

(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2014-532300

(P2014-532300A)

(43) 公表日 平成26年12月4日(2014.12.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 D	3K107
C07D 209/86 (2006.01)	H05B 33/14 B	4C204
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/22 B	4H048
C07F 5/02 (2006.01)	C07D 209/86	
	C09K 11/06 690	
	審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2014-530579 (P2014-530579)
 (86) (22) 出願日 平成24年6月29日 (2012.6.29)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年3月13日 (2014.3.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2012/005204
 (87) 国際公開番号 W02013/094834
 (87) 国際公開日 平成25年6月27日 (2013.6.27)
 (31) 優先権主張番号 10-2011-0137298
 (32) 優先日 平成23年12月19日 (2011.12.19)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 514044282
 ヨル チョン ケミカル カンパニー リ
 ミテッド
 YOUL CHON CHEMICAL
 CO., LTD.
 大韓民国, ソウル 156-709,
 トンジャク-グ, イェオウイダエバン
 ロ, 112
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎
 (74) 代理人 100123995
 弁理士 野田 雅一

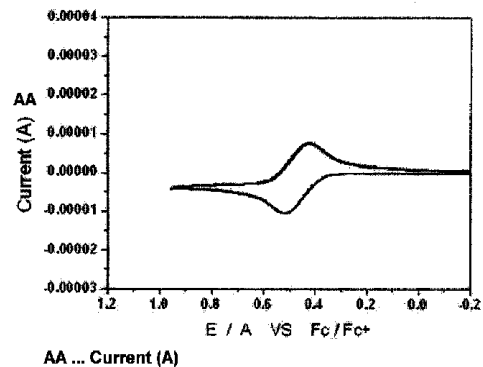
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定性を有する新規化合物、これを含む電荷輸送材料および青色リン光有機EL素子

(57) 【要約】

本発明は、新規化合物、これを含む電荷輸送材料および青色リン光有機EL素子に関する。本発明は、カルボラン(carborane)が芳香族化合物で置換されている化合物を提供する。また、前記化合物を含有する電荷輸送材料および青色リン光有機EL素子(PhOLED)を提供する。前記芳香族化合物は、好ましくは、トリフェニルアミン系化合物またはカルバゾール系化合物から選択され、これはまたカルボランのp-位に置換されている。本発明に係る新規化合物は、カルボランが芳香族化合物で置換され、ガラス転移温度(Tg)などの高い熱安定性と広いエネルギーバンドギャップ、また電荷移動度(mobility)などの優れた電気的特性を有する。これにより、素子の発光特性を改善し、また、電氣的にも安定して、長寿命特性を有する。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルボラン (carborane) が芳香族化合物で置換されている、化合物。

【請求項 2】

前記芳香族化合物が、フェニル基および窒素原子を有する化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

前記芳香族化合物が、トリフェニルアミン系化合物またはカルバゾール系化合物であることを特徴とする、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

前記芳香族化合物が、フェニル基にアルキル基が結合していることを特徴とする、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 5】

前記トリフェニルアミン系化合物またはカルバゾール系化合物にアルキル基が結合していることを特徴とする、請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 6】

前記カルボランが 2 個の芳香族化合物で置換されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 7】

前記芳香族化合物が、カルボランの p - 位に置換されていることを特徴とする、請求項 6 に記載の化合物。

【請求項 8】

前記芳香族化合物が、フェニル基および窒素原子を有する化合物であることを特徴とする、請求項 7 に記載の化合物。

【請求項 9】

前記芳香族化合物が、トリフェニルアミン系化合物またはカルバゾール系化合物であることを特徴とする、請求項 8 に記載の化合物。

【請求項 10】

前記芳香族化合物が、フェニル基にアルキル基が結合していることを特徴とする、請求項 8 に記載の化合物。

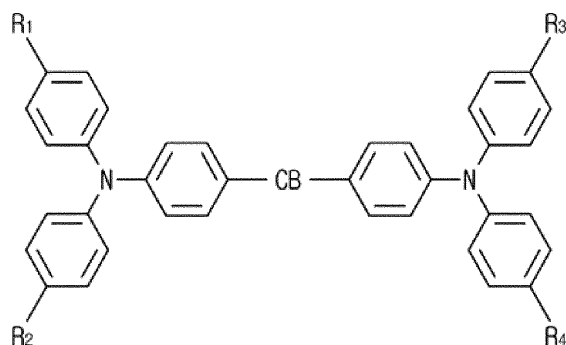
【請求項 11】

前記トリフェニルアミン系化合物またはカルバゾール系化合物にアルキル基が結合していることを特徴とする、請求項 9 に記載の化合物。

【請求項 12】

前記化合物が、下記化 1 または化 2 で表されることを特徴とする、請求項 1 に記載の化合物。

【化 1】



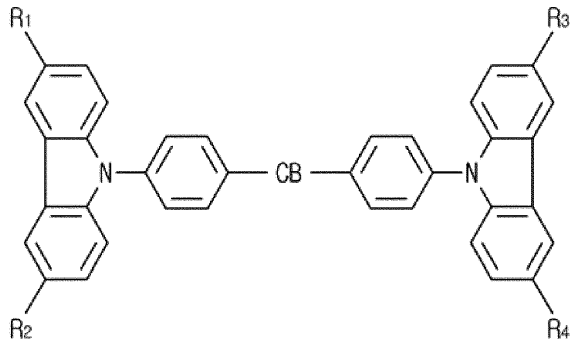
10

20

30

40

【化 2】



10

(式中、CBは、カルボンであり； R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ水素またはアルキル基である。)

【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の化合物を含有する、電荷輸送材料。

【請求項 14】

請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の化合物を含有する、青色リン光有機 EL 素子。

【請求項 15】

アノードと、
前記アノード上に形成された正孔輸送層 (HTL) と、
前記正孔輸送層 (HTL) 上に形成された発光層 (EML) と、
前記発光層 (EML) 上に形成された電子輸送層 (ETL) と、
前記電子輸送層 (ETL) 上に形成されたカソードと、を含み、
前記正孔輸送層 (HTL)、発光層 (EML) および電子輸送層 (ETL) から選択される一つ以上が、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の化合物を含有する、青色リン光有機 EL 素子。

20

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、安定性を有する新規化合物、これを含む電荷輸送材料および青色リン光有機 EL 素子に関し、より詳細には、高いガラス転移温度 (Tg) などの熱安定性と電気的安定性を有し、電荷輸送的特性に優れた新規化合物、これを含む電荷輸送材料および青色リン光有機 EL 素子に関する。

【背景技術】

【0002】

次世代ディスプレイとして脚光を浴びている有機 EL 素子 (OLED; Organic Light Emitting Device) について、電気、電子、材料、化学、物理、光学など、様々な分野において学問的研究および産業的研究が活発に進められている。かかる研究の成果により、PM (Passive Matrix) 方式の有機 EL 素子 (OLED) が携帯電話の外部画面に用いられるなど、一部の電子機器に導入されており、近年、AM (Active Matrix) 方式の有機 EL 素子 (OLED) を、PDA、携帯電話、ゲーム機などのモバイルディスプレイに適用するための研究と事業化が進められている。

40

【0003】

また、これについて、近年、蛍光物質だけでなく、リン光物質もまた有機 EL 素子 (OLED) に用いられることができることが知られており、これに係る研究が進められている。リン光発光は、基底状態 (ground states) から励起状態に電子が遷移した後、項間交差 (intersystem crossing) により一重項励起子が三重項励起子に無放射遷移した後、

50

三重項励起子が基底状態に遷移しながら発光するメカニズム (mechanism) からなる。かかるリン光発光は、三重項励起子が遷移する際に、直接基底状態に遷移することができないため、電子スピンの変換が行われた後、基底状態に遷移する過程を経ることで、蛍光発光に比べて寿命 (発光時間) が長くなる特性を有する。すなわち、蛍光発光の発光持続時間は数ナノ秒 (several nano seconds) に過ぎないが、リン光発光の場合には、相対的に長い時間である数マイクロ秒 (several micro seconds) に該当する。

【0004】

通常、リン光有機EL素子 (PhOLED) は、ITO透明電極からなるアノード (anode) と、前記アノード上に形成された正孔輸送層 (hole transport layer、HTL) と、前記正孔輸送層 (HTL) 上に形成された発光層 (emitting layer、EML) と、前記発光層 (EML) 上に形成された電子輸送層 (electron transport layer、ETL) と、前記電子輸送層 (ETL) 上に形成されたカソード (cathode) と、を含む多層構造を有しており、これらは、蒸着などの方法により基板上に順次積層されてなる。また、前記発光層 (EML) は、電荷輸送材料としてのホスト (host) と、リン光物質としてのドーパント (dopant) と、を含んでいる。

10

【0005】

上述のような構造のリン光有機EL素子 (PhOLED) に電圧が加えられると、アノードから正孔が注入され、カソードから電子が注入される。また、注入された正孔と電子は、それぞれ、正孔輸送層 (HTL) と電子輸送層 (ETL) を経て発光層 (EML) で再結合 (recombination) が行われて発光励起子 (excitons) を形成する。また、形成された発光励起子 (excitons) は、基底状態に遷移しながら光を放出する。

20

【0006】

近年、リン光有機EL素子 (PhOLED) の発光効率を高めるための試みが頻繁に行われている。結果、緑色の場合には29%、赤色の場合には15%の高い発光効率を有する技術が報告された。しかし、青色の場合には、緑色と赤色と比較して低い発光効率を示しており、色座標もまた良好でないという欠点を有している。これを解決するために、現在、多くの研究者が研究を行っている。主に、青色リン光有機EL素子 (PhOLED) の層構造の改善と、電荷輸送材料 (ホスト) の新たな物質に対する開発などに関する研究が行われている。

30

【0007】

層構造の改善については、韓国登録特許第10-0454500号 [先行特許文献1] に、正孔輸送層 (HTL) と発光層 (EML) との間にバッファ層を形成した有機EL素子が開示されており、韓国登録特許第10-0777099号 [先行特許文献2] に、正孔輸送層 (HTL) と発光層 (EML) との間に障壁緩和層を形成した有機EL素子が開示されている。

【0008】

しかし、前記先行文献1および2に開示されている有機EL素子は、層数が多すぎる多層構造を有しているため、各層を形成するための多数の工程が伴われて、製造工程が複雑であり、厚さが厚い。また、青色特性に適しないため、高い発光効率および長寿命特性を有することが困難である。

40

【0009】

また、電荷輸送材料 (ホスト) については、韓国公開特許第10-2007-0091291号 [先行特許文献3] に、トリアリールアミン基を含有する物質を正孔輸送材料として用いた有機EL素子が開示されている。また、韓国公開特許第10-2011-0041952号 [先行特許文献4] に、特定の化学式で表されるカルバゾール化合物が開示されている。

【0010】

青色リン光有機EL素子 (PhOLED) の発光効率を高めるために、電荷輸送材料は、発光層 (EML) への電荷 (正孔および電子) の注入を極大化する必要がある。また、このためには、広いエネルギーバンドギャップ (band gap) を有する必要がある。また、

50

三重項エネルギー（ET；TripletEnergy）が高い必要がある。さらに、電荷輸送材料は、電荷移動度（mobility）などの電気的特性に優れ、ガラス転移温度（T_g）などの熱安定性にも優れる必要がある。

【0011】

前記先行特許文献3に開示されているように、電荷輸送材料、特に、正孔輸送層（HTL）を構成する正孔輸送材料は、TAPC（1，1-ビス（4-ビス（4-メチルフェニル）-アミノフェニル）-シクロヘキサン）を主に用いている。しかし、前記TAPCを含む従来の青色リン光用として用いられる電荷輸送材料は、ガラス転移温度（T_g）が低く、化合物の安定性が低くて、寿命が短いという問題がある。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】韓国登録特許0454500号公報

【特許文献2】韓国登録特許0777099号公報

【特許文献3】韓国公開特許2007-0091291号公報

【特許文献4】韓国公開特許2011-0041952号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、高いガラス転移温度（T_g）などの熱安定性、および広いエネルギーバンドギャップを有し、電荷移動度などの電気的特性が向上して、分子の物理的特性に優れ、且つ素子の長寿命特性を有する新規化合物、これを含む電荷輸送材料および青色リン光有機EL素子（PHOLED）を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

前記目的を達成するために、本発明は、カルボラン（carborane）が芳香族化合物で置換されている化合物を提供する。

【0015】

前記芳香族化合物は、好ましい具現例により、フェニル基と窒素原子を有する化合物から選択される。例えば、芳香族化合物は、トリフェニルアミン系化合物またはカルバゾール系化合物から選択されることが好ましい。

30

【0016】

前記芳香族化合物は、カルボランのオルト（o-）、メタ（m-）またはパラ（p-）位に置換されていてもよく、好ましくは、カルボランのパラ（p-）位に置換されていてもよい。なお、前記芳香族化合物のフェニル基には、一つ以上のアルキル基が結合していてもよい。

【0017】

また、本発明は、前記本発明に係る化合物を含有する電荷輸送材料および青色リン光有機EL素子（PHOLED）を提供する。

【0018】

40

この際、本発明に係る青色リン光有機EL素子（PHOLED）は、アノードと、前記アノード上に形成された正孔輸送層（HTL）と、前記正孔輸送層（HTL）上に形成された発光層（EML）と、前記発光層（EML）上に形成された電子輸送層（ETL）と、前記電子輸送層（ETL）上に形成されたカソードと、を含み、前記正孔輸送層（HTL）、発光層（EML）および電子輸送層（ETL）から選択される一つ以上は、前記本発明に係る化合物を含有することが好ましい。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、カルボラン（carborane）が芳香族化合物（好ましくは、トリフェニルアミン系化合物またはカルバゾール系化合物）で置換されることで、高いガラス転移温

50

度 (T g) を有し、優れた熱安定性を有することができる。また、電荷移動度などの電気的特性に優れ、青色リン光有機 E L 素子 (P h O L E D) の発光特性を改善することができる。また、電気的にも安定しており、青色リン光有機 E L 素子 (P h O L E D) において長寿命特性を有することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図 1】本発明の実施例による化合物の電気化学的安定度の評価結果を示す C V (Cyclic voltammetry) 曲線である。

【図 2】本発明の実施例による化合物の電気化学的安定度の評価結果を示す C V (Cyclic voltammetry) 曲線である。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

上述のように、青色リン光有機 E L 素子 (P h O L E D) に用いられる電荷輸送材料は、高効率の青色リン光を具現するために、三重項エネルギー (E T) が高い必要があり、広いエネルギーバンドギャップを有する必要がある。また、電荷移動度などの物理的特性に優れ、ガラス転移温度 (T g) などの熱安定性に優れる必要がある。さらに、電気的にも安定して長寿命特性を有する必要がある。

【 0 0 2 2 】

したがって、青色リン光用電荷輸送材料について鋭意研究を重ねた結果、カルボランが芳香族化合物で置換された場合に優れた発光効率を有することができるという物理的特性を有することを見出した。また、電荷移動度などの物理的特性とともにガラス転移温度 (T g) などの熱安定性、また、電気的安定性に優れ、長寿命特性を有することを見出した。特に、カルボランが、芳香族化合物としてトリフェニルアミン系またはカルバゾール系化合物で置換された場合、好ましくは、前記芳香族化合物がカルボランのパラ (p -) 位に置換された場合に、高いガラス転移温度および優れた電荷移動度などを有することを見出した。さらに、前記芳香族化合物のフェニル基にアルキル基 (alkyl group) が結合している場合、より優れた特性を有することを見出した。

20

【 0 0 2 3 】

以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 2 4 】

本発明で提供する化合物は、カルボラン (carborane) が芳香族化合物 (aromatic compound) で置換された構造を有する。具体的に、 $B_{10}C_2H_{12}$ で表される立体構造のカルボランが芳香族化合物で置換された構造を有する。この際、前記芳香族化合物は、カルボランの H の代りに 1 個または 2 個が置換されていてもよい。

30

【 0 0 2 5 】

前記芳香族化合物は、分子内に 1 個または 2 個以上のフェニル基を有するものであれば特に制限されない。カルボランの H 位に芳香族化合物のフェニル基が置換結合する。

【 0 0 2 6 】

好ましい具現例により、前記芳香族化合物は、1 個以上のフェニル基と 1 個以上の窒素 (N) 原子を有する化合物から選択される。例えば、芳香族化合物は、フェニル基と窒素 (N) を有する化合物であって、電荷移動度に優れたトリフェニルアミン系化合物またはカルバゾール系化合物などから選択されることが好ましい。カルボランが、芳香族化合物としてトリフェニルアミン系化合物またはカルバゾール系化合物で置換された場合、ガラス転移温度 (T g) などの熱的特性および電荷移動度などの電気的特性などにおいて好ましい。

40

【 0 0 2 7 】

本発明において、前記トリフェニルアミン系化合物は、分子内に 3 個のフェニル基と 1 個以上の窒素 (N) を有するものであれば特に制限されない。トリフェニルアミン系化合物は、例えば、分子内に 3 個のフェニル基と 1 個以上の窒素 (N) を有するトリフェニルアミンを含み、前記トリフェニルアミンにいずれの他の化合物が結合していてもよい。例

50

えば、トリフェニルアミンのフェニル基に、一つ以上のアルキル、アリール（一つ以上のフェニル基を有する化合物）およびヘテロ環化合物などが結合していてもよい。

【0028】

また、本発明において、前記カルバゾール系化合物は、分子内に一つ以上のカルバゾール構造を有するものであれば特に制限されない。カルバゾール系化合物は、具体的に、窒素（N）を含む5員環の両面に6員環のフェニル基（ベンゼン環）が2個結合したカルバゾールを有するものであれば特に制限されず、前記カルバゾールにいずれの他の化合物が結合していてもよい。例えば、カルバゾールに、一つ以上のアルキル、アリール（一つ以上のフェニル基を有する化合物）およびヘテロ環化合物などが結合していてもよい。

【0029】

好ましい具現例により、前記芳香族化合物は、フェニル基を有し、前記フェニル基には、一つ以上のアルキル基（ $C_nH_{2n+1}-$ ；ここで、 n は、特に制限されず、例えば、1～20である。）が結合していることが好ましい。このように、芳香族化合物のフェニル基にアルキル基が結合している場合、電気化学的安定性などにおいて有利である。

【0030】

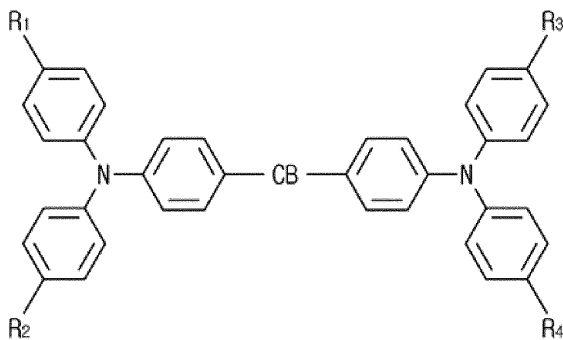
例えば、前記芳香族化合物がトリフェニルアミン系化合物から選択される場合、前記トリフェニルアミン系化合物の3個のフェニル基のうち少なくとも1個以上のフェニル基には一つ以上のアルキル基が結合していることが好ましい。また、前記芳香族化合物がカルバゾール系化合物から選択される場合、前記カルバゾール系化合物の2個のフェニル基のうち少なくとも1個以上のフェニル基には一つ以上のアルキル基が結合していることが好ましい。

【0031】

また、本発明で提供する化合物は、2個の芳香族化合物で置換された構造を有することが好ましい。すなわち、カルボランが、前記のような芳香族化合物2個で置換されていることが好ましい。より具体的な具現例により、本発明で提供する化合物は、下記化1または化2で表される化合物から選択されることが好ましい。

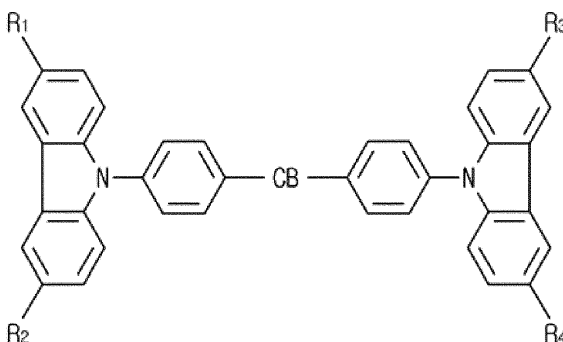
【0032】

【化1】



【0033】

【化2】



10

20

30

40

50

【0034】

化1および化2中、CBは、カルボランである。また、前記化1および化2中、R₁、R₂、R₃およびR₄は、互いに同じであるか異なってもよく、これらは、それぞれ、水素(H)またはアルキル基である。前記アルキル基は特に制限されない。すなわち、アルキル基の炭素数は特に制限されない。アルキル基は、例えば、C1~C20の炭素数を有していてもよい。

【0035】

前記アルキル基は、具体例としては、メチル基(methyl group)、エチル基(ethyl group)、プロピル基(propyl group)およびブチル基(butyl group)などから選択されてもよく、これらに制限されない。また、前記プロピル基(propyl group)は、n-プロピル基(n-propyl group)およびi-プロピル基(iso-propyl group)を含み、前記ブチル基(butyl group)は、n-ブチル基(n-butyl group)、i-ブチル基(iso-butyl group)およびt-ブチル基(tertiary-butyl group)を含む。前記化1および化2におけるR₁、R₂、R₃およびR₄から選択される一つ以上は、アルキル基であることが好ましい。

10

【0036】

前記化1および化2に示すように、カルボラン(CB)が、2個の芳香族化合物で置換されることが好ましい。化1は、カルボラン(CB)が、芳香族化合物として2個のトリフェニルアミン系化合物で置換された構造を示すものであり、化2は、カルボラン(CB)が、芳香族化合物として2個のカルバゾール系化合物で置換された構造を示すものである。

20

【0037】

この際、カルボランが2個の芳香族化合物で置換された場合、前記2個の芳香族化合物は、カルボランのオルト(o-)、メタ(m-)またはパラ(p-)位に置換されていてもよい。芳香族化合物は、好ましくは、カルボランのm-位またはp-位に置換されていてもよく、より好ましくは、p-位に置換されていてもよい。芳香族化合物がp-位に置換された場合、高いガラス転移温度(Tg)および電荷移動度を有する。

【0038】

上述のように、本発明に係る化合物は、カルボランが、芳香族化合物(好ましくは、トリフェニルアミン系化合物またはカルバゾール系化合物)で置換された構造を有する。下記化3および化4には、数個の本発明に係る化合物の具体例を構造式で示している。この際、下記化3および化4中、カルボラン(-B₁₀C₂-)は分子模型で示している。また、下記化3および化4中、R₅はアルキル基である。

30

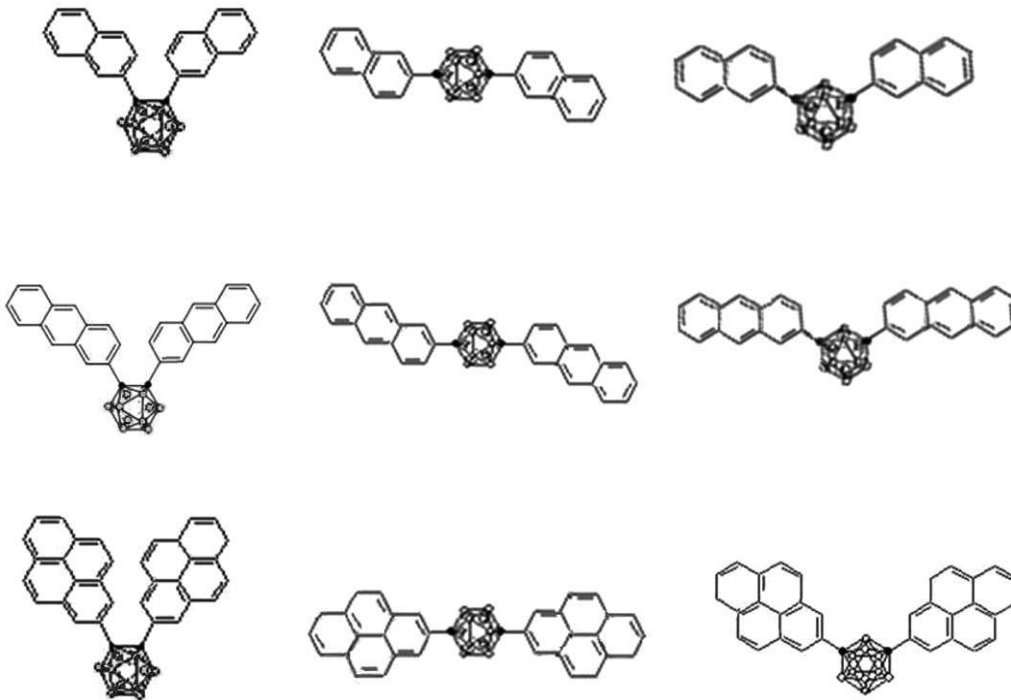
【0039】

本発明に係る化合物は、具体例として、下記化3および化4で示された群から選択されてもよい。好ましくは、芳香族化合物がトリフェニルアミン系化合物またはカルバゾール系化合物から選択される構造を示すものであって、下記化4で示された群から選択されてもよく、これらの中でもアルキル基(R₅)が結合したのから選択されることが好ましい。この際、化4にはフェニル基に1個のアルキル基(R₅)が結合したものを示しているが、フェニル基には1個~4個のアルキル基(R₅)が結合していてもよい。また、本発明に係る化合物は、下記化3および化4で示された群のうち、好ましくは、芳香族化合物がカルボランのp-位に結合した化合物から選択されてもよい。

40

【0040】

【化3】

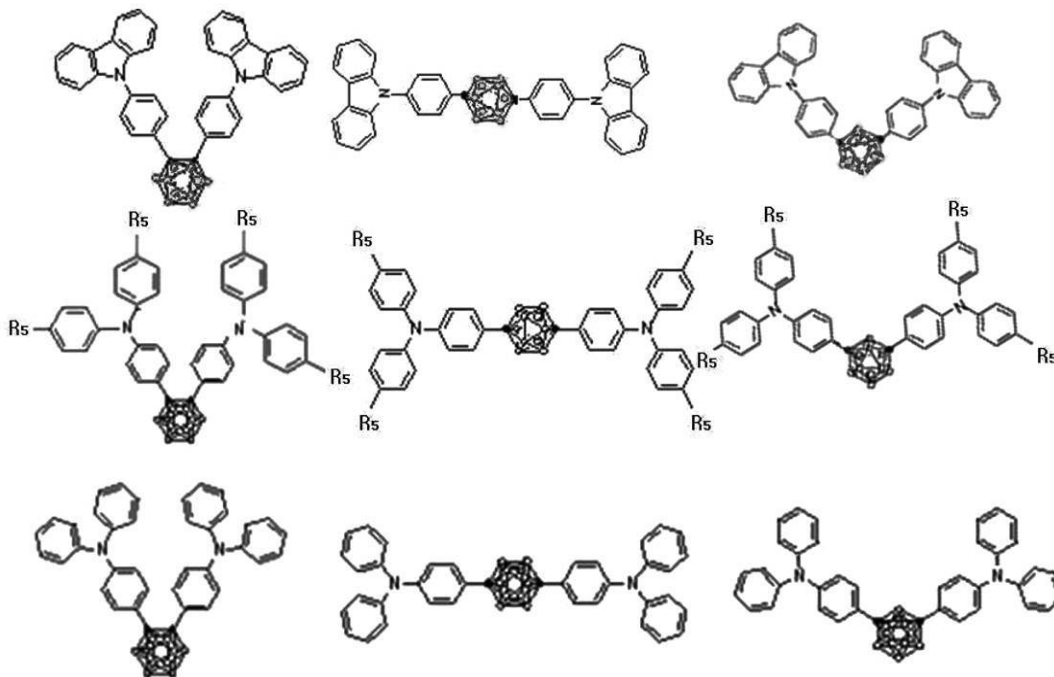


10

20

【0041】

【化4】



30

40

【0042】

一方、本発明に係る化合物は、様々な方法で合成（製造）することができる。好ましい具現例により、カルボランがトリフェニルアミン系化合物で置換される場合、これは、例えば、Br（bromine）で置換されたトリフェニルアミンを合成した後、これに触媒と溶媒などの存在下でカルボラン（o -、m -、またはp -）を置換反応させて合成（化1におけるR₁、R₂、R₃およびR₄がHであるもの）してもよい。他の例として、アルキルトリフェニルアミンを合成した後、これに触媒と溶媒などの存在下でカルボラン（o -、m -、またはp -）を置換反応させて合成（化1中、R₁、R₂、R₃およびR₄がアルキル基であるもの）してもよい。なお、触媒と溶媒などの存在下で、カルバゾール（またはアルキル基が結合したカルバゾール）にカルボラン（o -、m -、またはp -）を置

50

換反応させて合成（化2中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 がHまたはアルキル基であるもの）してもよい。

【0043】

上述のように、本発明に係る化合物は、カルボランが、芳香族化合物（好ましくは、トリフェニルアミン系化合物またはカルバゾール化合物）で置換された特定構造の化合物であって、これは、高い三重項エネルギー（ET）と広いエネルギーバンドギャップを有する。また、ガラス転移温度（Tg）などの熱安定性と電荷移動度などの電気的特性が、従来、通常用いられるTAPCやカルバゾール化合物と比較して優れている。

【0044】

これにより、本発明に係る化合物は、熱安定性と電気的特性（電荷輸送特性など）などが要求される製品、例えば、有機EL素子（OLED）、より具体的な例として、青色リン光有機EL素子（PhOLED）の電荷輸送体に適用されて、優れた発光効率を具現する。また、本発明に係る化合物は、電気化学的安定性が高く、青色リン光有機EL素子（PhOLED）などの素子において長寿命特性を有する。

10

【0045】

一方、本発明に係る電荷輸送材料は、前記本発明に係る化合物を含有する。本発明に係る電荷輸送材料は、例えば、有機EL素子（OLED）、具体例として、青色リン光有機EL素子（PhOLED）の電荷（正孔および電子）輸送体として有用に用いられ、好ましくは、正孔輸送体として非常に有用に用いられる。

【0046】

また、本発明に係る青色リン光有機EL素子（PhOLED）は、前記本発明に係る化合物を含有する。具体的に、本発明に係る青色リン光有機EL素子（PhOLED）は、通常、多数の有機薄膜層を有することができ、この際、前記多数の有機薄膜層のうち少なくとも一つ以上の層は、前記本発明に係る化合物を電荷輸送材料として含む。

20

【0047】

具体的な具現例により、本発明に係る青色リン光有機EL素子（PhOLED）は、通常、アノード（anode）と、前記アノード上に形成された正孔輸送層（HTL）と、前記正孔輸送層（HTL）上に形成された発光層（EML）と、前記発光層（EML）上に形成された電子輸送層（ETL）と、前記電子輸送層（ETL）上に形成されたカソード（cathode）と、を含む多層構造を有することができる。

30

【0048】

また、本発明に係る青色リン光有機EL素子（PhOLED）は、場合に応じて、前記アノードと正孔輸送層（HTL）との間に形成された正孔注入層（hole injection layer、HIT）と、前記電子輸送層（ETL）とカソードとの間に形成された電子注入層（electron injection layer、EIL）から選択される一つ以上をさらに含んでもよい。なお、本発明に係る青色リン光有機EL素子（PhOLED）は、前記各層を支持するための基板（substrate）を含んでもよい。

【0049】

この際、前記正孔輸送層（HTL）、発光層（EML）および電子輸送層（ETL）から選択される一つ以上は、前記本発明に係る化合物を含有することが好ましい。好ましくは、少なくとも正孔輸送層（HTL）は、前記本発明に係る化合物を含有することが好ましい。

40

【0050】

前記基板は、支持力を有するものであれば特に制限されず、例えば、ガラス基板や高分子基板などから選択されてもよい。また、基板は、フレキシブル（flexible）性を鑑みて高分子基板から選択されてもよく、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）およびポリカーボネート（PC）などから選択される一つ以上の樹脂を含むフィルムを用いてもよい。

【0051】

前記アノードは、特に制限されず、これは、例えば、酸化インジウムスズ（ITO）、

50

酸化インジウム亜鉛 (IZO)、酸化タングステン (WO)、酸化スズ (SnO)、酸化亜鉛 (ZnO) および酸化亜鉛アルミニウム (ZAO) などの酸化金属; 窒化チタンなどの窒化金属; 金、白金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、コバルト、鉛、モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブなどの金属; かかる金属の合金またはヨウ化銅の合金; また、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリ(3-メチルチオフェン)、およびポリフェニレンスルファイドなどの伝導性重合体; などから選択される材質からなってもよい。アノードは、具体例として、ITO、IZOおよびWOなどから選択される透明電極から選択されてもよい。

【0052】

前記正孔輸送層 (HTL) は、上述のように、前記本発明に係る化合物を含有することが好ましい。また、正孔輸送層 (HTL) は、前記本発明に係る化合物以外に、従来、通常用いられている正孔輸送物質をさらに含んでもよい。

10

【0053】

前記発光層 (EML) は、単層または複数層からなってもよく、これは、電荷輸送のためのホスト (host) と、リン光特性のためのドーパント (dopant) と、を含む。この際、前記ホストは、通常のものを用いるか、前記本発明に係る化合物を含んでもよい。

【0054】

前記発光層 (EML) のホストは、通常のものとして、例えば、4,4'-N,N-ジカルバゾールピフェニル (CBP)、1,3-N,N-ジカルバゾールベンゼン (mCP) およびこれらの誘導体を用いてもよい。また、前記ホスト材料は、(4,4'-ビス(2,2-ジフェニル-エテン-1-イル)ジフェニル (DPVBi)、ビス(スチリル)アミン (DSA) 系、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(トリフェニルシロキシ)アルミニウム(III) (SA1q)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェノラト)アルミニウム(III) (BA1q)、3-(ピフェニル-4-イル)-5-(4-ジメチルアミノ)4-(4-エチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール (p-EtTAZ)、3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール (TAZ)、2,2',7,7'-テトラキス(ピフェニル-4-イル)-9,9'-スピロフルオレン (Spiro-DPVBi)、トリス(パラ-tert-フェニル-4-イル)アミン (p-TTA)、5,5-ビス(ジメチルシリル)-2,2-ピチオフェン (BMB-2T) およびペリレン (perylene) などから選択されてもよい。また、前記挙げた材料に、前記本発明に係る化合物を混合して構成してもよい。

20

30

【0055】

また、前記発光層 (EML) のドーパントとしては、通常用いられる FIr6 および FIrpic などから選択される一つ以上を用いてもよく、その他、DCM1 (4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(パラ-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン)、ジシアノメチレン-2-メチル-6-(ジユロリジン-4-イル-ビニル)-4H-ピラン)、ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(1,1,7,7-テトラメチルジユロリジル-9-エニル)-4H-ピラン)、ジシアノメチレン)-2-tert-ブチル-6-(1,1,7,7-テトラメチルジユロリジル-9-エニル)-4H-ピラン)、ジシアノメチレン)-2-イソプロピル-6-(1,1,7,7-テトラメチルジユロリジル-9-エニル)-4H-ピラン) およびナイルレッド (Nile red) およびルブレン (Rubrene) などから選択されてもよい。

40

【0056】

前記電子輸送層 (ETL) は、通常のものを用いるか、前記本発明に係る化合物を含有してもよい。電子輸送層 (ETL) は、通常のものとして、例えば、アリール置換オキサジアゾール、アリール置換トリアゾール、アリール置換フェナントロリン、ベンゾオキサゾールおよびベンゾチアゾール化合物などから選択されてもよく、具体例として、4-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ピフェニル (BA1q)、1,3-ビス(N,N-t-ブチル-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール (OXD-7)

50

、3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール(TAZ)、およびトリス(8-キノリナト)アルミニウム(III)(Alq3)などが挙げられる。また、前記挙げた物質に、前記本発明に係る化合物を混合して構成してもよい。

【0057】

なお、前記正孔注入層(HIL)および電子注入層(EIL)の場合にも通常のものを用いてもよい。これらは、例えば、通常のものとして用いられる4,4'-ビス{N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ}ピフェニル(-NPD)、PEDOT/PSS、銅フタロシアニン(CuPc)、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(m-MTDATA)、および4,4',4''-トリス(N-(2-ナフチル)-N-フェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(2-TNATA)などの物質から選択されてもよい。

10

【0058】

前記カソードは、特に制限されず、これは、通常のものを用いてもよい。カソードは、金属から選択されてもよい。カソードは、例えば、Al、Ca、MgおよびAgなどから選択される一つまたは2以上の合金を含んでもよく、具体例として、AlまたはAlを含む合金にLiFがコーティングされたものを用いてもよい。

【0059】

また、本発明において青色リン光有機EL素子(PhOLED)を構成する前記各層の厚さは特に制限されない。なお、前記各層は、通常の方法、例えば、各層に応じて、スパッタリングなどの真空蒸着法、液状コーティング後の乾燥、またはコーティング後の焼成などにより形成されてもよく、その形成方法は特に制限されない。

20

【0060】

以下、本発明の実施例および比較例を示す。下記の実施例は本発明の理解を容易にするために提供されるものであって、これによって本発明の技術的範囲が限定されない。

【0061】

[実施例1]

以下の過程によりカルボランのo-位がカルバゾール化合物で置換された化合物を合成(製造)した。

【0062】

1.カルバゾールに炭酸カリウム(potassium carbonate)、パラジウムリン酸三カリウム(palladium tripotassium phosphite)を滴加して攪拌した後、カラムクロマトグラフィーを用いてジカルバゾイルエチレン(dicabazoylene)を分離した。

30

【0063】

2.前記のジカルバゾイルエチレン(dicabazoylene)に溶媒のベンゼンの存在下でo-カルボラン(o-carborane)を加えて攪拌した。攪拌した溶液を無水硫化マグネシウムを用いて水分を除去し、溶媒を除去した。次に、カラムクロマトグラフィーを用いて最終生成物を分離取得した。

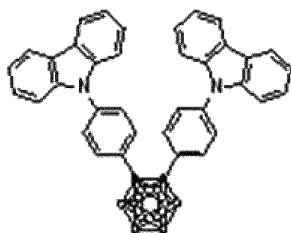
【0064】

前記のように合成した本実施例1による最終生成物は、o-位がカルバゾール化合物で置換された化合物であって、下記の化5に示す通りであり、これは、¹H-NMR分析により確認した。

40

【0065】

【化5】



【0066】

[実施例2]

下記のような過程によりカルボランの m - 位がカルバゾール化合物で置換された化合物を合成（製造）した。

10

【0067】

1. カルバゾールに K_2CO_3 (potassium carbonate)、パラジウムリン酸三カリウム (palladium tripotassium phosphate) を滴加して攪拌した後、カラムクロマトグラフィーを用いてジカルバゾイルエチレン (dicarbazoyl ethylene) を分離した。

【0068】

2. 前記のジカルバゾイルエチレン (dicarbazoyl ethylene) を溶媒のジメチルエーテル (DME) に溶解し、0 で n - ブチルリチウム (n - BuLi) を滴加した。次に、溶媒のピリジン (Pyridine) と塩化銅 (copper chloride) をさらに加えて反応させた。次に、反応した溶液を無水硫化マグネシウムを用いて水分を除去し、溶媒を除去した。次に、カラムクロマトグラフィーを用いて最終生成物を分離取得した。

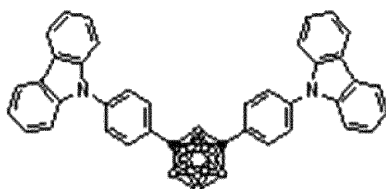
20

【0069】

前記のように合成した本実施例2による最終生成物は、m - 位がカルバゾール化合物で置換された化合物であって、下記の化6に示す通りであり、これは、 1H - NMR 分析により確認した。

【0070】

【化6】



30

【0071】

[実施例3]

前記実施例2と比較して、カルボランとして m - カルボランの代わりに p - カルボラン (p - carborane) を用いたこと以外は同様にして合成（製造）した。

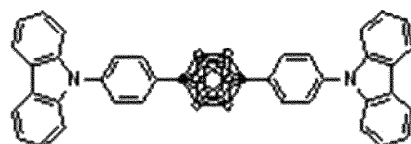
【0072】

前記のように合成した本実施例3による最終生成物は、p - 位がカルバゾール化合物で置換された化合物であって、下記の化7に示す通りであり、これは、 1H - NMR 分析により確認した。

40

【0073】

【化7】



【0074】

50

[実施例 4]

以下の過程によりカルボランの p - 位がトリフェニルアミンで置換された化合物を合成（製造）した。

【 0 0 7 5 】

1 . ジフェニルアミン (diphenylamine) と 1, 4 - ジブロモベンゼン (1, 4 - dibromobenzene) を Pd (OAc)₂ (palladium acetylacetonate)、ナトリウム tert - ブトキシド (Sodiumtertbutoxide)、DPPF およびトルエンが存在する溶液に滴加して 1 2 時間攪拌した。次に、無水硫化マグネシウムを用いて水分を除去した後、カラムクロマトグラフィーを用いて Br (bromine) で置換されたトリフェニルアミン (triphenylamine) を分離した。

10

【 0 0 7 6 】

2 . 前記の Br で置換されたトリフェニルアミン (triphenylamine) を溶媒のテトラヒドロフラン (THF) で溶解した後、この溶液を - 7 8 °C に維持した。次に、温度を下げた後、n - ブチルリチウム (n - BuLi) を加えて 3 0 分間還流溶液の温度を維持して、ホウ酸トリメチル (trimethoxyborate) を加えて反応させた。次に、無水硫化マグネシウムを用いて水分を除去した後、溶媒を除去した。次に、カラムクロマトグラフィーを用いて生成されたトリフェニルアミンボロン酸 (triphenylamineboronic acid) を分離した。

【 0 0 7 7 】

3 . 前記のトリフェニルアミン - 4 - ボロン酸 (triphenylamine - 4 - boronic acid) に p - カルボラン (p-carborane)、Pd (PPh₃)₄ (Tetrakis (triphenylphosphine) palladium) および K₂CO₃ (potassium carbonate) を加え、溶媒のジメチルエーテル (DME) と蒸留水を滴加して 1 4 0 °C で 1 2 時間攪拌した。攪拌した溶液を無水硫化マグネシウムを用いて水分を除去し、溶媒を除去した。次に、カラムクロマトグラフィーを用いて最終生成物を分離取得した。

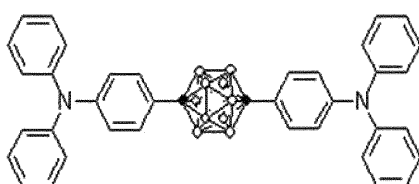
20

【 0 0 7 8 】

前記のように合成した本実施例 4 による最終生成物は、p - 位がトリフェニルアミンで置換された化合物であって、下記の化 8 に示す通りであり、これは、¹H - NMR 分析により確認した。

【 0 0 7 9 】

【 化 8 】



【 0 0 8 0 】

[実施例 5]

以下の過程により、p - 位がトリフェニルアミンで置換され、前記トリフェニルアミンにはメチル基 (Me) が結合した化合物を合成（製造）した。

40

【 0 0 8 1 】

1 . 4 - ブロモトルエン (4 - bromotoluene) とベンジルアミン (benzylamine) をキサントホス (Xantphos)、パラジウム (Pd)、ナトリウム tert - ブトキシド (Sodiumtertbutoxide)、およびトルエン (toluene) が存在する溶液に滴加して、1 4 時間還流温度で攪拌した。次に、無水硫化マグネシウムを用いて水分を除去した後、カラムクロマトグラフィーを用いてメチル基 (Me) で置換されたトリフェニルアミン (triphenylamine) を分離した。

【 0 0 8 2 】

2 . 前記のメチル基 (Me) で置換されたトリフェニルアミン (4, 4' - dimethyltri

50

phenylamine) にトリクロロメタン (trichloromethane) を滴加して溶解し、N - ブロモサクシニミド (N - bromosuccimide) を混合して 140 の高い温度で攪拌する。次に、無水硫化マグネシウムを用いて水分を除去し、溶媒を除去した後、カラムクロマトグラフィーを用いて p - メチルトリフェニルアミン (p - Methyl triphenyl amine) を分離した。

【0083】

3 . 前記の p - メチルトリフェニルアミン (p - Methyl triphenyl amine) に溶媒のジメチルエーテル (DME) とピリジン (Pyridine) を 3 : 1 の体積比で滴加した後、0 に維持し、n - ブチルリチウム (n - BuLi) を滴加した。次に、得られた溶液を還流温度で 40 分間維持した後、p - カルボランを滴加した。次に、塩化銅 (copper Chloride) を加えて 140 で攪拌した。攪拌した溶液を無水硫化マグネシウムを用いて水分を除去し、カラムクロマトグラフィーを用いて最終生成物を分離取得した。

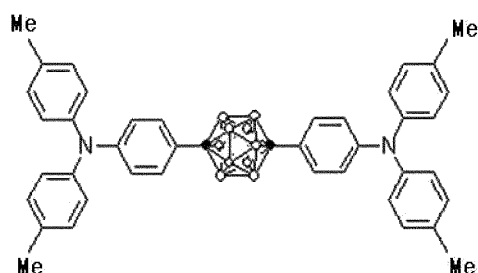
10

【0084】

前記のように合成した本実施例 5 による最終生成物は、p - 位がトリフェニルアミンで置換され、前記トリフェニルアミンのフェニル基にはメチル基 (Me) が結合した化合物であって、下記の化 9 に示す通りであり、これは、¹H - NMR 分析により確認した。下記の化 9 中、Me はメチル基 (CH₃ -) である。

【0085】

【化 9】



20

【0086】

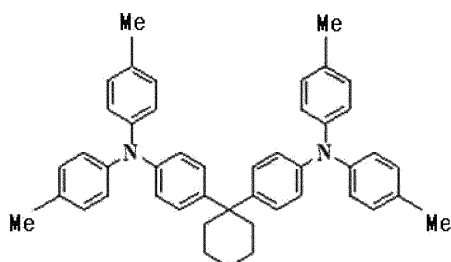
[比較例 1]

従来の正孔輸送層 (HTL) を構成する正孔輸送材料として頻繁に用いられる通常の TAPC を本比較例 1 による試料として用いた。これは、下記の化 10 に示す構造を有する。下記の化 10 中、Me はメチル基 (CH₃ -) である。

30

【0087】

【化 10】



40

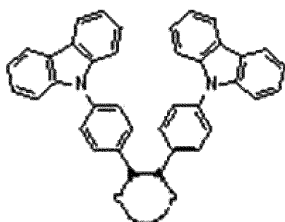
【0088】

[比較例 2]

下記の化 11 に示すカルバゾール化合物を本比較例 2 による試料として用いた。

【0089】

【化 1 1】



【0090】

前記各実施例（1～5）および比較例（1および2）による化合物に対し、三重項エネルギー（ET、 $\lambda_{ex} = 355 \text{ nm}$ ）、エネルギーバンドギャップ、正孔移動度（Hole mobility）および熱的特性などの物性を評価し、その結果を下記〔表1〕に示す。熱的特性としては、ガラス移転温度（Tg）と熔融温度（Tm）を評価した。この際、三重項エネルギー（ET）とエネルギーバンドギャップは、レーザ測定器（1 ns pulsed nitrogen laser, Photon Technology International社製、モデル名：GL-3300）を用いて評価し、正孔移動度は、前記レーザ測定器（モデル名：GL-3300）とDigital Oscilloscope（LeCroy社製、モデル名：LC572A）を用いて分析した。次に、熱的特性（Tg、Tm）は、Perkin-Elmer社製のPysisDiamond DSC測定器を用いて評価した。

10

【0091】

20

【表1】

＜物性評価の結果＞

備考	ET [eV]	エネルギーバンド ギャップ [eV]	正孔移動度 (@ $5 \times 10^5 \text{ V/cm}$) [cm^2/Vs]	熱的特性	
				Tg[°C]	Tm[°C]
実施例1	2.34	3.49	1.0×10^{-4}	135	297
実施例2	3.06	3.54	9.4×10^{-4}	132	286
実施例3	3.06	3.55	1.5×10^{-3}	146	400
実施例4	2.89	3.44	6.3×10^{-4}	110	344
実施例5	2.87	3.46	1.2×10^{-3}	120	290
比較例1	2.87	3.53	8.5×10^{-5}	80	180
比較例2	2.75	2.34	4.0×10^{-4}	106	251

30

【0092】

前記〔表1〕を参照すると、本発明によりカルボランが芳香族化合物（トリフェニルアミン系またはカルバゾール系化合物）で置換された実施例（1～5）による化合物は、従来の比較例（1および2）と比較して、同様なレベルの三重項エネルギー（ET）を有するか、それ以上の3.0 eV以上の高い三重項エネルギー（ET）を有することが分かる。また、比較例（1および2）より広いエネルギーバンドギャップを有することが分かる。また、正孔移動度と熱的特性も非常に高いことが分かる。

40

【0093】

なお、前記実施例1～3の結果を参照すると、カルバゾールの置換位置に応じて特性が異なることが分かる。すなわち、置換基であるカルバゾールがカルボランのo-位ではなくm-位に結合した場合において良好な特性を示すことが分かる。また、p-位に置換された場合に最も良好な特性を示した。特に、ガラス移転温度（Tg）において、o-位やm-位に置換された場合よりp-位に置換された場合において、10以上の高い熱的特性を有することが分かる。

50

【0094】

また、実施例4および実施例5を比較すると、トリフェニルアミンにメチル基(Me)が結合した場合、すなわち、実施例5による化合物の場合において、正孔移動度およびガラス移転温度(Tg)が、メチル基(Me)が存在しない実施例4の場合より良好な結果を示すことが分かる。

【0095】

一方、前記実施例4および実施例5による化合物に対し、電気化学的安定度を評価した。電気化学的安定度は、当業界において通常用いられているCV(Cyclic voltammetry)曲線により評価し、その結果を添付の図1および図2に示す。図1は実施例4による化合物のCV曲線であり、図2は実施例5による化合物のCV曲線である。

10

【0096】

図1および図2に示すように、CVにより、カルボランがトリフェニルアミンで置換され、トリフェニルアミンのフェニル基にメチル基(Me)が結合した化合物(実施例5)が、メチル基(Me)が存在しない化合物(実施例4)に比べて電気化学的に安定していることが分かる。これは、化合物の電気化学的安定性による長寿命特性を有することができることを意味する。

【0097】

<素子の製造>

[素子の実施試料1~3]

ガラス基板上にアノードとしてITO薄膜を蒸着した後、前記アノード(ITO)上に通常と同様な蒸着方法で正孔注入層(HIL)、正孔輸送層(HTL)、発光層(EML)、電子輸送層(ETL)およびカソードを形成した。正孔注入層(HIL)としては、通常用いられるNDPを使用し、発光層(EML)としては、通常用いられるホスト(CBP)とトーパント(FIr6)を9:1のモル比で使用した。また、電子輸送層(ETL)とカソードは、通常用いられるSiTAZとLiF/Alをそれぞれ使用して、ガラス/アノード/HIL(NPD)/HTL/EML(CBP+FIr6)/ETL(SiTAZ)/カソードの積層構造を有するPHOLEDを製造した。

20

【0098】

この際、前記正孔輸送層(HTL)は、各実施試料に応じて異なるものを用いた。具体的に、実施試料1は、前記実施例1による化合物を用いて、実施試料2は、前記実施例2による化合物を用いた。また、実施試料3の場合には、前記実施例3による化合物を用いた。

30

【0099】

[素子の比較試料1および2]

前記と同様にしてPHOLEDを製造するが、異なる正孔輸送層(HTL)を用いた。具体的に、比較試料1の場合には、前記比較例1による化合物(TAPC)を用いて、比較試料2の場合には、前記比較例2による化合物(カルバゾール)を用いた。

【0100】

前記のように製造した各実施試料(1~3)および比較試料(1および2)によるPHOLEDに対し、電流密度を持たせる最小駆動電圧(V_{ON})と、12Vでの電流密度を評価した。また、発光輝度(cd/A)、発光効率(lm/W)および色座標(CIE)などの素子特性を評価した。

40

【0101】

本発明の実施試料によるPHOLEDは、従来と比較試料と比較して、高い電流密度を有することは言うまでもなく、発光輝度(Cd/A)と発光効率(lm/W)などの素子特性に優れることが分かる。また、芳香族化合物(カルバゾール系)がカルボランのp-位に置換された化合物を用いた実施試料3の場合、発光特性に非常に優れており、4.5Vの低い電圧で駆動されることが分かる。

【0102】

一方、PHOLEDを構成するにあたり、前記と同様にして実施するが、正孔輸送層(

50

H T L)としてトリフェニルアミンにメチル基 (M e) が結合した前記実施例 5 による化合物を用いた素子と、正孔輸送層 (H T L)として通常の T A P Cを用いた前記比較試料 1 による素子に対して寿命特性を評価した。

【 0 1 0 3 】

寿命特性は、光学的特性および電気的特性の測定が完了した P h O L E D に対し、 D C - powersupply (E D - 2 0 0 E) を用いて D C - power を供給して輝度計で寿命 (lifetime) を測定した。この際、lifetime の測定は、初期輝度の半分になる時点を半減期とし、この半減期までの時間を lifetime とした。評価結果、前記実施例 5 による化合物を用いた素子の場合には 8 7 1 時間、前記比較試料 1 による素子の場合には 4 2 8 時間の半減期となり、本発明に係る素子試料が 2 倍以上の長寿命特性を有することが分かる。

10

【 0 1 0 4 】

以上の実施例を参照すると、本発明に係る化合物 (電荷輸送材料) は、高い三重項エネルギー (E T) と広いエネルギーバンドギャップを有することが分かる。また、正孔移動度などの電気的特性に優れ、特に、ガラス移転温度 (T g) などの熱安定性に非常に優れることが分かる。また、熱安定性とともにも電気化学的にも安定して、長寿命特性を有することが分かる。なお、これを適用した P h O L E D は、優れた発光特性を有することが分かる。

【 産業上の利用可能性 】

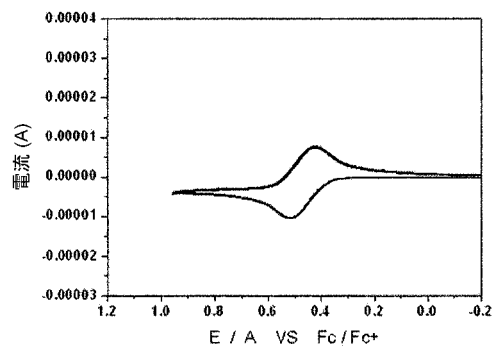
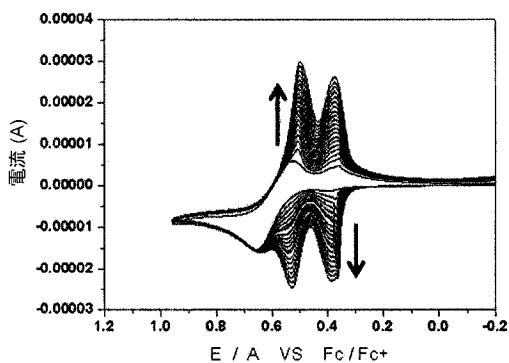
【 0 1 0 5 】

熱安定性および電気的特性が向上した新規化合物を含み、長寿命特性を有する電荷輸送材料および青色リン光有機 E L 素子を提供する。

20

【 図 1 】

【 図 2 】



【手続補正書】

【提出日】平成25年4月8日(2013.4.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

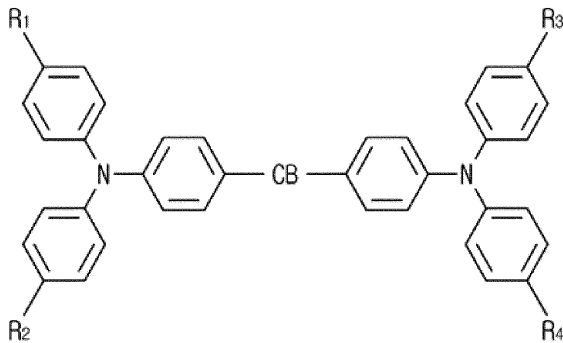
【特許請求の範囲】

【請求項1】

アノードと、
正孔輸送層と、
発光層と、
電子輸送層と、
カソードと、を含み、

下記化1で表される化合物が、前記正孔輸送層、発光層および電子輸送層から選択されるいずれか一つまたは二つ以上の層に含まれる、有機EL素子。

【化1】



(式中、CBは、カルボランであり；R₁、R₂、R₃およびR₄は、互いに同じであるか互いに異なってもよく、水素またはC₁～C₂₀のアルキル基である。)

【請求項2】

前記R₁、R₂、R₃およびR₄は、互いに同じであるか互いに異なってもよく、水素、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基から選択される、請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項3】

前記R₁、R₂、R₃およびR₄から選択されるいずれか一つまたは二つ以上は、C₁～C₂₀のアルキル基である、請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項4】

前記R₁、R₂、R₃およびR₄は、互いに同じであるか互いに異なるC₁～C₂₀のアルキル基である、請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項5】

青色リン光用の有機EL素子である、請求項1から4のいずれか一項に記載の有機EL素子。

【国際調査報告】

CORRECTED
VERSION

61400530008



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/005204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K 11/06(2006.01); C07D 209/82(2006.01); H01L 51/50(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) C09K 11/06; H05B 33/22; H01L 51/30; C07F 5/02 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: carborane, aromatic, Triphenylamine, carbazole, electro luminescence, electro luminescence, blue.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-166574 A (CANON INC.) 23 June 2005 See abstract; paragraphs [0051] - [0085], especially chemical formula 21; the entire examples.	1-15
X	JP 2005-162709 A (CANON INC.) 23 June 2005 See abstract; paragraphs [0045] - [0048], especially chemical formula 27.	1-12
A	See the entire document.	13-15
X	KR 10-2010-0056448 A (MERCK PATENT GMBH) 27 May 2010 See abstract; claim 1; paragraphs [0145] - [0205]; the entire examples.	1,2,4,6,14,15
A	See the entire document.	3,5,7-13
X	PETERSON, J. J. et al. "Carborane-Containing Poly(fluorene): Response to Solvent Vapors and Amines", ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 3, No. 6, pp. 1796-1799, 18 May 2011 See abstract; figure 1.	1,6
A	See the entire document.	2-5,7-15
X	KOKADO, K. et al. "Multicolor Tuning of Aggregation-Induced Emission through Substituent Variation of Diphenyl-ortho carborane", Journal of Organic Chemistry, Vol. 76, No. 1, pp. 316-319, 15 December 2010 See abstract; scheme 1 and figure 1.	1,6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"I" 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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 30 NOVEMBER 2012 (30.11.2012)		Date of mailing of the international search report 03 DECEMBER 2012 (03.12.2012)
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer 11. 9. 2014 Telephone No.

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/KR2012/005204

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	See the entire document.	2-5,7-15
PX	WEE, K.-R. et al. "Carborane Photochemistry Triggered by Aryl Substitution: Carborane-Based Dyads with Phenyl Carbazoles", <i>Angewandte Chemie Int. Ed.</i> , Vol. 51, No. 11, pp. 2677-2680, 01 February 2012 See abstract; scheme 1; figure 1; page 2679.	1-13,15
PA	See the entire document.	14
T	WEE, K.R. et al. "Carborane-Based Optoelectronically Active Organic Molecules: Wide Band Gap Host Materials for Blue Phosphorescence", <i>Journal of the American Chemical Society</i> 2012, Vol. 134, No. 43, pp. 17982-17990, 11 October 2012 See the entire document.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/005204

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2005-166574 A	23.06.2005	JP 4323935 B2	02.09.2009
JP 2005-162709 A	23.06.2005	JP 4387781 B2	24.12.2009
KR 10-2010-0056448 A	27.05.2010	CN 101687889 A	31.03.2010
		EP 2173757 A1	14.04.2010
		JP 2010-532399 A	07.10.2010
		US 2010-0176386 A1	15.07.2010
		WO 2009-003700 A1	08.01.2009

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2012/005204

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09K 11/06(2006.01)i, C07D 209/82(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류틀 기재) C09K 11/06; H05B 33/22; H01L 51/30; C07F 5/02		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 카르보란, 방향족, 트리페닐아민, 카바졸, 유기 발광, 유기 전계 발광, 청색.		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2005-166574 A (CANON INC.) 2005.06.23 요약: 식별기호 [0051] - [0085], 특히 화학식 21; 전체 실시예 참조.	1-15
X	JP 2005-162709 A (CANON INC.) 2005.06.23 요약: 식별기호 [0045] - [0048], 특히 화학식 27 참조.	1-12
A	전체 문헌 참조.	13-15
X	KR 10-2010-0056448 A (메르크 파텐트 게엠베하) 2010.05.27 요약: 청구항 1; 식별기호 [0145] - [0205]; 전체 실시예 참조.	1,2,4,6,14,15
A	전체 문헌 참조.	3,5,7-13
X	PETERSON, J. J. et al. "Carborane-Containing Poly(fluorene): Response to Solvent Vapors and Amines", ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 3, No. 6, pp. 1796-1799, 2011.05.18. 요약: Figure 1 참조.	1,6
A	전체 문헌 참조.	2-5,7-15
X	KOKADO, K. et al. "Multicolor Tuning of Aggregation-Induced Emission through Substituent Variation of Diphenyl-ortho carborane", Journal of Organic Chemistry, Vol. 76, No. 1, pp. 316-319, 2010.12.15 요약: Scheme 1 및 Figure 1 참조.	1,6
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.		<input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 " & " 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2012년 11월 30일 (30.11.2012)		국제조사보고서 발송일 2012년 12월 03일 (03.12.2012)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (문산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 조한솔 전화번호 82-42-481-5580

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)



5

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2012/005204

C(계속) 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	전체 문헌 참조.	2-5,7-15
PX	WEE, K.-R. et al. "Carborane Photochemistry Triggered by Aryl Substitution: Carborane-Based Dyads with Phenyl Carbazoles", <i>Angewandte Chemie Int. Ed.</i> , Vol. 51, No. 11, pp. 2677-2680, 2012.02.01. 요약; Scheme 1; Figure 1; 페이지 2679 참조.	1-13,15
PA	전체 문헌 참조.	14
T	WEE, K.R. et al. "Carborane-Based Optoelectronically Active Organic Molecules: Wide Band Gap Host Materials for Blue Phosphorescence", <i>Journal of the American Chemical Society</i> 2012, Vol. 134, No. 43, pp. 17982-17990, 2012.10.11 전체 문헌 참조.	1-15

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지의 계속) (2009년 7월)

61

국제 조사 보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2012/005204

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-166574 A	2005.06.23	JP 4323935 B2	2009.09.02
JP 2005-162709 A	2005.06.23	JP 4387781 B2	2009.12.24
KR 10-2010-0056448 A	2010.05.27	CN 101687889 A	2010.03.31
		EP 2173757 A1	2010.04.14
		JP 2010-532399 A	2010.10.07
		US 2010-0176386 A1	2010.07.15
		WO 2009-003700 A1	2009.01.08

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 F 5/02 F

(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, 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, ZM

(74)代理人 100148596

弁理士 山口 和弘

(72)発明者 シン, ドン ユン

大韓民国, 140-200, ソウル, ヨンサン グ, イテウォン ドン, 135 95

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC02 CC04 CC07 CC12 CC21 CC22 CC24 DD53

DD59 DD67 DD68 DD71 DD74 DD78

4C204 BB05 BB09 CB25 FB16 GB01

4H048 AA03 AB78 VA30 VA32 VA77 VB20 VB80

专利名称(译)	具有稳定性的新型化合物，含有该化合物的电荷输送材料和蓝色磷光有机EL元件		
公开(公告)号	JP2014532300A	公开(公告)日	2014-12-04
申请号	JP2014530579	申请日	2012-06-29
[标]申请(专利权)人(译)	栗村化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	约尔创化工有限公司		
[标]发明人	シンドンユン		
发明人	シン, ドン ユン		
IPC分类号	H01L51/50 C07D209/86 C09K11/06 C07F5/02		
CPC分类号	H05B33/14 C07F5/027 C09K11/06 C09K2211/1011 H01L51/0059 H01L51/008 H01L51/5016 H01L51/5056		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.B H05B33/22.B C07D209/86 C09K11/06.690 C07F5/02.F		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC22 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 4C204/BB05 4C204/BB09 4C204/CB25 4C204/FB16 4C204/GB01 4H048/AA03 4H048/AB78 4H048/VA30 4H048/VA32 4H048/VA77 4H048/VB20 4H048/VB80		
代理人(译)	池田 成人 小泉纯酒卷 山口和弘		
优先权	1020110137298 2011-12-19 KR		
其他公开文献	JP5760282B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及新型化合物，包含该化合物的电荷输送材料以及蓝色磷光有机EL器件。本发明提供了其中碳硼烷被芳族化合物代替的化合物。还提供了一种包含该化合物和蓝色磷光有机EL器件 (PhOLED) 的电荷传输材料。芳族化合物优选选自三苯胺化合物或咔唑化合物，它们也被取代在碳硼烷的对位。根据本发明的新型化合物，其中碳硼烷被芳族化合物取代，具有高的热稳定性，例如玻璃化转变温度 (T_g) 和宽的能带隙，以及优异的电性能，例如电荷迁移率 (迁移率)。有。结果，改善了元件的发光特性，并且元件是电稳定的并且具有长寿命特性。[选择图]图2

