

(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2004-536134

(P2004-536134A)

(43) 公表日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>**C07D 209/88****C09K 11/06****H05B 33/14****H05B 33/22**

F 1

C07D 209/88

C09K 11/06 690

H05B 33/14 A

H05B 33/22 D

テーマコード(参考)

3K007

4C204

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 58 頁)

(21) 出願番号 特願2003-514065 (P2003-514065)  
 (86) (22) 出願日 平成14年7月4日 (2002.7.4)  
 (85) 翻訳文提出日 平成16年1月19日 (2004.1.19)  
 (86) 國際出願番号 PCT/GB2002/003115  
 (87) 國際公開番号 WO2003/008515  
 (87) 國際公開日 平成15年1月30日 (2003.1.30)  
 (31) 優先権主張番号 0117377.2  
 (32) 優先日 平成13年7月17日 (2001.7.17)  
 (33) 優先権主張國 英国(GB)

(71) 出願人 503419985  
 シーディーティー オックスフォード リ  
 ミテッド  
 イギリス国 ケンブリッジ シービー3  
 Oティーエックス マディングリー ロー  
 ド マディングリー ライズ グリーンウ  
 ィッチ ハウス  
 (74) 代理人 230104019  
 弁護士 大野 聖二  
 (74) 代理人 100106840  
 弁理士 森田 耕司  
 (74) 代理人 100105991  
 弁理士 田中 玲子  
 (74) 代理人 100115679  
 弁理士 山田 勇毅

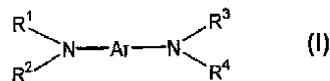
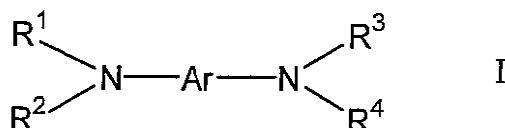
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】複素環基を含む第3級ジアミン及び有機電子冷光放射装置におけるその使用

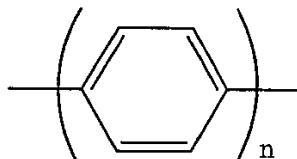
## (57) 【要約】

次の一般式Iを有する化合物であって、

## 【化1】

この式において、Arは次から選択される芳香族基であ  
り、

## 【化2】



n = 1 ~ 3;

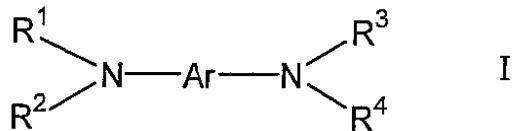
## 【化3】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

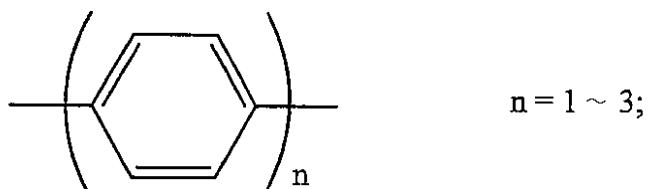
次の一般式 I を有する化合物であって、

## 【化 1】

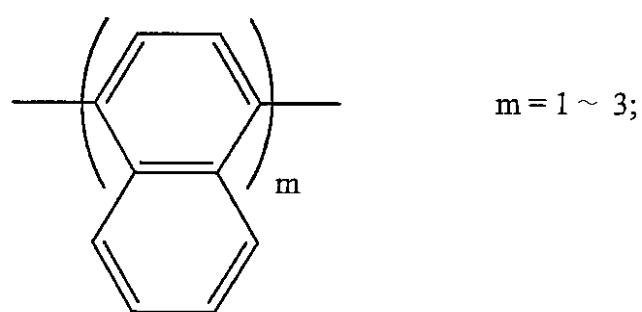


この式において、Arは次から選択される芳香族基であり、

## 【化 2】



## 【化 3】

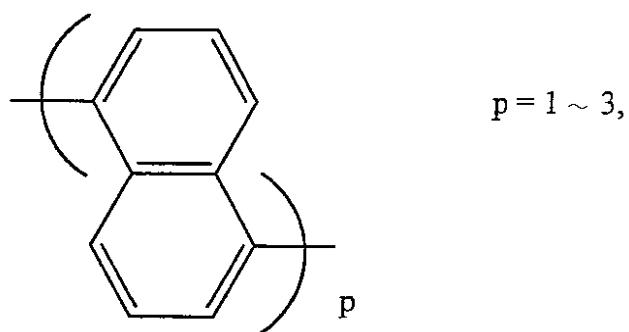


10

20

30

## 【化 4】

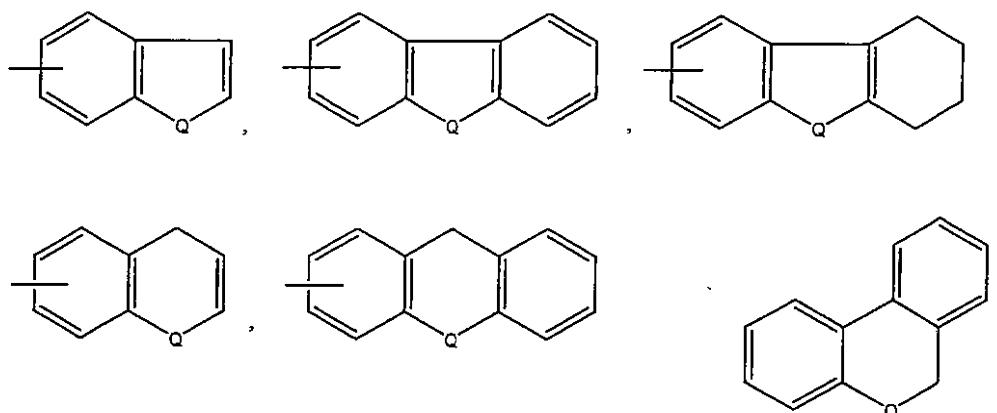


R<sup>1</sup>は、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、「ハロゲン、シアノ、ニトロ及びシクロアルキルから選択される少なくとも1つの基で選択的に置換された炭素環式のアリール」並びに「ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル及び少なくとも1つのハロゲン基で置換されたアリールから選択される少なくとも1つの基で選択的に置換された芳香族複素環式基」であり、

40

R<sup>2</sup>は、次から選ばれる縮合二環又は三環芳香族複素環基であり、

## 【化5】



10

前記複素環基は、選択的に、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル及び選択的に少なくとも1つのハロゲンで置換されたアリールから選択された少なくとも1つの基で選択的に置換され得、ここで、Qは、O、S又はN-R<sup>5</sup>であり、ここで、R<sup>5</sup>は、H、アルキル、シクロアルキル又はハロゲン、アルキル、シアノ若しくはニトロから選択された少なくとも1つの基で選択的に置換されたアリールであり、

R<sup>3</sup>は、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、「ハロゲン、アルキル、シアノ、ニトロ及びシクロアルキルから選択される少なくとも1つの基によって選択的に置換される炭素環式アリール」並びに「ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル及び少なくとも1つのハロゲンで選択的に置換されたアリールから選ばれる少なくとも1つの基によって選択的に置換された芳香族複素環式基」であり、かつR<sup>4</sup>は、ハロゲン、シアノ、ニトロ及びアルキルから選択された少なくとも1つの基によって選択的に置換された炭素環式のアリール、並びに、「ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、少なくとも1つのハロゲンによって置換されたアリール、及びシクロアルキルから選ばれる少なくとも1つの基によって置換された芳香族複素環基」である化合物。

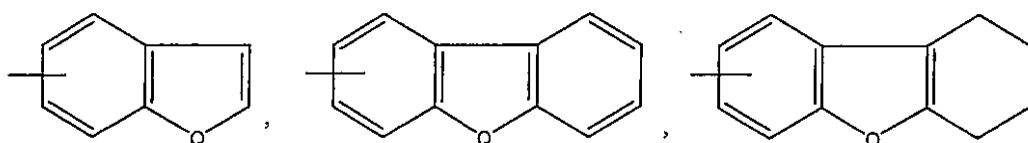
20

## 【請求項2】

前記一般式IにおけるR<sup>2</sup>は、次から選ばれる縮合二環又は三環芳香族複素環基であり、

30

## 【化6】



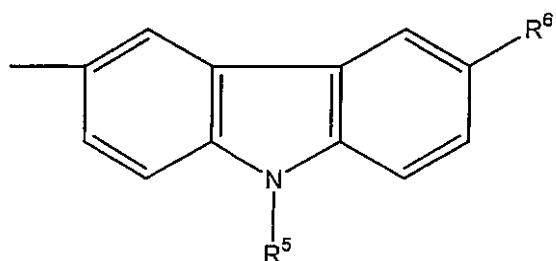
上記複素環基は、選択的に、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル及び選択的に少なくとも1つのハロゲンで置換されたアリールから選択された少なくとも1つの基で選択的に置換され得る。ここで、Qは、O、S又はN-R<sup>5</sup>であり、ここで、R<sup>5</sup>は、H、アルキル、シクロアルキル又はハロゲン、アルキル、シアノ又はニトロから選択された少なくとも1つの基で選択的に置換されたアリールである請求項1に記載の化合物。

40

## 【請求項3】

R<sup>2</sup>が次の基にあり、

## 【化7】



この式において、R<sup>5</sup>は請求項2で定義され、R<sup>6</sup>はハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル又は少なくとも1つのハロゲンで選択的に置換されたアリールである請求項2に記載の化合物。 10

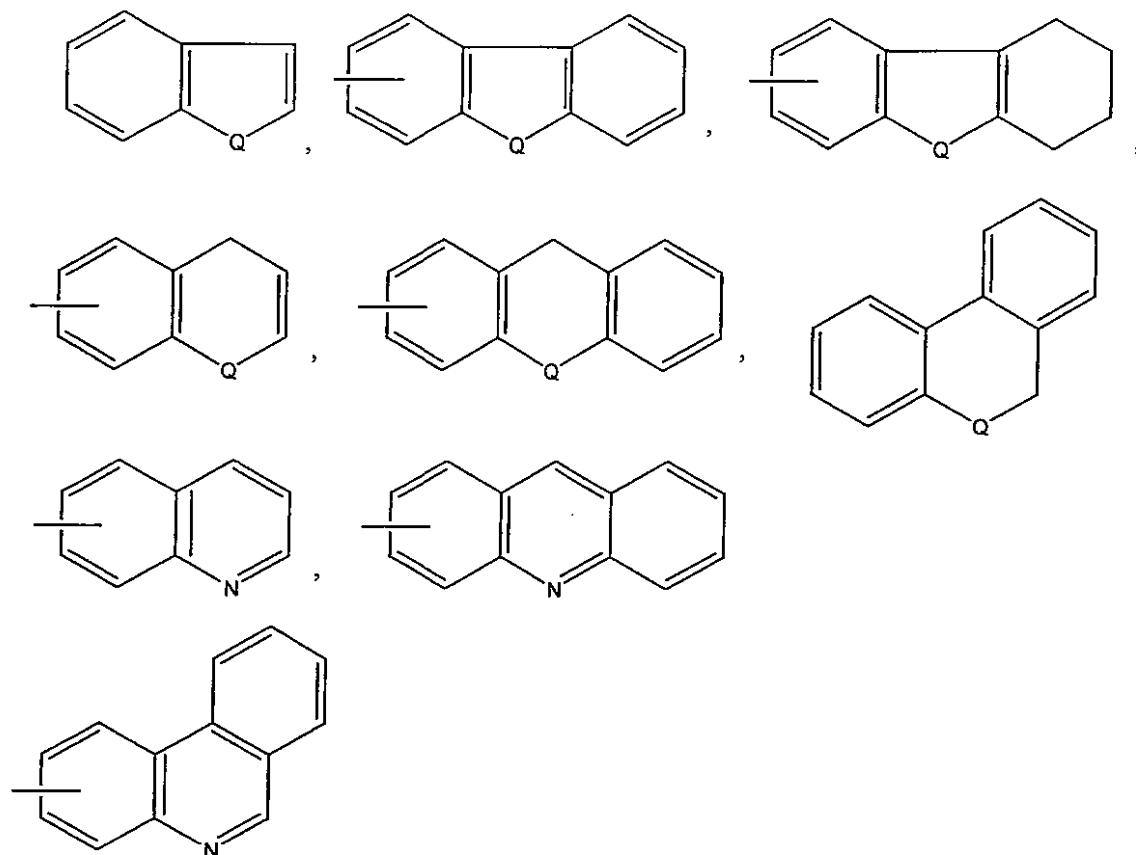
## 【請求項4】

一般式IにおけるR<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、フェニル、ナフチル及びキノリルから独立して選択される請求項1ないし3のいずれかに記載の化合物。

## 【請求項5】

一般式IにおけるR<sup>4</sup>がフェニル、ナフチル、又は次から選ばれる芳香族複素環基であり

## 【化8】



20

30

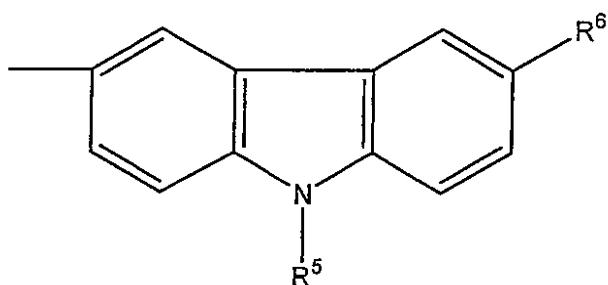
40

上記複素環基がハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル又は少なくとも1つのハロゲン基で置換され得るアリールから選ばれる少なくとも1つの基で選択的に置換することができ、ここで、QはOであり、S又はN-R<sup>5</sup>はH、アルキル、シクロアルキル又は少なくとも1つのハロゲンで選択的に置換されるアリールである請求項1ないし3のいずれかに記載の化合物。

## 【請求項6】

R<sup>4</sup>が次の基であり、

## 【化9】

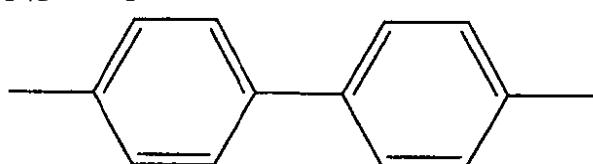


この化合物において、R<sup>5</sup>は請求項5で定義されるとおりで、R<sup>6</sup>はH、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル又は少なくとも1つのハロゲンで選択的に置換されたアリールである請求項5に記載の化合物。 10

## 【請求項7】

一般式Iにおいて、Arが次の基であり、

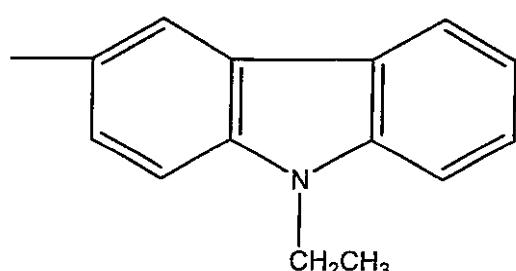
## 【化10】



20

R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>が共に次の基である請求項1に記載の化合物。

## 【化11】



30

## 【請求項8】

一般式Iにおいて、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>が共にフェニルである請求項7に記載の化合物。

## 【請求項9】

一般式Iにおいて、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>が共に1-ナフチルである請求項7に記載の化合物。

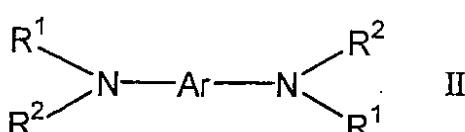
## 【請求項10】

一般式Iにおいて、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>が共に6-キノリルである請求項7に記載の化合物。

## 【請求項11】

次の一般式IIの化合物を製造する方法であって、

## 【化12】



40

この式において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びArは請求項1で定義されるとおりであり、

B<sub>r</sub>-Ar-B<sub>r</sub>で表される化合物(III)とR<sup>1</sup>-NH<sub>2</sub>で表される化合物を反応させて、R<sup>1</sup>HN-Ar-NHR<sup>1</sup>で表される化合物(IV)を得、次いで、この化合物(IV)をR<sup>2</sup>-X、ここで、Xはハロゲン、と反応させることからなる製造方法。

## 【請求項12】

前記請求項1ないし9のいずれかに記載の化合物からなる電子冷光放射装置。

50

**【請求項 1 3】**

請求項 1ないし 10のいずれかに記載の化合物を電子冷光放射装置における正孔輸送材料として使用する方法。

**【請求項 1 4】**

請求項 1ないし 10のいずれかに記載の化合物を電子冷光放射装置における正孔輸送材料として使用する方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、複素環基を含む第3級ジアミン、これを組み入れた有機電子冷光放射装置、及び前記ジアミンの前記装置における発光材料、正孔注入材料又は正孔輸送材料としての使用に関する。これらの装置は薄型ディスプレイに使用される。

10

**【背景技術】****【0 0 0 2】**

薄型ディスプレイは、画像付き携帯電話並びにノートブック型及び手のひらサイズコンピュータのような多くの最新技術を可能にする重要な技術である。

**【0 0 0 3】**

最近では、薄型ディスプレイ市場は液晶技術に支配されている。しかしながら、液晶表示器は、狭い可視角度、低い画像コントラスト及び高い消費電力のようないくつかの欠点を有している。薄型ディスプレイの代替技術として、有機又は有機金属単量体又は半導体ポリマーを使用した有機電子冷光放射装置（有機発光ダイオードとしても知られている）は、低いコスト、改良された可視角度、良好なコントラスト及び低い電力消費を提供する。有機電子冷光放射装置は近年商業的生産の段階に入ったが、寿命、効率及び色のような操作パラメータの改善が重要な課題として残っている。

20

**【0 0 0 4】**

典型的には、薄型表示器は構造的に重要な薄膜の多層集積を含む。このような装置において、電子冷光放射媒体は、少なくとも1つが透明である2つの電極間に挟まれる。電子冷光放射媒体は電極間の電位差の発生に応答して光を放射する。表示器にパターン化された赤色、緑色及び青色光放射体が組み込まれると、カラー画像を生成することができる。

30

**【0 0 0 5】**

電極間に積層される電子冷光放射媒体は、それ自体、分離された領域、例えば、正孔注入及び運搬領域並びに電子注入及び輸送領域からなる。これら2つの有機領域の境界面は、冷光放射が生じるように正孔と電子を再結合させ、正孔を電子注入及び輸送領域に注入することを可能にし、しかし、電子が正孔注入及び輸送領域に注入するのを遮断する。正孔注入領域は正孔輸送領域と分離していることも可能である。

30

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0 0 0 6】**

有機電子冷光放射装置における良好な電荷バランスを達成するために、電荷輸送層が組み込まれる。多層構造を有する装置は、一般的に、電極間に発光材料が位置する単層構造の装置に比べて良好なパフォーマンスを示す。高い冷光放射効率に加え、電極間にはさまれた有機冷光放射性材料は、装置が薄型ディスプレイにおいて有益であるためには熱的安定性及び稼動耐久性を示さなければならない。したがって、有機電子冷光放射性材料は、高温において電荷輸送体として機能する化合物だけでなく発光性能の要求を満たす化合物を含有しなければならない。従来技術における最も一般的な既存の正孔輸送材料は、  
(N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(NPB)である。本材料の使用はU.S.-A-5,061,569に開示されている。残念ながら、NPBのガラス転移温度(Tg)はわずか96である。NPBはそのような低いTgを有するため、その応用は、比較的低い温度で稼動する装置に限定される。さらに、NPBを有する装置からなるディスプレイは限られた寿命を有す

40

50

る。

【0007】

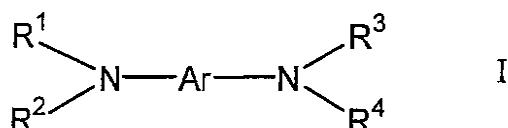
本発明は、比較的高い温度で稼動することができる良好な正孔輸送、注入及び放射を有する化合物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明によれば、一般式Iを有する化合物が提供される。

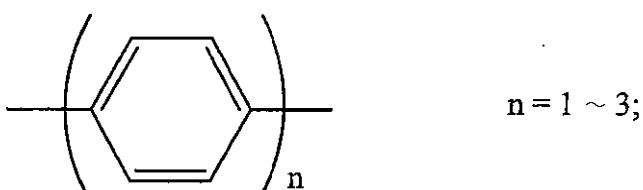
【化13】



10

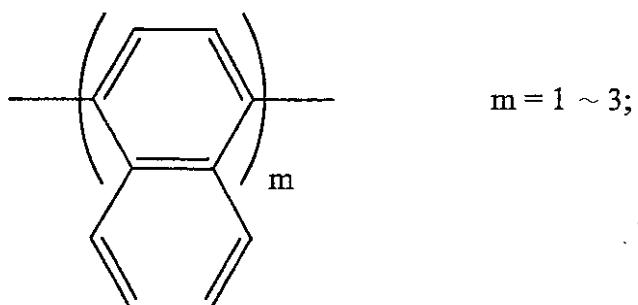
この式において、Arは次の式から選ばれる芳香族基である。

【化14】



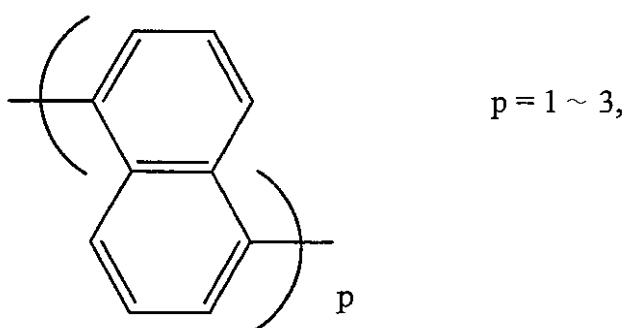
20

【化15】



30

【化16】

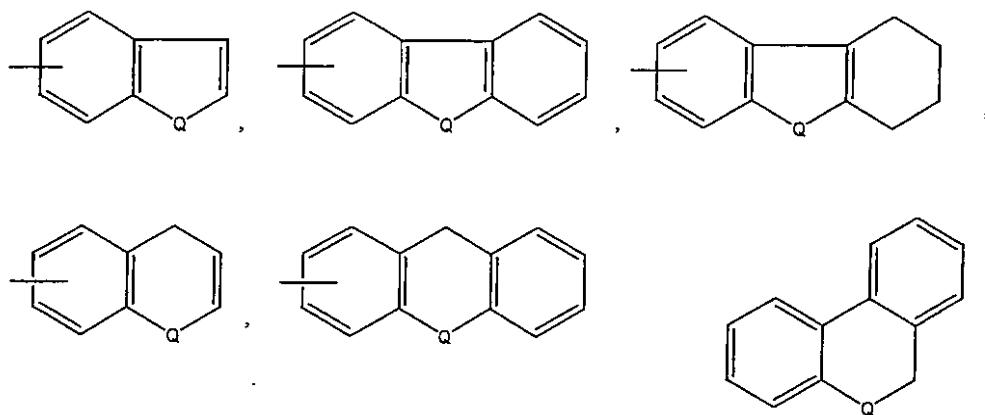


40

R<sup>1</sup>は、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、「ハロゲン、アルキル、シアノ、ニトロ及びシクロアルキルから選ばれる少なくとも1つの基で選択的に置換された炭素環式のアリール」並びに「ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル及び選択的に少なくとも1つのハロゲン基で置換されたアリールから選ばれる少なくとも1つの基で選択的に置換された芳香族複素環式基」であり、

R<sup>2</sup>は、次から選択される縮合二環又は三環芳香族複素環基である。

【化17】



10

この複素環基は、選択的に、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル及び選択的に少なくとも1つのハロゲンで置換されたアリールから選択された少なくとも1つの基で選択的に置換され得、ここで、Qは、O、S又はN-R<sup>5</sup>であり、ここで、R<sup>5</sup>は、H、アルキル、シクロアルキル又はハロゲン、アルキル、シアノ又はニトロから選択された少なくとも1つの基で選択的に置換されたアリールであり、

R<sup>3</sup>は、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、「ハロゲン、アルキル、シアノ、ニトロ及びシクロアルキルから選択される少なくとも1つの基によって選択的に置換される炭素環式アリール」並びに「ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル及び少なくとも1つのハロゲンで選択的に置換されたアリールから選ばれる少なくとも1つの基によって選択的に置換された芳香族複素環式基」であり、かつ、

R<sup>4</sup>は、ハロゲン、シアノ、ニトロ及びアルキルから選択された少なくとも1つの基によって選択的に置換された炭素環式のアリール、並びに、「ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、少なくとも1つのハロゲンによって置換されたアリール、及びシクロアルキルから選ばれる少なくとも1つの基によって置換された芳香族複素環式基」である。

#### 【0009】

さらに、本発明によれば、上記で定義される一般式Iの化合物からなる冷光放射装置が提供される。

#### 【0010】

本発明の化合物はNPBより高いT<sub>g</sub>値を有する。これらは、有機発光装置において、良好な正電荷輸送特性を有し、正孔注入又は正孔輸送層として使用される。

#### 【0011】

一般式Iの化合物においては、上記R<sup>1</sup>は、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、「アルキル、ハロゲン、シアノ、ニトロ及びシクロアルキルから選ばれた少なくとも1つの基で選択的に置換された複素環式アリール」及び「アルキル、ハロゲン、シクロアルキル、シアノ、ニトロ及び少なくとも1つのハロゲン基で選択的に置換されたアリールから選ばれる少なくとも1つの基によって選択的に置換された芳香族複素環式基」から選択される基である。R<sup>1</sup>基として好ましい基は、1~6Cのアルキル、2~6Cのアルケニル、5又は6Cのシクロアルキル、5又は6Cのシクロアルケニル、「1~6Cのアルキル、ハロゲン（例えば、F、Br及びI）、シアノ、ニトロ又は5若しくは6Cのシクロアルケニルの少なくとも1つで置換され得る6~15Cのアリール」並びに「O、S、及びNから選択される少なくとも1つの環状ヘテロ原子を含む单環系、2環系又は3環系複素環式基から選択される芳香族複素環式基であって、前記芳香族複素環式基は、1又は2以上の1~6Cのアルキル、ハロゲン（例えば、F、Cl、Br及びI）、5又は6Cのシクロアルキル、シアノ、ニトロ又は少なくとも1つのハロゲン基で選択的に置換されたフェニル基によって置換され得る。特に好ましい基の例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル及びt-ブチルなどのアルキル基、「ピレニル、フェニル、ナフチル、アースリル、フェナンシル及び選択的に、しかし、好ましくは1~6Cアルキル又はF、-CN又は-NO<sub>2</sub>から選択される電子誘引基で

20

30

40

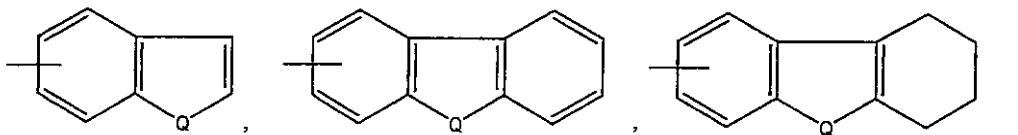
50

置換されたピレニルなどの芳香族基」並びに「ピリジル、及び、1 - 6 C アルキル又はF、-C N、-NO<sub>2</sub>から選択される電子誘引基で選択的に置換されたキノリル」である。

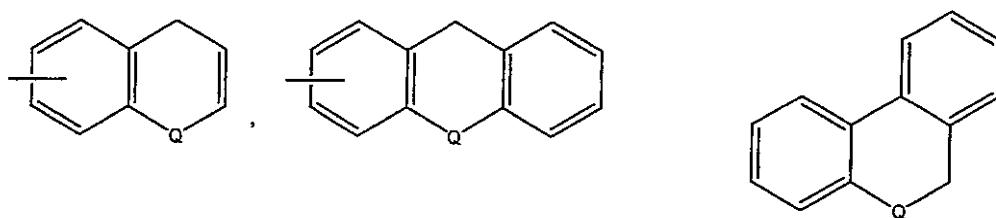
## 【0012】

上記一般式Iにおいては、R<sup>2</sup>基は、次から選ばれる縮合2環式又は3環式芳香族複素環基である。

## 【化18】



10

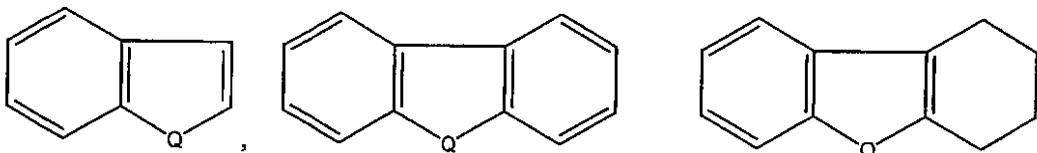


20

この複素環基は、選択的に、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル及び選択的に少なくとも1つのハロゲンで置換されたアリールから選択された少なくとも1つの基で選択的に置換され得、ここで、Qは、O、S又はN-R<sup>5</sup>であり、ここで、R<sup>5</sup>は、H、アルキル、シクロアルキル又はハロゲン、アルキル、シアノ又はニトロから選択された少なくとも1つの基で選択的に置換されたアリールである。

好みのR<sup>2</sup>基は、次から選択される。

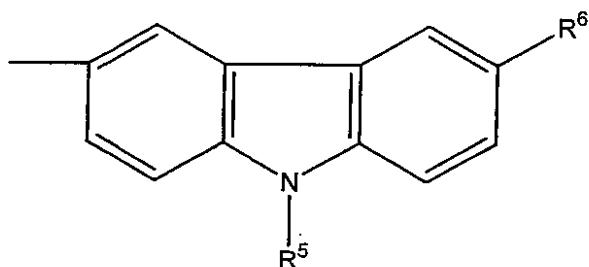
## 【化19】



30

この複素環基は、選択的に、上記に記載のように置換されることができ、ここで、Qは、O、S又はN-R<sup>5</sup>であり、ここで、R<sup>5</sup>は、H、アルキル、シクロアルキル又はハロゲン、アルキル、シアノ又はニトロから選択された少なくとも1つの基で選択的に置換されたアリールである。このような複素環基は、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、インドール、カルバゾール、クロメン及びキサンテーンを包含する。特に好みのR<sup>2</sup>基は、次の一般式のカルバゾリル基である。

## 【化20】



40

ここで、R<sup>5</sup>は、上記のように定義され、R<sup>6</sup>は、H、ハロゲン（例えば、F、Cl、Br、I）、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル又は少なくとも1つのハロゲン基で選択的に置換されるアリールである。一般式Iの化合物における第3級アミンに付着するカルバゾリル基は化合物のTgを増加させるだけでなく、カルバゾリル基はそれが付着す

50

る第3級アミンに対する電子の供与体であるから、第3級アミン基における電子密度を増加させる効果を有する。したがって、第3級アミン基に直接付着するカルバゾール基を有する一般式Iの化合物は従来のN P B化合物に比較して改良された正孔注入特性を有する。

【0013】

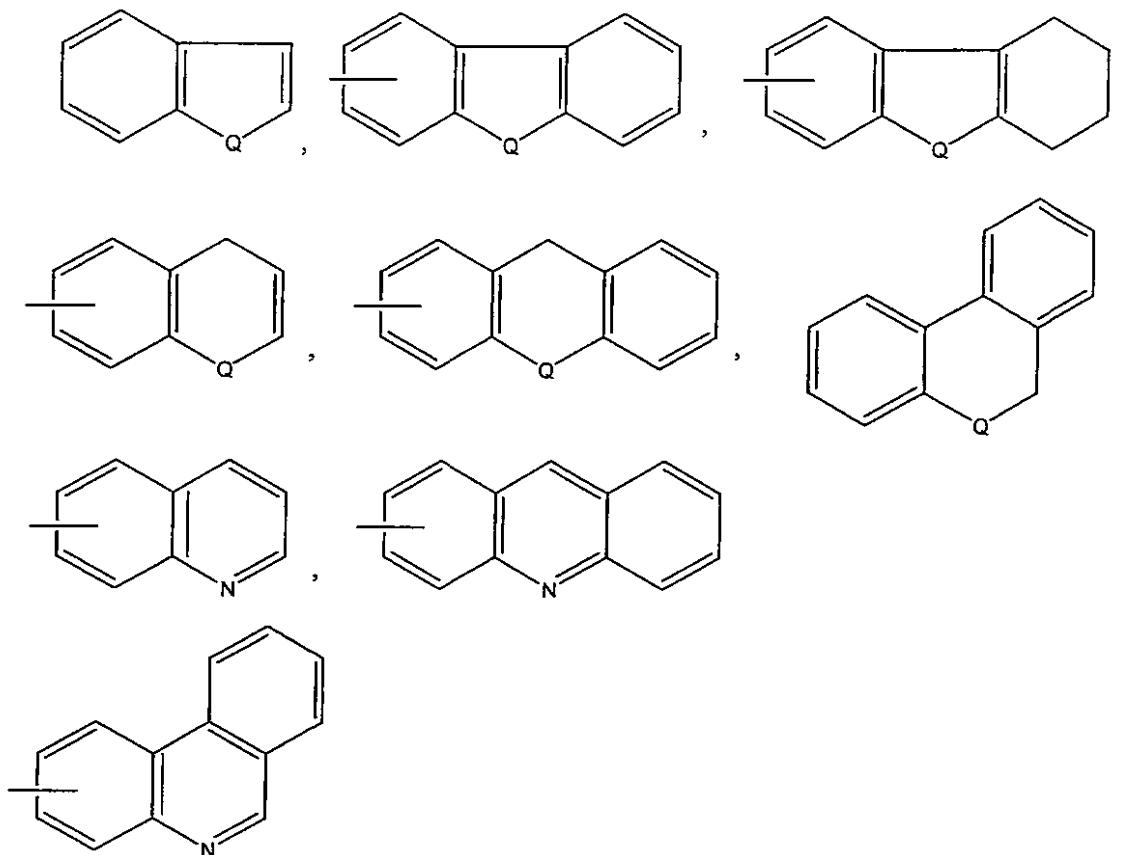
上記一般式Iの化合物において、R<sup>3</sup>基は、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、「ハロゲン、ニトロ、アルキル及びシクロアルキルから選択される少なくとも1つの基で選択的に置換された炭素環式アリール」、並びに「ハロゲン、ニトロ、アルキル、シクロアルキル及び少なくとも1つのハロゲンによって選択的に置換されたアリール」から選択される。好みしいR<sup>3</sup>基の例として、R<sup>1</sup>として上記に提供される基のリストに関連が示される。R<sup>3</sup>基の恒等式は、R<sup>1</sup>基の恒等式と同じか異なり得る。本発明の好みしい実施例によれば、R<sup>1</sup>基とR<sup>3</sup>基は同一である。10

【0014】

式IにおけるR<sup>4</sup>基は、ハロゲン、シアノ、ニトロ及びアルキルから選択される少なくとも1つの基で選択的に置換された炭素環式のアリール基、並びに、ハロゲン、ニトロ、アルキル、シクロアルキル及び少なくとも1つのハロゲン基で選択的に置換されたアリール基で選択的に置換された芳香族複素環基から選ばれる。R<sup>4</sup>が上記のように選択的に置換されたアリール基の場合、1～6Cのアルキル、ハロゲン（例えば、F、Cl、Br及びI）、シアノ、ニトロ又は5若しくは6Cのシクロアルキル基の少なくとも1つによって選択的に置換された6～15Cのアリールであることが好みしい。前記アリール基の例は、1～6Cのアルキル又はF、-CN及び-NO<sub>2</sub>から選択される電子誘引基で置換されたフェニル、ナフチル、アンスリル、フェナンスリル及びピレニルを含む。好みしい実施例によれば、R<sup>4</sup>は、N、O及びSから選ばれ、その複素環基がハロゲン（例えば、F、Cl、Br又はI）、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル及びそれ自身少なくとも1つのハロゲン基で置換され得るアリールから選ばれる少なくとも1つの基で選択的に置換される少なくとも1つの環ヘテロ原子を含む縮合2環式又は3環式芳香族複素環基である。好みしくは、R<sup>4</sup>は上記のように次から選択的に置換される芳香族複素環基である。20

【0015】

【化21】



10

20

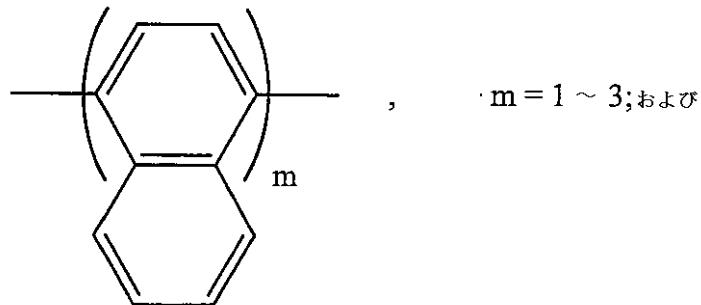
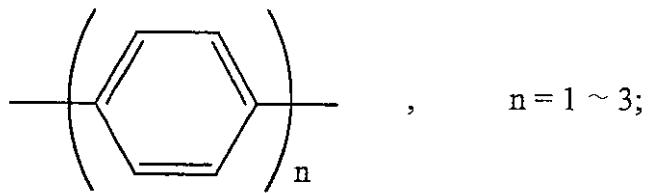
30

ここで、Qは上記で定義されるとおりである。

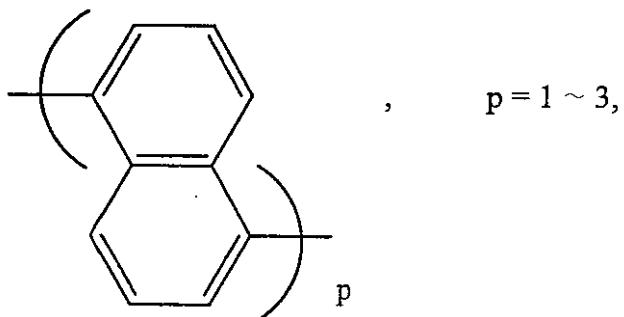
このような基の例は、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、インドール、カルバゾール、アクリジン、キノリン、フェナントリジン、クロメン及びキサンテーンである。好ましくは、R<sup>4</sup>基はR<sup>2</sup>基と同一である。R<sup>4</sup>の特に好ましい例は、R<sup>2</sup>基の議論に関係して上述したカルバゾリル基である。R<sup>2</sup>基及びR<sup>4</sup>基は、カルバゾリル基は上述したように化合物の正孔輸送特性を有するカルバゾリル基の影響に鑑み、同一のカルバゾリル基であることが特に好ましい。

一般式Iの化合物において、2つの第3級アミン基間の結合基A<sub>r</sub>は、次から選ばれる芳香族基である。

【化22】



10



20

好ましくは、Arはビフェニル基である。

本発明の化合物の例は、青色放射化合物であるN,N'-ビス(9-エチルカルバゾール-3-yl)-N,N'-ジフェニルベンジディン、シアン放射化合物であるN,N'-ビス(9-エチルカルバゾール-3-yl)-N,N'-ジ(1-ナフチル)ベンジディン及び緑色放射化合物であるN,N'-ビス(9-エチルカルバゾール-3-yl)-N,N'-ジ(6-キノリル)ベンジジンを含む。

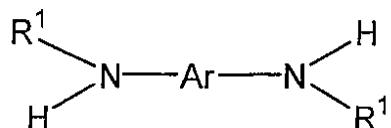
30

【0016】

$R^1 = R^3, R^2 = R^4$ である一般式Iの化合物は、Br-Ar-Br化合物（ここで、Arは上記で定義される）を $R^1-NH_2$ （ $R^1$ は上記のように定義され）と反応させることによって、二次置換された第2級アミンである次式を得、

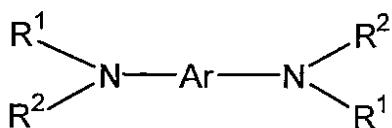
40

【化23】



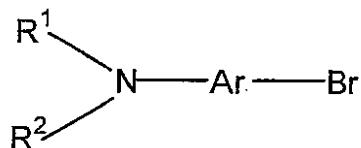
次いで、この第2級アミンを $R^2-X$ 化合物（ここで、 $R^2$ は上記のように定義され、Xはハロゲンである）と反応させることによって、次の化合物を得る。

【化24】



本発明の製造方法の好ましい実施例によれば、2モルのR<sup>1</sup>NH<sup>2</sup>と1モルのBr-Ar-Brが、パラジウムセテート、トリ-t-ブチルホスフィン及びナトリウムt-ブトキシドの存在下で数時間、無水芳香族溶媒中で還流される。生成物である第2級アミンは、無水芳香族溶媒中で、かつ、パラジウムアセテート、トリ(t-ブチル)ホスフィン及びナトリウムt-ブトキシドの存在下で、2つの等価物R<sup>2</sup>-Xと共に、数時間還流され、目的とする第3級アミンが得られた。芳香族ハロゲン化物とアミン間のカップリング反応に使用される芳香族溶液は、例えば、F. E. Goodson et al., J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 7527-7539に記載されるトルエン又は重水素化ベンゼン、又は、M. Watanabe et al., Tetrahedron Letters 41 (2000) 481-483に記載されるo-キシレンである。上記一般式Iの非対称のトリアリールアミン(ここで、R<sup>1</sup>はR<sup>3</sup>と同じでなく、及び/又はR<sup>2</sup>はR<sup>4</sup>と同じでない)は、CuClのような銅触媒の存在下に化合物Br-Ar-Iを第2級アミンR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>NHと反応させて次の化合物を得、

## 【化25】



次いで、パラジウムアセテート触媒の存在下に、上記のようにR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>NHと反応させる。

銅触媒を用いたアリールヨウ化物とアリールアミンの選択的濃縮反応は、H. B. Goodbrand et al., J. Org. Chem. 1999, 64, 670-674に記載されている。

## 【0017】

一般式Iの化合物は、有機発光装置において役立つ正孔輸送特性を有する。化合物は、前記装置における正孔注入若しくは正孔輸送層として、又は前記装置における放射層若しくは放射層の構成物として使用され得る。

## 【0018】

一般に、有機冷光放射装置は、有機冷光放射材料によって互いに離隔されたアノード及びカソードを有する。有機冷光放射材料は、その最も単純な形においては、アノードに隣接する正孔注入及び輸送領域及びカソードに隣接する電子注入及び輸送領域からなる。しかしながら、より一般的には、有機冷光放射材料は、隣の領域とはそれぞれ機能を異にするいくつかの層又は領域を有する。この点に関して、U.S.-A-5,061,569が参照される。本発明の化合物は、上述したように、前記装置における正孔輸送領域及び/又は正孔注入領域における実用性を有する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0019】

以下に、本発明の実施例を示す。

## 【実施例1】

## 【0020】

N, N' - ビス (9 - エチルカルバゾール - 3 - y 1 ) - N, N' - ジフェニルベンジン (コードT L B 1)

無水トルエン(60ml)中の3-イオド-N-エチルカルバゾール(3.8g、11.9mmol)、N,N'-ジフェニルベンジン(2g、5.9mmol)、ナトリウムt-ブトキシド(1.4g、14.3mmol)、パラジウムアセテート(27mg、10

0.1 mmol)、トリ-t-ブチルホスフィン(72mg、0.3mmol)の反応混合物が3時間還流器中で加熱された。反応混合物は自然冷却され、次いで、ヘキサン(100ml)が加えられ、最終的に反応物は2時間攪拌された。黄色沈殿物が濾過され、水(200ml)で洗浄され、ヘキサン(100ml)が加えられ、最終的に混合物は2時間攪拌された。黄色沈殿物が濾過され、水(200ml)で洗浄され、ヘキサン(100ml)でさらに洗浄され、最終的に3時間吸引乾燥され、4.3g(100%)の生成物が得られた。生成物は340、 $1 \times 10^{-7}$ mbarでの昇華により純化され、明るい黄色の結晶物として2.8g(66%)が得られた。<sup>1</sup>H NMR(300MHz、CDCl<sub>3</sub>)：7.95(2H, d, Ar)、7.40(12H, m, Ar)、7.16(8H, m, Ar)、4.37(4H, 広いq, CH<sub>2</sub>)、1.45(6H, t, CH<sub>3</sub>)、MS(FAB)：722(M+)。C<sub>52</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>について、実測値86.5%C, 5.9%H, 7.8%N；計算値86.4%C, 5.9%H, 7.8%N。DSC：Mp 250-252；Tg 136、TGA：分解450以上。

## 【実施例2】

## 【0021】

N,N'-ビス(9-エチルカルバゾール-3-yl)-N,N'-ジ(1-ナフチル)ベンジジン(コード'TLB2')

無水トルエン(60ml)中の3-イオド-N-エチルカルバゾール(3.7g、11.4mmol)、N,N'-ジ(1-ナフチル)ベンジジン(2.5g、5.7mmol)、ナトリウム-t-ブトキシド(1.2g、12.5mmol)、パラジウムアセテート(25mg、0.1mmol)、トリ-t-ブチルホスフィン(70mg、0.3mmol)の反応混合物が3時間還流器中で加熱された。反応混合物は自然冷却され、次いで、濾過され、トルエン(50ml)で洗浄され、濾過物はヘキサン(300ml)で浸され、生成物が得られた。黄色沈殿物が濾過され、ヘキサン(200ml)で洗浄され、最終的に3時間吸引乾燥され、11.2gの生成物が得られた。生成物は360、 $1 \times 10^{-7}$ mbarでの昇華により純化され、明るい黄色の非晶物として3.7g(79%)が得られた。<sup>1</sup>H NMR(500MHz、CDCl<sub>3</sub>)：8.13(2H, d, Ar)、7.92(4H, d-d, Ar)、7.74(2H, b-s, Ar)、7.47(8H, q, Ar)、7.37(12H, m, Ar)、7.31(2H, d, Ar)、7.14(2H, t, Ar)、6.90(2H, b-s, Ar)、4.36(4H, 広いq, CH<sub>2</sub>)、1.45(6H, t, CH<sub>3</sub>)、MS(FAB)：822(M+)、C<sub>60</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>について、実測値87.5%C, 5.6%H, 6.9%N；計算値87.6%C, 5.6%H, 6.8%N。DSC：Mp 250-252；Tg 136、TGA：分解450以上。

## 【実施例3】

## 【0022】

N,N'-ビス(9-エチルカルバゾール-3-yl)-N,N'-ジ(1-ナフチル)ベンジジン(コード'TLB2')

無水トルエン(50ml)中の3-イオド-N-エチルカルバゾール(2.0g、6.4mmol)、N,N'-ジ(6-キノリル)ベンジジン(1.4g、3.2mmol)、ナトリウム-t-ブトキシド(0.7g、7.3mmol)、パラジウムアセテート(1.4g、6.2μmol)、トリ-t-ブチルホスフィン(40mg、0.2mmol)の反応混合物が19時間還流器中で加熱された。反応混合物は自然冷却され、次いで、ヘキサン(200ml)に浸され、生成物が得られた。黄色沈殿物が濾過され、水(50ml)次いでヘキサン(200ml)で洗浄され、最終的に5時間吸引乾燥され、2.3gの生成物が得られた。生成物は430、 $1 \times 10^{-7}$ mbarでの昇華により純化され、明るい黄色の非晶物として1.6g(61%)が得られた。<sup>1</sup>H NMR(300MHz、CDCl<sub>3</sub>)：8.70(2H, d-d, Ar)、7.94(6H, d-d, Ar)、7.83(2H, d, Ar)、7.60(2H, d-d, Ar)、7.49(4H, d, Ar)、7.45(2H, d, Ar)、7.40(4H, d, Ar)、7.31(10H,

10

20

30

40

50

m, Ar)、7.17(2H, t, Ar)、4.37(4H, q, CH<sub>2</sub>)、MS(FA  
B): 822(M+)、C<sub>60</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>について、実測値 84.3% C, 5.4% H, 10  
.2% N; 計算値 84.4% C, 5.4% H, 10.2% N。Mp 250-252; T  
g 173、TGA: 分解 400 以上。

## 【0023】

## 実験

装置の製造及び試験 - 一般的手法

米国の Applied Films 又は台湾の Merck Display Techno  
logy 等のいくつかのサプライヤーから購入することができるインジウム錫酸化物 (ITO) 被覆ガラスが、標準の洗浄分散剤及び標準のリソグラフィープロセスによって洗浄  
されパターニングされた。次の実施例で使用される基板は、4" × 4" 及び 0.7 mm の  
厚さであり、ITO は 120 nm の厚さであり、発光領域 7.4 cm<sup>2</sup> を有する各基板で  
4 つの装置ができるようにパターニングされた。フォトリソグラフィープロセスの最後の  
段階の後、例えば、フォトレジストのはく離後、基板は洗浄分散剤 (3 容量 %、Deco  
n 90)において洗浄され、さらに脱イオン水で洗浄され、乾燥され、所望まで 105  
度焼成された。装置の形成の直前に、処理済み基板がプラズマエッチング機内で酸化され  
た。実施例として、Emitech K11050X プラズマエッチング機で 100 ワット  
2 分間の処理が適切であった。基板及びシャドウマスクは、圧力が 10 - 6 mbar 以下  
に減圧される真空蒸着プロセスに直ちに移行される。有機層は、0.5 - 1.5 / s の  
間で蒸発される。次いで、マスクは接続パッド付きで直接接続がないカソードを形成する  
ように変形される。カソードは、0.2 / s の速度で LiF を 1.5 nm 蒸発すること  
により蒸着され、次いで 2 / s の速度で 150 nm のアルミニウムが蒸着される。  
10 20 30

## 【0024】

いくつかの装置は、この段階で、放射領域の端及び金属蓋の近辺にエポキシガスケットを  
使用してカプセル化された。この方法は、乾燥窒素雰囲気中で実施された。エポキシ  
は日本のナガセの UV キュアエポキシを使用した。

## 【0025】

電流 / 電圧、輝度 / 電圧測定が Keithley 2400 測定単位及び IBM 互換性 PC  
から Keithley マルチメータプログラムによる目盛付き発光ダイオードを用いて実  
行された。EL 放射波帶が Orield CCD カメラを用いて測定された。  
30

## 【0026】

装置からの PL 放射の温度依存性

冷光放射 (PL) 測定が光検出のための CCD 分光器を用いて、365 nm の UV による  
光励起により実行された。装置は、上記の標準の方法を用いて製造された。装置の構造は  
、次のとおりである。

装置 1 : ITO / NPD / Alq<sub>3</sub> / LiF / Al

装置 2 : ITL / TLB1 / Alq<sub>3</sub> / LiF / Al

ITO インジウム錫酸化物

NPD N, N' -ジ(1-ナフチル)-N, N' -ジフェニル-[1,1'-ビフェ  
ニル]-4,4' -ジアミン

TLB1 N, N' -ビス(9-エチルカルバゾール-3-yl)-N, N -ジフェニル  
ベンジジン

Alq<sub>3</sub> トリ(8-キノリナート)アルミニウム

## 【0027】

装置は励起され、放射された光はガラス基板を通過して測定された。装置は、UV 光が検  
出器に直接反射されるのを防ぐように設置された。実験装置の略図が図 1 に示される。

## 【0028】

図 2 は、異なる温度で測定される装置 1 の PL 波帶を示す。21°、40° 及び 59° に  
おいて測定された最初の 3 つの波帶は、NPD (頂点放射) 及び Alq<sub>3</sub> (低エネルギー  
におけるショルダー放射) からの放射に一致するように見える。これは、UV 露光の一部  
40 50

が吸収されないが光の一部を吸収し放出する  $A_1 q_3$  に伝達される間に、UV 露光が第1層 (NPD) を励起するため、予期される。金属カソードは、残留UV光を反射し、反射されたUV光が装置を通して戻って来るため、さらなる吸収及び放射が生じる。106で測定されたPL波帶は、低温で測定されるPL波帶の対して異なる放射プロフィールを示す。

#### 【0029】

装置2のPLが温度の関数として検証されるとき同様の現象が観察された(図3参照)。室温においては、放射プロフィールは、TLB1(ピーク放射が約460nm)から放射が構成され、 $A_1 q_3$ 放射のためのより低いエネルギーのショルダーからなる。PL波帶は69°、96°及び118°で測定され、118°まで温度依存性を示さなかった。しかしながら、136°においては、放射波帶は $A_1 q_3$ からの貢献によるものだけだった。  
10

#### 【0030】

装置1(装置2)の放射は、前述したように、正孔輸送層、HTL及び $A_1 q_3$ の貢献を示すものと期待されている。これは、これらの材料が熱的に安定であるところの温度までは当っている。装置1(装置2)において、最低ガラス温度Tgの有機材料はNPD(TLB1)である。したがって、装置の熱的安定性は、HTLのTgの範囲内にあると期待される。これは、これらのプロフィールにおける主要な変化が59~106°及び118°~136°でそれぞれ起こるため、装置1及び装置2の放射波帶に反映されている。NPD及びTLB1のTgは、それぞれ96°及び136°でることに注目すべきである。HTLのTg近辺における温度において、HTL材料は、HTLの単分子が $A_1 q_3$ のそれに非常に近い混合物を形成する $A_1 q_3$ 層内に拡散し始める。装置がUV光を使用することによって励起されるとき、両者の単分子は光を吸収する。しかしながら、異なる単分子間の小さい距離のため、NPDの励起状態から $A_1 q_3$ のより低いエネルギー状態への効果的なエギー移行は $A_1 q_3$ からの任意の放射を生じる。  
20

#### 【0031】

#### TLB1、TLB2及びTLG1装置結果

TLB1、TLB2及びTLG1化合物を用いて装置が製造され、材料の放射特性並びに正孔注入及び輸送特性を評価するために試験された。

#### 【0032】

#### 放射特性TLB1

装置構造：ITO/CuPc/TLB1/BCP/A1q/LiF/A1、ここで、正孔及び電子再結合が原則としてTLB1層において生じるように、TLB1は青色を放射し、CuPc(フタロシアニン)が正孔注入層として働き、BCPが正孔遮断層として働く。各層の厚さは次のとおりである。

CuPc : 130

TLB1 : 300

BCP : 150

A1q : 200

LiF : 15

A1 : 1500

#### 【0033】

TLB1装置からのCIE等価物が約(0.15, 0.14)であり、放射波帶のピークは約442nmである。しかしながら、波形は重要な放射のショルダーをピークより高い波長において示し、これは、波長範囲を超える放射をもたらす。この特徴は、隣接するBCP層の励起錯体に起因する。TLB2は、より厚い置換基を有し、それゆえ、減少した励起錯体形成を示す。TLB2放射のための結果は、下記に示される。

#### 【0034】

#### 放射特性TLB2

装置構造：ITO/TLB2/BCP/A1q/LiF/A1、ここで、TLB2は青空  
40 50

色放射（ B C P が正孔遮断層として働く）を示す。各層の厚さは次のとおりである。

T L B 2 : 5 0 0

B C P : 1 5 0

A l q : 2 0 0

L i F : 1 5

A l : 1 8 0 0

**【 0 0 3 5 】**

T L B 2 装置からの C I E 等価物は約（ 0 . 1 6 , 0 . 2 9 ）であり、放射波形のピークは約 4 8 6 n m である。

**【 0 0 3 6 】**

しかしながら、ITO層とT L B 2 層の間の正孔注入層は、より効率的であることが発見された。このような装置構造の例は、ITO / CuPc / T L B 2 / B C P / A l q / L i F / A l であり、ここで、各層の厚さは次のとおりである。

C u P c : 2 0 0

T L B 2 : 2 0 0

B C P : 1 5 0

A l q : 2 0 0

L i F : 1 5

A l : 1 6 0 0

**【 0 0 3 7 】**

正孔注入層を有する T L B 2 装置からの C I E 等価物は約（ 0 . 1 5 , 0 . 3 0 ）であり、放射波帶のピークは約 4 8 8 n m である。CuPc 正孔注入層を有する T L B 2 からの正常化された E L 波帶が図 4 に示されている。供給電圧の関数としての装置の電流密度は図 5 に示されている。供給電圧の関数としての装置の輝度が図 6 に示されている。

**【 0 0 3 8 】**

放射特性 T L G 1 :

装置構造： ITO / T L G 1 / B C P / A l q / L i F / A l ここで、T L G 1 は緑色の放射を示す（ B C P は正孔遮断層としても働く）。各層の厚さは次のとおりである。

T L G 1 : 3 4 0

B C P : 1 5 0

A l q : 2 0 0

L i F : 1 5

A l : 1 5 0 0

**【 0 0 3 9 】**

T L G 1 装置からの C I E 等価物は約（ 0 . 2 5 , 0 . 5 3 ）であり、放射波帶におけるピークは約 5 0 9 n m である。T L G 1 放射装置からの正常化された E L 波帶は図 7 に示されている。

**【 0 0 4 0 】**

T L B 2 の正孔注入特性

装置特性： ITO / T L B 2 / N P B / A l q / L i F / A l ここで、T L B 2 は正孔注入層として働く。各層の厚さは次のとおりである。

T L B 2 : 4 0 0

B C P : 7 0

A l q : 5 0 0

L i F : 1 5

A l : 1 5 0 0

**【 0 0 4 1 】**

放射が主として A l q 層に起因する T L B 2 装置からの C I E 等価物は約（ 0 . 3 2 , 0 . 5 6 ）であり、放射波帶のピークは約 5 2 2 n m である。T L B 2 正孔注入装置からの正常化された E L 波帶は図 8 に示される。

10

20

30

40

50

## 【0042】

図9及び図10は、それぞれ、供給電圧の関数としての装置の電流密度及び輝度を示す。この装置は、上記の非最適化されたTLB放射装置より効率的である。

## 【0043】

TLB2の正孔輸送特性

装置構造：ITO/TLB2/NPB/A1q/LiF/A1 ここで、TLB2は正孔輸送層として働く。各層の厚さは次のとおりである。

TLB2 : 500

A1q : 500

LiF : 15

A1 : 1500

10

## 【0044】

原則としてA1qによる放射が行われるTLB2装置からのCIE等価物は約(0.33, 0.55)であり、放射波帶のピークは約525nmである。すなわち、図11に示されるEL波帶のように、上述したTLB2正孔注入装置に類似する。

## 【0045】

TLB1とMTDATAの比較

図12は、TLB1とMTDATAの正孔注入特性の比較を示す。それぞれの構造の2つの装置、すなわち、2つのITO/TLB1/NBP/A1q/LiF/A1及び2つのITO/MTDATA/NBP/A1q/LiF/A1が示される。

20

## 【0046】

MTDATA(4, 4', 4"-トリ[3-メチルフェニル(フェニル)アミン]は、一般的に良好な正孔注入層として使用され、ITO及びNPBの間に設置される。しかしながら、MTDATAは約65の非常に低いTgを有し、このため、商業的製品には適さない。図12に示される比較から、TLB1(十分高いTgを有する利点有り)は正孔注入の支援においてMTDATAと同様に有効であることが見て取れる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0047】

【図1】CCD分光器を用いた冷光放射(PL)測定装置の概略図である。

30

【図2】異なる温度で測定される装置1のPL波帶を示す。

【図3】異なる温度で測定される装置2のPL波帶を示す。

【図4】CuPc正孔注入層を有するTLB2からの正常化されたEL波帶を示す。

【図5】供給電圧に対する装置の電流密度を示す。

【図6】供給電圧に対する装置の輝度を示す。

【図7】TLG1放射装置からの正常化されたEL波帶を示す。

【図8】TLB2正孔注入装置からの正常化されたEL波帶を示す。

【図9】供給電圧に対する装置の電流密度を示す。

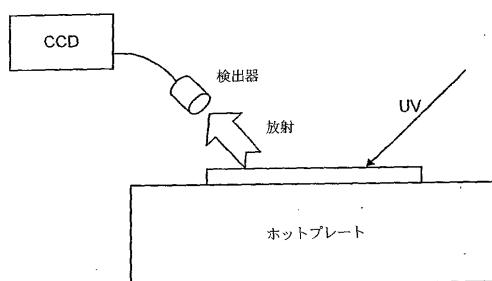
【図10】供給電圧に対する装置の輝度を示す。

【図11】TLB2正孔注入装置からの正常化されたEL波帶を示す。

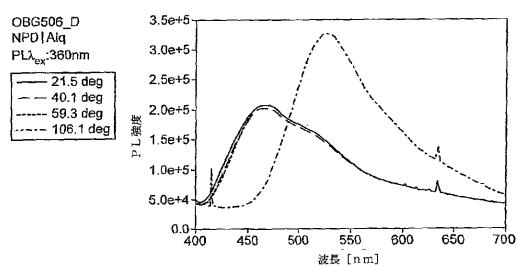
【図12】TLB1とMTDATAの正孔注入特性を示す。

40

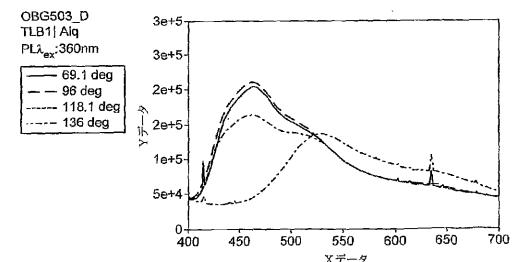
【図1】



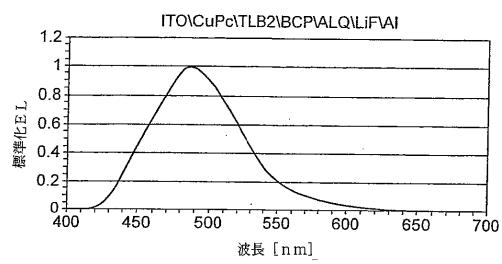
【図2】



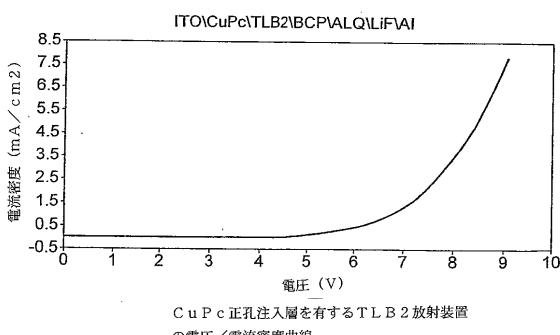
【図3】



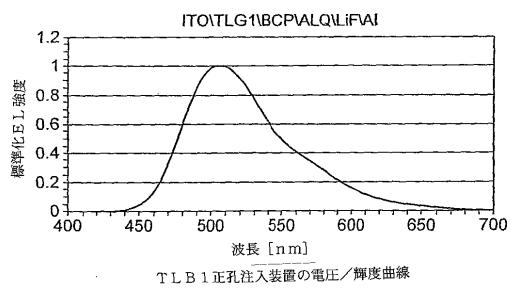
【図4】



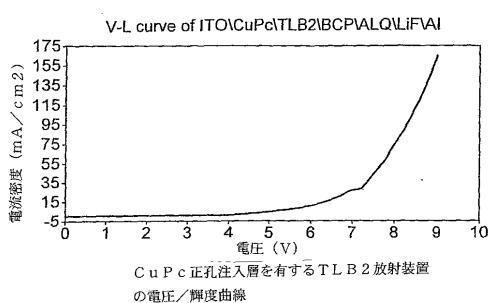
【図5】



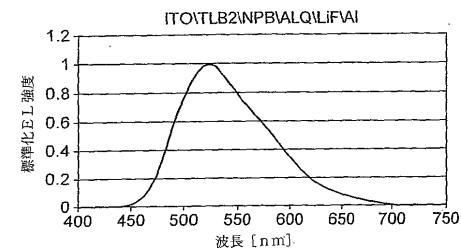
【図7】



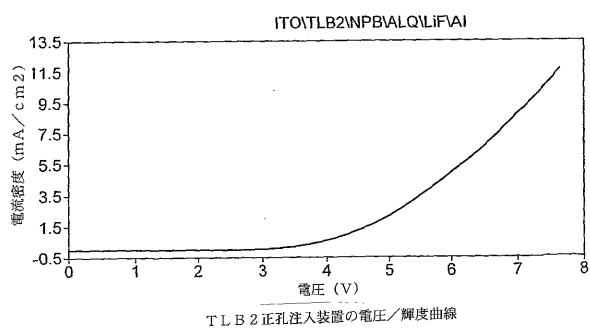
【図6】



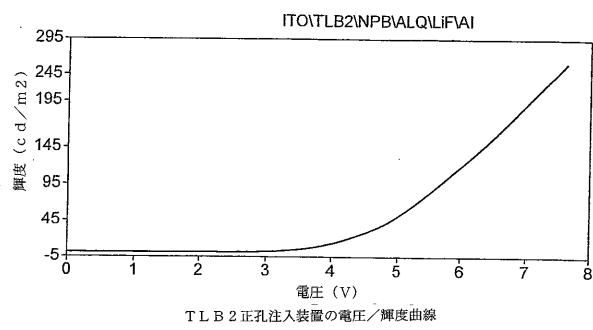
【図8】



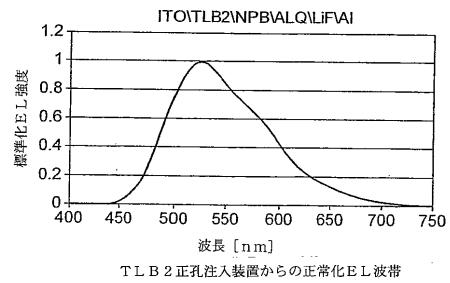
【図9】



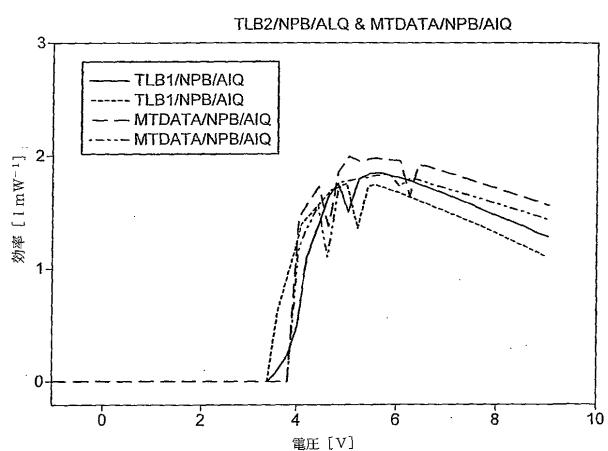
【図10】



【図11】



【図12】





WO 03/008515

PCT/GB02/03115

## TERTIARY DIAMINES CONTAINING HETEROCYCLIC GROUPS AND THEIR USE IN ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

This invention relates to tertiary diamines containing heterocyclic groups, to organic electroluminescent devices incorporating them and to the use of such diamines as light emitting materials, hole injecting materials or hole transporting materials in such devices. These devices may be utilised in flat-panel displays.

Flat-panel displays are the critical enabling technology for many current applications such as mobile and video telephones and lap-top and palm-top computers.

Currently, the flat-panel display market is dominated by liquid crystal technology. However, liquid crystal display devices suffer several drawbacks such as small operational viewing angles, poor image contrast and high power consumption. As an alternative technology for flat panel displays, organic electroluminescent (also known as organic light emitting diode) displays using organic or organometallic molecules or semi-conducting polymers offer the potential for lower cost, improved viewing angles, better contrast and lower power consumption. Although organic electroluminescent displays have recently entered commercial production, there is still significant scope for enhancing performance parameters such as lifetime, efficiency and colour.

Typically, a flat-panel device comprises a multi-layer assembly of structurally important films. In such a device an electroluminescent medium is sandwiched between two electrodes, at least one which is transparent. The electroluminescent medium emits light in response to the application of an electrical potential difference across the electrodes. When the display incorporates patterned red, green and blue light emitters it can produce a colour image.

The electroluminescent medium lying between the electrodes may itself comprise separate zones, e.g., a hole injecting and transporting zone and a luminescent electron injecting and transporting zone. The interface of these

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

2

two organic zones constitutes an internal junction which allows the injection of holes into the luminescent electron injecting and transporting zone, so that recombination of holes and electrons can take place giving rise to luminescence, but which blocks electron injection into the hole injecting and transporting zone. Alternatively, there may be a luminescent hole injecting and transporting zone combined with an electron injecting and transporting zone or a three layer device with separate hole injecting and transporting zone, a luminescent zone and an electron injecting and transporting zone. It is also possible for the hole injecting zone to be separate from the hole transporting zone.

In order to achieve a good charge balance in organic electroluminescent devices charge transport layers are included. The resulting devices which comprise a multi-layered structure generally exhibit improved performance compared to single layer devices which comprise an emitting material located between the electrodes of the device. In addition to high luminoefficiency the organic electroluminescent material sandwiched between the electrodes should exhibit thermal stability and operational durability if the device is to be useful in flat-panel displays. Therefore, the organic electroluminescent material needs to comprise compounds which perform well as charge transporters at higher temperatures as well as ones which meet the requirements for emission performance. The most common existing hole transporting material in conventional technology is (N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (NPB). The use of this material is disclosed in US-A-5,061,569. Unfortunately, the glass transition temperature ( $T_g$ ) of NPB is only 96°C. Because NPB has such a low  $T_g$  its application has to be restricted to devices which operate at relatively low temperatures. Furthermore, displays comprising devices containing NPB have a limited lifetime.

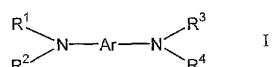
The present invention provides compounds which have good hole transporting, hole injection and emitting properties which are able to perform at relatively high temperatures.

WO 03/008515

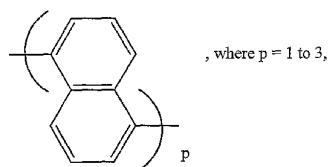
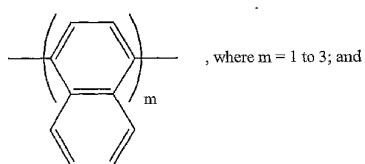
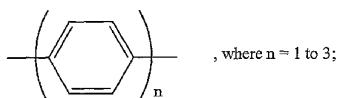
PCT/GB02/03115

3

According to the present invention there is provided a compound having the formula I



wherein Ar is an aromatic group selected from:



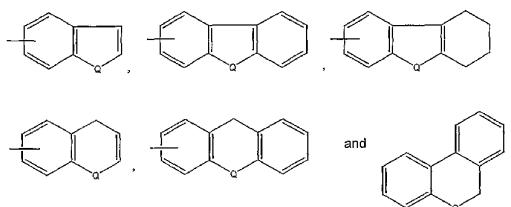
$\text{R}^1$  is a group selected from alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano, nitro and cycloalkyl and an aromatic heterocyclic group optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo group;

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

4

$R^2$  is a fused bicyclic or tricyclic aromatic heterocyclic group selected from



which heterocyclic group may, optionally, be substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo and wherein Q is O, S or N-R<sup>5</sup> where R<sup>5</sup> is H, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano or nitro.

$R^3$  is a group selected from alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano, nitro and cycloalkyl, and an aromatic heterocyclic group optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo; and

$R^4$  is a group selected from carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro and alkyl, and aromatic heterocyclic optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, aryl optionally substituted by at least one halo, and cycloalkyl.

Further according to the present invention there is provided an electroluminescent device comprising a compound of the formula I, as defined above.

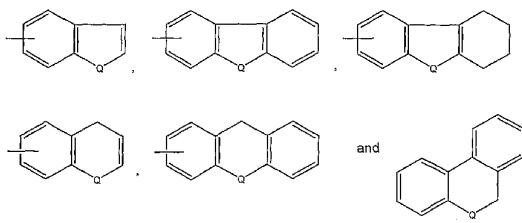
Compounds of the invention have higher Tg values than NPB. They have good hole transporting properties and can be used as either hole injecting or hole transporting layers in an organic light emitting device.

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

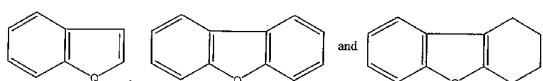
In the compounds of formula I above R<sup>1</sup> is a group selected from alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from alkyl, halo, cyano, nitro and cycloalkyl, and an aromatic heterocyclic group optionally substituted by at least one group selected from alkyl, halo, cycloalkyl, cyano, nitro and aryl optionally substituted by at least one halo group. Preferred groups for the group R<sup>1</sup> are 1 to 6C alkyl, 2 to 6C alkenyl, 5 or 6C cycloalkyl, 5 or 6C cycloalkenyl, 6 to 15C aryl which may be substituted by at least one 1 to 6C alkyl, halo (e.g., F, Cl, Br and I), cyano, nitro or 5 or 6C cycloalkyl and aromatic heterocyclic groups selected from mono, bi or tricyclic heterocyclic groups containing at least one ring heteroatom selected from O, S and N, which aromatic heterocyclic group may be substituted by one or more 1 to 6C alkyl, halo (e.g., F, Cl, Br and I), 5 or 6C cycloalkyl, cyano, nitro or phenyl optionally substituted by at least one halo group. Examples of groups which are particularly preferred for R<sup>1</sup> include the alkyl groups methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl and tert-butyl, the aromatic groups phenyl, naphthyl, arthryl, phenanthryl and pyrenyl which are optionally, but preferably, substituted by 1-6C alkyl or an electron withdrawing group selected from F, -CN and -NO<sub>2</sub>, and the heterocyclic groups pyridyl and quinolyl which are optionally substituted by 1-6C alkyl or an electron withdrawing group selected from F, -CN or -NO<sub>2</sub>.

In the formula I above the group R<sup>2</sup> is a fused bicyclic or tricyclic aromatic heterocyclic group selected from

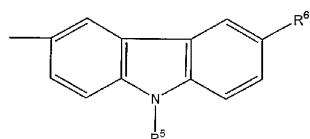


which heterocyclic group may, optionally, be substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo and wherein Q is O, S or N-R<sup>5</sup> where R<sup>5</sup> is H, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano or nitro.

Preferably, R<sup>2</sup> is a group selected from



which heterocyclic group may, optionally, be substituted as described above and wherein Q is O, S or N-R<sup>5</sup> where R<sup>5</sup> is H, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one group selected from alkyl, halo, cyano and nitro. Examples of such heterocyclic aromatic groups include radicals derived from benzothiophene, benzofuran, indole, carbazole, chromene and xanthene. Especially preferred R<sup>2</sup> groups are carbazolyl groups of the formula



wherein R<sup>5</sup> is as defined above and R<sup>6</sup> is H, halo (i.e., F, Cl, Br, I), cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one halo group. Such a carbazolyl group attached to the tertiary amine in the compound of formula I not only increases the Tg of the compound but, because a carbazolyl group is an electron donor to the tertiary amine group to which it is attached, it also has the effect of increasing the electron density at the tertiary amine group. Thus, a compound of the formula I having a carbazolyl group

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

7

directly attached to a tertiary amine group has improved hole injection properties compared to the prior art compound NPB.

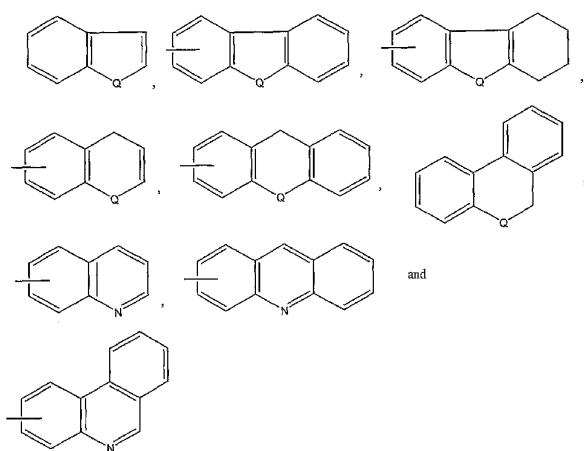
In the compound of the formula I above the group R<sup>3</sup> is selected from alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, nitro, alkyl and cycloalkyl, and an aromatic heterocyclic group optionally substituted by at least one group selected from halo, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo group. For examples of preferred R<sup>3</sup> groups reference may be made to the list of groups provided above for R<sup>1</sup>. The identity of the group R<sup>3</sup> may be the same as or different from the identity of the group R<sup>1</sup>. According to a preferred embodiment of the invention the groups R<sup>1</sup> and R<sup>3</sup> are identical.

The group R<sup>4</sup> in the formula I is selected from carbocyclic aryl groups optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro and alkyl and aromatic heterocyclic groups optionally substituted by at least one group selected from halo, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo group. In the case where R<sup>4</sup> is a carbocyclic aryl group optionally substituted as described above it preferably will be a 6-15C aryl optionally substituted by at least one 1 to 6C alkyl, halo (i.e., F, Cl, Br, I), cyano, nitro or 5 or 6C cycloalkyl group. Examples of such aryl groups include phenyl, naphthyl, anthryl, phenanthryl and pyrenyl any of which may be substituted by a 1-6C alkyl group or an electron withdrawing group selected from F, -CN and -NO<sub>2</sub>. According to a preferred embodiment the group R<sup>4</sup> is a fused bicyclic or tricyclic aromatic heterocyclic group containing at least one ring heteroatom selected from N, O and S which heterocyclic group is optionally substituted by at least one group selected from halo (i.e. F, Cl, Br or I), cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl which may, itself, be substituted by at least one halo group. Preferably, R<sup>4</sup> is an aromatic heterocyclic group, which is optionally substituted as described above, selected from

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

8



in which Q is as described above.

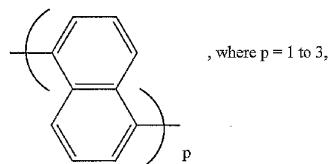
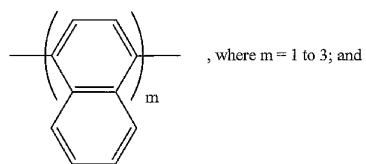
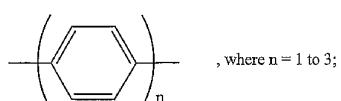
Examples of such groups include radicals derived from benzothiophene, benzofuran, indole, carbazole, acridine, quinoline, phenanthridine, chromene and xanthene. Preferably, the group R<sup>4</sup> is identical to the group R<sup>2</sup>. Especially preferred for R<sup>4</sup> are carbazolyl groups as described above in connection with the discussion of R<sup>2</sup> group. It is particularly preferred that the groups R<sup>2</sup> and R<sup>4</sup> are identical carbazolyl groups in view of the effects the carbazolyl groups have on the hole transporting properties of the compound, as mentioned above.

In the compound of the formula I the linking group Ar between the two tertiary amine groups is an aromatic group selected from

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

9



Preferably, Ar is the biphenyl group.

Examples of compounds of the invention include N,N'-bis(9-ethylcarbazol-3-yl)-N,N'-diphenylbenzidine which is a blue emitting compound, N,N'-bis(9-ethylcarbazol-3-yl)-N,N'-di(1-naphthyl)benzidine which is a cyan emitting compound and N,N'-bis(9-ethylcarbazol-3-yl)-N,N'-di(6-quinolyl)benzidine which is a green emitting compound.

The compounds of the formula I in which  $R^1=R^3$  and  $R^2=R^4$  can be prepared by reacting the compound

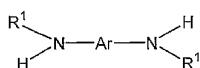


, where Ar is as defined above with the compound  $R^1\text{-NH}_2$ , where  $R^1$  is as defined above, to give the disubstituted secondary amine

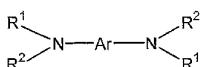
WO 03/008515

PCT/GB02/03115

10

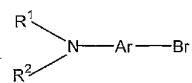


and then reacting this secondary amine with the compound  $\text{R}^2\text{-X}$ , where  $\text{R}^2$  is as defined above and X is halogen to give the compound



According to a preferred embodiment of the method of preparation two moles of  $\text{R}^1\text{NH}_2$  and one mole of  $\text{Br-Ar-Br}$  are refluxed in an anhydrous aromatic solvent for several hours in the presence of palladium acetate, tri-tert-butyl phosphine and sodium tert-butoxide. The product secondary amine is then refluxed for several hours with two equivalents of  $\text{R}^2\text{-X}$  also in an anhydrous aromatic solvent and also in the presence of palladium acetate, tri(tert-butyl)phosphine and sodium tert-butoxide to give the desired tertiary amine. The aromatic solvent used in the coupling reaction between the aromatic halide and the amine may, for instance, be toluene or deuterated benzene, as is described by F.E. Goodson et al., J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 7527-7539, or o-xylene, as is described by M. Watanabe et al., Tetrahedron Letters 41 (2000) 481-483.

Asymmetrical triarylamines of the formula I above, wherein the group  $\text{R}^1\neq\text{R}^3$  and/or  $\text{R}^2\neq\text{R}^4$  may be prepared by reacting the compound  $\text{Br-Ar-I}$  with the secondary amine  $\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}$  in the presence of a copper catalyst, such as  $\text{Cu Cl}$  to give the compound



WO 03/008515

PCT/GB02/03115

11

and then reacting this compound, in the presence of palladium acetate catalyst, with R<sup>3</sup> R<sup>4</sup> NH, as described above.

The selective condensation reaction of an aryl iodide and an aryl amine using a copper catalyst is described by H.B. Goodbrand et al., J. Org. Chem. 1999, 64, 670-674.

The compounds of the formula I have hole transporting properties which make them potentially useful in organic light emitting devices. The compound can be used as either hole injecting or hole transporting layers in such devices, or as the emitting layer or as a component of the emitting layer in such devices.

In general, an organic electroluminescent device comprises an anode and a cathode separated from each other by an organic luminescent material. The organic luminescent material, in its simplest form, comprises a hole injecting and transporting zone adjacent to the anode and an electron injecting and transporting zone adjacent to the cathode. More usually, however, the organic luminescent material will comprise several layers or zones, each performing as is well known in the art a different function from its neighbouring zone. In this respect, reference is made to US-A-5,061,569. The compounds of the present invention have utility, in such devices, in a hole transporting zone and/or a hole injection zone as mentioned above.

#### **EXAMPLE 1**

##### **Preparation of N,N'-bis(9-ethylcarbazol-3-yl)-N,N'-diphenylbenzidine** (Code 'TLB1)

A reaction mixture of 3-iodo-N-ethylcarbazole (3.8g, 11.9mmol), N,N'-diphenylbenzidine (2g, 5.9mmol), sodium *tert*butoxide (1.4g, 14.3mmol), palladium acetate (27mg, 0.1mmol), tri*tert*butyl phosphine (72mg, 0.3mmol) in anhydrous toluene (60ml) was heated at reflux for 3 hours. The reaction mixture was cooled to ambient, and then hexane (100ml) was added and finally the mixture was stirred for 2 hours. The yellow precipitate was filtered off, washed with water (200ml) followed by hexane (100ml), and finally suction dried for 3 hours to give 4.3g (100%) of crude product. The product was purified by sublimation at 340°C and 1 x 10<sup>-7</sup> mbar to give 2.8g (66%) as

bright yellow crystalline solid.  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.95 (2H, d, Ar), 7.40 (12H, m, Ar), 7.16 (8H, m, Ar), 4.37 (4H, broad q,  $\text{CH}_2$ ) 1.45 (6H, t,  $\text{CH}_3$ ), MS (FAB): 722 ( $M^+$ ). Found 86.5% C, 5.9% H, 7.8% N; Calc. 86.4% C, 5.9% H, 7.8% N for  $C_{52}\text{H}_{42}\text{N}_4$ . DSC: Mp=250-252°C; Tg=136°C. TGA: decomp>450°C.

#### EXAMPLE 2

##### Preparation of $N,N'$ -bis(9-ethylcarbazol-3-yl)- $N,N'$ -di(1-naphthyl)benzidine (Code 'TLB2')

A reaction mixture of 3-iodo-N-ethylcarbazole (3.7g, 11.4mmol),  $N,N'$ -di(1-naphthyl)benzidine (2.5g, 5.7mmol), sodium *tert*butoxide (1.2g, 12.5mmol), palladium acetate (25mg, 0.1mmol), tris(*tert*butyl phosphine (70mg, 0.3mmol) in anhydrous toluene (60ml) was heated at reflux for 3 hours. The reaction mixture was cooled to ambient and then filtered, washed with toluene (50ml) and the filtrate was saturated with hexane (300ml) to crash out the product. The yellow precipitate was filtered off, washed with hexane (200ml) and finally suction dried for 3 hours to give 11.2g of crude product. The product was purified by sublimation at 360°C and  $1 \times 10^{-7}$  mbar to give 3.7g (79%) as bright yellow amorphous material.  $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.13 (2H, d, Ar), 7.92 (4H, d-d, Ar), 7.74 (2H, b-s, Ar), 7.47 (8H, q, Ar), 7.43 (2H, d, Ar), 7.37 (12H, m, Ar), 7.31 (2H, d, Ar), 7.14 (2H, t, Ar), 6.90 (2H, b-s, Ar), 4.36 (4H, broad q,  $\text{CH}_2$ ), 1.45 (6H, t,  $\text{CH}_3$ ), MS (FAB): 822 ( $M^+$ ). Found 87.5% C, 5.6% H, 6.9% N; Calc. 87.6% C, 5.6% H, 6.8% N for  $C_{60}\text{H}_{46}\text{N}_4$ . Mp: NA for amorphous; Tg=173°C. TGA: decomp>450°C.

#### EXAMPLE 3

##### Preparation of $N,N'$ -Bis(9-ethylcarbazol-3-yl)- $N,N'$ -di(6-quinolinyl)benzidine (Code 'TLG1')

A reaction mixture of 3-iodo-N-ethylcarbazole (2.0g, 6.4mmol),  $N,N'$ -di(6-quinolinyl)benzidine (1.4g, 3.2mmol), sodium *tert*butoxide (0.7g, 7.3 mmol), palladium acetate (14mg, 62  $\mu$ mol), tris(*tert*butyl phosphine (40mg, 0.2 mmol) in anhydrous toluene (50 ml) was heated at reflux for 19 hours. The reaction mixture was cooled to ambient temperature and then saturated with hexane (200 ml) to crash out the product. The yellow precipitate was filtered off,

WO 03/08515

PCT/GB02/03115

13

washed with water (50 ml) followed by hexane (200 ml) and finally suction dried for 5 hours to give 2.3 g of crude product. The product was purified by sublimation at 430°C and  $1 \times 10^{-7}$  mbar to give 1.6g (61%) as bright yellow amorphous material.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.70 (2H, d-d, Ar), 7.94 (6H, d-d, Ar), 7.83 (2H, d, Ar), 7.60 (2H, d-d, Ar), 7.49 (4H, d, Ar), 7.45 (2H, d, Ar), 7.40 (4H, d, Ar), 7.31 (10H, m, Ar), 7.17 (2H, t, Ar), 4.37 (4H, q, CH<sub>2</sub>), 1.46 (6H, t, CH<sub>3</sub>), MS (El): 825 (M<sup>+</sup>). Found 84.3% C, 5.4% H, 10.2% N; Calc. 84.4% C, 5.4% H, 10.2% N for C<sub>58</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>. Mp: NA for amorphous.

T<sub>g</sub> = 173°C, TGA: decomp > 400°C.

### EXPERIMENTAL

#### Device Fabrication and Testing – general procedure

Indium tin oxide (ITO) coated glass substrates, which can be purchased from several suppliers, for example Applied Films, USA or Merck Display Technology, Taiwan, are cleaned and patterned using a standard detergent and standard photolithography processes. The substrates used in the following examples measured 4" x 4" and 0.7mm thick, the ITO was 120nm thick, and the ITO is patterned to produce 4 devices on each substrate each with an active light emitting area of 7.4 cm<sup>2</sup>. After the final stage of the photolithography process, i.e., the removal of the photoresist, the substrates are cleaned in a detergent (3 vol.% Decon 90), thoroughly rinsed in deionised water, dried and baked at 105°C until required. Immediately prior to the formation of the device the treated substrate is oxidised in an oxygen plasma etcher. By way of example an Emitech K1050X plasma etcher operated at 100 Watts for two minutes is adequate. The substrate and shadow mask is then immediately transferred to a vacuum deposition system where the pressure is reduced to below 10<sup>-6</sup> mbar. The organic layers are evaporated at rates between 0.5-1.5Å/s. Then the mask is changed to form a cathode with a connection pad and no direct shorting routes. The cathode is deposited by evaporating 1.5nm of LiF at a rate of 0.2Å/s followed by 150nm of aluminium evaporated at a rate of 2Å/s.

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

14

Some devices were encapsulated at this stage using an epoxy gasket around the edge of the emissive area and a metal lid. This procedure was carried out in dry nitrogen atmosphere. The epoxy was a UV curing epoxy from Nagase, Japan.

Current/Voltage, Brightness/Voltage measurements were performed using a Keithley 2400 Source measure unit and a calibrated photodiode through a Keithley multimeter programmed from an IBM compatible PC. The EL emission spectrum was measured using an Oriel ccd camera.

Temperature dependence of PL emission from devices

The photoluminescence (PL) measurements were carried out using a CCD spectrograph for light detection while excitation was provided by a UV lamp at 365nm. The devices were prepared using the standard method described above. The structures of the devices were as follows:

Device 1: ITO/NPD/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al

Device 2: ITL/TLB1/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al

ITO - indium tin oxide

NPD - N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine

TLB1 - N,N'-bis(9-ethylcarbazol-3-yl)-N,N'-diphenylbenzidine

Alq<sub>3</sub> - tris(8-quinolinato)aluminum

The devices were excited and the emitted light measured thorough the glass substrate. The device was positioned in such a way to avoid direct reflection of the UV light onto the detector. The device was placed on top of a hot plate that was used to vary the temperature of the device. A schematic diagram of the experimental set-up is shown in Figure 1.

Figure 2 shows the PL spectra of device 1 measured at different temperatures. The first three spectra, measured at 21°, 40° and 59°C, appear to be identical with emission emanating from both NPD (peak emission) and Alq<sub>3</sub> (shoulder emission at low energy). This is expected as the UV radiation excites the first layer (NPD), while a proportion of it is not absorbed but transmitted to Alq<sub>3</sub> which in turns absorbs a fraction of the light and emits. The metal cathode will reflect any remaining UV light and further absorption

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

15

and emission can occur as the reflected UV light travels back through the device. The PL spectrum measured at 106°C shows a different emission profile to the PL spectra measured at lower temperatures. The spectrum at 106°C consists of only Alq<sub>3</sub> emission; the NPD emission has completely disappeared.

The same behaviour was observed when the PL of device 2 was studied as a function of temperature (see Figure 3). At room temperature the emission profile consists of emission from TLB1 (peak emission at approximately 460 nm) and a shoulder at lower energy due to Alq<sub>3</sub> emission. The PL spectrum was then measured at 69°, 96°, 118°C and showed no temperature dependence up to 118°C. However at 136°C the emission spectrum shows only contribution from Alq<sub>3</sub>.

The emission of device 1 (device 2), as previously explained, is expected to show contribution of both hole transporting layer, HTL, and Alq<sub>3</sub>. This is true up to certain temperatures where both materials are thermally stable. In device 1 (device 2) the organic material of the lowest Tg is NPD (TLB1). Hence the thermal instability of the device is expected to be in the range of the Tg of the HTL. This is reflected in the emission spectra of both device 1 and device 2 as major change in their profiles occur in the range 59-106°C and 118-136°C respectively. Note that the Tg of NPD and TLB1 are 96°C and 136°C, respectively. It is believed that at temperatures around the Tg of the HTL, the HTL material starts diffusing into the Alq<sub>3</sub> layer forming a blend where molecules of the HTL can be very close to those of Alq<sub>3</sub>. When the device is excited using UV light, both molecules absorb light. However because of the small distance between the different molecules an efficient energy transfer from NPD's excited states to the lower lying energy states of Alq<sub>3</sub> occurs giving emission only from Alq<sub>3</sub>.

#### TLB1, TLB2 and TLG1 device results

Devices were made using the compounds TLB1, TLB2 and TLG1 and were tested in order to evaluate the emission characteristics and also the hole-injection and hole-transporting properties of the materials.

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

16

Emission characteristics TLB1:

Device structure: ITO/CuPc/TLB1/BCP/Alq/LiF/Al, where TLB1 gives blue emission, where CuPc (phthalocyanine) acts as a hole-injection layer and where BCP acts as a hole-blocking layer so that hole and electron recombination occurs principally on the TLB1 layer. The thicknesses of the layers are as follows:

- CuPc: 130 Å;
- TLB1: 300 Å;
- BCP: 150 Å;
- Alq: 200 Å;
- LiF: 15 Å
- Al: 1500 Å

The CIE co-ordinates from this TLB1 device are approximately (0.15, 0.14) and the peak in the emission spectrum is at approximately 442 nm. However, the spectrum shows a 'shoulder' of significant emission at wavelengths higher than the peak, which results in emission over a wavelength range. This feature is due to exciplex formation with the neighbouring BCP layer. TLB2 has bulkier substituents and therefore shows reduced exciplex formation; results for TLB2 emission devices are given below.

Emission characteristics TLB2:

Device structure ITO/TLB2/BCP/Alq/LiF/Al, where TLB2 gives sky-blue emission (BCP acts as a hole-blocking layer). The thicknesses of the layers are as follows:

- TLB2: 500 Å;
- BCP: 150 Å;
- Alq: 200 Å;
- LiF: 15 Å;
- Al: 1800 Å

The CIE co-ordinates from this TLB2 device are approximately (0.16, 0.29) and the peak in the emission spectrum is at approximately 486 nm.

WO 03/08515

PCT/GB02/03115

17

However, a device with a hole-injection layer between the ITO and TLB2 layers was found to be more efficient. An example of such a device structure is ITO/CuPc/TLB2/BCP/Alq/LiF/Al, where the thicknesses of the layers are as follows:

- CuPc: 200 Å;
- TLB2: 200 Å;
- BCP: 150 Å;
- Alq: 200 Å;
- LiF: 15 Å;
- Al: 1600 Å

The CIE co-ordinates from this TLB2 device with a hole-injection layer are approximately (0.15, 0.30) and the peak in the emission spectrum is at approximately 488 nm. The normalised EL spectrum from the TLB2 emission device with a CuPc hole-injection layer is shown in Figure 4. The current density of this device as a function of the supply voltage is shown in Figure 5. The luminance of the device as a function of the supply voltage is shown in Figure 6.

Emission characteristics TLG1:

Device structure: ITO/TLG1/BCP/Alq/LiF/Al, where TLG1 gives green emission (BCP acting again as a hole-blocking layer). The thicknesses of the layers are as follows:

- TLG1: 340 Å;
- BCP: 150 Å;
- Alq: 200 Å;
- LiF: 15 Å;
- Al: 1500 Å

The CIE co-ordinates from this TLG1 device are approximately (0.25, 0.53) and the peak in the emission spectrum is at approximately 509 nm. The normalised EL spectrum from the TLG1 emission device is shown in Figure 7.

Hole-injection properties of TLB2:

Device structure: ITO/TLB2/NPB/Alq/LiF/Al, where TLB2 acts as a hole-injection layer. The thicknesses of the layers are as follows:

- TLB2: 400 Å;
- BCP: 70 Å
- Alq: 500 Å
- LiF: 15 Å
- Al: 1500 Å

The CIE co-ordinates from this TLB2 device in which the emission is principally due to the Alq layer are approximately (0.32, 0.56) and the peak in the emission spectrum is at approximately 522 nm. The normalised EL spectrum from the TLB2 hole-injection device is shown in Figure 8.

Figures 9 and 10, respectively, show the current density and luminance of this device as functions of the supply voltage. This device is more efficient than the non-optimized TLB2 emission device described above.

Hole-transporting properties of TLB2:

Device structure: ITO/TLB2/Alq/LiF/Al, where TLB2 acts as a hole-transporting layer. The thicknesses of the layers are as follows:

- TLB2: 500 Å
- Alq: 500 Å
- LiF: 15 Å;
- Al: 1500 Å

The CIE co-ordinates from this TLB2 device in which the emission is principally due to the Alq layer are approximately (0.33, 0.55) and the peak in the emission spectrum is at approximately 525 nm, i.e. both similar to the TLB2 hole-injection device described above, as is the EL spectrum which is shown in Figure 11.

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

19

Comparison between TLB1 and MTDATA:

Figure 12 shows a comparison between the hole-injection properties of TLB1 and MTDATA. Two devices of each structure are shown, i.e. two ITO/TLB1/NBP/Alq/LiF/Al and two ITO/MTDATA/NBP/Alq/LiF/Al.

MTDATA (4', 4"-tris[3-methylphenyl(phenyl)amino]triphenylamine) is a compound that is commonly used as a good hole injection layer, placed between the ITO and NPB. However, MTDATA has a very low Tg of about 65°C and, thus, is not suitable for commercial products. From the comparison shown in Figure 12 it can be seen that TLB1 (which has the benefit of a significantly higher Tg) is as effective as MTDATA at aiding hole injection.

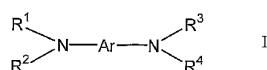
WO 03/008515

PCT/GB02/03115

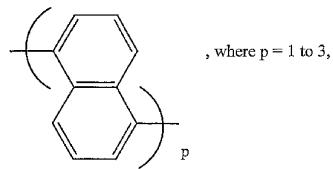
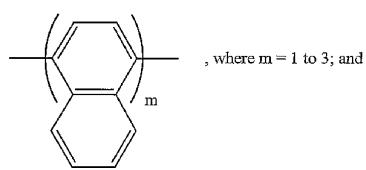
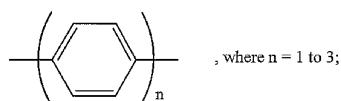
20

CLAIMS

1. A compound having the formula I



wherein Ar is an aromatic group selected from:



$\text{R}^1$  is a group selected from alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, carbocyclic aryl optionally substituted by at least one

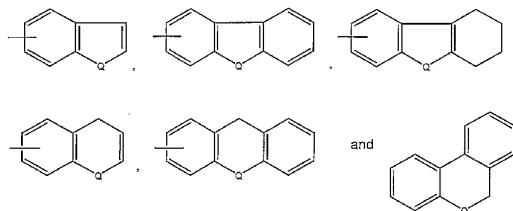
WO 03/008515

PCT/GB02/03115

21

group selected from halo, alkyl, cyano, nitro and cycloalkyl and an aromatic heterocyclic group optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo group;

R<sup>2</sup> is a fused bicyclic or tricyclic aromatic heterocyclic group selected from



which heterocyclic group may, optionally, be substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo and wherein Q is O, S or N-R<sup>5</sup> where R<sup>5</sup> is H, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano or nitro.

R<sup>3</sup> is a group selected from alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano, nitro and cycloalkyl, and an aromatic heterocyclic group optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo; and

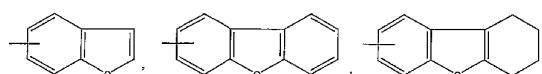
R<sup>4</sup> is a group selected from carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro and alkyl, and aromatic heterocyclic optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, aryl optionally substituted by at least one halo, and cycloalkyl.

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

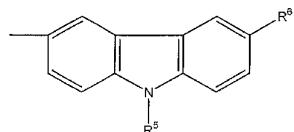
22

2. A compound according to claim 1, wherein R<sup>2</sup> in formula I is an aromatic heterocyclic group selected from



which heterocyclic group may, optionally be substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo and wherein Q is O, S or N-R<sup>5</sup> where R<sup>5</sup> is H, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano or nitro.

3. A compound according to claim 2, wherein R<sup>2</sup> is in the group



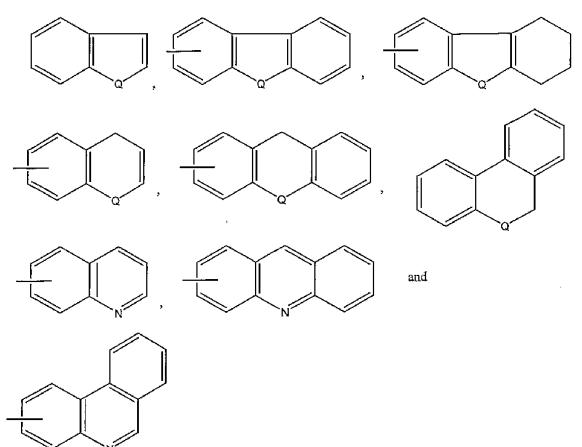
wherein R<sup>5</sup> is as defined in claim 2 and R<sup>6</sup> is H, halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one halo.

4. A compound according to any one of claims 1 to 3, wherein the groups R<sup>1</sup> and R<sup>3</sup> in the formula I are each, independently, selected from phenyl, naphthyl and quinolyl.
5. A compound according to any one of claims 1 to 4, wherein R<sup>4</sup> in formula I is phenyl, naphthyl or an aromatic heterocyclic group selected from

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

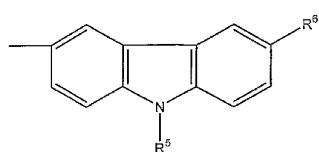
23



and

which heterocyclic group may, optionally, be substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one halo and wherein Q is O, S or N-R<sup>5</sup> where R<sup>5</sup> is H, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one halo.

6. A compound according to claim 5 wherein  $R^4$  is the group



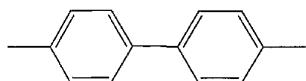
wherein R<sup>5</sup> is as defined in claim 5 and R<sup>6</sup> is H, halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one halo.

WO 03/008515

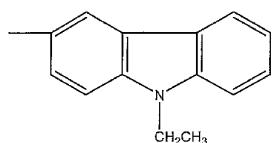
PCT/GB02/03115

24

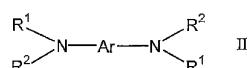
7. A compound according to claim 1, wherein, in formula I, Ar is the group



and R<sup>2</sup> and R<sup>4</sup> are both a group of the formula



8. A compound according to claim 7, wherein, in the formula I, R<sup>1</sup> and R<sup>3</sup> are both phenyl.
9. A compound according to claim 7, wherein, in formula I, R<sup>1</sup> and R<sup>3</sup> are both 1-naphthyl.
10. A compound according to claim 7, wherein, in formula I, R<sup>1</sup> and R<sup>3</sup> are both 6-quinolyl.
11. A process for producing a compound of the formula II



wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and Ar are as defined in claim 1 which comprises the reacting a compound of the formula III

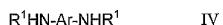
WO 03/008515

PCT/GB02/03115

25



with a compound of formula  $\text{R}'\text{-NH}_2$  to give a compound of the formula  
IV



and then reacting the compound of the formula IV with a compound  $\text{R}^2\text{-X}$ , where X is halogen.

12. An electroluminescent device comprising a compound according to any one of claims 1 to 9.
13. Use of a compound according to any one of claims 1 to 10 as a hole transporting material in an electroluminescent device.
14. Use of a compound according to any one of claims 1 to 10 as a hole injecting material in an electroluminescent device.

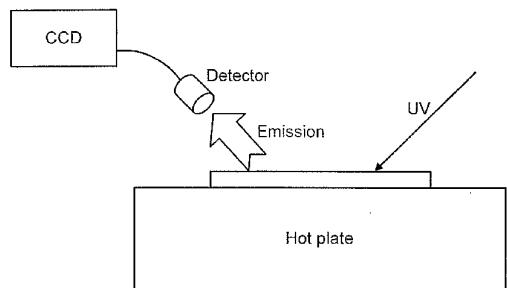


FIG. 1

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

2 / 7

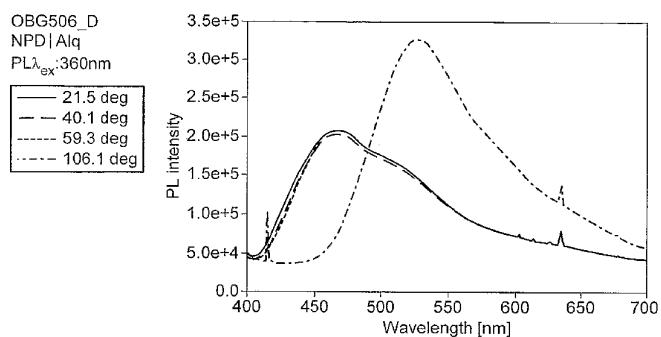


FIG. 2

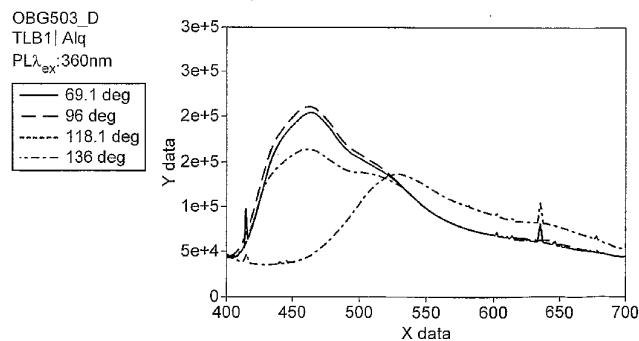


FIG. 3

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

3 / 7

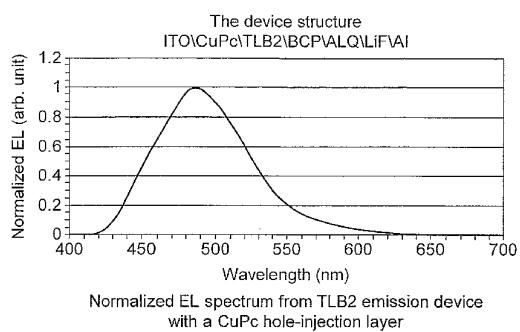


FIG. 4

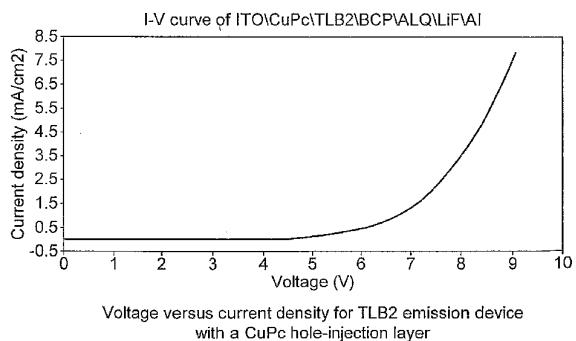


FIG. 5

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

4 / 7

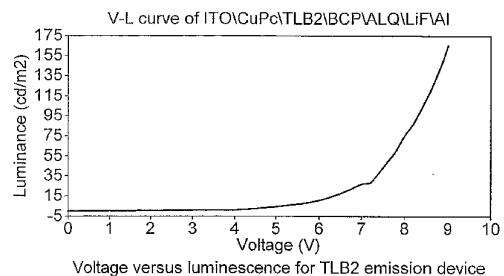


FIG. 6

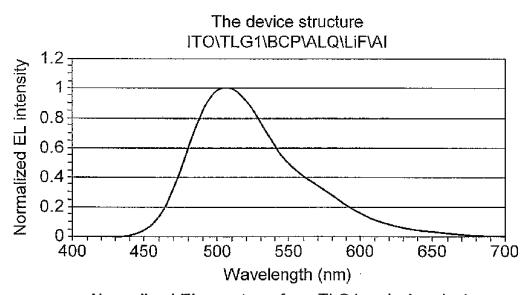


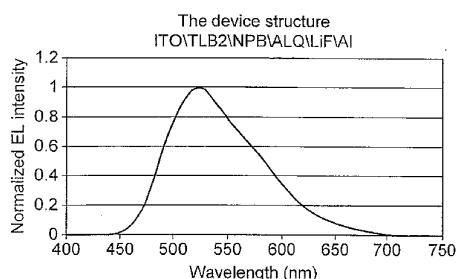
FIG. 7

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 03/008515

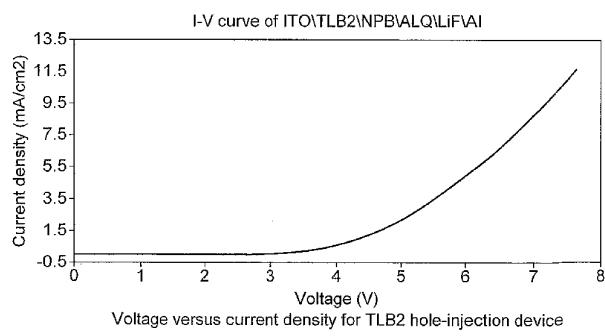
PCT/GB02/03115

5 / 7



Normalized EL spectrum from TLB2 hole-injection device

FIG. 8



Voltage versus current density for TLB2 hole-injection device

FIG. 9

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 03/008515

PCT/GB02/03115

6 / 7

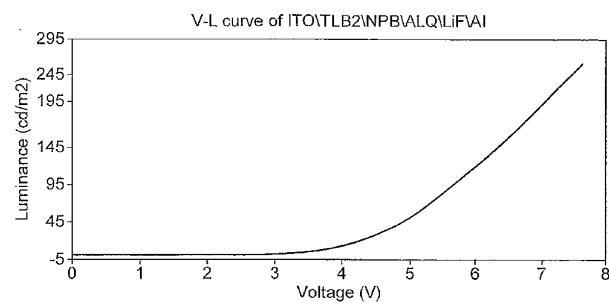


FIG. 10

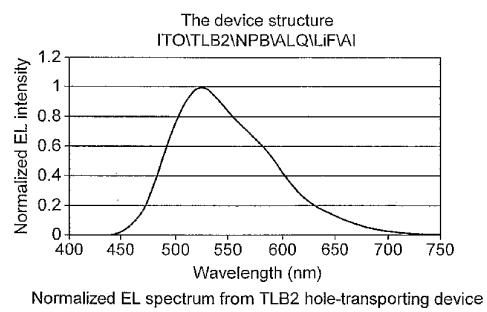


FIG. 11

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

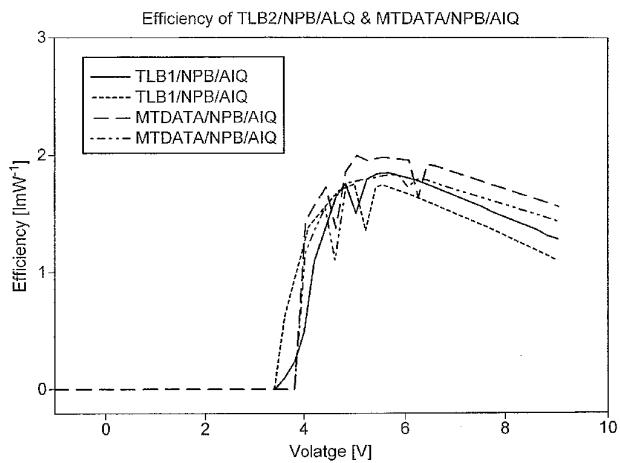


FIG. 12

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/GB 02/03115
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09K 11/06 C07D209/88 C07D401/14 H05B33/14		
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) IPC 7 C07D C09K H05B		
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 practical, search terms used) PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 115 (P-1181), 19 March 1991 (1991-03-19) & JP 03 004232 A (CANON INC), 10 January 1991 (1991-01-10) abstract page 430; example 9 EP 0 879 868 A (CANON KK) 25 November 1998 (1998-11-25) page 4, line 24 ~page 5, line 16; examples 1,2,8,12 ---	1-14
X		1-14
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document not published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which contains one or more claims or which discloses an invention in publication form or of another nature 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>		
Date of the actual completion of the international search  10 September 2002	Date of mailing of the international search report  20/09/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5010 Patentlaan 2 NL - 2200 NV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epnl, Fax. (+31-70) 340-3015	Authorized officer  Usuelli, A	

Form PCT/GB/210 (second sheet) July 1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/GB 02/03115
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 02, 26 February 1999 (1999-02-26) & JP 10 310574 A (MINOLTA CO LTD), 24 November 1998 (1998-11-24) abstract -----	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 February 2000 (2000-02-29) & JP 11 329737 A (TAIHO IND CO LTD;NAKAYA TAOAO), 30 November 1999 (1999-11-30) abstract -----	1-14
A	EP 1 029 909 A (IDEMITSU KOSAN CO) 23 August 2000 (2000-08-23) page 2, line 35 -page 4, line 29 -----	1-14
A	SHIROTA Y ET AL: "THERMALLY STABLE ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES USING NEW FAMILIES OF HOLE-TRANSPORTING AMORPHOUS MOLECULAR MATERIALS" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 111/112, 1 June 2000 (2000-06-01), pages 387-391, XP001023486 ISSN: 0379-6779 page 389, compound TPD -----	1-14

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			
International Application No PCT/GB 02/03115			
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 03004232	A 10-01-1991	NONE	
EP 0879868	A 25-11-1998	DE 69804529 D1 08-05-2002 EP 0879868 A2 25-11-1998 JP 11035532 A 09-02-1999	
JP 10310574	A 24-11-1998	NONE	
JP 11329737	A 30-11-1999	NONE	
EP 1029909	A 23-08-2000	EP 1029909 A1 23-08-2000 CN 1277626 T 20-12-2000 WO 0014174 A1 16-03-2000 JP 2000309566 A 07-11-2000	

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1992)

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N, O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100114465

弁理士 北野 健

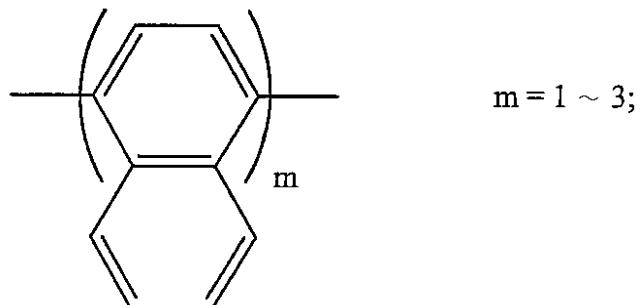
(72) 発明者 リー, チュアン, クオック

イギリス国 ケンブリッジ シー ビー 3 オー ティー エックス, マディングリー ロード  
マディングリー ライズ, グリーンウィッチ ハウス, シーディーティー オックスフォード  
リミテッド

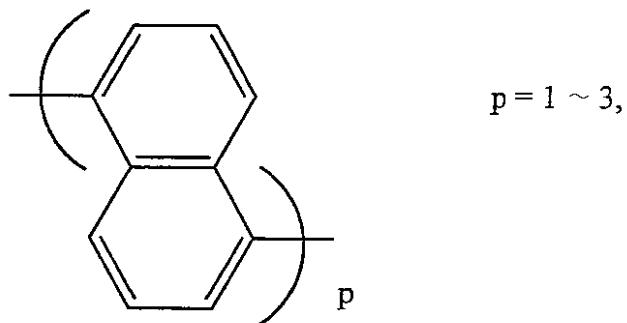
F ターム(参考) 3K007 AB11 AB14 DB03 FA01

4C204 AB01 BB05 CB25 DB07 EB02 FB03 GB32

## 【要約の続き】



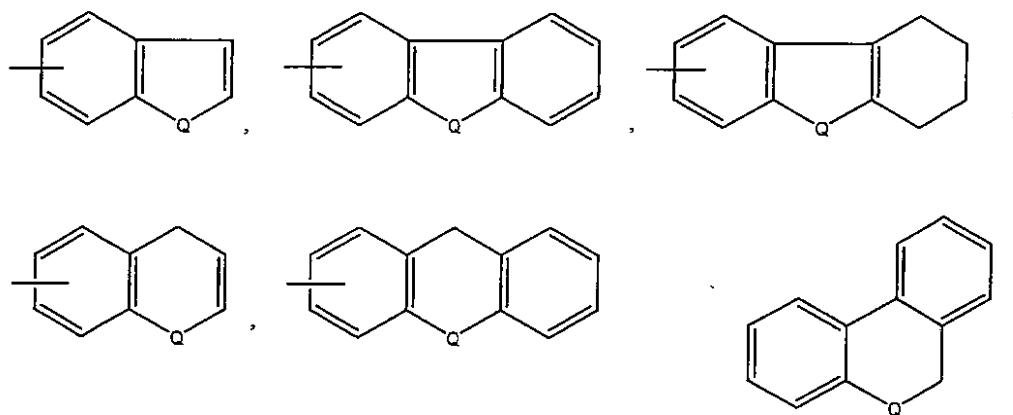
## 【化4】



R<sup>1</sup>は、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、「ハロゲン、シアノ、ニトロ及びシクロアルキルから選択される少なくとも1つの基で選択的に置換された炭素環式のアリール」並びに「ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル及び少なくとも1つのハロゲン基で置換されたアリールから選択される少なくとも1つの基で選択的に置換された芳香族複素環式基」であり、

R<sup>2</sup>は、次から選ばれる縮合二環又は三環芳香族複素環基であり、

## 【化5】



上記複素環基は、選択的に、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル及び選択的に少なくとも1つのハロゲンで置換されたアリールから選択された少なくとも1つの基で選択的に置換され得、ここで、Qは、O、S又はN - R<sup>5</sup>であり、ここで、R<sup>5</sup>は、H、アルキル、シクロアルキル又はハロゲン、アルキル、シアノ若しくはニトロから選択された少なくとも1つの基で選択的に置換されたアリールであり、

R<sup>3</sup>は、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、「ハロゲン、アルキル、シアノ、ニトロ及びシクロアルキルから選択される少なくとも1つの基によって選択的に置換される炭素環式アリール」並びに「ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、シクロアルキル及び少なくとも1つのハロゲンで選択的に置換されたアリールから選ばれる少なくとも1つの基によって選択的に置換された芳香族複素環式基」であり、かつ、

R<sup>4</sup>は、ハロゲン、シアノ、ニトロ及びアルキルから選択された少なくとも1つの基によって選択的に置換された炭素環式のアリール、並びに、「ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、少なくとも1つのハロゲンによって置換されたアリール、及びシクロアルキルから選ばれる少なくとも1つの基によって置換された芳香族複素環基」である化合物。