

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-539750

(P2013-539750A)

(43) 公表日 平成25年10月28日(2013.10.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 D 403/04 (2006.01)	C O 7 D 403/04	3 K 1 0 7
C O 7 D 403/14 (2006.01)	C O 7 D 403/14 C S P	4 C O 6 3
C O 7 D 409/14 (2006.01)	C O 7 D 409/14	
C O 7 D 405/14 (2006.01)	C O 7 D 405/14	
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 68 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-529060 (P2013-529060)	(71) 出願人	509266480
(86) (22) 出願日	平成23年9月16日 (2011. 9. 16)		ローム・アンド・ハース・エレクトロニッ
(85) 翻訳文提出日	平成25年5月13日 (2013. 5. 13)		ク・マテリアルズ・コリア・リミテッド
(86) 国際出願番号	PCT/KR2011/006810		大韓民国, 331-980, チュンチョン
(87) 国際公開番号	W02012/036482		ナムードウ, チョナナンシ, ソブクーク,
(87) 国際公開日	平成24年3月22日 (2012. 3. 22)		ペクソクードン, 736
(31) 優先権主張番号	10-2011-0092422	(74) 代理人	110000589
(32) 優先日	平成23年9月14日 (2011. 9. 14)		特許業務法人センダ国際特許事務所
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	シン, ヒョ・ニム
(31) 優先権主張番号	10-2010-0091545		大韓民国, キョングード・463-892
(32) 優先日	平成22年9月17日 (2010. 9. 17)		, ソンナムーシ, プンダンーク, サムピョ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ンードン, ボットドウルマウル・2・タン
			ジ・ジ・イージー・ジ・ワン・アパートメ
			ント, ナンバー・204-701
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 新規有機電界発光化合物およびこれを使用する有機電界発光素子

(57) 【要約】

新規有機電界発光化合物およびこれを使用する有機電界発光素子が提供される。本願において開示される有機電界発光化合物は、良好な発光効率および優れた寿命特性を示すので、駆動寿命の点で非常に優れており、かつ向上した電力効率のせいでより少ししか電力を消費しないO L E D素子を製造するためにそれが使用される。

【代表図】なし

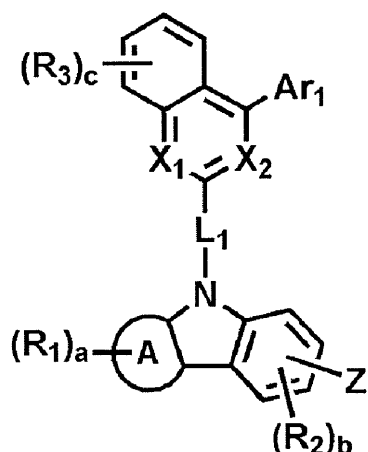
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 によって表される有機電界発光化合物

【化 1】

[化学式 1]



10

(式中、環 A は単環式または多環式芳香環を表し；

X_1 および X_2 は独立して N または CR' を表し；

20

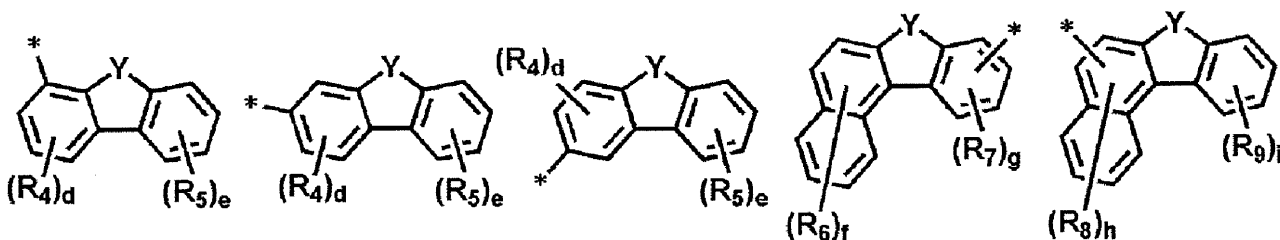
L_1 は単結合、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリーレン、置換されているかもしくは置換されていない (C2 - C30) ヘテロアリーレン、または置換されているかもしくは置換されていない (C3 - C30) シクロアルキレンを表し；

Ar_1 は水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない (C2 - C30) ヘテロアリールを表し；

Z は独立して下記構造

【化 2】

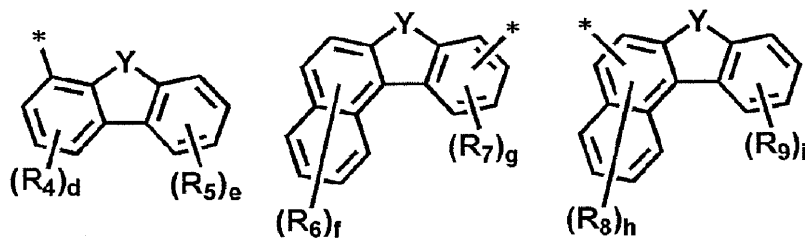
30



から選択されるが、環 A が単環式芳香環である場合に限って、Z は下記構造

【化 3】

40



から選択され；

Y は -O-、-S-、-C(R₁₁R₁₂)-、-Si(R₁₃R₁₄)-、または -N(R₁₅)- を表し；

R₁ ~ R₉ は独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換され

50

ていない (C 1 - C 3 0) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0) アリール、置換されているかもしくは置換されていない (C 2 - C 3 0) ヘテロアリール、置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0) シクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない 5 員 ~ 7 員のヘテロシクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0) アリール (C 1 - C 3 0) アルキル、1 以上の (C 3 - C 3 0) シクロアルキルと縮合した置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0) アリール、置換されているかもしくは置換されていない 1 以上の芳香環と縮合した 5 員 ~ 7 員のヘテロシクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない 1 以上の芳香環と縮合した (C 3 - C 3 0) シクロアルキル、- N R₁₆ R₁₇、- Si R₁₈ R₁₉ R₂₀、- S R₂₁、- O R₂₂、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシルを表すか、あるいは R₁ ~ R₉ は縮合環を有するかもしくは有しない、置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0) アルキレンまたは置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0) アルケニレンによって隣の置換基に連結されて、脂環式環、および単環式もしくは多環式芳香環を形成してよく、並びに前記脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環の炭素原子は、N、O および S からなる群から選択される 1 以上のヘテロ原子で置き換えられてよく；

R' および R₁₁ ~ R₂₂ は独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0) アリール、置換されているかもしくは置換されていない (C 2 - C 3 0) ヘテロアリール、置換されているかもしくは置換されていない 5 員 ~ 7 員のヘテロシクロアルキル、または置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0) シクロアルキルを表すか、あるいはそれらは、縮合環を有するかもしくは有しない、置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0) アルキレンまたは置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0) アルケニレンによって隣の置換基に連結されて、脂環式環、および単環式もしくは多環式芳香環を形成してよく、並びに前記脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環の炭素原子は、N、O および S からなる群から選択される 1 以上のヘテロ原子で置き換えられてよく；

a、c、e および i は独立して 1 ~ 4 の整数を表すが；a、c、e および i が 2 以上の整数である場合にはそれぞれの R₁、R₃、R₅ および R₉ は互いに同じかまたは異なっていてよく；

b、d および g は独立して 1 ~ 3 の整数を表すが；b、d および g が 2 以上の整数である場合にはそれぞれの R₂、R₄ および R₇ は互いに同じかまたは異なっていてよく；

f は 1 ~ 6 の整数を表すが；f が 2 以上の整数である場合にはそれぞれの R₆ は互いに同じかまたは異なっていてよく；

h は 1 ~ 5 の整数を表すが；h が 2 以上の整数である場合にはそれぞれの R₈ は互いに同じかまたは異なっていてよく；並びに

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

【請求項 2】

前記 L₁、Ar₁、R₁ ~ R₉、R、および R₁₁ ~ R₂₂ の各置換基が、重水素、ハロゲン、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0) アルキル、(C 6 - C 3 0) アリール、(C 6 - C 3 0) アリールで置換されているかもしくは置換されていない (C 2 - C 3 0) ヘテロアリール、5 員 ~ 7 員のヘテロシクロアルキル、1 以上の芳香環と縮合した 5 員 ~ 7 員のヘテロシクロアルキル、(C 3 - C 3 0) シクロアルキル、1 以上の芳香環と縮合した (C 6 - C 3 0) シクロアルキル、R^a R^b R^c Si -、(C 2 - C 3 0) アルケニル、(C 2 - C 3 0) アルキニル、シアノ、カルバゾリル、- N R^d R^e、- B R^f R^g、- P R^h Rⁱ、- P (= O) R^j R^k、(C 6 - C 3 0) アリール (C 1 - C 3 0) アルキル、(C 1 - C 3 0) アルキル (C 6 - C 3 0) アリール、R^l T -、R^m C (= O) -、R^m C (= O) O -、カルボキシル、ニトロ、

10

20

30

40

50

およびヒドロキシルからなる群から選択される 1 以上の置換基によってさらに置換されていてよく、ここで $R^a \sim R^1$ は独立して (C 1 - C 3 0) アルキル、(C 6 - C 3 0) アリール、または (C 2 - C 3 0) ヘテロアリールを表し；T は S または O であり；並びに、 R^m は (C 1 - C 3 0) アルキル、(C 1 - C 3 0) アルコキシ、(C 6 - C 3 0) アリール、または (C 6 - C 3 0) アリールオキシを表す、請求項 1 の有機電界発光化合物。

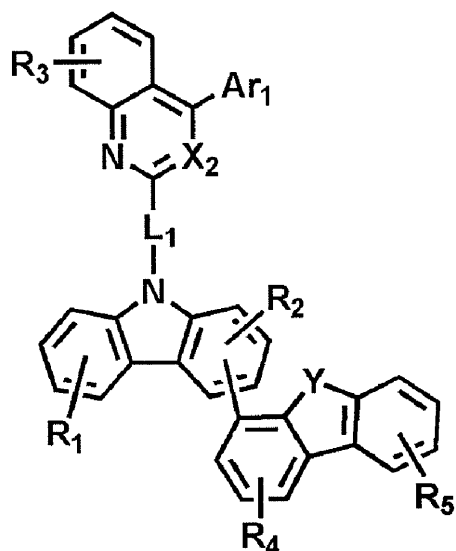
【請求項 3】

下記化学式 2 ~ 9

【化 4】

[化学式 2]

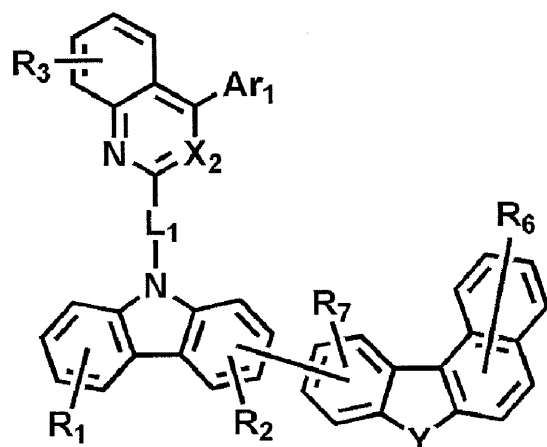
10



20

【化 5】

[化学式 3]

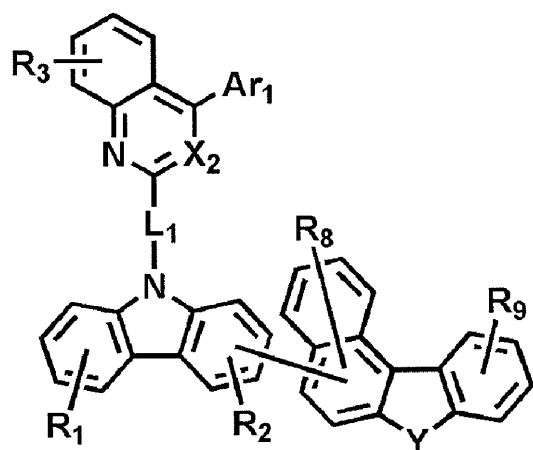


30

40

【化 6】

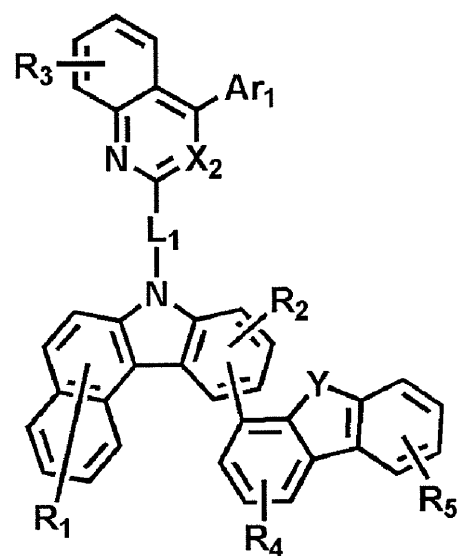
[化学式 4]



10

【化 7】

[化学式 5]

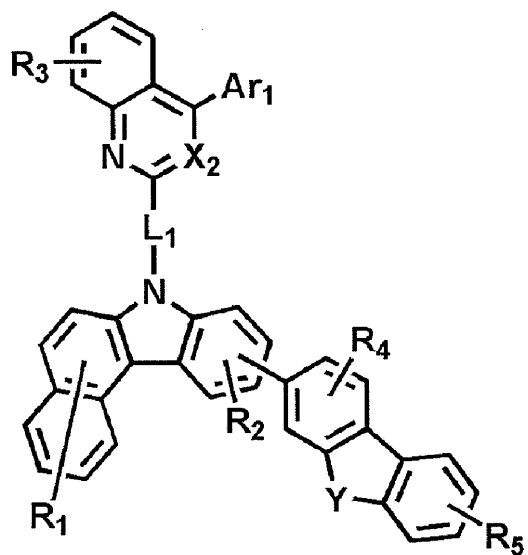


20

30

【化 8】

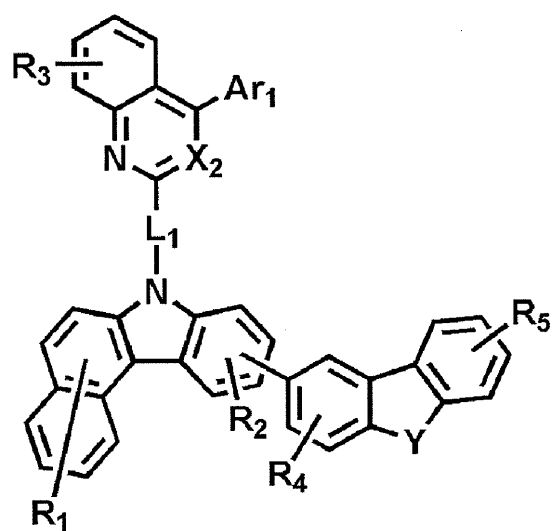
[化学式 6]



40

【化 9】

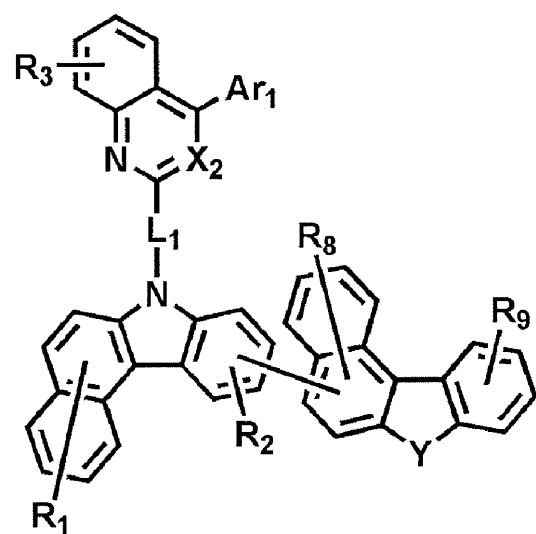
[化学式 7]



10

【化 10】

[化学式 8]

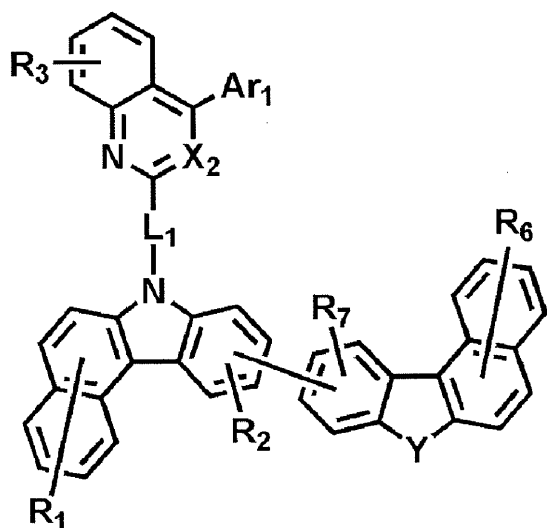


20

30

【化 11】

[化学式 9]



40

50

(式中、 X_2 は N または CH であり； Y は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R_{11}R_{12})-$ 、ま

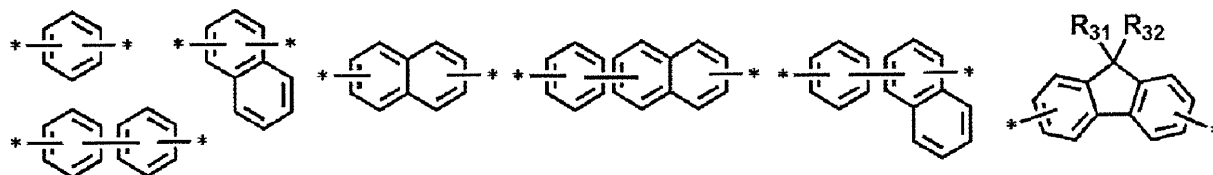
たは - N (R ₁₅) - であり ; L ₁ は単結合、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0) アリーレン、または置換されているかもしくは置換されていない (C 2 - C 3 0) ヘテロアリーレンを表し ; A r ₁ は水素、置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない (C 2 - C 3 0) ヘテロアリールを表し ; R ₁ ~ R ₉ は独立して、水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0) アリール、置換されているかもしくは置換されていない (C 2 - C 3 0) ヘテロアリール、N R ₁₆ R ₁₇、または S i R ₁₈ R ₁₉ R ₂₀ を表し ; R ₁₁、R ₁₂、R ₁₅、および R ₁₆ ~ R ₂₀ は独立して、水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない (C 2 - C 3 0) ヘテロアリールを表すか、あるいは R ₁₆ と R ₁₇ とは、縮合環を有するかもしくは有しない、置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0) アルキレンまたは置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0) アルケニレンによって連結されて、脂環式環、または単環式もしくは多環式芳香環を形成していてよく、並びに前記脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環の炭素原子は、N、O および S からなる群から選択される 1 以上のヘテロ原子で置き換えられていてよい)

で表される化合物からなる群から選択される請求項 1 の有機電界発光化合物。

【請求項 4】

X ₂ は N または C H を表し ; Y は - O - 、 - S - 、 - C (R ₁₁ R ₁₂) - 、または - N (R ₁₅) - を表し ; L ₁ は単結合、または下記構造

【化 1 2】



から選択されるアリーレンを表し ;

R ₃₁ および R ₃₂ は独立して、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、t - ブチル、n - ペンチル、i - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、2 - エチルヘキシル、n - ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、フェニル、ナフチル、ピリジルまたはキノリルを表し ;

A r ₁ は水素、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、t - ブチル、n - ペンチル、i - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、2 - エチルヘキシル、n - ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、フェニル、ピフェニル、テルフェニル、ナフチル、9 , 9 - ジフェニルフルオレニル、9 , 9 - ジメチルフルオレニル、フルオランテニル、ピリジル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニルまたは N - フェニルカルバゾリルを表し、並びに A ₁ のフェニル、ピフェニル、テルフェニル、ナフチルおよびカルバゾリルは、重水素、フッ素、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、t - ブチル、n - ペンチル、i - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、2 - エチルヘキシル、n - ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、トリフェニルシリル、トリメチルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジフェニルメチルシリル、フェニル、ナフチル、9 , 9 - ジフェニルフルオレニル、9 , 9 - ジメチルフルオレニル、フェニルピリジル、カルバゾリル、フルオランテニル、ジベンゾフラニル、およびジベンゾチオフェニルからなる群から選択される 1 以上の置換基でさらに置換されていてよく

；並びに

$R_1 \sim R_9$ は独立して、水素、重水素、フェニル、ピリジル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、アミノまたはカルバゾリルを表し； R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は独立して、水素、重水素、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 i -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、 n -ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、フェニル、ピフェニル、9,9-ジフェニルフルオレニル、9,9-ジメチルフルオレニル、ナフチル、ピリジル、 N -フェニルカルバゾリルまたはキノリルを表し、並びに R_{11} 、 R_{12} および R_{15} のフェニルは、重水素、ハロゲン、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 i -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、 n -ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、フェニル、およびナフチルからなる群から選択される1以上の置換基でさらに置換されていてよく、並びに R_{11} と R_{12} とは互いに連結されて環を形成していてよい；

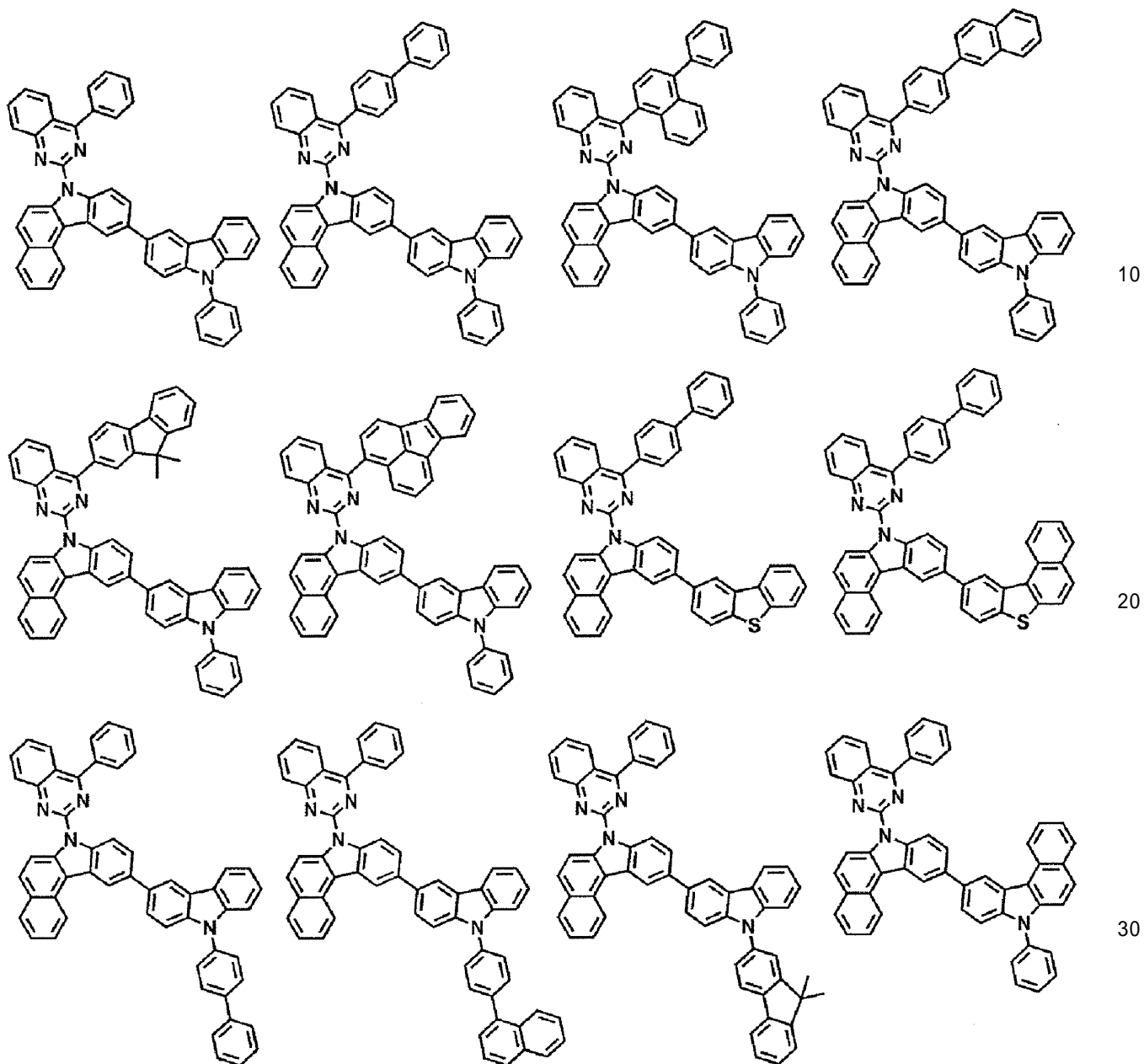
10

請求項3の有機電界発光化合物。

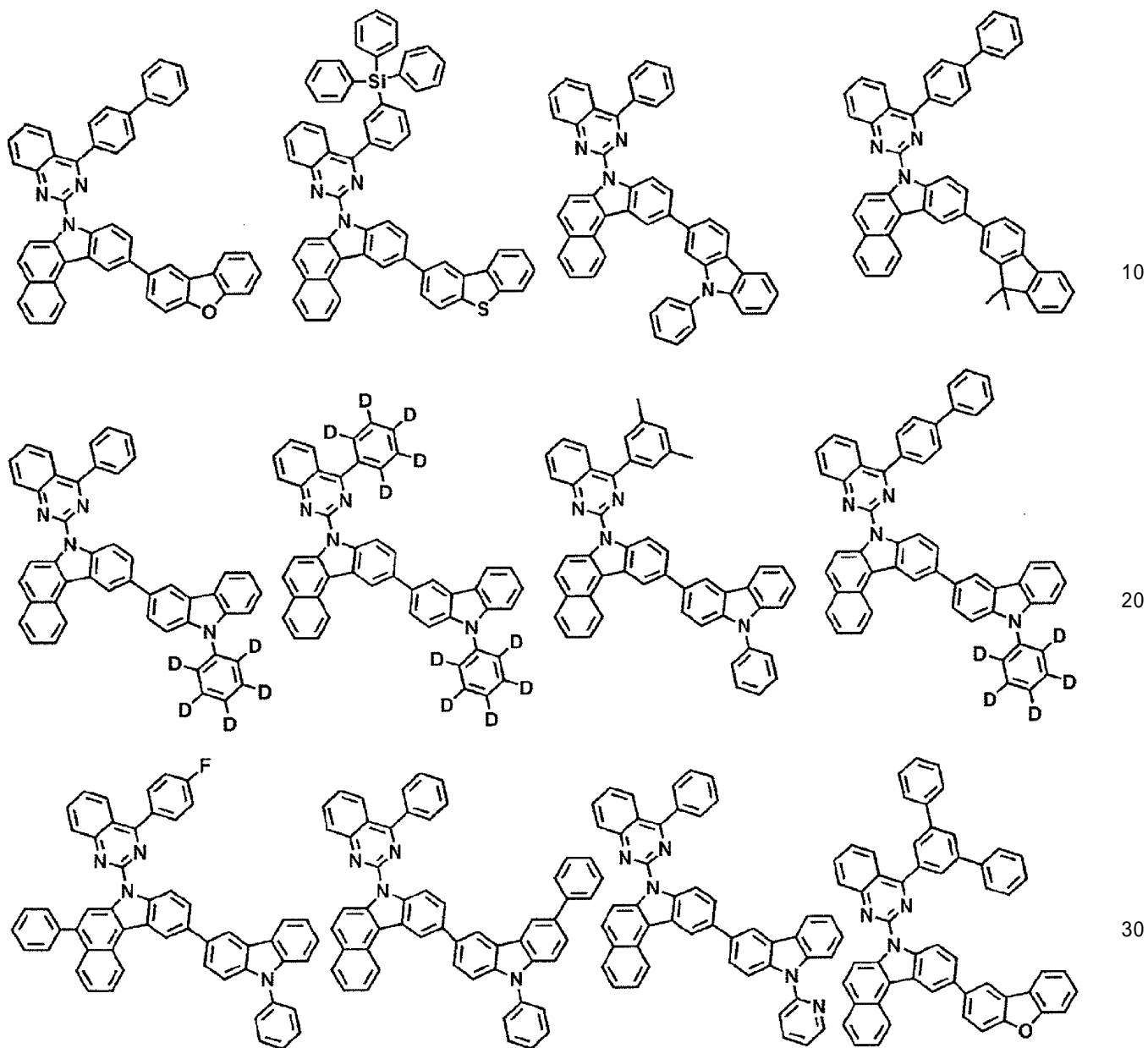
【請求項5】

下記化合物

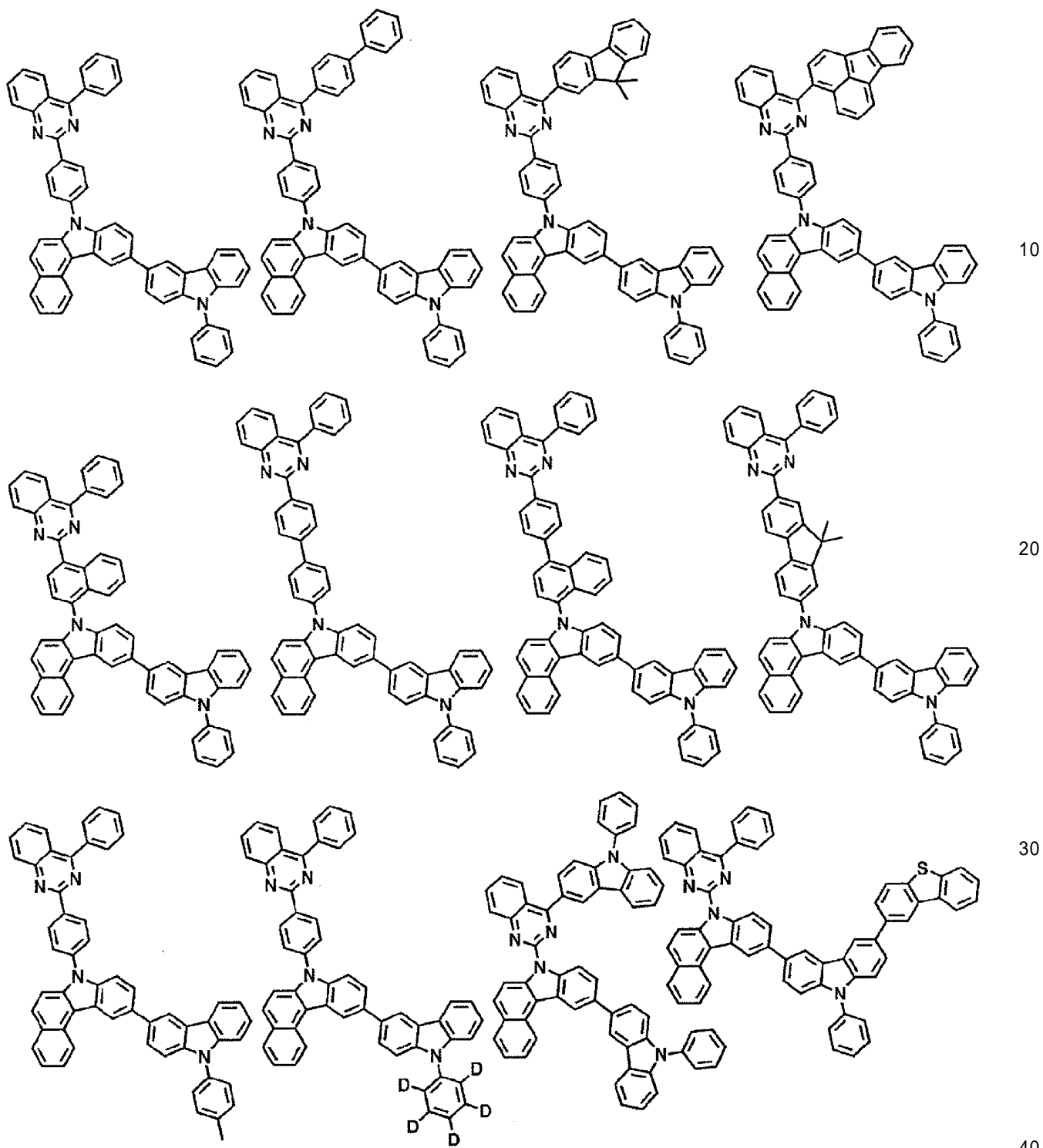
【化 1 3】



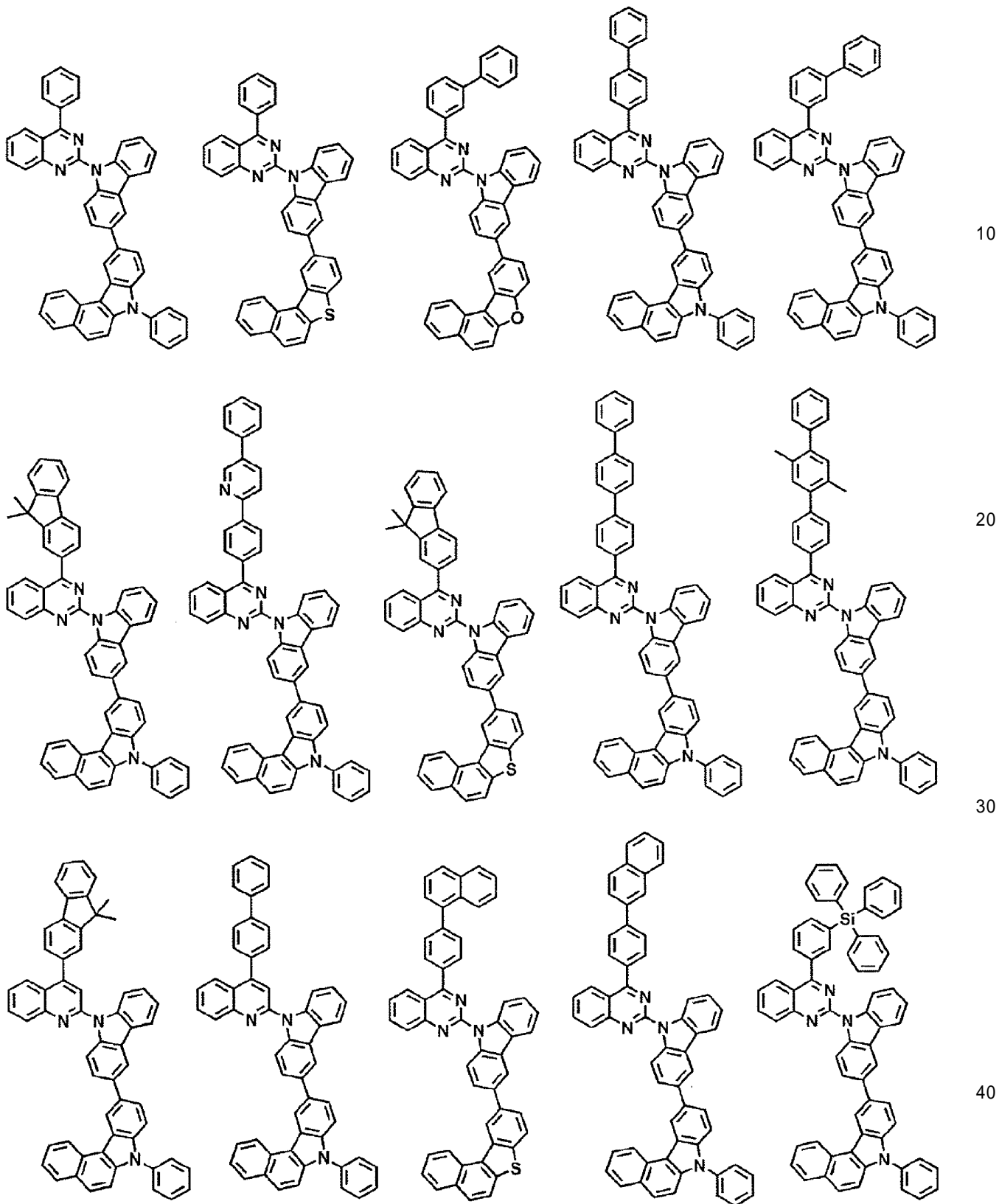
【化 1 4】



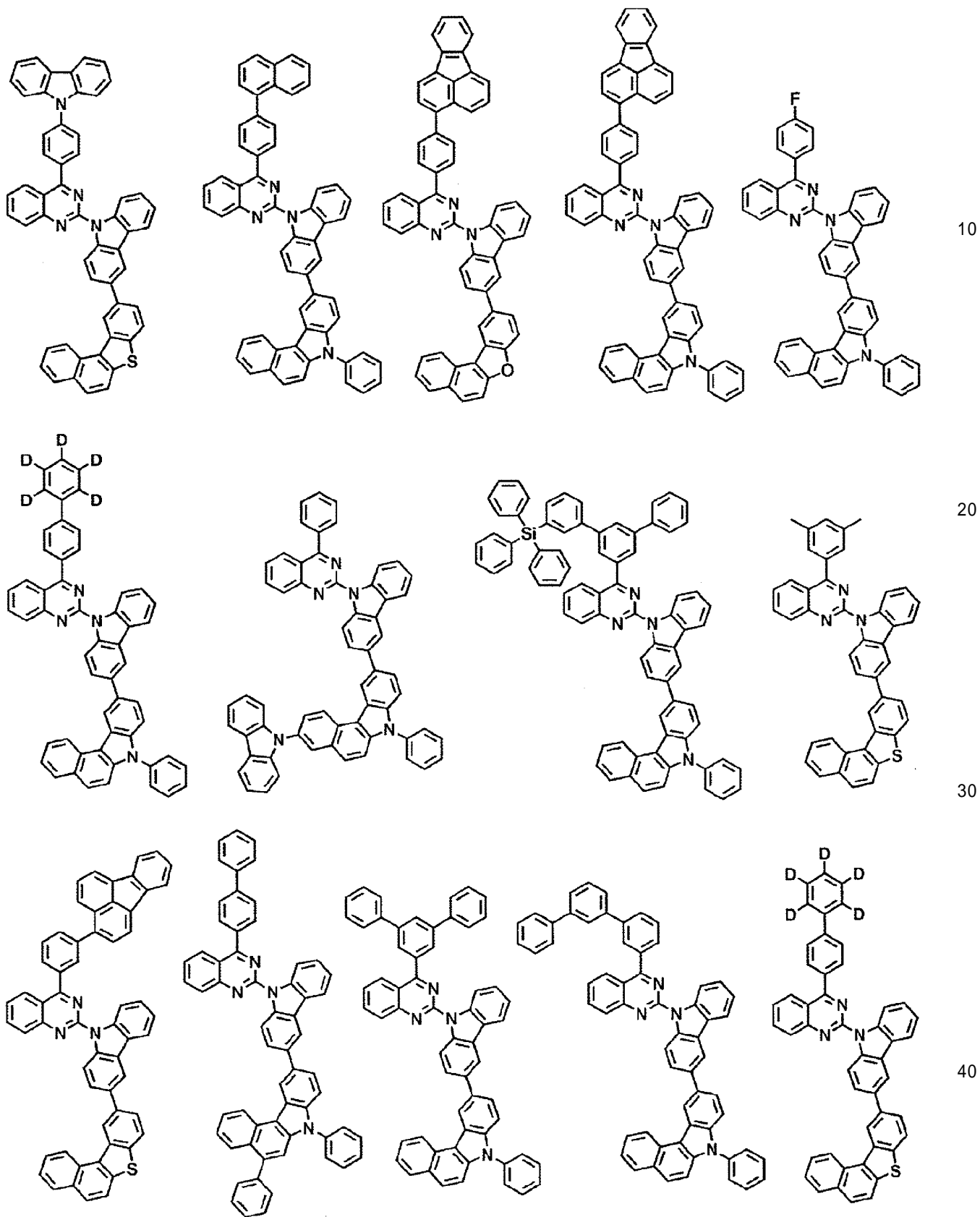
【化 1 5】



【化 16】

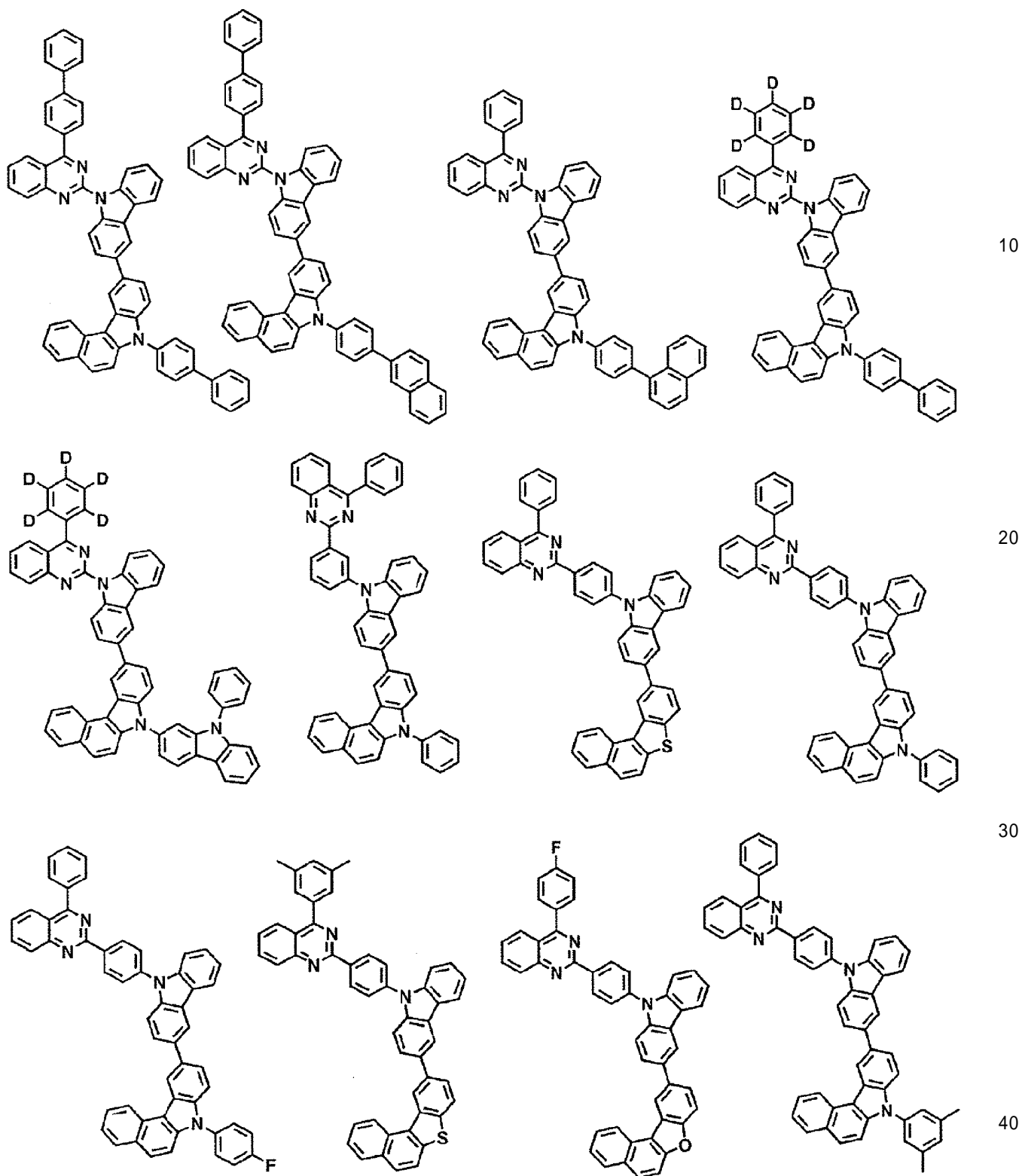


【化 17】

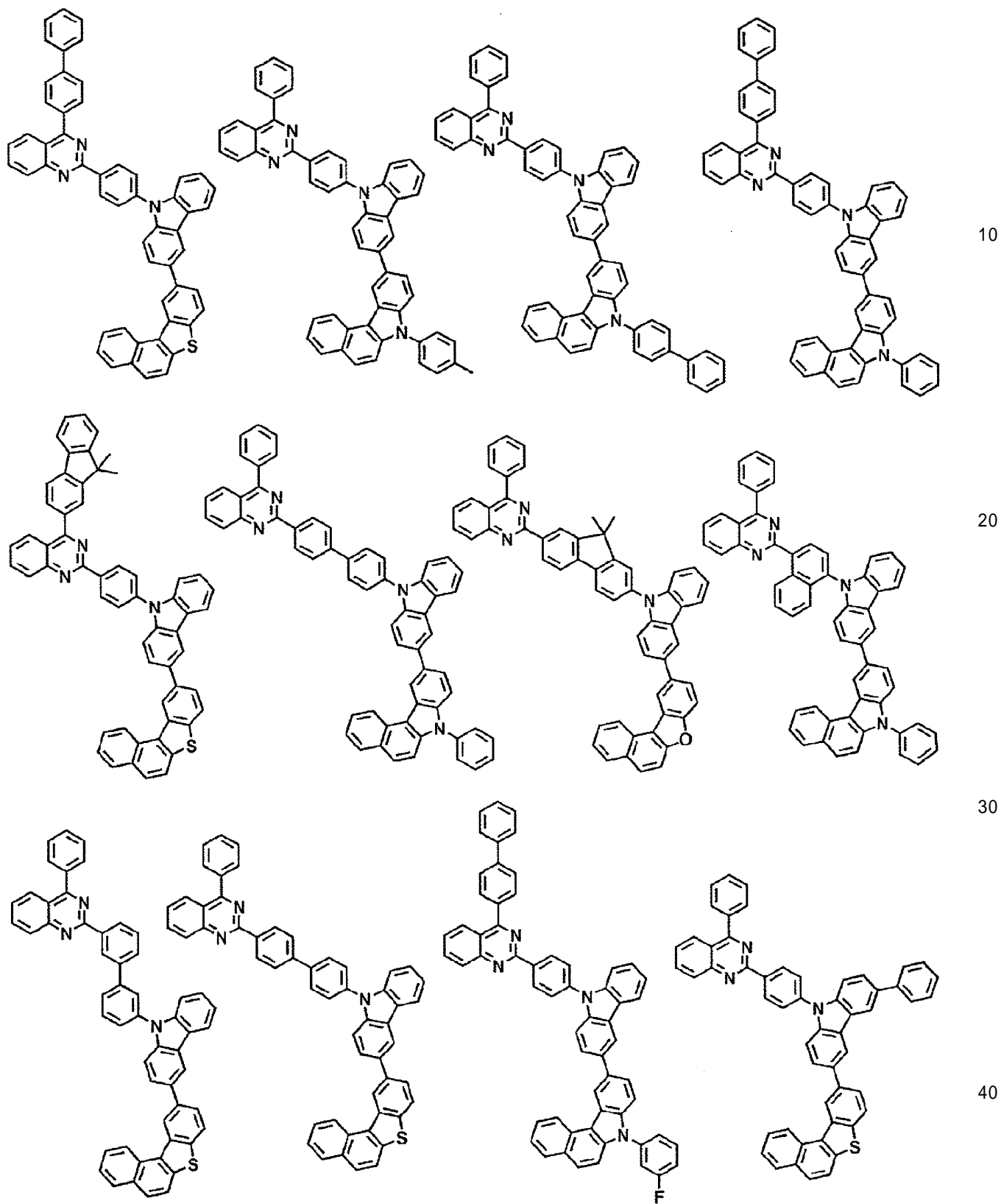


Chemical structures of 12 organic compounds, numbered 10 to 41, arranged in a 3x4 grid. The structures are complex organic molecules featuring various fused ring systems, including indole, naphthalene, and benzothienopyrrole, often substituted with phenyl, silyl, and deuterio groups.

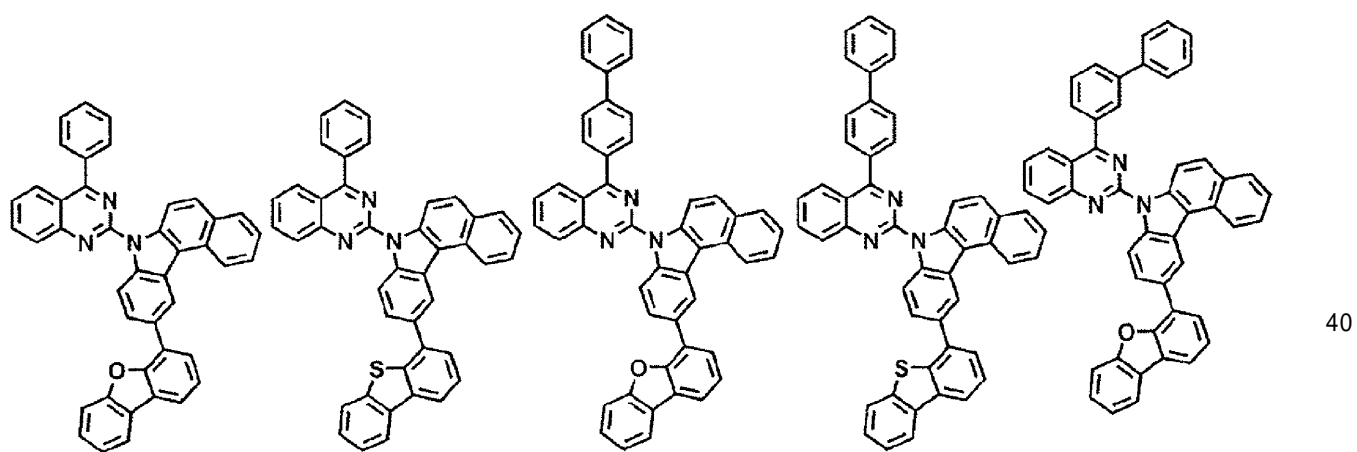
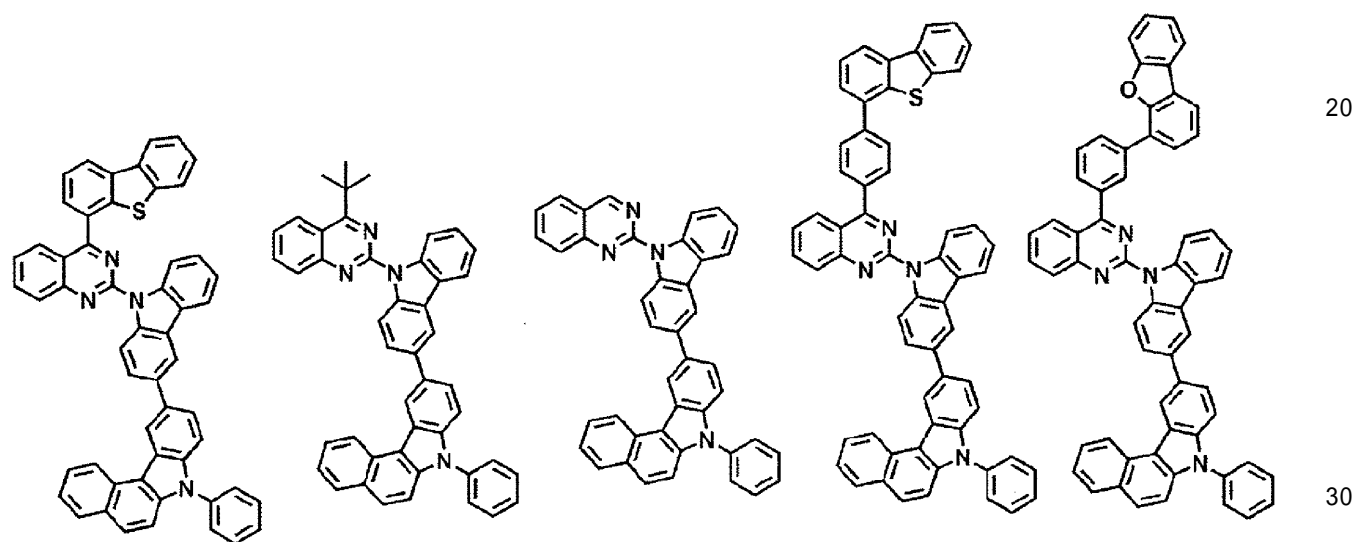
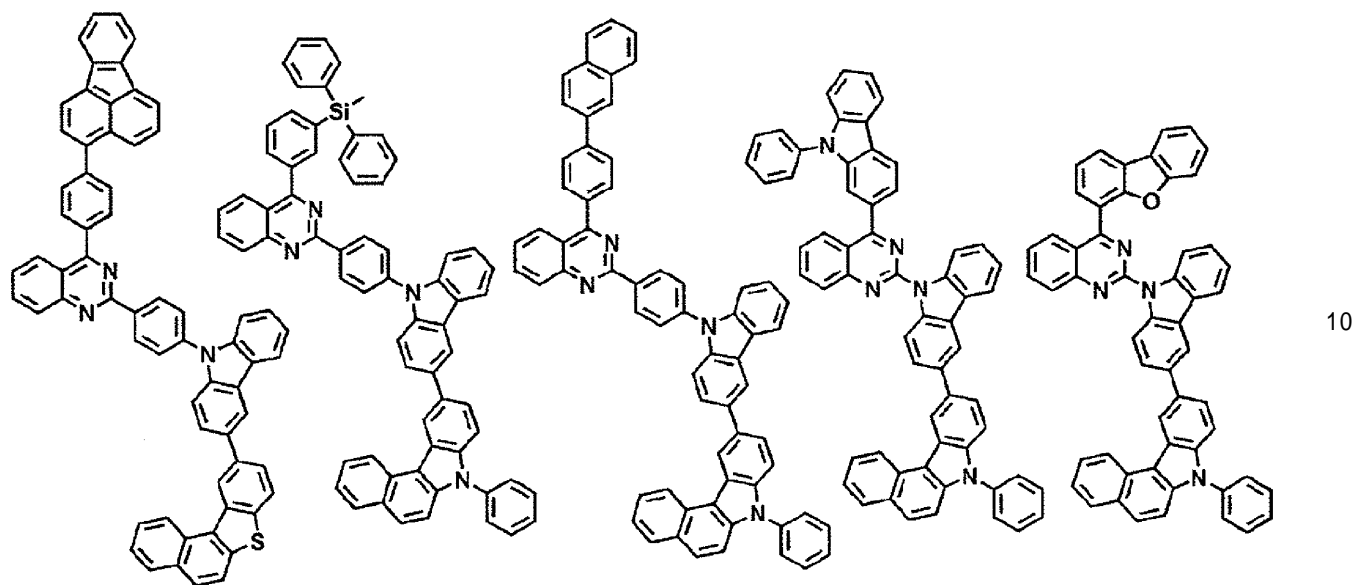
【化 19】



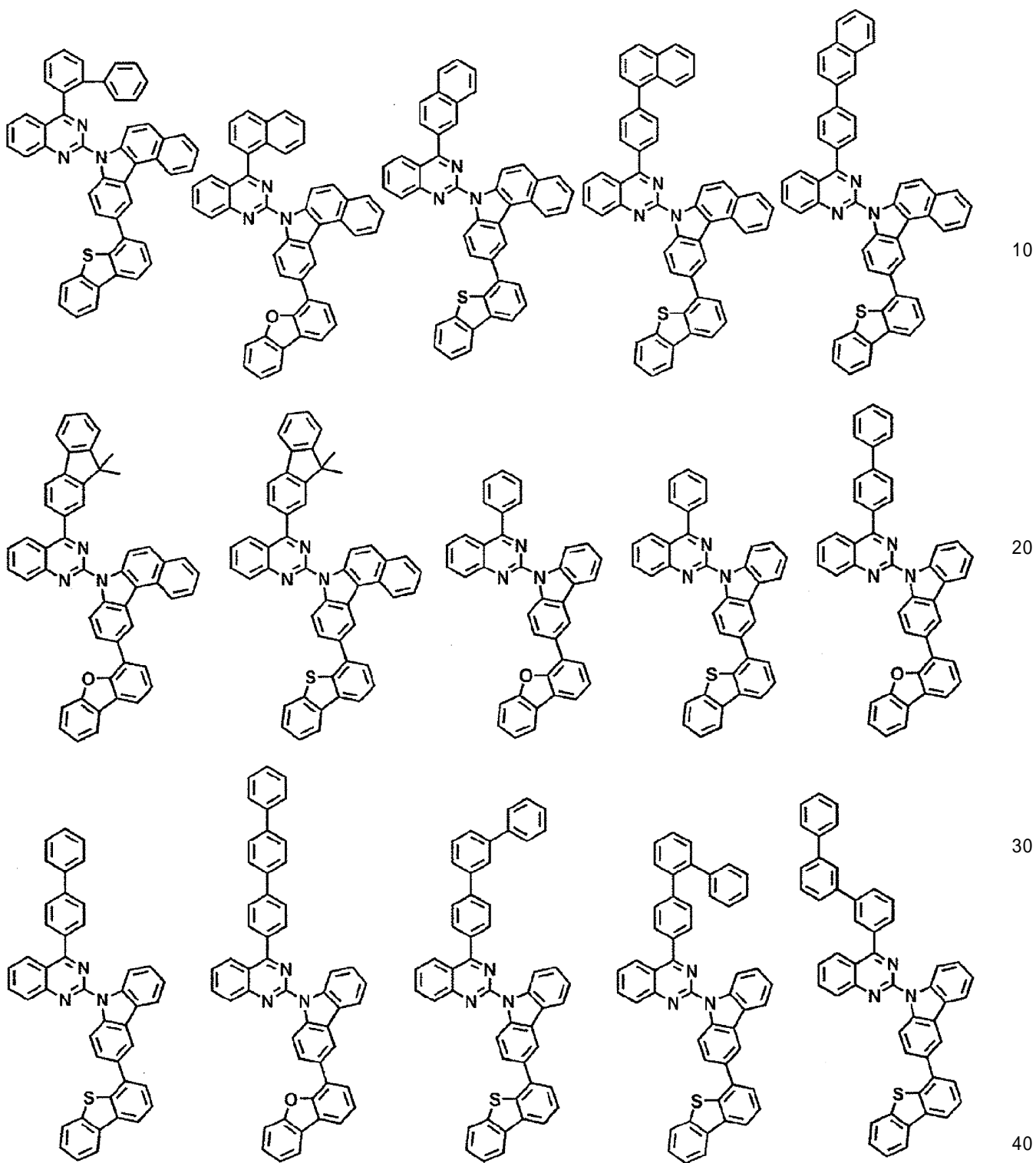
【化 20】



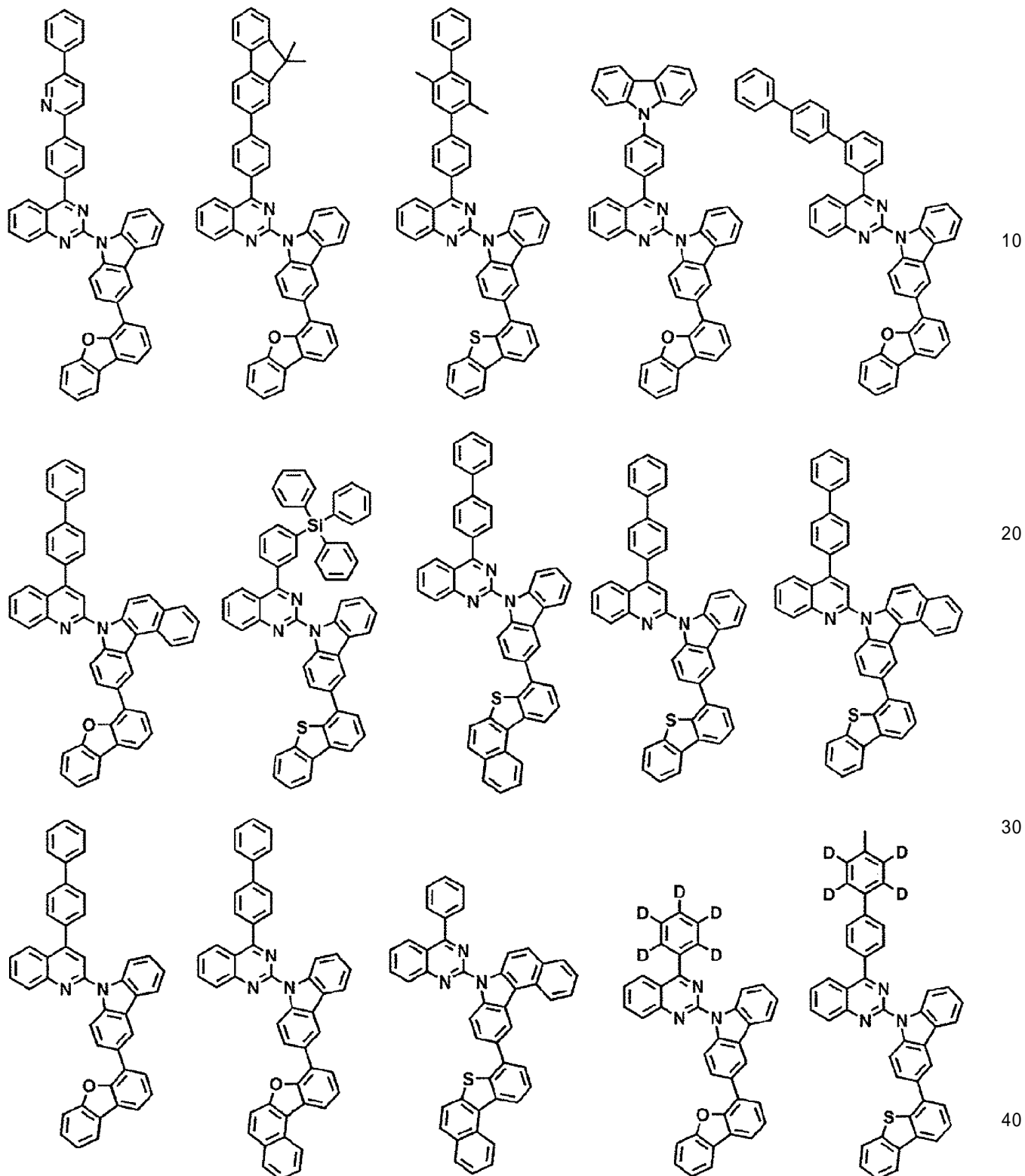
【化 2 1】



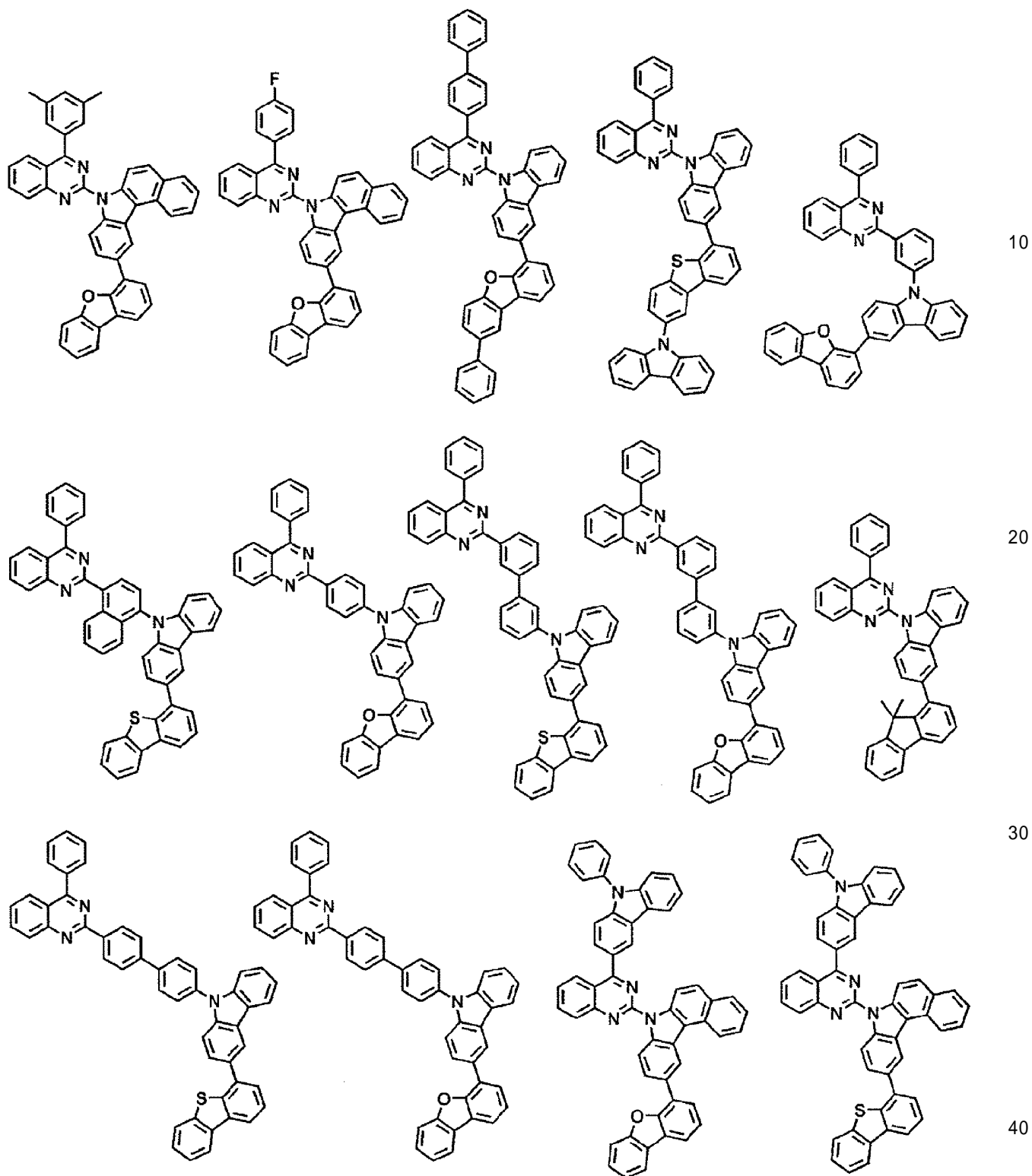
【化 2 2】



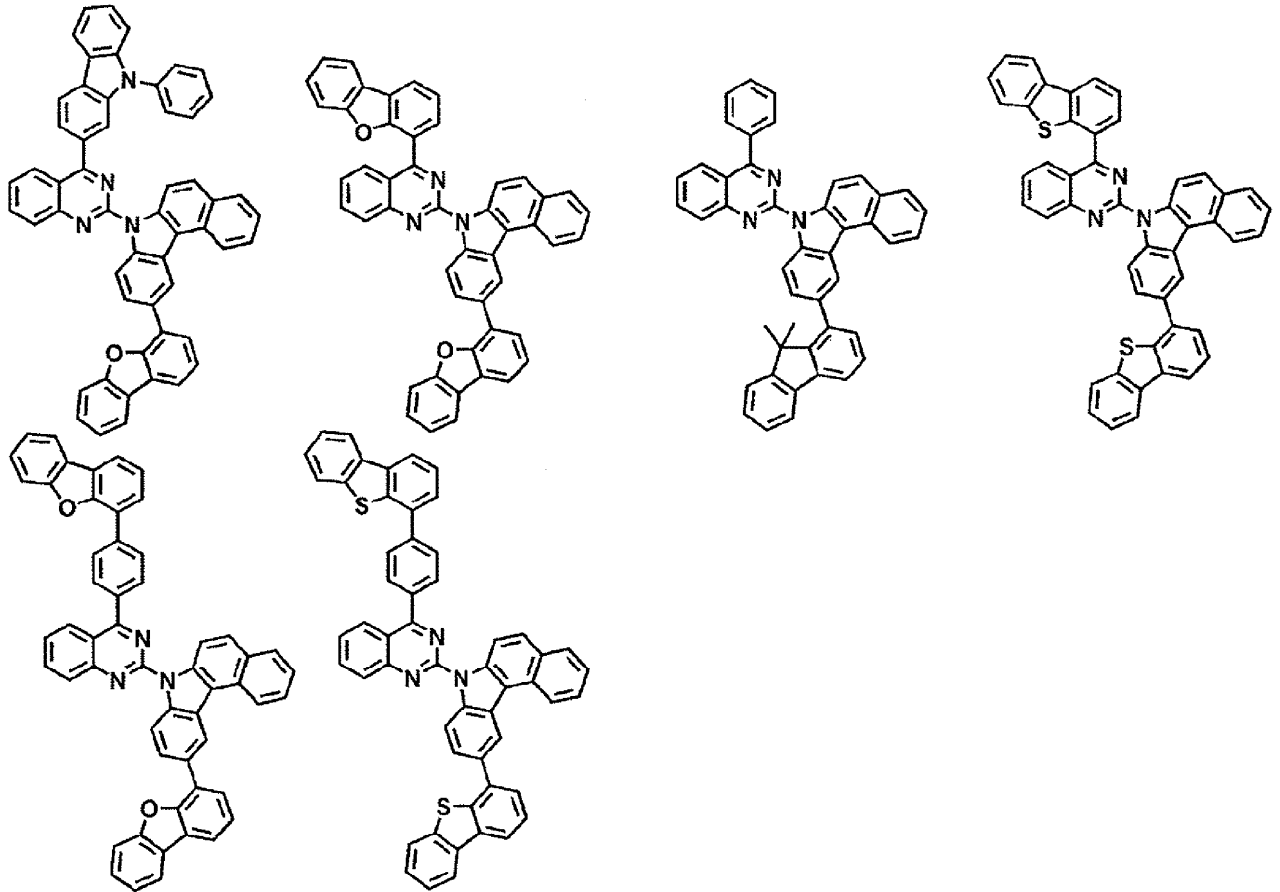
【化 2 3】



【化 2 4】



【化 2 5】



10

20

から選択される、請求項 4 の有機電界発光化合物。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項の有機電界発光化合物を含む有機電界発光素子。

【請求項 7】

有機電界発光素子が、第 1 の電極；第 2 の電極；並びに、前記第 1 の電極と第 2 の電極との間に設けられた 1 以上の有機層；を含み、前記有機層が有機電解発光化合物の 1 種以上および下記化学式 10 で表されるリン光ドーパントの 1 種以上を含む、請求項 6 の有機電界発光素子；

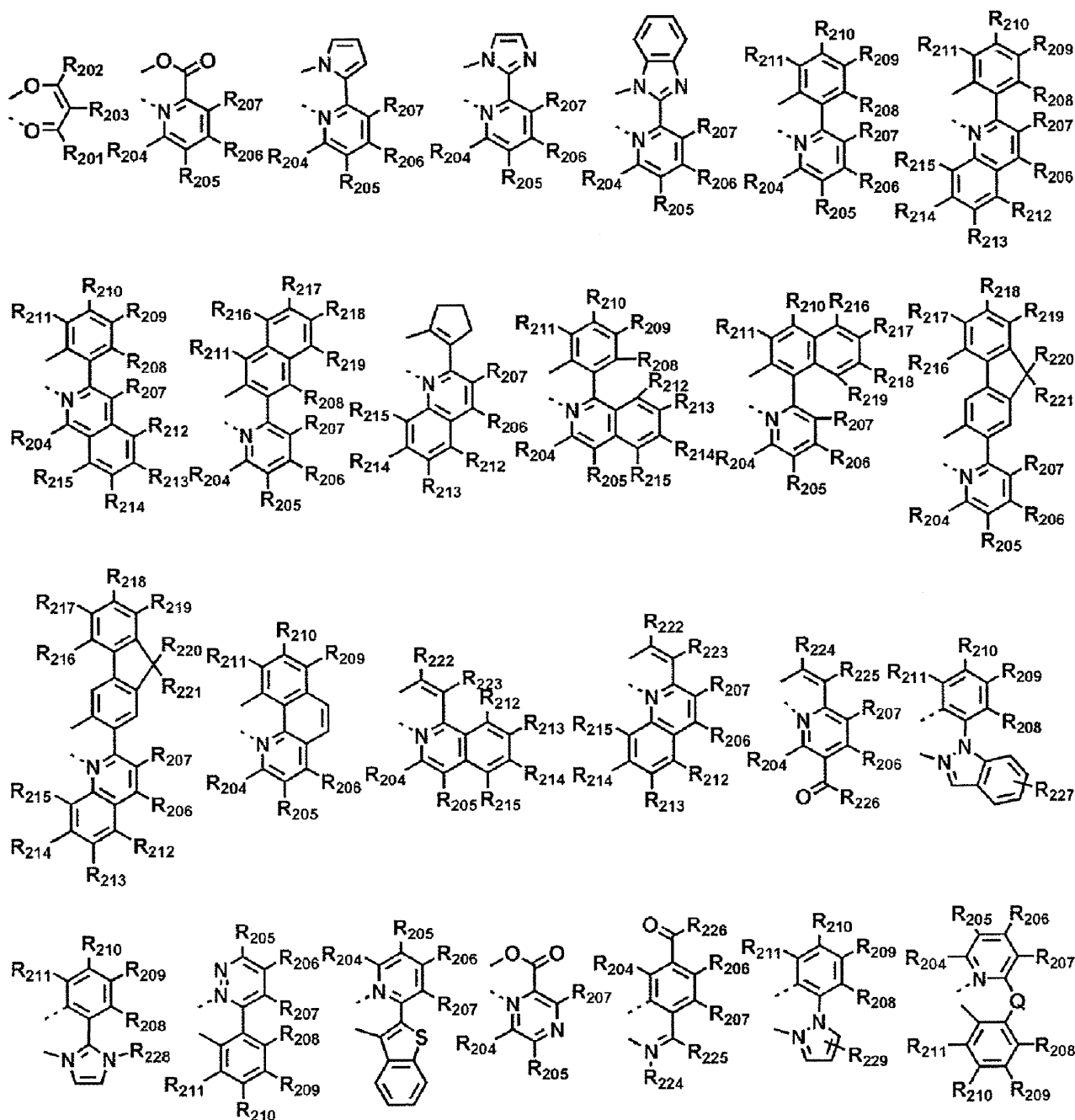
30

[化学式 10]



(式中、 M^1 は周期表の第 7、8、9、10、11、13、14、15 および 16 族の金属からなる群から選択され、リガンド L^{101} 、 L^{102} および L^{103} は独立して以下の構造から選択される；

【化 2 6】



10

20

30

40

50

R₂₀₁ ~ R₂₀₃ は独立して水素、重水素、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0) アルキル、(C 1 - C 3 0) アルキルで置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0) アリール、またはハロゲンを表し；

R₂₀₄ ~ R₂₁₉ は独立して水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0) アルコキシ、置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0) シクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 2 - C 3 0) アルケニル、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0) アリール、置換されているかもしくは置換されていないモノ (C 1 - C 3 0) アルキルアミノ、置換されているかもしくは置換されていないジ (C 1 - C 3 0) アルキルアミノ、置換されているかもしくは置換されていないモノ (C 6 - C 3 0) アリールアミノ、置換されているかもしくは置換されていないジ (C 6 - C 3 0) アリールアミノ、S F₅、置換されているかもしくは置換されていないトリ (C 1 - C 3 0) アルキルシリル、置換されているかもしくは置換されていないジ (C 1 - C 3 0) アルキル (C 6 - C 3 0) アリールシリル、置換されているかもしくは置換さ

れていないトリ(C 6 - C 3 0)アリールシリル、シアノまたはハロゲンを表し；

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

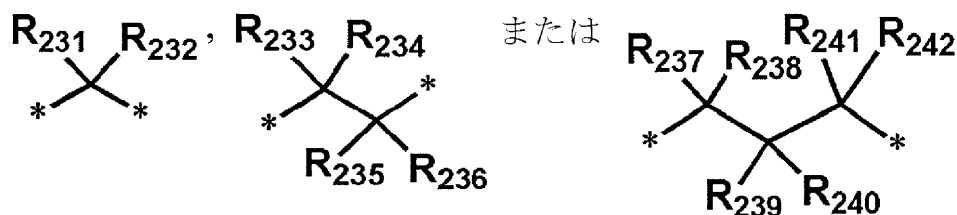
R_{2 2 4} および R_{2 2 5} は独立して水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない(C 1 - C 3 0)アルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C 6 - C 3 0)アリール、またはハロゲンを表し、あるいは R_{2 2 4} と R_{2 2 5} とは縮合環を有するかもしくは有しない(C 3 - C 1 2)アルキレンまたは(C 3 - C 1 2)アルケニレンによって連結されて、脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環を形成してよく；

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

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

Q は

【化 2 7】



を表し；

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

【請求項 8】

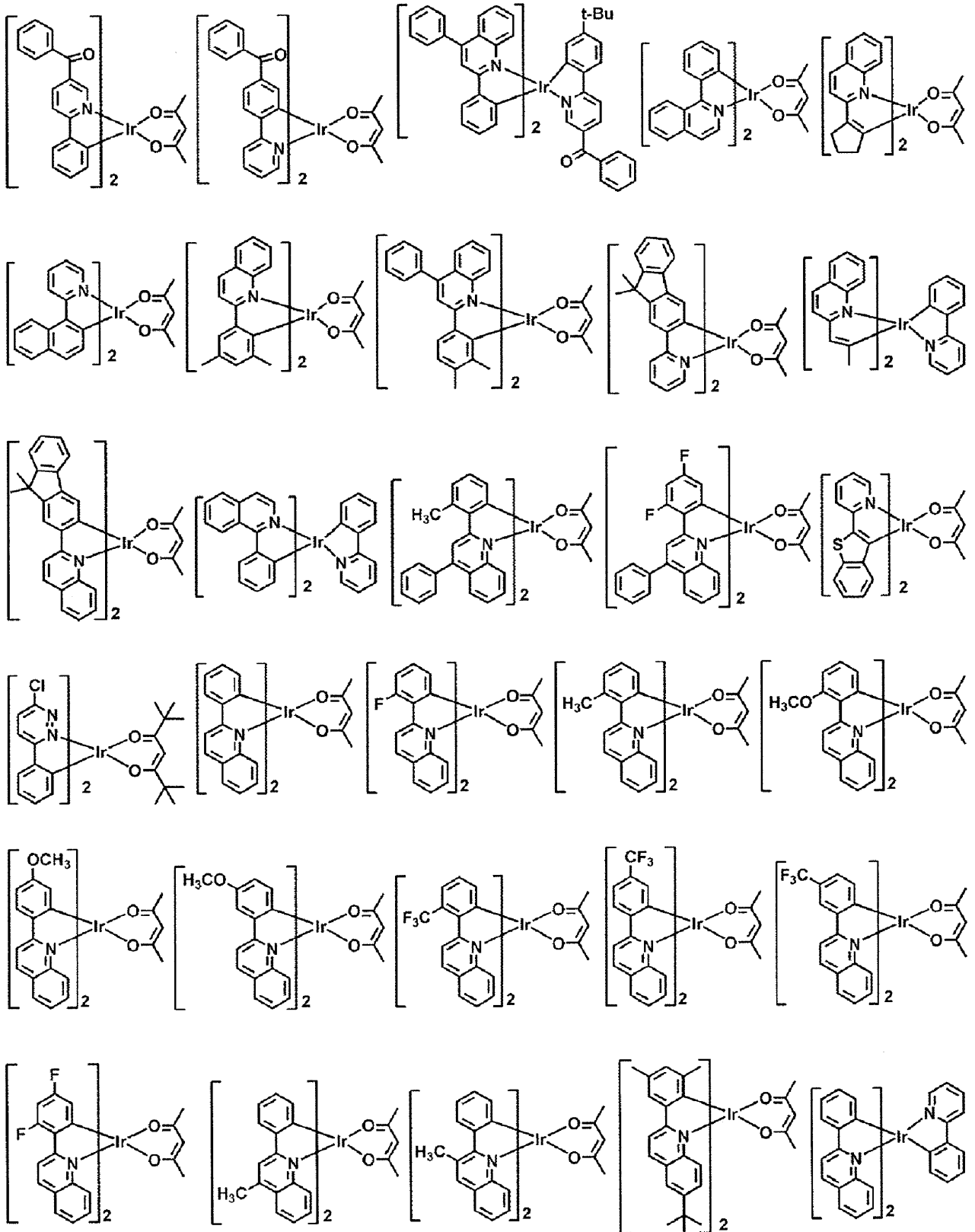
前記リン光ドーパントが下記化合物

10

20

30

【化 28】



から選択される、請求項 7 の有機電界発光素子。

【請求項 9】

前記有機層が電界発光層と電荷発生層とを含む請求項 7 の有機電界発光素子。

【請求項 10】

前記有機層が、白色光を放射するための、赤色、緑色もしくは青色光を放射する 1 以上の有機電界発光層をさらに含む請求項 7 の有機電界発光素子。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規の有機電界発光化合物 (organic electroluminescent compound)、およびこれを含む有機電界発光素子 (organic electroluminescent device) に関する。

【背景技術】

【0002】

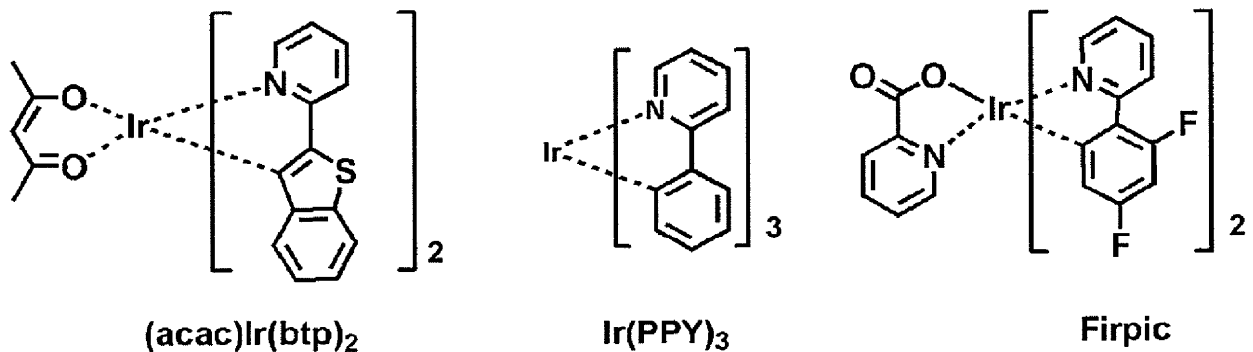
ディスプレイ素子の中では、自己発光型ディスプレイ素子である電界発光 (EL) 素子は、広い視野角、優れたコントラストおよび速い応答速度を提供するという点で有利である。1987年に、イーストマンコダックは、電界発光層を形成するための物質として、低分子量芳香族ジアミンとアルミニウム錯体を使用する有機EL素子を初めて開発した [Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

【0003】

有機発光ダイオード (OLED) における発光効率を決定するのに最も重要な要因は電界発光材料である。電界発光材料として、現在まで、蛍光材料が広く使用されてきたが、電界発光メカニズムの観点からは、リン光材料の開発が発光効率を理論的に4倍まで向上させる最も良い方法のひとつである。現在まで、リン光電界発光材料として、イリジウム (III) 錯体、例えば、赤色、緑色および青色のものとしてそれぞれ (acac)Ir(btp)₂、Ir(ppy)₃ および Firpic が広く知られている。特に、近年、多くのリン光材料が日本、欧州および米国において研究されている。

【0004】

【化1】

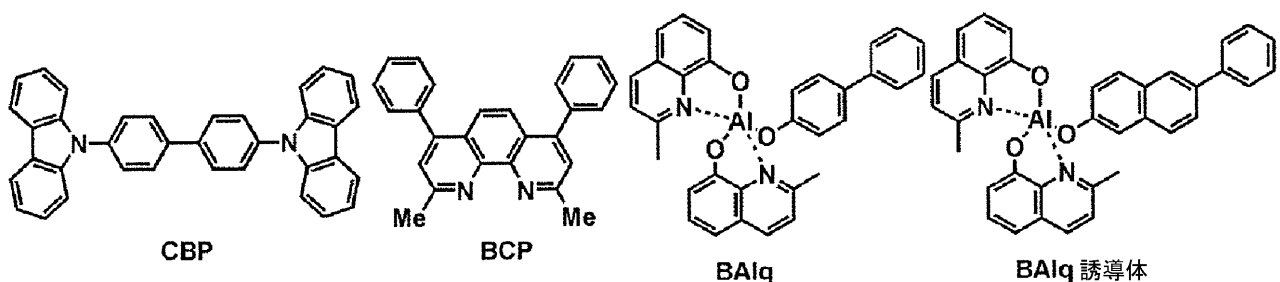


【0005】

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

【0006】

【化2】



【0007】

これらの材料は良好な電界発光特性を提供するが、それらは低いガラス転移温度および

10

20

30

40

50

劣った熱安定性のせいで、真空での高温堆積プロセス中に分解が起こりうるという不利益がある。O L E Dの電力効率は、(/ 電圧) × 電流効率により与えられるので、電力効率は電圧に反比例する。O L E Dの電力消費を低減させるために、高い電力効率が要求とされる。実際には、リン光材料を使用するO L E Dは、蛍光材料を使用するものよりもかなり良好な電流効率(c d / A)もたらす。しかし、B A l q、C B Pなどの既存の材料がリン光材料のホストとして使用される場合には、高い駆動電圧のせいで、蛍光材料を使用するO L E Dを超えた電力効率(l m / W)における顕著な利点が存在しない。さらに、この材料を使用するO L E D素子の寿命は満足いくものではない。

【 0 0 0 8 】

一方、国際公開 2 0 0 6 / 0 4 9 0 1 3 号は、その骨格が縮合 2 環式基を有する有機電界発光材料のための化合物を開示する。しかし、この文献は芳香環と縮合したシクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルで置換されたカルバゾール骨格と、窒素含有縮合 2 環式基との双方を有する化合物を具体的に開示していない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 国際公開 2 0 0 6 / 0 4 9 0 1 3 号パンフレット

【 非特許文献 】

【 0 0 1 0 】

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

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

よって、本発明は関連する技術分野において起こる課題に留意してきており、かつ本発明の目的は、既存の材料と比較して優れた発光効率、および適する色座標を有する素子寿命を提供する骨格を有する有機電界発光化合物を提供することである。

【 0 0 1 2 】

本発明の別の目的は前記有機電界発光化合物を電界発光材料として使用する、高効率および長寿命を有する有機電界発光素子を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

下記化学式 1 によって表される有機電界発光化合物のための化合物、およびこれを使用する有機電界発光素子が提供される。優れた発光効率および優れた寿命特性を有するので、本発明に従った有機電界発光化合物は、非常に優れた駆動寿命を有しかつ向上した電力効率のせいでより少ししか電力を消費しないO L E D素子を製造するために使用されうる。

【 0 0 1 4 】

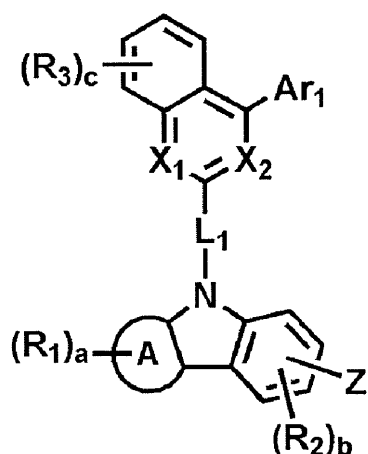
10

20

30

【化 3】

[化学式 1]



10

【0015】

式中、環 A は単環式または多環式芳香環を表し；

X_1 および X_2 は独立して N または CR' を表し；

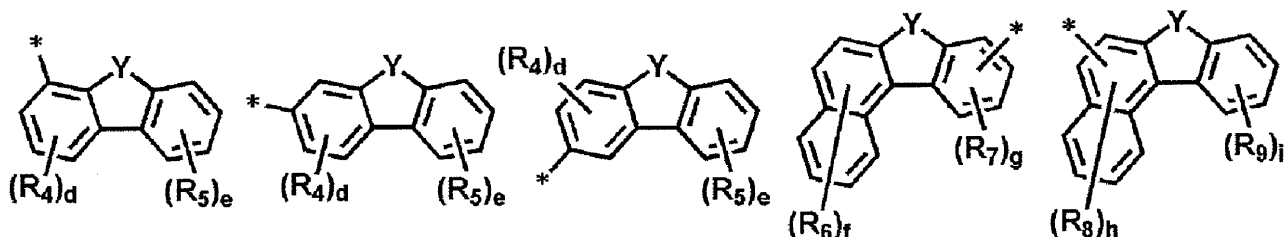
L_1 は単結合、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリーレン、置換されているかもしくは置換されていない (C2 - C30) ヘテロアリーレン、または置換されているかもしくは置換されていない (C3 - C30) シクロアルキレンを表し；

20

Ar_1 は水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない (C2 - C30) ヘテロアリールを表し；

Z は独立して下記構造

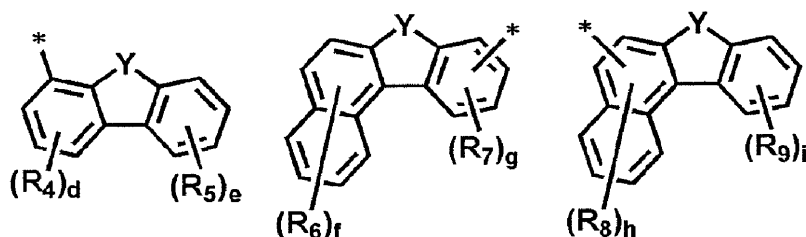
【化 4】



30

から選択されるが、環 A が単環式芳香環である場合に限り、Z は下記構造

【化 5】



40

から選択され；

Y は - O -、- S -、- C (R₁₁ R₁₂) -、- Si (R₁₃ R₁₄) -、または - N (R₁₅) - を表し；

R₁ ~ R₉ は独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、置換されているかもしくは置換されていない (C2 - C30) ヘテ

50

ロアリール、置換されているかもしくは置換されていない(C3 - C30)シクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない5員～7員のヘテロシクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない(C6 - C30)アリール(C1 - C30)アルキル、1以上の(C3 - C30)シクロアルキルと縮合した置換されているかもしくは置換されていない(C6 - C30)アリール、置換されているかもしくは置換されていない1以上の芳香環と縮合した5員～7員のヘテロシクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない1以上の芳香環と縮合した(C3 - C30)シクロアルキル、-N_{R₁₆}R₁₇、-SiR₁₈R₁₉R₂₀、-SR₂₁、-OR₂₂、シアノ、ニトロ、またはヒドロキシルを表すか、あるいはR₁～R₉は縮合環を有するかもしくはは有しない、置換されているかもしくは置換されていない(C3 - C30)アルキレンまたは置換されているかしくは置換されていない(C3 - C30)アルケニレンによって隣の置換基に連結されて、脂環式環、および単環式もしくは多環式芳香環を形成してよく、並びに前記脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環の炭素原子は、N、OおよびSからなる群から選択される1以上のヘテロ原子で置き換えられていてよく；

R' および R₁₁～R₂₂は独立して、水素、重水素、ハロゲン、置換されているかしくは置換されていない(C1 - C30)アルキル、置換されているかしくは置換されていない(C6 - C30)アリール、置換されているかしくは置換されていない(C2 - C30)ヘテロアリール、置換されているかしくは置換されていない5員～7員のヘテロシクロアルキル、または置換されているかしくは置換されていない(C3 - C30)シクロアルキルを表すか、あるいはそれらは、縮合環を有するかしくは有しない、置換されているかしくは置換されていない(C3 - C30)アルキレンまたは置換されているかしくは置換されていない(C3 - C30)アルケニレンによって隣の置換基に連結されて、脂環式環、および単環式もしくは多環式芳香環を形成してよく、並びに前記脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環の炭素原子は、N、OおよびSからなる群から選択される1以上のヘテロ原子で置き換えられていてよく；

a、c、eおよびiは独立して1～4の整数を表すが；a、c、eおよびiが2以上の整数である場合にはそれぞれのR₁、R₃、R₅およびR₉は互いに同じかまたは異なっていてよく；

b、dおよびgは独立して1～3の整数を表すが；b、dおよびgが2以上の整数である場合にはそれぞれのR₂、R₄およびR₇は互いに同じかまたは異なっていてよく；

fは1～6の整数を表すが；fが2以上の整数である場合にはそれぞれのR₆は互いに同じかまたは異なっていてよく；

hは1～5の整数を表すが；hが2以上の整数である場合にはそれぞれのR₈は互いに同じかまたは異なっていてよく；並びに

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

【0016】

本明細書において記載される場合、「アルキル」、「アルコキシ」、および「アルキル」部分を含む他の置換基は、線状および分岐の種類の双方を含み、並びに「シクロアルキル」は単環式炭化水素環だけでなく、多環式炭化水素環、例えば、置換されているかしくは置換されていないアダマンチル、または置換されているかしくは置換されていない(C7 - C30)ビスシクロアルキルを含む。本明細書において記載される場合、「アリール」は、芳香族炭化水素から1つの水素原子を除去することにより得られる有機基を意味し、4～7員、特に5もしくは6員の、単環もしくは縮合環が挙げられることができ、さらには、複数のアリールが単結合で連結されている構造が挙げられる。その具体的な例としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル、テルフェニル、アントリル、インデニル、フルオレニル、フェナントリル、トリフェニレニル、ピレニル、ペリレニル、クリセニル、ナフタセニル、フルオランテニルなどが挙げられるが、これらに限定されない。ナフチルには、1 - ナフチルおよび2 - ナフチルが挙げられ、アントリルには1 - アントリル、2

- アントリルおよび 9 - アントリルが挙げられ、フェナントリルには 1 - フェナントリル、2 - フェナントリル、3 - フェナントリル、4 - フェナントリルおよび 9 - フェナントリルが挙げられ、ナフタセニルには、1 - ナフタセニル、2 - ナフタセニルおよび 9 - ナフタセニルが挙げられる。ピレニルには 1 - ピレニル、2 - ピレニルおよび 4 - ピレニルが挙げられ、ビフェニルには 2 - ビフェニル、3 - ビフェニルおよび 4 - ビフェニルが挙げられ、テルフェニルには、p - テルフェニル - 4 - イル、p - テルフェニル - 3 - イル、p - テルフェニル - 2 - イル、m - テルフェニル - 4 - イル、m - テルフェニル - 3 - イル、および m - テルフェニル - 2 - イルが挙げられ、並びにフルオレニルには 1 - フルオレニル、2 - フルオレニル、3 - フルオレニル、4 - フルオレニルおよび 9 - フルオレニルが挙げられる。

10

【0017】

本明細書に記載される「ヘテロアリール」は、芳香環骨格原子として B、N、O、S、P、P (= O)、Si および Se からなる群から選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を含み、残りの芳香環骨格原子が炭素であるアリール基を意味する。それは、5 員もしくは 6 員の単環式ヘテロアリール、または 1 以上のベンゼン環と縮合した多環式ヘテロアリールであってよく、部分的に飽和されていてよい。本発明においては、「ヘテロアリール」は、1 以上のヘテロアリールが単結合によって連結された構造を含む。ヘテロアリールには、環のヘテロ原子が酸化されるかまたは四級化されることができて、例えば、N - オキシドまたは第四級塩を形成していてよい 2 価のアリール基が挙げられる。その具体的な例には、単環式ヘテロアリール、例えば、フリル、チオフェニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、チアゾリル、チアジアゾリル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、トリアジニル、テトラジニル、トリアゾリル、フラザニル、ピリジニル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニルなど；多環式ヘテロアリール、例えば、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、イソベンゾフラニル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイソチアゾリル、ベンゾイソオキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、ベンゾチアジアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、カルバゾリル、フェナントリジニル、ベンゾジオキサソリル、アクリジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニルなど；その N - オキシド（例えば、ピリジニル N - オキシド、キノリル N - オキシド）、その第四級塩などが挙げられるが、これらに限定されない。

20

30

【0018】

ピロリルには、1 - ピロリル、2 - ピロリルおよび 3 - ピロリルが挙げられ；ピリジニルには、2 - ピリジニル、3 - ピリジニル、および 4 - ピリジニルが挙げられ；インドリルには、1 - インドリル、2 - インドリル、3 - インドリル、4 - インドリル、5 - インドリル、6 - インドリル、および 7 - インドリルが挙げられ；イソインドリルには、1 - イソインドリル、2 - イソインドリル、3 - イソインドリル、4 - イソインドリル、5 - イソインドリル、6 - イソインドリル、および 7 - イソインドリルが挙げられ；フリルには、2 - フリルおよび 3 - フリルが挙げられ；ベンゾフラニルには、2 - ベンゾフラニル、3 - ベンゾフラニル、4 - ベンゾフラニル、5 - ベンゾフラニル、6 - ベンゾフラニル、および 7 - ベンゾフラニルが挙げられ；イソベンゾフラニルには、1 - イソベンゾフラニル、3 - イソベンゾフラニル、4 - イソベンゾフラニル、5 - イソベンゾフラニル、6 - イソベンゾフラニル、および 7 - イソベンゾフラニルが挙げられ；キノリルには、3 - キノリル、4 - キノリル、5 - キノリル、6 - キノリル、7 - キノリル、および 8 - キノリルが挙げられ；イソキノリルには、1 - イソキノリル、3 - イソキノリル、4 - イソキノリル、5 - イソキノリル、6 - イソキノリル、7 - イソキノリル、および 8 - イソキノリルが挙げられ；キノキサリニルには、2 - キノキサリニル、5 - キノキサリニル、および 6 - キノキサリニルが挙げられ；カルバゾリルには、1 - カルバゾリル、2 - カルバゾリル、3 - カルバゾリル、4 - カルバゾリルおよび 9 - カルバゾリルが挙げられ；フェナントリジニルには、1 - フェナントリジニル、2 - フェナントリジニル、3 - フェナントリジニル

40

50

、4 - フェナントリジニル、6 - フェナントリジニル、7 - フェナントリジニル、8 - フェナントリジニル、9 - フェナントリジニル、および10 - フェナントリジニルが挙げられ；アクリジニルには、1 - アクリジニル、2 - アクリジニル、3 - アクリジニル、4 - アクリジニル、および9 - アクリジニルが挙げられ；フェナントロリニルには、1, 7 - フェナントロリン - 2 - イル、1, 7 - フェナントロリン - 3 - イル、1, 7 - フェナントロリン - 4 - イル、1, 7 - フェナントロリン - 5 - イル、1, 7 - フェナントロリン - 6 - イル、1, 7 - フェナントロリン - 8 - イル、1, 7 - フェナントロリン - 9 - イル、1, 7 - フェナントロリン - 10 - イル、1, 8 - フェナントロリン - 2 - イル、1, 8 - フェナントロリン - 3 - イル、1, 8 - フェナントロリン - 4 - イル、1, 8 - フェナントロリン - 5 - イル、1, 8 - フェナントロリン - 6 - イル、1, 8 - フェナントロリン - 7 - イル、1, 8 - フェナントロリン - 9 - イル、1, 8 - フェナントロリン - 10 - イル、1, 9 - フェナントロリン - 2 - イル、1, 9 - フェナントロリン - 3 - イル、1, 9 - フェナントロリン - 4 - イル、1, 9 - フェナントロリン - 5 - イル、1, 9 - フェナントロリン - 6 - イル、1, 9 - フェナントロリン - 7 - イル、1, 9 - フェナントロリン - 8 - イル、1, 9 - フェナントロリン - 10 - イル、1, 10 - フェナントロリン - 2 - イル、1, 10 - フェナントロリン - 3 - イル、1, 10 - フェナントロリン - 4 - イル、1, 10 - フェナントロリン - 5 - イル、2, 9 - フェナントロリン - 1 - イル、2, 9 - フェナントロリン - 3 - イル、2, 9 - フェナントロリン - 4 - イル、2, 9 - フェナントロリン - 5 - イル、2, 9 - フェナントロリン - 6 - イル、2, 9 - フェナントロリン - 7 - イル、2, 9 - フェナントロリン - 8 - イル、2, 9 - フェナントロリン - 10 - イル、2, 8 - フェナントロリン - 1 - イル、2, 8 - フェナントロリン - 3 - イル、2, 8 - フェナントロリン - 4 - イル、2, 8 - フェナントロリン - 5 - イル、2, 8 - フェナントロリン - 6 - イル、2, 8 - フェナントロリン - 7 - イル、2, 8 - フェナントロリン - 9 - イル、2, 8 - フェナントロリン - 10 - イル、2, 7 - フェナントロリン - 1 - イル、2, 7 - フェナントロリン - 3 - イル、2, 7 - フェナントロリン - 4 - イル、2, 7 - フェナントロリン - 5 - イル、2, 7 - フェナントロリン - 6 - イル、2, 7 - フェナントロリン - 8 - イル、2, 7 - フェナントロリン - 9 - イル、および2, 7 - フェナントロリン - 10 - イルが挙げられ；フェナジニルには、1 - フェナジニル、および2 - フェナジニルが挙げられ；フェノチアジニルには、1 - フェノチアジニル、2 - フェノチアジニル、3 - フェノチアジニル、4 - フェノチアジニル、および10 - フェノチアジニルが挙げられ；フェノキサジニルには、1 - フェノキサジニル、2 - フェノキサジニル、3 - フェノキサジニル、4 - フェノキサジニルおよび10 - フェノキサジニルが挙げられ；オキサゾリルには、2 - オキサゾリル、4 - オキサゾリル、および5 - オキサゾリルが挙げられ；オキサジアゾリルには、2 - オキサジアゾリル、および5 - オキサジアゾリルが挙げられ；フラザニルには3 - フラザニルが挙げられ；ジベンゾフラニルには、1 - ジベンゾフラニル、2 - ジベンゾフラニル、3 - ジベンゾフラニルおよび4 - ジベンゾフラニルが挙げられ；並びに、ジベンゾチオフエニルには、1 - ジベンゾチオフエニル、2 - ジベンゾチオフエニル、3 - ジベンゾチオフエニルおよび4 - ジベンゾチオフエニルが挙げられる。

10

20

30

40

【0019】

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

【0020】

本明細書において使用される、「置換されているかもしくは置換されていない(または、置換基(単一もしくは複数)を有するかもしくは有しない)」の表現においては、「置

50

換されている（置換基（単一もしくは複数）を有する）」は、置換されていない置換基がさらに置換基（単一もしくは複数）で置換されていることを意味する。前記 L_1 、 Ar_1 、 $R_1 \sim R_9$ 、 R 、および $R_{11} \sim R_{22}$ の各置換基は、重水素、ハロゲン、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない（ $C1 - C30$ ）アルキル、（ $C6 - C30$ ）アリール、（ $C6 - C30$ ）アリールで置換されているかもしくは置換されていない（ $C2 - C30$ ）ヘテロアリール、5員～7員のヘテロシクロアルキル、1以上の芳香環と縮合した5員～7員のヘテロシクロアルキル、（ $C3 - C30$ ）シクロアルキル、1以上の芳香環と縮合した（ $C6 - C30$ ）シクロアルキル、 $R^a R^b R^c Si -$ 、（ $C2 - C30$ ）アルケニル、（ $C2 - C30$ ）アルキニル、シアノ、カルバゾリル、 $-NR^d R^e$ 、 $-BR^f R^g$ 、 $-PR^h R^i$ 、 $-P(=O)R^j R^k$ 、（ $C6 - C30$ ）アリール（ $C1 - C30$ ）アルキル、（ $C1 - C30$ ）アルキル（ $C6 - C30$ ）アリール、 $R^l T -$ 、 $R^m C(=O) -$ 、 $R^m C(=O)O -$ 、カルボキシル、ニトロ、およびヒドロキシルからなる群から選択される1以上の置換基によってさらに置換されていてよく、ここで $R^a \sim R^l$ は独立して（ $C1 - C30$ ）アルキル、（ $C6 - C30$ ）アリール、または（ $C2 - C30$ ）ヘテロアリールを表し； T はSまたはOであり；並びに、 R^m は（ $C1 - C30$ ）アルキル、（ $C1 - C30$ ）アルコキシ、（ $C6 - C30$ ）アリール、または（ $C6 - C30$ ）アリールオキシを表す。

10

【0021】

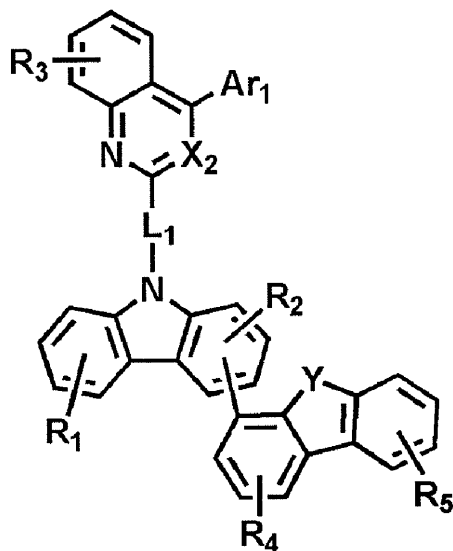
この有機電界発光化合物は下記化学式2～9で表されうる

【0022】

20

【化6】

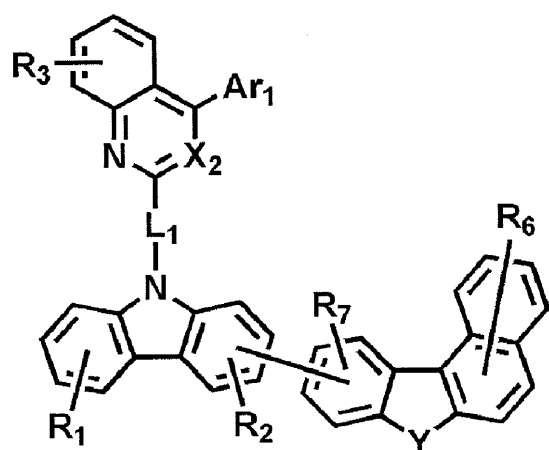
[化学式2]



30

【化 7】

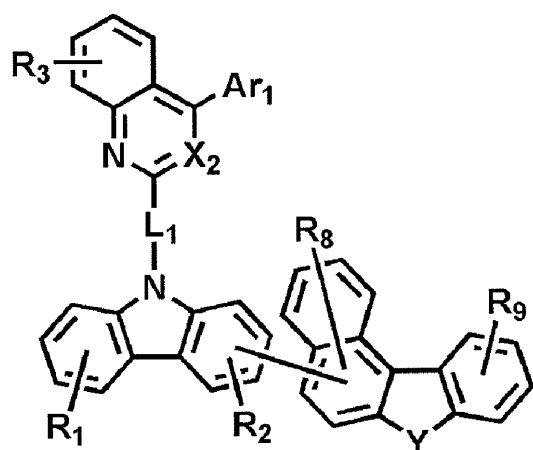
[化学式 3]



10

【化 8】

[化学式 4]

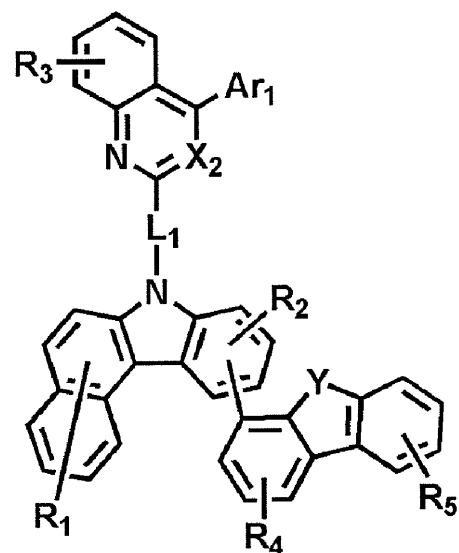


20

30

【化 9】

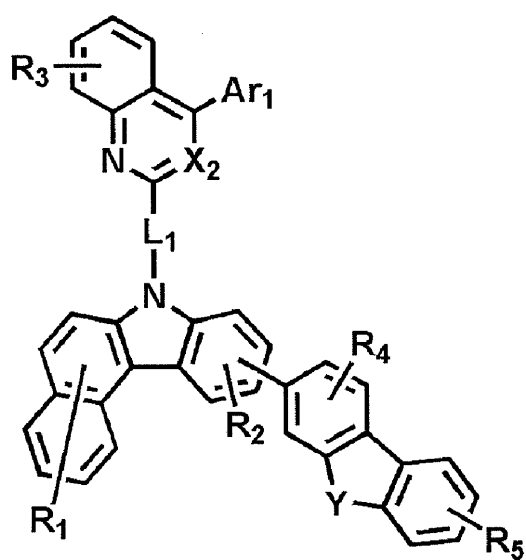
[化学式 5]



40

【化 1 0】

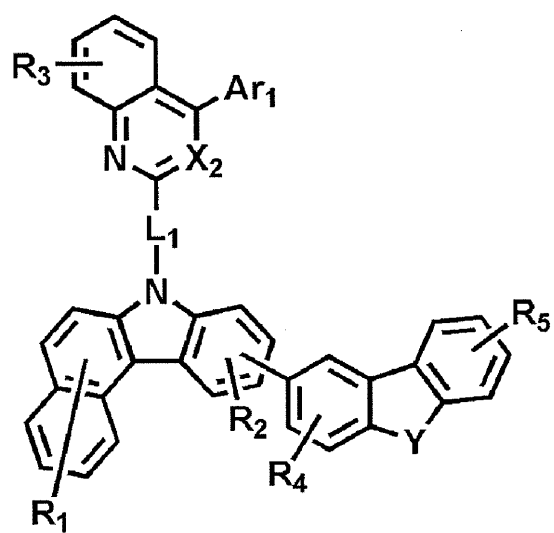
[化学式 6]



10

【化 1 1】

[化学式 7]

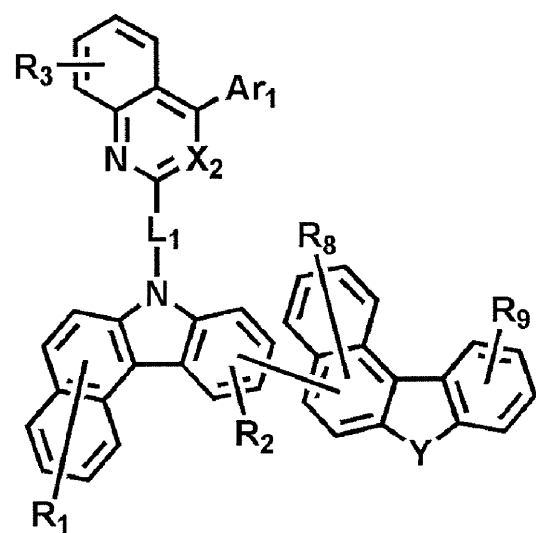


20

30

【化 1 2】

[化学式 8]

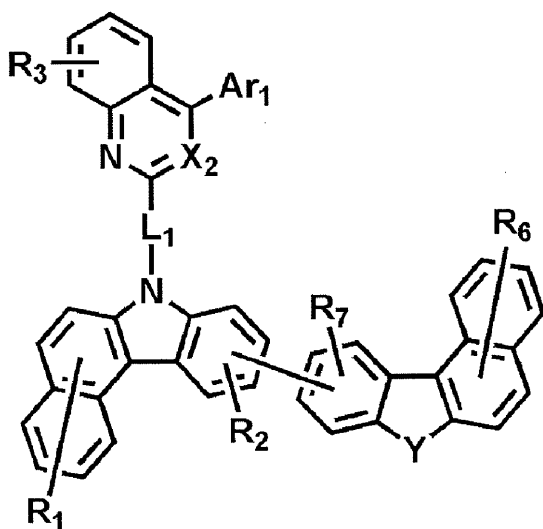


40

50

【化 1 3】

[化学式 9]



10

【0023】

式中、 X_2 は N または CH であり； Y は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R_{11}R_{12})-$ 、または $-N(R_{15})-$ であり； L_1 は単結合、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリーレン、または置換されているかもしくは置換されていない (C2 - C30) ヘテロアリーレンを表し； Ar_1 は水素、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない (C2 - C30) ヘテロアリールを表し； $R_1 \sim R_9$ は独立して、水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、置換されているかもしくは置換されていない (C2 - C30) ヘテロアリール、 $NR_{16}R_{17}$ 、または $SiR_{18}R_{19}R_{20}$ を表し； R_{11} 、 R_{12} 、 R_{15} 、および $R_{16} \sim R_{20}$ は独立して、水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、または置換されているかもしくは置換されていない (C2 - C30) ヘテロアリールを表すか、あるいは R_{16} と R_{17} とは、縮合環を有するかもしくは有しない、置換されているかもしくは置換されていない (C3 - C30) アルキレンまたは置換されているかもしくは置換されていない (C3 - C30) アルケニレンによって連結されて、脂環式環、または単環式もしくは多環式芳香環を形成してよく、並びに前記脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環の炭素原子は、N、O および S からなる群から選択される 1 以上のヘテロ原子で置き換えられてよい。

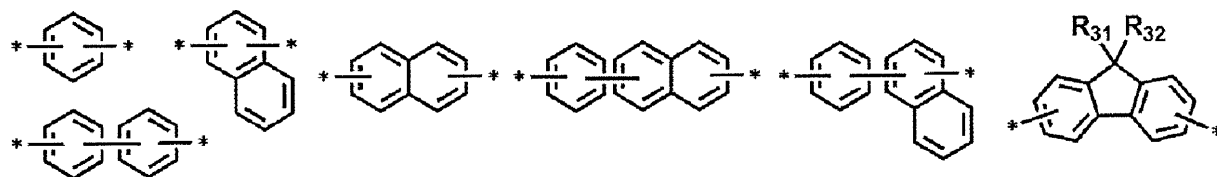
20

30

【0024】

具体化するために、 X_2 は N または CH を表し； Y は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R_{11}R_{12})-$ 、または $-N(R_{15})-$ を表し； L_1 は単結合、または下記構造

【化 1 4】



40

から選択されるアリーレンを表し；

R_{31} および R_{32} は独立して、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 i -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、 n -ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロ

50

ロピル、ペルフルオロブチル、フェニル、ナフチル、ピリジルまたはキノリルを表し；

A_{r1} は水素、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 i -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、 n -ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、フェニル、ピフェニル、テルフェニル、ナフチル、9,9-ジフェニルフルオレニル、9,9-ジメチルフルオレニル、フルオランテニル、ピリジル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニルまたは N -フェニルカルバゾリルを表し、並びに A_1 のフェニル、ピフェニル、テルフェニル、ナフチルおよびカルバゾリルは、重水素、フッ素、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 i -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、 n -ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、トリフェニルシリル、トリメチルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジフェニルメチルシリル、フェニル、ナフチル、9,9-ジフェニルフルオレニル、9,9-ジメチルフルオレニル、フェニルピリジル、カルバゾリル、フルオランテニル、ジベンゾフラニル、およびジベンゾチオフェニルからなる群から選択される1以上の置換基でさらに置換されていてよく；並びに

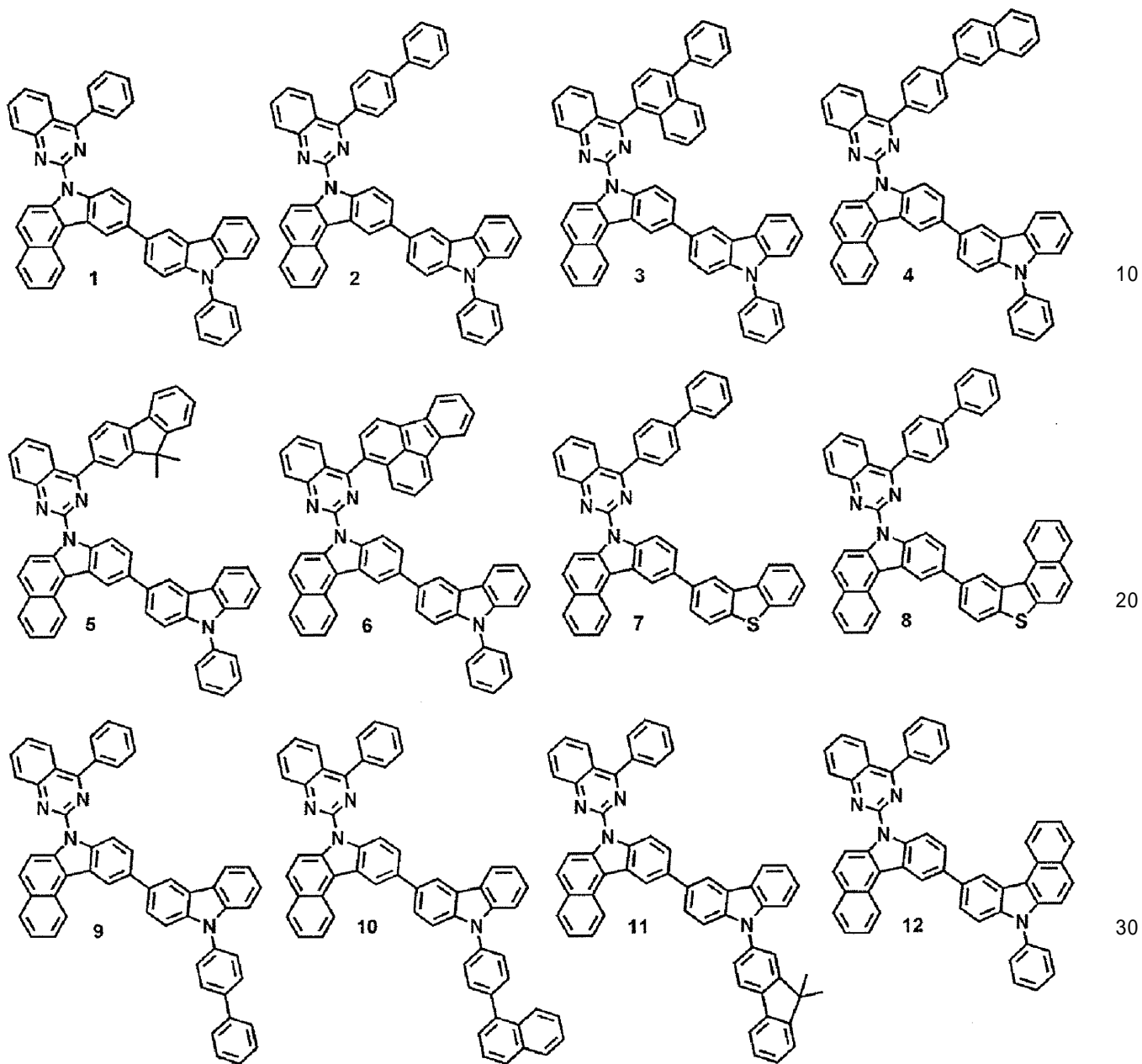
$R_1 \sim R_9$ は独立して、水素、重水素、フェニル、ピリジル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、アミノまたはカルバゾリルを表し； R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は独立して、水素、重水素、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 i -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、 n -ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、フェニル、ピフェニル、9,9-ジフェニルフルオレニル、9,9-ジメチルフルオレニル、ナフチル、ピリジル、 N -フェニルカルバゾリルまたはキノリルを表し、並びに R_{11} 、 R_{12} および R_{15} のフェニルは、重水素、ハロゲン、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 i -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、 n -ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、トリフルオロエチル、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、フェニル、およびナフチルからなる群から選択される1以上の置換基でさらに置換されていてよく、並びに R_{11} と R_{12} とは互いに連結されて環を形成していてよい。

【0025】

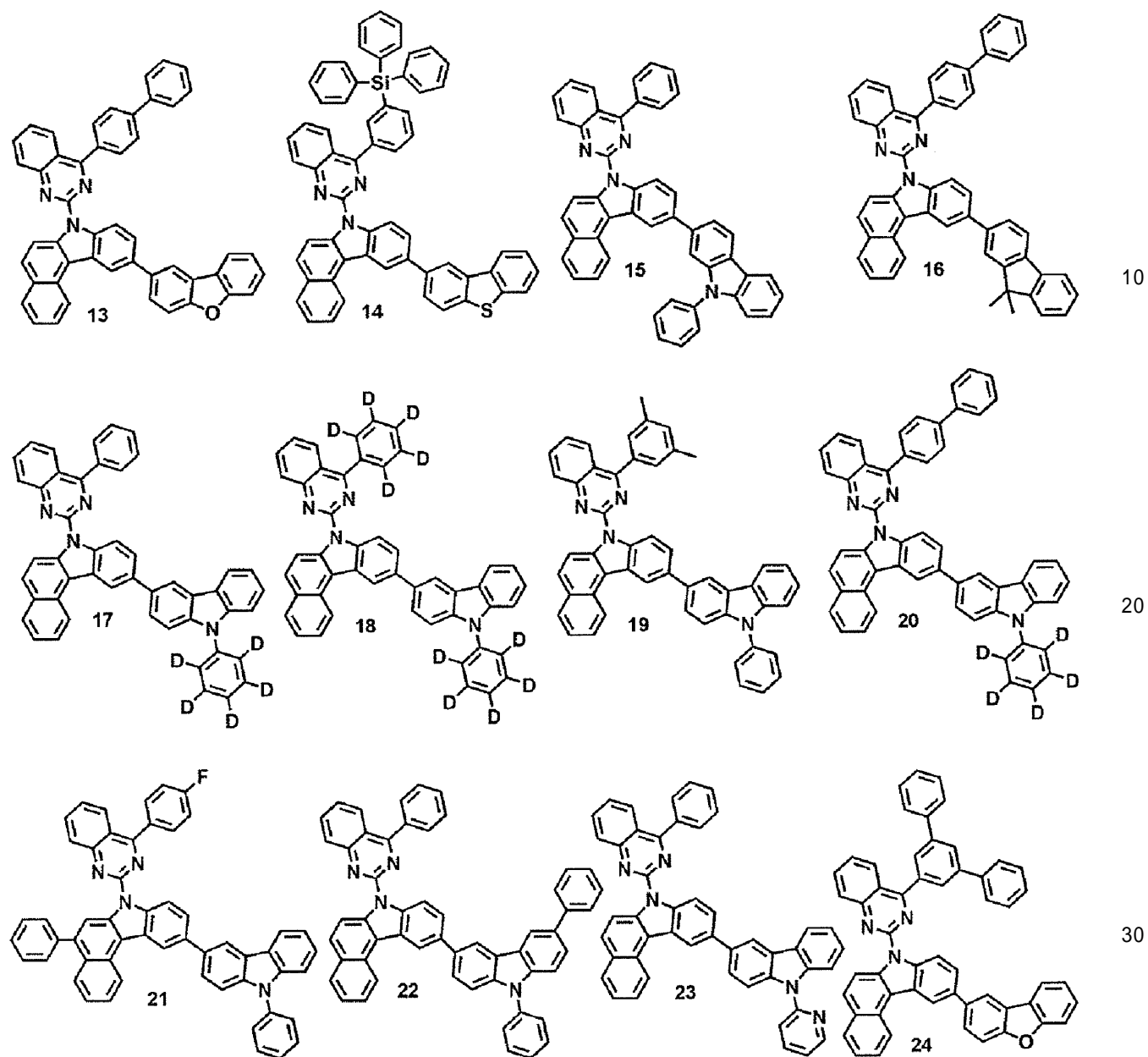
本発明の有機電界発光化合物は下記化合物で例示されうるが、これらは本発明を限定することを意図していない。

【0026】

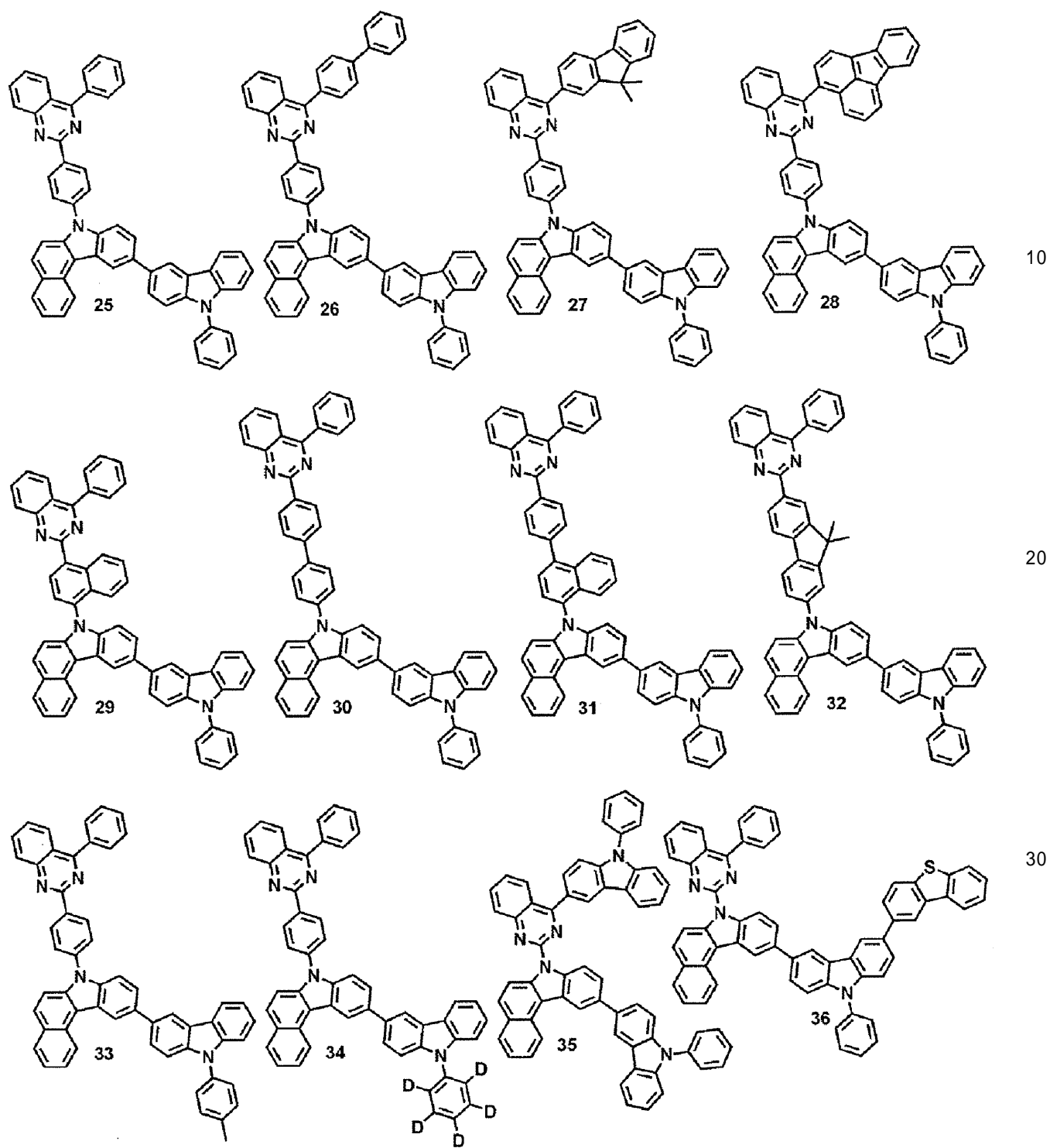
【化 15】



【化 1 6】

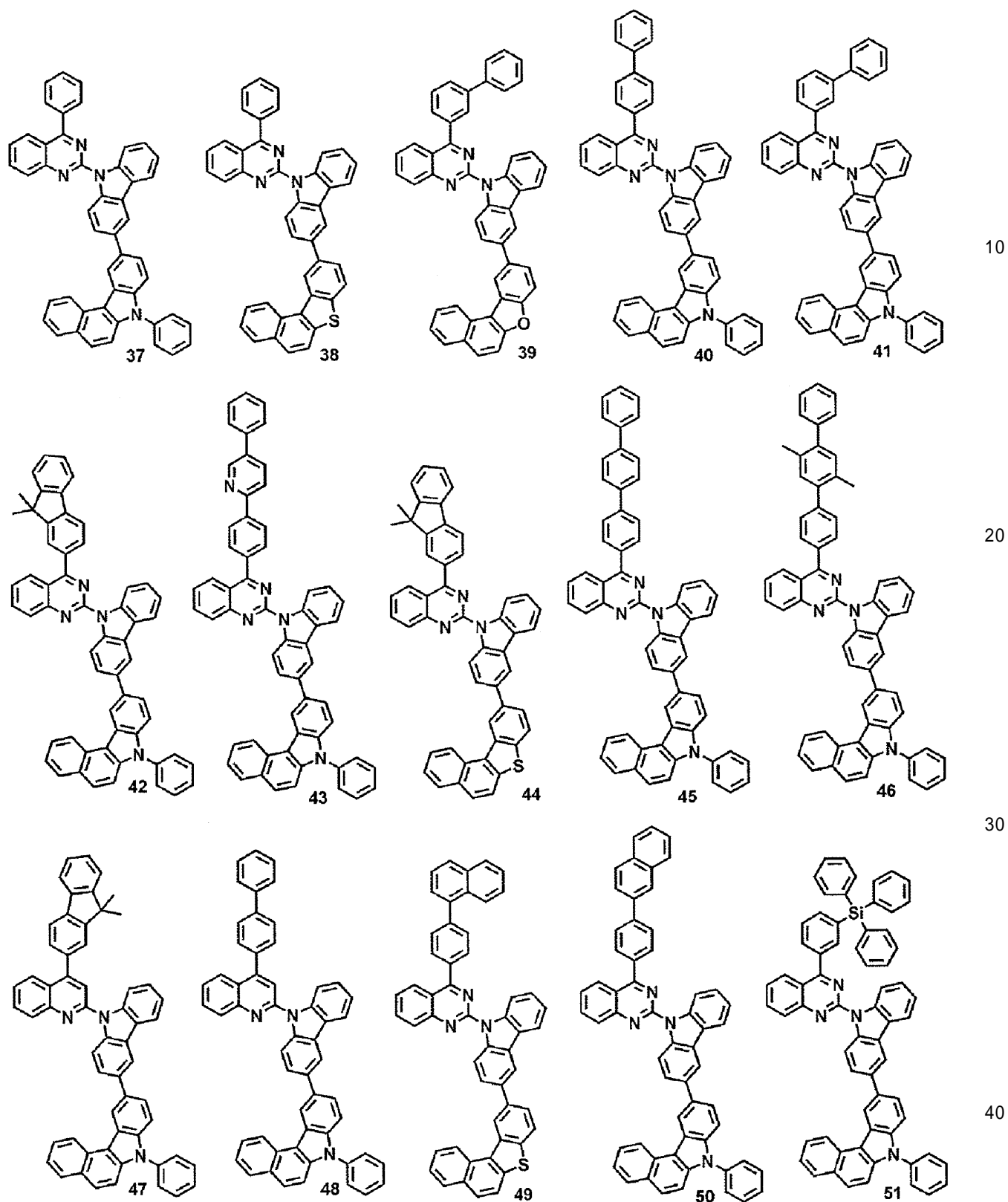


【化 17】

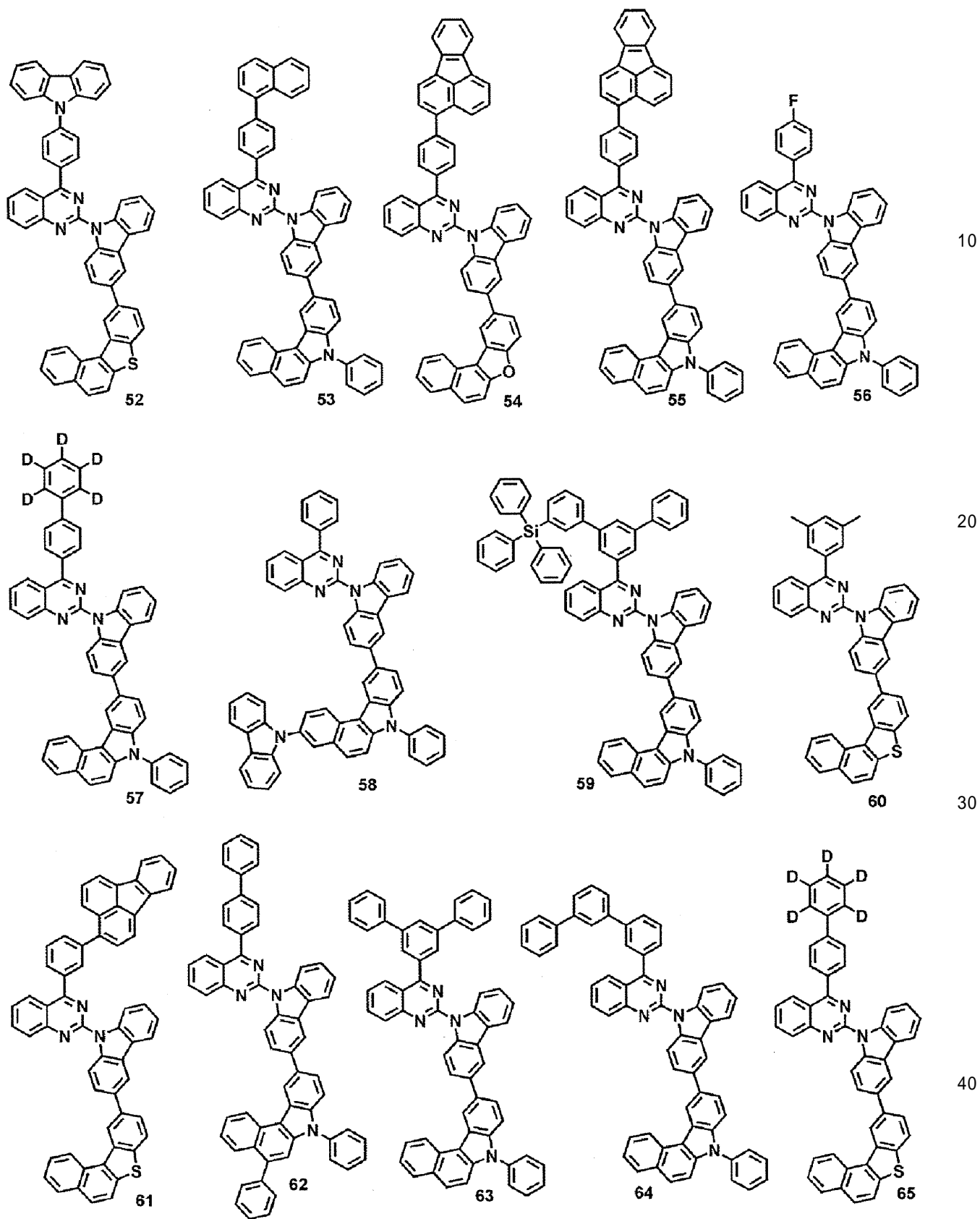


【 0 0 2 7 】

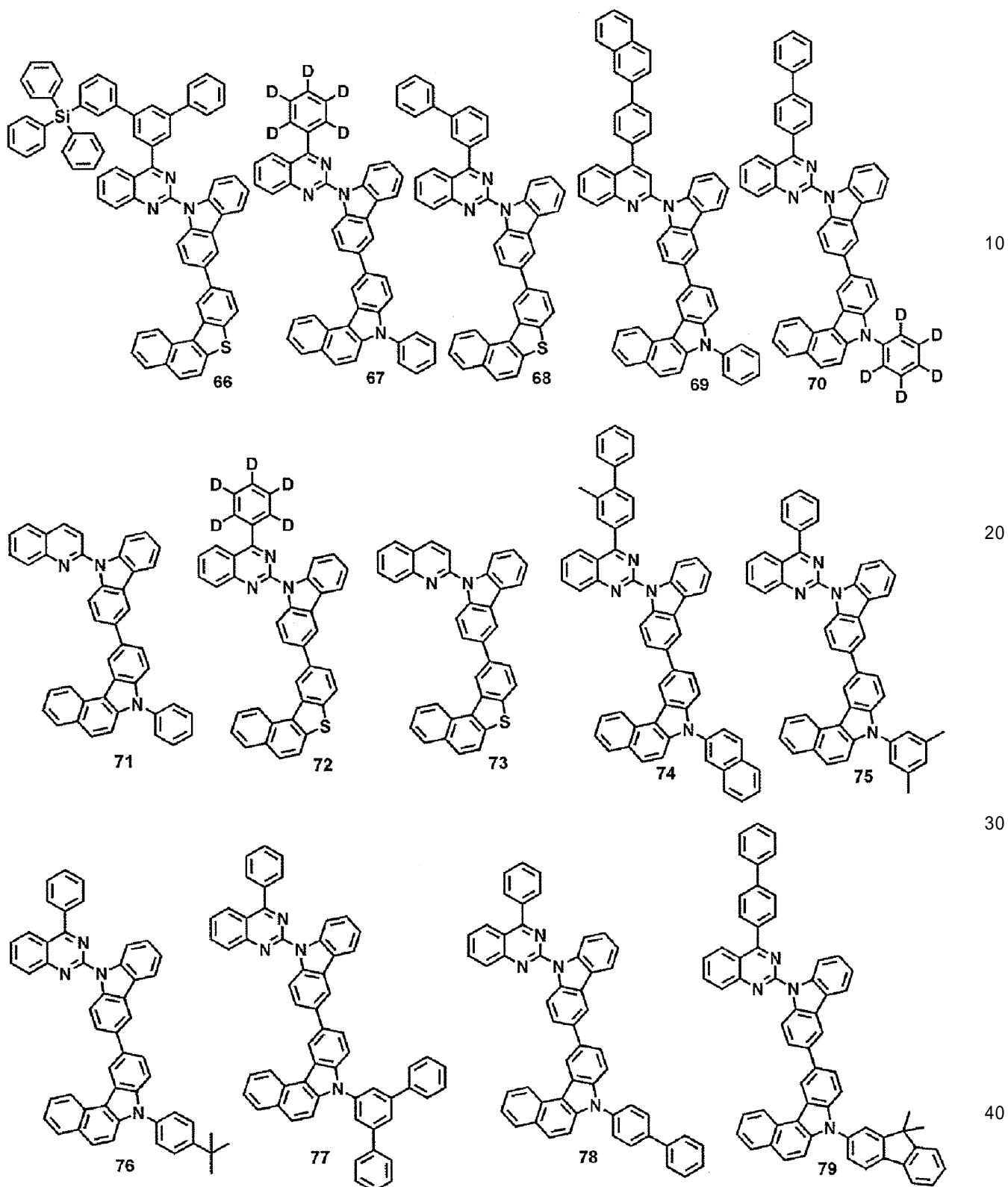
【化 18】



【化 19】

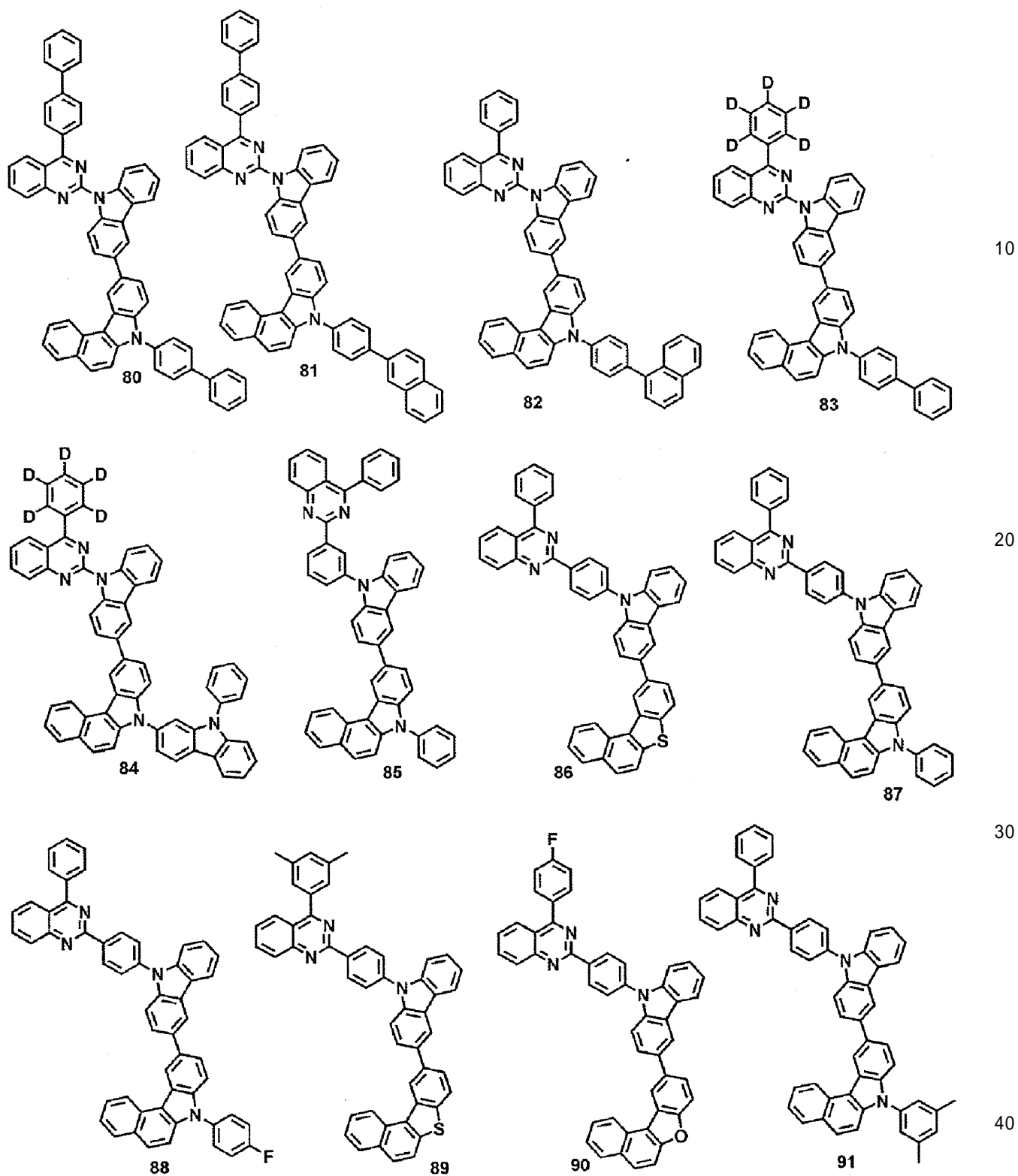


【化 20】

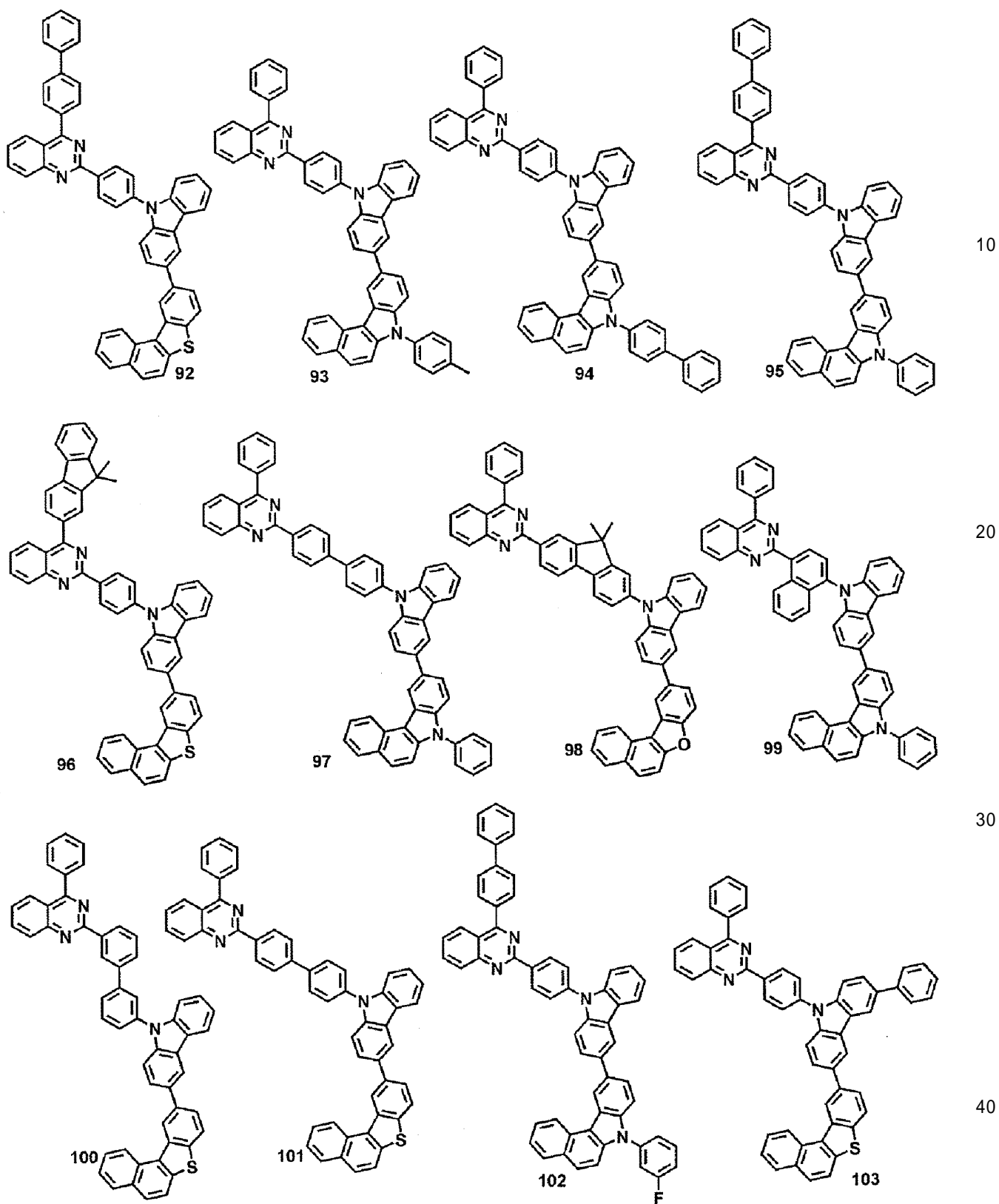


【0028】

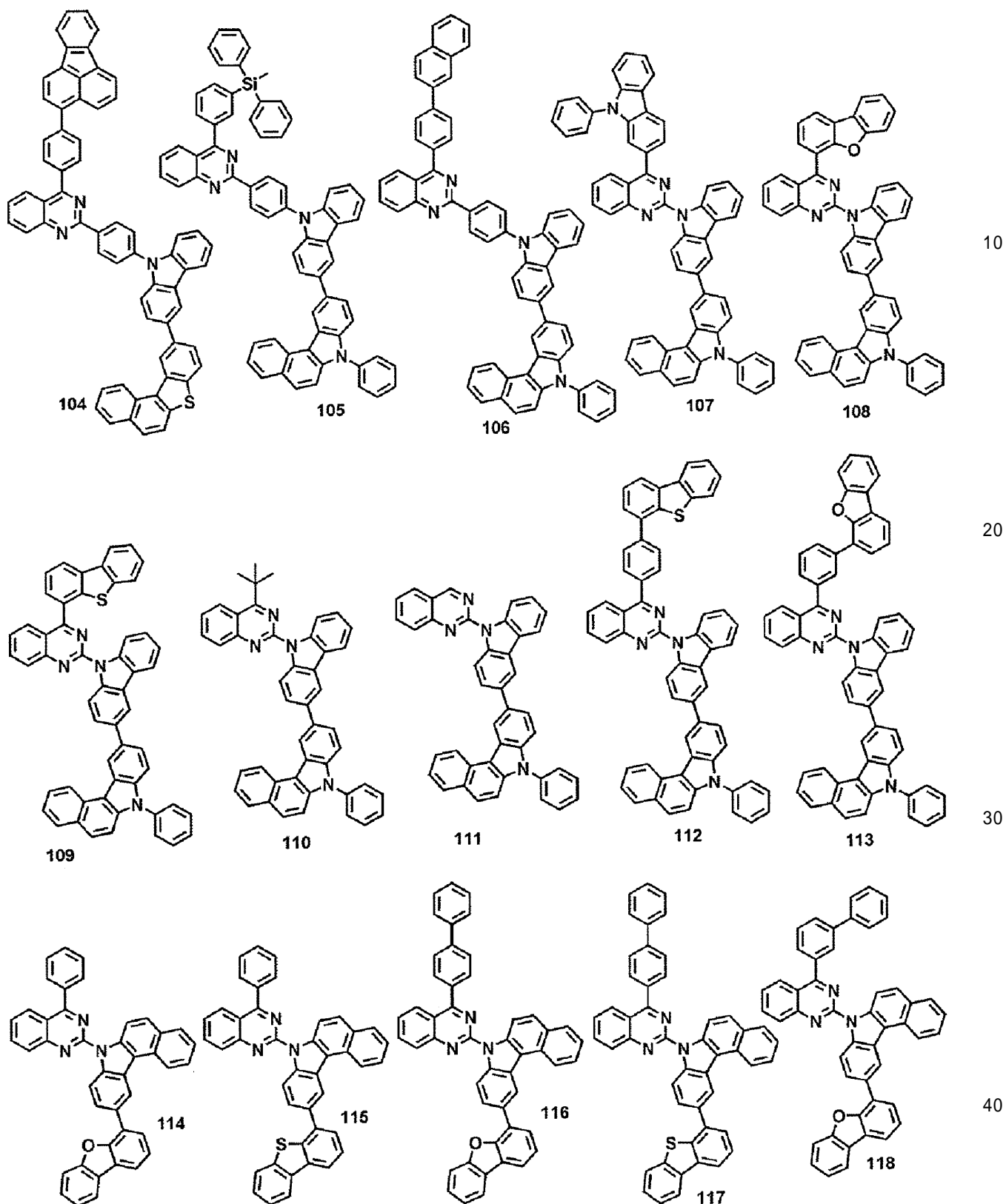
【化 2 1】



【化 2 2】

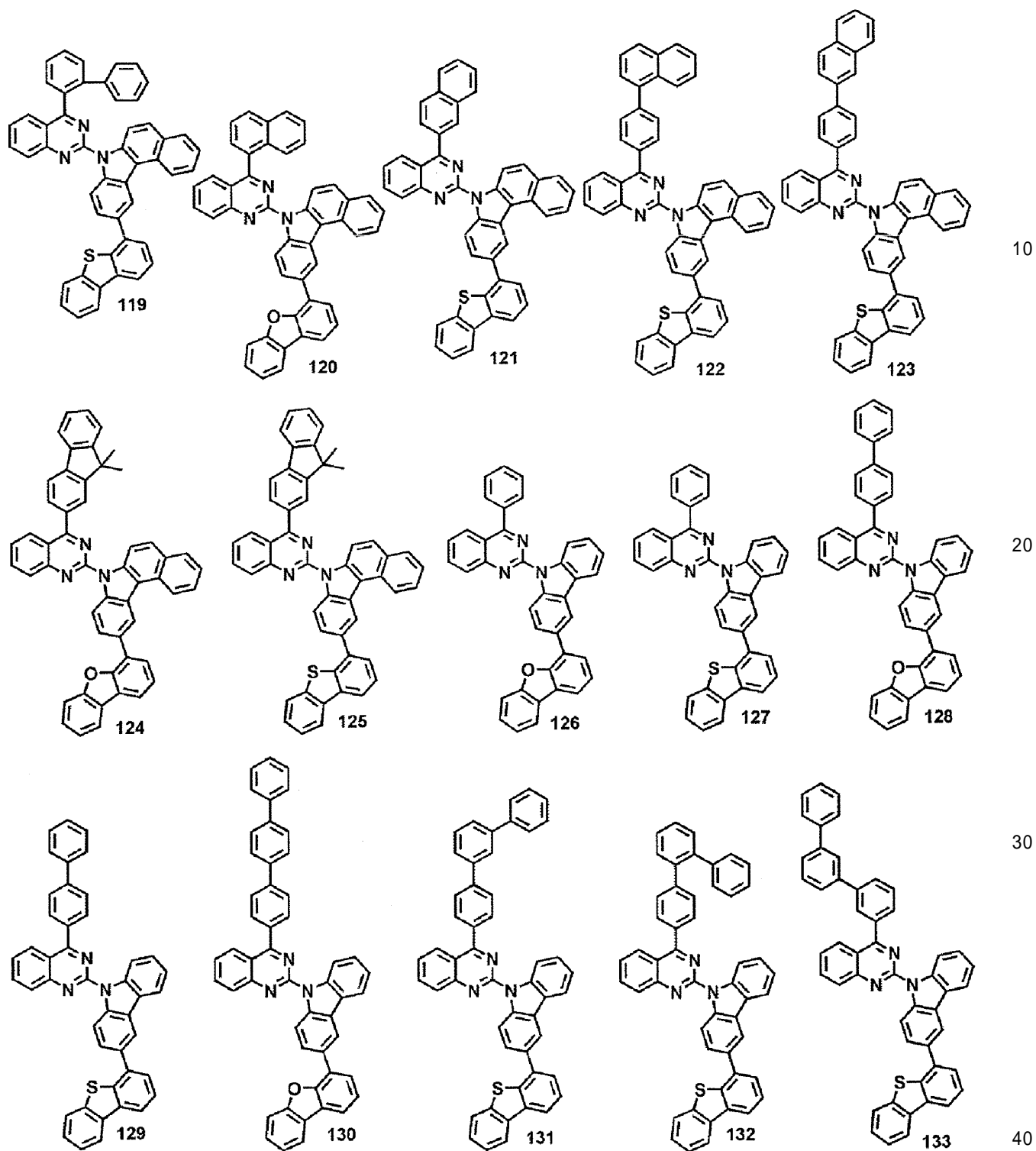


【化 2 3】

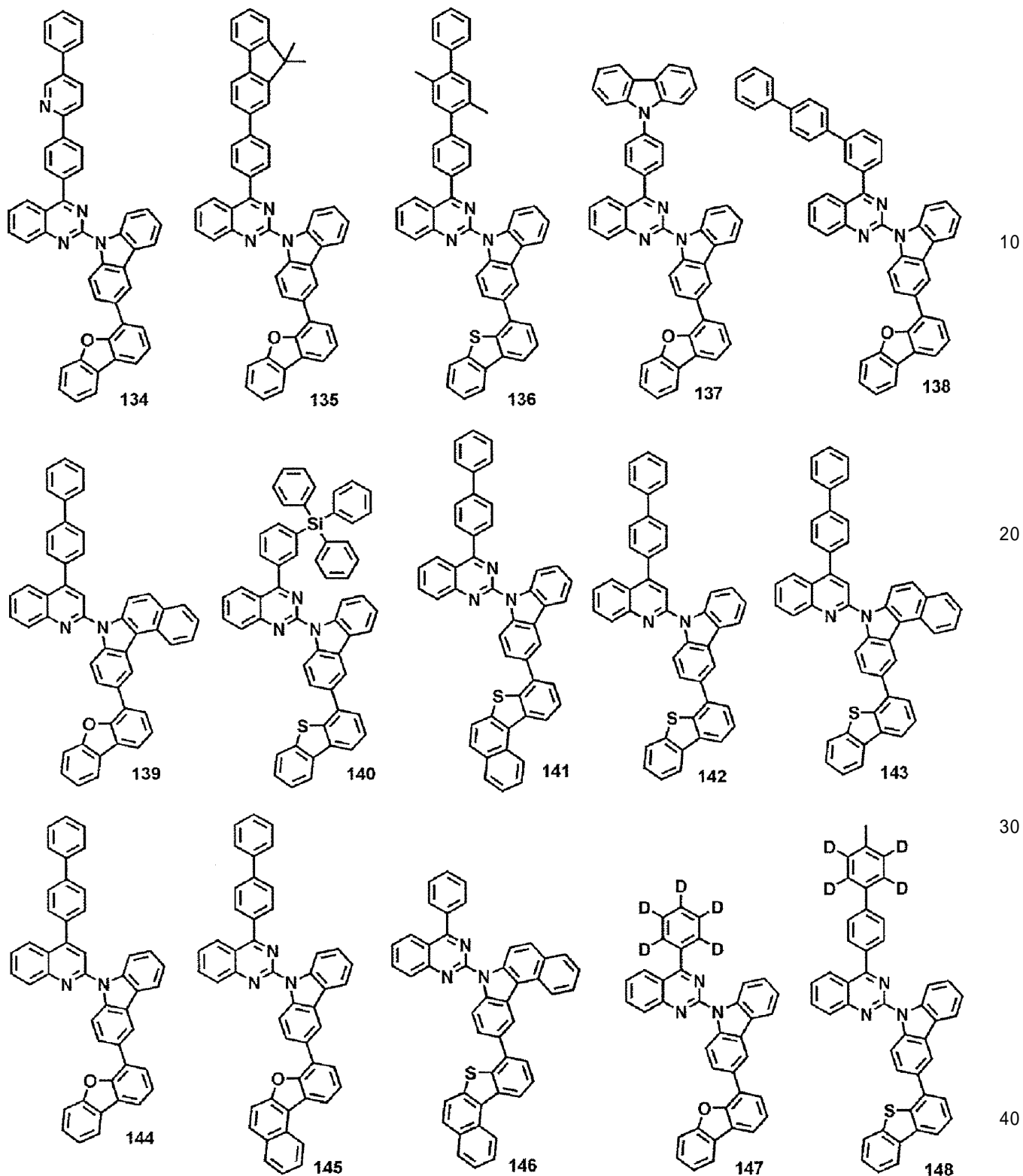


【 0 0 2 9 】

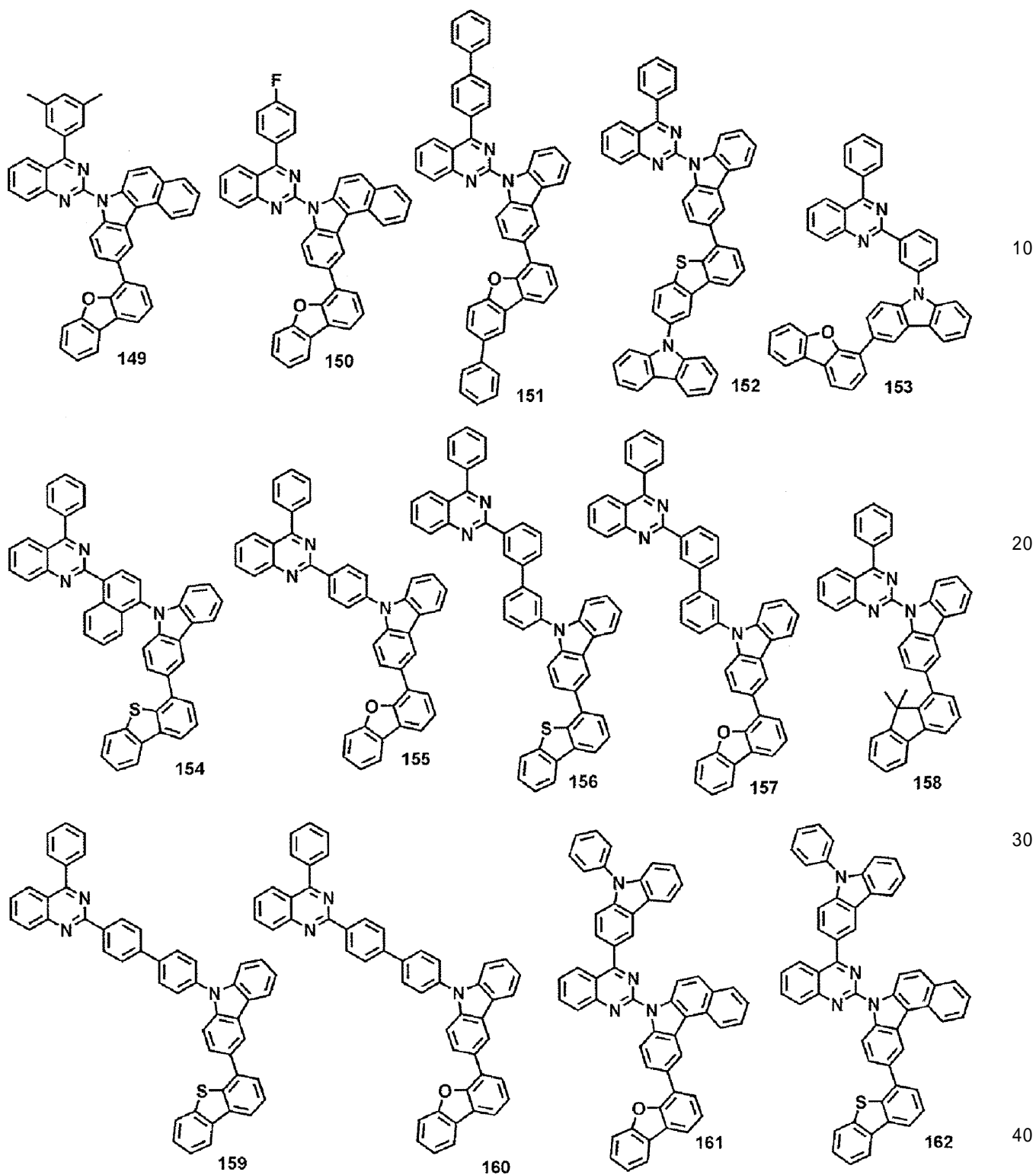
【化 2 4】



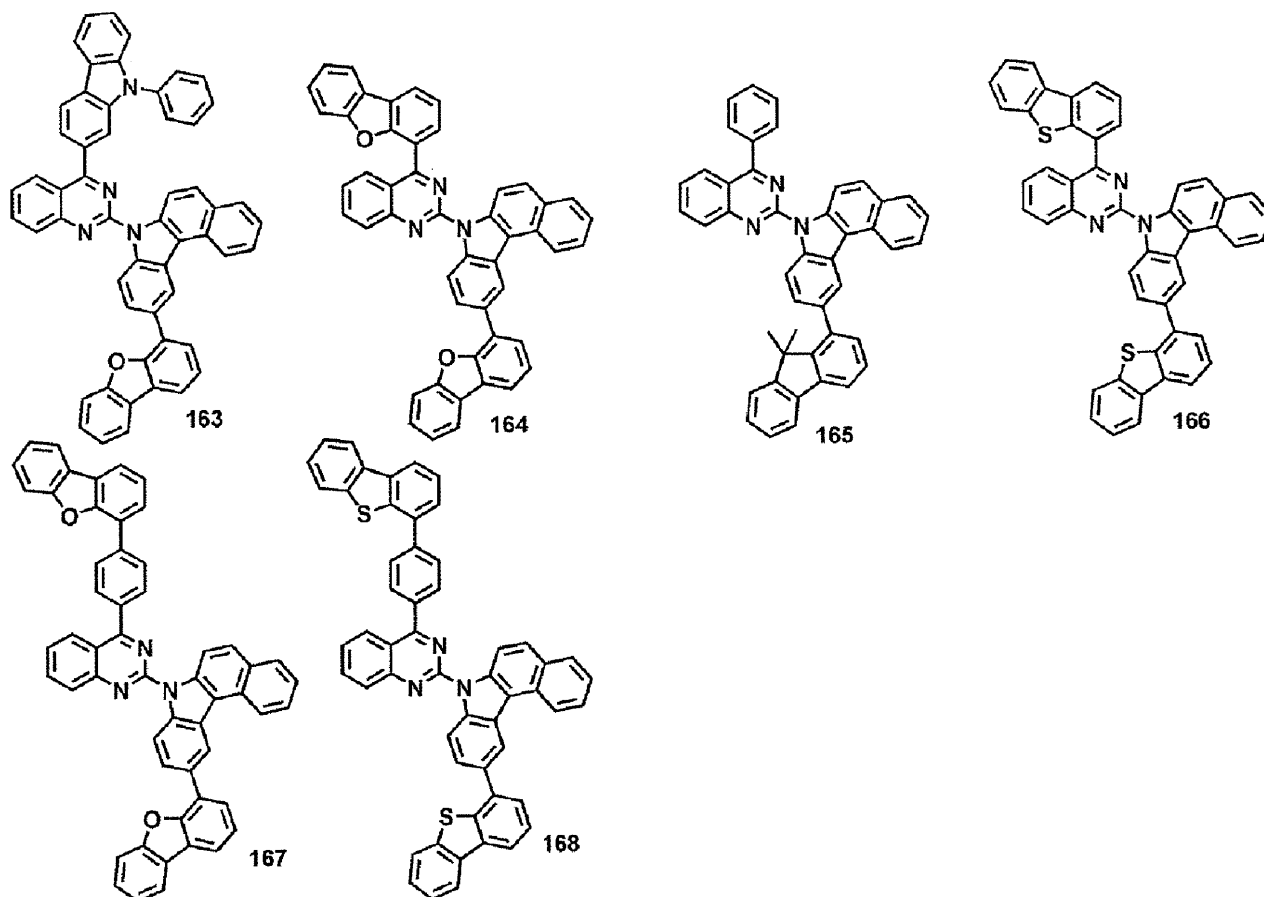
【化 25】



【化 26】



【化 2 7】



10

20

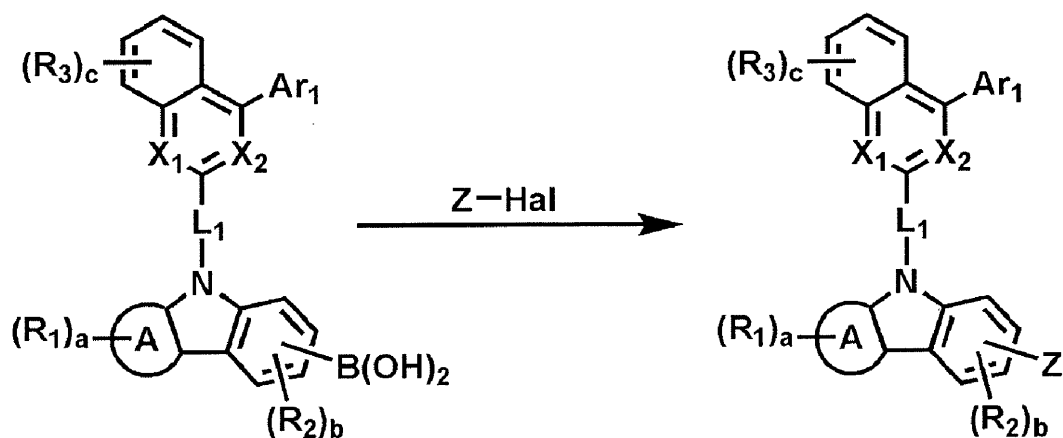
【 0 0 3 0】

本発明の有機電界発光化合物は、例えば、以下のスキーム 1 に示されるように製造されるが、これに限定されない。

【 0 0 3 1】

【化 2 8】

[スキーム 1]



30

40

【 0 0 3 2】

スキーム 1 においては、環 A 、 X_1 、 X_2 、 L_1 、 Ar_1 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 a 、 b 、 c および Z は化学式 1 において定義されるのと同じであり；並びに Hal はハロゲンを表す。

【 0 0 3 3】

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

50

界発光化合物の１種以上を含む、有機電界発光素子が提供される。この有機層は電界発光層を含み、かつ化学式１の有機電界発光化合物は電界発光層においてホストとして使用されうる。

【００３４】

電界発光層において、化学式１の有機電界発光化合物がホストとして使用される場合には、１種以上のリン光ドーパントが含まれる。本発明の有機電界発光素子に適用されるリン光ドーパントは特に限定されないが、下記化学式１０で表される化合物の中から選択されうる。

【００３５】

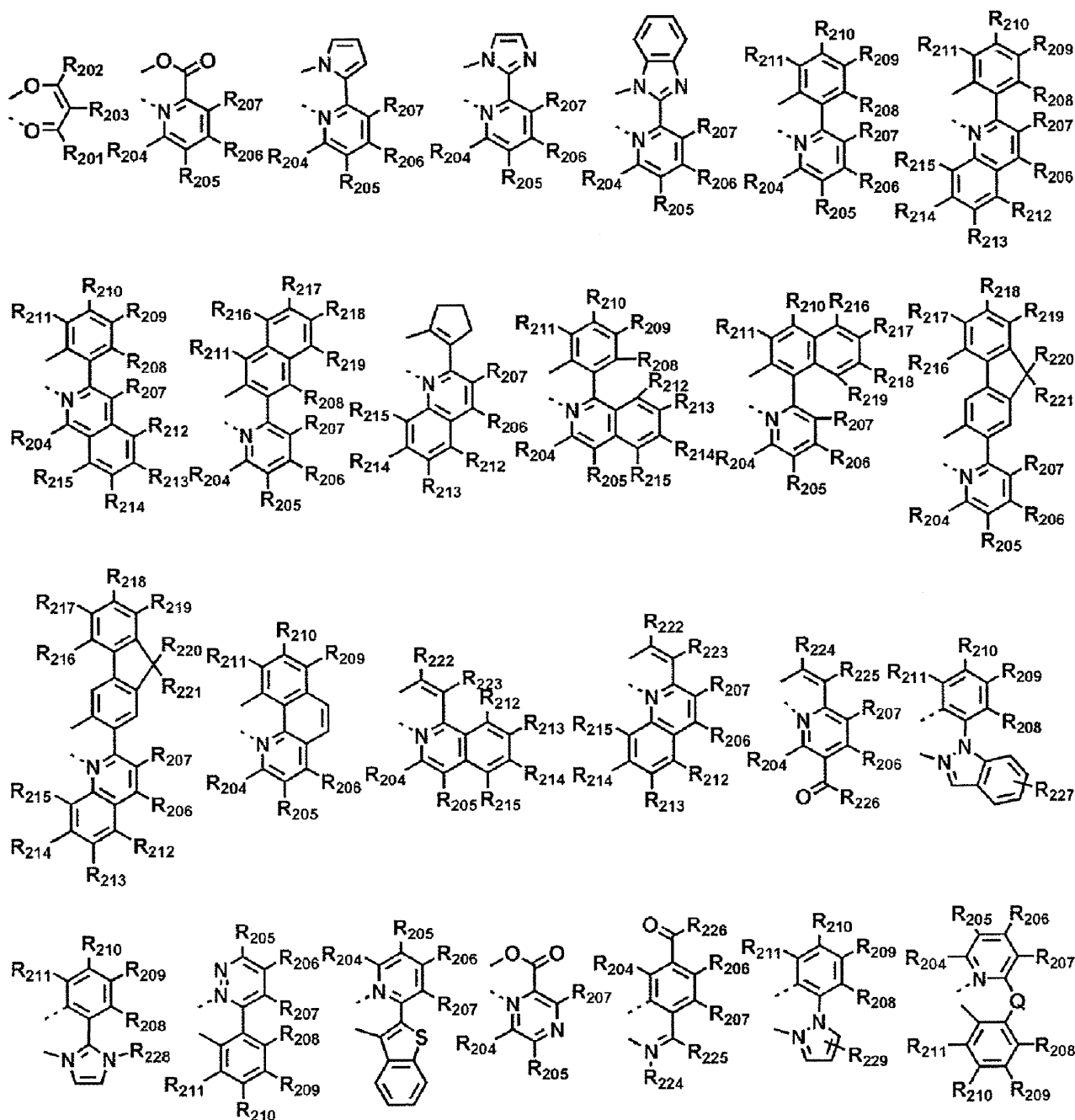
[化学式 １０]



式中、 M^1 は周期表の第 7、8、9、10、11、13、14、15 および 16 族の金属からなる群から選択され、リガンド L^{101} 、 L^{102} および L^{103} は独立して以下の構造から選択される：

【００３６】

【化 2 9】



10

20

30

40

50

【0037】

R₂₀₁ ~ R₂₀₃ は独立して水素、重水素、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、(C1 - C30) アルキルで置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、またはハロゲンを表し；

R₂₀₄ ~ R₂₁₉ は独立して水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C1 - C30) アルコキシ、置換されているかもしくは置換されていない (C3 - C30) シクロアルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C2 - C30) アルケニル、置換されているかもしくは置換されていない (C6 - C30) アリール、置換されているかもしくは置換されていないモノ (C1 - C30) アルキルアミノ、置換されているかもしくは置換されていないジ (C1 - C30) アルキルアミノ、置換されているかもしくは置換されていないモノ (C6 - C30) アリールアミノ、置換されているかもしくは置換されていないジ (C6 - C30) アリールアミノ、SF₅、置換されているかもしくは置換されていないトリ (C1 - C30) アルキルシリル、置換されているかもしくは置換されていないジ (C

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

$R_{220} \sim R_{223}$ は独立して、水素、重水素、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0) アルキル、または (C 1 - C 3 0) アルキルで置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0) アリールを表し；

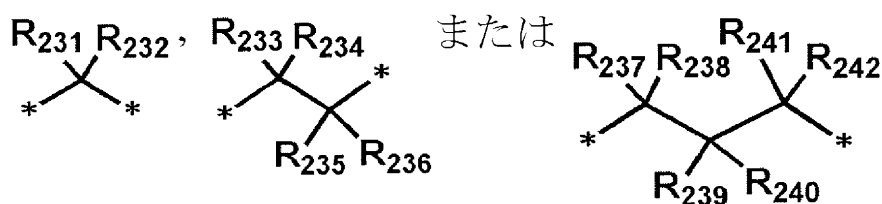
R_{224} および R_{225} は独立して水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0) アリール、またはハロゲンを表し、あるいは R_{224} と R_{225} とは縮合環を有するかもしくは有しない (C 3 - C 1 2) アルキレンまたは (C 3 - C 1 2) アルケニレンによって連結されて、脂環式環および単環式もしくは多環式芳香環を形成してよく；

R_{226} は置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0) アリール、置換されているかもしくは置換されていない (C 2 - C 3 0) ヘテロアリール、またはハロゲンを表し；

$R_{227} \sim R_{229}$ は独立して、水素、重水素、置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0) アルキル、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0) アリール、またはハロゲンを表し；並びに

Q は

【化 3 0】



を表し；

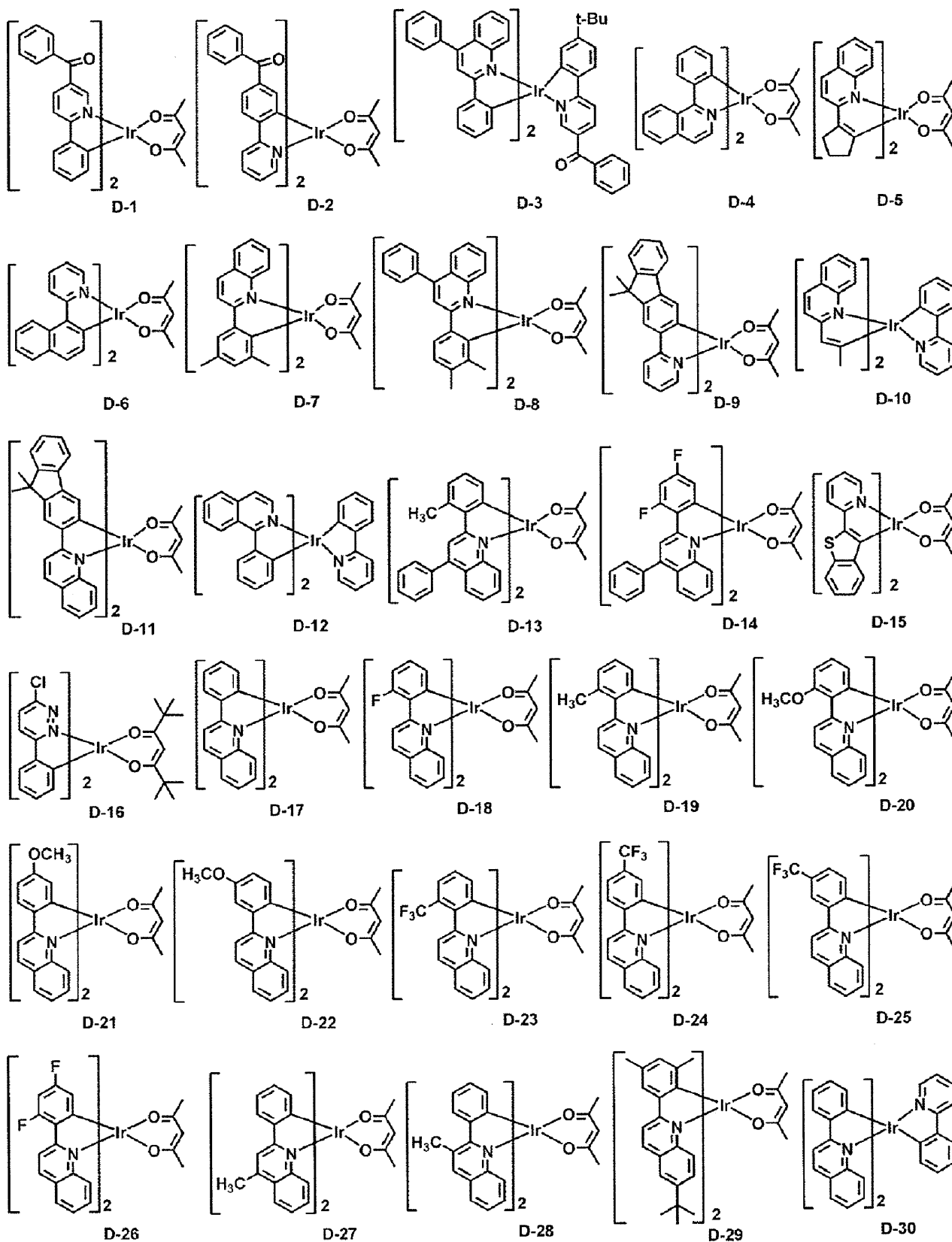
$R_{231} \sim R_{242}$ は独立して水素、重水素、ハロゲンで置換されているかもしくは置換されていない (C 1 - C 3 0) アルキル、(C 1 - C 3 0) アルコキシ、ハロゲン、置換されているかもしくは置換されていない (C 6 - C 3 0) アリール、シアノ、または、置換されているかもしくは置換されていない (C 3 - C 3 0) シクロアルキルを表すか、あるいはそれらはアルキレンもしくはアルケニレンによって隣の置換基に連結されてスピロ環もしくは縮合環を形成してよく、またはアルキレンもしくはアルケニレンによって R_{207} もしくは R_{208} に連結されて飽和もしくは不飽和縮合環を形成してよい。

【0038】

化学式 10 のドーパント化合物は下記化合物で例示されうるが、これらに限定されない。

。

【化 3 1】



【0039】

本発明の有機電子素子においては、有機層が、化学式 1 で表される有機電界発光化合物に加えて、同時に、アリールアミン化合物およびスチリルアリールアミン化合物からなる群から選択される 1 種以上の化合物をさらに含むことができる。このアリールアミン化合物またはスチリルアリールアミン化合物は、韓国特許出願第 10 - 2008 - 0123276 号、第 10 - 2008 - 0107606 号または第 10 - 2008 - 0118428

10

20

30

40

50

号に例示されているが、これに限定されない。

【0040】

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

【0041】

さらに、白色発光有機電界発光素子を実現するために、有機層は、化学式1の有機電界発光化合物に加えて、同時に、青色、緑色、または赤色光を放射する1以上の有機電界発光層を含むことができる。青色、緑色もしくは赤色の光を放射する化合物は韓国特許出願第10-2008-0123276号、第10-2008-0107606号または第10-2008-0118428号に記載される化合物によって例示されるが、これらに限定されない。

10

【0042】

本発明の有機電界発光素子においては、電極の対のうち的一方または両方の電極の内側表面上に、カルコゲナイド(chalcogenide)層、ハロゲン化金属層および金属酸化物層から選択される層(以下、「表面層」という)が配置されうる。より具体的には、電界発光媒体層のアノード表面上にケイ素またはアルミニウムの金属カルコゲナイド(酸化物など)層が配置されることができ、並びに電界発光媒体層のカソード表面上にハロゲン化金属層または金属酸化物層が配置されうる。これにより駆動安定性が達成される。カルコゲナイドは、例えば、 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON などでありうる。ハロゲン化金属は、例えば、 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、希土類金属フッ化物などでありうる。金属酸化物は、例えば、 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO などでありうる。

20

【0043】

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

30

【発明の効果】

【0044】

本発明によると、有機電界発光化合物が高い発光効率を示すことができ、かつ優れた材料寿命を有することができ、かつ非常に優れた駆動寿命を有するOLED素子を製造するために使用されうる。

40

【発明を実施するための形態】

【0045】

以下で、本発明の有機電界発光化合物、その製造方法、およびその素子の電界発光特性に関する例として本発明の代表的な化合物を選んで、本発明がさらに説明される。しかし、これら実施例は実施形態の例示目的のためだけに提供されるのであり、本発明の範囲を限定することを意図していない。

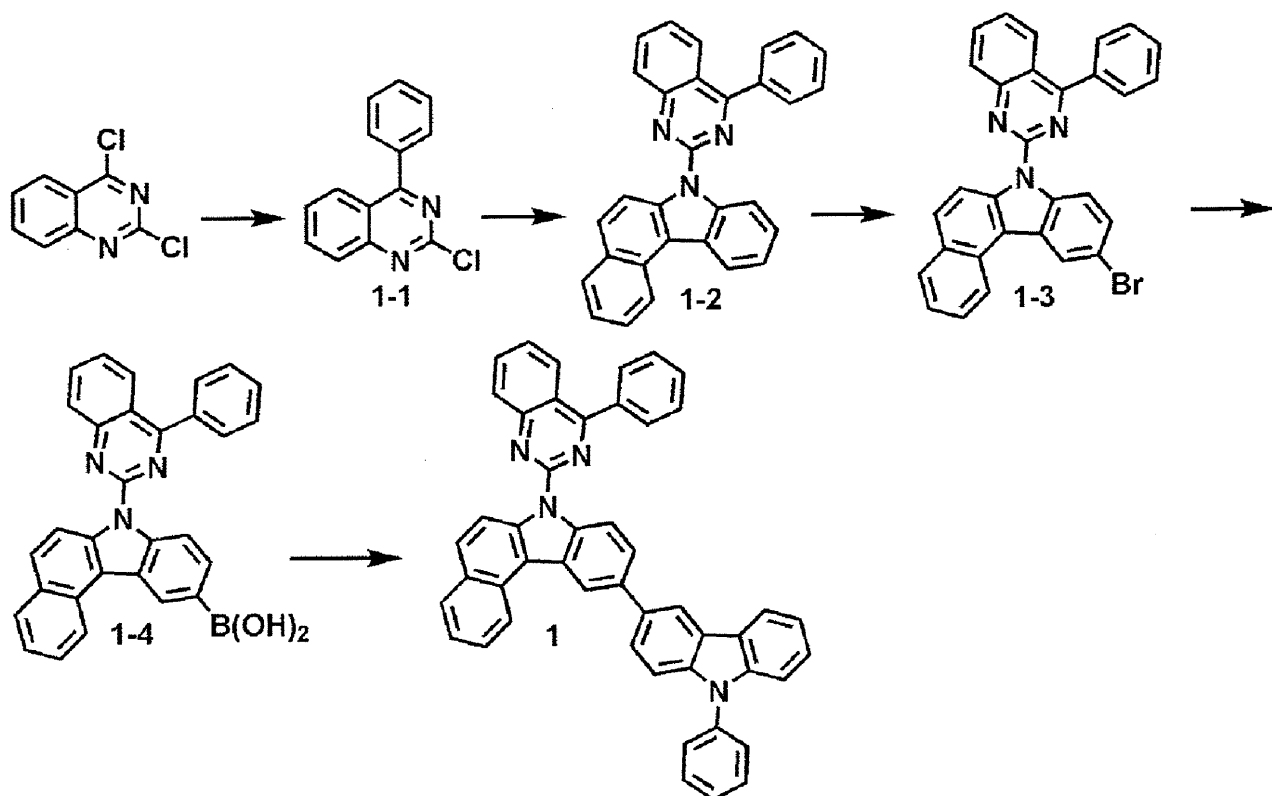
【実施例】

【0046】

[製造例1] 化合物1の製造

50

【化 3 2】



10

20

【0047】

化合物 1 - 1 の製造

2, 4 - ジクロロキナゾリン (8.1 g、40.6 mmol)、フェニルボロン酸 (5.0 g、40.6 mmol)、トルエン 200 mL、エタノール 50 mL および水 50 mL が混合され、次いで $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.9 g、1.64 mmol) および K_2CO_3 (12.9 g、122 mmol) が添加された。この混合物は 120 で 5 時間にわたって攪拌され、そして室温に冷却され、その後、200 mL の塩化アンモニウム水溶液でこの反応が停止させられた。この混合物は酢酸エチル (EA) 500 mL で抽出され、次いで蒸留水 50 mL で洗浄された。得られた有機層は無水 MgSO_4 で乾燥させられ、そして有機溶媒が減圧下で除去された。その後、シリカゲルろ過および再結晶化が行われて、化合物 1 - 1 (6.6 g、68%) を得た。

30

【0048】

化合物 1 - 2 の製造

7H - ベンゾ [c] カルバゾール (8.9 g、41.10 mmol)、化合物 1 - 1 (11.9 g、49.32 mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.46 g、NaOt - bu 7.9 g、82.20 mmol)、トルエン 100 mL、および $\text{P}(\text{t - bu})_3$ (2 mL、4.11 mmol、トルエン中 50%) が還流下で攪拌された。10 時間後、この混合物は室温まで冷却され、そして蒸留水が添加された。得られた混合物は EA で抽出され、無水 MgSO_4 で乾燥させられ、そしてさらに減圧下で乾燥させられた。その後、カラム分離が行われて、化合物 1 - 2 (14.5 g、84%) を得た。

40

【0049】

化合物 1 - 3 の製造

化合物 1 - 2 (14.3 g、33.98 mmol) が一つ口フラスコ内に入れられ、そして真空雰囲気造りが造り出され、次いで、このフラスコはアルゴンで満たされた。THF 500 mL が添加され、そしてこの混合物が 0 で 10 分間にわたって攪拌された。NBS (7.35 g、40.78 mmol) が添加され、そしてこの混合物は室温で 1 日間にわたって攪拌された。この反応は停止させられ、そして得られた混合物は蒸留水および EA で抽出された。有機層は無水 MgSO_4 で乾燥させられ、ロータリーエバポレータを用

50

いて溶媒が除去され、次いで展開液としてヘキサンおよびE Aを用いたカラムクロマトグラフィが行われて、化合物1 - 3 (14.6 g、85%)を得た。

【0050】

化合物1 - 4の製造

化合物1 - 3 (13.2 g、26.30 mmol) が一つ口フラスコ内に入れられ、そして真空雰囲気造りが造り出され、次いでこのフラスコがアルゴンで満たされた。THF 500 mLが添加され、この混合物が-78 で10分間攪拌された。n-BuLi (ヘキサン中2.5 M) (15.8 mL、39.45 mmol) が滴下添加され、そしてこの混合物が-78 で1時間30分間にわたって攪拌された。ホウ酸トリメチル (4.85 mL、39.45 mmol) が-78 で添加された。この混合物は-78 で30分間、次いで室温で4時間にわたって攪拌された。反応が停止させられて、得られた混合物は蒸留水およびE Aで抽出された。有機層が無水MgSO₄で乾燥させられ、ロータリーエバポレータを用いて溶媒が除去され、次いで展開液としてヘキサンおよびE Aを用いたカラムクロマトグラフィが行われて、化合物1 - 4 (6.9 g、18.05 mmol、65%)を得た。

10

【0051】

化合物1の製造

化合物1 - 4 (8.1 g、17.4 mmol)、3-プロモ-9-フェニル-9H-カルバゾール (6.7 g、20.88 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.8 g、0.7 mmol)、2 MのK₂CO₃水溶液 20 mL、トルエン 100 mL、およびエタノール 50 mLが還流下12時間にわたって攪拌された。この混合物は蒸留水で洗浄され、そしてE Aで抽出された。無水MgSO₄での乾燥、減圧下での蒸留およびカラム分離が行われて、化合物1 (6.8 g、10.3 mmol、58%)を得た。

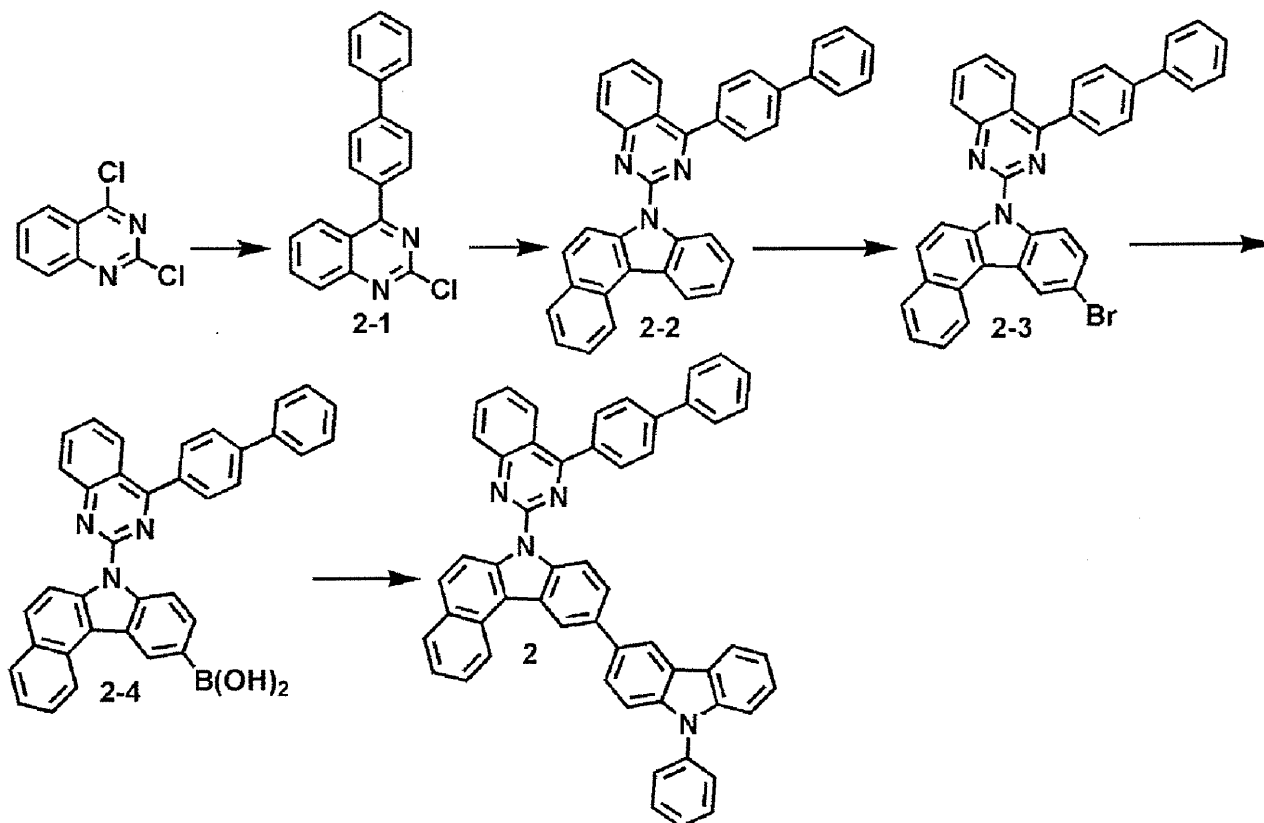
20

MS/FAB: 663 (実測値)、662.78 (計算値)

【0052】

[製造例2] 化合物2の製造

【化33】



30

40

【0053】

50

化合物 2 - 1 の製造

2, 4 - ジクロロキナゾリン (8 . 1 g、40 . 6 mmol)、ビフェニルフェニルボロン酸 (8 . 0 g、40 . 6 mmol)、トルエン 200 mL、エタノール 50 mL および水 50 mL が混合され、そして Pd (PPh₃)₄ (1 . 9 g、1 . 64 mmol) および K₂CO₃ (12 . 9 g、122 mmol) が添加された。この混合物は 120 で 5 時間にわたって攪拌され、そして室温まで冷却され、そして 200 mL の塩化アンモニウム水溶液でこの反応が停止させられた。この混合物は EA 500 mL で抽出され、そして蒸留水 50 mL で洗浄された。得られた有機層は無水 MgSO₄ で乾燥させられ、そして有機溶媒が減圧下で除去された。その後、シリカゲルろ過、次いで再結晶化が行われて、化合物 2 - 1 (8 . 2 g、25 . 9 mmol、64 %) を得た。

10

【 0054 】

化合物 2 - 2 の製造

化合物 2 - 2 (9 . 5 g、19 . 1 mmol、74 %) は化合物 1 - 2 の製造におけるのと同じ方法によって製造された。

【 0055 】

化合物 2 - 3 の製造

化合物 2 - 3 (9 . 0 g、15 . 6 mmol、82 %) は化合物 1 - 3 の製造におけるのと同じ方法によって製造された。

【 0056 】

化合物 2 - 4 の製造

化合物 2 - 4 (4 . 0 g、7 . 4 mmol、47 %) は化合物 1 - 4 の製造におけるのと同じ方法によって製造された。

20

【 0057 】

化合物 2 の製造

化合物 2 (2 . 8 g、4 . 6 mmol、51 %) は化合物 1 の製造におけるのと同じ方法によって、化合物 2 - 4 (4 . 0 g、7 . 4 mmol) および 3 - プロモ - 9 - フェニル - 9H - カルバゾール (6 . 7 g、20 . 88 mmol) から製造された。

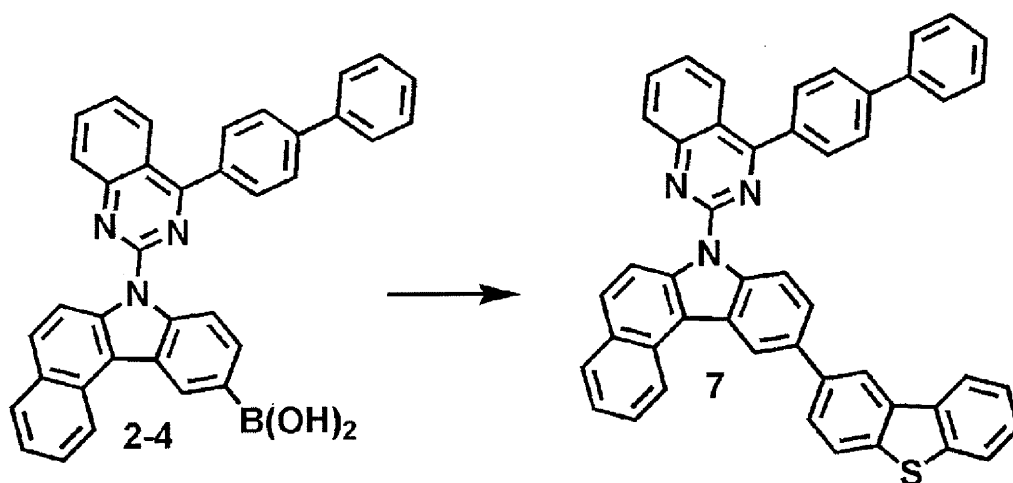
MS / FAB : 739 (実測値)、738 . 87 (計算値)

【 0058 】

[製造例 3] 化合物 7 の製造

30

【 化 3 4 】



40

【 0059 】

化合物 7 の製造

化合物 7 (2 . 8 g、4 . 6 mmol、51 %) は化合物 1 の製造におけるのと同じ方法によって、化合物 2 - 4 (4 . 0 g、7 . 4 mmol) および 2 - プロモジベンゾ [b , d] チオフェン (5 . 5 g、20 . 88 mmol) から製造された。

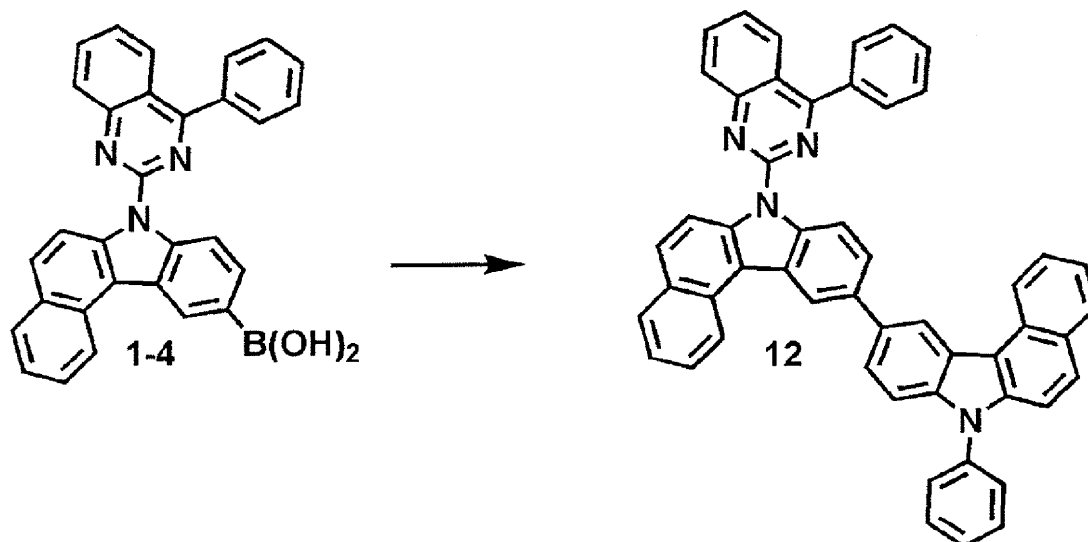
MS / FAB : 604 (実測値)、603 . 73 (計算値)

50

【 0 0 6 0 】

[製造例 4] 化合物 1 2 の製造

【 化 3 5 】



10

【 0 0 6 1 】

化合物 1 2 の製造

20

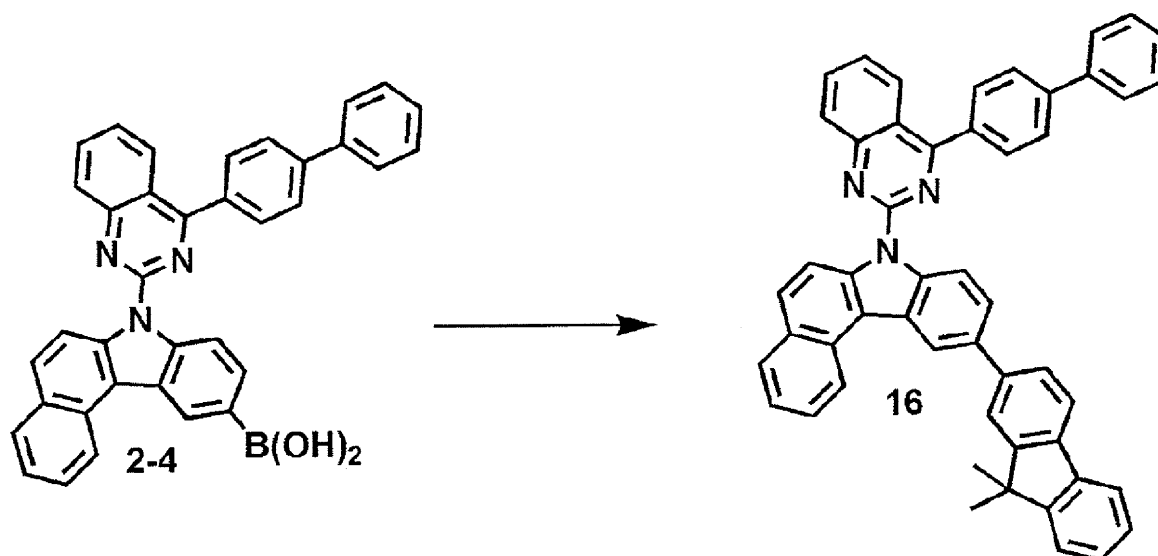
化合物 1 2 (6 . 8 g 、 9 . 5 m m o l 、 5 3 %) は化合物 1 の製造におけるのと同じ方法によって、化合物 1 - 4 (6 . 9 g 、 1 8 . 0 5 m m o l) および 1 0 - プロモ - 7 - フェニル - 7 H - ベンゾ [c] カルバゾール (7 . 8 g 、 2 0 . 8 8 m m o l) から製造された。

M S / F A B : 7 1 3 (実測値) 、 7 1 2 . 8 4 (計算値)

【 0 0 6 2 】

[製造例 5] 化合物 1 6 の製造

【 化 3 6 】



30

40

【 0 0 6 3 】

化合物 1 6 の製造

化合物 1 6 (7 . 6 g 、 1 1 . 0 m m o l 、 6 1 %) は化合物 1 の製造におけるのと同じ方法によって、化合物 2 - 4 (9 . 8 g 、 1 8 . 0 5 m m o l) および 2 - プロモ - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン (5 . 7 g 、 2 0 . 8 8 m m o l) から製造された。

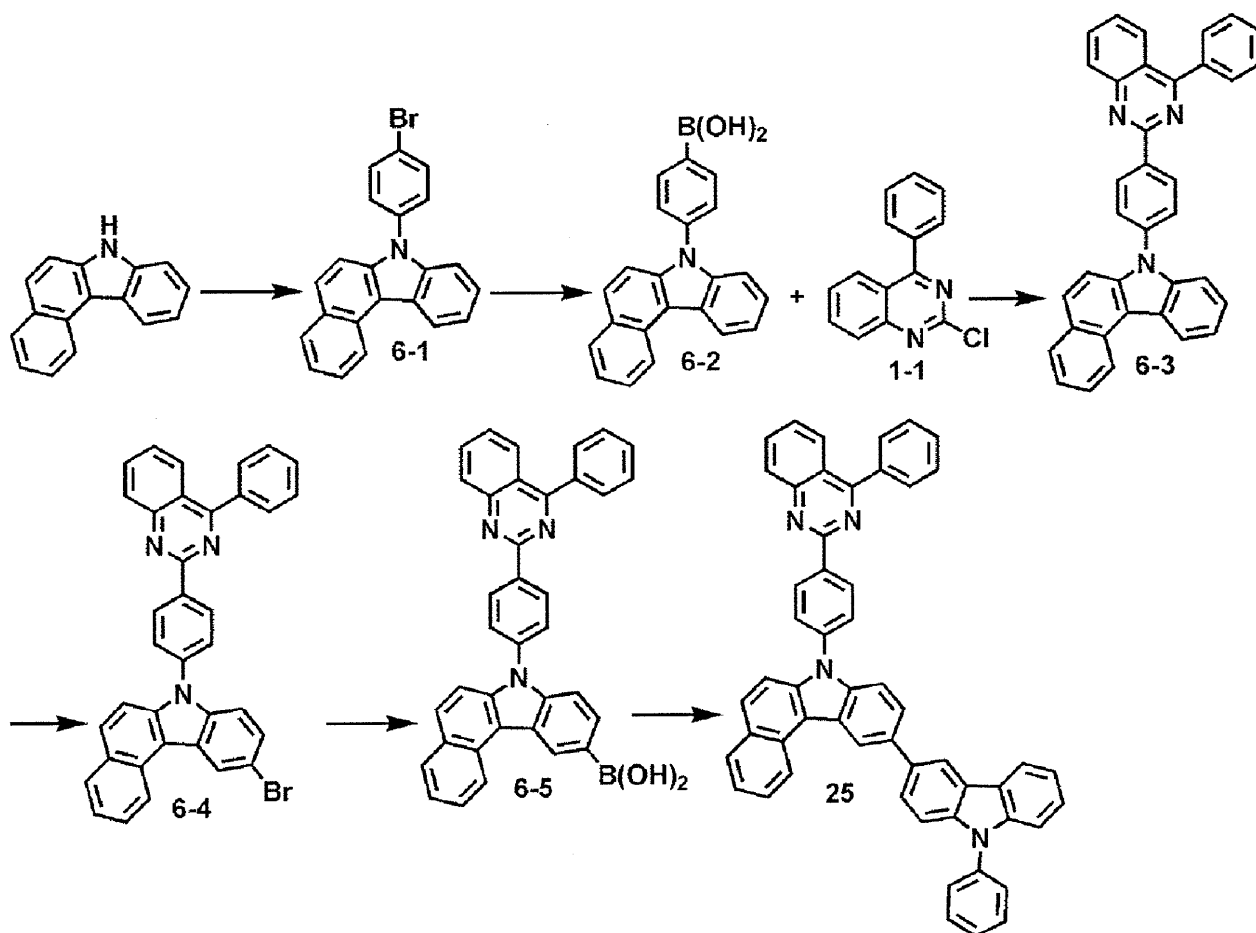
M S / F A B : 6 9 0 (実測値) 、 6 8 9 . 8 4 (計算値)

【 0 0 6 4 】

50

[製造例 6] 化合物 25 の製造

【化 37】



10

20

【0065】

化合物 6-1 の製造

7H-ベンゾ[*c*]カルバゾール(20g、92mmol)および1-ブromo-4-ヨードベンゼン(43.5g、184mmol)がトルエン 500mL中に溶解させられ、そしてCuI(8.8g、46mmol)、ジアミノエタン(6.2mL、92mmol)およびK₃PO₄(8.7g、276mmol)が添加され、そしてこの混合物が30時間還流された。この混合物は室温まで冷却され、2.0MのHCl水溶液50mLでこの反応が停止させられた。得られた混合物はEA 1Lで抽出され、次いで蒸留水 200mLで洗浄された。得られた有機層は無水MgSO₄で乾燥させられ、そして減圧下で有機溶媒が除去された。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィが行われて、化合物 6-1(19g、56%)を得た。

30

【0066】

化合物 6-2 の製造

化合物 6-1(19g、51mmol)がTHF 250mLに溶解させられ、次いで-78℃に冷却され、そして*n*-BuLi(ヘキサン中2.5M)(24.5mL)が-78℃で添加された。この混合物は-78℃で1時間にわたって攪拌され、そしてB(O*Me*)₃(8.5mL)が添加され、その後、この混合物は2時間にわたって攪拌され、そして塩化アンモニウム水溶液100mLでこの反応が停止させられた。得られた混合物はEA 500mLで抽出され、次いで蒸留水 100mLで洗浄された。得られた有機層は無水MgSO₄で乾燥させられ、そして減圧下で有機溶媒が除去された。次いで、再結晶化が行われて、化合物 6-2(14g、81%)を得た。

40

【0067】

化合物 6-3 の製造

50

化合物 1 - 1 (3 . 3 g、13 . 7 mmol) および化合物 6 - 2 (5 . 5 g、16 . 4 mmol) がトルエン 100 mL、エタノール 20 mL および水 20 mL と混合され、そして $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1 . 6 g、1 . 4 mmol) および K_2CO_3 (5 . 7 g、41 . 1 mmol) が添加された。この混合物は 120 で 5 時間にわたって攪拌され、そして室温まで冷却され、そして塩化アンモニウム水溶液 20 mL でこの反応が停止させられた。この混合物は EA 250 mL で抽出され、次いで蒸留水 30 mL で洗浄された。得られた有機層は無水 MgSO_4 で乾燥させられ、そして減圧下で有機溶媒が除去された。次いで、シリカゲルろ過および再結晶化が行われて、化合物 6 - 3 (4 . 9 g、9 . 8 mmol、72%) を得た。

【 0068 】

10

化合物 6 - 4 の製造

化合物 6 - 4 (4 . 3 g、7 . 5 mmol、76%) は化合物 1 - 3 の製造におけるのと同じ方法によって製造された。

【 0069 】

化合物 6 - 5 の製造

化合物 6 - 5 (1 . 7 g、3 . 1 mmol、43%) は化合物 1 - 4 の製造におけるのと同じ方法によって製造された。

【 0070 】

化合物 25 の製造

化合物 25 (7 . 6 g、10 . 3 mmol、57%) は化合物 1 の製造におけるのと同じ方法によって、化合物 6 - 5 (9 . 8 g、18 . 05 mmol) および 3 - プロモ - 9 - フェニル - 9H - カルバゾール (6 . 7 g、20 . 88 mmol) から製造された。

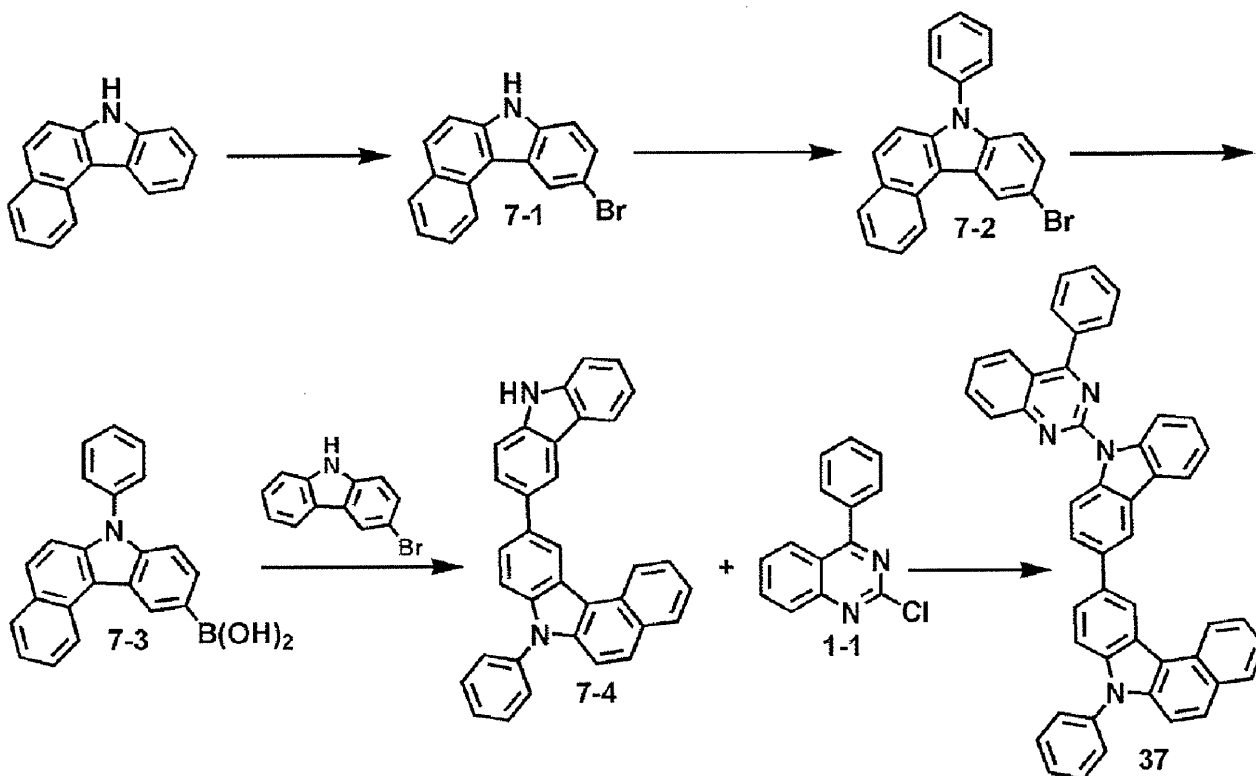
20

MS / FAB : 739 (実測値)、738 . 87 (計算値)

【 0071 】

[製造例 7] 化合物 37 の製造

【 化 38 】



30

40

【 0072 】

化合物 7 - 1 の製造

7H - ベンゾ [c] カルバゾール (50 g、0 . 23 mol) が DMF 1 . 4 L 中に

50

溶解させられ、そしてNBS (41 g、0.23 mol) が添加され、その後、この混合物は室温で24時間にわたって攪拌された。反応の停止後、得られた混合物はEAで抽出され、そして有機層が減圧下で蒸留された。次いでシリカカラム分離が行われて、化合物7-1 (53.2 g、78%) を得た。

【0073】

化合物7-2の製造

化合物7-1 (30 g、0.10 mol)、ヨードベンゼン (22.6 mL、0.20 mmol)、CuI (9.6 g、0.05 mol)、Cs₂CO₃ (99 g、0.030 mol)、およびEDA (13.7 mL、0.20 mol) がトルエン 500 mL に添加され、そして還流下で24時間にわたって攪拌された。この混合物はEAで抽出され、減圧下で蒸留され、そしてMC/Hexを用いてカラム分離されて、化合物7-2 (20 g、53%) を得た。

10

【0074】

化合物7-3の製造

化合物7-2 (18 g、48.4 mmol) がTHF 250 mL に溶解させられ、そして2.5 Mのn-BuLi (ヘキサン中) (23.2 mL、58.0 mmol) が-78 で添加され、その後、この混合物は1時間にわたって攪拌された。B(Oi-Pr)₃ (16.7 mL、72.5 mmol) がゆっくりと添加され、そしてこの溶液が2時間にわたって攪拌された。2 MのHClが添加され、そしてこの混合物はクエンチされ、そして蒸留水およびEAで抽出された。次いで、MCおよびHexを用いた再結晶化が行われて、化合物7-3 (13.6 g、83.4%) を得た。

20

【0075】

化合物7-4の製造

化合物7-3 (13.6 g、40.3 mmol)、プロモカルバゾール (9.9 g、40.3 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (2.3 g、2.0 mmol)、K₂CO₃ (13.4 g、96.7 mmol)、トルエン 200 mL および蒸留水 48 mL が混合され、次いで90 で2時間にわたって攪拌された。有機層が減圧下で蒸留され、そしてMeOHでトリチュレートされた。得られた固体はMCに溶解させられ、シリカろ過されそしてMCおよびヘキサンでトリチュレートされて、化合物7-4 (15 g、81%) を得た。

30

【0076】

化合物37の製造

化合物1-1 (4 g、16.6 mmol) および化合物7-4 (7.6 g、16.6 mmol) がDMF 80 mL に懸濁され、そして60% NaH (1.1 g、28.2 mmol) が室温で添加され、そしてこの混合物が12時間にわたって攪拌された。蒸留水 1 L が添加され、そしてこの混合物は減圧下でろ過された。得られた固体はMeOH/EAを用いてトリチュレートされ、MCに溶解させられ、シリカろ過され、次いでMC/n-ヘキサンでトリチュレートされて、化合物37 (2.4 g、21.8%) を得た。

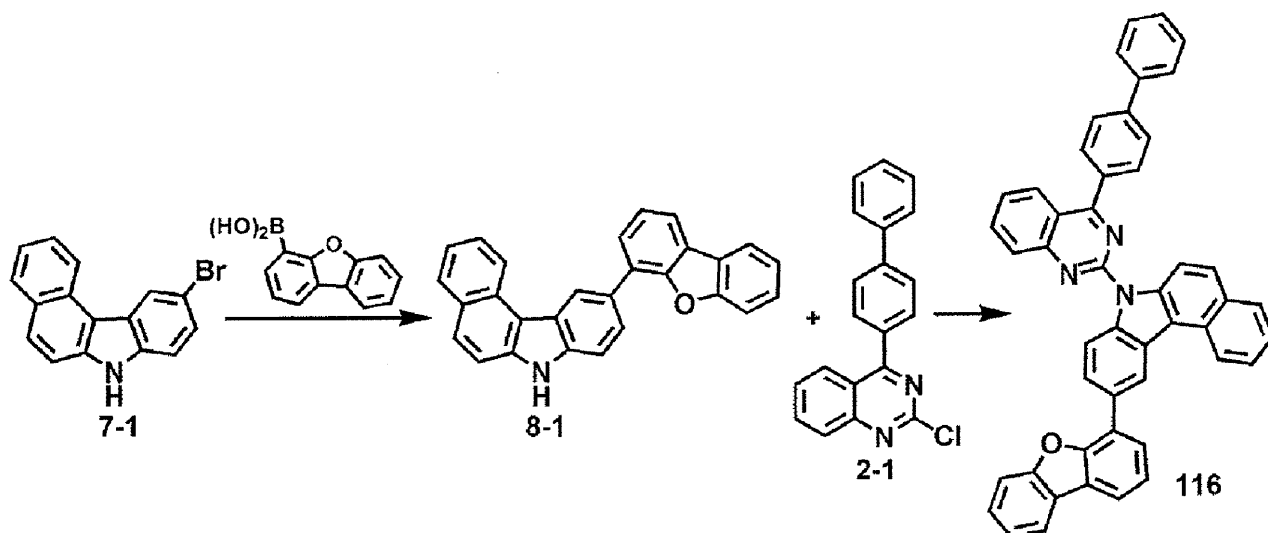
MS/FAB: 実測値 662.78、計算値 662.25

【0077】

40

[製造例8] 化合物116の製造

【化 3 9】



10

【0078】

化合物 8 - 1 の製造

化合物 7 - 1 (10 g、33.8 mmol)、ジベンゾ[*b*, *d*]フラン - 4 - イルボン酸 (8.6 g、40.56 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (2 g、1.7 mmol)、K₂CO₃ (34 g、321 mmol)、トルエン 60 mL、EtOH 12 mL および精製水 12 mL が混合され、次いで 120 で 15 時間にわたって攪拌された。この反応の停止後に、得られた混合物は静置され、そして水層が除かれ、その後、有機層が濃縮された。次いで、シリカカラム精製が行われて、化合物 8 - 1 (10.2 g、78%) を得た。

20

【0079】

化合物 116 の製造

化合物 8 - 1 (3 g、7.8 mmol) および化合物 2 - 1 (2.1 g、7.8 mmol) が DMF 30 mL 中に懸濁され、そして 60% NaH (376 mg、9.4 mmol) が室温で添加され、そしてこの混合物は 12 時間にわたって攪拌された。精製水 500 mL が添加され、そしてこの混合物は減圧下でろ過された。得られた固体は MeOH/EtA、DMF 次いで EtA/THF の順に用いてトリチュレートされた。得られた生成物は MC に溶かされ、シリカろ過され、そして MeOH/EtA を用いてトリチュレートされて、化合物 116 (2.4 g、46%) を得た。

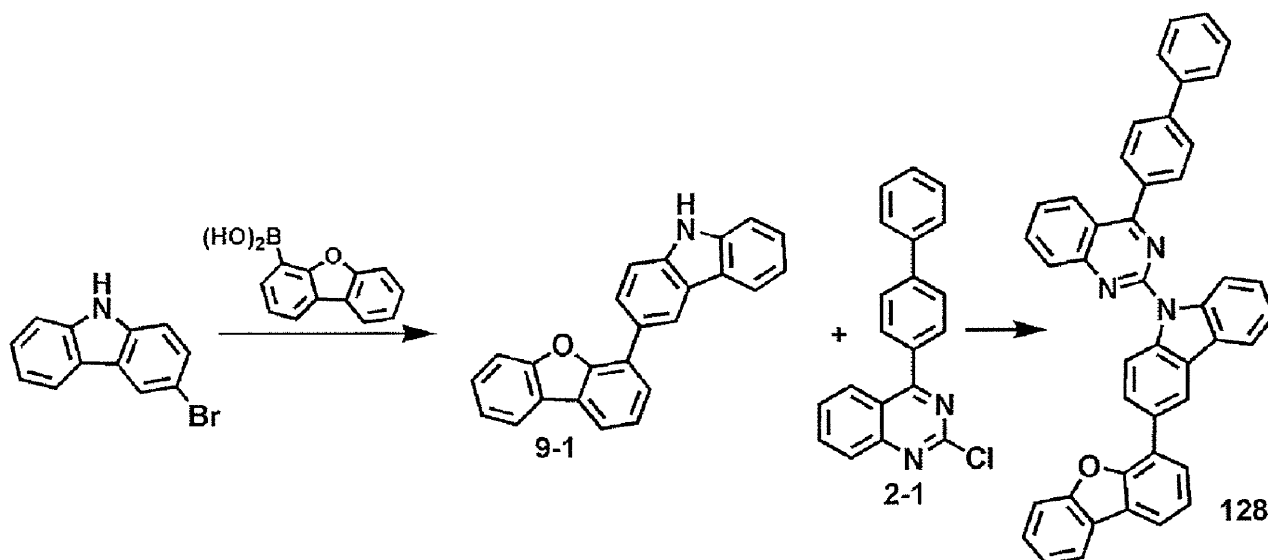
30

MS/FAB: 実測値 663.76、計算値 663.23

【0080】

[製造例 9] 化合物 128 の製造

【化 4 0】



10

【 0 0 8 1】

化合物 9 - 1 の製造

3 - プロモ - 9 H - カルバゾール (5 g、20.32 mmol)、ジベンゾ [b, d] フラン - 4 - イルボロン酸 (4.7 g、22.35 mmol)、 K_2CO_3 (7 g、50.79 mmol)、 $Pd(PPh_3)_4$ (1.17 g、1.01 mmol)、トルエン 100 mL、EtOH 25 mL および精製水 25 mL が混合されて、次いで 100 で 3 時間にわたって攪拌された。この反応の停止後に、この混合物は室温まで冷却され、そして静置させられ、そして水層が除かれた。有機層が濃縮され、次いでシリカカラムを用いて精製されて、化合物 9 - 1 (4.3 g、64%) を得た。

20

【 0 0 8 2】

化合物 1 2 8 の製造

化合物 2 - 1 (3 g、8.99 mmol) および化合物 9 - 1 (3.14 g、9.89 mmol) が無水 DMF 50 mL 中で懸濁され、そして 60% NaH (0.54 g、13.5 mmol) が室温で添加された。この混合物は室温で 5 時間にわたって攪拌された。この反応の停止後に、MeOH 3 mL が滴下添加され、そして過剰の MeOH によって固体が得られ、そしてシリカカラム精製、EA での懸濁、ろ過、次いで THF を用いた再結晶化が行われて、化合物 1 2 8 (1 g、18%) を得た。

30

MS / FAB : 実測値 613.70、計算値 613.22

【 0 0 8 3】

[実施例 1] 本発明の有機電界発光化合物を使用した OLED 素子の製造

本発明の有機電子材料のための化合物を使用した OLED 素子が製造された。まず、OLED 用ガラス (サムスンコーニングにより製造) から得られた透明電極 ITO 薄膜 (15 /) がトリクロロエチレン、アセトン、エタノールおよび蒸留水を順に使用した超音波洗浄にかけられ、使用までイソプロパノール中に貯蔵された。次に、真空蒸着装置の基体ホルダに ITO 基体を取り付け、この真空蒸着装置のセル内に $N^1, N^{1'}$ - ([1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジイル) ビス (N^1 - (ナフタレン - 1 - イル) - N^4 , N^4 - ジフェニルベンゼン - 1, 4 - ジアミン) を入れ、次いで、この装置はこのチャンバー内が 10^{-6} torr の真空になるまで脱気された。次いで、このセルに電流を適用して、それを蒸発させて、それにより、ITO 基体上に 60 nm の厚みを有する正孔注入層を堆積させた。次いで、この真空蒸着装置の他方のセルに N, N' - ジ (4 - ビフェニル) - N, N' - ジ (4 - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニルを入れ、このセルに電流を印加して NPB を蒸発させて、それにより正孔注入層上に 20 nm の厚みを有する正孔輸送層を堆積させた。正孔注入層および正孔輸送層を形成した後で、その上に次のように電界発光層が形成された。化合物 1 がホストとして真空蒸着装置内の一方のセ

40

50

ルに入れられ、そして化合物 D - 11 がドーパントとして別のセルに入れられた。4 重量 % のドーピングが起こる様な異なる速度でこれら 2 種類の材料が蒸発させられ、それにより、30 nm の厚さを有する電界発光層が正孔輸送層上に蒸着された。その後、2 - (4 - (9, 10 - ジ(ナフタレン - 2 - イル)アントラセン - 2 - イル)フェニル) - 1 - フェニル - 1H - ベンゾ[d]イミダゾールが一方のセル内に入れられ、およびリチウムキノラートが他方のセルに入れられて、その後これら 2 つの材料が、50 重量 % ドーピングが起こるように同じ速度で蒸発させられ、それにより電子輸送層が電界発光層上に 30 nm の厚さで蒸着させられた。次いで、電子注入層として、Li q (リチウムキノラート) が 2 nm の厚みで蒸着させられ、その後、別の真空蒸着装置を使用して、150 nm の厚みで Al カソードが蒸着させられて、OLED を製造した。

10

【0084】

OLED 素子に使用されたそれぞれの化合物は使用前に、 10^{-6} torr 下での真空昇華によって精製された。

【0085】

結果として、 8.8 mA/cm^2 の電流が 4.4 V の電圧で流れ、そして 900 cd/m^2 の赤色光が放射されたことが確認された。

【0086】

[実施例 2] 本発明の有機電界発光化合物を使用した OLED 素子の製造

電界発光層において、ホスト材料として化合物 2 が使用され、およびドーパントとして D - 7 が使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって OLED 素子が製造された。

20

結果として、 22.9 mA/cm^2 の電流が 4.9 V の電圧で流れ、そして 2070 cd/m^2 の赤色光が放射されたことが確認された。

【0087】

[実施例 3] 本発明の有機電界発光化合物を使用した OLED 素子の製造

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

結果として、 16.9 mA/cm^2 の電流が 4.8 V の電圧で流れ、そして 1780 cd/m^2 の赤色光が放射されたことが確認された。

【0088】

30

[実施例 4] 本発明の有機電界発光化合物を使用した OLED 素子の製造

電界発光層において、ホスト材料として化合物 37 が使用され、およびドーパントとして D - 7 が使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって OLED 素子が製造された。

結果として、 41.2 mA/cm^2 の電流が 5.5 V の電圧で流れ、そして 4800 cd/m^2 の赤色光が放射されたことが確認された。

【0089】

[実施例 5] 本発明の有機電界発光化合物を使用した OLED 素子の製造

電界発光層において、ホスト材料として化合物 128 が使用され、およびドーパントとして D - 7 が使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって OLED 素子が製造された。

40

結果として、 8.7 mA/cm^2 の電流が 4.2 V の電圧で流れ、そして 900 cd/m^2 の赤色光が放射されたことが確認された。

【0090】

[実施例 6] 本発明の有機電界発光化合物を使用した OLED 素子の製造

電界発光層において、ホスト材料として化合物 139 が使用され、およびドーパントとして D - 7 が使用されたこと以外は、実施例 1 におけるのと同じ方法によって OLED 素子が製造された。

結果として、 3.2 mA/cm^2 の電流が 4.1 V の電圧で流れ、そして 400 cd/m^2 の赤色光が放射されたことが確認された。

50

【 0 0 9 1 】

[比較例 1] 先行技術の電界発光材料を使用した O L E D 素子の電界発光特性

電界発光層が、ホストとして使用された 4 , 4 ' - N , N ' - ジカルバゾール - ビフェニルおよびドーパントとしての化合物 D - 1 1 を用いて蒸着されたこと、並びに電界発光層と電子輸送層との間にアルミニウム (I I I) ビス (2 - メチル - 8 - キノリナト) 4 - フェニルフェノラートを用いて 1 0 n m の厚みで正孔ブロッキング層が蒸着させられたこと以外は、実施例 1 と同じ方法によって、O L E D 素子が製造された。

結果として、 $20.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流が 8.2 V の電圧で流れ、そして $1000 \text{ cd} / \text{m}^2$ の赤色光が放射されたことが確認された。

【 0 0 9 2 】

本発明において開発された有機電界発光化合物は、従来の材料と比較してより優れた電界発光特性を示したことが確認された。本発明の有機電界発光化合物をホスト材料として使用した素子は、優れた電界発光特性を示すことができ、かつ駆動電圧を低減させることができ、よって電力効率を増大させることができ、それにより電力消費を改良することができる。

10

【 0 0 9 3 】

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

【 産業上の利用可能性 】

20

【 0 0 9 4 】

本発明に従って、有機電界発光化合物は高い発光効率を示すことができ、かつ優れた材料寿命を有することができ、かつ非常に優れた駆動寿命を有する O L E D 素子を製造するために使用されうる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2011/006810
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl.		
C07D 403/04 (2006.01)	C07D 405/14 (2006.01)	C09K 11/06 (2006.01)
C07D 403/14 (2006.01)	C07D 409/14 (2006.01)	H01L 51/54 (2006.01)
H01L 27/32 (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
Databases – Registry and CAPLUS. Substructure search of Chemical Formula 1.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010/0051914 A1 (HWANG, <i>et al.</i>) 04 March 2010 See whole document.	1-10
A	EP 2149555 A1 (SAMSUNG MOBILE DISPLAY CO., LTD.) 03 February 2010 See whole document.	1-10
A	EP 2138551 A2 (GRACEL DISPLAY INC.) 30 December 2009 See whole document.	1-10
P,X	KR 2011-0066766 A (DUKSAN HIGH METAL CO., LTD.) 17 June 2011 Compounds having CAS Registry Nos: 1313394-20-5 and 1313394-82-9.	1, 6-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 January 2012		Date of mailing of the international search report 9 JANUARY 2012
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaaustralia.gov.au Facsimile No. +61 2 6283 7999		Authorized officer KIERAN HADLER AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No: +61 2 6283 2951

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2011/006810
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2011/019156 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 17 February 2011 [52], [58]-[70] and claims 9 and 10. Compound having CAS Registry No: 1266388-63-9 .	1, 3, 6-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/006810

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

Patent Document Cited in Search Report				Patent Family Member			
US	2010051914	KR	20100027760	US	8053768		
EP	2149555	CN	101638377	JP	2010031012	KR	20100013165
		TW	201008913	US	2010025669		
EP	2138551	CN	101671291	EP	2281862	EP	2281863
		JP	2010013444	KR	20100000772	TW	201006911
		US	2010066241				
KR	20110066766	NONE					
WO	2011019156	KR	20110015836	TW	201120186		
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.							
END OF ANNEX							

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/12 (2006.01)		H 0 5 B 33/12	C	
C 0 9 K 11/06 (2006.01)		C 0 9 K 11/06	6 6 0	
		C 0 9 K 11/06	6 9 0	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM

- (72) 発明者 ホワン, ス・ジン
大韓民国, ソウル・ 1 3 6 - 7 7 0 , ソンブク - ク, キルム・ 1 - ドン, サムスン・レミアン・ 1 - チャ・アパートメント, ナンバー・ 1 0 6 - 8 0 1
- (72) 発明者 キム, ヒ・ソク
大韓民国, キョンギ - ド・ 4 4 3 - 3 9 0 , スウォン - シ, ヨントン - ク, シン - ドン, 3 4 0 - 2 2 , ナンバー・ 1 0 1
- (72) 発明者 ユン, ソク・グン
大韓民国, キョンギ - ド・ 4 4 3 - 3 9 0 , スウォン - シ, ヨントン - ク, シン - ドン, キャッスル, ナンバー・ 2 0 5
- (72) 発明者 イ, ミ・ジャ
大韓民国, キョンギ - ド・ 4 4 5 - 3 6 0 , ファソン - シ, ピョンジヨム - ドン, アンファ・ジュゴン・アパートメント, ナンバー・ 7 0 3 - 1 4 0 2
- (72) 発明者 キム, ナム・キョン
大韓民国, キョンギ - ド・ 4 4 8 - 1 3 0 , ヨンイン - シ, スジ - ク, サンヒョン - ドン, 8 6 7 , クムホ・ベストビル・アパートメント, ナンバー・ 5 1 0 - 1 6 0 1
- (72) 発明者 チョ, ヨン・ジュン
大韓民国, キョンギ - ド・ 4 6 3 - 8 9 2 , ソンナム - シ, プンダン - ク, サムピョン - ドン, ボットドウルマウル・ 2 ・タンジ・ジ・イージー・ジ・ワン・アパートメント, ナンバー・ 2 0 4 - 7 0 1
- (72) 発明者 クォン, ヒョク・ジュ
大韓民国, ソウル・ 1 3 5 - 8 7 7 , カンナム - ク, サムソン - ドン, ヒルステイト・アパートメント, ナンバー・ 1 0 5 - 2 0 0 3
- (72) 発明者 イ, キョン・ジュ
大韓民国, ソウル・ 1 2 1 - 7 7 3 , マポ - ク, ドファ - ドン, ヒュンダイ・ホームタウン・アパートメント, ナンバー・ 2 1 0 - 1 0 0 1
- (72) 発明者 キム, ポン・オク
大韓民国, ソウル・ 1 3 5 - 8 7 7 , カンナム - ク, サムソン - ドン, ヒルステイト・アパートメント, ナンバー・ 2 0 8 - 4 0 1

F ターム (参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC09 CC12 CC14 DD52 DD59 DD64 DD67
DD68
4C063 AA01 AA03 BB01 BB02 CC31 CC76 CC94 DD08 EE10