

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5216823号
(P5216823)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int. Cl.	F I		
C O 7 D 209/58	(2006.01)	C O 7 D 209/58	C S P
H O 1 L 51/50	(2006.01)	H O 5 B 33/14	B
H O 5 B 33/22	(2006.01)	H O 5 B 33/22	
C O 9 K 11/06	(2006.01)	H O 5 B 33/22	B
C O 7 D 209/88	(2006.01)	C O 9 K 11/06	6 9 0
請求項の数 18 (全 35 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2010-193061 (P2010-193061)
 (22) 出願日 平成22年8月31日(2010.8.31)
 (65) 公開番号 特開2011-51985 (P2011-51985A)
 (43) 公開日 平成23年3月17日(2011.3.17)
 審査請求日 平成22年8月31日(2010.8.31)
 (31) 優先権主張番号 10-2009-0082566
 (32) 優先日 平成21年9月2日(2009.9.2)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 512187343
 三星ディスプレイ株式会社
 Samsung Display Co., Ltd.
 大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95
 95, Samsung 2 Ro, Gih eung-Gu, Yongin-City
 , Gyeonggi-Do, Korea
 (74) 代理人 100070024
 弁理士 松永 宣行
 (74) 代理人 100159042
 弁理士 辻 徹二
 (74) 代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヘテロ環化合物及び有機発光素子

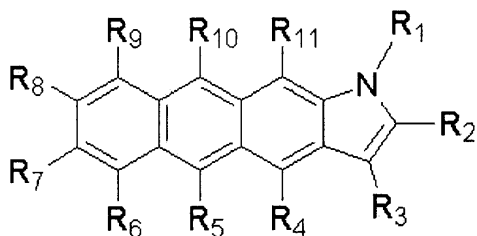
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式1で表示されるヘテロ環化合物：

【化1】

(化学式1)



前記化学式1で、

R₁ は、炭素数5ないし60の置換または非置換のアリール基、炭素数4ないし60の置換または非置換のヘテロアリール基、または炭素数6ないし60の置換または非置換の縮合多環基を示し、

R₁ の置換されたアリール基、置換されたヘテロアリール基、置換された縮合多環基は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、縮合多環基の一つ以

上の水素が重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸、フェノキシ基、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、 $C_6 - C_{16}$ アリール基、または $C_4 - C_{16}$ ヘテロアリール基で置換され、

R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_{10} は、それぞれ独立して、炭素数1ないし50の置換または非置換のアルキル基、炭素数5ないし60の置換または非置換のアリール基、炭素数6ないし60の置換または非置換の縮合多環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基またはカルボキシ基を示し、

R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_{10} の置換されたアルキル基、置換されたアリール基、置換された縮合多環基は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、縮合多環基の一つ以上の水素が重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、 $C_6 - C_{16}$ アリール基、または $C_4 - C_{16}$ ヘテロアリール基で置換され、

R_7 は、水素原子、重水素原子、炭素数5ないし60の置換または非置換のアリール基、炭素数5ないし50のアリール基で置換されたアミノ基、炭素数6ないし60の置換または非置換の縮合多環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基またはカルボキシ基を示し、

R_7 の置換されたアリール基、置換された縮合多環基は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、縮合多環基の一つ以上の水素が重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸、フェノキシ基、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、 $C_6 - C_{16}$ アリール基、または $C_4 - C_{16}$ ヘテロアリール基で置換され、

R_4 、 R_6 、 R_8 、 R_9 及び R_{11} は、それぞれ独立して、水素原子または重水素原子を示す。

【請求項2】

前記 R_1 は、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、アントラセニル基及びフルオレニル基から選択される非置換の一環ないし三環のアリール基またはカルバゾリル基；または $C_1 - C_5$ アルキル基、 $C_1 - C_5$ アルコキシ基、シアノ基、アミン基、フェノキシ基、フェニル基またはハロゲン原子で置換された、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、アントラセニル基及びフルオレニル基から選択される一環ないし三環のアリール基またはカルバゾリル基である、請求項1に記載のヘテロ環化合物。

【請求項3】

前記 R_7 は、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、アントラセニル基及びフルオレニル基から選択される非置換の一環ないし三環のアリール基またはカルバゾリル基；非置換の $C_{12} - C_{50}$ アリールアミン基； $C_1 - C_5$ アルキル基、 $C_1 - C_5$ アルコキシ基、シアノ基、アミン基、フェノキシ基、フェニル基またはハロゲン原子で置換された、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、アントラセニル基及びフルオレニル基から選択される一環ないし三環のアリール基またはカルバゾリル基；または $C_1 - C_5$ アルキル基、 $C_1 - C_5$ アルコキシ基、シアノ基、アミン基、フェノキシ基、フェニル基またはハロゲン原子で置換された、 $C_{12} - C_{50}$ アリールアミン基である、請求項1または2に記載のヘテロ環化合物。

【請求項4】

前記 R_2 または R_3 はそれぞれ独立して、メチル基またはフェニル基である、請求項1ないし3のいずれか1項に記載のヘテロ環化合物。

【請求項5】

10

20

30

40

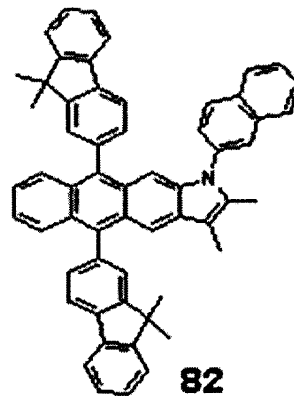
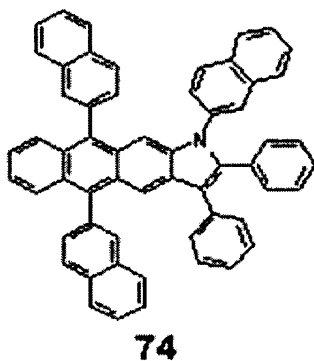
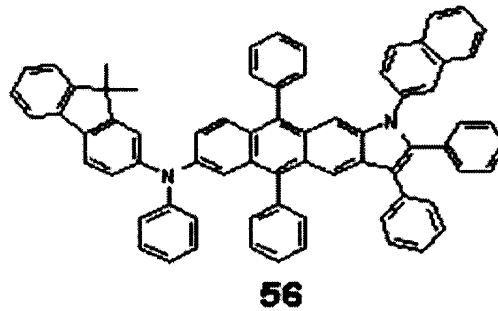
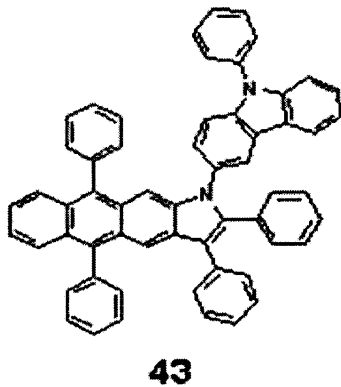
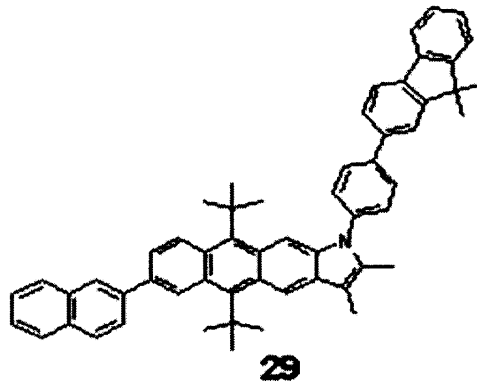
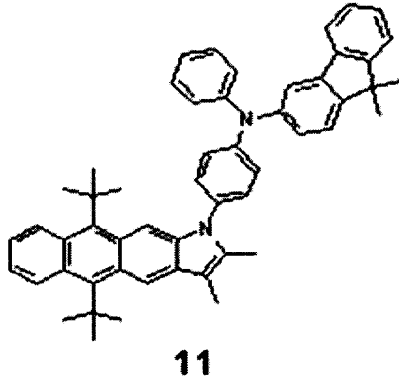
50

前記 R₅ または R₁₀ はそれぞれ独立して、t-ブチル基、フェニル基、ナフチル基またはフルオレニル基である、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のヘテロ環化合物。

【請求項 6】

前記化学式 1 で表示されるヘテロ環化合物が、下記化合物のうちから選択される一つである、請求項 1 に記載のヘテロ環化合物：

【化 2】



【請求項 7】

第 1 電極と、第 2 電極と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に介在された有機膜とを備える有機発光素子であって、前記有機膜が請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載のヘテロ環化合物を含む、有機発光素子。

【請求項 8】

前記有機膜が、電子注入層または電子輸送層を含む、請求項 7 に記載の化合物を含む有機発光素子。

【請求項 9】

前記有機膜が、電子注入機能及び電子輸送機能を共に有する単一膜を含む、請求項 7 に記載の有機発光素子。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

前記有機膜が、発光層を含む、請求項 7 に記載の有機発光素子。

【請求項 11】

前記有機膜が発光層を含み、前記発光層が前記ヘテロ環化合物を蛍光またはリン光のホストとして使う、請求項 7 に記載の有機発光素子。

【請求項 12】

前記有機膜が発光層を含み、前記発光層が前記ヘテロ環化合物をドープメントとして使う、請求項 7 に記載の有機発光素子。

【請求項 13】

前記有機膜が、発光層、電子注入層または電子輸送層を含み、前記発光層は、アントラセン化合物、アリールアミン化合物、またはスチリル化合物を含む、請求項 7 に記載の有機発光素子。

10

【請求項 14】

前記有機膜が、発光層、電子注入層または電子輸送層を含み、前記発光層は、リン光化合物を含む赤色発光層、緑色発光層、青色発光層または白色発光層を含む、請求項 7 に記載の有機発光素子。

【請求項 15】

前記有機膜が、正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層及び電子注入層ならなる群から選択される 1 層以上の層をさらに含む、請求項 7 に記載の有機発光素子。

20

【請求項 16】

第 1 電極 / 正孔注入層 / 発光層 / 第 2 電極、第 1 電極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 第 2 電極、または第 1 電極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 第 2 電極の構造を有する、請求項 15 に記載の有機発光素子。

【請求項 17】

1 層以上の層が前記ヘテロ環化合物を使用して湿式工程で形成される、請求項 7 ないし 16 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子。

【請求項 18】

請求項 7 ないし 17 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子を備え、前記有機発光素子の第 1 電極が、薄膜トランジスタのソース電極またはドレイン電極と電気的に連結された、平板表示装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヘテロ環化合物及びこれを含む有機膜を備える有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は、自発光型表示素子であり、視野角が広く、コントラストにすぐれるだけでなく、応答時間が速いという長所を有しているために、大きな注目を集めている。

【0003】

40

このような有機発光素子の種類は、発光層に無機化合物を使用する無機発光素子と、有機化合物を使用する有機電界発光 (EL) 素子とに大別される。このうち、特に有機電界発光素子は、無機発光素子に比べて、輝度、駆動電圧及び応答速度特性にすぐれ、かつ多色化が可能であるという点で、多くの研究がなされている。

【0004】

有機発光素子は、一般的に、アノード / 有機発光層 / カソードの積層構造を有する。アノードと発光層との間に正孔注入層及び / または正孔輸送層をさらに積層してもよく、及び / または発光層とカソードとの間に電子注入層をさらに積層してもよい。例えば、アノード / 正孔輸送層 / 有機発光層 / カソードの構造、アノード / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / カソードの構造などを有する。

50

【0005】

このうち、有機発光層の材料として、アントラセン誘導体などが使われうるが、従来の有機発光材料を含む有機発光素子は、寿命、効率及び消費電力特性で満足すべきレベルに至っておらず、改善の余地が多い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平04-25136号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

本発明は、改善された電気的特性、電荷輸送能及び発光能を有するヘテロ環化合物を提供することを目的とする。

【0008】

本発明はまた、上記ヘテロ環化合物を含む有機膜を備える有機発光素子を提供することを目的とする。

【0009】

本発明はまた、上記有機発光素子を備える平板表示装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

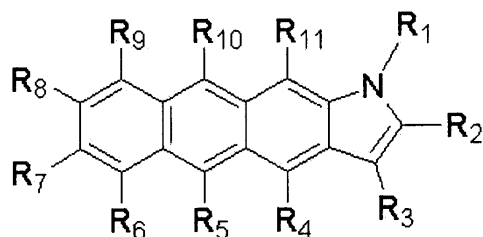
20

本発明の一側面によって、下記化学式1で表示されるヘテロ環化合物が提供される：

【0011】

【化1】

(化学式1)



30

【0012】

前記化学式1で、 R_1 ないし R_{11} はそれぞれ独立して、水素原子、重水素原子、置換または非置換の $C_1 - C_{50}$ アルキル基、置換または非置換の $C_3 - C_{50}$ シクロアルキル基、置換または非置換の $C_1 - C_{50}$ アルコキシ基、置換または非置換の $C_5 - C_{50}$ アリールオキシ基、置換または非置換の $C_5 - C_{50}$ アリールチオ基、置換または非置換の $C_5 - C_{60}$ アリール基、 $C_5 - C_{50}$ アリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の $C_4 - C_{60}$ ヘテロアリール基、置換または非置換の $C_6 - C_{60}$ 縮合多環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基またはカルボキシル基を示し、

40

R_1 ないし R_{11} は、隣接する置換基の1組が互いに結合し、芳香環を形成する。

【0013】

本発明の一構成によれば、前記 R_1 は、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントラセニル基及びフルオレニル基から選択される非置換の一環ないし三環のアリール基またはカルバゾリル基；または $C_1 - C_5$ アルキル基、 $C_1 - C_5$ アルコキシ基、シアノ基、アミン基、フェノキシ基、フェニル基またはハロゲン原子で置換された、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントラセニル基及びフルオレニル基から選択される一環ないし三環のアリール基またはカルバゾリル基でありうる。

50

【0014】

本発明の一構成によれば、前記 R_7 は、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントラセニル基及びフルオレニル基から選択される非置換の一環ないし三環のアリール基またはカルバゾリル基；非置換の $C_{12} - C_{50}$ アリールアミン基； $C_1 - C_5$ アルキル基、 $C_1 - C_5$ アルコキシ基、シアノ基、アミン基、フェノキシ基、フェニル基またはハロゲン原子で置換された、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントラセニル基及びフルオレニル基から選択される一環ないし三環のアリール基またはカルバゾリル基；または $C_1 - C_5$ アルキル基、 $C_1 - C_5$ アルコキシ基、シアノ基、アミン基、フェノキシ基、フェニル基またはハロゲン原子で置換された、 $C_{12} - C_{50}$ アリールアミン基でありうる。

10

【0015】

本発明の一構成によれば、前記 R_2 または R_3 はそれぞれ独立して、メチル基またはフェニル基でありうる。

【0016】

本発明の一構成によれば、前記 R_5 または R_{10} はそれぞれ独立して、*t*-ブチル基、フェニル基、ナフチル基またはフルオレニル基でありうる。

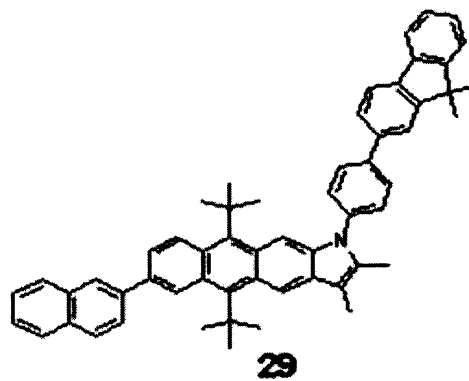
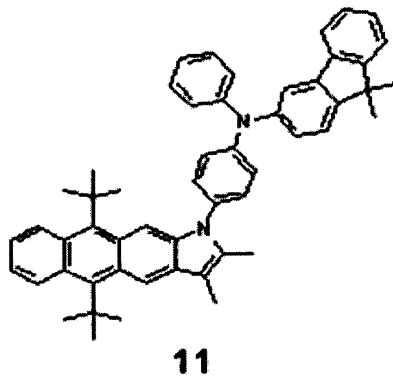
【0017】

本発明の一構成によれば、前記化学式1で表示されるヘテロ環化合物は、下記化合物のうちから選択される一つでありうる：

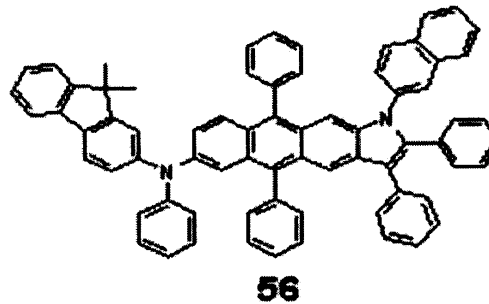
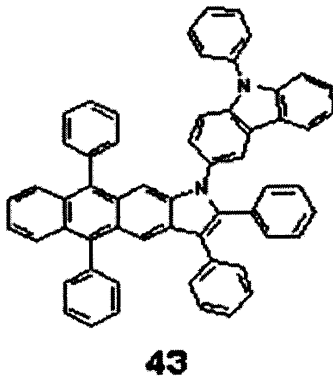
【0018】

20

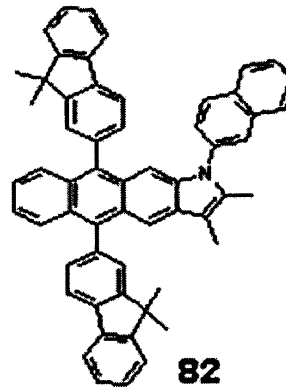
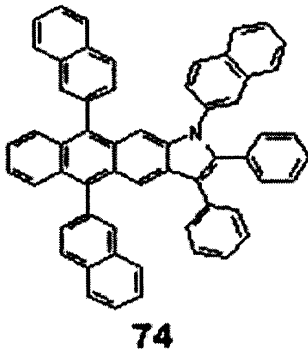
【化 2】



10



20



30

【0019】

本発明の他の側面によって、第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に介在された有機膜とを備える有機発光素子であって、前記有機膜が上記ヘテロ環化合物を含む、有機発光素子を提供する。

【0020】

本発明の一構成によれば、前記有機膜が電子注入層または電子輸送層を含むことができる。

40

【0021】

本発明の一構成によれば、前記有機膜が電子注入機能及び電子輸送機能を共に有する単一膜を含むことができる。

【0022】

本発明の一構成によれば、前記有機膜が発光層を含むことができる。

【0023】

本発明の一構成によれば、前記有機膜が発光層を含み、前記発光層が前記ヘテロ環化合物を蛍光またはリン光のホストとして使うことができる。

【0024】

50

本発明の一構成によれば、前記有機膜が発光層を含み、前記発光層が前記ヘテロ環化合物をドーパントとして使うことができる。

【0025】

本発明の一構成によれば、前記有機膜が、発光層、電子注入層または電子輸送層を含み、前記発光層は、アントラセン化合物を含むことができる。

【0026】

本発明の一構成によれば、前記有機膜が、発光層、電子注入層または電子輸送層を含み、前記発光層は、アリールアミン化合物を含むことができる。

【0027】

本発明の一構成によれば、前記有機膜が、発光層、電子注入層または電子輸送層を含み、前記発光層は、スチリル化合物を含むことができる。

10

【0028】

本発明の一構成によれば、前記有機膜が、発光層、電子注入層または電子輸送層を含み、前記発光層は、リン光化合物を含む赤色発光層、緑色発光層、青色発光層または白色発光層を含むことができる。

【0029】

本発明の一構成によれば、前記有機膜が、正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層及び電子注入層ならなる群から選択される1層以上の層を含むことができる。

【0030】

20

本発明の一構成によれば、第1電極/正孔注入層/発光層/第2電極の構造、第1電極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/第2電極の構造、または第1電極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/第2電極の構造を有することができる。

【0031】

本発明の一構成によれば、1層以上の層が前記ヘテロ環化合物を使用して湿式工程で形成される有機発光素子を提供することができる。

【0032】

本発明の他の側面によって、上記した有機発光素子を備え、前記有機発光素子の第1電極が薄膜トランジスタのソース電極またはドレイン電極と電気的に連結された、平板表示装置が提供される。

30

【発明の効果】

【0033】

本発明の一実施形態によるヘテロ環化合物は、電気的特性及び電荷輸送能にすぐれ、発光能を有し、かつガラス転移温度が高くて結晶化を防止できる材料であって、赤色、緑色、青色、白色などのほぼあらゆるカラーの蛍光とリン光との素子に適した電子輸送材料として有用であり、さらに緑色、青色、白色の発光材料としても有用である。また、これを利用して、高効率、低電圧、高輝度、長寿命の有機発光素子を製作できる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

40

【図1】本発明の一実施形態による有機発光素子の構造を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0035】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施形態にのみ限定されない。

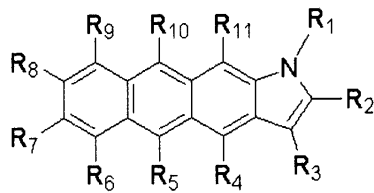
【0036】

本発明の一実施形態によるヘテロ環化合物は、下記化学式1で表示されることができる：

【0037】

【化3】

(化学式1)



【0038】

10

上記化学式1で、 R_1 ないし R_{11} はそれぞれ独立して、水素原子、重水素原子、置換または非置換の $C_1 - C_{50}$ アルキル基、置換または非置換の $C_3 - C_{50}$ シクロアルキル基、置換または非置換の $C_1 - C_{50}$ アルコキシ基、置換または非置換の $C_5 - C_{50}$ アリールオキシ基、置換または非置換の $C_5 - C_{50}$ アリールチオ基、置換または非置換の $C_5 - C_{60}$ アリール基、 $C_5 - C_{50}$ アリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の $C_4 - C_{60}$ ヘテロアリール基、置換または非置換の $C_6 - C_{60}$ 縮合多環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基またはカルボキシル基を示し、

R_1 ないし R_{11} は、隣接する置換基の1組が互いに結合し、芳香環を形成する。

【0039】

20

有機発光層の材料として、アントラセン誘導体がよく知られている。例えば、既知のフェニルアントラセンの二量体または三量体の化合物を使用した有機発光素子が知られているが、このような化合物を利用した素子は、共役系を介して連結されたアントラセンを2個または3個含んでいるために、エネルギーギャップが小さくなり、青色発光の色純度が落ちるといった問題点がある。また、このような化合物は、酸化されやすいという弱点があり、不純物が生じやすく、精製面で困難であるという点がある。

【0040】

このような問題点を克服するために、アントラセン部分の1,9-位置がナフタレンに置換されたアントラセン化合物や、フェニル基のm-位置にアリール基が置換されたジフェニルアントラセン化合物を利用した有機発光素子が知られているが、発光効率が低いという短所がある。

30

【0041】

他の既知の化合物として、ナフタレン置換されたモノアントラセン誘導体を使用した有機発光素子が知られているが、発光効率が 1 cd/A ほどと低く、実用的でない。

【0042】

さらに他の既知の化合物として、フェニルアントラセン構造を有し、m-位置がアリール基で置換された化合物を使用した有機発光素子が知られているが、このような化合物は、耐熱性はすぐれているが、発光効率特性が 2 cd/A ほどと低く、満足すべきレベルに至っておらず、改善の余地が多い。

【0043】

40

本発明の一実施形態による上記化学式1のヘテロ環化合物は、有機発光素子用の発光材料、電子輸送層の材料、及び/または電子注入層の材料としての機能を有する。また、化学式1のヘテロ環化合物は、分子内へのヘテロ環の導入により、ガラス転移温度 (T_g) や融点が高い。従って、発光時における有機膜内、有機膜間、ないしは有機膜と金属電極との間で発生するジュール熱に対する耐熱性を有し、高温環境下での耐性が向上する。

【0044】

アントラセン基及びインドール基が化学式1のように結合された化合物を利用して製造された有機発光素子は、保存時及び駆動時の耐久性が強い。また、フルオレン基などの置換基の導入によって、フィルム状の分子膜の状態が改善され、有機発光素子の特性を向上させるという長所がある。

【0045】

50

上記化学式 1 のヘテロ環化合物の置換基について、さらに詳細に説明する。

【0046】

上記化学式 1 で、 R_1 は、例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントラセニル基及びフルオレニル基から選択される非置換の一環ないし三環のアリール基またはカルバゾリル基；または $C_1 - C_5$ アルキル基、 $C_1 - C_5$ アルコキシ基、シアノ基、アミン基、フェノキシ基、フェニル基またはハロゲン原子で置換された、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントラセニル基及びフルオレニル基から選択される一環ないし三環のアリール基またはカルバゾリル基でありうる。

【0047】

上記化学式 1 で、 R_7 は、例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントラセニル基及びフルオレニル基から選択される非置換の一環ないし三環のアリール基またはカルバゾリル基；非置換の $C_{12} - C_{50}$ アリールアミン基； $C_1 - C_5$ アルキル基、 $C_1 - C_5$ アルコキシ基、シアノ基、アミン基、フェノキシ基、フェニル基またはハロゲン原子で置換された、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントラセニル基及びフルオレニル基から選択される一環ないし三環のアリール基またはカルバゾリル基；または $C_1 - C_5$ アルキル基、 $C_1 - C_5$ アルコキシ基、シアノ基、アミン基、フェノキシ基、フェニル基またはハロゲン原子で置換された、 $C_{12} - C_{50}$ アリールアミン基でありうる。

10

【0048】

上記化学式 1 で、 R_2 または R_3 は、例えばそれぞれ独立的に、メチル基またはフェニル基でありうる。

20

【0049】

上記化学式 1 で、 R_5 または R_{10} は、例えばそれぞれ独立的に、*t*-ブチル基、フェニル基、ナフチル基またはフルオレニル基でありうる。

【0050】

以下、本発明の化学式 1 で使われた基について説明する。

【0051】

上記化学式 1 で、非置換の $C_1 - C_{50}$ アルキル基は、直鎖型及び分枝型であって、その非制限的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、*iso*-アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノナニル基、ドデシル基などを挙げることができ、上記アルキル基のうち一つ以上の水素原子は、重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、 $C_6 - C_{16}$ アリール基、または $C_4 - C_{16}$ ヘテロアリール基で置換されうる。

30

【0052】

上記化学式 1 で、非置換の $C_3 - C_{50}$ シクロアルキル基は、 $C_3 - C_{50}$ 環状アルキル基を意味し、上記シクロアルキル基のうち一つ以上の水素原子は、前述の $C_1 - C_{50}$ アルキル基の置換基と同一の置換基で置換可能である。

40

【0053】

上記化学式 1 で、非置換の $C_1 - C_{50}$ アルコキシ基は、 $-OA$ （ここで A は、上記した非置換の $C_1 - C_{50}$ アルキル基である）の構造を有する基であり、その非制限的な例として、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基などを挙げるができる。それらアルコキシ基のうち、少なくとも一つ以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同様な置換基で置換可能である。

【0054】

上記化学式 1 で、非置換の $C_6 - C_{60}$ アリール基は、一つ以上の環を含む炭素環芳香族系を意味し、2 以上の環を有する場合、互いに結合されてもよく、または単一結合などを介して連結されてもよい。アリールという用語は、フェニル、ナフチル、アントラセニ

50

ルのような芳香族系を含む。また、上記アリアル基のうち一つ以上の水素原子は、前述の $C_1 - C_{50}$ アルキル基の置換基と同一の置換基で置換可能である。

【0055】

置換または非置換の $C_6 - C_{30}$ アリアル基の例としては、フェニル基、 $C_1 - C_{10}$ アルキルフェニル基（例えば、エチルフェニル基）、ハロフェニル基（例えば、*o*-、*m*-及び*p*-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基）、シアノフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基、ビフェニル基、ハロビフェニル基、シアノビフェニル基、 $C_1 - C_{10}$ アルキルビフェニル基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシビフェニル基、*o*-、*m*-及び*p*-トリル基、*o*-、*m*-及び*p*-クメンル基、メシチル基、フェノキシフェニル基、（*o*-、*m*-ジメチルベンゼン）フェニル基、（*N*，*N*'-ジメチル）アミノフェニル基、（*N*，*N*'-ジフェニル）アミノフェニル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、ハロナフチル基（例えば、フルオロナフチル基）、 $C_1 - C_{10}$ アルキルナフチル基（例えば、メチルナフチル基）、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシナフチル基（例えば、メトキシナフチル基）、シアロナフチル基、アントラセニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントラキノリル基、メチルアントリル基、フェナントリル基、トリフェニレン基、ピレニル基、クリセニル基、エチル-クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、クロロペリレニル基、ペントフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルピセニル基、コロネリル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピレントレニル基、オバレニル基などを挙げることができるが、これに限定されない。

【0056】

上記化学式1で、非置換の $C_4 - C_{60}$ ヘテロアリアル基は、*N*、*O*、*P*及び*S*のうちから選択される1、2または3個のヘテロ原子を含み、2以上の環を有する場合、それらは互いに結合されてもよく、単一結合などを介して連結されてもよい。非置換の $C_4 - C_{60}$ ヘテロアリアル基の例としては、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、オキサジアゾリル基、ピリジニル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、カルバゾリル基、インドリル基、キノリニル基、イソキノリニル基などを挙げることができるが、これに限定されない。また、上記ヘテロアリアル基のうち一つ以上の水素原子は、前述の $C_1 - C_{50}$ アルキル基の置換基と同一の置換基で置換可能である。

【0057】

上記化学式1で、非置換の $C_5 - C_{50}$ アリアルオキシ基は、 $-OA_1$ で表示される基であり、このとき A_1 は、上記した $C_5 - C_{60}$ アリアル基でありうる。上記アリアルオキシ基の例としては、フェノキシ基などを挙げることができる。上記アリアルオキシ基のうち一つ以上の水素原子は、前述の $C_1 - C_{50}$ アルキル基の置換基と同一の置換基で置換可能である。

【0058】

上記化学式1で、非置換の $C_5 - C_{50}$ アリアルチオ基は、 $-SA_1$ で表示される基であり、このとき A_1 は、上記した $C_5 - C_{60}$ アリアル基でありうる。上記アリアルチオ基の例としては、フェニルチオ基、ナフチルチオ基、あるいはフルオレニルチオ基などを挙げることができる。上記アリアルチオ基のうち一つ以上の水素原子は、前述の $C_1 - C_{50}$ アルキル基の置換基と同一の置換基で置換可能である。

【0059】

上記化学式1で、非置換の $C_6 - C_{60}$ 縮合多環基は、一つ以上の芳香環及び/または一つ以上の非芳香環が互いに結合された2以上の環を含む置換基を指すものであり、上記したアリアル基またはヘテロアリアル基の例のうちいくつかは、上記縮合多環基に含まれる。

【0060】

以下、本発明の化学式1で表示される化合物の具体的な例として、下記化合物1ないし

10

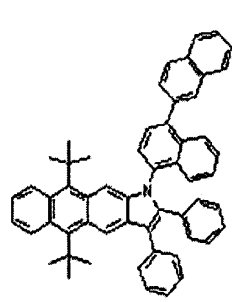
20

30

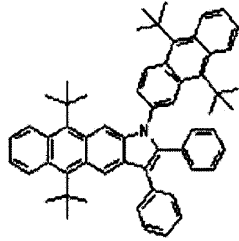
40

50

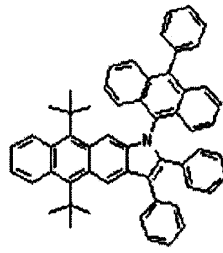
【化5】



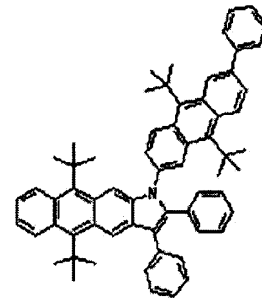
21



22

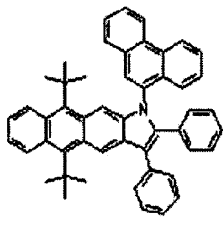


23

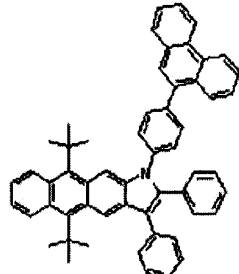


24

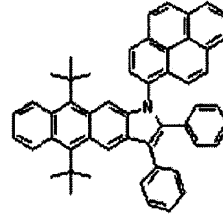
10



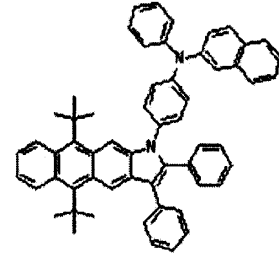
25



26

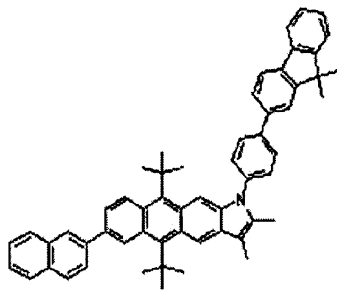


27

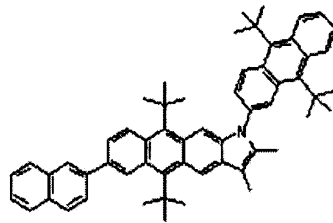


28

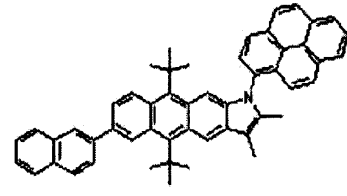
20



29

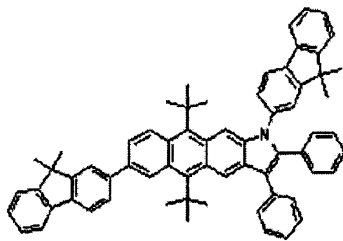


30

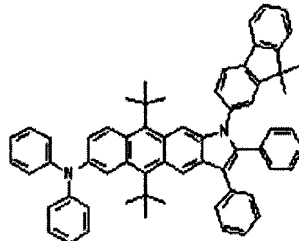


31

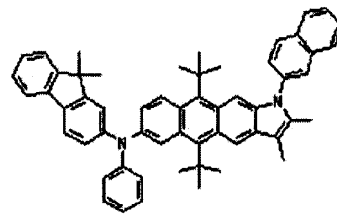
30



32

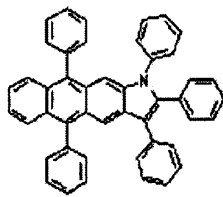


33

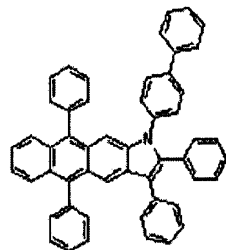


34

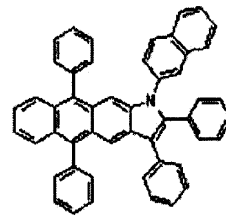
40



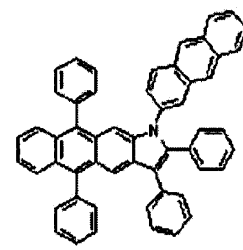
35



36



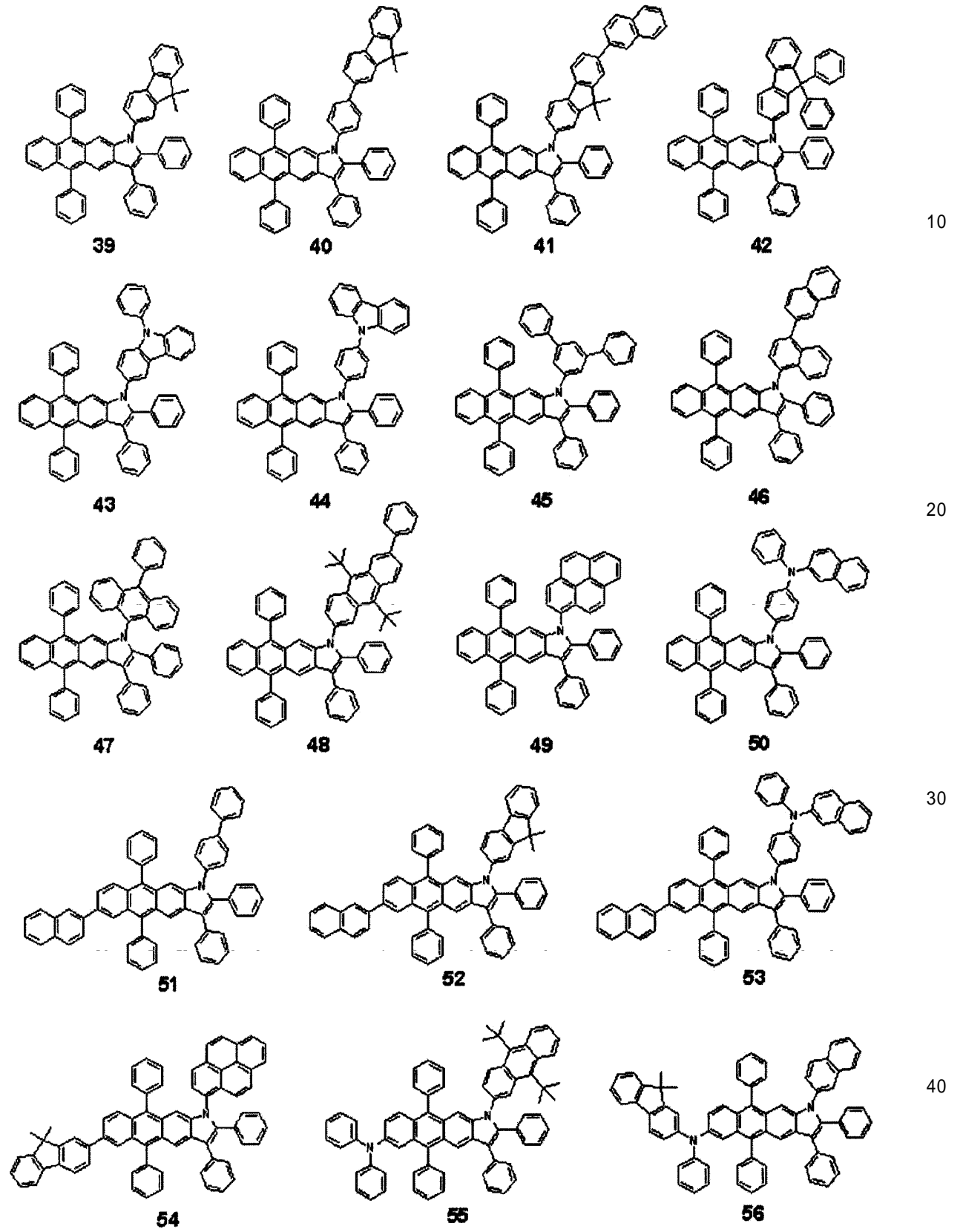
37



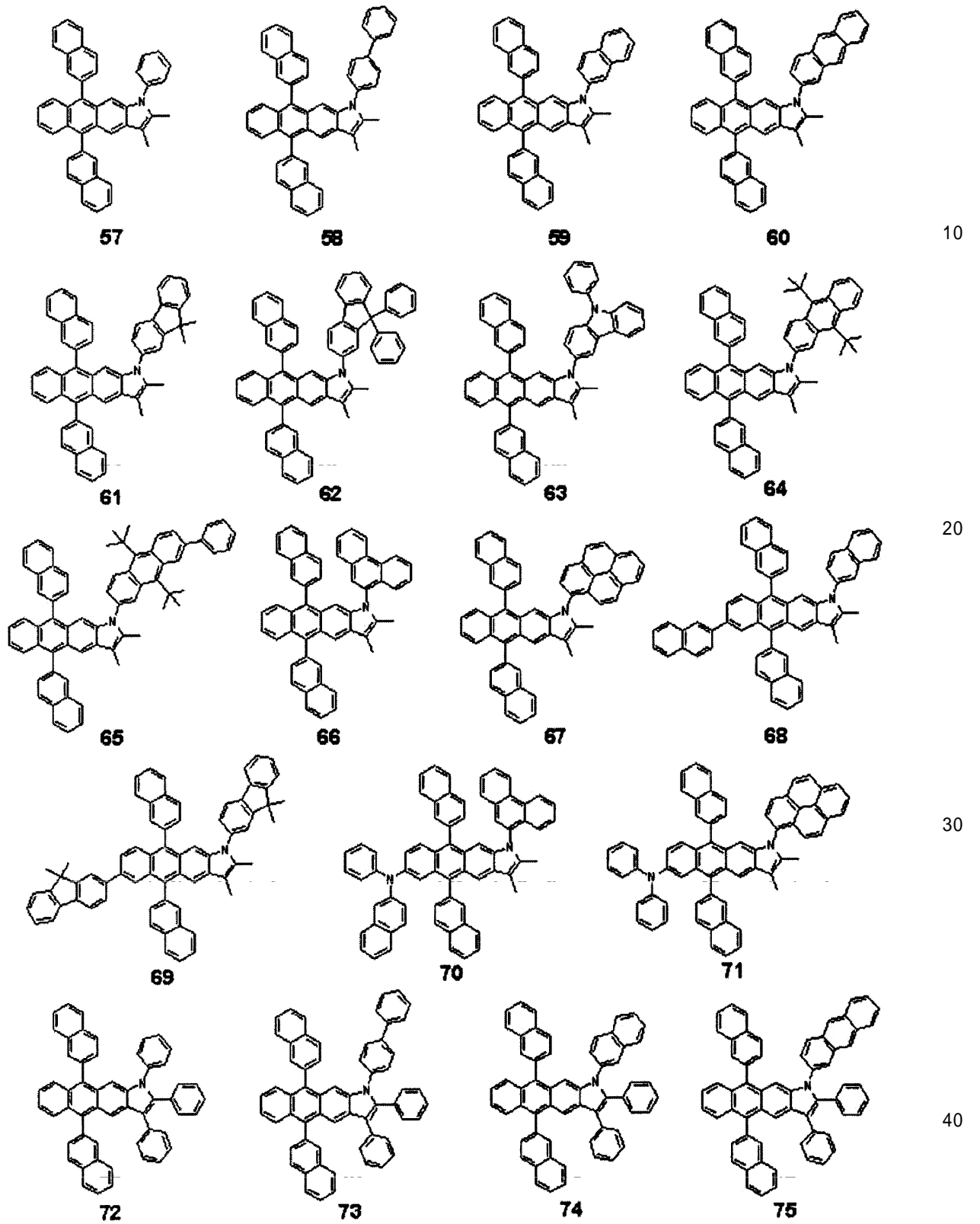
38

【0063】

【化 6】

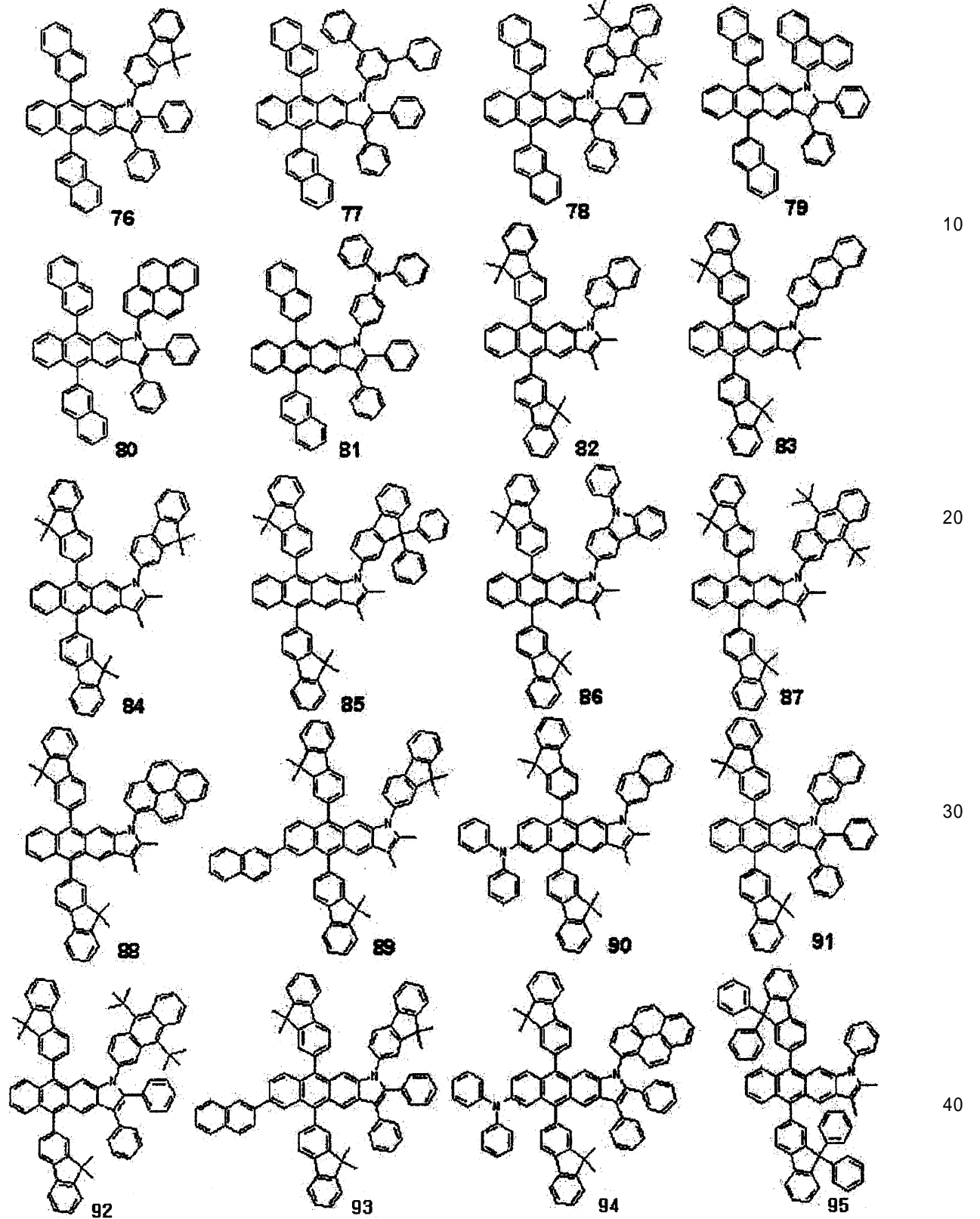


【化 7】



【 0 0 6 5 】

【化 8】



【 0 0 6 6 】

本発明の一実施形態をよる有機発光素子は、第1電極と、第2電極と、第1電極と第2電極との間に介在された有機膜とを備え、有機膜が上記した化学式1で表示されるヘテロ環化合物を含む。

【 0 0 6 7 】

上記化学式 1 で表示されるヘテロ環化合物を含む有機膜は、電子注入層、電子輸送層、または電子注入機能及び電子輸送機能を共に有する単一膜でありうる。または、上記化学式 1 で表示されるヘテロ環化合物を含む有機膜は、発光層でもありうる。上記有機膜が発光層である場合、上記化学式 1 で表示されるヘテロ環化合物は、蛍光またはリン光のホストとして使用されてもよく、またはドーパントとして使用されてもよい。

【 0 0 6 8 】

本発明の一実施形態による上記有機発光素子の発光層、電子注入層または電子輸送層が、上記ヘテロ環化合物を含む場合、上記発光層は、既知のアントラセン化合物、アリアルアミン化合物またはスチリル化合物を含むことができ、上記アントラセン化合物、アリアルアミン化合物またはスチリル化合物は、非置換であってもよく、または前述の $C_{1} - C_{50}$ アルキル基の置換基と同一の置換基で置換可能である。

10

【 0 0 6 9 】

本発明の一実施形態による有機発光素子の電子注入層または電子輸送層が、上記ヘテロ環化合物を含む場合、発光層が赤色発光層、緑色発光層、青色発光層または白色発光層を含み、これらの赤色発光層、緑色発光層、青色発光層及び白色発光層のうち少なくとも 1 つが既知のリン光化合物を含むことができる。

【 0 0 7 0 】

一方、上記第 1 電極をアノードとし、第 2 電極をカソードとしてもよいが、これと反対の場合ももちろん可能である。

【 0 0 7 1 】

上記した有機発光素子は、必要によって、上記有機膜は、正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層及び電子注入層のうち、1 層以上の層をさらに備えることができ、必要によっては、上記有機膜の各層を 2 層で形成することも可能である。

20

【 0 0 7 2 】

例えば、本発明の一実施形態による有機発光素子は、第 1 電極 / 正孔注入層 / 発光層 / 第 2 電極の構造、第 1 電極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 第 2 電極の構造、または第 1 電極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 第 2 電極の構造を有することができる。または、上記有機発光素子は、第 1 電極 / 正孔注入機能及び正孔輸送機能を共に有する単一膜 / 発光層 / 電子輸送層 / 第 2 電極の構造、または第 1 電極 / 正孔注入機能及び正孔輸送機能を共に有する単一膜 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 第 2 電極の構造を有することができる。

30

【 0 0 7 3 】

本発明の一実施形態による有機発光素子は、前面発光型、背面発光型など、多様な構造に適用可能である。

【 0 0 7 4 】

以下、本発明による有機発光素子の製造方法について、図 1 に示された有機発光素子を参照して説明する。図 1 の有機発光素子は、基板（不図示）、第 1 電極（例えば、アノード）、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層及び第 2 電極（例えば、カソード）を備える。

40

【 0 0 7 5 】

まず、基板上部に、大きい仕事関数を有する第 1 電極用物質を、蒸着法またはスパッタリング法などによって形成し、第 1 電極を形成する。上記第 1 電極は、アノードであってもよいが、カソードでもよい。ここで、基板としては、一般的な有機発光素子で使われる基板を使用することができ、例えば、機械的強度、熱的安定性、透明性、表面平滑性、取扱容易性及び防水性にすぐれるガラス基板または透明プラスチック基板が望ましい。第 1 電極用物質としては、伝導性にすぐれる酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化スズ（SnO₂）、酸化亜鉛（ZnO）、アルミニウム（Al）、銀（Ag）、マグネシウム（Mg）などを利用でき、透明電極または反射電極として形成されうる。

50

【0076】

次に、上記第1電極の上部に、真空蒸着法、スピコーティング法、キャスト法、LB（ラングミュア-プロジェクト）法のような多様な方法を利用し、正孔注入層（HIL）を形成できる。

【0077】

真空蒸着法によって正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は、正孔注入層の材料として使用する化合物、目的とする正孔注入層の構造及び熱的特性などによって異なるが、一般的に、蒸着温度100ないし500、真空度 10^{-8} ないし 10^{-3} torr、蒸着速度0.01ないし100 / secの範囲で適切に選択することが望ましい。

【0078】

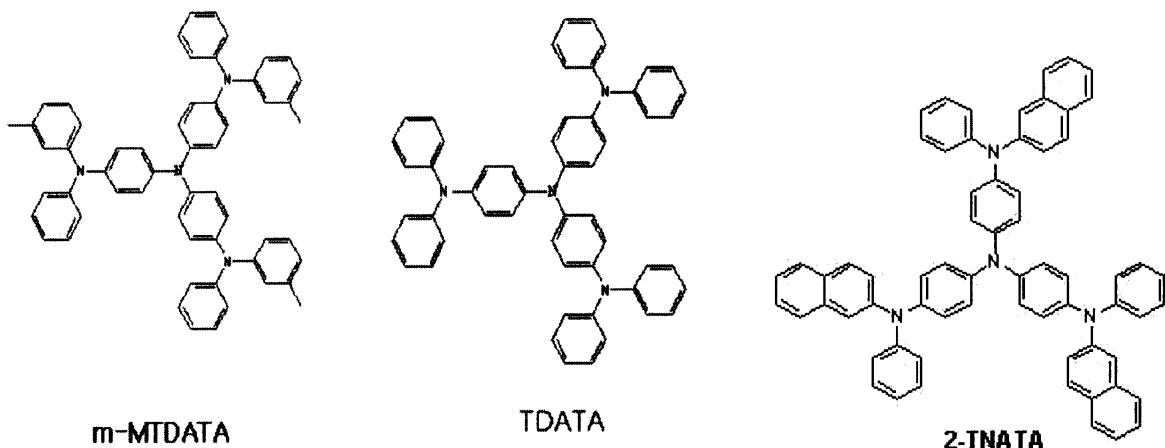
スピコーティング法によって正孔注入層を形成する場合、そのコーティング条件は、正孔注入層の材料として使用する化合物、目的とする正孔注入層の構造及び熱的特性によって異なるが、約2,000 rpmないし5,000 rpmのコーティング速度で、コーティング後の溶媒除去のための熱処理温度を約80ないし200の温度範囲で適切に選択することが望ましい。

【0079】

上記正孔注入層物質としては、上記した化学式1で表示されるヘテロ環化合物を利用できる。または、既知の正孔注入材料を使用することもでき、例えば、銅フタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、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)、N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(NPB)、4,4',4"-トリス{N,Nジフェニルアミノ}トリフェニルアミン(TDATA)、4,4'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ピフェニル(2-TNATA)、ポリアニリン/ドデシルベンゼンスルホン酸(Pani/DBSA)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホネート)(PEDOT/PSS)、ポリアニリン/カンファースルホン酸(Pani/CSA)またはポリアニリン/ポリ(4-スチレンスルホネート)(PANI/PSS)などを使用できるが、これらに限定されない。

【0080】

【化9】



【0081】

上記正孔注入層の厚みは、約100ないし10,000、望ましくは、100ないし1,000でありうる。上記正孔注入層の厚みがこの範囲を満足する場合、駆動電圧の上昇なしに、優秀な正孔注入特性を得ることができる。

【0082】

次に、上記正孔注入層の上部に、真空蒸着法、スピコーティング法、キャスト法、L

10

20

30

40

50

B法のような多様な方法を利用し、正孔輸送層（HTL）を形成できる。真空蒸着法及びスピニング法によって正孔輸送層を形成する場合、その蒸着条件及びコーティング条件は、使用する化合物によって異なるが、一般的に、正孔注入層の形成とほぼ同じ条件範囲で選択される。

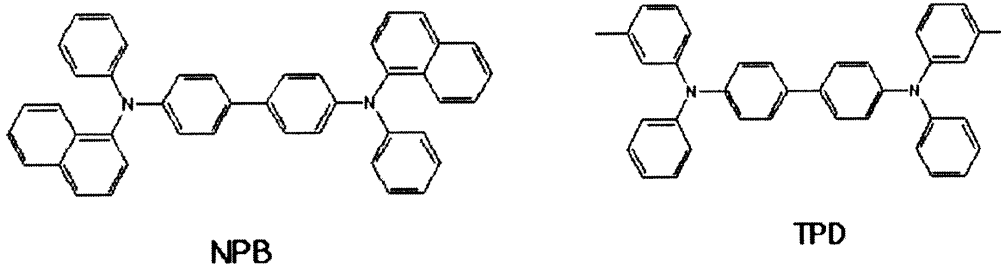
【0083】

上記正孔輸送層物質は、上記した化学式1で表示されるヘテロ環化合物でありうる。または、既知の正孔輸送層物質を利用することもでき、例えば、N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなどのカルバゾール誘導体、N, N'-ジ(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジン(NPB)、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-[1,1-ピフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)などの芳香族縮合環を有するアミン誘導体などを使用できるが、これに限定されない。

10

【0084】

【化10】



20

【0085】

上記正孔輸送層の厚みは、約50ないし1,000、望ましくは、100ないし600でありうる。上記正孔輸送層の厚みがこの範囲を満足する場合、実質的な駆動電圧の上昇なしに、優秀な正孔輸送特性を得ることができる。

【0086】

次に、上記正孔輸送層の上部に、真空蒸着法、スピニング法、キャスト法、LB法のような方法を利用し、発光層（EML）を形成できる。真空蒸着法及びスピニング法によって発光層を形成する場合、その蒸着条件及びコーティング条件は、使用する化合物によって異なるが、一般的に、正孔注入層の形成とほぼ同じ条件範囲で選択される。

30

【0087】

上記発光層は、上記した化学式1で表示されるヘテロ環化合物を含むことができる。例えば、化学式1で表示されるヘテロ環化合物は、ホストまたはドーパントとして使用することができる。上記化学式1で表示されるヘテロ環化合物以外に、発光層は、既知の多様な発光物質を利用して形成できるが、既知のホスト及び既知のドーパントを利用して形成することもできる。既知のドーパントの場合、既知の蛍光ドーパント及び既知のリン光ドーパントをいずれも使用できる。

【0088】

例えば、ホストとしてはトリス(8-キノラト)アルミニウム(Alq3)、4,4'-N, N'-ジカルバゾール-ピフェニル(CBP)、9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン(ADN)、またはジスチリルアレーン(DSA)などを使用できるが、これらに限定されない。

40

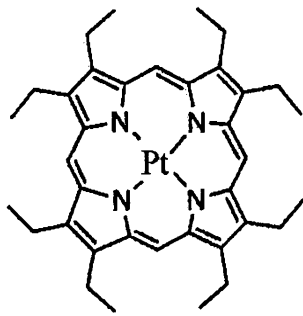
【0089】

一方、既知の赤色ドーパントとして、PtOEP、Ir(piq)₃、Btp₂Ir(acac)、4-(ジシアノメチレン)-2-t-ブチル-6-(1,1,7,7-テトラメチルジュロリジル-9-エニル)-4H-ピラン(DCJT B)などを利用できるが、これらに限定されない。

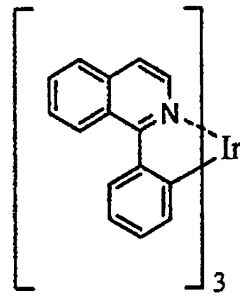
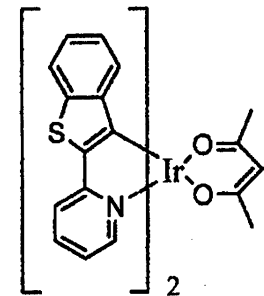
【0090】

50

【化11】



PtOEP

Ir(piq)₃Btp₂Ir(acac)

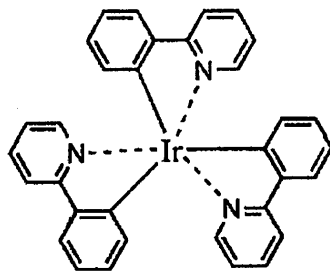
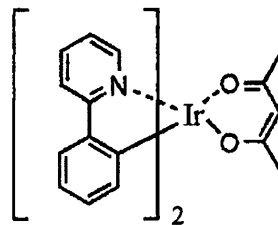
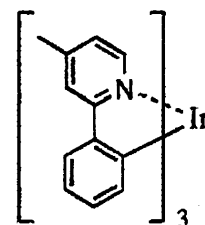
10

【0091】

また、既知の緑色ドーパントとして、Ir(ppy)₃ (ppy = フェニルピリジン)、Ir(ppy)₂(acac)、Ir(mpyp)₃、C545T (イーストマン・コダック社製) などを利用できるが、これらに限定されない。

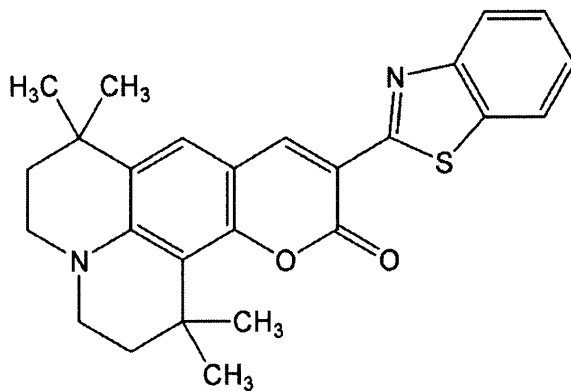
【0092】

【化12】

Ir(ppy)₃Ir(ppy)₂(acac)Ir(mpyp)₃

20

30



C545T

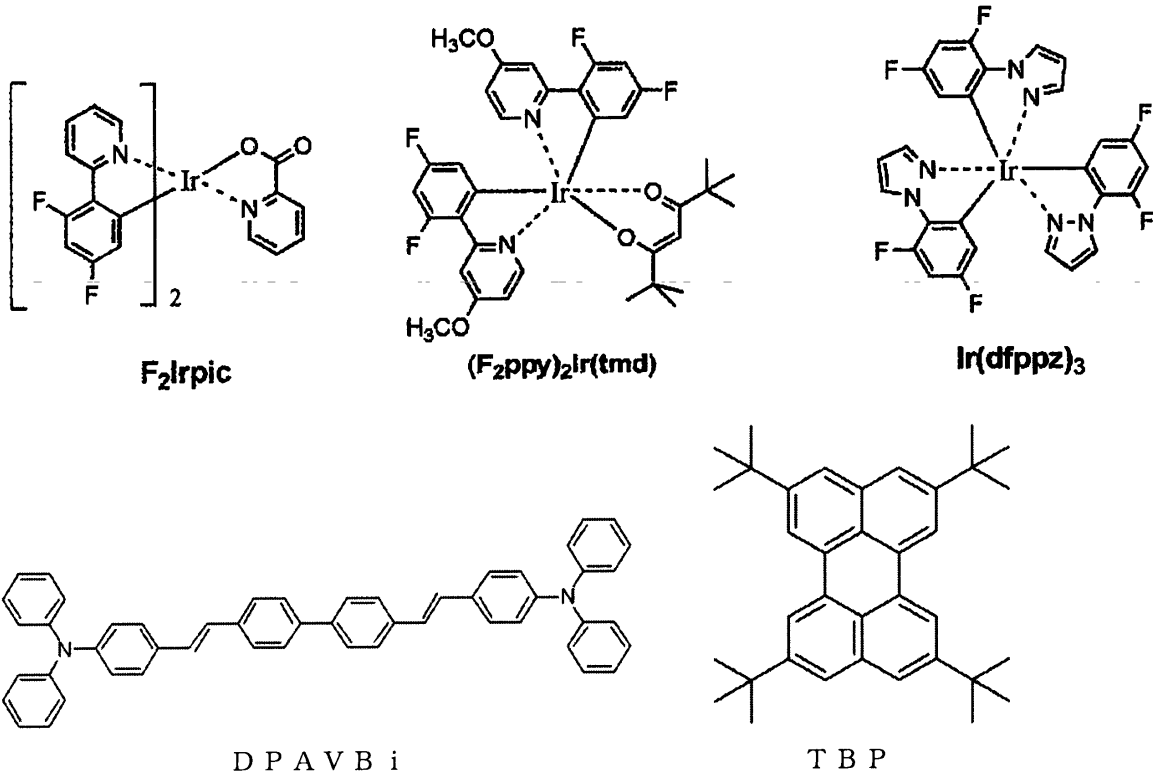
40

【0093】

一方、既知の青色ドーパントとして、F₂Irpic、(F₂ppy)₂Ir(tmd)、Ir(dfppz)₃、ter-フルオレン、4,4'-ビス(4-ジフェニルアミノチリル)ピフェニル(DPAVBi)、2,5,8,11-テトラ-t-ブチルペリレン(TBP) などを利用できるが、これらに限定されない。

【0094】

【化 1 3】



10

20

【0095】

上記ドーパントの含有量は、発光層の形成材料100質量部（すなわち、ホストとドーパントとの総質量は、100質量部である）を基準として、0.1ないし20質量部、特に0.5～12質量部であることが望ましい。ドーパントの含有量がこの範囲を満足するならば、濃度消光現象を実質的に防止することができる。

【0096】

上記発光層の厚みは、約100ないし1,000、望ましくは、200ないし600でありうる。上記発光層の厚みがこの範囲を満足する場合、実質的な駆動電圧の上昇なしに、優秀な発光特性を得ることができる。

30

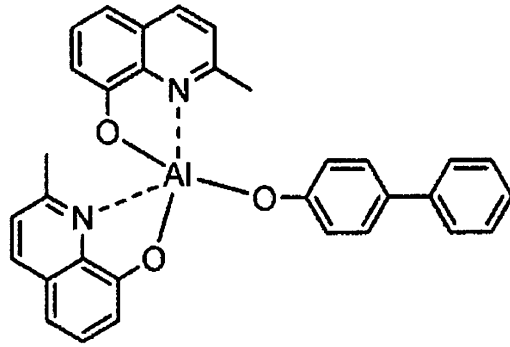
【0097】

発光層がリン光ドーパントを含む場合、三重項励起子または正孔が電子輸送層に拡散する現象を防止するために、正孔阻止層（HBL）を発光層の上部に形成できる（図1には図示せず）。このとき、使用できる正孔阻止層物質は、特別に制限されるものではなく、既知の正孔阻止層物質のうちから任意に選択して利用できる。例えば、オキサジアゾール誘導体やトリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ビス（2-メチル-8-キノリラート）-（p-フェニルフェノラート）-アルミニウム（BALq）、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（BCP）などを利用できるが、

40

【0098】

【化14】

**BAiq**

10

【0099】

上記正孔阻止層の厚みは、約50ないし1,000、望ましくは、100ないし300でありうる。上記正孔阻止層の厚みが50未満である場合、正孔阻止特性が低下し、上記正孔阻止層の厚みが1,000を超える場合、駆動電圧が上昇しうるためである。

【0100】

20

次に、電子輸送層(ETL)を真空蒸着法、またはスピコーティング法、キャスト法などの多様な方法を利用して形成する。真空蒸着法及びスピコーティング法によって電子輸送層を形成する場合、その条件は、使用する化合物によって異なるが、一般的に、正孔注入層の形成とほぼ同じ条件範囲で選択される。

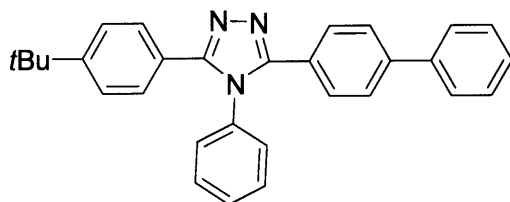
【0101】

上記電子輸送層物質は、上記した化学式1で表示されるヘテロ環化合物でありうる。または、既知の電子輸送層の形成材料のうちから任意に選択されうる。例えば、その例としては、Alq3、BAiqのようなキノリン誘導体、1,2,4-トリアゾール誘導体(TAZ)のような既知の材料を使用することができるが、これらに限定されない。

【0102】

30

【化15】

**TAZ**

【0103】

40

上記電子輸送層の厚みは、約100ないし1,000、望ましくは、100ないし500でありうる。上記電子輸送層の厚みがこの範囲を満足する場合、実質的な駆動電圧の上昇なしに、優秀な電子輸送特性を得ることができる。

【0104】

また、電子輸送層の上部に、カソードから電子の注入を容易にする機能を有する物質である電子注入層(EIL)が積層されうる。

【0105】

電子注入層としては、上記した化学式1で表示されるヘテロ環化合物でありうる。または、LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaOのような電子注入層の形成材料として既知の任意の物質を利用できる。上記電子注入層の蒸着条件及びコーティング条件は、使

50

用する化合物によって異なるが、一般的に、正孔注入層の形成とほぼ同じ条件範囲で選択される。

【0106】

上記電子注入層の厚みは、約1 ないし100、望ましくは、5 ないし90 でありうる。上記電子注入層の厚みがこの範囲を満足する場合、実質的な駆動電圧の上昇なしに、優秀な電子注入特性を得ることができる。

【0107】

最後に、電子注入層の上部に、真空蒸着法やスパッタリング法などの方法を利用し、第2電極を形成できる。上記第2電極は、カソードであってもよいが、アノードでもよい。上記第2電極形成用物質としては、小さい仕事関数を有する金属、合金、電気伝導性化合物及びそれらの混合物を使用できる。具体的な例としては、リチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、アルミニウム-リチウム(Al-Li)、カルシウム(Ca)、マグネシウム-インジウム(Mg-In)、マグネシウム-銀(Mg-Ag)などを挙げるができる。また、前面発光素子を得るために、ITO、IZOを使用した透明カソードを使用することもできる。

10

【0108】

本発明による有機発光素子は、多様な形態の平板表示装置、例えばパッシブマトリックス有機発光表示装置及びアクティブマトリックス有機発光表示装置に使用することができる。特に、アクティブマトリックス有機発光表示装置に使用する場合、基板側に備わった第1電極は画素電極であって、薄膜トランジスタのソース電極またはドレイン電極と電気的に連結されうる。また、上記有機発光素子は、両面に画面を表示できる平板表示装置に使用することができる。

20

【0109】

また、本発明の一実施形態による有機発光素子の1層以上の層は、上記化学式1のヘテロ環化合物を使用して蒸着方法で形成されてもよく、または化学式1のヘテロ環化合物の溶液をコーティングする湿式方法で形成されてもよい。

【実施例】

【0110】

以下、本発明について、上記した化合物11、29、43、56、74及び82の望ましい合成例及び実施例を挙げて具体的に例示するが、本発明は、下記の実施例にのみ限定されない。

30

【0111】

(5.0 mmol) の混合物に、トルエン 300 mL を加え、窒素雰囲気下、90 で 5 時間加熱した。反応混合物を室温に冷やした後、水 100 mL を加えて塩化メチレン 300 mL で二回抽出した。有機膜を乾燥、濾過、濃縮させ、カラム・クロマトグラフィを利用し、中間体 1 をクリーム色固体で得た (20.1 g、収率 78%)。

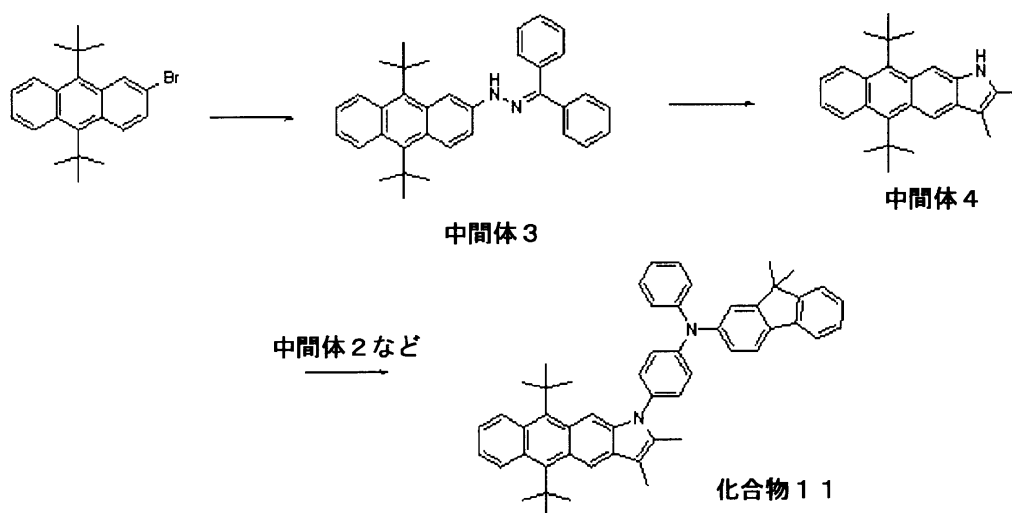
【0115】

このように得られた中間体 1 (14.3 g、50.0 mmol)、4-ブromoヨードベンゼン (28.3 g、100.0 mmol)、NaOt-Bu (7.2 g、75.0 mmol)、Pd₂(dba)₃ (2.3 g、2.5 mmol)、Pt-Bu₃ (0.5 g、2.5 mmol) の混合物に、トルエン 150 mL を加え、窒素雰囲気下、90 で 5 時間加熱した。反応混合物を室温に冷やした後、水 50 mL を加えて塩化メチレン 200 mL で二回抽出した。有機膜を乾燥、濾過、濃縮させ、カラム・クロマトグラフィを利用し、中間体 2 をクリーム色固体で得た (13.6 g、収率 62%)。化合物の構造は、HR-MS (高分解能質量分析法) を利用して確認した。

計算値; 439.0936、実測値; 439.0923

【0116】

【化18】



【0117】

2-ブromo-9,9'-ジ-t-ブチルアントラセン (37.0 g、100.0 mmol)、ベンゾフェノンヒドラゾン (20.3 g、120 mmol)、NaOt-Bu (14.4 g、150.0 mmol)、Pd(OAc)₂ (1.1 g、5.0 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル (2.4 g、5.0 mmol) の混合物に、トルエン 300 mL を加え、窒素雰囲気下、90 で 3 時間加熱した。反応混合物を室温に冷やした後、水 100 mL を加えて塩化メチレン 300 mL で二回抽出した。有機膜を乾燥、濾過、濃縮させ、カラム・クロマトグラフィを利用し、中間体 3 を黄緑色固体で得た (39.7 g、収率 82%)

【0118】

このように得られた中間体 3 (38.8 g、80.0 mmol)、p-トルエンスルホン酸 (30.4 g、160.0 mmol) の混合物に、メチルエチルケトン 300 mL を加え、窒素雰囲気下、80 で 12 時間加熱した。反応混合物を室温に冷やした後、反応溶媒を減圧下で濃縮させて水 100 mL を加えた後、塩化メチレン 200 mL で二回抽出した。有機膜を乾燥、濾過、濃縮させ、カラム・クロマトグラフィを利用し、中間体 4 を黄褐色固体で得た (16.9 g、収率 58%)。

【0119】

中間体 4 (10.7 g、30.0 mmol)、中間体 2 (15.5 g、36 mmol)、NaOt-Bu 4.3 g (45.0 mmol)、Pd₂(dba)₃ (1.4 g、1

10

20

30

40

50

. 5 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル(0.72g、1.5 mmol)の混合物に、トルエン100 mLを加え、窒素雰囲気下、90 で6時間加熱した。反応混合物を室温に冷やした後、水30 mLを加えて塩化メチレン200 mLで二回抽出した。有機膜を乾燥、濾過、濃縮させ、カラム・クロマトグラフィを利用して化合物11を薄緑色固体で得た(13.3g、収率62%)。化合物の構造は、HR-MSとNMR(核磁気共鳴分析法)とを利用して確認した。

【0120】

計算値; 716.4130、実測値; 716.4123

¹H-NMR、400 MHz、CD₂Cl₂: 7.88-6.89(m、22H)、2.43(s、3H)、2.33(s、3H)、1.73(s、6H)、1.34(s、9H)

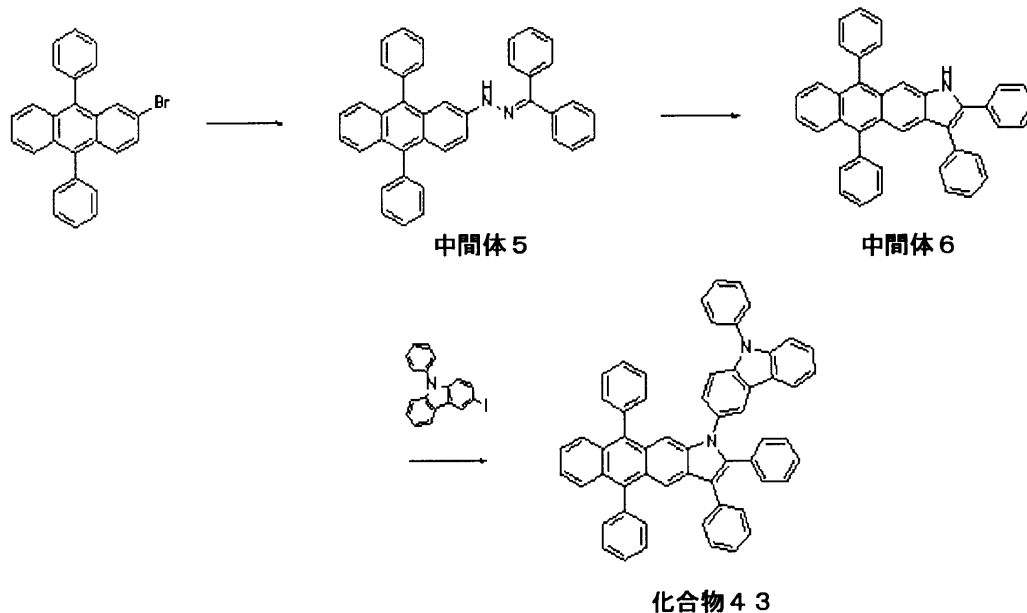
¹³C-NMR: 141.3、140.3、139.2、138.8、136.9、136.0、135.7、135.1、133.4、133.1、132.6、131.2、131.0、130.6、130.2、129.6、129.1、128.6、128.4、128.0、127.6、125.3、125.5、125.1、124.8、124.5、124.3、123.9、123.3、121.9、121.1、120.6、116.5、115.4、38.5、34.4、31.3、30.2、12.8、11.5

【0121】

(合成例: 化合物43の合成)

【0122】

【化19】



【0123】

中間体3の合成方法において、2-ブロモ-9,9'-ジフェニルアントラセン40.9g(100.0 mmol)を使用した他は同様の方法で、中間体5を44.6g(収率85%)得た。

【0124】

このように得られた中間体5(41.9g、80.0 mmol)、p-トルエンスルホン酸(30.4g、160.0 mmol)、ベンジルフエニルケトン(40.2g、160 mmol)の混合物に、トルエン200 mLとエチルアルコール50 mLとを加え、窒素雰囲気下、100 で12時間加熱した。反応混合物を室温に冷やした後、反応溶媒を減圧下で濃縮させて水100 mLを加えた後、塩化メチレン200 mLで二回抽出した。

有機膜を乾燥、濾過、濃縮させ、カラム・クロマトグラフィを利用した後で再結晶させ、中間体6を黄褐色固体で得た(25.0g、収率60%)。

【0125】

化合物11の合成方法において、中間体6(15.7g、30.0mmol)と3-ヨード-N-フェニルカルバゾールを使用した他は同様の方法で、化合物43を得た(14.2g、収率62%)。化合物の構造は、HR-MSとNMRとを利用して確認した。

【0126】

計算値; 762.9357、実測値; 762.9344

¹H-NMR、400MHz、CD₂Cl₂: 8.10-7.84(m、2H)、7.68-6.89(m、36H)

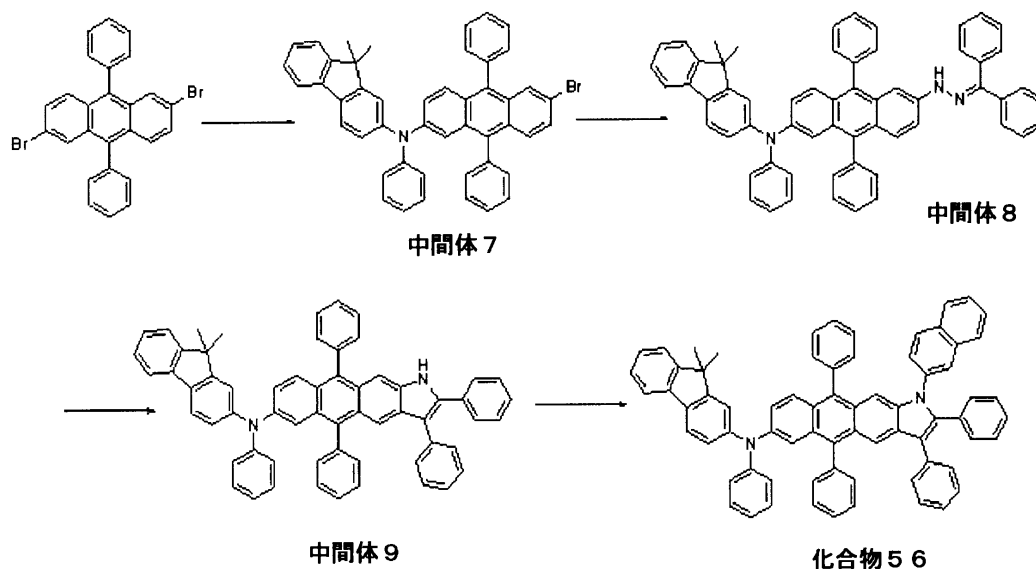
¹³C-NMR: 140.3、140.0、139.1、138.8、137.9、136.8、135.7、135.1、134.4、133.8、132.6、131.0、130.6、130.0、129.6、129.0、128.2、128.0、127.2、127.0、126.3、125.5、125.1、124.8、124.5、124.3、123.9、123.3、121.9、121.1、120.6、120.1、119.6、118.5、118.3、116.5、115.4

【0127】

(合成例: 化合物56の合成)

【0128】

【化20】



【0129】

2,6-ジブromo-9,9'-ジフェニルアントラセン(48.8g、100.0mmol)、中間体1(8.6g、30.0mmol)、NaOt-Bu(4.3g、45.0mmol)、Pd₂(dba)₃(1.4g、1.5mmol)、Pt-Bu₃(0.30g、1.5mmol)の混合物に、トルエン200mLを加え、窒素雰囲気下、90で3時間加熱した。反応混合物を室温に冷やした後、水100mLを加えて塩化メチレン300mLで二回抽出した。有機膜を乾燥、濾過、濃縮させ、反応せずに残っている2,6-ジブromo-9,9'-ジフェニルアントラセン20.5g(42.0mmol)を濾過して回収し、カラム・クロマトグラフィを利用し、中間体7を薄黄色固体で得た(9.4g、収率45%)。

【0130】

このように得られた中間体7(13.8g、20.0mmol)、ベンゾフェノンヒドラゾン(5.1g、30mmol)、NaOt-Bu(2.9g、30.0mmol)、

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1.4 g、1.5 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル (2.4 g、1.5 mmol) の混合物に、トルエン 80 mL を加え、窒素雰囲気下、90 で 3 時間加熱した。反応混合物を室温に冷やした後、水 100 mL を加えて塩化メチレン 300 mL で二回抽出した。有機膜を乾燥、濾過、濃縮させ、カラム・クロマトグラフィを利用し、中間体 8 を黄色固体で得た (13.7 g、収率 85%)。

【0131】

中間体 6 の合成方法において、中間体 8 (12.1 g、0.015 mmol) を使用した他は同様の方法で、中間体 9 を合成した (6.2 g、収率 51%)

【0132】

化合物 11 の合成方法において、中間体 9 (8.1 g、10.0 mmol) と 2-プロモナフタレン (3.1 g、15.0 mmol) とを使用した他は同様の方法で、化合物 56 を合成した (6.8 g、収率 73%)。化合物の構造は、HR-MS と NMR とを利用して確認した。

【0133】

計算値；930.3974、実測値；930.3979

$^1\text{H-NMR}$ 、400 MHz、 CD_2Cl_2 ：7.98 - 6.69 (m、44 H)

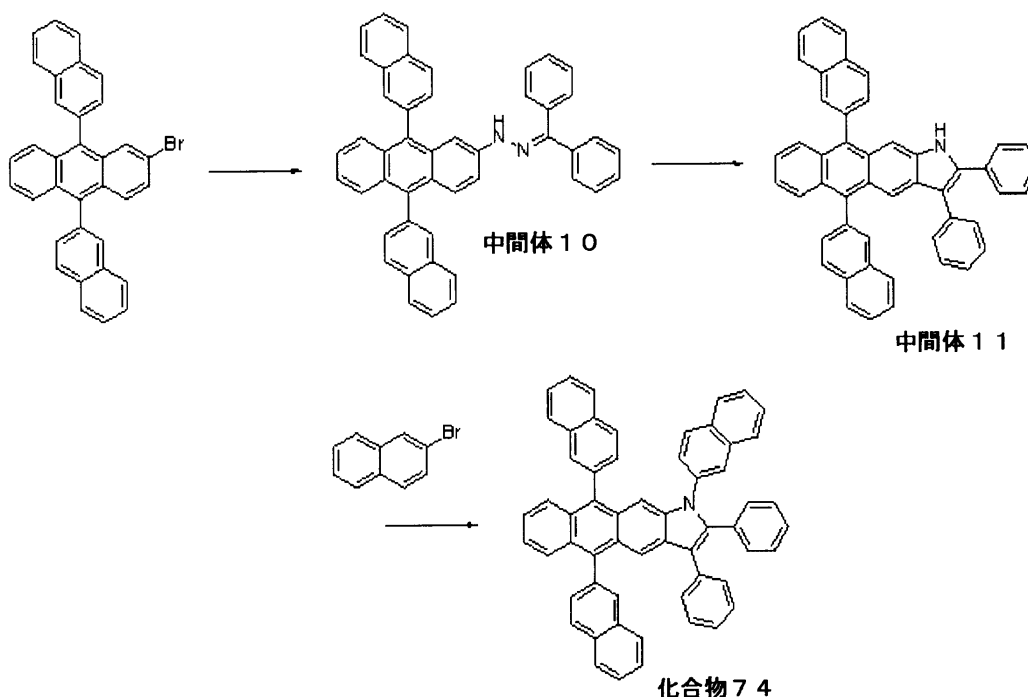
$^{13}\text{C-NMR}$ ：140.1、140.0、139.1、138.9、138.5、137.4、137.1、136.3、135.2、135.1、134.7、134.4、133.8、133.4、132.9、132.6、131.8、131.0、130.6、130.0、129.6、129.0、128.6、128.4、128.2、128.0、127.2、127.0、126.3、125.5、125.1、124.8、124.5、124.3、123.9、123.3、122.8、122.2、121.9、121.1、120.6、120.1、119.6、118.5、118.3、116.5、115.4

【0134】

(合成例：化合物 74 の合成)

【0135】

【化21】



【0136】

10

20

30

40

50

中間体 3 の合成方法において、2 - ブロモ - 9 , 9 ' - ジ - 2 - ナフチルアントラセン 51.0 g (100.0 mmol) を使用した他は同様の方法で、中間体 10 を合成した (46.9 g、収率 75%)。

【 0137 】

中間体 6 の合成方法において、中間体 10 (31.2 g、50.0 mmol) を使用した他は同様の方法で、中間体 11 を合成した (16.5 g、収率 54%)。

【 0138 】

化合物 11 の合成方法において、中間体 11 (12.4 g、20.0 mmol) と 2 - ブロモナフタレン (6.2 g、30.0 mmol) とを使用した他は同様の方法で、化合物 74 を合成した (9.0 g、収率 60%)。化合物の構造は、HR - MS と NMR とを利用して確認した。

10

【 0139 】

計算値 ; 747.2926、実測値 ; 747.2915

¹H - NMR、400 MHz、CD₂Cl₂ : 7.90 - 7.02 (m、37 H)

¹³C - NMR : 140.4、140.2、139.7、138.9、138.3、137.6、137.5、137.3、135.2、135.1、134.7、134.4、133.7、133.3、132.9、132.3、131.8、131.5、130.7、130.0、129.3、129.0、128.6、128.4、128.2、128.0、127.6、127.0、126.3、125.5、125.1、124.8、124.5、124.3、123.9、122.8、122.2、121.9、120.6、119.6、118.5、118.3

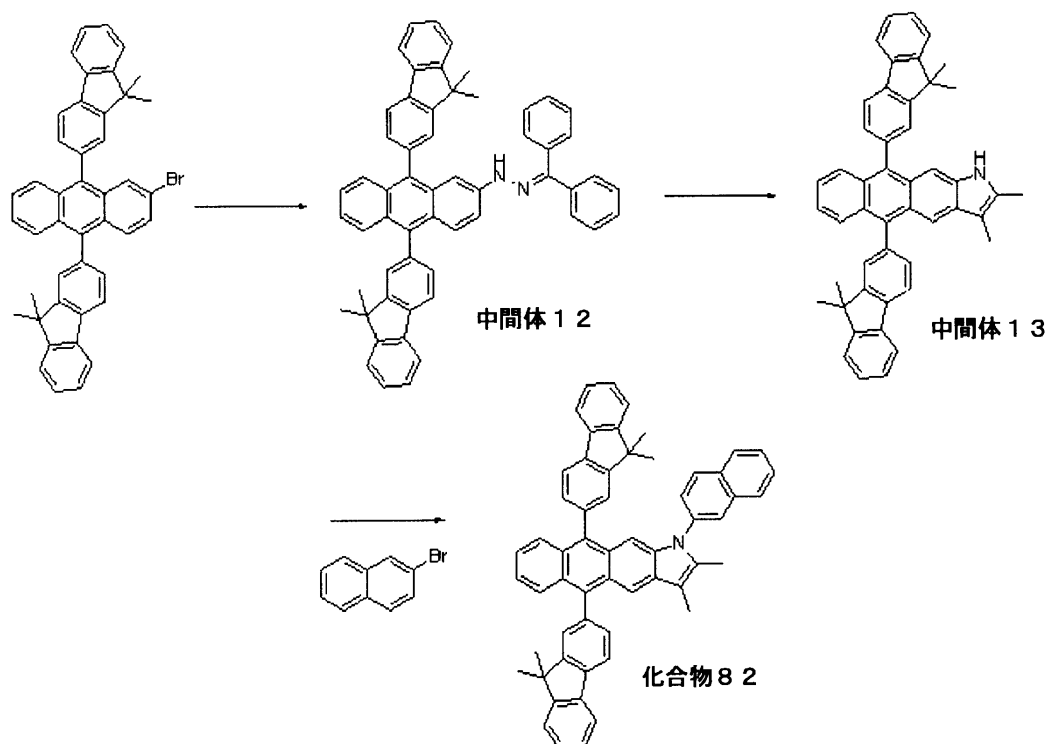
20

【 0140 】

(合成例 : 化合物 82 の合成)

【 0141 】

【 化 22 】



30

40

【 0142 】

中間体 3 の合成方法において、2 - ブロモ - 9 , 9 ' - ジ - 9 , 9 - ジメチルフルオレニルアントラセン (64.1 g、100.0 mmol) を使用した他は同様の方法で、中間体 12 を合成した (59.0 g、収率 78%)。

50

【0143】

中間体4の合成方法において、中間体12(53.0g、70.0mmol)を使用した他は同様の方法で、中間体13を合成した(26.5g、収率60%)。

【0144】

化合物74の合成方法において、中間体13(12.6g、20.0mmol)を使用した他は同様の方法で、化合物82(9.9g、収率66%)を合成した。化合物の構造は、HR-MSとNMRとを利用して確認した。

【0145】

計算値；755.3552、実測値；755.3545

¹H-NMR、400MHz、CD₂Cl₂：7.90-7.02(m、37H)、
2.43(s、3H)、2.32(s、3H)、1.32(s、6H)、1.28(s、6H)

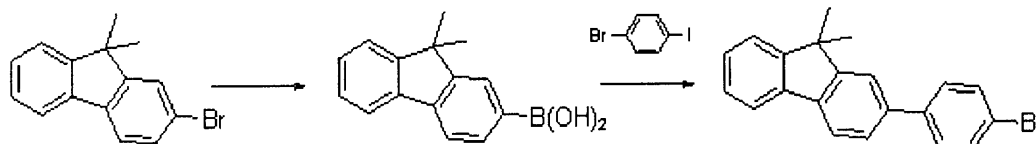
¹³C-NMR：141.4、141.2、140.5、140.0、139.7、138.6、138.3、137.6、137.3、136.5、136.1、135.2、135.1、134.7、134.4、133.7、133.3、132.9、132.3、131.8、131.5、130.7、130.0、129.3、129.0、128.6、128.4、128.2、128.0、127.6、127.0、126.6、125.5、125.2、124.8、124.6、124.4、123.2、122.2、120.6、119.6、118.5、26.5、26.3、18.4、18.2、13.2、13.1

【0146】

(合成例：化合物29の合成)

【0147】

【化23】



中間体14

中間体15

【0148】

2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレン27.3g(100.0mmol)をテトラヒドロフラン(THF、以下同じ)200mLに溶かし、-78に冷却させた後、ブチリチウム(ヘキサン中で2.5M、44mL、110mmol)を、窒素雰囲気下で徐々に滴加した。30分間-78を維持した後、-30まで反応温度を引き上げ、再び-78まで冷却させた後、ホウ酸トリメチル(16.8mL、150mmol)を徐々に滴加した。滴加後、室温まで温度を引き上げ、2時間維持した。反応混合物に、1NのHCl水溶液(50mL)を徐々に加えて30分間維持した。さらに水100mLを加え、酢酸エチル200mLで二回抽出した。有機膜を乾燥、濾過、濃縮させ、カラム・クロマトグラフィを利用し、中間体14を白色固体で得た(16.4g、収率69%)。

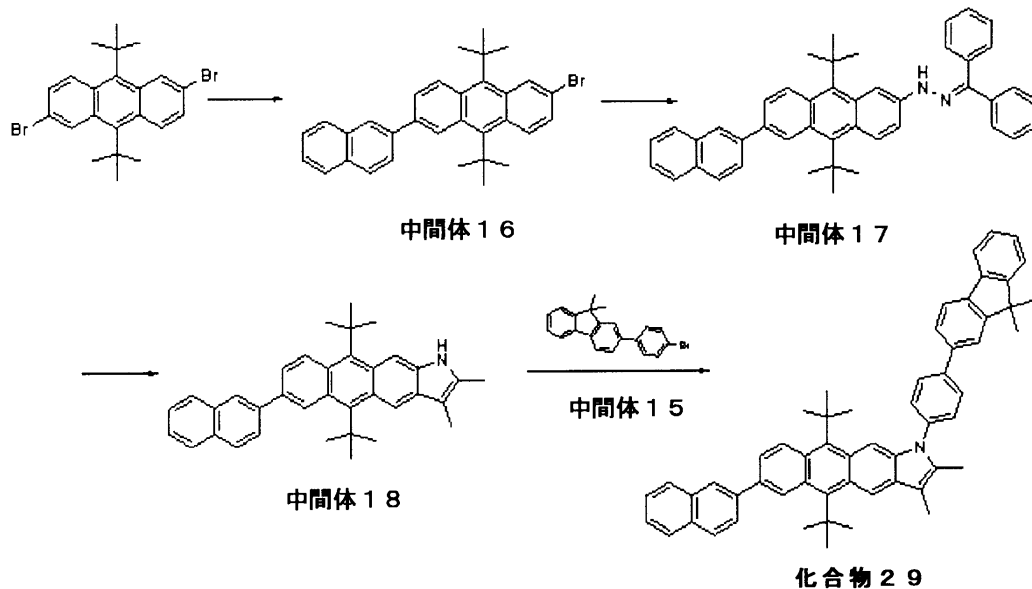
【0149】

このように得られた中間体14(11.9g、50.0mmol)、ブロモヨードベンゼン(28.3g、100.0mmol)、Pd(PPh₃)₄(3.5g、3.0mmol)、NaOH(8.0g、200mmol)の混合物に、THFを150mLと水を50mLとを加え、70で12時間加熱した。反応混合物を室温に冷やし、水100mLを加えて塩化メチレン200mLで二回抽出した。有機膜を乾燥、濾過、濃縮させ、カラム・クロマトグラフィを利用し、中間体15を白色固体で得た(11.4g、収率64

%)。

【0150】

【化24】



10

20

【0151】

2,6-ジブロモ-9,9'-ジ-t-ブチルアントラセン(44.8g、100.0mmol)、2-ナフチルボロン酸(3.4g、20mmol)、Pd(PPh₃)₄(1.2g、1.0mmol)、NaOH(3.2g、80mmol)の混合物に、THFを150mLと水を50mLとを加え、70で12時間加熱した。反応混合物を室温に冷やし、水100mLを加えて塩化メチレン200mLで二回抽出した。有機膜を乾燥、濾過、濃縮させ、カラム・クロマトグラフィ及び再結晶を利用し、反応していない出発物質2,6-ジブロモ-9,9'-ジ-t-ブチルアントラセン(22.4g、50.0mmol)を回収し、中間体16を薄黄色固体で得た(6.1g、収率61%)。

【0152】

中間体3の合成方法において、中間体16(5.9g、12.0mmol)を使用した他は同様の方法で、中間体17を得た(6.2g、収率84%)。

【0153】

中間体4の合成方法において、中間体17(5.5g、9.0mmol)を使用した他は同様の方法で、中間体18を合成した(2.9g、収率67%)。

【0154】

化合物11の合成方法において、中間体18(2.9g、6.0mmol)と中間体15(3.1g、9.0mmol)とを使用した他は同様の方法で、化合物29を得た(3.2g、収率70%)。化合物の構造は、HR-MSとNMRとを利用して確認した。

【0155】

計算値；751.4178、実測値；751.4169

¹H-NMR、400MHz、CD₂Cl₂：8.02-7.02(m、23H)、2.43(s、3H)、2.32(s、3H)、1.62(s、6H)、1.47(s、9H)、1.45(s、9H)

¹³C-NMR：140.5、140.1、139.4、138.6、138.4、137.6、137.0、136.7、136.2、135.2、135.1、134.8、134.4、133.7、133.3、132.9、132.3、131.8、131.5、130.3、130.0、129.3、129.0、128.6、128.4、128.2、128.0、127.6、127.0、126.8、125.6、125.2、124.9、124.6、124.4、122.2、120.6、119.6、118

30

40

50

. 5、26.6、26.3、18.4、18.2、13.2、13.1

【0156】

(実施例1)

アノードは、コーニング15 cm² (1,200) ITOガラス基板を50mm×50mm×0.7mmサイズに切り、イソプロピルアルコールと純水とを利用し、それぞれ5分間超音波洗浄した後、30分間紫外線を照射してオゾンに露出させて洗浄して作製し、真空蒸着装置にこのガラス基板を設置した。

【0157】

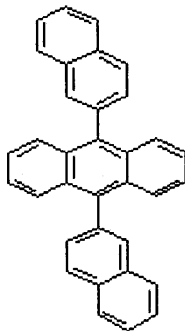
上記ガラス基板上部に、まず正孔注入層として、既知の物質である2-TNATAを真空蒸着して600 厚に形成した後、正孔輸送性化合物として既知の物質である4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPB)を300 10
厚に真空蒸着して正孔輸送層を形成した。

【0158】

上記正孔輸送層の上部に、既知の青色蛍光ホストである9,10-ジ-ナフタレン-2-イル-アントラセン(DNA)と、青色ドーパントとしての本実施例の化合物11を質量比98:2で同時蒸着し、300 厚に発光層を形成した。

【0159】

【化25】



DNA

【0160】

次に、上記発光層の上部に、電子輸送層としてAlq3を300 厚に蒸着した後、この電子輸送層の上部に、ハロゲン化アルカリ金属であるLiFを電子注入層として10 厚に蒸着した。次いで、Alを3,000 厚に真空蒸着し、LiF/Al電極(カソード電極)を形成することによって、有機発光素子を製造した。

【0161】

(実施例2)

発光層の形成時に、上記化合物11の代わりに、化合物29を利用したことを除いては、実施例1と同様に、有機発光素子を製作した。

【0162】

(実施例3)

発光層の形成時に、上記化合物11の代わりに、化合物43を利用したことを除いては、実施例1と同様に、有機発光素子を製作した。

【0163】

(実施例4)

発光層の形成時に、上記化合物11の代わりに、化合物56を利用したことを除いては、実施例1と同様に、有機発光素子を製作した。

【0164】

(実施例5)

発光層の形成時に、上記化合物11の代わりに、化合物74を利用したことを除いては、実施例1と同様に、有機発光素子を製作した。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 5 】

(実施例 6)

発光層の形成時に、上記化合物 11 の代わりに、化合物 82 を利用したことを除いては、実施例 1 と同様に、有機発光素子を製作した。

【 0 1 6 6 】

(実施例 7)

電子輸送層の形成時に、A1q3 の代わりに、本実施例の化合物 82 を利用したことを除いては、実施例 1 と同様に、有機発光素子を製作した。

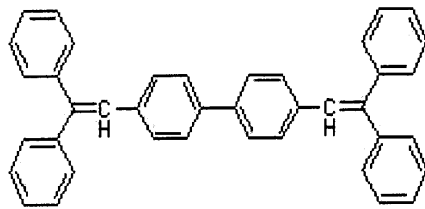
【 0 1 6 7 】

(比較例 1)

発光層の形成時に、上記化合物 11 の代わりに、既知の青色ドーパントである 1,4-ビス-(2,2-ジフェニルビニル)ピフェニル(DPVBi)を利用したことを除いては、実施例 1 と同様に、有機発光素子を製作した。

【 0 1 6 8 】

【化 2 6】



DPVBi

【 0 1 6 9 】

本実施例 1 ないし 7 による化学式 1 の構造を有する化合物を、発光層または電子輸送層の材料として有機発光素子に使用したものは、いずれも既知の物質である DPVBi と比較し、駆動電圧が 1 V 以上低くなり、効率が大幅に向上した優秀な I-V-L 特性を示した。特に、寿命改善効果にすぐれ、実施例 1 ないし 7 の場合、比較例 1 に比べて、寿命が 100% 以上向上するという結果を示した。結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 7 0 】

【表 1】

	発光層材料または電子輸送層材料	駆動電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	効率 (cd/A)	発光色	半減寿命 (hr@100mA/cm ²)
実施例 1	化合物 11	6.27	50	2,850	5.70	青色	238hr
実施例 2	化合物 29	6.13	50	3,045	6.09	青色	241hr
実施例 3	化合物 43	6.30	50	2,910	5.82	青色	268hr
実施例 4	化合物 56	6.41	50	3,520	7.04	青緑色	275hr
実施例 5	化合物 74	6.33	50	3,372	6.74	青緑色	288hr
実施例 6	化合物 82	6.14	50	3,070	6.14	青色	283hr
実施例 7	化合物 82	5.75	50	3,470	6.94	青色	345hr
比較例 1	DPVBi	7.85	50	1,560	3.12	青色	113hr

【 0 1 7 1 】

本発明について、上記合成例及び実施例を参考にして説明したが、それらは例示的なものに過ぎず、本発明に属する技術分野の当業者であるならば、それらから多様な変形及び均等な他実施例が可能であるという点を理解することが可能であろう。よって、本発明の真の技術的保護範囲は、特許請求の範囲の技術的思想によって決まる。

【図 1】

第2電極
電子注入層
電子輸送層
発光層
正孔輸送層
正孔注入層
第1電極

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
 C 0 9 K 11/06 6 4 5
 C 0 7 D 209/88
- (74)代理人 100095500
 弁理士 伊藤 正和
- (72)発明者 郭 允 鉉
 大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山2 4 三星モバイルディスプレイ株式會社内
- (72)発明者 黄 哲 煥
 大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山2 4 三星モバイルディスプレイ株式會社内
- (72)発明者 金 榮 國
 大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山2 4 三星モバイルディスプレイ株式會社内
- (72)発明者 鄭 惠 珍
 大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山2 4 三星モバイルディスプレイ株式會社内
- (72)発明者 李 鍾 赫
 大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山2 4 三星モバイルディスプレイ株式會社内
- (72)発明者 林 珍 娛
 大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山2 4 三星モバイルディスプレイ株式會社内

審査官 小川 由美

- (56)参考文献 特開平04 - 031868 (JP, A)
 特開平04 - 016853 (JP, A)
 特開平04 - 016851 (JP, A)
 特開2010 - 034450 (JP, A)
 特開2010 - 073987 (JP, A)
 特開2010 - 087408 (JP, A)
 特開2010 - 219302 (JP, A)
 特開2010 - 225861 (JP, A)
 特表2012 - 510988 (JP, A)
 特表2012 - 520872 (JP, A)
 特開2011 - 037854 (JP, A)
 特開2011 - 037831 (JP, A)
 Chemische Berichte, 1965年 9月 1日, 98(9), 2814-2821
 Chemische Berichte, 1967年 8月 1日, 100(8), 2649-2654
 Chemische Berichte, 1965年 2月 1日, 98(2), 588-592
 Chemische Berichte, 1963年 3月 1日, 96(3), 699-706
 Journal of Molecular Structure, 1996年 1月 1日, 375(1), 117-126
 Zeitschrift Fur Analytische Chemie, 1973年 1月 1日, 263(1), 19-23
 Journal of Heterocyclic Chemistry, 1984年, 21(2), 273-282
 Journal of the American Chemical Society, 2001年, 123(48), 11940-11944

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 7 D 2 0 9 / 5 8
 C 0 7 D 2 0 9 / 8 8
 C 0 9 K 1 1 / 0 6
 C A p l u s (S T N)
 R E G I S T R Y (S T N)