

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6673545号
(P6673545)

(45) 発行日 令和2年3月25日 (2020.3.25)

(24) 登録日 令和2年3月9日 (2020.3.9)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 487/06 (2006.01)
H O 1 L 51/50 (2006.01)C O 7 D 487/06 C S P
H O 5 B 33/14 B
H O 5 B 33/22 D
H O 5 B 33/22 B

請求項の数 12 (全 82 頁)

(21) 出願番号 特願2018-539896 (P2018-539896)
(86) (22) 出願日 平成29年2月15日 (2017.2.15)
(65) 公表番号 特表2019-507738 (P2019-507738A)
(43) 公表日 平成31年3月22日 (2019.3.22)
(86) 国際出願番号 PCT/KR2017/001653
(87) 国際公開番号 W02017/142308
(87) 国際公開日 平成29年8月24日 (2017.8.24)
審査請求日 平成30年8月17日 (2018.8.17)
(31) 優先権主張番号 10-2016-0017264
(32) 優先日 平成28年2月15日 (2016.2.15)
(33) 優先権主張国・地域又は機関
韓国 (KR)

(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, ヨンドウ
ンポグ, ヨイーデロ 128
(74) 代理人 110000877
龍華国際特許業務法人
(72) 発明者 キム、ミンジュン
大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ
テッド内
(72) 発明者 ジョン、サン ヤン
大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ
テッド内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヘテロ環化合物およびこれを含有有機電界発光素子

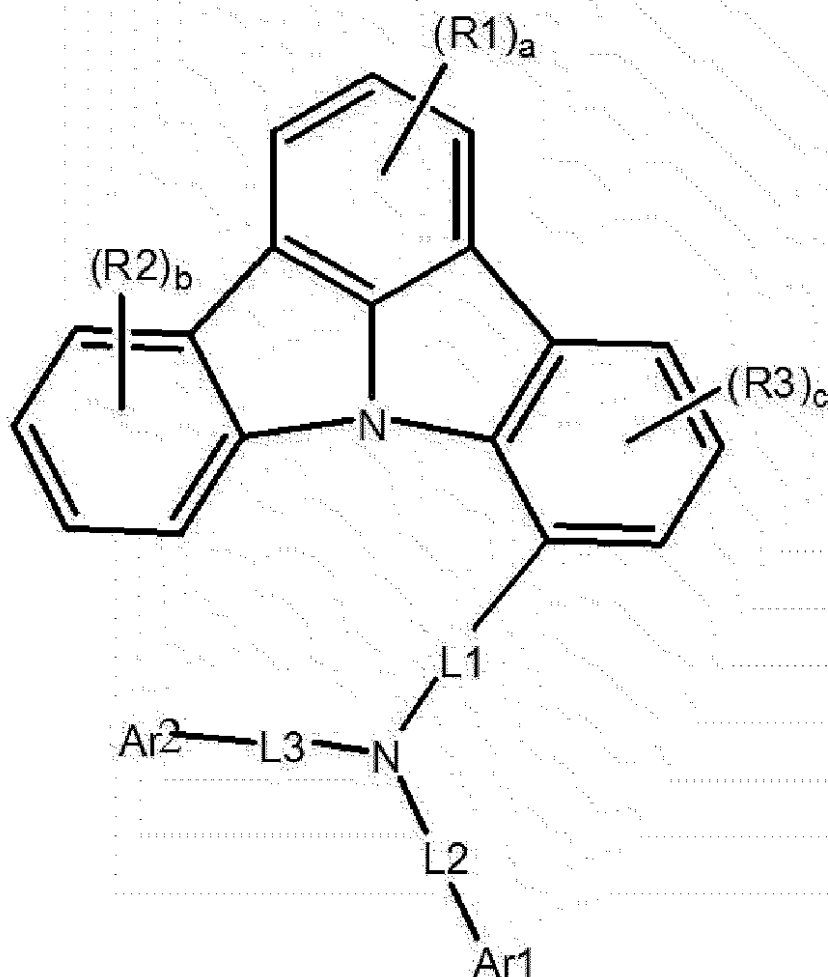
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表されるヘテロ環化合物：

[化学式 1]

【化 1】



前記化学式 1 において、 $Ar1$ および $Ar2$ は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、

$L1 \sim L3$ は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、直接結合；置換もしくは非置換のアリーレン基；または置換もしくは非置換の 2 価のヘテロ環基であり、

$R1 \sim R3$ は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素または重水素であり、
 a および c は、0 ～ 3 の整数であり、 b は、0 ～ 4 の整数であり、 $a \sim c$ が 2 以上の場合、括弧内の置換基は、同一または異なる。

【請求項 2】

前記 $Ar1$ および $Ar2$ は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数 6 ～ 30 のアリール基；または置換もしくは非置換の炭素数 2 ～ 30 のヘテロ環基である、請求項 1 に記載のヘテロ環化合物。

【請求項 3】

前記 $Ar1$ および $Ar2$ は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、フェニル基で置換もしくは非置換のフェニル基；フェニル基で置換もしくは非置換のビフェニル基；フェニル基で置換もしくは非置換のターフェニル基；フェニル基で置換もしくは非置換のトリフェニレン基；フェニル基で置換もしくは非置換のジメチルフルオレン基；フェニル基で置換もしくは非置換のジベンゾフラン基；フェニル基で置換もしくは非置換のジベンゾチオフェン基；またはフェニル基で置換もしくは非置換のカルバゾール基である、請求項 1 に記載のヘテロ環化合物。

【請求項 4】

前記 L 1 は、直接結合；フェニレン基；2 価のジベンゾフラニル基；2 価のジベンゾチオフェニル基；2 価のフルオレニル基；または 2 価のジメチルフルオレニル基である、請求項 1 に記載のヘテロ環化合物。

【請求項 5】

前記 L 2 および L 3 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、直接結合；またはフェニレン基である、請求項 1 に記載のヘテロ環化合物。

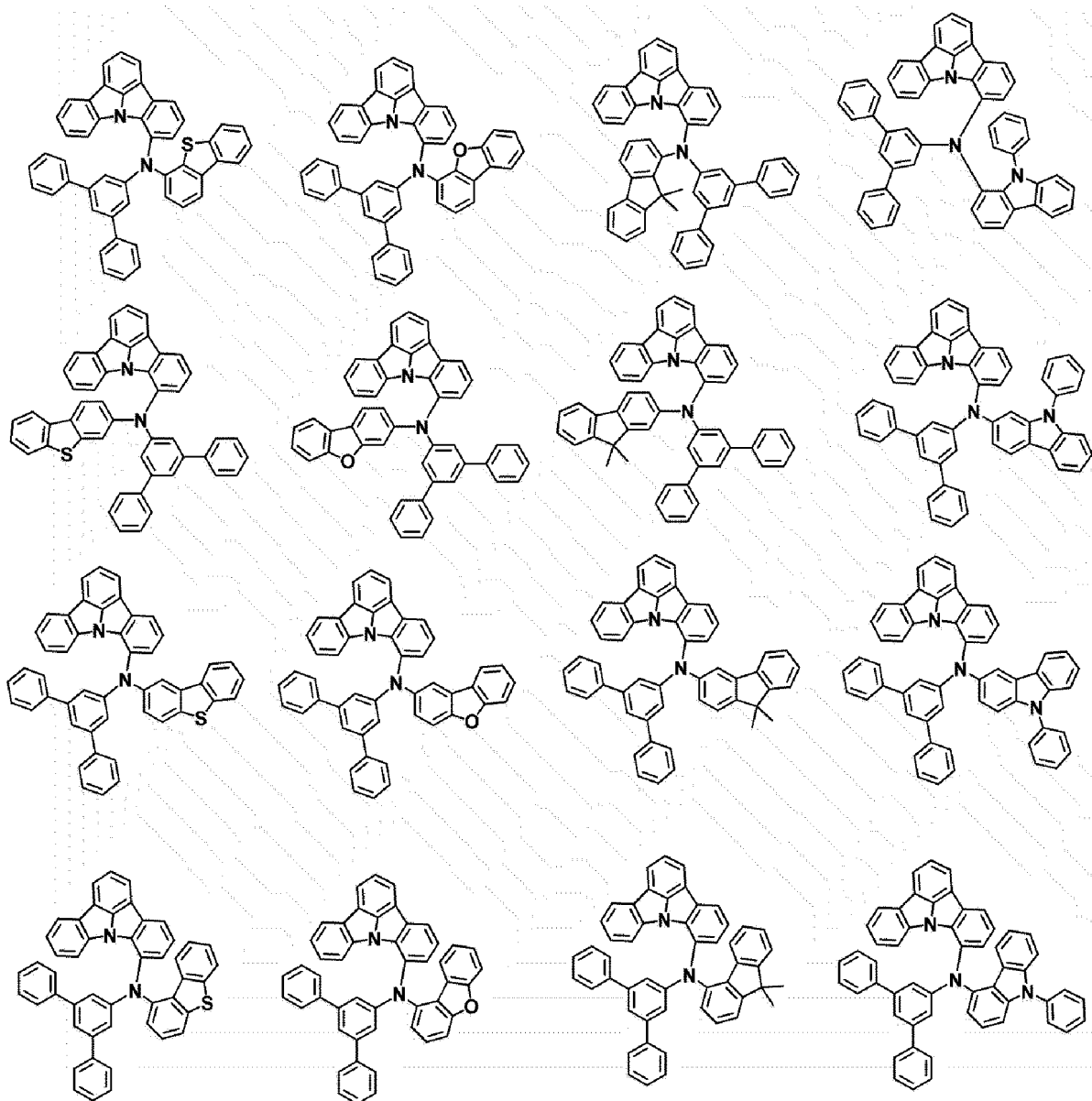
【請求項 6】

前記 R 1 ～ R 3 は、水素である、請求項 1 に記載のヘテロ環化合物。

【請求項 7】

前記化学式 1 の化合物は、下記構造式から選択されるものである、請求項 1 に記載のヘテロ環化合物：

【化 2】



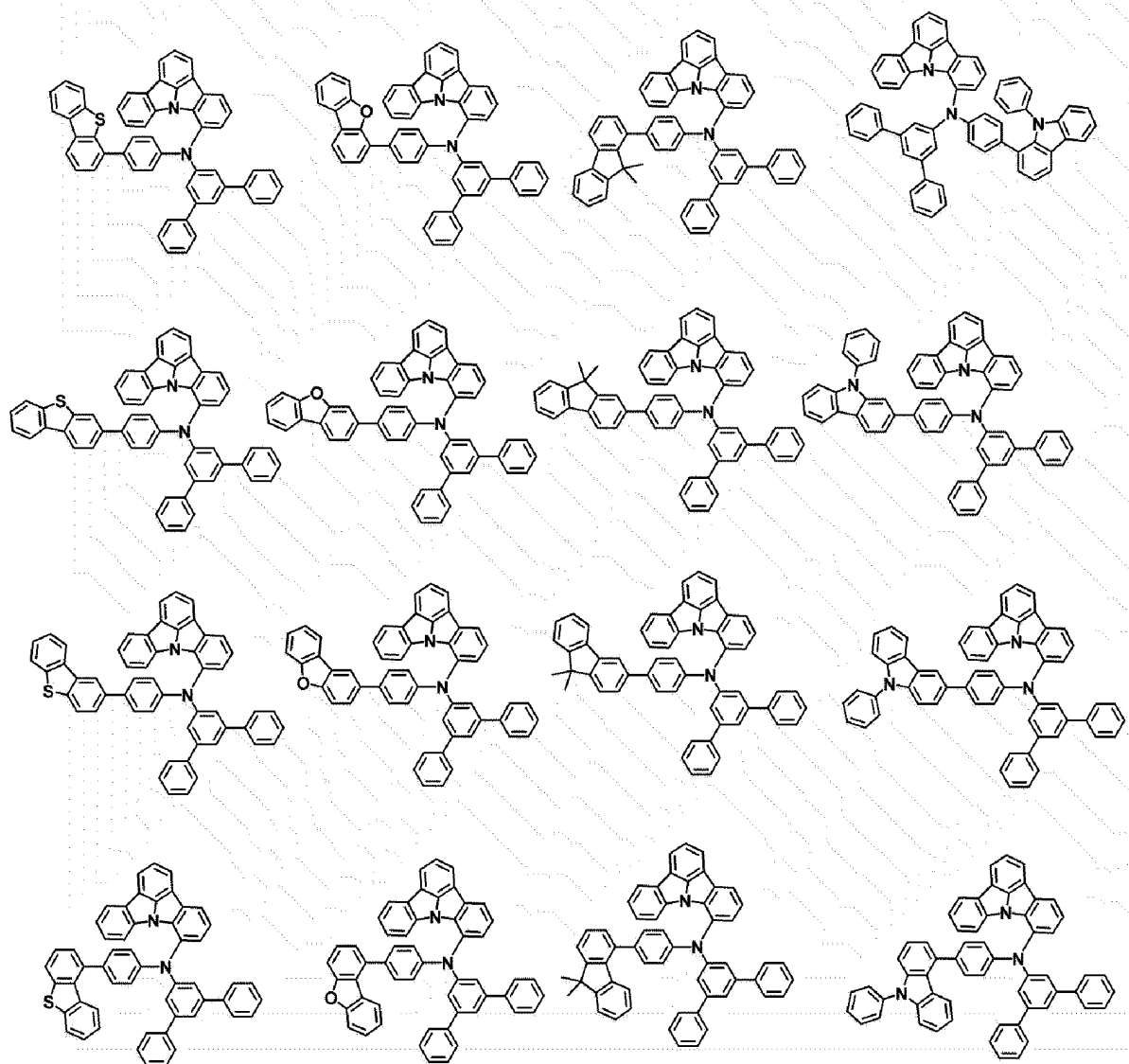
10

20

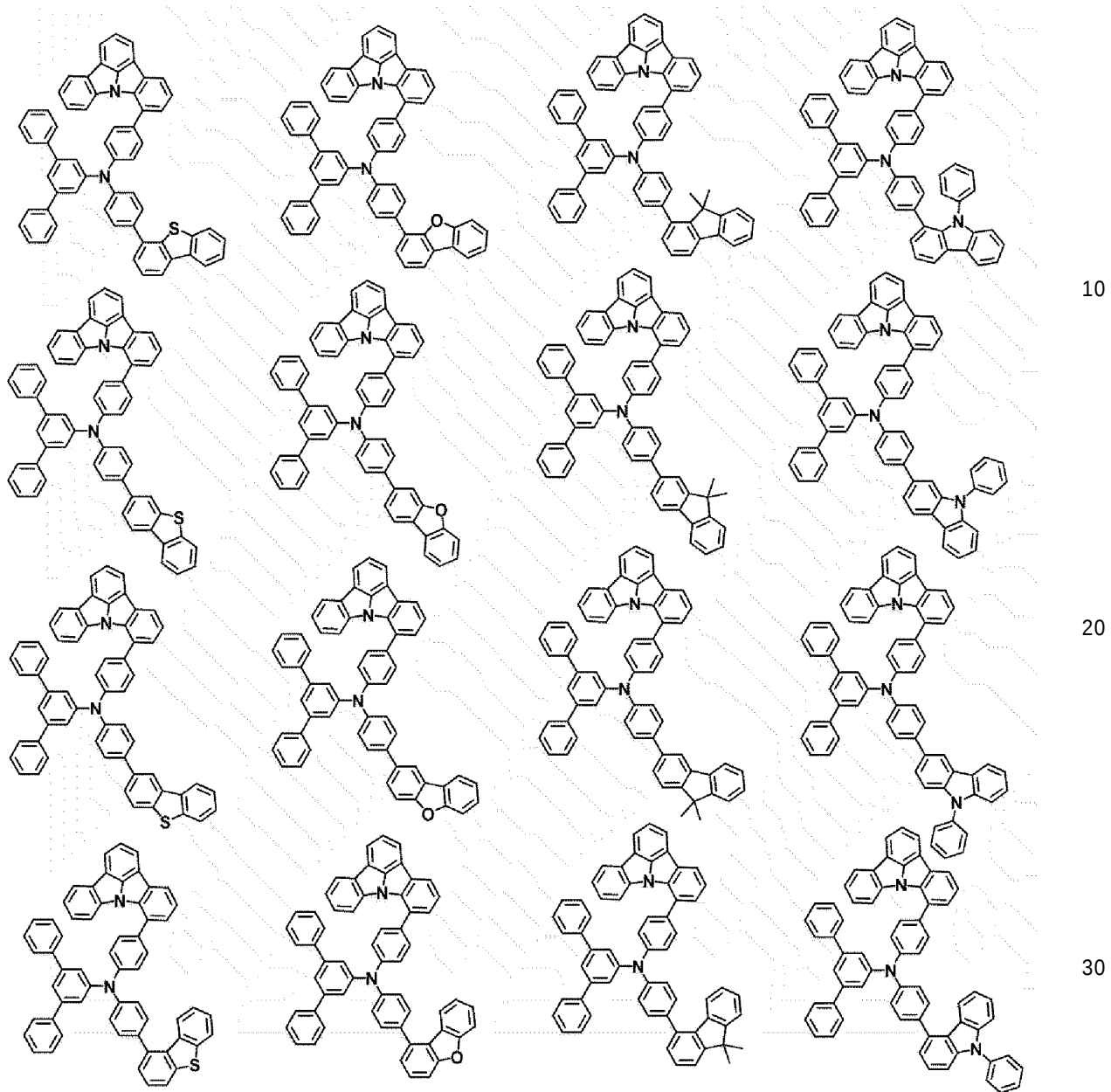
30

40

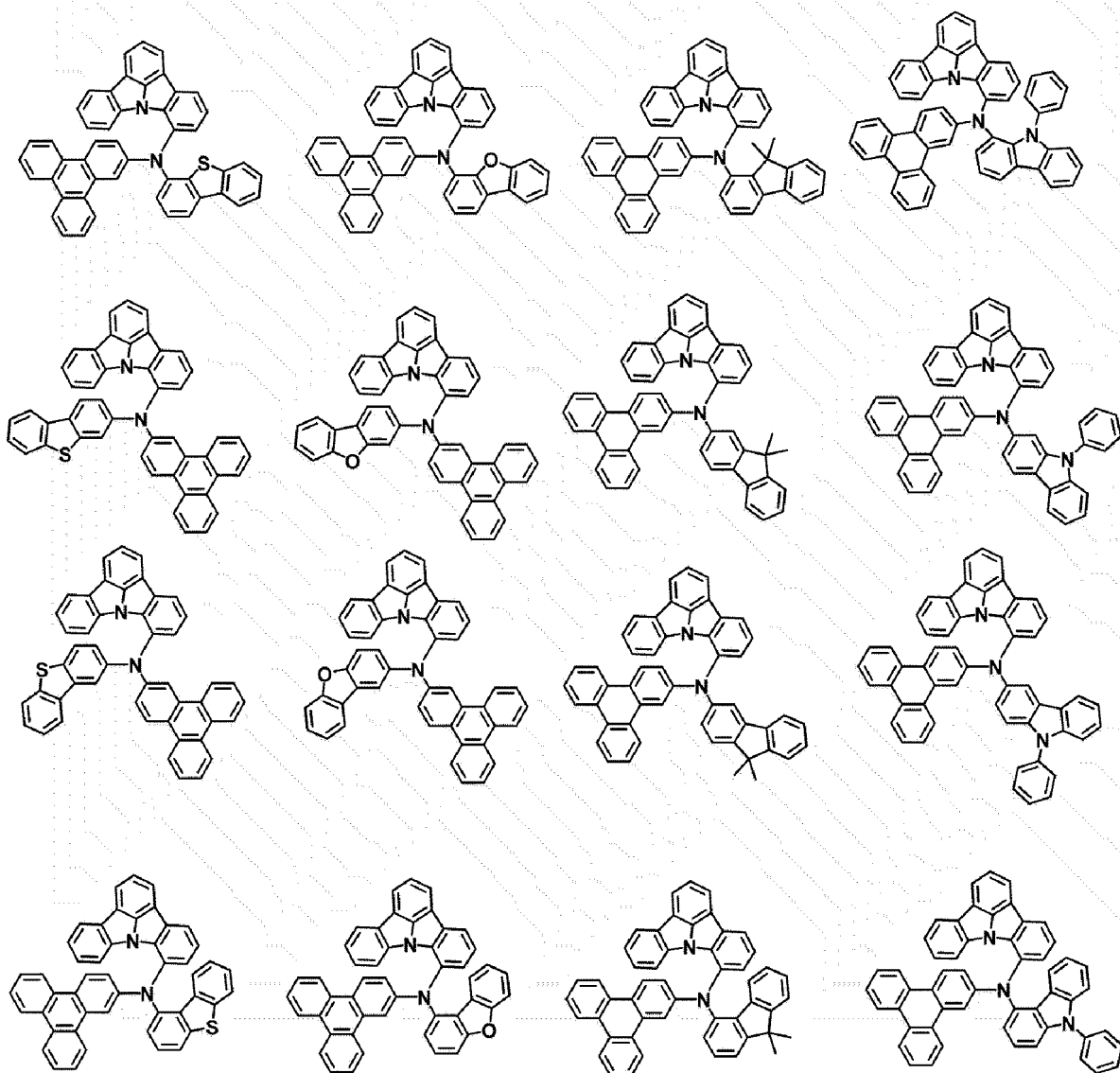
【化 3】



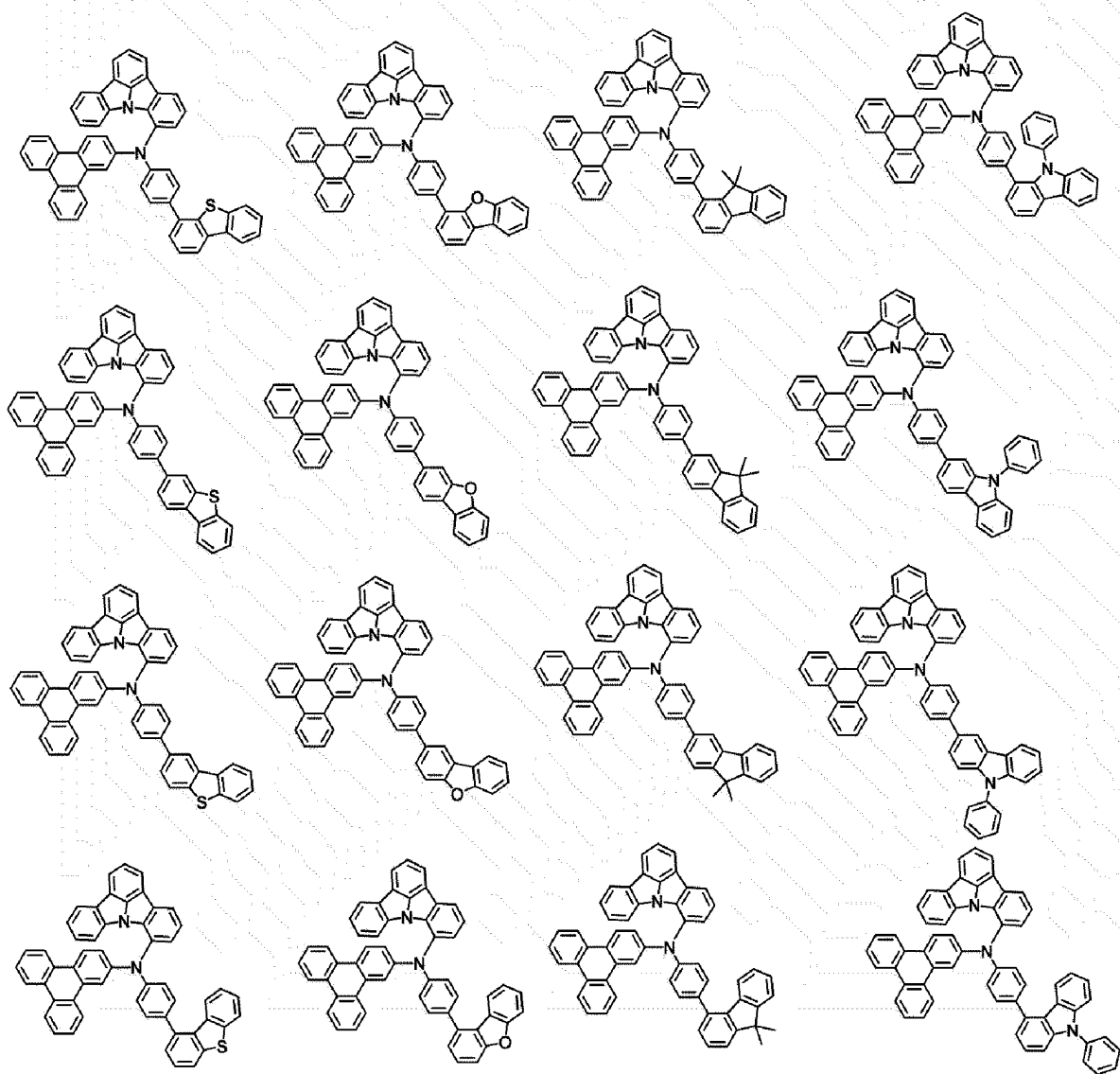
【化 4】



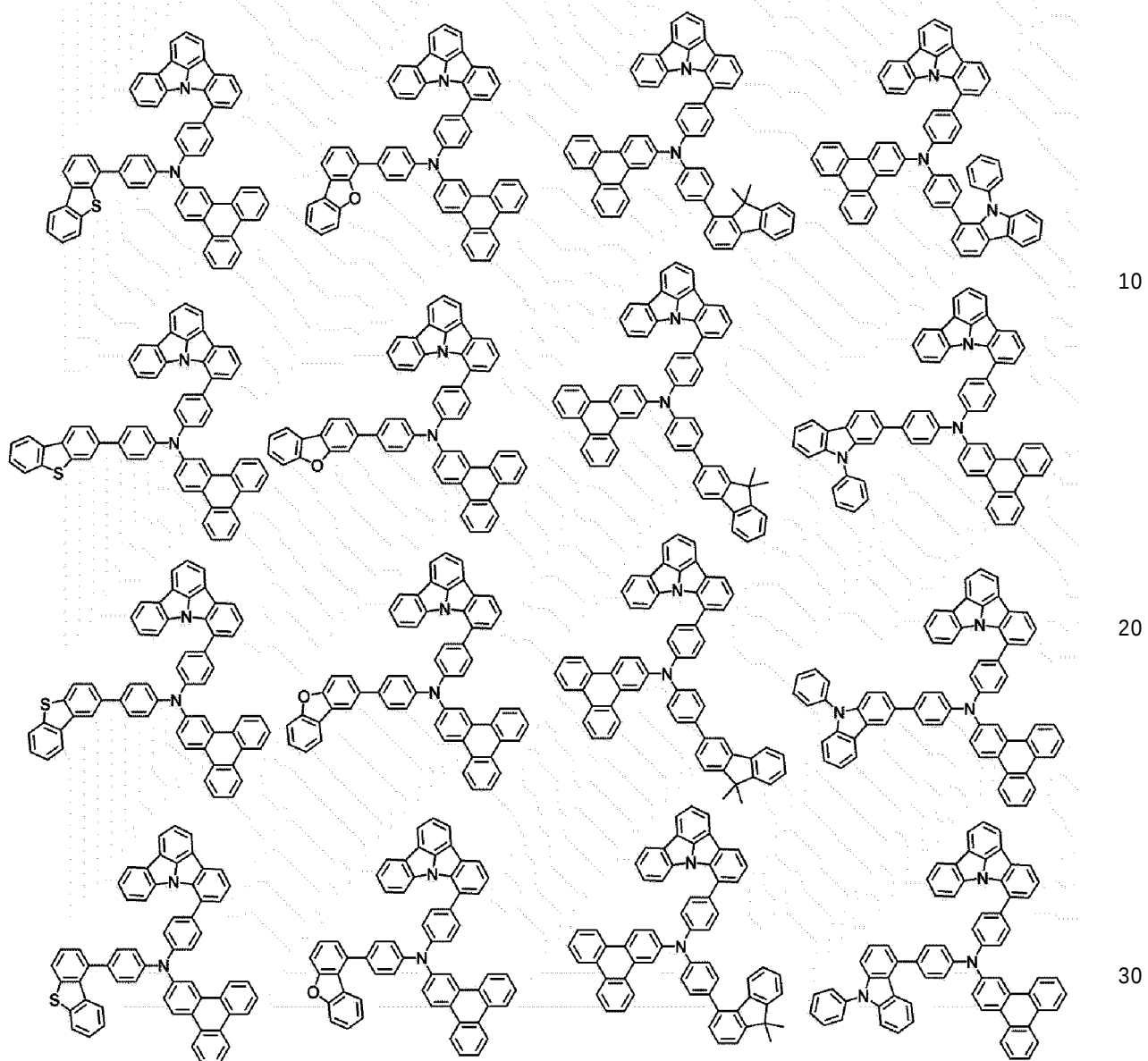
【化 5】



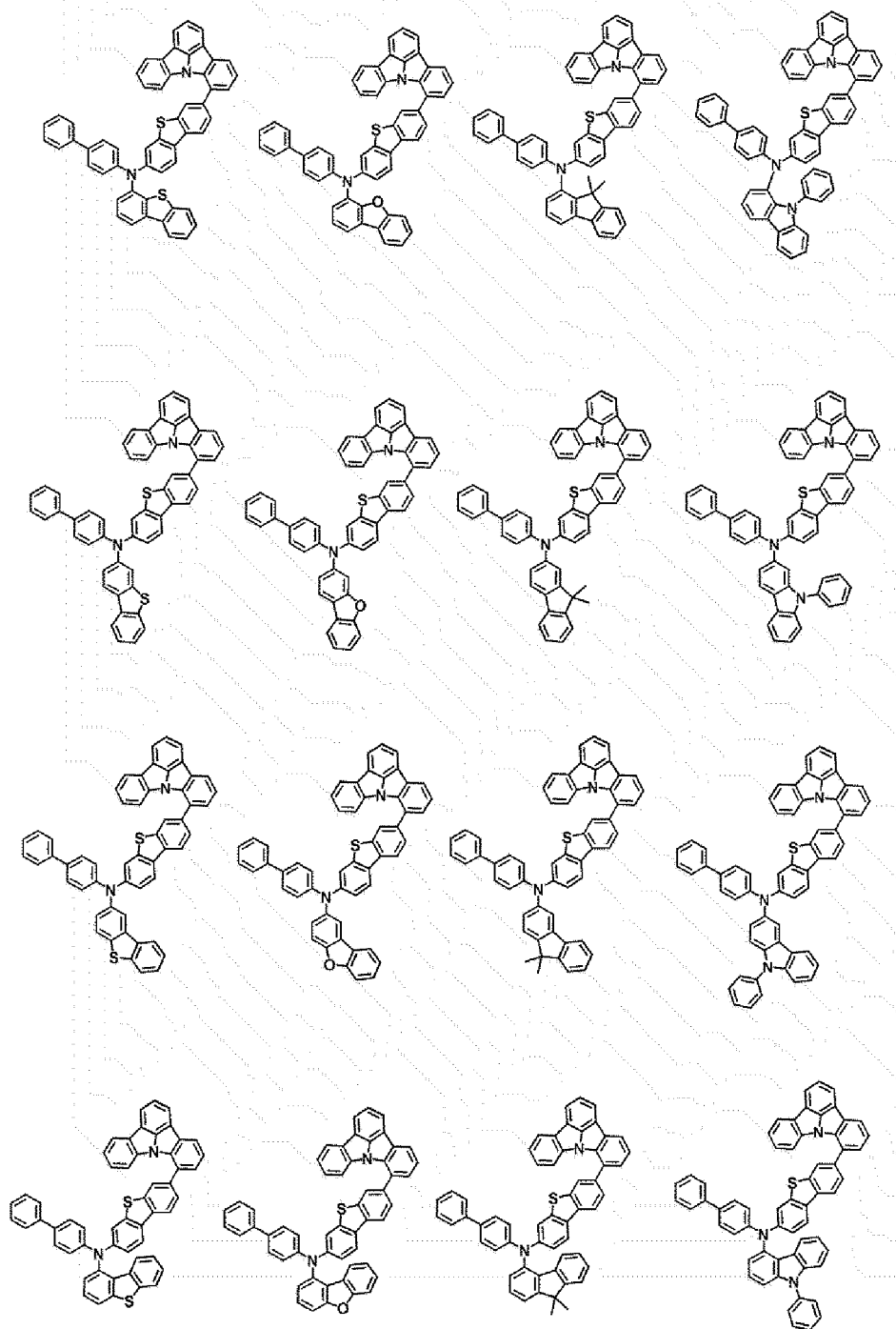
【化 6】



【化 7】



【化 8】

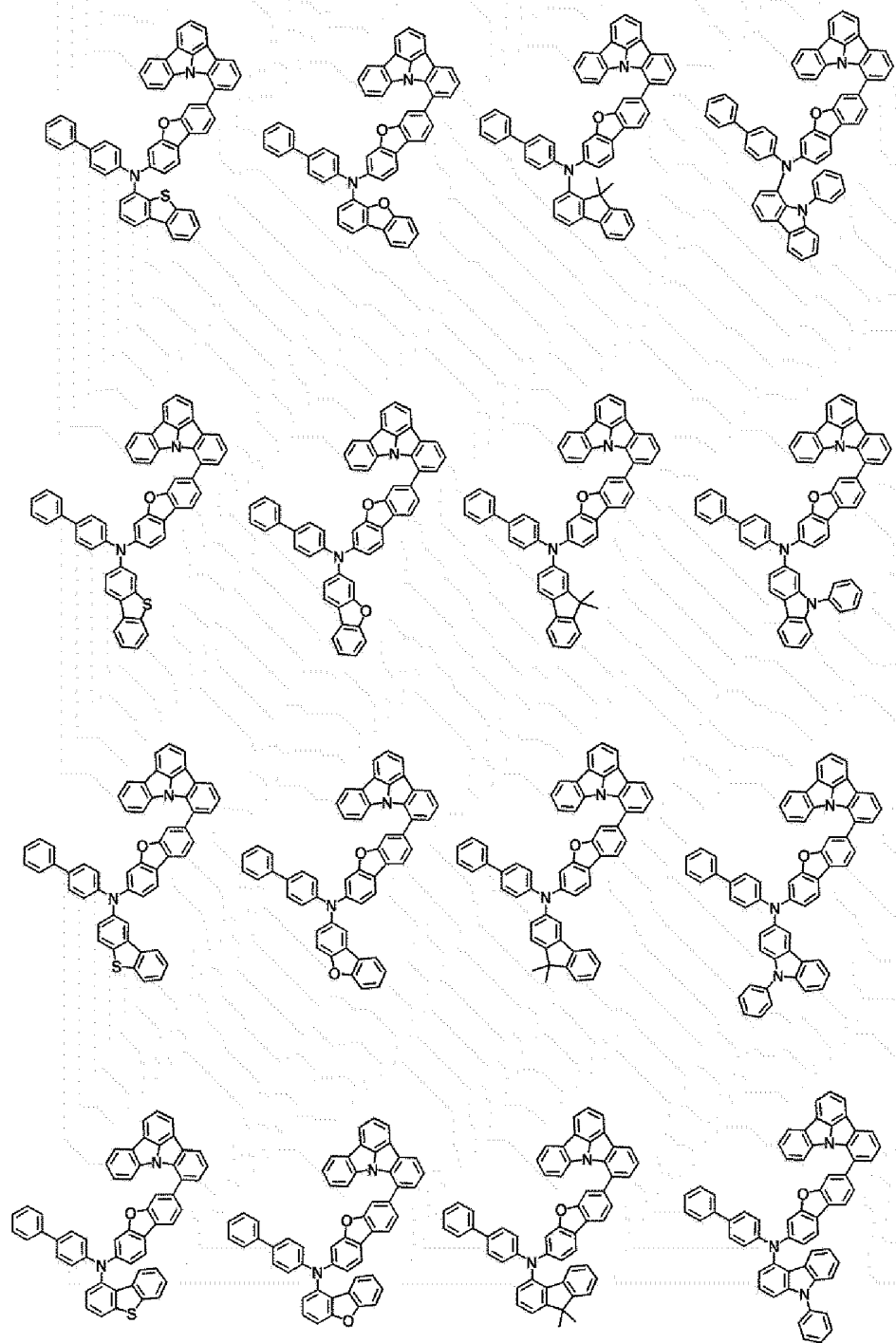


10

20

30

【化 9】

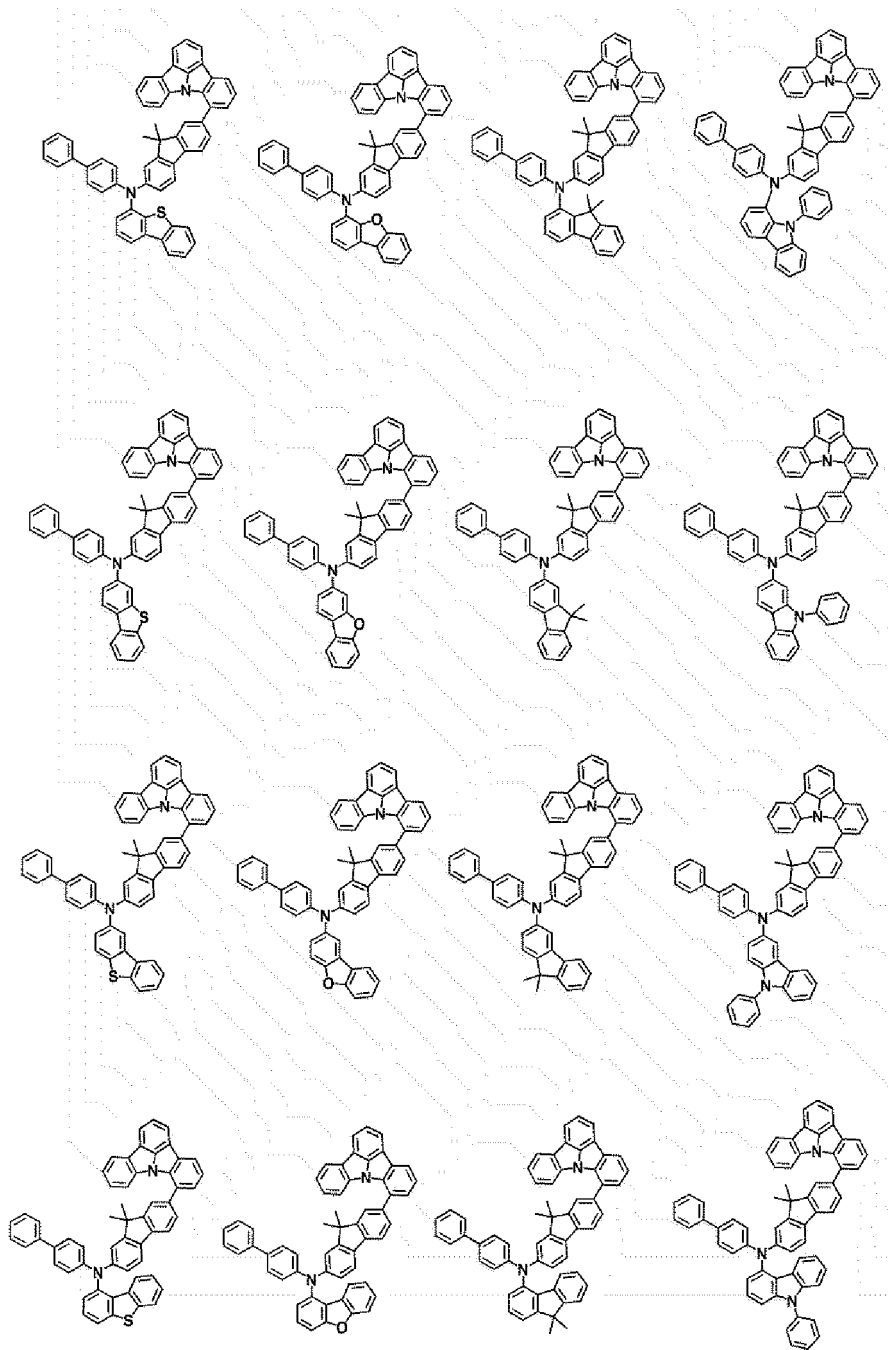


10

20

30

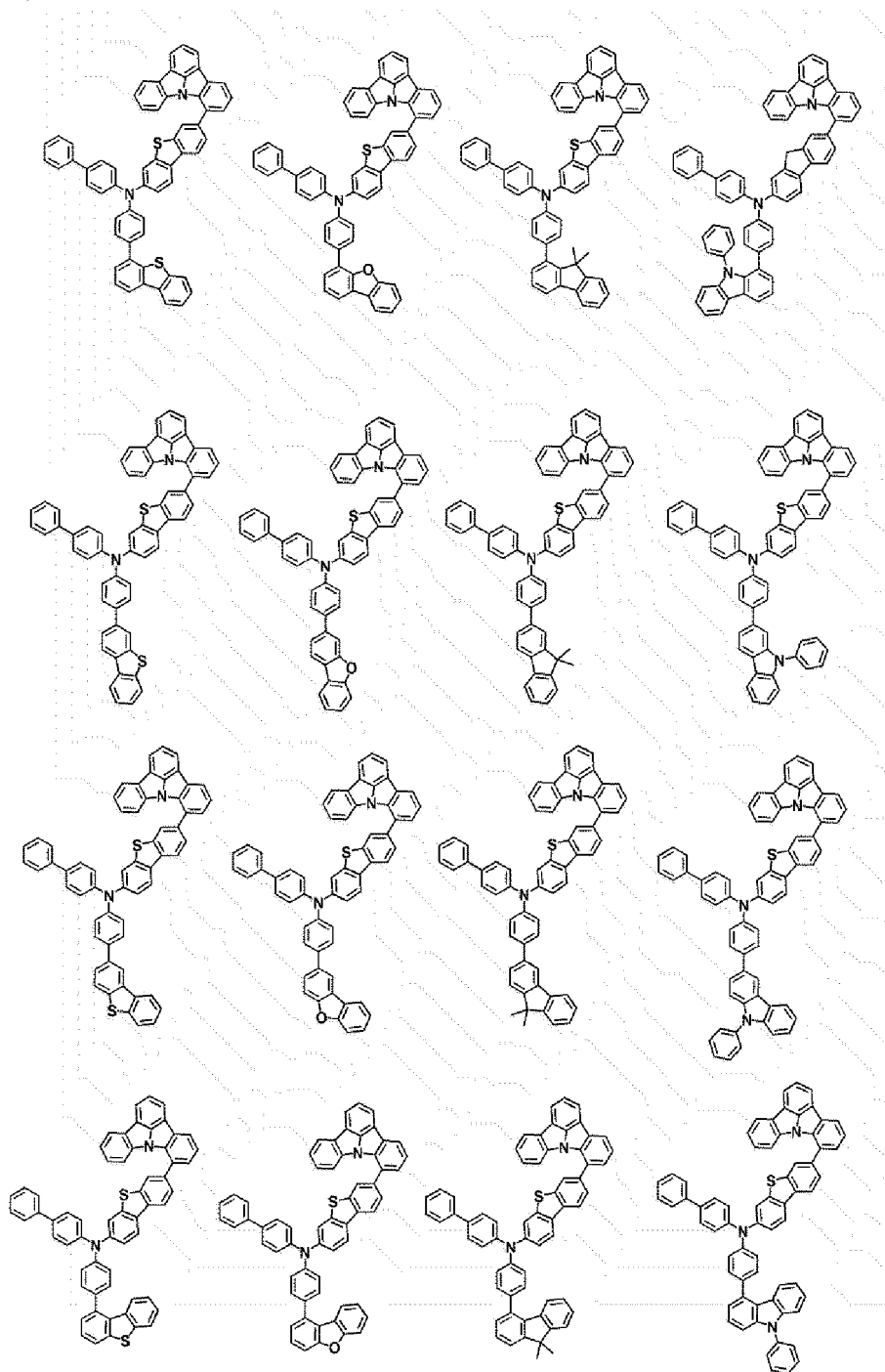
【化 10】



20

30

【化 1 2】

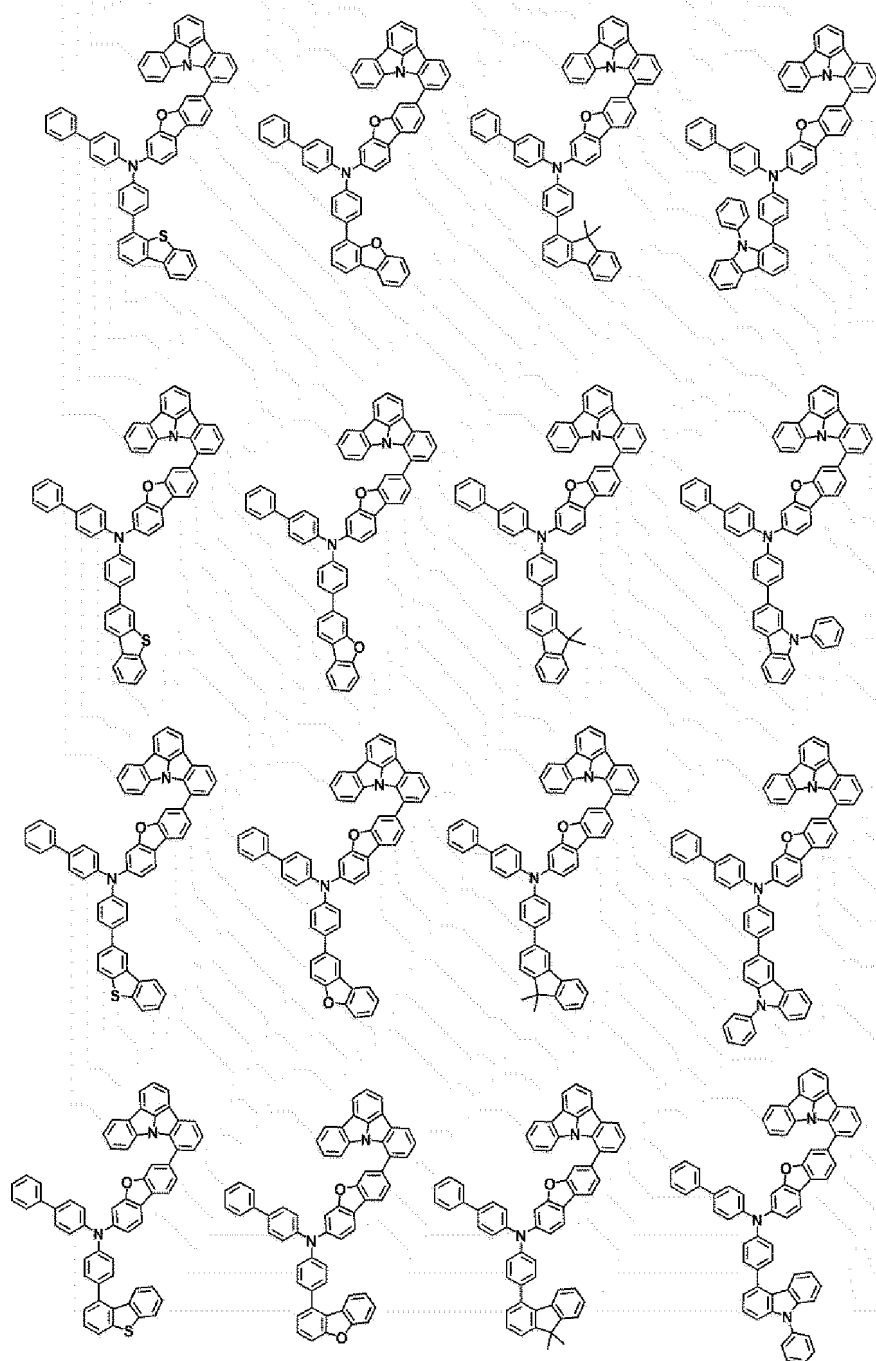


10

20

30

【化 1 3】

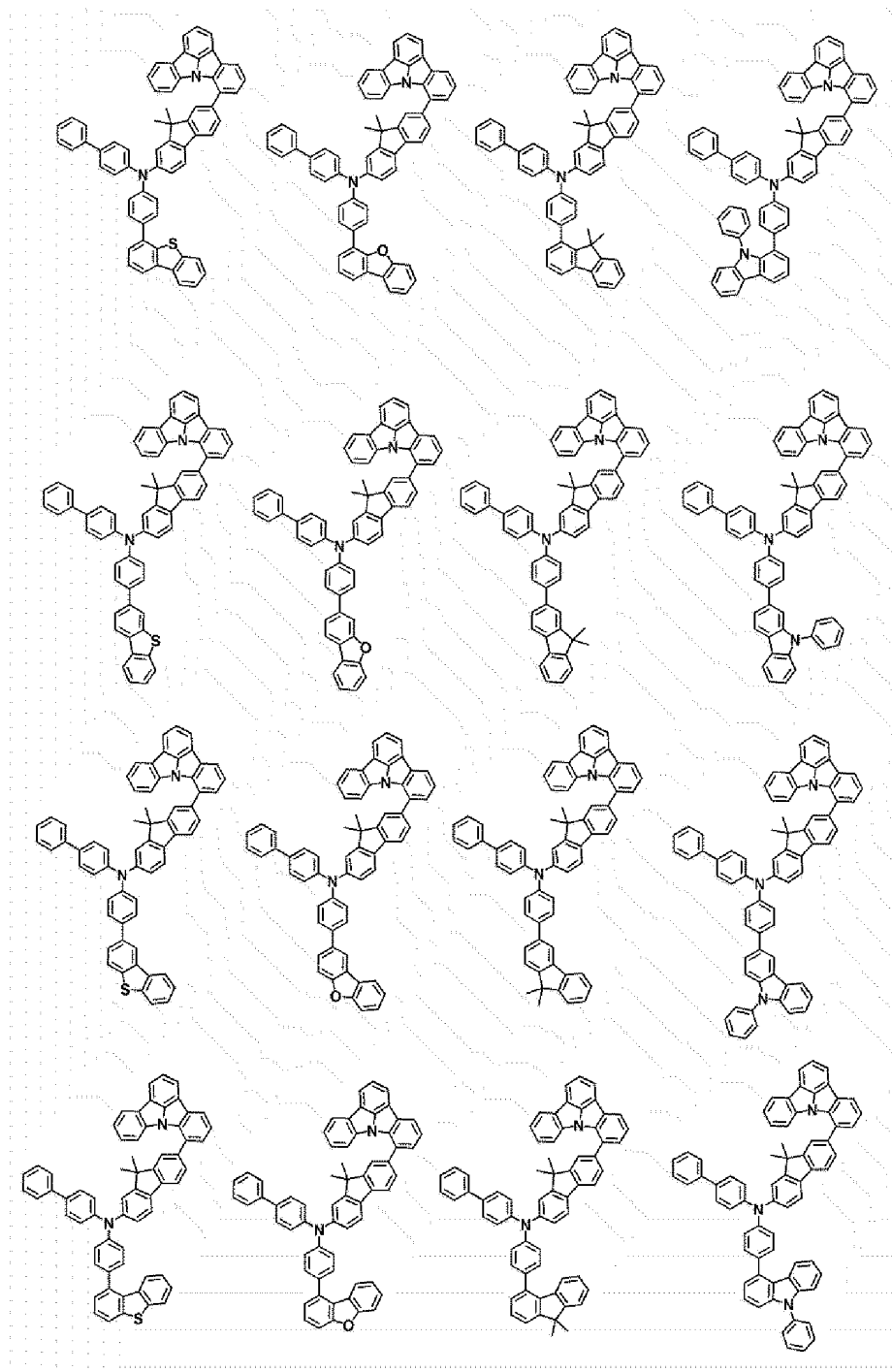


10

20

30

【化 1 4】

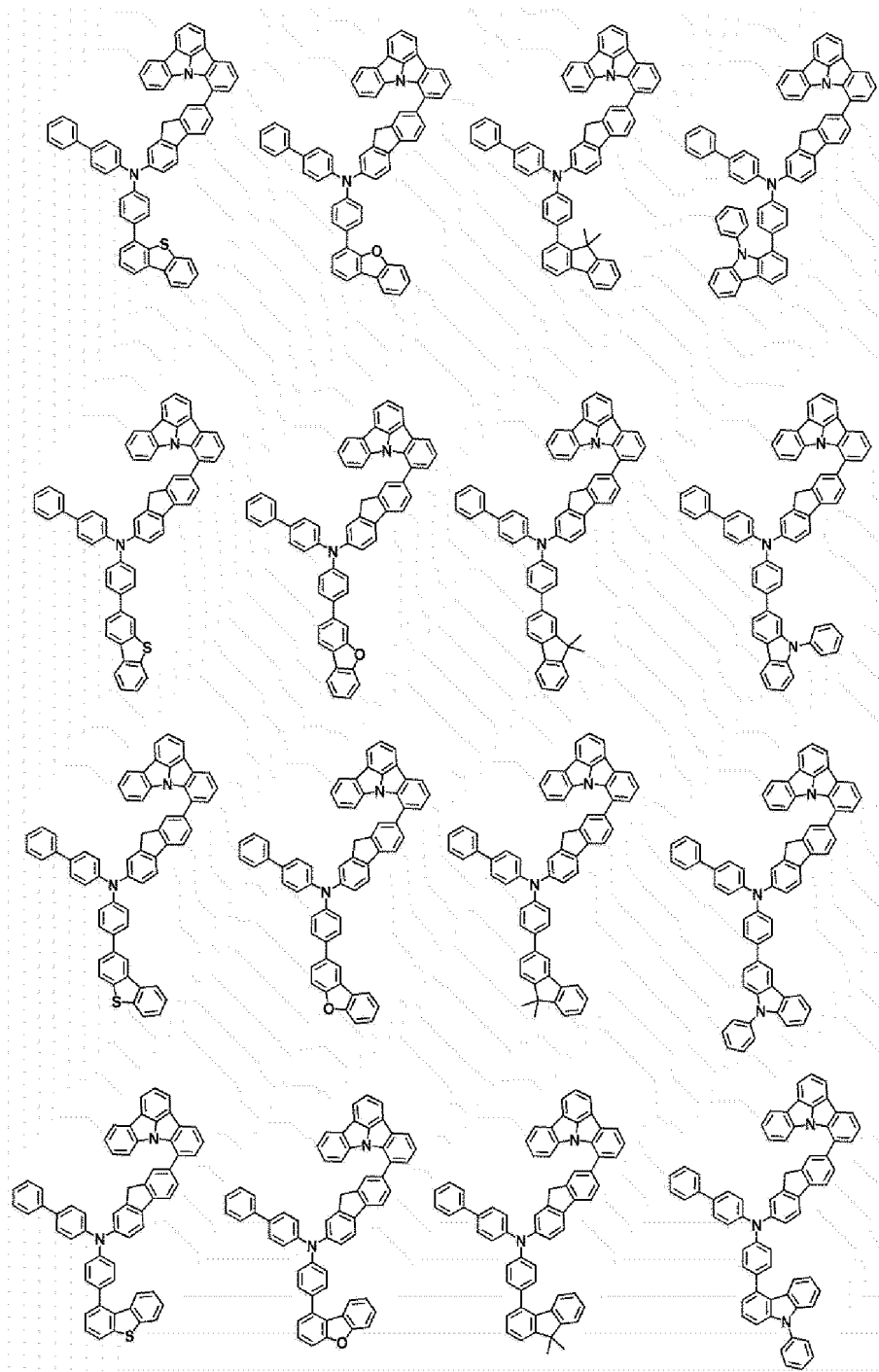


10

20

30

【化 15】

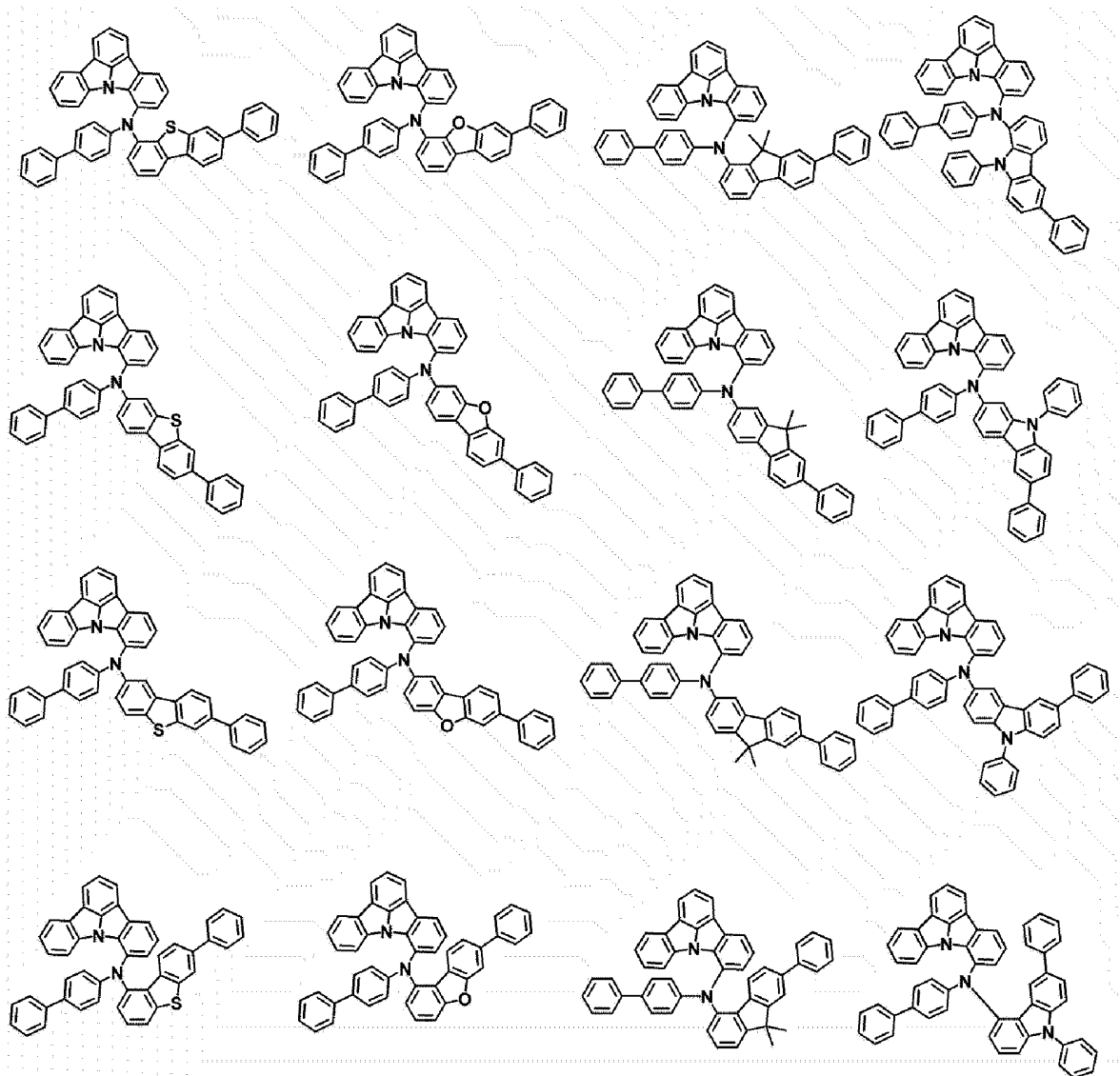


10

20

30

【化 16】



【化 17】

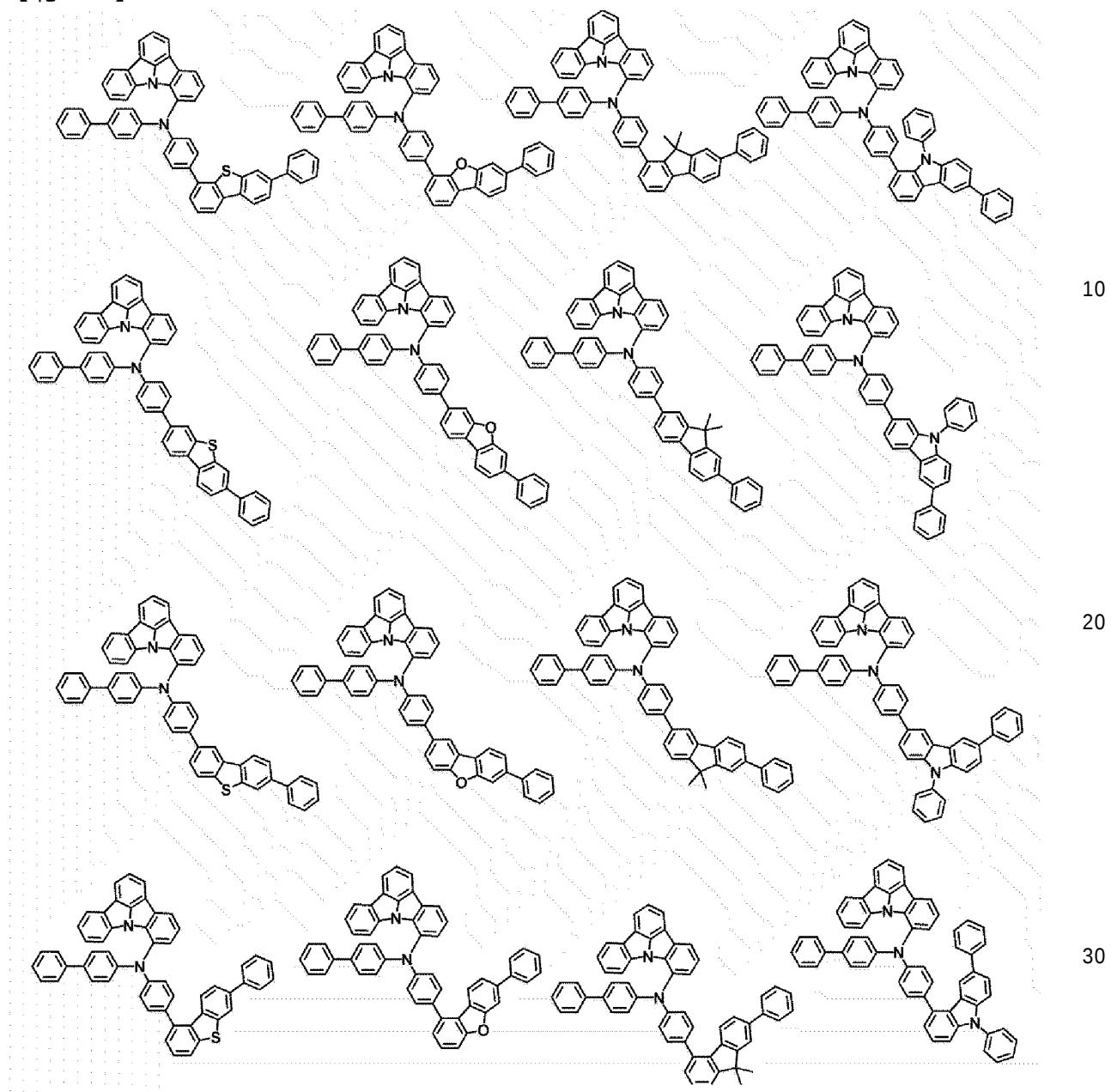
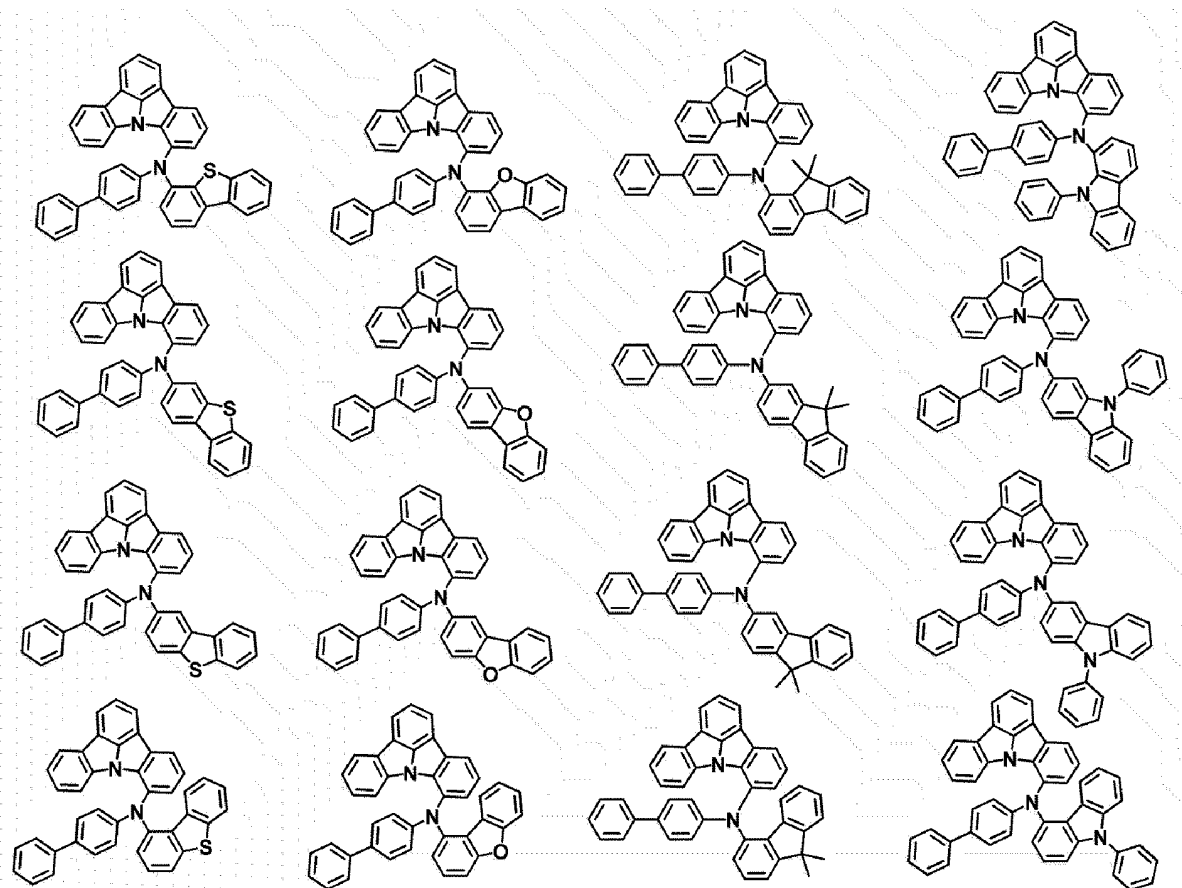


Figure S1 displays the chemical structures of 16 ligands (L1-L16) used in the synthesis of complexes 1-16. The ligands are arranged in a 4x4 grid. Each ligand features a central nitrogen atom coordinated by two phenyl rings and a terphenyl group. The terphenyl group is substituted with various functional groups, including thiophene, furan, and indole, and is further substituted with phenyl groups.

30

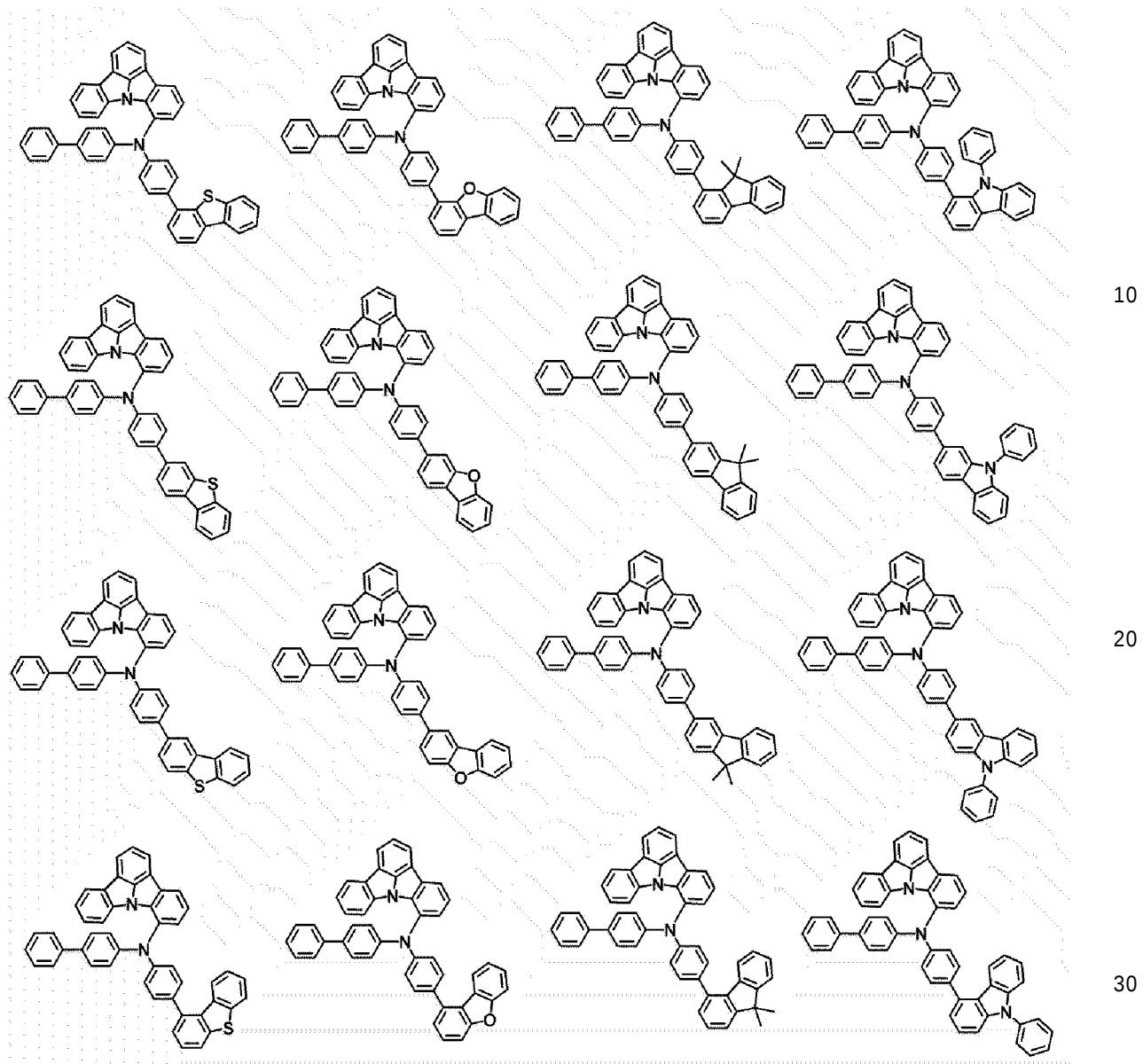
【化 19】



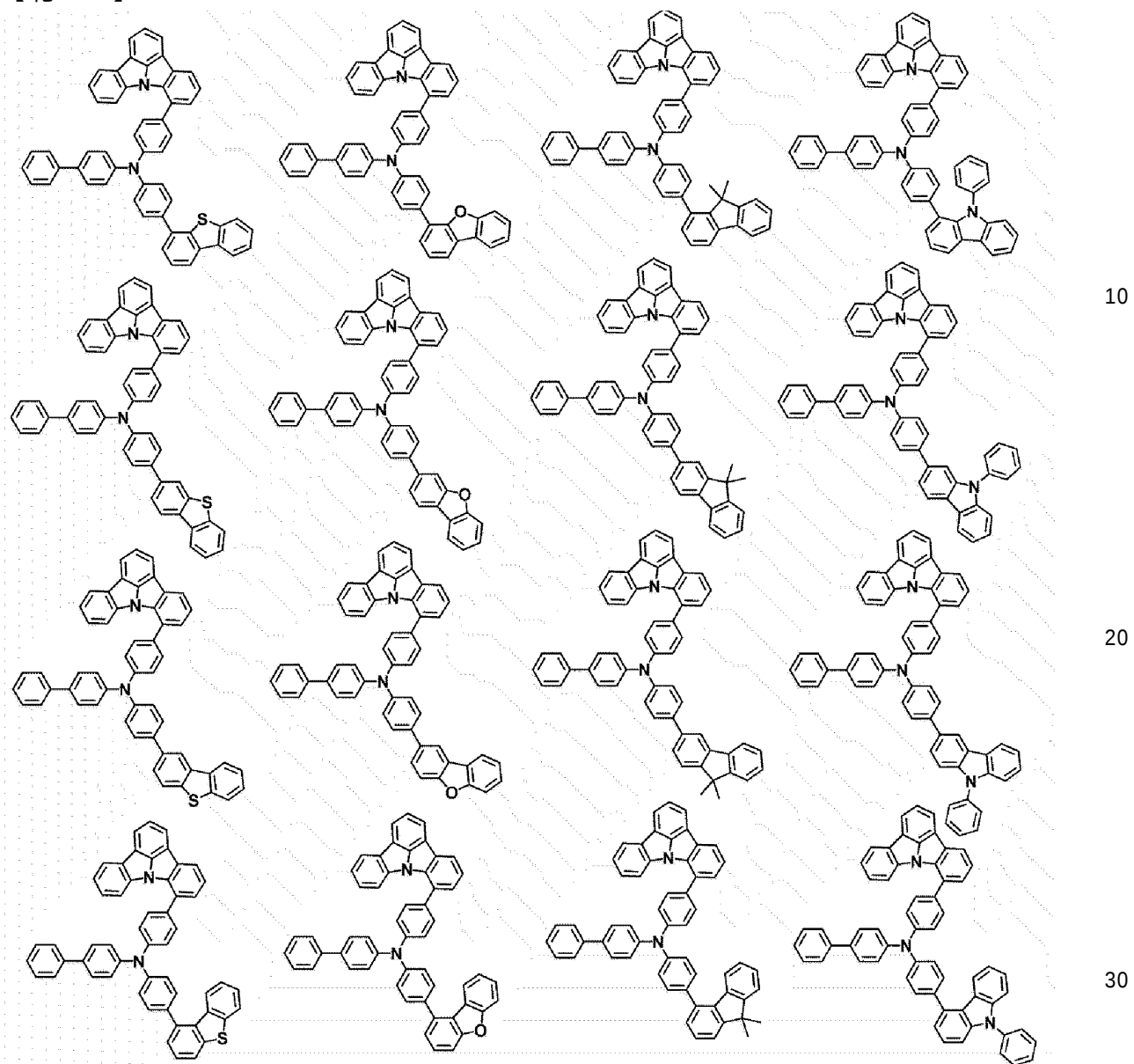
10

20

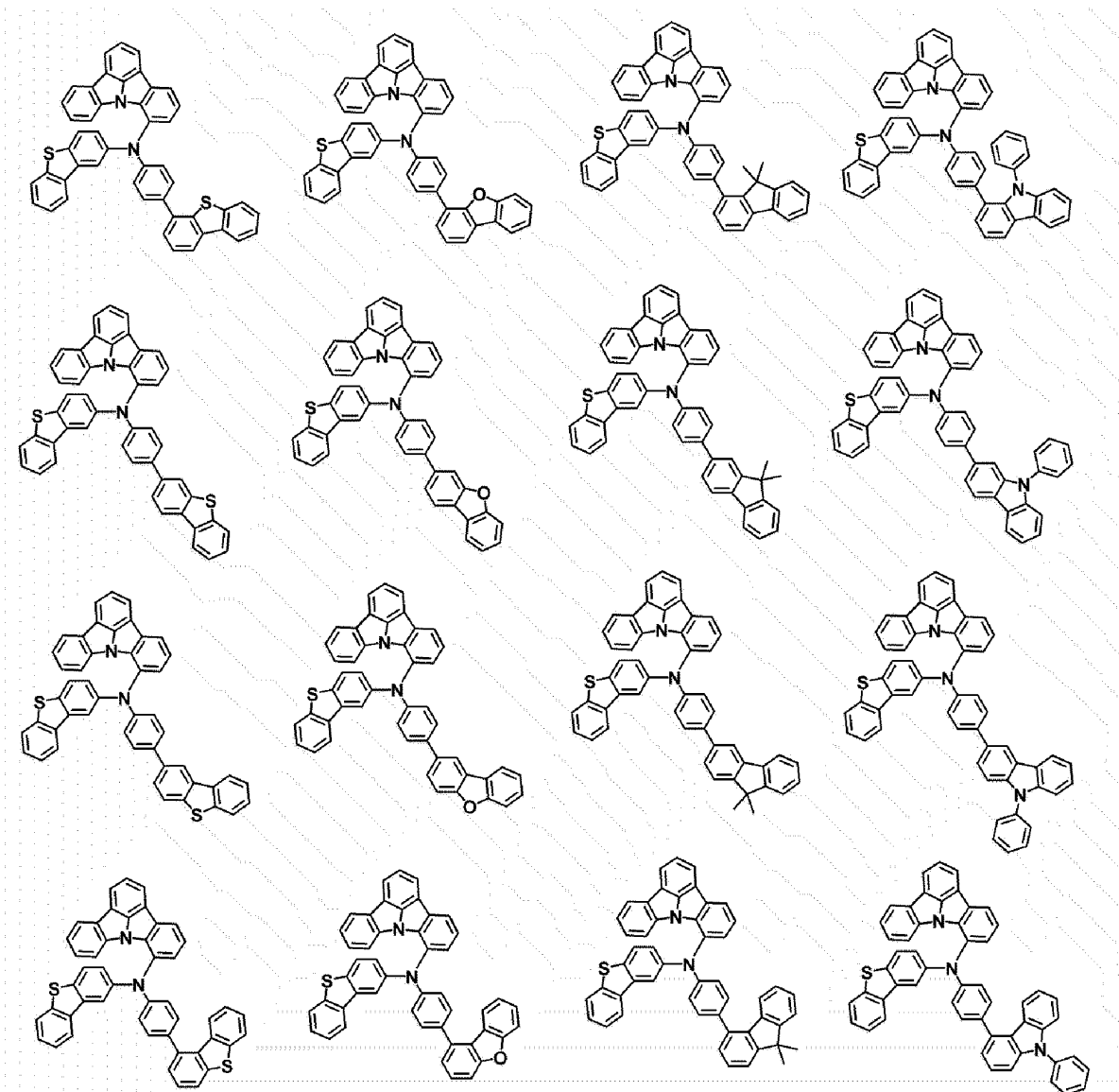
【化 20】



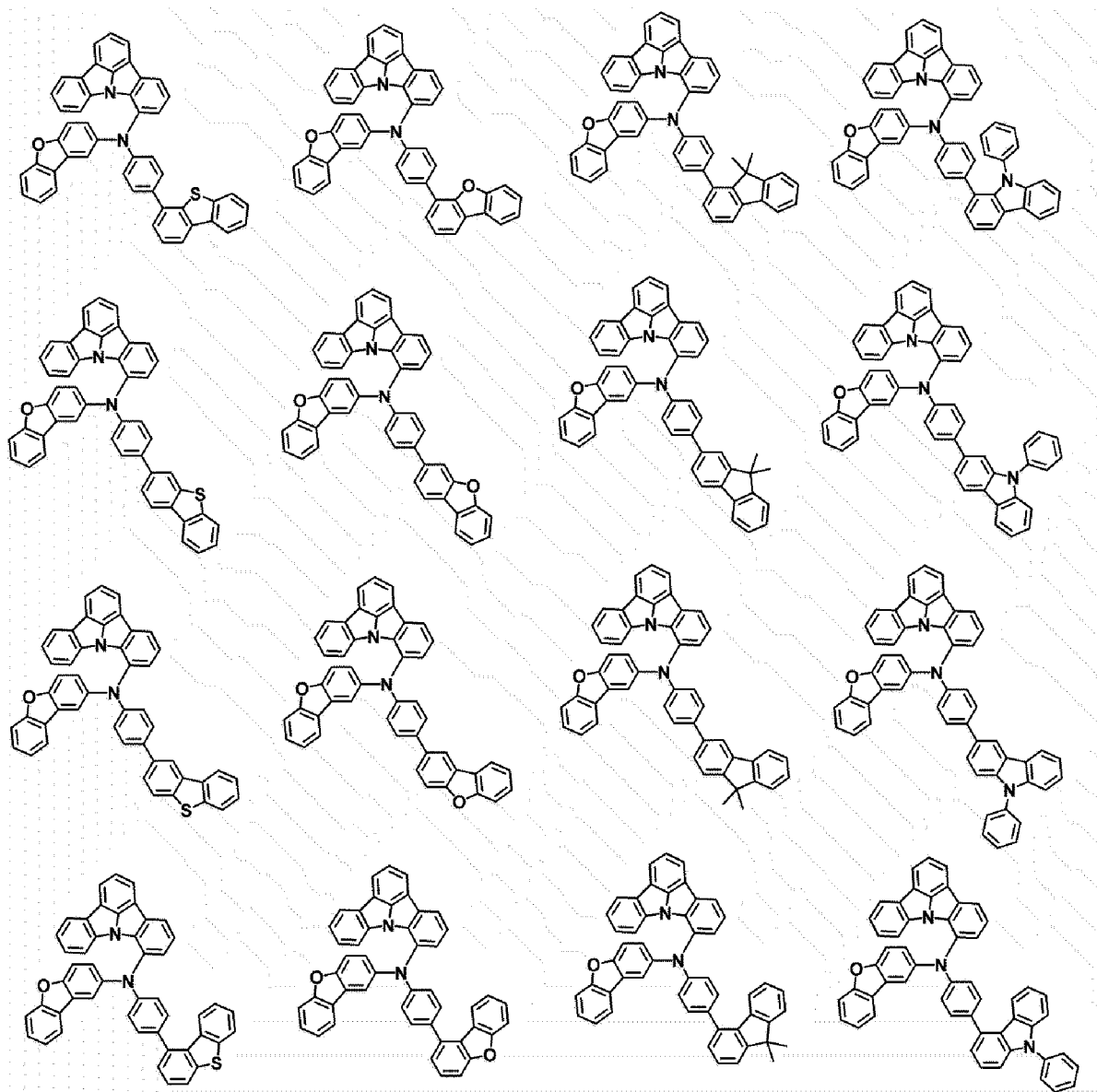
【化 2 1】



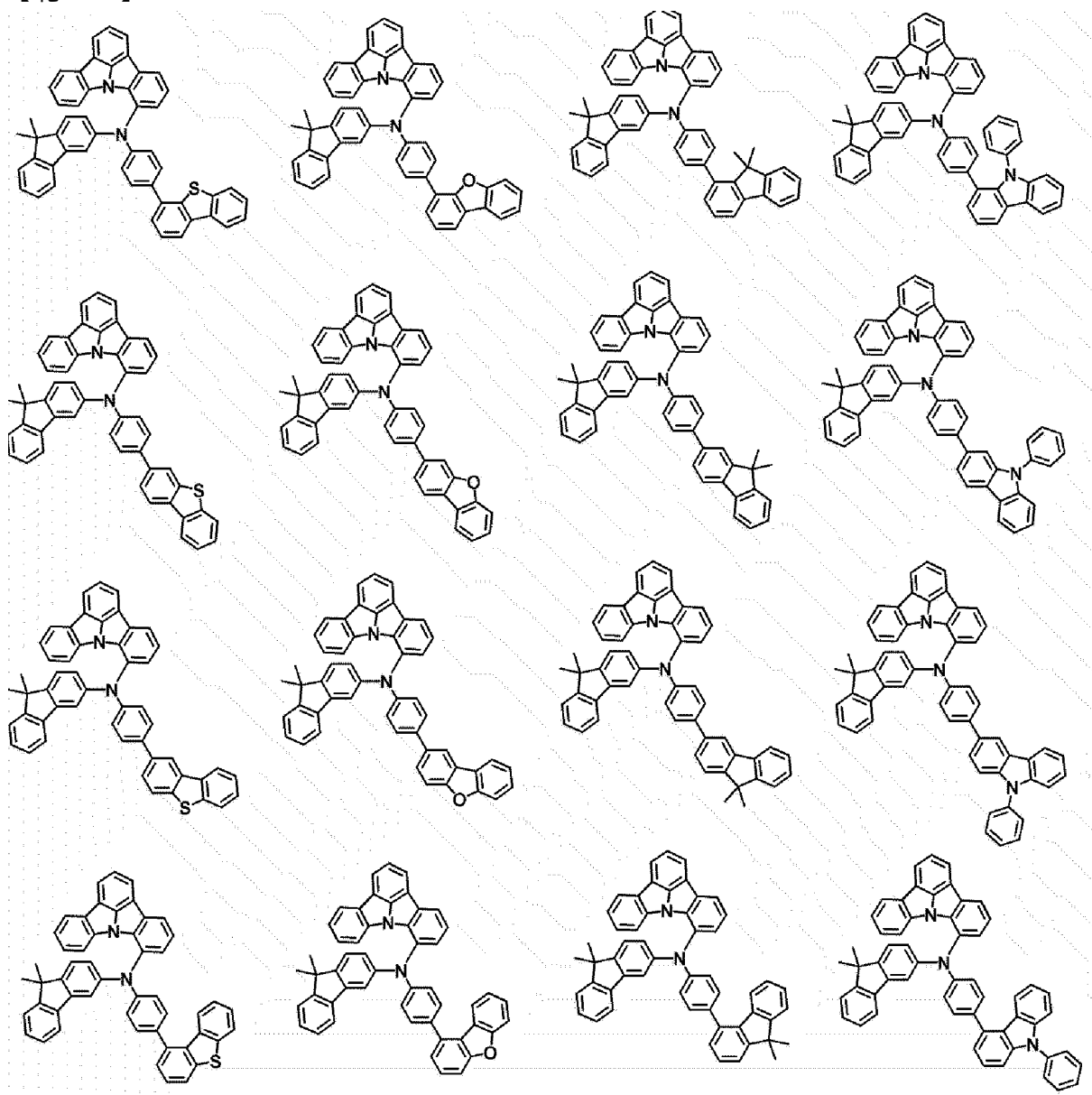
【化 2 2】



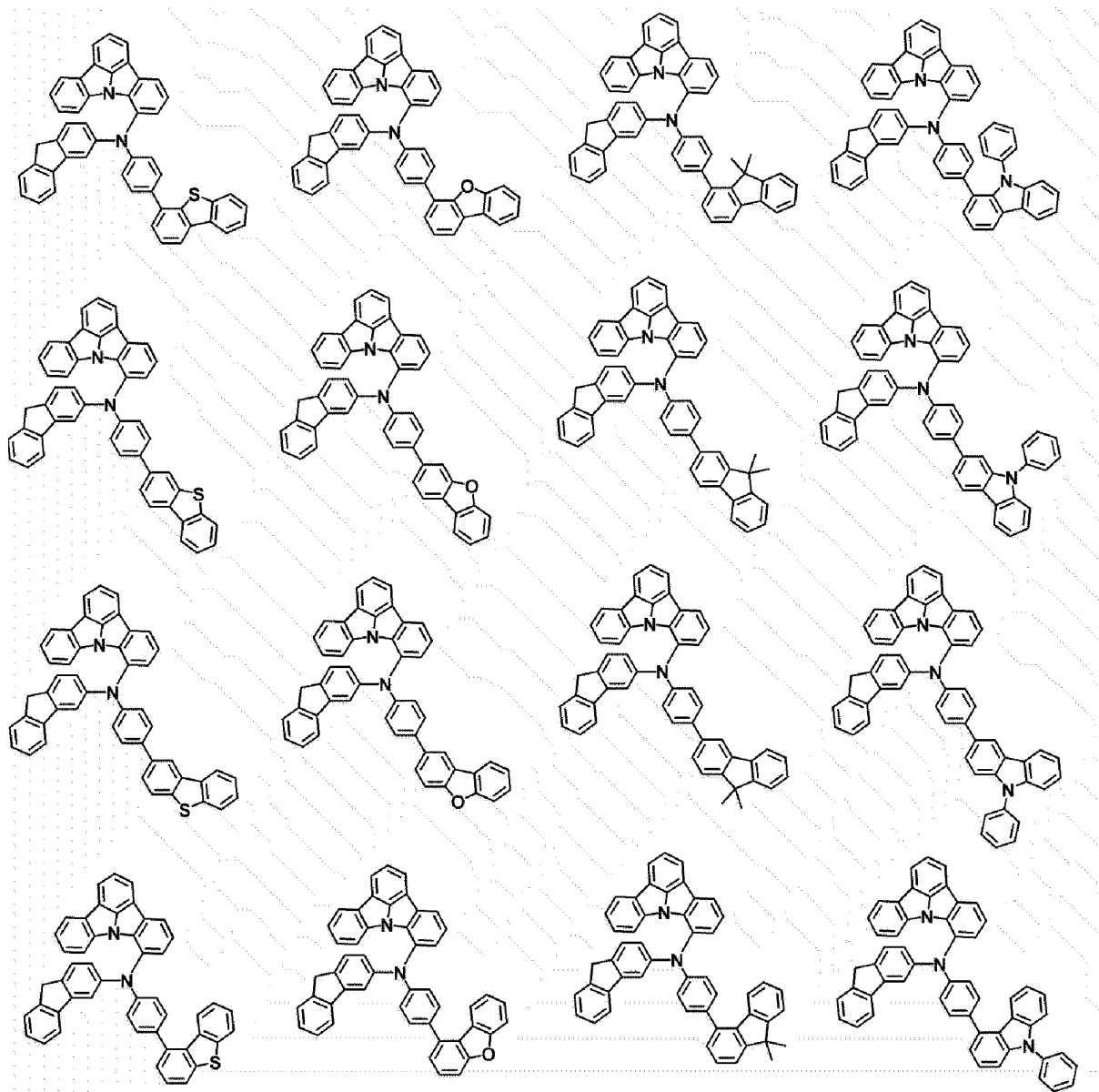
【化 2 3】



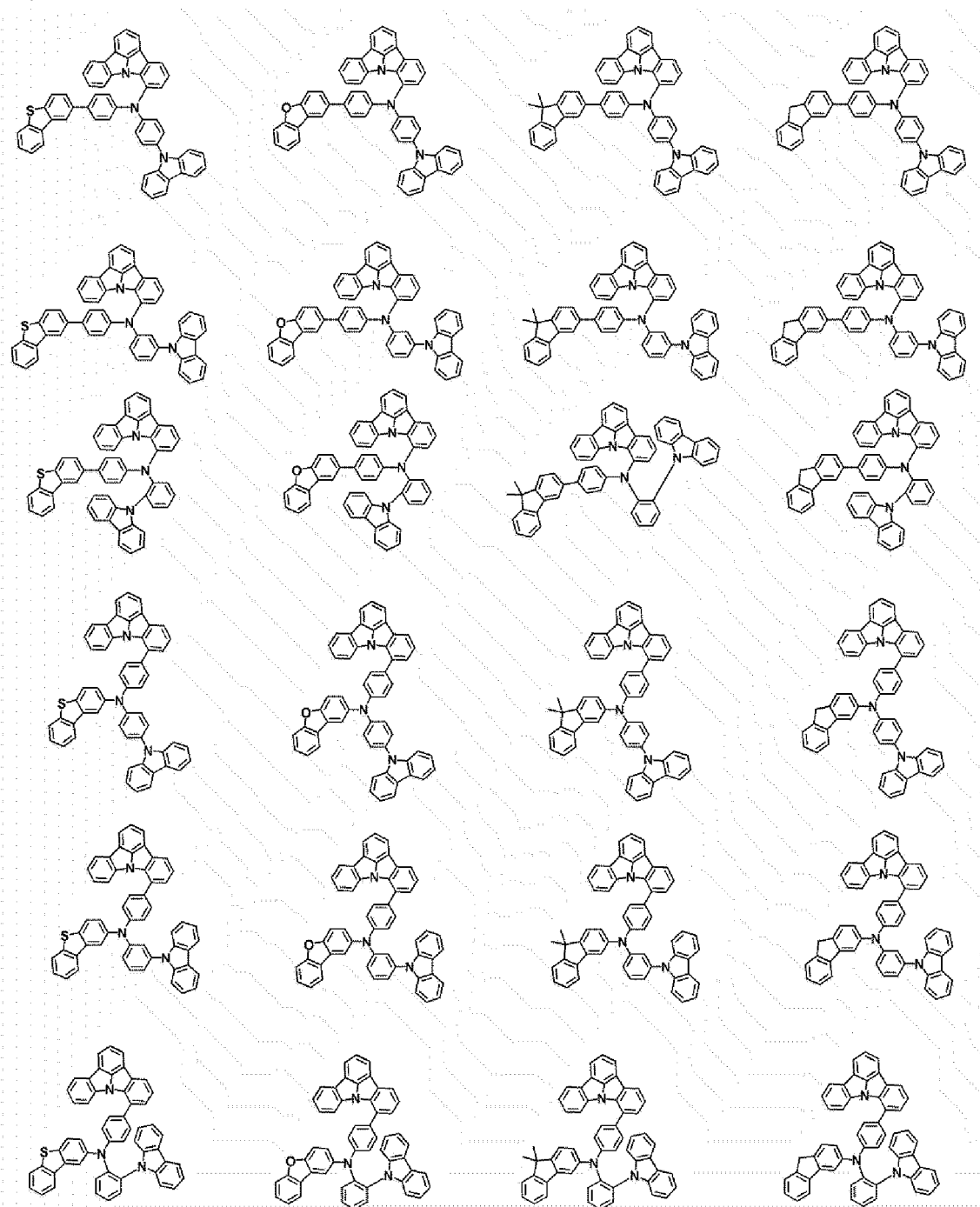
【化 2 4】



【化 25】



【化 2 6】

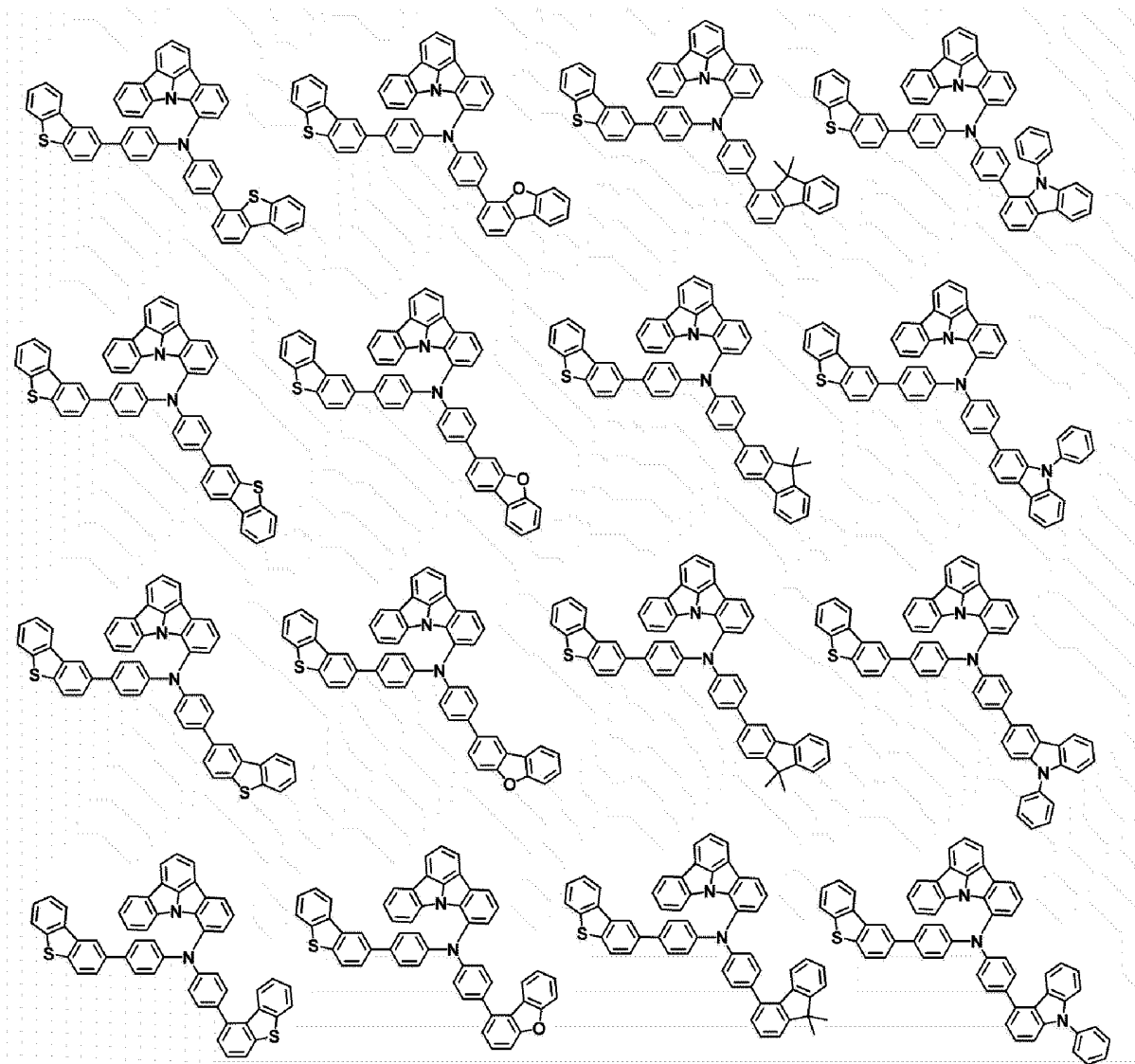


10

20

30

【化 27】

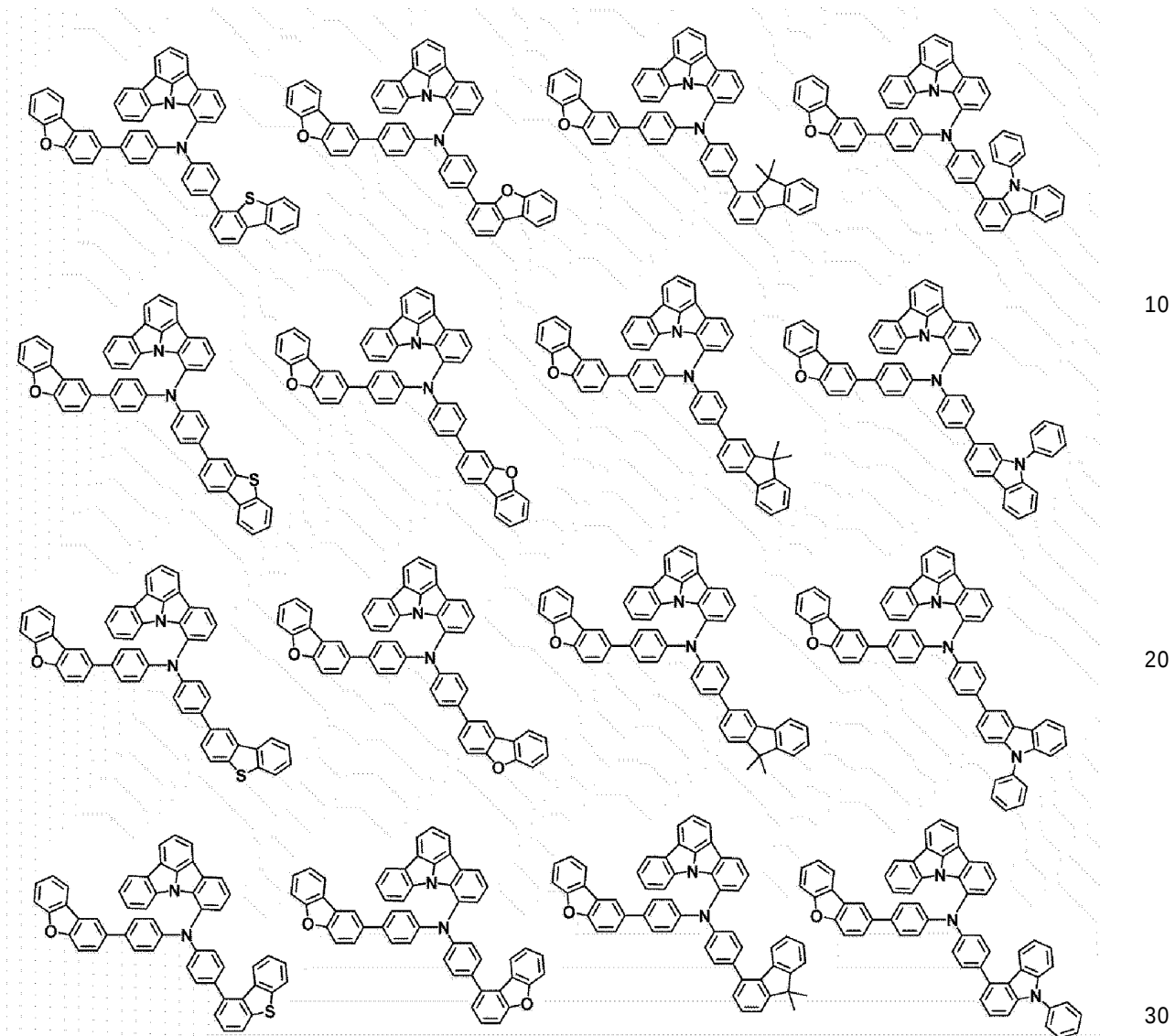


10

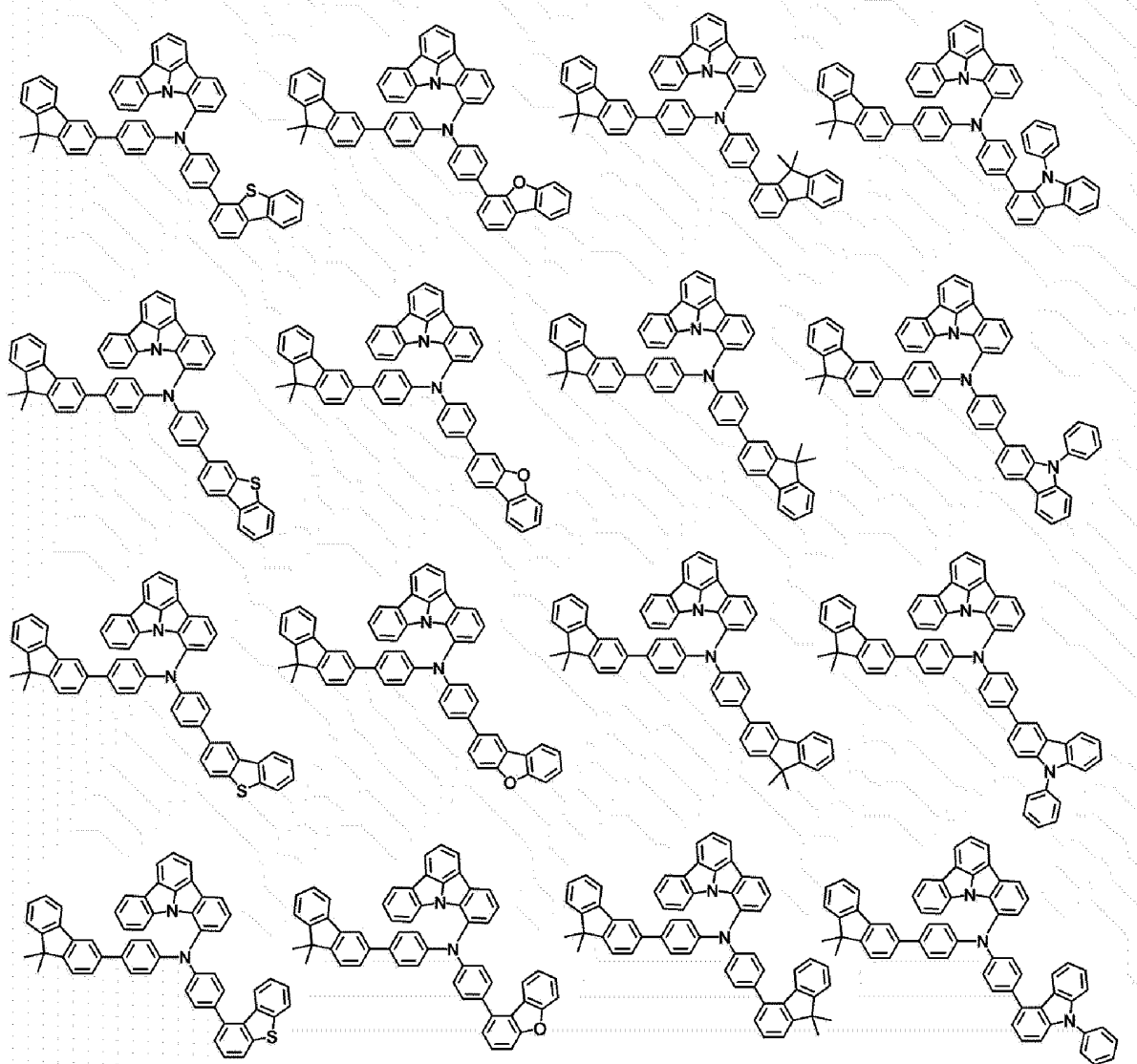
20

30

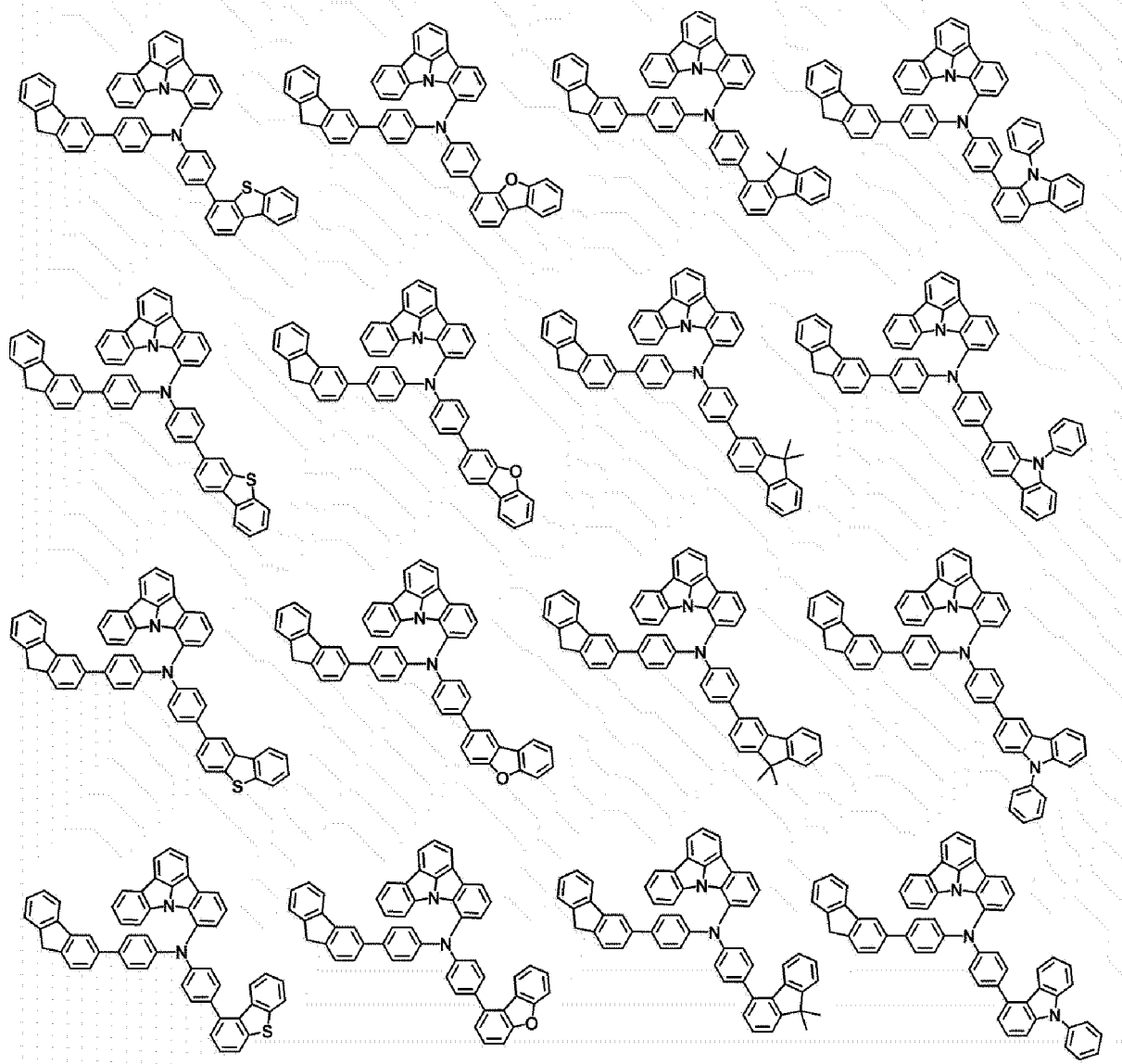
【化 2 8】



【化 2 9】



【化 30】



10

20

30

【請求項 8】

第 1 電極と、前記第 1 電極に対向して備えられた第 2 電極と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に備えられた 1 層以上の有機物層とを含む有機電界発光素子であって、前記有機物層のうちの少なくとも 1 つは、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のヘテロ環化合物を含むものである有機電界発光素子。

【請求項 9】

前記有機物層は、発光層を含み、前記発光層は、前記ヘテロ環化合物を含むものである、請求項 8 に記載の有機電界発光素子。

40

【請求項 10】

前記有機物層は、正孔注入層または正孔輸送層を含み、前記正孔注入層または正孔輸送層は、前記ヘテロ環化合物を含むものである、請求項 8 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 11】

前記有機物層は、電子輸送層または電子注入層を含み、前記電子輸送層または電子注入層は、前記ヘテロ環化合物を含むものである、請求項 8 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 12】

前記有機物層は、電子阻止層を含み、前記電子阻止層は、前記ヘテロ環化合物を含むものである、請求項 8 に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本明細書は、ヘテロ環化合物およびこれを含む有機電界発光素子に関する。

【0002】

本明細書は、2016年2月15日付で韓国特許庁に出願された韓国特許出願第10-2016-0017264号の出願日の利益を主張し、その内容はすべて本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0003】

電界発光素子は、自発光型表示素子の一種であって、視野角が広く、コントラストに優れるだけでなく、応答速度が速いという利点がある。 10

【0004】

有機発光素子は、2つの電極の間に有機薄膜を配置させた構造を持っている。このような構造の有機発光素子に電圧が印加されると、2つの電極から注入された電子と正孔が有機薄膜で結合して対をなした後、消滅しながら光を発する。前記有機薄膜は、必要に応じて単層または多層から構成される。

【0005】

有機薄膜の材料は、必要に応じて発光機能を有することができる。例えば、有機薄膜材料としては、それ自体が単独で発光層を構成する化合物が使用されてもよく、またはホスト-ドーパント系発光層のホストまたはドーパントの役割を果たす化合物が使用されてもよい。その他にも、有機薄膜の材料として、正孔注入、正孔輸送、電子ブロッキング、正孔ブロッキング、電子輸送または電子注入などの役割を果たす化合物が使用されてもよい。 20

【0006】

有機電界発光素子の性能、寿命または効率を向上させるために、有機薄膜の材料の開発が求められ続けている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本明細書は、ヘテロ環化合物およびこれを含む有機電界発光素子を提供する。 30

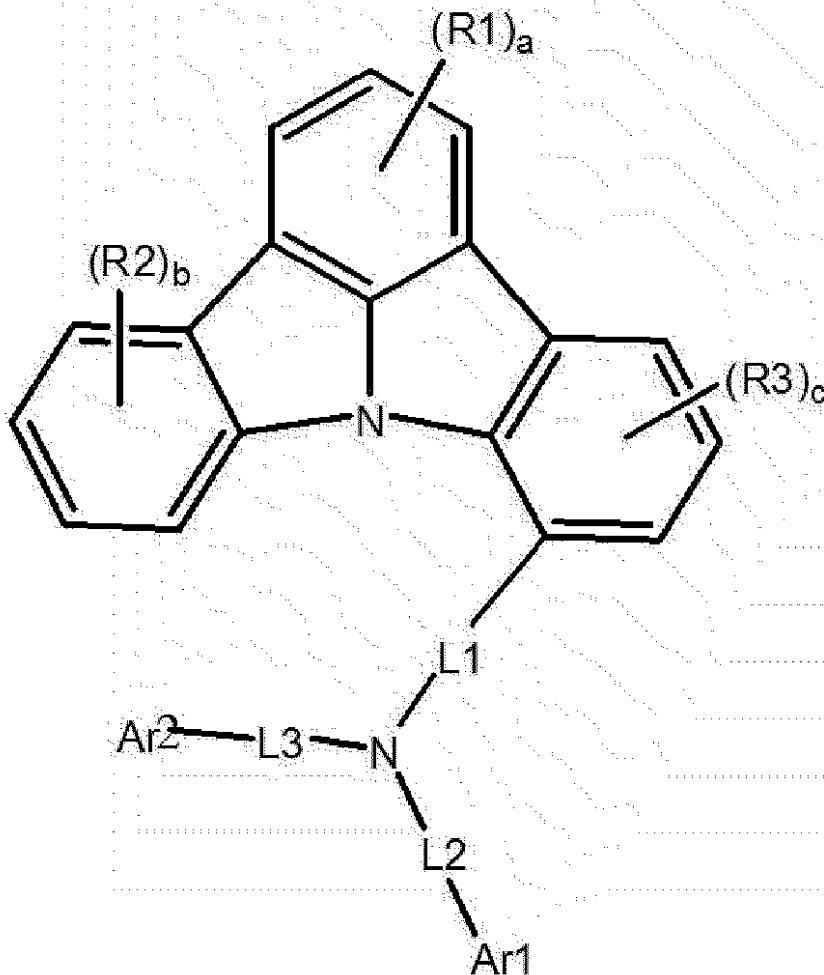
【課題を解決するための手段】

【0008】

本出願は、下記化学式1で表されるヘテロ環化合物を提供する。

[化学式1]

【化 1】



前記化学式 1 において、Ar 1 および Ar 2 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、

L 1 ~ L 3 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、直接結合；置換もしくは非置換のアリーレン基；または置換もしくは非置換の 2 価のヘテロ環基であり、

R 1 ~ R 3 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、水素；重水素；ハロゲン基；シアノ基；置換もしくは非置換のシリル基；置換もしくは非置換のアルキル基；置換もしくは非置換のアリール基；または置換もしくは非置換のヘテロ環基であり、

a および c は、0 ~ 3 の整数であり、b は、0 ~ 4 の整数であり、a ~ c が 2 以上の場合、括弧内の置換基は、同一または異なる。

【0009】

また、本出願は、第 1 電極と、前記第 1 電極に対向して備えられた第 2 電極と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に備えられた 1 層以上の有機物層とを含む有機電界発光素子であって、前記有機物層のうちの 1 層以上は、前述したヘテロ環化合物を含むものである有機電界発光素子を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本出願の一実施態様に係るヘテロ環化合物は、有機電界発光素子に用いられ、有機電界発光素子の駆動電圧を低下させ、光効率を向上させ、化合物の熱的安定性によって素子の寿命特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】基板 1、陽極 2、発光層 3、陰極 4 が順次に積層された有機電界発光素子の例を示すものである。

【図 2】基板 1、陽極 2、正孔注入層 5、正孔輸送層 6、発光層 3、電子輸送層 7、および陰極 4 が順次に積層された有機電界発光素子の例を示すものである。

【図 3】反応式 1 の化学式 1 A の LC / MS スペクトルである。

【図 4】合成例 1 の化合物 1 の LC / MS スペクトルである。

【図 5】合成例 2 の化合物 2 の LC / MS スペクトルである。

【図 6】合成例 7 の化合物 7 の LC / MS スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

10

【 0 0 1 2 】

以下、本明細書についてより詳細に説明する。

【 0 0 1 3 】

本明細書は、前記化学式 1 で表されるヘテロ環化合物を提供する。

【 0 0 1 4 】

本明細書において、置換基の例示は以下に説明するが、これに限定されるものではない。

【 0 0 1 5 】

前記「置換」という用語は、化合物の炭素原子に結合した水素原子が他の置換基に変わることを意味し、置換される位置は、水素原子の置換される位置すなわち、置換基が置換可能な位置であれば限定せず、2 以上置換される場合、2 以上の置換基は、互いに同一でも異なってもよい。

20

【 0 0 1 6 】

本明細書において、「置換もしくは非置換の」という用語は、重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトロ基；ヒドロキシ基；ホスフィンオキシド基；シリル基；アルキル基；シクロアルキル基；アルケニル基；アルコキシ基；アリール基；およびヘテロ環基からなる群より選択された 1 または 2 以上の置換基で置換されているか、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基で置換されるか、またはいずれの置換基も有しないことを意味する。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。すなわち、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る。

30

【 0 0 1 7 】

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。

【 0 0 1 8 】

本明細書において、前記アルキル基は、直鎖もしくは分枝鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、1 ~ 50 のものが好ましい。具体例としては、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 - メチルヘプチル、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、2 - メチルペンチル、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

【 0 0 1 9 】

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 のものが好ましく、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

50

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。

【0020】

本明細書において、前記アルコキシ基は、直鎖、分枝鎖もしくは環鎖であってもよい。アルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、炭素数1~20のものが好ましい。具体的には、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシ、sec-ブトキシ、n-ペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、n-ヘキシルオキシ、3,3-ジメチルブチルオキシ、2-エチルブチルオキシ、n-オクチルオキシ、n-ノニルオキシ、n-デシルオキシ、ベンジルオキシ、p-メチルベンジルオキシなどになってもよいが、これらに限定されるものではない。

10

【0021】

本明細書において、前記アルケニル基は、直鎖もしくは分枝鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、2~40のものが好ましい。具体例としては、ビニル、1-プロペニル、イソプロペニル、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。

20

【0022】

本明細書において、前記アリール基が単環式アリール基の場合、炭素数は特に限定されないが、炭素数6~25のものが好ましい。具体的には、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になってもよいが、これらに限定されるものではない。

【0023】

前記アリール基が多環式アリール基の場合、炭素数は特に限定されないが、炭素数10~24のものが好ましい。具体的には、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になってもよいが、これらに限定されるものではない。

30

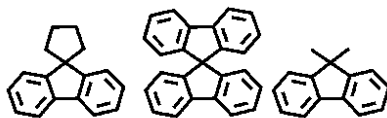
【0024】

本明細書において、前記フルオレニル基は置換されていてもよいし、隣接した置換基が互いに結合して環を形成してもよい。

【0025】

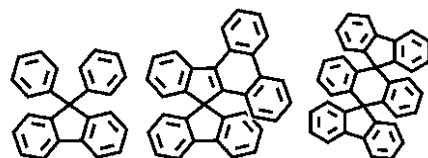
前記フルオレニル基が置換される場合、

【化2】



40

【化3】



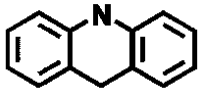
になってもよいが、これに限定されるものではない。

50

【 0 0 2 6 】

本明細書において、ヘテロ環基は、炭素でない原子、異種原子を1以上含むものであって、具体的には、前記異種原子は、O、N、S e、S i、およびSなどからなる群より選択される原子を1以上含むことができる。ヘテロ環基の炭素数は特に限定されないが、炭素数2～60のものが好ましい。ヘテロ環基の例としては、チオフェニル基、フラニル基、ピロール基、イミダゾリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、トリアゾリル基、ピリジル基、ビピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、アクリジル基、ヒドロアクリジル基（例えば、

【化4】



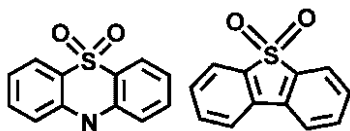
10

)、

ピリダジニル基、ピラジニル基、キノリニル基、キナゾリニル基、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、イソキノリニル基、インドール基、カルバゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾカルバゾリル基、ジベンゾカルバゾリル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基；ベンゾシロール基；ジベンゾシロール基；フェナントロリニル基（phenanthrolyl group）、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、フェノキサジニル基、およびこれらの縮合構造などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。その他にも、ヘテロ環基の例として、スルホニル基を含むヘテロ環構造、例えば、

20

【化5】

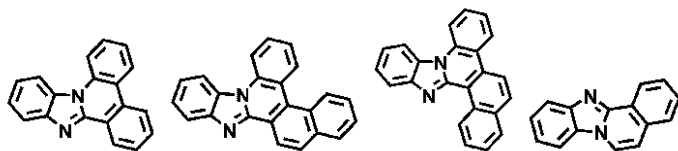


などがある。

【 0 0 2 7 】

本明細書において、前記縮合構造は、当該置換基に芳香族炭素水素環が縮合された構造であってもよい。例えば、ベンズイミダゾールの縮合環として、

【化6】



などになってもよいが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 2 8 】

本明細書において、アリーレン基は、アリール基に結合位置が2つあるもの、すなわち2価の基を意味する。これらは、それぞれ2価の基であることを除けば、前述したアリール基の説明が適用可能である。

【 0 0 2 9 】

本明細書において、「隣接した」基は、当該置換基が置換された原子と直接連結された原子に置換された置換基、または当該置換基が置換された原子に置換された他の置換基を意味することができる。例えば、ベンゼン環におけるオルト（ortho）位に置換された2個の置換基、および脂肪族環における同一炭素に置換された2個の置換基は、互いに「隣接した」基と解釈される。

【 0 0 3 0 】

50

本明細書の一実施態様において、Ar 1 および Ar 2 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリール基；または置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 60 のヘテロ環基である。

【0031】

本明細書の一実施態様において、Ar 1 および Ar 2 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基；または置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロ環基である。

【0032】

本明細書の一実施態様において、Ar 1 および Ar 2 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、置換もしくは非置換のフェニル基；置換もしくは非置換のビフェニル基；置換もしくは非置換のターフェニル基；置換もしくは非置換のトリフェニレン基；置換もしくは非置換のジメチルフルオレン基；置換もしくは非置換のジベンゾフラン基；置換もしくは非置換のジベンゾチオフエン基；または置換もしくは非置換のカルバゾール基である。

10

【0033】

本明細書の一実施態様において、Ar 1 および Ar 2 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、アリール基で置換もしくは非置換のフェニル基；アリール基で置換もしくは非置換のビフェニル基；アリール基で置換もしくは非置換のターフェニル基；アリール基で置換もしくは非置換のトリフェニレン基；アリール基で置換もしくは非置換のジメチルフルオレン基；アリール基で置換もしくは非置換のジベンゾフラン基；アリール基で置換もしくは非置換のジベンゾチオフエン基；またはアリール基で置換もしくは非置換のカルバゾール基である。

20

【0034】

本明細書の一実施態様において、Ar 1 および Ar 2 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、フェニル基で置換もしくは非置換のフェニル基；フェニル基で置換もしくは非置換のビフェニル基；フェニル基で置換もしくは非置換のターフェニル基；フェニル基で置換もしくは非置換のトリフェニレン基；フェニル基で置換もしくは非置換のジメチルフルオレン基；フェニル基で置換もしくは非置換のジベンゾフラン基；フェニル基で置換もしくは非置換のジベンゾチオフエン基；またはフェニル基で置換もしくは非置換のカルバゾール基である。

30

【0035】

本明細書の一実施態様において、Ar 1 および Ar 2 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、フェニル基で置換もしくは非置換のフェニル基；ビフェニル基；ターフェニル基；トリフェニレン基；フェニル基で置換もしくは非置換のジメチルフルオレン基；フェニル基で置換もしくは非置換のジベンゾフラン基；フェニル基で置換もしくは非置換のジベンゾチオフエン基；またはフェニル基で置換もしくは非置換のカルバゾール基である。

【0036】

本明細書の一実施態様において、L 1 は、直接結合；置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基；または置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 60 の2価のヘテロ環基である。

40

【0037】

本明細書の一実施態様において、L 1 は、直接結合；置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基；または置換もしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 の2価のヘテロ環基である。

【0038】

本明細書の一実施態様において、L 1 は、直接結合；置換もしくは非置換のフェニレン基；置換もしくは非置換の2価のジベンゾフラニル基；置換もしくは非置換の2価のジベンゾチオフエニル基；または置換もしくは非置換の2価のフルオレニル基である。

【0039】

50

本明細書の一実施態様において、L 1 は、直接結合；アルキル基で置換もしくは非置換のフェニレン基；アルキル基で置換もしくは非置換の 2 価のジベンゾフラニル基；アルキル基で置換もしくは非置換の 2 価のジベンゾチオフェニル基；またはアルキル基で置換もしくは非置換の 2 価のフルオレニル基である。

【0040】

本明細書の一実施態様において、L 1 は、直接結合；フェニレン基；2 価のジベンゾフラニル基；2 価のジベンゾチオフェニル基；2 価のフルオレニル基；または 2 価のジメチルフルオレニル基である。

【0041】

本明細書の一実施態様において、L 2 および L 3 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、直接結合；または置換もしくは非置換のアリーレン基である。

10

【0042】

本明細書の一実施態様において、L 2 および L 3 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、直接結合；またはアリーレン基である。

【0043】

本明細書の一実施態様において、L 2 および L 3 は、互いに同一または異なり、それぞれ独立に、直接結合；またはフェニレン基である。

【0044】

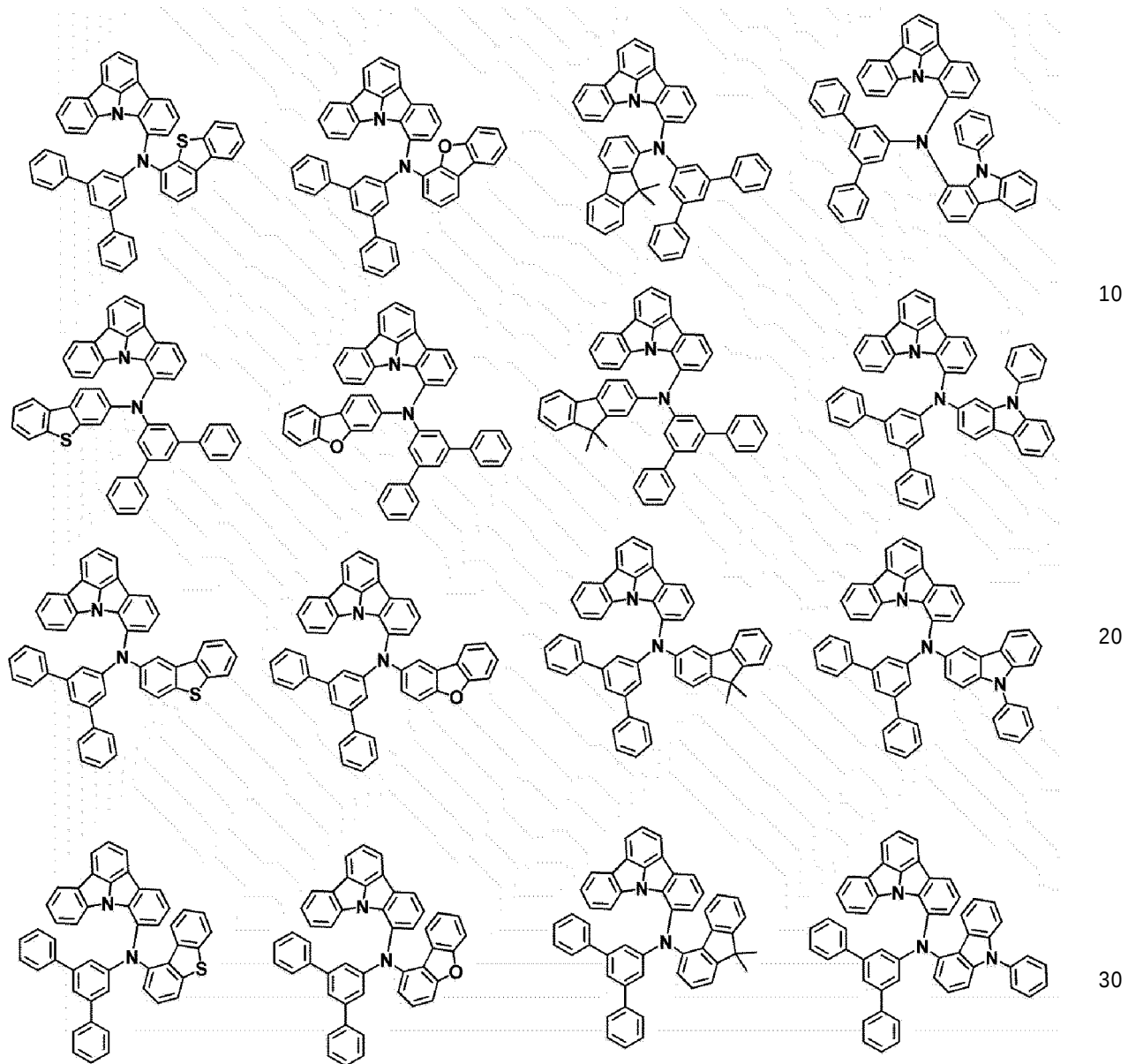
本明細書の一実施態様において、R 1 ~ R 3 は、水素である。

【0045】

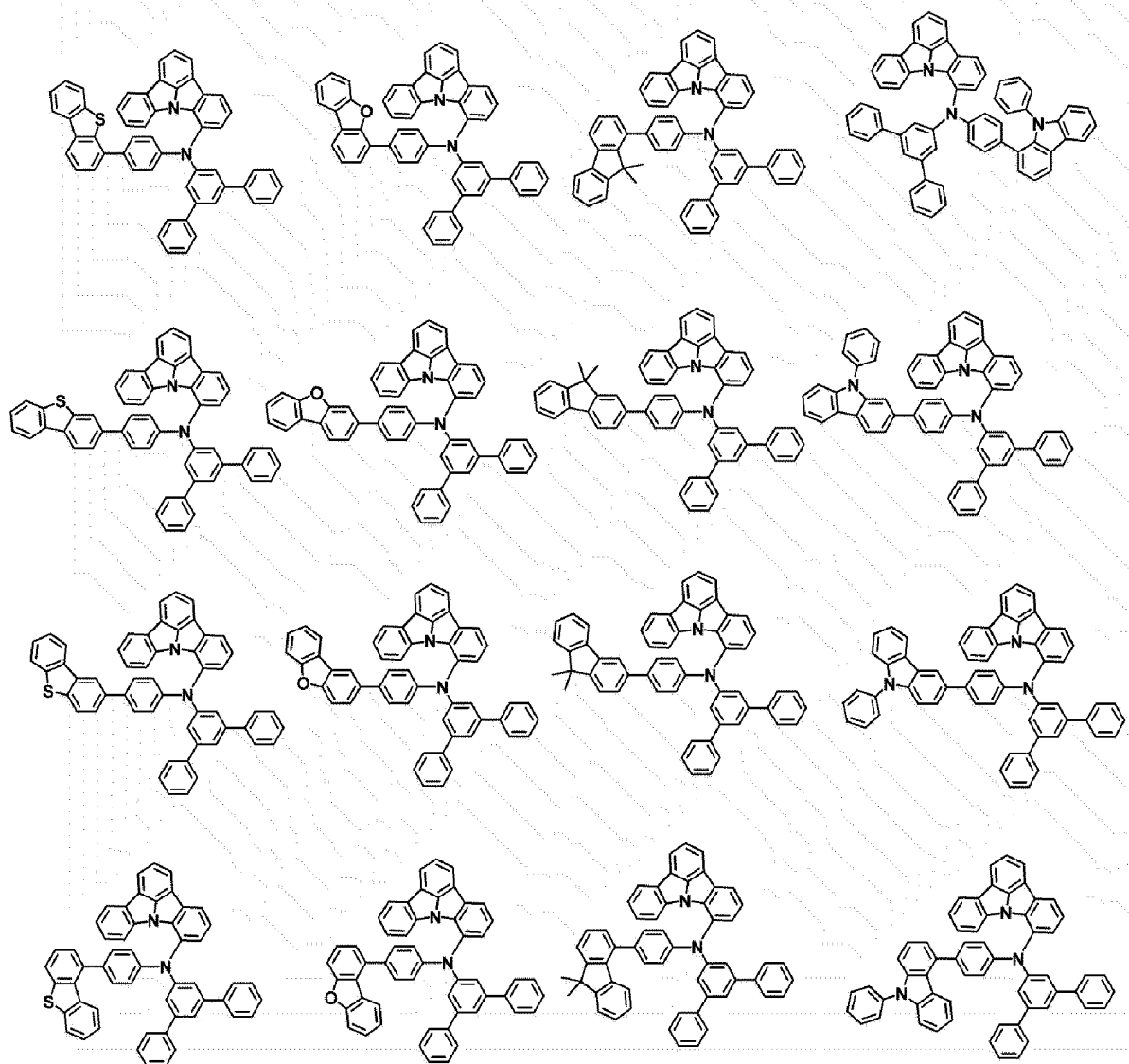
20

本明細書の一実施態様において、前記化学式 1 で表される化合物は、下記構造式の中から選択されるいずれか 1 つである。

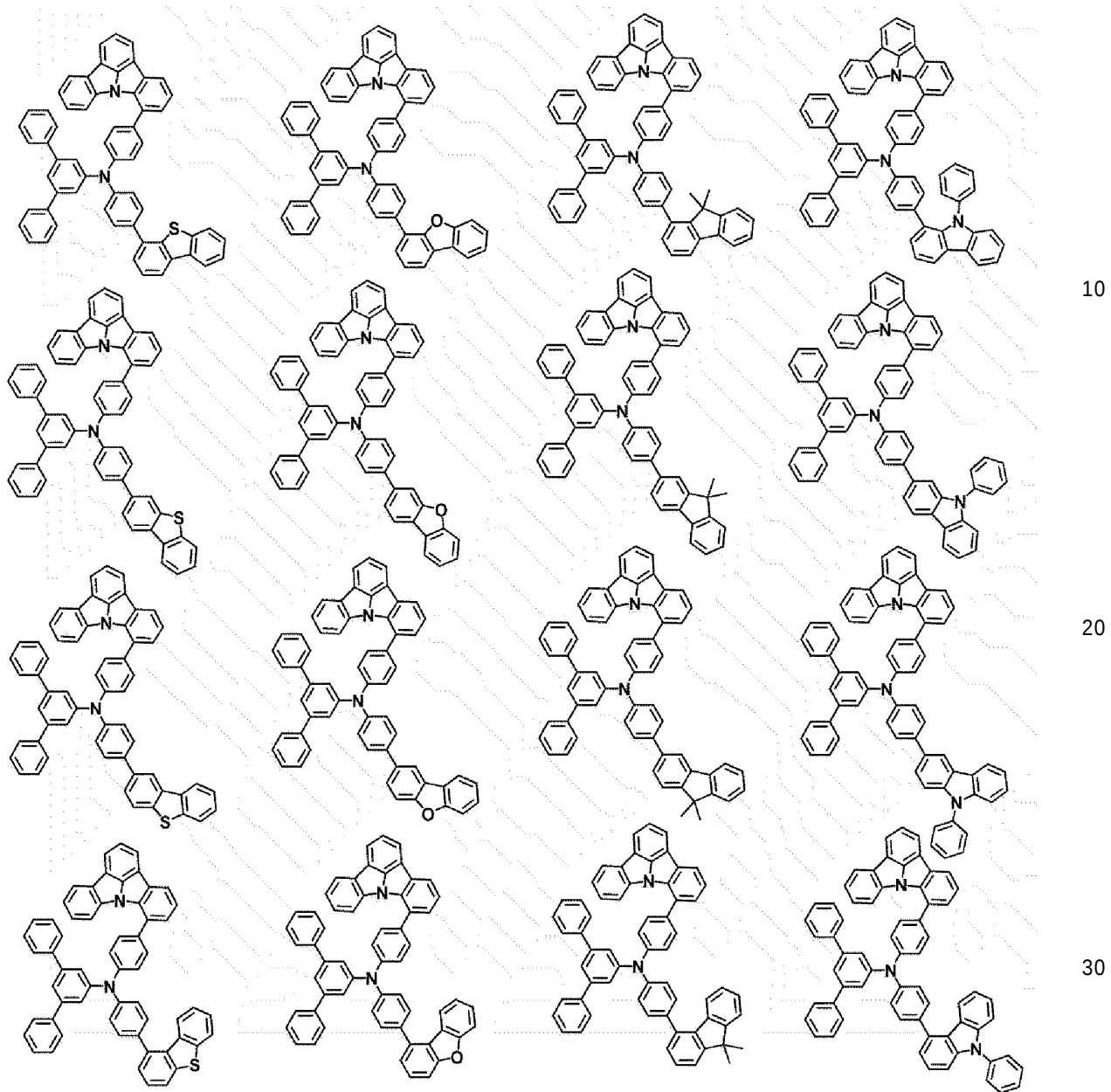
【化 7】



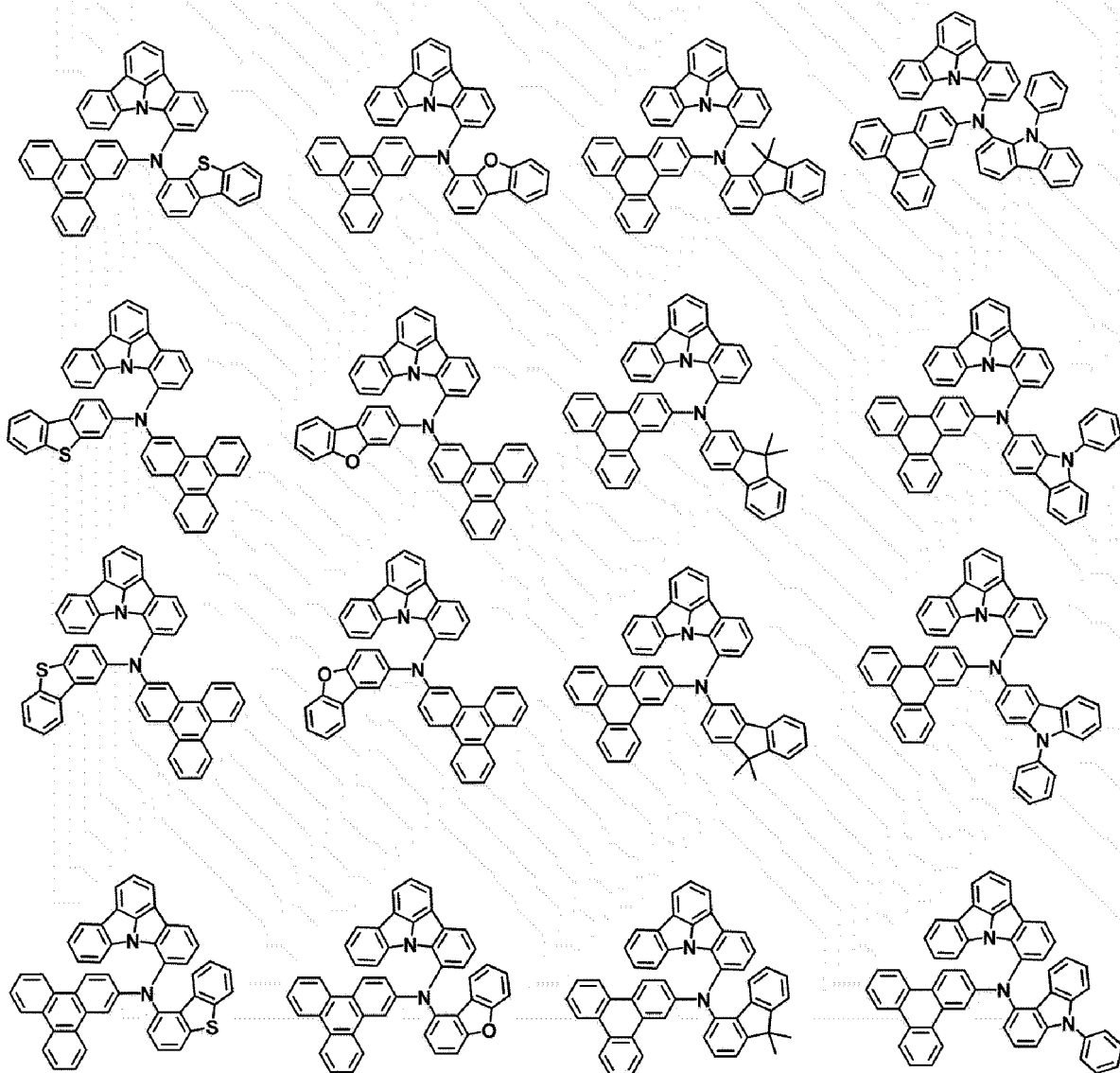
【化 8】



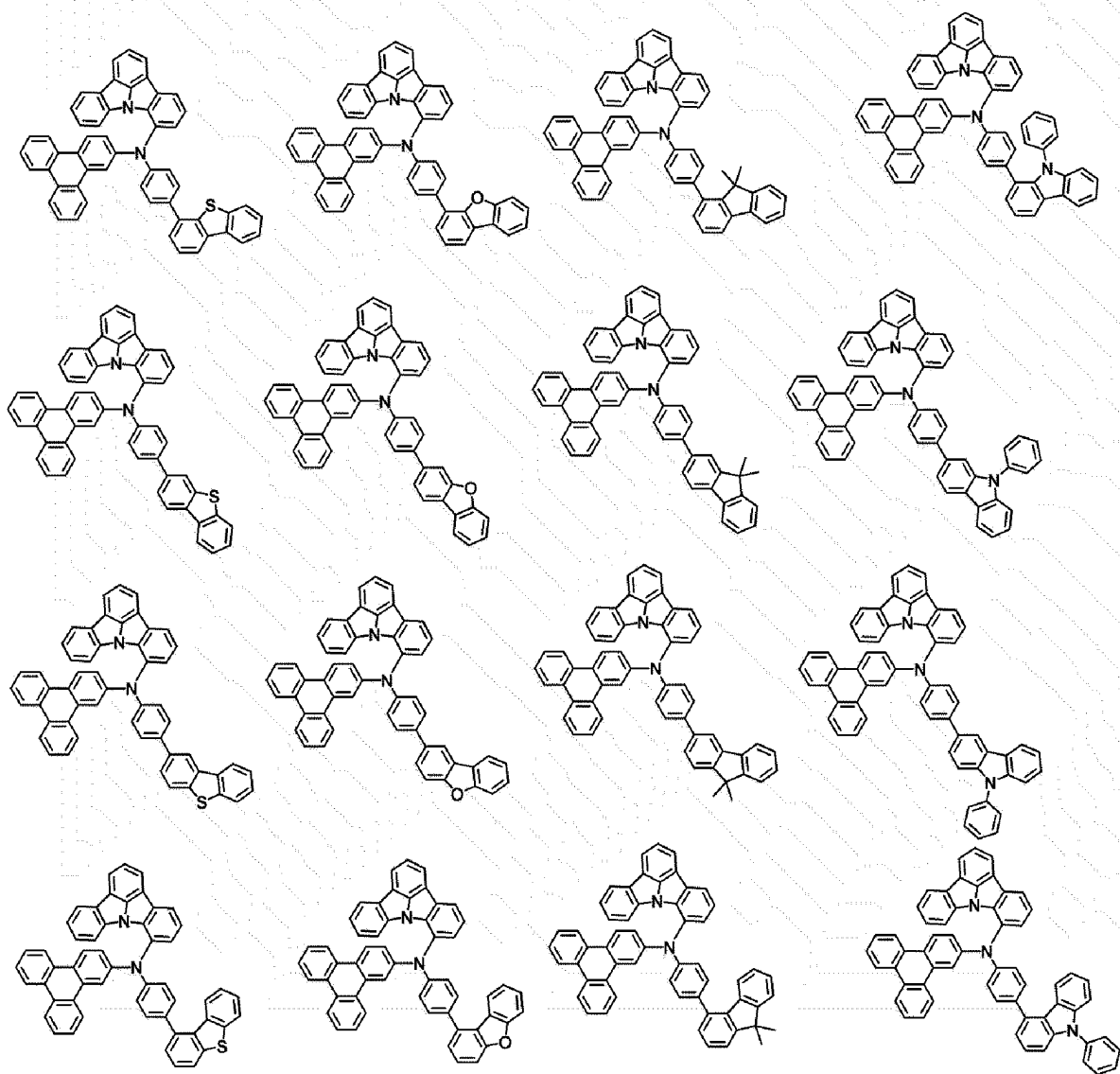
【化 9】



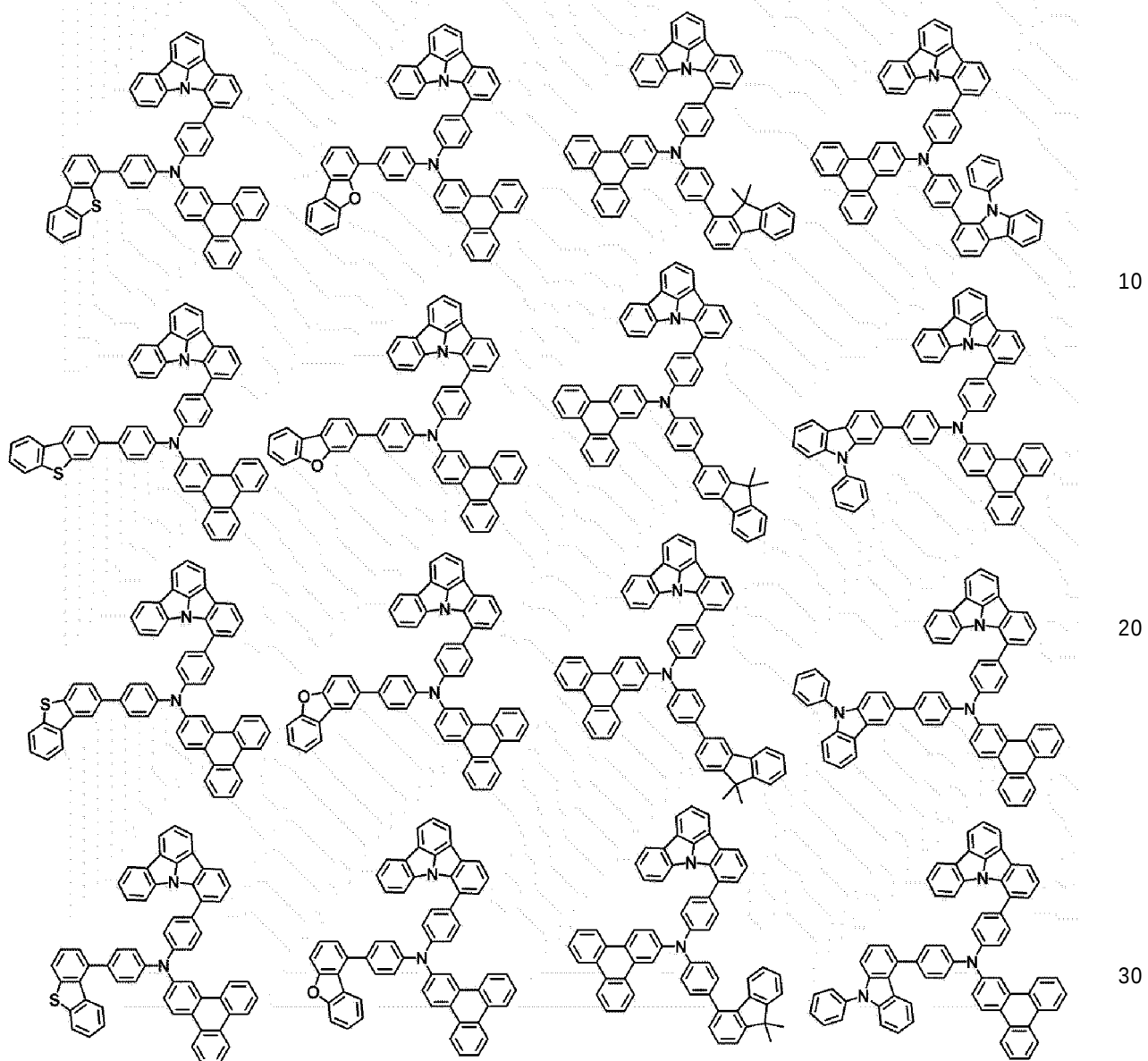
【化 10】



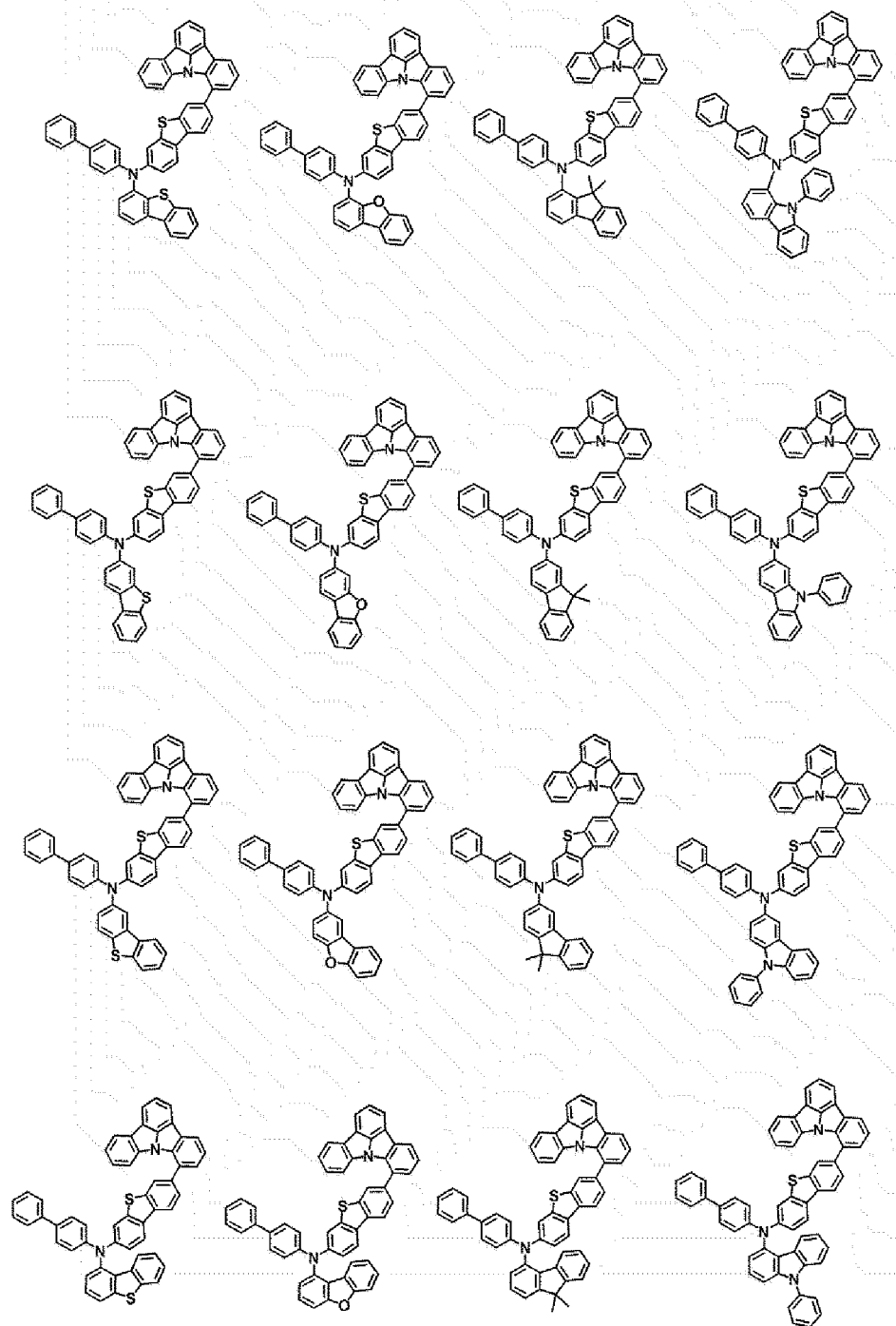
【化 1 1】



【化 1 2】



【化 1 3】

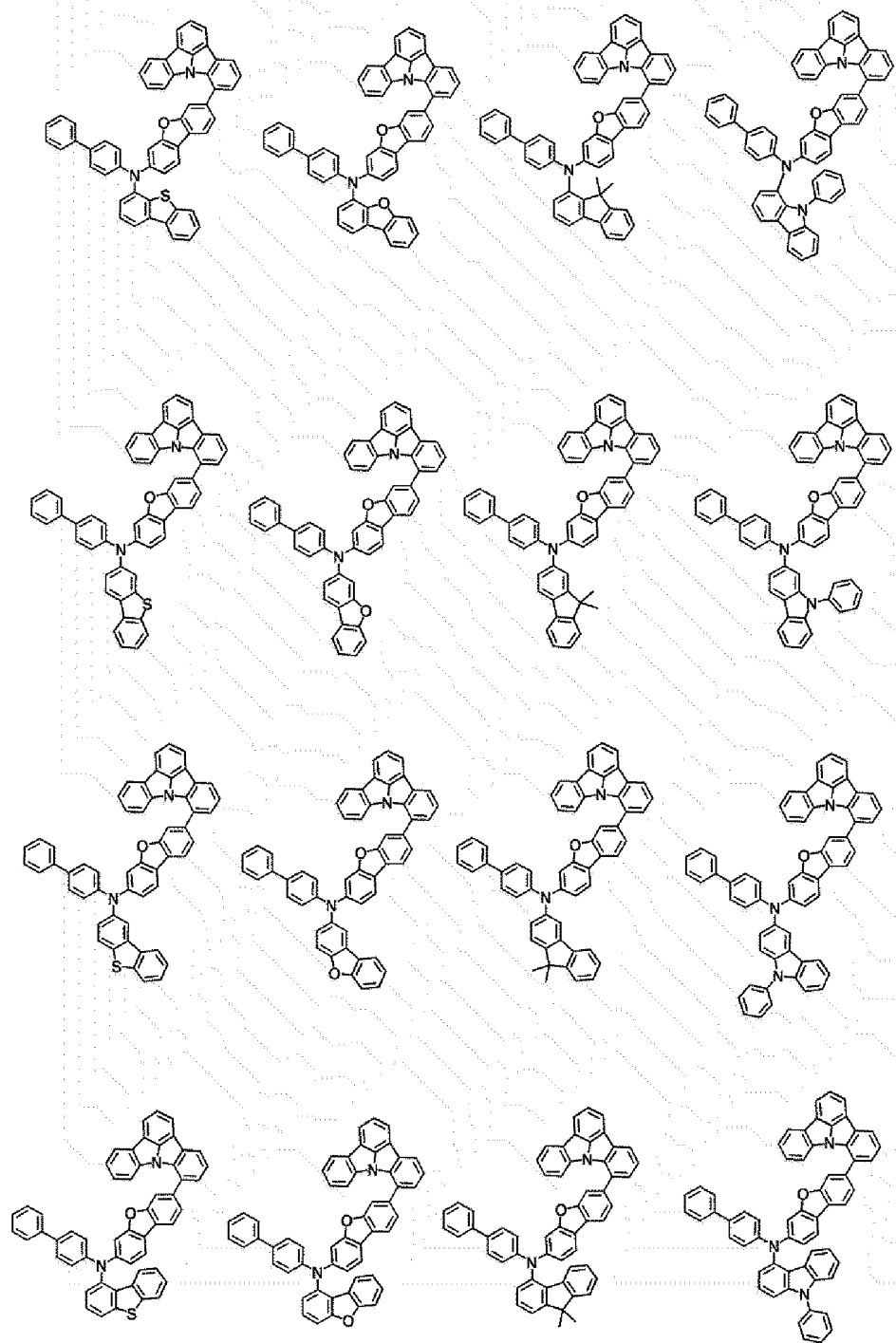


10

20

30

【化 1 4】

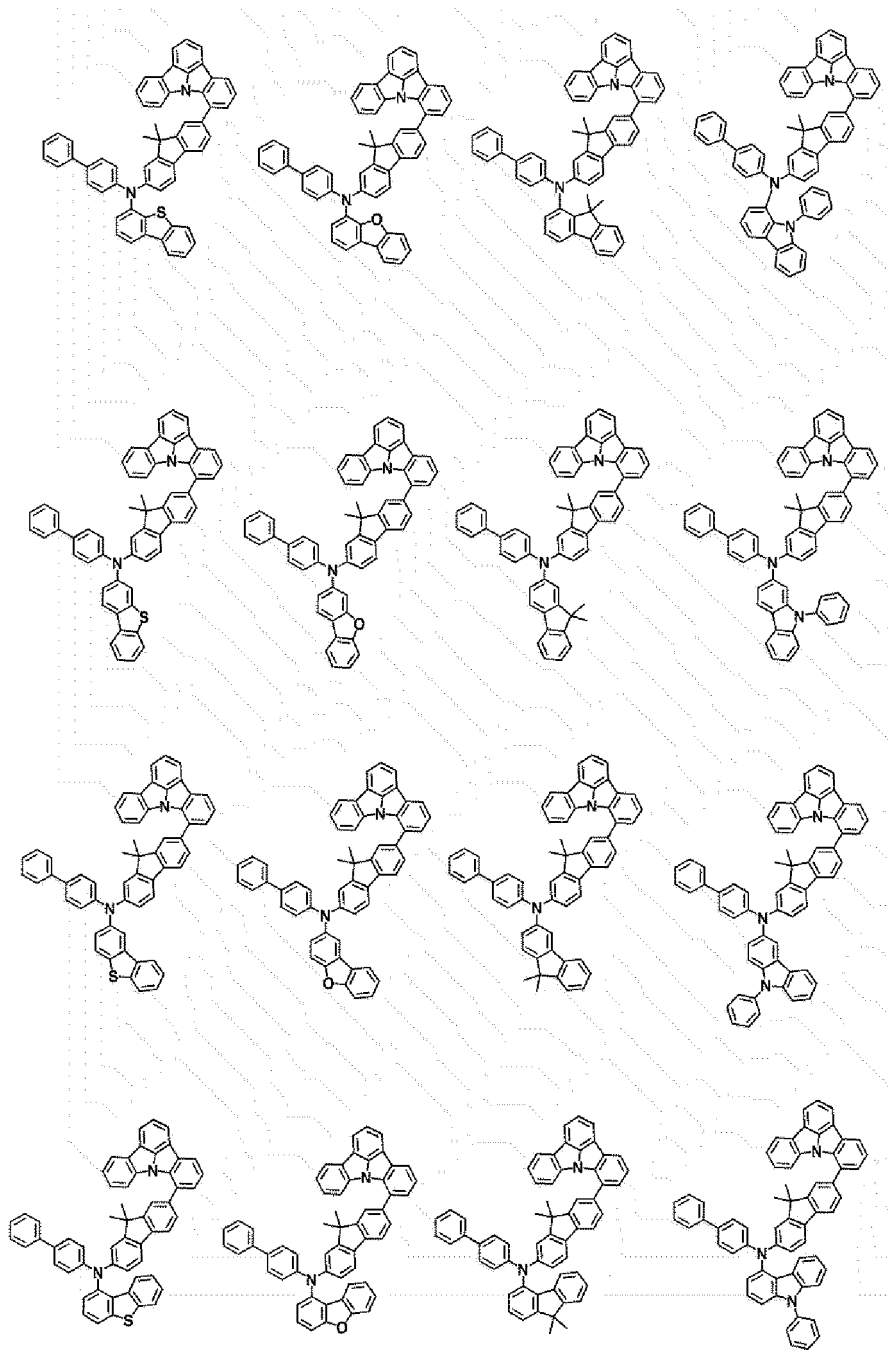


10

20

30

【化 1 5】



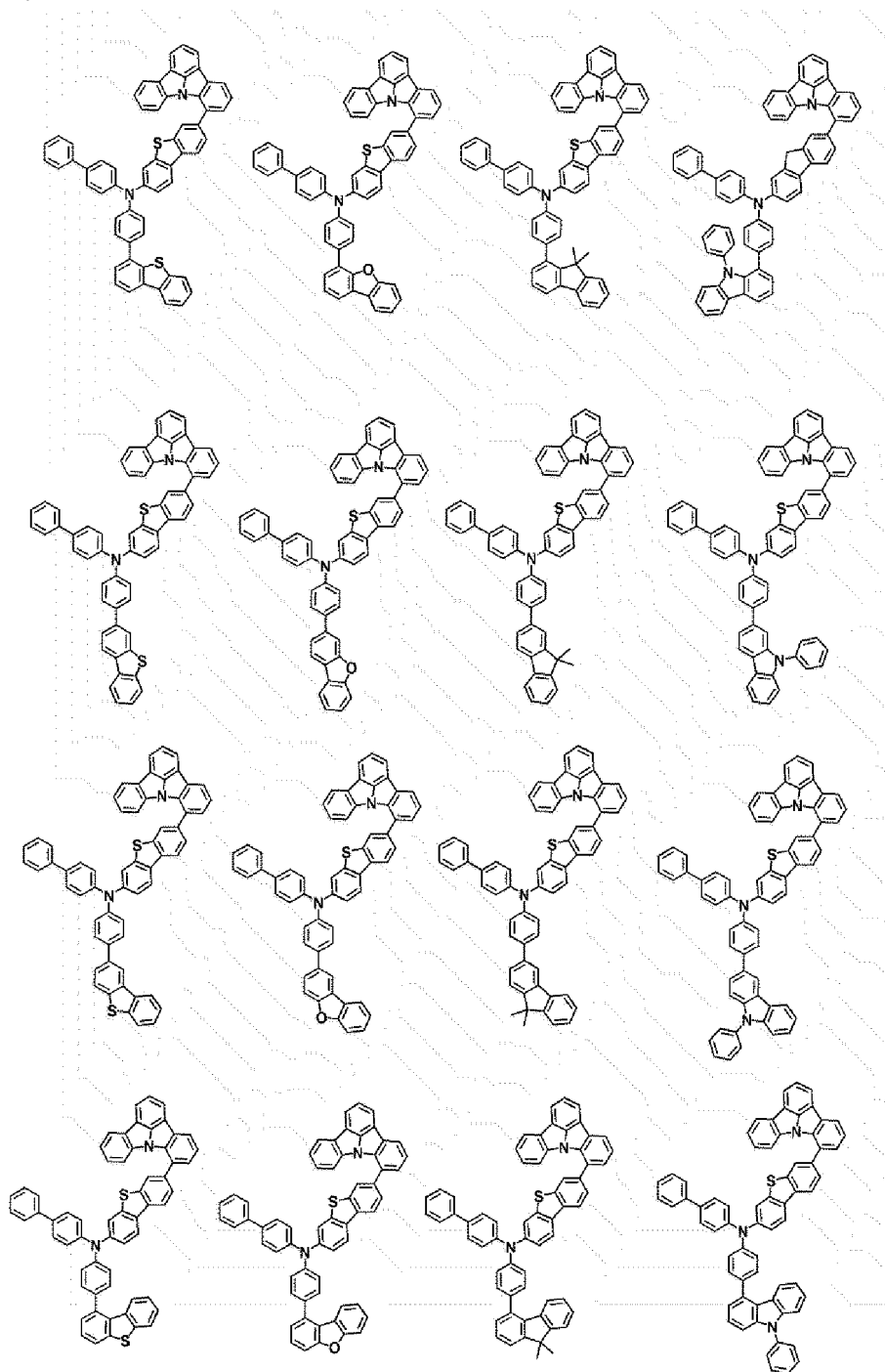
10

20

30

30

【化 17】

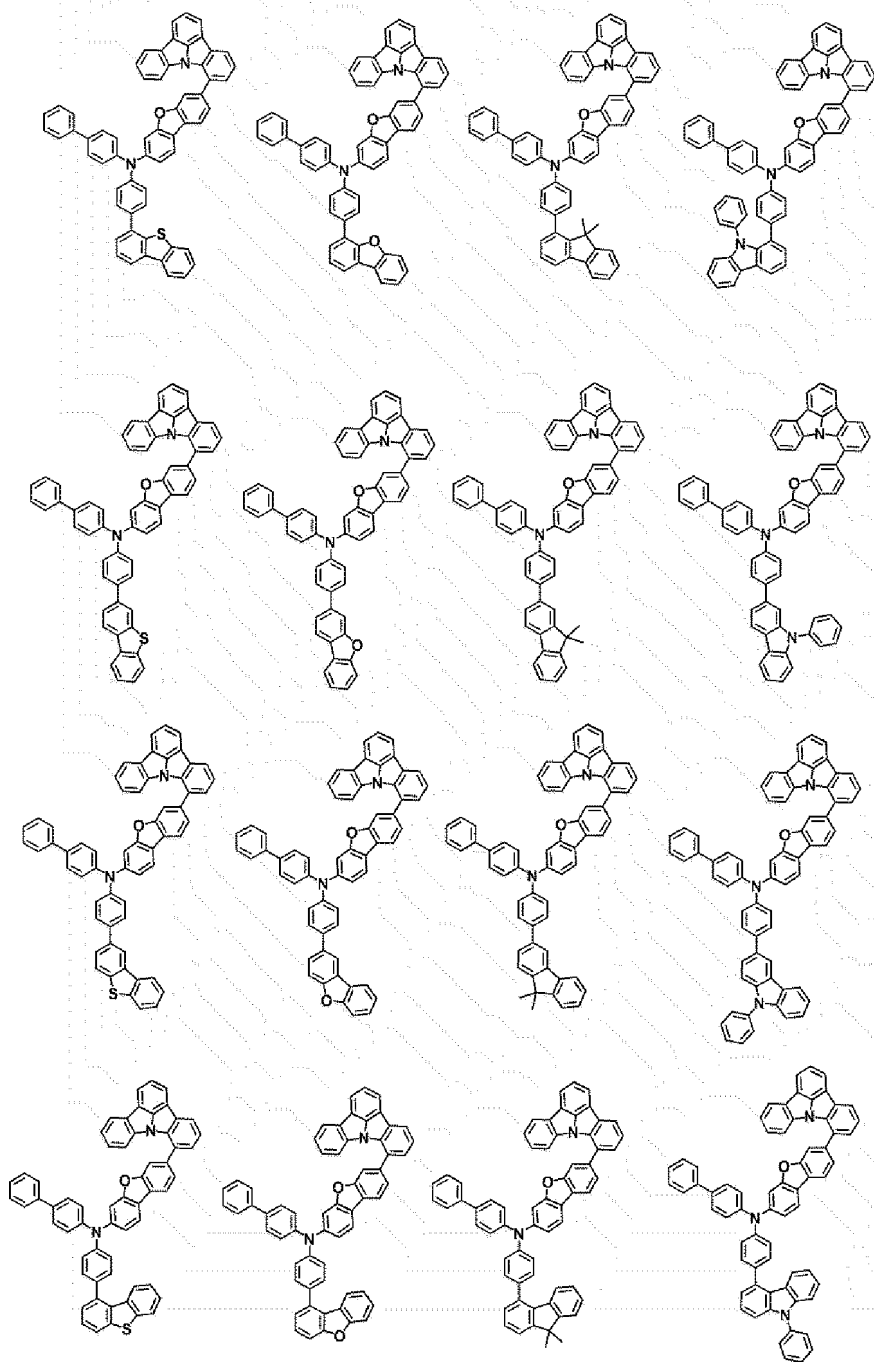


10

20

30

【化 18】

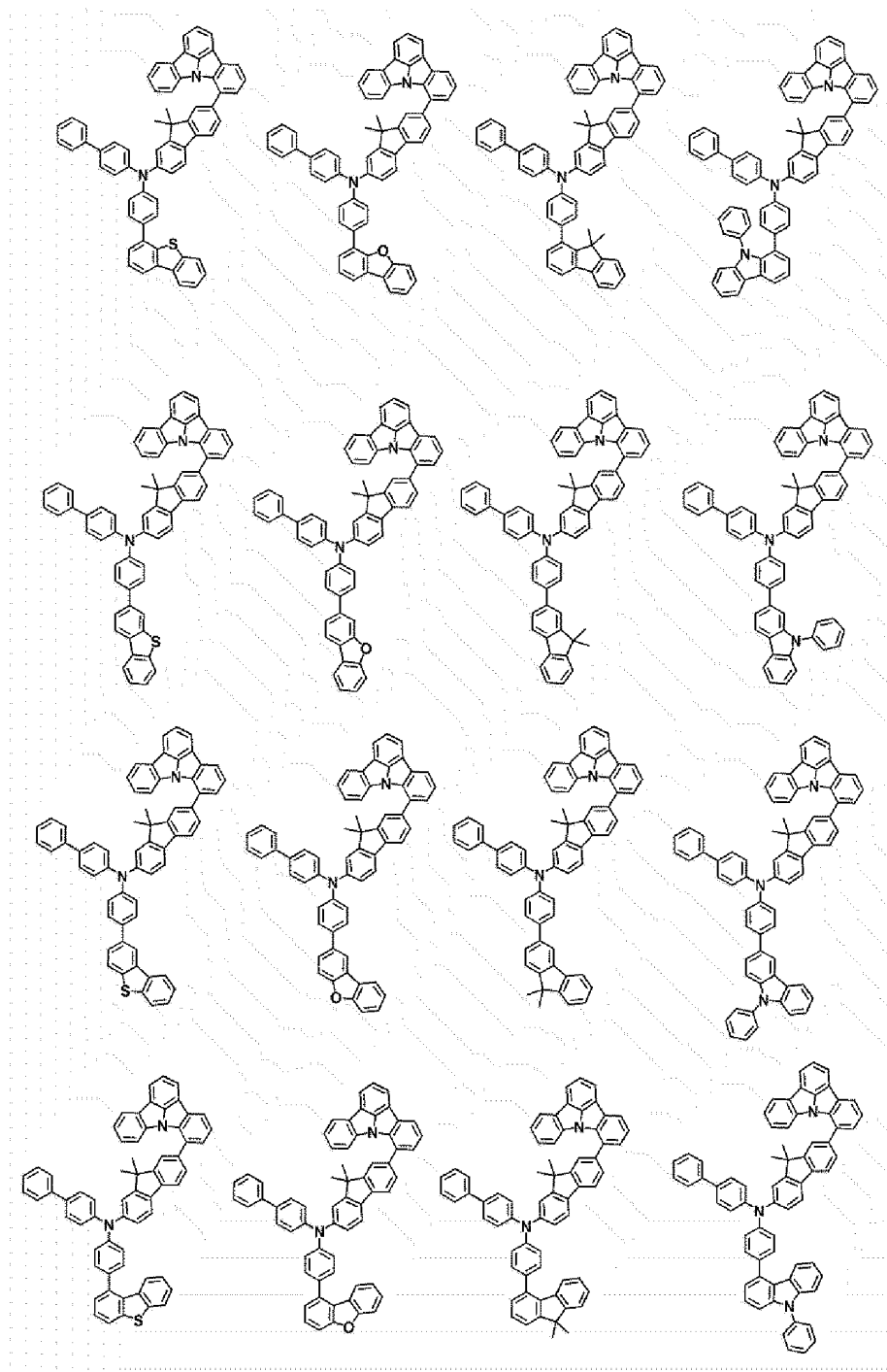


10

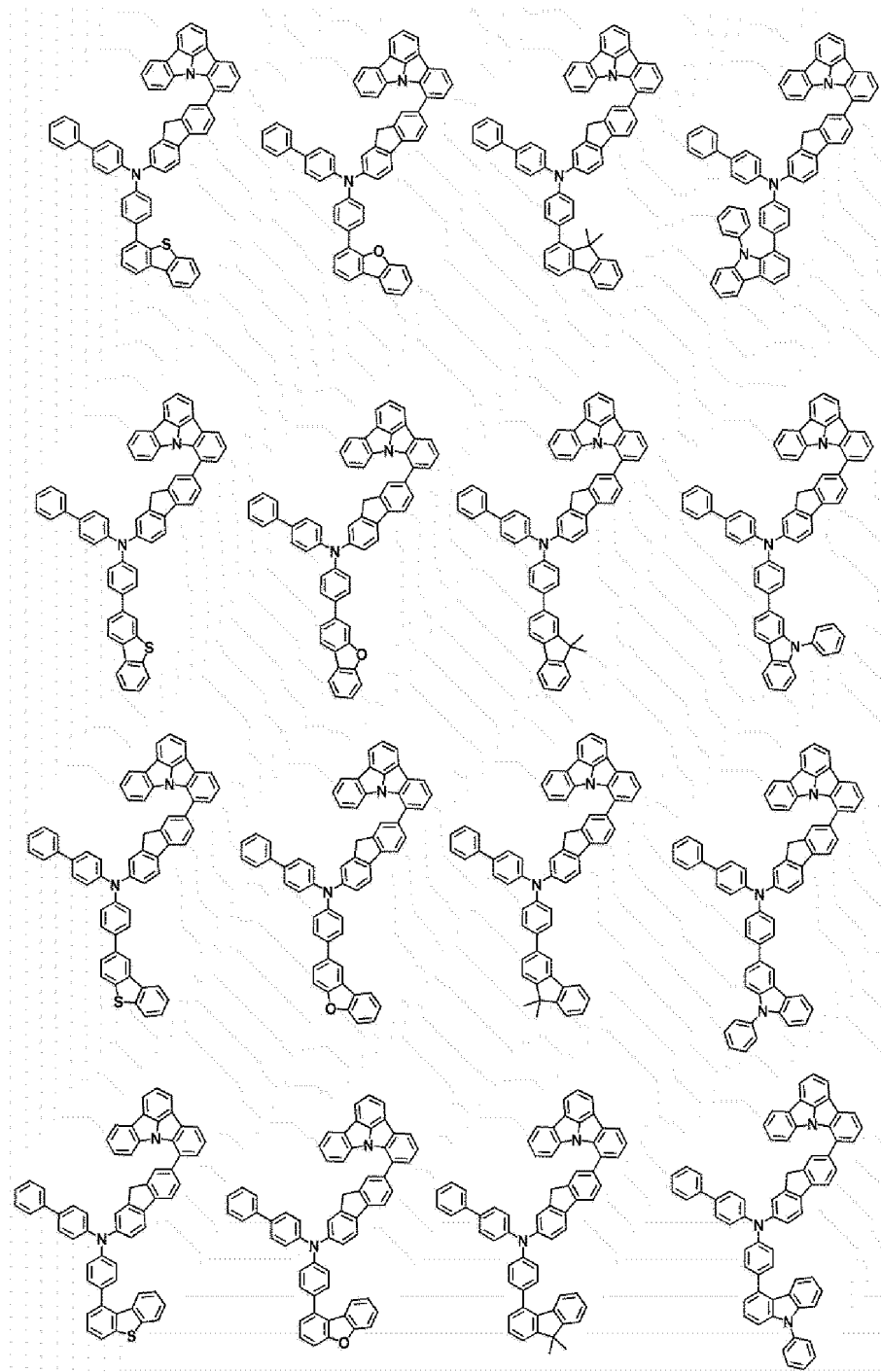
20

30

【化 19】



【化 20】

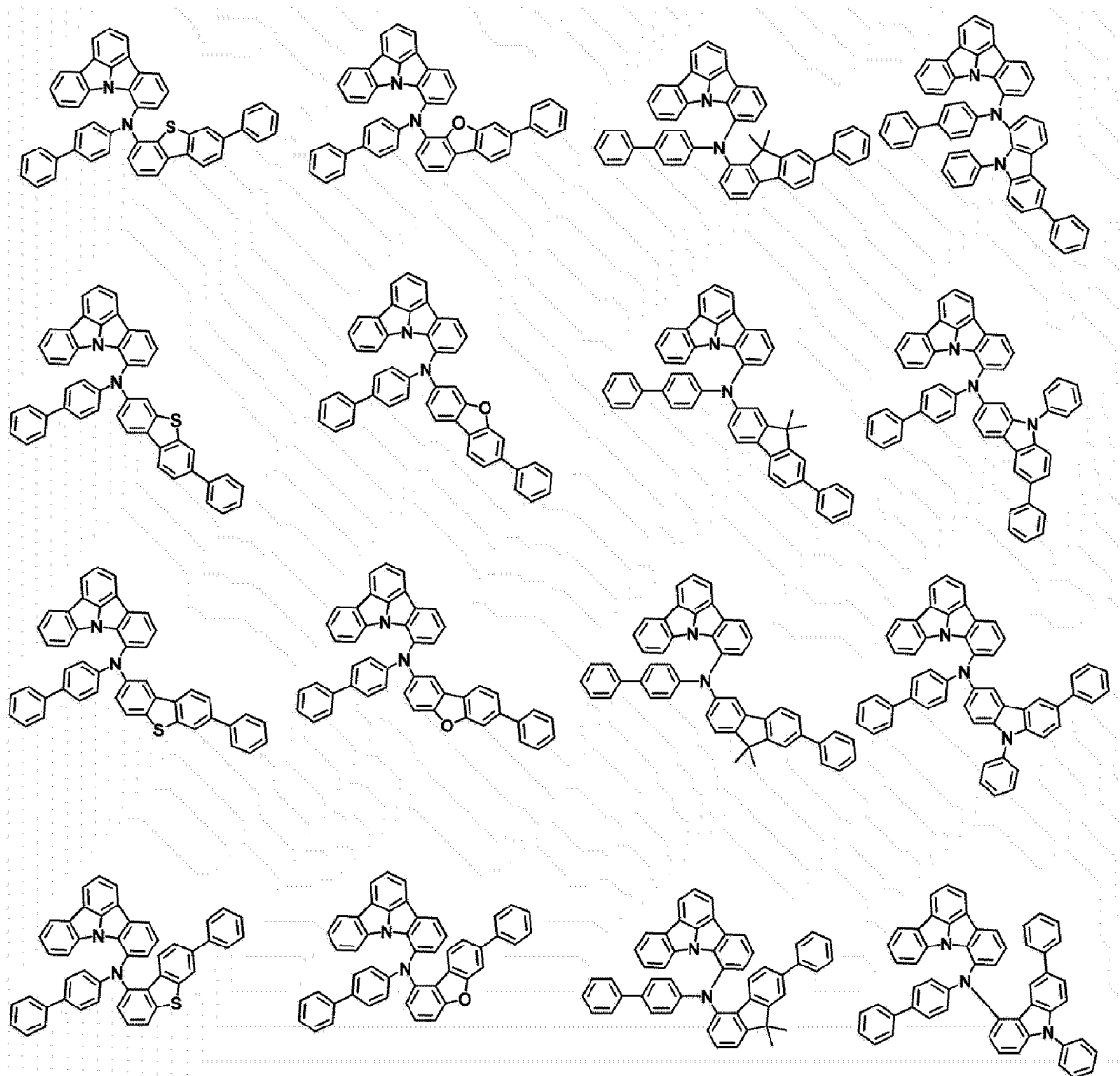


10

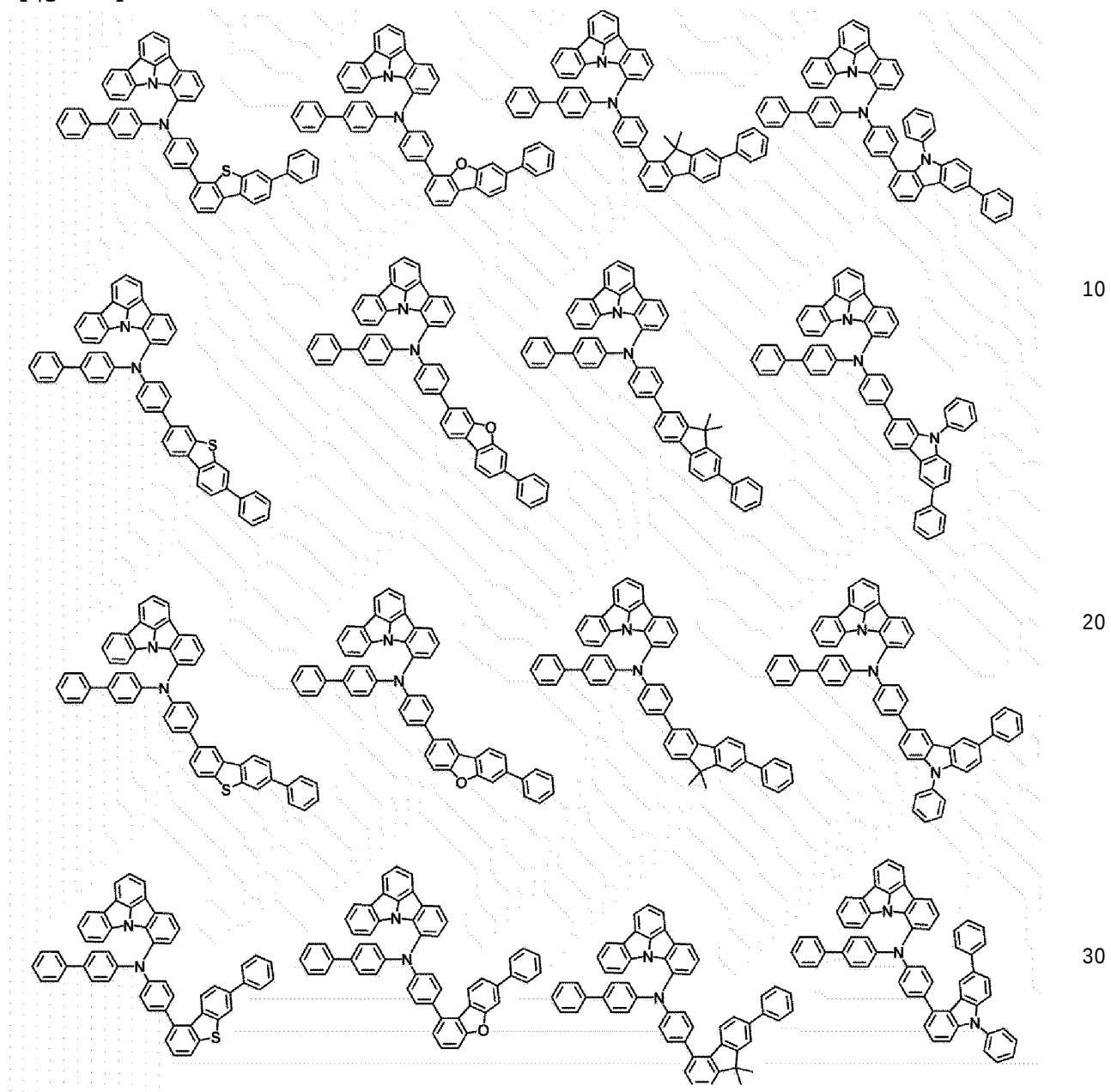
20

30

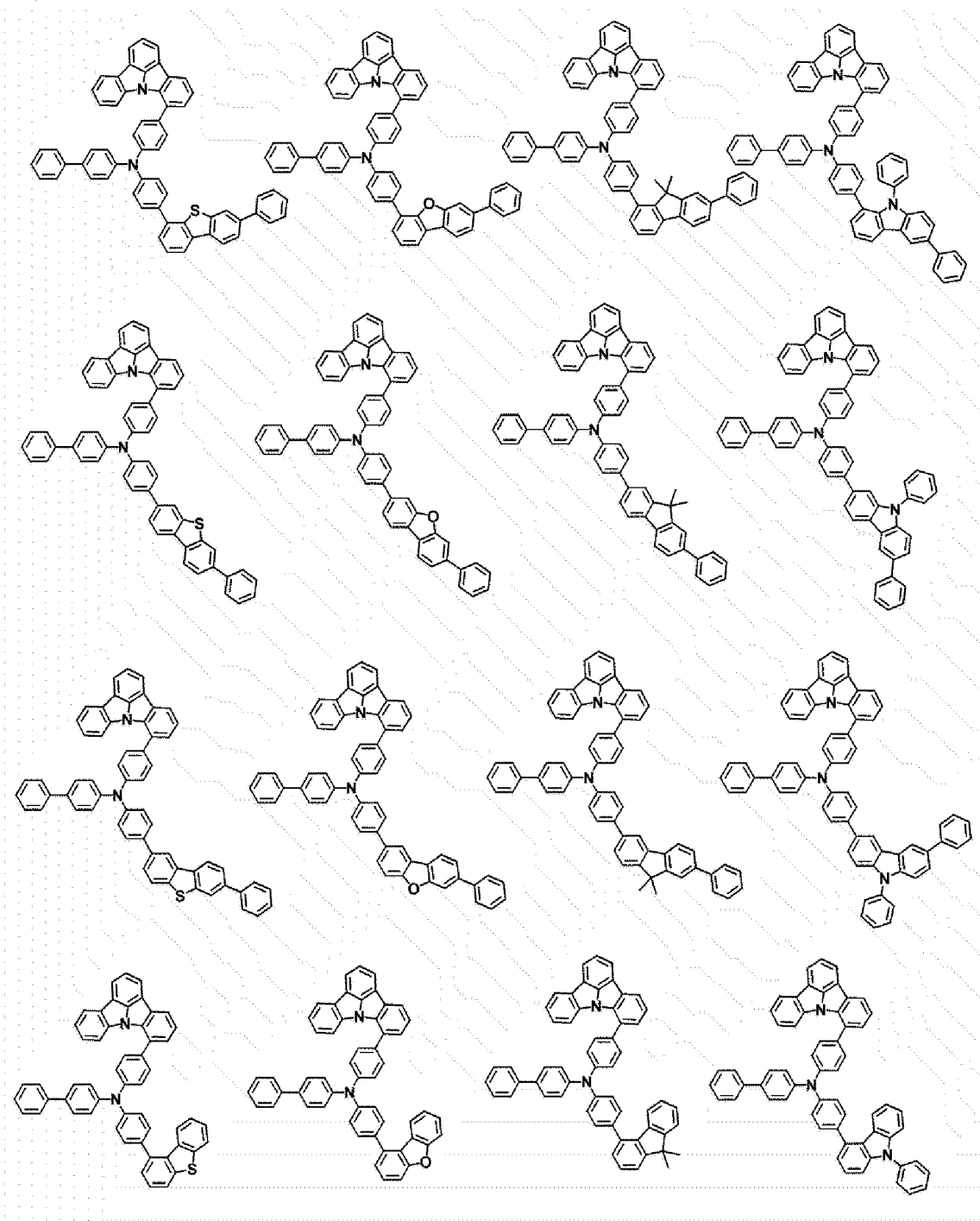
【化 2 1】



【化 2 2】



【化 2 3】

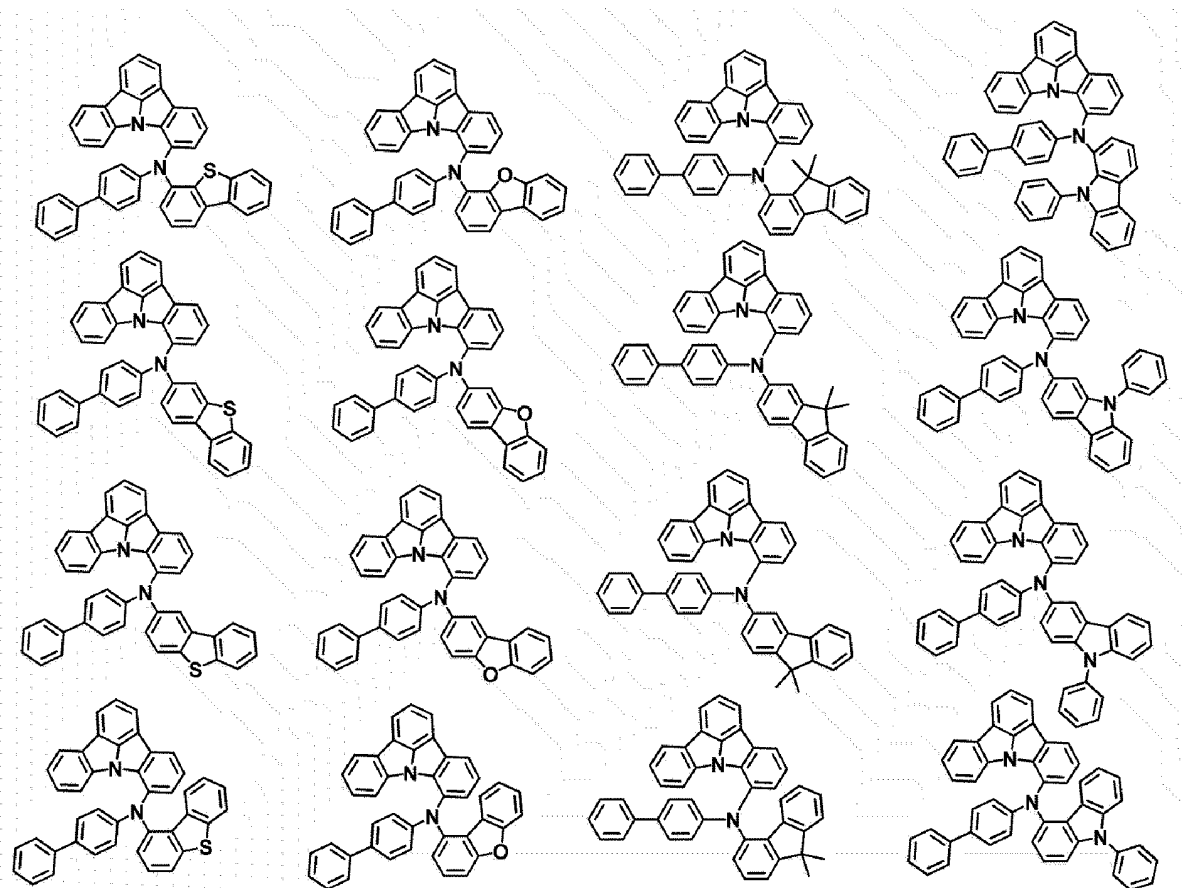


10

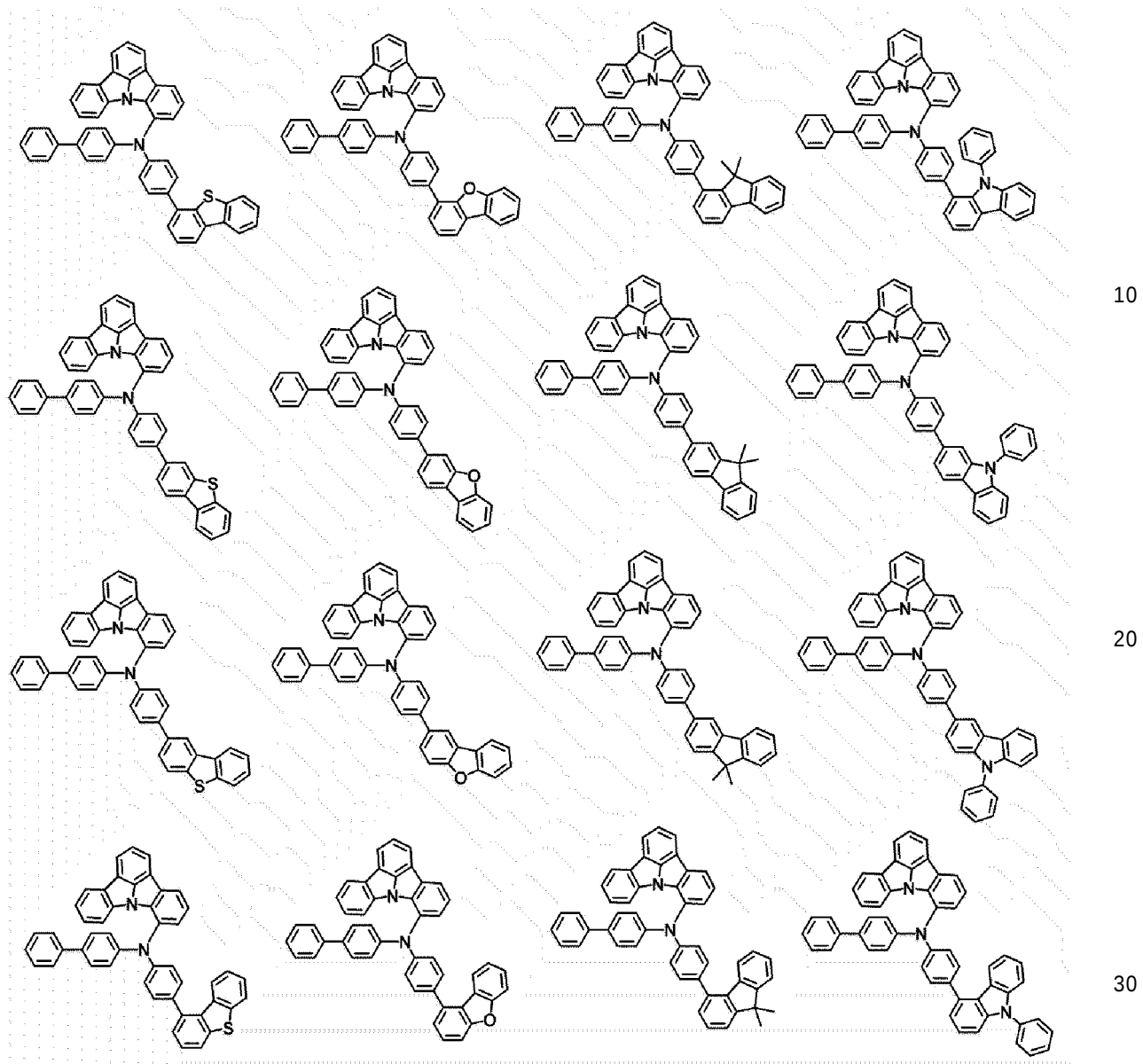
20

30

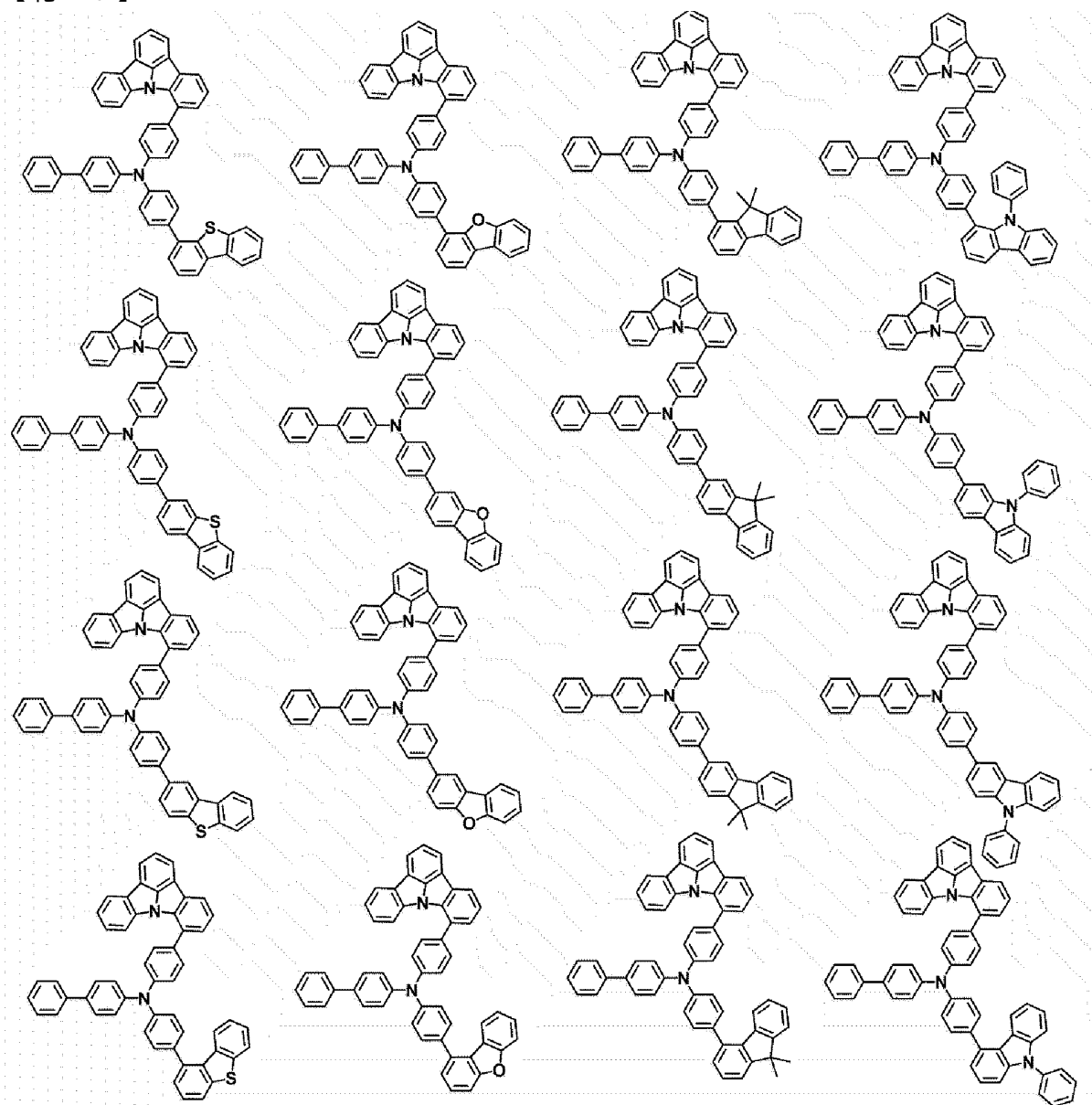
【化 2 4】



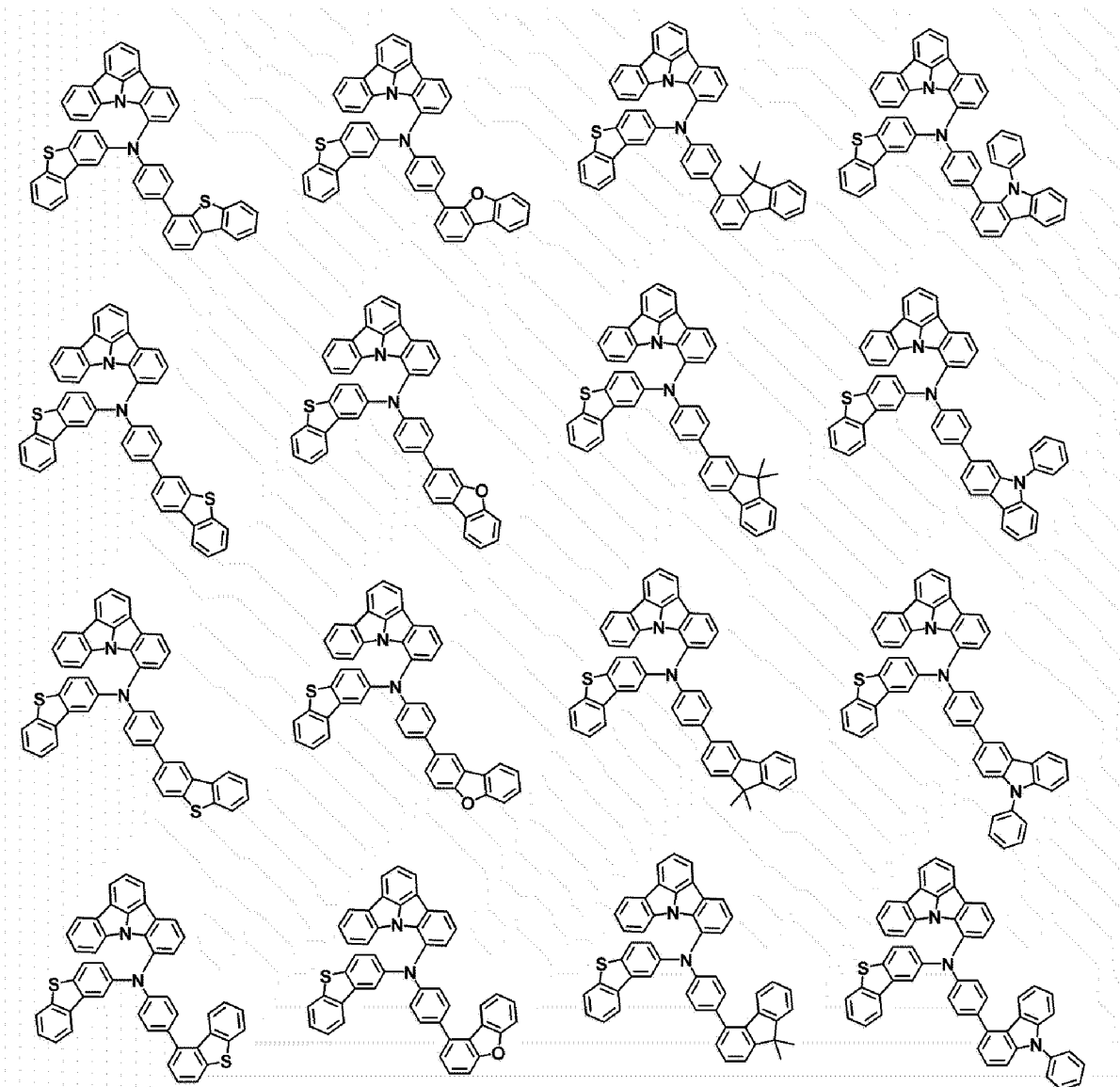
【化 25】



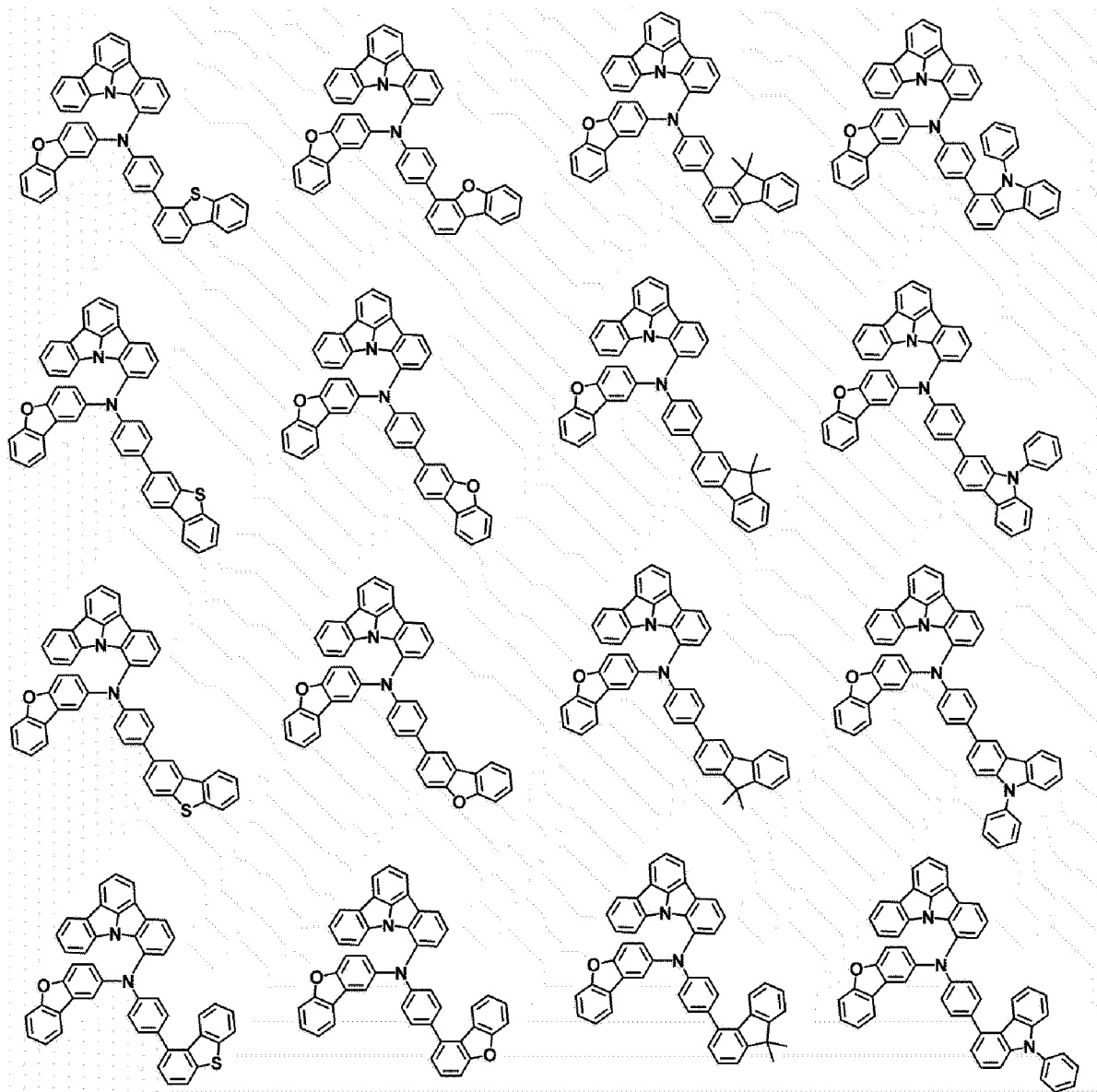
【化 2 6】



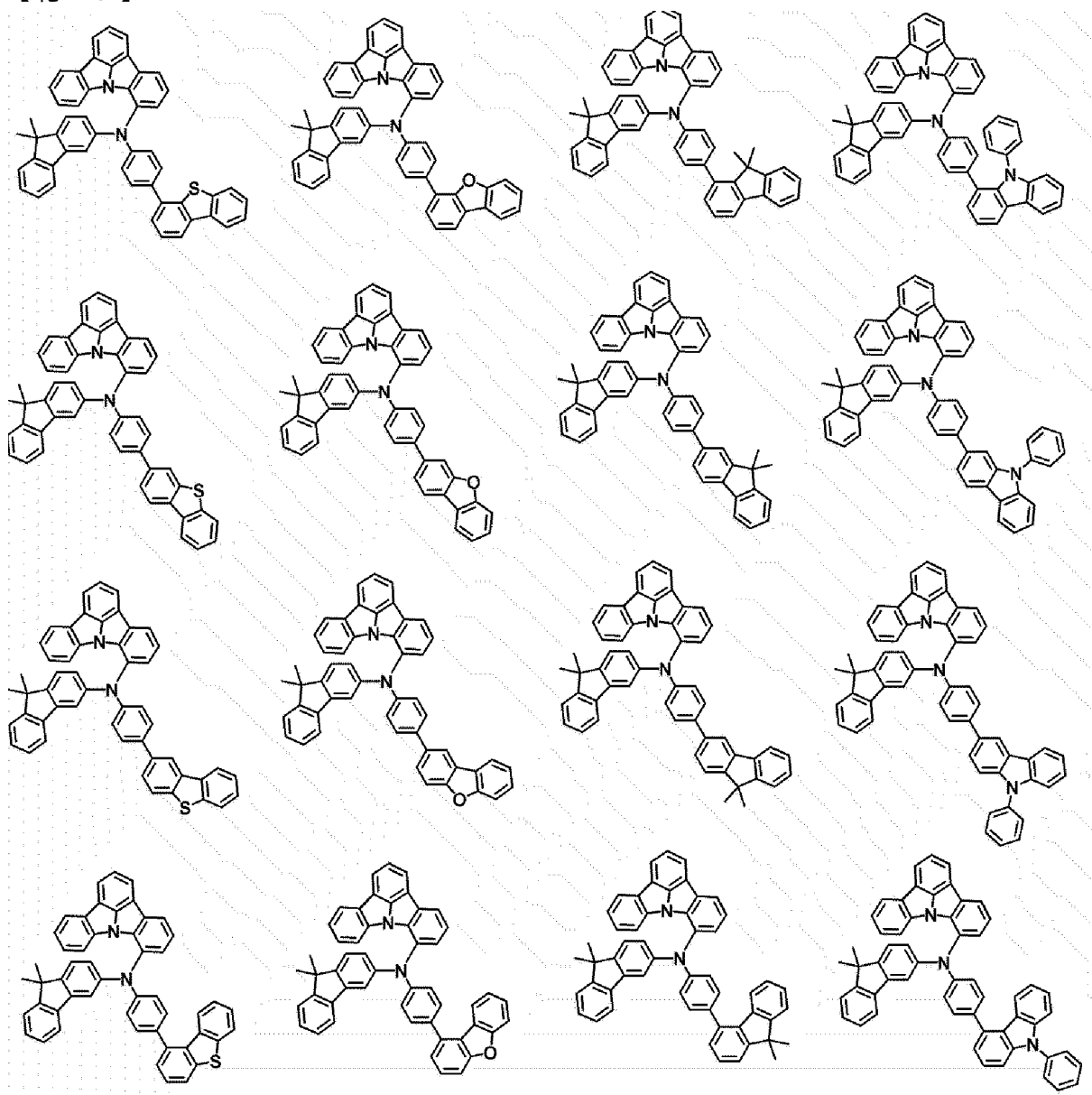
【化 27】



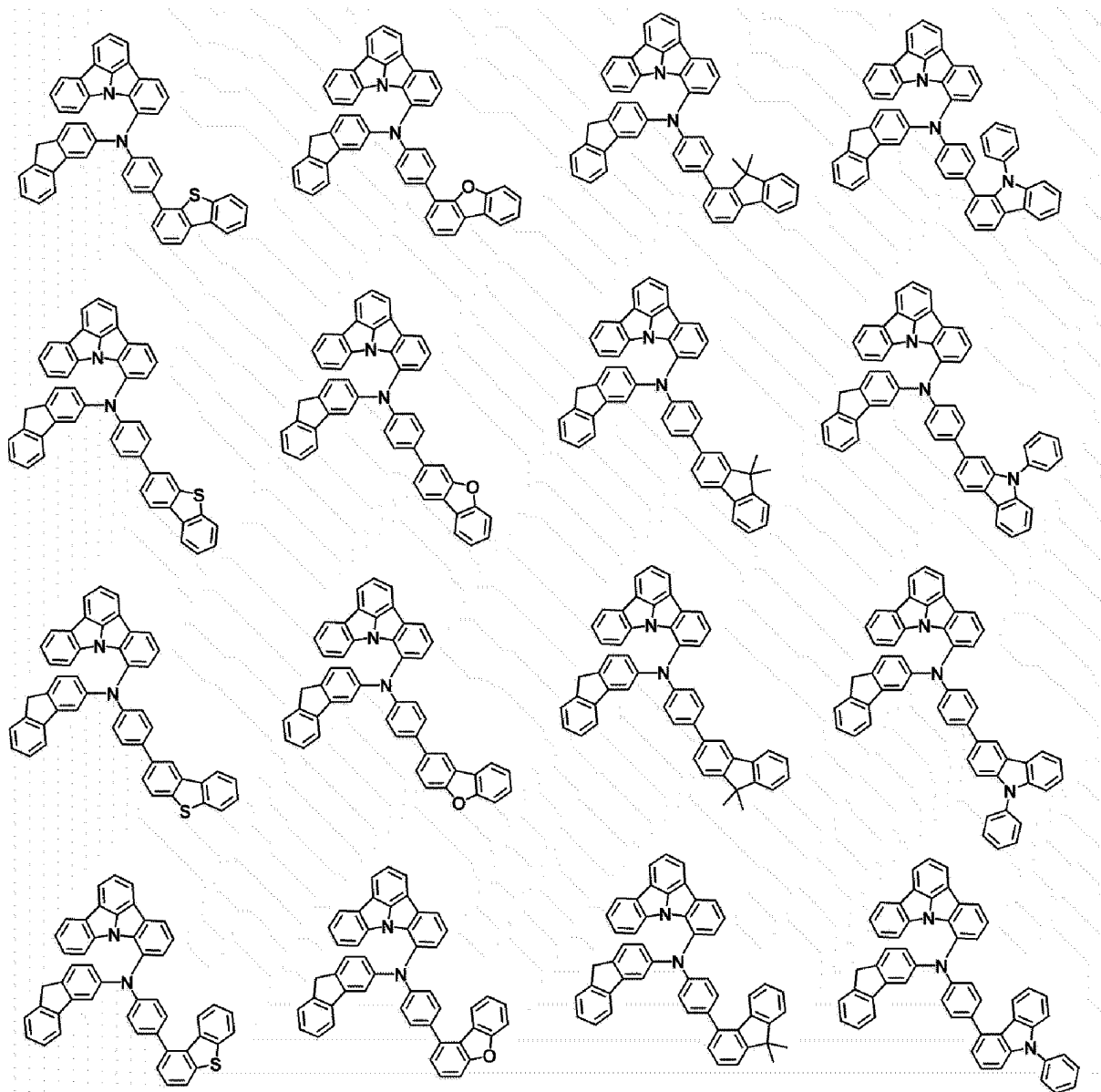
【化 28】



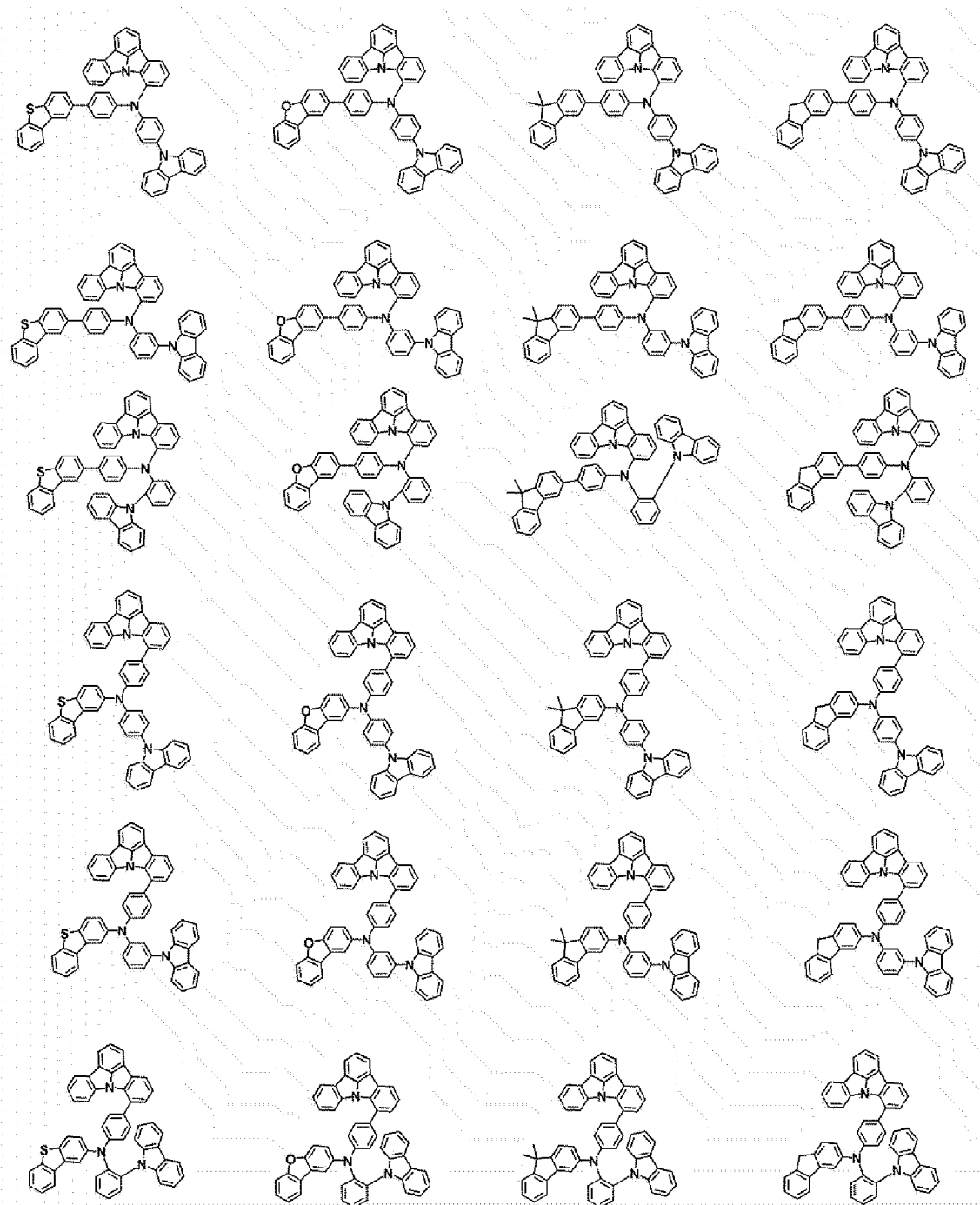
【化 2 9】



【化 3 0】



【化 3 1】

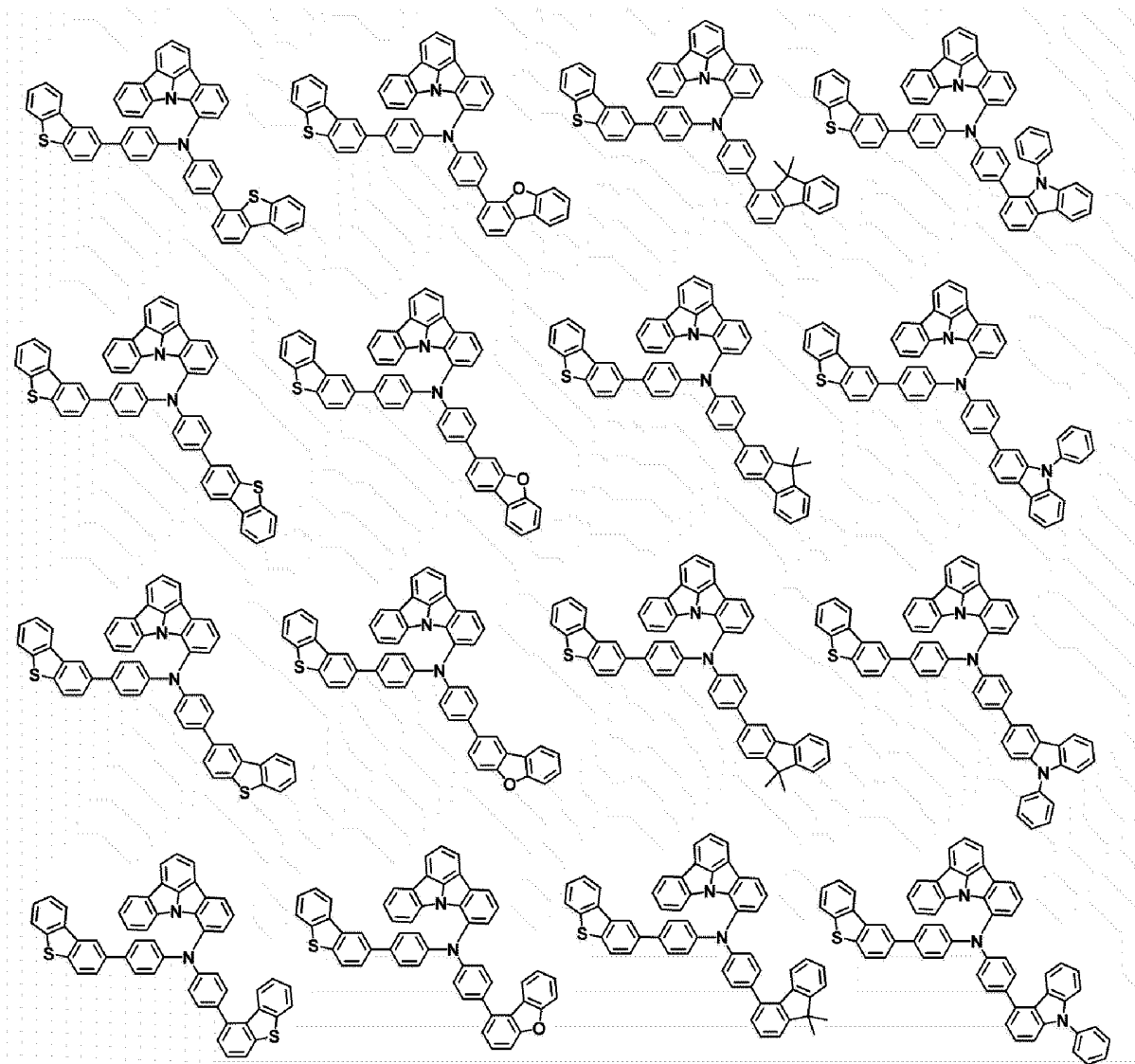


10

20

30

【化 3 2】

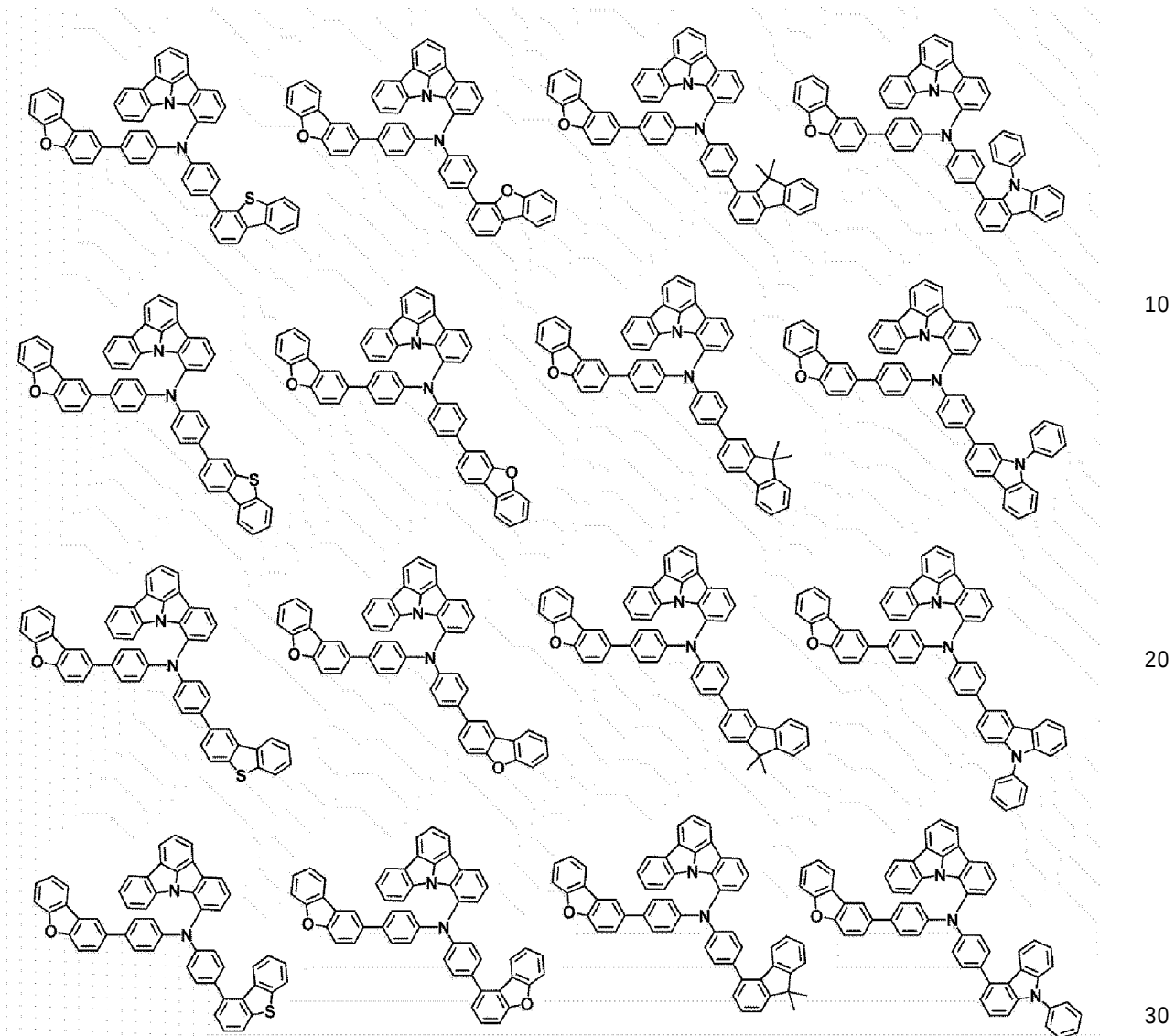


10

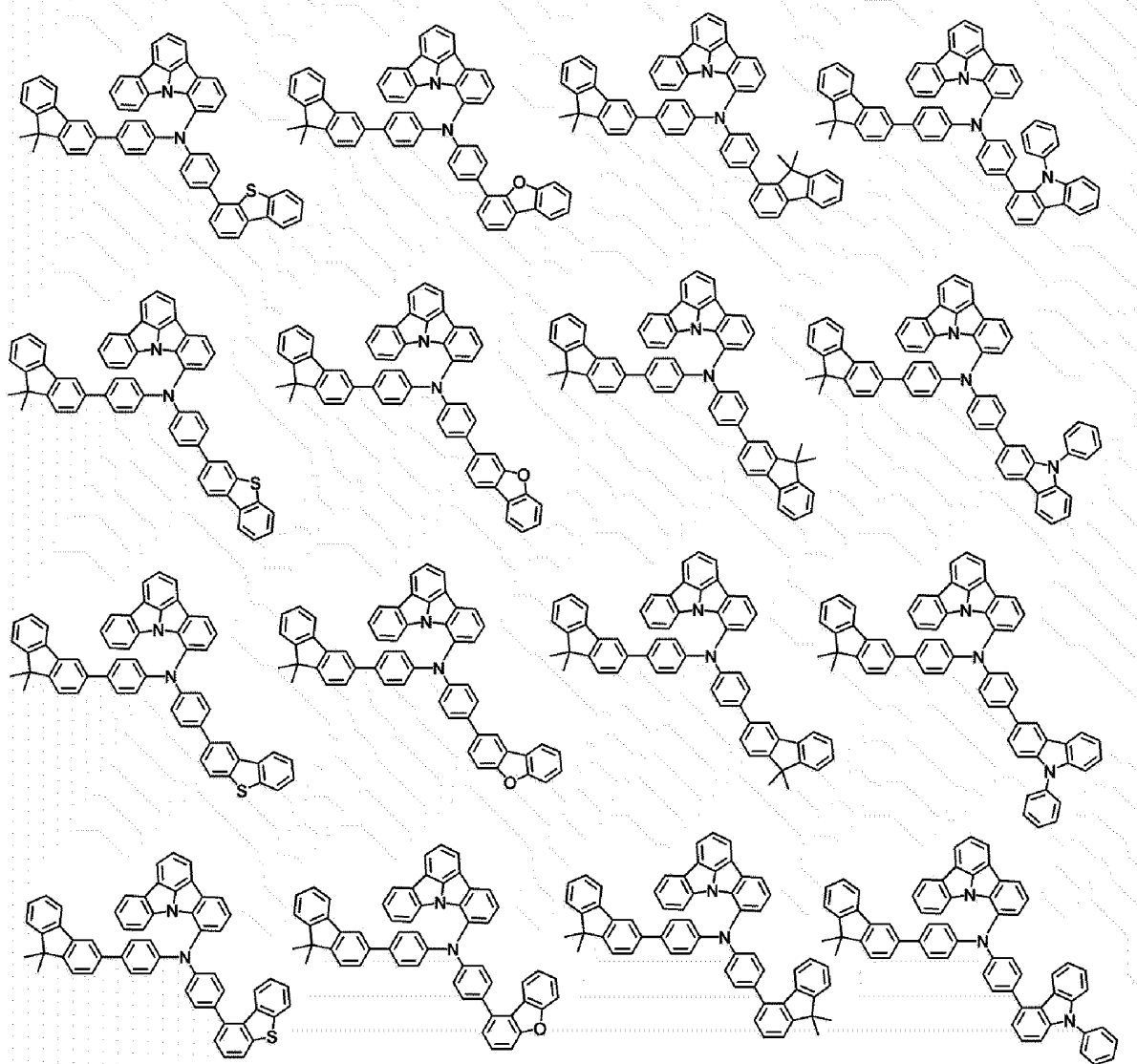
20

30

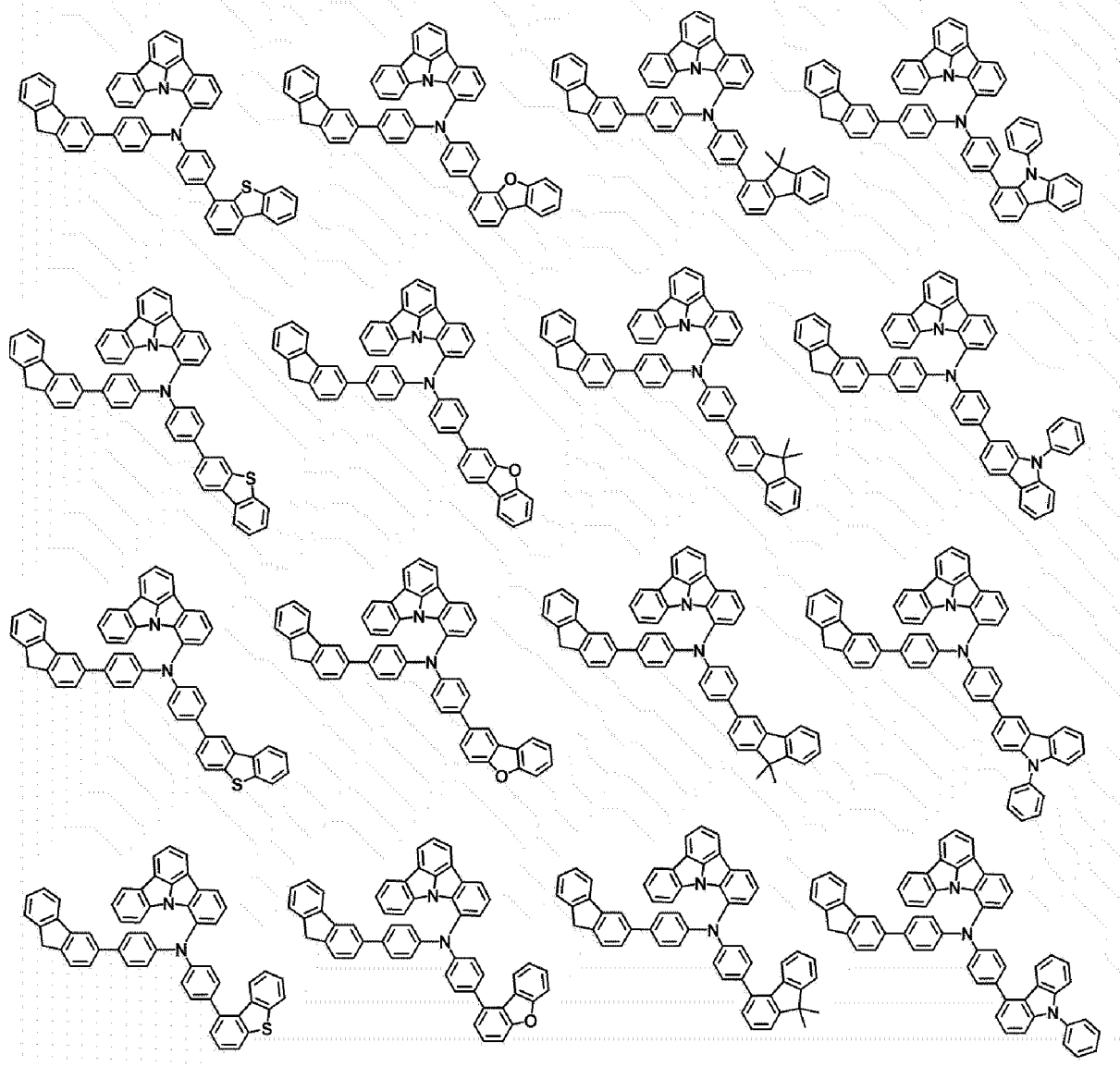
【化 3 3】



【化 3 4】



【化 3 5】

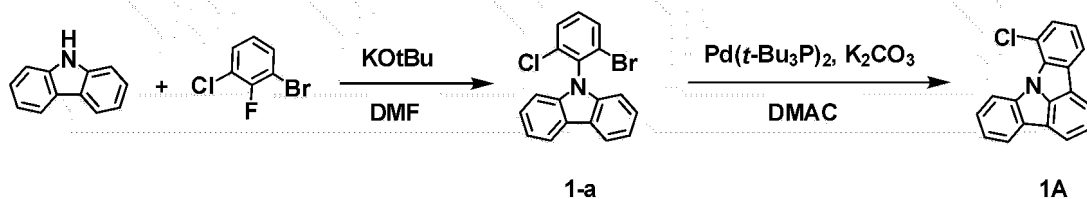


【 0 0 4 6 】

本明細書の一実施態様に係る化合物は、後述する製造方法で製造される。

〔反応式 1〕

【化 3 6】



【 0 0 4 7 】

1) 化学式 1 - a の製造

9H - カルバゾール 100.00g (1.0eq)、KOtBu 100.74g (1.5eq) を DMF (ジメチルホルムアミド、Dimethylformamide) 1L に入れて、加熱し攪拌した。還流開始の際、1 - ブロモ - 3 - クロロ - 2 - フルオロベンゼン 149.33g (1.2eq) を入れた。5 時間後に反応が終了すると、反応物を水に注いで結晶を落として濾過した。濾過した固体を CHCl₃ に完全に溶かして水で洗い

10

20

30

40

50

、再度減圧して溶媒を除去し、これをカラムクロマトグラフィーを用いて精製した。化学式 1 - a を 191.22 g (収率 90%) 得た。[M + 2H] = 356

【0048】

2) 化学式 1 A の製造

化学式 1 - a 191.22 g (1.0 eq) に、Pd (t - Bu₃P)₂ 1.19 g (0.005 eq)、K₂CO₃ 129.74 g (2.00 eq) をジメチルアセトアミド (Dimethylacetamide) 1 L に入れて、還流し攪拌した。3 時間後、反応物を水に注いで結晶を落として濾過した。濾過した固体をエチルアセテートに完全に溶かしてから水で洗い、生成物の溶けている溶液を減圧濃縮し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製した。化学式 1 A を 107.15 g (収率 83%) 得た。[M] = 275

10

【0049】

また、本明細書は、前述した化合物を含む有機電界発光素子を提供する。

【0050】

本出願の一実施態様において、第 1 電極と、前記第 1 電極に対向して備えられた第 2 電極と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に備えられた 1 層以上の有機物層とを含む有機電界発光素子であって、前記有機物層のうちの 1 層以上は、前記ヘテロ環化合物を含むものである有機電界発光素子を提供する。

【0051】

本明細書において、ある部材が他の部材「上に」位置しているとする時、これは、ある部材が他の部材に接している場合のみならず、2 つの部材の間にさらに他の部材が存在する場合も含む。

20

【0052】

本明細書において、ある部分がある構成要素を「含む」とする時、これは、特に反対の記載がない限り、他の構成要素を除くのではなく、他の構成要素をさらに包含できることを意味する。

【0053】

本出願の有機電界発光素子の有機物層は、単層構造からなってもよいが、2 層以上の有機物層が積層された多層構造からなってもよい。例えば、本発明の有機電界発光素子の代表例として、有機電界発光素子は、有機物層として、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層などを含む構造を有することができる。しかし、有機電界発光素子の構造はこれに限定されず、より少数の有機層を含んでもよい。

30

【0054】

本出願の一実施態様において、前記有機物層の厚さは、1 ~ 1000 である。

【0055】

本出願の一実施態様において、前記有機物層は、発光層を含み、前記発光層は、前記ヘテロ環化合物を含む。

【0056】

本出願の一実施態様において、前記有機物層は、正孔注入層または正孔輸送層を含み、前記正孔注入層または正孔輸送層は、前記ヘテロ環化合物を含む。

40

【0057】

本出願の一実施態様において、前記有機物層は、電子輸送層または電子注入層を含み、前記電子輸送層または電子注入層は、前記ヘテロ環化合物を含む。

【0058】

本出願の一実施態様において、前記有機物層は、電子阻止層または正孔阻止層を含み、前記電子阻止層または正孔阻止層は、前記ヘテロ環化合物を含む。

【0059】

本出願の一実施態様において、前記有機物層は、電子阻止層を含み、前記電子阻止層は、前記ヘテロ環化合物を含む。

【0060】

50

本出願の一実施態様において、前記有機電界発光素子は、第1電極と、前記第1電極に対向して備えられた第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に備えられた発光層と、前記発光層と前記第1電極との間、または前記発光層と前記第2電極との間に備えられた2層以上の有機物層とを含み、前記2層以上の有機物層のうちの少なくとも1つは、前記ヘテロ環化合物を含む。

【0061】

本出願の一実施態様において、前記2層以上の有機物層は、電子輸送層、電子注入層、電子輸送および電子注入を同時に行う層、並びに正孔阻止層からなる群より2以上が選択されてもよい。

【0062】

10

本出願の一実施態様において、前記有機物層は、2層以上の電子輸送層を含み、前記2層以上の電子輸送層のうちの少なくとも1つは、前記ヘテロ環化合物を含む。具体的には、本明細書の一実施態様において、前記ヘテロ環化合物は、前記2層以上の電子輸送層のうちの1層に含まれてもよいし、それぞれの2層以上の電子輸送層に含まれてもよい。

【0063】

また、本出願の一実施態様において、前記ヘテロ環化合物が前記それぞれの2層以上の電子輸送層に含まれる場合、前記ヘテロ環化合物を除いた他の材料は、互いに同一でも異なってもよい。

【0064】

本出願の一実施態様において、前記有機物層は、前記ヘテロ環化合物を含む有機物層のほか、アリーールアミノ基、カルバゾリル基、またはベンゾカルバゾリル基を含む化合物を含む正孔注入層または正孔輸送層をさらに含む。

20

【0065】

もう一つの実施態様において、有機電界発光素子は、基板上に、陽極、1層以上の有機物層、および陰極が順次に積層された構造(normal type)の有機電界発光素子であってもよい。

【0066】

もう一つの実施態様において、有機電界発光素子は、基板上に、陰極、1層以上の有機物層、および陽極が順次に積層された逆方向構造(inverted type)の有機電界発光素子であってもよい。

30

【0067】

例えば、本出願の一実施態様に係る有機電界発光素子の構造は、図1および2に例示されている。

【0068】

図1は、基板1、陽極2、発光層3、陰極4が順次に積層された有機電界発光素子の構造が例示されている。この構造において、前記ヘテロ環化合物は、前記発光層3に含まれてもよい。

【0069】

図2は、基板1、陽極2、正孔注入層5、正孔輸送層6、発光層3、電子輸送層7、および陰極4が順次に積層された有機電界発光素子の構造が例示されている。この構造において、前記ヘテロ環化合物は、前記正孔注入層5、正孔輸送層6、発光層3、および電子輸送層7のうちの1層以上に含まれてもよい。

40

【0070】

この構造において、前記ヘテロ環化合物は、前記正孔注入層、正孔輸送層、発光層、および電子輸送層のうちの1層以上に含まれてもよい。

【0071】

本出願の有機電界発光素子は、有機物層のうちの1層以上が本出願のヘテロ環化合物、すなわち前記ヘテロ環化合物を含むことを除けば、当技術分野で知られている材料および方法で製造される。

【0072】

50

前記有機電界発光素子が複数の有機物層を含む場合、前記有機物層は、同一の物質または異なる物質で形成される。

【0073】

本出願の有機電界発光素子は、有機物層のうちの1層以上が前記ヘテロ環化合物、すなわち前記化学式1で表される化合物を含むことを除けば、当技術分野で知られている材料および方法で製造される。

【0074】

例えば、本出願の有機電界発光素子は、基板上に、第1電極、有機物層、および第2電極を順次に積層させることにより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)のような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陽極を形成し、その上に正孔注入層、正孔輸送層、発光層、および電子輸送層を含む有機物層を形成した後、その上に陰極として用いられる物質を蒸着させることにより製造される。この方法以外にも、基板上に、陰極物質から有機物層、陽極物質を順に蒸着させて有機電界発光素子を作ることができる。

【0075】

また、前記化学式1のヘテロ環化合物は、有機電界発光素子の製造時、真空蒸着法のみならず、溶液塗布法によって有機物層に形成される。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、ドクターブレードイング、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。

【0076】

この方法以外にも、基板上に、陰極物質から有機物層、陽極物質を順に蒸着させて有機電界発光素子を作ることにもできる(国際特許出願公開第2003/012890号)。ただし、製造方法がこれに限定されるものではない。

【0077】

本出願の一実施態様において、前記第1電極は、陽極であり、前記第2電極は、陰極である。

【0078】

もう一つの実施態様において、前記第1電極は、陰極であり、前記第2電極は、陽極である。

【0079】

前記陽極物質としては、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の大きい物質が好ましい。本発明で用いられる陽極物質の具体例としては、バナジウム、クロム、銅、亜鉛、金のような金属、またはこれらの合金；亜鉛酸化物、インジウム酸化物、インジウムスズ酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)のような金属酸化物；ZnO:AlまたはSnO₂:Sbのような金属と酸化物との組み合わせ；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のような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。

【0080】

前記陰極物質としては、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の小さい物質であることが好ましい。陰極物質の具体例としては、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、スズおよび鉛のような金属、またはこれらの合金；LiF/AlまたはLiO₂/Alのような多層構造の物質などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

【0081】

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

10

20

30

40

50

孔を輸送する能力を有し、陽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、薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。正孔注入物質のHOMO (highest occupied molecular orbital) が陽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。正孔注入物質の具体例としては、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

【0082】

前記正孔輸送層は、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、陽極や正孔注入層から正孔輸送を受けて発光層に移しうる物質で、正孔に対する移動性の大きい物質が好適である。具体例としては、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あ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。

【0083】

前記発光物質としては、正孔輸送層と電子輸送層から正孔および電子の輸送をそれぞれ受けて結合させることにより可視光線領域の光を発しうる物質であって、蛍光や燐光に対する量子効率の良い物質が好ましい。具体例としては、8-ヒドロキシ-キノリンアルミニウム錯体 (Alq_3) ; カルバゾール系化合物 ; 二量体化スチリル (dimerized styryl) 化合物 ; $BAlq$; 10-ヒドロキシベンゾキノリン-金属化合物 ; ベンゾキサゾール、ベンズチアゾール、およびベンズイミダゾール系の化合物 ; ポリ (p-フェニレンビニレン) (PPV) 系の高分子 ; スピロ (spiro) 化合物 ; ポリフルオレン、ルブレンなどがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

20

【0084】

前記発光層は、ホスト材料およびドーパント材料を含むことができる。ホスト材料は、縮合芳香族環誘導体またはヘテロ環含有化合物などがある。具体的には、縮合芳香族環誘導体としては、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、ナフタレン誘導体、ペンタセン誘導体、フェナントレン化合物、フルオランテン化合物などがあり、ヘテロ環含有化合物としては、化合物、ジベンゾフラン誘導体、ラダー型フラン化合物、ピリミジン誘導体などがあるが、これらに限定されない。

30

【0085】

前記電子輸送物質としては、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する層で、電子輸送物質としては、陰極から電子注入をよく受けて発光層に移しうる物質であって、電子に対する移動性の大きい物質が好適である。具体例としては、8-ヒドロキシキノリンの Al 錯体 ; Alq_3 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、従来技術により使用されているような、任意の所望するカソード物質と共に使用可能である。特に、適切なカソード物質の例は、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後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あり、各場合、アルミニウム層またはシルバー層が後に続く。

40

【0086】

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、陰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、薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、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、フル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

50

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。

【0087】

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 - クレゾラート)ガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナト)(1 - ナフトラート)アルミニウム、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナト)(2 - ナフトラート)ガリウムなどがあるが、これらに限定されない。

10

【0088】

前記正孔阻止層は、正孔の陰極到達を阻止する層で、一般的に正孔注入層と同一の条件で形成される。具体的には、オキサジアゾール誘導体やトリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、BCP、アルミニウム錯体(aluminum complex)などがあるが、これらに限定されない。

【0089】

本明細書に係る有機電界発光素子は、使用される材料によって、前面発光型、後面発光型、または両面発光型であってもよい。

20

【実施例】

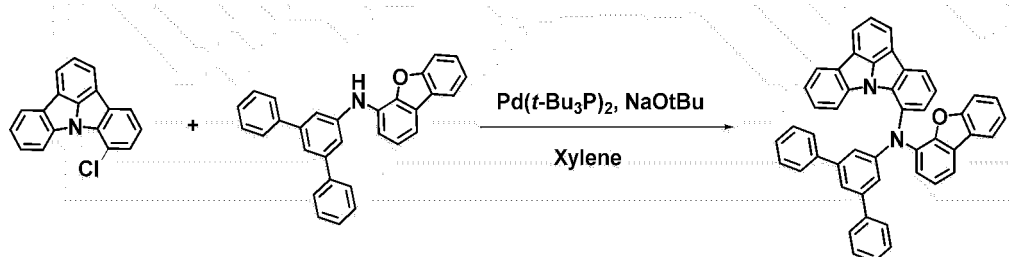
【0090】

以下、本明細書を具体的に説明するために実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本明細書に係る実施例は種々の異なる形態に変形可能であり、本出願の範囲が以下に詳述する実施例に限定されると解釈されない。本出願の実施例は、当業界における平均的な知識を有する者に本明細書をより完全に説明するために提供されるものである。

【0091】

合成例 1 . 化合物 1

【化 37】



30

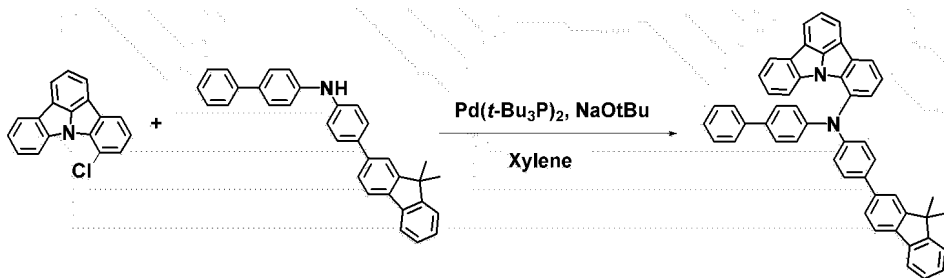
化学式 1 A 10 . 0 g (1 . 0 e q)、N - ([1 , 1 ' : 3 ' , 1 ' ' - ターフェニル] - 5 ' - イル) ジベンゾ [b , d] フラン - 4 - アミン 11 . 19 g (1 . 1 e q)、N a O t B u 6 . 98 g (2 . 0 e q)、P d (t - B u ₃ P) ₂ 0 . 09 g (0 . 005 e q) をキシレン (X y l e n e) 90 m l に溶かして、還流し攪拌した。1 時間後に反応が終了すると、減圧して溶媒を除去した。この後、C H C l ₃ に完全に溶かして水で洗い、再度減圧して溶媒を 50 % 程度除去した。再度還流状態でエチルアセートを入れて、結晶を落として冷やした後、濾過した。これをカラムクロマトグラフィーによって、化合物 1 を 20 . 56 g (収率 87 %) 得た。[M + H] = 651

40

【0092】

合成例 2 . 化合物 2

【化 3 8】

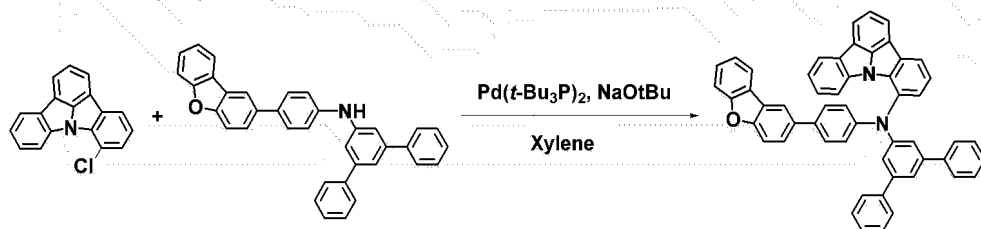


化学式 1 A 1 0 . 0 g (1 . 0 e q)、N - (4 - (9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル) フェニル) - [1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 - アミン 1 1 . 1 9 g (1 . 1 e q)、Na O t B u 6 . 9 8 g (2 . 0 e q)、Pd (t - B u ₃ P) ₂ 0 . 0 9 g (0 . 0 0 5 e q) をキシレン (X y l e n e) 9 0 m l に溶かして、還流し撹拌した。1 時間後に反応が終了すると、減圧して溶媒を除去した。この後、C H C l ₃ に完全に溶かして水で洗い、再度減圧して溶媒を 5 0 % 程度除去した。再度還流状態でエチルアセテートを入れて、結晶を落として冷やした後、濾過した。これをカラムクロマトグラフィーによって、化合物 2 を 2 0 . 1 6 g (収率 8 2 %) 得た。[M + H] = 6 7 7

【 0 0 9 3 】

合成例 3 . 化合物 3

【化 3 9】

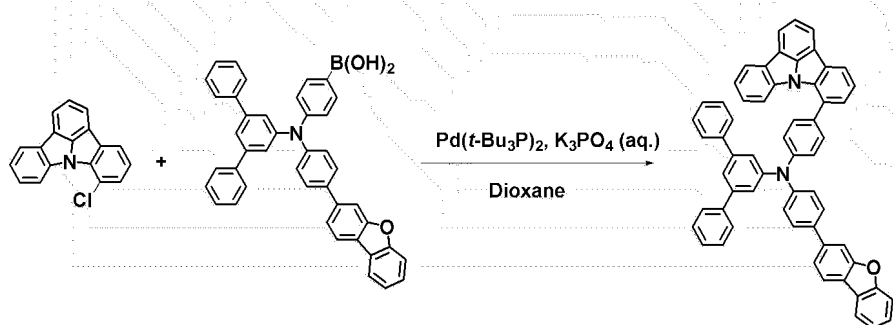


化学式 1 A 1 0 . 0 g (1 . 0 e q)、N - (4 - (ジベンゾ [b , d] フラン - 2 - イル) フェニル) - [1 , 1 ' : 3 ' , 1 ' ' - ターフェニル] - 5 ' - アミン 1 1 . 1 9 g (1 . 1 e q)、Na O t B u 6 . 9 8 g (2 . 0 e q)、Pd (t - B u ₃ P) ₂ 0 . 0 9 g (0 . 0 0 5 e q) をキシレン (X y l e n e) 9 0 m l に溶かして、還流し撹拌した。1 時間後に反応が終了すると、減圧して溶媒を除去した。この後、C H C l ₃ に完全に溶かして水で洗い、再度減圧して溶媒を 5 0 % 程度除去した。再度還流状態でエチルアセテートを入れて、結晶を落として冷やした後、濾過した。これをカラムクロマトグラフィーによって、化合物 3 を 2 2 . 7 0 g (収率 8 6 %) 得た。[M] = 7 2 6

【 0 0 9 4 】

合成例 4 . 化合物 4

【化 4 0】



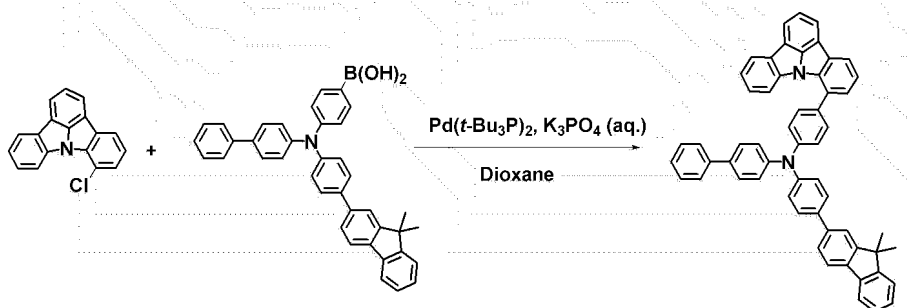
化学式 1 A 1 0 . 0 g (1 . 0 e q)、(4 - ([1 , 1 ' : 3 ' , 1 ' ' - ターフェニル] - 5 ' - イル (4 - (ジベンゾ [b , d] フラン - 3 - イル) フェニル) アミノ) フェニル) ボロン酸 2 4 . 2 8 g (1 . 1 e q)、水 4 0 m l に溶かした K ₃ P O ₄ 1 5 .

43 g (2.0 eq)、 $\text{Pd}(\text{t-Bu}_3\text{P})_2$ 0.09 g (0.005 eq) をジオキサン 90 ml に溶かして、還流し攪拌した。1 時間後に反応が終了すると、減圧して溶媒を除去した。この後、 CHCl_3 に完全に溶かして水で洗い、再度減圧して溶媒を 50 % 程度除去した。再度還流状態でエチルアセートを入れて、結晶を落として冷やした後、濾過した。これをカラムクロマトグラフィーによって、化合物 4 を 25.08 g (収率 86 %) 得た。[M + H] = 803

【0095】

合成例 5 . 化合物 5

【化 4 1】



10

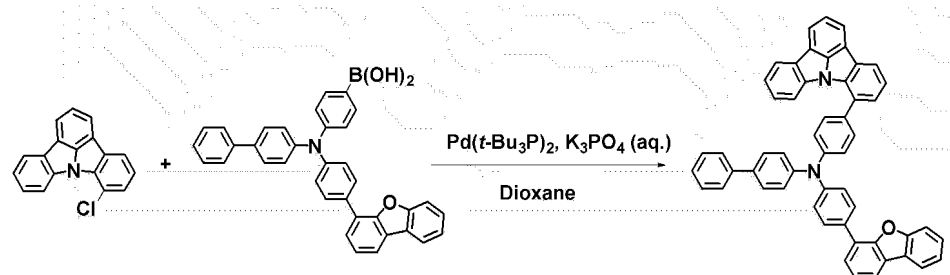
化学式 1 A 10.0 g (1.0 eq)、(4 - ([1, 1' - ビフェニル] - 4 - イル (4 - (9, 9 - ジメチル - 9H - フルオレン - 2 - イル) フェニル) アミノ) フェニル) ボロン酸 8.39 g (1.1 eq)、水 40 ml に溶かした K_3PO_4 15.43 g (2.0 eq)、 $\text{Pd}(\text{t-Bu}_3\text{P})_2$ 0.09 g (0.005 eq) をジオキサン 90 ml に溶かして、還流し攪拌した。1 時間後に反応が終了すると、減圧して溶媒を除去した。この後、 CHCl_3 に完全に溶かして水で洗い、再度減圧して溶媒を 50 % 程度除去した。再度還流状態でエチルアセートを入れて、結晶を落として冷やした後、濾過した。これをカラムクロマトグラフィーによって、化合物 5 を 22.70 g (収率 83 %) 得た。[M + H] = 753

20

【0096】

合成例 6 . 化合物 6

【化 4 2】



30

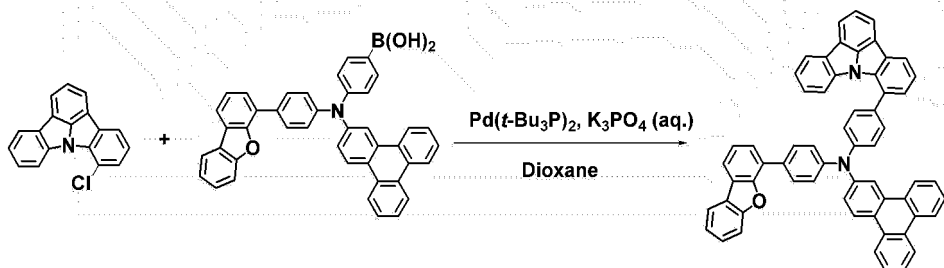
化学式 1 A 10.0 g (1.0 eq)、(4 - ([1, 1' - ビフェニル] - 4 - イル (4 - (ジベンゾ [b, d] フラン - 4 - イル) フェニル) アミノ) フェニル) ボロン酸 9.89 g (1.1 eq)、水 40 ml に溶かした K_3PO_4 15.43 g (2.0 eq)、 $\text{Pd}(\text{t-Bu}_3\text{P})_2$ 0.09 g (0.005 eq) をジオキサン 90 ml に溶かして、還流し攪拌した。1 時間後に反応が終了すると、減圧して溶媒を除去した。この後、 CHCl_3 に完全に溶かして水で洗い、再度減圧して溶媒を 50 % 程度除去した。再度還流状態でエチルアセートを入れて、結晶を落として冷やした後、濾過した。これをカラムクロマトグラフィーによって、化合物 6 を 22.44 g (収率 85 %) 得た。[M + H] = 727

40

【0097】

合成例 7 . 化合物 7

【化 4 3】

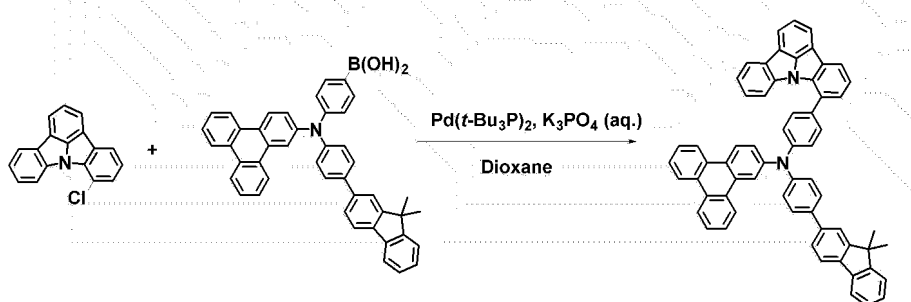


化学式 1 A 1 0 . 0 g (1 . 0 e q)、(4 - ((4 - (ジベンゾ [b , d] フラン - 4 - イル) フェニル) (トリフェニレン - 2 - イル) アミノ) フェニル) ボロン酸 6 . 1 3 g (1 . 1 e q)、水 4 0 m l に溶かした K_3PO_4 1 5 . 4 3 g (2 . 0 e q)、 $Pd(t-Bu_3P)_2$ 0 . 0 9 g (0 . 0 0 5 e q) をジオキサン 9 0 m l に溶かして、還流し攪拌した。1 時間後に反応が終了すると、減圧して溶媒を除去した。この後、 $CHCl_3$ に完全に溶かして水で洗い、再度減圧して溶媒を 5 0 % 程度除去した。再度還流状態でエチルアセートを入れて、結晶を落として冷やした後、濾過した。これをカラムクロマトグラフィーによって、化合物 7 を 2 3 . 2 7 g (収率 8 0 %) 得た。[M + H] = 8 0 1

【 0 0 9 8 】

合成例 8 . 化合物 8

【化 4 4】



化学式 1 A 1 0 . 0 g (1 . 0 e q)、(4 - ((4 - (9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル) フェニル) (トリフェニレン - 2 - イル) アミノ) フェニル) ボロン酸 2 5 . 2 4 g (1 . 1 e q)、水 4 0 m l に溶かした K_3PO_4 1 5 . 4 3 g (2 . 0 e q)、 $Pd(t-Bu_3P)_2$ 0 . 0 9 g (0 . 0 0 5 e q) をジオキサン 9 0 m l に溶かして、還流し攪拌した。1 時間後に反応が終了すると、減圧して溶媒を除去した。この後、 $CHCl_3$ に完全に溶かして水で洗い、再度減圧して溶媒を 5 0 % 程度除去した。再度還流状態でエチルアセートを入れて、結晶を落として冷やした後、濾過した。これをカラムクロマトグラフィーによって、化合物 8 を 2 4 . 3 3 g (収率 8 1 %) 得た。[M + H] = 8 2 7

【 0 0 9 9 】

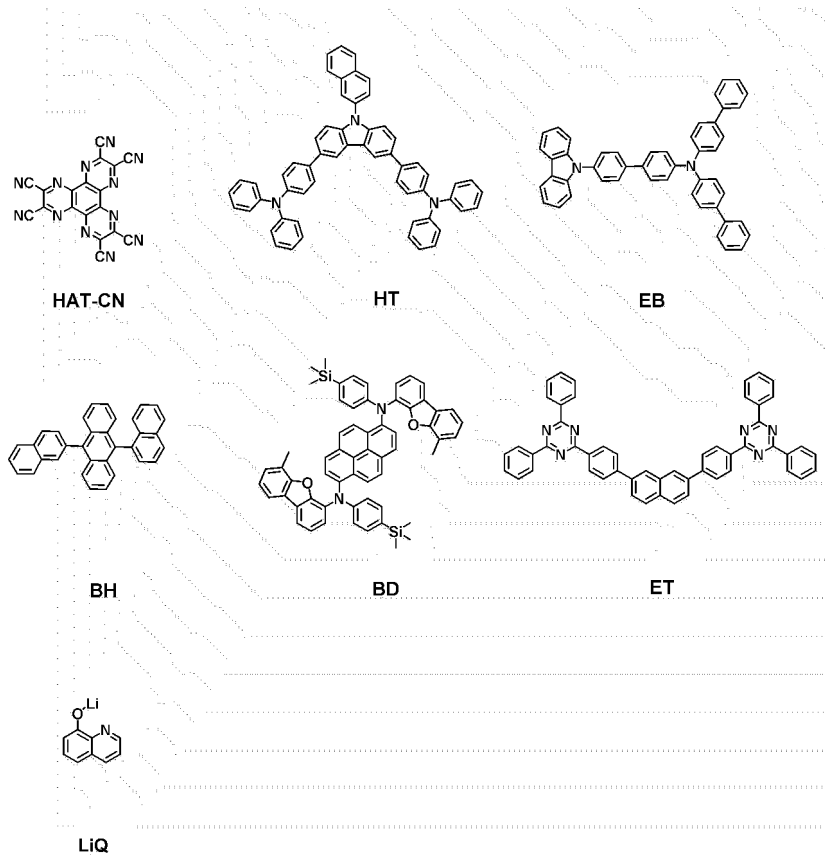
< 比較例 >

ITO (indium tin oxide) が 1 , 0 0 0 の厚さに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、蒸留水としてはミリポア社 (Millipore Co .) 製品のフィルタ (Filter) で 2 次濾過した蒸留水を使用した。ITO を 3 0 分間洗浄した後、蒸留水で 2 回繰り返し超音波洗浄を 1 0 分間進行させた。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し乾燥させた後、プラズマ洗浄機に輸送させた。また、酸素プラズマを用いて前記基板を 5 分間洗浄した後、真空蒸着機に基板を輸送させた。

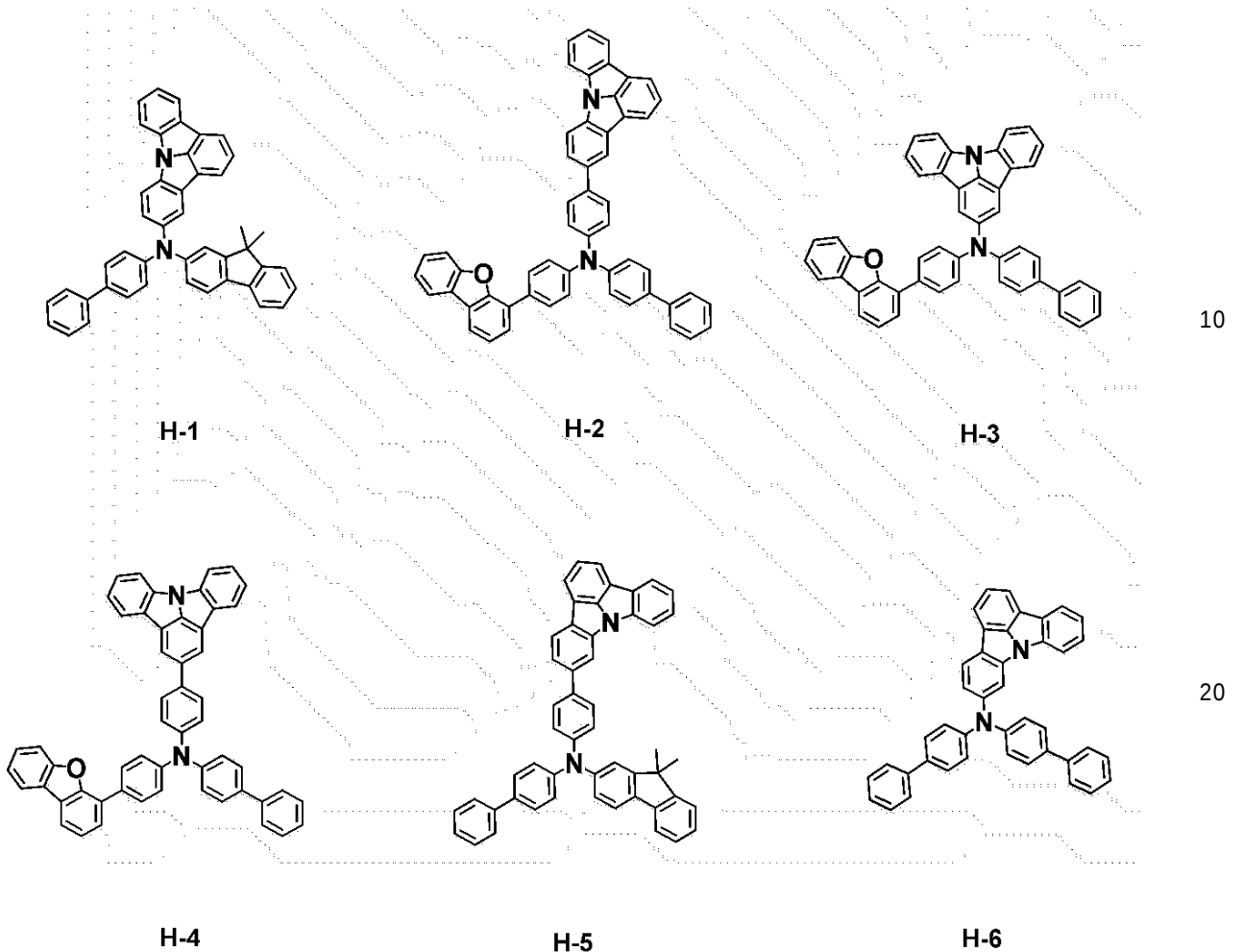
【 0 1 0 0 】

こうして用意されたITO透明電極上に、下記化学式のヘキサニトリルヘキサアザトリフェニレン(hexaazatriphenylene; HAT-CN)を150の厚さに熱真空蒸着して、正孔注入層を形成した。前記正孔注入層上に正孔を輸送する物質の下記化合物HT(1150)を真空蒸着して、正孔輸送層を形成した。次に、前記正孔輸送層上に膜厚さ150に下記化合物EBを真空蒸着して、電子阻止層を形成した。次に、前記電子阻止層上に膜厚さ30に以下のようなBHとBDを25:1の重量比で真空蒸着して、発光層を形成した。前記発光層上に前記化合物ETと前記化合物LiQ(Lithium Quinolate)を1:1の重量比で真空蒸着して、360の厚さに電子注入および輸送層を形成した。前記電子注入および輸送層上に、順次に、12の厚さにリチウムフルオライド(LiF)と2,000の厚さにアルミニウムを蒸着して、陰極を形成した。前記過程で、有機物の蒸着速度は0.4~0.7/secを維持し、陰極のリチウムフルオライドは0.3/sec、アルミニウムは2/secの蒸着速度を維持し、蒸着時の真空度は $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6}$ torrを維持して、有機電界発光素子を作製した。

【化45】



【化 4 6】



【 0 1 0 1 】

< 実験例 1 - 1 >

前記比較例において、化合物 E B の代わりに前記化合物 1 を用いたことを除けば、比較例と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【 0 1 0 2 】

< 実験例 1 - 2 >

前記比較例において、化合物 E B の代わりに前記化合物 2 を用いたことを除けば、比較例と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【 0 1 0 3 】

< 実験例 1 - 3 >

前記比較例において、化合物 E B の代わりに前記化合物 3 を用いたことを除けば、比較例と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【 0 1 0 4 】

< 実験例 1 - 4 >

前記比較例において、化合物 E B の代わりに前記化合物 4 を用いたことを除けば、比較例と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【 0 1 0 5 】

< 実験例 1 - 5 >

前記比較例において、化合物 E B の代わりに前記化合物 5 を用いたことを除けば、比較例と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【 0 1 0 6 】

< 実験例 1 - 6 >

前記比較例において、化合物 E B の代わりに前記化合物 6 を用いたことを除けば、比較

例と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【0107】

< 実験例 1 - 7 >

前記比較例において、化合物 E B の代わりに前記化合物 7 を用いたことを除けば、比較例と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【0108】

< 実験例 1 - 8 >

前記比較例において、化合物 E B の代わりに前記化合物 8 を用いたことを除けば、比較例と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【0109】

< 比較例 1 >

前記比較例において、化合物 E B の代わりに前記 H - 1 の化合物を用いたことを除けば、前記比較例と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【0110】

< 比較例 2 >

前記比較例において、化合物 E B の代わりに前記 H - 2 の化合物を用いたことを除けば、前記比較例と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【0111】

< 比較例 3 >

前記比較例において、化合物 E B の代わりに前記 H - 3 の化合物を用いたことを除けば、前記比較例と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【0112】

< 比較例 4 >

前記比較例において、化合物 E B の代わりに前記 H - 4 の化合物を用いたことを除けば、前記比較例と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【0113】

< 比較例 5 >

前記比較例において、化合物 E B の代わりに前記 H - 5 の化合物を用いたことを除けば、前記比較例と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【0114】

< 比較例 6 >

前記比較例において、化合物 E B の代わりに前記 H - 6 の化合物を用いたことを除けば、前記比較例と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【0115】

実験例 1 - 1 ~ 1 - 8 および比較例 1 ~ 6 により作製された有機電界発光素子に電流を印加した時、電圧、電流密度、輝度、色座標および寿命を測定し、その結果を下記表 1 に示した。T 95 は輝度が初期輝度 (650 n i t) から 95 % に減少するのにかかる時間を意味する。

10

20

30

【表 1】

	電子阻止層	電圧V (@10mA/cm ²)	効率cd/A (@10mA/cm ²)	発光色	T95
実験例1-1	化合物1	3.87	5.29	青色	230
実験例1-2	化合物2	3.83	5.35	青色	215
実験例1-3	化合物3	3.89	5.25	青色	210
実験例1-4	化合物4	3.85	5.35	青色	200
実験例1-5	化合物5	3.77	5.38	青色	205
実験例1-6	化合物6	3.74	5.41	青色	240
実験例1-7	化合物7	3.72	5.47	青色	230
実験例1-8	化合物8	3.72	5.45	青色	225
比較例1	H-1	4.19	4.82	青色	158
比較例2	H-2	4.13	4.91	青色	163
比較例3	H-3	4.25	4.68	青色	170
比較例4	H-4	4.22	4.73	青色	175
比較例5	H-5	4.05	5.02	青色	185
比較例6	H-6	4.10	4.95	青色	176

10

20

【0116】

前記表1に示されるように、本願発明の化合物を電子阻止層として用いて製造された有機電界発光素子の場合に、有機電界発光素子の効率、駆動電圧および/または安定性の面で優れた特性を示す。

【0117】

本願発明のコアは、比較例1～6の化合物を電子阻止層として用いて製造された有機電界発光素子より、低電圧、高効率および長寿命の特性を示す。電圧は5～10%程度低くなり、効率は10%以上高くなった。既存のインドロ[3, 2, 1-jk]カルバゾールの2番目、10番目、11番目に連結されたアミンの方向を、本発明の化合物のような立体障害の多い方向(7番目)に連結してコンジュゲーションの切れる方向に連結すると、効率上昇、電圧減少、長寿命の特性を示すもので、コアインドロ[3, 2, 1-jk]カルバゾール自体の安定性も高まることが分かった。また、コアとアミンの連結された部分が多く折れているので、熱安定性においても優れるという利点がある。

30

【符号の説明】

【0118】

- 1：基板
- 2：陽極
- 3：発光層
- 4：陰極
- 5：正孔注入層
- 6：正孔輸送層
- 7：電子輸送層

40

【図 1】

[図1]

4
3
2
1

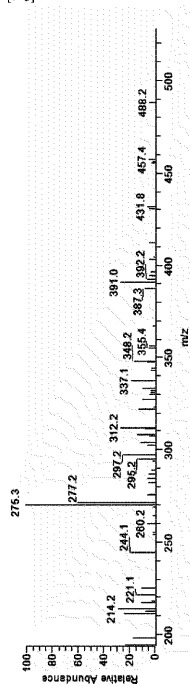
【図 2】

[図2]

4
7
3
6
5
2
1

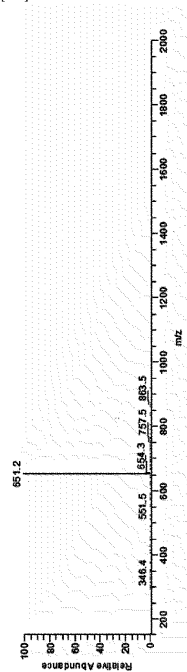
【図 3】

[図3]



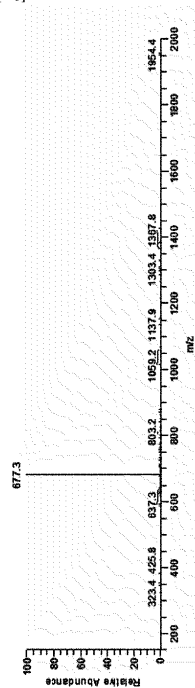
【図 4】

[図4]



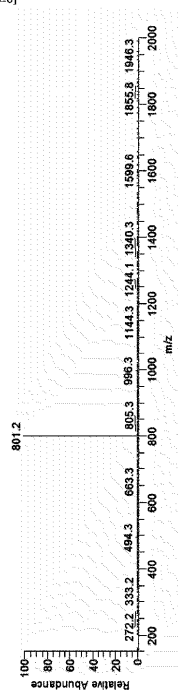
【 5 】

[5.5]



【 6 】

[5.6]



フロントページの続き

(72)発明者 パク、テ ユーン

大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポ・グ・ヨイ・デロ・１２８ エルジー・ケム・リミテッド内

(72)発明者 チョ、スンミ

大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポ・グ・ヨイ・デロ・１２８ エルジー・ケム・リミテッド内

審査官 伊佐地 公美

(56)参考文献 特開２０１３－１４７４８１（ＪＰ，Ａ）

特開２０１５－１２２３４５（ＪＰ，Ａ）

特表２０１３－５１８０６８（ＪＰ，Ａ）

特開２０１５－１２２３５６（ＪＰ，Ａ）

特開２０１５－１２２３６９（ＪＰ，Ａ）

特開２０１５－１２２３７１（ＪＰ，Ａ）

米国特許出願公開第２０１５／０３３３２７３（ＵＳ，Ａ１）

米国特許出願公開第２０１６／０２９３８５３（ＵＳ，Ａ１）

韓国公開特許第１０－２０１５－０１０２７３４（ＫＲ，Ａ）

韓国公開特許第１０－２０１５－０００４０９９（ＫＲ，Ａ）

韓国公開特許第１０－２０１４－００６５１３０（ＫＲ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

C 0 7 D

H 0 1 L

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