

(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2013-546171

(P2013-546171A)

(43) 公表日 平成25年12月26日 (2013. 12. 26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12 C	4C050
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 690	4C063
C07D 403/04 (2006.01)	C07D 403/04 CSP	4C071
C07D 403/10 (2006.01)	C07D 403/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-533764 (P2013-533764)	(71) 出願人	509266480
(86) (22) 出願日	平成23年10月11日 (2011. 10. 11)		ローム・アンド・ハース・エレクトロニク・マテリアルズ・コリア・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成25年6月7日 (2013. 6. 7)		大韓民国, 331-980, チュンチョンナムードウ, チョナナンシー, ソブクーク, ペクソクードン, 736
(86) 国際出願番号	PCT/KR2011/007544	(74) 代理人	110000589
(87) 国際公開番号	W02012/050347		特許業務法人センダ国際特許事務所
(87) 国際公開日	平成24年4月19日 (2012. 4. 19)	(72) 発明者	ナ, ホン・ヨプ
(31) 優先権主張番号	10-2010-0099585		大韓民国, ソウル・150-044, ヨンドンポーク, タンサンードン・4ーガ, クムホ・オウリム・アパートメント, ナンバー・103-401
(32) 優先日	平成22年10月13日 (2010. 10. 13)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機電子材料のための新規化合物、およびこれを使用する有機電界発光素子

(57) 【要約】

有機電子材料のための新規化合物、およびこれを使用する有機電界発光素子が提供される。本明細書に開示される有機電子材料のための化合物は、高い電子輸送効率を示し、よって素子を製造する際の結晶化を妨げ、および層の形成も容易にし、よってこの素子の電流特性を向上させる。それにより、向上した電力効率および低下した駆動電圧を有する OLED 素子が製造されうる。

【代表図】なし

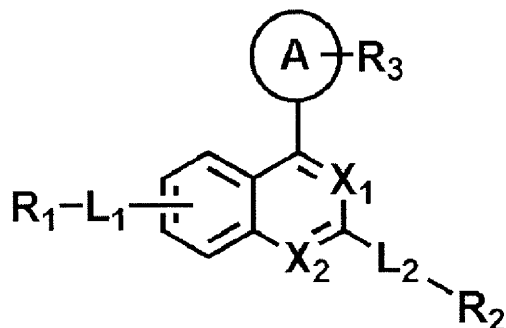
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機電子材料のための下記化学式 1 で表される化合物

【化 1】

〔化学式 1〕



10

(化学式 1 においては、 L_1 および L_2 は独立して単結合、(C6 - C30) アリーレンまたは (C3 - C30) ヘテロアリーレンを表し；

X_1 および X_2 は独立して CR_4 または N を表すが、ただし X_1 および X_2 の両方ともが CR_4 とはならず；

環 A は単環式または多環式 (C6 - C30) 芳香環を表し；

20

$R_1 \sim R_4$ は独立して、水素、重水素、(C1 - C30) アルキル、ハロ (C1 - C30) アルキル、ハロゲン、シアノ、(C3 - C30) シクロアルキル、5 員 ~ 7 員のヘテロシクロアルキル、(C2 - C30) アルケニル、(C2 - C30) アルキニル、(C6 - C30) アリール、(C1 - C30) アルコキシ、(C6 - C30) アリールオキシ、(C3 - C30) ヘテロアリール、(C6 - C30) アリール (C1 - C30) アルキル、(C6 - C30) アリールチオ、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、トリ (C1 - C30) アルキルシリル、ジ (C1 - C30) アルキル (C6 - C30) アリールシリル、トリ (C6 - C30) アリールシリル、ニトロまたはヒドロキシルを表し；

L_1 および L_2 のアリーレンおよびヘテロアリーレン、環 A の芳香環、並びに $R_1 \sim R_4$ のアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールおよびヘテロアリールは独立して、重水素、(C1 - C30) アルキル、ハロ (C1 - C30) アルキル、ハロゲン、シアノ、(C3 - C30) シクロアルキル、5 員 ~ 7 員のヘテロシクロアルキル、(C2 - C30) アルケニル、(C2 - C30) アルキニル、(C6 - C30) アリール、(C1 - C30) アルコキシ、(C6 - C30) アリールオキシ、(C3 - C30) ヘテロアリール、(C1 - C30) アルキル置換 (C3 - C30) ヘテロアリール、(C6 - C30) アリール置換 (C3 - C30) ヘテロアリール、(C6 - C30) アリール (C1 - C30) アルキル、(C6 - C30) アリールチオ、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、トリ (C1 - C30) アルキルシリル、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、トリ (C6 - C30) アリールシリル、ニトロおよびヒドロキシルからなる群から選択される 1 以上でさらに置換されていてよく；

30

40

前記ヘテロアリーレン、ヘテロシクロアルキルおよびヘテロアリールは B、N、O、S、P (= O)、Si および P からなる群から選択される 1 以上のヘテロ原子を含み；並びに

ただし、 $R_2 - L_2 - *$ が水素である場合を除く)。

【請求項 2】

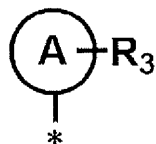
L_1 および L_2 が独立して単結合、(C6 - C30) アリーレンまたは (C3 - C30) ヘテロアリーレンを表し； X_1 および X_2 が独立して CR_4 または N を表すが、ただし

50

X_1 および X_2 の両方ともが CR_4 とはならず；環 A が単環式または多環式（C6 - C30）芳香環を表し； $R_1 \sim R_4$ が独立して、水素、重水素、（C6 - C30）アリール、または（C3 - C30）ヘテロアリールを表し； L_1 および L_2 のアリーレンおよびヘテロアリーレン、環 A の芳香環、並びに $R_1 \sim R_4$ のアリールおよびヘテロアリールが独立して、重水素、（C1 - C30）アルキル、ハロ（C1 - C30）アルキル、（C6 - C30）アリール、（C3 - C30）ヘテロアリール、（C1 - C30）アルキル置換（C3 - C30）ヘテロアリール、（C6 - C30）アリール置換（C3 - C30）ヘテロアリール、および（C6 - C30）アリール（C1 - C30）アルキルからなる群から選択される 1 以上でさらに置換されていてよい、請求項 1 の有機電子材料のための化合物。

【請求項 3】

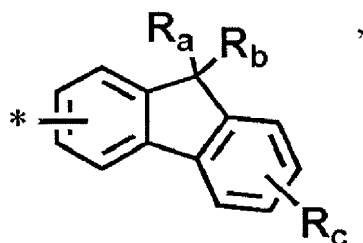
【化 2】



10

が

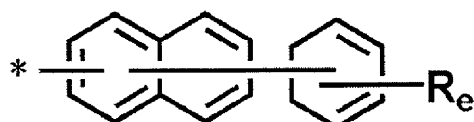
【化 3】



20



または



30

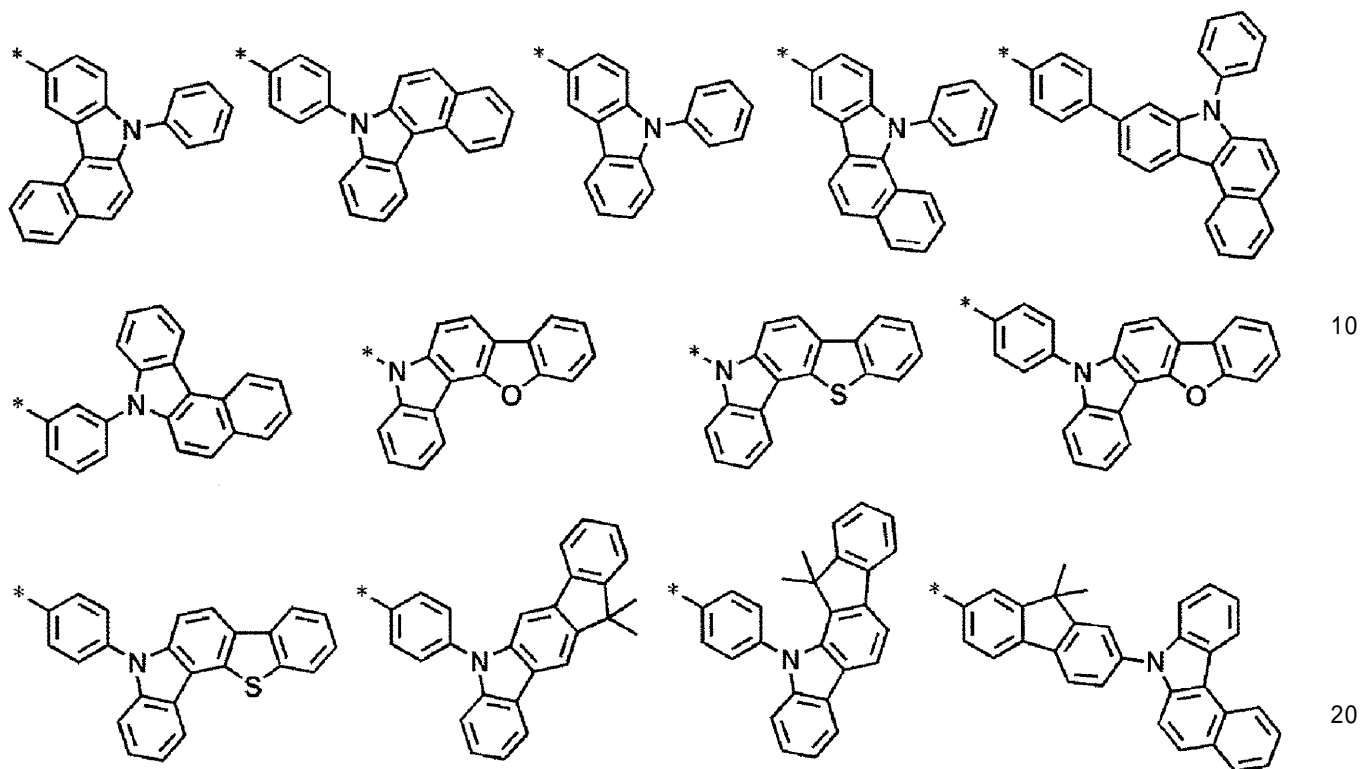
であり；

R_a および R_b が独立して、（C1 - C7）アルキルまたは（C6 - C12）アリールを表し；

$R_c \sim R_e$ が独立して、水素、重水素、（C1 - C30）アルキル、ハロ（C1 - C30）アルキル、（C6 - C30）アリール、（C3 - C30）ヘテロアリール、（C1 - C30）アルキル置換（C3 - C30）ヘテロアリール、（C6 - C30）アリール置換（C3 - C30）ヘテロアリール、および（C6 - C30）アリール（C1 - C30）アルキルを表し；

$R_1 - L_1 - *$ および $R_2 - L_2 - *$ が、独立して水素を表すか、または下記構造

【化 4】

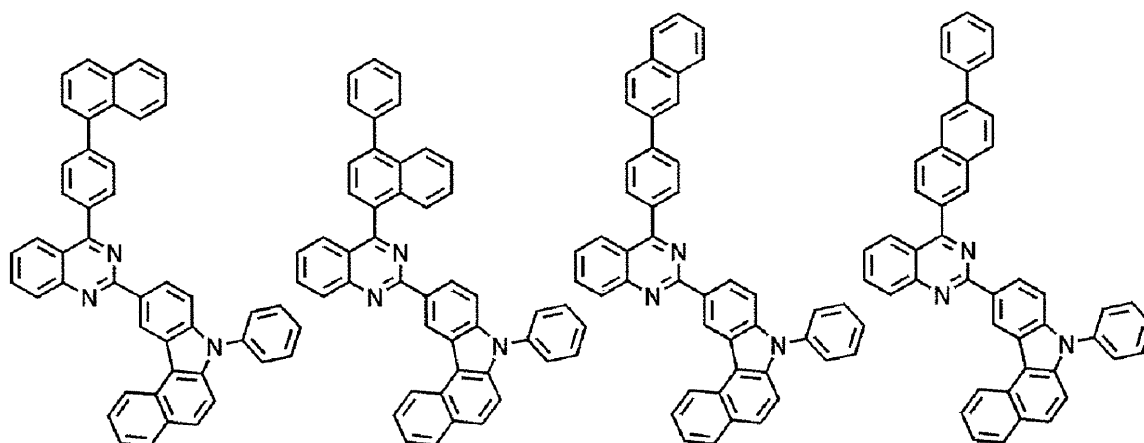


から選択されるが、ただし、 $R_2 - L_2 - *$ が水素である場合を除く；
請求項 2 の有機電子材料のための化合物。

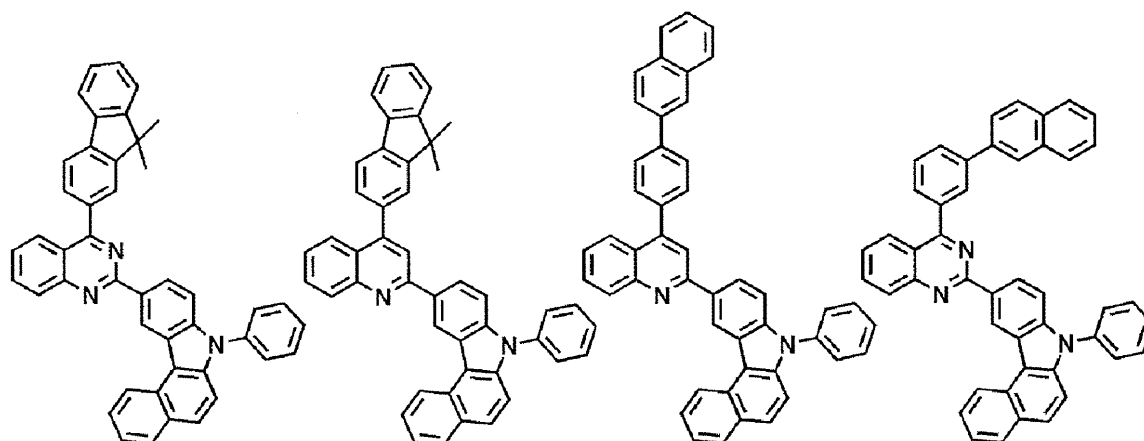
【請求項 4】

下記化合物

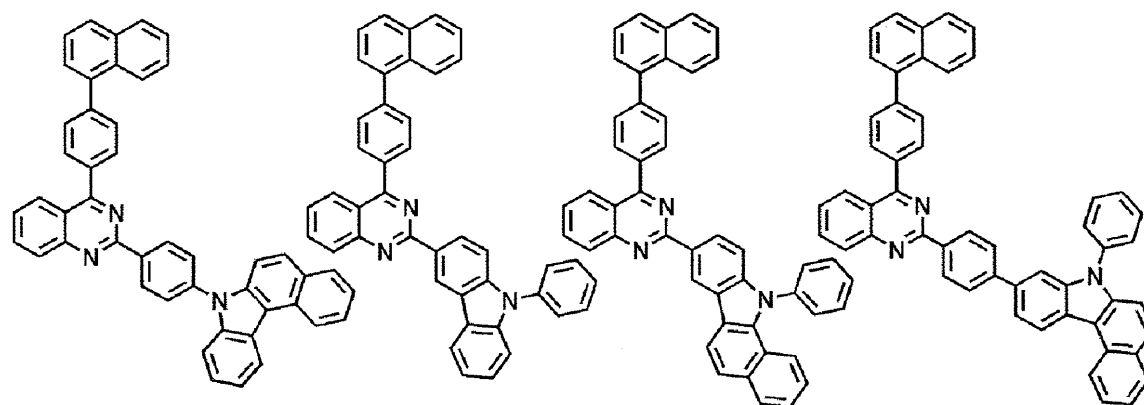
【化 5】



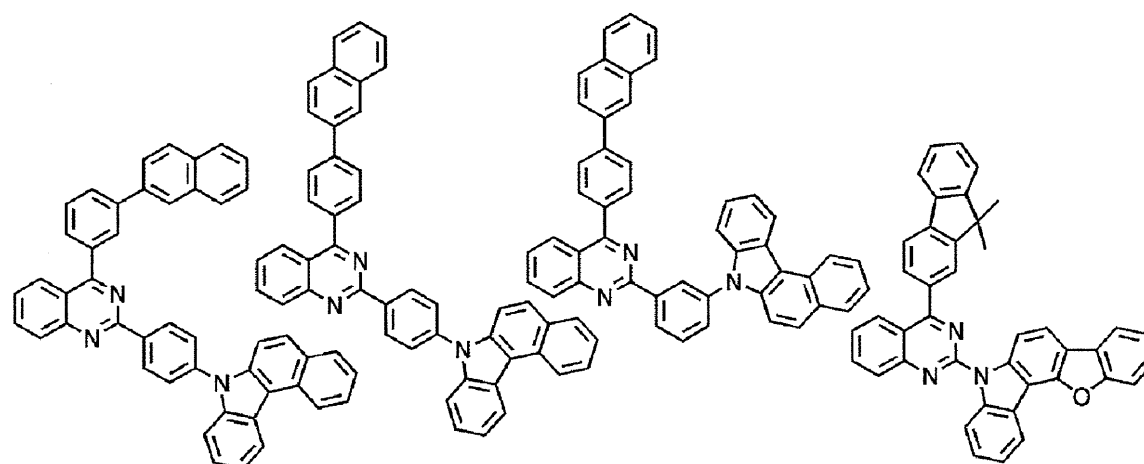
10



20

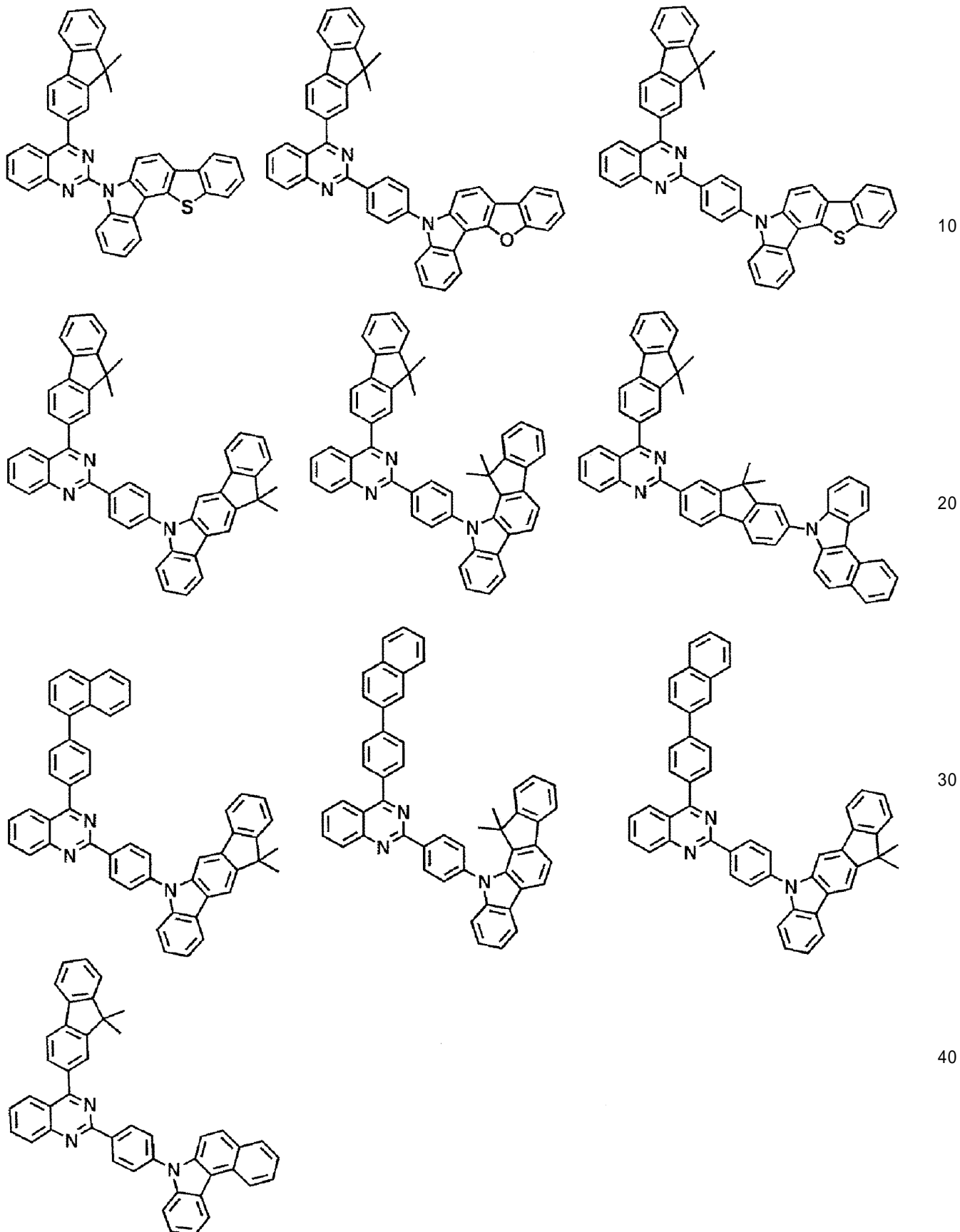


30



40

【化 6】



から選択される、請求項 3 の有機電子材料のための化合物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項の有機電子材料のための化合物を含む有機電界発光素子。

【請求項 6】

第 1 の電極；第 2 の電極；並びに、第 1 の電極と第 2 の電極との間に設けられた 1 以上の有機層；を含む有機電界発光素子であって、

前記有機層が有機電子材料のための 1 種以上の化合物と、1 種以上のリン光ドーパントとを含む、

請求項 5 の有機電界発光素子。

【請求項 7】

前記有機層が、アリールアミン化合物およびスチリルアリールアミン化合物からなる群から選択される 1 種以上のアミン化合物をさらに含む、請求項 6 の有機電界発光素子。

【請求項 8】

前記有機層が、第 1 族、第 2 族、第 4 周期および第 5 周期遷移金属、ランタニド金属並びに d - 遷移元素の有機金属からなる群から選択される 1 種以上の金属または錯化合物をさらに含む、請求項 6 の有機電界発光素子。

10

【請求項 9】

前記有機層が電界発光層と電荷発生層とを含む請求項 6 の有機電界発光素子。

【請求項 10】

白色光を放射するために、前記有機層が赤色、緑色および青色の光を放射する 1 以上の有機電界発光層をさらに含む、請求項 6 の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、有機電子材料のための新規化合物、およびこれを含む有機電界発光素子 (organic electroluminescent device) に関する。

【背景技術】

【0002】

ディスプレイ素子の中では、自己発光型ディスプレイ素子である、電界発光 (electroluminescence; EL) 素子は、それが広い視野角、優れたコントラストおよび速い応答速度を提供するという点で有利である。1987 年に、イーストマンコダック (Eastman Kodak) は、電界発光層を形成するための物質として、低分子量芳香族ジアミンとアルミニウム錯体を使用する有機 EL 素子を初めて開発した [Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

30

【0003】

有機 EL 素子は、電子注入電極 (カソード) および正孔注入電極 (アノード) の間に形成される有機層に電荷をインジェクトすることにより形成される電子 - 正孔対から生じる励起子の不活性化の際のルミネッセンス (リン光または蛍光) を使用して、光を放射する。有機 EL 素子は約 10 V の電圧および 100 ~ 10,000 cd/m² の輝度で偏光を放射することができ、単純に蛍光材料を選択することにより、青色から赤色のスペクトル範囲の光を放射する。この素子はプラスチックのような可撓性の透明基体上に形成されることができ、プラズマディスプレイパネルもしくは無機 EL ディスプレイと比較して低い電圧 (10 V 以下) で駆動可能でもあり、かつ比較的少ない電力しか消費しないことが可能であり、かつ優れた色を示すことができる。

40

【0004】

有機 EL 素子の発光効率、寿命などをはじめとするその性能を決定する最も重要な要因は電界発光材料であり、この電界発光材料のいくつかの要件には、固相での高い蛍光量子収率、高い電子および正孔移動度、真空蒸着中の遅い分解、並びに均一かつ安定な薄膜の形成が挙げられる。

【0005】

有機電界発光材料は大まかに、高分子材料と低分子材料とに分類され、低分子材料には、分子構造の観点から、金属錯体化合物と、金属を含まない完全有機電界発光材料とが挙げられる。このような電界発光材料は、トリス (8 - キノリノラト) アルミニウム錯体などのようなキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチ

50

リルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体などであることが知られており、これらは青色から赤色の範囲の可視光を放射することができると報告されている。

【 0 0 0 6 】

フルカラーOLEDディスプレイを実現するために、RGBの3種の電界発光材料が使用されなければならない。有機EL素子の全体的な特性を向上させるために、高効率かつ長寿命のRGB電界発光材料の開発が重要である。機能のために、電界発光材料はホスト材料とドーパント材料とを含む。典型的には、非常に優れた電界発光特性を有する素子は、ホストがドーパントでドーブされて電界発光層を形成している構造を有することが知られている。最近、高効率かつ長寿命を有する有機EL素子の開発が緊急な課題として表面化している。特に、中～大型のOLEDパネルに必要とされる電界発光性能を考慮すると、既存の電界発光材料よりもかなり優れた材料の開発が急を要しており、よってホスト材料の開発が非常に重要であるとされている。そのようなものとして、固相中で溶媒として機能しかつエネルギーを輸送する役割を果たすホスト材料は、高純度のものであるべきであり、かつ真空蒸着を可能にするのに適した分子量を有しなければならない。また、ガラス転移温度および熱分解温度は熱安定性を確保するのに充分高くあるべきであり、かつ長寿命を達成するために高い電気化学的安定性が必要とされており、かつ非晶質薄膜の形成が単純になるべきであり、かつ他の隣の層の材料への接着力は良好でなければならないが、相間移動は起こるべきではない。

10

【 0 0 0 7 】

ドーピング技術を用いて有機EL素子が製造される場合には、ホスト分子からドーパントに励起状態に移されるエネルギーの割合は100%ではなく、そしてホスト材料並びにドーパントは光を放射しうる。特に、赤色発光電界発光素子の場合には、ホスト材料はドーパントよりもよりはっきりと目に見える波長範囲で光を放射するので、そのホスト材料の明瞭でない発光のせいで色純度が悪化する。実際には、EL寿命および耐急性が向上されるべきである。

20

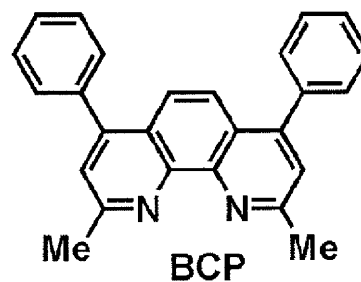
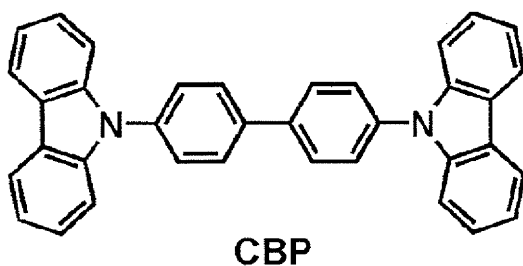
【 0 0 0 8 】

今のところ、CBPは、リン光材料のためのホスト材料として最も広く知られている。BCP、BALqなどを含む正孔ブロック層を使用する高効率のOLEDが報告されている。ホストとしてBALq誘導体を使用する高性能のOLEDがパイオニア（日本国）などによって報告されてきた。

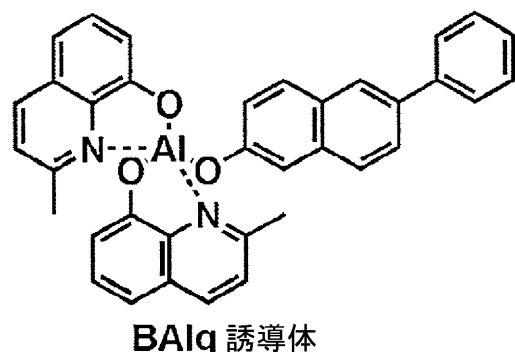
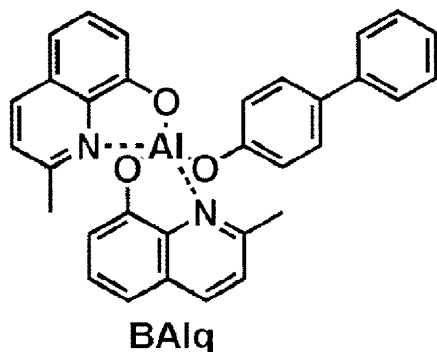
30

【 0 0 0 9 】

【 化 1 】



40



50

【 0 0 1 0 】

これら従来の材料は良好な電界発光特性を生じさせるが、それらは低いガラス転移温度および劣った熱安定性のせいで、真空での高温蒸着プロセス中に分解が起こりうる点で不利である。O L E Dの電力効率は、(/ 電圧) × 電流効率により与えられるので、電力効率は電圧に反比例し、よってO L E Dの電力消費を低減させるために電力効率は高くあるべきである。実際には、リン光材料を使用するO L E Dは、蛍光材料を使用するものよりもかなり高い電流効率(c d / A)もたらす。しかし、B A l q、C B Pなどの既存の材料がリン光材料のホストとして使用される場合には、高い駆動電圧のせいで、蛍光材料を使用するO L E Dを超えた電力効率(l m / W)という顕著な利点が存在しない。さらに、O L E D素子の寿命は満足いくものではなく、よって、より安定で、より高性能のホスト材料の開発が必要とされている。

10

【 先行技術文献 】

【 非特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 非特許文献 1 】 A p p l . P h y s . L e t t . 5 1 , 9 1 3 , 1 9 8 7

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

よって、本発明は関連する技術分野において起こる課題に留意してなされており、かつ本発明の目的は、既存の材料と比較して優れた発光効率、および適する色座標を有する素子寿命を達成しうるような骨格を有する有機電子材料のための化合物を提供することである。

20

【 0 0 1 3 】

本発明の別の目的は、電界発光材料として有機電子材料のための化合物を使用する高効率かつ長寿命を有する有機電界発光素子を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

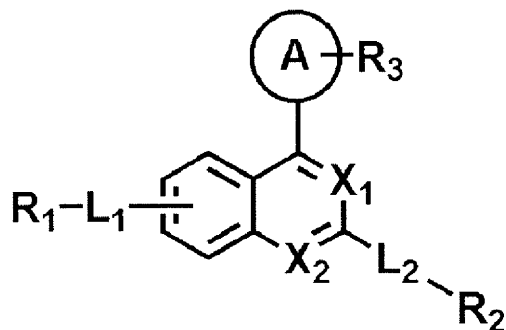
有機電子材料のための下記化学式 1 で表される化合物、およびこれを含む有機電界発光素子が提供される。本発明に従う有機電子材料のための化合物は、優れた発光効率および優れた寿命を有するので、非常に優れた駆動寿命を有し、かつ向上した電力効率のせいでより少ししか電力を消費しないO L E D素子を製造するために使用されうる。

30

【 0 0 1 5 】

【 化 2 】

〔化学式 1〕



40

【 0 0 1 6 】

化学式 1 においては、L₁ および L₂ は独立して単結合、(C 6 - C 3 0) アリーレンまたは(C 3 - C 3 0) ヘテロアリーレンを表し；

X₁ および X₂ は独立してC R₄ またはNを表すが、ただしX₁ およびX₂ の両方ともがC R₄ とはならず；

環 A は単環式または多環式(C 6 - C 3 0) 芳香環を表し；

50

$R_1 \sim R_4$ は独立して、水素、重水素、(C1 - C30) アルキル、ハロ(C1 - C30) アルキル、ハロゲン、シアノ、(C3 - C30) シクロアルキル、5員～7員のヘテロシクロアルキル、(C2 - C30) アルケニル、(C2 - C30) アルキニル、(C6 - C30) アリール、(C1 - C30) アルコキシ、(C6 - C30) アリールオキシ、(C3 - C30) ヘテロアリール、(C6 - C30) アリール(C1 - C30) アルキル、(C6 - C30) アリールチオ、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、トリ(C1 - C30) アルキルシリル、ジ(C1 - C30) アルキル(C6 - C30) アリールシリル、トリ(C6 - C30) アリールシリル、ニトロまたはヒドロキシルを表し；

L_1 および L_2 のアリーレンおよびヘテロアリーレン、環Aの芳香環、並びに $R_1 \sim R_4$ のアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールおよびヘテロアリールは独立して、重水素、(C1 - C30) アルキル、ハロ(C1 - C30) アルキル、ハロゲン、シアノ、(C3 - C30) シクロアルキル、5員～7員のヘテロシクロアルキル、(C2 - C30) アルケニル、(C2 - C30) アルキニル、(C6 - C30) アリール、(C1 - C30) アルコキシ、(C6 - C30) アリールオキシ、(C3 - C30) ヘテロアリール、(C1 - C30) アルキル置換(C3 - C30) ヘテロアリール、(C6 - C30) アリール置換(C3 - C30) ヘテロアリール、(C6 - C30) アリール(C1 - C30) アルキル、(C6 - C30) アリールチオ、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、トリ(C1 - C30) アルキルシリル、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、トリ(C6 - C30) アリールシリル、ニトロおよびヒドロキシルからなる群から選択される1以上でさらに置換されていてよく；

前記ヘテロアリーレン、ヘテロシクロアルキルおよびヘテロアリールはB、N、O、S、P(=O)、SiおよびPからなる群から選択される1以上のヘテロ原子を含み；並びに

ただし、 $R_2 - L_2 - *$ が水素である場合を除く。

【0017】

本明細書において記載される場合、「アルキル」、「アルコキシ」および「アルキル」部分を含む他の置換基には、線状および分岐の種類のいずれも挙げられ、並びにシクロアルキルには、単環式炭化水素環だけでなく、多環式炭化水素環、例えば、1以上の置換基を有するかもしれないアダマンチル、または1以上の置換基を有するかもしれない(C7 - C30) ビシクロアルキルなども挙げられる。本明細書に記載される場合、用語「アリール」は、1つの水素原子を除去することにより芳香族炭化水素から得られる有機基を意味し、4員～7員、特に5員もしくは6員の単環もしくは縮合環を含むことができ、さらには複数のアリールが単結合で連結されている構造も含む。その具体的な例としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル、アントリル、インデニル、フルオレニル、フェナントリル、トリフェニレニル、ピレニル、ペリレニル、クリセニル、ナフタセニル、フルオランテニルなどが挙げられるが、これらに限定されない。ナフチルには1 - ナフチルおよび2 - ナフチルが挙げられ、アントリルには1 - アントリル、2 - アントリルおよび9 - アントリルが挙げられ、フルオレニルには1 - フルオレニル、2 - フルオレニル、3 - フルオレニル、4 - フルオレニルおよび9 - フルオレニルが挙げられる。本明細書に記載される「ヘテロアリール」は、芳香環骨格原子(1つもしくは複数)としてB、N、O、S、P(=O)、SiおよびPからなる群から選択される1～4個のヘテロ原子を含み、残りの芳香環骨格原子が炭素であるアリール基を意味する。それは、5員もしくは6員の単環式ヘテロアリール、および1以上のベンゼン環と縮合した多環式ヘテロアリールであってよく、かつこれは部分的に飽和であってよい。本発明においては、「ヘテロアリール」は、1以上のヘテロアリールが単結合によって連結されている構造を含む。ヘテロアリールには、その環のヘテロ原子(単数または複数)が酸化されるかまたは四級化されることができ、例えば、N - オキシドまたは第四級塩を形成することができる2価のヘ

テロアリアル基が挙げられる。その具体的な例には、単環式ヘテロアリアル、例えば、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、ピリダジニルなど；多環式ヘテロアリアル、例えば、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、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、シンノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、カルバゾリル、フェナントリジニル、ベンゾジオキサソリルなど；そのN - オキシド（例えば、ピリジルN - オキシド、キノリルN - オキシドなど）、その第四級塩などが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0018】

本明細書に記載される場合、用語「(C1 - C30)アルキル」は(C1 - C20)アルキル、または(C1 - C10)アルキルを含み、用語「(C6 - C30)アリアル」は(C6 - C20)アリアル、または(C6 - C12)アリアルを含む。用語「(C3 - C30)ヘテロアリアル」は(C3 - C20)ヘテロアリアル、または(C3 - C12)ヘテロアリアルを含み、用語「(C3 - C30)シクロアルキル」は(C3 - C20)シクロアルキル、または(C3 - C7)シクロアルキルを含む。用語「(C2 - C30)アルケニルもしくはアルキニル」は(C2 - C20)アルケニルもしくはアルキニル、または(C2 - C10)アルケニルもしくはアルキニルを含む。

20

【0019】

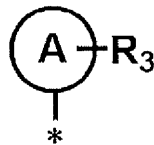
具体的に言うと、 L_1 および L_2 は独立して単結合、(C6 - C30)アリーレンまたは(C3 - C30)ヘテロアリーレンを表し； X_1 および X_2 は独立して CR_4 またはNを表すが、ただし X_1 および X_2 の両方ともが CR_4 とはならず；環Aは単環式または多環式(C6 - C30)芳香環を表し； $R_1 \sim R_4$ は独立して、水素、重水素、(C6 - C30)アリアル、または(C3 - C30)ヘテロアリアルを表し； L_1 および L_2 のアリーレンおよびヘテロアリーレン、環Aの芳香環、並びに $R_1 \sim R_4$ のアリアルおよびヘテロアリアルは独立して、重水素、(C1 - C30)アルキル、八口(C1 - C30)アルキル、(C6 - C30)アリアル、(C3 - C30)ヘテロアリアル、(C1 - C30)アルキル置換(C3 - C30)ヘテロアリアル、(C6 - C30)アリアル置換(C3 - C30)ヘテロアリアル、および(C6 - C30)アリアル(C1 - C30)アルキルからなる群から選択される1以上でさらに置換されていてよい。

30

【0020】

より具体的には、

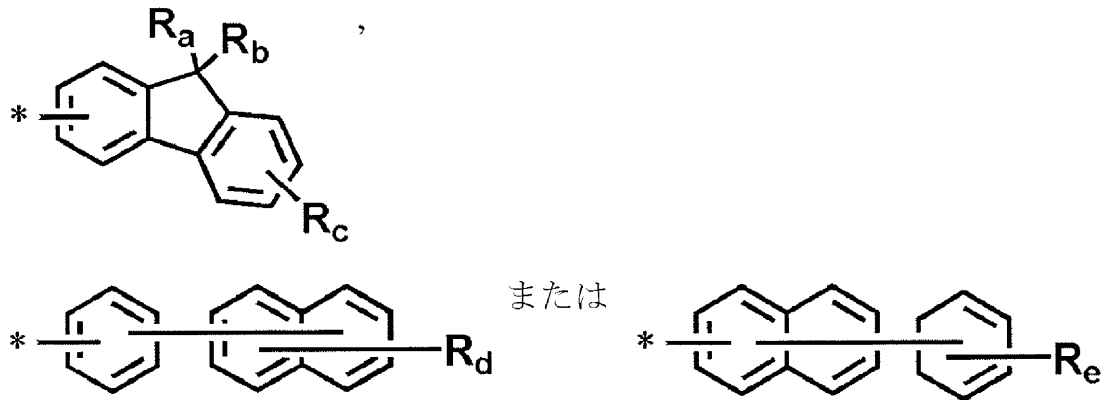
【化3】



40

は

【化 4】



10

であり；

【 0 0 2 1 】

R_a および R_b は独立して、(C 1 - C 7) アルキルまたは (C 6 - C 1 2) アリールを表し、

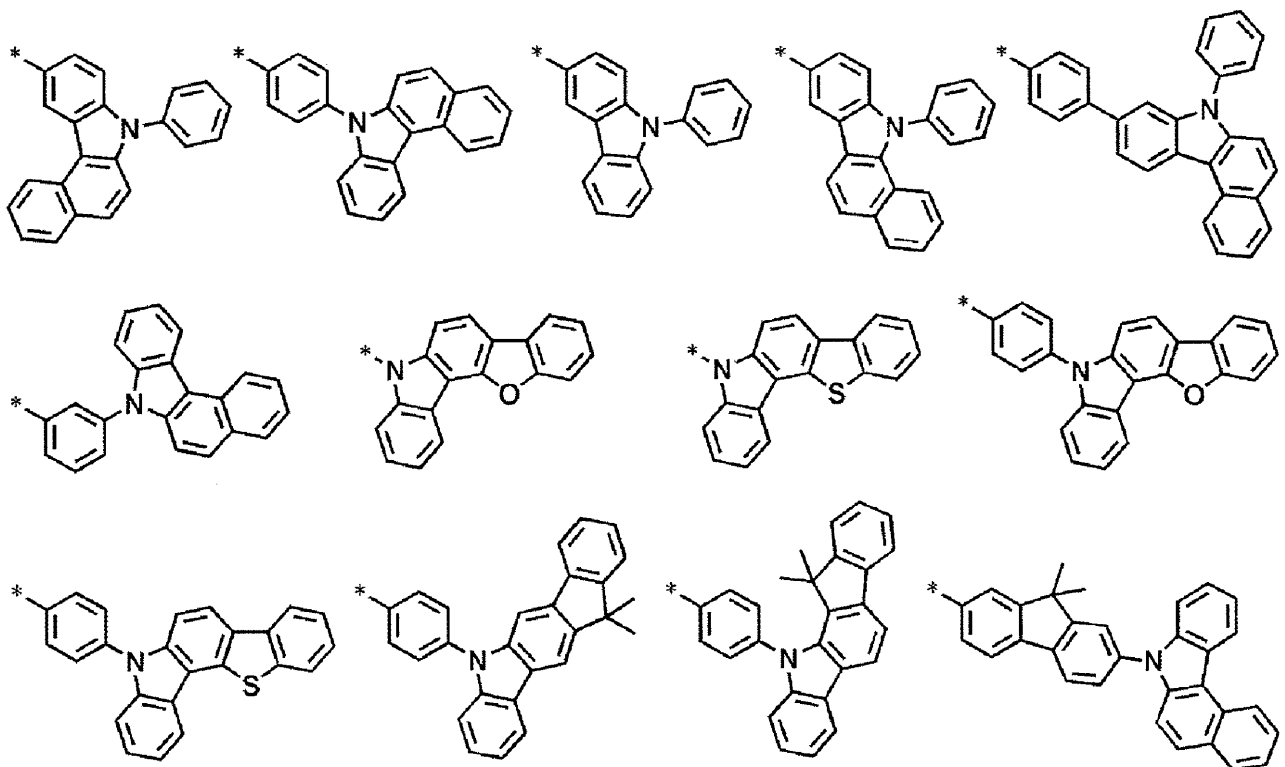
$R_c \sim R_e$ は独立して、水素、重水素、(C 1 - C 3 0) アルキル、ハロ(C 1 - C 3 0) アルキル、(C 6 - C 3 0) アリール、(C 3 - C 3 0) ヘテロアリール、(C 1 - C 3 0) アルキル置換(C 3 - C 3 0) ヘテロアリール、(C 6 - C 3 0) アリール置換(C 3 - C 3 0) ヘテロアリール、および(C 6 - C 3 0) アリール(C 1 - C 3 0) アルキルを表し；

20

【 0 0 2 2 】

$R_1 - L_1 - *$ および $R_2 - L_2 - *$ は、独立して水素を表すか、または下記構造

【化 5】



30

40

から選択されるが、ただし、 $R_2 - L_2 - *$ が水素である場合を除く。

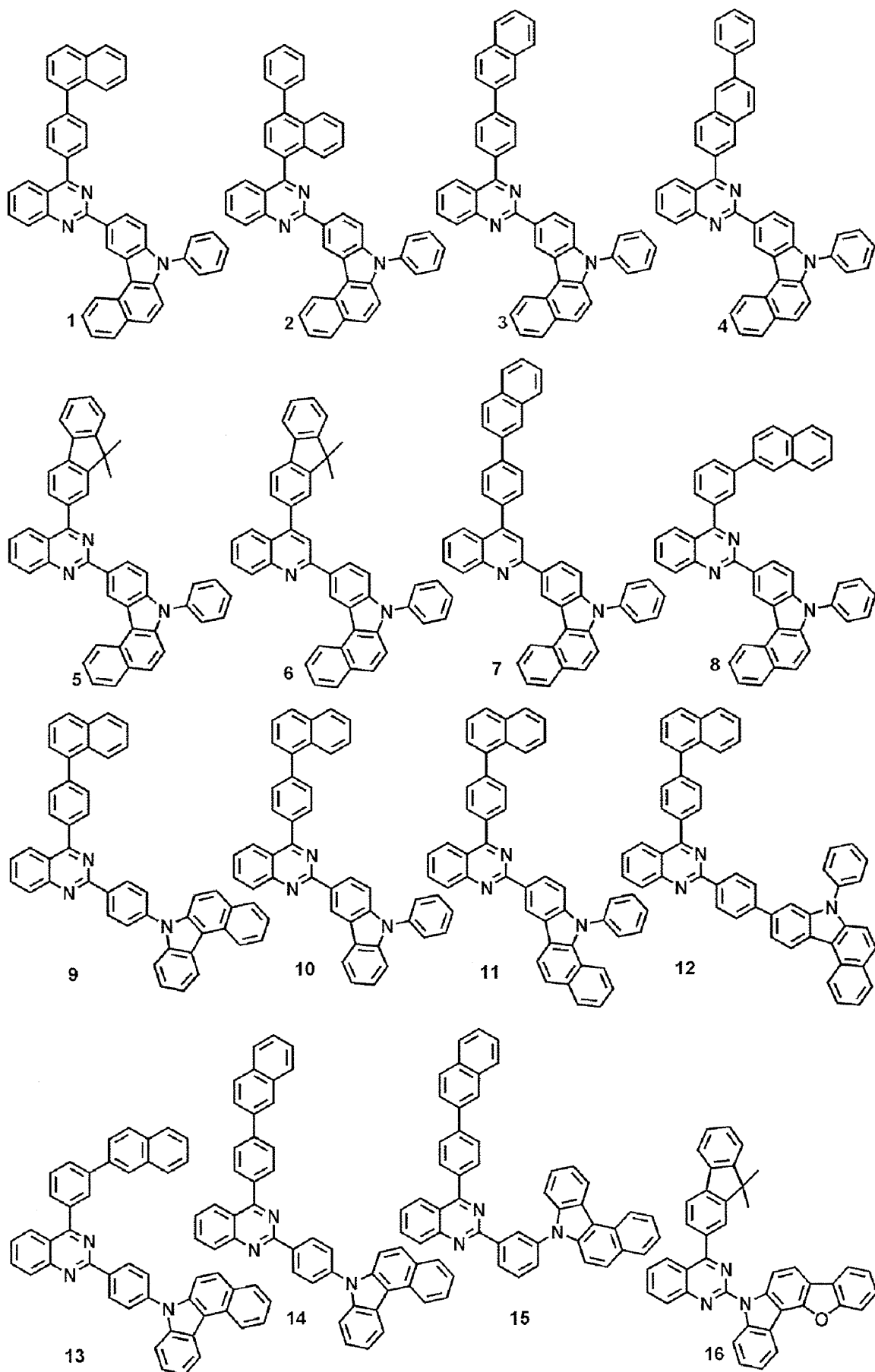
【 0 0 2 3 】

より具体的には、有機電子材料のための本発明の化合物は下記化合物によって例示されるが、これらは本発明を限定することを意図していない。

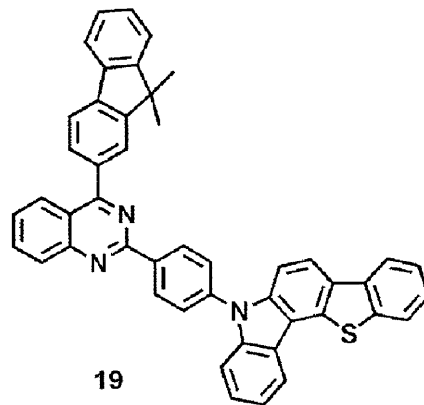
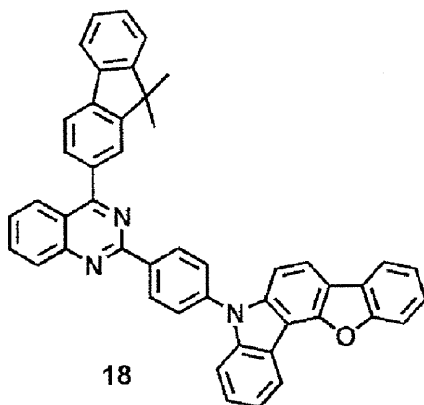
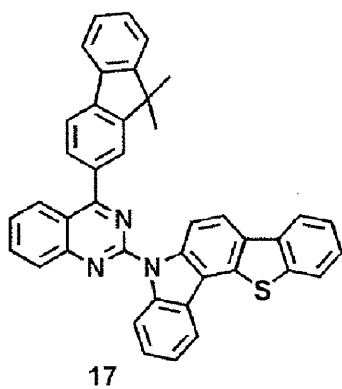
【 0 0 2 4 】

50

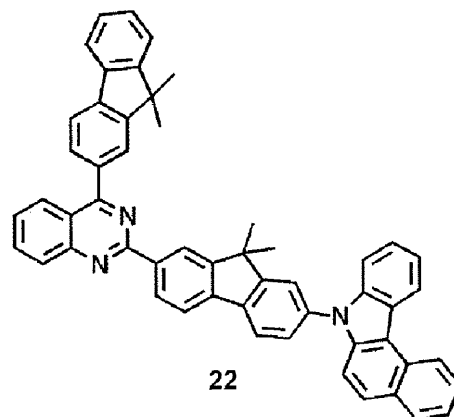
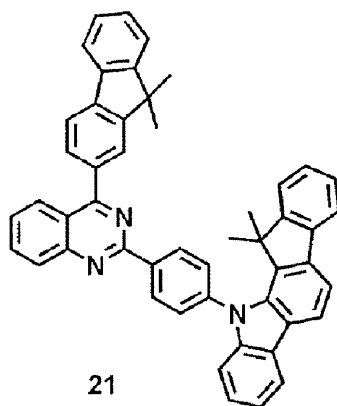
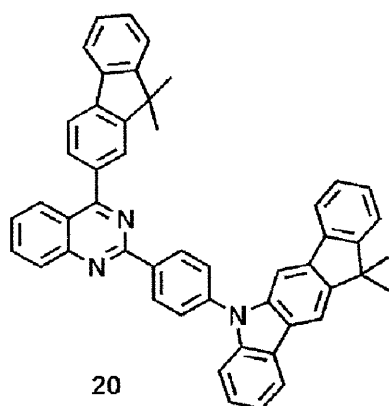
【化 6】



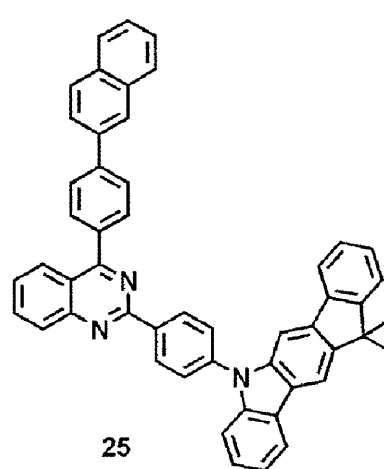
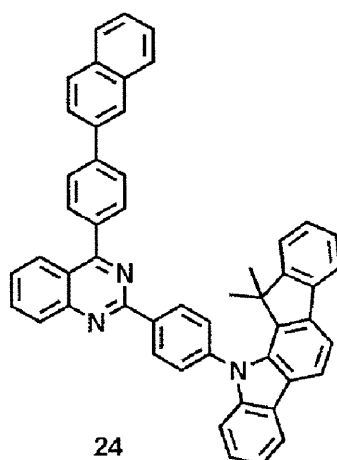
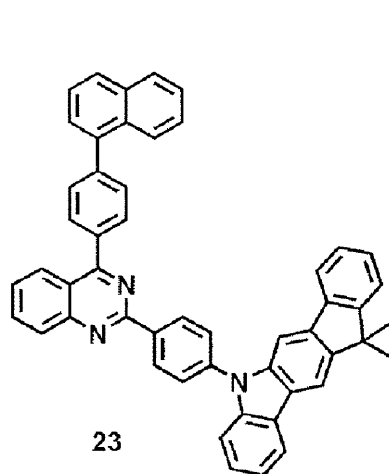
【化 7】



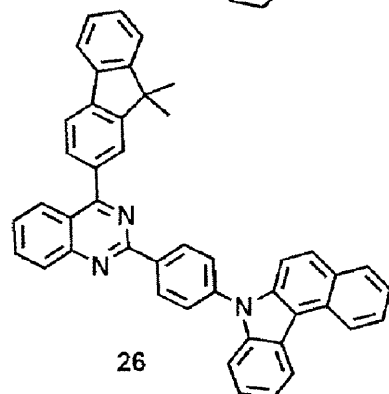
10



20



30



40

【 0 0 2 5 】

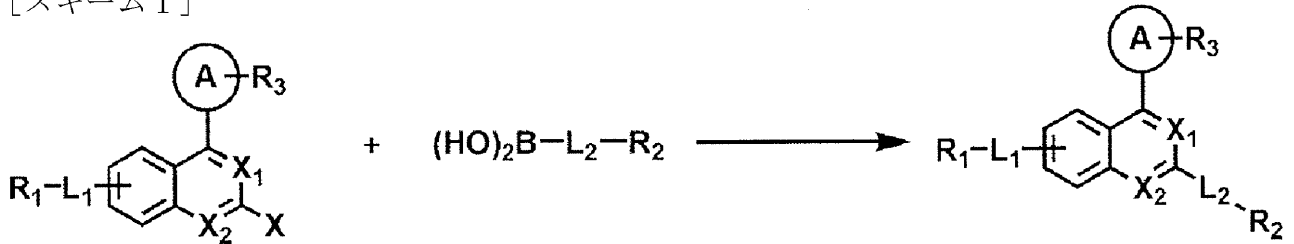
有機電子材料のための本発明の化合物は下記スキーム 1 において示されるように製造されうるが、これに限定されず、かつ既知の有機合成方法を用いても製造されうる。

【 0 0 2 6 】

50

【化 8】

[スキーム 1]



【 0 0 2 7 】

スキーム 1 においては、化学式 1 の X_1 、 X_2 、 L_1 、 L_2 、環 A および $R_1 \sim R_3$ は化学式 1 に定義されるのと同じであり、かつ X はハロゲンを表す。 10

【 0 0 2 8 】

第 1 の電極；第 2 の電極；並びに、第 1 の電極と第 2 の電極との間に設けられた 1 以上の有機層；を含む有機電界発光素子であって、有機電子材料のための化学式 1 の 1 種以上の化合物を前記有機層が含む有機電界発光素子が提供される。この有機層は電界発光層を含み、この電界発光層においては有機電子材料のための化学式 1 の化合物がホスト材料として使用される。

【 0 0 2 9 】

電界発光層において、有機電子材料のための化学式 1 の化合物がホストとして使用される場合には、1 種以上のリン光ドーパントが含まれうる。本発明の有機電界発光素子に適用されるリン光ドーパントは特に限定されないが、以下の化学式 2 で表される化合物のなかから選択されうる。 20

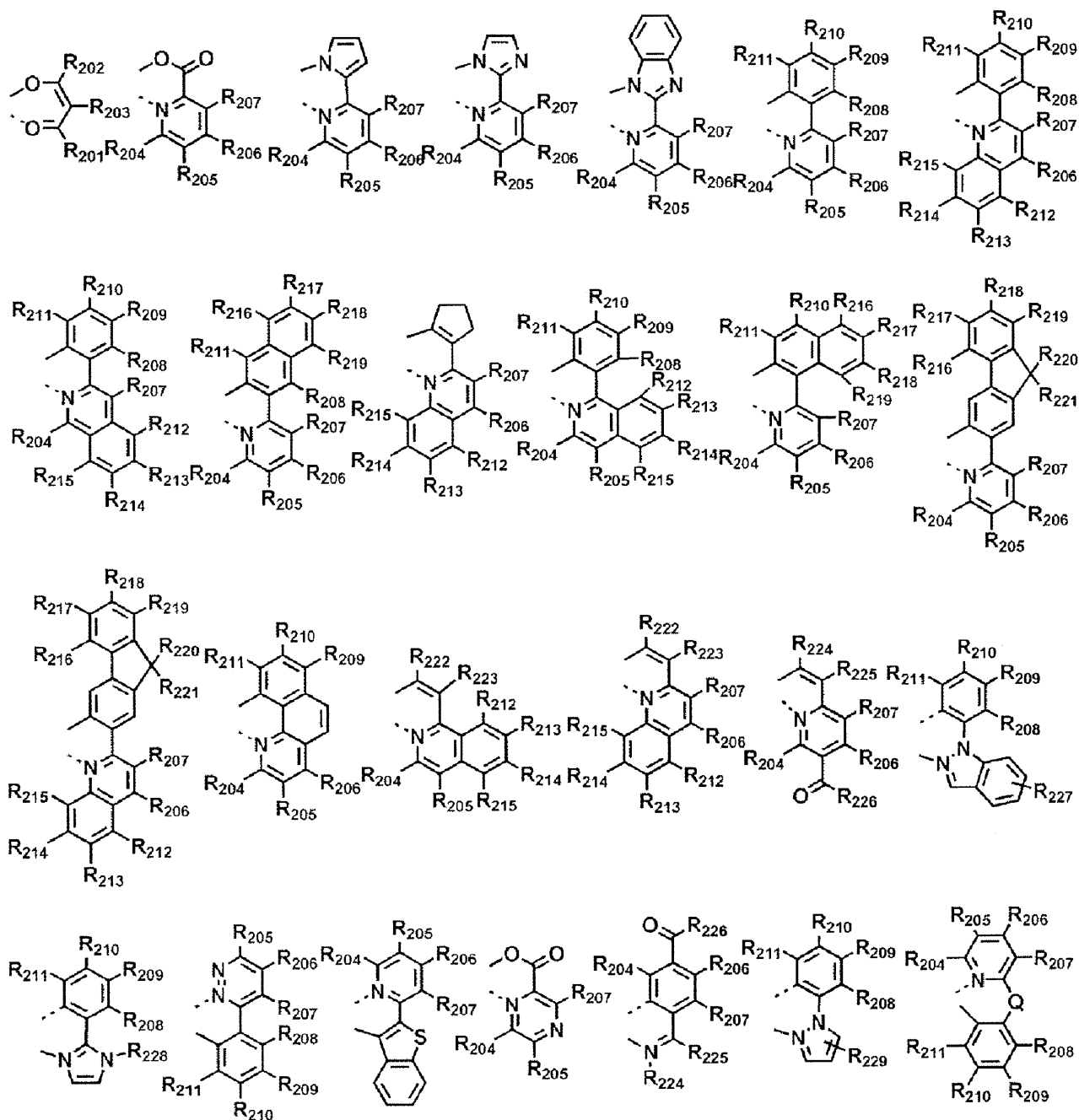
【 0 0 3 0 】

[化学式 2]

$M^{101} L^{101} L^{102} L^{103}$

化学式 2 においては、 M^{101} は第 7 族、8 族、9 族、10 族、11 族、13 族、14 族、15 族および 16 族の金属からなる群から選択され、並びにリガンド L^{101} 、 L^{102} および L^{103} は独立して下記構造から選択され：

【化 9】



10

20

30

40

50

式中、 $R_{201} \sim R_{203}$ は独立して、水素、重水素、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない ($C1 - C30$) アルキル、($C1 - C30$) アルキルで置換されているかもしくは置換されていない ($C6 - C30$) アリール、またはハロゲンを表し；

$R_{204} \sim R_{219}$ は独立して、水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない ($C1 - C30$) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない ($C1 - C30$) アルコキシ、置換されているかもしくは置換されていない ($C3 - C30$) シクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない ($C2 - C30$) アルケニル、置換されているかもしくは置換されていない ($C6 - C30$) アリール、置換されているかもしくは置換されていないモノ ($C1 - C30$) アルキルアミノ、置換されているかもしくは置換されていないジ ($C1 - C30$) アルキルアミノ、置換されているかもしくは置換されていないモノ ($C6 - C30$) アリールアミノ、置換されているかもしくは置換されていないジ ($C6 - C30$) アリールアミノ、 SF_5 、置換されているかもしくは置換されていないトリ ($C1 - C30$) アルキルシリル、置換されているかもしくは置換さ

れていないジ(C 1 - C 3 0)アルキル(C 6 - C 3 0)アリールシリル、置換されているかもしくは置換されていないトリ(C 6 - C 3 0)アリールシリル、シアノまたはハロゲンを表し；

R_{2 2 0} ~ R_{2 2 3}は独立して、水素、重水素、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない(C 1 - C 3 0)アルキル、または(C 1 - C 3 0)アルキルで置換されているかもしくは置換されていない(C 6 - C 3 0)アリールを表し；

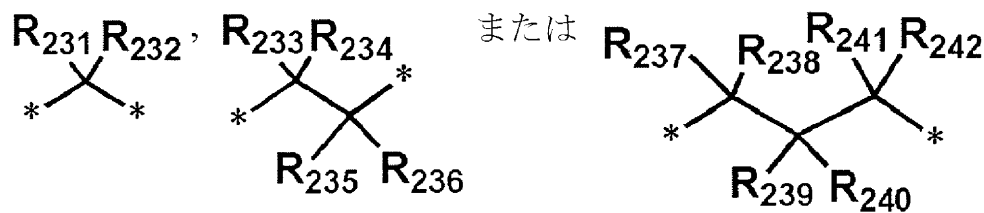
R_{2 2 4}およびR_{2 2 5}は独立して、水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない(C 1 - C 3 0)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C 6 - C 3 0)アリール、またはハロゲンを表すか、あるいはR_{2 2 4}とR_{2 2 5}とは縮合環を有するかもしくは有しない、(C 3 - C 1 2)アルキレンもしくは(C 3 - C 1 2)アルケニレンによって連結されて脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環を形成してよく；

R_{2 2 6}は置換されているかもしくは置換されていない(C 1 - C 3 0)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C 6 - C 3 0)アリール、置換されているかもしくは置換されていない(C 5 - C 3 0)ヘテロアリール、またはハロゲンを表し；

R_{2 2 7} ~ R_{2 2 9}は独立して水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない(C 1 - C 3 0)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C 6 - C 3 0)アリール、またはハロゲンを表し；並びに

Qは

【化 1 0】



を表し；

式中、R_{2 3 1} ~ R_{2 4 2}は独立して、水素、重水素、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない(C 1 - C 3 0)アルキル、(C 1 - C 3 0)アルコキシ、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない(C 6 - C 3 0)アリール、シアノ、または置換されているかもしくは置換されていない(C 5 - C 3 0)シクロアルキルを表すか、あるいはそれらはアルキレンもしくはアルケニレンによって隣の置換基に連結されて、スピロ環もしくは縮合環を形成していてもよく、またはそれらはアルキレンもしくはアルケニレンによってR_{2 0 7}もしくはR_{2 0 8}に連結されて飽和もしくは不飽和縮合環を形成していてもよい。

【0 0 3 1】

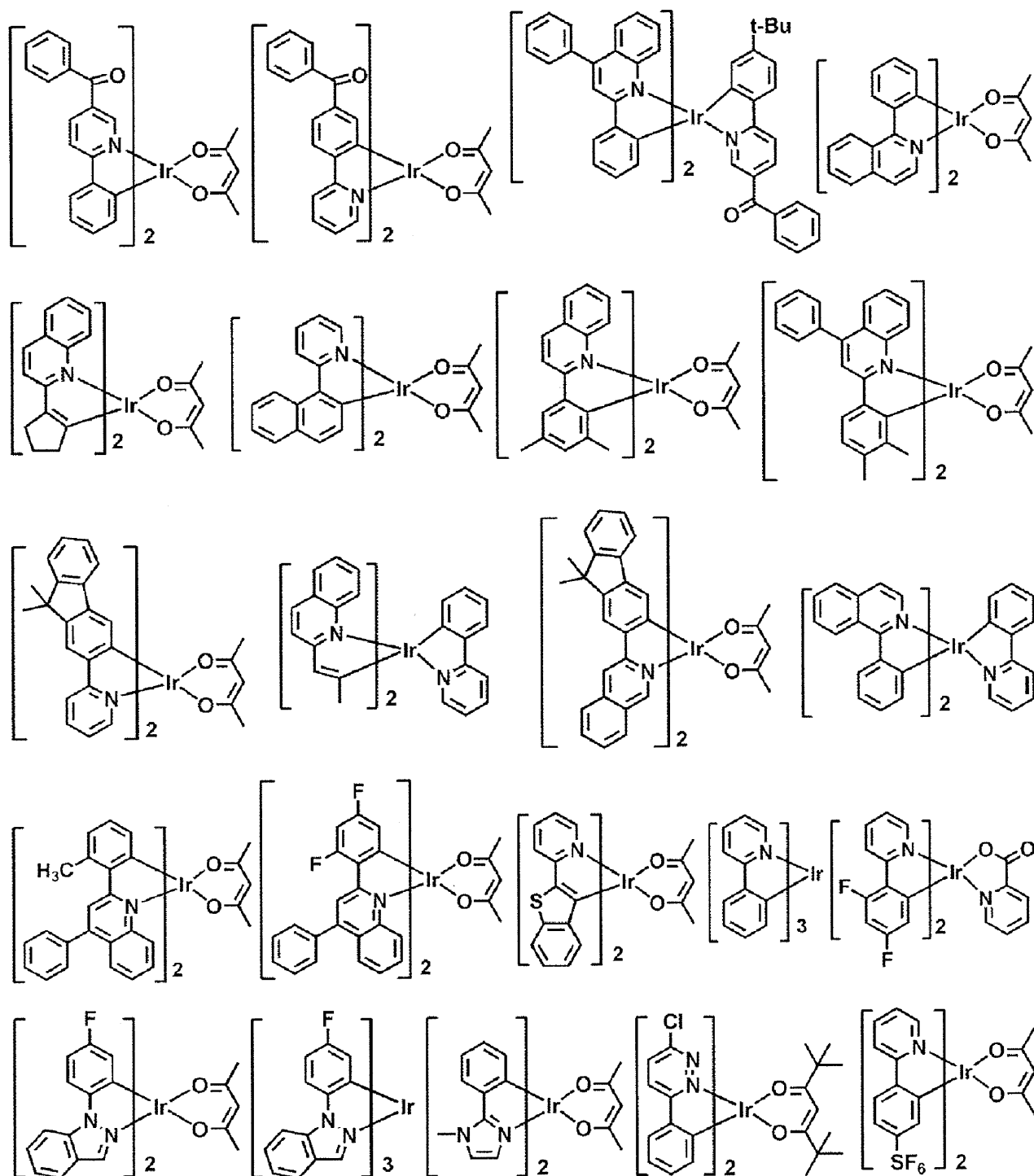
化学式 2 のリン光ドーパント化合物は下記化合物

10

20

30

【化 1 1】

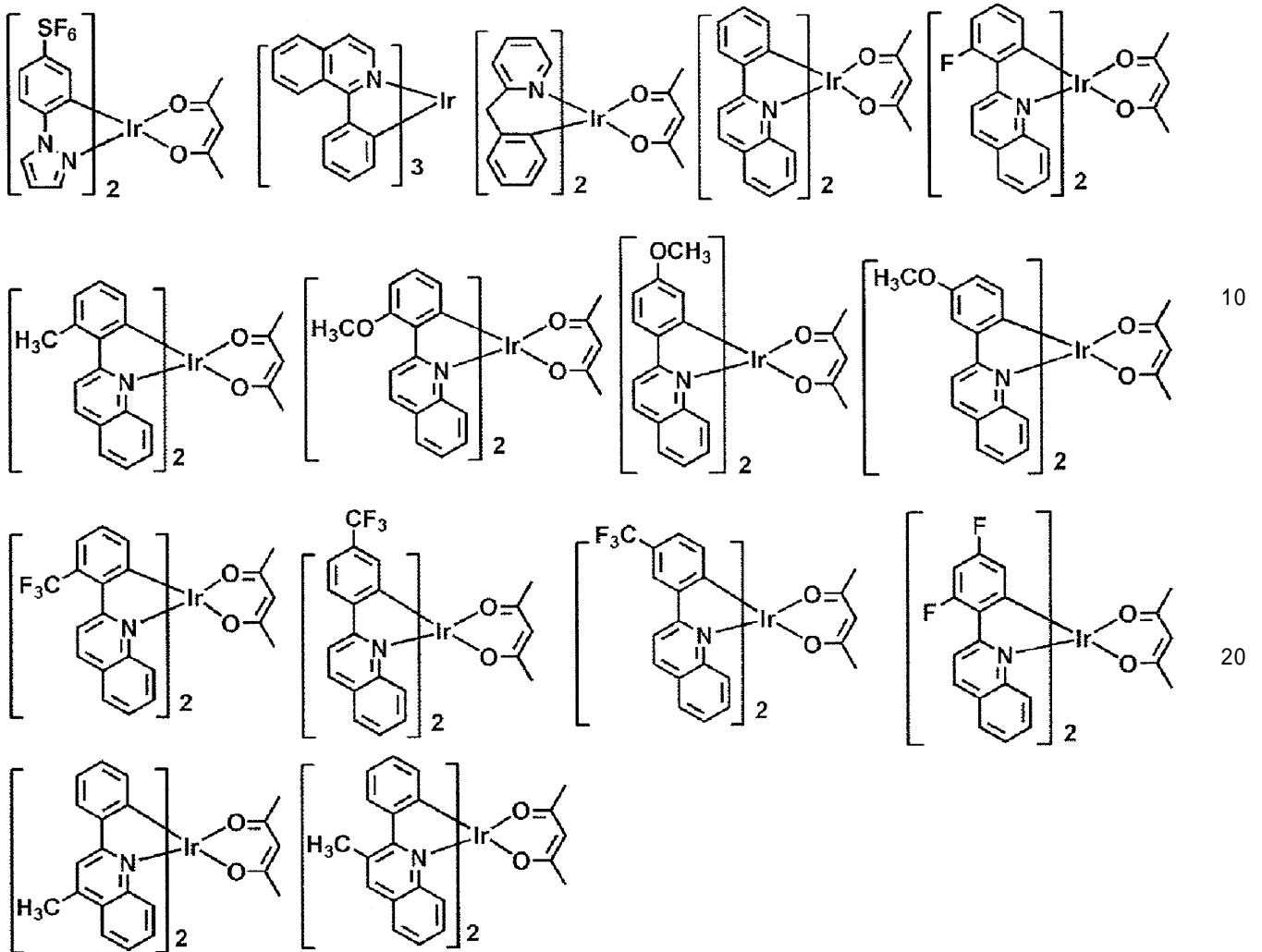


10

20

30

【化 1 2】



によって例示されうるが、これらに限定されない。

【0032】

本発明の有機電界発光素子は、有機電子材料のための化学式 1 の化合物を含み、並びにアリールアミン化合物およびスチリルアリールアミン化合物からなる群から選択される 1 種以上の化合物をさらに含むことができる。アリールアミン化合物またはスチリルアリールアミン化合物の具体的な例は韓国公開特許第 2010-0064712 号、または第 2010-0048447 号に説明されているが、これに限定されない。

【0033】

本発明の有機電界発光素子においては、有機層は有機電子材料のための化学式 1 の化合物に加えて、第 1 族、第 2 族、第 4 周期および第 5 周期遷移金属、ランタニド金属並びに d - 遷移元素の有機金属からなる群から選択される 1 種以上の金属または錯化合物をさらに含むことができる。有機層は電界発光層および電荷発生層を含むことができる。

【0034】

さらに、白色発光有機電界発光素子を具体化するために、有機層は、有機電子材料のための上記化合物に加えて、同時に赤色、緑色および青色の光を放射する化合物を含む 1 以上の有機電界発光層を含むことができる。赤色、緑色および青色の光を放射する化合物は韓国公開特許第 2010-0064712 号、または第 2010-0048447 号に記載される化合物によって例示されうるが、これらに限定されない。

【0035】

本発明の有機電界発光素子においては、電極の対のうち的一方または両方の電極の内側表面上に、カルコゲナイド (chalcogenide) 層、ハロゲン化金属層および金属酸化物層から選択される層 (以下、「表面層」という) が配置されうる。具体的には、

10

20

30

40

50

電界発光媒体層のアノード表面上にケイ素およびアルミニウムの金属カルコゲナイド（酸化物など）層が配置されることができ、並びに電界発光媒体層のカソード表面上にハロゲン化金属層または金属酸化物層が配置されうる。それにより、駆動安定性が達成されうる。カルコゲナイドは、例えば、 SiO_x （ $1 < x < 2$ ）、 AlO_x （ $1 < x < 1.5$ ）、 SiON 、 SiAlON などでありうる。ハロゲン化金属は、例えば、 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、希土類金属フッ化物などでありうる。金属酸化物は、例えば、 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO などでありうる。

【0036】

本発明の有機電界発光素子においては、このように製造される電極の対の少なくとも一方の表面上に、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を配置するのも好ましい。この場合には、電子輸送化合物がアニオンに還元されるので、この混合領域から電界発光媒体への電子の注入および輸送は容易になる。また、正孔輸送化合物は酸化されてカチオンになるので、この混合領域から電界発光媒体への正孔の注入および輸送は容易になる。好ましい酸化性ドーパントには様々なルイス酸およびアクセプター化合物が挙げられる。好ましい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、希土類金属およびこれらの混合物が挙げられる。さらに、還元性ドーパント層を電荷発生層として使用することにより、2以上の電界発光層を有する白色発光有機電界発光素子が製造されうる。

【発明の効果】

【0037】

本発明に従って、有機電子材料のための化合物は良好な発光効率を示しつつ、向上した電力効率および低減された駆動電圧を有するOLED素子を製造するのに使用されうる。

【発明を実施するための形態】

【0038】

以下で、有機電子材料のための本発明の化合物、その製造方法、およびその素子の電界発光特性の実施例として、代表的な本発明の化合物を採用することによって本発明がさらに説明される。しかし、これら実施例はこれら実施形態を例示する目的のためだけに提供されるのであり、本発明の範囲を限定することを意図していない。

【実施例】

【0039】

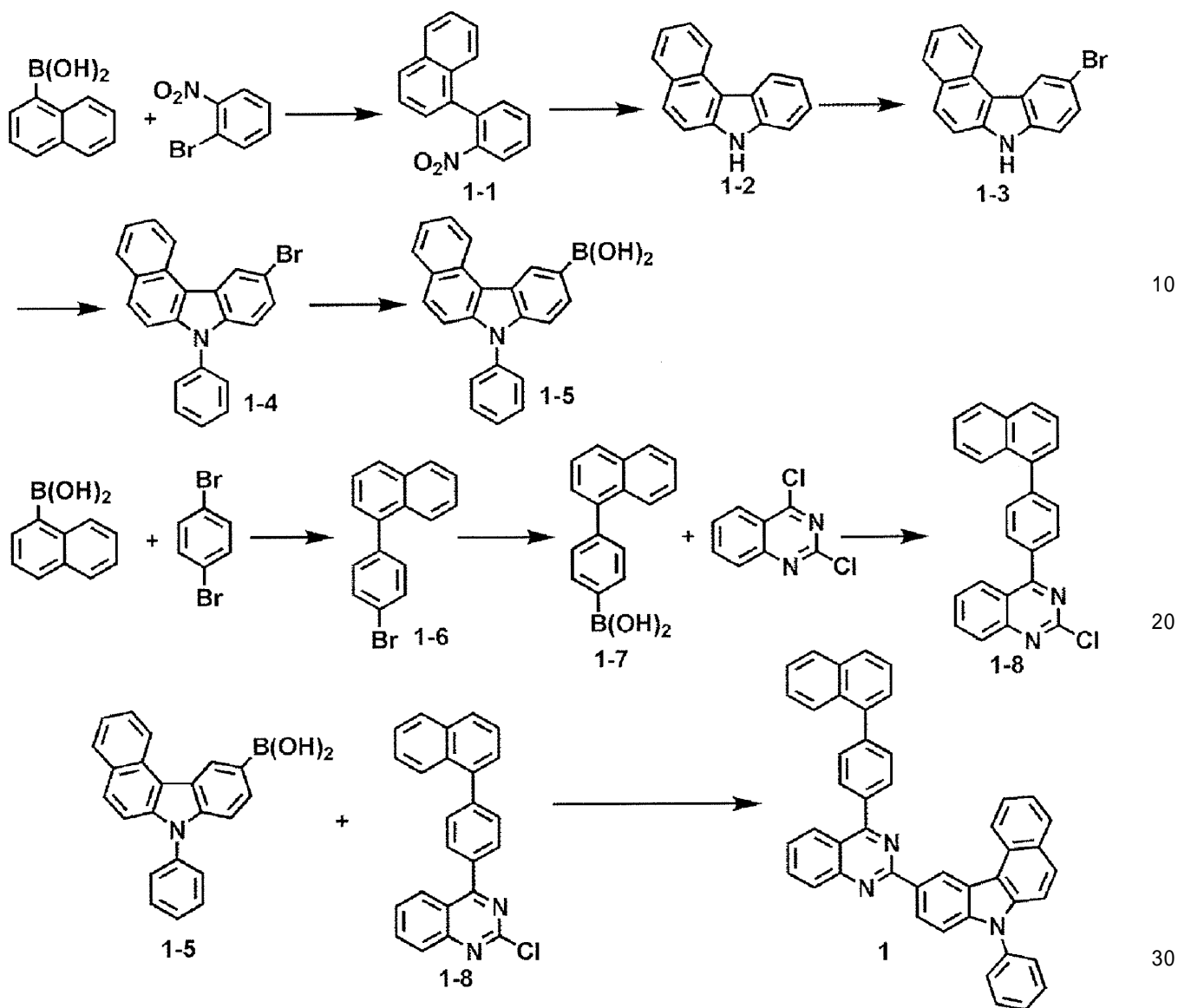
[製造例1] 化合物1の製造

10

20

30

【化 1 3】



【0040】

化合物 1 - 1 の製造

1 - ブロモ - 2 - ニトロベンゼン 10 g (49.5 mmol) および 1 - ナフタレンボロン酸 10.2 g (59.3 mmol) が、トルエン 200 mL、エタノール 50 mL および水 50 mL を含む混合物中に溶解させられ、そして $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 2.9 g (2.5 mmol) および炭酸カリウム 20.5 g (148.3 mmol) が添加された。この混合物は 120 で 5 時間にわたって攪拌され、そして室温に冷却され、そして塩化アンモニウム水溶液 40 mL でこの反応が停止させられた。この混合物は EA 500 mL で抽出され、そして得られた有機層が蒸留水 100 mL で洗浄させられた。この有機層は無水 MgSO_4 で乾燥させられ、そして有機溶媒が減圧下で除去された。その後、得られた固体がシリカゲルカラムクロマトグラフィを用いて分離されて、化合物 1 - 1 (10 g、81%) を得た。

40

【0041】

化合物 1 - 2 の製造

化合物 1 - 1 10 g (40.1 mmol) が 1, 2 - ジクロロベンゼン 100 mL に溶解させられ、そしてトリエトキシホスフィン 100 mL が添加された。この混合物は 150 で 20 時間にわたって攪拌され、そして室温に冷却され、そして減圧下での蒸留を用いて、溶媒、すなわち 1, 2 - ジクロロベンゼンおよびトリエトキシホスフィンが

50

除去された。残った有機物質がEA 300 mLで抽出され、そして得られた有機層が蒸留水 40 mLで洗浄された。この有機層は無水MgSO₄で乾燥させられ、そして有機溶媒が減圧下で除去された。その後、得られた固体がシリカゲルカラムクロマトグラフィを用いて分離されて、化合物1-2 (7 g、80%)を得た。

【0042】

化合物1-3の製造

化合物1-2 7 g (32.2 mmol)がDMF 150 mLに溶解させられ、そしてNBS 5.74 g (32.2 mmol)が添加された。この混合物は室温で12時間にわたって攪拌された。その後、チオ硫酸ナトリウム飽和水溶液 30 mLでこの反応が停止させられ、そしてこの混合物はEA 200 mLで抽出され、そして得られた有機層が蒸留水 20 mLで洗浄させられた。この有機層は無水MgSO₄で乾燥させられ、そして有機溶媒が減圧下で除去された。得られた固体がシリカゲルカラムクロマトグラフィを用いて分離されて、化合物1-3 (9 g、94%)を得た。

10

【0043】

化合物1-4の製造

化合物1-3 9 g (30.4 mmol)およびヨードベンゼン 8.8 mL (61 mmol)がトルエン 150 mLに溶解させられ、そしてCuI 2.9 g (15.2 mmol)、1,2-ジアミノエタン 1 mL (15.2 mmol)および炭酸セシウム 29.7 g (91.2 mmol)が添加された。この混合物は20時間にわたって還流され、そして室温に冷却され、そして10%塩酸水溶液でこの反応が停止させられた。この混合物はEA 300 mLで抽出され、そして得られた有機層が蒸留水 40 mLで洗浄された。この有機層は無水MgSO₄で乾燥させられ、そして有機溶媒が減圧下で除去された。得られた固体がシリカゲルカラムクロマトグラフィを用いて分離されて、化合物1-4 (8.5 g、75%)を得た。

20

【0044】

化合物1-5の製造

化合物1-4 10 g (26.9 mmol)がTHF 120 mLに溶解させられ、そしてこの溶液が-78℃に冷却された。n-BuLi (ヘキサン中2.5 M) 13 mLが-78℃で添加された。この混合物は-78℃で1時間にわたって攪拌され、そしてトリメトキシボラン化合物 4.5 mLが添加された。この混合物は2時間にわたって攪拌され、そして塩化アンモニウム水溶液 30 mLでこの反応が停止させられた。この混合物はEA 300 mLで抽出され、そして得られた有機層が蒸留水 50 mLで洗浄された。この有機層は無水MgSO₄で乾燥させられ、そして有機溶媒が減圧下で除去された。得られた固体が、再結晶化を用いて分離されて、化合物1-5 (6.7 g、74%)を得た。

30

【0045】

化合物1-6の製造

1,4-ジブロモベンゼン 110 g (466 mmol)および1-ナフタレンボロン酸 40 g (233 mmol)が、トルエン 2 L、エタノール 500 mLおよび水 500 mLを含む混合物中に溶解させられ、そしてPd(PPh₃)₄ 13.4 g (11.6 mmol)および炭酸ナトリウム 74 g (698 mmol)が添加された。この混合物は120℃で5時間にわたって攪拌され、そして室温に冷却され、そして塩化アンモニウム水溶液 500 mLでこの反応が停止させられた。この混合物はEA 3 Lで抽出され、そして得られた有機層が蒸留水 1 Lで洗浄された。この有機層は無水MgSO₄で乾燥させられ、そして有機溶媒が減圧下で除去された。その後、得られた固体が、シリカゲル濾過および再結晶化を用いて分離されて、化合物1-6 (50 g、50%)を得た。

40

【0046】

化合物1-7の製造

化合物1-6 60 g (0.21 mol)がTHF 1 Lに溶解させられ、そしてこの

50

溶液が - 78 に冷却された。n - B u L i (ヘキサン中 2 . 5 M) 102 mL が - 78 で添加された。この混合物は - 78 で 1 時間にわたって攪拌され、そして B (O M e)₃ 35 . 1 mL が添加された。この混合物は 2 時間にわたって攪拌され、そして塩化アンモニウム水溶液 300 mL でこの反応が停止させられた。この混合物は E A 2 L で抽出され、そして得られた有機層が蒸留水 500 mL で洗浄された。この有機層は無水 M g S O₄ で乾燥させられ、そして有機溶媒が減圧下で除去された。その後、得られた固体が、再結晶化を用いて分離されて、化合物 1 - 7 (34 g、65 %) を得た。

【 0047 】

化合物 1 - 8 の製造

2 , 4 - ジクロロキナゾリン 27 . 1 g (136 mmol) および化合物 1 - 7 3 . 8 g (136 mmol) が、トルエン 800 mL、エタノール 200 mL および水 200 mL を含む混合物中に溶解させられ、そして P d (P P h₃)₄ 6 . 3 g (5 . 45 mmol) および炭酸ナトリウム 43 . 3 g (409 mmol) が添加された。この混合物は 120 で 5 時間にわたって攪拌され、そして室温に冷却され、そして塩化アンモニウム水溶液 200 mL でこの反応が停止させられた。この混合物は E A 1 . 5 L で抽出され、そして得られた有機層が蒸留水 500 mL で洗浄された。この有機層は無水 M g S O₄ で乾燥させられ、そして有機溶媒が減圧下で除去された。その後、得られた固体が、シリカゲル濾過および再結晶化を用いて分離されて、化合物 1 - 8 (21 g、42 %) を得た。

10

【 0048 】

化合物 1 の製造

化合物 1 - 8 5 g (13 . 6 mmol) および化合物 1 - 5 6 . 7 g (19 . 9 mmol) が、トルエン 100 mL、エタノール 20 mL および水 20 mL を含む混合物中に溶解させられ、そして P d (P P h₃)₄ 1 . 6 g (1 . 4 mmol) および炭酸カリウム 5 . 7 g (41 . 2 mmol) が添加された。この混合物は 120 で 5 時間にわたって攪拌され、そして室温に冷却され、そして塩化アンモニウム水溶液 50 mL でこの反応が停止させられた。この混合物は E A 500 mL で抽出され、そして得られた有機層が蒸留水 50 mL で洗浄された。この有機層は無水 M g S O₄ で乾燥させられ、そして有機溶媒が減圧下で除去された。その後、得られた固体が、シリカゲル濾過および再結晶化を用いて分離されて、化合物 1 (8 . 2 g、96 %) を得た。

20

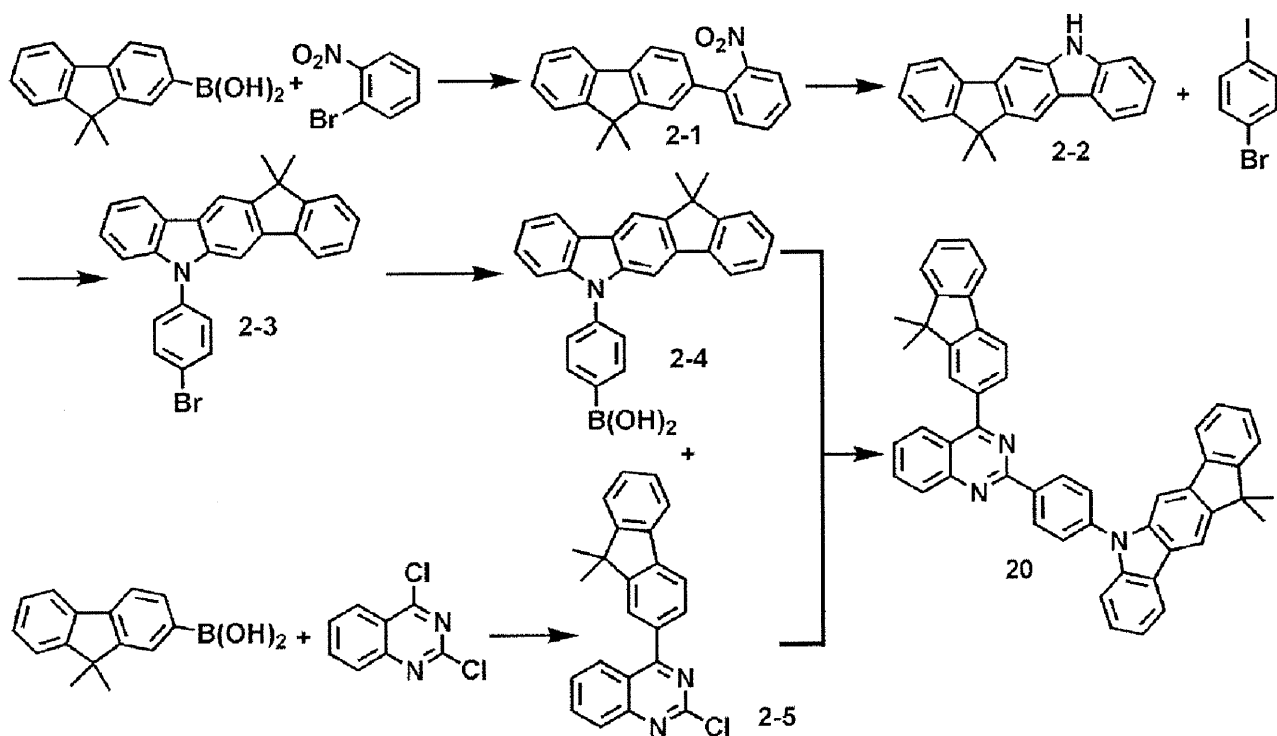
30

M S / F A B : 623 . 74 (実測値)、623 . 24 (計算値)。

【 0049 】

[製造例 2] 化合物 20 の製造

【化 1 4】



【 0 0 5 0 】

化合物 2 - 1 の製造

9, 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - イルボロン酸 17.7 g (74.3 mmol) が 1 - ナフタレンボロン酸の代わりに使用されたこと以外は、製造例 1 における化合物 1 - 1 の合成におけるのと同じ方法によって、化合物 2 - 1 (13 g、83%) が製造された。

【 0 0 5 1 】

化合物 2 - 2 の製造

製造例 1 の化合物 1 - 2 の合成におけるのと同じ方法によって、化合物 2 - 1 13 g (41.2 mmol) を用いて、化合物 2 - 2 (4.2 g、36%) が製造された。

【 0 0 5 2 】

化合物 2 - 3 の製造

化合物 2 - 2 6.8 g (24 mmol) および 1 - ブロモ - 4 - ヨードベンゼン 13.6 g (48 mmol) がトルエン 240 mL に溶解させられ、そして Pd(OAc)₂ 270 mg (1.2 mmol)、50% P(i-Bu)₃ 1.6 mL (2.4 mmol) および NaOt-Bu 4.6 g (48 mmol) が添加された。この混合物は 2 日間にわたって還流され、そして室温に冷却され、そして塩化アンモニウム飽和水溶液 50 mL でこの反応が停止させられた。この混合物は EA 300 mL で抽出され、そして得られた有機層が蒸留水 40 mL で洗浄された。この有機層は無水 MgSO₄ で乾燥させられ、そして有機溶媒が減圧下で除去された。その後、得られた固体がシリカゲルカラムクロマトグラフィを用いて分離されて、化合物 2 - 3 (4.3 g、41%) を得た。

【 0 0 5 3 】

化合物 2 - 4 の製造

化合物 2 - 3 4.3 g (9.8 mmol) が 1 - ナフタレンボロン酸の代わりに使用されたこと以外は、製造例 1 における化合物 1 - 5 の合成におけるのと同じ方法によって、化合物 2 - 4 (2.5 g、63%) が製造された。

【 0 0 5 4 】

化合物 2 - 5 の製造

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

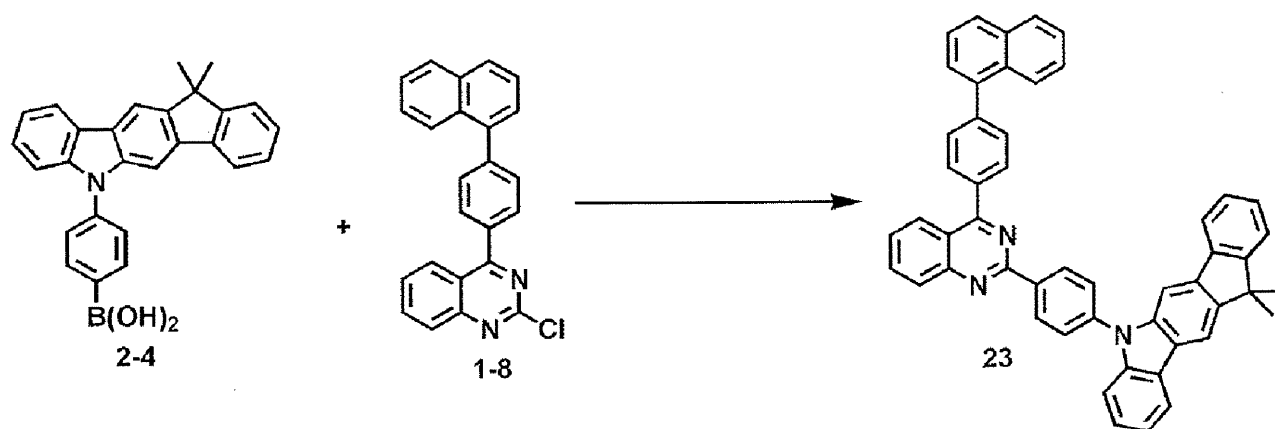
化合物 20 の製造

M S / F A B : 6 7 9 . 8 5 (実測値) 、 6 7 9 . 3 0 (計算値) 。

【 0 0 5 6 】

「製造例 3」化合物 23 の製造

【化 1 5】



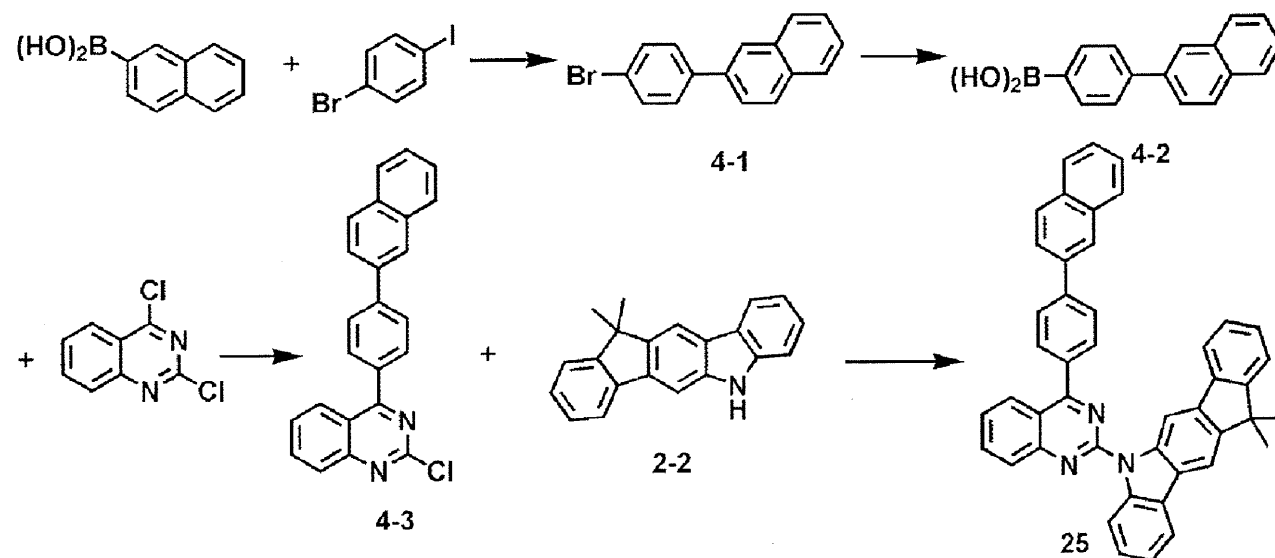
【 0 0 5 7 】

M S / F A B : 6 8 9 . 8 4 (実測値)、6 8 9 . 2 8 (計算値)。

【 0 0 5 8 】

〔製造例 4〕化合物 25 の製造

【化 1 6】



【 0 0 5 9 】

化合物 4 - 1 の製造

2 - ナフタレンボロン酸 157 g (554 mmol) が 1 - ナフタレンボロン酸の代わりに使用され、および 1 - ブロモ - 4 - ヨードベンゼン 100 g (581.7 mmol) が 1, 4 - ジブロモベンゼンの代わりに使用されたこと以外は、製造例 1 における化合物 1 - 6 の合成におけるのと同じ方法によって、化合物 4 - 1 (94 g、60%) が製造された。

【 0 0 6 0 】

化合物 4 - 2 の製造

化合物 4 - 1 94 g (332 mmol) が化合物 1 - 6 の代わりに使用されたこと以外は、製造例 1 における化合物 1 - 7 の合成におけるのと同じ方法によって、化合物 4 - 2 (57 g、67.0%) が製造された。

【 0 0 6 1 】

化合物 4 - 3 の製造

化合物 4 - 2 57 g (230 mmol) が化合物 1 - 7 の代わりに使用されたこと以外は、製造例 1 における化合物 1 - 8 の合成におけるのと同じ方法によって、化合物 4 - 3 (51 g、99.9%) が製造された。

【 0 0 6 2 】

化合物 2 5 の製造

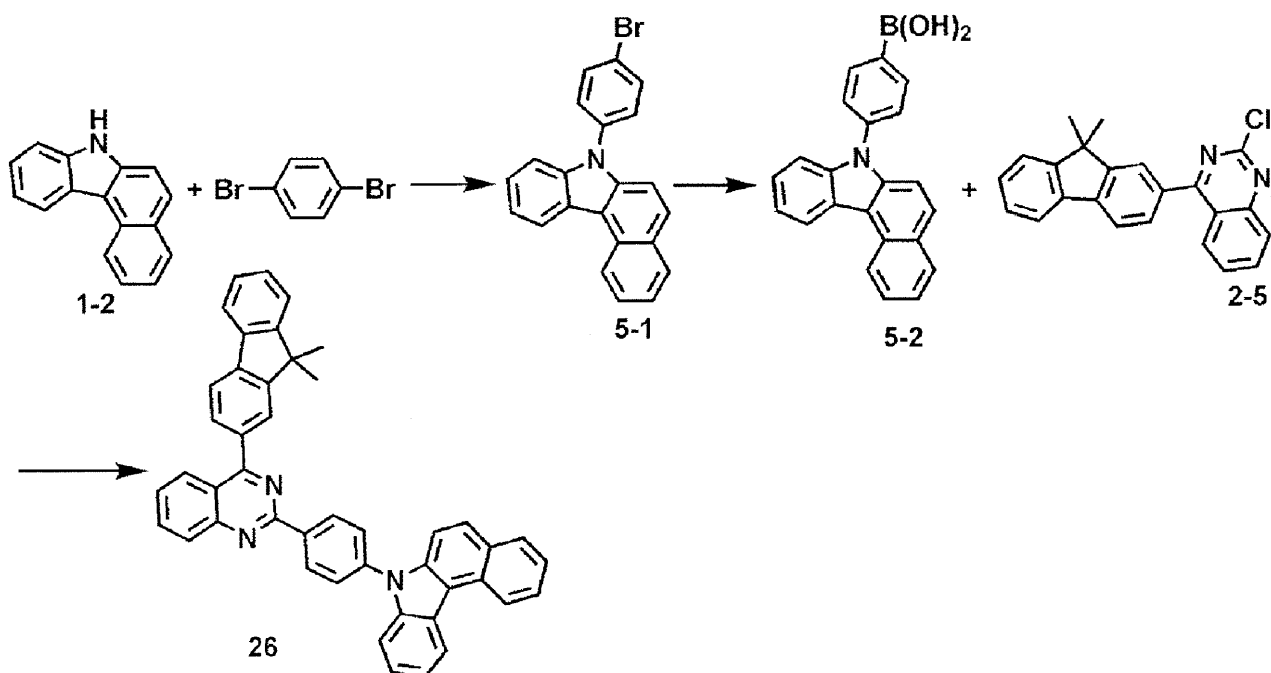
NaH 706 mg (17.6 mmol) が DMF 200 mL に溶解させられ、そして DMF 200 mL に溶解させられた化合物 2 - 2 が添加された。この混合物は室温で 1 時間にわたって攪拌され、そして DMF 170 mL に溶解させられた化合物 4 - 3 4.3 g (11.8 mmol) にゆっくりと添加された。この混合物は室温で 1 日にわたって攪拌された。この混合物は MeOH 30 mL および蒸留水 30 mL でクエンチされ、減圧下で濾過され、そして蒸留水および MeOH で洗浄された。得られた固体が、MeOH / EA、DMF、そして EA / THF でこの順にトリチュレートされ、クロロホルムに溶解させられ、シリカで濾過され、そして MeOH / EA でトリチュレートされて、化合物 2 5 (5.5 g、76.4%) を得た。

MS / FAB : 613.75 (実測値)、613.25 (計算値)。

【 0 0 6 3 】

[製造例 5] 化合物 2 6 の製造

【 化 1 7 】



10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

化合物 5 - 1 の製造

化合物 1 - 2 30 g (0 . 1 3 8 m o l)、1, 4 - ジブロモベンゼン 98 g (3 当量)、CuI 13.1 g (0 . 5 当量)、K₃PO₄ 90 g (3 当量)、エチレンジアミン 9.3 mL (1 当量) およびトルエン 700 mL が還流下 100 で 12 時間にわたって攪拌された。この反応の停止後に、この混合物は E A で抽出され、そしてカラムクロマトグラフィが行われて、白色の化合物 5 - 1 (39 g、56%) を得た。

【 0 0 6 5 】

化合物 5 - 2 の製造

化合物 5 - 1 39 g、n - BuLi 50.3 mL (1 . 2 当量) および THF 500 mL が - 78 で 30 分間にわたって攪拌された。この攪拌の完了後、B (OMe)₃ 36 mL (1 . 5 当量) が添加され、そしてこの混合物は 12 時間わたって攪拌され、そして E A で抽出された。その後、カラムクロマトグラフィが行われて、白色の化合物 5 - 2 (25 g、71%) を得た。

10

【 0 0 6 6 】

化合物 26 の製造

化合物 2 - 5 6.8 g (0 . 0 1 9 m o l)、化合物 5 - 2 9.64 g (1 . 5 当量)、2 M の K₃PO₄ 12.4 g (3 当量)、Pd (OAc)₂ 0.43 g (0 . 1 当量)、P (t - Bu)₃ 3.8 mL (0 . 3 当量)、トルエン 120 mL および EtOH 60 mL が 12 時間にわたって攪拌された。この反応の後で、この混合物は E A で抽出され、そしてカラムクロマトグラフィが行われて、白色の化合物 26 (5.8 g、50%) を得た。

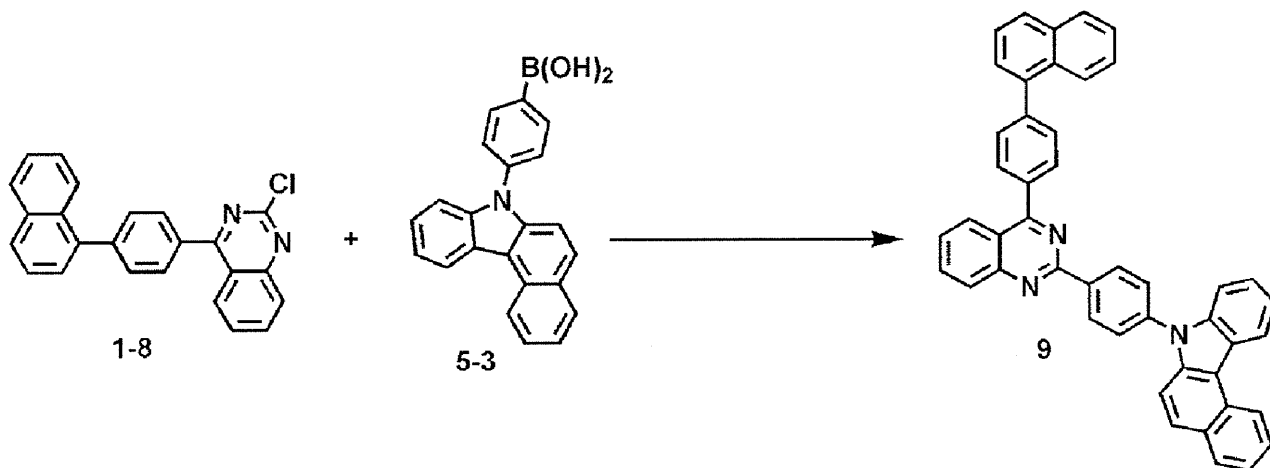
20

MS / FAB : 613.75 (実測値)、613.25 (計算値)。

【 0 0 6 7 】

[製造例 6] 化合物 9 の製造

【 化 18 】



30

【 0 0 6 8 】

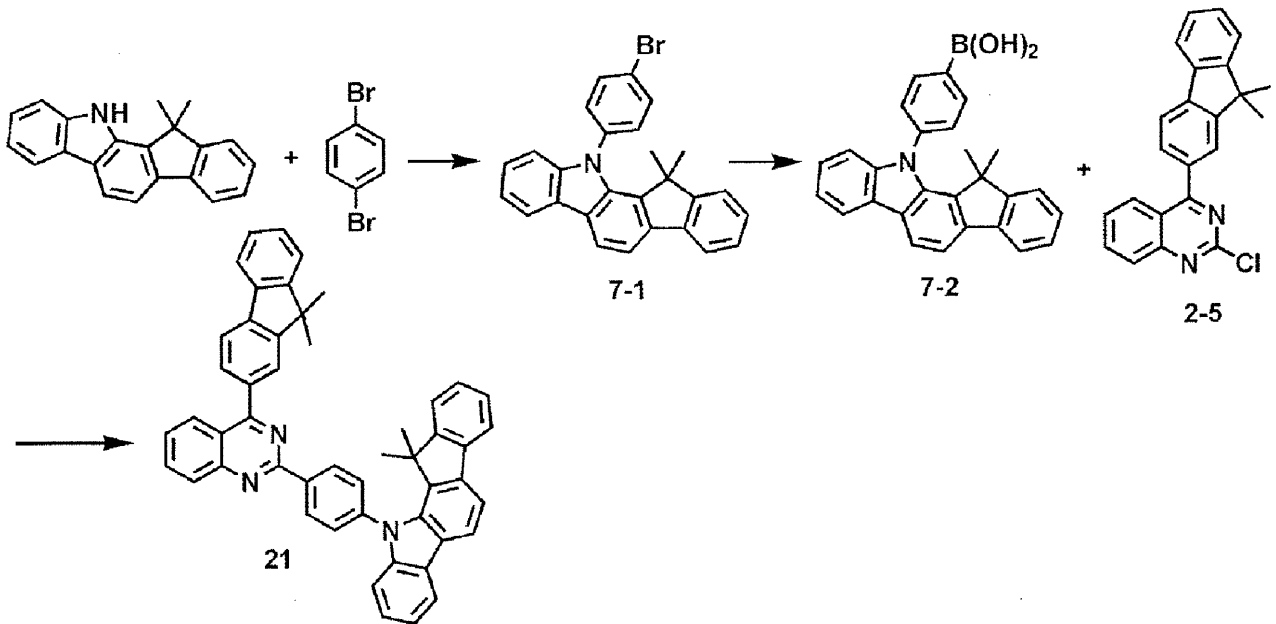
化合物 1 - 3 6 g (0 . 0 1 6 m o l)、化合物 5 - 3 8.3 g (1 . 5 当量)、2 M の K₂CO₃ 6.8 g (3 当量)、Pd (PPh₃)₄ 1.9 g (0 . 1 当量)、トルエン 100 mL および EtOH 50 mL が 100 で 12 時間にわたって攪拌された。この反応の後で、この混合物は E A で抽出され、そしてカラムクロマトグラフィが行われて、白色の化合物 9 (7 g、70%) を得た。MS / FAB : 623.74 (実測値)、623.24 (計算値)。

40

【 0 0 6 9 】

[製造例 7] 化合物 21 の製造

【化 19】



10

【0070】

化合物 7 - 1 の製造

20

11, 12 - ジヒドロ - 12, 12 - ジメチルインデノ[2, 1 - a]カルバゾール 15.3 g (53.99 mmol) が化合物 1 - 2 の代わりに使用されたこと以外は、製造例 5 における化合物 5 - 2 の合成におけるのと同じ方法によって、化合物 7 - 1 (11 g、44%) が製造された。

【0071】

化合物 7 - 2 の製造

化合物 7 - 1 11 g (0.025 mmol) が化合物 5 - 1 の代わりに使用されたこと以外は、製造例 5 における化合物 5 - 3 の合成におけるのと同じ方法によって、化合物 7 - 2 (5.8 g、57%) が製造された。

【0072】

化合物 21 の製造

30

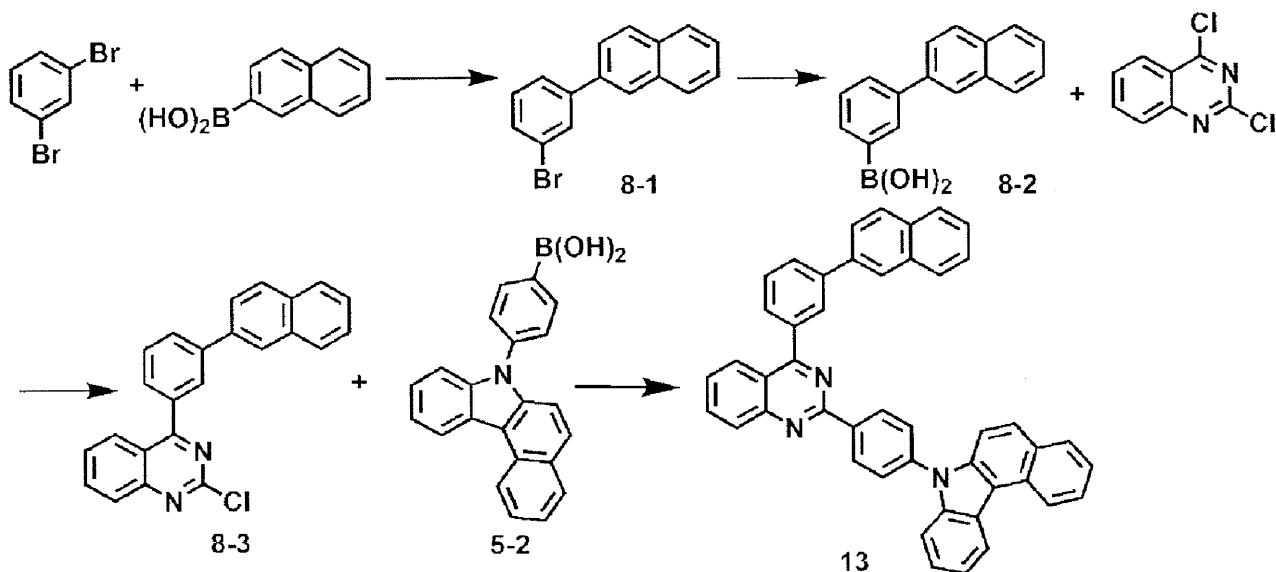
化合物 7 - 2 5.1 g (12.77 mmol) が化合物 5 - 2 の代わりに使用されたこと以外は、製造例 5 における化合物 26 の合成におけるのと同じ方法によって、化合物 21 (3.3 g、45%) が製造された。

MS / FAB : 679.85 (実測値)、679.30 (計算値)。

【0073】

[製造例 8] 化合物 13 の製造

【化 2 0】



10

【 0 0 7 4 】

化合物 8 - 1 の製造

1, 3 - ジブロモベンゼン 25 g (0 . 1 4 m o l) が 1, 4 - ジブロモベンゼンの代わりに使用されたこと以外は、製造例 1 における化合物 1 - 6 の合成におけるのと同じ方法によって、化合物 8 - 1 (18 . 4 g、45 %) が製造された。

20

【 0 0 7 5 】

化合物 8 - 2 の製造

化合物 8 - 1 18 . 4 g (0 . 0 6 5 m o l) が化合物 1 - 6 の代わりに使用されたこと以外は、製造例 1 における化合物 1 - 7 の合成におけるのと同じ方法によって、化合物 8 - 2 (10 g、63 %) が製造された。

【 0 0 7 6 】

化合物 8 - 3 の製造

化合物 8 - 2 8 . 8 g (85 . 48 m m o l) が化合物 1 - 7 の代わりに使用されたこと以外は、製造例 1 における化合物 1 - 8 の合成におけるのと同じ方法によって、化合物 8 - 3 (4 . 5 g、37 %) が製造された。

30

【 0 0 7 7 】

化合物 1 3 の製造

化合物 8 - 3 4 . 5 g (0 . 0 1 2 m o l) が化合物 1 - 8 の代わりに使用され、および化合物 5 - 2 4 . 9 g (0 . 0 1 4 m o l) が化合物 1 - 5 の代わりに使用されたこと以外は、製造例 1 における化合物 1 の合成におけるのと同じ方法によって、化合物 1 3 (4 . 3 g、56 %) が製造された。

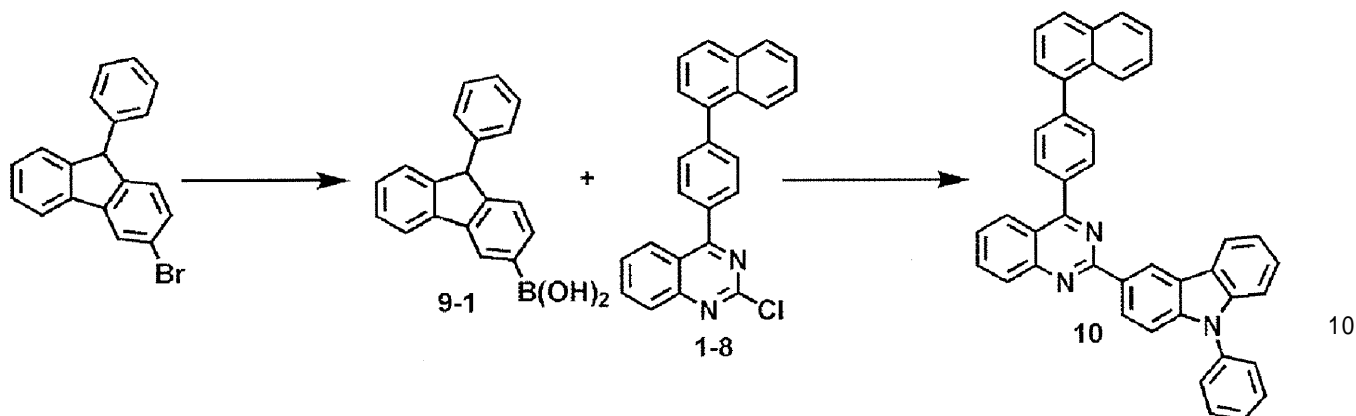
M S / F A B : 623 . 74 (実測値)、623 . 24 (計算値)。

【 0 0 7 8 】

[製造例 9] 化合物 1 0 の製造

40

【化 2 1】



【 0 0 7 9 】

化合物 9 - 1 の製造

3 - プロモ - 9 - フェニル - 9 H - カルバゾール 50 g (0 . 1 5 5 m o l) が T H F に溶解させられて、n - b u L i 75 mL (0 . 1 8 6 m o l 、ヘキサン中 2 . 5 M) が - 7 8 でゆっくりと添加された。1 時間後、トリイソプロピルボラート 53 . 5 mL (0 . 2 3 3 m o l) が添加された。この混合物は室温で 1 2 時間にわたって攪拌され、そして蒸留水が添加された。この混合物は E A で抽出され、硫酸マグネシウムで乾燥させられ、減圧下で蒸留され、そして M C およびヘキサンから再結晶化させられて、化合物 9 - 1 (33 g 、 0 . 1 1 5 m o l 、 7 4 %) を得た。

20

【 0 0 8 0 】

化合物 1 0 の製造

化合物 9 - 1 5 . 8 7 g (2 0 . 4 4 m m o l) が化合物 1 - 5 の代わりに使用されたこと以外は、製造例 1 における化合物 1 の合成におけるのと同じ方法によって、化合物 1 0 (5 . 7 g 、 9 . 9 4 m m o l 、 7 3 %) が製造された。

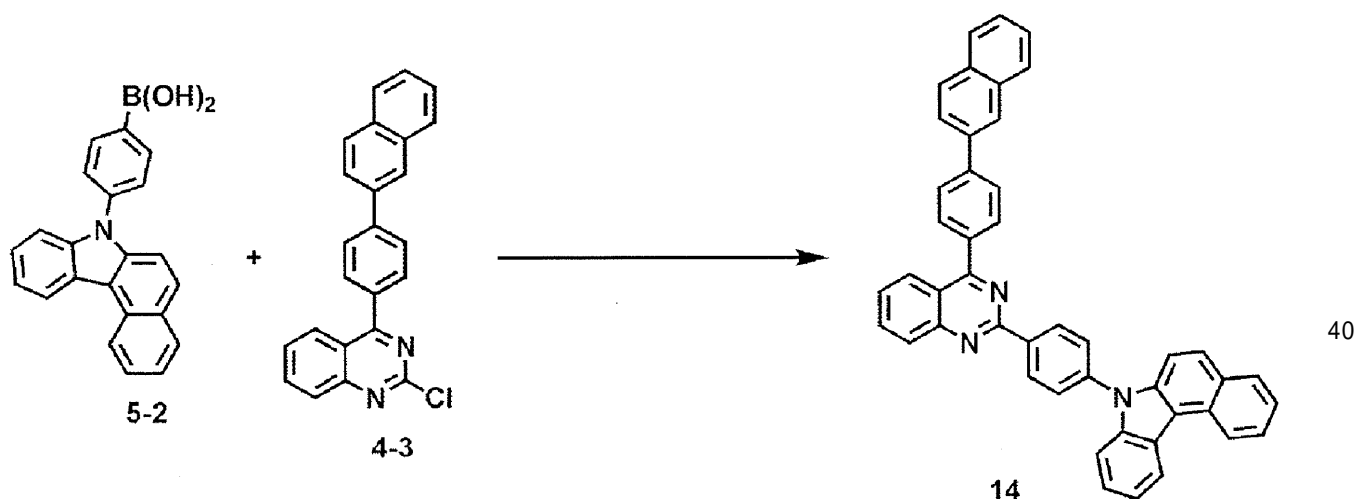
M S / F A B : 573 . 68 (実測値) 、 573 . 22 (計算値) 。

【 0 0 8 1 】

[製造例 1 0] 化合物 1 4 の製造

30

【化 2 2】



【 0 0 8 2 】

化合物 4 - 3 5 g (13 . 63 m m o l) 、化合物 5 - 2 6 . 9 g (20 . 45 m m o l) 、 Pd (P P h ₃) ₄ 1 . 58 g (1 . 36 m m o l) 、 2 M の K ₂ C O ₃ 5 . 65 g (40 . 9 m m o l) 、トルエン 80 mL 、およびエタノール 40 mL が混合され、120 で 5 時間にわたって攪拌された。この混合物は室温に冷却され、そし

50

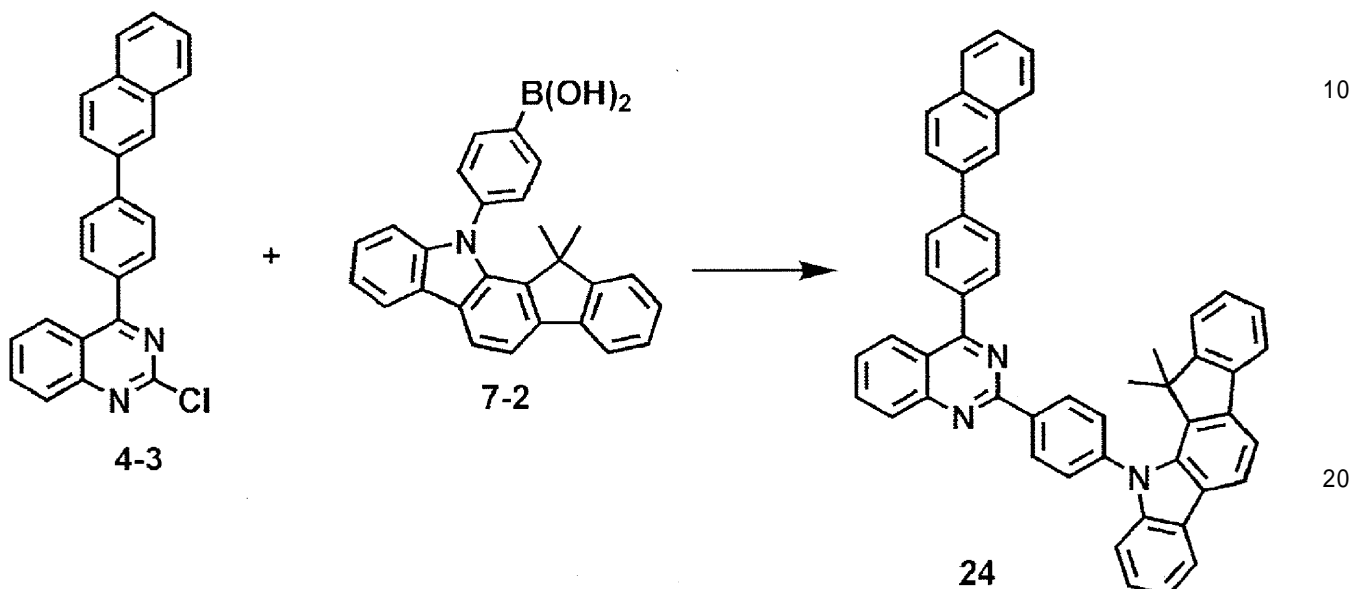
て蒸留水が添加された。この混合物はE Aで抽出され、減圧下で蒸留され、そしてE AおよびMe OHから再結晶化された。さらに、THFおよびE Aからの再結晶化が行われて、化合物14(2.7g、4.43mmol、32%)を得た。

MS/FAB: 623.74(実測値)、623.24(計算値)。

【0083】

[製造例11] 化合物24の製造

【化23】



【0084】

化合物4-3 3.9g(10.7mmol)、化合物7-2 5.2g(12.9mmol)および炭酸ナトリウム 3.4g(32.1mmol)が、トルエン 50mL、エタノール 20mL、および蒸留水 20mLを含む混合物中に溶解させられ、そしてPd(PPh₃)₄ 0.6g(0.6mmol)が添加された。この混合物は120で5時間にわたって攪拌され、室温まで冷却され、そしてE A 300mLで抽出され、そして得られた有機層が蒸留水 50mLで洗浄された。この有機層は無水硫酸マグネシウムで乾燥させられ、そして有機溶媒が減圧下で除去された。得られた固体がシリカゲルカラムクロマトグラフィおよび再結晶化を用いて分離されて、化合物24(2.3g、31%)を得た。

MS/FAB: 689.84(実測値)、689.28(計算値)。

【0085】

[実施例1]

有機電子材料のための本発明の化合物を使用したOLED素子の製造

本発明の電界発光材料を使用してOLED素子が製造された。まず、OLED用ガラス(サムスンコーニングにより製造)から得られた透明電極ITO薄膜(15nm)を、トリクロロエチレン、アセトン、エタノールおよび蒸留水を順に使用した超音波洗浄にかけ、使用するまでイソプロパノール中に貯蔵した。次に、真空蒸着装置の基体ホルダにITO基体を取り付け、この真空蒸着装置のセル内に4,4',4''-トリス(N,N-(2-ナフチル)-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)を入れ、次いで、これはチャンパー内で10⁻⁶torrの真空まで脱気させられた。次いで、このセルに電流を適用して、2-TNATAを蒸発させて、それによりITO基体上に60nmの厚みを有する正孔注入層を形成させた。次いで、真空蒸着装置の他のセルにN,N'-ビス(2-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミン(NPB)を入れ、このセルに電流を適用してNPBを蒸発させて、それにより正孔注入層上に20nmの厚みを有する正孔輸送層を形成させた。この正孔注入層および正孔輸送層を形成した後で、この上に以下のようにして電界発光層が形成された。ホストとしての本発明の化合物1が

真空蒸着装置の一方のセルに入れられ、そしてドーパントとしての $\text{Ir}(\text{pic})_3$ [トリス(1-フェニルイソキノリン)イリジウム(III)] が別のセルに入れられた。これら2つの物質が、4~10重量%のドーピングが起こる様な異なる速度で蒸発させられて、それにより30nmの厚さを有する電界発光層が正孔輸送層上に蒸着させられた。その後、電界発光層上に、トリス(8-ヒドロキシキノリン)-アルミニウム(III)(Alq)が20nmの厚みで、電子輸送層として蒸着させられた。次いで、リチウムキノラート(Liq)を1~2nmの厚みで電子注入層として蒸着させ、そして別の真空蒸着装置を使用して、150nmの厚みを有するAlカソードが蒸着させられて、OLEDを製造した。

【0086】

10

OLED素子において電界発光材料として使用された各化合物は、使用前に、 10^{-6} torrでの真空昇華によって精製された。

【0087】

結果的に、6.8Vの電圧での 14.3 mA/cm^2 の電流の流れが確認され、かつ 1050 cd/m^2 の赤色光が放射された。

【0088】

[実施例2]

化合物18がホスト材料として電界発光層において使用されたこと以外は、実施例1と同じ方法によってOLED素子が製造された。

結果的に、6.5Vの電圧での 15.1 mA/cm^2 の電流の流れが確認され、かつ 1040 cd/m^2 の赤色光が放射された。

20

【0089】

[実施例3]

化合物9がホスト材料として電界発光層において使用されたこと以外は、実施例1と同じ方法によってOLED素子が製造された。

結果的に、6.5Vの電圧での 13.9 mA/cm^2 の電流の流れが確認され、かつ 1060 cd/m^2 の赤色光が放射された。

【0090】

[実施例4]

化合物20がホスト材料として電界発光層において使用されたこと以外は、実施例1と同じ方法によってOLED素子が製造された。

30

結果的に、6.9Vの電圧での 14.5 mA/cm^2 の電流の流れが確認され、かつ 1030 cd/m^2 の赤色光が放射された。

【0091】

[実施例5]

化合物25がホスト材料として電界発光層において使用されたこと以外は、実施例1と同じ方法によってOLED素子が製造された。

結果的に、7.0Vの電圧での 14.2 mA/cm^2 の電流の流れが確認され、かつ 1050 cd/m^2 の赤色光が放射された。

【0092】

40

[比較例1]

本発明の化合物の代わりに4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ビフェニル(CBP)が電界発光層におけるホスト材料として使用され、およびビス(2-メチル-8-キノリナト)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)(BALq)が正孔ブロッキング層のために使用されたこと以外は、実施例1と同じ方法によってOLED素子が製造された。

結果的に、7.5Vの電圧での 15.3 mA/cm^2 の電流の流れが確認され、かつ 1000 cd/m^2 の赤色光が放射された。

【0093】

本発明において開発された有機電界発光化合物は、従来の材料と比較してより優れた電

50

界発光特性を示したことが確認された。ホスト材料として本発明の有機電界発光化合物を使用した素子は優れた電界発光特性を示すことができ、かつ駆動電圧を低減させることができ、よって電力効率を増大させることができ、それにより電力をより少ししか消費しない。

【 0 0 9 4 】

本発明の好ましい実施形態が説明目的のために開示されてきたが、当業者は特許請求の範囲に特定される発明の範囲および意図から逸脱することなく、様々な変更、追加および置き換えが可能であることを理解するであろう。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 9 5 】

本発明によると、有機電子材料のための化合物は、良好な発光効率を示すと同時に、向上した電力効率並びに低減した駆動電圧を有する O L E D 素子を製造するために使用される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2011/007544
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl.		
C09K 11/06 (2006.01) C07D 239/74 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) C07D 215/12 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)		
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)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) STN: REGISTRY substructure search using RID and CAPus using keywords carbazole, ?electro? and LED		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JIN, S.-H. "High-efficiency emitting materials based on phenylquinoline/carbazole-based compounds for organic light emitting diode applications" <i>Proceedings of SPIE (2009)</i> , 7415 (<i>Organic Light Emitting Materials and Devices XIII</i>), 741507/1-741507/7 see introduction, Scheme 1 on the second page, 3. results and discussion, and experimental.	1-2,5-10
X	JIN, S.-H. ET AL. "Synthesis and Characterization of Red-Emitting Iridium(III) Complexes for Solution-Processable Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes" <i>Advanced Functional Material (2009)</i> , 19(14), 2205-2212 See scheme 1 and experimental.	1-2,5-10
X	LEE, S. J. ET AL. "High efficiency deep-blue light-emitting diodes based on phenylquinoline/carbazole-based compounds" <i>Advanced Functional Materials (2008)</i> , 18(24), 3922-3930 See introduction, page 3924, page 3926 and experimental	1-2,5-10
X	KULKARNI, A. P. ET AL. "High-performance organic light-emitting diodes based on intramolecular charge-transfer emission from donor-acceptor molecules: significance of electron-donor strength and molecular geometry" <i>Advanced Functional Materials (2006)</i> , 16(8), 1057-1066 See compounds named BPQ-MPT and BPQ-MCZ on page 1058 and pages 1059-1063.	1-2,5-10
<input checked="" 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 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 December 2011		Date of mailing of the international search report 15 DECEMBER 2011
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustalia.gov.au Facsimile No. +61 2 6283 7999		Authorized officer KEITH WAGG AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No : +61 3 9935 9607

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2011/007544

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DING, J. ET AL. "Solution-processible red iridium dendrimers based on oligocarbazole host dendrons: synthesis, properties, and there applications in organic light-emitting diodes" <i>Advanced Functional Materials</i> (2008), 18(18), 2754-2762 See compound 1 on page 2755, the compounds in scheme 2 and experimental	1-2,5-10
X	US 2009/0091240 A1 (IKEDA ET AL.) 9 April 2009 See the compounds on pages 9-10 and [0081], [0129] and example 3 on page 29 and example 4 on page 30.	1-2,5-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/007544

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report				Patent Family Member			
US	2009091240	CN	101052636	EP	1808433	JP	2006131519
		KR	20070073868	WO	2006049013		
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.							
END OF ANNEX							

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 491/048	(2006.01)		C 0 7 D 491/048	
C 0 7 D 495/04	(2006.01)		C 0 7 D 495/04	1 0 3

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,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,RS,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,DO,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,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA

(72)発明者 ユン, ソク・ゲン
大韓民国, キョンギ - ド・443 - 390, スウォン - シ, ヨントン - ク, シン - ドン, キャスル, ナンバー・205

(72)発明者 イ, ス・ヨン
大韓民国, チュンチョンナム - ド・331 - 818, チョナン - シ, ソブク - ク, ペクソク - ドン, ブラウン・ストーン・アパートメント, 102 - 1404

(72)発明者 キム, ヨン・ジル
大韓民国, キョンギ - ド・440 - 320, スウォン - シ, チャンアン - ク, ユルチョン - ドン, ジェイル・オフィステル, 304

(72)発明者 イ, ヒョ・ジュン
大韓民国, キョンギ - ド・445 - 853, ファソン - シ, ソク - ドン, イェタン・マウル・ウミリン・ジェイル・ブンギョンチャ・アパートメント, 117 - 1301

(72)発明者 アン, ヒ・チョン
大韓民国, キョンギ - ド・443 - 400, スウォン - シ, ヨントン - ク, マンポ - ドン, 355 - 1, シンヘウン・ピラ, 105

(72)発明者 イ, ス・ヒョン
大韓民国, キョンギ - ド・440 - 709, スウォン - シ, チャンアン - ク, チョウオン・2 - ドン, ハニル・タウン・アパートメント, 141 - 501

(72)発明者 ホワン, ス・ジン
大韓民国, ソウル・136 - 770, ソンブク - ク, キルム・1 - ドン, サムスン・レミアン・1 - チャ・アパートメント, ナンバー・106 - 801

(72)発明者 キム, ヒ・ソク
大韓民国, キョンギ - ド・443 - 390, スウォン - シ, ヨントン - ク, シン - ドン, 340 - 22, ナンバー・101

(72)発明者 モン, ド・ヒョン
大韓民国, キョンギ - ド・445 - 718, ファソン - シ, チナン - ドン, ワールド・メリディアン・1・タンジ・アパートメント, ナンバー・104 - 101

(72)発明者 イ, キョン・ジュ
大韓民国, ソウル・121 - 773, マボ - ク, ドファ - ドン, ヒュンダイ・ホームタウン・アパートメント, ナンバー・210 - 1001

(72)発明者 キム, ポン・オク
大韓民国, ソウル・135 - 877, カンナム - ク, サムソン - ドン, ヒルステイト・アパートメント, ナンバー・208 - 401

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC06 CC21 DD52 DD53 DD59 DD64 DD67
DD68 DD69
4C050 AA01 AA08 BB04 CC16 EE01 FF01 GG01 HH04

4C063 AA01 BB01 BB06 CC14 CC29 DD08 EE10

4C071 AA01 AA08 BB01 BB07 CC01 CC21 EE13 FF03 GG05 JJ05

LL05

专利名称(译)	用于有机电子材料的新型化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2013546171A	公开(公告)日	2013-12-26
申请号	JP2013533764	申请日	2011-10-11
[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		
[标]发明人	ナホンヨブ ユンソクグン イスヨン キムヨンジル イヒョジュン アンヒチョン イスヒョン ホワンスジン キムヒソク モンドヒョン イキョンジュ キムボンオク		
发明人	ナ,ホン・ヨブ ユン,ソク・グン イ,ス・ヨン キム,ヨン・ジル イ,ヒョ・ジュン アン,ヒ・チョン イ,ス・ヒョン ホワン,ス・ジン キム,ヒ・ソク モン,ド・ヒョン イ,キョン・ジュ キム,ボン・オク		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/12 C09K11/06 C07D403/04 C07D403/10 C07D491/048 C07D495/04		
CPC分类号	C07D403/04 C07D403/10 C07D491/048 C07D495/04 H01L51/0072		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/12.C C09K11/06.690 C07D403/04.CSP C07D403/10 C07D491/048 C07D495/04.103		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC21 3K107/DD52 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 4C050/AA01 4C050/AA08 4C050/BB04 4C050/CC16 4C050/EE01 4C050/FF01 4C050/GG01 4C050/HH04 4C063/AA01 4C063/BB01 4C063/BB06 4C063/CC14 4C063/CC29 4C063/DD08 4C063/EE10 4C071/AA01 4C071/AA08 4C071/BB01 4C071/BB07 4C071/CC01 4C071/CC21 4C071/EE13 4C071/FF03 4C071/GG05 4C071/JJ05 4C071/LL05		
优先权	1020100099585 2010-10-13 KR		
外部链接	Espacenet		
摘要(译)			

提供了用于有机电子材料的新型化合物和使用其的有机电致发光器件。
本文公开的用于有机电子材料的化合物表现出高的电子传输效率，因此阻碍了器件制造期间的结晶并促进了层的形成，从而改善了器件的电流特性。改善。由此，可以制造功率效率提高且驱动电压降低的OLED装置。[代表图]无

