

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6525382号
(P6525382)

(45) 発行日 令和1年6月5日(2019.6.5)

(24) 登録日 令和1年5月17日(2019.5.17)

(51) Int.Cl.		F I		
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/22	D
C09K 11/06	(2006.01)	C09K	11/06	690
		H05B	33/14	A

請求項の数 6 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2016-545685 (P2016-545685)	(73) 特許権者	509266480
(86) (22) 出願日	平成26年9月26日 (2014.9.26)		ローム・アンド・ハース・エレクトロニク ク・マテリアルズ・コリア・リミテッド
(65) 公表番号	特表2016-538731 (P2016-538731A)		大韓民国 331-980 チュンチョン ナムード チョナン-シ ソブクーク 3
(43) 公表日	平成28年12月8日 (2016.12.8)		コンダン 1-ロ 56
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/009033	(74) 代理人	110000589
(87) 国際公開番号	W02015/046955		特許業務法人センダ国際特許事務所
(87) 国際公開日	平成27年4月2日 (2015.4.2)	(72) 発明者	キョン-ジュ・リー
審査請求日	平成29年9月12日 (2017.9.12)		大韓民国 121-773 ソウル マポ -グ セチャン-ロ 8-ギル 72 2 10-1001
(31) 優先権主張番号	10-2013-0114402		
(32) 優先日	平成25年9月26日 (2013.9.26)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

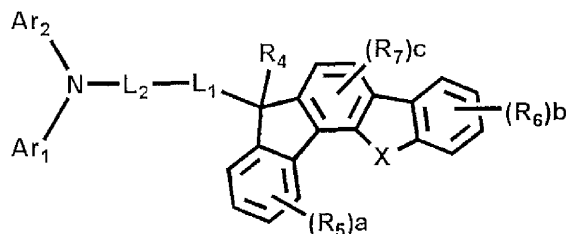
(54) 【発明の名称】 新規な有機電界発光化合物及びそれを含む有機電界発光デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式 I によって表される有機電界発光化合物であって、

【化 1】



(1)

式中、

L₁ は、単結合、置換もしくは非置換 (C6 - C30) アリーレン、または置換もしくは非置換 (5 ~ 30 員) ヘテロアリーレンを表し、L₂ は、単結合、置換もしくは非置換 (C6 - C30) アリーレン、または置換もしくは非置換 (5 ~ 30 員) ヘテロアリーレンを表し、

Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換 (C6 - C30) アリールまたは置換もしくは非置換 (5 ~ 30員) ヘテロアリールを表し、

X は、-O-、-S-、-C(R_1)(R_2)-、または -N(R_3)- を表し、

$R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、水素、重水素、ハロゲン、シアノ、カルボキシ、ニトロ、ヒドロキシ、置換もしくは非置換 (C1 - C30) アルキル、置換もしくは非置換 (C3 - C30) シクロアルキル、置換もしくは非置換 (C3 - C30) シクロアルケニル、置換もしくは非置換 (3 ~ 7員) ヘテロシクロアルキル、置換もしくは非置換 (C6 - C30) アリール、または置換もしくは非置換 (5 ~ 30員) ヘテロアリールを表すか、あるいは R_1 及び R_2 は、互いに連結して、その炭素原子 (複数可) が窒素、酸素、及び硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子と置き換えられ得る (3 ~ 30員) の単環式もしくは多環式、脂環式、または芳香族の環を形成してもよく、

$R_4 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換もしくは非置換 (C1 - C30) アルキル、置換もしくは非置換 (C6 - C30) アリール、置換もしくは非置換 (5 ~ 30員) ヘテロアリール、置換もしくは非置換 (C3 - C30) シクロアルキル、置換もしくは非置換 (3 ~ 7員) ヘテロシクロアルキル、置換もしくは非置換 (C6 - C30) アリール (C1 - C30) アルキル、-N(R_{10})(R_{11})、-Si(R_{12})(R_{13})(R_{14})、-S(R_{15})、-O(R_{16})、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシを表すか、あるいは隣接する置換基 (複数可) と連結して、その炭素原子 (複数可) が窒素、酸素、及び硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子と置き換えられ得る (3 ~ 30員) の単環式もしくは多環式、脂環式、または芳香族の環を形成してもよく、ただし、前記環を形成するための連結は、 R_4 と L_1 の間または R_4 と L_2 の間には形成されず、

$R_{10} \sim R_{16}$ は、それぞれ独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換もしくは非置換 (C1 - C30) アルキル、置換もしくは非置換 (C6 - C30) アリール、置換もしくは非置換 (5 ~ 30員) ヘテロアリール、置換もしくは非置換 (3 ~ 7員) ヘテロシクロアルキル、または置換もしくは非置換 (C3 - C30) シクロアルキルを表すか、あるいは隣接する置換基 (複数可) と連結して、(3 ~ 30員) の単環式もしくは多環式、脂環式、または芳香族の環を形成してもよく、その炭素原子 (複数可) は窒素、酸素、及び硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子と置き換えられてもよく、

前記ヘテロアリール (エン) 及び前記ヘテロシクロアルキルは、それぞれ独立して、B、N、O、S、P (=O)、Si、及びPから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含有し、

a 及び b は、それぞれ独立して、1 ~ 4 の整数を表し、a または b が 2 以上の整数である場合、 R_5 のそれぞれまたは R_6 のそれぞれは、同じかまたは異なってもよく、

c は、1 または 2 の整数を表し、c が 2 である場合、 R_7 のそれぞれは、同じかまたは異なってもよい、前記有機電界発光化合物。

【請求項 2】

L_1 及び L_2 は、それぞれ独立して、単結合、置換もしくは非置換 (C6 - C20) アリレン、または置換もしくは非置換 (5 ~ 20員) ヘテロアリレンを表し、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換 (C6 - C20) アリールまたは置換もしくは非置換 (5 ~ 20員) ヘテロアリールを表し、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換 (C1 - C20) アルキルまたは置換もしくは非置換 (C6 - C20) アリールを表し、 R_4 は、置換もしくは非置換 (C1 - C20) アルキル、置換もしくは非置換 (C6 - C20) アリール、または置換もしくは非置換 (5 ~ 20員) ヘテロアリールを表し、 $R_5 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素、置換もしくは非置換 (C1 - C20) アルキル、置換もしくは非置換 (C6 - C20) アリール、置換もしくは非置換 (5 ~ 20員) ヘテロアリール、または -N(R_{10})(R_{11}) を表し、 $R_{10} \sim R_{11}$ は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換 (C6 - C20) アリールを表す、請求項 1 に記載の前記有機電界発光化合物。

【請求項 3】

10

20

30

40

50

Xは、-O-、-S-、または-C(R₁)(R₂)-を表し、R₄は、置換もしくは非置換(C₆-C₂₀)アリールまたは置換もしくは非置換(5~20員)ヘテロアリールを表す、請求項1に記載の前記有機電界発光化合物。

【請求項4】

L₁、L₂、Ar₁、Ar₂、R₁~R₇、及びR₁₀~R₁₆中の前記置換アルキル、前記置換シクロアルキル、前記置換シクロアルケニル、前記置換ヘテロシクロアルキル、前記置換アリール(エン)、及び前記置換ヘテロアリール(エン)の置換基は、それぞれ独立して、重水素、ハロゲン、シアノ、カルボキシ、ニトロ、ヒドロキシ、(C₁-C₃₀)アルキル、ハロ(C₁-C₃₀)アルキル、(C₂-C₃₀)アルケニル、(C₂-C₃₀)アルキニル、(C₁-C₃₀)アルコキシ、(C₁-C₃₀)アルキルチオ、(C₃-C₃₀)シクロアルキル、(C₃-C₃₀)シクロアルケニル、(3~7員)ヘテロシクロアルキル、(C₆-C₃₀)アリールオキシ、(C₆-C₃₀)アリールチオ、非置換もしくは(C₆-C₃₀)アリールで置換された(3~30員)ヘテロアリール、非置換もしくは(3~30員)ヘテロアリールで置換された(C₆-C₃₀)アリール、トリ(C₁-C₃₀)アルキルシリル、トリ(C₆-C₃₀)アリールシリル、ジ(C₁-C₃₀)アルキル(C₆-C₃₀)アリールシリル、(C₁-C₃₀)アルキルジ(C₆-C₃₀)アリールシリル、アミノ、モノもしくはジ(C₁-C₃₀)アルキルアミノ、モノもしくはジ(C₆-C₃₀)アリールアミノ、(C₁-C₃₀)アルキル(C₆-C₃₀)アリールアミノ、(C₁-C₃₀)アルキルカルボニル、(C₁-C₃₀)アルコキシカルボニル、(C₆-C₃₀)アリールカルボニル、ジ(C₆-C₃₀)アリールボロニル、ジ(C₁-C₃₀)アルキルボロニル、(C₁-C₃₀)アルキル(C₆-C₃₀)アリールボロニル、(C₆-C₃₀)アリール(C₁-C₃₀)アルキル、及び(C₁-C₃₀)アルキル(C₆-C₃₀)アリールからなる群から選択される少なくとも1つである、請求項1に記載の前記有機電界発光化合物。

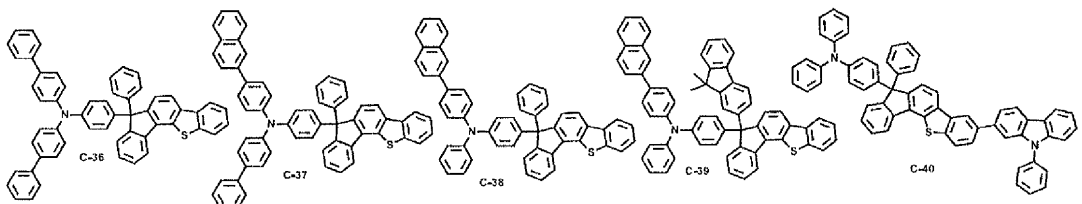
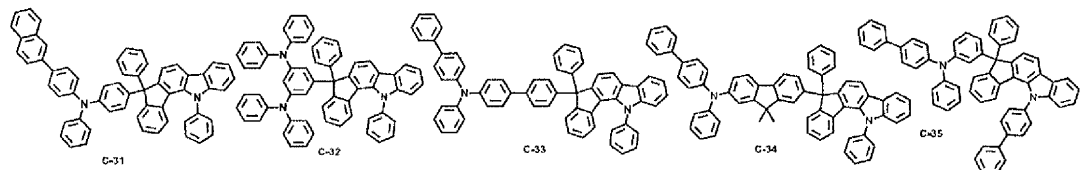
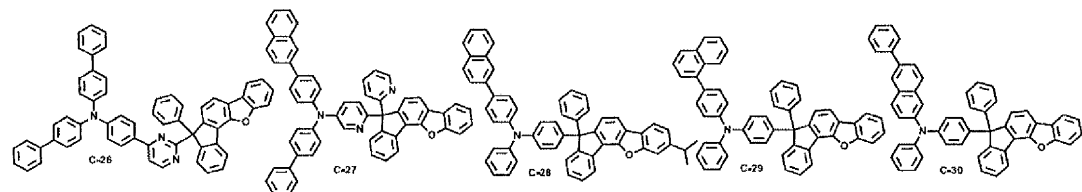
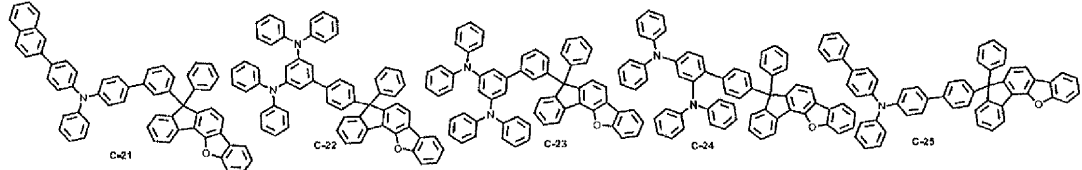
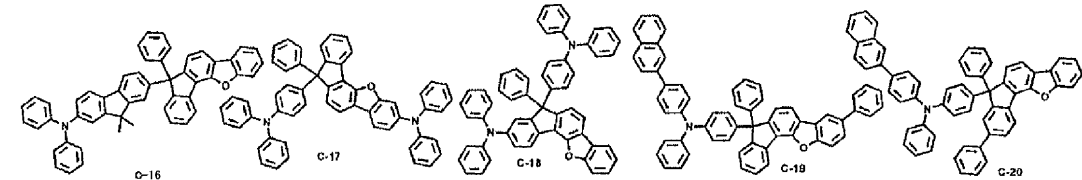
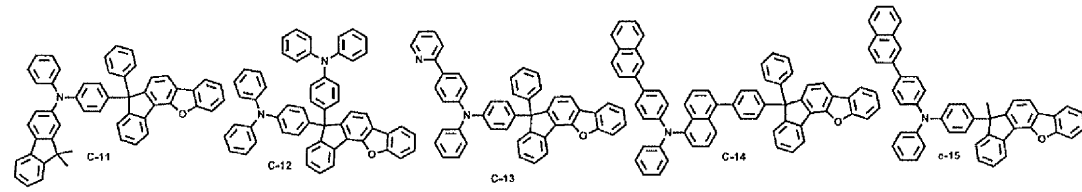
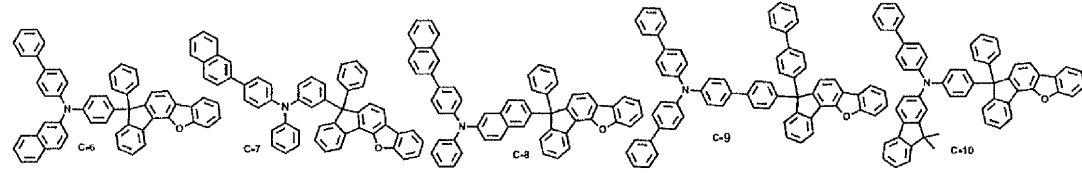
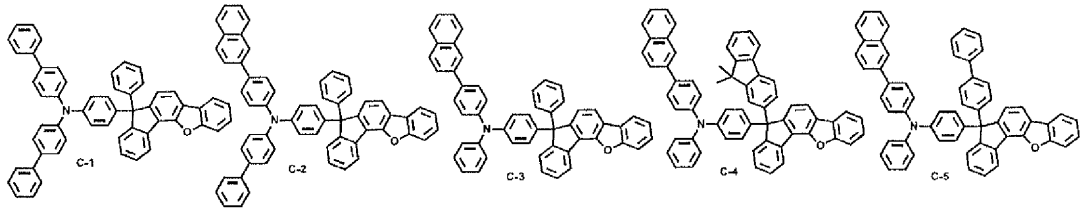
10

20

【請求項5】

式1の化合物は、

【化 2 - 1】



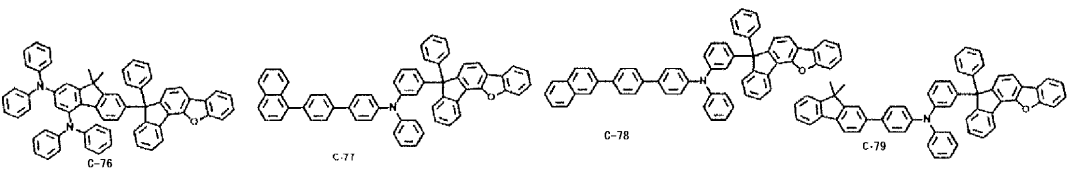
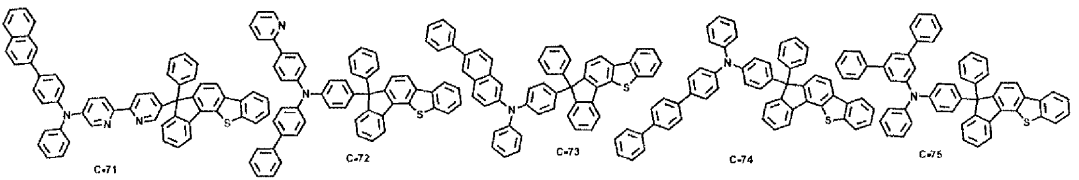
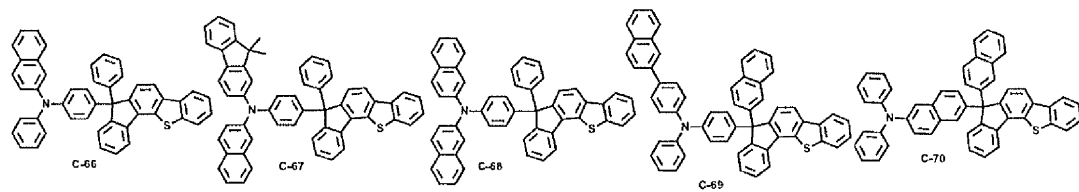
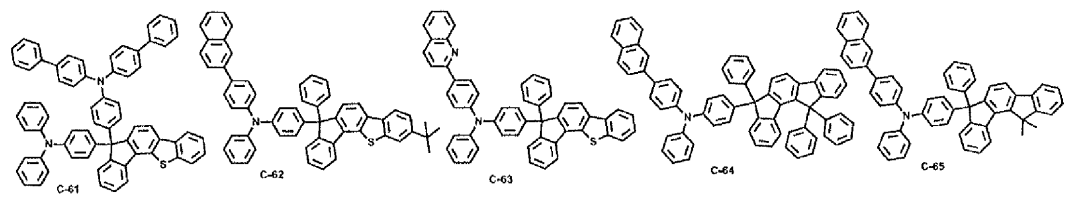
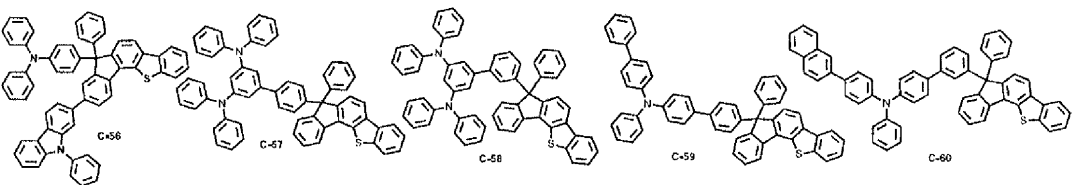
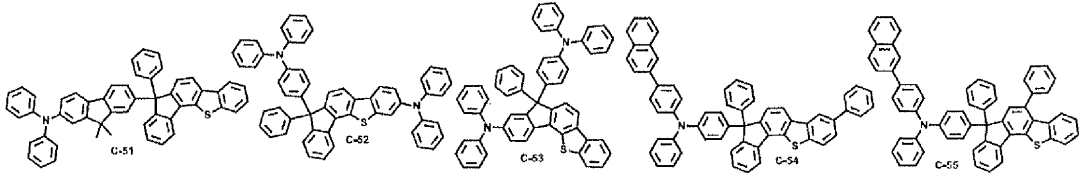
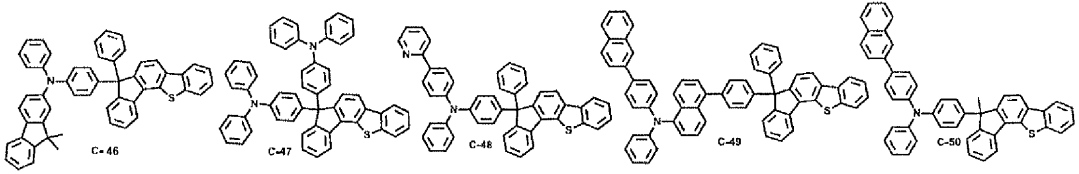
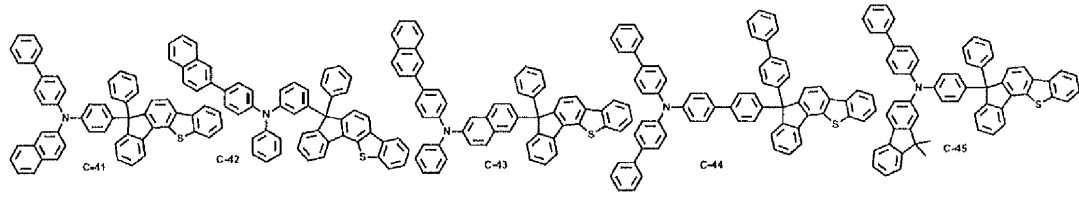
10

20

30

40

【化 2 - 2】



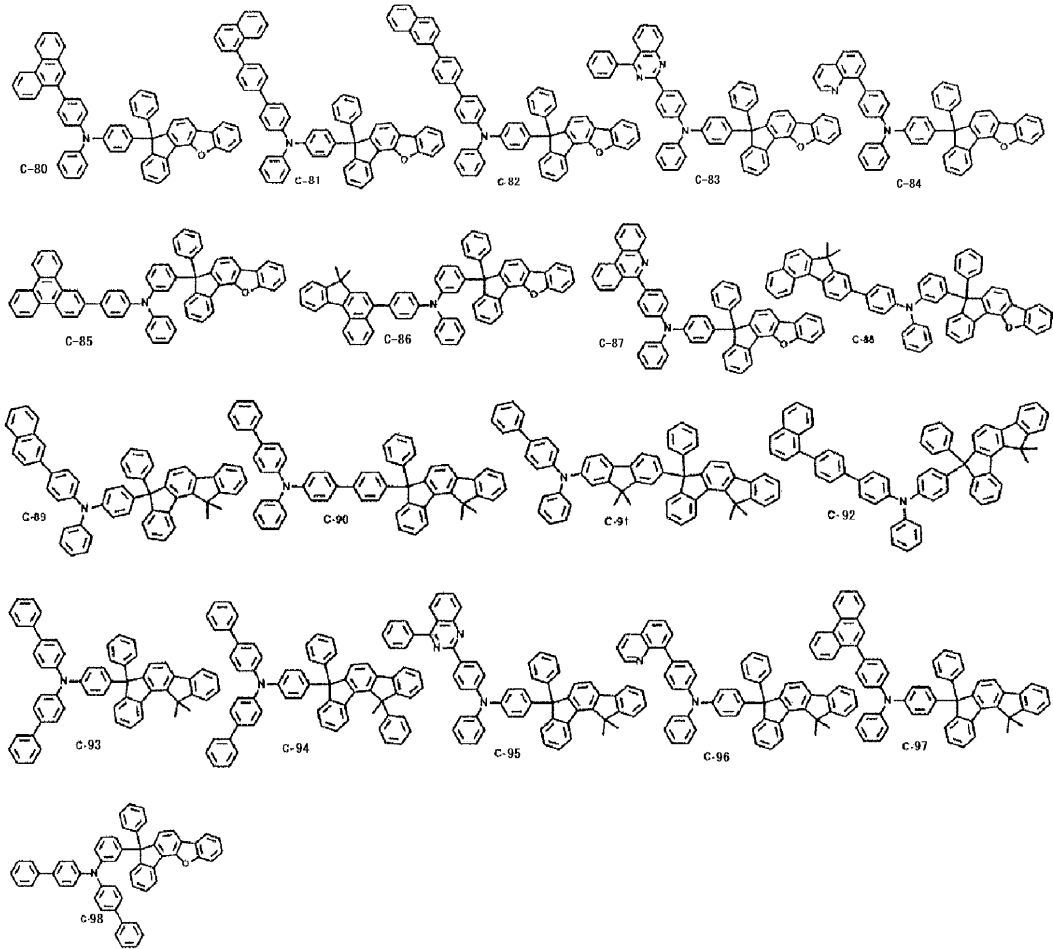
10

20

30

40

【化 2 - 3】



10

20

からなる群から選択される、請求項 1 に記載の前記有機電界発光化合物。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の前記有機電界発光化合物を含む、有機電界発光デバイス。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、新規な有機電界発光化合物、及びそれを含む有機電界発光デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

電界発光 (EL) デバイスは、それがより広い視角、より優れたコントラスト比、及びより高速な応答時間を提供するという点で、利点を有する自己発光デバイスである。有機 EL デバイスは、芳香族ジアミン小分子とアルミニウムとの複合体を材料として用いて発光層を形成することによって、Eastman Kodak によって初めて開発された [Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

40

【0003】

有機 EL デバイスは、電気が有機発光材料 (複数可) に適用されると、電気エネルギーを光に変換する。一般に、有機 EL デバイスは、アノード、カソード、及びアノードとカソードとの間に配置される有機層を備える構造を有する。有機 EL デバイスの有機層は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層 (ホスト材料及びドーパント材料を含む)、電子輸送層、電子注入層等を備える。その機能に応じて、有機層を形成するための材料は、正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料、電子注入材料等に分類することができる。電圧が有機 EL デバイスに適用されると、正孔及び電子が、それぞれ、アノード及びカ

50

ソードから発光層に注入される。高エネルギーを有する励起子が、正孔と電子との間の再結合によって形成され、そのエネルギーが有機発光化合物を励起状態に入れ、励起状態の減衰により、基底状態へのエネルギーレベルの緩和をもたらし、これは発光を伴う。

【0004】

有機ELデバイスにおいて発光効率を決定する最も重要な要因は、発光材料である。発光材料は、高量子効率、高電子移動度、及び高正孔移動度を有する必要がある。さらには、発光材料によって形成される発光層は、均一かつ安定である必要がある。発光によって可視化される色に応じて、発光材料は、青色、緑色、または赤色の発光材料に分類され得、加えて、黄色または橙色の発光材料を含み得る。励起状態に応じて、発光材料は、蛍光性材料（一重項状態）及びリン光性材料（三重項状態）として分類され得る。蛍光性材料が有機ELデバイスに広く用いられている。しかしながら、リン光性材料は、蛍光性材料と比較して発光効率を4倍強化し、電力消費を低減させて寿命をより長くすることができるため、リン光性発光材料の開発が、広く研究されている。

10

【0005】

イリジウム（III）複合体は、ビス（2-（2'-ベンゾチエニル）-ピリジナト-N, C-3'）イリジウム（アセチルアセトネート）（（acac）Ir（btp）₂）、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（Ir（ppy）₃）、及びビス（4,6-ジフルオロフェニルピリジナト-N, C2）ピコリネートイリジウム（Firpic）を、それぞれ、赤色、緑色、及び青色の発光材料として含む、リン光性材料として広く知られている。

20

【0006】

発光材料は、ホスト材料をドーパントと合わせて、色純度、発光効率、及び安定性を改善することによって調製され得る。ホスト材料は、ホスト材料/ドーパント系を発光材料として用いる場合に、ELデバイスの効率及び性能に多大な影響を及ぼし、したがって、それらの選択は重要である。現在のところ、4,4'-N, N'-ジカルバゾール-ピフェニル（CBP）が、最も広く知られたリン光性材料のホスト材料である。最近、Pioneer（Japan）らが、正孔遮断材料として知られていたバソクプロイン（BCP）及びアルミニウム（III）ビス（2-メチル-8-キノリネート）（4-フェニルフェノレート）（BALq）等をホスト材料として使用する高性能有機ELデバイスを開発した。

30

【0007】

これらのリン光性ホスト材料は良好な放出特徴を提供するが、それらは、次の欠点を有する：（1）それらの低ガラス転移温度及び熱安定性の低さに起因して、真空でも高温沈着処理中にそれらの分解が生じ得る。（2）有機ELデバイスの電力効率は、 $[(\text{電圧}) \times \text{電流効率}]$ によって得られ、この電力効率は、電圧に反比例する。リン光性ホスト材料を含む有機ELデバイスは蛍光材料を含むものよりも高い電流効率（cd/A）を提供するが、極めて高い駆動電圧が必要である。したがって、電力効率（lm/W）の観点では利点がない。（3）さらに、有機ELデバイスの動作寿命は短く、発光効率は依然として改善される必要がある。

【0008】

その一方で、銅フタロシアニン（CuPc）、4,4'-ビス[N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ]ピフェニル（NPB）、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-（1,1'-ピフェニル）-4,4'-ジアミン（TPD）、4,4',4''-トリス（3-メチルフェニルフェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDA TA）等が、有機ELデバイスの正孔注入及び輸送の材料として使用されていた。しかしながら、これらの材料を使用する有機ELデバイスは、量子効率及び寿命の点で問題がある。それは、有機ELデバイスが高電流下で駆動される場合にアノードと正孔注入層との間に生じる熱応力に起因するものである。熱応力は、デバイスの寿命を著しく低減させる。さらに、正孔注入層に使用される有機材料は、非常に高い正孔移動度を有するため、正孔-電子電荷のバランスが崩れる可能性があり、量子効率（cd/A）が低下し得

40

50

る。

【 0 0 0 9 】

量子効率の低下を防ぎ、発光効率を強化するためには、正孔及び電子が、発光層内で再結合することが必要である。有機 E L デバイスの発光特性のそのような改善のためには、正孔輸送材料及び電子輸送材料、ならびにホスト材料及びドーパント材料を開発することが重要である。したがって、正孔及び電子を電極から発光層へ効率的に輸送する有機化合物への関心が高まっている。

【 0 0 1 0 】

韓国特許出願公開第 1 0 - 2 0 1 2 - 0 0 1 4 9 1 3 号及び同第 1 0 - 2 0 1 2 - 0 0 4 7 7 0 6 号は、それぞれ、正孔輸送化合物としてのフルオレン誘導体ならびに正孔注入及び輸送化合物または電子注入及び輸送化合物としての縮合複素環式誘導体を開示する。しかしながら、上述の参考文献のものよりも良好な電流及び電力効率を有する有機化合物を開発する事が必要である。

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

本発明の開示

本開示の目的は、良好な正孔輸送能力を有する有機電界発光化合物と、本開示の有機電界発光化合物を正孔輸送層内に含み、改善された電流及び電力効率ならびに寿命を有する、有機電界発光デバイスを提供することである。

20

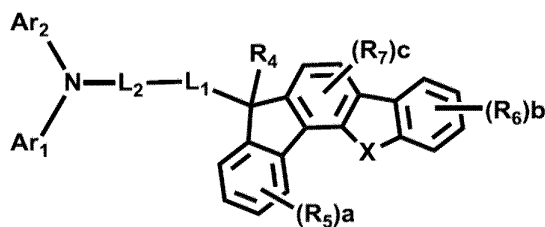
【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

本発明者らは、上述の目的が、次の式 1 によって表される有機電界発光化合物によって達成され得ることを発見した。

【 0 0 1 3 】

【 化 1 】



(1)

30

【 0 0 1 4 】

式中、

L_1 は、単結合、置換もしくは非置換 (C 6 - C 3 0) アリーレン、または置換もしくは非置換 (5 ~ 3 0 員) ヘテロアリーレンを表し、

L_2 は、単結合、置換もしくは非置換 (C 6 - C 3 0) アリーレン、または置換もしくは非置換 (5 ~ 3 0 員) ヘテロアリーレンを表し、

40

$A r_1$ 及び $A r_2$ は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換 (C 6 - C 3 0) アリールまたは置換もしくは非置換 (5 ~ 3 0 員) ヘテロアリールを表し、

X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R_1)(R_2)-$ 、または $-N(R_3)-$ を表し、

$R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、水素、重水素、ハロゲン、シアノ、カルボキシ、ニトロ、ヒドロキシ、置換もしくは非置換 (C 1 - C 3 0) アルキル、置換もしくは非置換 (C 3 - C 3 0) シクロアルキル、置換もしくは非置換 (C 3 - C 3 0) シクロアルケニル、置換もしくは非置換 (3 ~ 7 員) ヘテロシクロアルキル、置換もしくは非置換 (C 6 - C 3 0) アリール、または置換もしくは非置換 (5 ~ 3 0 員) ヘテロアリールを表すか、あるいは R_1 及び R_2 は、互いに連結して、(3 ~ 3 0 員) の単環式もしくは多環式、脂環式、または芳香族の環を形成してもよく、その炭素原子 (複数可) は窒素、酸素、及

50

び硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子と置き換えられてもよく、

$R_4 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換もしくは非置換 (C1 - C30) アルキル、置換もしくは非置換 (C6 - C30) アリール、置換もしくは非置換 (5 ~ 30員) ヘテロアリール、置換もしくは非置換 (C3 - C30) シクロアルキル、置換もしくは非置換 (3 ~ 7員) ヘテロシクロアルキル、置換もしくは非置換 (C6 - C30) アリール (C1 - C30) アルキル、-N (R_{10}) (R_{11})、-Si (R_{12}) (R_{13}) (R_{14})、-S (R_{15})、-O (R_{16})、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシルを表すか、あるいは隣接する置換基 (複数可) と連結して、(3 ~ 30員) の単環式もしくは多環式、脂環式、または芳香族の環を形成してもよく、その炭素原子 (複数可) は窒素、酸素、及び硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子と置き換えられてもよく、

10

$R_{10} \sim R_{16}$ は、それぞれ独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換もしくは非置換 (C1 - C30) アルキル、置換もしくは非置換 (C6 - C30) アリール、置換もしくは非置換 (5 ~ 30員) ヘテロアリール、置換もしくは非置換 (3 ~ 7員) ヘテロシクロアルキル、または置換もしくは非置換 (C3 - C30) シクロアルキルを表すか、あるいは隣接する置換基 (複数可) と連結して、(3 ~ 30員) の単環式もしくは多環式、脂環式、または芳香族の環を形成してもよく、その炭素原子 (複数可) は窒素、酸素、及び硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子と置き換えられてもよく、

ヘテロアリール (エン) 及びヘテロシクロアルキルは、それぞれ独立して、B、N、O、S、P (=O)、Si、及びPから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含有し、

20

a 及び b は、それぞれ独立して、1 ~ 4 の整数を表し、a または b が 2 以上の整数である場合、 R_5 のそれぞれまたは R_6 のそれぞれは、同じかまたは異なってもよく、

c は、1 または 2 の整数を表し、c が 2 である場合、 R_7 のそれぞれは、同じかまたは異なってもよい。

【発明の効果】

【0015】

本開示の有機電界発光化合物は、優れた正孔輸送能力を有する。したがって、本開示の有機電界発光化合物を正孔輸送層中に含むことにより、有機電界発光デバイスは、向上した電流密度及び低下した駆動電圧を示し、それによって、向上した電流及び電力効率ならびに長期寿命を提供する。

30

【発明を実施するための形態】

【0016】

これより、本開示を詳細に説明する。しかしながら、以下の説明は、本開示を説明することを意図するものであり、決して本開示の範囲を制限することを意味するものではない。

【0017】

本開示は、上述の式1の有機電界発光化合物、それを含む有機電界発光材料、及びこの材料を含む有機電界発光デバイスを提供する。

【0018】

本明細書において、「(C1 - C30) アルキル (エン)」は、1 ~ 30 個、好ましくは 1 ~ 20 個、及びより好ましくは 1 ~ 10 個の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖アルキル (エン) を示し、これには、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、tert - ブチル等が含まれる。「(C2 - C30) アルケニル」は、2 ~ 30 個、好ましくは 2 ~ 20 個、及びより好ましくは 2 ~ 10 個の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖アルケニルを示し、これには、ビニル、1 - プロペニル、2 - プロペニル、1 - ブテニル、2 - ブテニル、3 - ブテニル、2 - メチルプト - 2 - エニル等が含まれる。「(C2 - C30) アルキニル」は、2 ~ 30 個、好ましくは 2 ~ 20 個、及びより好ましくは 2 ~ 10 個の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖アルキニルを示し、これには、エチニル、1 - プロピニル、2 - プロピニル、1 - ブチニル、2 - ブチニル、3 - ブチニル、1 - メチルペン - 2 - イニル等が含まれる。「(C3 - C30) シクロアル

40

50

キル」は、3～30個、好ましくは3～20個、及びより好ましくは3～7個の炭素原子を有する単環式または多環式炭化水素を示し、これには、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が含まれる。「(3～7員)ヘテロシクロアルキル」は、B、N、O、S、P(=O)、Si、及びP、好ましくはO、S、及びNから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む3～7個、好ましくは5～7個の環骨格原子を有するシクロアルキルを示し、これには、テトラヒドロフラン、ピロリジン、チオラン、テトラヒドロピラン等が含まれる。さらに、「(C6-C30)アリール(エン)」は、芳香族炭化水素に由来し、6～30個、好ましくは6～20個、及びより好ましくは6～15個の環骨格炭素原子を有する単環式環または縮合環を示し、これには、フェニル、ピフェニル、テルフェニル、ナフチル、フルオレニル、フェナントレニル、アントラセニル、インデニル、トリフェニレニル(triphenylenyl)、ピレニル、テトラセニル、ペリレニル、クリセニル、ナフタセニル、フルオランテニル等が含まれる。「(3～30員)ヘテロアリール(エン)」は、B、N、O、S、P(=O)、Si、及びPからなる群から選択される少なくとも1つ、好ましくは1～4個のヘテロ原子を含む、3～30個、好ましくは3～20個、及びより好ましくは3～15個の環骨格原子を有するアリール基を示し、これは単環式環または少なくとも1つのベンゼン環と縮合した縮合環であり得、部分的に飽和であり得、少なくとも1つのヘテロアリールまたはアリール基を単結合(複数可)によってヘテロアリール基に連結させることによって形成されるものであり得、これには、フリル、チオフエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、チアゾリル、チアジアゾリル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、トリアジニル、テトラジニル、トリアゾリル、テトラゾリル、フラザニル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル等の単環式環型ヘテロアリール、ならびにベンゾフラニル、ベンゾチオフエニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフエニル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイソチアゾリル、ベンゾイソオキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、ベンゾチアジアゾリル、キノリル、イソキノリル、シノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、カルバゾリル、フェノキサジニル、フェナントリジニル、ベンゾジオキサリル等の縮合環型ヘテロアリールが含まれる。さらに、「ハロゲン」は、F、Cl、Br、及びIを含む。

【0019】

本明細書において、「置換もしくは非置換」という表現における「置換」とは、ある特定の官能基中の水素原子が、別の原子または基、すなわち置換基で置き換えられることを意味する。本開示の式1において、 L_1 、 L_2 、 Ar_1 、 Ar_2 、 $R_1 \sim R_7$ 、及び $R_{10} \sim R_{16}$ 中の置換アルキル、置換シクロアルキル、置換シクロアルケニル、置換ヘテロシクロアルキル、置換アリール(エン)、及び置換ヘテロアリール(エン)の置換基は、それぞれ独立して、重水素、ハロゲン、シアノ、カルボキシ、ニトロ、ヒドロキシ、(C1-C30)アルキル、ハロ(C1-C30)アルキル、(C2-C30)アルケニル、(C2-C30)アルキニル、(C1-C30)アルコキシ、(C1-C30)アルキルチオ、(C3-C30)シクロアルキル、(C3-C30)シクロアルケニル、(3～7員)ヘテロシクロアルキル、(C6-C30)アリールオキシ、(C6-C30)アリールチオ、非置換もしくは(C6-C30)アリールで置換された(3～30員)ヘテロアリール、非置換もしくは(3～30員)ヘテロアリールで置換された(C6-C30)アリール、トリ(C1-C30)アルキルシリル、トリ(C6-C30)アリールシリル、ジ(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールシリル、(C1-C30)アルキルジ(C6-C30)アリールシリル、アミノ、モノもしくはジ(C1-C30)アルキルアミノ、モノもしくはジ(C6-C30)アリールアミノ、(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールアミノ、(C1-C30)アルキルカルボニル、(C1-C30)アルコキシカルボニル、(C6-C30)アリールカルボニル、ジ(C6-C30)アリールカルボニル、ジ(C1-C30)アルキルボロニル、(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールボロニル、(C6-C30)アリール(C1-C30)アルキ

ル、ならびに(C 1 - C 3 0)アルキル(C 6 - C 3 0)アリールからなる群から選択される少なくとも1つである。

【0020】

式1において、 L_1 及び L_2 は、それぞれ独立して、好ましくは、単結合、置換もしくは非置換(C 6 - C 2 0)アリーレン、または置換もしくは非置換(5 ~ 2 0員)ヘテロアリーレンを表し、より好ましくは、単結合、置換もしくは非置換(C 6 - C 1 5)アリーレン、または置換もしくは非置換(5 ~ 1 5員)窒素含有ヘテロアリーレンを表す。具体的には、 L_1 及び L_2 は、それぞれ独立して、単結合、置換もしくは非置換フェニル、置換もしくは非置換ナフチル、置換もしくは非置換ピフェニル、置換もしくは非置換テルフェニル、置換もしくは非置換ピリジル、置換もしくは非置換ピリミジニル、置換もしくは非置換トリアジニル、及び置換もしくは非置換フルオレニルから選択され得る。 L_1 及び L_2 の置換基は、(C 1 - C 1 0)アルキル、モノもしくはジ(C 6 - C 1 8)アリールアミノ、及び(C 6 - C 1 8)アリールから選択され得る。

10

【0021】

式1において、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ独立して好ましくは、置換もしくは非置換(C 6 - C 2 0)アリール、または置換もしくは非置換(5 ~ 2 0員)ヘテロアリールを表し、より具体的には、置換もしくは非置換(C 6 - C 1 5)アリールまたは置換もしくは非置換(5 ~ 1 5員)窒素含有ヘテロアリールを表す。具体的には、 Ar_1 及び Ar_2 、それぞれ独立して、置換もしくは非置換フェニル、置換もしくは非置換ナフチル、置換もしくは非置換ピフェニル、置換もしくは非置換テルフェニル、置換もしくは非置換フェナントレニル、置換もしくは非置換アントラニル、置換もしくは非置換トリフェニレニル、置換もしくは非置換フルオレニル、置換もしくは非置換ベンゾフルオレニル、置換もしくは非置換ピリジル、置換もしくは非置換ピリミジニル、置換もしくは非置換トリアジニル、置換もしくは非置換キノリル、置換もしくは非置換イソキノリル、置換もしくは非置換キナゾリニル、置換もしくは非置換キノキサリニル、及び置換もしくは非置換フェナントリジニルから選択され得る。 Ar_1 及び Ar_2 の置換基は、(C 1 - C 1 0)アルキル、モノもしくはジ(C 6 - C 1 8)アリールアミノ、及び(C 6 - C 1 8)アリールから選択され得る。

20

【0022】

式1において、Xは、-O-、-S-、-C(R_1)(R_2)-、または-N(R_3)-を表す。 R_1 ~ R_3 は、それぞれ独立して、好ましくは、置換もしくは非置換(C 1 - C 2 0)アルキルまたは置換もしくは非置換(C 6 - C 2 0)アリールを表し、より好ましくは、置換もしくは非置換(C 1 - C 1 0)アルキルまたは置換もしくは非置換(C 6 - C 1 5)アリールを表す。具体的には、Xは、-O-、-S-、または-C(R_1)(R_2)-を表し得る。

30

【0023】

式1において、 R_4 は、好ましくは、置換もしくは非置換(C 1 - C 2 0)アルキル、置換もしくは非置換(C 6 - C 2 0)アリール、または置換もしくは非置換(5 ~ 2 0員)ヘテロアリールを表し、より好ましくは、置換もしくは非置換(C 1 - C 1 0)アルキル、置換もしくは非置換(C 6 - C 1 5)アリール、または置換もしくは非置換(5 ~ 1 5員)窒素含有ヘテロアリールを表す。具体的には、 R_4 は、置換もしくは非置換(C 1 - C 1 0)アルキル、置換もしくは非置換フェニル、置換もしくは非置換ピフェニル、置換もしくは非置換テルフェニル、置換もしくは非置換ナフチル、置換もしくは非置換フェナントレニル、置換もしくは非置換アントラニル、置換もしくは非置換フルオレニル、置換もしくは非置換ピリジル、及び置換もしくは非置換ピリミジニルから選択され得る。 R_4 の置換基は、(C 1 - C 1 0)アルキル、モノもしくはジ(C 6 - C 1 8)アリールアミノ、及び(C 6 - C 1 8)アリールから選択され得る。

40

【0024】

式1において、 R_5 ~ R_7 は、それぞれ独立して、好ましくは、水素、置換もしくは非置換(C 1 - C 2 0)アルキル、置換もしくは非置換(C 6 - C 2 0)アリール、置換も

50

しくは非置換（5～20員）ヘテロアリール、または - N (R ₁₀) (R ₁₁) を表し、より好ましくは、水素、置換もしくは非置換（C1 - C10）アルキル、置換もしくは非置換（C6 - C15）アリール、置換もしくは非置換（5～15員）窒素含有ヘテロアリール、または - N (R ₁₀) (R ₁₁) を表す。R₁₀～R₁₁は、それぞれ独立して、好ましくは、置換もしくは非置換（C6 - C20）アリールを表し、より好ましくは、置換もしくは非置換（C6 - C15）アリールを表す。

【0025】

本開示の一実施形態によると、式1において、L₁及びL₂は、それぞれ独立して、単結合、置換もしくは非置換（C6 - C20）アリーレン、または置換もしくは非置換（5～20員）ヘテロアリーレンを表し得、Ar₁及びAr₂は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換（C6 - C20）アリールまたは置換もしくは非置換（5～20員）ヘテロアリールを表し得、R₁～R₃は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換（C1 - C20）アルキルまたは置換もしくは非置換（C6 - C20）アリールを表し得、R₄は、置換もしくは非置換（C1 - C20）アルキル、置換もしくは非置換（C6 - C20）アリール、または置換もしくは非置換（5～20員）ヘテロアリールを表し得、R₅～R₇は、それぞれ独立して、水素、置換もしくは非置換（C1 - C20）アルキル、置換もしくは非置換（C6 - C20）アリール、置換もしくは非置換（5～20員）ヘテロアリール、または - N (R ₁₀) (R ₁₁) を表し得、R₁₀～R₁₁は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換（C6 - C20）アリールを表し得る。

【0026】

本開示の別の実施形態によると、式1において、L₁及びL₂は、それぞれ独立して、単結合、置換もしくは非置換（C6 - C15）アリーレン、または置換もしくは非置換（5～15員）窒素含有ヘテロアリーレンを表し得、Ar₁及びAr₂は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換（C6 - C15）アリールまたは置換もしくは非置換（5～15員）窒素含有ヘテロアリールを表し得、R₁～R₃は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換（C1 - C10）アルキルまたは置換もしくは非置換（C6 - C15）アリールを表し得、R₄は、置換もしくは非置換（C1 - C10）アルキル、置換もしくは非置換（C6 - C15）アリール、または置換もしくは非置換（5～15員）窒素含有ヘテロアリールを表し得、R₅～R₇は、それぞれ独立して、水素、置換もしくは非置換（C1 - C10）アルキル、置換もしくは非置換（C6 - C15）アリール、置換もしくは非置換（5～15員）窒素含有ヘテロアリール、または - N (R ₁₀) (R ₁₁) を表し得、R₁₀～R₁₁は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換（C6 - C15）アリールを表し得る。

【0027】

本開示の別の実施形態によると、式1において、Xは、-O-、-S-、または - C (R ₁) (R ₂) - を表し得、R₄は、置換もしくは非置換（C6 - C20）アリールまたは置換もしくは非置換（5～20員）ヘテロアリールを表し得る。

【0028】

本開示の別の実施形態によると、式1において、L₁及びL₂は、それぞれ独立して、単結合または（C6 - C20）アリーレンを表し得、Xは、-O-、-S-、または - C (R ₁) (R ₂) - を表し得、R₄は、置換もしくは非置換（C6 - C20）アリールを表し得る。

【0029】

式1の化合物は、以下から選択され得るが、これらに限定されない。

【0030】

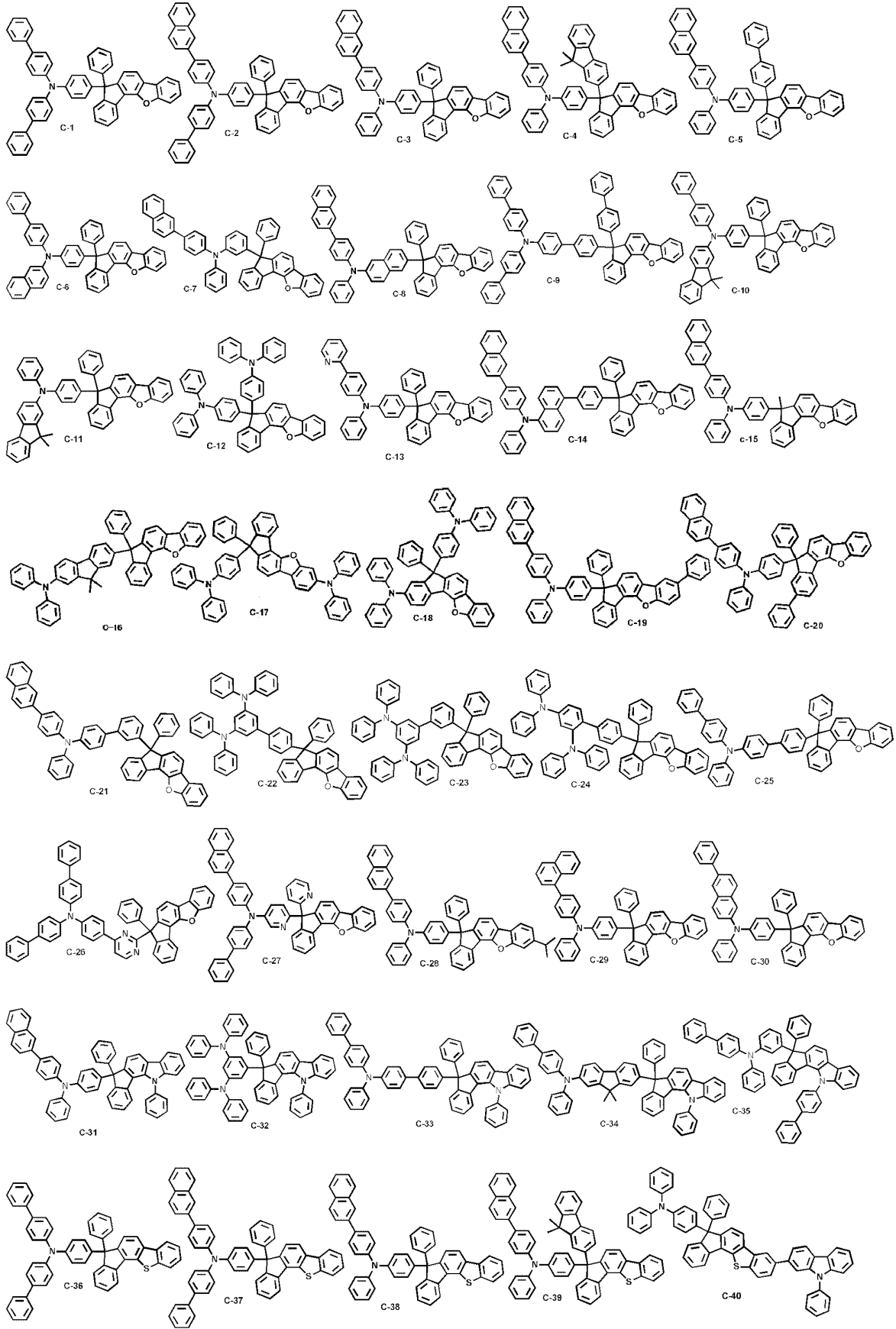
10

20

30

40

【化 2 - 1】



10

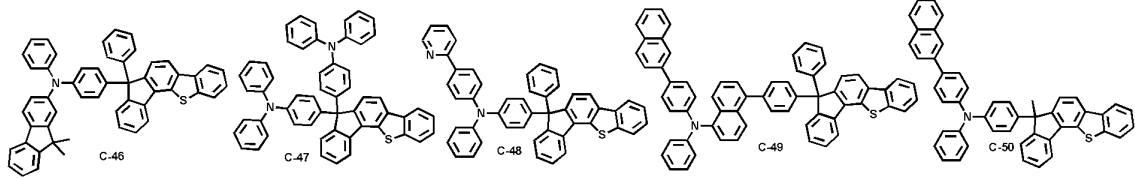
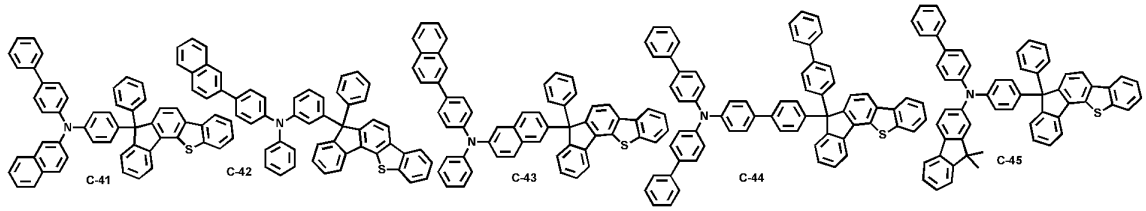
20

30

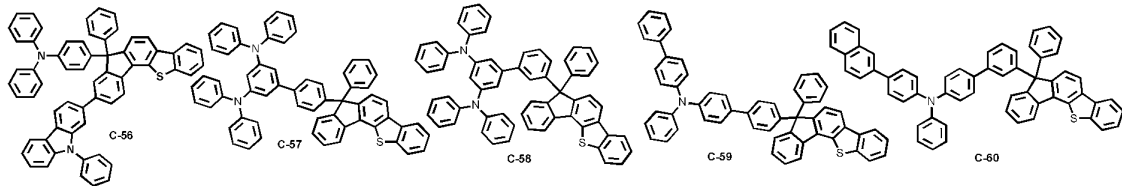
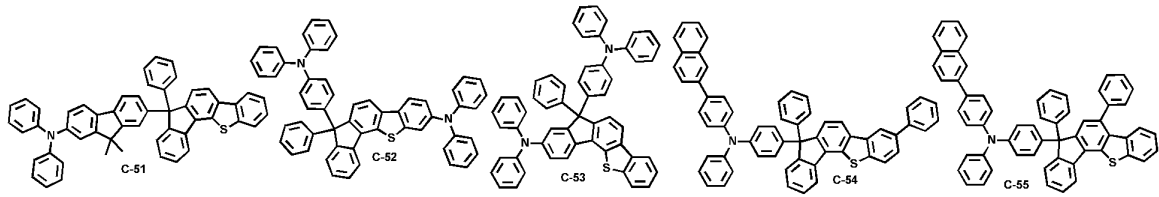
40

【 0 0 3 1 】

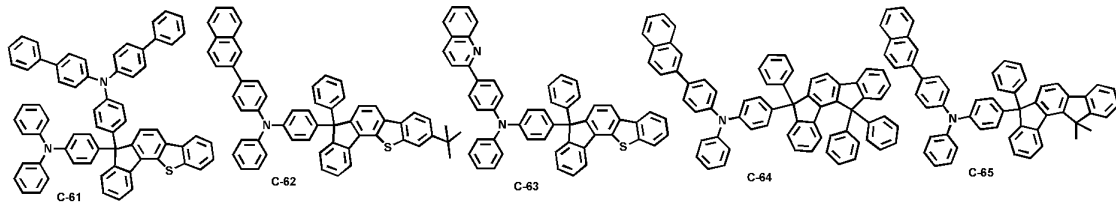
【化 2 - 2】



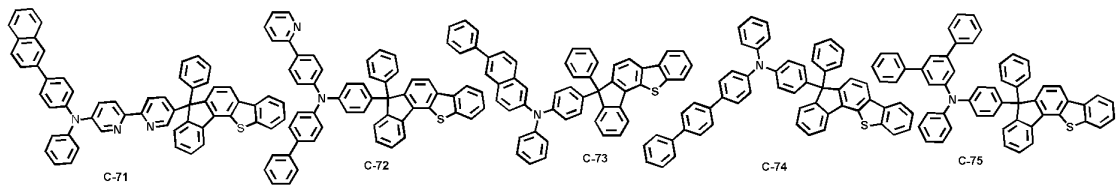
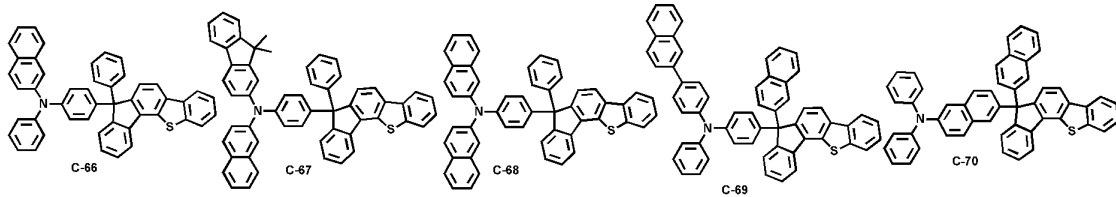
10



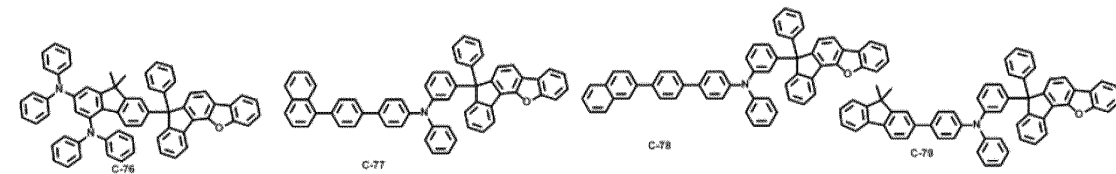
20



30

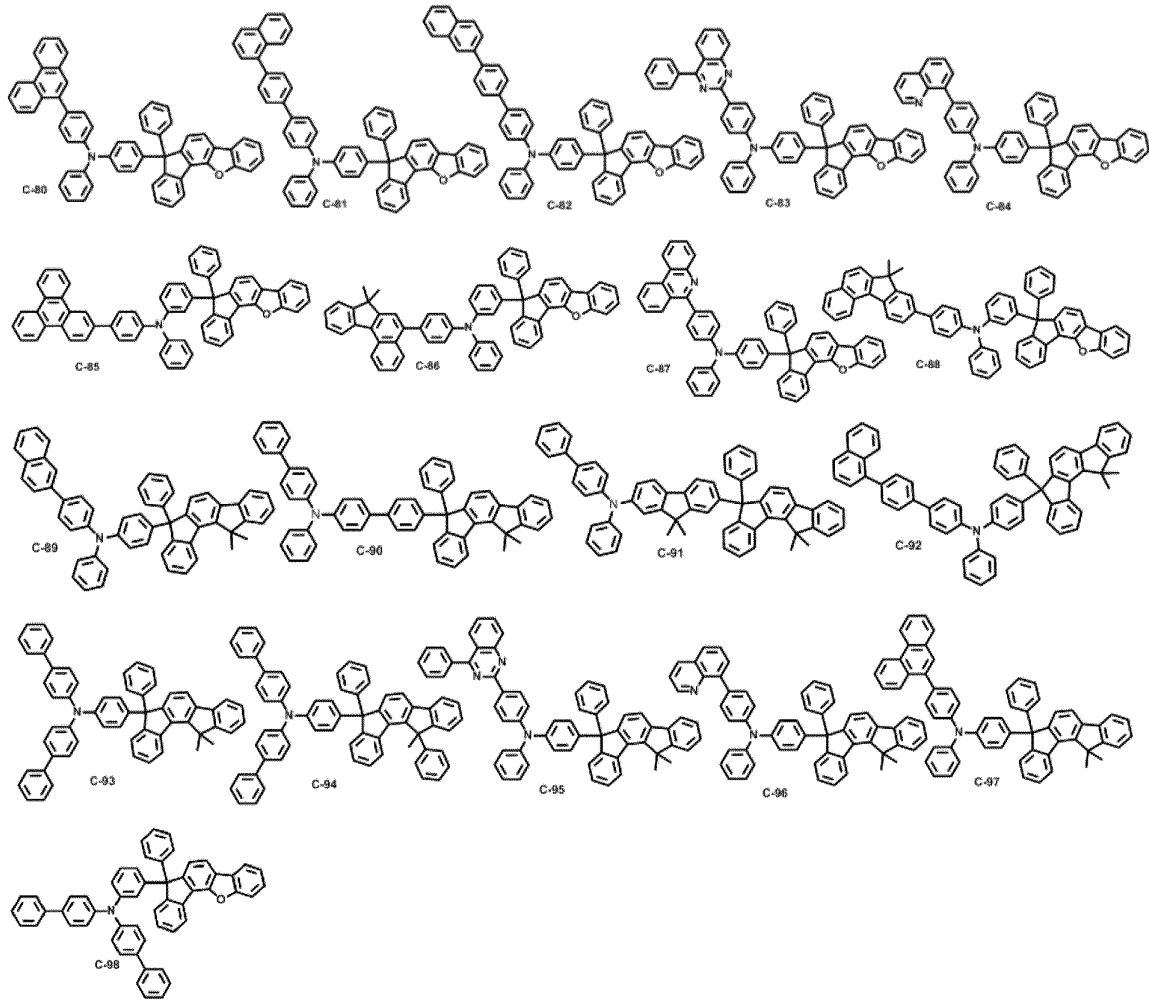


40



【 0 0 3 2 】

【化2-3】



10

20

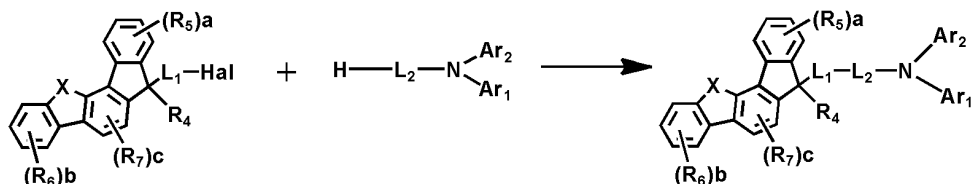
【0033】

本開示の有機電界発光化合物は、当業者に既知の合成方法によって調製することができる。例えば、それは、以下の反応スキーム1に従って調製することができる。

【0034】

【化3】

[反応スキーム1]



30

40

【0035】

上述の反応スキーム1において、 X 、 L_1 、 L_2 、 Ar_1 、 Ar_2 、 $R_4 \sim R_7$ 、 a 、 b 、及び c は、上述の式1に定義される通りであり、 Hal はハロゲンを表す。

【0036】

本開示の別の態様によると、式1の有機電界発光化合物を含む有機電界発光材料及びこの材料を含む有機電界発光デバイスが提供される。この材料は、本開示の有機電界発光化合物からなり得る。そうでなければ、この材料は、本開示の化合物に加えて、有機電界発光材料内に含まれている従来の化合物(複数可)をさらに含み得る。本開示の有機電界発

50

光デバイスは、第1の電極、第2の電極、及び第1の電極と第2の電極との間に配置される少なくとも1つの有機層を備え得る。有機層は、少なくとも1つの式1の有機電界発光化合物を含み得る。

【0037】

第1及び第2の電極のうち的一方はアノードであり得、他方はカソードであり得る。有機層は発光層を含み得、また、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、中間層、及び正孔遮断層から選択される少なくとも1つの層をさらに含み得る。本開示の式1の有機電界発光化合物は、正孔輸送層に含まれ得る。

【0038】

正孔輸送層に使用される場合、本開示の有機電界発光化合物は、正孔輸送材料としてその中に含まれ得る。発光層に使用される場合、本開示の有機電界発光化合物は、ホスト材料としてその中に含まれ得る。

10

【0039】

本開示の有機電界発光化合物を含む有機電界発光デバイスは、本開示の有機電界発光化合物以外の少なくとも1つのホスト化合物をさらに含み得る。さらに、有機電界発光デバイスは、少なくとも1つのドーパントをさらに含み得る。

【0040】

本開示の有機電界発光化合物は、ホスト材料(第1のホスト材料)として発光層に含まれ、別の化合物が、第2のホスト材料として含まれ得る。第1のホスト材料と第2のホスト材料との重量比は、1:99~99:1の範囲である。

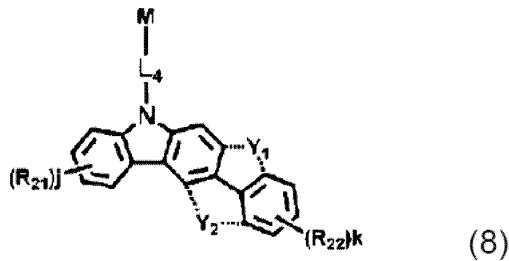
20

【0041】

第2のホスト材料は、既知のリン光性ホスト材料のいずれかに由来し得る。以下の式6~8の化合物からなる群から選択される材料が、発光効率の観点で第2のホスト材料として好ましい。

【0042】

【化4】



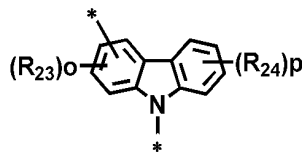
30

【0043】

式中、Czは、以下の構造を表す：

【0044】

【化5】



40

【0045】

$R_{21} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換もしくは非置換(C1-C30)アルキル、置換もしくは非置換(C6-C30)アリール、置換もしくは非置換(3~30員)ヘテロアリール、または $R_{25} R_{26} R_{27} Si-$ を表し、 $R_{25} \sim R_{27}$ は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換(C1-C30)アルキルまた

50

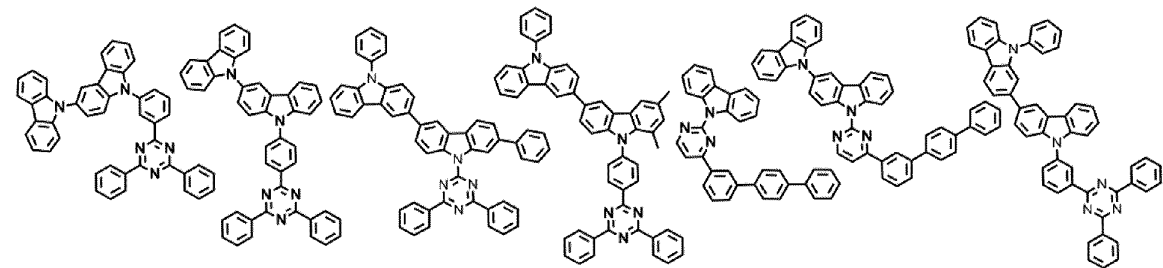
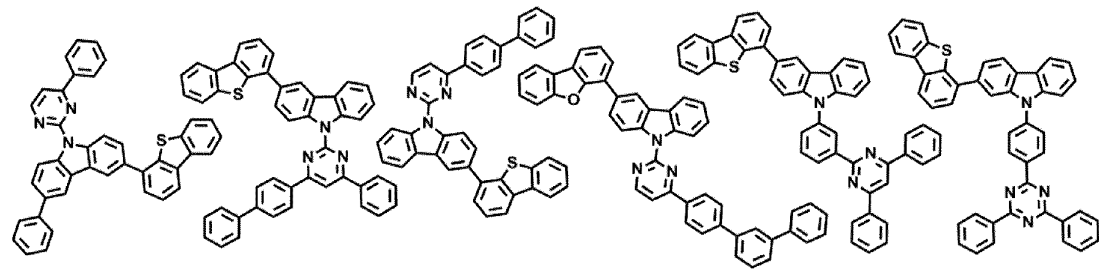
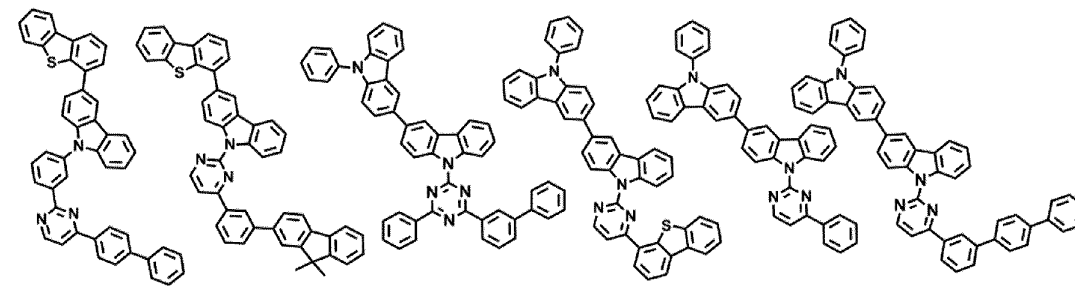
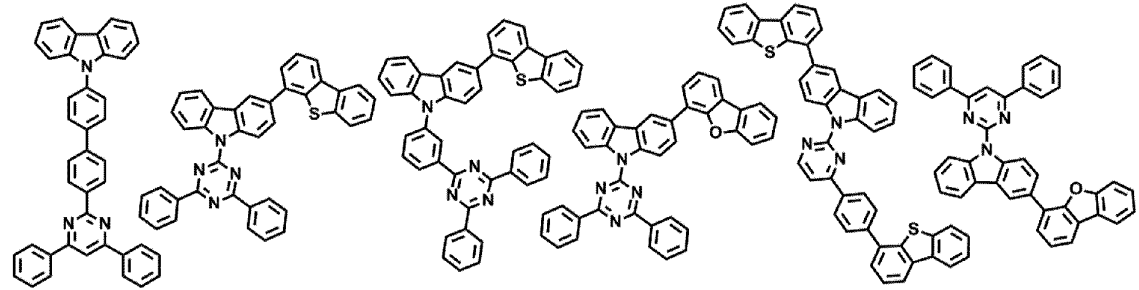
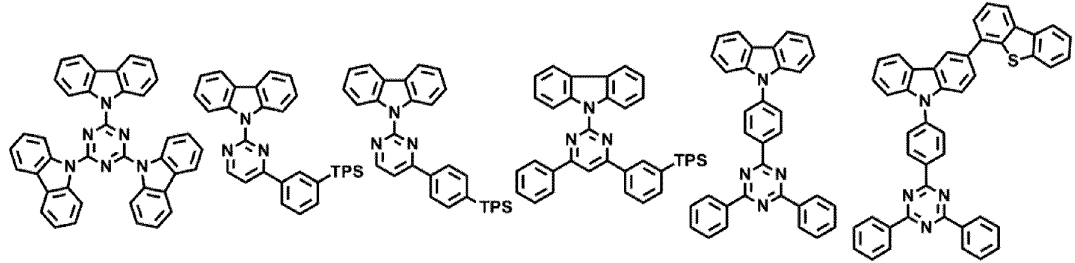
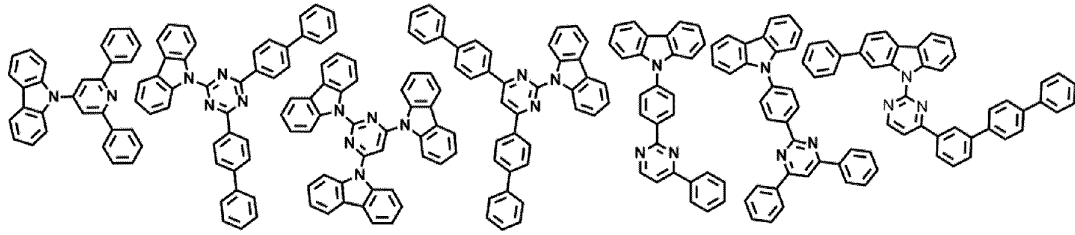
は置換もしくは非置換 (C₆ - C₃₀) アリールを表し、L₄ は、単結合、置換もしくは非置換 (C₆ - C₃₀) アリーレン、または置換もしくは非置換 (5 ~ 30 員) ヘテロアリーレンを表し、M は、置換もしくは非置換 (C₆ - C₃₀) アリールまたは置換もしくは非置換 (5 ~ 30 員) ヘテロアリーレンを表し、Y₁ 及び Y₂ は、それぞれ独立して、-O-、-S-、-N(R₃₁)-、または -C(R₃₂)(R₃₃)- を表すが、ただし、Y₁ 及び Y₂ が、同時に存在しないことを条件とし、R₃₁ ~ R₃₃ は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換 (C₁ - C₃₀) アルキル、置換もしくは非置換 (C₆ - C₃₀) アリール、または置換もしくは非置換 (5 ~ 30 員) ヘテロアリーレンを表し、R₃₂ 及び R₃₃ は、同じ下または異なってもよく、h 及び i は、それぞれ独立して、1 ~ 3 の整数であり、j、k、o、及び p は、それぞれ独立して、0 ~ 4 の整数であり、h、i、j、k、o、または p が 2 以上の整数である場合、(C_z - L₄) のそれぞれ、(C_z) のそれぞれ、R₂₁ のそれぞれ、R₂₂ のそれぞれ、R₂₃ のそれぞれ、または R₂₄ のそれぞれは、同じかまたは異なってもよい。

【0046】

具体的には、第 2 のホスト材料は、次のものを含む：

【0047】

【化 6 - 1】



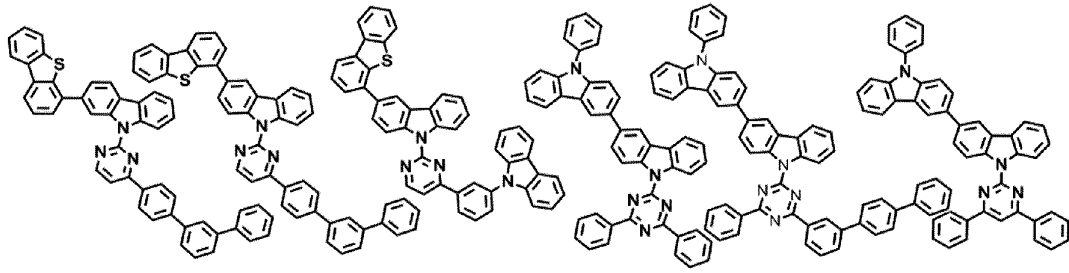
10

20

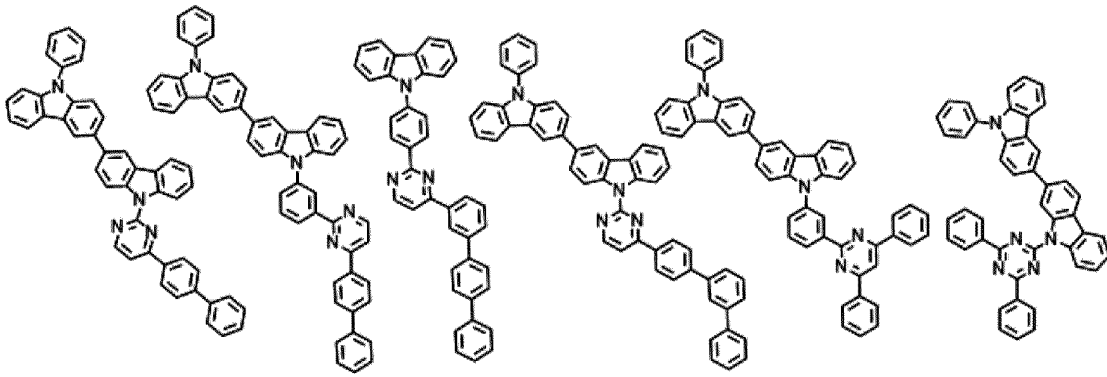
30

40

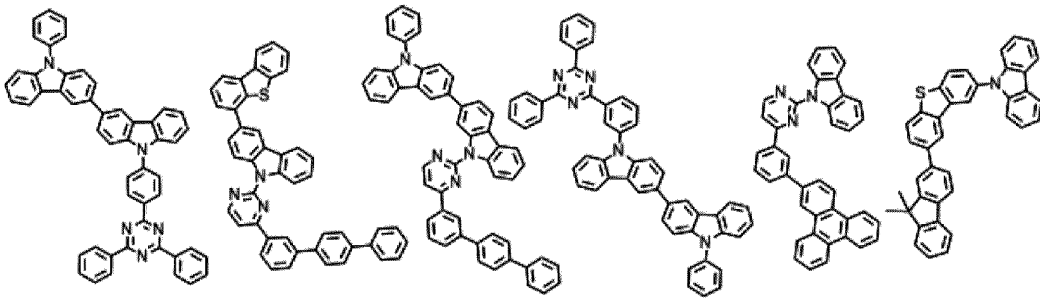
【化 6 - 2】



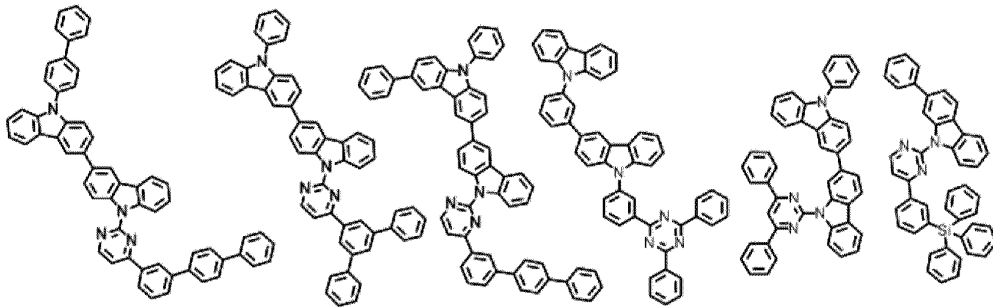
10



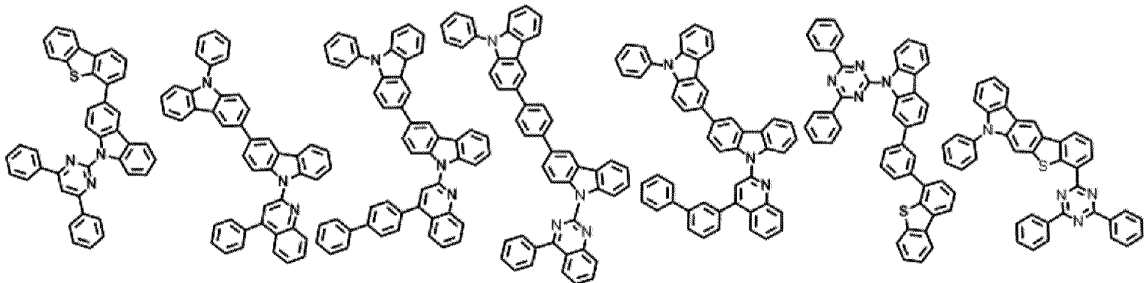
20



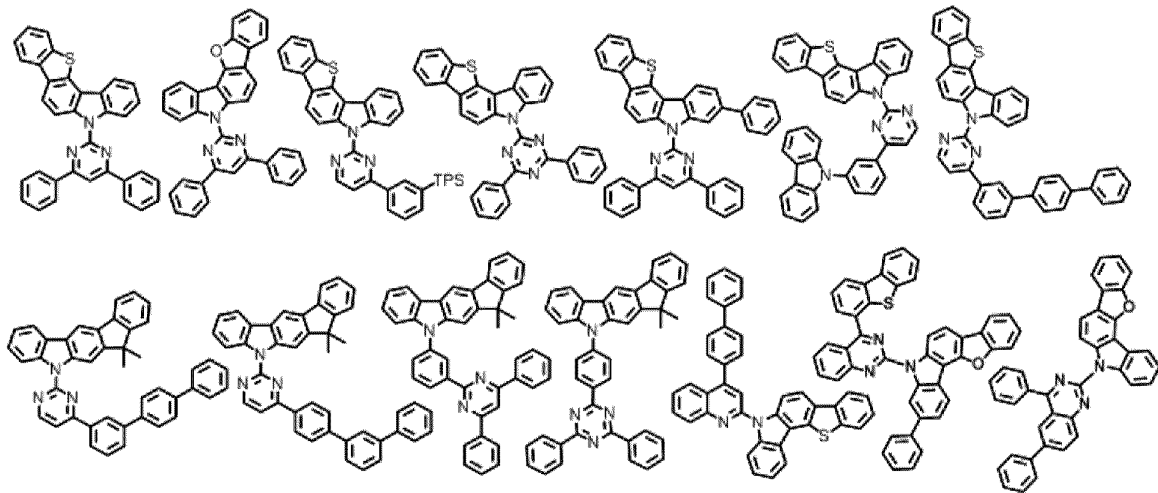
30



40



【化6-3】



10

【0050】

(式中、TPSは、トリフェニルシリルを表す)。

【0051】

本開示の有機電界発光デバイスのドーパントは、好ましくは、少なくとも1つのリン光性ドーパントである。本開示の有機電界発光デバイスのリン光性ドーパントは、限定されるものではないが、好ましくは、イリジウム(Ir)、オスミウム(Os)、銅(Cu)、または白金(Pt)の金属化錯体化合物から選択され得、より好ましくは、イリジウム(Ir)、オスミウム(Os)、銅(Cu)、または白金(Pt)のオルト-金属化錯体化合物から選択され得、さらにより好ましくは、オルト-金属化イリジウム錯体化合物であり得る。

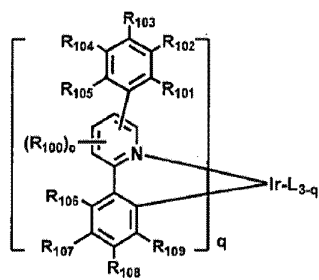
20

【0052】

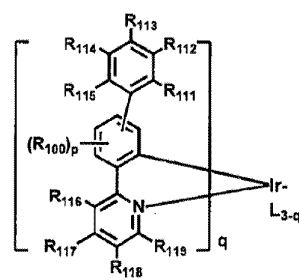
リン光性ドーパントは、好ましくは、以下の式9~11によって表される化合物からなる群から選択され得る。

【0053】

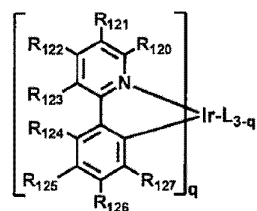
【化7】



(9)



(10)



(11)

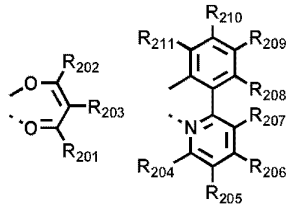
40

【0054】

式中、Lは、以下の構造から選択される：

【0055】

【化 8】



【 0 0 5 6 】

R_{100} は、水素または置換もしくは非置換 (C1 - C30) アルキルを表し、 $R_{101} \sim R_{109}$ 及び $R_{111} \sim R_{123}$ は、それぞれ独立して、水素、重水素、ハロゲン、非置換もしくはハロゲンで置換された (C1 - C30) アルキル、シアノ、置換もしくは非置換 (C1 - C30) アルコキシ、または置換もしくは非置換 (C3 - C30) シクロアルキルを表すか、あるいは $R_{120} \sim R_{123}$ は、隣接する置換基 (複数可) と連結して、縮合環、例えば、キノリンを形成してもよく、 $R_{124} \sim R_{127}$ は、それぞれ独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換もしくは非置換 (C1 - C30) アルキル、または置換もしくは非置換 (C6 - C30) アリールを表し、 $R_{124} \sim R_{127}$ がアリールである場合、それらは、隣接する置換基 (複数可) と連結して、縮合環、例えば、フルオレン、ベンゾフラン、またはベンゾチオフェンを形成してもよく、 $R_{201} \sim R_{211}$ は、それぞれ独立して、水素、重水素、ハロゲン、非置換もしくはハロゲンで置換された (C1 - C30) アルキル、または置換もしくは非置換 (C6 - C30) アリールを表すか、あるいは $R_{208} \sim R_{211}$ は、隣接する置換基 (複数可) と連結して、置換もしくは非置換 (3 ~ 30員) の単環式もしくは多環式、脂環式、または芳香族もしくはヘテロ芳香族の環、例えば、フルオレン、ジベンゾチオフェン、またはジベンゾフランを形成してもよく、 o 及び p は、それぞれ独立して、1 ~ 3 の整数を表し、 o または p が 2 以上の整数である場合、 R_{100} のそれぞれは、同じかまたは異なってもよく、 q は、1 ~ 3 の整数を表す。

【 0 0 5 7 】

具体的には、リン光性ドーパント材料は、次のものを含む。

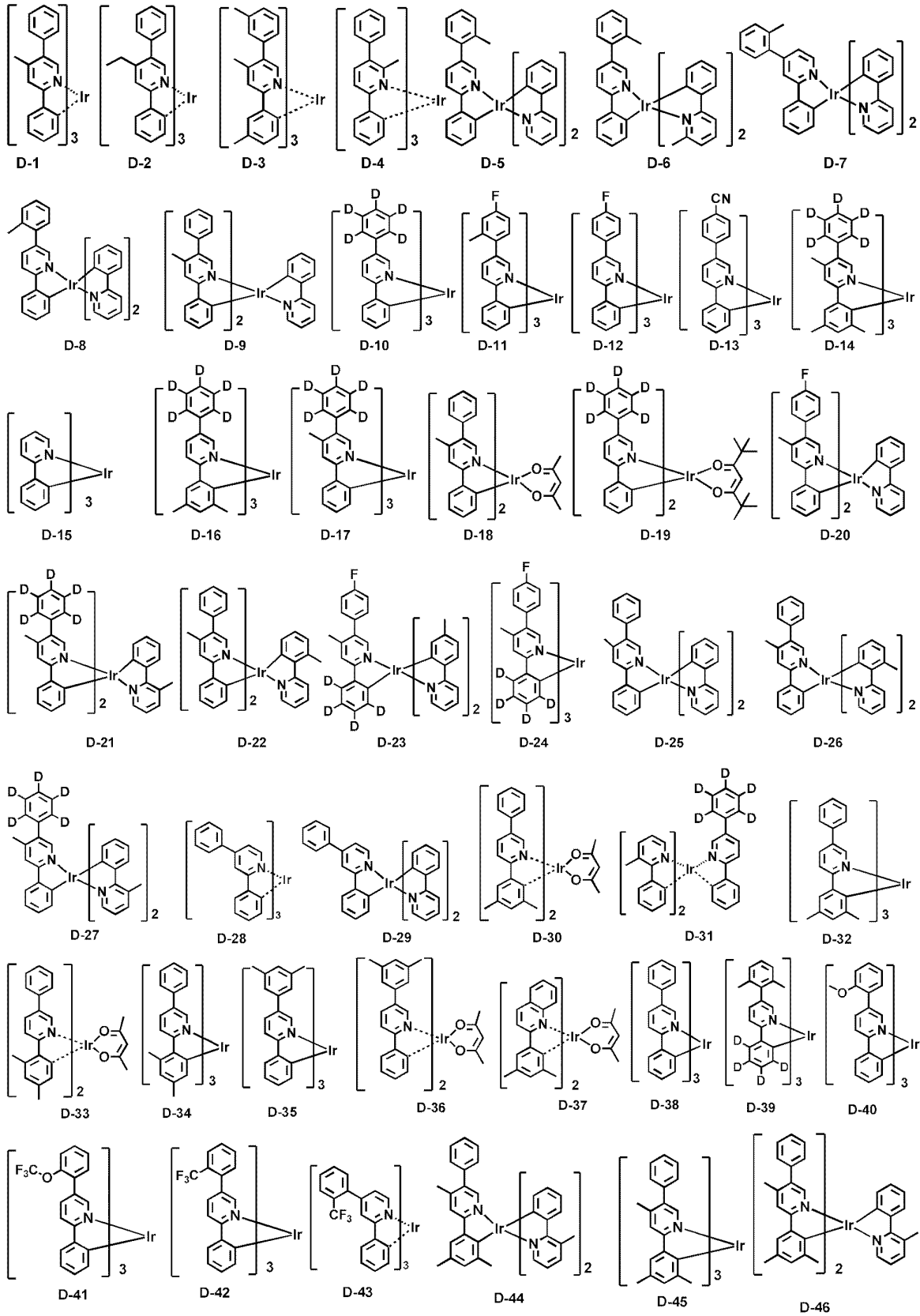
【 0 0 5 8 】

10

20

30

【化9-1】



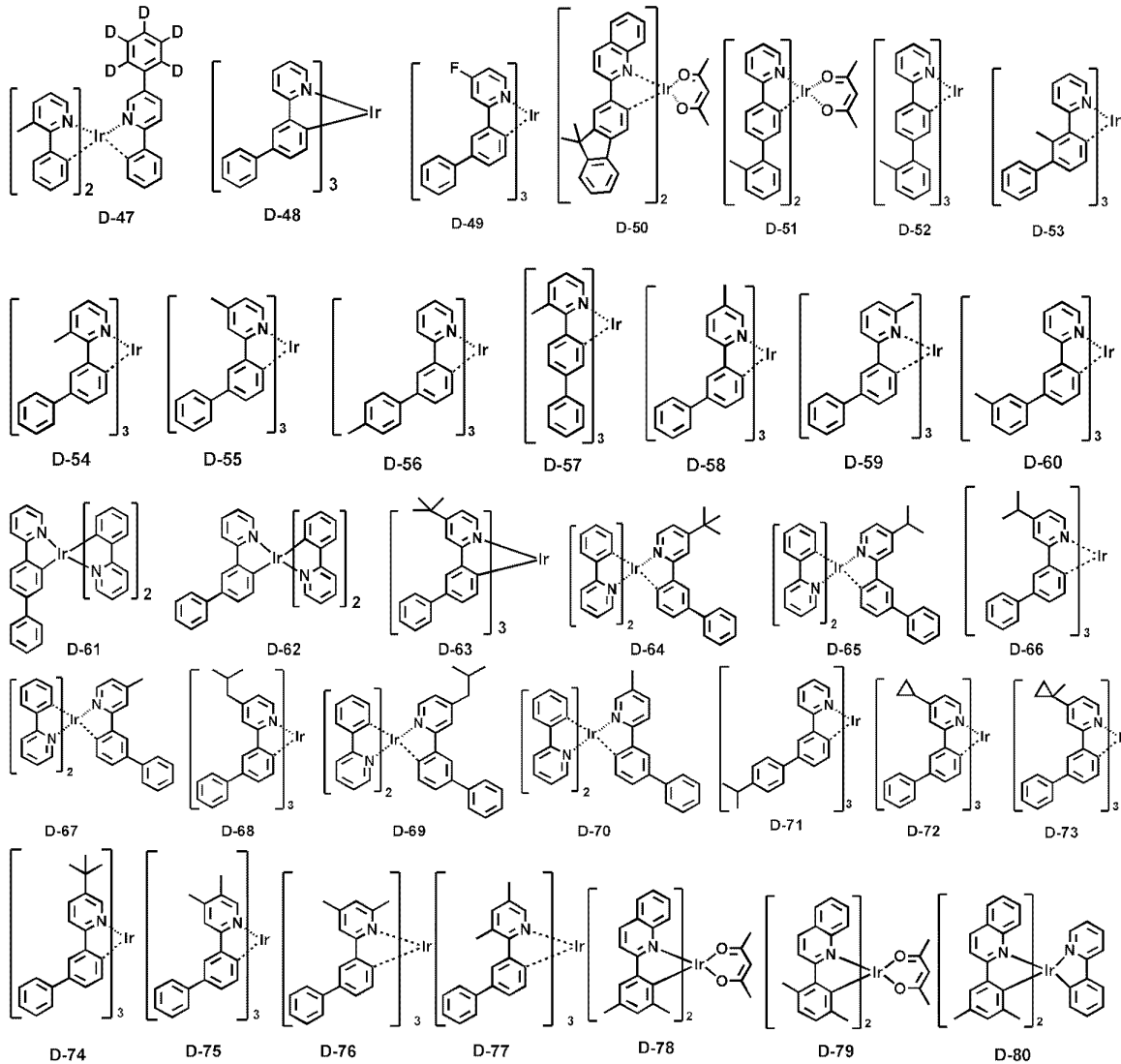
10

20

30

40

【化 9 - 2】



10

20

30

【0060】

本開示のさらなる態様によると、有機電界発光デバイスを作製するための混合物または組成物が、提供される。この混合物または組成物は、本開示の化合物を含む。この混合物または組成物は、有機電界発光デバイスの発光層または正孔輸送層を作製するための混合物または組成物であり得る。この混合物または組成物は、本開示の化合物に加えて、有機電界発光デバイスに含まれている従来の化合物（複数可）をさらに含み得る。

【0061】

本開示の有機電界発光デバイスは、第1の電極、第2の電極、及び第1の電極と第2の電極との間に配置される少なくとも1つの有機層を備え得る。有機層は発光層を含み得、これは、本開示の有機電界発光デバイスを調製するための混合物または組成物を含み得る。

40

【0062】

本開示の有機電界発光デバイスは、有機層中に式1の化合物を含む。本開示の有機電界発光デバイスは、アリアルアミン系化合物及びスチリルアリアルアミン系化合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物をさらに含み得る。

【0063】

本開示の有機電界発光デバイスにおいて、有機層は、式1の化合物に加えて、周期表の第1族の金属、第2族の金属、第4周期の遷移金属、第5周期の遷移金属、ランタニド、及びd軌道遷移元素の有機金属からなる群から選択される少なくとも1つの金属、または

50

その金属を含む少なくとも1つの錯体化合物をさらに含み得る。

【0064】

加えて、本開示の有機電界発光デバイスは、本開示の化合物の他に、当該技術分野で既知の青色電界発光化合物、赤色電界発光化合物、または緑色電界発光化合物を含む、少なくとも1つの発光層をさらに含むことによって、白色光を放出し得る。必要であれば、それは、橙色発光層または黄色発光層をさらに含んでもよい。

【0065】

本開示の有機電界発光デバイスにおいて、カルコゲニド層、金属ハロゲン化物層、及び金属酸化物層から選択される少なくとも1つの層（以降、「表面層」）が、一方または両方の電極（複数可）の内部表面（複数可）に設置され得る。具体的には、シリコンまたはアルミニウムのカルコゲニド（酸化物を含む）層は、好ましくは、電界発光媒体層のアノード表面に設置され、金属ハロゲン化物層及び金属酸化物層は、好ましくは、電界発光媒体層のカソード表面に設置される。そのような表面層は、有機電界発光デバイスに操作の安定性を提供する。好ましくは、カルコゲニドは、 SiO_x ($1 < x < 2$)、 AlO_x ($1 < x < 1.5$)、 $SiON$ 、 $SiAlON$ 等を含み、金属ハロゲン化物層は、 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、希土類金属フッ化物等を含み、金属酸化物は、 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等を含む。

【0066】

本開示の有機電界発光デバイスにおいて、電子輸送化合物と還元性ドーパントとの混合領域、または正孔輸送化合物と酸化性ドーパントとの混合領域が、1対の電極の少なくとも1つの表面上に設置され得る。この場合、電子輸送化合物が還元されてアニオンとなり、それによって、混合領域から電界発光媒体に電子を注入及び輸送するのがより容易となる。さらに、正孔輸送化合物が酸化されてカチオンとなり、それによって、混合領域から電界発光媒体に正孔を注入及び輸送するのがより容易となる。好ましくは、酸化性ドーパントには、様々なルイス酸及び受容体化合物が含まれ、還元性ドーパントには、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、希土類金属、及びこれらの混合物が含まれる。還元性ドーパント層は、2つ以上の発光層を有し、白色光を発光する、電界発光デバイスを作製するために、電荷発生層として用いられ得る。

【0067】

本開示の有機電界発光デバイスの各層を形成するためには、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ及びイオンプレーティング法等の乾式成膜法、またはインクジェット印刷、ノズル印刷、スロットコーティング、スピンドコーティング、ディップコーティング、及びフローコーティング法等の湿式成膜法が使用され得る。

【0068】

湿式成膜法を用いる場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の任意の好適な溶媒中に溶解または拡散させることによって、薄層が形成され得る。溶媒は、各層を形成する材料が溶解または拡散され得、かつ成膜能力に何の問題もない、任意の溶媒であり得る。

【0069】

これより、本開示の化合物、本化合物の調製方法、デバイスの発光特性を、以下の実施例を参照して詳細に説明する、

【0070】

実施例1：化合物C-3の調製

【0071】

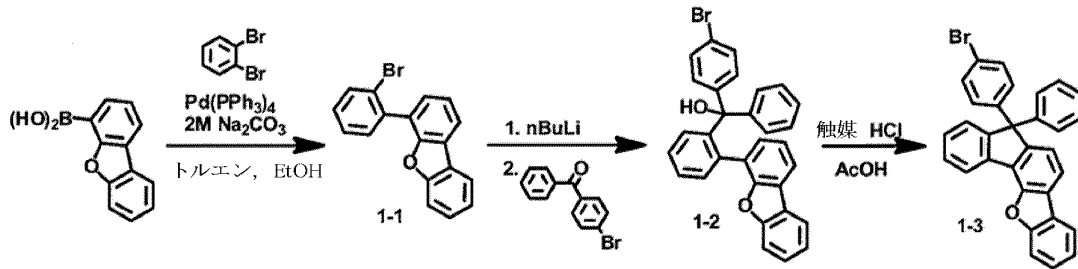
10

20

30

40

【化10】



【0072】

化合物1-1の調製

1,2-ジブロモベンゼン31g(130mmol)、4-ジベンゾフランボロン酸25g(120mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム[Pd(PPh₃)₄]4.1g(3.54mmol)、炭酸ナトリウム31g(295mmol)、トルエン600mL、及びエタノール150mLを反応容器に導入した後、蒸留水150mLをそこに添加した。混合物を120で6時間攪拌した。反応が完了した後、混合物を蒸留水で洗浄し、酢酸エチルで抽出した。抽出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、回転式蒸発器によって溶媒をそこから除去した。生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製して、化合物1-1(22g、59%)を得た。

【0073】

化合物1-2及び1-3の調製

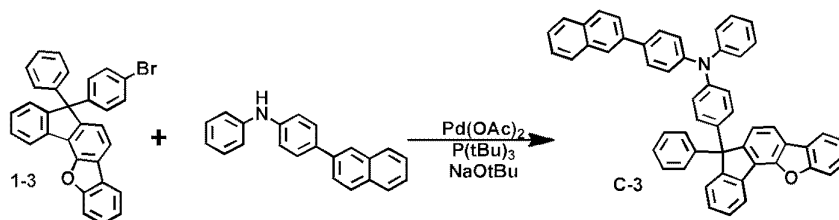
22g(69mmol)の化合物1-1及びテトラヒドロフラン250mLを反応容器に導入した後、混合物を窒素雰囲気下で-78まで冷却し、次いで、n-ブチルリチウム33mL(2.5M、83mmol)をゆっくりとそこに滴下させた。混合物を-78で2時間攪拌し、次いで、テトラヒドロフラン250mL中に溶解させた4-プロモベンゾフェンをゆっくりとそこに滴下させた。滴下後に、混合物をゆっくりと室温に温め、次いで、30分間さらに攪拌した。塩化アンモニウム水溶液を反応混合物に添加して反応を終了させた後、混合物を酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、次いで、回転式蒸発器によって溶媒を除去して、化合物1-2を得た。得られた化合物1-2に酢酸700mL及びHCl0.5mLを添加した後、混合物を120で一晩攪拌した。回転式蒸発器によって溶媒を除去した後、生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製して、化合物1-3(22g、65%)を得た。

【0074】

化合物C-3の調製

【0075】

【化11】



【0076】

8g(16.41mmol)の化合物1-3、4-(ナフタレン-2-イル)-N-フェニルアニリン4.8g(16.41mmol)、酢酸パラジウム(II)[Pd(OAc)₂]0.15g(0.66mmol)、トリ-t-ブチルホスフィン[P(tBu)₃]0.8mL(50%、1.64mmol)、ナトリウムtert-ブトキシド(NaOtBu)2.4g(24.62mmol)、及びo-キシレン80mLを反応容器に導入した後、混合物を2時間還流下においた。反応混合物を室温に冷却した後、濾過した。

10

20

30

40

50

得られた固体を塩化メチレン（MC）で洗浄した。濾液を減圧下で蒸留し、カラムクロマトグラフィーによって精製して、化合物C-3（5.9 g、51%）を得た。

【0077】

実施例2：化合物C-1の調製

6 g（12.31 mmol）の化合物1-3、ジ（[1,1'-ビフェニル]-4-イル）アミン4 g（12.31 mmol）、酢酸パラジウム（II）0.11 g（0.50 mmol）、トリ-*t*-ブチルホスフィン0.5 mL（50%、1.00 mmol）、ナトリウム *tert*-ブトキシド1.8 g（18.47 mmol）、及び *o*-キシレン62 mLを反応容器に導入した後、混合物を2時間還流下においた。反応混合物を室温に冷却した後、濾過した。得られた固体を塩化メチレン（MC）で洗浄した。濾液を減圧下で蒸留し、カラムクロマトグラフィーによって精製して、化合物（1.7 g、19%）を得た。

10

【0078】

実施例3：化合物C-25の調製

7 g（14.36 mmol）の化合物1-3、4-（[1,1'-ビフェニル]-4-イル（フェニル）アミノ）ボロン酸6.3 g（17.23 mmol）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム0.5 g（0.43 mmol）、炭酸ナトリウム3.8 g（35.90 mmol）、トルエン72 mL、及びエタノール18 mLを反応容器に導入した後、蒸留水18 mLをそこに添加した。混合物を120 で6時間攪拌した。反応が完了した後、混合物を蒸留水で洗浄し、酢酸エチルで抽出した。抽出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。回転式蒸発器によって溶媒を除去した後、生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製して、化合物C-25（25.2 g、50%）を得た。

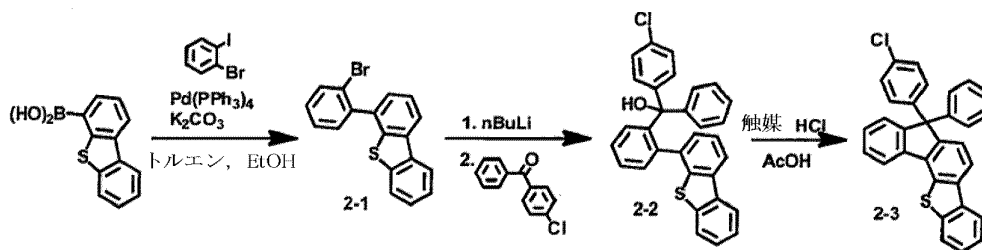
20

【0079】

実施例4：化合物C-38の調製

【0080】

【化12】



30

【0081】

化合物2-1の調製

ジベンゾ[*b*, *d*]チオフェン-4-イルボロン酸30 g（132 mmol）、1-ブロモ-2-ヨードベンゼン74 g（263 mmol）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム7.6 g（6.5 mmol）、炭酸カリウム36.3 g（263 mmol）、トルエン900 mL、及びエタノール130 mLを反応容器に導入した後、混合物を120 で12時間攪拌した。反応混合物を室温に冷却した後、冷却した混合物を酢酸エチルで希釈し、蒸留水で洗浄し、次いで、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。回転式蒸発器によって溶媒を除去した後、生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製して、化合物2-1（29 g、56%）を得た。

40

【0082】

化合物2-2の調製

29.2 g（86.1 mmol）の化合物2-1をテトラヒドロフラン500 mL中に溶解させた後、*n*-ブチルリチウム51.6 mL（ヘキサン中、2.5 M）を-78 でゆっくりとそこに添加した。1時間後に、テトラヒドロフラン100 mL中に溶解させた（4-クロロフェニル）（フェニル）メタノン22.4 g（103 mmol）をゆっくり

50

と混合物に添加した。混合物を室温に温めた後、12時間攪拌した。反応が完了した後、混合物を蒸留水で洗浄し、酢酸エチルで抽出し、次いで、硫酸マグネシウムで乾燥させた。回転式蒸発器によって溶媒を除去した後、生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製して、化合物2-2(28g、68%)を得た。

【0083】

化合物2-3の調製

28g(58.7mmol)の化合物2-2、塩酸0.24mL(2.93mmol)、及び酢酸600mLを反応容器に導入した後、混合物を130で12時間攪拌した。反応が完了した後、混合物を塩化メチレンで抽出し、次いで、硫酸マグネシウムで乾燥させた。回転式蒸発器によって溶媒を除去した後、生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製して、化合物2-3(13g、48%)を得た。

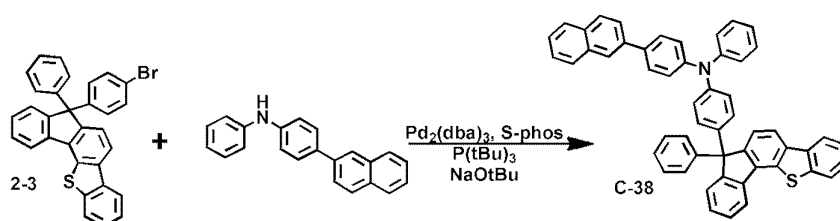
10

【0084】

化合物C-38の調製

【0085】

【化13】



20

【0086】

7g(15.2mmol)の化合物2-3、4-(ナフタレン-2-イル)-N-フェニルアニリン4.9g(16.8mmol)、トリス(ジベンジリンデンアセトン(dibenzylideneacetone))ジパラジウム(0)[Pd₂(dba)₃]0.7g(7.6mmol)、S-Phos(2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル)0.75g(1.83mmol)、ナトリウムtert-ブトキシド3.66g(38.1mmol)、及びo-キシレン100mLを反応容器に導入した後、混合物を180で1時間攪拌し、次いで、室温に冷却した。冷却した混合物を酢酸エチルで希釈し、水で数回洗浄し、次いで、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。回転式蒸発器によって溶媒を除去した後、生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製して、化合物C-38(1.8g、16%)を得た。

30

【0087】

実施例5：化合物C-36の調製

6g(13.1mmol)の化合物2-3、ジ([1,1'-ビフェニル]-4-イル)アミン4.62g(14.4mmol)、トリス(ジベンジリンデンアセトン)ジパラジウム(0)0.6g(0.65mmol)、S-Phos0.64g(1.57mmol)、ナトリウムtert-ブトキシド3.14g(32.7mmol)、及びo-キシレン90mLを反応容器に導入した後、混合物を180で1時間攪拌し、次いで、室温に冷却した。冷却した混合物を酢酸エチルで希釈し、蒸留水で洗浄し、次いで、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。回転式蒸発器によって溶媒を除去した後、生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製して、化合物C-36(3.0g、31%)を得た。

40

【0088】

実施例6：化合物C-11の調製

7.3g(15.07mmol)の化合物1-3、9,9-ジメチル-N-フェニル-9H-フルオレン-2-アミン4.3g(15.07mmol)、酢酸パラジウム(II)0.13g(0.60mmol)、トリ-t-ブチルホスフィン0.7mL(50%、1.51mmol)、ナトリウムtert-ブトキシド2.2g(22.61mmol)、及びo-キシレン75mLを反応容器に導入した後、混合物を2時間還流下においた。

50

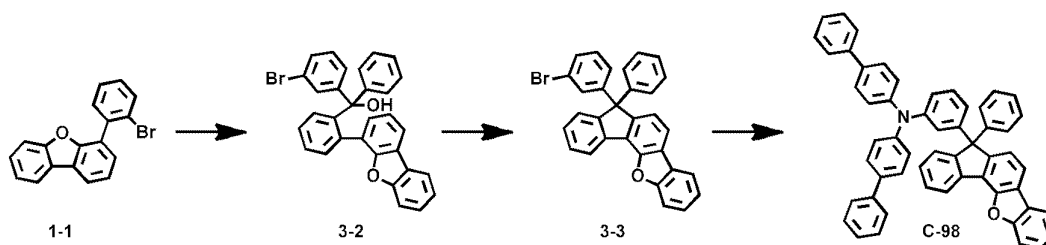
反応混合物を室温に冷却した後、濾過した。得られた固体を塩化メチレンで洗浄した。濾液を減圧下で蒸留し、次いで、カラムクロマトグラフィーによって精製して、化合物 C - 11 (4 g、38%) を得た。

【0089】

実施例 7：化合物 C - 98 の調製

【0090】

【化14】



10

【0091】

化合物 3 - 3 の調製

化合物 1 - 1 (10 g、30.9 mmol) 及びテトラヒドロフラン 125 mL を反応容器に導入した後、混合物を窒素雰囲気下で -78 に冷却し、次いで、*n*-ブチルリチウム 13 mL (2.5 M、34.0 mmol) をゆっくりとそこに滴下させた。混合物を -78 で 1 時間攪拌し、テトラヒドロフラン 40 mL 中に溶解させた 3 - プロモベンゾフェノン (8.4 g、32.4 mmol) をゆっくりとそこに滴下させた。滴下後に、混合物をゆっくりと室温に温め、次いで、16 時間さらに攪拌した。塩化アンモニウム水溶液を反応混合物に添加して反応を終了させた後、混合物を酢酸エチルで抽出した。抽出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、次いで、回転式蒸発器によって溶媒をそこから除去して、化合物 3 - 2 を得た。得られた化合物 3 - 2 に酢酸 200 mL 及び HCl 0.3 mL を添加した後、混合物を 120 で一晩攪拌した。回転式蒸発器によって溶媒を除去した後、生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製して、化合物 3 - 3 (12 g、80%) を得た。

20

【0092】

化合物 C - 98 の調製

化合物 1 - 3 (5.5 g、11.2 mmol)、ビスピフェニルアミン (3.6 g、11.2 mmol)、酢酸パラジウム (0.1 g、0.45 mmol)、*S*-Phos (0.4 g、1.12 mmol)、ナトリウム *tert*-ブトキシド (2.7 g、28.2 mmol)、及びトルエン 60 mL を反応容器に導入した後、混合物を 1 時間還流下においた。反応が完了した後、混合物を蒸留水で洗浄し、次いで、塩化メチレン (MC) で抽出した。抽出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。回転式蒸発器によって溶媒を除去した後、生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製して、化合物 C - 98 (7 g、86%) を得た。

30

【0093】

実施例 1 ~ 7 で調製した化合物の物理的特性を、以下の表 1 に示す。

【0094】

40

【表 1】

[表 1]

化合物	UV	PL	融点 (°C)	MS/EIMS	
	(トルエン中) (nm)	(トルエン中) (nm)		実測値	計算値
C-3	386	405	258	701.85	701.27
C-1	384	397	240	727.89	707.29
C-25	378	397	161	727.89	727.29
C-38	380	405	289	718.25	717.25
C-36	374	393	242	744.26	743.26
C-11	378	389	153	691.86	691.29
C-98	360	392	282	727.89	727.29

【0095】

[デバイス実施例 1] 本開示の化合物を使用した OLED

本開示の化合物を使用して、OLEDを次のように製造した。有機発光ダイオード(OLED)用のガラス基板上の透明電極インジウムスズ酸化物(ITO)薄膜(10 /sq)(Geomatec)を、アセトン及びイソプロパノールでの超音波洗浄に供した後、イソプロパノール中で保管した。ITO基板を、次いで、真空蒸着装置の基板ホルダに載置した。N¹, N^{1'} - ([1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジイル)ビス(N¹ - (ナフタレン - 1 - イル) - N⁴, N⁴ - ジフェニルベンゼン - 1, 4 - ジアミン)を、該真空蒸着装置のセルに導入し、次いで、該装置のチャンバ内の圧力を10⁻⁶トルに制御した。その後、電流をセルに印加して上述の導入材料を蒸発させ、それによってITO基板上に60nmの厚さを有する正孔注入層を形成した。次いで、化合物C-25を該真空蒸着装置の別のセルに導入し、電流をセルに印加することによって蒸発させ、それによって、正孔注入層上に20nmの厚さを有する正孔輸送層を形成した。その後、化合物H-1をホスト材料として真空蒸着装置の1つのセルに導入し、化合物D-1をドーパントとして別のセルに導入した。2つの材料を異なる速度で蒸発させた結果、ドーパントがホスト及びドーパントの送料に基づいて15重量%のドーピング量で蒸着されて、正孔輸送層上に30nmの厚さを有する発光層が形成された。

【0096】

2 - (4 - (9, 10 - ジ(ナフタレン - 2 - イル)アントラセン - 2 - イル)フェニル) - 1 - フェニル - 1H - ベンゾ[d]イミダゾールを、次いで、1つのセルに導入し、キノリン酸リチウムを別のセルに導入した。2つの材料を同じ速度で蒸発させた結果、それらは、それぞれが50重量%のドーピング量で蒸着されて、発光層上に30nmの厚さを有する電子輸送層が形成された。キノリン酸リチウムを電子輸送層上に2nmの厚さを有する電子注入層として蒸着させた後、150nmの厚さを有するAlカソードを、次いで、別の真空蒸着装置によって電子注入層上に蒸着させた。このように、OLEDを製造した。OLEDを製造するために使用したすべての材料は、10⁻⁶トルでの真空昇華によって精製したものであった。製造したOLEDは、1,300cd/m²の輝度及び2.7mA/cm²の電流密度を有する緑色の発光を示した。

【0097】

[デバイス実施例 2] 本開示の化合物を使用した OLED

化合物C-1を使用して20nmの厚さを有する正孔輸送層を形成したことを除き、デバイス実施例 1と同じ方式でOLEDを製造し、化合物H-2をホスト材料として、化合物D-78をドーパントとして、それぞれ、真空蒸着装置の2つのセルに導入した後、2つの材料を異なる速度で蒸発させた結果、ドーパントがホスト及びドーパントの送料に基

10

20

30

40

50

づいて3重量%のドーピング量で蒸着されて、正孔輸送層上に30nmの厚さを有する発光層が形成された。製造したOLEDは、1,500cd/m²の輝度及び10.2mA/cm²の電流密度を有する赤色の発光を示した。

【0098】

[デバイス実施例3]本開示の化合物を使用したOLED

化合物C-3を使用して正孔輸送層を形成し、以下の表に示される化合物H-3及び化合物D-3を、それぞれ、ホスト材料及びドーパントとして使用したことを除き、デバイス実施例1と同じ方式でOLEDを製造した。製造したOLEDは、900cd/m²の輝度及び17.3mA/cm²の電流密度を有する青色の発光を示した。

【0099】

[デバイス実施例4]本開示の化合物を使用したOLED

化合物C-36を使用して20nmの厚さを有する正孔輸送膜を形成したことを除き、デバイス実施例1と同じ方式でOLEDを製造した。製造したOLEDは、800cd/m²の輝度及び1.7mA/cm²の電流密度を有する緑色の発光を示した。

【0100】

[デバイス実施例5]本開示の化合物を使用したOLED

化合物C-98を使用して20nmの厚さを有する正孔輸送膜を形成したことを除き、デバイス実施例1と同じ方式でOLEDを製造した。製造したOLEDは、1,100cd/m²の輝度及び2.3mA/cm²の電流密度を有する緑色の発光を示した。

【0101】

[デバイス実施例6]本開示の化合物を使用したOLED

化合物C-11を使用して20nmの厚さを有する正孔輸送層を形成したことを除き、デバイス実施例2と同じ方式でOLEDを製造した。製造したOLEDは、1,000cd/m²の輝度及び6.3mA/cm²の電流密度を有する赤色の発光を示した。

【0102】

[デバイス比較例1]従来の化合物を使用したOLED

N,N'-ジ(4-ピフェニル)-N,N'-ジ(4-ピフェニル)-4,4'-ジアミノピフェニルを使用して20nmの厚さを有する正孔輸送層を形成したことを除き、デバイス実施例1と同じ方式でOLEDを製造した。製造したOLEDは、10,000cd/m²の輝度及び26.5mA/cm²の電流密度を有する緑色の発光を示した。

【0103】

[デバイス比較例2]従来の化合物を使用したOLED

N,N'-ジ(4-ピフェニル)-N,N'-ジ(4-ピフェニル)-4,4'-ジアミノピフェニルを使用して20nmの厚さを有する正孔輸送層を形成したことを除き、デバイス実施例3と同じ方式でOLEDを製造した。製造したOLEDは、4,000cd/m²の輝度及び108.1mA/cm²の電流密度を有する青色の発光を示した。

【0104】

[デバイス比較例3]従来の化合物を使用したOLED

N,N'-ジ(4-ピフェニル)-N,N'-ジ(4-ピフェニル)-4,4'-ジアミノピフェニルを使用して20nmの厚さを有する正孔輸送層を形成したことを除き、デバイス実施例2と同じ方式でOLEDを製造した。製造したOLEDは、8,000cd/m²の輝度及び102.6mA/cm²の電流密度を有する赤色の発光を示した。

【0105】

[デバイス比較例4]従来の化合物を使用したOLED

N,N-ジ([1,1'-ピフェニル]-4-イル)-7,7-ジメチル-7H-フルオレノ[4,3-b]ベンゾフラン-9-アミン(HT-1)を使用して20nmの厚さを有する正孔輸送層を形成したことを除き、デバイス実施例1と同じ方式でOLEDを製造した。製造したOLEDは、7,000cd/m²の輝度及び17.2mA/cm²の電流密度を有する緑色の発光を示した。

【0106】

10

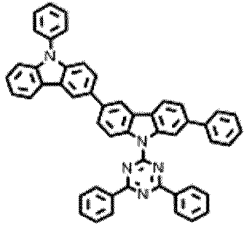
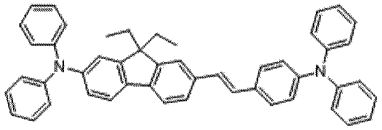
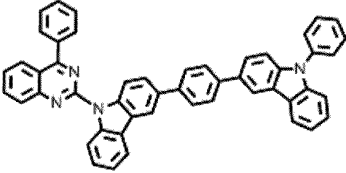
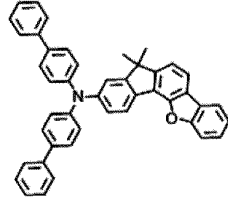
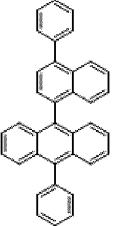
20

30

40

50

【表 2】

H-1		D-3	
H-2		HT-1	
H-3			

10

20

【0107】

デバイス実施例によって確認されるように、本開示の有機電界発光化合物は、従来の化合物よりも良好な発光特徴を有する。本開示の有機電界発光デバイスは、本開示の有機電界発光化合物を使用することにより優れた発光効率、特に電流効率及び電力効率、ならびに寿命を示す。

フロントページの続き

- (72)発明者 チ - シク・キム
大韓民国 445 - 752 キョンギ - ド ファソン - シ ドンタンバンソク - ロ 71 441
- 1201
- (72)発明者 ヒー - チュン・アン
大韓民国 443 - 400 ギョンギ - ド スウォン - シ ヨントン - ク ヨントン - ロ 174
ベオン - ギル 62
- (72)発明者 スー - ジン・ヤン
大韓民国 445 - 794 キョンギ - ド ファソン - シ ドンタンサブソク - ロ 95 811
- 1101
- (72)発明者 ドウ - ヒョン・ムン
大韓民国 445 - 768 キョンギ - ド ファソン - シ ピョンジヨム 3 - ロ 117 90
6 - 1304
- (72)発明者 ジ - ソン・ジュン
大韓民国 443 - 390 キョンギ - ド スウォン - シ ヨントン - ク 1483 ベオン - ギ
ル デヨン - ダエロ 97
- (72)発明者 ヨン - ジュン・チョ
大韓民国 463 - 400 キョンギ - ド ソンナム - シ プンダン - グ パンギョ - ロ 393
204 - 701
- (72)発明者 テ - ジン・リー
大韓民国 462 - 827 ギョンギ - ド ソンナム - シ ジュンラン - グ 1148 ベオン -
ギル ソンナム - ダエロ 10 - 1

審査官 岩井 好子

- (56)参考文献 韓国公開特許第10 - 2013 - 0078439 (KR, A)
特開2011 - 006405 (JP, A)
米国特許出願公開第2012 / 0112174 (US, A1)
米国特許第09978950 (US, B2)
韓国公開特許第10 - 2015 - 0034612 (KR, A)
米国特許出願公開第2014 / 0332787 (US, A1)
特開2012 - 028548 (JP, A)
特表2012 - 515733 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51 / 50
C09K 11 / 06
CAplus / REGISTRY (STN)

专利名称(译)	新型有机电致发光化合物和包含其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP6525382B2	公开(公告)日	2019-06-05
申请号	JP2016545685	申请日	2014-09-26
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司韩国		
当前申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司韩国		
[标]发明人	キョンジュリー チシクキム ヒーチュンアン スージンヤン ドウヒョンムン ジソンジュン ヨンジュンチョ テジンリー		
发明人	キョン・ジュ・リー チ・シク・キム ヒー・チュン・アン スー・ジン・ヤン ドウ・ヒョン・ムン ジ・ソン・ジュン ヨン・ジュン・チョ テ・ジン・リー		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0059 C07D209/94 C07D215/12 C07D239/74 C07D307/91 C07D333/76 C07D405/04 C07D405/12 C07D409/04 C07D409/10 C07D409/12 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5056		
FI分类号	H05B33/22.D C09K11/06.690 H05B33/14.A		
审查员(译)	岩井良子		
优先权	1020130114402 2013-09-26 KR		
其他公开文献	JP2016538731A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本公开涉及新型有机电致发光化合物和包含该化合物的有机电致发光器件。本发明的有机电致发光化合物具有优异的空穴传输能力，因此可用于空穴传输层。包含本公开的有机电致发光化合物可以提供表现出改善的电流效率，改善的功率效率和长寿命的有机电致发光器件。【选择图表】无

(45) 発行日 令和1年6月5日(2019.6.5)

(24) 登録日 令和1年5月17日(2019.5.17)

(5) Int. Cl.			F I			
	H O I L	51/50	(2006.01)	H O 5 B	33/22	D
	C O 9 K	11/06	(2006.01)	C O 9 K	11/06	6 9 0
				H O 5 B	33/14	A

請求項の数 6 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2016-545685 (P2016-545685)	(73) 特許権者	509266480
(86) (22) 出願日	平成26年9月26日(2014.9.26)		ローム・アンド・ハース・エレクトロニク
(65) 公表番号	特表2016-538731 (P2016-538731A)		ク・マテリアルズ・コリア・リミテッド
(43) 公表日	平成28年12月8日(2016.12.8)		大韓民国 331-980 チュンチョン
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/009033		ナムド チョナンシ ソブクク 3
(87) 国際公開番号	W02015/046955		コンダン 1-ロ 56
(87) 国際公開日	平成27年4月2日(2015.4.2)	(74) 代理人	110000589
審査請求日	平成29年9月12日(2017.9.12)		特許業務法人センタ国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	10-2013-0114402	(72) 発明者	キョン・ジュ・リー
(32) 優先日	平成25年9月26日(2013.9.26)		大韓民国 121-773 ソウル マボ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		グ セチャンロ 8-ギル 72 2
			10-1001

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な有機電界発光化合物及びそれを含む有機電界発光デバイス