

(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2017-520905

(P2017-520905A)

(43) 公表日 平成29年7月27日 (2017.7.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 B	3K107
C07D 403/04 (2006.01)	H05B 33/14 A	4C063
C07D 403/10 (2006.01)	C07D 403/04	
C07D 409/14 (2006.01)	C07D 403/10	
C07D 401/14 (2006.01)	C07D 409/14	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-565002 (P2016-565002)	(71) 出願人	509266480
(86) (22) 出願日	平成27年5月8日 (2015.5.8)		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28年10月27日 (2016.10.27)		ク・マテリアルズ・コリア・リミテッド
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/004640		大韓民国 331-980 チュンチョン
(87) 国際公開番号	W02015/170930		ナムード チョナンシー ソブクーク 3
(87) 国際公開日	平成27年11月12日 (2015.11.12)		コンダン 1-ロ 56
(31) 優先権主張番号	10-2014-0055106	(74) 代理人	110000589
(32) 優先日	平成26年5月8日 (2014.5.8)		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	チーシク・キム
(31) 優先権主張番号	10-2015-0063687		大韓民国 445-170 キョンギード
(32) 優先日	平成27年5月7日 (2015.5.7)		18449 ファソンシー サムスン・
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		1-ロ・5-ジル 20

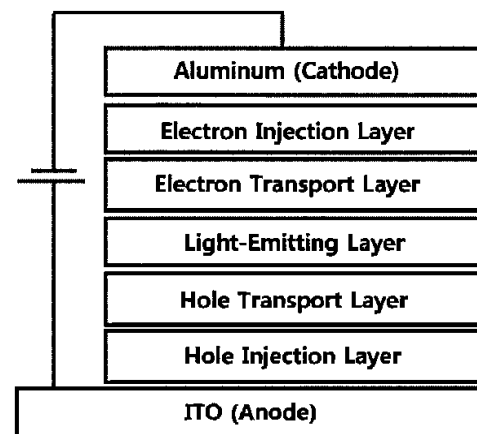
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子輸送材料及びそれを含む有機電界発光デバイス

(57) 【要約】

本発明は、特定の構造を有する化合物を含む電子輸送材料を含む有機電界発光デバイスに関する。本発明の電子輸送材料を含む有機電界発光デバイスは、低い駆動電圧、高い発光効率、優れた寿命特性、及び青色光を効率的に発するための優れた色座標を提供する。

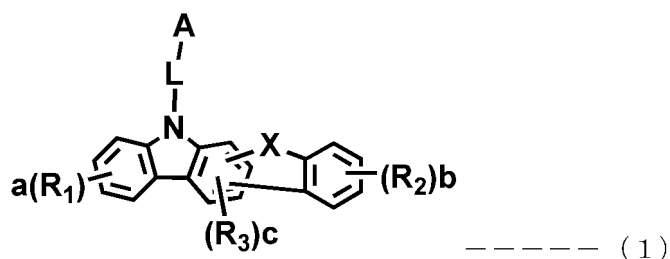
【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式 1 によって表される化合物を含む電子輸送材料であって、
【化 1】



10

式中、

A は、置換もしくは非置換の 5～30 員ヘテロアリールを表し、

L は、単結合、置換もしくは非置換の (C6-C30) アリーレン、または置換もしくは非置換の 5～30 員ヘテロアリーレンを表し、

X は、CR₁₁R₁₂を表し、

R₁ 及び R₂ は、各々独立して、水素、重水素、ハロゲン、シアノ、置換もしくは非置換の (C1-C30) アルキル、置換もしくは非置換の (C6-C30) アリール、置換もしくは非置換の 5～30 員ヘテロアリール、置換もしくは非置換の (C6-C30) アリール (C1-C30) アルキル、置換もしくは非置換の (C3-C30) シクロアルキル、置換もしくは非置換の (C1-C30) アルコキシ、置換もしくは非置換の (C1-C30) アルキルシリル、置換もしくは非置換の (C6-C30) アリールシリル、置換もしくは非置換の (C6-C30) アリール (C1-C30) アルキルシリル、置換もしくは非置換の (C1-C30) アルキルアミノ、置換もしくは非置換の (C6-C30) アリールアミノ、または置換もしくは非置換の (C1-C30) アルキル (C6-C30) アリールアミノを表すか、あるいは隣接する置換基 (複数可) に連結して、窒素、酸素、及び硫黄から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子で炭素原子 (複数可) が置換され得る、単環式もしくは多環式の (C3-C30) 脂環式環もしくは芳香族環を形成し、

20

R₃ は、水素、重水素、ハロゲン、シアノ、置換もしくは非置換の (C1-C30) アルキル、置換もしくは非置換の (C6-C30) アリール、または置換もしくは非置換の 5～30 員ヘテロアリールを表すか、あるいは隣接する置換基 (複数可) に連結して、窒素、酸素、及び硫黄から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子で炭素原子 (複数可) が置換され得る、単環式もしくは多環式の (C3-C30) 脂環式環もしくは芳香族環を形成し、

30

R₁₁ 及び R₁₂ は、各々独立して、置換もしくは非置換の (C1-C30) アルキル、置換もしくは非置換の (C6-C30) アリール、または置換もしくは非置換の 5～30 員ヘテロアリールを表すか、あるいは互いに連結して、窒素、酸素、及び硫黄から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子で炭素原子 (複数可) が置換され得る、単環式もしくは多環式の (C3-C30) 脂環式環もしくは芳香族環を形成し、

40

a 及び b は、各々独立して、1～4 の整数を表し、a または b が 2 以上の整数である場合、R₁ の各々及び R₂ の各々は同じかまたは異なり得、

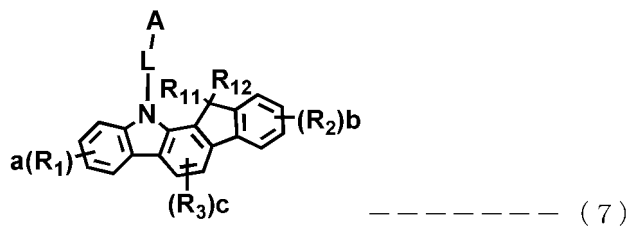
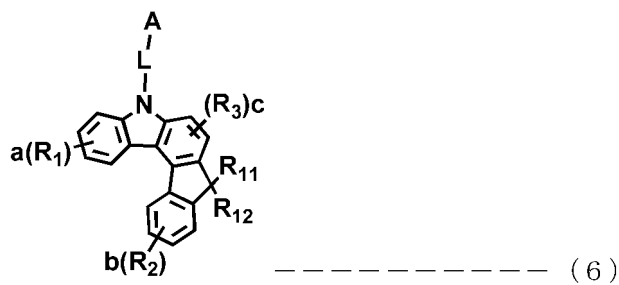
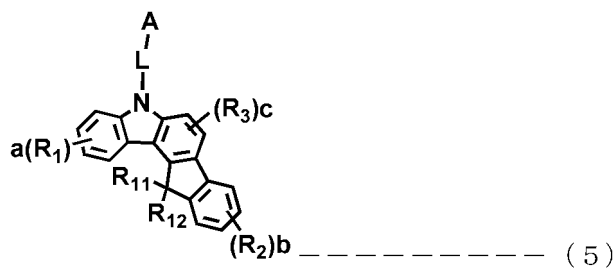
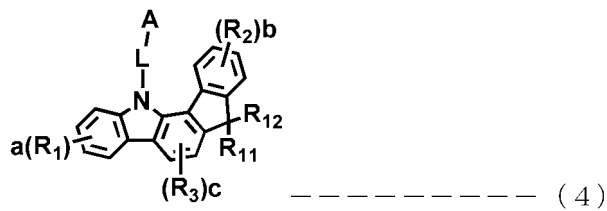
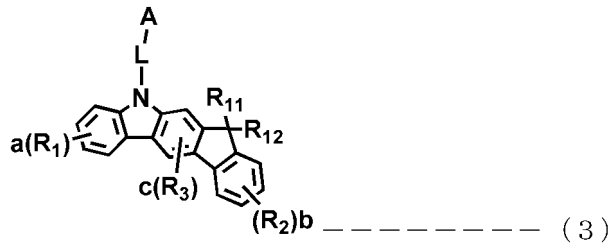
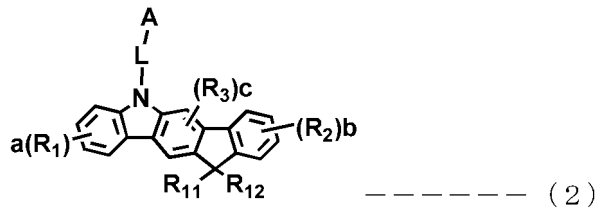
c は 1～2 の整数を表し、c が 2 である場合、R₃ の各々は同じかまたは異なり得、

前記ヘテロアリール (エン) は、B、N、O、S、P (=O)、Si、及び P から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子を含有する、電子輸送材料。

【請求項 2】

式 1 が以下の式 2～7 のうちの 1 つによって表され、

【化 2】



式中、A、L、 $R_1 \sim R_3$ 、 R_{11} 、 R_{12} 、a、b、及びcが請求項1で定義された通りである、請求項1に記載の電子輸送材料。

【請求項3】

A、L、 $R_1 \sim R_3$ 、 R_{11} 、及び R_{12} 内の前記置換アルキル、前記置換アルコキシ、前記置換シクロアルキル、前記置換アリール（エン）、前記置換ヘテロアリール（エン）、前記置換アルキルシリル、前記置換アリールシリル、前記置換アリールアルキルシリル、前記置換アリールアミノ、前記置換アルキルアミノ、前記置換アルキルアリールアミ

10

20

30

40

50

ノ、及び前記置換アリールアルキルの置換基が、各々独立して、重水素、ハロゲン、シアノ、カルボキシル、ニトロ、ヒドロキシル、(C1-C30)アルキル、ハロ(C1-C30)アルキル、(C2-C30)アルケニル、(C2-C30)アルキニル、(C1-C30)アルコキシ、(C1-C30)アルキルチオ、(C3-C30)シクロアルキル、(C3-C30)シクロアルケニル、3～7員ヘテロシクロアルキル、(C6-C30)アリールオキシ、(C6-C30)アリールチオ、非置換もしくは(C6-C30)アリールで置換された3～30員ヘテロアリール、(C6-C30)アリール、3～30員ヘテロアリールで置換された(C6-C30)アリール、トリ(C1-C30)アルキルシリルで置換された(C6-C30)アリール、トリ(C6-C30)アリールシリルで置換された(C6-C30)アリール、トリ(C1-C30)アルキルシリル、トリ(C6-C30)アリールシリル、ジ(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールシリル、(C1-C30)アルキルジ(C6-C30)アリールシリル、アミノ、モノもしくはジ(C1-C30)アルキルアミノ、モノもしくはジ(C6-C30)アリールアミノ、(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールアミノ、(C1-C30)アルキルカルボニル、(C1-C30)アルコキシカルボニル、(C6-C30)アリールカルボニル、ジ(C6-C30)アリールボロニル、ジ(C1-C30)アルキルボロニル、(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールボロニル、(C6-C30)アリール(C1-C30)アルキル、及び(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールからなる群から選択される少なくとも1つである、請求項1に記載の電子輸送材料。

10

【請求項4】

20

Aは、置換もしくは非置換の5～20員ヘテロアリールを表し、

Lは、単結合、置換もしくは非置換の(C6-C20)アリーレン、または置換もしくは非置換の5～20員ヘテロアリーレンを表し、

Xは、 $CR_{11}R_{12}$ を表し、

R_1 及び R_2 は、各々独立して、水素、置換もしくは非置換の(C6-C20)アリール、または置換もしくは非置換の5～20員ヘテロアリールを表し、

R_3 は水素を表し、

R_{11} 及び R_{12} は、各々独立して、置換もしくは非置換の(C1-C6)アルキル、または置換もしくは非置換の(C6-C20)アリールを表すか、あるいは互いに連結して、単環式もしくは多環式の(C5-C20)脂環式環もしくは芳香族環を形成し、

30

a及びbは、各々独立して1～2の整数を表し、

cは1を表す、請求項1に記載の電子輸送材料。

【請求項5】

Aは、非置換の5～20員ヘテロアリール、非置換もしくは(C6-C20)アリールで置換された5～20員ヘテロアリールで置換された5～20員ヘテロアリール、(C6-C20)アリールで置換された5～20員ヘテロアリール、5～20員ヘテロアリールで置換された(C6-C20)アリールで置換された5～20員ヘテロアリール、トリ(C1-C6)アルキルシリルで置換された(C6-C20)アリールで置換された5～20員ヘテロアリール、トリ(C6-C20)アリールシリルで置換された(C6-C20)アリールで置換された5～20員ヘテロアリール、または(C1-C6)アルキル(C6-C20)アリールで置換された5～20員ヘテロアリールを表し、

40

Lは、単結合、非置換の(C6-C20)アリーレン、または非置換の5～20員ヘテロアリーレンを表し、

Xは、 $CR_{11}R_{12}$ を表し、

R_1 及び R_2 は、各々独立して、水素、非置換もしくは(C6-C12)アリールで置換された(C6-C20)アリール、または非置換もしくは(C6-C20)アリールで置換された5～20員ヘテロアリールを表し、

R_3 は水素を表し、

R_{11} 及び R_{12} は、各々独立して、非置換の(C1-C6)アルキル、または非置換の(C6-C20)アリールを表すか、あるいは互いに連結して、単環式もしくは多環式

50

の(C5-C20)脂環式環もしくは芳香族環を形成し、

a及びbは、各々独立して、1～2の整数を表し、

cは1を表す、請求項1に記載の電子輸送材料。

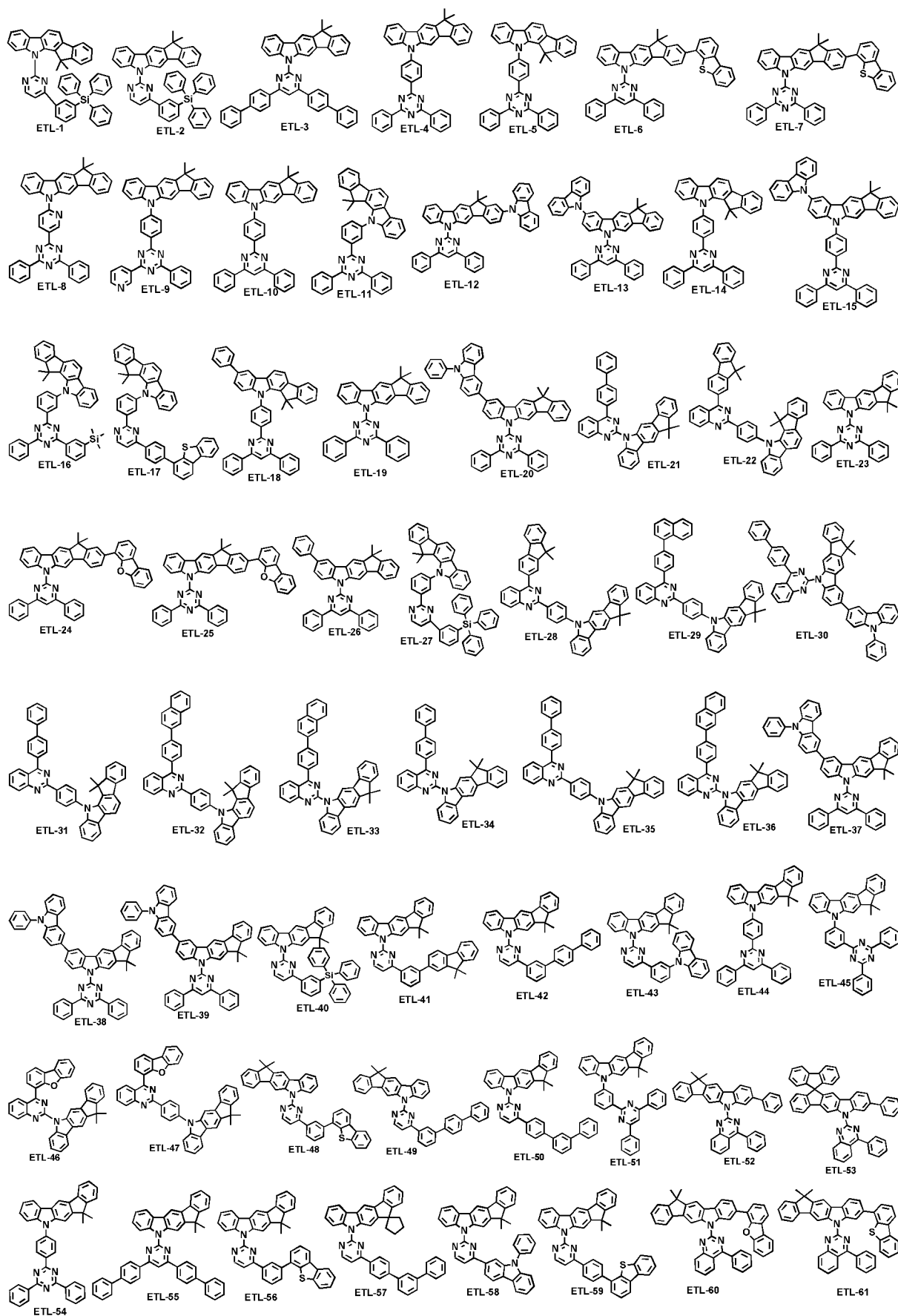
【請求項6】

Aが、置換もしくは非置換のピリジン、置換もしくは非置換のピリミジン、置換もしくは非置換のトリアジン、置換もしくは非置換のピラジン、置換もしくは非置換のキノリン、置換もしくは非置換のキナゾリン、置換もしくは非置換のキノキサリン、置換もしくは非置換のナフチリジン、または置換もしくは非置換のフェナントロリンを表す、請求項1に記載の電子輸送材料。

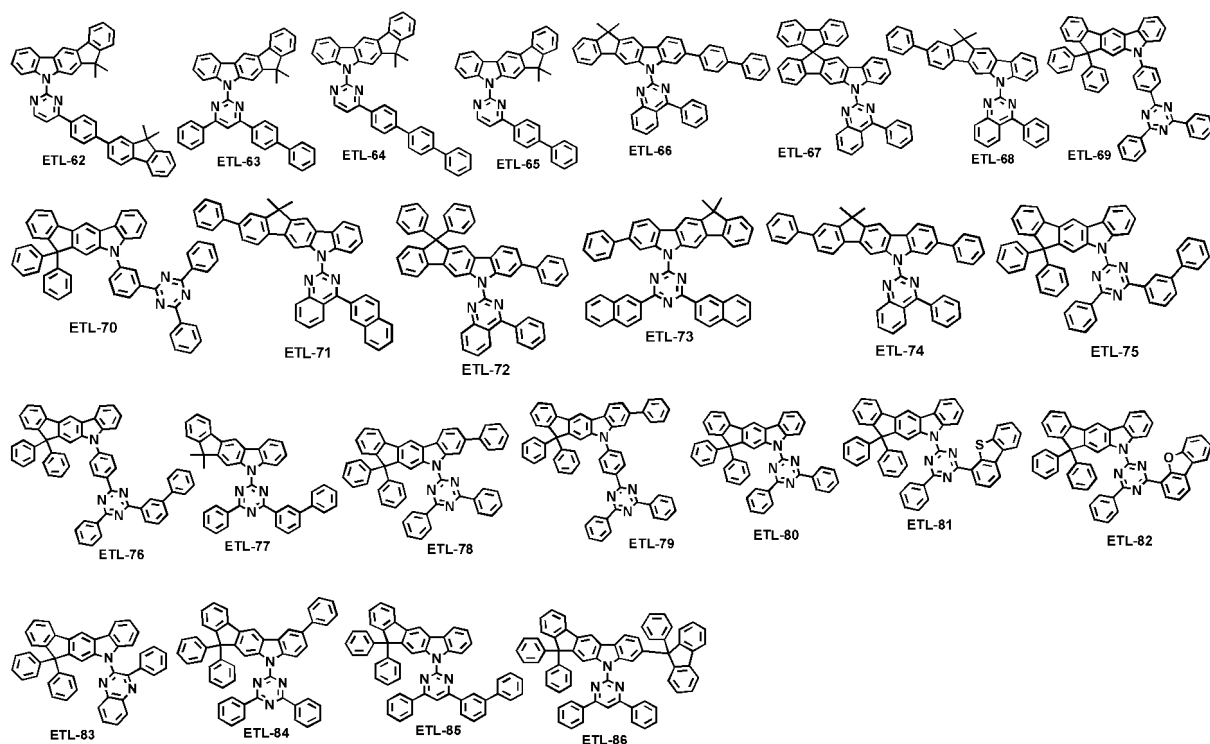
【請求項7】

式1によって表される前記化合物が、以下からなる群から選択される、請求項1に記載の電子輸送材料。

【化 3 - 1】



【化 3 - 2】



10

20

【請求項 8】

請求項 1 に記載の電子輸送材料を含む、有機電界発光デバイス。

【請求項 9】

還元ドーパントをさらに含む、請求項 8 に記載の有機電界発光デバイス。

【請求項 10】

前記還元ドーパントが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、希土類金属酸化物、希土類金属ハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、及び希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 9 に記載の有機電界発光デバイス。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改善された電子輸送能力を有する電子輸送材料及びそれを含む有機電界発光デバイスに関する。

【背景技術】

40

【0002】

電界発光 (EL) デバイスは、より広い視覚野、より高いコントラスト比、及びより速い反応時間を提供するという利点を有する自発光デバイスである。最初の有機 EL デバイスは、発光層 (Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987 を参照) を形成するための材料として少量の芳香族ジアミン分子及びアルミニウム錯体を使用することによって、Eastman Kodak によって開発された。

【0003】

有機 EL デバイスは、有機発光材料内への電荷の注入により電気エネルギーを光に変化させ、陽極、陰極、及び 2 つの電極間に形成された有機層を一般的に備える。有機 EL デバイスの有機層は、正孔注入層 (HIL)、正孔輸送層 (HTL)、電子阻止層 (EBL)

50

）、発光層（EML）（ホスト及びドーパント材料を含有する）、電子緩衝層、正孔阻止層（HBL）、電子輸送層（ETL）、電子注入層（EIL）などから構成され得、有機層内に使用される材料は、機能に応じて、正孔注入材料、正孔輸送材料、電子阻止材料、発光材料、電子緩衝材料、正孔阻止材料、電子輸送材料、電子注入材料などに分類され得る。有機ELデバイス内では、陽極からの正孔及び陰極からの電子が、電圧によって発光層内に注入され、高いエネルギーを有する励起子が、正孔と電子との再結合によって生成される。このエネルギーによって有機発光化合物は励起状態に移り、有機発光化合物が励起状態から基底状態に戻るとエネルギーから光を発する。

【0004】

有機ELデバイス内の発光効率を決定する最も重要な要素は、発光材料である。発光材料は、以下の特徴：高い量子効率、電子及び正孔の高い移動度、形成された発光材料層の均一性及び安定性を有する必要がある。発光材料は、発光色により青色、緑色、及び赤色発光材料に分類され、黄色または橙色発光材料をさらに含む。さらに発光材料は、機能性の面でホスト材料及びドーパント材料に分類される。近年、高い効率性及び長い動作寿命を有する有機ELデバイスの開発が急務とされている。特に、中型及び大型のOLEDパネルに必要とされるEL特質を考慮すると、従来の発光材料と比べて非常に優れた発光材料の開発は急を要する。このためにホスト材料は、好ましくは、固体状態の溶媒及びエネルギー伝達材料として、真空下で堆積するために高純度及び好適な分子量を有するべきである。さらに、ホスト材料は、熱安定性、長寿命のための高い電気化学的安定性、非晶質の薄いフィルムの容易な形成能、隣接する層との良好な接着性、及び層間で移動がないことを保証するために、高いガラス遷移温度及び熱分解温度を有する必要がある。

【0005】

一方、有機ELデバイス内で、電子輸送材料が陰極から発光層へ電子を能動的に輸送し、発光層内における正孔と電子との再結合の機会を増加させるために発光層内で再結合しない正孔の輸送を阻害する。したがって、電子親和性材料が電子輸送材料として使用される。Alq₃などの発光機能を有する有機金属錯体は、電子輸送において優れており、そのため電子輸送材料として従来使用されてきた。しかし、Alq₃は、それが他の層へ移動し、青色発光デバイスで使用されるときに色純度の低減を示す点で問題を有する。それ故に、上記の問題を有せず、高度に電子親和性であり、かつ有機ELデバイス内に電子を素早く輸送し、高い発光効率を有する有機ELデバイスを提供する、新たな電子輸送材料が必要とされている。

【0006】

韓国特許出願公開第KR2010-0130197A号は、窒素含有ヘテロ環がインデノカルバゾール骨格の窒素原子と結合する化合物を開示する。しかし、それは電子輸送材料としてこの化合物を使用する有機ELデバイスを開示していない。

【0007】

本発明者は、カルバゾールの窒素原子が電子輸送材料として窒素含有ヘテロ環と結合する、インデノカルバゾール骨格を有する特定の構造の化合物を使用するとき、有機ELデバイスの高い効率性及び長い寿命が提供されることを発見した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、高い効率性及び長い寿命を有する有機ELデバイスを生成できる電子輸送材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的は、以下の式1によって表される化合物を含む電子輸送材料によって達成することができる：

【0010】

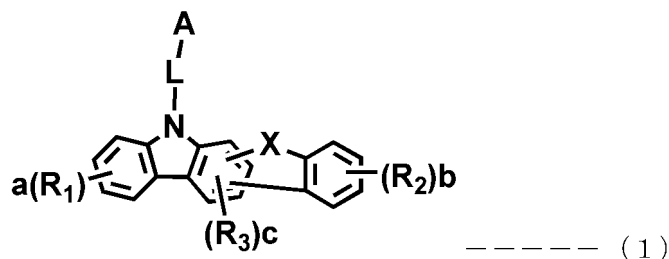
10

20

30

40

【化 1】



【0011】

10

式中、

Aは、置換もしくは非置換の5～30員ヘテロアリール基を表し、

Lは、単結合、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリーレン、または置換もしくは非置換の5～30員ヘテロアリーレンを表し、

Xは、CR₁₁R₁₂を表し、

R₁及びR₂は、各々独立して、水素、重水素、ハロゲン、シアノ、置換もしくは非置換の(C1-C30)アルキル、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリール、置換もしくは非置換の5～30員ヘテロアリール、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリール(C1-C30)アルキル、置換もしくは非置換の(C3-C30)シクロアルキル、置換もしくは非置換の(C1-C30)アルコキシ、置換もしくは非置換の(C1-C30)アルキルシリル、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリールシリル、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリール(C1-C30)アルキルシリル、置換もしくは非置換の(C1-C30)アルキルアミノ、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリールアミノ、または置換もしくは非置換の(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールアミノを表すか、あるいは隣接する置換基(複数可)に連結して、窒素、酸素、及び硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子で炭素原子(複数可)が置換され得る、単環式もしくは多環式の(C3-C30)脂環式環もしくは芳香族環を形成し、

20

R₃は、水素、重水素、ハロゲン、シアノ、置換もしくは非置換の(C1-C30)アルキル、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリール、または置換もしくは非置換の5～30員ヘテロアリールを表すか、あるいは隣接する置換基(複数可)に連結して、窒素、酸素、及び硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子で炭素原子(複数可)が置換され得る、単環式もしくは多環式の(C3-C30)脂環式環もしくは芳香族環を形成し、

30

R₁₁及びR₁₂は、各々独立して、置換もしくは非置換の(C1-C30)アルキル、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリール、または置換もしくは非置換の5～30員ヘテロアリールを表すか、あるいは互いに結合して、窒素、酸素、及び硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子で炭素原子(複数可)が置換され得る、単環式もしくは多環式の(C3-C30)脂環式環もしくは芳香族環を形成し、

a及びbは、各々独立して、1～4の整数を表し、aまたはbが2以上の整数である場合、R₁の各々及びR₂の各々は同じかまたは異なり得、

40

cは1～2の整数を表し、cが2である場合、R₃の各々は同じかまたは異なり得、

ヘテロアリール(エン)基は、B、N、O、S、P(=O)、Si、及びPから選択される少なくとも1個のヘテロ原子を含有する。

【発明の効果】

【0012】

本発明に従う電子輸送材料を使用することによって、高い効率性及び長い寿命を有する有機ELデバイスが提供され、この有機ELデバイスを使用してディスプレイデバイスまたは照明デバイスを生産することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

50

【図 1】本発明の一実施形態に従う電子輸送材料を含む電子輸送層を含む有機電界発光デバイスの概略断面図を示す。

【図 2】本発明の一実施形態に従う有機電界発光デバイスと従来の有機電界発光デバイスとの間の電流効率の比較を示す。

【図 3】本発明の一実施形態に従う有機電界発光デバイスの層間のエネルギーギャップ関係を示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以降、本発明を詳述する。しかしながら、以下の記載は本発明の説明を目的とするものであり、決して本発明の範囲の制限を目的とするものではない。

【0015】

以降、式 1 によって表される化合物を詳述する。

【0016】

本明細書において、「(C1-C30)アルキル」は、1~30個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖アルキル(ここで炭素原子の数は、好ましくは1~10個、より好ましくは1~6個である)であることを意味し、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチルなどを含む。「(C2-C30)アルケニル」は、2~30個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖アルケニル(ここで炭素原子の数は、好ましくは2~20個、より好ましくは2~10個である)であることを意味し、ビニル、1-プロペニル、2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、2-メチルブタ-2-エニルなどを含む。「(C2-C30)アルキニル」は、2~30個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖アルキニル(ここで炭素原子の数は、好ましくは2~20個、より好ましくは2~10個である)であり、エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル、3-ブチニル、1-メチルペンタ-2-イニルなどを含む。「(C3-C30)シクロアルキル」は、3~30個の炭素原子を有する単環式もしくは多環式の炭化水素(ここで炭素原子の数は、好ましくは3~20個、より好ましくは3~7個である)であり、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどを含む。「3~7員ヘテロシクロアルキル」は、B、N、O、S、P(=O)、Si、及びP、好ましくはO、S、及びNから選択される少なくとも1個のヘテロ原子と、3~7個の環骨格原子とを有するシクロアルキルであり、テトラヒドロフラン、ピロリジン、チオラン、テトラヒドロピランなどを含む。「(C6-C30)アリール(エン)」は、6~30個の炭素原子を有する芳香族炭化水素から誘導される単環式環または縮合環(ここで炭素原子の数は、好ましくは6~20個、より好ましくは6~15個である)であり、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、ナフチル、ピナフチル、フェニルナフチル、ナフチルフェニル、フルオレニル、フェニルフルオレニル、ベンゾフルオレニル、ジベンゾフルオレニル、フェナントレニル、フェニルフェナントレニル、アントラセニル、インデニル、トリフェニレニル、ピレニル、テトラセニル、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を含む。「5~30員ヘテロアリール(エン)」は、B、N、O、S、P(=O)、Si、及びPからなる群から選択される少なくとも1個、好ましくは1~4個のヘテロ原子と、5~30個の環骨格原子とを有するアリール基であり、単環式環、または少なくとも1つのベンゼン環と縮合した縮合環であり、部分的に飽和し得、単結合(複数可)を介して少なくとも1つのヘテロアリールまたはアリール基をヘテロアリール基に連結させることによって形成されるものであり得、フリル、チオフエニル、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、テトラゾリル、フラザニル、ピリジニル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニルなどを含む単環式環型ヘテロアリール、及び、ベンゾフラニル、ベンゾチオフエニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフエニル、ベンゾナフトチオフエニル、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

10

20

30

40

50

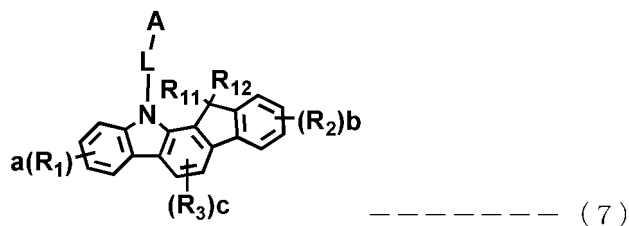
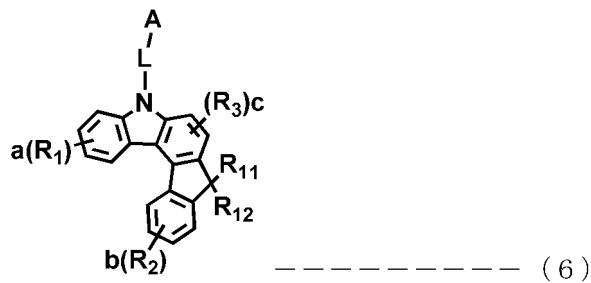
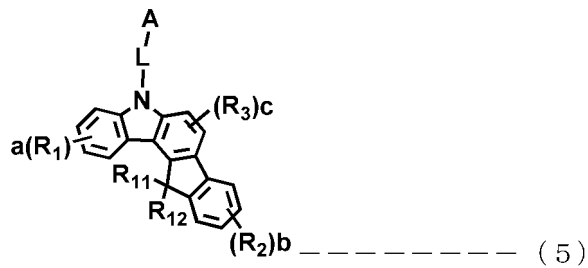
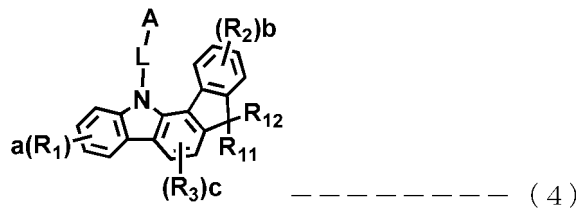
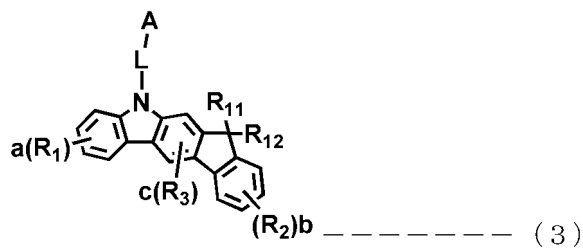
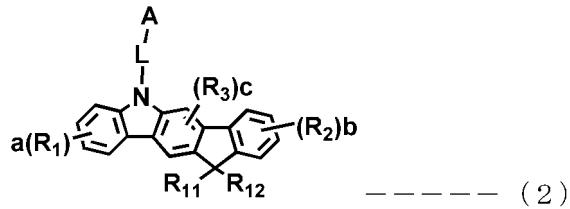
ンドリル、インダゾリル、ベンゾチアジアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、カルバゾリル、フェノキサジニル、フェナントリジニル、ベンゾジオキサリルなどを含む縮合環型ヘテロアリールを含む。「ハロゲン」はF、Cl、Br、及びIを含む。

【0017】

式1の化合物は、以下の式2～7のうちの1つによって表され得：

【0018】

【化2】



【0019】

式中、A、L、 $R_1 \sim R_3$ 、 R_{11} 、 R_{12} 、a、b、及びcは式1で定義された通りである。

【0020】

本明細書において、「置換もしくは非置換の」という表現における「置換」とは、ある特定の官能基内の水素原子が、別の原子または基、すなわち置換基で置換されることを意味する。A、L、 $R_1 \sim R_3$ 、 R_{11} 、及び R_{12} 内の置換アルキル、置換アルコキシ、置換シクロアルキル、置換アリール（エン）、置換ヘテロアリール（エン）、置換アルキルシリル、置換アリールシリル、置換アリールアルキルシリル、置換アリールアミノ、置換アルキルアミノ、置換アルキルアリールアミノ、及び置換アリールアルキルの置換基は、各々独立して、重水素、ハロゲン、シアノ、カルボキシル、ニトロ、ヒドロキシル、（C1-C30）アルキル、ハロ（C1-C30）アルキル、（C2-C30）アルケニル、（C2-C30）アルキニル、（C1-C30）アルコキシ、（C1-C30）アルキルチオ、（C3-C30）シクロアルキル、（C3-C30）シクロアルケニル、3～7員ヘテロシクロアルキル、（C6-C30）アリールオキシ、（C6-C30）アリールチオ、非置換もしくは（C6-C30）アリールで置換された3～30員ヘテロアリール、（C6-C30）アリール、3～30員ヘテロアリールで置換された（C6-C30）アリール、トリ（C1-C30）アルキルシリルで置換された（C6-C30）アリール、トリ（C6-C30）アリールシリルで置換された（C6-C30）アリール、トリ（C1-C30）アルキルシリル、トリ（C6-C30）アリールシリル、ジ（C1-C30）アルキル（C6-C30）アリールシリル、（C1-C30）アルキルジ（C6-C30）アリールシリル、アミノ、モノもしくはジ（C1-C30）アルキルアミノ、モノもしくはジ（C6-C30）アリールアミノ、（C1-C30）アルキル（C6-C30）アリールアミノ、（C1-C30）アルキルカルボニル、（C1-C30）アルコキシカルボニル、（C6-C30）アリールカルボニル、ジ（C6-C30）アリールボロニル、ジ（C1-C30）アルキルボロニル、（C1-C30）アルキル（C6-C30）アリールボロニル、（C6-C30）アリール（C1-C30）アルキル、及び（C1-C30）アルキル（C6-C30）アリールからなる群から選択される少なくとも1つであり、好ましくは各々独立して、非置換もしくは（C6-C20）アリールで置換された5～20員ヘテロアリール、（C6-C20）アリール、5～20員ヘテロアリールで置換された（C6-C20）アリール、トリ（C1-C6）アルキルシリルで置換された（C6-C20）アリール、トリ（C6-C20）アリールシリルで置換された（C6-C20）アリール、及び（C1-C6）アルキル（C6-C20）アリールからなる群から選択される少なくとも1つである。

【0021】

式1において、Aは置換もしくは非置換の5～30員ヘテロアリールを表し、好ましくは置換もしくは非置換の5～20員ヘテロアリールを表し、より好ましくは、非置換の5～20員ヘテロアリール、非置換もしくは（C6-C20）アリールで置換された5～20員ヘテロアリールで置換された5～20員ヘテロアリール、（C6-C20）アリールで置換された5～20員ヘテロアリール、5～20員ヘテロアリールで置換された（C6-C20）アリールで置換された5～20員ヘテロアリール、トリ（C1-C6）アルキルシリルで置換された（C6-C20）アリールで置換された5～20員ヘテロアリール、トリ（C6-C20）アリールシリルで置換された（C6-C20）アリールで置換された5～20員ヘテロアリール、または（C1-C6）アルキル（C6-C20）アリールで置換された5～20員ヘテロアリールを表す。

【0022】

Aの定義において、5～30員ヘテロアリールは、好ましくは窒素含有ヘテロアリールであり、より好ましくは置換もしくは非置換のピリジン、置換もしくは非置換のピリミジン、置換もしくは非置換のトリアジン、置換もしくは非置換のピラジン、置換もしくは非置換のキノリン、置換もしくは非置換のキナゾリン、置換もしくは非置換のキノキサリン

、置換もしくは非置換のナフチリジン、または置換もしくは非置換のフェナントロリンである。

【0023】

Lは、単結合、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリーレン、または置換もしくは非置換の5～30員ヘテロアリーレンを表し、好ましくは単結合、置換もしくは非置換の(C6-C20)アリーレン、または置換もしくは非置換の5～20員ヘテロアリーレンを表し、より好ましくは単結合、非置換(C6-C20)アリーレン、または非置換の5～20員ヘテロアリーレンを表す。

【0024】

Xは、 $CR_{11}R_{12}$ を表す。

10

【0025】

R_1 及び R_2 は、各々独立して、水素、重水素、ハロゲン、シアノ、置換もしくは非置換の(C1-C30)アルキル、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリール、置換もしくは非置換の5～30員ヘテロアリール、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリール(C1-C30)アルキル、置換もしくは非置換の(C3-C30)シクロアルキル、置換もしくは非置換の(C1-C30)アルコキシ、置換もしくは非置換の(C1-C30)アルキルシリル、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリールシリル、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリール(C1-C30)アルキルシリル、置換もしくは非置換の(C1-C30)アルキルアミノ、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリールアミノ、または置換もしくは非置換の(C1-C30)アルキル(C6-C30)アリールアミノを表すか、あるいは隣接する置換基(複数可)に連結して、窒素、酸素、及び硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子で炭素原子(複数可)が置換され得る、単環式もしくは多環式の(C3-C30)脂環式環もしくは芳香族環を形成し、好ましくは各々独立して、水素、置換もしくは非置換の(C6-C20)アリール、または置換もしくは非置換の5～20員ヘテロアリールを表し、より好ましくは各々独立して、水素、非置換もしくは(C6-C12)アリールで置換された(C6-C20)アリール、または非置換もしくは(C6-C20)アリールで置換された5～20員ヘテロアリールを表す。

20

【0026】

R_3 は、水素、重水素、ハロゲン、シアノ、置換もしくは非置換の(C1-C30)アルキル、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリール、または置換もしくは非置換の5～30員ヘテロアリールを表すか、あるいは隣接する置換基(複数可)に連結して、窒素、酸素、及び硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子で炭素原子(複数可)が置換され得る、単環式もしくは多環式の(C3-C30)脂環式環もしくは芳香族環を形成し、好ましくは水素を表す。

30

【0027】

R_{11} 及び R_{12} は、各々独立して、置換もしくは非置換の(C1-C30)アルキル、置換もしくは非置換の(C6-C30)アリール、または置換もしくは非置換の5～30員ヘテロアリールを表すか、あるいは互いに結合して、窒素、酸素、及び硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子で炭素原子(複数可)が置換され得る、単環式もしくは多環式の(C3-C30)脂環式環もしくは芳香族環を形成し、好ましくは各々独立して、置換もしくは非置換の(C1-C6)アルキル、または置換もしくは非置換の(C6-C20)アリールを表すか、あるいは互いに連結して、単環式もしくは多環式の(C5-C20)脂環式環もしくは芳香族環を形成し、より好ましくは各々独立して、非置換(C1-C6)アルキル、または非置換(C6-C20)アリールを表すか、あるいは互いに連結して、単環式もしくは多環式の(C5-C20)脂環式環もしくは芳香族環を形成する。

40

【0028】

a及びbは、各々独立して、1～4の整数、好ましくは1～2の整数を表し、aまたはbが2以上の整数である場合、 R_1 の各々及び R_2 の各々は同じかまたは異なり得る。

50

【0029】

cは1～2の整数を表し、好ましくは1である。

【0030】

ヘテロアリール（エン）は、B、N、O、S、P（=O）、Si、及びPから選択される少なくとも1個のヘテロ原子を含有する。

【0031】

本発明の一実施形態に従って、式1において、Aは、置換もしくは非置換の5～20員ヘテロアリールを表し、Lは、単結合、置換もしくは非置換の（C6-C20）アリーレン、または置換もしくは非置換の5～20員ヘテロアリーレンを表し、Xは、 $CR_{11}R_{12}$ を表し、 R_1 及び R_2 は、各々独立して、水素、置換もしくは非置換の（C6-C20）アリール、または置換もしくは非置換の5～20員ヘテロアリールを表し、 R_3 は水素を表し、 R_{11} 及び R_{12} は各々独立して、置換もしくは非置換の（C1-C6）アルキル、または置換もしくは非置換の（C6-C20）アリールを表すか、あるいは互いに連結して、単環式もしくは多環式の（C5-C20）脂環式環もしくは芳香族環を形成し、a及びbは各々独立して、1～2の整数を表し、cは1を表す。

10

【0032】

本発明の別の実施形態に従って、式1において、Aは、非置換の5～20員ヘテロアリール、非置換もしくは（C6-C20）アリールで置換された5～20員ヘテロアリールで置換された5～20員ヘテロアリール、（C6-C20）アリールで置換された5～20員ヘテロアリール、5～20員ヘテロアリールで置換された（C6-C20）アリールで置換された5～20員ヘテロアリール、トリ（C1-C6）アルキルシリルで置換された（C6-C20）アリールで置換された5～20員ヘテロアリール、トリ（C6-C20）アリールシリルで置換された（C6-C20）アリールで置換された5～20員ヘテロアリール、または（C1-C6）アルキル（C6-C20）アリールで置換された5～20員ヘテロアリールを表し、Lは、単結合、非置換（C6-C20）アリーレン、または非置換の5～20員ヘテロアリーレンを表し、Xは、 $CR_{11}R_{12}$ を表し、 R_1 及び R_2 は、各々独立して、水素、非置換もしくは（C6-C12）アリールで置換された（C6-C20）アリール、または非置換もしくは（C6-C20）アリールで置換された5～20員ヘテロアリールを表し、 R_3 は水素を表し、 R_{11} 及び R_{12} は、各々独立して、非置換（C1-C6）アルキル、または非置換（C6-C20）アリールを表すか、あるいは互いに連結して、単環式もしくは多環式の（C5-C20）脂環式環もしくは芳香族環を形成し、a及びbは、各々独立して、1～2の整数を表し、cは1を表す。

20

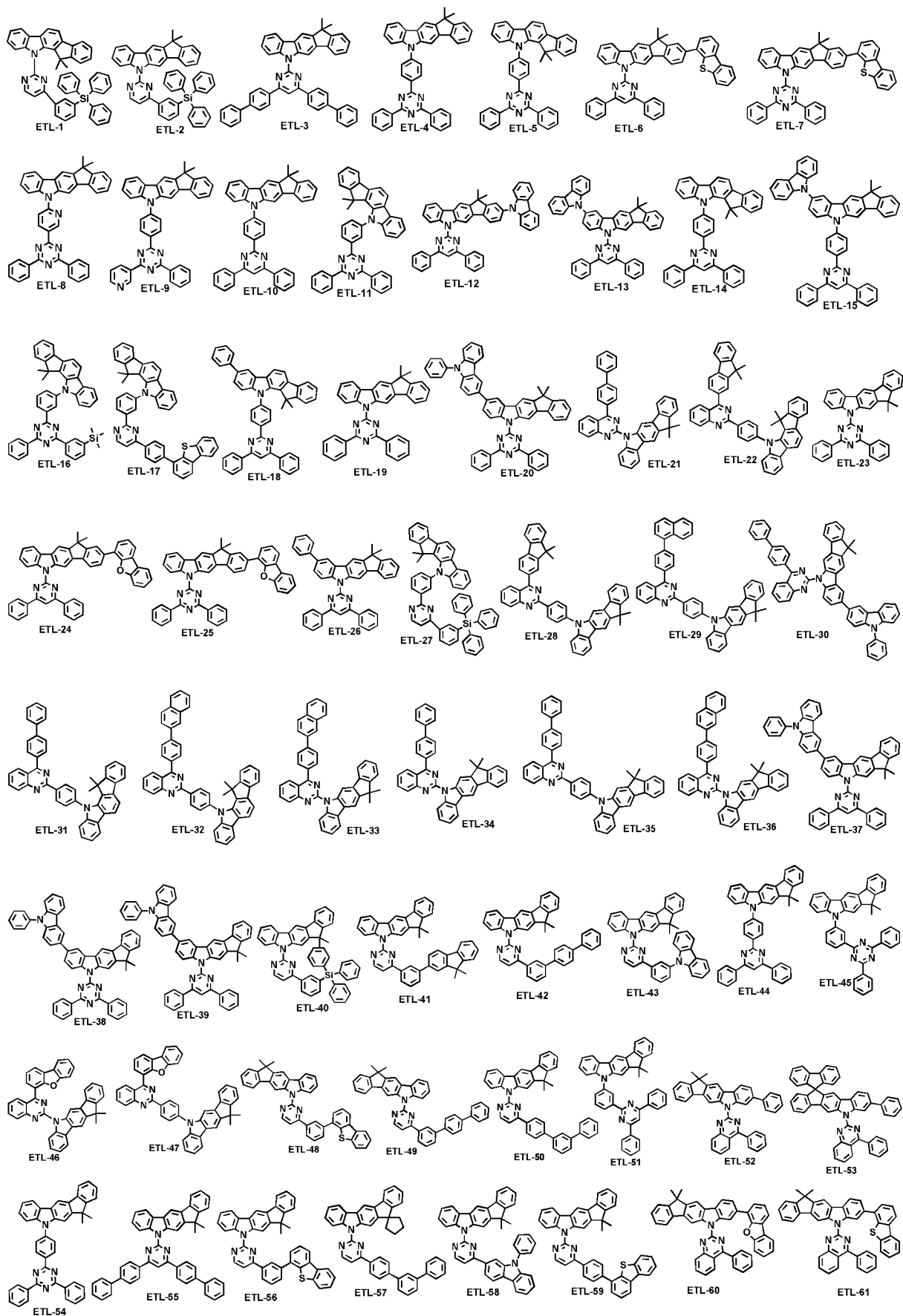
30

【0033】

式1の化合物は、以下の化合物からなる群から選択され得るが、これらに限定されない。

【0034】

【化 3 - 1】



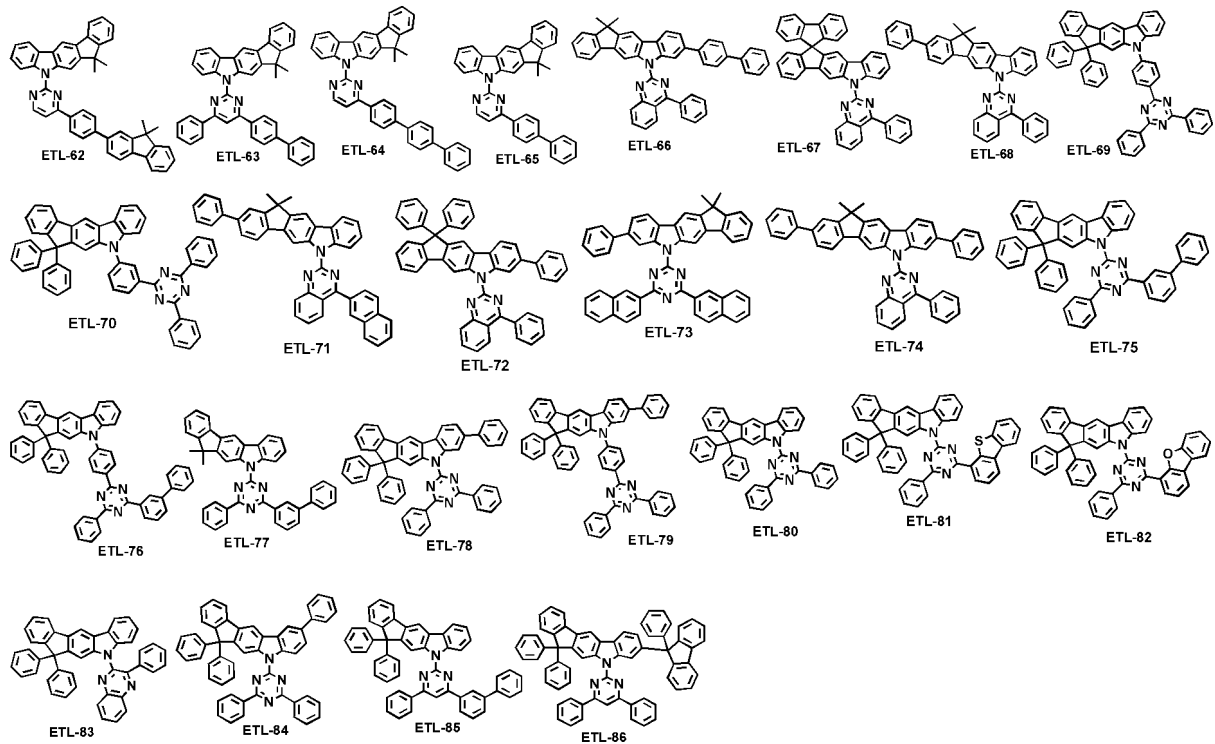
10

20

30

40

【化 3 - 2】



10

20

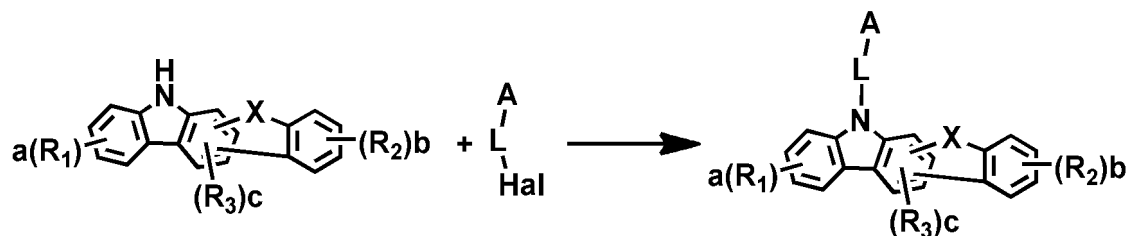
【0036】

本発明に従う電子輸送材料内に含まれる式1の化合物は、当業者に既知の方法によって調製することができ、例えば以下の反応スキームに従って調製できる。

【0037】

【化 4】

反応スキーム 1



30

【0038】

式中、

A 、 L 、 X 、 $R_1 \sim R_3$ 、 a 、 b 、及び c は、式1で定義された通りであり、 Hal はハロゲンを表す。

【0039】

本発明は、式1の化合物を含む電子輸送材料、及び該材料を含む有機ELデバイスを提供する。電子輸送材料は式1の化合物単独からなり得るか、または電子輸送層用の混合物もしくは組成物であり得、それは電子輸送材料に一般的に含まれる従来の材料をさらに含む。

40

【0040】

図1は、本発明の一実施形態に従う電子輸送材料を含む電子輸送層を含む有機電界発光デバイスの、概略断面図を示す。

【0041】

本発明による有機ELデバイスは、陽極、陰極、及び2つの電極間の少なくとも1つの有機層を備え、該有機層はホスト及びドーパントを含有する発光層を含む。発光層は光を

50

発し、単層または2つ以上の層を有する多層であり得る。発光層内のホスト化合物に対するドーパント化合物のドーピング濃度は、好ましくは20重量%未満である。

【0042】

本発明の有機ELデバイスは、電子輸送材料を有機層内に含む得、発光層のドーパントとして還元ドーパントを使用する。還元ドーパントは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、希土類金属酸化物、希土類金属ハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、及び希土類金属の有機錯体からなる群から選択される1つ以上である。

【0043】

本発明の有機ELデバイスは、アリールアミン系化合物及びスチリルアリールアミン系化合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物を有機層内にさらに含む得る。

【0044】

本発明の有機ELデバイスにおいて、有機層は、周期表の第1族の金属、第2族の金属、第4周期の遷移金属、第5周期の遷移金属、ランタニド、及びd遷移元素の有機金属からなる群から選択される少なくとも1つの金属、またはその金属を含む少なくとも1つの錯体化合物をさらに含む得る。

【0045】

好ましくは、本発明の有機ELデバイスにおいて、カルコゲニド層、金属ハロゲン化物層、及び金属酸化物層から選択される少なくとも1つの層（以降、「表面層」）が、一方または両方の電極（複数可）の内面（複数可）上に配置され得る。具体的には、シリコンまたはアルミニウムのカルコゲニド（酸化物を含む）層が、発光媒体層の陽極表面上に配置され、金属ハロゲン化物層または金属酸化物層が、電界発光媒体層の陰極表面上に配置されることが好ましい。この表面層は、有機ELデバイスの動作安定性をもたらす。好ましくは、カルコゲニドは、 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON などを含み、金属ハロゲン化物は、 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、希土類金属フッ化物などを含み、金属酸化物は、 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO などを含む。

【0046】

正孔注入層（HIL）、正孔輸送層（HTL）、電子阻止層（EBL）、またはそれらの組み合わせが、陽極と発光層との間に使用され得る。正孔注入層は、陽極から正孔輸送層または電子阻止層への正孔注入障壁（または正孔注入電圧）を低下させるために多層であり得、この多層の各々は同時に2つの化合物を使用し得る。正孔輸送層または電子阻止層も多層であり得る。

【0047】

電子緩衝層、正孔阻止層（HBL）、電子輸送層（ETL）、電子注入層（EIL）、またはそれらの組み合わせが、発光層と陰極との間に使用され得る。電子緩衝層は、電子の注入を制御し、また発光層と電子注入層との間の界面特質を改善させるために多層であり得、この多層の各々は同時に2つの化合物を使用し得る。正孔阻止層または電子輸送層も多層であり得、この多層の各々は多成分の化合物を使用し得る。

【0048】

好ましくは、本発明の有機ELデバイスにおいて、電子輸送化合物と還元ドーパントとの混合領域、または正孔輸送化合物と酸化ドーパントとの混合領域が、一対の電極の少なくとも1つの表面上に配置され得る。この場合、電子輸送化合物はアニオンに還元され、したがって、電子を注入して混合領域から発光媒体へと輸送することがより容易になる。さらに、正孔輸送化合物はカチオンに酸化され、したがって、正孔を注入して混合領域から発光媒体へと輸送することがより容易になる。好ましくは、酸化ドーパントは、様々なルイス酸及び受容体化合物を含み、還元ドーパントは、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、及びこれらの混合物を含む。2つ以上の発光層を有し、かつ白色光を発する有機ELデバイスを調製するために、還元ドーパント層を電荷生

10

20

30

40

50

成層として用い得る。

【0049】

本発明の有機ELデバイスを構成する各層を形成するために、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ法、イオンめっき法などの乾式フィルム形成法、またはスピンコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法などの湿式フィルム形成法が使用され得る。

【0050】

湿式フィルム形成法を使用する際、例えばエタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの好適な溶媒中に、各層を構成する材料を溶解または分散させることによって薄いフィルムが形成される。溶媒は、各層を構成する材料がその溶媒中で可溶性または分散性であり、層の形成の際に問題を引き起こさない限り特に限定されない。

10

【0051】

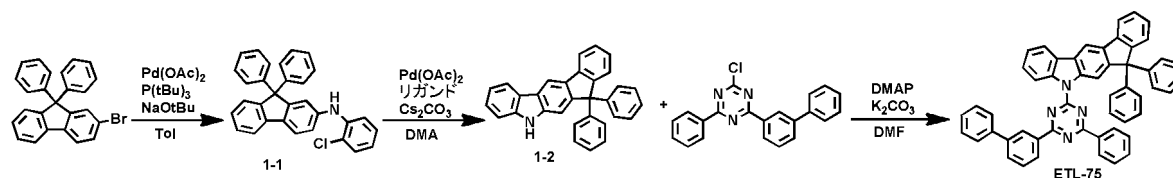
以降、本発明の化合物、その調製法、及び該化合物を含む電子輸送材料を含むデバイスの発光特質が、以下の実施例を参照しながら詳細に説明される。

【0052】

実施例1：化合物ETL-75の調製

【0053】

【化5】



20

【0054】

化合物1-1の調製

2-ブロモ-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン（8g、0.020mol）と、2-クロロアニリン（3.1mL、0.030mol）と、Pd(OAc)₂（181mg、0.0805mol）と、P(t-Bu)₃（50%）（0.8mL、1.61mmol）と、NaOt-Bu（4.8g、0.056mol）と、58mLのトルエンとをフラスコ内に導入した後、混合物を140℃で4時間攪拌した。反応後、混合物を蒸留水で洗浄し、有機層をエチルアセテート（EA）で抽出した。次いで有機層をMgSO₄で乾燥させ、溶媒を回転蒸発装置で除去し、残留生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物1-1（7.3g、82%）を得た。

30

【0055】

化合物1-2の調製

フラスコ内に化合物1-1（7.3g、0.016mol）を導入した後、Pd(OAc)₂（190mg、0.84mmol）、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフルオロホウ酸塩（620mg、0.0016mol）、Cs₂CO₃（16g、0.050mol）、及び85mLのジメチルアセトアミド（DMA）を混合物に添加した。反応混合物を190℃まで加熱し、5時間攪拌した。反応後、混合物を蒸留水で洗浄し、有機層をEAで抽出した。次いで有機層をMgSO₄で乾燥させ、溶媒を回転蒸発装置で除去し、残留生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物1-2（4.8g、59%）を得た。

40

【0056】

化合物ETL-75の調製

フラスコ内に化合物1-2（4.8g、0.011mol）を導入した後、2-（[1,1'-ビフェニル]-3-イル）-4-クロロ-6-フェニル-1,3,5-トリアジン（4.8g、0.014mol）、ジメチルアミノピリジン（DMAP）（720mg、0.005mmol）、K₂CO₃（4.0g、0.029mol）、及びジメチルホ

50

ルムアミド (DMF) 120 mL を、混合物に添加した。反応混合物を 120 °C まで加熱し、3 時間攪拌した。反応後、混合物を蒸留水で洗浄し、有機層を EA で抽出した。次いで有機層を $MgSO_4$ で乾燥させ、溶媒を回転蒸発装置で除去し、残留生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物 ETL-75 (6.9 g、82%) を得た。

【0057】

化合物 ETL-1 ~ ETL-86 を、実施例 1 と同じ合成方法を使用して調製した。それらの中でも代表的な化合物の特定の物性データが、以下の通り表 1 に示される。

【0058】

【表 1】

表 1

化合物	収率(%)	融解点(℃)	UVスペクトル (nm、トルエン内)	PLスペクトル (nm、トルエン内)	質量
ETL-21	65	253	354	480	564
ETL-28	60	250	334	428	680
ETL-30	36	299	332	386	805
ETL-31	60	212	368	433	640
ETL-32	31	289	384	436	690
ETL-33	76	266	370	489	614
ETL-34	70	255	356	521	564
ETL-35	12	218	358	445	640
ETL-36	67	261	344	521	614
ETL-46	89	277	336	481	578
ETL-47	50	243	332	424	654
ETL-52	38	280	346	484	564
ETL-53	60	289	344	479	685
ETL-54	27	240	308	451	590. 7
ETL-60	47	301	344	483	653
ETL-61	35	289	372	479	670
ETL-66	37	321	384	491	640
ETL-67	22	235	336	521	668
ETL-68	47	298	376	482	563
ETL-70	52	337	310	464	714. 9
ETL-71	49	256	372	487	614
ETL-74	55	340	324	484	640
ETL-75	47	326	334	486	714
ETL-76	47	382	361(MC)	514(MC)	790
ETL-77	23	198	258(MC)	535(MC)	590. 00
ETL-80	83	387	258(MC)	535(MC)	640. 00
ETL-81	29	371	257(MC)	543(MC)	744. 80
ETL-82	57	363	238(MC)	532(MC)	728. 00
ETL-83	25	289. 0	310. 0	498. 0	511. 73
ETL-84	80	397	282(MC)	533(MC)	714. 00
ETL-85	30	267	254(MC)	493(MC)	713. 00

[MCは塩化メチレンである]

【0059】

デバイス実施例 1：本発明に従う電子輸送材料を含む O L E D デバイスの生成

O L E D デバイスを、本発明の電子輸送材料を使用して生成した。O L E D デバイス用

10

20

30

40

50

の、ガラス基材上（Geomatec Co., LTD., Japan）の透明電極酸化インジウムスズ（ITO）の薄いフィルム（ $15 \Omega/\text{sq}$ ）を、連続してトリクロロエチレン、アセトン、エタノール、及び蒸留水を用いた超音波洗浄に供し、次いでイソプロパノール内に貯蔵した。次いで、真空蒸着装置の基材ホルダ上にITO基材を載置した。 N^4 ， N^4 ′-ジフェニル- N^4 ， N^4 ′-ビス（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）-[1，1′-ビフェニル]-4，4′-ジアミンを真空蒸着装置のセル内に導入し、次いで装置のチャンバ内の圧力を 10^{-6} トルに制御した。その後、このセルに電流を印加して導入された材料を蒸発させ、それにより、60 nmの厚さを有する正孔注入層1をITO基材上に形成した。次いで、1，4，5，8，9，12-ヘキサアザトリフェニレン-ヘキサカルボニトリルを真空蒸着装置の別のセル内に導入し、次いでこのセルに電流を印加して導入された材料を蒸発させ、それにより、5 nmの厚さを有する正孔注入層2を正孔注入層1上に形成した。 N -（[1，1′-ビフェニル]-4-イル）-9，9-ジメチル- N -（4-（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）フェニル）-9H-フルオレン-2-アミンを真空蒸着装置の1つのセル内に導入した。その後、このセルに電流を印加して導入した材料を蒸発させ、それにより、20 nmの厚さを有する正孔輸送層1を正孔注入層2上に形成した。次いで、 N ， N -ジ（[1，1′-ビフェニル]-4-イル）-4′-（9H-カルバゾール-9-イル）-[1，1′-ビフェニル]-4-アミンを真空蒸着装置の別のセル内に導入し、このセルに電流を印加して導入された材料を蒸発させ、それにより、5 nmの厚さを有する正孔輸送層2を正孔輸送層1上に形成した。その後、ホストとしてBH-1を真空蒸着装置の1つのセル内にそれぞれ導入し、ドーパントとしてBD-1を別のセル内に導入した。これら2つの材料を異なる速度で蒸発させ、ドーパントを異なる速度で蒸発させ、またホスト及びドーパントの総重量に基づいて2重量%のドーパ量で堆積させて、20 nmの厚さを有する発光層を正孔輸送層上に形成した。次いで、化合物ETL-75を、1つのセル上で蒸発させ、35 nmの厚さを有する電子輸送層を発光層上に形成した。電子輸送層上の電子注入層として4 nmの厚さを有するリチウムキノレートを堆積させた後、別の真空蒸着装置により、電子注入層上に80 nmの厚さを有するAl陰極を堆積させた。このようにして、OLEDデバイスを生成した。OLEDデバイスを生成するために使用した全ての材料を、使用前に 10^{-6} トルで真空昇華によって精製した。

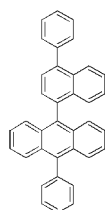
10

20

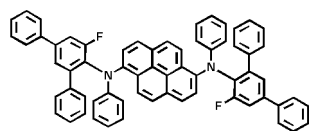
30

【0060】

【化6】



[BH-1]



[BD-1]

40

【0061】

デバイス実施例2：本発明に従う電子輸送材料を含むOLEDデバイスの生成

OLEDデバイスを、化合物ETL-78を電子輸送層内で使用したことを除いて、デバイス実施例1と同じ様式で生成した。

【0062】

デバイス実施例3：本発明に従う電子輸送材料を含むOLEDデバイスの生成

OLEDデバイスを、化合物ETL-80を電子輸送層内で使用したことを除いて、デバイス実施例1と同じ様式で生成した。

【0063】

デバイス実施例4：本発明に従う電子輸送材料を含むOLEDデバイスの生成

OLEDデバイスを、化合物ETL-84を電子輸送層内で使用したことを除いて、デ

50

バイス実施例 1 と同じ様式で生成した。

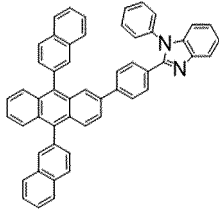
【0064】

比較実施例 1：従来の電子輸送材料を含む OLED デバイスの生成

OLED デバイスを、以下の比較化合物を電子輸送層内で使用したことを除いて、デバイス実施例 1 と同じ様式で生成した。

【0065】

【化 7】



10

【0066】

上記の生成された OLED デバイスの輝度値に従う電流効率が、図 2 に示される。

【0067】

さらに、1,000ニットの輝度での駆動電圧、発光効率、CIE色座標、及び2,000ニットでの輝度が上記のように生成された OLED の定電流で100%から90%に低減するためにかかる時間が、以下の表 2 に示される。

20

【0068】

上記のデバイス実施例 1～4 及び比較実施例 1 のデータは、「電子輸送層の電子親和力 (Ab) > ホストの電子親和力 (Ah)」の条件下で決定される。デバイス実施例 1～4 の電子輸送層は、比較実施例 1 のものよりも高い LUMO (最低空軌道) を有する。図 3 に描写されるように、本発明に従うデバイスは、電子を輸送する過程において、発光層と電子輸送層との間に、比較実施例 1 のデバイスと比べて大きい障壁を有する。しかし、ジフェニル構造の速い電子流特性に従って、本発明のデバイスは、比較実施例 1 のデバイスと比較してより低い駆動電圧及びより高い効率性を有する。

【0069】

LUMO エネルギー値及び HOMO (最高被占軌道) エネルギー値は、本質的に負の数を有するが、本発明における LUMO エネルギー値及び HOMO エネルギー値は、それらの絶対値で都合よく表現される。さらに、LUMO エネルギー値の間の比較はそれらの絶対値に基づく。本発明における LUMO エネルギー値及び HOMO エネルギー値は、密度汎関数理論 (DFT) によって計算される。

30

【0070】

【表 2】

表2

	電子輸送層	電圧 (V)	効率性 (cd/A)	色座標 (x)	色座標 (y)	寿命 (時間)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
デバイス 実施例1	ETL-75	4.3	7.2	0.138	0.103	36.2	1.90	5.43
デバイス 実施例2	ETL-78	4.4	7.1	0.138	0.100	26.5	1.89	5.40
デバイス 実施例3	ETL-80	4.2	7.7	0.138	0.105	24.4	1.88	5.43
デバイス 実施例4	ETL-84	4.3	7.6	0.138	0.105	27.6	1.90	5.42
比較 実施例1	比較化合物	4.9	5.3	0.141	0.134	23.1	1.81	5.12

10

【0071】

20

本発明の有機電界発光化合物は、従来の材料と比較して、より低い駆動電圧、より高い効率性、及びより長い寿命を有する。

【0072】

加えて、発光層内で生成された励起子及び正孔担体の移動は、図3に示されるように効率的に制限される。これに従い、本発明の化合物は、比較実施例1の比較化合物と比較して純青色に最も近い色座標を示すとみなされる。

【0073】

比較化合物と本発明の化合物との電子流特性の比較

本発明に従うデバイス内の電子輸送層の速い電子流特性を論証するために、電圧特質を電子の単電荷デバイス（EOD）を調製することによって比較した。

30

【0074】

本デバイスを以下のように生成した：バリウム，2，9-ジメチルー4，7-ジフェニルー1，10-フェナントロリン（BCP）を真空蒸着装置のセル内に導入した。その後、このセルに電流を印加して導入された材料を蒸発させ、それにより、10nmの厚さを有する正孔阻止層（HBL）をITO基材上に形成した。次に、ホストとしてBH-1を真空蒸着装置の1つのセル内にそれぞれ導入し、ドーパントとしてBD-1を別のセル内に導入した。これら2つの材料を異なる速度で蒸発させ、ドーパントを異なる速度で蒸発させ、またホスト及びドーパントの総重量に基づいて2重量%のドーパ量で堆積させて、20nmの厚さを有する発光層を正孔輸送層上に形成した。次いで、下の表内の化合物を蒸発させ、33nmの厚さを有する電子輸送層を発光層上に形成した。電子輸送層上の電子注入層として4nmの厚さを有するリチウムキノレートを堆積させた後、別の真空蒸着装置により、電子注入層上に80nmの厚さを有するAl陰極を堆積させた。このようにして、OLEDデバイスを生成した。OLEDデバイスを生成するために使用した全ての材料を、使用前に 10^{-6} トルで真空昇華によって精製した。各電子輸送材料に従う10及び50mA/cm²での電圧が、下の表3に示される。

40

【0075】

【表 3】

表3

電子輸送層	電圧(V) (10mA/cm ²)	電圧(V) (50mA/cm ²)
比較化合物	4. 5	5. 1
ETL-75	3. 6	4. 9
ETL-78	3. 7	4. 9
ETL-80	3. 4	4. 6
ETL-84	3. 4	4. 7

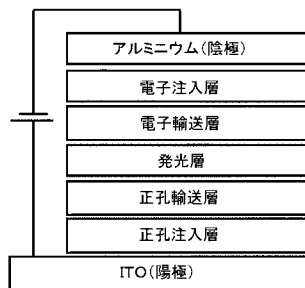
10

【0076】

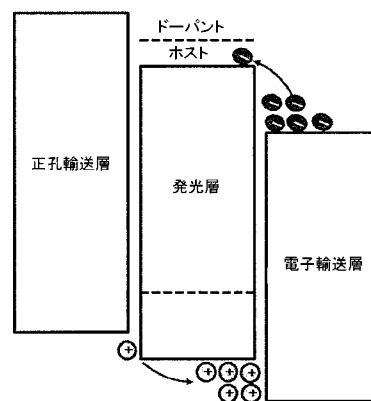
上の表3に示されるように、本発明の化合物は、比較化合物と比較して、両方の電圧（10及び50mA/cm²）でより速い電子流特性を有する。EODは、本発明の化合物がデバイスの低い駆動電圧及び高い効率性を提供するために好適であることを実証する。

20

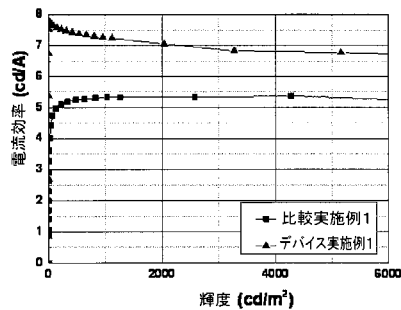
【図 1】



【図 3】



【図 2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2015/004640
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07D 403/04 (2006.01) C07D 401/14 (2006.01) C07D 403/10 (2006.01) C07D 403/14 (2006.01) C07D 405/04 (2006.01) C07D 409/10 (2006.01) C07D 409/14 (2006.01) C07F 7/10 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01) H05B 33/14 (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)		
STN: Chemical Abstracts Registry and CAplus - structure search based on compounds of Formula (1).		
Espacenet and Patentscope: Applicant and/ or inventor search with IPC marks C07D and C09K.		
Applicant/ Inventors names were also searched in internal databases provided by IP Australia.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Documents are listed in the continuation of Box C	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C ☒ 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 1 July 2015	Date of mailing of the international search report 01 July 2015	
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA Email address: pct@ipaustalia.gov.au	Authorised officer Tina Bryant AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No. +61 2 62837992	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.
C (Continuation).		PCT/KR2015/004640
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2447334 A2 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 02 May 2012 Paragraphs [0002], [0007], paragraph [0025] Chemical Formula 10-33, paragraphs [0058] and [0059], Examples 1 and 2 compounds 8-1 and 8-7, Example 3.	1-10
X	US 2013/0234119 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 12 September 2013 Page 145 first row second compound, page 145 third row first and second compounds, page 146 all six compounds, page 147 first row first compound and page 148 second row second compound, paragraphs [0196]-[0235], Claim 1.	1-10
X	WO 2012/169821 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 13 December 2012 Paragraphs [37], [39], [42]-[46] and [56] compounds C-7 – C-10, C-18, C-20, C-34, C-38, C-42, C-44, C-46, C-48, C-53, C-56, C-105 and C-106, paragraph [90], Claim 6.	1-10
X	US 2013/0240796 A1 (PARHAM et al.) 19 September 2013 Compounds 1, 3, 4, 6-9, 17, 22-24, 26, 27, 33, 42, 44, 48, 49, 53, 54, 56, 57, 67-71, products in Examples 5a, 5b, 5c, 5d, 5e, 5f, 5g and Example 6, page 43 compounds IC1, IC2 and IC3, page 44 compounds IC5, page 45 compound IC9, page 47 compound H4, page 48 compounds H5, H6 and H7, page 49 compounds H8, H9 and H10 and page 50 compound H11, Paragraphs [0048] and [0064], Claim 31.	1-10
X	WO 2012/067425 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 24 May 2012 Paragraphs [30], [31], [40], [43], [44], [48], [51], [52] and [55]-[58] Compounds 26, 30, 57, 65, 69, 80, 81, 89, 90, 91, 100, 104, 106, 107 and 111, Paragraphs [63]-[79], Claims 6-10.	1-10
X	WO 2011/136520 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 03 November 2011 Paragraphs [37]-[39] compounds 1-4 and 6-13, paragraphs [40]-[46], Claims 5-9.	1-10
X	US 2013/0053558 A1 (PFLUMM et al.) 28 February 2013 Page 21 compounds 107 and 108, Page 55 paragraphs [0172]-[0173], page 57 paragraph [0179], page 57 compound H4, paragraphs [0065], [0088]-[0092], Examples 1d-1h, Claims 1 and 16.	1-10
X	US 2012/0097899 A1 (PARHAM et al.) 26 April 2012 Compounds 1-5, 7-12, 17-22, 29-41, 43-48, 53-58, 65-72, 78, 83-86, 89-96, 107-129, 132, 136, 137, 139, 140, Example 3a, 3e-3g, 3i, 3j, 4c, 5a, 6a, 7a, compounds H3, H4, H9, H10, H11, H13, H14, H17 and H20, Paragraphs [0011], [0012], [0016], [0090], [0109]-[0118], Claim 30.	1-10
P,X	WO 2014/166584 A1 (MERCK PATENT GMBH) 16 October 2014 Compounds on page 20 first row second column, page 20 third row second and third columns, page 22 second row second and third columns, page 22 third - sixth rows first - third columns, page 23 first row first - third columns, page 26 fifth row second column, page 27 first row third column, page 27 fifth row first and second columns, page 54 line 21 - page 55 line 28, Claim 1.	1-10
	WO 2014/094963 A1 (MERCK PATENT GMBH) 26 June 2014	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		PCT/KR2015/004640
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	Page 1 lines 3-6, Compounds in page 18 first row first and third columns, page 18 second row first – third columns, page 18 third row second column, page 18 fourth row first – third columns, page 18 fifth row second and third columns, page 19 first row first – third columns, page 19 second row first – third columns, page 19 third row first and second columns, page 19 fourth row first – third compounds, page 20 first row first – third compounds, page 20 second row third column, page 20 third row first – third columns, page 20 fourth row first and third columns, page 21 first row second and third columns, page 21 third row third compound, page 21 fourth row first and second columns, page 22 first row first column, page 31 line 32 – page 32 line 3, page 78 lines 24-34, Examples 3a, 3b, 3e, 3g, 3h-3s, 4e, 5d-5f, 6a-6j, 7e-7g, 7m, 7o-7r, Claims 14 and 15.	1-6, 8-10
P,X	WO 2014/094964 A1 (MERCK PATENT GMBH) 26 June 2014 Page 1 lines 3-6, page 32 first row first and second compounds, page 32 third row second and third compounds, page 34 third row second and third compounds, page 34 fourth row first – third compounds, page 34 fifth row first – third compounds, page 34 sixth row first – third compounds, page 35 first row first – third compounds, page 35 second row first – third compounds, page 39 third row first and second compounds, page 39 fourth row third compound, page 39 fifth row first – third compounds, page 40 first row second and third compounds, page 40 second row first – third compounds, page 40 third row first compound, page 40 fourth row first – third compounds, page 40 fifth row first – third compounds, page 40 second row first and second compounds, page 42 lines 14-23, page 67 compounds IC4 and IC5, page 69 lines 14-23, Claim 1.	1-10
P,X	WO 2014/090368 A1 (MERCK PATENT GMBH) 19 June 2014 Page 1 lines 7-14, page 2 lines 14-20, pages 23-33 Compounds 1-65, page 39 line 33 – page 40 line 6, page 43 lines 11-18, page 44 lines 22-42, page 58 line 20 – page 59 line 3, pages 70-72 Examples 10c-10i, Claims 11 and 12.	1-10
Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2009)		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.	
Information on patent family members		PCT/KR2015/004640	
This Annex lists known 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/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
EP 2447334 A2	02 May 2012	EP 2447334 B1	17 Sep 2014
		CN 102459507 A	16 May 2012
		JP 2012531737 A	10 Dec 2012
		KR 20100138630 A	31 Dec 2010
		KR 101333694 B1	27 Nov 2013
		US 2012091446 A1	19 Apr 2012
		US 9017827 B2	28 Apr 2015
		WO 2010151083 A2	29 Dec 2010
US 2013/0234119 A1	12 September 2013	CN 103959503 A	30 Jul 2014
		EP 2790239 A1	15 Oct 2014
		JP WO2013084881 A1	27 Apr 2015
		KR 20140108637 A	12 Sep 2014
		TW 201326121 A	01 Jul 2013
		TW 201332970 A	16 Aug 2013
		US 2014001446 A1	02 Jan 2014
		US 2014151647 A1	05 Jun 2014
		WO 2013084881 A1	13 Jun 2013
		WO 2013084885 A1	13 Jun 2013
		WO 2013145923 A1	03 Oct 2013
WO 2012/169821 A1	13 December 2012	CN 103703003 A	02 Apr 2014
		JP 2014518900 A	07 Aug 2014
		KR 20120136618 A	20 Dec 2012
		TW 201305313 A	01 Feb 2013
US 2013/0240796 A1	19 September 2013	CN 103228647 A	31 Jul 2013
		JP 2014503502 A	13 Feb 2014
		KR 20130130757 A	02 Dec 2013
		WO 2012069121 A1	31 May 2012
WO 2012/067425 A1	24 May 2012	CN 103313979 A	18 Sep 2013
		CN 104356137 A	18 Feb 2015
		EP 2640726 A1	25 Sep 2013
		JP 2014503497 A	13 Feb 2014
		KR 20120052879 A	24 May 2012
		TW 201229202 A	16 Jul 2012
		US 2014077179 A1	20 Mar 2014
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.			
Form PCT/ISA/210 (Family Annex)(July 2009)			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.	
Information on patent family members		PCT/KR2015/004640	
This Annex lists known 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/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
WO 2011/136520 A1	03 November 2011	CN 102947294 A	27 Feb 2013
		JP 2013525424 A	20 Jun 2013
		KR 20110120994 A	07 Nov 2011
		TW 201204810 A	01 Feb 2012
US 2013/0053558 A1	28 February 2013	DE 102009052428 A1	12 May 2011
		JP 2013510184 A	21 Mar 2013
		JP 5718353 B2	13 May 2015
		TW 201129523 A	01 Sep 2011
		WO 2011057701 A1	19 May 2011
US 2012/0097899 A1	26 April 2012	US 9040172 B2	26 May 2015
		CN 102471602 A	23 May 2012
		CN 102471602 B	07 May 2014
		DE 102009031021 A1	05 Jan 2011
		JP 2012531383 A	10 Dec 2012
		KR 20120103551 A	19 Sep 2012
		TW 201127811 A	16 Aug 2011
		WO 2011000455 A1	06 Jan 2011
WO 2014/166584 A1	16 October 2014	TW 201502240 A	16 Jan 2015
WO 2014/094963 A1	26 June 2014	TW 201428085 A	16 Jul 2014
WO 2014/094964 A1	26 June 2014	TW 201429971 A	01 Aug 2014
WO 2014/090368 A1	19 June 2014	TW 201428084 A	16 Jul 2014
End of Annex			
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.			
Form PCT/ISA/210 (Family Annex)(July 2009)			

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 7 D 403/14	(2006.01)	C 0 7 D 401/14	
C 0 7 D 405/14	(2006.01)	C 0 7 D 403/14	
C 0 9 K 11/06	(2006.01)	C 0 7 D 405/14	
		C 0 9 K 11/06	6 5 0
		C 0 9 K 11/06	6 4 0
		C 0 9 K 11/06	6 6 0

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,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,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,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,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ

(72)発明者 ジーソン・ジュン
大韓民国 4 4 5-1 7 0 キョンギード 1 8 4 4 9 ファソーンシ サムスン・１ーロ・５ー
ジル 2 0

(72)発明者 ヨン・ジュン・チョ
大韓民国 4 4 5-1 7 0 キョンギード 1 8 4 4 9 ファソーンシ サムスン・１ーロ・５ー
ジル 2 0

(72)発明者 キュンフン・チョイ
大韓民国 4 4 5-1 7 0 キョンギード 1 8 4 4 9 ファソーンシ サムスン・１ーロ・５ー
ジル 2 0

(72)発明者 サンヒー・チョ
大韓民国 4 4 5-1 7 0 キョンギード 1 8 4 4 9 ファソーンシ サムスン・１ーロ・５ー
ジル 2 0

(72)発明者 ジェフン・シム
大韓民国 4 4 5-1 7 0 キョンギード 1 8 4 4 9 ファソーンシ サムスン・１ーロ・５ー
ジル 2 0

(72)発明者 ホンヨブ・ナ
大韓民国 4 4 5-1 7 0 キョンギード 1 8 4 4 9 ファソーンシ サムスン・１ーロ・５ー
ジル 2 0

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC12 CC21 DD75 DD76 DD78 DD80
DD84 DD86
4C063 AA01 AA03 BB01 BB02 BB06 CC29 CC43 CC76 CC94 DD08
DD12 DD29 EE10

专利名称(译)	电子传输材料和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2017520905A	公开(公告)日	2017-07-27
申请号	JP2016565002	申请日	2015-05-08
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司韩国		
[标]发明人	チシクキム ジソンジュン ヨンジュンチョ キュンフンチョイ サンヒーチョ ジェフンシム ホンヨプナ		
发明人	チ-シク-キム ジ-ソン-ジュン ヨン-ジュン-チョ キュン-フン-チョイ サン-ヒー-チョ ジェ-フン-シム ホン-ヨプ-ナ		
IPC分类号	H01L51/50 C07D403/04 C07D403/10 C07D409/14 C07D401/14 C07D403/14 C07D405/14 C09K11/06		
CPC分类号	C07D401/14 C07D403/04 C07D403/10 C07D403/14 C07D405/04 C07D405/14 C07D407/14 C07D409/10 C07D409/14 C07F7/0812 C07F7/10 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5072 H01L51/5076 H01L51/0052 H01L51/0073 H01L51/0074		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.A C07D403/04 C07D403/10 C07D409/14 C07D401/14 C07D403/14 C07D405/14 C09K11/06.650 C09K11/06.640 C09K11/06.660		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD75 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/DD80 3K107/DD84 3K107/DD86 4C063/AA01 4C063/AA03 4C063/BB01 4C063/BB02 4C063/BB06 4C063/CC29 4C063/CC43 4C063/CC76 4C063/CC94 4C063/DD08 4C063/DD12 4C063/DD29 4C063/EE10		
优先权	1020140055106 2014-05-08 KR 1020150063687 2015-05-07 KR		
其他公开文献	JP6644708B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机电致发光器件技术领域本发明涉及一种有机电致发光器件，其包含电子传输材料，该电子传输材料包含具有特定结构的化合物。包括本发明的电子传输材料的有机电致发光器件提供低的驱动电压，高的发光效率，优异的寿命特性和优异的色坐标，以有效地发射蓝光。[选型图]图1

