

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7635486号
(P7635486)

(45)発行日 令和7年2月26日(2025.2.26)

(24)登録日 令和7年2月17日(2025.2.17)

(51)国際特許分類	F I		
H 1 0 K 50/12 (2023.01)	H 1 0 K	50/12	
H 1 0 K 85/60 (2023.01)	H 1 0 K	85/60	
C 0 9 K 11/06 (2006.01)	C 0 9 K	11/06	6 9 0
C 0 7 D 487/04 (2006.01)	C 0 7 D	487/04	1 3 7
C 0 7 D 407/14 (2006.01)	C 0 7 D	407/14	
請求項の数 6 (全49頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2023-537336(P2023-537336)	(73)特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥンボ-グ, ヨイ-デロ 128
(86)(22)出願日	令和4年4月29日(2022.4.29)	(74)代理人	110000877 弁理士法人 R Y U K A 国際特許事務所
(65)公表番号	特表2024-500434(P2024-500434 A)	(72)発明者	スー、サン ドック 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥンボ-グ, ヨイ-デロ 128 エルジー・ケム・リミテッド内
(43)公表日	令和6年1月9日(2024.1.9)	(72)発明者	ジュン、ミン ウー 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥンボ-グ, ヨイ-デロ 128 エルジー・ケム・リミテッド内
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/095093	(72)発明者	リー、ジュンハ 最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2022/235144		
(87)国際公開日	令和4年11月10日(2022.11.10)		
審査請求日	令和5年6月20日(2023.6.20)		
(31)優先権主張番号	10-2021-0059360		
(32)優先日	令和3年5月7日(2021.5.7)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		

(54)【発明の名称】 有機発光素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極；

負極；および

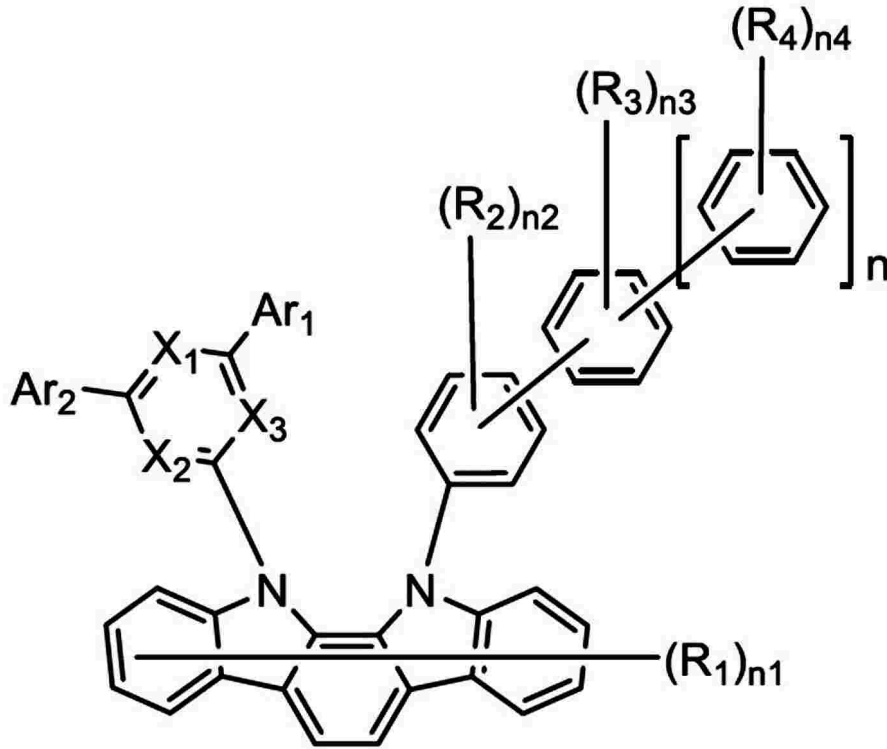
前記正極と負極との間の発光層を含み、

前記発光層は、下記化学式1で表される化合物および下記化学式2で表される化合物の有機アロイを含み、

前記有機アロイは、2以上の単一有機化合物の前処理によって単一有機化合物の間に化学的相互作用を有する結果物である、有機発光素子：

[化学式1]

【化 1】



10

20

前記化学式 1 中、

X_1 、 X_2 および X_3 はそれぞれ N であり、

Ar_1 および Ar_2 はそれぞれ独立して、非置換であるか重水素で置換されたフェニルまたは非置換であるか重水素で置換されたピフェニリルであり、

R_1 は、水素；または重水素であり、

$R_2 \sim R_4$ はそれぞれ独立して、水素または重水素であり、

n は 0 または 1 であり、

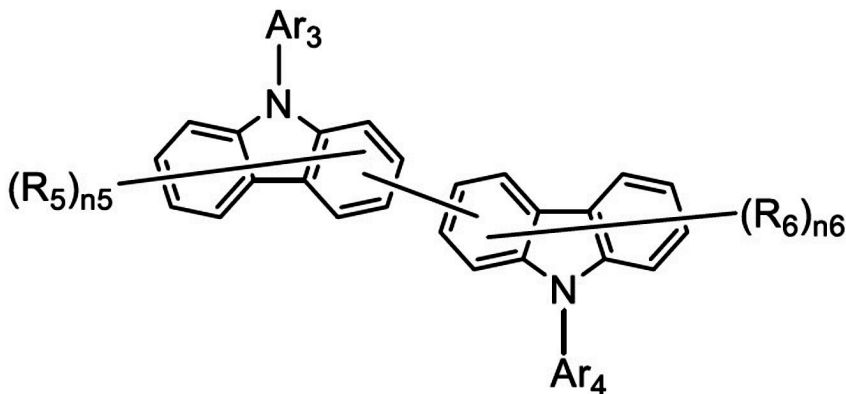
n_1 は 1 ~ 10 の整数であり、

n_2 は 1 ~ 4 の整数であり、

n_3 および n_4 はそれぞれ独立して、1 ~ 5 の整数であり、

[化学式 2]

【化 2】



40

前記化学式 2 中、

Ar_3 および Ar_4 はそれぞれ独立して、フェニル、ピフェニリル、ナフチル、ジメチルフルオレニル、ジベンゾフラニル、またはジベンゾチオフェニルであり、

前記フェニル、ピフェニリル、ナフチル、ジメチルフルオレニル、ジベンゾフラニル、

50

またはジベンゾチオフェニルは、非置換であるか、重水素で置換され、

R_5 および R_6 はそれぞれ独立して、水素、重水素、または、フェニルであり、
前記フェニルは非置換であるか 1 ~ 5 個の重水素で置換され、

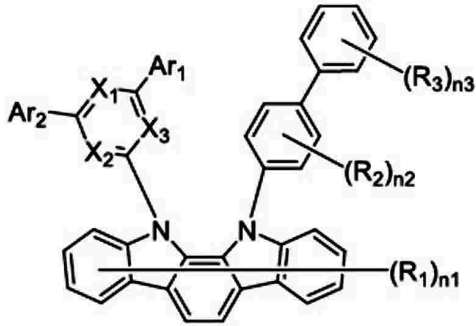
Ar_3 および Ar_4 のうち少なくとも 1 つは、1 個以上の重水素で置換されるか、 R_5 および R_6 のうち少なくとも 1 つは重水素であり、

n_5 および n_6 はそれぞれ独立して、1 ~ 7 の整数である。

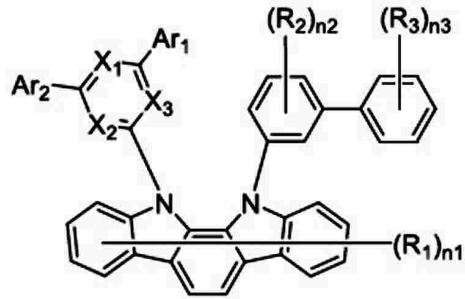
【請求項 2】

化学式 1 で表される化合物は、下記の化学式 1 - 1 ~ 化学式 1 - 6 のいずれか 1 つで表される、請求項 1 に記載の有機発光素子：

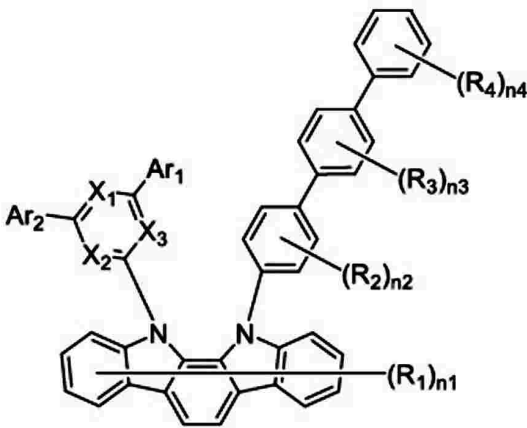
【化 3】



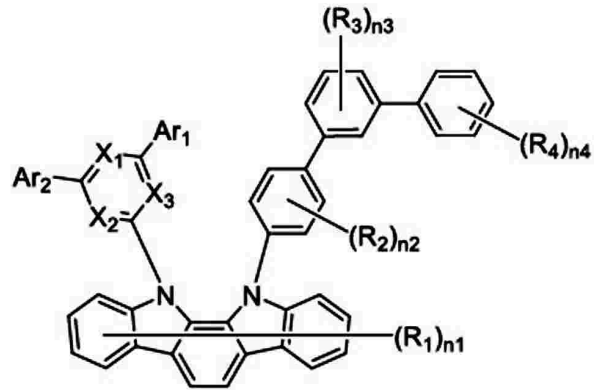
1-1



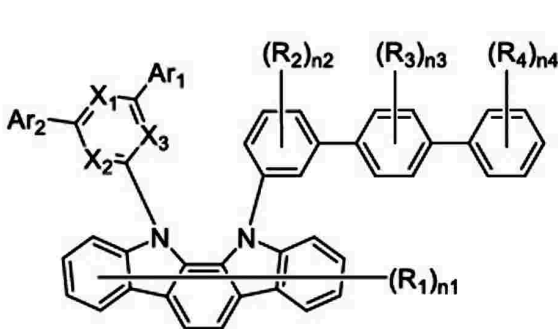
1-2



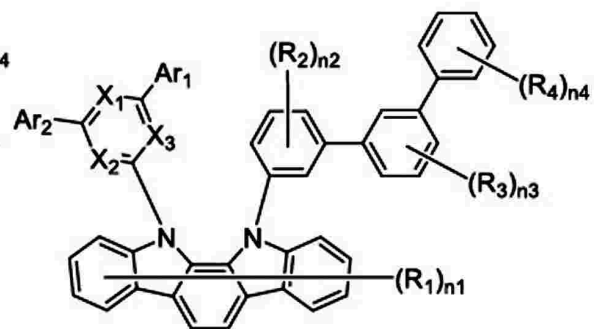
1-3



1-4



1-5



1-6

前記化学式 1 - 1 ~ 化学式 1 - 6 中、

X_1 、 X_2 、 X_3 、 Ar_1 、 Ar_2 、 R_1 ~ R_4 、および n_1 ~ n_4 は、請求項 1 で定義した通りである。

10

20

30

40

50

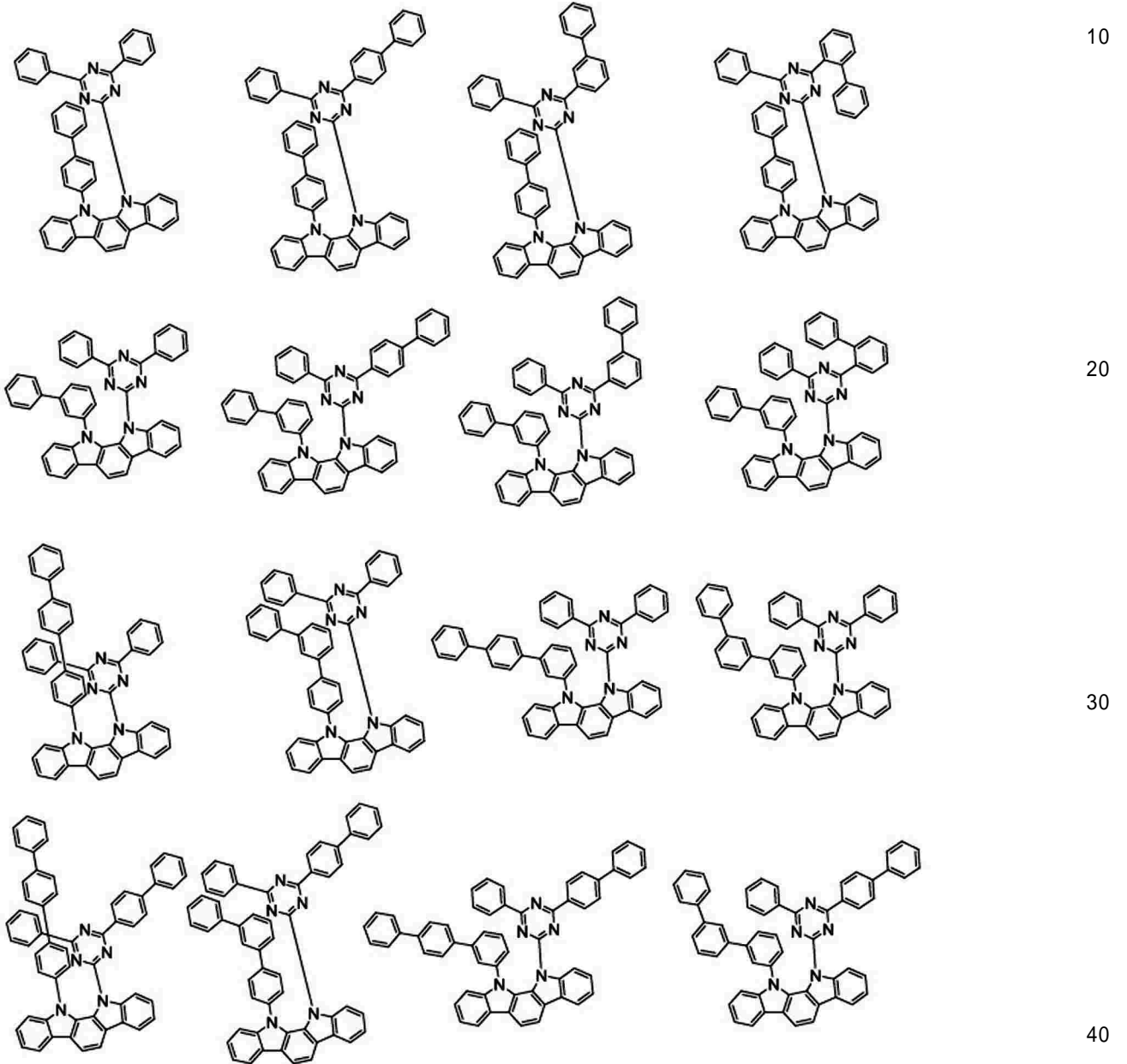
【請求項 3】

Ar_1 および Ar_2 はそれぞれ独立して、フェニル、ピフェニリル、5 個の重水素で置換されたフェニル、5 個の重水素で置換されたピフェニリル、または、9 個の重水素で置換されたピフェニリルである、請求項 1 に記載の有機発光素子。

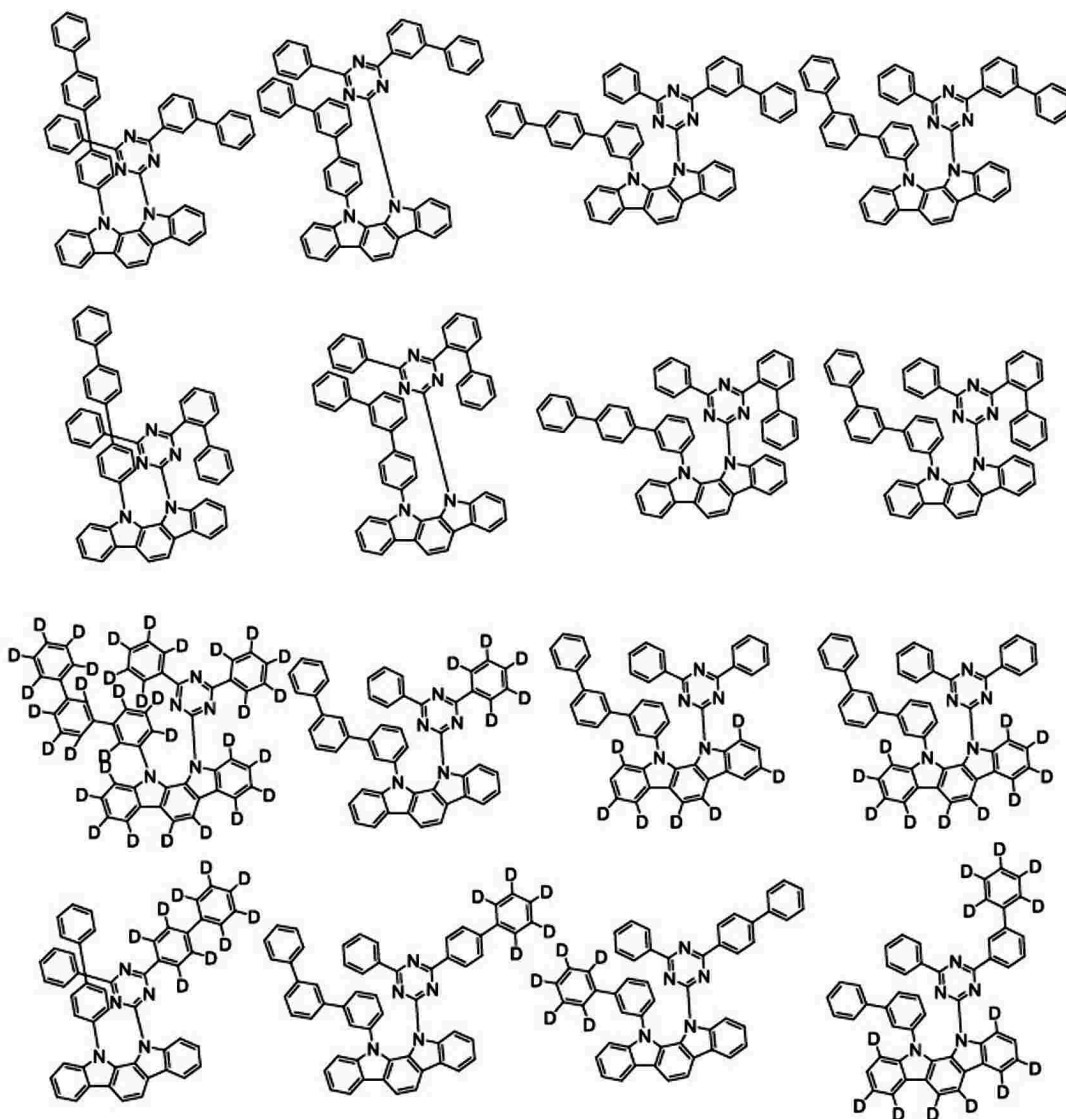
【請求項 4】

前記化学式 1 で表される化合物は、下記で構成される群より選択されるいずれか 1 つである、請求項 1 に記載の有機発光素子：

【化 4】



【化 5】



10

20

30

【請求項 5】

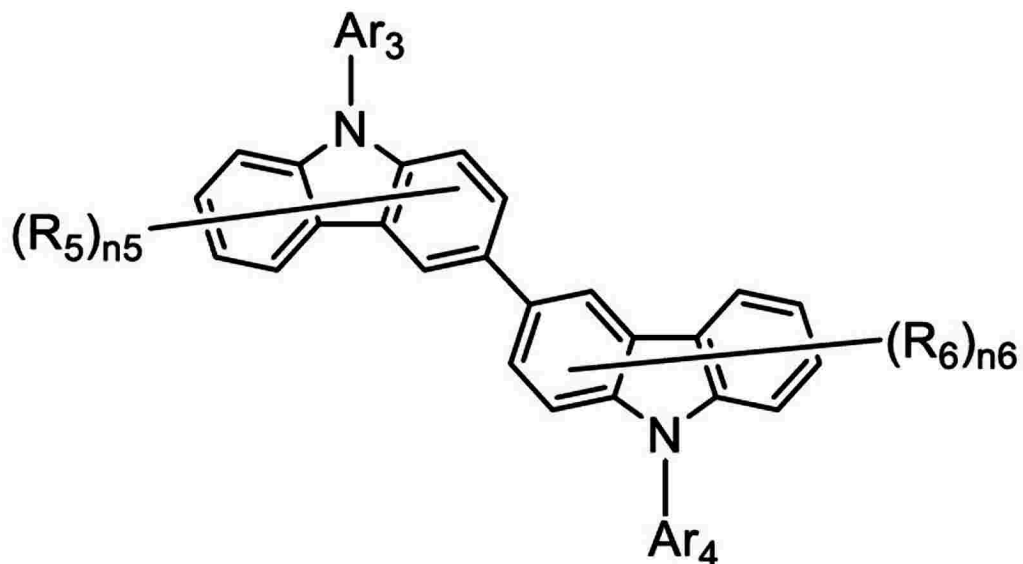
化学式 2 で表される化合物は、下記化学式 2 - 1 で表される、請求項 1 に記載の有機発光素子：

[化学式 2 - 1]

40

50

【化 6】



10

前記化学式 2 - 1 中、

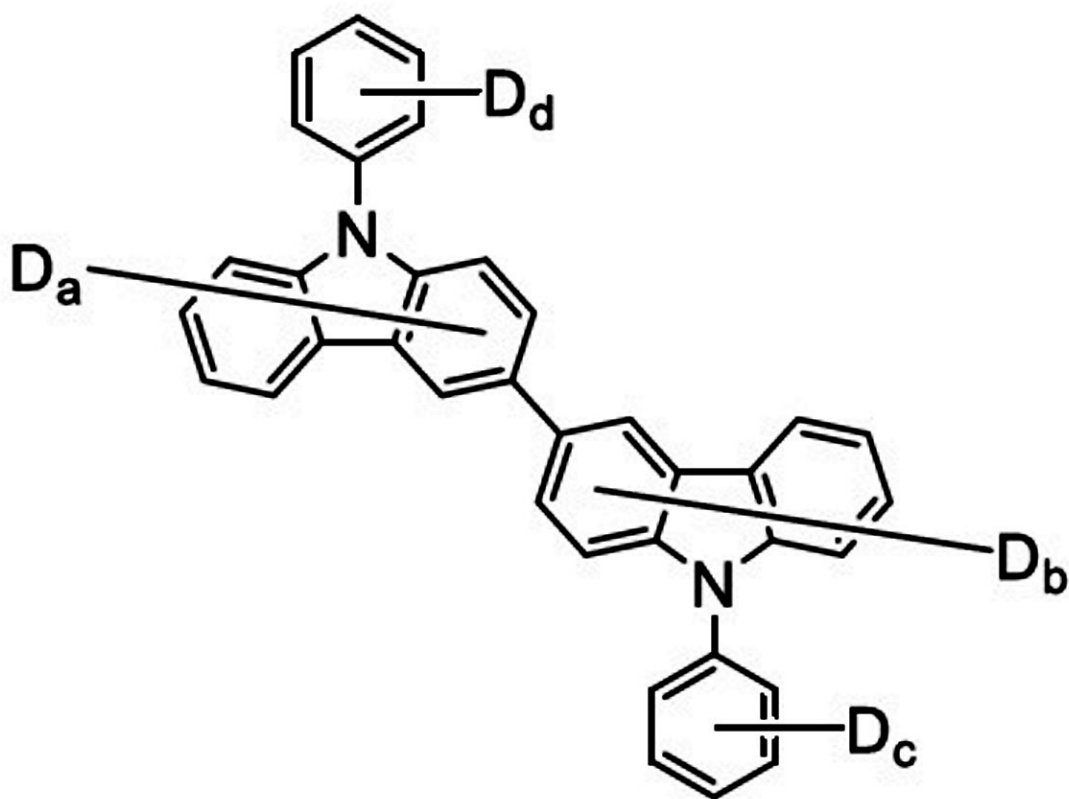
 Ar_3 、 Ar_4 、 R_5 、 R_6 、 n_5 、および n_6 は、請求項 1 で定義した通りである。

20

【請求項 6】

前記化学式 2 で表される化合物は、下記で構成される群より選択されるいずれか 1 つである、請求項 1 に記載の有機発光素子：

【化 7】



30

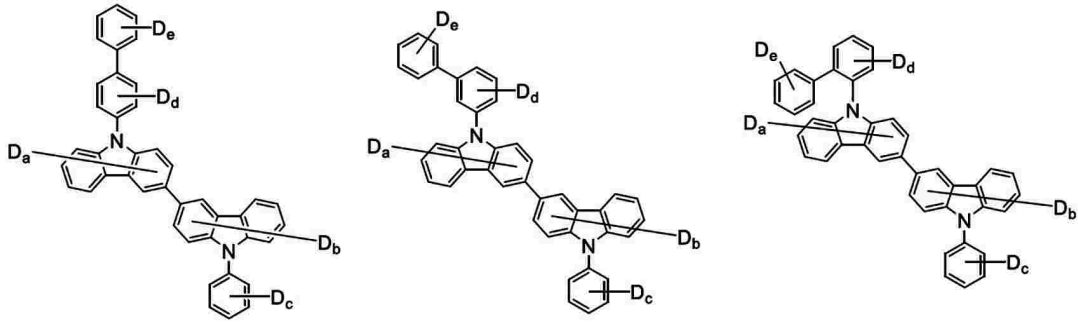
40

前記化合物中、

 $a + b + c + d$ は 1 ~ 24 であり、

50

【化 8】

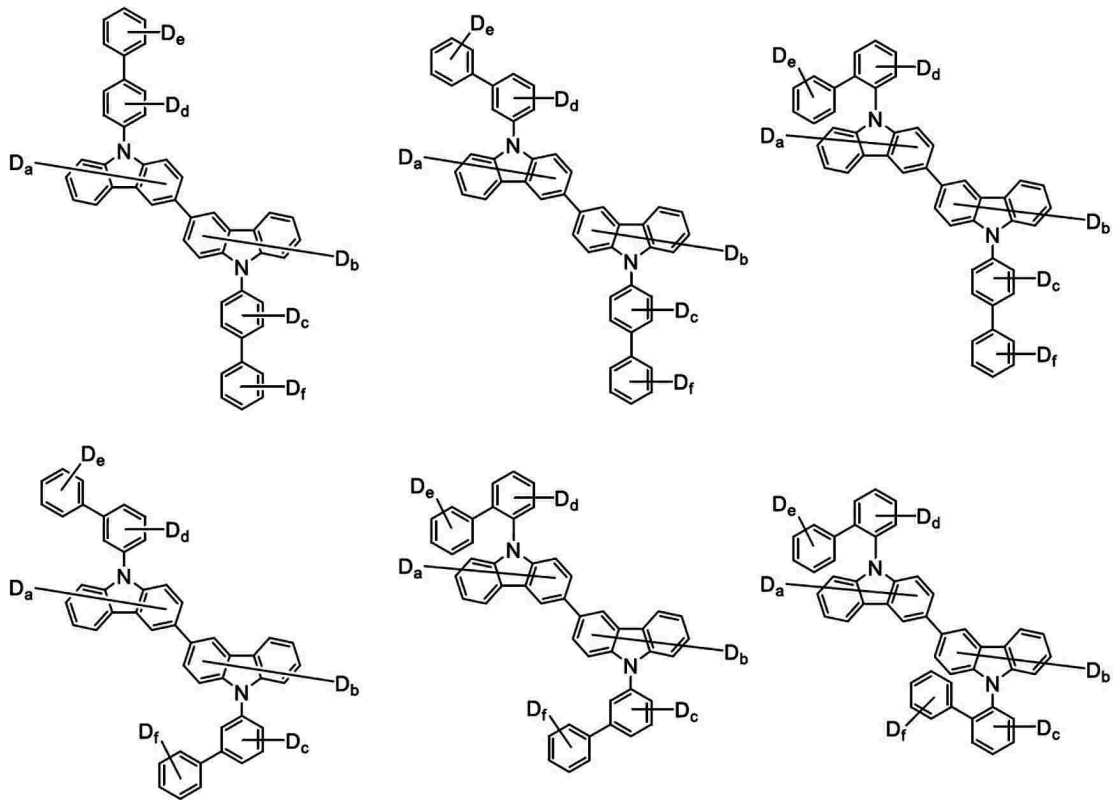


10

前記群中、

 $a + b + c + d + e$ は 1 ~ 28 であり、

【化 9】



20

30

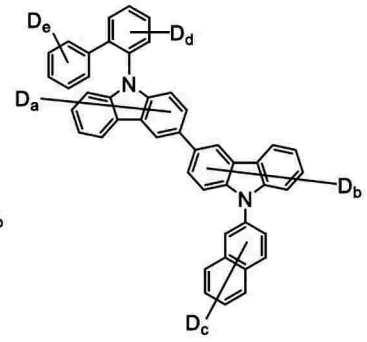
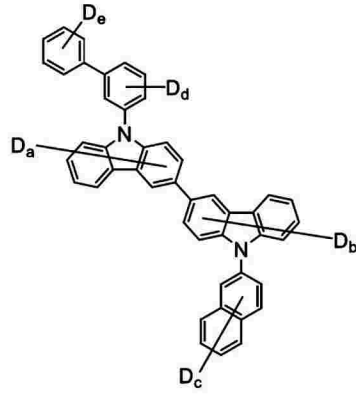
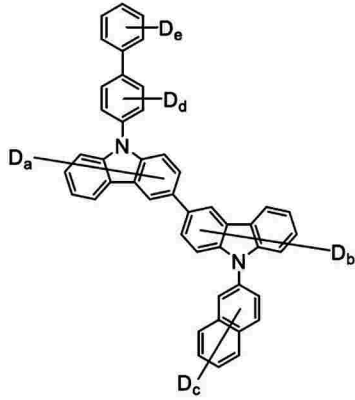
前記群中、

 $a + b + c + d + e + f$ は 1 ~ 32 であり、

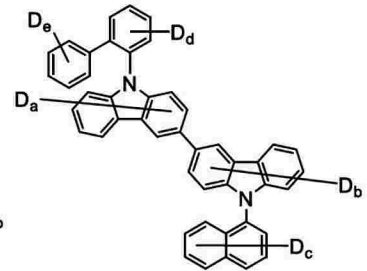
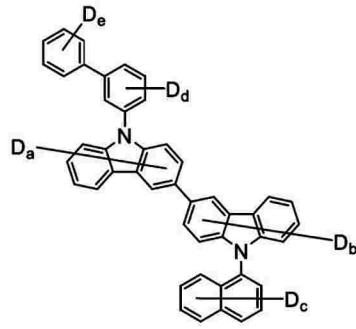
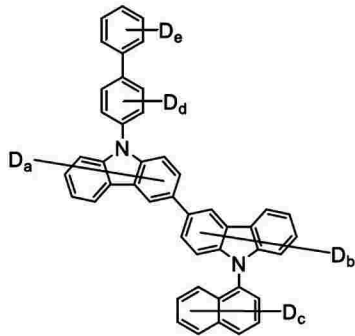
40

50

【化 1 0】



10



20

前記群中、

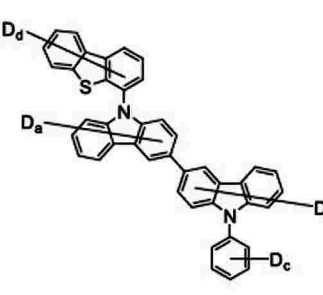
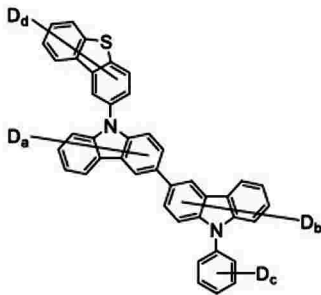
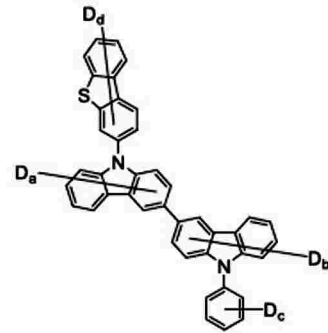
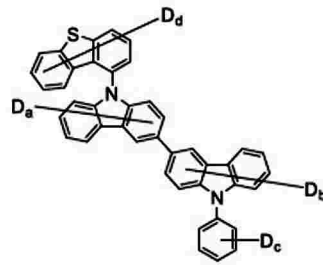
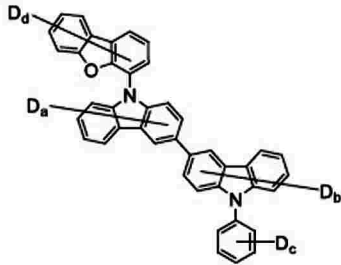
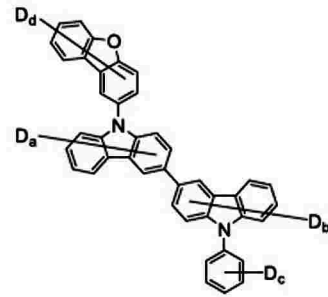
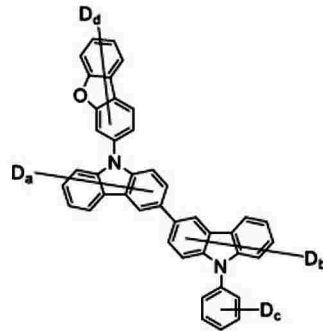
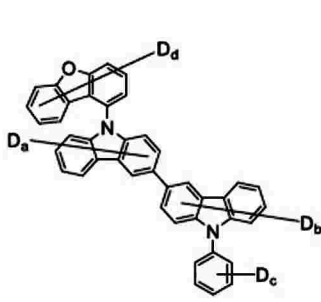
a + b + c + d + e は 1 ~ 30 であり、

30

40

50

【化 1 1】



前記群中、

a + b + c + d は 1 ~ 26 であり、

10

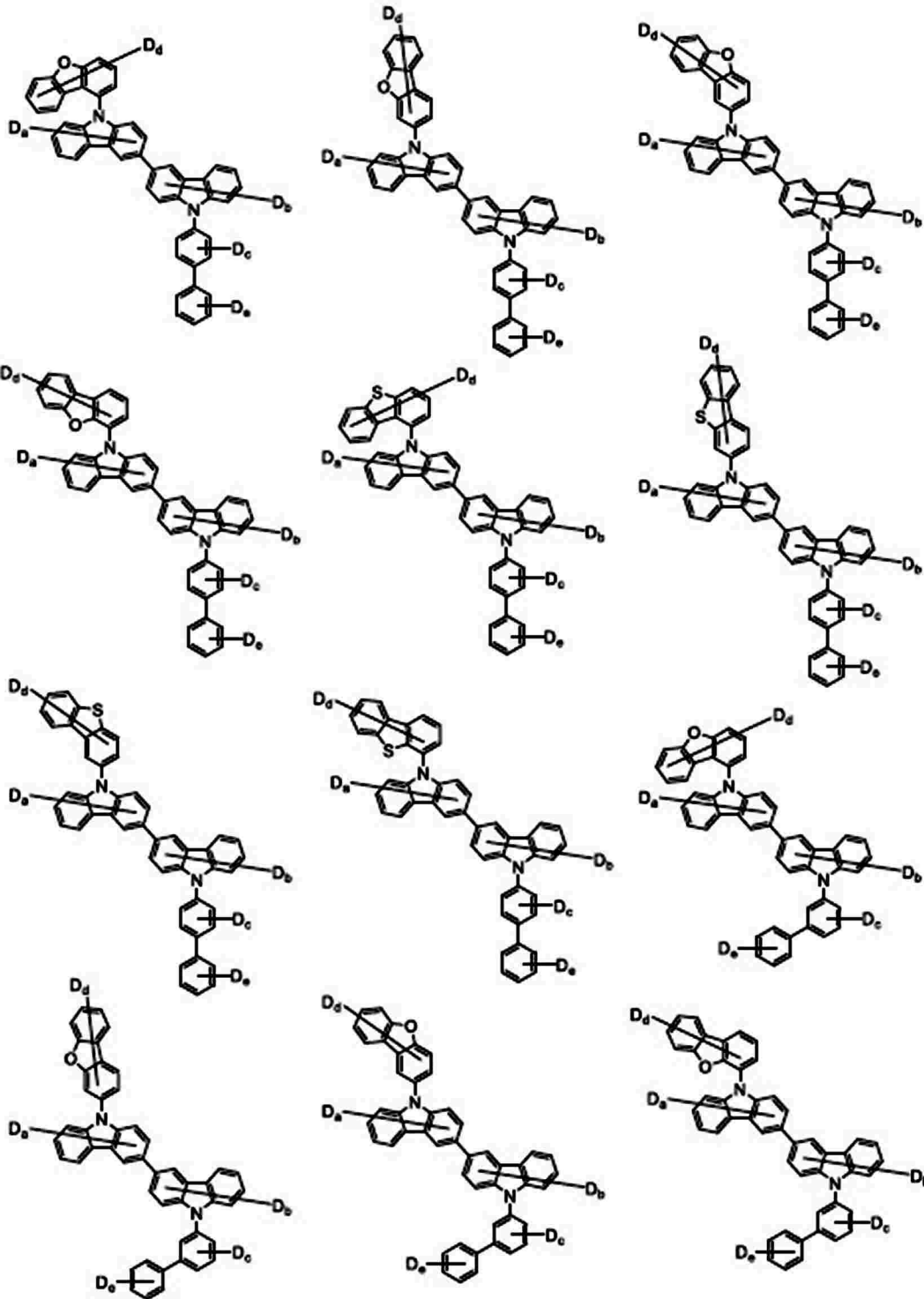
20

30

40

50

【化 1 2】



10

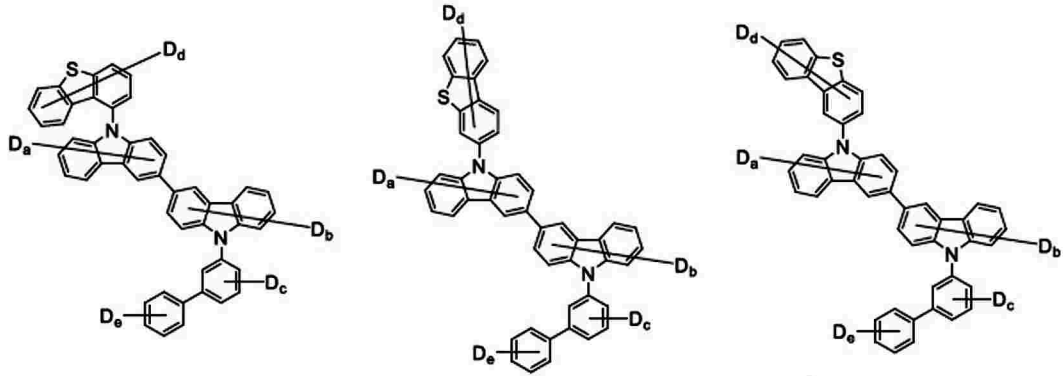
20

30

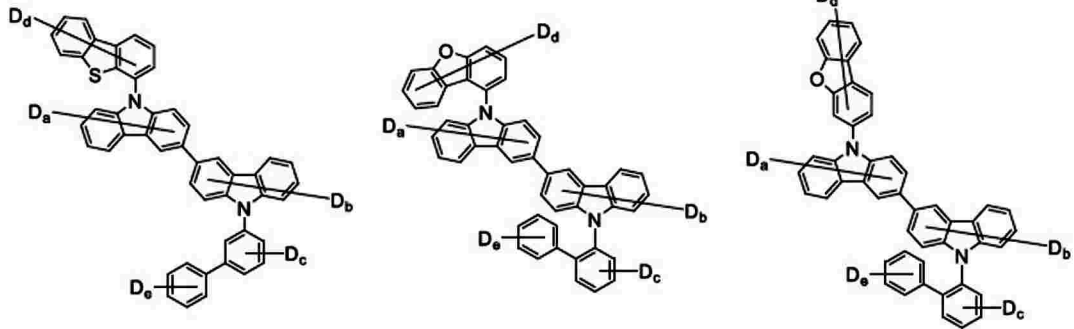
40

50

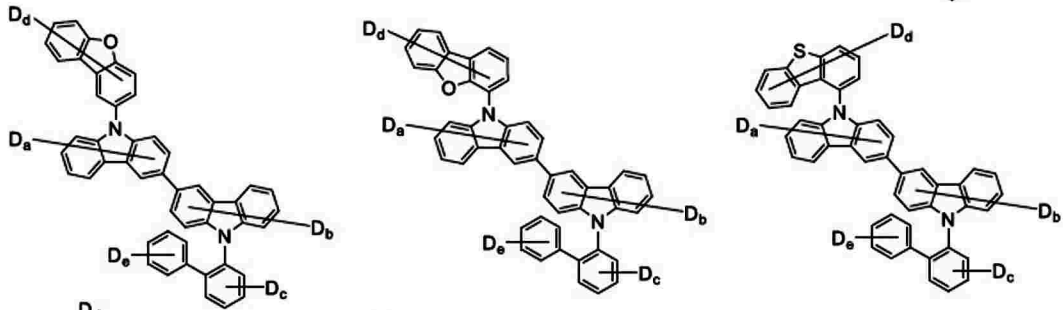
【化 1 3】



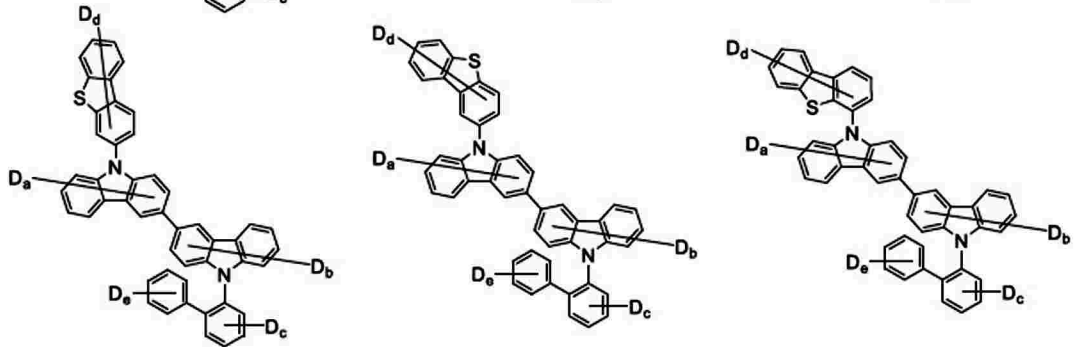
10



20



30



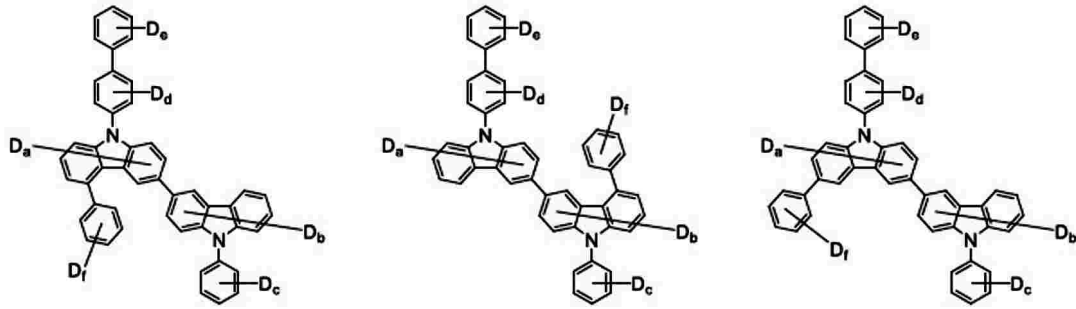
40

前記群中、

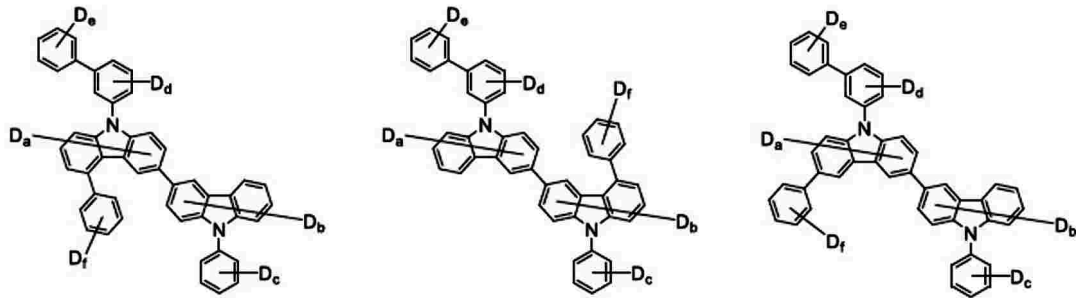
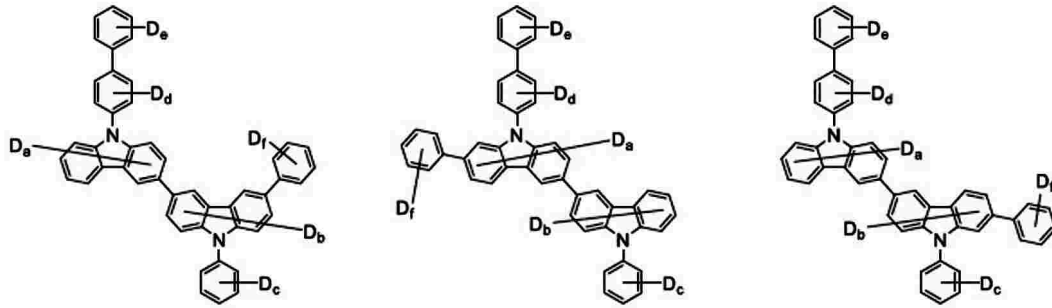
a + b + c + d + e は 1 ~ 30 であり、

50

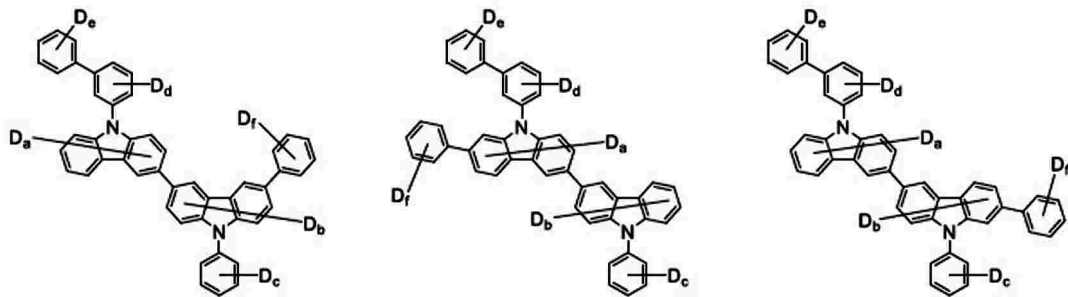
【化 1 4】



10



20

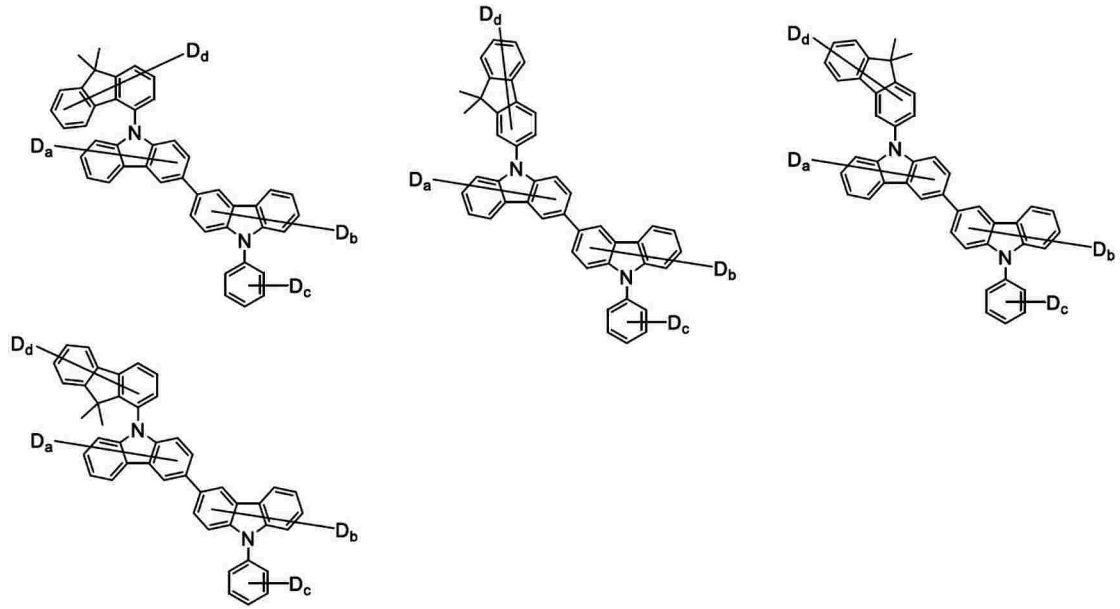


30

前記群中、
 $a + b + c + d + e + f$ は 1 ~ 32 であり、

40

【化 1 5】



10

前記群中、

 $a + b + c + d$ は 1 ~ 3 2 であり、

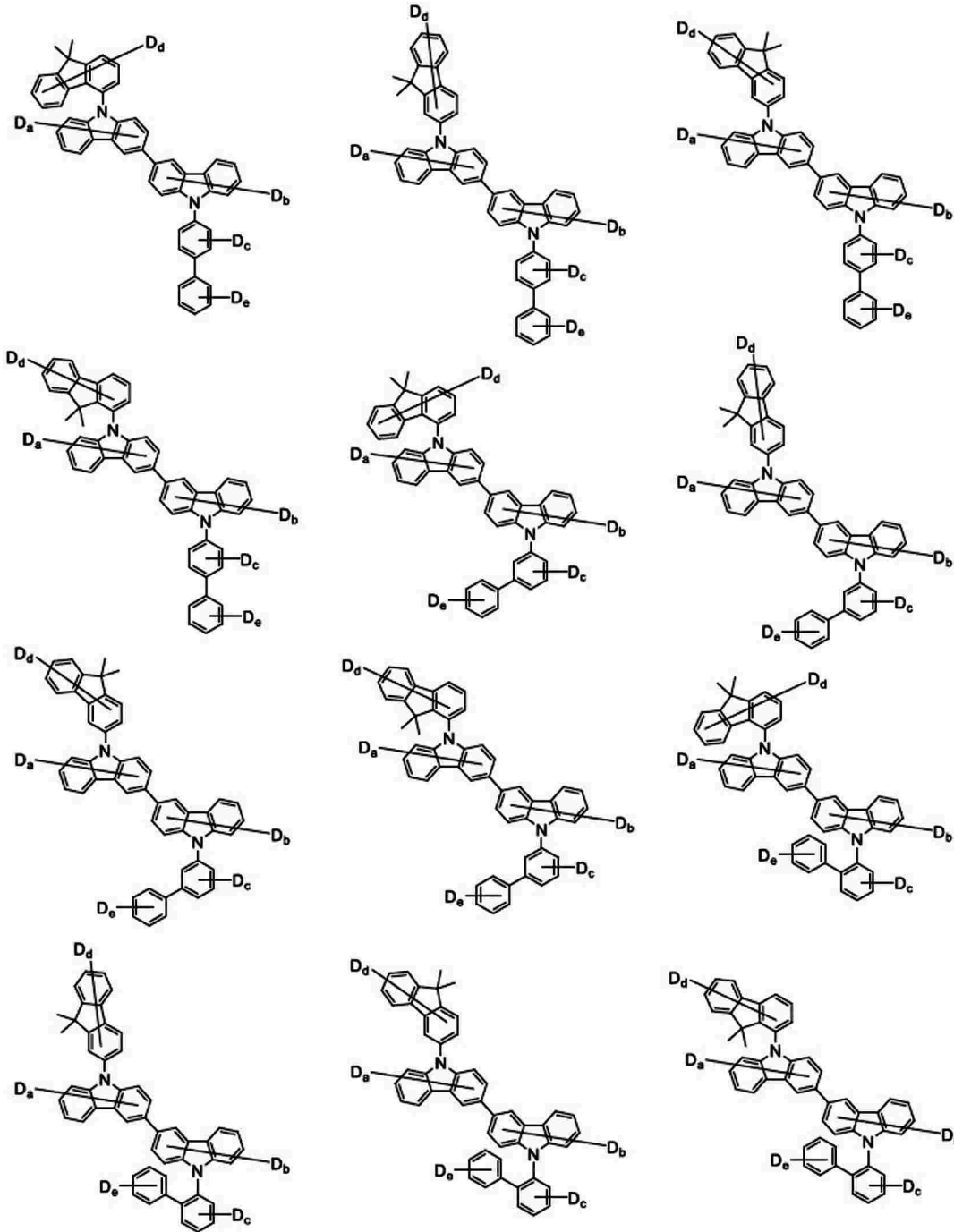
20

30

40

50

【化 1 6】



10

20

30

前記群中、

$a + b + c + d + e$ は 1 ~ 36 である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2021年5月7日付の韓国特許出願第10-2021-0059360号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、駆動電圧、効率および寿命が改善された有機発光素子に関する。

40

50

【背景技術】

【0003】

一般的に、有機発光現象とは、有機物質を利用して電気エネルギーを光エネルギーに転換させる現象をいう。有機発光現象を利用する有機発光素子は、広い視野角、優れたコントラスト、速い応答時間を有し、輝度、駆動電圧および応答速度特性に優れて多くの研究が進められている。

【0004】

有機発光素子は、一般的に正極と負極および前記正極と負極との間に有機物層を含む構造を有する。前記有機物層は、有機発光素子の効率と安全性を高めるために、それぞれ異なる物質から構成された多層の構造からなる場合が多く、例えば、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層などからなる。このような有機発光素子の構造において、2つの電極の間に電圧をかけると正極からは正孔が、負極からは電子が有機物層に注入され、注入された正孔と電子が接した時、エキシトン (e x c i t o n) が形成され、このエキシトンが再び基底状態に落ちる時、光が出るようになる。

10

【0005】

前記のような有機発光素子において、駆動電圧、効率および寿命が改善された有機発光素子の開発が要求され続けている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】韓国特許公開番号第10-2000-0051826号

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、駆動電圧、効率および寿命が改善された有機発光素子に関する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は下記の有機発光素子を提供する：

正極；負極；および前記正極と負極との間の発光層を含み、

前記発光層は、下記化学式1で表される化合物および下記化学式2で表される化合物の有機アロイを含む、有機発光素子：

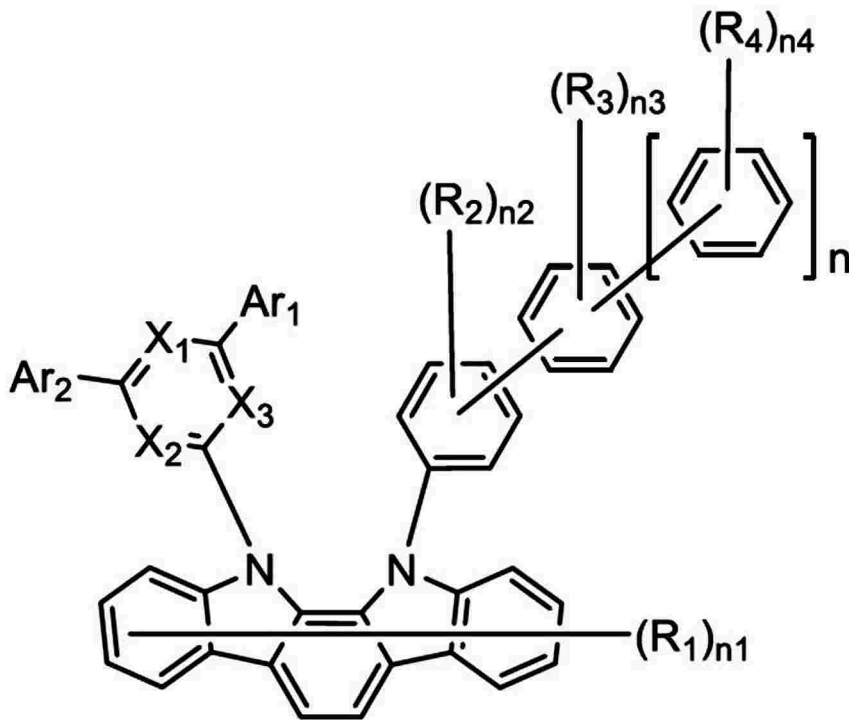
30

[化学式1]

40

50

【化 1】



前記化学式 1 中、

X_1 、 X_2 および X_3 はそれぞれ独立して、 CH または N であり、 X_1 、 X_2 および X_3 のうち少なくとも 1 つは N であり、

Ar_1 および Ar_2 はそれぞれ独立して、置換または非置換の炭素数 6 ~ 60 のアリールであり、

R_1 は、水素；重水素；置換または非置換の炭素数 6 ~ 60 のアリール；または、置換または非置換の N 、 O および S で構成される群より選択されるいずれか 1 つ以上を含む炭素数 2 ~ 60 のヘテロアリールであり、

$R_2 \sim R_4$ はそれぞれ独立して、水素または重水素であり、

n は 0 または 1 であり、

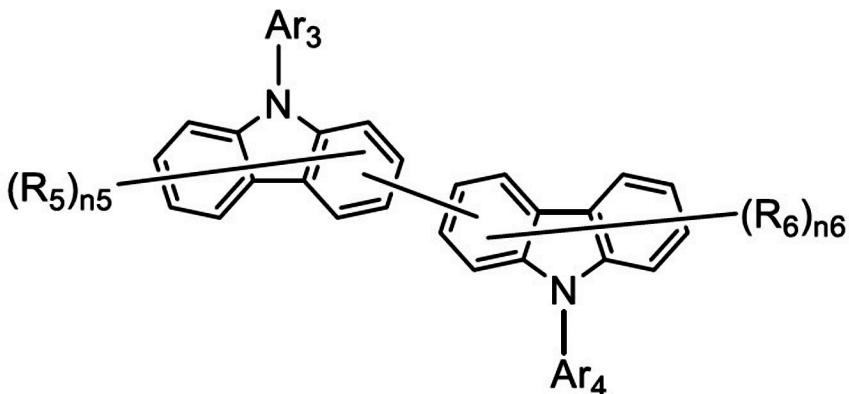
n_1 は 1 ~ 10 の整数であり、

n_2 は 1 ~ 4 の整数であり、

n_3 および n_4 はそれぞれ独立して、1 ~ 5 の整数であり、

[化学式 2]

【化 2】



前記化学式 2 中、

$A r_3$ および $A r_4$ はそれぞれ独立して、置換または非置換の炭素数6~12のアリール；または、置換または非置換のN、OおよびSで構成される群より選択されるいずれか1つ以上を含む炭素数2~12のヘテロアリールであり、

R_5 および R_6 はそれぞれ独立して、水素；重水素；置換または非置換の炭素数6~60のアリール；または、置換または非置換のN、OおよびSで構成される群より選択されるいずれか1つ以上を含む炭素数2~60のヘテロアリールであり、

$A r_3$ および $A r_4$ のうち少なくとも1つは、1個以上の重水素で置換されるか、 R_5 および R_6 のうち少なくとも1つは重水素であり、

n_5 および n_6 はそれぞれ独立して、1~7の整数である。

【発明の効果】

10

【0009】

上述した有機発光素子は、発光層に前記化学式1で表される化合物および前記化学式2で表される化合物の有機アロイを含むことによって、有機発光素子において効率の向上、低い駆動電圧および/または寿命特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】基板1、正極2、発光層3および負極4からなる有機発光素子の例を示した図である。

【図2】基板1、正極2、正孔注入層5、正孔輸送層6、電子阻止層7、発光層3、正孔阻止層8、電子輸送層9、電子注入層10および負極4からなる有機発光素子の例を示した図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の理解を助けるためにより詳しく説明する。

【0012】

本明細書において、

【化3】

または！

30

は、他の置換基に連結される結合を意味する。

【0013】

本明細書において、「置換または非置換の」という用語は、重水素；ハロゲン基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；カルボニル基；エステル基；イミド基；アミノ基；ホスフィンオキシド基；アルコキシ基；アリールオキシ基；アルキルチオキシ基；アリールチオキシ基；アルキルスルホキシ基；アリールスルホキシ基；シリル基；ハウ素基；アルキル基；シクロアルキル基；アルケニル基；アリール基；アラルキル基；アラルケニル基；アルキルアリール基；アルキルアミン基；アラルキルアミン基；ヘテロアリールアミン基；アリールアミン基；アリールホスフィン基；またはN、OおよびS原子のうち1個以上を含む複素環基からなる群より選択された1個以上の置換基で置換または非置換されるか、前記例示された置換基のうち2以上の置換基が連結された置換または非置換されることを意味する。例えば、「2以上の置換基が連結された置換基」は、ビフェニル基であってもよい。即ち、ビフェニル基は、アリール基であってもよく、2個のフェニル基が連結された置換基と解釈されてもよい。

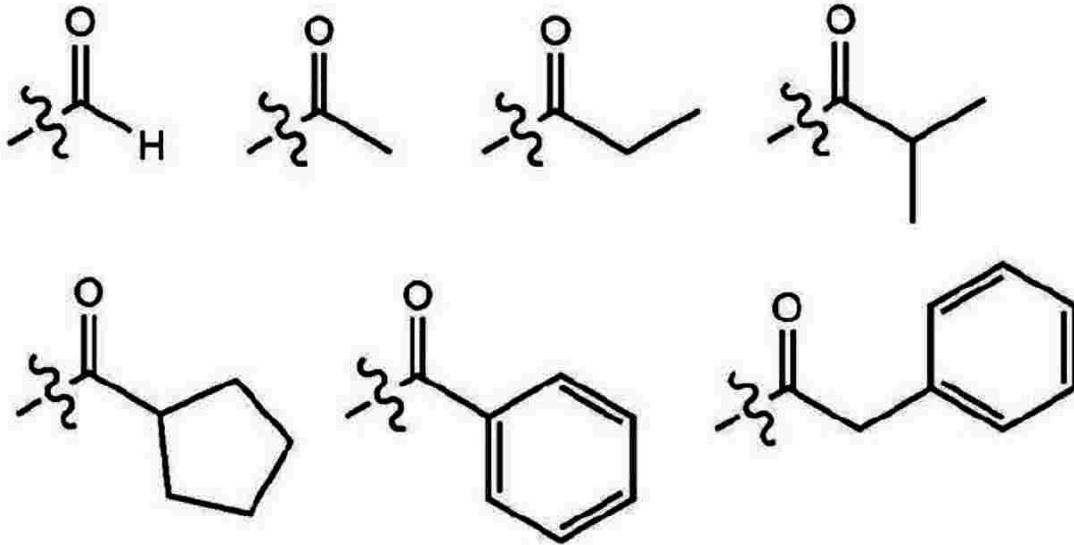
40

【0014】

50

本明細書において、カルボニル基の炭素数は特に限定されないが、炭素数 1 ~ 40 であることが好ましい。具体的には、下記のような構造の置換基であってもよいが、これらに限定されるものではない。

【化 4】



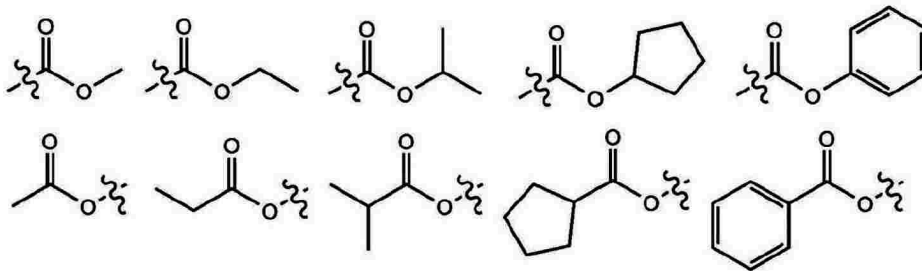
10

20

【0015】

本明細書において、エステル基は、エステル基の酸素が炭素数 1 ~ 25 の直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキル基、または炭素数 6 ~ 25 のアリール基で置換されてもよい。具体的には、下記構造式の置換基であってもよいが、これらに限定されるものではない。

【化 5】



30

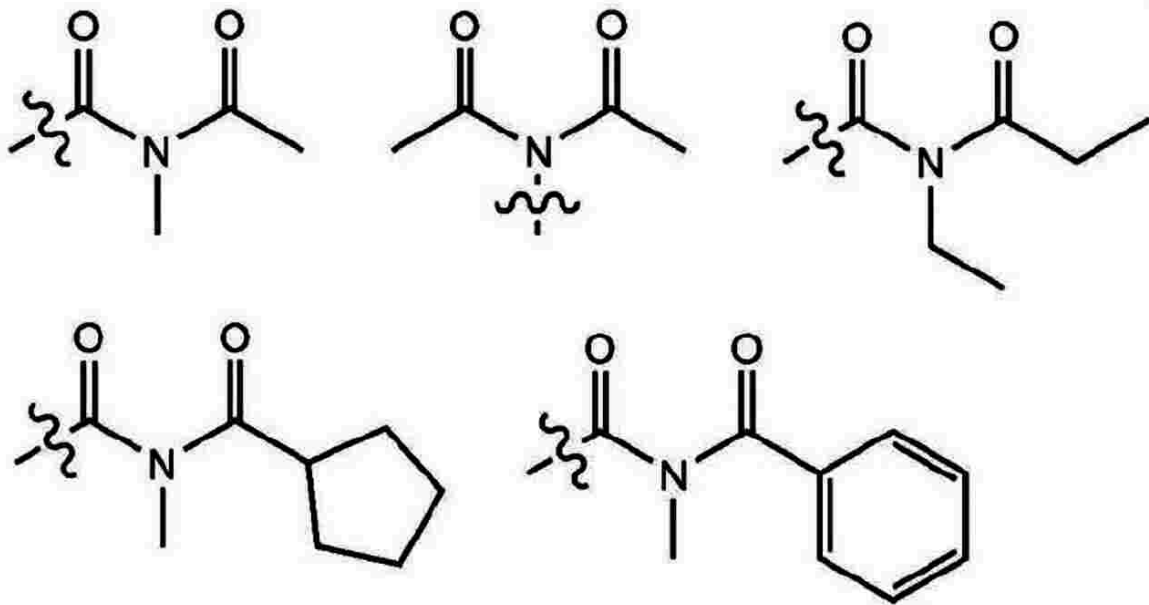
【0016】

本明細書において、イミド基の炭素数は特に限定されないが、炭素数 1 ~ 25 であることが好ましい。具体的には、下記のような構造の置換基であってもよいが、これらに限定されるものではない。

40

50

【化6】



10

【0017】

本明細書において、シリル基は、具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルシリル基、フェニルシリル基などがあるが、これらに限定されるものではない。

20

【0018】

本明細書において、ハウ素基は、具体的には、トリメチルハウ素基、トリエチルハウ素基、*t*-ブチルジメチルハウ素基、トリフェニルハウ素基、フェニルハウ素基などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0019】

本明細書において、ハロゲン基の例としては、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素がある。

30

【0020】

本明細書において、前記アルキル基は、直鎖または分岐鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、1~40であることが好ましい。一実施状態によれば、前記アルキル基の炭素数は1~20である。さらに一つの実施状態によれば、前記アルキル基の炭素数は1~10である。さらに一つの実施状態によれば、前記アルキル基の炭素数は1~6である。アルキル基の具体的な例としては、メチル、エチル、プロピル、*n*-プロピル、イソプロピル、ブチル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*sec*-ブチル、1-メチル-ブチル、1-エチル-ブチル、ペンチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、*tert*-ペンチル、ヘキシル、*n*-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、4-メチル-2-ペンチル、3,3-ジメチルブチル、2-エチルブチル、ヘプチル、*n*-ヘプチル、1-メチルヘキシル、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、オクチル、*n*-オクチル、*tert*-オクチル、1-メチレブチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルペンチル、*n*-ノニル、2,2-ジメチルヘプチル、1-エチル-プロピル、1,1-ジメチル-プロピル、イソヘキシル、4-メチルヘキシル、5-メチルヘキシルなどがあるが、これらに限定されない。

40

【0021】

本明細書において、前記アルケニル基は直鎖または分岐鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、2~40であることが好ましい。一実施状態によれば、前記アルケニル基の炭素数は2~20である。さらに一つの実施状態によれば、前記アルケニル基の炭

50

素数は2～10である。さらに一つの実施状態によれば、前記アルケニル基の炭素数は2～6である。具体的な例としては、ビニル、1-プロフェニル、イソプロフェニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、3-メチル-1-ブテニル、1,3-ブタジエニル、アリル、1-フェニルビニル-1-イル、2-フェニルビニル-1-イル、2,2-ジフェニルビニル-1-イル、2-フェニル-2-(ナフチル-1-イル)ビニル-1-イル、2,2-ビス(ジフェニル-1-イル)ビニル-1-イル、スチルベニル基、スチレニル基などがあるが、これらに限定されない。

【0022】

本明細書において、シクロアルキル基は特に限定されないが、炭素数3～60であることが好ましく、一実施状態によれば、前記シクロアルキル基の炭素数は3～30である。さらに一つの実施状態によれば、前記シクロアルキル基の炭素数は3～20である。さらに一つの実施状態によれば、前記シクロアルキル基の炭素数は3～6である。具体的には、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、3-メチルシクロペンチル、2,3-ジメチルシクロペンチル、シクロヘキシル、3-メチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、2,3-ジメチルシクロヘキシル、3,4,5-トリメチルシクロヘキシル、4-tert-ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルなどがあるが、これらに限定されない。

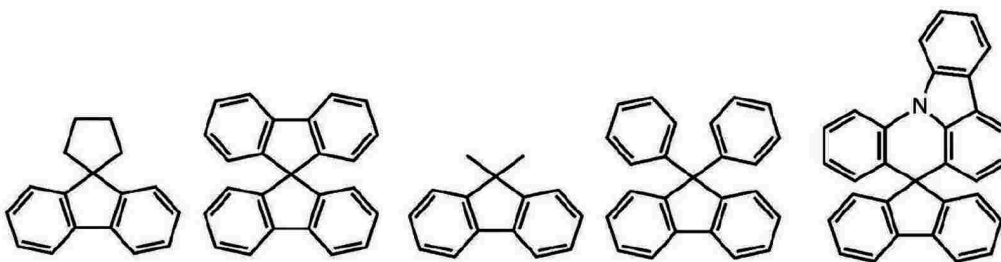
【0023】

本明細書において、アリール基は特に限定されないが、炭素数6～60であることが好ましく、単環式アリール基または多環式アリール基であってもよい。一実施状態によれば、前記アリール基の炭素数は6～30である。一実施状態によれば、前記アリール基の炭素数は6～20である。前記単環式アリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基などであってもよいが、これらに限定されない。前記多環式アリール基としては、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、ペリレニル基、クリセニル基、フルオレニル基などであってもよいが、これらに限定されるものではない。

【0024】

本明細書において、フルオレニル基は置換されてもよく、2つの置換基が互いに結合してスピロ構造を形成することができる。前記フルオレニル基が置換される場合、

【化7】



などであってもよい。但し、これらに限定されるものではない。

【0025】

本明細書において、複素環基は、異種元素として、O、N、SiおよびSのうち1個以上を含む複素環基であって、炭素数は特に限定されないが、炭素数2～60であることが好ましい。複素環基の例としては、チオフェン基、フラン基、ピロール基、イミダゾール基、チアゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、トリアゾール基、ピリジル基、ピピリジル基、ピリミジル基、トリアジン基、アクリジル基、ピリダシン基、ピラジニル基、キノリニル基、キナゾリン基、キノキサリニル基、フタラジニル基、ピリドピリミジニル基、ピリドピラジニル基、ピラジノピラジニル基、イソキノリン基、インドール基、カルバゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾカルバゾール基、ベンゾチオフェン基、ジベンゾチオフェン基、ベンゾフラニル基、フェナントロリン基(phenanthroline)、イソオキサゾリル基、チア

ジアゾリル基、フェノチアジニル基およびジベンゾフラニル基などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

【0026】

本明細書において、アラルキル基、アラルケニル基、アルキルアリール基、アリールアミン基のうちアリール基は上述したアリール基に関する説明が適用可能である。本明細書において、アラルキル基、アルキルアリール基、アルキルアミン基のうちアルキル基は上述したアルキル基に関する説明が適用可能である。本明細書において、ヘテロアリールアミンのうちヘテロアリールは上述した複素環基に関する説明が適用可能である。本明細書において、アラルケニル基のうちアルケニル基は上述したアルケニル基に関する説明が適用可能である。本明細書において、アリーレンは、2価の基であることを除けば、上述したアリール基に関する説明が適用可能である。本明細書において、ヘテロアリーレンは、2価の基であることを除けば、上述した複素環基に関する説明が適用可能である。本明細書において、炭化水素環は1価の基ではなく、2個の置換基が結合して形成したことを除けば、上述したアリール基またはシクロアルキル基に関する説明が適用可能である。本明細書において、ヘテロ環は1価の基ではなく、2個の置換基が結合して形成したことを除けば、上述した複素環基に関する説明が適用可能である。

10

【0027】

一方、本発明において、「有機アロイ (organic alloy)」は、2以上の単一有機化合物の前処理 (pre-treatment) により得られた結果で、前記前処理によって単一有機化合物の間に化学的相互作用 (chemical interaction) を有することができる。前記前処理は、例えば、加熱および昇華 (sublimation) のような熱処理過程後冷却させたものであってもよいが、これらに限定されるものではない。

20

【0028】

以下、各構成別に本発明を詳細に説明する。

【0029】

正極および負極

本発明で使用される正極および負極は、有機発光素子で使用される電極を意味する。

【0030】

前記正極物質としては、通常有機物層への正孔注入が円滑となるように仕事関数が高い物質が好ましい。前記正極物質の具体的な例としては、バナジウム、クロム、銅、亜鉛、金などの金属またはこれらの合金；亜鉛酸化物、インジウム酸化物、インジウム錫酸化物 (ITO)、インジウム亜鉛酸化物 (IZO) などの金属酸化物；ZnO:AlもしくはSnO₂:Sbなどの金属と酸化物の組み合わせ；ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリ[3,4-(エチレン-1,2-ジオキシ)チオフェン] (PEDOT)、ポリピロールおよびポリアニリンなどの導電性高分子などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

30

【0031】

前記負極物質としては、通常有機物層への電子注入が容易となるように仕事関数が小さい物質であることが好ましい。前記負極物質の具体的な例としては、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウム、チタニウム、インジウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、アルミニウム、銀、スズおよび鉛などの金属またはこれらの合金；LiF/AlまたはLiO₂/Alなどの多層構造物質などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

40

【0032】

正孔注入層

本発明に係る有機発光素子は、必要に応じて前記正極上に正孔注入層をさらに含んでもよい。

【0033】

前記正孔注入層は、電極から正孔を注入する層で、正孔注入物質としては、正孔を輸送

50

する能力を有し、正極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成された励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、また、薄膜形成能力に優れた化合物が好ましい。また、正孔注入物質のHOMO (highest occupied molecular orbital) が正極物質の仕事関数と周辺有機物層のHOMOとの間であることが好ましい。

【0034】

正孔注入物質の具体的な例としては、金属ポルフィリン (porphyrin)、オリゴチオフェン、アリールアミン系の有機物、ヘキサニトリルヘキサアザトリフェニレン系の有機物、キナクリドン (quinacridone) 系の有機物、ペリレン (perylene) 系の有機物、アントラキノンおよびポリアニリンとポリチオフェン系の導電性高分子などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

10

【0035】

正孔輸送層

本発明に係る有機発光素子は、必要に応じて前記正極上に (または正孔注入層が存在する場合、正孔注入層上に) 正孔輸送層を含んでもよい。

【0036】

前記正孔輸送層は、正極または正孔注入層から正孔を受け取って発光層まで正孔を輸送する層で、正孔輸送物質としては、正極や正孔注入層から正孔の輸送を受けて発光層に移し得る物質で、正孔に対する移動性が大きい物質が好適である。

【0037】

前記正孔輸送物質の具体的な例としては、アリールアミン系の有機物、導電性高分子、および共役部分と非共役部分が共に存在するブロック共重合体などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

20

【0038】

電子阻止層

本発明に係る有機発光素子は、必要に応じて前記正孔輸送層上に電子阻止層を含んでもよい。

【0039】

前記電子阻止層は、負極から注入された電子が発光層で再結合されずに正孔輸送層へ渡るのを防止するために正孔輸送層と発光層との間に置く層で、電子抑制層とも呼ばれる。電子阻止層には電子輸送層より電子親和力が小さい物質が好ましい。

30

【0040】

発光層

本発明で使用される発光層は、正極と負極から伝達された正孔と電子を結合させることによって可視光領域の光を出すことができる層を意味する。一般的に、発光層は、ホスト材料とドーパント材料を含み、本発明には前記化学式1で表される化合物と前記化学式2で表される化合物が前処理されて得られた有機アロイがホストで使用される。

【0041】

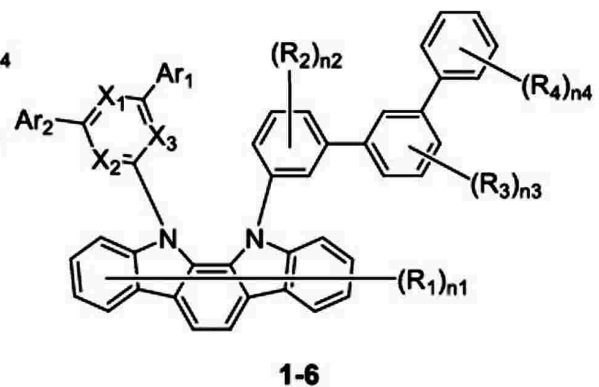
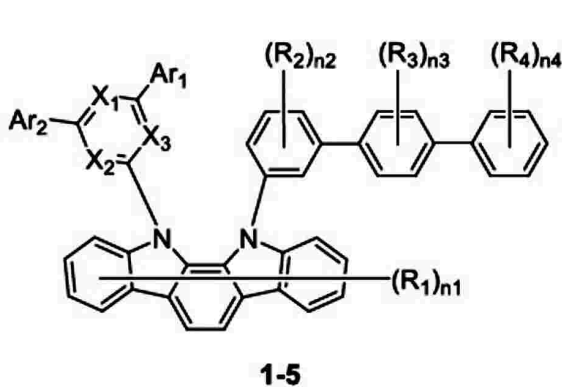
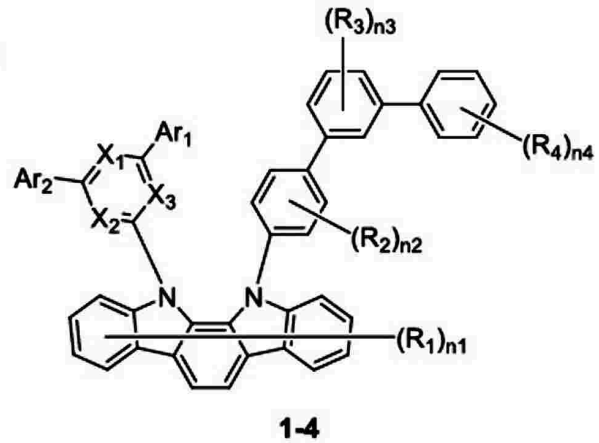
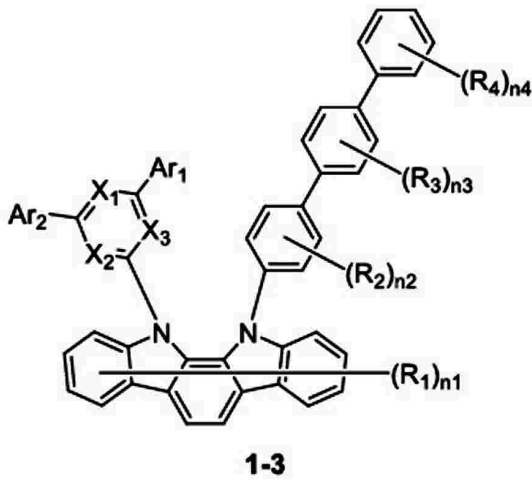
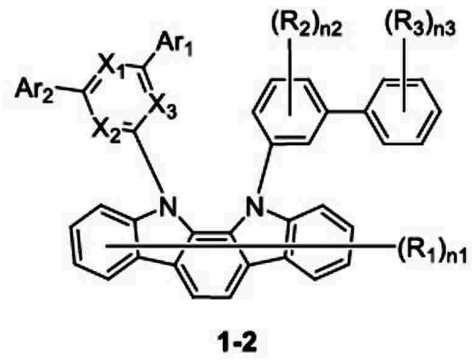
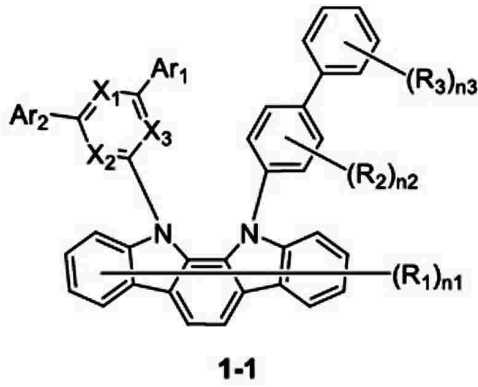
好ましくは、 X_1 、 X_2 および X_3 はそれぞれNであってもよい。

【0042】

好ましくは、化学式1で表される化合物は、下記の化学式1-1~化学式1-6のいずれかで表される：

40

【化 8】



前記化学式 1 - 1 ~ 化学式 1 - 6 中、

X_1 、 X_2 、 X_3 、 Ar_1 、 Ar_2 、 $R_1 \sim R_4$ 、および $n_1 \sim n_4$ は前記化学式 1 で定義した通りである。

【 0 0 4 3 】

好ましくは、 Ar_1 および Ar_2 はそれぞれ独立して、置換または非置換の炭素数 6 ~ 20 のアリールであってもよい。より好ましくは、 Ar_1 および Ar_2 はそれぞれ独立して、フェニル、ビフェニリル、5 個の重水素で置換されたフェニル、5 個の重水素で置換されたビフェニリル、または、9 個の重水素で置換されたビフェニリルであってもよい。最も好ましくは、 Ar_1 および Ar_2 はそれぞれ独立して、下記で構成される群より選択されるいずれか 1 つであり得る：

10

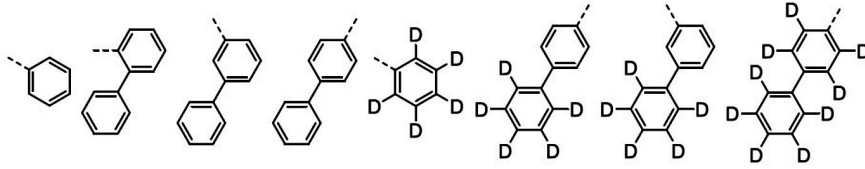
20

30

40

50

【化 9】



【0044】

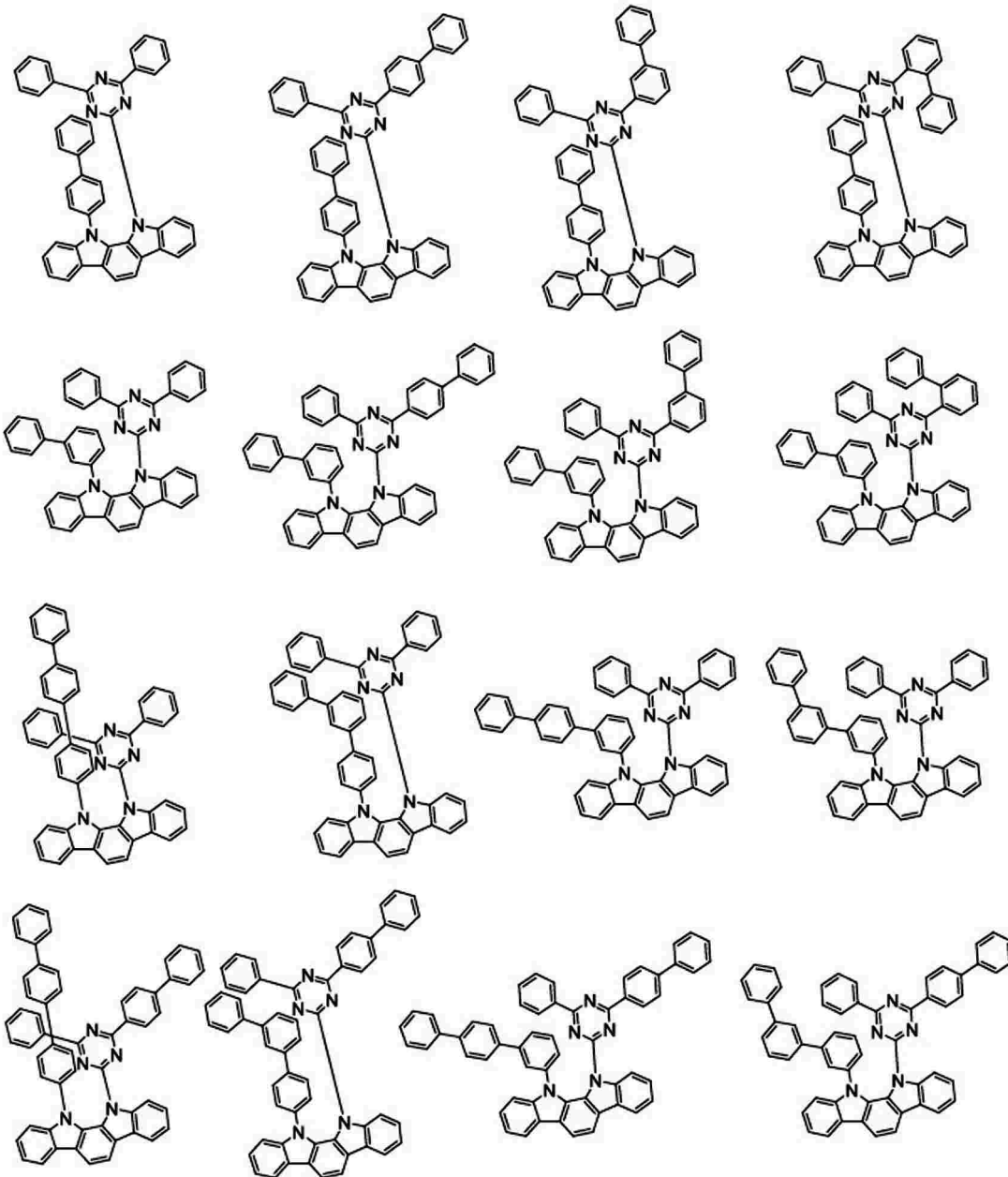
好ましくは、 R_1 は、水素；重水素；置換または非置換の炭素数6～20のアリール；または、置換または非置換のN、OおよびSで構成される群より選択されるいずれか1つ以上を含む炭素数2～20のヘテロアリールであってもよい。より好ましくは、 R_1 は、水素または重水素であってもよい。

10

【0045】

前記化学式1で表される化合物の代表的な例は下記の通りである：

【化10】



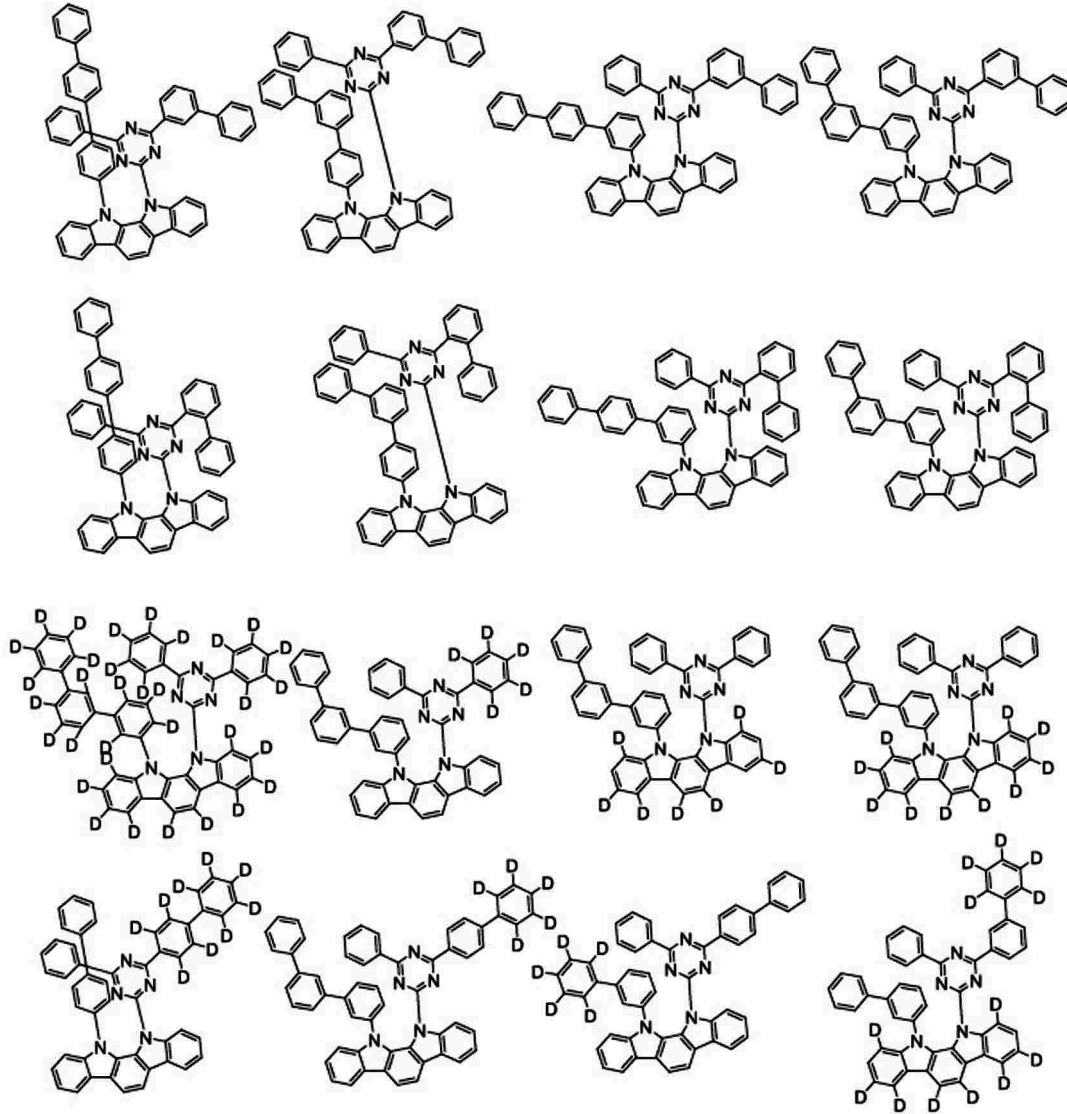
20

30

40

50

【化 1 1】



10

20

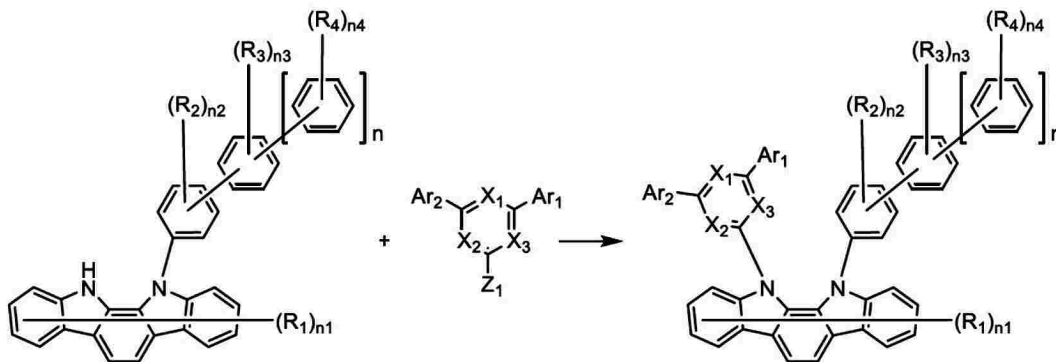
30

【 0 0 4 6】

前記化学式 1 で表される化合物は、例えば、下記の反応式 1 のような製造方法で製造することができ、それ以外の残りの化合物も似たような方法で製造することができる。

[反 応 式 1]

【化 1 2】



40

前記反応式 1 中、X₁、X₂、X₃、Ar₁、Ar₂、R₁ ~ R₄、および n₁ ~ n₄ は前記化学式 1 で定義した通りであり、Z₁ はハロゲンで、好ましくは Z₁ はクロロまたは

50

プロモである。

【0047】

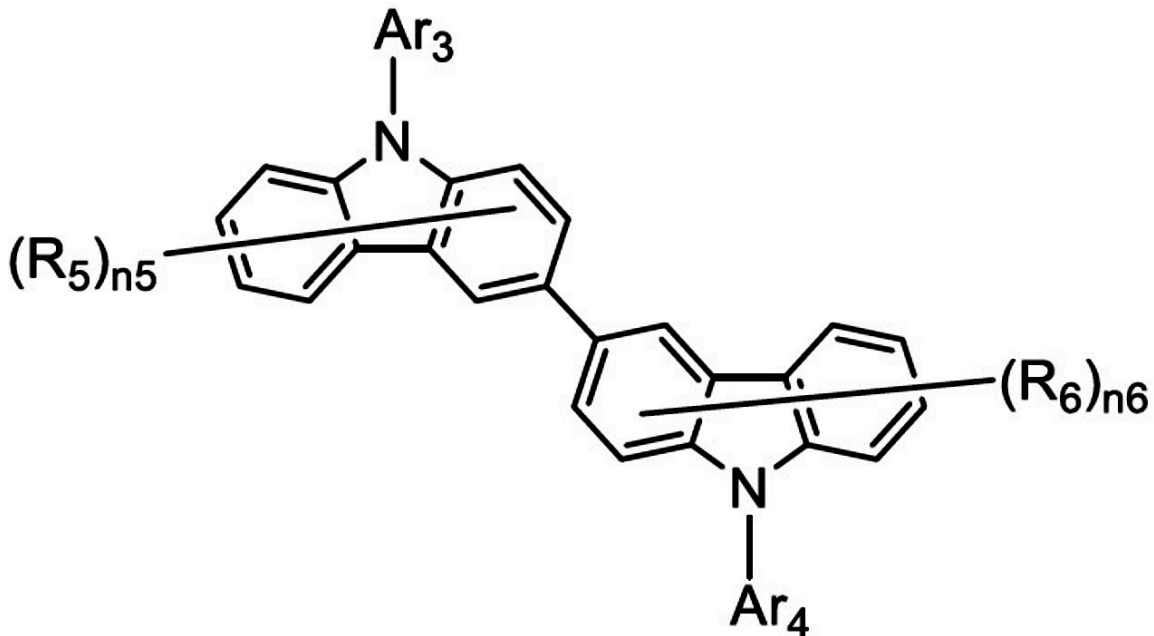
前記反応式1はアミン置換反応であって、パラジウム触媒と塩基存在下で行うことが好ましく、アミン置換反応のための反応基は当業界に公知のものに従って変更可能である。前記製造方法は、後述する製造例でより具体化される。

【0048】

好ましくは、化学式2で表される化合物は、下記化学式2-1で表される：

[化学式2-1]

【化13】



前記化学式2-1中、

Ar₃、Ar₄、R₅、R₆、n₅およびn₆は前記化学式2で定義した通りである。

【0049】

好ましくは、Ar₃およびAr₄はそれぞれ独立して、フェニル、ピフェニリル、ナフチル、ジメチルフルオレニル、ジベンゾフラニル、またはジベンゾチオフェニルであってもよく、前記フェニル、ピフェニリル、ナフチル、ジメチルフルオレニル、ジベンゾフラニル、またはジベンゾチオフェニルは、非置換であるか、重水素(D)で置換されてもよい。

【0050】

R₅およびR₆はそれぞれ独立して、水素；重水素；置換または非置換の炭素数6~20のアリール；または、置換または非置換のN、OおよびSで構成される群より選択されるいずれか1つ以上を含む炭素数2~20のヘテロアリールであってもよい。より好ましくは、R₅およびR₆はそれぞれ独立して、水素、重水素、または、フェニルであってもよく、前記フェニルは非置換であるか1~5個の重水素で置換されてもよい。

【0051】

前記化学式2で表される化合物の代表的な例は下記の通りである：

10

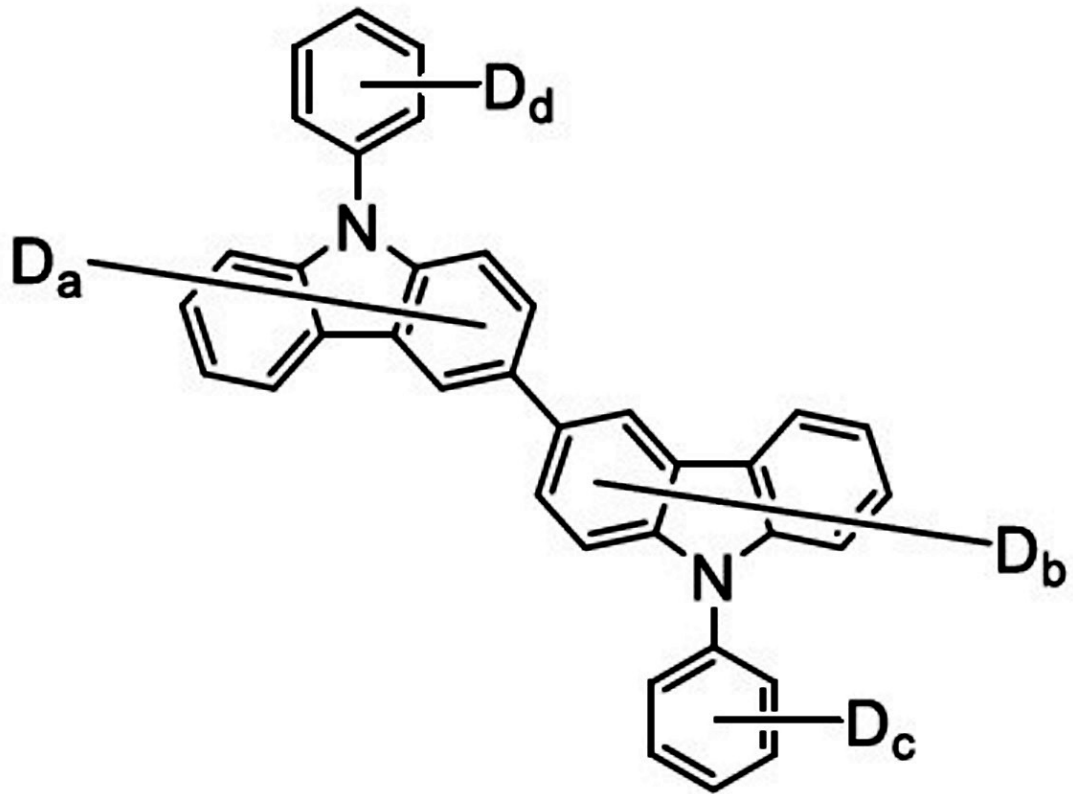
20

30

40

50

【化 1 4】



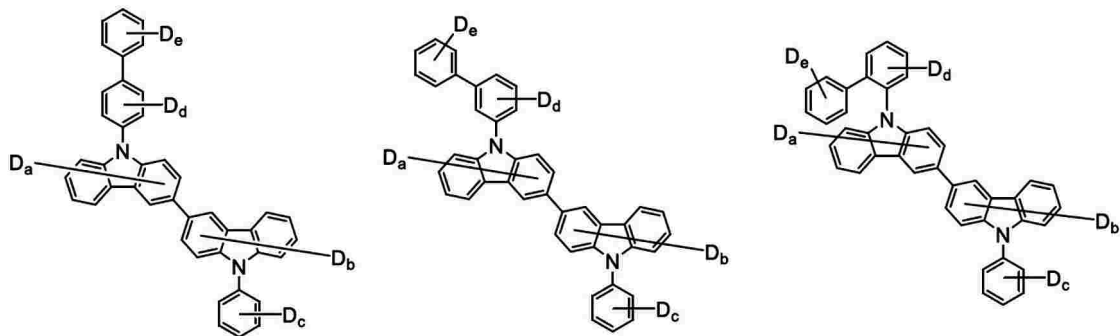
10

20

前記化合物中、

 $a + b + c + d$ は 1 ~ 24 であり、

【化 1 5】



30

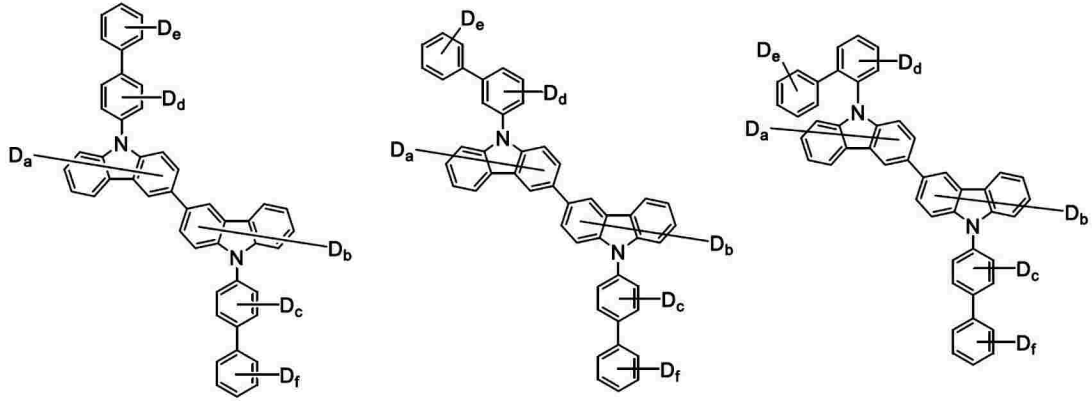
前記群中、

 $a + b + c + d + e$ は 1 ~ 28 であり、

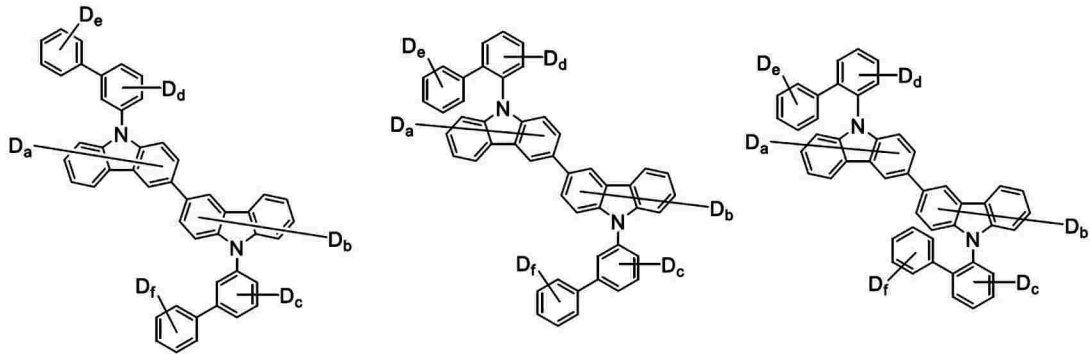
40

50

【化 1 6】



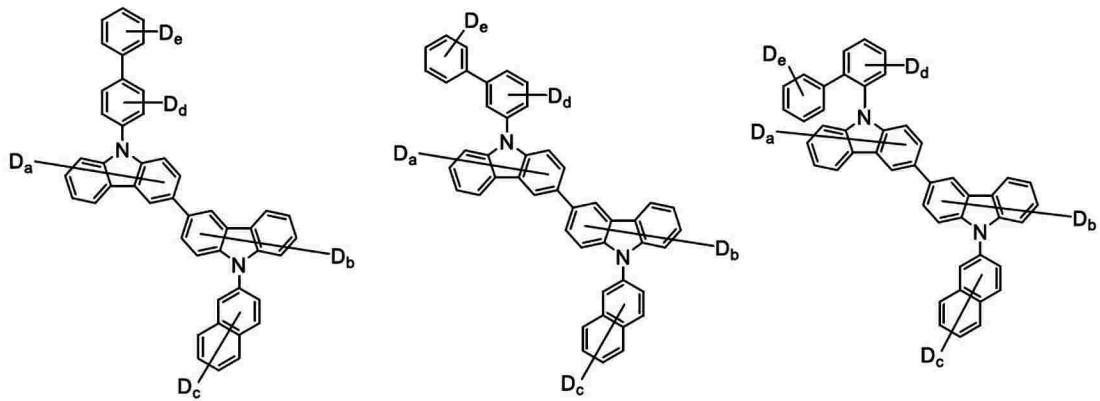
10



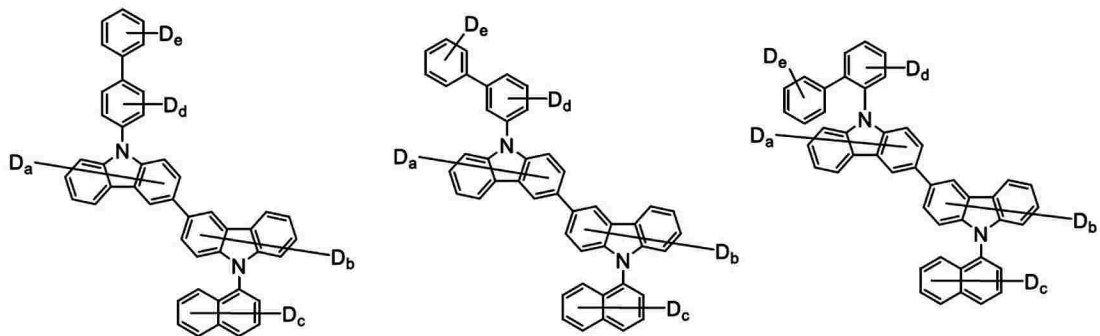
20

前記群中、
a + b + c + d + e + f は 1 ~ 3 2 であり、

【化 1 7】



30

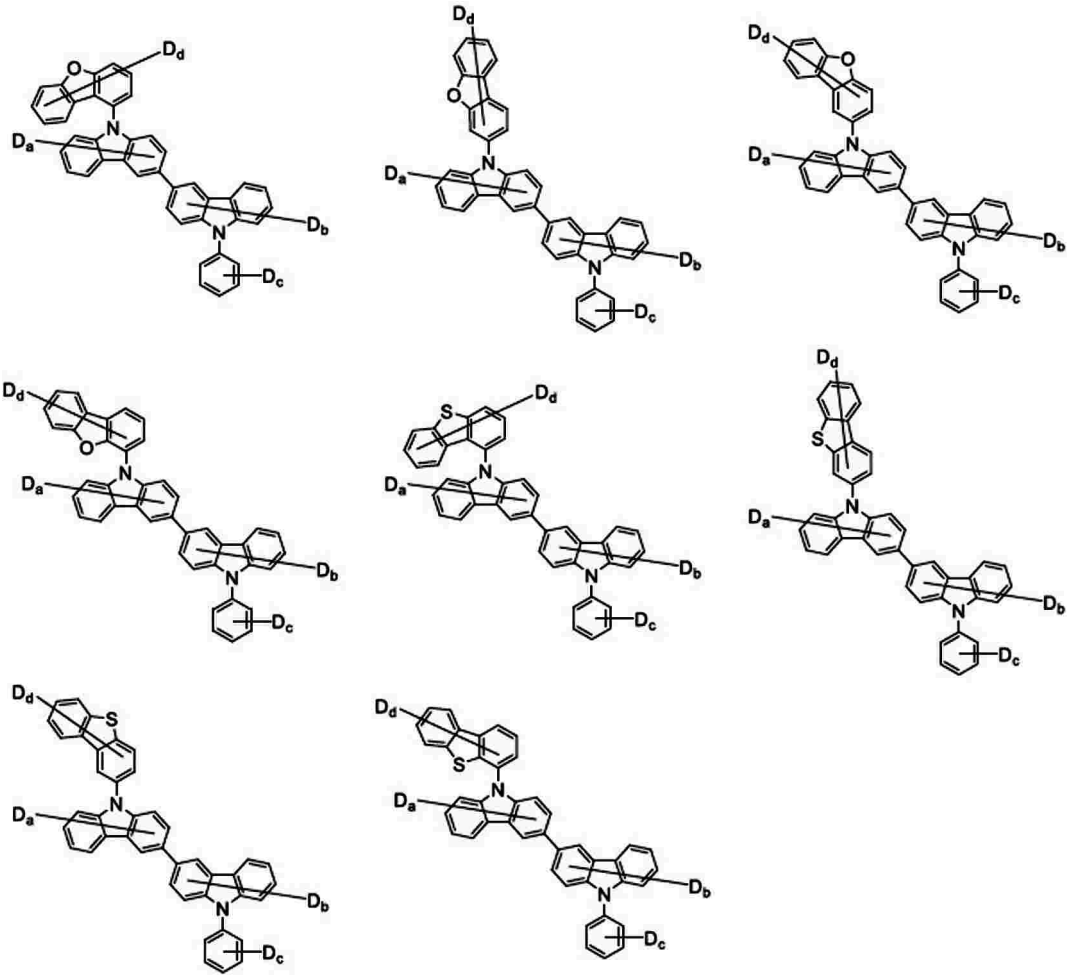


40

前記群中、
a + b + c + d + e は 1 ~ 3 0 であり、

50

【化 1 8】



10

20

前記群中、

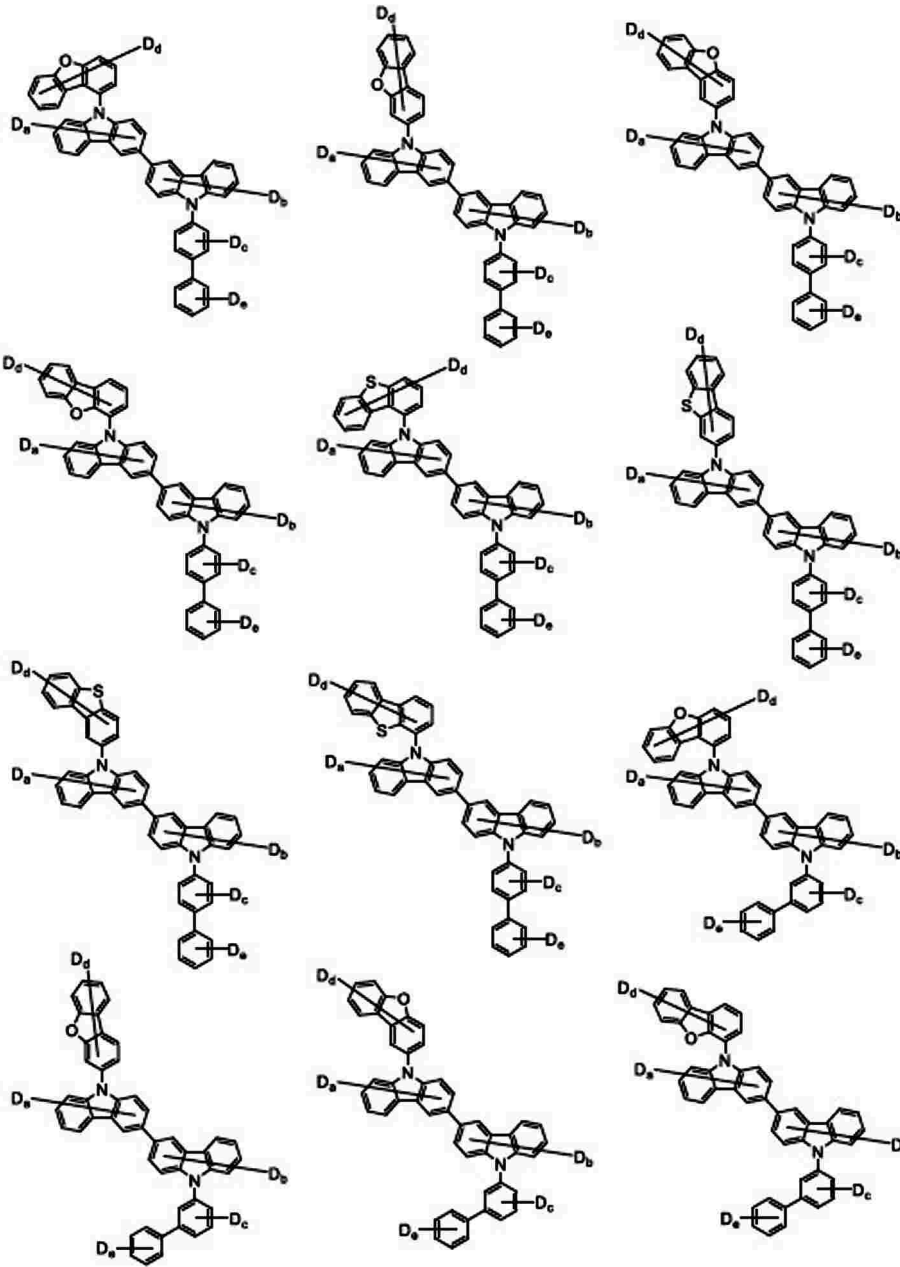
$a + b + c + d$ は 1 ~ 26 であり、

30

40

50

【化 1 9】



10

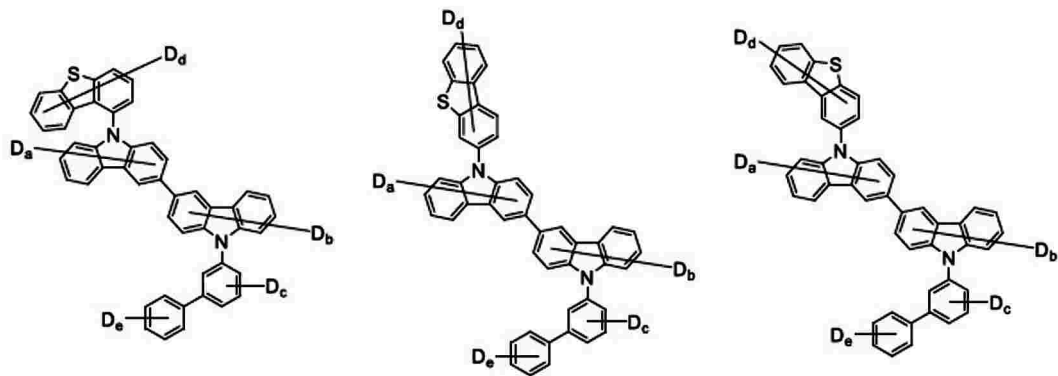
20

30

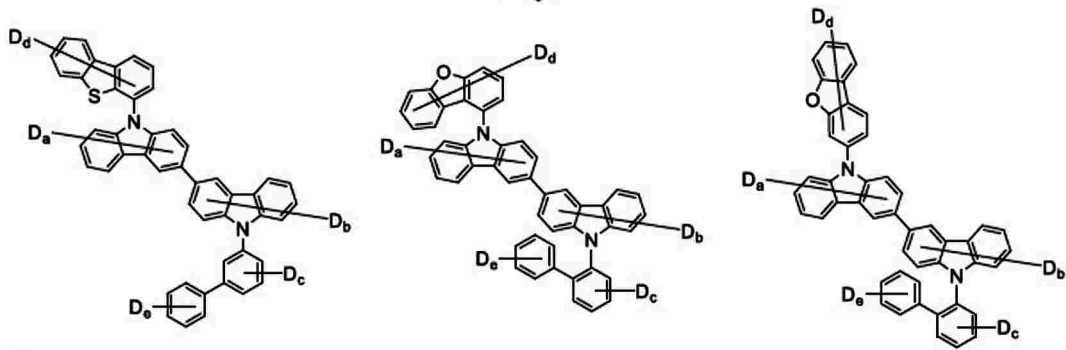
40

50

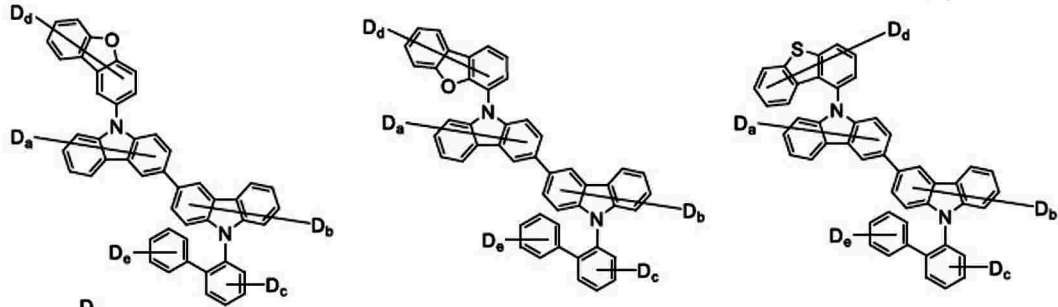
【化 2 0】



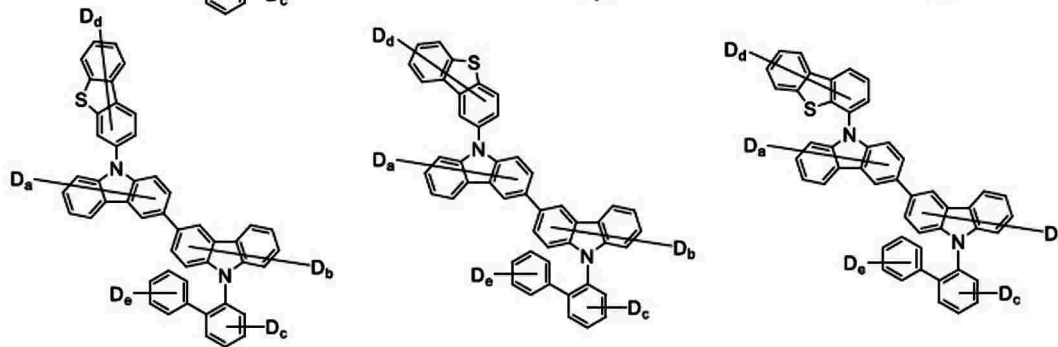
10



20



30



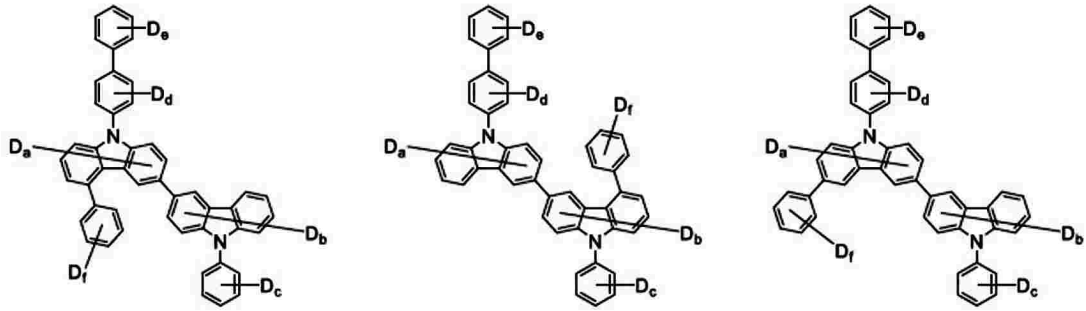
40

前記群中、

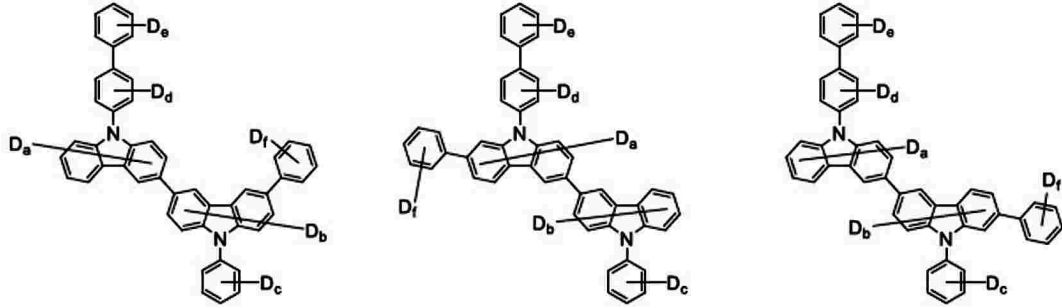
a + b + c + d + e は 1 ~ 30 であり、

50

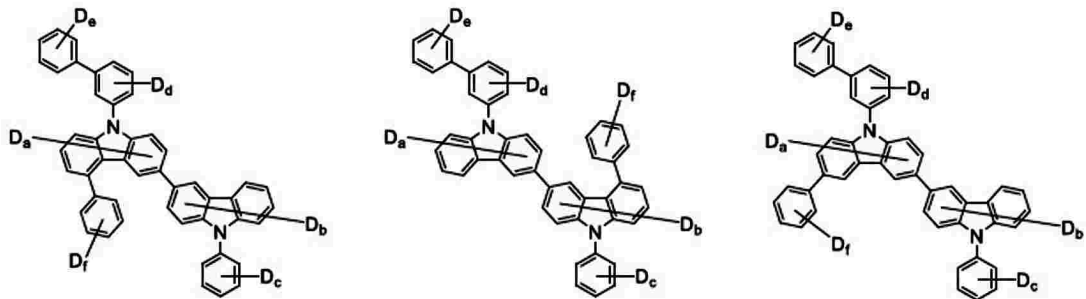
【化 2 1】



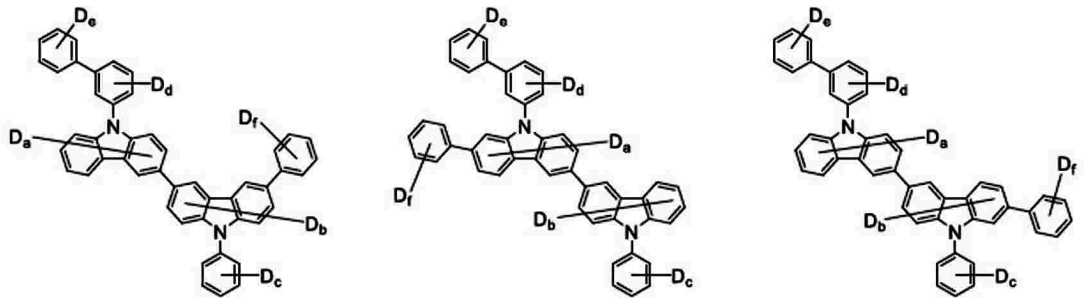
10



20



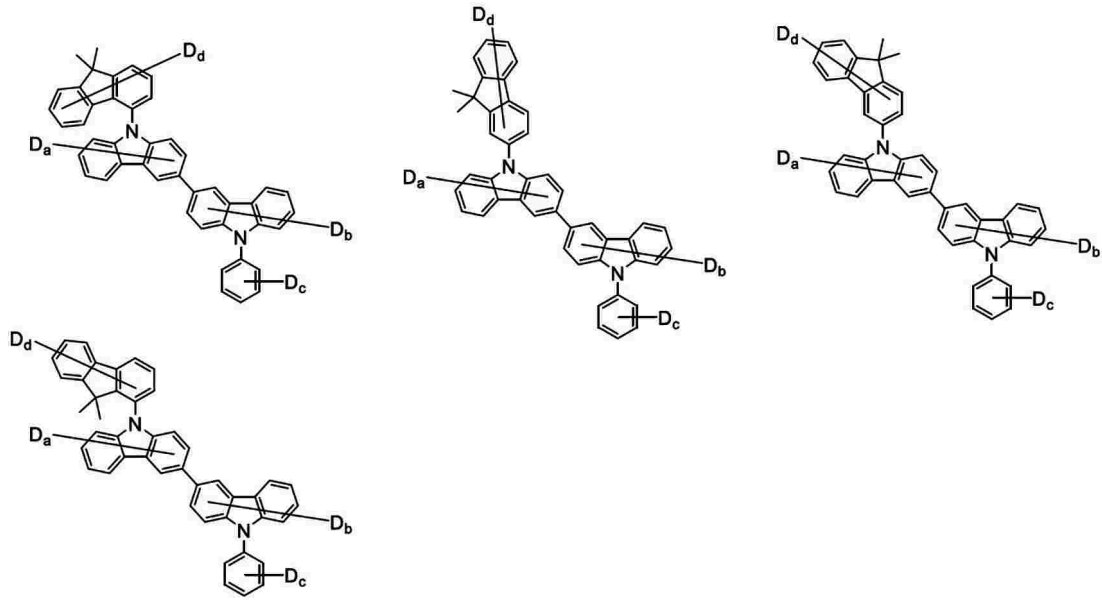
30



前記群中、
a + b + c + d + e + f は 1 ~ 32 であり、

40

【化 2 2】



10

前記群中、

 $a + b + c + d$ は 1 ~ 3 2 であり、

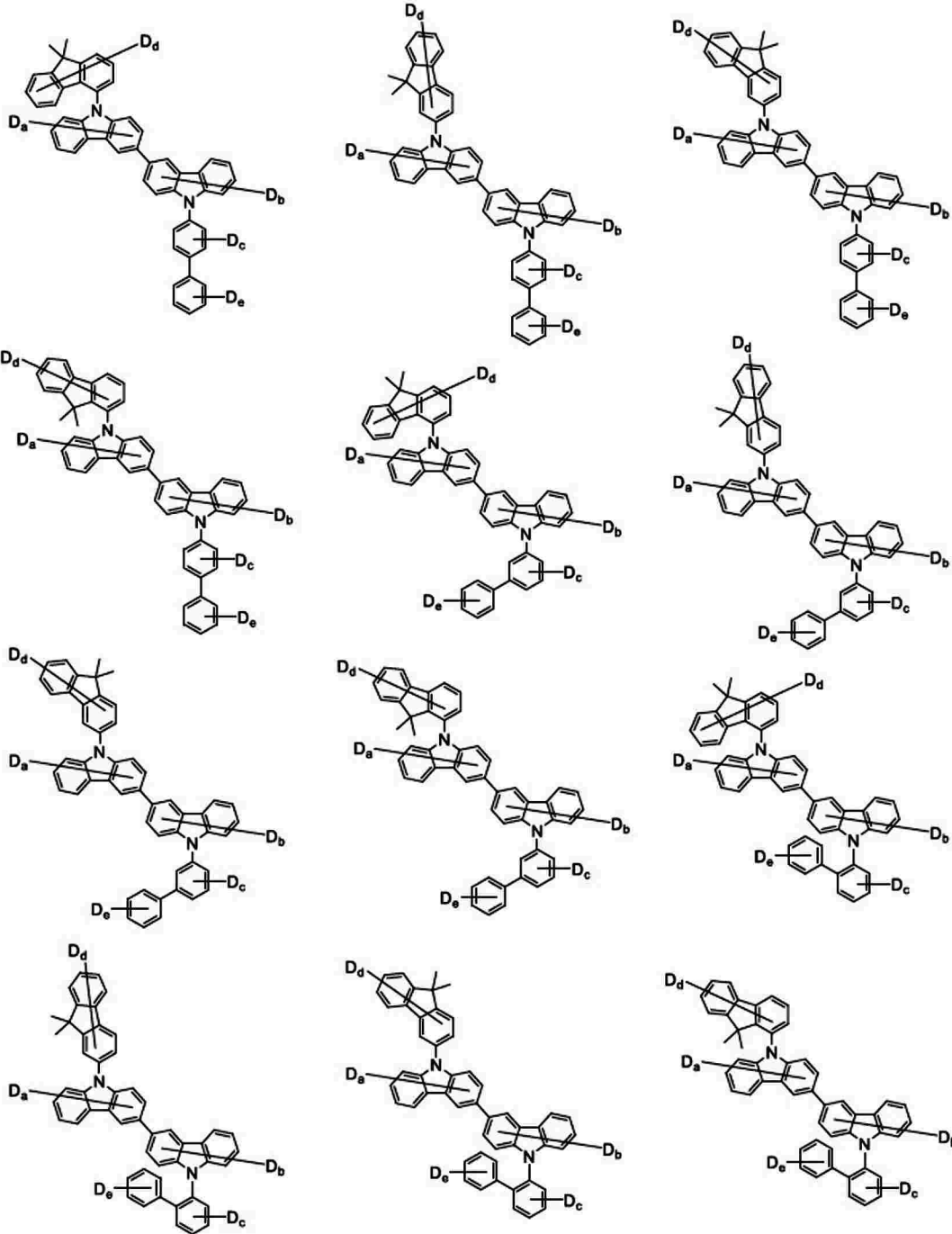
20

30

40

50

【化 2 3】



前記群中、

$a + b + c + d + e$ は 1 ~ 36 である。

【0052】

前記化学式 2 で表される化合物は、例えば下記の反応式 2 のような製造方法で製造することができ、それ以外の残りの化合物も似たような方法で製造することができる。

[反応式 2]

10

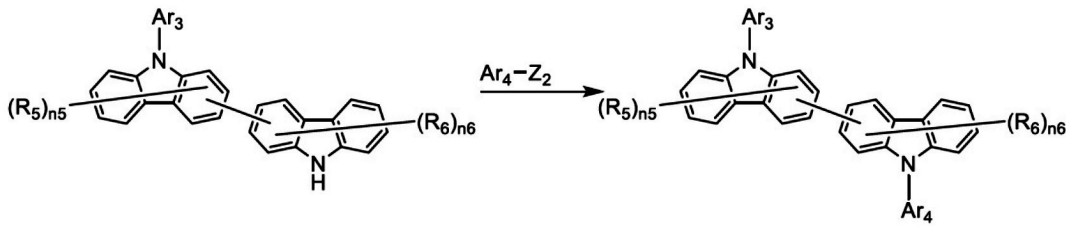
20

30

40

50

【化 2 4】



前記反応式 2 中、 Ar_3 、 Ar_4 、 R_5 、 R_6 、 n_5 および n_6 は前記化学式 2 で定義した通りであり、 Z_2 はハロゲンで、好ましくは Z_2 はクロロまたはプロモである。

10

【0053】

前記反応式 2 は、アミン置換反応であって、パラジウム触媒と塩基存在下で行うことが好ましくて、アミン置換反応のための反応基は当業界に公知のものに従って変更可能である。前記製造方法は、後述する製造例でより具体化される。

【0054】

好ましくは、前記有機アロイで前記化学式 1 で表される化合物および前記化学式 2 で表される化合物の重量比は、 $10 : 90 \sim 90 : 10$ で、より好ましくは $20 : 80 \sim 80 : 20$ 、 $30 : 70 \sim 70 : 30$ または $40 : 60 \sim 60 : 40$ である。

【0055】

20

一方、前記発光層は、ホスト以外にドーパントをさらに含んでもよい。前記ドーパント材料としては、有機発光素子に使用される物質なら特に制限されない。例えば、芳香族アミン誘導体、スチリルアミン化合物、ホウ素錯体、フルオランテン化合物、金属錯体などがある。具体的には、芳香族アミン誘導体としては、置換または非置換のアリールアミノ基を有する縮合芳香族環誘導体であって、アリールアミノ基を有するピレン、アントラセン、クリセン、ペリプランテンなどがあり、スチリルアミン化合物としては、置換または非置換のアリールアミンに少なくとも 1 個のアリールビニル基が置換されている化合物で、アリール基、シリル基、アルキル基、シクロアルキル基およびアリールアミノ基からなる群より 1 または 2 以上選択される置換基が置換または非置換される。具体的には、スチリルアミン、スチリルジアミン、スチリルトリアミン、スチリルテトラアミンなどがあるが、これらに限定されない。また、金属錯体としては、イリジウム錯体、白金錯体などがあるが、これらに限定されない。

30

【0056】

正孔阻止層

本発明に係る有機発光素子は、必要に応じて前記発光層上に正孔阻止層を含んでもよい。

【0057】

前記正孔阻止層は、正極から注入された正孔が発光層で再結合されずに電子輸送層へ渡るのを防止するために電子輸送層と発光層との間に置く層で、正孔遮断層とも呼ばれる。正孔阻止層にはイオン化エネルギーが大きい物質が好ましい。

【0058】

40

電子輸送層

本発明に係る有機発光素子は、必要に応じて前記発光層上に電子輸送層を含んでもよい。

【0059】

前記電子輸送層は、負極または負極上に形成された電子注入層から電子を受け取って発光層まで電子を輸送し、また、発光層から正孔が伝達されるのを抑制する層であり、電子輸送物質としては、負極から電子の注入を良好に受けて発光層に移すことができる物質であって、電子に対する移動性が大きい物質が好適である。

【0060】

前記電子輸送物質の具体的な例としては、8-ヒドロキシキノリンの Al 錯体；Alq₃ を含む錯体；有機ラジカル化合物；ヒドロキシフラボン-金属錯体などがあるが、これ

50

らにのみ限定されるものではない。電子輸送層は従来技術に従って用いられた通り任意の所望のカソード物質と共に使用することができる。特に、適切なカソード物質の例としては、低い仕事関数を有し、アルミニウム層またはシルバー層がそれに続く通常の物質である。具体的には、セシウム、バリウム、カルシウム、イッテルビウムおよびサマリウムで、各々の場合、アルミニウム層またはシルバー層がそれに続く。

【0061】

電子注入層

本発明に係る有機発光素子は、必要に応じて前記発光層上に（または電子輸送層が存在する場合、電子輸送層上に）電子注入層をさらに含んでもよい。

【0062】

前記電子注入層は、電極から電子を注入する層で、電子を輸送する能力を有し、負極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成された励起子の正孔注入層への移動を防止し、また、薄膜形成能力に優れた化合物を使用することが好ましい。

【0063】

前記電子注入層で用いられる物質の具体的な例としては、フルオレノン、アントラキノンジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、プレオレニリデンメタン、アントロンなどとそれらの誘導体、金属錯体化合物および含窒素5員環誘導体などがあるが、これらに限定されない。

【0064】

前記金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナトリウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナト)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナト)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナト)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナト)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(o-クレゾラト)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-ナフトラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(2-ナフトラト)ガリウムなどがあるが、これらに限定されない。

【0065】

有機発光素子

本発明に係る有機発光素子の構造を図1および図2に示した。図1は、基板1、正極2、発光層3、および負極4からなる有機発光素子の例を示した図である。図2は、基板1、正極2、正孔注入層5、正孔輸送層6、電子阻止層7、発光層3、正孔阻止層8、電子輸送層9、電子注入層10、および負極4からなる有機発光素子の例を示した図である。

【0066】

本発明に係る有機発光素子は、上述した構成を順次積層させて製造することができる。この時、スパッタリング法(sputtering)や電子ビーム蒸発法(e-beam evaporation)などのPVD(Physical Vapor Deposition)方法を利用して、基板上に金属または導電性を有する金属酸化物またはこれらの合金を蒸着させて正極を形成し、その上に上述した各層を形成した後、さらにその上に負極として用いられる物質を蒸着させて製造することができる。このような方法以外にも、基板上に負極物質から上述した構成の逆順に正極物質まで順次蒸着させて有機発光素子を作ることができる(WO2003/012890)。また、発光層は、ホストおよびドープアントを真空蒸着法だけでなく溶液塗布法によって形成されてもよい。ここで、溶液塗布法とは、スピンコーティング、ディップコーティング、ドクターブレード法、インクジェットプリンティング、スクリーンプリンティング、スプレー法、ロールコーティングなどを意味するが、これらにのみ限定されるものではない。

【0067】

10

20

30

40

50

一方、本発明に係る有機発光素子は、背面発光 (bottom emission) 素子、全面発光 (top emission) 素子、または、両面発光素子であってもよく、特に相対的に高い発光効率が求められる背面発光素子であってもよい。

【0068】

以下、本発明の理解を助けるためにより詳しく説明する。但し、下記の実施例は、本発明を例示するだけであって、本発明の内容が下記の実施例によって限定されるものではない。

【0069】

[製造例1：化合物の製造]

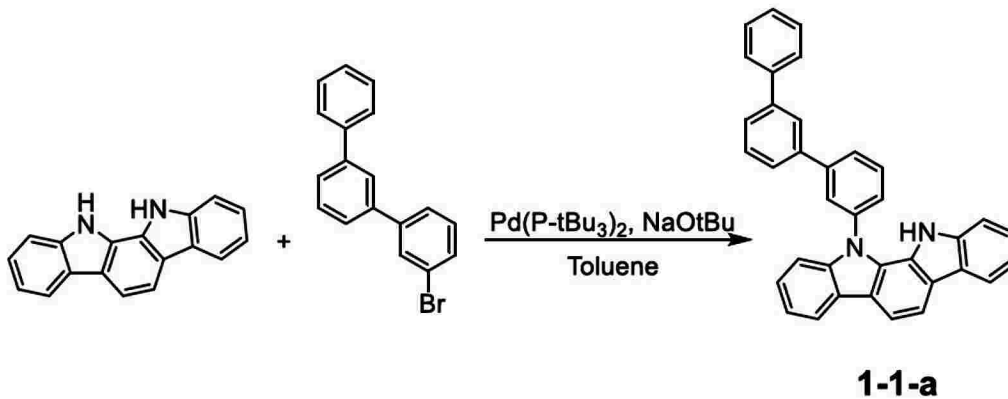
【0070】

製造例1-1：化合物1-1の合成

【0071】

ステップ1) 化合物1-1-aの合成

【化25】



窒素雰囲気下で1,12-dihydroindolo[2,3-a]carbazole (15.0 g、58.5 mmol) と 3-bromo-1,1':3',1''-terphenyl (19.9 g、64.4 mmol) を toluene 300 ml に入れて攪拌および還流した。その後、sodium tert-butoxide (8.4 g、87.8 mmol)、bis(tri-tert-butylphosphine) palladium(0) (0.9 g、1.8 mmol) を投入した。9時間反応後、常温で冷やして、クロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で2回洗浄後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物1-1-aを17.6 g 製造した(収率62%、MS: [M+H]⁺ = 486)。

【0072】

ステップ2) 化合物1-1の合成

10

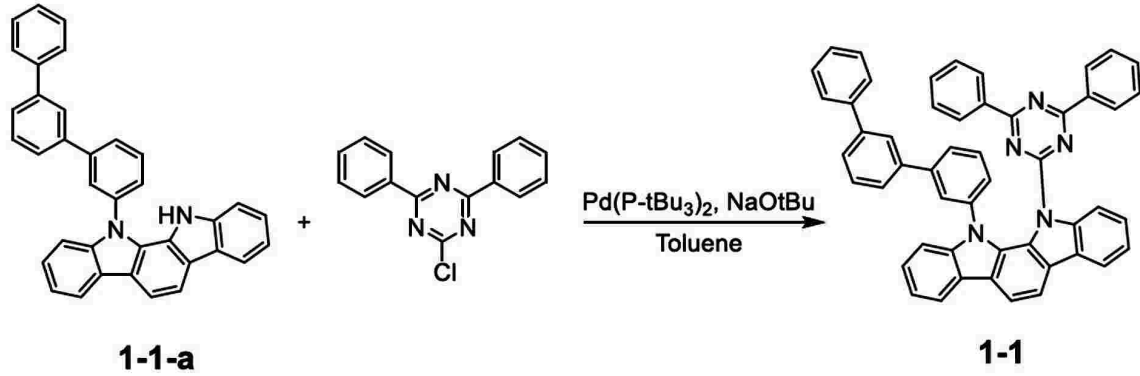
20

30

40

50

【化 2 6】



10

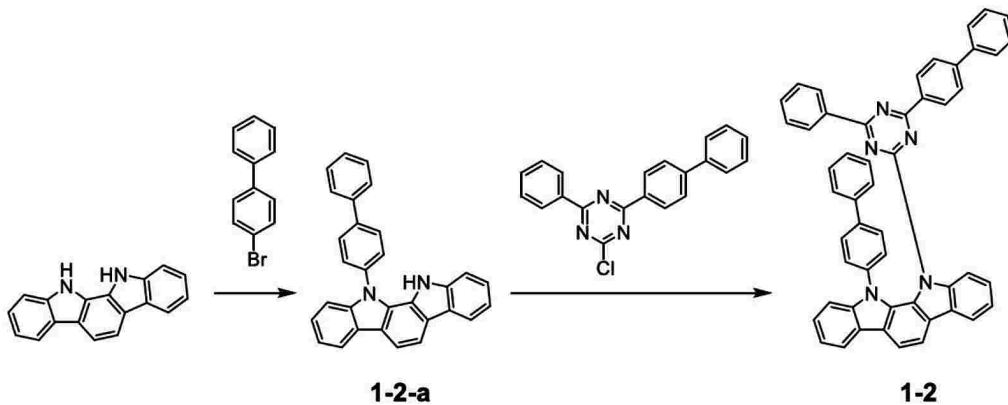
窒素雰囲気下で化合物 1-1-a (15.0 g、31.0 mmol) と 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (9.1 g、34 mmol) を toluene 300 ml に入れて攪拌および還流した。その後、sodium tert-butoxide (4.5 g、46.4 mmol)、bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0) (0.5 g、0.9 mmol) を投入した。11 時間反応後、常温で冷やして、クロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で 2 回洗浄後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、昇華精製により化合物 1-1 を 8.2 g 製造した (収率 37%、MS: $[M+H]^+ = 717$)。

20

【0073】

製造例 1-2: 化合物 1-2 の合成

【化 2 7】



30

製造例 1-1 で、3-bromo-1,1':3',1''-terphenyl を 4-bromo-1,1'-biphenyl に、2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine を 2-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-4-chloro-6-phenyl-1,3,5-triazine に変更して使用したことを除いては、化合物 1-1 の製造方法と同じ製造方法で化合物 1-2 を製造した (MS $[M+H]^+ = 717$)。

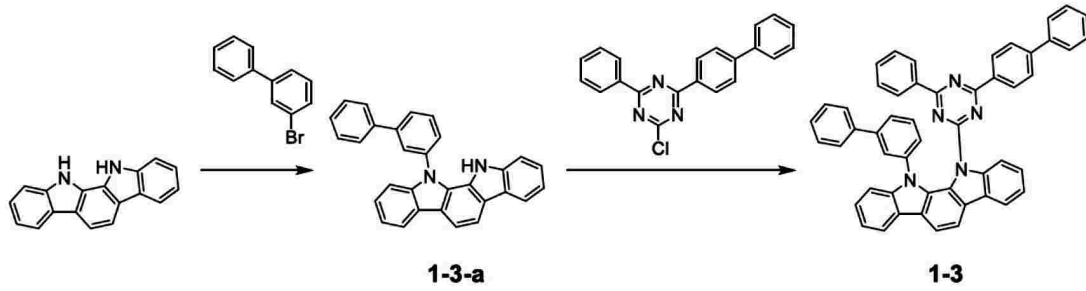
40

【0074】

製造例 1-3: 化合物 1-3 の合成

50

【化 2 8】



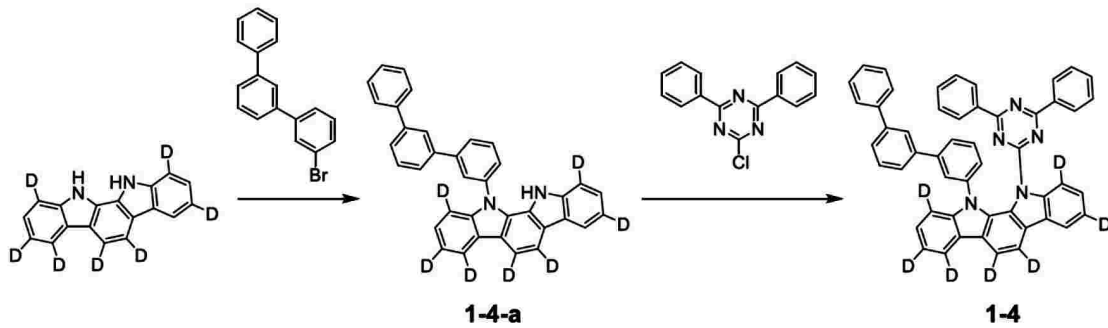
10

製造例 1 - 1 で、3 - bromo - 1 , 1' : 3' , 1'' - terphenyl を 3 - bromo - 1 , 1' - biphenyl に、2 - chloro - 4 , 6 - diphenyl - 1 , 3 , 5 - triazine を 2 - ([1 , 1' - biphenyl] - 4 - yl) - 4 - chloro - 6 - phenyl - 1 , 3 , 5 - triazine に変更して使用したことを除いては、化合物 1 - 1 の製造方法と同じ製造方法で化合物 1 - 3 を製造した (MS [M + H] ⁺ = 7 1 7) 。

【 0 0 7 5 】

製造例 1 - 4 : 化合物 1 - 4 の合成

【化 2 9】



20

製造例 1 - 1 で、1 1 , 1 2 - dihydroindolo [2 , 3 - a] carbazole を 1 1 , 1 2 - dihydroindolo [2 , 3 - a] carbazole - 1 , 3 , 4 , 5 , 6 , 8 , 1 0 - d 7 に変更して使用したことを除いては、化合物 1 - 1 の製造方法と同じ製造方法で化合物 1 - 4 を製造した (MS [M + H] ⁺ = 7 2 4)

【 0 0 7 6 】

製造例 1 - 5 : 化合物 2 - 1 の合成

【 0 0 7 7 】

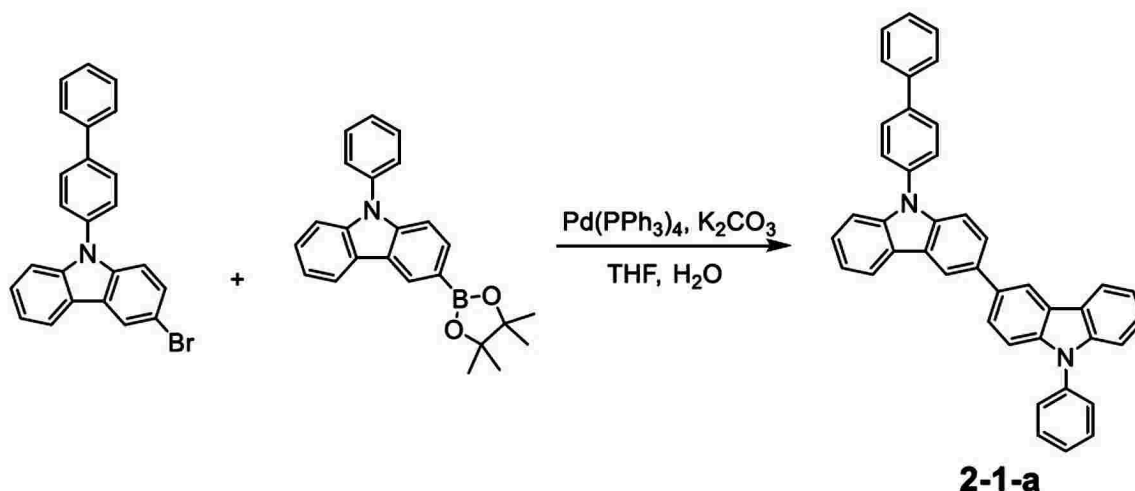
ステップ 1) 化合物 2 - 1 - a の合成

30

40

50

【化30】



窒素雰囲気中で9 - ([1 , 1' - biphenyl] - 4 - yl) - 3 - bromo - 9 H - carbazole (15 . 0 g 、 37 . 7 mmol) と 9 - phenyl - 3 - (4 , 4 , 5 , 5 - tetramethyl - 1 , 3 , 2 - dioxaborolan - 2 - yl) - 9 H - carbazole (15 . 3 g 、 41 . 4 mmol) を THF 300 ml に入れて攪拌および還流した。その後、potassium carbonate (20 . 8 g 、 150 . 6 mmol) を水 62 ml に溶かして投入して十分に攪拌した後、tetrakis (triphenyl phosphine) palladium (0) (1 . 3 g 、 1 . 1 mmol) を投入した。9時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で2回洗浄後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物 2 - 1 - a を 13 . 5 g 製造した (収率 64 % 、 MS : [M + H] ⁺ = 562) 。

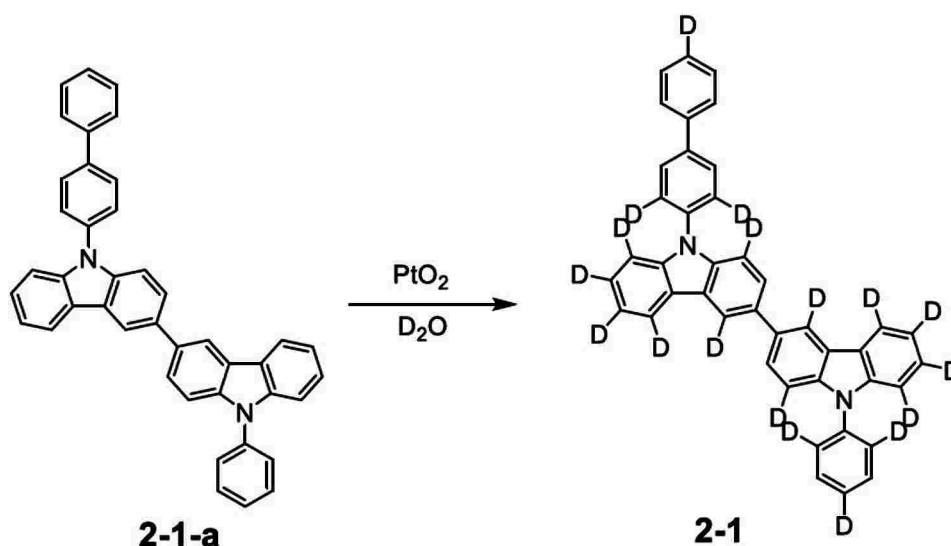
20

【0078】

ステップ2) 化合物 2 - 1 の合成

30

【化31】



シャーチューブに化合物 2 - 1 - a (10 . 0 g 、 17 . 8 mmol) 、 PtO₂ (1 . 2 g 、 5 . 4 mmol) 、 D₂O 89 ml を入れた後、チューブを密封して 250 、 600 psi で 12 時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液

50

を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮して、試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、昇華精製により化合物 2 - 1 を 3 . 9 g 製造した (収率 3 8 %、MS : [M + H] ⁺ = 5 8 0)。

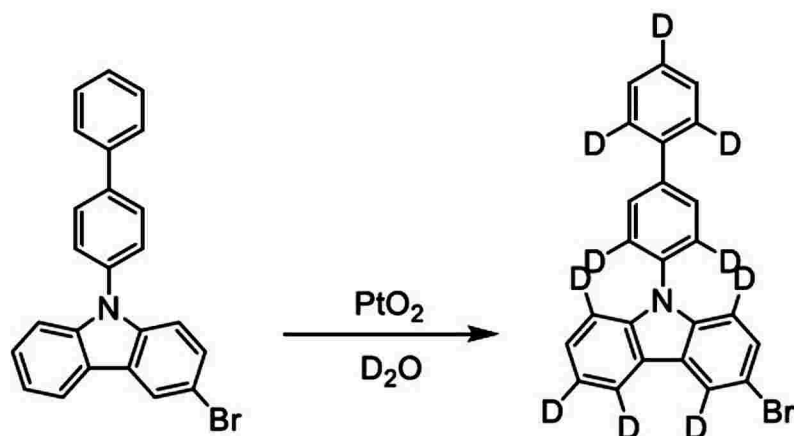
【 0 0 7 9 】

製造例 1 - 6 : 化合物 2 - 2 の合成

【 0 0 8 0 】

ステップ 1) 化合物 2 - 2 - a の合成

【 化 3 2 】



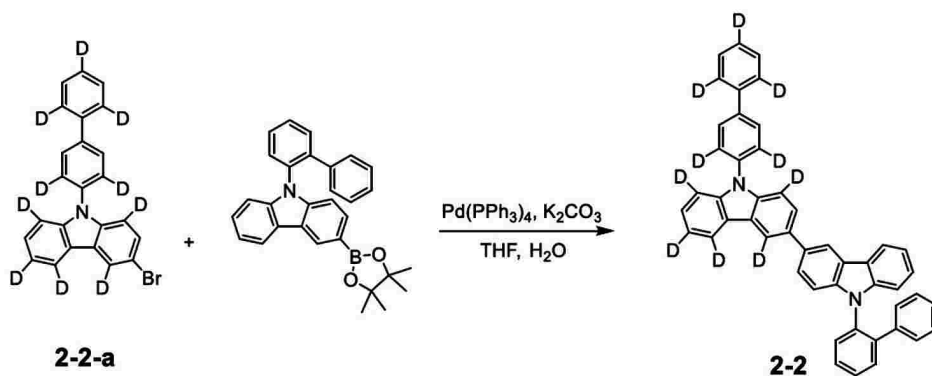
2-2-a

シャーチューブに 9 - ([1 , 1' - b i p h e n y l] - 4 - y l) - 3 - b r o m o - 9 H - c a r b a z o l e (1 0 g、2 5 . 1 m m o l)、P t O ₂ (1 . 7 g、7 . 5 m m o l)、D ₂ O 1 2 6 m l を入れた後、チューブを密封して 2 5 0 、 6 0 0 p s i で 1 2 時 間 加 熱 した。反 応 が 終 了 す る と、ク ロ ロ ホ ル ム を 入 れ て 反 応 液 を 分 液 漏 斗 に 移 して 抽 出 した。抽 出 液 を 無 水 硫 酸 マ グ ネ シ ウ ム で 乾 燥、濃 縮 して、試 料 を シ リ カ ゲ ル カ ラ ム ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー で 精 製 して、化 合 物 2 - 2 - a を 7 . 9 g 製 造 した (収 率 7 7 %、M S : [M + H] ⁺ = 4 0 9)。

【 0 0 8 1 】

ステップ 2) 化合物 2 - 2 の合成

【 化 3 3 】



2-2-a

2-2

窒素雰囲気 で 化 合 物 2 - 2 - a (1 5 . 0 g、3 6 . 7 m m o l) と 9 - ([1 , 1' - b i p h e n y l] - 2 - y l) - 3 - (4 , 4 , 5 , 5 - t e t r a m e t h y l - 1 , 3 , 2 - d i o x a b o r o l a n - 2 - y l) - 9 H - c a r b a z o l e (1 8 . 0 g、4 0 . 4 m m o l) を T H F 3 0 0 m l に 入 れ て 攪 拌 お よ び 還 流 した。そ の 後、p o t a s s i u m c a r b o n a t e (2 0 . 3 g、1 4 6 . 9 m m o l) を 水 6 1 m l

10

20

30

40

50

に溶かして投入して十分に攪拌した後、tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (1.3 g、1.1 mmol)を投入した。12時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で2回洗浄後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、昇華精製により化合物2-2を11.6 g製造した(収率49%、MS: $[M+H]^+ = 648$)。

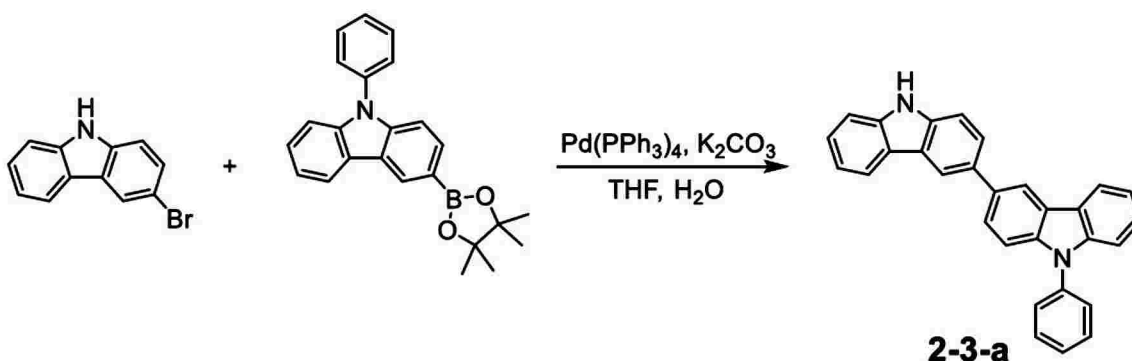
【0082】

製造例1-7: 化合物2-3の合成

【0083】

ステップ1) 化合物2-3-aの合成

【化34】



窒素雰囲気下で3-bromo-9H-carbazole (15.0 g、60.9 mmol)と9-phenyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (24.8 g、67 mmol)をTHF 300 mlに入れて攪拌および還流した。その後、potassium carbonate (33.7 g、243.8 mmol)を水101 mlに溶かして投入して十分に攪拌した後、tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (2.1 g、1.8 mmol)を投入した。11時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で2回洗浄後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物2-3-aを16.7 g製造した(収率67%、MS: $[M+H]^+ = 410$)。

【0084】

ステップ2) 化合物2-3-bの合成

10

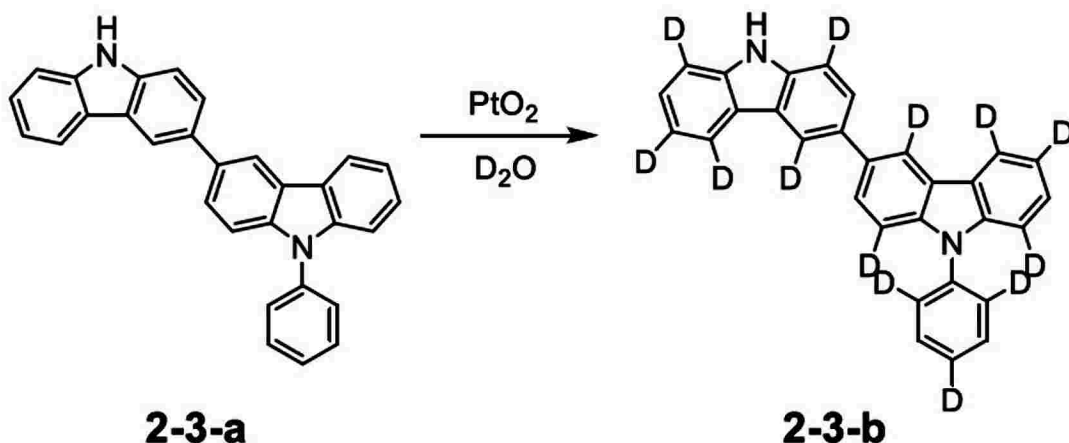
20

30

40

50

【化 3 5】



10

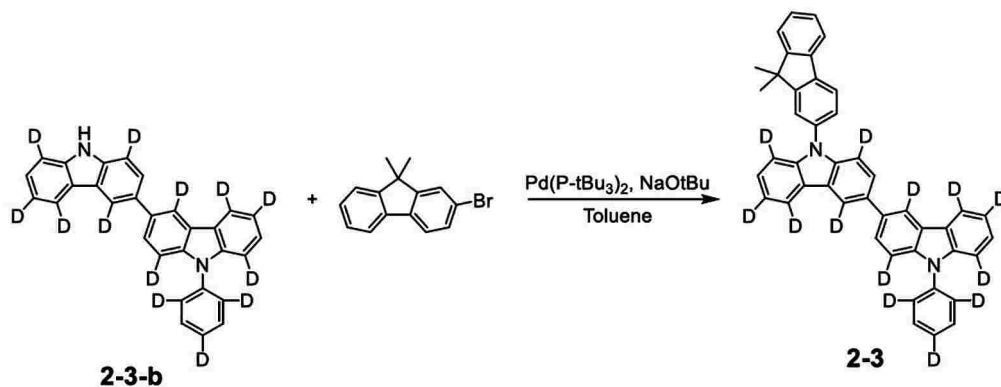
シェーカーチューブに化合物 2 - 3 - a (1 0 . 0 g 、 2 4 . 5 m m o l) 、 P t O ₂ (1 . 7 g 、 7 . 3 m m o l) 、 D ₂ O 1 2 2 m l を入れた後、チューブを密封して 2 5 0 、 6 0 0 p s i で 1 2 時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮して、試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物 2 - 3 - b を 9 . 1 g 製造した (収率 8 8 % 、 M S : [M + H] ⁺ = 4 2 3) 。

20

【 0 0 8 5 】

ステップ 3) 化合物 2 - 3 の合成

【化 3 6】



30

窒素雰囲気中で化合物 2 - 3 - b (1 5 . 0 g 、 3 6 . 7 m m o l) と 2 - b r o m o - 9 , 9 - d i m e t h y l - 9 H - f l u o r e n e (1 1 . 0 g 、 4 0 . 4 m m o l) を t o l u e n e 3 0 0 m l に入れて攪拌および還流した。その後、sodium tert - b u t o x i d e (5 . 3 g 、 5 5 . 1 m m o l) 、 b i s (t r i - t e r t - b u t y l p h o s p h i n e) p a l l a d i u m (0) (0 . 6 g 、 1 . 1 m m o l) を投入した。6 時間反応後、常温で冷やして、クロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で 2 回洗浄後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、昇華精製により化合物 2 - 3 を 9 . 5 g 製造した (収率 4 2 % 、 M S : [M + H] ⁺ = 6 1 5) 。

40

【 0 0 8 6 】

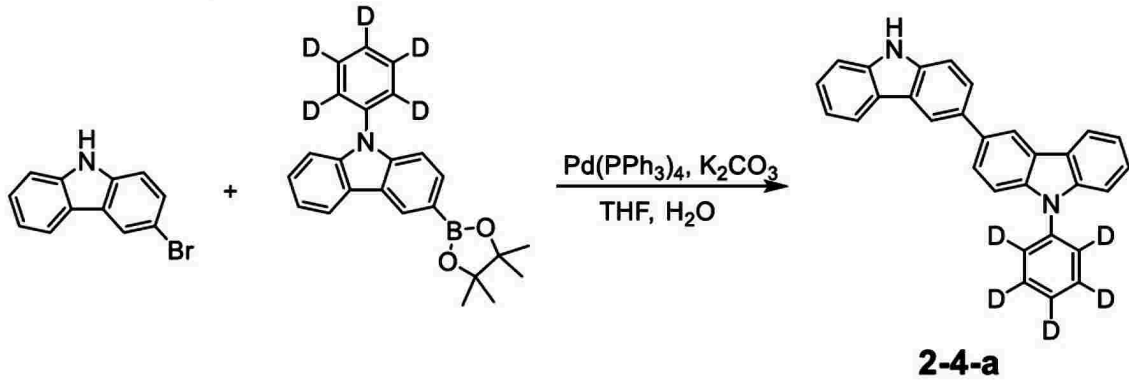
製造例 1 - 8 : 化合物 2 - 4 の合成

【 0 0 8 7 】

ステップ 1) 化合物 2 - 4 - a の合成

50

【化37】



10

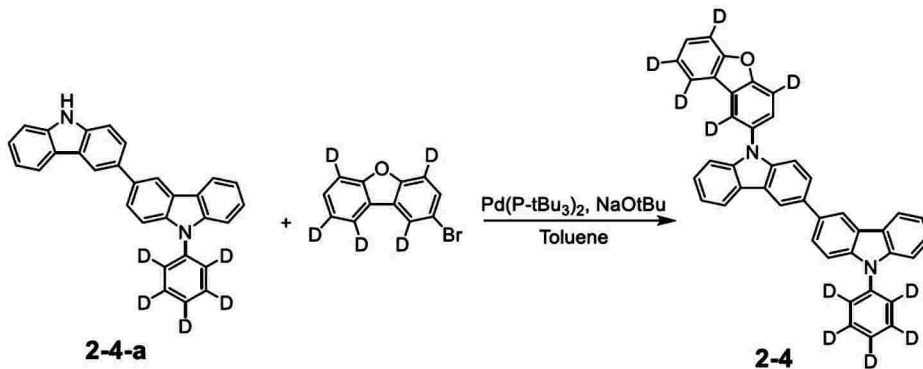
窒素雰囲気中、3-bromo-9H-carbazole (15.0 g、60.9 mmol) と 9-(phenyl-d₅)-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (25.1 g、67 mmol) を THF 300 ml に入れて攪拌および還流した。その後、potassium carbonate (33.7 g、243.8 mmol) を水 101 ml に溶かして投入して十分に攪拌した後、tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (2.1 g、1.8 mmol) を投入した。9時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で2回洗浄後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物 2-4-a を 1.6 g 製造した (収率 6.4%、MS: [M+H]⁺ = 415)。

20

【0088】

ステップ2) 化合物 2-4 の合成

【化38】



30

窒素雰囲気中、化合物 2-4-a (15.0 g、36.3 mmol) と 2-bromodibenzofuran-1,4,6,8,9-d₅ (9.9 g、39.9 mmol) を toluene 300 ml に入れて攪拌および還流した。その後、sodium tert-butoxide (5.2 g、54.4 mmol)、bis(tert-butylphosphine)palladium(0) (0.6 g、1.1 mmol) を投入した。11時間反応後、常温で冷やして、クロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で2回洗浄後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、昇華精製により化合物 2-4 を 8.1 g 製造した (収率 3.8%、MS: [M+H]⁺ = 586)。

40

【0089】

[製造例2: 有機アロイの製造]

50

【 0 0 9 0 】

製造例 2 - 1 : 有機アロイ 1 の製造

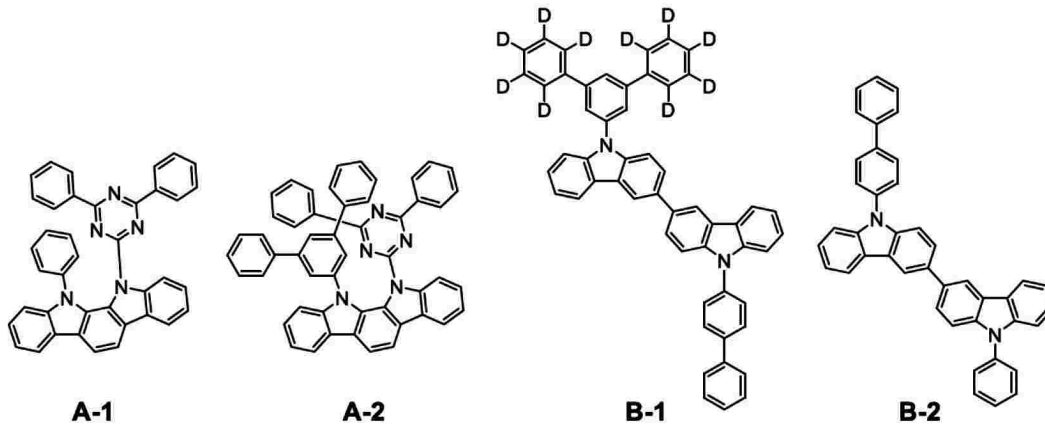
真空チャンバーに化合物 1 - 1 と化合物 2 - 1 を 4 0 : 6 0 の重量比で混合して入れて、 10^{-2} Torr 以下の圧力下で温度を上げて 2 つの混合物を溶かした後、1 時間後、常温で冷却させて固体生成物を得た。この生成物をミキサーで砕いて粉末形態の有機アロイ 1 を得た。

【 0 0 9 1 】

製造例 2 - 2 ~ 製造例 2 - 5、および製造例 2 - A ~ 製造例 2 - D

混合される材料を下記表 1 のように変更した点を除いては、有機アロイ 1 の製造方法と同じ方法を利用して、有機アロイ 2 ~ 有機アロイ 5、および有機アロイ A ~ 有機アロイ D を製造した。下記表 1 の化合物 A - 1、A - 2、B - 1、および B - 2 は、下記の通りである。

【 化 3 9 】



【 0 0 9 2 】

【 表 1 】

製造例	有機アロイ	混合材料1	混合材料2	混合比率(重量比)
製造例2-1	有機アロイ1	化合物1-1	化合物2-1	40 : 60
製造例2-2	有機アロイ2	化合物1-2	化合物2-2	40 : 60
製造例2-3	有機アロイ3	化合物1-3	化合物2-3	40 : 60
製造例2-4	有機アロイ4	化合物1-3	化合物2-4	40 : 60
製造例2-5	有機アロイ5	化合物1-4	化合物2-1	40 : 60
製造例2-A	有機アロイA	化合物A-1	化合物2-1	40 : 60
製造例2-B	有機アロイB	化合物A-2	化合物2-1	40 : 60
製造例2-C	有機アロイC	化合物1-1	化合物B-1	40 : 60
製造例2-D	有機アロイD	化合物1-4	化合物B-2	40 : 60

【 0 0 9 3 】

[実施例]

【 0 0 9 4 】

実施例 1 : 有機発光素子の製造

ITO (Indium Tin Oxide) が 1400 の厚さで薄膜コーティングされたガラス基板を洗剤を溶かした蒸留水に入れて超音波で洗浄した。この時、洗剤としてはフィッシャー社 (Fischer Co.) 製品を使用し、蒸留水としてはミルロポア社 (Millipore Co.) 製品のフィルター (Filter) で 2 次ろ過した蒸留水を使用した。ITO を 30 分間洗浄した後、蒸留水で 2 回繰り返し超音波洗浄を 10 分間進行した。蒸留水洗浄が終わった後、イソプロピルアルコール、アセトン、メタノールの溶剤で超音波洗浄を行い、乾燥させた後、プラズマ洗浄装置に輸送させた。また、酸素プ

ラズマを利用して、前記基板を5分間洗浄した後、真空蒸着装置で基板に輸送させた。

【0095】

このように用意されたITO透明電極上に下記の95重量%の化合物HT-Aと5重量%の化合物PDを100の厚さで熱真空蒸着して正孔注入層を形成し、続いて化合物HT-Aだけ1150の厚さで蒸着して正孔輸送層を形成した。その上に電子阻止層として下記の化合物HT-Bを450の厚さで熱真空蒸着した。

【0096】

続いて、前記電子阻止層上に350の厚さでホスト物質で前記製造例2-1で製造した有機アロイ1とドーパント物質である化合物GDを92:8の重量比で真空蒸着して、発光層を形成した。

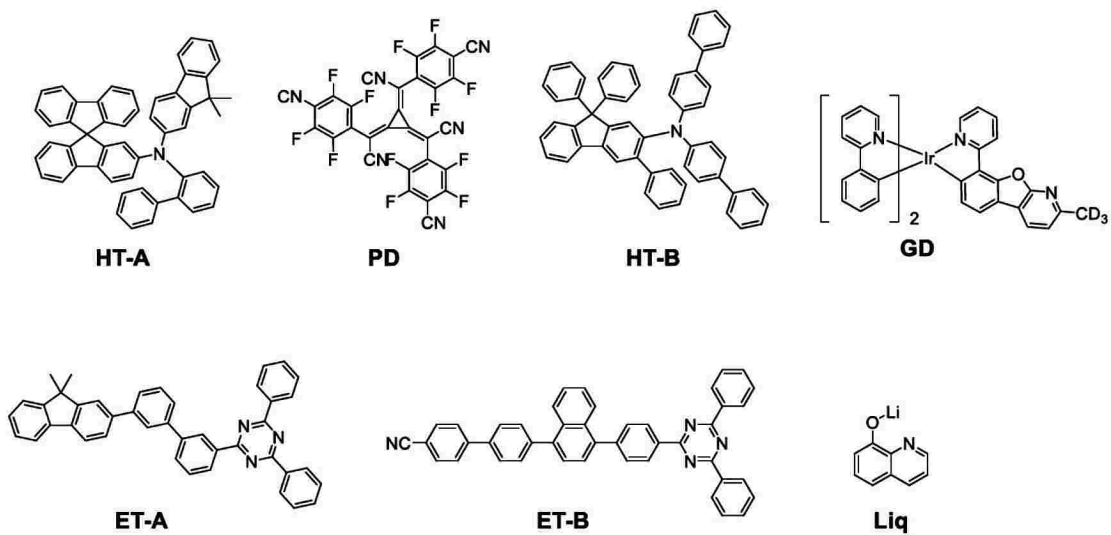
【0097】

続いて、正孔阻止層で下記の化合物ET-Aを50の厚さで真空蒸着した。続いて、電子輸送層で下記の化合物ET-Bと化合物Liqを1:1の重量比で300の厚さで熱真空蒸着し、続いて電子注入層でYb(イッテルビウム)を10の厚さで真空蒸着した。

【0098】

前記電子注入層上にマグネシウムと銀を1:4の重量比で150の厚さで蒸着して負極を形成して、有機発光素子を製造した。

【化40】



【0099】

前記の過程で、有機物の蒸着速度は0.4~0.7/secを維持し、マグネシウムと銀の蒸着速度は2/secを維持し、蒸着時真空度は $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6}$ torrを維持して、有機発光素子を製作した。

【0100】

実施例2~実施例5、および比較例1-1~比較例3-4

ホスト物質を下記の表2のように変更した点を除いては、前記実施例1と同じ方法を利用して実施例2~実施例5、および比較例1-1~比較例3-4の有機発光素子をそれぞれ製作した。この時、比較例2-1~比較例3-4では、ホストとして2種の化合物の単純混合物を用いた。

【0101】

[実験例]

【0102】

前記実施例1~実施例5、および比較例1-1~比較例3-4で製作された有機発光素子を120オーブンで30分間熱処理した後、取り出して、電流を印加して電圧、効率、寿命(T95)を測定して、その結果を下記の表2に示した。この時、電圧および効率

は、 10 mA/cm^2 の電流密度を印加して測定され、T95は電流密度 20 mA/cm^2 で初期輝度が95%に低下するまでの時間(hr)を意味する。

【0103】

【表2】

	ホスト物質	@10mA/cm ²		@20mA/cm ²
		電圧(V)	効率(cd/A)	寿命(T95, hr)
実施例1	有機アロイ1	4.12	72.8	159
実施例2	有機アロイ2	4.13	71.9	156
実施例3	有機アロイ3	4.09	73.3	161
実施例4	有機アロイ4	4.08	72.0	163
実施例5	有機アロイ5	4.12	72.7	171
比較例1-1	有機アロイA	5.24	57.4	61
比較例1-2	有機アロイB	4.42	65.2	72
比較例1-3	有機アロイC	4.74	62.1	83
比較例1-4	有機アロイD	4.13	65.4	103
比較例2-1	化合物1-1：化合物2-1=40：60 重量比の単純混合物	4.12	70.7	113
比較例2-2	化合物1-2：化合物2-2=40：60 重量比の単純混合物	4.13	70.2	110
比較例2-3	化合物1-3：化合物2-3=40：60 重量比の単純混合物	4.09	71.3	115
比較例2-4	化合物1-3：化合物2-4=40：60 重量比の単純混合物	4.08	70.4	117
比較例2-5	化合物1-4：化合物2-1=40：60 重量比の単純混合物	4.12	70.2	120
比較例3-1	化合物A-1：化合物2-1=40：60 重量比の単純混合物	5.24	57.4	50
比較例3-2	化合物A-2：化合物2-1=40：60 重量比の単純混合物	4.42	65.2	63
比較例3-3	化合物1-1：化合物B-1=40：60 重量比の単純混合物	4.74	62.1	74
比較例3-4	化合物1-4：化合物B-2=40：60 重量比の単純混合物	4.13	65.4	103

【0104】

化学式1で表される化合物と化学式2で表される化合物で有機アロイを製造し、有機発光素子の発光層ホストとして活用した結果、化学式1または化学式2と異なる構造を有する物質に比べて低電圧、高効率の特性が現れ、特に、これらで有機アロイを製造した結果、単純混合物に比べて寿命が増加するのを確認することができた。

【符号の説明】

【0105】

- 1 基板
- 2 正極
- 3 発光層
- 4 負極
- 5 正孔注入層
- 6 正孔輸送層
- 7 電子阻止層
- 8 正孔阻止層
- 9 電子輸送層
- 10 電子注入層

【図面】

【図 1】

[図1]

4
3
2
1

【図 2】

[図2]

4
10
9
8
3
7
6
5
2
1

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 7 D 209/86 (2006.01)

F I

C 0 7 D 209/86

大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンポ - グ, ヨイ - デロ 1 2 8 エルジー・ケム・リミテ
ッド内

(72)発明者

ハン、ス ジン

大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンポ - グ, ヨイ - デロ 1 2 8 エルジー・ケム・リミテ
ッド内

(72)発明者

バク、セウルチャン

大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンポ - グ, ヨイ - デロ 1 2 8 エルジー・ケム・リミテ
ッド内

(72)発明者

ホワン、スンヒュン

大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンポ - グ, ヨイ - デロ 1 2 8 エルジー・ケム・リミテ
ッド内

(72)発明者

リー、ドン フーン

大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンポ - グ, ヨイ - デロ 1 2 8 エルジー・ケム・リミテ
ッド内

審査官

小久保 州洋

(56)参考文献

国際公開第 2 0 2 0 / 1 9 5 9 1 7 (W O , A 1)

中国特許出願公開第 1 1 0 7 4 6 4 0 9 (C N , A)

米国特許出願公開第 2 0 2 0 / 0 2 0 3 6 3 1 (U S , A 1)

国際公開第 2 0 1 2 / 0 0 1 9 8 6 (W O , A 1)

特開 2 0 0 9 - 2 3 1 5 1 6 (J P , A)

国際公開第 2 0 2 1 / 0 2 5 3 2 8 (W O , A 1)

中国特許出願公開第 1 1 0 5 7 4 1 8 0 (C N , A)

中国特許出願公開第 1 0 7 6 1 5 5 0 8 (C N , A)

特表 2 0 1 6 - 5 3 5 9 4 2 (J P , A)

(58)調査した分野

(Int.Cl., DB名)

I P C H 1 0 K 5 0 / 1 0 - 1 0 2 / 2 0

C 0 9 K 1 1 / 0 6

C 0 7 D 4 8 7 / 0 4

C 0 7 D 4 0 7 / 1 4

C 0 7 D 2 0 9 / 8 6

DB名 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)