

(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2013-532371

(P2013-532371A)

(43) 公表日 平成25年8月15日(2013.8.15)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)	
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	B 3K107
C09K 11/06	(2006.01)	H05B 33/22	D 4C063
C07D 209/80	(2006.01)	C09K 11/06	645 4C204
C07D 403/04	(2006.01)	C09K 11/06	650
C07D 409/10	(2006.01)	C07D 209/80	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-509002 (P2013-509002)	(71) 出願人	504408236 ドゥーサン コーポレイション 大韓民国, ソウル 100-730, チュ ンギ, ウルチーロ, シックスス ストリ ート, 18-12
(86) (22) 出願日	平成23年5月6日 (2011.5.6)	(74) 代理人	110000729 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成24年12月13日 (2012.12.13)	(72) 発明者	ホン、ジン-ソク 大韓民国 ギョンギ-ド 440-807 、スウォン-シ、チャンアン-グ、ヨンム -ドン、61-164、302号
(86) 國際出願番号	PCT/KR2011/003412	(72) 発明者	イ、ウン ジョン 大韓民国 ソウル 120-830、ソデ ムン-グ、ヨヌイ-3ドン、337-17
(87) 國際公開番号	W02011/139125		
(87) 國際公開日	平成23年11月10日 (2011.11.10)		
(31) 優先権主張番号	10-2010-0042577		
(32) 優先日	平成22年5月6日 (2010.5.6)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェナントロカルバゾール化合物及びこれを用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】

本発明は、特定の構造を有するフェナントロカルバゾール系化合物を含む有機電界発光素子用材料を及びこれを用いた有機電界発光素子に関し、より具体的には、前記フェナントロカルバゾール系化合物を、焼光発光性及び蛍光性有機発光素子の材料として適用することにより、発光効率、輝度、熱的安定性、駆動電圧、寿命などの特性が向上した有機発光素子を提供することができる。

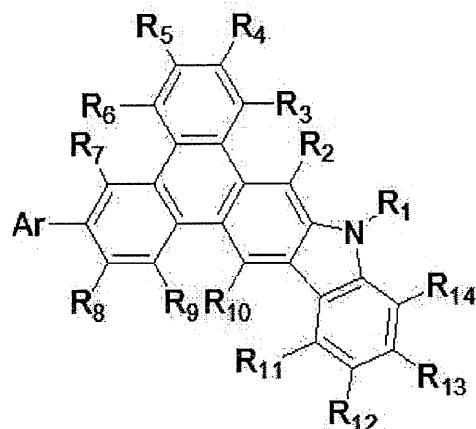
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の化 1 で示される有機電界発光素子用材料：

【化 1】



10

20

30

40

式 1 中、Ar は、芳香族炭化水素環基又は芳香族環アミン基であって、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン及びトリフェニレン及びトリフェニルアミンからなる群から選択され；

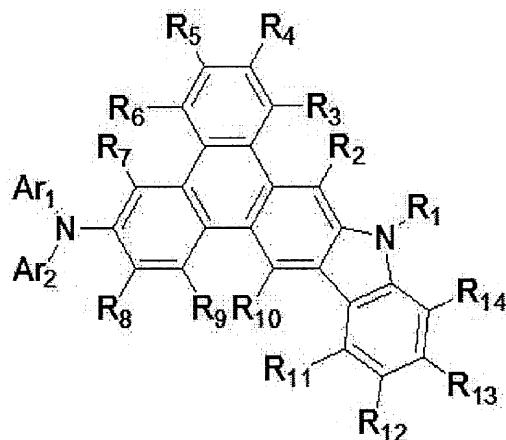
R₁ ~ R₁₄ は、それぞれ独立に、水素、重水素、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 40 のアルキル基、核原子数 3 ~ 40 のヘテロ環基、炭素数 1 ~ 40 のアルコキシ基、核炭素数 6 ~ 40 の芳香族炭化水素基、炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基、炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキル基、炭素数 2 ~ 40 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 40 のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 40 のアリールアミノ基、炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキルアミノ基、炭素数 3 ~ 20 のアルキルシリル基、炭素数 8 ~ 40 のアリールシリル基、炭素数 7 ~ 40 のケトアリール基、炭素数 1 ~ 40 のハロゲン化アルキル基及びシアノ基からなる群から選択され、

この時、R₁ ~ R₁₄ は、それぞれ隣接した置換体同士、又は Ar に導入された置換体と隣接した置換体とが互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成することができる。

【請求項 2】

下記の化 2 で示される有機電界発光素子用材料：

【化 2】



式 2 中、Ar₁ 及び Ar₂ は、互いに同一又は相違し、それぞれ独立に、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン及びトリフェニレンからなる群から選択され、この時、Ar₁ 及び Ar₂ は、隣接した置換体と互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成することができ、

50

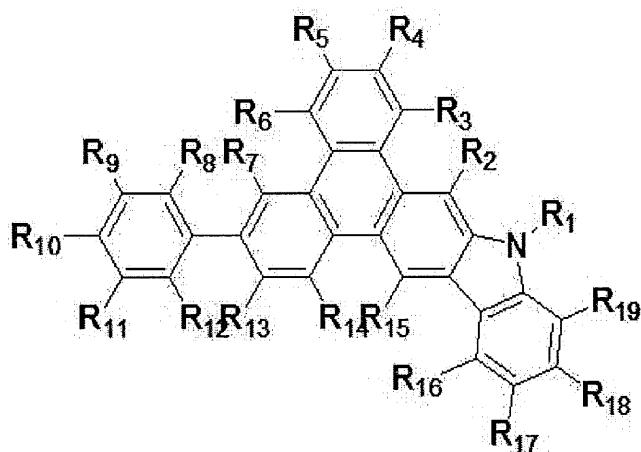
$R_1 \sim R_{14}$ は、それぞれ独立に、水素、重水素、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 40 のアルキル基、核原子数 3 ~ 40 のヘテロ環基、炭素数 1 ~ 40 のアルコキシ基、核炭素数 6 ~ 40 の芳香族炭化水素基、炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基、炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキル基、炭素数 2 ~ 40 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 40 のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 40 のアリールアミノ基、炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキルアミノ基、炭素数 3 ~ 20 のアルキルシリル基、炭素数 8 ~ 40 のアリールシリル基、炭素数 7 ~ 40 のケトアリール基、炭素数 1 ~ 40 のハロゲン化アルキル基及びシアノ基からなる群から選択され、

この時、 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_5 \sim R_8$ 、 $R_9 \sim R_{12}$ 、 $R_{13} \sim R_{14}$ は、それぞれ隣接した置換体と結合し、又は、 R_{12} と R_{13} で互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成することができる。
10

【請求項 3】

下記の化 3 で示される有機電界発光素子用材料：

【化 3】



式 3 中、 $R_1 \sim R_{19}$ は、それぞれ独立に、水素、重水素、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 40 のアルキル基、核原子数 3 ~ 40 のヘテロ環基、炭素数 1 ~ 40 のアルコキシ基、核炭素数 6 ~ 40 の芳香族炭化水素基、炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基、炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキル基、炭素数 2 ~ 40 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 40 のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 40 のアリールアミノ基、炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキルアミノ基、炭素数 3 ~ 20 のアルキルシリル基、炭素数 8 ~ 40 のアリールシリル基、炭素数 7 ~ 40 のケトアリール基、炭素数 1 ~ 40 のハロゲン化アルキル基及びシアノ基からなる群から選択され、
30

この時、 $R_7 \sim R_8$ 、 $R_8 \sim R_{13}$ 及び $R_8 \sim R_{12}$ は、隣接したものを同士が互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成することができる。

【請求項 4】

下記の化 4 で示される有機電界発光素子用材料：

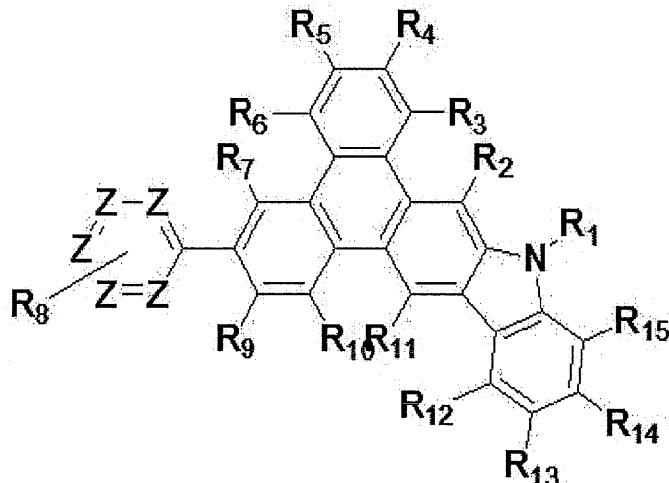
10

20

30

40

【化4】



10

20

30

40

式4中、R₁～R₁₅は、それぞれ独立に水素、重水素、ハロゲン原子、炭素数1～40のアルキル基、核原子数3～40のヘテロ環基、炭素数1～40のアルコキシ基、核炭素数6～40の芳香族炭化水素基、炭素数6～40のアリールオキシ基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数2～40のアルケニル基、炭素数1～40のアルキルアミノ基、炭素数6～40のアリールアミノ基、炭素数7～40のアリールアルキルアミノ基、炭素数3～20のアルキルシリル基、炭素数8～40のアリールシリル基、炭素数7～40のケトアリール基、炭素数1～40のハロゲン化アルキル基及びシアノ基からなる群から選択され、

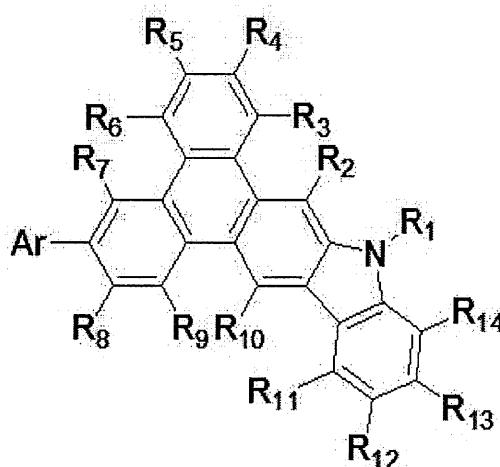
複数個のZは、それぞれ独立したもので、同様に表記されても、同一又は互いに異なっていることができ、複数個のZのうち少なくとも1つは、窒素原子であり、残りは、炭素原子である。

【請求項5】

陽極；陰極；及び前記陽極と陰極との間に介在した1層以上の有機物層を含む有機発光素子であって、

前記有機物層のうち少なくとも1つは、下記の化5で示される化合物、下記の化6で示される化合物、下記の化7で示される化合物及び下記の化8で示される化合物からなる群から選択される1種以上の化合物を含むことを特徴とする有機発光素子。

【化5】



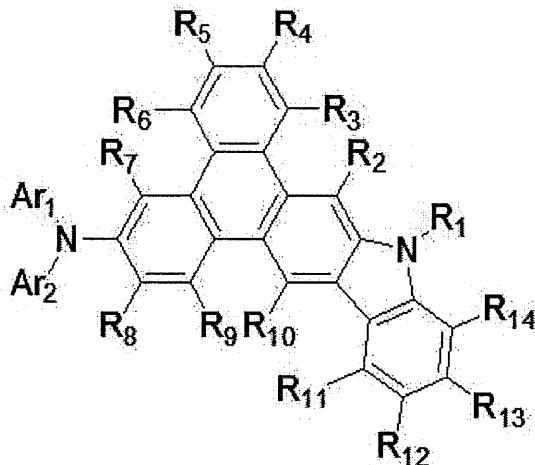
式5中、Arは、芳香族炭化水素環基又は芳香族環アミン基であって、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン及びトリフェニレン及びトリフェニルアミンからなる群から選択され；

50

$R_1 \sim R_{14}$ は、それぞれ独立に、水素、重水素、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 40 のアルキル基、核原子数 3 ~ 40 のヘテロ環基、炭素数 1 ~ 40 のアルコキシ基、核炭素数 6 ~ 40 の芳香族炭化水素基、炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基、炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキル基、炭素数 2 ~ 40 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 40 のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 40 のアリールアミノ基、炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキルアミノ基、炭素数 3 ~ 20 のアルキルシリル基、炭素数 8 ~ 40 のアリールシリル基、炭素数 7 ~ 40 のケトアリール基、炭素数 1 ~ 40 のハロゲン化アルキル基及びシアノ基からなる群から選択され、

この時、 $R_1 \sim R_{14}$ は、それぞれ隣接した置換体同士、又は A_r に導入された置換体と隣接した置換体とが互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成することができる。 10

【化 6】



20

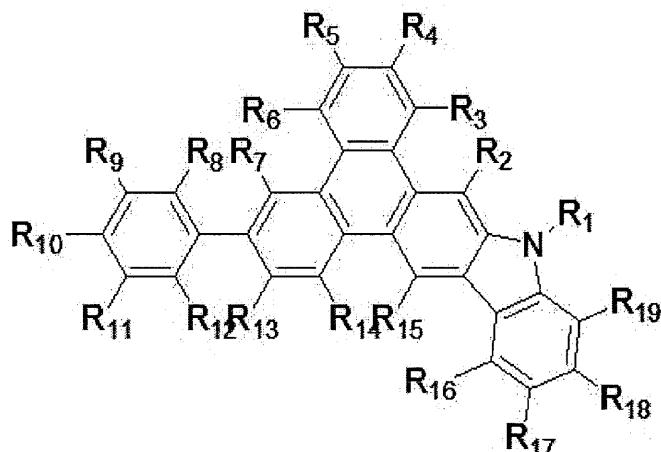
20

式 6 中、 A_{r1} 及び A_{r2} は、互いに同一又は相違し、それぞれ独立に、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン及びトリフェニレンからなる群から選択され、この時、 A_{r1} 及び A_{r2} は、隣接した置換体と互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成することができ、

$R_1 \sim R_{14}$ は、上述の化 5 における定義と同様であり； 30

この時、 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_5 \sim R_8$ 、 $R_9 \sim R_{12}$ 、 $R_{13} \sim R_{14}$ は、それぞれ隣接した置換体と結合し、又は、 R_{12} と R_{13} で互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成することができる。

【化 7】



40

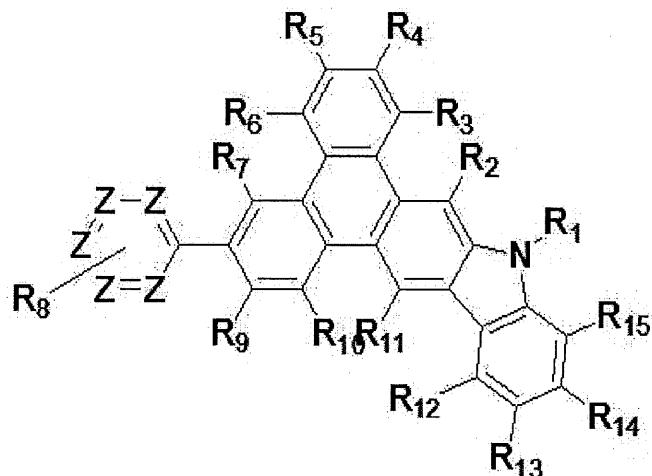
式 7 中、 $R_1 \sim R_{19}$ は、上述の化 5 における $R_1 \sim R_{14}$ の定義と同様であり；

この時、 $R_7 \sim R_8$ 、 $R_8 \sim R_{13}$ 及び $R_8 \sim R_{12}$ は、隣接したものの同士が互いに結合

50

して飽和又は不飽和の環状構造を形成することができる。

【化 8】



10

20

30

40

50

式 8 中、 $R_1 \sim R_{15}$ は、 上述の化 5 における $R_1 \sim R_{14}$ の定義と同様であり；複数個の Z は、 それぞれ独立したもので、 同様に表記されても、 同一又は互いに異なっていることができ、 複数個の Z のうち少なくとも 1 つは、 室素原子であり、 残りは、 炭素原子である。

【請求項 6】

前記化合物は、 発光層、 正孔注入層及び正孔輸送層からなる群から選択される 1 つ以上の有機物層に含まれることを特徴とする請求項 5 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、 特定の構造を有するフェナントロカルバゾール系有機電界発光素子用材料、 及び前記材料を 1 つ以上の有機物層に含むことで発光効率、 輝度、 熱的安定性、 駆動電圧、 寿命などの諸特性が向上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 (electroluminescent, EL) 素子 (以下、「有機 EL 素子」と略する) に関する研究は、 1950 年代に Bernanose により有機薄膜発光が観測された後、 1965 年にはアントラセン単結晶を用いた青色電気発光が発表され、 また、 1987 年には Tang らにより正孔層と発光層の機能層に分かれた積層構造の有機 EL 素子が提示されている。その後、 高効率、 長寿命の有機 EL 素子を作るために、 素子内それぞれの特徴的な有機物層を導入するように発展されつつあり、 その使用に特化した物質の開発が行われている。

【0003】

このような有機 EL 素子は、 ITO (Indium Tin Oxide) 基板、 陽極、 選択的に陽極から正孔を受け取る正孔注入層、 選択的に正孔を伝達する正孔輸送層、 正孔と電子とが再結合して光を出す発光層、 選択的に電子を伝達する電子輸送層、 選択的に陰極から電子を受け取る電子注入層、 及び陰極から構成されている。上述のように有機 EL 素子を多層にして製作する理由は、 正孔と電子の移動速度が異なっているためであり、 適切な正孔注入層、 正孔輸送層、 電子輸送層及び電子注入層を形成することで正孔と電子とが効果的に伝達することができ、 素子内の正孔と電子とのバランスが成り立って発光効率を高めることができる。電子注入層で注入された電子と正孔注入層から伝達された正孔とは、 発光層で再結合してエキシトンを形成するが、 一重項励起状態から基底状態へ落ちる時の発光を蛍光と、 三重項励起状態から基底状態へ落ちる時の発光を燐光と呼ぶ。理論的に、 キャリヤが発光層で再結合してエキシトンが発生する時、 一重項励起子と三重項

励起子との割合が 1 : 3 となり、発光を用いる場合、内部量子効率が 100 % に達することができる。

【0004】

尚、一般に発光ホスト材料としては、CBP(4,4-ジカルバゾーリルビフェニル)などのカルバゾール系化合物などが使用され、発光ドーパント材料としては、Ir、Ptなどの重原子が含まれた金属錯体化合物が広く使用されている。しかし、現在使用されている発光ホスト材料であるCBPの場合、ガラス転移温度(Tg)が110 度と低く、素子内の結晶化が起こり易いため、有機EL素子の寿命が150時間程度と非常に短いという問題点がある。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記のような課題を解決するためになされたもので、本発明の目的は、発光効率、輝度、熱的安定性、駆動電圧、寿命などの諸特性が向上した有機発光素子の材料及び前記材料を用いた有機EL素子を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

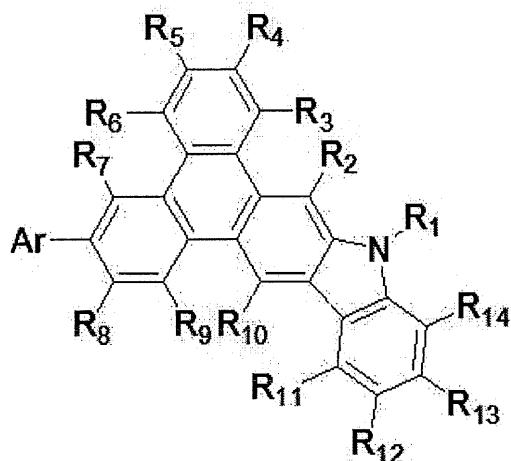
【0006】

本発明は、下記の化1で示される化合物、化2で示される化合物、化3で示される化合物及び化4で示される化合物、好ましくは、フェナントロカルバゾール化合物系の有機電界発光素子用材料を提供する。

20

【0007】

【化1】



30

式1中、Arは、芳香族炭化水素環基又は芳香族環アミン基であって、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン及びトリフェニレン及びトリフェニルアミンからなる群から選択され；

R₁～R₁₄は、それぞれ独立に、水素、重水素、ハロゲン原子、炭素数1～40のアルキル基、核原子数3～40のヘテロ環基、炭素数1～40のアルコキシ基、核炭素数6～40の芳香族炭化水素基、炭素数6～40のアリールオキシ基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数2～40のアルケニル基、炭素数1～40のアルキルアミノ基、炭素数6～40のアリールアミノ基、炭素数7～40のアリールアルキルアミノ基、炭素数3～20のアルキルシリル基、炭素数8～40のアリールシリル基、炭素数7～40のケトアリール基、炭素数1～40のハロゲン化アルキル基及びシアノ基からなる群から選択され、

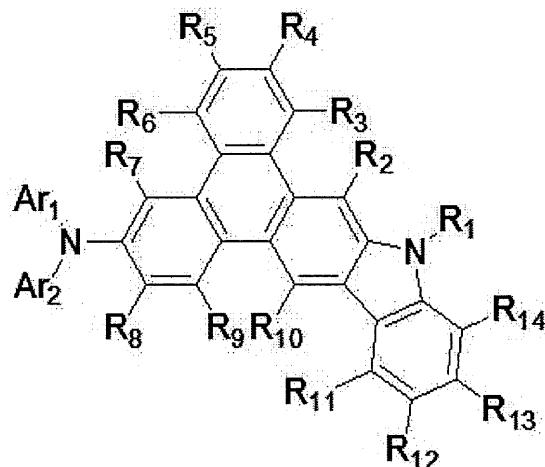
40

この時、R₁～R₁₄は、それぞれ隣接した置換体同士又はArに導入された置換体と隣接した置換体とが互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成することができる。

【0008】

50

【化2】



10

20

30

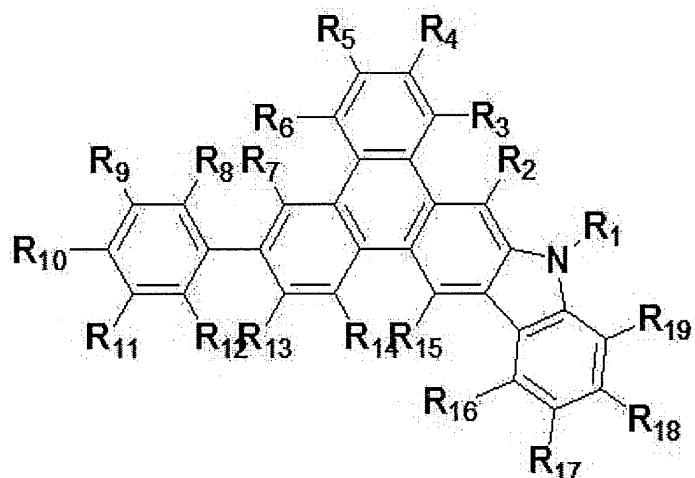
式2中、Ar₁及びAr₂は、互いに同一又は相違し、それぞれ独立に、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン及びトリフェニレンからなる群から選択され、この時、Ar₁及びAr₂は、隣接した置換体と互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成することができ、

R₁～R₁₄は、上述の化1における定義と同様であり；

この時、R₁～R₄、R₅～R₈、R₉～R₁₂、R₁₃～R₁₄は、それぞれ隣接した置換体と結合し、又は、R₁₂とR₁₃で互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成することができる。

【0009】

【化3】

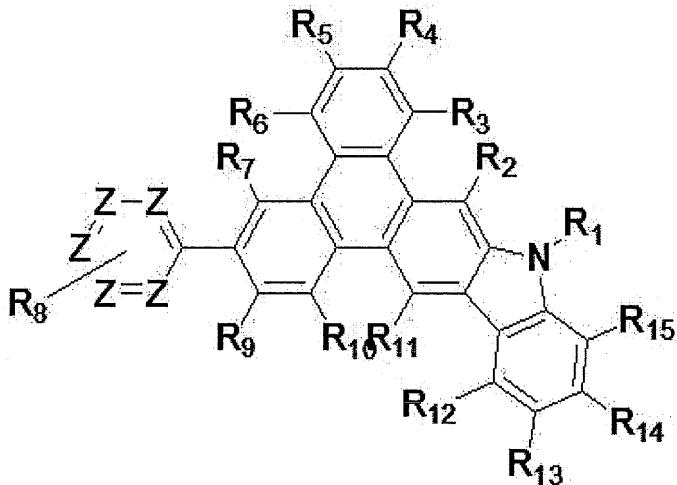


式3中、R₁～R₁₉は、上述の化1におけるR₁～R₁₄の定義と同様であり
この時、R₇～R₈、R₈～R₁₃及びR₈～R₁₂は、隣接したものの同士が互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成することができる。

【0010】

40

【化4】



10

式4中、R₁～R₁₅は、それぞれ独立に、上述の化1におけるR₁～R₁₄の定義と同様であり、

複数個のZは、それぞれ独立したもので、同様に表記されても、同一又は互いに異なっていることができ、複数個のZのうち少なくとも1つは、窒素原子であり、残りは、炭素原子である。

20

【0011】

また、本発明は、陽極；陰極；及び前記陽極と陰極との間に介在した1層以上の有機物層を含む有機発光素子であって、前記有機物層のうち少なくとも1つは、上述の化1で示される化合物、化2で示される化合物、化3で示される化合物及び化4で示される化合物からなる群から選択される1種以上の化合物を含むことを特徴とする有機発光素子を提供する。

20

【0012】

なお、前記化1乃至化4で示される化合物は、発光層、正孔注入層及び正孔輸送層からなる群から選択される1つ以上のものに使用することができる。

30

【発明の効果】

【0013】

本発明においては、対称又は非対称の分子構造を有する特定の有機電界発光素子用材料を、発光性有機発光素子、好ましくは、正孔輸送層材料、電子輸送層材料又は発光発光層、特に緑色又は赤色のホスト材料として適用することで、有機発光素子の発光効率、輝度、熱的安定性、駆動電圧、寿命などの諸特性を向上させることができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明においては、広いエネルギー・バンドギャップと、従来の有機発光素子用材料（例えば、N4,N4'-ジ（ナフタレン-1-イル）-N4,N4'-ジフェニルビフェニル-4,4'-ジアミン（以下、「-NPB」と略する）と、4,4'-ジカルバゾーリルビフェニル（以下、「CBP」と略する））に比べて高い分子量を有する特定の構造のフェナントロカルバゾール化合物を提供することを特徴とする。

40

【0015】

前記化1乃至化4で表記される化合物は、分子量が増大するに伴い、ガラス相転移温度（T_g）の向上及びこれによる熱的安定性から、耐久性及び寿命向上を奏すことができる。また、非対称の分子構造によって、立体障害を形成するようになり、結晶性を妨害することができ、寿命の面で優れた性能を発揮することができる。

【0016】

上述の化合物を、有機発光素子の正孔輸送層、及び青色、緑色及び/又は赤色の発光ホ

50

スト材料又は蛍光ホスト材料として採用する場合、-NPB及びCBPに対して、効率及び寿命の面で優れた性能向上を図ることができる。従って、本発明に係る化1、好ましくは化1乃至化4で示される化合物は、有機発光素子の性能改善及び寿命向上に大きく寄与でき、特に、このような素子寿命の向上は、フルカラー有機発光パネルにおける性能の最大化にも大きな効果がある。

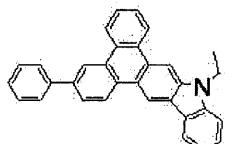
【0017】

下記の式(化5i～化5vii)は、本発明の化1乃至化4で示される化合物の代表例であるが、本発明の化1乃至化4で示される化合物は、下記の例に限定されない。

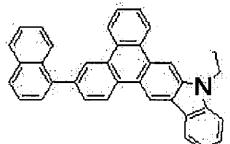
【0018】

【化5i】

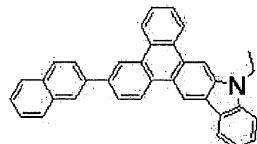
10



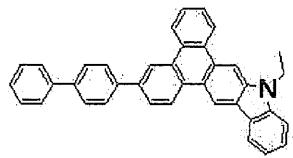
Inv-1



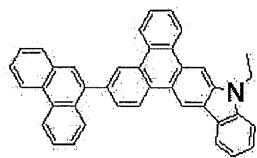
Inv-2



Inv-3



Inv-4

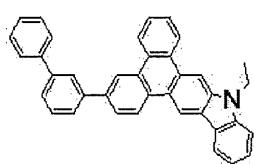


Inv-5

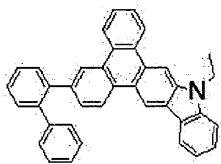
20

【0019】

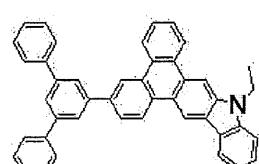
【化5 i i】



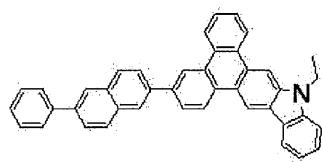
Inv-6



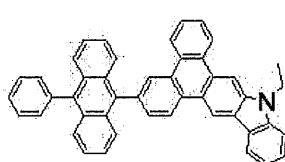
Inv-7



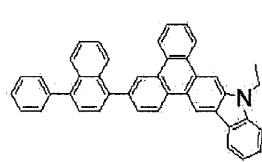
Inv-8



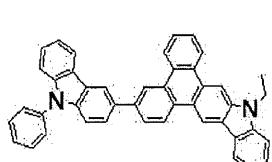
Inv-9



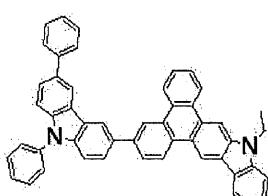
Inv-10



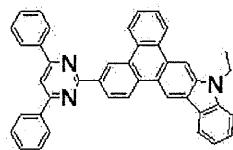
Inv-11



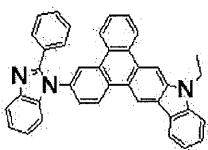
Inv-12



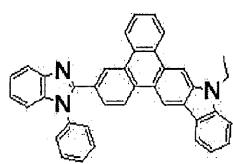
Inv-13



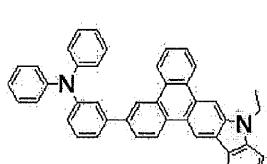
Inv-14



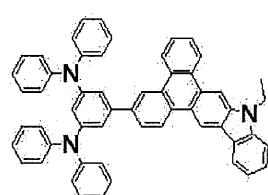
Inv-15



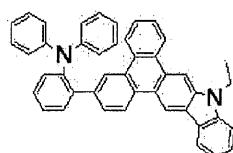
Inv-16



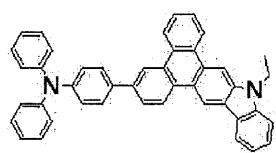
Inv-17



Inv-18



Inv-19



Inv-20

10

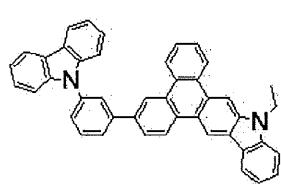
20

30

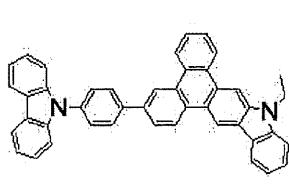
40

【0020】

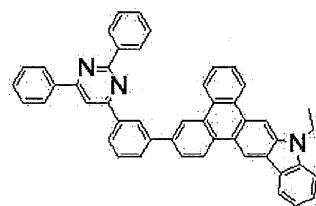
【化 5 i i i】



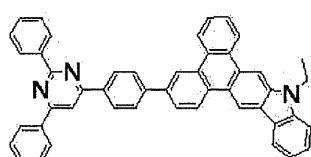
Inv-21



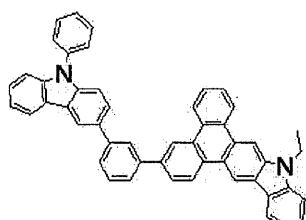
Inv-22



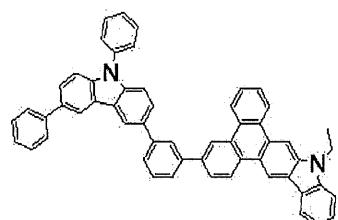
Inv-23



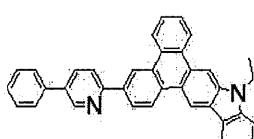
Inv-24



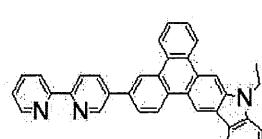
Inv-25



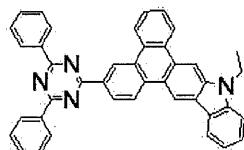
Inv-26



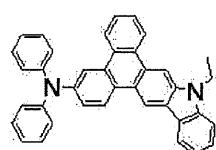
Inv-27



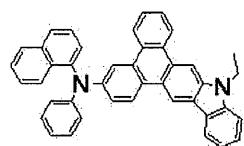
Inv-28



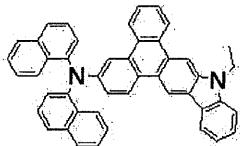
Inv-29



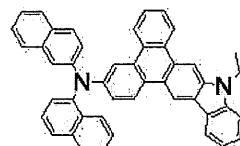
Inv-30



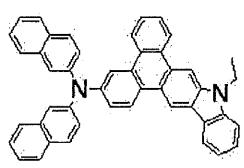
Inv-31



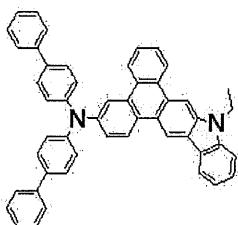
Inv-32



Inv-33



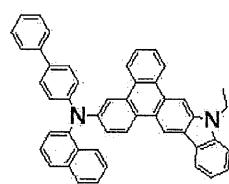
Inv-34



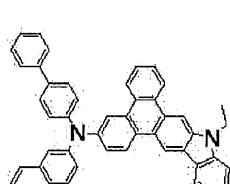
Inv-35

【 0 0 2 1 】

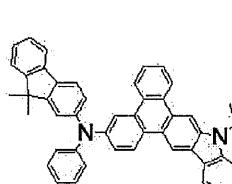
【化 5 i v】



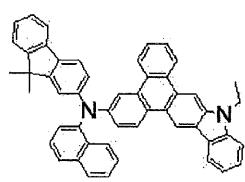
Inv-36



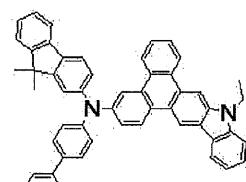
Inv-37



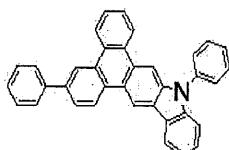
Inv-38



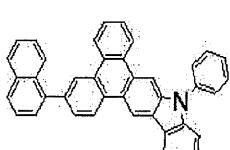
Inv-39



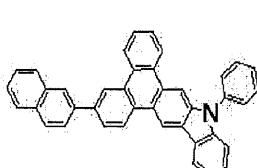
Inv-40



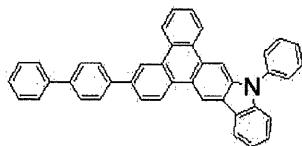
Inv-41



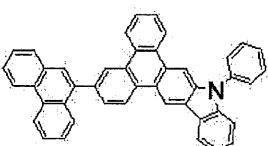
Inv-42



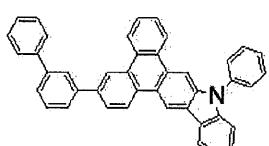
Inv-43



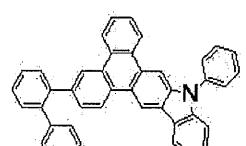
Inv-44



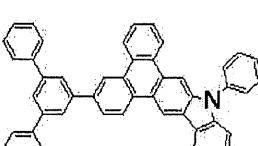
Inv-45



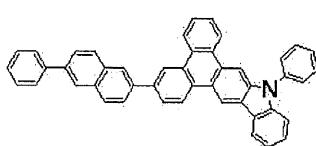
Inv-46



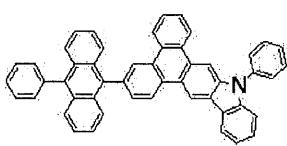
Inv-47



Inv-48



Inv-49



Inv-50

10

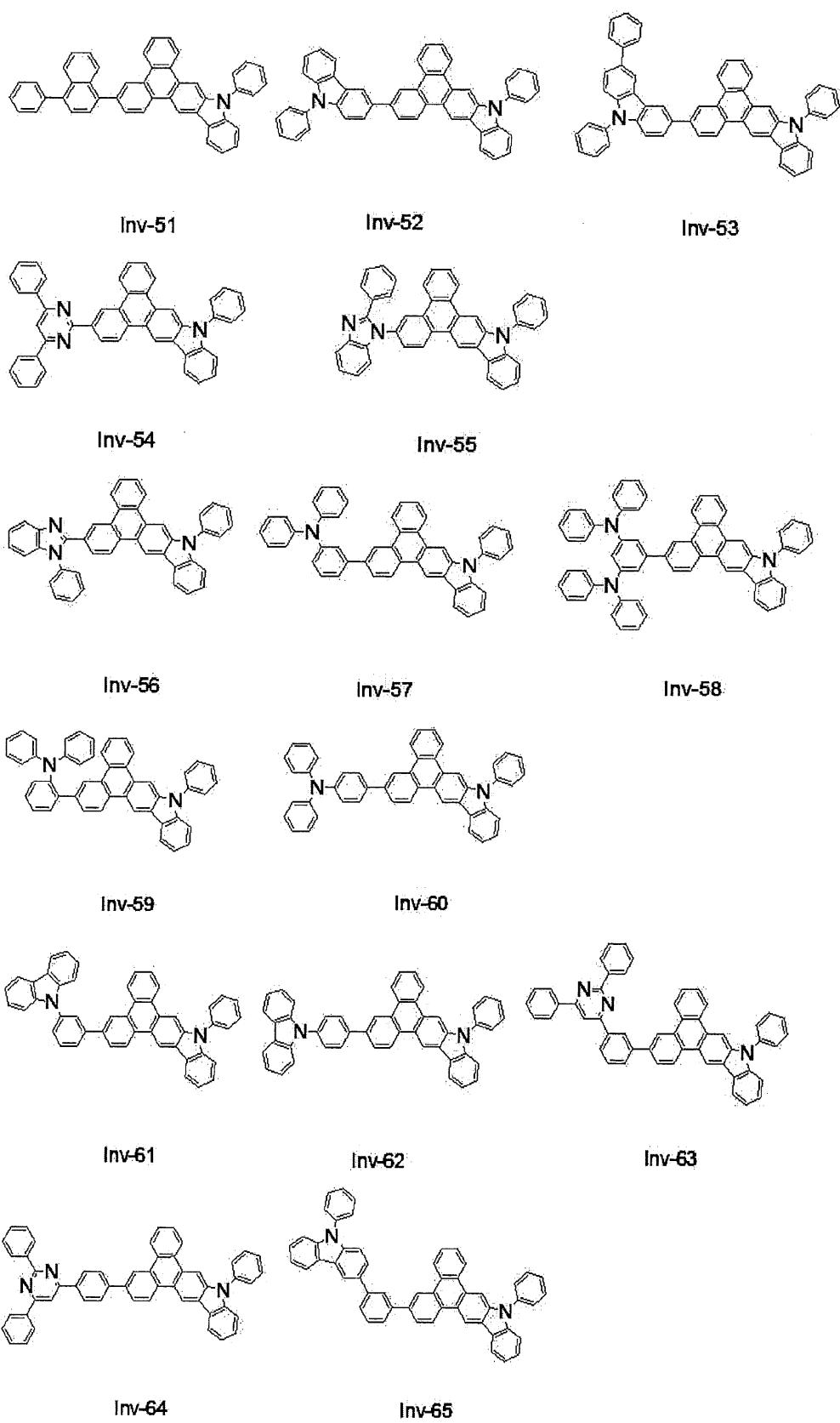
20

30

40

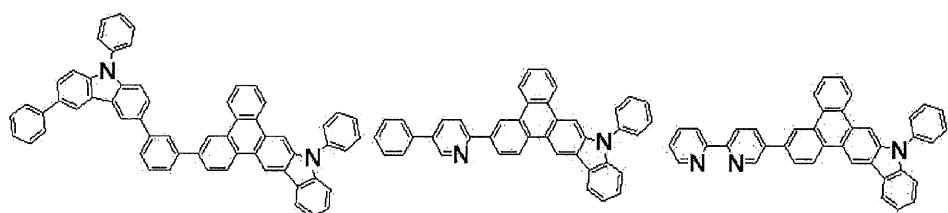
【 0 0 2 2 】

【化 5 v】



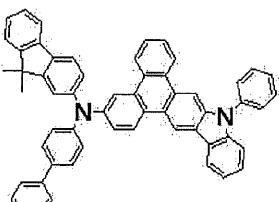
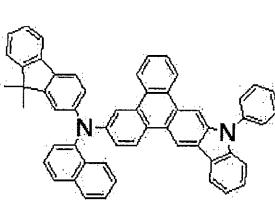
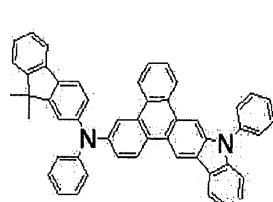
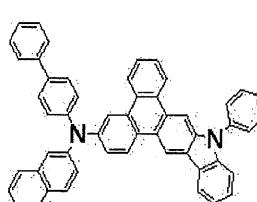
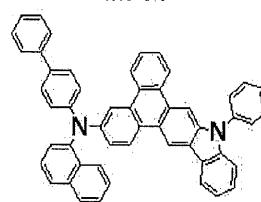
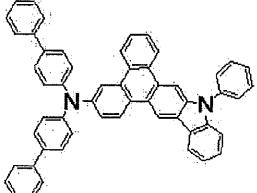
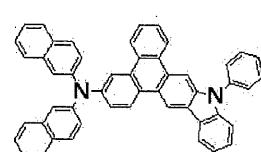
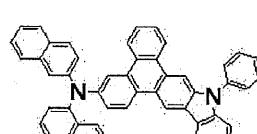
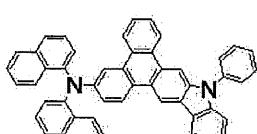
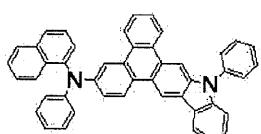
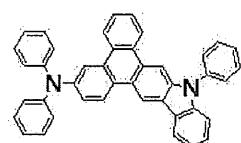
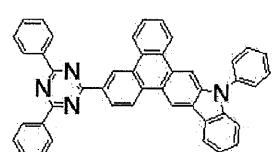
【 0 0 2 3 】

【化 5 v i】



Inv-67

Inv-68



10

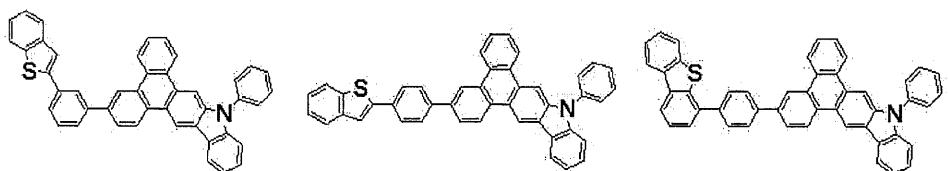
20

30

40

【 0 0 2 4 】

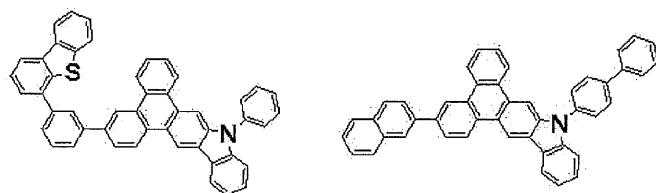
【化 5 v i i 】



Inv-81

Inv-82

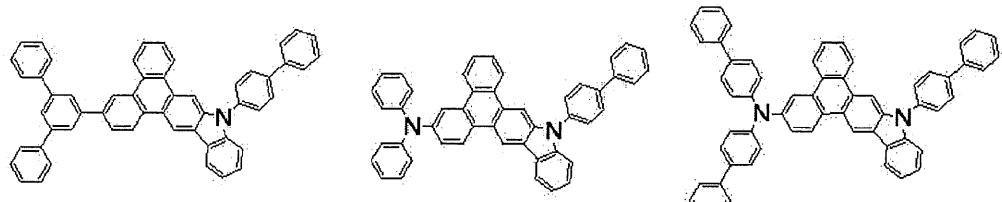
Inv-83



Inv-84

Inv-85

10

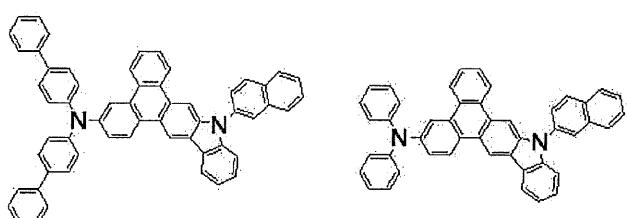


Inv-86

Inv-87

Inv-88

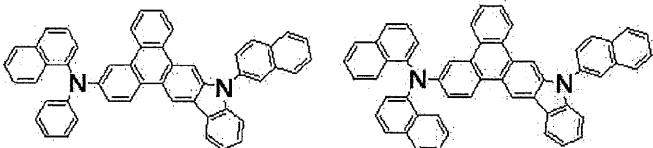
20



Inv-89

Inv-90

30



Inv-91

Inv-92

40

【0025】

本発明の化1乃至化4で示される化合物は、通常の合成方法によって合成することができる (Chem. Rev., 60: 313 (1960); J. Chem. Soc. 4482 (1995); Chem. Rev. 95: 2457 (1995) 参照)。本発明の化合物に係る合成過程については、後述の合成例で詳述する。

【0026】

本発明の他の側面は、上述の本発明に係る化1乃至化4で示される化合物を含む有機電界発光素子に関する。

【0027】

具体的には、本発明は、陽極(アノード)；陰極(カソード)；及び前記陽極と陰極との間に介在した1層以上の有機物層を含む有機電界発光素子であって、前記1層以上の有機物

50

層のうち少なくとも 1 つは、下記の化 1 乃至化 4 で示される化合物を含むことを特徴とする。

【0028】

前記化 1 乃至化 4 の化合物は、単独又は複数含まれることができる。

【0029】

本発明の化 1 乃至化 4 で示される化合物を含む有機物層は、正孔注入層、正孔輸送層及び発光層のうちのいずれか 1 つ以上であることができる。好ましくは、前記化 1 乃至化 4 で示される化合物は、正孔注入層、正孔輸送層材料として有機 E L 素子に含まれることができ、この場合、有機 E L 素子は、正孔注入 / 輸送能力を最大化することができる。また、前記化合物は、有機 E L 素子の発光層材料として使用されることで、向上した効率及び寿命を提供することができる。

10

【0030】

本発明において、発光層は、燐光ゲスト材料又は蛍光性ゲスト材料を含むことができる。好ましくは、前記化 1 乃至化 4 で示される化合物は、青色、緑色及び / 又は赤色の燐光ホスト、蛍光ホスト、正孔輸送物質及び / 又は正孔伝達物質として有機発光素子に含まれることができる。

【0031】

また、本発明に係る化 1 乃至化 4 で示される化合物は、150 以上の高いガラス転移温度を有している。従って、前記化合物を有機発光素子の有機物層として使用する場合、有機発光素子内の結晶化発生が最小化できるため、素子の駆動電圧を低くすることができ、発光効率、輝度、熱的安定性及び寿命特性を向上させることができる。

20

【0032】

本発明に係る有機 E L 素子の構造としては、例えば、基板、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極がこの順で積層されるものであることができるが、これに制限されない。なお、前記発光層、正孔注入層、正孔輸送層のうち少なくとも 1 つは、前記化 1 乃至化 4 で示される化合物を含むことができる。前記電子輸送層の上には電子注入層が位置することもできる。

【0033】

また、本発明に係る有機発光素子は、上述のように、陽極、1 層以上の有機物層及び陰極が順次積層される構造だけでなく、電極と有機物層との界面に絶縁層又は接着層が挿入されることもできる。

30

【0034】

本発明の有機発光素子において、前記化 1 乃至化 4 の化合物を含む前記有機物層は、真空蒸着法又は溶液塗布法で形成されることができる。前記溶液塗布としては、例えば、スピンドルコーティング、ディップコーティング、ドクターブレード、インクジェットプリント法又は熱転写法などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0035】

本発明の有機発光素子は、素子内有機物層のうち少なくとも 1 層が本発明の化 1 乃至化 4 で示される化合物を含むことを除き、当技術分野で公知の材料及び方法を用いて有機物層及び電極を形成して製造することができる。

40

【0036】

例えば、基板としては、シリコンウェハ、石英、ガラス板、金属板、プラスチックフィルムやシートなどを使用することができる。

【0037】

陽極材料としては、バナジウム、クロム、亜鉛、金のような金属又はこれらの合金；亜鉛酸化物、インジウム酸化物、インジウム - スズ酸化物 (ITO)、インジウム - 亜鉛酸化物 (IZO) のような金属酸化物；ZnO : Al 又は SnO₂ : Sb のような金属と酸化物との組合せ物；ポリチオフェン、ポリ (3 - メチルチオフェン)、ポリ [3, 4 - (エチレン - 1, 2 - ジオキシ) チオフェン] (PEDT)、ポリピロール及びポリアニリンのような伝導性高分子；又はカーボンブラックなどが挙げられるが、これらに限定され

50

ない。

【0038】

陰極材料としては、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウム、チタニウム、インジウム、イットリウム、リチウム、ガドリウム、アルミニウム、銀、錫又は鉛のような金属又はこれらの合金；LiF/Al又はLiO₂/Alのような多層構造物質などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0039】

前記正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層及び電子注入層としては、特に限定されず、当業界で公知の通常のものを使用することができる。

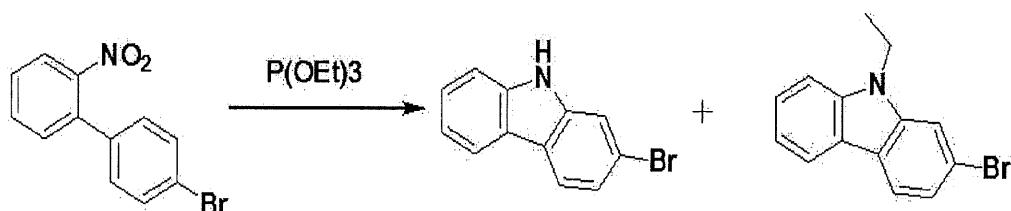
【0040】

以下、本発明について実施例を挙げて詳細に説明する。但し、下記の実施例は、本発明の例示に過ぎず、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0041】

【合成例1】：2-ブロモ-9H-カルバゾールの合成

【化6】



10

20

【0042】

窒素下、4'-ブロモ-2-ニトロビフェニル17.93g(64.47mmol)と、トリエチルホスファイト56.09mL(322.37mmol)を丸底フラスコに入れた後、5時間還流攪拌した。反応終了後、溶媒を蒸留除去し、ヘキサン：MC=3:2(v/v)でカラムを行い、2-ブロモ-9H-カルバゾール7.2gと、2-ブロモ-9-エチル-9H-カルバゾール4.26gを得た。

【0043】

(i) 2-ブロモ-9H-カルバゾール

30

¹H NMR: 7.13(t, 1H), 7.25(dd, 1H), 7.34(t, 1H), 7.40(d, 1H), 7.57(d, 1H), 7.94(d, 1H), 8.02(d, 1H), 10.42(s, 1H).

GC-Mass(理論値：244.98g/mol、測定値：245g/mol)

【0044】

(ii) 2-ブロモ-9-エチルカルバゾール

30

¹H NMR: 1.35(t, 3H), 4.37(dd, 2H), 7.17(t, 1H), 7.28(dd, 1H), 7.42(m, 2H), 7.70(d, 1H), 7.95(d, 1H), 8.04(d, 1H).

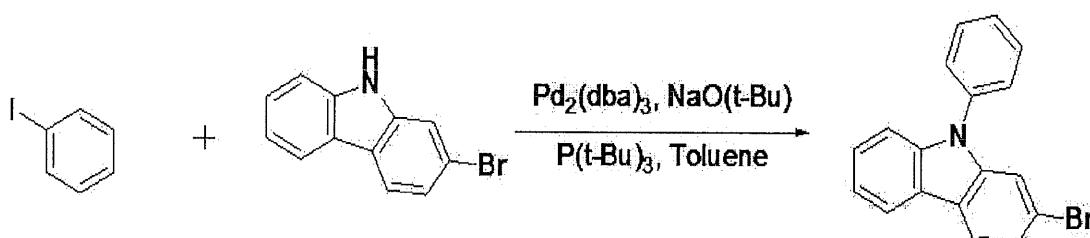
GC-Mass(理論値：273.02g/mol、測定値：273g/mol)

【0045】

【合成例2】：2-ブロモ-9-フェニルカルバゾールの合成

40

【化7】



【0046】

50

ヨードベンゼン 30.51 g (149.56 mmol) と、2-ブロモ-9H-カルバゾール 18.32 g (74.78 mmol)、ナトリウム t-ブトキシド 14.37 g (149.56 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン 1.81 mL (7.48 mol) をトルエン 300 mL に溶解させ、Pd₂(dba)₃ 0.68 g (0.75 mmol) を入れた後、12時間還流攪拌した。反応終了後、ジクロロメタンで抽出及びシリカゲルろ過し、ヘキサン : MC = 9 : 1 (v/v) でカラムを行い、2-ブロモ-9-フェニルカルバゾール 8.99 g (収率 37%) を得た。

【0047】

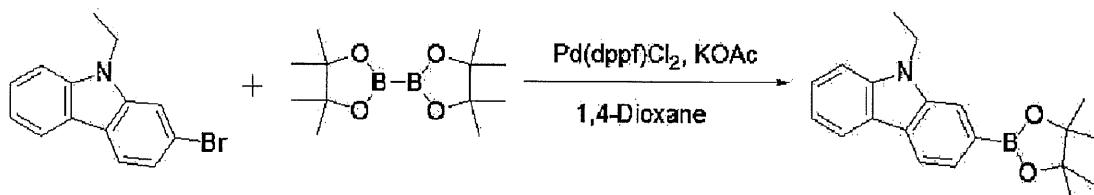
¹H NMR : 7.24 (t, 1H), 7.36 (m, 3H), 7.50 (dd, 2H), 7.58 (t, 2H), 7.65 (t, 2H), 8.06 (d, 1H), 8.13 (d, 1H). 10

GC-Mass (理論値 : 321.02 g/mol、測定値 : 321 g/mol)

【0048】

[合成例3] : 9-エチル-2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)カルバゾールの合成

【化8】



【0049】

2-ブロモ-9-エチルカルバゾール 4.26 g (15.60 mmol) と、4,4',4'',5,5',5'-オクタメチル-2,2'-ビ(1,3,2-ジオキサボロラン) 5.15 g (20.28 mmol)、酢酸カリウム 3.06 g (31.21 mmol)、Pd(dppf)Cl₂ 0.25 g (0.31 mmol) を 1,4-ジオキサン 50 mL に溶解させた後、12時間還流攪拌した。反応終了後、ジクロロメタンで抽出及びシリカゲルろ過し、ヘキサン : MC = 7 : 3 (v/v) でカラムを行い、9-エチル-2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)カルバゾール 4.8 g (収率 96%) を得た。 30

【0050】

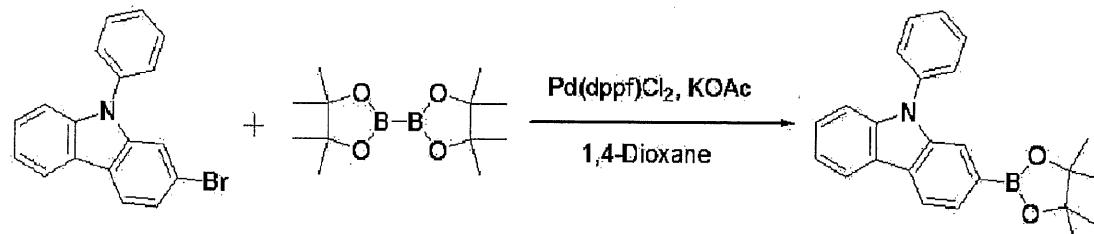
¹H NMR : 1.36 (s, 12H), 1.39 (t, 3H), 4.45 (dd, 2H), 7.14 (t, 1H), 7.41 (t, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.90 (s, 1H), 8.07 (dd, 2H).

GC-Mass (理論値 : 321.19 g/mol、測定値 : 321 g/mol)

【0051】

[合成例4] : 9-フェニル-2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)カルバゾールの合成

【化9】



【0052】

2-ブロモ-9-フェニルカルバゾール 8.3 g (25.86 mmol) と、4,4,

10

20

30

40

50

4, ' 4, ' 5, 5, 5', 5' - オクタメチル - 2, 2' - ビ (1, 3, 2 - ジオキサボロラン) 8.54 g (33.61 mmol) 、酢酸カリウム 5.08 g (51.71 mmol) 、 Pd (dppf) Cl₂ 0.42 g (0.52 mmol) を 1, 4 - ジオキサン 100 ml に溶解させた後、12時間還流攪拌した。反応終了後、ジクロロメタンで抽出及びシリカゲルろ過し、ヘキサン : MC = 7 : 3 (v / v) でカラムを行い、9 - フェニル - 2 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) カルバゾール 9.2 g (収率 94%) を得た。

【 0053 】

¹ H NMR : 1.31 (s, 12H), 7.23 (t, 1H), 7.36 (m, 2H), 7.49 (t, 1H), 7.58 (dd, 2H), 7.64 (t, 2H), 7.67 (d, 1H), 7.79 (s, 1H), 8.14 (dd, 2H).

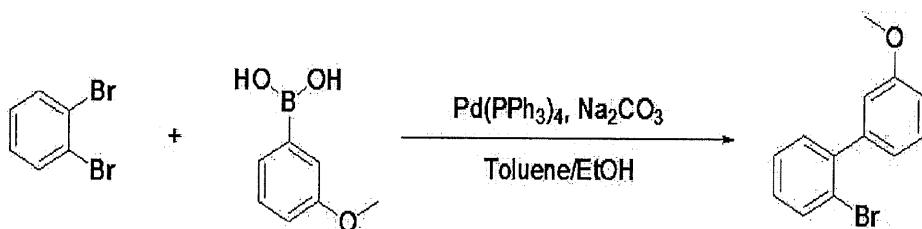
10

GC - Mass (理論値 : 369.19 g / mol 、測定値 : 369 g / mol)

【 0054 】

[合成例 5] : 2 - ブロモ - 5' - メトキシビフェニルの合成

【 化 10 】



20

【 0055 】

1, 2 - ジブロモベンゼン 20.0 g (85.52 mmol) と、3 - メトキシフェニルボロン酸 11.70 g (76.67 mmol) 、 Pd (PPh₃)₄ 0.99 g (0.86 mmol) 、炭酸ナトリウム 18.13 g (171.04 mmol) を入れた後、トルエン 300 ml 及びエタノール 100 ml に懸濁した後、12時間還流攪拌した。反応終了後、ジクロロメタンで抽出及びシリカゲルろ過し、ヘキサン : MC = 4 : 1 (v / v) でカラムを行い、目的化合物である 2 - ブロモ - 3' - メトキシビフェニル 14.12 g (収率 63%) を得た。

30

【 0056 】

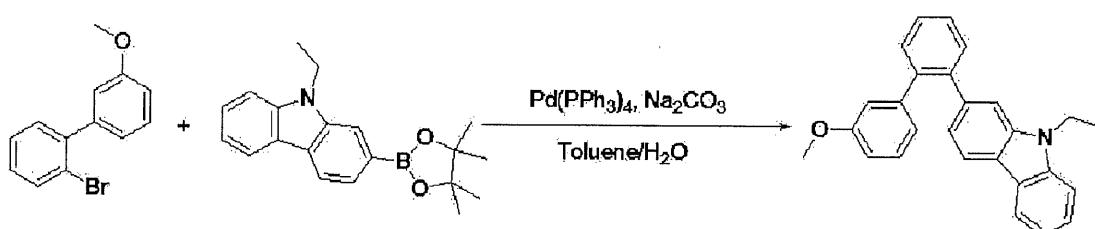
¹ H NMR : 3.47 (s, 3H), 6.73 (t, 1H), 7.13 (t, 1H), 7.35 (t, 1H), 7.40 (m, 4H), 7.54 (d, 1H).

GC - Mass (理論値 : 262.00 g / mol 、測定値 : 262 g / mol)

【 0057 】

[合成例 6] : 9 - エチル - 2 - (3' - メトキシビフェニル - 2 - イル) カルバゾールの合成

【 化 11 】



40

【 0058 】

2 - ブロモ - 3' - メトキシビフェニル 3.93 g (15.00 mmol) と、9 - エチル - 2 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) カルバゾール 5.3 g (16.50 mmol) 、 Pd (PPh₃)₄ 0.35 g (0.30 mmol) を入れた後、トルエン 300 ml 及びエタノール 100 ml に懸濁した後、12時間還流攪拌した。反応終了後、ジクロロメタンで抽出及びシリカゲルろ過し、ヘキサン : MC = 4 : 1 (v / v) でカラムを行い、目的化合物である 9 - エチル - 2 - (3' - メトキシビフェニル - 2 - イル) カルバゾール 5.0 g (収率 95%) を得た。

50

.30 mmol)をトルエン50mlに溶解させ、Na₂CO₃ 4.77g (45.00 mmol)を蒸留水25mlに加えた後、5時間還流攪拌した。反応終了後、ジクロロメタンで抽出及びシリカゲルろ過し、ヘキサン:MC = 7:3 (v/v)でカラムを行い、9-エチル-2-(3'-メトキシビフェニル-2-イル)カルバゾール3.90g (収率69%)を得た。

【0059】

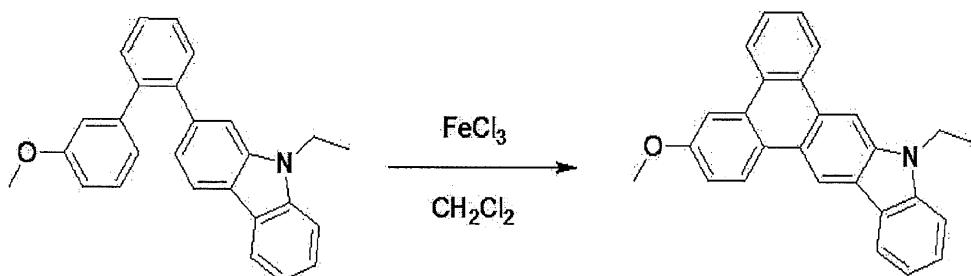
¹H NMR: 1.17 (t, 3H), 3.48 (s, 3H), 4.23 (dd, 2H), 6.65 (dd, 1H), 6.67 (dd, 2H), 7.03 (m, 2H), 7.11 (t, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.36 (t, 1H), 7.41 (m, 4H), 7.54 (dd, 1H), 7.93 (d, 1H), 8.00 (d, 1H).

GC-Mass (理論値: 377.18 g/mol、測定値: 377 g/mol)

【0060】

[合成例7] : 10-エチル-3-メトキシ-10H-フェナントロ[9,10-b]カルバゾールの合成

【化12】



10

20

【0061】

9-エチル-2-(3'-メトキシビフェニル-2-イル)カルバゾール3.90g (10.34 mmol)と、ジクロロメタン50mlに溶解させ、常温でFeCl₃ 3.52g (21.71 mmol)をゆっくり加えた後、12時間攪拌した。攪拌後、FeCl₃ 3.52g (21.71 mmol)をさらに加えて1時間攪拌した。反応終了後、蒸留水とエタノールでクエンチングし、有機物層を分離してシリカゲルろ過し、ヘキサン:MC = 7:3 (v/v)でカラムを行い、10-エチル-3-メトキシ-10H-フェナントロ[9,10-b]カルバゾール2.5g (収率64%)を得た。

30

【0062】

¹H NMR: 1.51 (t, 3H), 4.00 (s, 3H), 4.61 (dd, 2H), 7.23 (t, 1H), 7.28 (d, 1H), 7.48 (m, 2H), 7.61 (m, 2H), 8.12 (d, 1H), 8.32 (d, 1H), 8.67 (dd, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.81 (d, 1H), 8.88 (d, 1H), 9.38 (s, 1H).

30

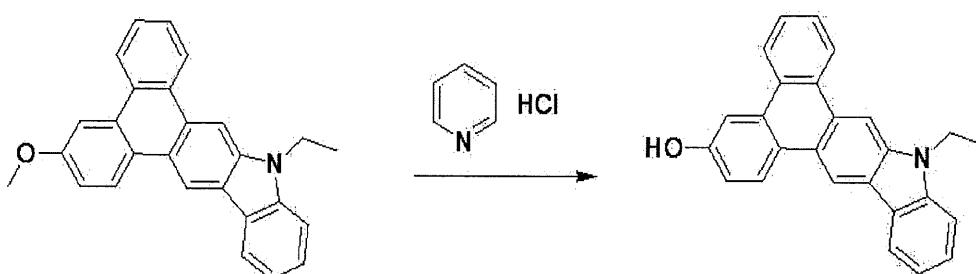
GC-Mass (理論値: 375.16 g/mol、測定値: 375 g/mol)

【0063】

[合成例8] : 10-エチル-10H-フェナントロ[9,10-b]カルバゾール-3-オルの合成

【化13】

40



【0064】

50

10 - エチル - 3 - メトキシ - 10H - フェナントロ [9 , 10 - b] カルバゾール 2 . 5 g (6 . 66 mmol) 、ピリジン塩酸塩 3 . 85 g (33 . 32 mmol) を反応容器に入れた後、220 で 2 時間還流攪拌した。反応終了後、ゆっくり蒸留水を加え、生成した固体をろ過し、ヘキサン : EA = 4 : 1 (v / v) でカラムを行い、目的化合物である 10 - エチル - 10H - フェナントロ [9 , 10 - b] カルバゾール - 3 - オル 2 . 2 g (収率 91 %) を得た。

【 0065 】

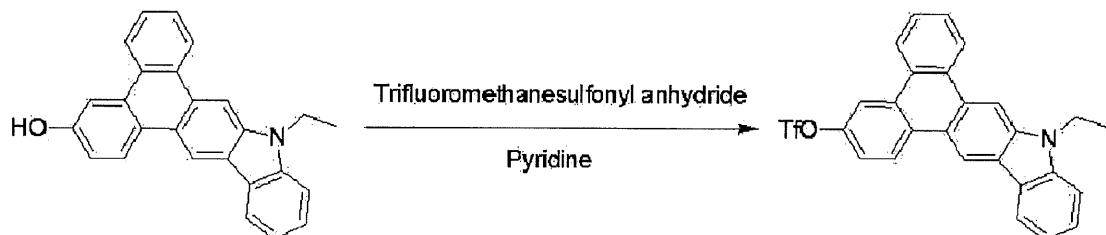
¹ H NMR : 1.50 (t, 3H), 4.60 (dd, 2H), 7.15 (dd, 1H), 7.21 (t, 1H), 7.48 (m, 2H), 7.58 (m, 2H), 7.99 (d, 1H), 8.30 (d, 1H), 8.46 (s, 1H), 8.55 (t, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.74 (d, 1H), 8.86 (d, 1H), 9.34 (s, 1H).

GC - Mass (理論値 : 361 . 15 g / mol 、測定値 : 361 g / mol)

【 0066 】

[合成例 9] : 10 - エチル - 10H - フェナントロ [9 , 10 - b] カルバゾール - 3 - イル トリフルオロメタンスルホネートの合成

【 化 14 】



【 0067 】

10 - エチル - 10H - フェナントロ [9 , 10 - b] カルバゾール - 3 - オル 2 . 2 g (6 . 09 mmol) と、ピリジン 35 mL を反応容器に入れ、攪拌した。反応物にトリフルオロメタンスルホニル無水物 1 . 23 mL (7 . 31 mmol) をゆっくり加え、12 時間攪拌した。反応終了後、ピリジンを除去し、メタノールで 3 回洗浄した後、ヘキサン / MC 再結晶を行い、目的化合物である 10 - エチル - 10H - フェナントロ [9 , 10 - b] カルバゾール - 3 - イル トリフルオロメタンスルホネート 2 . 69 g (収率 90 %) を得た。

【 0068 】

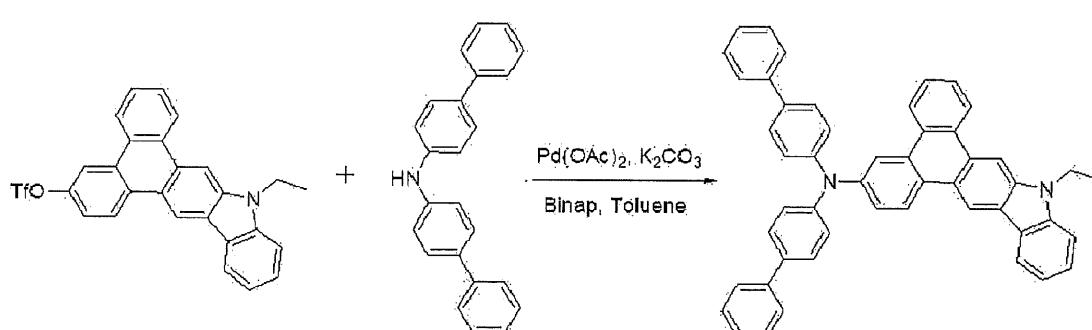
¹ H NMR : 1.47 (t, 3H), 4.62 (dd, 2H), 7.17 (dd, 1H), 7.20 (t, 1H), 7.45 (m, 2H), 7.56 (m, 2H), 7.95 (d, 1H), 8.25 (d, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.58 (t, 1H), 8.71 (d, 1H), 8.88 (d, 1H), 9.32 (s, 1H).

GC - Mass (理論値 : 493 . 10 g / mol 、測定値 : 493 g / mol)

【 0069 】

[実施例 1] : Inv - 35 の合成

【 化 15 】



10

20

30

40

50

【0070】

合成例9で合成した10-エチル-10H-フェナントロ[9,10-b]カルバゾール-3-イルトリフルオロメタンスルホネート2.69g(5.46mmol)、ジビフェニル-4-イルアミン2.63g(8.18mmol)、Pd(OAc)₂0.04g(0.16mmol)、Binap0.20g(0.33mmol)、K₂CO₃1.51g(10.91mmol)を入れた後、トルエン30mLに懸濁し、12時間還流攪拌した。反応終了後、ジクロロメタンで抽出及びシリカゲルろ過し、ヘキサン:MC=4:1(v/v)でカラムを行い、目的化合物であるN,N-ジ(ビフェニル-4-イル)-10-エチル-10H-フェナントロ[9,10-b]カルバゾール-3-アミン2.83g(収率78%)を得た。
10

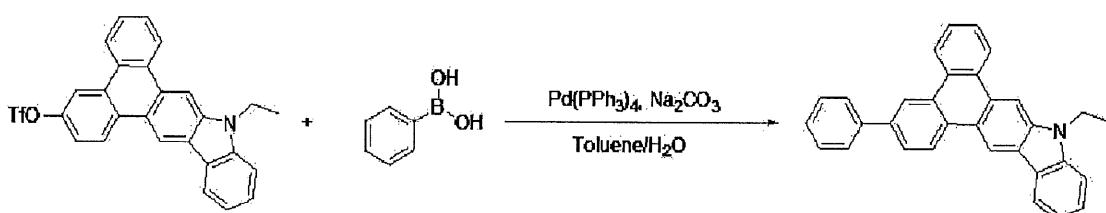
【0071】

¹H NMR: 1.48(t, 3H), 4.61(dd, 2H), 6.57(dd, 4H), 7.16(dd, 1H), 7.19(t, 1H), 7.46(m, 12H), 7.55(m, 2H), 7.78(dd, 4H), 7.93(d, 1H), 8.21(d, 1H), 8.44(s, 1H), 8.56(t, 1H), 8.73(d, 1H), 8.85(d, 1H), 9.17(s, 1H).
GC-Mass(理論値: 664.29g/mol、測定値: 664g/mol)

【0072】

[実施例2]: Inv-1の合成

【化16】



【0073】

合成例9で合成した10-エチル-10H-フェナントロ[9,10-b]カルバゾール-3-イルトリフルオロメタンスルホネート10.0g(20.28mmol)と、フェニルボロン酸3.71g(30.42mmol)、Pd(PPh₃)₄0.23g(0.20mmol)をトルエン150mLに溶解させ、Na₂CO₃4.30g(40.56mmol)を蒸留水50mLに入れた後、5時間還流攪拌した。反応終了後、ジクロロメタンで抽出及びシリカゲルろ過し、ヘキサン:MC=7:3(v/v)でカラムを行い、10-エチル-3-フェニル-10H-フェナントロ[9,10-b]カルバゾール5.81g(収率68%)を得た。
30

【0074】

¹H NMR: 1.45(t, 3H), 4.63(dd, 2H), 7.16(dd, 1H), 7.22(t, 1H), 7.45(m, 5H), 7.55(m, 2H), 7.79(dd, 2H), 7.98(d, 1H), 8.21(d, 1H), 8.41(s, 1H), 8.59(t, 1H), 8.68(d, 1H), 8.89(d, 1H), 9.31(s, 1H).
40

GC-Mass(理論値: 421.18g/mol、測定値: 421g/mol)

【0075】

[実施例3]: Inv-6の合成

ビフェニル-3-イルボロン酸6.03g(30.42mmol)を入れた以外は、上述の実施例2と同様にして目的化合物であるInv-6を6.96g(収率69%)得た。

【0076】

¹H NMR: 1.46(t, 3H), 4.64(dd, 2H), 7.18(dd, 1H), 7.23(t, 1H), 7.46(m, 8H), 7.56(m, 2H), 7.80(dd, 3H), 7.99(d, 1H), 8.22(d, 1H), 8.43(s, 1H), 8.61(t, 1H), 8.67(d, 1H), 8.88(d, 1H), 9.33(s, 1H).
50

G C - M a s s (理論値 : 4 9 7 . 2 1 g / m o l 、 測定値 : 4 9 7 g / m o l)

【 0 0 7 7 】

[実施例 4] : I n v - 1 2 の合成

9 - フェニル - 3 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) カルバゾール 1 1 . 2 3 g (3 0 . 4 2 m m o l) を入れた以外は、上述の実施例 2 と同様にして目的化合物である I n v - 1 2 を 8 . 3 2 g (収率 7 0 %) 得た。

【 0 0 7 8 】

¹ H N M R : 1.46 (t , 3H) , 4.63 (dd , 2H) , 7.16 (dd , 1H) , 7.21 (m , 3H) , 7.46 (m , 10H) , 7.61 (m , 3H) , 7.96 (d , 1H) , 8.23 (m , 2H) , 8.43 (s , 1H) , 8.59 (t , 1H) , 8.70 (d , 1H) , 8.90 (d , 1H) , 9.28 (s , 1H) .

G C - M a s s (理論値 : 5 8 6 . 2 4 g / m o l 、 測定値 : 5 8 6 g / m o l)

【 0 0 7 9 】

[実施例 5] : I n v - 1 7 の合成

N , N - ジフェニル - 3 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) アニリン 1 1 . 2 3 g (3 0 . 4 2 m m o l) を入れた以外は、上述の実施例 2 と同様にして目的化合物である I n v - 1 2 を 8 . 3 2 g (収率 7 0 %) 得た。

【 0 0 8 0 】

¹ H N M R : 1.46 (t , 3H) , 4.62 (dd , 2H) , 6.51 (m , 5H) , 6.65 (d , 1H) , 6.89 (t , 1H) , 7.03 (m , 7H) , 7.16 (dd , 1H) , 7.20 (t , 1H) , 7.42 (m , 2H) , 7.58 (m , 2H) , 7.98 (d , 1H) , 8.21 (d , 1H) , 8.40 (s , 1H) , 8.59 (t , 1H) , 8.73 (d , 1H) , 8.92 (d , 1H) , 9.29 (s , 1H) .

G C - M a s s (理論値 : 5 8 8 . 2 6 g / m o l 、 測定値 : 5 8 8 g / m o l)

【 0 0 8 1 】

[実施例 6] : I n v - 2 3 の合成

2 , 4 - ジフェニル - 6 - (3 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) ピリミジン 1 3 . 2 1 g (3 0 . 4 2 m m o l) を入れた以外は、上述の実施例 2 と同様にして目的化合物である I n v - 2 3 を 7 . 7 9 g (収率 5 9 %) 得た。

【 0 0 8 2 】

¹ H N M R : 1.46 (t , 3H) , 4.61 (dd , 2H) , 7.18 (dd , 1H) , 7.21 (t , 1H) , 7.44 (m , 11H) , 7.55 (m , 2H) , 7.71 (m , 3H) , 7.96 (d , 1H) , 8.26 (m , 4H) , 8.43 (s , 1H) , 8.57 (t , 1H) , 8.73 (d , 1H) , 8.89 (d , 1H) , 9.34 (s , 1H) .

G C - M a s s (理論値 : 6 5 1 . 2 7 g / m o l 、 測定値 : 6 5 1 g / m o l)

【 0 0 8 3 】

[実施例 7] : I n v - 4 6 の合成

合成例 4 で合成したものを合成例 6 ~ 9 と同じ方法で合成した 1 0 - フェニル - 1 0 H - フェナントロ [9 , 1 0 - b] カルバゾール - 3 - イル トリフルオロメタンスルホネート 1 0 . 0 g (1 8 . 4 8 m m o l) と、ビフェニル - 3 - イルボロン酸 6 . 0 3 g (2 7 . 7 2 m m o l) を入れた以外は、上述の実施例 2 と同様にして目的化合物である I n v - 4 6 を 6 . 6 5 g (収率 6 6 %) 得た。

【 0 0 8 4 】

¹ H N M R : 7.15 (dd , 1H) , 7.26 (m , 3H) , 7.45 (m , 8H) , 7.55 (m , 5H) , 7.79 (dd , 3H) , 7.97 (d , 1H) , 8.21 (d , 1H) , 8.45 (s , 1H) , 8.60 (t , 1H) , 8.69 (d , 1H) , 8.89 (d , 1H) , 9.31 (s , 1H) .

G C - M a s s (理論値 : 5 4 5 . 2 1 g / m o l 、 測定値 : 5 4 5 g / m o l)

【 0 0 8 5 】

[実施例 8] : I n v - 5 2 の合成

合成例 4 で合成したものを合成例 6 ~ 9 と同じ方法で合成した 1 0 - フェニル - 1 0 H - フェナントロ [9 , 1 0 - b] カルバゾール - 3 - イル トリフルオロメタンスルホネ

10

20

30

40

50

ート 10.0 g (18.48 mmol) と、9-フェニル-3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)カルバゾール 10.23 g (27.72 mmol) を入れた以外は、上述の実施例 2 と同様にして目的化合物である Inv-52 を 8.20 g (収率 70%) 得た。

【0086】

¹H NMR: 7.17 (dd, 1H), 7.26 (m, 5H), 7.46 (m, 10H), 7.60 (m, 6H), 7.95 (d, 1H), 8.22 (m, 2H), 8.42 (s, 1H), 8.61 (t, 1H), 8.75 (d, 1H), 8.91 (d, 1H), 9.29 (s, 1H).

GC-Mass (理論値: 634.24 g/mol、測定値: 634 g/mol)

【0087】

[実施例 9] : Inv-63 の合成

合成例 4 で合成したものを合成例 6~9 と同じ方法で合成した 10-フェニル-10H-フェナントロ[9,10-b]カルバゾール-3-イル トリフルオロメタンスルホネート 10.0 g (18.48 mmol) と、2,4-ジフェニル-6-(3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)ピリミジン 12.04 g (27.72 mmol) を入れた以外は、上述の実施例 2 と同様にして目的化合物である Inv-63 を 8.40 g (収率 65%) 得た。

【0088】

¹H NMR: 7.17 (dd, 1H), 7.26 (m, 3H), 7.42 (m, 11H), 7.55 (m, 5H), 7.76 (m, 3H), 7.98 (d, 1H), 8.21 (m, 4H), 8.44 (s, 1H), 8.59 (t, 1H), 8.74 (d, 1H), 8.90 (d, 1H), 9.26 (s, 1H).

GC-Mass (理論値: 699.27 g/mol、測定値: 699 g/mol)

【0089】

[実施例 10] : Inv-72 の合成

合成例 4 で合成したものを合成例 6~9 と同じ方法で合成した 10-フェニル-10H-フェナントロ[9,10-b]カルバゾール-3-イル トリフルオロメタンスルホネート 10.0 g (18.48 mmol) と、ジナフタレン-1-イルアミン 7.46 g (27.72 mmol) を入れた以外は、上述の実施例 1 と同様にして目的化合物である Inv-72 を 8.66 g (収率 71%) 得た。

【0090】

¹H NMR: 6.61 (d, 2H), 7.17 (dd, 1H), 7.25 (m, 7H), 7.44 (m, 6H), 7.57 (m, 7H), 7.96 (d, 1H), 8.21 (m, 3H), 8.44 (s, 1H), 8.56 (t, 1H), 8.69 (d, 1H), 8.85 (d, 1H), 9.35 (s, 1H).

GC-Mass (理論値: 660.26 g/mol、測定値: 660 g/mol)

【0091】

[実施例 11] : Inv-75 の合成

合成例 4 で合成したものを合成例 6~9 と同じ方法で合成した 10-フェニル-10H-フェナントロ[9,10-b]カルバゾール-3-イル トリフルオロメタンスルホネート 10.0 g (18.48 mmol) と、ジビフェニル-4-イルアミン 8.76 g (27.72 mmol) を入れた以外は、上述の実施例 1 と同様にして目的化合物である Inv-75 を 9.21 g (収率 70%) 得た。

【0092】

¹H NMR: 6.59 (dd, 4H), 7.17 (dd, 1H), 7.26 (m, 3H), 7.45 (m, 12H), 7.55 (m, 5H), 7.77 (dd, 4H), 7.94 (d, 1H), 8.23 (d, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.57 (t, 1H), 8.71 (d, 1H), 8.86 (d, 1H), 9.19 (s, 1H).

GC-Mass (理論値: 712.29 g/mol、測定値: 712 g/mol)

【0093】

[実施例 12] : Inv-80 の合成

合成例 4 で合成したものを合成例 6~9 と同じ方法で合成した 10-フェニル-10H-フェナントロ[9,10-b]カルバゾール-3-イル トリフルオロメタンスルホネ

10

20

30

40

50

ート 10.0 g (18.48 mmol) と、N-(ビフェニル-4-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン 10.01 g (27.72 mmol) を入れた以外は、上述の実施例 1 と同様にして目的化合物である In v - 80 を 14.18 g (収率 68%) 得た。

【0094】

¹H NMR: 1.58 (s, 6H), 6.53 (dd, 4H), 7.16 (dd, 1H), 7.25 (m, 3H), 7.44 (m, 10H), 7.54 (m, 5H), 7.78 (m, 4H), 7.95 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.43 (s, 1H), 8.55 (t, 1H), 8.72 (d, 1H), 8.89 (d, 1H), 9.17 (s, 1H).

GC-Mass (理論値: 752.32 g/mol、測定値: 752 g/mol)

【0095】

[実施例 13~17]：有機EL素子の製造及び評価

1500 の厚さでITO (Indium Tin Oxide) 薄膜コーティングが施されたガラス基板を蒸留水超音波で洗浄した。蒸留水洗浄が終わると、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、乾燥後、プラズマ洗浄機へ移送し、酸素プラズマを用いて前記基板を 5 分間洗浄した後、真空蒸着器へ基板を移送した。

【0096】

上述のように用意したITO透明電極の上に、NPB (40 nm) / In v + 10% Ir (ppy)₃ (20 nm) / BCP (10 nm) / Alq₃ (40 nm) / LiF (1 nm) / Al の順で発光素子を構成し、次いで、これらの発光特性を評価し、その結果を下記表 1 に示した。なお、In v に適用される化合物については、下記の表 1 に示されている。

【0097】

[実施例 18~24]：有機EL素子の製造及び評価

1500 の厚さでITO (Indium Tin Oxide) 薄膜コーティングが施されたガラス基板を蒸留水超音波で洗浄した。蒸留水洗浄が終わると、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、乾燥後、プラズマ洗浄機へ移送し、酸素プラズマを用いて前記基板を 5 分間洗浄した後、真空蒸着器へ基板を移送した。

【0098】

上述のように用意したITO透明電極の上に、In v (40 nm) / CBP + 10% Ir (ppy)₃ (20 nm) / BCP (10 nm) / Alq₃ (40 nm) / LiF (1 nm) / Al の順で発光素子を構成し、次いで、これらの発光特性を評価し、その結果を下記表 1 に示した。なお、In v に適用される化合物については、下記の表 2 に示されている。

【0099】

[比較例 1]

上述の実施例 13~24 で用意した電極の上に、NPB (40 nm) / CBP + 10% Ir (ppy)₃ (20 nm) / BCP (10 nm) / Alq₃ (40 nm) / LiF (1 nm) / Al の順で発光素子を構成し、実施例 1 と同様にして発光特性を評価した。

【0100】

参考のために、NPB (化 21)、CBP (化 22) 及び Ir (ppy)₃ (化 23)、BCP (化 24) の構造を下記のように示す。

【0101】

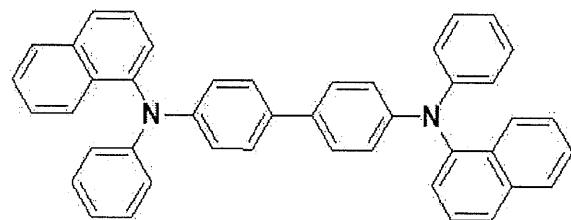
10

20

30

40

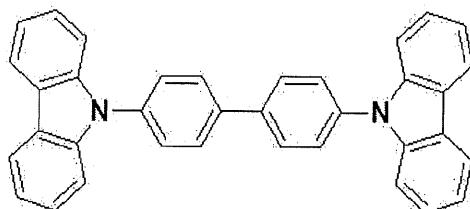
【化17】

NPB

10

【0 1 0 2】

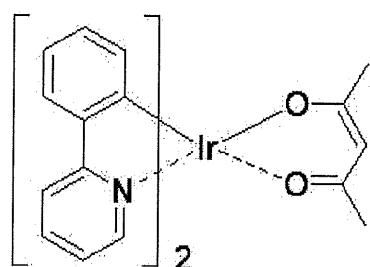
【化18】

CBP

20

【0 1 0 3】

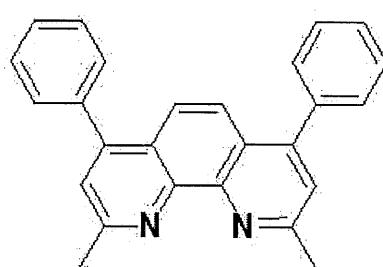
【化19】

Ir(ppy)₂(acac)

30

【0 1 0 4】

【化20】

BCP

40

【0 1 0 5】

【表1】

	電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	カラー	効率 (cd/A)
I nv-1 (実施例13)	6.43	212	緑色	21.2
I nv-6 (実施例14)	6.03	265	緑色	26.5
I nv-23 (実施例15)	5.65	325	緑色	32.5
I nv-46 (実施例16)	6.01	273	緑色	27.3
I nv-63 (実施例17)	5.54	336	緑色	33.6
比較例1	7.94	174	緑色	17.4

10

【0106】

【表2】

	電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	カラー	効率 (cd/A)
I nv-12 (実施例18)	6.13	185	緑色	18.5
I nv-17 (実施例19)	6.35	179	緑色	17.9
I nv-35 (実施例20)	5.86	204	緑色	20.4
I nv-52 (実施例21)	6.02	187	緑色	18.7
I nv-72 (実施例22)	5.98	199	緑色	19.9
I nv-75 (実施例23)	5.64	235	緑色	23.5
I nv-80 (実施例24)	5.71	213	緑色	21.3
比較例1	7.94	174	緑色	17.4

20

【0107】

実験の結果、本発明に係るフェナントロカルバゾール系化合物を使用する実施例13～24の有機発光素子では、従来のCBPを使用する比較例1の有機発光素子に比べて、電圧及び効率の面で遙かに優れた性能を示すことが確認された(表1～2参照)。

【0108】

以上、本発明の好適な実施例について説明してきたが、本発明は、これらに限定されるものではなく、特定請求の範囲と発明の詳細な説明の範囲内で種々に変更して実施することができ、これらは、本発明の範疇に属するものであることは言うまでも無い。

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2011/003412
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i 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) C09K 11/06; C07C 43/21; C07C 13/62; C07D 209/82; H01L 51/50		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: organic light emitting device, phenanthrocarbazole		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007-063796 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 07 June 2007 See abstract and the claims.	1-6
A	KR 10-2008-0047209 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 28 May 2008 See abstract and the claims.	1-6
A	JP 2003-055276 A (SONY CORP) 26 February 2003 See abstract and the claims.	1-6
A	WO 2010-021524 A2 (LG CHEM, LTD.) 25 February 2010 See abstract and the claims.	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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		
Date of the actual completion of the international search 27 JANUARY 2012 (27.01.2012)	Date of mailing of the international search report 06 FEBRUARY 2012 (06.02.2012)	
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonje-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/003412

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2007-063796 A1	07.06.2007	CN 101371377 A EP 1956666 A1 EP 1956666 A4 KR 10-2008-0085000 A US 2009-0295276 A1	18.02.2009 13.08.2008 16.06.2010 22.09.2008 03.12.2009
KR 10-2008-0047209 A	28.05.2008	US 2008-0124455 A1	29.05.2008
JP 2003-055276 A	26.02.2003	NONE	
WO 2010-021524 A2	25.02.2010	KR 10-1074193 B1 KR 10-2010-0023783 A US 2011-0210318 A1 WO 2010-021524 A3	14.10.2011 04.03.2010 01.09.2011 24.06.2010

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2011/003412

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09K 11/06; C07C 43/21; C07C 13/62; C07D 209/82; H01L 51/50

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC국제조사에 이용된 접선 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유기 전계 발광 소자, 페난스로카비풀

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2007-063796 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 2007.06.07 요약 및 특허청구범위 참조.	1-6
A	KR 10-2008-0047209 A (삼성전자주식회사) 2008.05.28 요약 및 특허청구범위 참조.	1-6
A	JP 2003-055276 A (SONY CORP) 2003.02.26 요약 및 특허청구범위 참조.	1-6
A	WO 2010-021524 A2 (LG CHEM, LTD.) 2010.02.25 요약 및 특허청구범위 참조.	1-6

 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기조가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2012년 01월 27일 (27.01.2012)

국제조사보고서 발송일

2012년 02월 06일 (06.02.2012)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청

(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,

정부대전청사

팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

오세주

전화번호 82-42-481-5596



국제조사보고서 대응특허에 관한 정보		국제출원번호 PCT/KR2011/003412	
국제조사보고서에서 인용된 특허문현	공개일	대응특허문현	공개일
WO 2007-063796 A1	2007.06.07	CN 101371377 A EP 1956666 A1 EP 1956666 A4 KR 10-2008-0085000 A US 2009-0295276 A1	2009.02.18 2008.08.13 2010.06.16 2008.09.22 2009.12.03
KR 10-2008-0047209 A	2008.05.28	US 2008-0124455 A1	2008.05.29
JP 2003-055276 A	2003.02.26	없음	
WO 2010-021524 A2	2010.02.25	KR 10-1074193 B1 KR 10-2010-0023783 A US 2011-0210318 A1 WO 2010-021524 A3	2011.10.14 2010.03.04 2011.09.01 2010.06.24

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 7 D 403/04
C 0 7 D 409/10

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72) 発明者 キム、シン ハン

大韓民国 ギヨンギ ド 4 4 8 9 8 2、ヨンイン シ、スジ グ、ソンブック ドン、カンナム ヴィレッジ、1 0 3 - 1 2 0 1

(72) 発明者 キム、キョン ス

大韓民国 テジョン 3 0 5 7 5 9、ユソン グ、ハギ ドン、ソンリム マウル アパートメント、3 0 5 1 9 0 5

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC02 CC12 CC21 CC24 DD59 DD68 DD72 DD78

4C063 AA01 BB06 CC29 CC94 DD08 EE10
4C204 BB05 CB24 CB25 FB03 GB07 GB13

专利名称(译)	Phenanthrocarbazole化合物和使用它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2013532371A	公开(公告)日	2013-08-15
申请号	JP2013509002	申请日	2011-05-06
[标]申请(专利权)人(译)	斗山公司		
申请(专利权)人(译)	杜尚公司		
[标]发明人	ホンジンソク イウンジョン キムシンハン キムキヨンス		
发明人	ホン、ジン-ソク イ、ウン ジヨン キム、シン ハン キム、キヨン-ス		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D209/80 C07D403/04 C07D409/10		
CPC分类号	C09K11/06 C07D209/80 C07D401/04 C07D403/04 C07D409/10 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1092 H01L51/0072 H01L51/0085 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.D C09K11/06.645 C09K11/06.650 C07D209/80 C07D403/04 C07D409/10		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD72 3K107/DD78 4C063/AA01 4C063/BB06 4C063/CC29 4C063/CC94 4C063/DD08 4C063/EE10 4C204/BB05 4C204/CB24 4C204/CB25 4C204/FB03 4C204/GB07 4C204/GB13		
优先权	1020100042577 2010-05-06 KR		
其他公开文献	JP5809691B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及用于有机电致发光器件的材料，包括具有特定结构的菲基咔唑类化合物，以及包含该材料的有机电致发光器件。更具体地，基于苯基咔唑的化合物用作磷光和荧光有机电致发光器件的材料，从而提供具有改善的发光效率，亮度，热稳定性，驱动电压，寿命等的有机发光器件。

