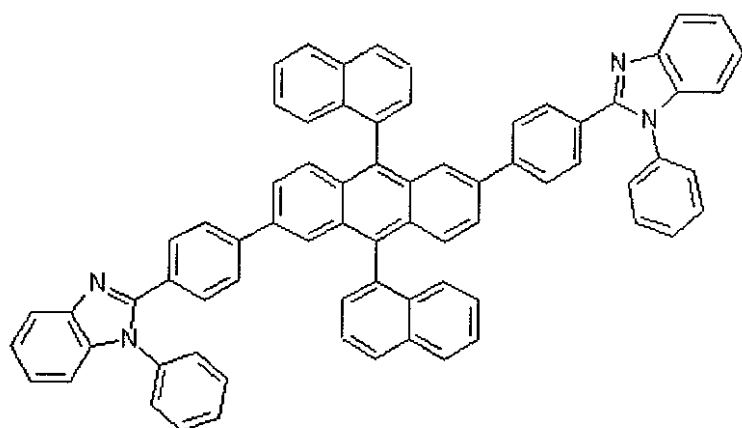
【化 9 B】

〔化 2 - 2〕



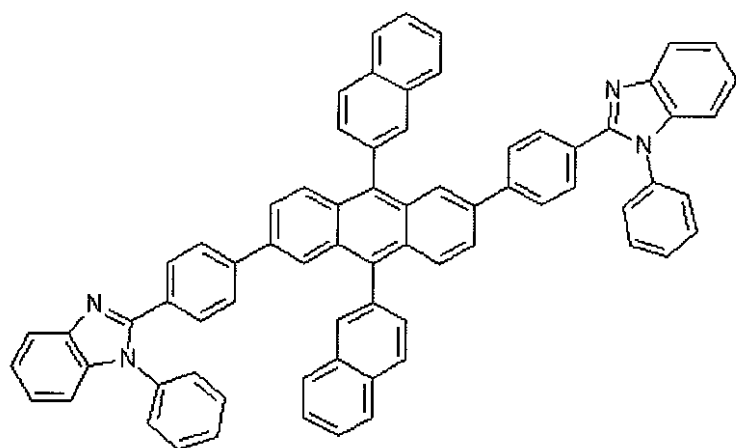
10

〔化 2 - 3〕



20

〔化 2 - 4〕

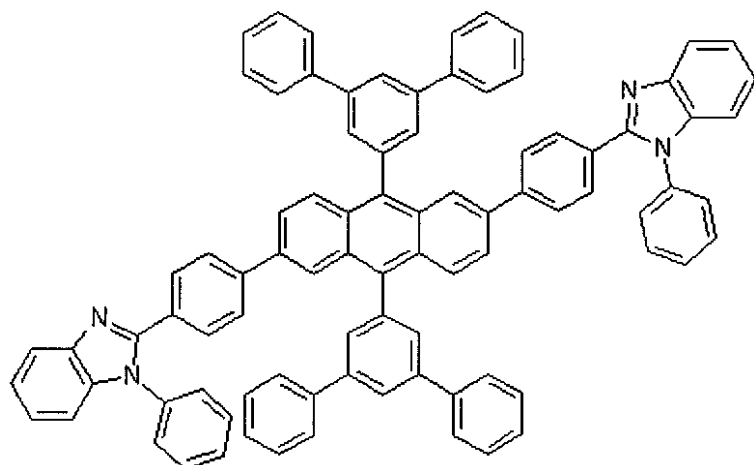


30

40

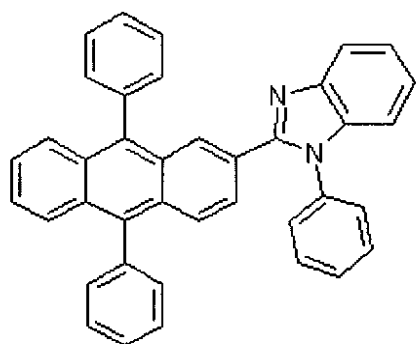
【化 9 C】

[化 2 - 5]



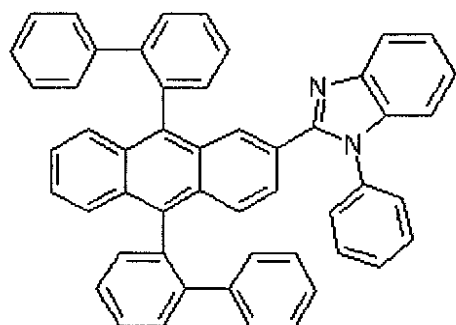
【化 1 0 A】

[化 3 - 1]



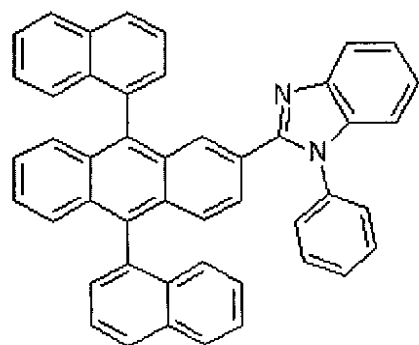
10

[化 3 - 2]



20

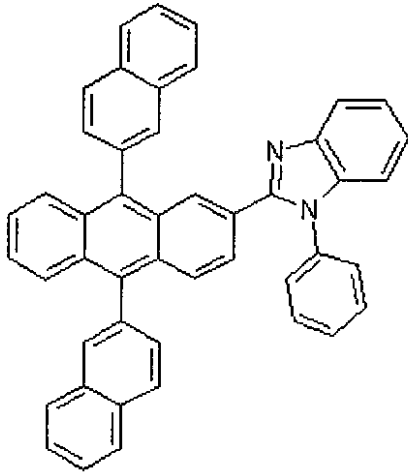
[化 3 - 3]



30

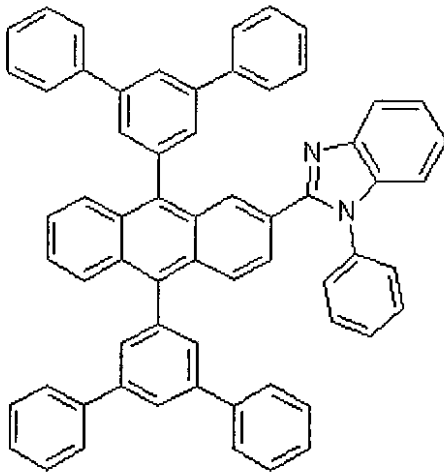
【化 1 0 B】

[化 3 - 4]



10

[化 3 - 5]



20

30

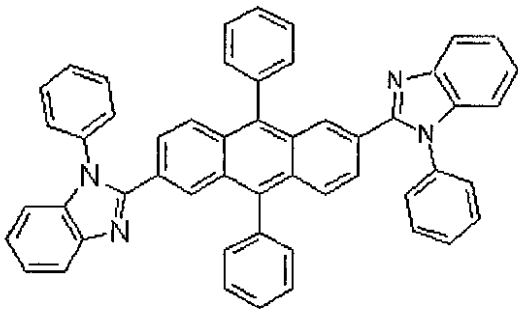
である、請求項 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 1 8】

前記化学式 4 に示される化合物が、下記の化学式 4 - 1、4 - 2、4 - 3、4 - 4、及び 4 - 5 の化合物からなる群より選択される化合物：

【化 1 1 A】

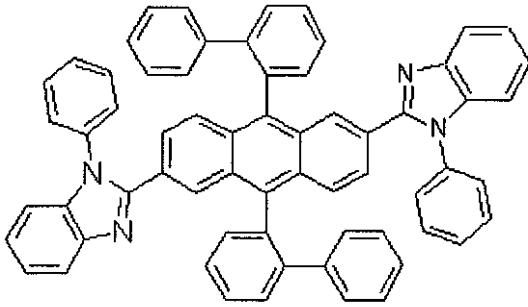
[化 4 - 1]



40

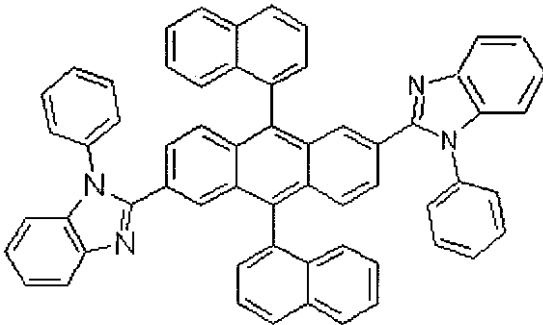
【化 1 1 B】

[化 4 - 2]



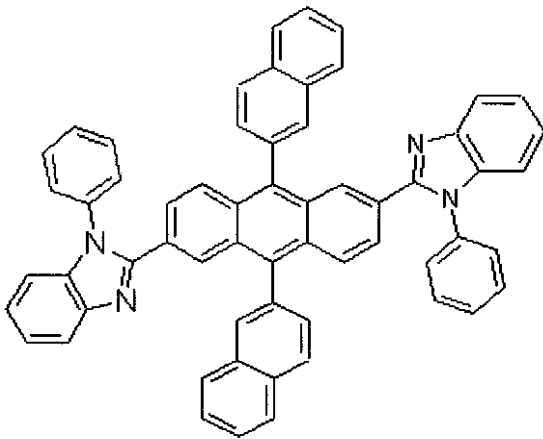
10

[化 4 - 3]



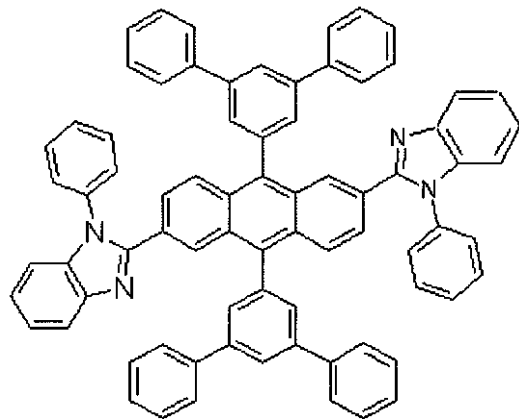
20

[化 4 - 4]



30

[化 4 - 5]



40

である、請求項 6 に記載の有機発光素子。

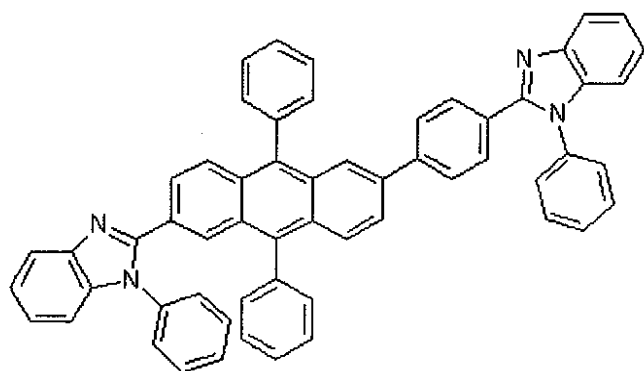
50

【請求項 19】

前記化学式 5 に示される化合物が、下記の化学式 5 - 1、5 - 2、5 - 3、5 - 4、及び 5 - 5 の化合物からなる群より選択される化合物：

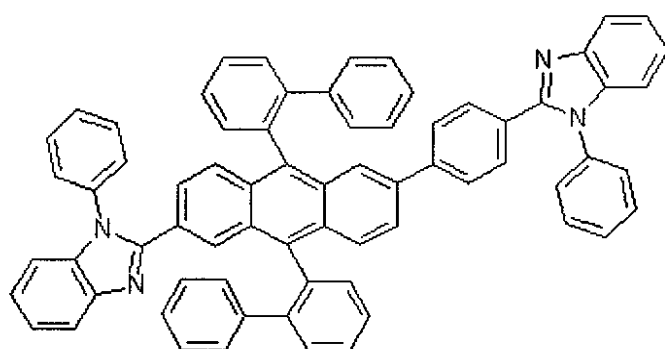
【化 1 2 A】

〔化 5 - 1〕



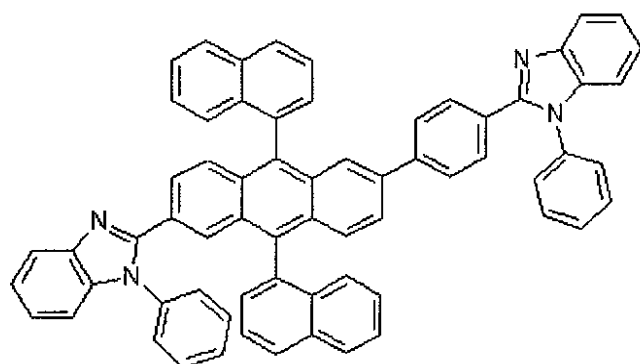
10

〔化 5 - 2〕



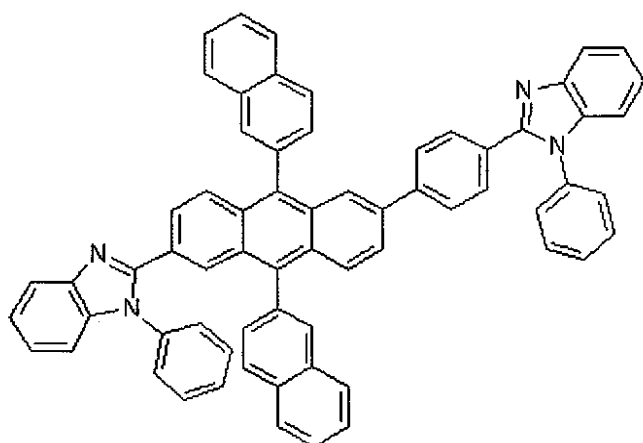
20

〔化 5 - 3〕



30

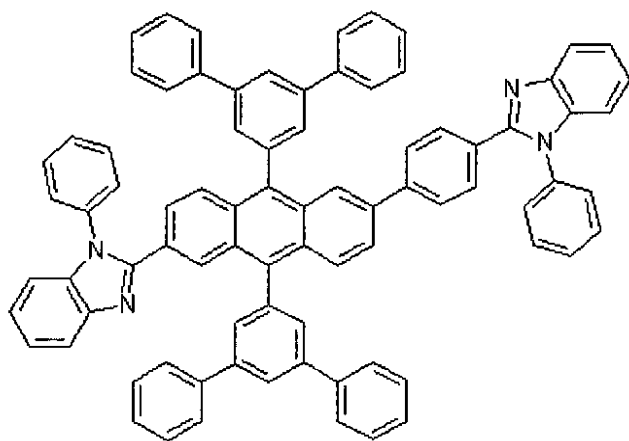
〔化 5 - 4〕



40

【化 1 2 B】

[化 5 - 5]



10

である、請求項 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 2 0】

下式：

【化 1 3】

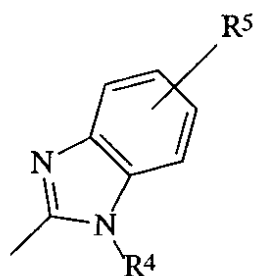
20



で示される構造は、下記の化学式：

【化 1 4】

30



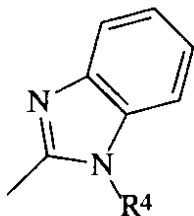
[前記式で、 R^5 は、炭素数 1 乃至 20 のアルキル、アルコキシもしくは芳香族炭化水素、アリール置換されたシリコン基、アリール置換されたホウ素基、置換又は非置換の複素環もしくは芳香族基、又は Cl、Br、F もしくは I のようなハロゲン化合物である] 40

のように置換されたイミダゾール基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 2 1】

下式：

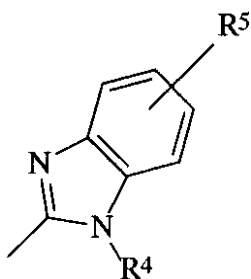
【化 1 5】



で示される構造は、下記の化学式：

10

【化 1 6】



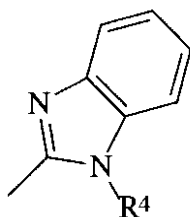
20

[前記式で、 R^5 は、炭素数 1 乃至 20 のアルキル、アルコキシもしくは芳香族炭化水素、アリール置換されたシリコン基、アリール置換されたホウ素基、置換又は非置換の複素環もしくは芳香族基、又は Cl、Br、F もしくは I のようなハロゲン化合物である] のように置換されたイミダゾール基である、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 2 2】

下式：

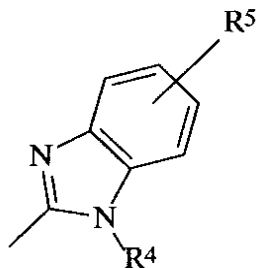
【化 1 7】



30

で示される構造は、下記の化学式：

【化 1 8】



40

[前記式で、 R^5 は、炭素数 1 乃至 20 のアルキル、アルコキシもしくは芳香族炭化水素、アリール置換されたシリコン基、アリール置換されたホウ素基、置換又は非置換の複素環もしくは芳香族基、又は Cl、Br、F もしくは I のようなハロゲン化合物である] のように置換されたイミダゾール基である、請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 2 3】

50

下式：

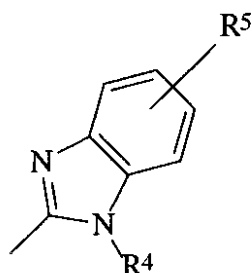
【化 19】



10

で示される構造は、下記の化学式：

【化 20】



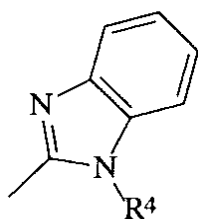
20

[前記式で、 R^5 は、炭素数 1 乃至 20 のアルキル、アルコキシもしくは芳香族炭化水素、アリール置換されたシリコン基、アリール置換されたホウ素基、置換又は非置換の複素環もしくは芳香族基、又は Cl、Br、F もしくは I のようなハロゲン化合物である] のように置換されたイミダゾール基である、請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 24】

下式：

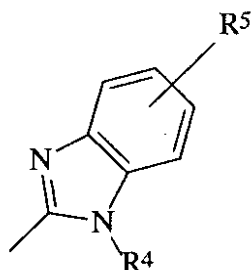
【化 21】



30

で示される構造は、下記の化学式：

【化 22】



40

[前記式で、 R^5 は、炭素数 1 乃至 20 のアルキル、アルコキシもしくは芳香族炭化水素、アリール置換されたシリコン基、アリール置換されたホウ素基、置換又は非置換の複素環もしくは芳香族基、又は Cl、Br、F もしくは I のようなハロゲン化合物である]

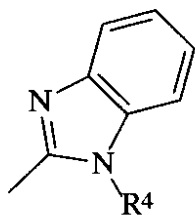
50

のように置換されたイミダゾール基である、請求項 5 に記載の化合物。

【請求項 25】

下式：

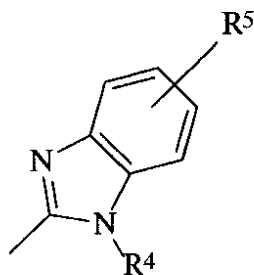
【化 23】



10

で示される構造は、下記の化学式：

【化 24】



20

[前記式で、 R^5 は、炭素数 1 乃至 20 のアルキル、アルコキシもしくは芳香族炭化水素、アリール置換されたシリコン基、アリール置換されたホウ素基、置換又は非置換の複素環もしくは芳香族基、又は Cl、Br、F もしくは I のようなハロゲン化合物である] のように置換されたイミダゾール基である、請求項 6 に記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、有機発光素子の寿命と効率を大きく向上させることができる新しい電子注入輸送層の物質及びこれを利用した有機発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電気発光素子は、固体蛍光性物質の電気発光を利用した発光素子と定義され、現在は、無機質材料を発光体として利用した無機質電気発光素子が実用化されている。しかし、無機質電気発光素子は、発光させるための必要な電圧が 100V 以上と高く青色発光が難しいため、RGB (red, green, blue) の三原色によるフルカラー化が困難である。

【0003】

一方、有機材料を利用した電気発光素子に関する研究も、遠い以前から注目されて検討が進められてきたが、発光効率が低いために実用化研究は大きく進められていない。有機発光素子は、小分子量又は高分子量からなる有機物薄膜に、陰極と陽極を通じて注入された電子と正孔が励起子を形成し、形成された励起子から特定の波長の光が発生する原理を利用したものであって、1965 年にポーブ (Pope) などによりアントラセンの単結晶から最初に発見された (M. Pope et al., J. Chem. Phys., 42, 2540, 1965) その後、1987 年にコダック社のタン (Tang) により、有機材料を正孔輸送層と発光層の 2 層に分けた機能分離型の積層構造を有する有機電気発光素子が提案され、10V 以下の低い電圧にもかかわらず高い発光輝度が得られることが確認された (Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913)。それ以降、有機電気発光素子が突然注目され始めて、現在も同一な機能分離型の積層構造を有する有機電気発光素子に関する研究が活

40

50

発に進められている。

【0004】

一般的な有機電気発光素子の構造は、図1に示したように、基板1、陽極2、正孔を陽極から受ける正孔注入層3、正孔を移送する正孔輸送層4、正孔と電子とが結合して光を発する発光層5、電子を陰極から受けて発光層5に伝達する電子輸送層6、及び陰極7で構成されている。前記発光層5は、2つ以上の異なる分子を含んで光を発光する役割をし、電子及び正孔の輸送を通じて前記素子の効率をさらに増加させることができる。一般に、前記正孔及び電子を輸送する分子はいわゆるホストと呼ばれ、他の分子はドーパントと称する。通常、前記発光層5は、主成分であるホストと少量（1乃至20%）のドーパントを含む。前記ドーパントはホストと関連して適切なバンド構造を有して、高い蛍光又はリン光効率を示さなければならない。したがって、少量の蛍光又はリン光染料物質が電子輸送層6又は正孔輸送層4にドーピングされ、発光層5の分離なしで発光層を構成する。また、作業安定性又は多機能の発光を実現するために、電子輸送層、発光層、及び正孔輸送層のような層の一つの層以上にドーピングされることができる。二つの電極の間の有機物薄膜層は、真空蒸着法又はスピンコーティング、インクジェットプリンティング、ロールコーティングなどの方法で形成され、陰極から電子の効率的な注入のために別途の電子注入層を挿入する場合もある。

10

【0005】

このように有機電気発光素子を多層薄膜構造に製作する理由は、電極と有機物との間の界面安定化のために、又は有機物質の場合は正孔と電子の移動速度に大きな差があるので、適切な正孔輸送層と電子輸送層を用いれば正孔と電子が発光層に効果的に伝達されることができ、発光層で正孔と電子の密度が均衡をなすようにすれば発光効率を高めることができるからである。

20

【0006】

前記素子の効率及び寿命は、前述したような有機膜層の適切な組み合わせにより高めることができるが、実際には、素子に使用するための全ての要件を満足させる有機物質を探すのは容易でない。例えば、トリス-（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（Alq3）がこの15年間以上電子輸送物質として用いられ、前記物質の優れた特性を示す多量の論文及び特許が発表された。したがって、このような公知の物質と比較して、高効率、熱安定性、作業安定性、作動前後の駆動電圧維持などのような使用面に優れた特徴を有する物質の開発が緊急の問題である。

30

【0007】

【非特許文献1】M. Pope et al., J. Chem. Phys., 42, 2540, 1965

【非特許文献2】Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は前記従来の技術の問題点を考慮して、発光効率、安定性、及び素子寿命を大きく向上させることができる新規な電子注入及び輸送層用物質とこれを利用した有機電気発光素子を提供することを目的とする。

40

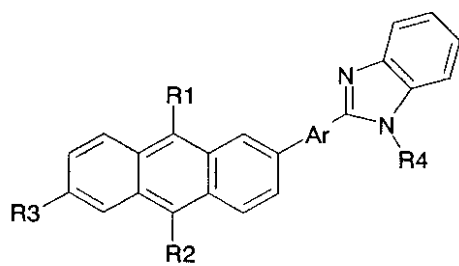
【課題を解決するための手段】

【0009】

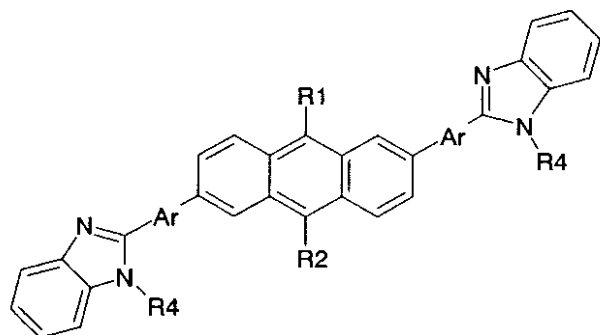
本発明は前記目的を達成するために、下記の化学式1に示される化合物、化学式2に示される化合物、化学式3に示される化合物、化学式4に示される化合物、及び化学式5に示される化合物：

【化 2 5 A】

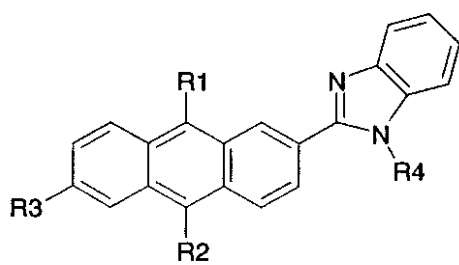
[化 1]



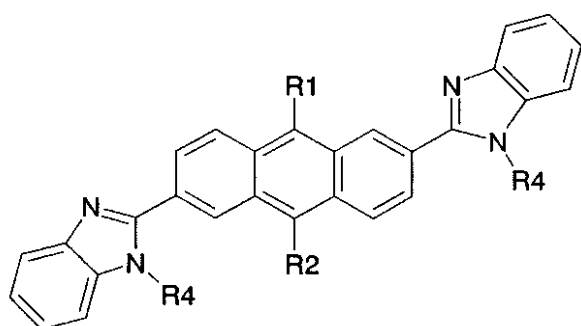
[化 2]



[化 3]



[化 4]



10

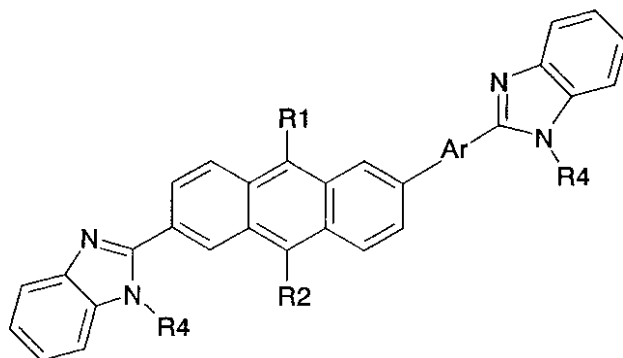
20

30

40

【化 2 5 B】

〔化 5〕



10

〔前記化学式 1、2、3、4、及び 5 で、 R^1 及び R^2 は、各々独立的に又は同時に、水素原子、炭素数 1 乃至 20 の脂肪族炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基であり、 R^1 及び R^2 が同時に水素原子であることはできず、

Ar は、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基であり、

20

R^3 は、水素原子、炭素数 1 乃至 20 のアルキル基もしくは脂肪族炭化水素、置換又は非置換のベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環の集合であり、

R^4 は、水素原子、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基もしくは脂肪族炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、又は芳香族複素環もしくは芳香族環より誘導された基である〕

を提供する。

【0010】

また、本発明は、前記化学式 1 に示される化合物、化学式 2 に示される化合物、化学式 3 に示される化合物、化学式 4 に示される化合物、及び化学式 5 に示される化合物からなる群より 1 種以上選択される有機化合物を含有する有機化合物層を含む有機発光素子を提供する。

30

【0011】

本発明による有機電気発光素子は、正孔を注入する陽極と電子を注入する陰極との間に少なくとも一つの有機膜層を位置させる。また、前記有機膜層の少なくとも一つは、電子を注入して輸送する機能を有する電子注入/輸送層を含む。そして、前記有機膜層の少なくとも一つは、電子を注入して発光する機能を有する電子注入/輸送層及び発光層である。さらに、前記有機膜層の少なくとも一つは、電子を注入して発光する電子輸送層及び発光層である。また、前記有機膜層のうちの一つは発光する役割を果たす発光層である。

40

【0012】

また、本発明の有機電気発光素子は、基板、前記基板上に陰極、前記陰極上に正孔注入層、前記正孔注入層上に正孔輸送層、前記正孔輸送層上に発光層、前記発光層上に電子輸送層、及び前記電子輸送層上に陽極が備えられ、この時、前記発光層内には有機物質を含む。選択的に、このような有機電気発光素子は、基板、前記基板上に陰極、前記陰極上に正孔注入層、前記正孔注入層上に正孔輸送層、前記正孔輸送層上に発光層、前記発光層上に電子注入/輸送層、及び前記電子輸送層上に陽極が備えられ、この時、前記電子注入/輸送層のうちのいずれか一つに有機物質を含む。

【発明の効果】

【0013】

50

本発明の新規の物質は、電界発光素子である有機薄膜電界発光（有機EL；organic electroluminescence）素子の有機化合物層に含まれて、発光効率と寿命を向上させ、低電圧駆動を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

以下で本発明を詳細に説明するが、下記詳細な説明及び実施例は本発明による一つの実例であり、このような実施例は本発明の概念及び範囲内でこの分野の通常の知識を有する者によって多様に変更及び変形することができる。

【0015】

本発明は、9,10置換されたアントラセンの2又は2,6-置換箇所、1乃至2のイミダゾールを含む新規な有機物質を提供する。前記有機物質は、有機薄膜電界発光（有機EL；organic electroluminescence）素子に含まれて発光効率及び寿命を向上させる。

【0016】

まず、本発明の新規の物質が適用できる有機発光素子の構造について説明する。

図1は、本発明の有機電気発光素子に適用できる構造の一例を示す断面図であって、図面符号1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は有機発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々示す。

【0017】

基板1は、有機電気発光素子の支持体であり、シリコンウエハー、石英又はガラス板、金属板、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。また、基板層は、素子製造工程時に陰極から製造される場合には、陽極上に位置した薄膜保護層になる。

【0018】

前記基板1上には陽極2が位置する。このような陽極2は、その上に位置する正孔注入層3に正孔を注入し、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金などの金属；インジウム-スズ酸化物（ITO）、インジウム-亜鉛酸化物（IZO）などの仕事関数の大きな物質を用いることができ、カーボンブラック、ポリチオフェン、ポリピロール、又はポリアニリンなどの導電性高分子も用いることができる。

【0019】

前記陽極2上には正孔注入層3が位置する。このような正孔注入層3の物質として要求される条件は、陽極からの正孔注入効率が高く、注入された正孔を効率的に輸送できることである。このためには、イオン化可能性が小さく、可視光線に対する透明性が高く、正孔に対する安定性が優れていなければならない。

【0020】

前記正孔注入層3上には正孔輸送層4が位置する。このような正孔輸送層4は、正孔注入層3から正孔の伝達を受けて、その上に位置する有機発光層5に輸送する役割を果たし、正孔移動度を高め、正孔に対する安定性を向上させ、及び電子を防ぐ役割を果たす。このような一般的要求以外に、車体表示用に応用する場合には素子に対する耐熱性が要求され、ガラス転移温度（Tg）が70以上の値を有する材料が好ましい。このような条件を満足する物質としては、NPD（もしくはNPBという）、スピロ-アリアルアミン系化合物、ペリレン-アリアルアミン系化合物、アザシクロヘプタトリエン化合物、ビス（ジフェニルビニルフェニル）アントラセン、シリコンゲルマニウムオキシド化合物、シリコン系アリアルアミン化合物などがある。

【0021】

前記正孔輸送層4上には有機発光層5が位置する。このような有機発光層5は、陽極2と陰極7から各々注入された正孔と電子とが再結合して発光する層であり、量子効率の高い物質からなっている。安定した素子を製作するために、正孔及び電子が安定して再結合して発光する物質が要求され、前記発光物質は正孔又は電子のキャリアのうちの一つに対する安定性が低いときは、前記発光物質を低下させるキャリアに露出されないようにする。前記条件を満足させる方法は、蛍光又はリン光物質をドーピングさせて、ホスト代りに

10

20

30

40

50

問題となり得るキャリアを受けたり移送させることである。他の方法としては、過剰の反対キャリアを注入して、中性のホストと接触して問題となり得るキャリアの発生機会を最小化することである。しかし、キャリア及び導入された適切な量のドーパントとの均衡を維持して量子効率を最大化する条件を提示するのは非常に難しく、前記条件に合うドーパントの選択も非常に制限的であるため、前記キャリアを安定させることのできる発光物質が必要になる。

【0022】

このような条件を満足する物質としては、緑色の場合は Alq_3 ; 青色の場合は、 $Ba1q(8\text{-ヒドロキシキノリンベリリウム塩})$ 、 $DPVBi_{4,4'}$ -ビス(2,2-ジフェニルエチエニル)-1,1'-ビフェニル)系列、スピロ(Spiro)物質、スピロ- $DPVBi$ (スピロ-4,4'-ビス(2,2-ジフェニルエチエニル)-1,1'-ビフェニル)、 $LiPBO(2-(2\text{-ベンゾキサゾイル})\text{-フェノールリチウム塩})$ 、ビス(ジフェニルビニルフェニルビニル)ベンゼン、アルミニウム-キノリン金属錯体、イミダゾールとチアゾール及びオキサゾールの金属錯体などがあり、青色発光効率を高めるために、ペリレン及び $BcZVBi(3,3'[(1,1'\text{-ビフェニル})\text{-}4,4'\text{-ジイルジ}\text{-}2,1\text{-エテンジイル}]\text{ビス}(9\text{-エチル})\text{-}9H\text{-カルバゾール})$; $DSA(\text{distyrylamine})$ 類)を少量ドーピングして用いることができる。赤色の場合は、緑色発光物質に $DCJTb([2-(1,1\text{-ジメチルエチル})\text{-}6-[2-(2,3,6,7\text{-テトラヒドロ}\text{-}1,1,7,7\text{-テトラメチル}\text{-}1H,5H\text{-ベンゾ}(ij)\text{キノリジン}\text{-}9)\text{-yl})\text{エテニル}]\text{-}4H\text{-ピラン}\text{-}4\text{-イリデン}]\text{-プロパンジニトリル})$ のような物質を少量ドーピングして用いる。インクジェットプリンティング、ロールコーティング、スピンコーティングなどの工程によって発光層を形成する場合に、ポリフェニレンビニレン(PPV)系統の高分子やポリフルオレン(poly fluorene)などの高分子を有機発光層5に用いることができる。

【0023】

前記有機発光層5上には電子輸送層6が位置する。このような電子輸送層6は、その上に位置する陰極7から、電子注入効率が高く、注入された電子を効率的に輸送できる物質が必要である。このためには、電子親和力と電子移動速度が大きく、電子に対する安定性に優れた物質でなければならない。また、前記電子輸送層6は、陰極物質と安定した界面を形成しなければならず、そうでなければ陽極層の剥離、及び素子駆動中の不十分な電子注入により電圧が大きく上昇する。このような不十分な電子注入によって増加する電圧は、表示素子の効率を低下させて消費電力の増加を招く。また、低い仕事関数を有する導電性物質で前記電子輸送層をドーピングすると陰極からの電子注入が増加し、金属の陰極層と安定した界面を形成することが知られている。このような条件を充足させる材料としては、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物(日本国特開昭57-51781号)、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウムなどの金属錯体(日本国特開昭59-194393号)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体(日本国特開平6-322362号)、シクロペンタジエン誘導体(日本国特開平2-289675号)、ビススチリルベンゼン誘導体(日本国特開平1-245087号、及び日本国特開平2-222484号)、ペリレン誘導体(日本国特開平2-189890号、及び日本国特開平3-791号)、p-フェニレン誘導体(日本国特開平3-33183号)、及びオキサゾール誘導体(日本国特開平11-345686号)などがある。

【0024】

前記電子輸送層6上には陰極7が位置する。このような陰極7は、電子輸送層6に電子を注入する役割を果たす。陰極の材料は、前記陽極2に用いられた材料を利用するのが可能であり、効率的な電子注入のためには、仕事関数の低い金属がより好ましい。特に、錫、マグネシウム、インジウム、カルシウム、ナトリウム、リチウム、アルミニウム、銀などの適当な金属、又はこれらの適切な合金を用いることができる。また、 $100\mu m$ 以下の厚さのリチウムフルオライドとアルミニウム、酸化リチウムとアルミニウム、ストロンチウム酸化物とアルミニウムなどの2層構造の電極も用いることができる。前記アルミニ

ウムは効果的な電子注入には充分でない 4.2 eV の仕事関数を有するにもかかわらず、絶縁物質の薄膜層がトンネル効果 (tunneling effect) による電子注入を増加させる。また、前記電子輸送層と陰極物質の共蒸着によって界面強度及び電子注入を増加させることができる。

【0025】

前記陽極及び陰極の間に4個の有機膜層の形成が可能であり、正孔抑制層又は電子抑制層のような有機膜層の導入により有機電気発光素子の効率を増加させることができる。前記有機膜層を4個より少なくして素子の構造を簡単化することができる。

【0026】

したがって、本発明による前記化学式1乃至5に示される有機化合物を含有する有機化合物層が、正孔を注入する陽極と電子を注入する陰極との間に少なくとも一つが位置するようにする。このように陽極と陰極との間の有機化合物層、好ましくは発光層と陰極との間の電子注入及び輸送層に本発明の新規物質を含有させることにより、適用される有機電気発光素子の効率と寿命を大きく向上させることができる。また、駆動電圧を低くして安定性に優れた有機電気発光素子を提供することができる。また、別途の発光層なしで、本発明で用いられる物質に適切なドーパント (dopant) を添加して、又は単独で、電子輸送層の役割と発光層の役割を同時に果たすことができる。

【0027】

従来の電子注入及び輸送層用物質としては、イミダゾール基、オキサゾール基、チアゾール基を有する有機単分子物質が多く報告された。しかし、このような物質が電子輸送用物質として報告される以前に、モトローラ (Motorola) 社のヨーロッパ公開特許公報第0700917A2号に、このような物質の金属錯化合物が青色発光層又は青緑色発光層の有機電気発光素子に適用されたことが既に報告された。その後、米国特許第5,766,779号、及び第5,645,948号に、イミダゾール、チアゾール又はオキサゾール基を有する有機物質が電子輸送層及び発光層として用いられた有機電気発光素子が発表されたが、米国特許第5,766,779号に開示された内容には、このようなヘテロ作用基が一つの分子内に2個乃至8個まで含まれ、これを利用して有機電気発光素子の電子輸送層に適用された。また、米国特許第5,645,948号には、同じヘテロ作用基が一つの分子内に3個乃至8個まで含まれた有機物質を利用して発光層に応用したが、本発明では、アントラセンの4個の置換箇所

10

20

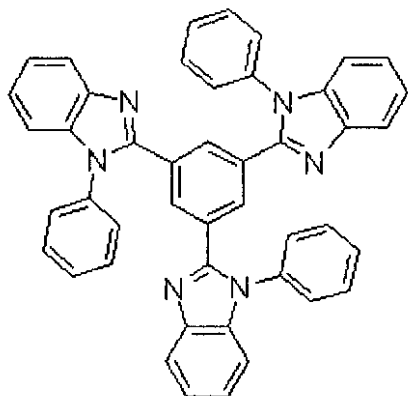
30

【0028】

1996年度にコダック社で発表した米国特許第5,645,948号及び第5,766,779号に開示されたTPBI (化学式6) :

【化26】

[化6]



40

は、イミダゾール基を有する代表的な電子輸送層用物質で青色発光をする。前記TPBIは、下記の化学式6から見られるようにイミダゾール基を含み、ベンゼンの1,3,5-置

50

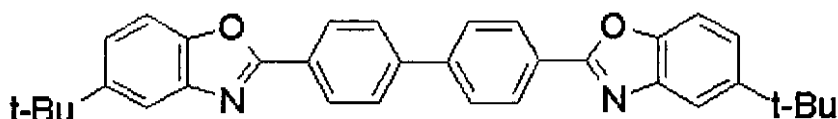
換位置に 3 個の N - フェニルベンズイミダゾール基を含有し、機能的には電子を伝達する能力だけでなく、発光層としての機能もあるが、実際素子に適用するには安定性が低い問題点を有している。

【 0 0 2 9 】

また、日本国特開平 1 1 - 3 4 5 6 8 6 号に開示された電子輸送用物質は、下記の化学式 7 乃至 1 0 :

【 化 2 7 A 】

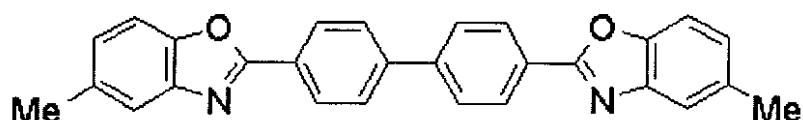
〔化 7〕



10

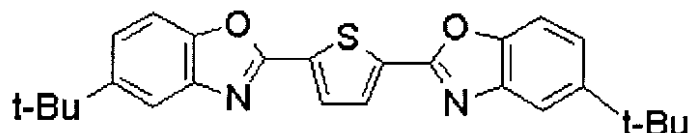
【 化 2 7 B 】

〔化 8〕

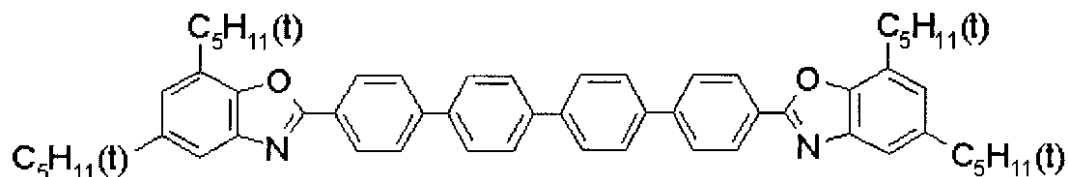


20

〔化 9〕



〔化 1 0〕



30

から見られるように、オキサゾール基、チアゾール基を含有していて発光層用にも適用できると報告されたが、駆動電圧、輝度及び素子の寿命の側面で充分でないために実用化には無理があることが分かる。

【 0 0 3 0 】

従来の技術より分かるように、A 1 q 3 のような有機金属錯体を除いたいかなる有機物質もディスプレイの実用化は難しいという認識に基づき、本発明者等は、前記化学式 1 乃至 5 に示される新規な有機物質を合成し、適切な正孔注入層、正孔輸送層、及び発光層を選択した後、これらを電子注入及び輸送層に適用した結果、従来の A 1 q 3 より駆動電圧、効率、素子の寿命が非常に優れた結果を得た。前記化学式 1 乃至 5 の有機物質は発光層として用いられ、正孔注入層、正孔輸送層、及び電子輸送層の中で適切に選択して使用することにより、優れた駆動電圧及び寿命特性を有する有機電気発光素子を製作することができた。

40

【 0 0 3 1 】

本発明者等が新しい電子注入及び輸送層に用いたアントラセンの誘導体は、米国のコダック社や T D K 等で相当な水準の研究が進められているいろいろな特許にも開示されたが、アントラセンの歴史的な由来は既に 1 9 6 0 年代初期から始まった。1 9 6 5 年にヘルフリック (Helfrich) とポープ (Pope) は、アントラセンの単結晶を利用した有機電気発光現

50

象を初めて発表したが、発光効率が低く、高い電圧が必要であったため、実用化するには多くの問題点があった(W. Helfrich, W. G. Schneider, Phys. Rev. Lett. 14, 229, 1965. M. Pope, H. Kallmann, J. Giachino, J. Chem. Phys., 42, 2540, 1965)。

【0032】

したがって、性能が優れた有機電気発光素子を開発するためには、アントラセンの10個の反応置換箇所の中でどの位置にどんな作用基を導入するかが非常に重要である。コダック社及びTDK等で発表したアントラセン誘導体は、全て有機電気発光素子の発光層用にだけ用いたのが特徴である。日本国特開平11-345686号に開示されたアントラセン誘導体は、発光層及び電子輸送物質として用いることができると主張しているが、その特許の広義の請求範囲に含まれただけであり、合成例や実施例等でそれ以上の言及がなく、現在まで電子注入及び輸送用物質として実用化した例は見出されない。 10

【0033】

このような問題点を克服するために、本発明者等は、アントラセンの2,6,9,10の置換箇所を利用した反面、日本国特開平11-345686号は、1と5、1と8又は2と6の二つの置換箇所だけを利用し、9,10位置は水素原子だけに置換されたのが特徴である。

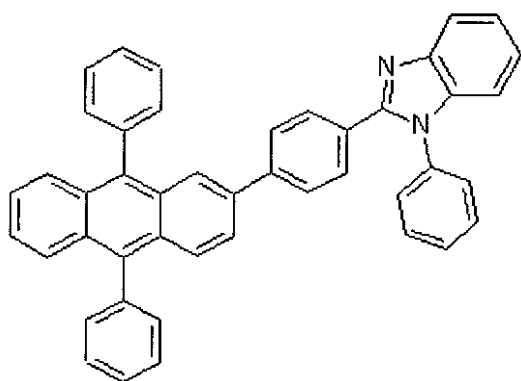
【0034】

まず、本発明者等が合成した前記化学式1乃至5に示される化合物の構造的な特徴を見てみると次の通りである。アントラセンは10個の置換箇所があるが、本発明者等はアントラセンの2,6,9,10の4個の置換箇所を自由に変換させながら最適の化合物を捜し 20
出すに力を注ぎ、このような概念が最も大きな特徴といえる。つまり、アントラセンの9,10位置にフェニル、ナフチル、ビフェニルなどの芳香族炭化水素を各々又は同時に置換し、2,6位置には、イミダゾール、オキサゾール、及びチアゾール基を各々又は同時に直接置換したり、フェニルなどの芳香族炭化水素を置換した後、イミダゾール、オキサゾール、及びチアゾール基を各々又は同時に置換して物質を合成した。

【0035】

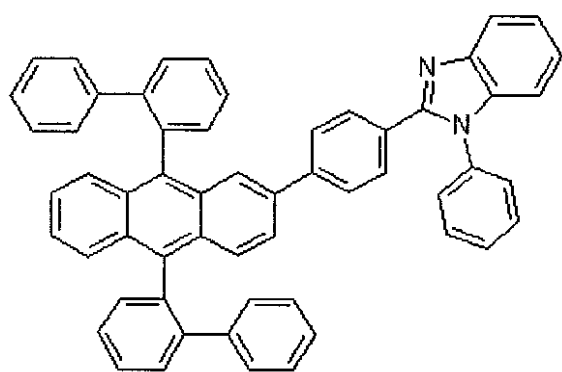
これらは、有機発光素子において電子輸送能力を含有する層として用いた場合に優れた駆動電圧と素子の寿命が同時に向上することが分かった。代表的な物質は、下記の実施例でより具体的に説明する。本発明の代表的な電子注入及び輸送能力を有する物質は下記の化学式1-1乃至1-10、化学式2-1乃至2-5、化学式3-1乃至3-5、化学式 30
4-1乃至化学式4-5、化学式5-1乃至5-5の化合物：

[化 1 - 1]



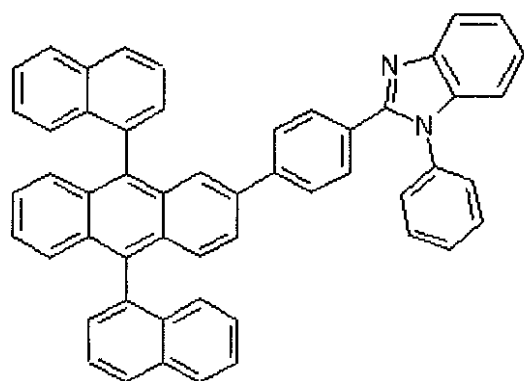
10

[化 1 - 2]



20

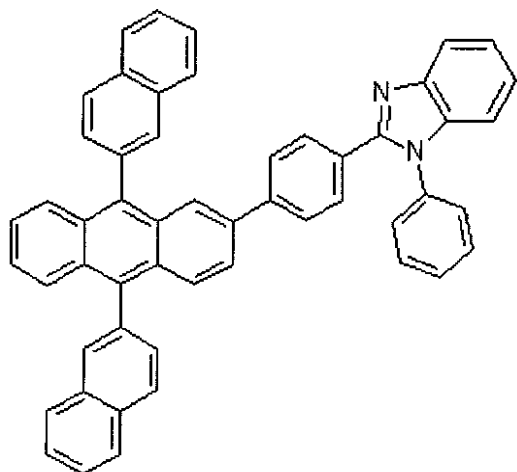
[化 1 - 3]



30

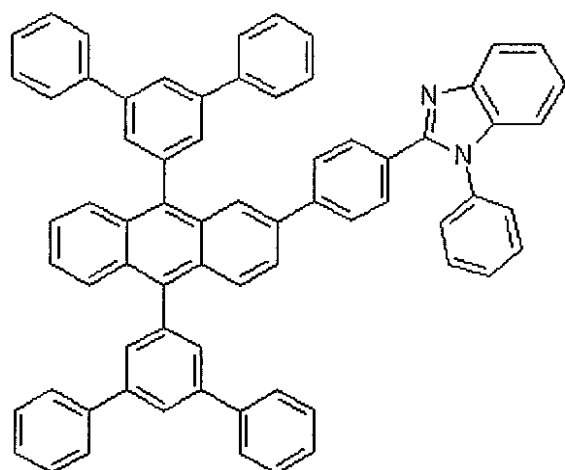
【化 2 8 B】

[化 1 - 4]



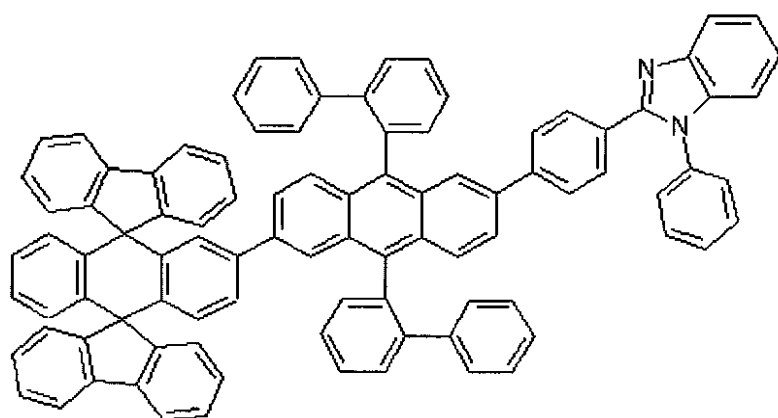
10

[化 1 - 5]



20

[化 1 - 6]

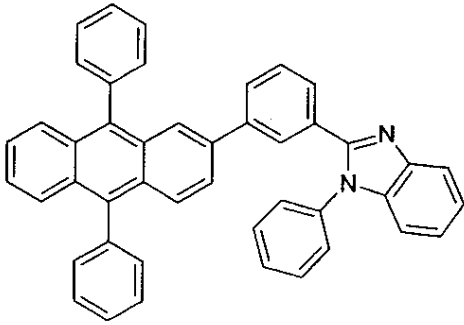


30

40

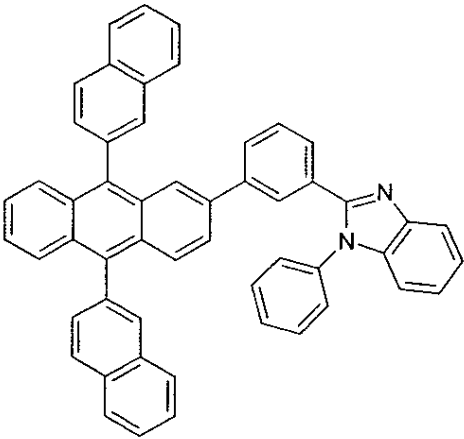
【化 2 8 C】

[化 1 - 7]



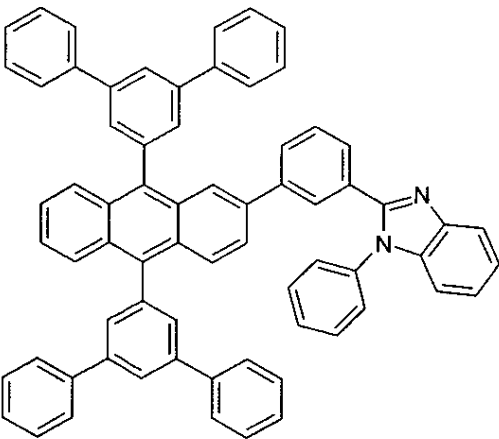
10

[化 1 - 8]



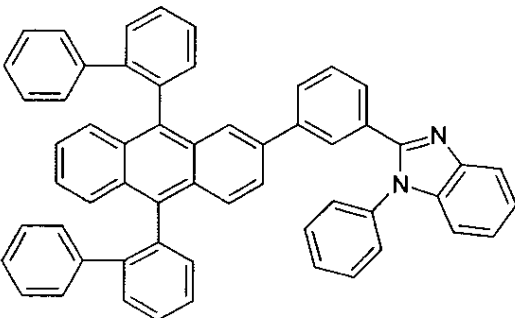
20

[化 1 - 9]



30

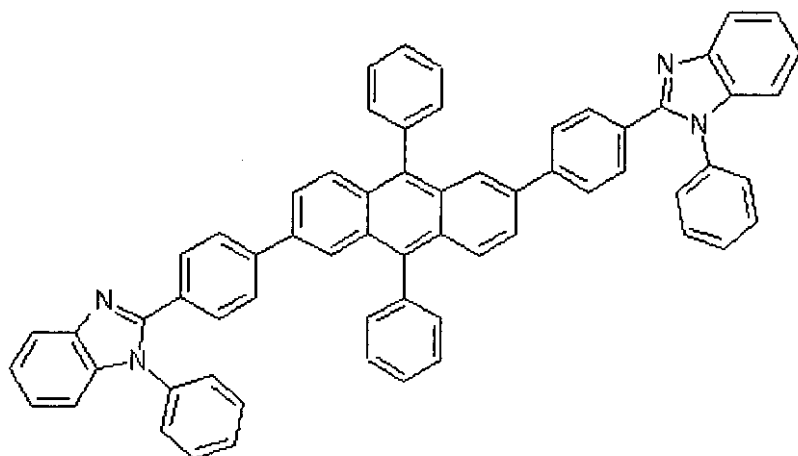
[化 1 - 1 0]



40

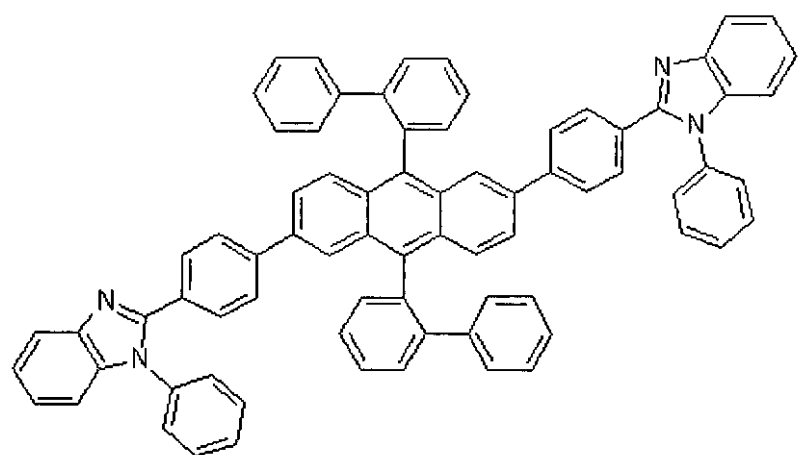
【化 2 8 D】

[化 2 - 1]



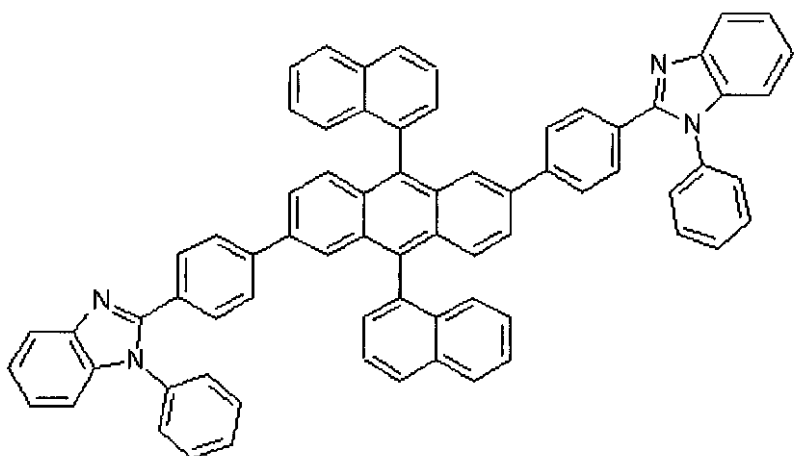
10

[化 2 - 2]



20

[化 2 - 3]

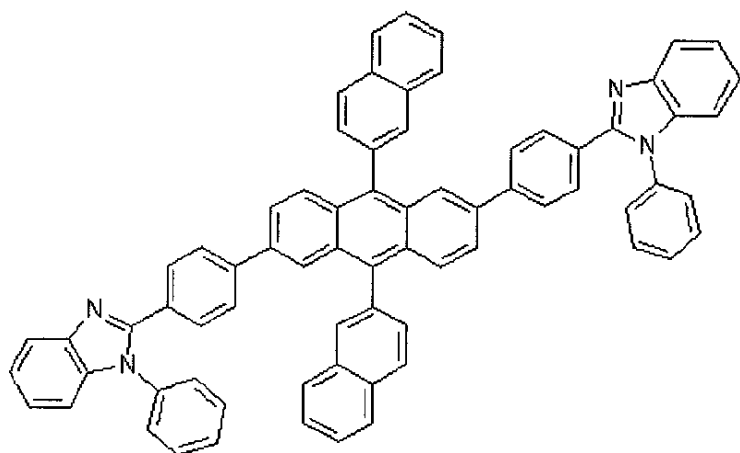


30

40

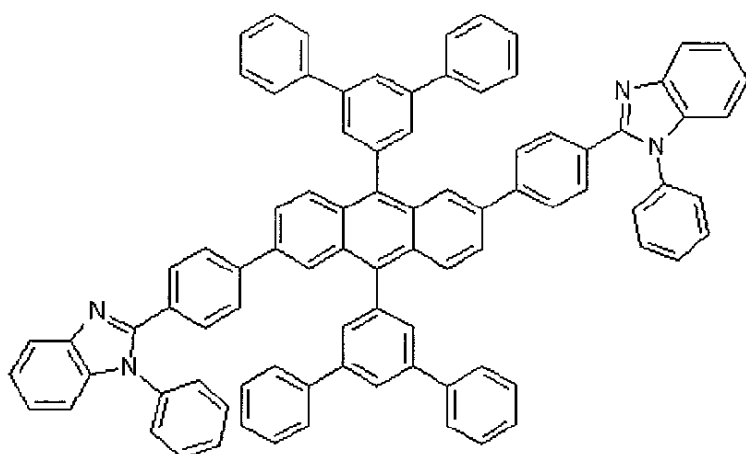
【化 2 8 E】

〔化 2 - 4〕



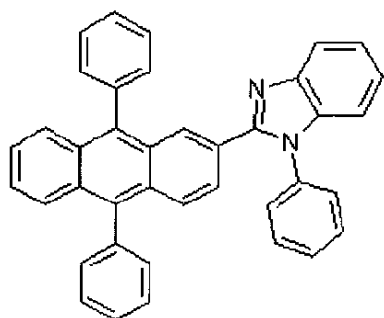
10

〔化 2 - 5〕



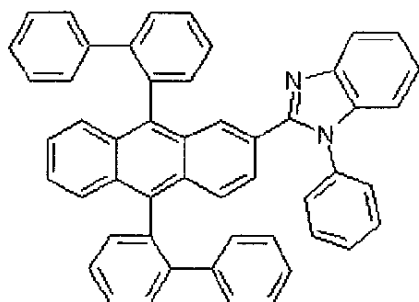
20

〔化 3 - 1〕



30

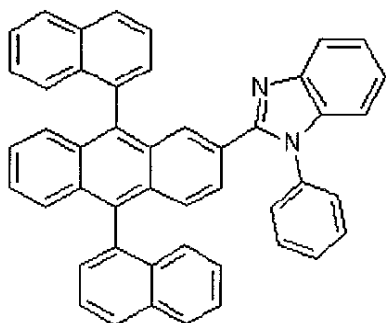
〔化 3 - 2〕



40

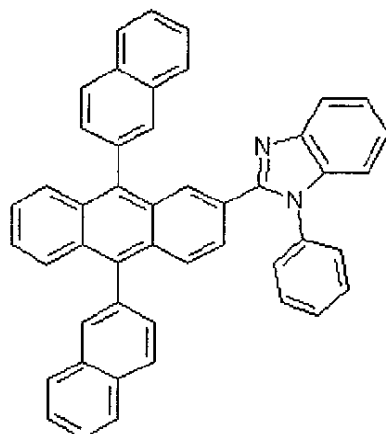
【化 2 8 F】

[化 3 - 3]



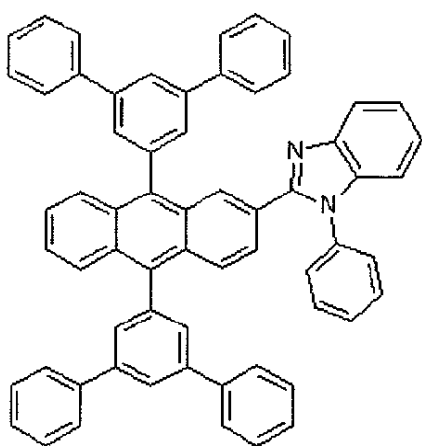
10

[化 3 - 4]



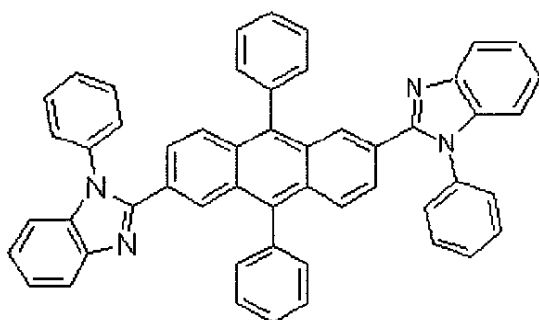
20

[化 3 - 5]



30

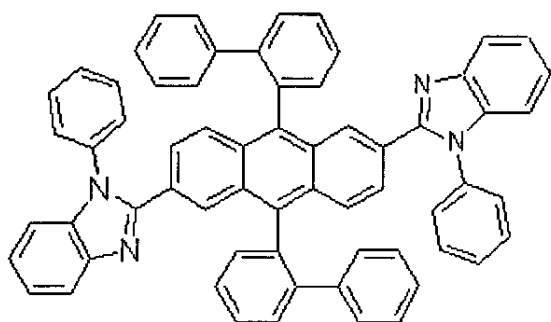
[化 4 - 1]



40

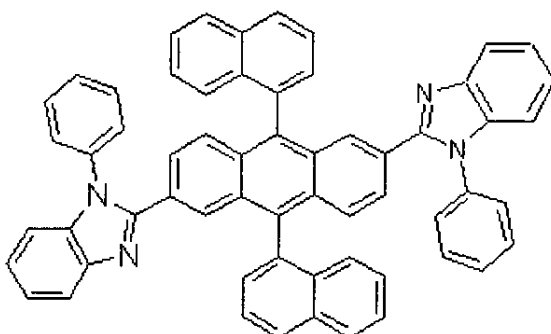
【化 2 8 G】

[化 4 - 2]



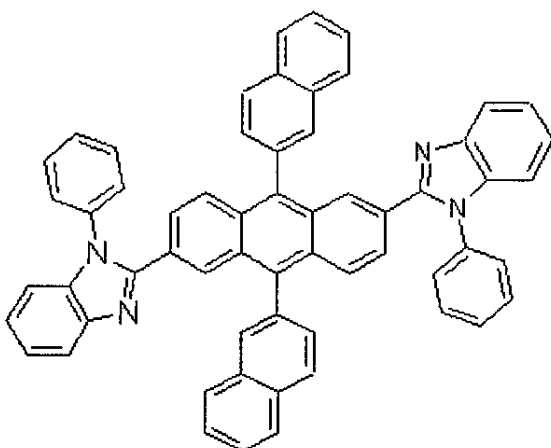
10

[化 4 - 3]



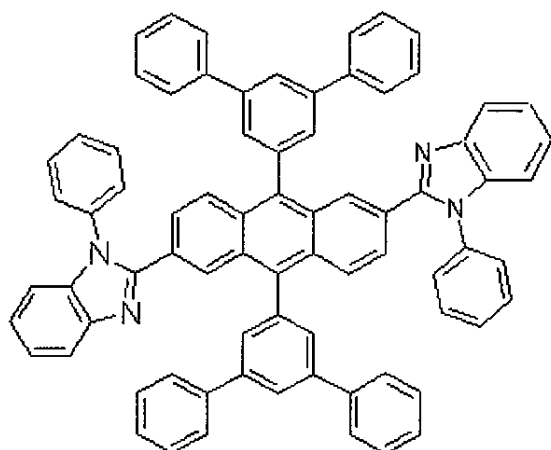
20

[化 4 - 4]



30

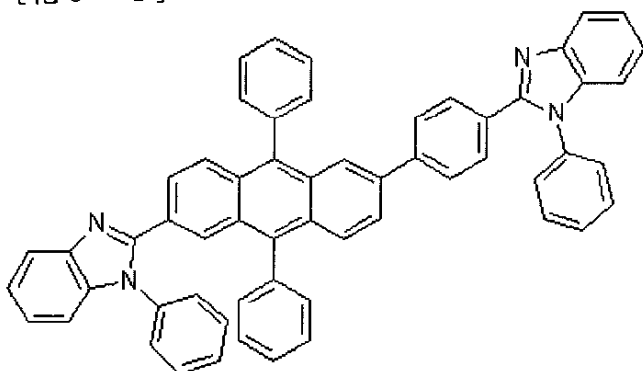
[化 4 - 5]



40

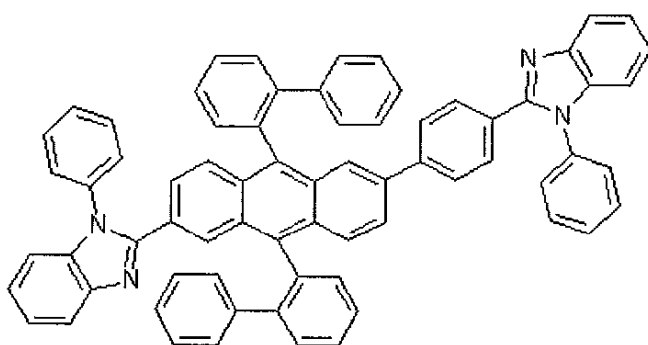
【化 2 8 H】

[化 5 - 1]



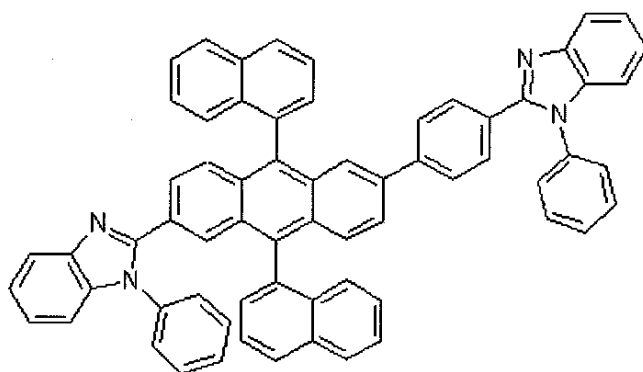
10

[化 5 - 2]



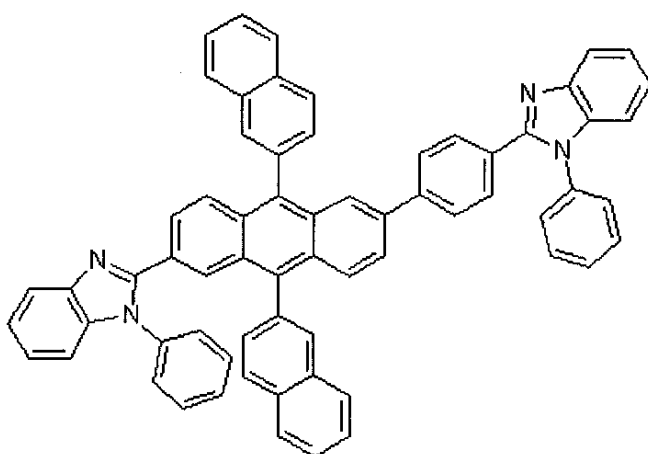
20

[化 5 - 3]



30

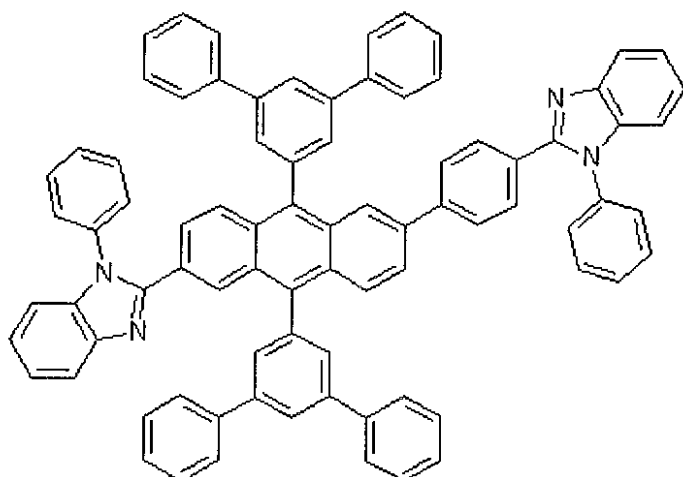
[化 5 - 4]



40

【化 2 8 I】

[化 5 - 5]



10

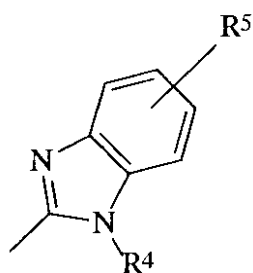
である。

【 0 0 3 6 】

前記で提示した化合物の例は、単に本発明の理解を助ける目的で一部を提示しただけであり、本発明が提供する化合物はこれらだけに限定されない。例えば、イミダゾールの芳香族基は炭素数 1 乃至 20 のアルキル、アルコキシもしくは芳香族炭化水素のような置換体もしくは複素環もしくは芳香族で置換又は非置換のり、C l、B r、F もしくは I のようなハロゲン化合物である。また、前記イミダゾール基は、ベンゼン環の o -、m - 又は p - 位置に一つ以上の置換体を含む。即ち、このような置換可能なイミダゾール基は下記の通り：

20

【化 2 9】



30

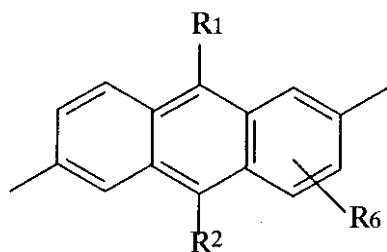
[前記式で、 R^5 は、炭素数 1 乃至 20 のアルキル、アルコキシもしくは芳香族炭化水素、アリール置換されたシリコン基、アリール置換されたホウ素基、置換又は非置換の複素環もしくは芳香族基、又は C l、B r、F もしくは I のようなハロゲン化合物である]

【 0 0 3 7 】

40

また、アントラセン官能基は下記の官能基：

【化 3 0】



50

[前記式で、 R^6 は、炭素数 1 乃至 20 のアルキル、アルコキシもしくは芳香族炭化水素、置換又は非置換の複素環もしくは芳香族基、又は Cl、Br、F もしくは I のようなハロゲン化合物である]

に置換できる。

【0038】

前記化学式 1、2、3、4、及び 5 を満たす化合物の合成方法とこれを利用した有機電気発光素子は、以下の実施例及び比較例によってより具体的に説明する。但し、実施例は本発明を例示するためのものであってこれらに限定されず、実施例に記載されていない前記化学式 1、2、3、4、及び 5 を満たす化合物も本発明の範囲内にあるものであって、それらも有機発光素子の有機化合物層に含まれて適用できる。

10

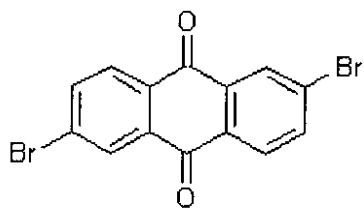
【実施例】

【0039】

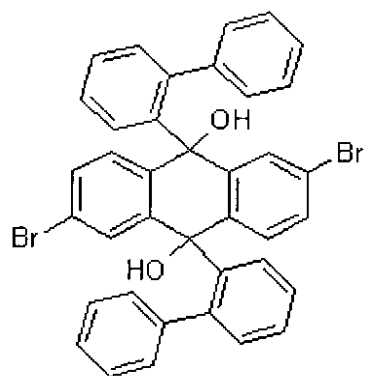
前記化学式 1 乃至 5 に示される化合物の合成のために、下記の化学式 a 乃至 l の化合物の中から出発物質を選択しており、これらの製造は下記製造例 1 乃至 9 に示した。

【化 3 1 A】

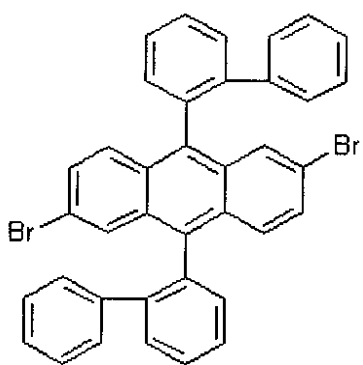
[化 a]



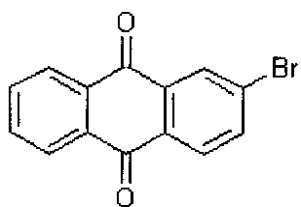
[化 b]



[化 c]



[化 d]



10

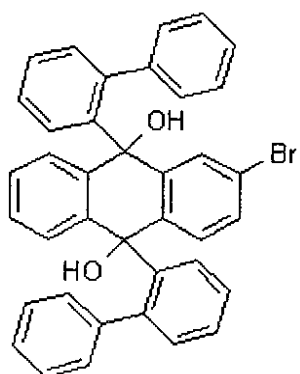
20

30

40

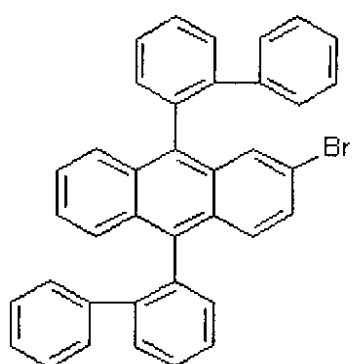
【化 3 1 B】

[化 e]



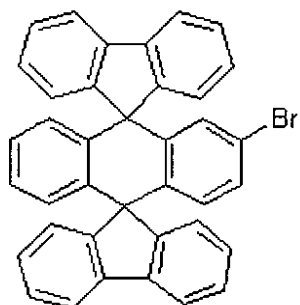
10

[化 f]



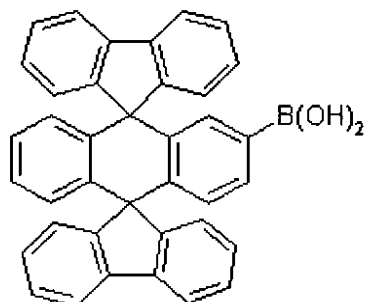
20

[化 g]



30

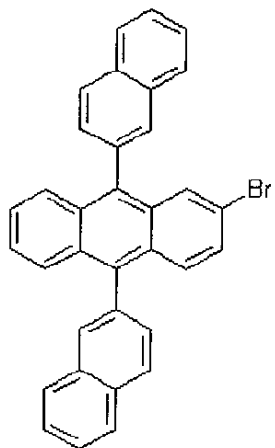
[化 h]



40

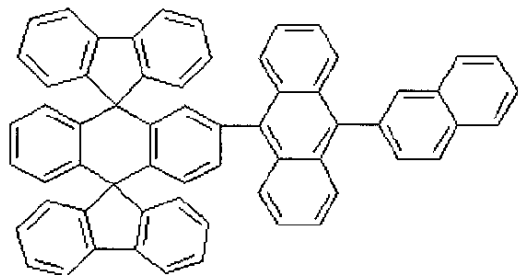
【化 3 1 C】

[化 i]



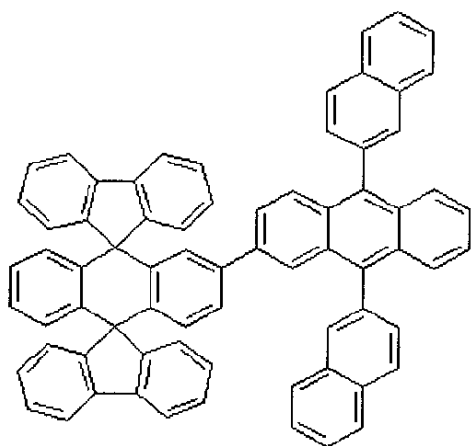
10

[化 j]



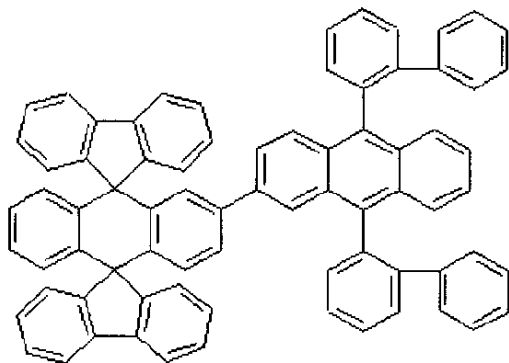
20

[化 k]



30

[化 l]



40

【 0 0 4 0 】

50

製造例 1 :

(化学式 a に示される出発物質の製造)

2,6-ジアミノアントラキノン (23.8 g、100 mmol) を 48 重量%濃度の臭化水素水溶液に分散させた後、20 で亜硝酸ナトリウム (NaNO_2 ; 14.1 g、204 mmol) をゆっくり滴下した。気体発生が終わった後、48 重量%濃度の臭化水素水溶液 (63 ml) に臭化銅 (CuBr_2 ; 29.5 g、206 mmol) を溶かした溶液を少量のエタノール (50 ml) と共にゆっくり滴下した。反応物の温度を常温まで徐々に上げた後、一時間ほど還流した。常温に冷却した後、水を加えて希釈し、生成した沈殿物を濾過して水で洗い、真空乾燥した。得られた固体をクロロホルムに溶解し、シリカゲルを通過させて濾過した後、減圧して溶媒を除去した。カラムクロマトグラフィで精製した後にクロロホルムより再結晶させて、淡い黄色の出発物質である化学式 a の化合物 (10 g、収率 27%) を得た。

この化合物の分析結果は次の通りである。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), 8.44 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 8.18 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.95 (dd, $J = 2.1, 8.0$ Hz, 2H.)

【0041】

製造例 2 :

(化学式 b に示される出発物質の製造)

窒素雰囲気下で、2-ブロモビフェニル (8.83 ml、51.2 mmol) を乾燥した THF (200 ml) に溶解し、-78 まで冷却した後、第3-ブチルリチウム (60 ml、1.7 M のペンタン溶液) をゆっくり滴下した。同一温度で 40 分間攪拌した後、前記製造例 1 で製造された化学式 a の化合物 (7.50 g、20.5 mmol) を同一温度で加えた。冷却槽を除去した後、反応物を常温で 15 時間ほど攪拌した。反応溶液をジエチルエーテル (200 ml) と 2 N 塩酸溶液 (200 ml) の混合溶媒にゆっくり加え、40 分間常温で攪拌した。生成した沈殿物を濾過した後、水とエチルエーテルで充分で洗浄した。この物質を真空乾燥して、化学式 b に示される化合物 (11.8 g、収率 85%) を得た。

【0042】

製造例 3 :

(化学式 c に示される出発物質の製造)

前記製造例 2 で製造された化学式 b に示される化合物 (4.00 g、5.93 mmol)、ヨウ化カリウム (9.85 g、59.3 mmol) と次亜リン酸ナトリウム水和物 (10.4 g、98.0 mmol) の混合物をオルト-ジクロロベンゼン (600 ml) と酢酸 (80 ml) の混合溶液で 24 時間ほど還流した。常温に冷却した後、混合物をクロロホルムで抽出し、硫酸マグネシウムで水分を除去した後に減圧して、溶媒を除去した。得られた固体をクロロホルムに溶解し、短いシリカゲルコラムを通過させた後に減圧して溶媒を除去した。これを n-ヘキサンに分散させて攪拌し、濾過した後に真空乾燥して、淡い黄色の化学式 c に示される化合物 (3.3 g、収率 87%) を得た。

この化合物の分析結果は次の通りである。

融点 478.1 ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 7.92 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 7.46 (t, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.33 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 7.21 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 6.88 (dd, $J = 2.1, 8.6$ Hz, 2H), 6.47 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 6.22 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H); MS (M^+) 636; Anal. Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{Br}_2$: C, 71.50; H, 3.47; Br, 25.03. Found: C, 71.90; H, 3.40; Br, 25.7.

【0043】

製造例 4 :

(化学式 d に示される出発物質の製造)

65 で、アセトニトリル (250 ml) に臭化銅 (CuBr_2 ; 17.9 g、80.0 mmol) と第3-亜硝酸ブチル (12 ml、101 mmol) を分散させて攪拌した後、ここに 2-アミノアントラキノン (15.0 g、67.2 mmol) を 5 分にかけてゆっ

くり滴下した。気体発生が終わった後、反応溶液を常温に冷却し、反応溶液を20%濃度の塩酸水溶液(1000ml)に加えてジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで残留水分を除去した後に減圧して乾燥した。カラムクロマトグラフィで精製(ジクロロメタン/n-ヘキサン=4/1)し、淡い黄色の化学式dに示される化合物(14.5g、収率75%)を得た。

この化合物の分析結果は次の通りである。

融点207.5; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) 8.43 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 8.30 (m, 2H), 8.17 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.91 (dd, J = 1.8, 8.3 Hz, 1H), 7.82 (m, 2H); MS (M⁺) 286; Anal. Calcd for C₁₄H₇BrO₂: C, 58.57; H, 2.46; Br, 27.83; O, 11.14. Found: C, 58.88; H, 2.39; Br, 27.80; O, 10.93.

10

【0044】

製造例5:

(化学式eに示される出発物質の製造)

窒素雰囲気下で、乾燥されたテトラヒドロフラン(100ml)に2-ブロモビフェニル(9.0ml、52mmol)を溶解し、-78で第3-ブチルリチウム(40ml、1.7Mのペンタン溶液)をゆっくり滴下した。同一温度で一時間ほど攪拌した後、前記製造例4で製造された化学式dに示される化合物(4.9g、17mmol)を加えた。冷却槽を除去した後、常温で3時間ほど攪拌した。反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加えた後、ジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を除去した。得られた固体をエタノールに分散させて一時間ほど攪拌した後、濾過し、エタノールで洗浄した。乾燥後、化学式eに示される化合物(9.50g、収率94%)を得た。

20

【0045】

製造例6:

(化学式fに示される出発物質の製造)

窒素雰囲気下で、前記製造例5で製造された化学式eに示される化合物(6.0g、10.1mmol)を酢酸300mlに分散させた後、ヨウ化カリウム(16.8g、101mmol)、次亜リン酸ナトリウム水和物(17.7g、167mmol)を加えて3時間ほど沸騰させながら攪拌した。常温に冷却して濾過し、水とメタノールで洗浄した後に真空乾燥して、淡い黄色の化学式fに示される化合物(5.0g、収率88%)を得た。

30

【0046】

製造例7:

(化学式gに示される出発物質の製造)

酢酸100mlに、前記製造例5で製造された化学式eに示される化合物(9.5g、16mmol)を分散させ、これに高濃度の硫酸5滴を加えて3時間ほど還流した。常温に冷却して生成された固体を濾過し、酢酸で洗った後、水とエタノールで順に洗浄した。乾燥した後に昇華法で精製して、白色の固体の化学式gに示される化合物(8.0g、収率89%)を得た。

【0047】

製造例8:

(化学式hに示される出発物質の製造)

窒素雰囲気下で、150mlの乾燥したTHFに前記製造例7で製造された化学式gに示される化合物(10g、17.9mmol)を完全に溶解した後、-78で第3-ブチルリチウム(31.5ml、1.7Mのペンタン溶液)をゆっくり滴下した。同一温度で一時間ほど攪拌した後、ホウ酸トリメチル(8ml、71.5mmol)を加えた。冷却槽を除去して反応混合物を3時間ほど常温で攪拌した。反応混合物に2N塩酸水溶液(100ml)を加えて1.5時間ほど常温で攪拌した。生成した沈殿物を濾過し、水とエチルエーテルで順に洗浄した後に真空乾燥した。乾燥後、エチルエーテルに分散させて2時間ほど攪拌した後、濾過し乾燥して、白色の化学式hに示される化合物(7.6g、収率81%)を得た。

40

50

【0048】

製造例9：

(化学式 i に示される出発物質の製造)

窒素雰囲気下で、乾燥されたテトラヒドロフラン (100 ml) に 2 - プロモナフタレン (11 g、53.1 mmol) を溶解し、-78℃で第3 - ブチルリチウム (47 ml、1.7 M のペンタン溶液) をゆっくり滴下した。同一温度で一時間ほど攪拌した後、前記製造例4で製造された化学式 d に示される化合物 (6.31 g、22 mmol) を加えた。冷却槽を除去した後、常温で3時間ほど攪拌した。反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加えた後、ジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を除去した。得られた混合物をジエチルエーテル少量で溶解した後に石油エーテルを加え、数時間ほど攪拌して固体化合物を得た。濾過した後に真空乾燥して、ジナフチルジアルコール (11.2 g、収率94%) を得た。窒素雰囲気下でジナフチルジアルコール (11.2 g、20.6 mmol) を酢酸600 ml に分散させ、ヨウ化カリウム (34.2 g、206 mmol)、次亜リン酸ナトリウム水和物 (36 g、340 mmol) を加えた後、3時間ほど沸騰させながら攪拌した。常温に冷却して濾過し、水とメタノールで洗浄した後に真空乾燥して、淡い黄色の化学式 i に示される化合物 (10.1 g、収率96%) を得た。

【0049】

実施例1：

(化学式 2 - 2 に示される化合物の製造)

4 - プロモフェニルアルデヒド (41.6 g、225 mmol) と 1,3 - プロパンジオール (16.3 ml、225 mmol) をトルエン500 ml に溶解した後、パラ - トルエンスルホン酸 1 g を入れ、水を除去しながら2日間還流した。反応物にジエーテル100 ml を加えて希釈した後、水100 ml を注いで抽出した。これを硫酸マグネシウム上で乾燥し、有機溶媒を除去して得た液体をカラムクロマトグラフィで精製し、得られた液体を石油エーテルで結晶形成させて、白色の固体の4 - プロモフェニルアセタールを得た (45 g、収率82%)。

【0050】

4 - プロモフェニルアセタール (5.00 g、20.6 mmol) に精製した THF 100 ml を入れて完全に溶解した後、-78℃まで反応温度を低くした。ここに第3 - ブチルリチウム (1.7 M のペンタン溶液、24.2 ml、41.1 mmol) をゆっくり注入して1時間ほど攪拌した。ホウ酸トリメチル (7 ml) を -78℃でゆっくり注入した後、反応温度を徐々に上げて3時間ほど常温で攪拌した。

【0051】

2 N 塩酸水溶液 200 ml に前記反応物を注いで1時間ほど攪拌した後に濾過し、水及び石油エーテルで洗浄した後に乾燥して、白色の4 - ホルミルフェニルボロン酸 (2.5 g、収率58%) を得た。

【0052】

前記製造例3で製造された化学式 c に示される化合物 (0.4 g、0.62 mmol) と 4 - ホルミルフェニルボロン酸 (1.1 g、7.34 mmol) を 2 N 炭酸カリウム水溶液 10 ml とトルエン 30 ml の溶液に入れて攪拌しながら $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.16 g、0.14 mmol) を入れ、3日間還流した。トルエン層を抽出し、水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、シリカゲル層を通過させて溶媒を除去して固体化合物を得た。固体化合物をエタノール 40 ml で洗浄した後に濾過し、クロロホルムより再結晶させて、ジアルデヒド (155 mg、収率36%) を得た。

【0053】

ジアルデヒド (120 mg、0.17 mmol) と N - フェニル - 1,2 - フェニレンジアミン (83 mg、0.45 mmol) をトルエン 20 ml と酢酸 10 ml に入れて2日間還流して常温まで温度を下げ、形成された固体を濾過した後、エタノールで洗浄した。得られた固体をクロロホルム 100 ml で洗浄し濾過して、化学式 2 - 2 に示される純粋

な化合物 (120 mg、収率 68%) を得た。

この化合物の分析結果は次の通りである。

融点 395.0 ; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 7.88(2H), 7.62(2H), 7.66-7.60 (10H), 7.55-7.44(15H), 7.40(2H), 7.38-30(9H), 6.95(6H), 6.83(4H); MS [M+H] 1019.

【0054】

実施例 2 :

(化学式 1 - 2 に示される化合物の製造)

前記製造例 6 で製造された化学式 f に示される化合物 (1.00 g、1.80 mmol) と 4 - ホルミルフェニルボロン酸 (0.74 g、4.93 mmol) を 2 N 炭酸カリウム水溶液 20 ml とトルエン 40 ml の溶液に入れて攪拌しながら Pd (PPh₃)₄ (0.20 g、0.17 mmol) を入れ、3 日間還流した。トルエン層を抽出した後に水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、シリカゲル層を通過させて溶媒を除去して固体化合物を得た。エタノール 100 ml で洗浄した後に濾過し、エチルアセテートより再結晶させて、アントラセンフェニルアルデヒド (330 mg、収率 31%) を得た。

10

【0055】

アントラセンフェニルアルデヒド (0.33 g、0.60 mmol) と N - フェニル - 1, 2 - フェニレンジアミン (0.11 g、0.56 mmol) にトルエン 40 ml と酢酸 10 ml を入れて還流した。2 日間反応させた後、常温まで温度を下げて形成された固体を濾過し、エタノールとクロロホルムで洗浄し濾過して、化学式 1 - 2 に示される化合物 (120 mg、収率 28%) を得た。

20

この化合物の分析結果は次の通りである。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 7.89(1H), 7.75(1H), 7.62-7.29 (24H), 6.98-6.76(12H); MS [M+H] 751.

【0056】

実施例 3 :

(化学式 1 - 4 に示される化合物の製造)

前記製造例 9 で製造された化学式 i に示される化合物 (4.0 g、7.85 mmol) と 4 - ホルミルフェニルボロン酸 (3.53 g、23.5 mmol) を 2 N 炭酸カリウム水溶液 20 ml とトルエン 60 ml の溶液に入れて攪拌しながら Pd (PPh₃)₄ (0.27 g、0.23 mmol) を入れ、3 日間還流した。トルエン層を抽出した後に水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、シリカゲル層を通過させて溶媒を除去して固体化合物を得た。エタノール 100 ml で洗浄した後に濾過し、エチルアセテートより再結晶させて、アントラセンフェニルアルデヒド (2 g、収率 47.6%) を得た。

30

【0057】

アントラセンフェニルアルデヒド (2 g、3.74 mmol) と N - フェニル - 1, 2 - フェニレンジアミン (0.69 g、3.74 mmol) にトルエン 40 ml と酢酸 10 ml を入れて還流した。2 日間反応させた後に常温まで温度を下げ、形成された固体を濾過して、エタノールとクロロホルムで洗浄し濾過して、化学式 1 - 4 に示される化合物 (1.3 g、収率 49.7%) を得た。

【0058】

40

この化合物の分析結果は次の通りである。

融点 352.0 ; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 8.28(s, 2H), 8.14(d, 2H), 7.99(t, 4H), 7.81(t, 4H), 7.62(m, 4H), 7.53(d, 2H), 7.45(m, 4H), 7.32-7.26(m, 6H), 7.22(s, 6H); MS [M+H] 699.

【0059】

実施例 4 :

(化学式 2 - 4 に示される化合物の製造)

窒素雰囲気下で、2 - プロモナフタレン (5.78 g、28.0 mmol) を乾燥した THF (40 ml) に溶解して - 78℃ まで冷却した後、第 3 - ブチルリチウム (21 ml、1.7 M のペンタン溶液) をゆっくり滴下した。同一温度で 40 分間攪拌した後、前記

50

製造例 1 で製造された化学式 a に示される化合物 (2.93 g、8.00 mmol) を同一温度で加えた。冷却槽を除去した後、反応物を常温で 3 時間ほど攪拌した。反応溶液にアンモニウムクロライド溶液 (40 ml) をゆっくり加えて 40 分間常温で攪拌した。生成した沈殿物を濾過した後、水と石油エーテルで充分洗浄した。この物質を真空乾燥してジアルコール (4.10 g、収率 82%) を得た。

【 0060 】

ジアルコール (4.10 g、6.59 mmol)、ヨウ化カリウム (10.9 g、65.9 mmol) と次亜リン酸ナトリウム水和物 (11.6 g、109 mmol) の混合物を酢酸 (200 ml) で 24 時間ほど還流した。常温まで冷却して濾過した後、酢酸、水、石油エーテルで順に洗浄した後に乾燥して、2,6-ジブromo-9,10-ジナフタレン-2-イル-アントラセン (3.15 g、収率 81%) を得た。

10

【 0061 】

2,6-ジブromo-9,10-ジナフタレン-2-イル-アントラセン (3.15 g、5.35 mmol) と 4-ホルミルフェニルボロン酸 (2.81 g、18.7 mmol) を 2N 炭酸カリウム水溶液 20 ml とトルエン 100 ml の溶液に入れて攪拌しながら Pd (PPh₃)₄ (0.25 g、0.22 mmol) を入れ、15 時間ほど還流した。トルエン層を抽出した後に水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、カラムクロマトグラフィで精製して、ジナフチルアントラセンフェニルジアルデヒド (2.77 g、収率 81%) を得た。

【 0062 】

20

前記ジナフチルアントラセンフェニルジアルデヒド (2.77 g、4.34 mmol) と N-フェニル-1,2-フェニレンジアミン (2.00 g、10.9 mmol) にトルエン 120 ml と酢酸 60 ml を入れて還流した。15 時間ほど反応させた後、マンガンオキシド (1.51 g、17.4 mmol) を入れて 2 時間ほどさらに反応させた後に常温まで温度を下げ、形成された固体を濾過してエタノールとクロロホルムで洗浄し濾過して、化学式 2-4 に示される化合物 (1.52 g、収率 36%) を得た。

【 0063 】

実施例 5 :

(化学式 3-2 に示される化合物の製造)

9,10-ジオキソ-9,10-ジヒドロ-アントラセン-2-カルバルデヒド (1.63 g、6.9 mmol) に N-フェニル-1,2-フェニレンジアミン (1.27 g、6.90 mmol) を加え、トルエン 80 ml と酢酸 10 ml を入れて 12 時間ほど還流した。溶媒を除去してエタノールを注いで結晶化させた後に濾過して、ベンゾイミダゾール化合物 (2-(1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール-2-イル)-アントラキノ、1.14 g、収率 41%) を得た。

30

【 0064 】

2-ブromoピフェニル (1.46 g、1.1 ml、6.25 mmol) をテトラヒドロフラン (50 ml) に溶解し、第 3-ブチルリチウム (8.3 ml、1.5 M のペンタン溶液) を -78 でゆっくり加えて反応させた。この反応物に、前記で合成した 2-(1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール-2-イル)-アントラキノ (1.00 g、2.50 mmol) をゆっくり滴下した後に常温で 4 時間ほど攪拌した。2N 塩酸溶液とエチルエーテル混合物に反応物を注いで 1 時間ほど攪拌した。固体化合物を濾過した後に乾燥して、9,10-ビス[ピフェニル-2-イル-2-(1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール-2-イル)]-9,10-ジヒドロ-アントラセン-9,10-ジアルコール (1.00 g、収率 57%) を得た。

40

【 0065 】

窒素雰囲気下で、ジアルコール (0.70 g、1.00 mmol) を酢酸 60 ml に分散させた後、ヨウ化カリウム (1.66 g、10 mmol)、次亜リン酸ナトリウム水和物 (1.66 g、15.7 mmol) を加え、3 時間ほど沸騰させながら攪拌した。常温に冷却して濾過し、水とメタノールで洗浄した後に真空乾燥して、淡い黄色の化学式 3-2 に

50

示される化合物 (0.45 g、収率 67%) を得た。

この化合物の分析結果は次の通りである。

融点 270.0 ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 7.86(d, 1H), 7.75(dd, 1H), 7.70(s, 1H), 7.63-7.48(m, 8H), 7.42-7.0(m, 12H), 6.92-6.81(m, 9H), 6.63(d, 2H); MS [M+H] 675.

【0066】

実施例 6 :

(有機発光素子の製造)

ITO (indium tin oxide) が 1500 の厚さで薄膜コーティングされたガラス基板を、洗剤を溶解した蒸留水に入れて超音波で洗浄した。洗剤は、フィッシャー (Fischer Co.) 社の製品を用い、ミリポア (Millipore Co.) 社製造のフィルターに 2 回濾過された蒸留水を用いた。ITO を 30 分間洗浄した後、蒸留水で 2 回繰り返して超音波洗浄を 10 分間進行した。蒸留水洗浄が終わったら、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を行って乾燥させた後、プラズマ洗浄機に移送した。また、酸素プラズマを用いて前記基板を 5 分間洗浄した後、真空蒸着機に基板を移送した。

【0067】

このように用意された ITO 透明電極上に、ヘキサニトリルヘキサアザトリフェニレン (hexanitriple hexaazatriphenylene) を 500 の厚さで熱真空蒸着して正孔注入層を形成した。その上に正孔を移送する物質である NPB (600) を真空蒸着した後、発光層の役割を果たす Alq3 を 300 で真空蒸着した。前記発光層上に電子の注入及び移送の役割をする前記化学式 1 - 4 の化合物を 200 の厚さで真空蒸着して、有機物層の薄膜形成を完了した。前記電子注入及び輸送層上に、順に 5 の厚さでフッ化リチウム (LiF) と 2500 の厚さのアルミニウムを蒸着して陰極を形成した。前記過程において、有機物の蒸着速度は 1 /sec を維持し、フッ化リチウムは 0.2 /sec、アルミニウムは 3 ~ 7 /sec の蒸着速度を維持した。

【0068】

前記で製造された電気有機発光素子に 5.4 V の順方向電界を加えた結果、50 mA/cm² の電流密度で、1931 CIE color coordinate を基準に、x = 0.34、y = 0.55 に該当する 1,656 nit 明るさの青色スペクトルが観察された。

【0069】

前記素子の寿命は、200 mA/cm² の DC 電流を印加して測定しており、この時、本発明の有機物質の効率を確認できる輝度と駆動電圧との関係を測定した。図 2 を参照すれば、駆動の 40 時間後に前記素子の輝度が 53% 減少し、前記駆動電圧は 6.4 V 増加したが、これは、図 5 を参照すれば初期駆動電圧の 102% の増加に該当する。

【0070】

比較例 1 :

(有機発光素子の製造)

前記実施例 6 と同様に用意された ITO 透明電極上に、ヘキサニトリルヘキサアザトリフェニレンを 500 の厚さで熱真空蒸着して正孔注入層を形成した。その上に正孔を移送する物質である NPB (600) を真空蒸着した後、発光層及び電子輸送層の役割を果たす Alq3 を 500 の厚さで真空蒸着した。前記 Alq3 発光層上に、順に 5 の厚さでフッ化リチウム (LiF) と 2500 の厚さのアルミニウムを蒸着して陰極を形成した。前記過程において、有機物の蒸着速度は 1 /sec を維持し、フッ化リチウムは 0.2 /sec、アルミニウムは 3 ~ 7 /sec の蒸着速度を維持した。

【0071】

前記で製造された電気有機発光素子に 6.4 V の順方向電界を加えた結果、50 mA/cm² の電流密度で、1931 CIE color coordinate を基準に、x = 0.34、y = 0.56 に該当する 1,774 nit 明るさの青色スペクトルが観察された。このような結果は、前記実施例 6 に記載したように、電子輸送層を導入して素子の駆動

電圧を低くすることができることを示す。

【 0 0 7 2 】

前記素子の寿命は、 200 mA/cm^2 の DC 電流を印加して測定しており、この時、本発明の有機物質の効率を確認できる輝度と駆動電圧との関係を測定した。図 3 を参照すれば、駆動の 38 時間後に前記素子の輝度が 50 % 減少し、前記駆動電圧は 7.7 V 増加したが、これは、図 5 を参照すれば初期駆動電圧の 102 % の増加に該当する。

【 0 0 7 3 】

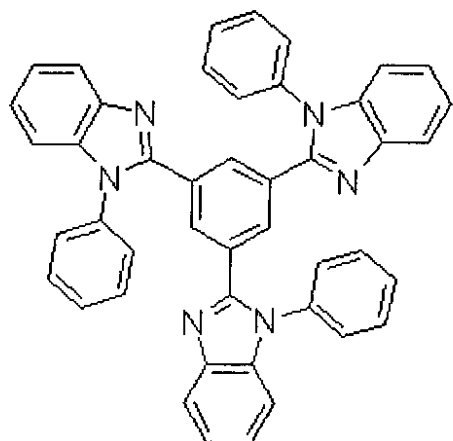
比較例 2 :

(有機発光素子の製造)

【 化 3 2 】

10

(有機発光素子の製造)



TPBI

20

TPBI

【 0 0 7 4 】

前記実施例 6 と同様に用意された ITO 透明電極上に、ヘキサニトリルヘキサアザトリフェニレンを 500 の厚さで熱真空蒸着して正孔注入層を形成した。その上に正孔を移送する物質である NPB (600) を真空蒸着した後、発光層の役割を果たす Alq3 を 300 の厚さで真空蒸着した。前記 Alq3 発光層上に電子注入層及び電子輸送層として TPBI を 200 の厚さで真空蒸着した。前記電子輸送層の上部に、順に 5 の厚さでフッ化リチウム (LiF) と 2500 の厚さのアルミニウムをシャドーマスクを利用して蒸着して陰極を形成し、 6 mm^2 のテストピクセルを製造した。前記過程において、有機物の蒸着速度は 1 /sec を維持し、フッ化リチウムは 0.2 /sec 、アルミニウムは $3 \sim 7 \text{ /sec}$ の蒸着速度を維持した。

30

【 0 0 7 5 】

前記で製造された電気有機発光素子に 5.5 V の順方向電界を加えた結果、 50 mA/cm^2 の電流密度で、1931 CIE color coordinate を基準に、 $x = 0.34$ 、 $y = 0.56$ に該当する 1,655 nit 明るさの青色スペクトルが観察された。このような結果は前記実施例 6 に記載したように、電子輸送層を導入して素子の駆動電圧を低くすることができることを示す。

40

【 0 0 7 6 】

前記素子の寿命は、 200 mA/cm^2 の DC 電流を印加して測定しており、この時、本発明の有機物質の効率を確認できる輝度と駆動電圧との関係を測定した。図 4 を参照すれば、駆動の 40 時間後に前記素子の輝度が 50 % 減少し、前記駆動電圧は 7.2 V 増加したが、これは、図 5 を参照すれば初期駆動電圧の 113 % の増加に該当する。このような結果は、本発明による電子輸送物質が含まれた素子が前記素子駆動時に駆動電圧を最小化できることを示す。

【 0 0 7 7 】

50

実施例 7 :

(有機発光素子の製造)

本実施例では本発明の化合物が正孔と電子とが再結合して光を発光する発光層として使用するための安定性テストを行った。前記発光層に p - 型発光物質 (正孔移動度 > 電子移動度) 又は適切な量の p - 型ドーパントが用いられる場合、正孔が電子輸送層へ移送される。したがって、電子輸送層を構成する物質が正孔に対して不安定な場合には素子が容易に壊れるようになるが、これは前記発光物質の不安定さのためでなく電子輸送物質が原因である。

【0078】

前記実施例 6 と同様に用意された ITO 透明電極上に、ヘキサニトリルヘキサアザトリフェニレンを 500 の厚さで熱真空蒸着して正孔注入層を形成した。その上に正孔を移送する物質である NPB (600) を真空蒸着した後、発光層の役割を果たす化学式 1 - 4 の物質を 400 の厚さで真空蒸着した。前記発光層上に電子注入層及び電子輸送層として Alq3 を 200 の厚さで真空蒸着した。前記電子輸送層の上部に、順に 5 の厚さでフッ化リチウム (LiF) と 2500 の厚さのアルミニウムをシャドーマスクを利用して蒸着して陰極を形成し、 6 mm^2 のテストピクセルを製造した。前記過程において、有機物の蒸着速度は 1 /sec を維持し、フッ化リチウムは 0.2 /sec 、アルミニウムは $3 \sim 7\text{ /sec}$ の蒸着速度を維持した。

10

【0079】

前記で製造された電気有機発光素子に 6.6 V の順方向電界を加えた結果、 50 mA/cm^2 の電流密度で、 $1931\text{ CIE color coordinate}$ を基準に、 $x = 0.34$ 、 $y = 0.56$ に該当する 733 nit 明るさ (460 nm で最大ピーク) の青色スペクトルが観察された。

20

【0080】

前記素子の寿命は、 50 mA/cm^2 の DC 電流を印加して測定しており、この時、本発明の有機物質の効率を確認できる輝度と駆動電圧との関係を測定した。図 6 を参照すれば、駆動の 140 時間後に前記素子の輝度が 67% 減少し、前記駆動電圧は 6.5 V 増加したが、これは、図 7 を参照すれば初期駆動電圧の 103% の増加に該当する。このような結果は、本発明による物質が正孔を安定化して有機電気発光素子の青色発光層として用いられ、寿命を増加させることを示す。

30

【0081】

比較例 3 :

(有機発光素子の製造)

発光物質として化学式 1 - 4 の化合物の代わりに TPBI を用いたことを除いては、前記実施例 6 と同様な方法で有機発光素子を製造した。

前記製造された素子に 6.9 V の順方向電界を加えた結果、 50 mA/cm^2 の電流密度で、 354 nit 明るさ (440 nm で最大ピーク) の青色スペクトルが観察された。

前記素子の寿命は 50 mA/cm^2 の DC 電流を印加して測定しており、この時、本発明の有機物質の効率を確認できる輝度と駆動電圧との関係を測定した。図 6 を参照すれば、駆動の 20 時間後に前記素子の輝度が 20% 減少し、前記駆動電圧は 8.2 V 増加したが、これは、図 7 を参照すれば初期駆動電圧の 124% の増加に該当する。このような結果は、本発明による物質が正孔を安定化して有機電気発光素子の青色発光層として用いられ、寿命を増加させることを示す。

40

【0082】

実施例 8 :

(有機発光素子の製造)

前記実施例 7 と同様に用意された ITO 透明電極上に、ヘキサニトリルヘキサアザトリフェニレンを 500 の厚さで熱真空蒸着して正孔注入層を形成した。その上に正孔を移送する物質である NPB (600) を真空蒸着した後、発光層の役割をする前記化学式 j に示される化合物を 100 の厚さで真空蒸着した。発光層上に電子の注入及び移送の

50

役割をする前記化学式 1 - 2 に示される化合物を 200 の厚さで真空蒸着して、有機物層の薄膜形成を完了した。前記電子注入及び輸送層上に、順に 5 の厚さでフッ化リチウム (LiF) と 2500 の厚さのアルミニウムを蒸着して陰極を形成した。前記過程において、有機物の蒸着速度は 1 /sec を維持し、フッ化リチウムは 0.2 /sec、アルミニウムは 3 ~ 7 /sec の蒸着速度を維持した。

【0083】

前記で製造された電気有機発光素子に 4.04 V の順方向電界を加えた結果、10 mA / cm² の電流密度で、1931 CIE color coordinate を基準に、x = 0.16、y = 0.11 に該当する 184 nit 明るさの青色スペクトルが観察された。

【0084】

実施例 9 :

(有機発光素子の製造)

前記実施例 7 と同様に用意された ITO 透明電極上に、ヘキサニトリルヘキサアザトリフェニレンを 500 の厚さで熱真空蒸着して正孔注入層を形成した。その上に正孔を移送する物質である NPB (600) を真空蒸着した後、発光層の役割をする前記化学式 i に示される化合物を 200 の厚さで真空蒸着した。発光層上に電子の注入及び移送の役割をする前記化学式 2 - 2 に示される化合物を 200 の厚さで真空蒸着して、有機物層の薄膜形成を完了した。前記電子注入及び輸送層上に、順に 5 の厚さでフッ化リチウム (LiF) と 2500 の厚さのアルミニウムを蒸着して陰極を形成した。前記過程において、有機物の蒸着速度は 1 /sec を維持し、フッ化リチウムは 0.2 /sec、アルミニウムは 3 ~ 7 /sec の蒸着速度を維持した。

【0085】

前記で製造された電気有機発光素子に 4.63 V の順方向電界を加えた結果、10 mA / cm² の電流密度で、1931 CIE color coordinate を基準に、x = 0.16、y = 0.19 に該当する 226 nit 明るさの青色スペクトルが観察された。

【0086】

実施例 10

(有機発光素子の製造)

前記実施例 6 と同様に用意された ITO 透明電極上に、ヘキサニトリルヘキサアザトリフェニレンを 500 の厚さで熱真空蒸着して正孔注入層を形成した。その上に正孔を移送する物質である NPB (600) を真空蒸着した後、発光層の役割をする前記化学式 k に示される化合物を 200 の厚さで真空蒸着した。発光層上に電子の注入及び移送の役割をする前記化学式 3 - 2 に示される化合物を 200 の厚さで真空蒸着して、有機物層の薄膜形成を完了した。前記電子注入及び輸送層上に、順に 5 の厚さでフッ化リチウム (LiF) と 2500 の厚さのアルミニウムを蒸着して陰極を形成した。前記過程において、有機物の蒸着速度は 1 /sec を維持し、フッ化リチウムは 0.2 /sec、アルミニウムは 3 ~ 7 /sec の蒸着速度を維持した。

【0087】

前記で製造された電気有機発光素子に 5.17 V の順方向電界を加えた結果、10 mA / cm² の電流密度で、1931 CIE color coordinate を基準に、x = 0.16、y = 0.12 に該当する 124 nit 明るさの青色スペクトルが観察された。

【0088】

前記では本発明の好ましい実施例を参照して説明したが、当該技術分野の熟練した当業者であれば、特許請求の範囲に記載された本発明の思想及び領域を超えない範囲内で本発明を多様に修正及び変更させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図 1】有機電気発光素子の一例を示す断面図である。

【図 2】実施例 6 の駆動時間に応じた有機電気発光素子の輝度を示す。

【図 3】比較例 1 の駆動時間に応じた有機電気発光素子の輝度を示す。

10

20

30

40

50

【図 4】比較例 2 の駆動時間に応じた有機電気発光素子の輝度を示す。

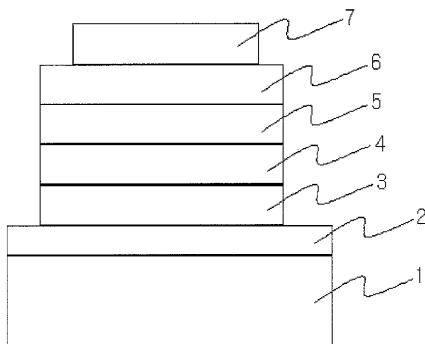
【図 5】実施例 6、比較例 1、及び比較例 2 の駆動時間に応じた電圧を示す。

【図 6】実施例 7 の駆動時間に応じた有機電気発光素子の輝度を示す。

【図 7】実施例 7 及び比較例 3 の駆動時間に応じた有機電気発光素子の電圧を示す。

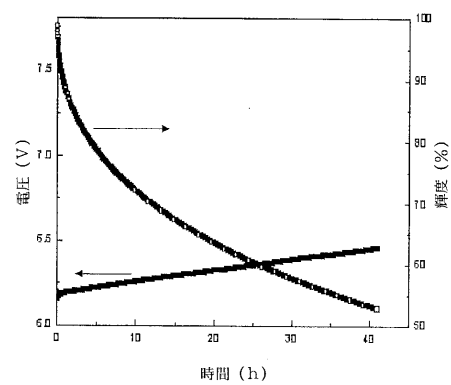
【図 1】

Fig. 1



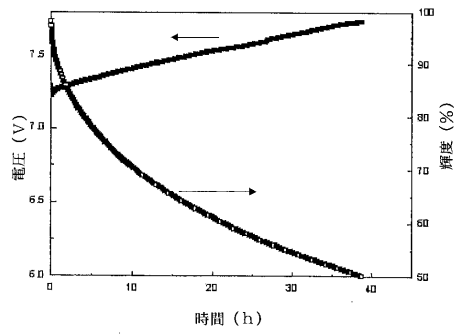
【図 2】

Fig. 2



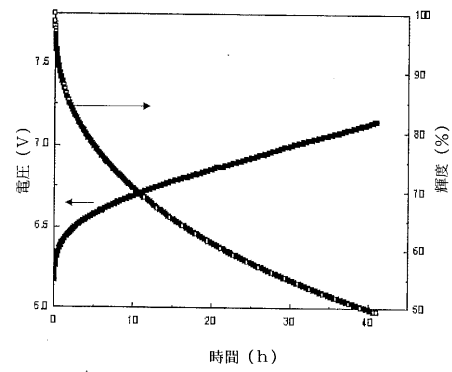
【 図 3 】

FIG. 3



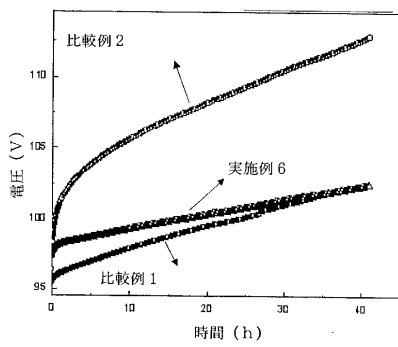
【 図 4 】

Fig. 4



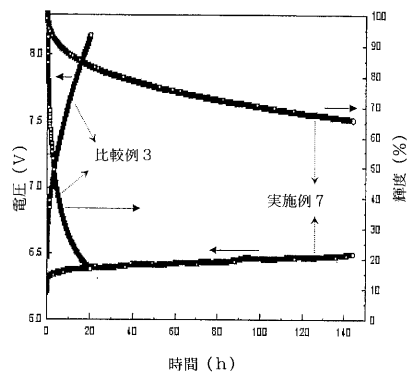
【 図 5 】

Fig. 5



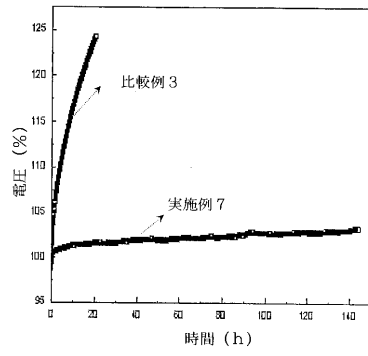
【 図 6 】

Fig. 6



【 図 7 】

Fig. 7



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR 03/00112

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷: C07D 235/18

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: C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO: WPI, REGISTRY DATABASE, STN (Karlsruhe)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000 113985 A (FUDJI PHOTO FILM CO LTD et al.) 21 April 2000 (21.04.00) (abstract) [online]. [retrieved on 10.04.2003]. Retrieved from: EPOQUE WPI and PAJ Database & US 6436558 B1 (SATO et al.) 20.08.2002 WPI and PAJ abstracts, claim 1.	3,4,6-14,22,23
X	US 6171715 B1 (SATO et al.) 9 January 2001 (09.01.01) claim 1.	3,4,6-14,22,23

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

„A“ document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

„E“ earlier application or patent but published on or after the international filing date

„L“ document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

„O“ document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

„P“ document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

„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

„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

„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

„&“ document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 April 2003 (10.04.2003)

Date of mailing of the international search report

1 July 2003 (01.07.2003)

Name and mailing address of the ISA/AT

Austrian Patent Office

Dresdner Straße 87, A-1200 Vienna

Facsimile No. 1/53424/535

Authorized officer

SLABY S.

Telephone No. 1/53424/348

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/KR 03/00112

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)			Publication date
JP	A2	00113985	21-04-2000	US	BA	6436558	20-08-2002
US	BA	6171715	09-01-2001	JP	A2	11345686	14-12-1999

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

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,IT,LU,MC,NL,PT,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 セオク - ヒー・ヨン

大韓民国・デジョン - シティ・305 - 503・ユスン - グ・ソンカン - ドン・(番地なし)・ソ
ンカングリーン・アパート・302 - 904

(72)発明者 ジャエ - ソン・バエ

大韓民国・デジョン - シティ・302 - 150・セオ - ク・マンヨン - ドン・(番地なし)・チョ
ウォン・アパート・108 - 110

(72)発明者 ヨウン - グ・リー

大韓民国・ソウル・121 - 210・マポ - ク・セオキョ - ドン・247 - 184

(72)発明者 スン - ガプ・イム

大韓民国・デジョン - シティ・302 - 740・セオ - ク・マンヨオン - ドン・(番地なし)・チ
ョウォン・アパート・108 - 405

(72)発明者 ジェ - チョル・リー

大韓民国・デジョン - シティ・305 - 340・ユソン - ク・ドリョン - ドン・381 - 42・エ
ルジー・アパート・8 - 107

(72)発明者 ジ - エウン・キム

大韓民国・デジョン - シティ・305 - 340・ユソン - ク・ドリョン - ドン・(番地なし)・エ
ルジー・ケミカル・エルティーディー・エンプロイズ・アパート・7 - 403

(72)発明者 コン - ケオム・キム

大韓民国・デジョン - シティ・305 - 761・ユソン - ク・ジェオンミン - ドン・(番地なし)
・エキスポ・アパート・107 - 703

(72)発明者 セ - フワン・ソン

大韓民国・デジョン - シティ・305 - 340・ユソン - ク・ドリョン - ドン・(番地なし)・ヒ
ュンダイ・アパート・102 - 204

(72)発明者 ヤン - キュ・ハン

大韓民国・デジョン - シティ・305 - 755・ユソン - ク・ヨウン - ドン・(番地なし)・ハン
ビット・アパート・136 - 406

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB06 AB11 DB03