

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6347922号
(P6347922)

(45) 発行日 平成30年6月27日 (2018. 6. 27)

(24) 登録日 平成30年6月8日 (2018. 6. 8)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)
C O 7 D 235/18 (2006. 01)
C O 7 D 401/10 (2006. 01)
C O 7 D 213/22 (2006. 01)
C O 7 D 471/04 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 B
H O 5 B 33/14 B
H O 5 B 33/22 C
C O 7 D 235/18
C O 7 D 401/10

請求項の数 19 (全 66 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-145149 (P2013-145149)
(22) 出願日 平成25年7月11日 (2013. 7. 11)
(65) 公開番号 特開2014-22733 (P2014-22733A)
(43) 公開日 平成26年2月3日 (2014. 2. 3)
審査請求日 平成28年7月4日 (2016. 7. 4)
(31) 優先権主張番号 10-2012-0075745
(32) 優先日 平成24年7月11日 (2012. 7. 11)
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)
(31) 優先権主張番号 10-2013-0016979
(32) 優先日 平成25年2月18日 (2013. 2. 18)
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 512187343
三星ディスプレイ株式会社
Samsung Display Co.,
Ltd.
大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路 1
(74) 代理人 100121382
弁理士 山下 託嗣
(74) 代理人 110000981
アイ・ピー・ディー国際特許業務法人
(72) 発明者 鄭 惠珍
大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路 9 5
三星ディスプレイ株式会社内
(72) 発明者 黄 ▲ソク▼煥
大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路 9 5
三星ディスプレイ株式会社内
最終頁に続く

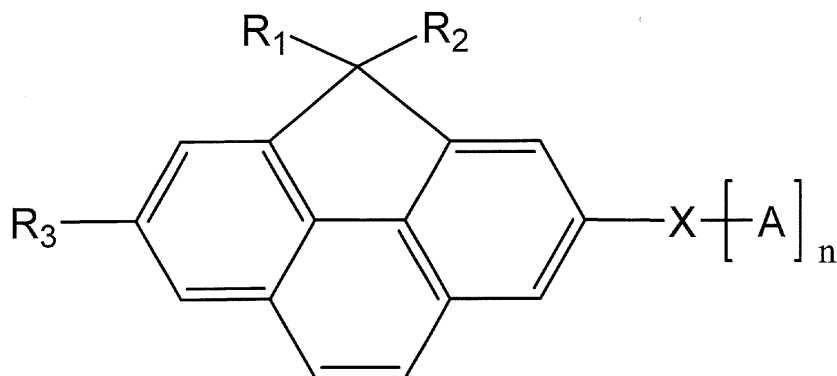
(54) 【発明の名称】 電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物、有機発光素子、及び平板表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表示され、電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物。

【化 1】



・・・化学式 1

ここで、前記化学式 1 において、

R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の $C_{1}-C_{60}$ アルキル基、置換または非置換の $C_{6}-C_{60}$ アリール基、あるいは置換または非置換の $C_{3}-C_{60}$ ヘテロアリール基を示し、

20

R_3 は、置換または非置換の $C_6 - C_{60}$ アリール基、あるいは置換または非置換の $C_3 - C_{60}$ ヘテロアリール基を示し、

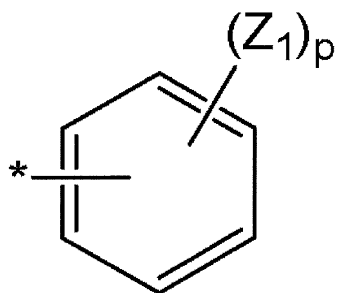
X は、単結合、あるいは置換または非置換の $C_3 - C_{10}$ アリーレン基を示し、

A は、置換または非置換の $C_3 - C_{60}$ ヘテロアリール基、あるいは置換または非置換の $C_6 - C_{60}$ である N 、 O または S を含む縮合多環基を示し、

n は、1～7の整数を示し、

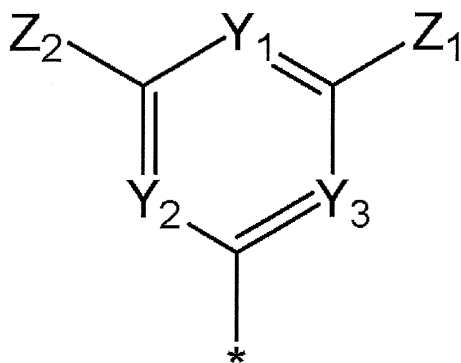
前記化学式1で、 R_3 は、化学式2 a～2 fのうちいずれか一つである。

【化2】



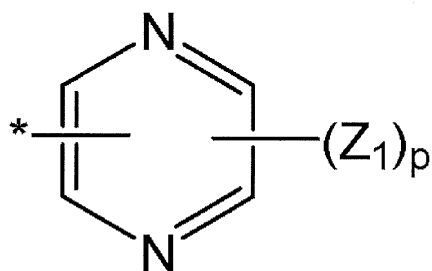
・・化学式2 a

10



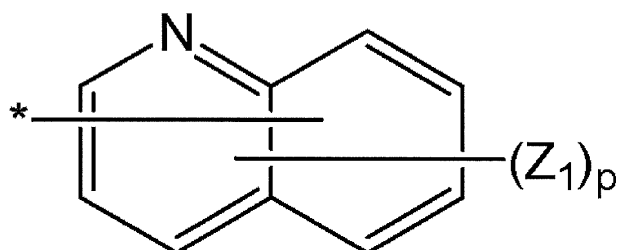
・・化学式2 b

20



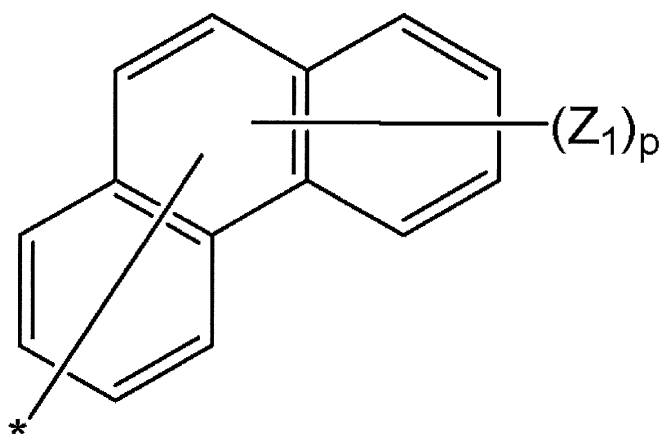
・・化学式2 c

30



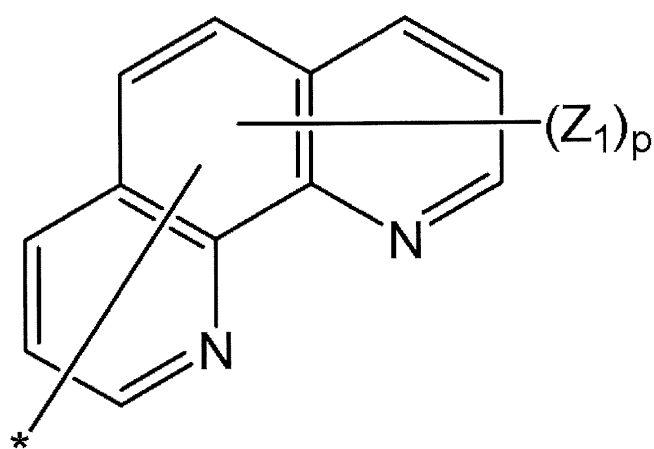
・・化学式2 d

40



・化学式 2 e

10



・化学式 2 f

20

ここで、前記化学式 2 a ~ 2 f で、

Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、それぞれ独立して、 $-N=$ 、あるいは $-C(R_{20})=$ で表示される連結基であり、

Z_1 、 Z_2 及び R_{20} は、それぞれ独立して、水素、重水素、置換または非置換の C_1-C_{20} アルキル基、置換または非置換の C_6-C_{20} アリール基、置換または非置換の C_3-C_{20} ヘテロアリール基、置換または非置換の C_6-C_{20} 縮合多環基、 C_6-C_{20} アリール基または C_3-C_{20} ヘテロアリール基で置換されたアミン基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基またはカルボン酸基であり、

p は、1 ~ 9 の整数であり、

$*$ は、結合を示す。

【請求項 2】

X は、単結合またはフェニレンである、請求項 1 に記載の電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物。

【請求項 3】

前記化学式 1 において、 R_1 及び R_2 は連結され、スピロ構造を形成する、請求項 1 または 2 に記載の電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物。

【請求項 4】

前記化学式 1 において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、メチル基、フェニル基またはピリジル基である、請求項 1 または 2 に記載の電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物。

【請求項 5】

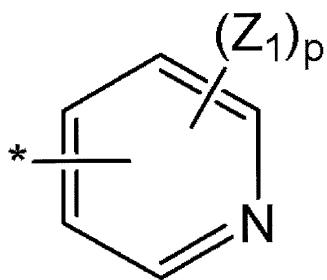
30

40

50

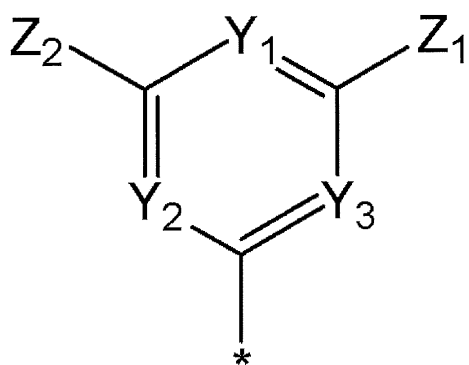
前記化学式 1 で、A は、化学式 3 a ～ 3 l のうちいずれか一つである、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物。

【化 3】



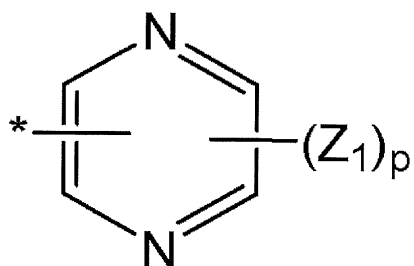
・・・化学式 3 a

10



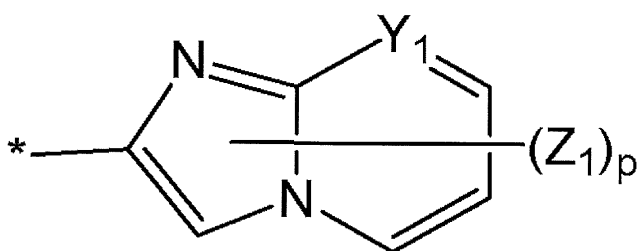
・・・化学式 3 b

20



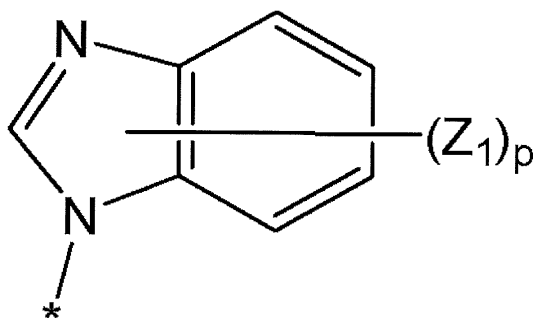
・・・化学式 3 c

30

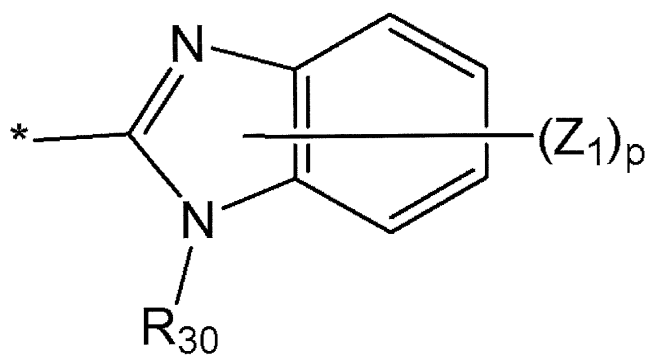


・・・化学式 3 d

40

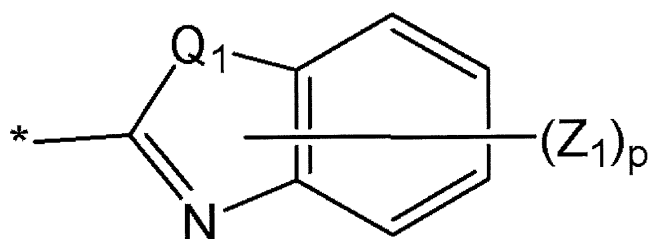


・・・化学式 3 e



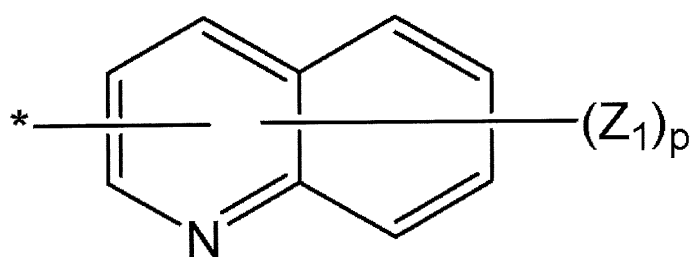
• • 化学式 3 f

10

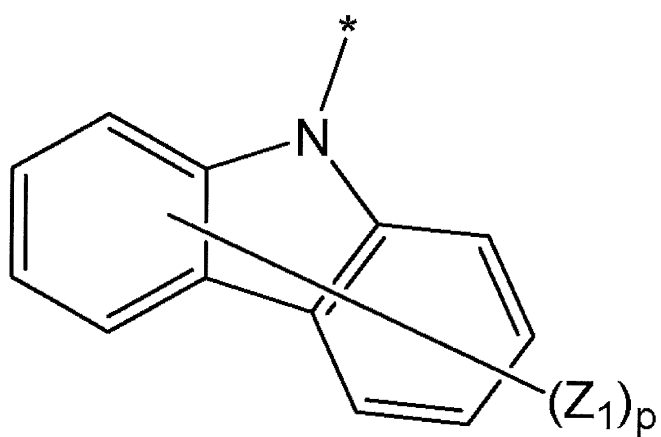


• • 化学式 3 g

20



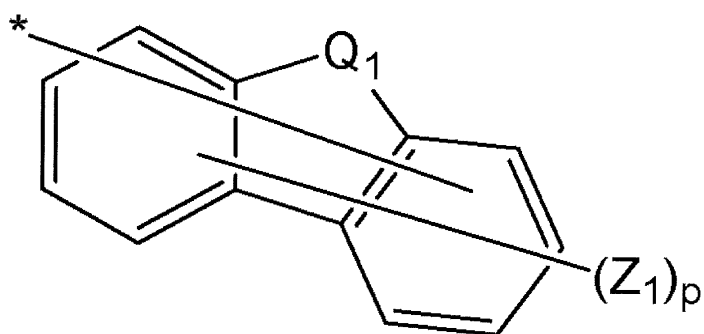
• • 化学式 3 h



• • 化学式 3 i

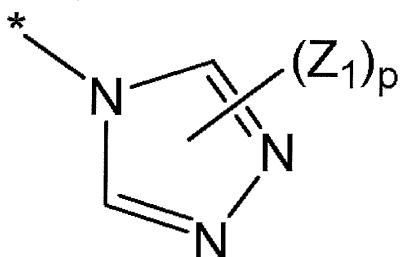
30

40



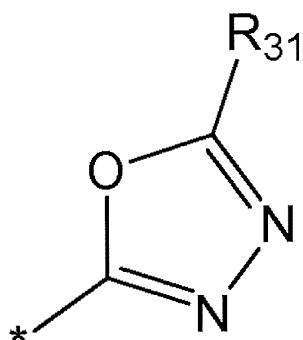
・・・化学式 3 j

10



・・・化学式 3 k

20



・・・化学式 3 l

30

ここで、前記化学式 3 a ～ 3 l で、

Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、それぞれ独立して、 $-N=$ または $-C(R_{20})=$ で表示される連結基であり、

Z_1 、 Z_2 、 R_{20} 、 R_{30} 及び R_{31} は、それぞれ独立して、水素、重水素、置換または非置換の C_1-C_{20} アルキル基、置換または非置換の C_6-C_{20} アリール基、置換または非置換の C_3-C_{20} ヘテロアリール基、置換または非置換の C_6-C_{20} 縮合多環基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基またはカルボン酸基であり、

Q_1 は、S または O であり、

p は、1 ～ 7 の整数であり、

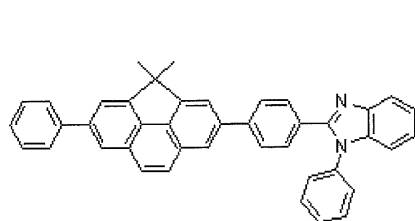
* は、結合を示す。

40

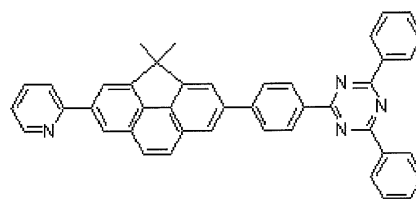
【請求項 6】

前記化学式 1 の化合物は、下記化合物のうちいずれか一つである、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物。

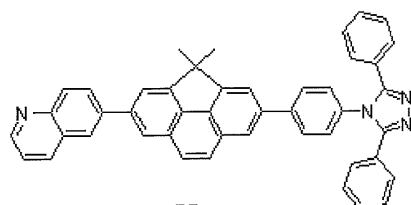
【化 4】



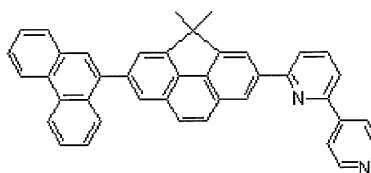
5



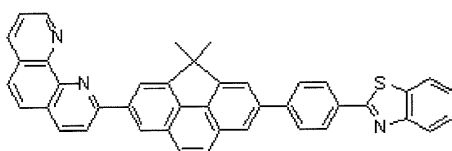
14



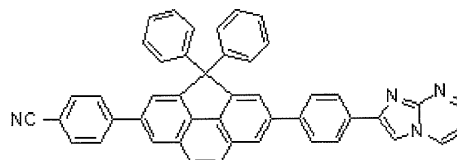
32



45



55



60

【請求項 7】

第 1 電極と、

第 2 電極と、

前記第 1 電極及び第 2 電極の間に介在する有機層を備えた有機発光素子であって、

前記有機層は、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物を含む有機発光素子。

【請求項 8】

前記有機層は、電子注入層、電子輸送層、あるいは電子注入能及び電子輸送能を同時に有する機能層を含む、請求項 7 に記載の有機発光素子。

【請求項 9】

前記有機層は電子輸送層である、請求項 7 に記載の有機発光素子。

【請求項 10】

前記有機層は、発光層、電子注入層、電子輸送層、あるいは電子注入能及び電子輸送能を同時に有する機能層を含み、

前記電子注入層、電子輸送層、あるいは電子注入能及び電子輸送能を同時に有する機能層は、前記電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物を含み、

前記発光層は、アントラセン系化合物、アリールアミン系化合物またはスチリル系化合物を含む、請求項 7 に記載の有機発光素子。

【請求項 11】

前記有機層は、発光層、正孔注入層、正孔輸送層、あるいは正孔注入能及び正孔輸送能を同時に有する機能層を含み、

前記発光層の赤色層、緑色層、青色層または白色層のうちいずれか 1 層は、リン光化合物を含む、請求項 7 に記載の有機発光素子。

【請求項 12】

前記正孔注入層、正孔輸送層、あるいは正孔注入能及び正孔輸送能を同時に有する機能層は、電荷生成物質を含む、請求項 11 に記載の有機発光素子。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記電荷生成物質は、p-ドーパントである、請求項12に記載の有機発光素子。

【請求項14】

前記p-ドーパントは、キノン誘導体、金属酸化物またはシアノ基含有化合物である、請求項13に記載の有機発光素子。

【請求項15】

前記有機層は、電子輸送層を含み、前記電子輸送層は、電子輸送性有機化合物及び金属錯体を含む、請求項7に記載の有機発光素子。

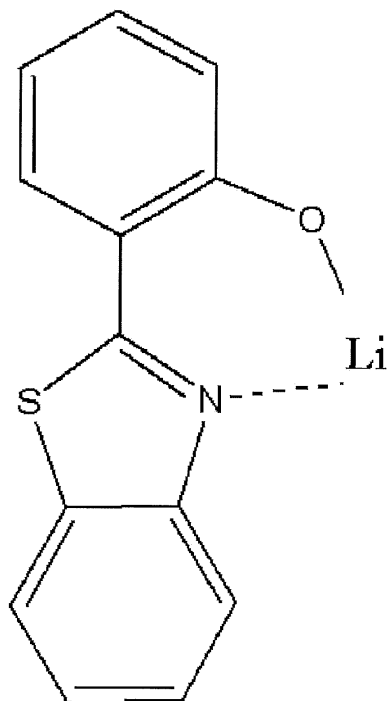
【請求項16】

前記金属錯体は、Li錯体である、請求項15に記載の有機発光素子。

【請求項17】

前記金属錯体は、LiQまたは下記化合物203である、請求項15または16に記載の有機発光素子。

【化5】



・ ・ 化合物203

【請求項18】

前記有機層は、請求項1～6のいずれか一項に記載の電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物を用いて湿式工程で形成される、請求項7～17のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項19】

請求項7～18のいずれか一項に記載された有機発光素子を備え、前記有機発光素子の第1電極は、薄膜トランジスタのソース電極またはドレイン電極と電氣的に接続される平板表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物、有機発光素子、及び平板表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子 (organic light emitting diode) は、自

10

20

30

40

50

発光型素子であって、視野角が広く、コントラストにすぐれる。また、有機発光素子は、応答時間が短く、輝度、駆動電圧及び応答速度特性にすぐれ、多色化が可能であるという長所を有している。

【0003】

一般的な有機発光素子は、基板上部に、アノードが形成されており、さらに、該アノード上部に、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及びカソードが、順次形成された構造を有する。ここで、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層は、有機化合物からなる有機薄膜である。

【0004】

前述の構造を有する有機発光素子の駆動原理は、次の通りである。

10

【0005】

前記アノード及びカソード間に電圧が印加された場合、アノードから注入された正孔が、正孔輸送層を経由して発光層に移動し、カソードから注入された電子が、電子輸送層を経由して発光層に移動する。前記正孔及び電子などのキャリアは、発光層領域で再結合し、励起子 (exciton) を生成する。該励起子が励起状態から基底状態に遷移する時に、光が生成される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】 韓国公開特許第2008-0079095号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ここで、従来の有機物質を電子輸送層として利用した有機発光素子は、発光寿命が短く、保存耐久性及び信頼性が低いという問題点を有していた。かかる問題点は、有機物質の物理的または化学的な変化、有機物質の光化学的または電気化学的な変化、負極の酸化、剥離、及び耐久性の欠如などから生じる。

【0008】

そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、より優秀な電気的特性、より高い電荷輸送能及び発光能を有する、新規かつ改良された電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物、有機発光素子、及び平板表示装置を提供することにある。

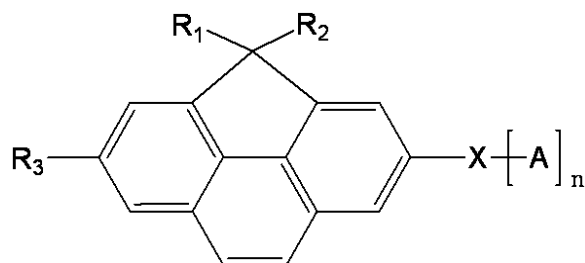
30

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、下記化学式1で表され、電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物が提供される。

【化1】



40

・ ・ 化学式 1

前記化学式1で、R₁及びR₂は、それぞれ独立して、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換のC₁-C₆₀アルキル基、置換または非置換のC₆-C₆₀アリール基、または、置換または非置換のC₃-C₆₀ヘテロアリール基を示し、R₃は、置換または非置換のC₆-C₆₀アリール基、または、置換または非置換のC₃-C₆₀ヘテロアリー

50

ル基を示し、Xは、単結合、あるいは置換または非置換の C_3-C_{10} アリーレン基を示し、Aは、置換または非置換の C_3-C_{60} ヘテロアリール基、または、置換または非置換の C_6-C_{60} であるN、OまたはSを含む縮合多環基を示し、nは、1～7の整数を示す。

【0010】

また、上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、第1電極と、第2電極と、前記第1電極及び第2電極の間に介在する有機層と、を備えた有機発光素子であって、前記有機層は、前記電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物を含む有機発光素子が提供される。

【0011】

10

また、上記課題を解決するために、本発明のさらに別の観点によれば、前記有機発光素子を備え、前記有機発光素子の第1電極は、薄膜トランジスタのソース電極またはドレイン電極と電気的に接続される平板表示装置が提供される。

【発明の効果】

【0012】

以上説明したように本発明によれば、より優秀な電気的特性、より高い電荷輸送能及び発光能を有する、新規かつ改良された電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物、有機発光素子、及び平板表示装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

20

【図1】本発明の一実施形態に係る有機発光素子の構造を概略的に示した図面である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

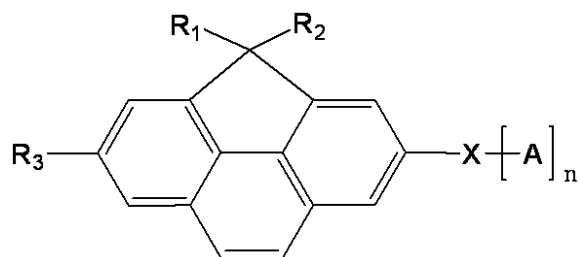
【0015】

本発明の一実施形態に係る前記化合物は、下記化学式1で表される。

【0016】

【化1】

30



・ ・ 化学式1

【0017】

40

前記化学式1で、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、ハロゲン基、シアノ基、置換または非置換の C_1-C_{60} アルキル基、置換または非置換の C_6-C_{60} アリール基、または、置換または非置換の C_3-C_{60} ヘテロアリール基を示し、 R_3 は、置換または非置換の C_6-C_{60} アリール基、または、置換または非置換の C_3-C_{60} ヘテロアリール基を示し、Xは、単結合、あるいは置換または非置換の C_3-C_{10} アリーレン基を示し、Aは、置換または非置換の C_3-C_{60} ヘテロアリール基、または、置換または非置換の C_6-C_{60} であるN、OまたはSを含む縮合多環基を示し、nは、1～7の整数を示す。

【0018】

置換基Aにおいて、前記非置換のヘテロアリール基、またはN、OまたはSを含む非置

50

換の縮合多環基のうち少なくとも一つ以上の水素は、後述する置換されたアルキル基において説明する置換基、または複数個のアリール基及びヘテロアリール基の少なくとも一方が、単結合で連結された置換基（例えば、メタターフェニル基（*m*-*t*erphenyl group）、4, 4'-(1, 3-フェニレン)ジピリジン基（4, 4'-(1, 3-phenylene)dipyridine group）などがあるが、それらに制限されるものではない）で置換されているよい。

【0019】

本発明の一実施形態に係る前記化合物は、既存の電子注入材料、電子輸送材料に比べ、駆動電圧が改善されて効率にすぐれた有機発光素子（OLED: organic light emitting diode）を実現する。また、かかる前記化合物によれば、

10

【0020】

本発明の一実施形態に係る前記化合物は、化学式1の構造において、置換基 R_3 が、Xと共に一直線上に位置する。したがって、前記化合物は、共役長（conjugation length）が長くなるため、分子内の双極子モーメント（dipole moment）が大きくなる。ここで、電子輸送能または電子注入能を有する化合物は、双極子モーメントが大きいくほど電子移動度がさらに速くなる。したがって、本発明の一実施形態に係る前記化合物は、分子内の双極子モーメントが大きく、電子移動度が速いため、有機発光素子の駆動電圧を低下させることができる。

20

【0021】

前記化学式1の化合物における置換基について、さらに具体的に説明する。

【0022】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式1において、Xは、単結合またはフェニレンである。

【0023】

本発明の他の実施形態によれば、前記化学式1において、 R_1 及び R_2 は連結され、スピロ構造（spiro structure）を形成してもよい。

【0024】

本発明のさらに他の実施形態によれば、前記化学式1において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、メチル基、フェニル基またはピリジル基であってもよい。

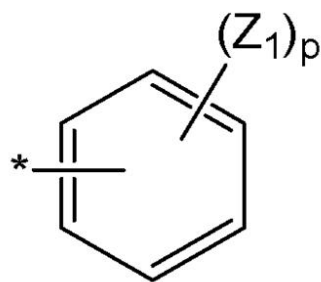
30

【0025】

本発明のさらに他の実施形態によれば、前記化学式1で、 R_3 は、化学式2a～2fのうちのいずれか一つであってもよい。

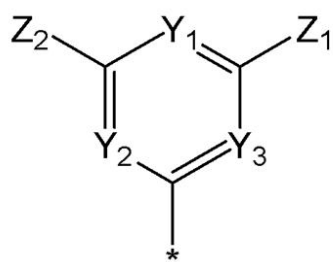
【0026】

【化2】



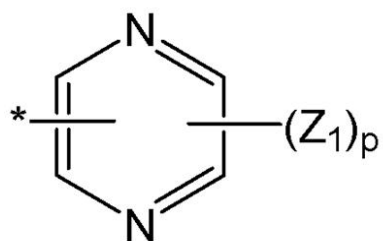
40

・ ・ 化学式 2 a



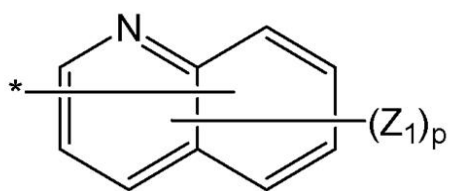
・ ・ 化学式 2 b

10



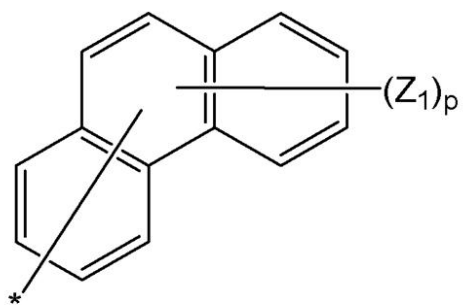
・ ・ 化学式 2 c

20



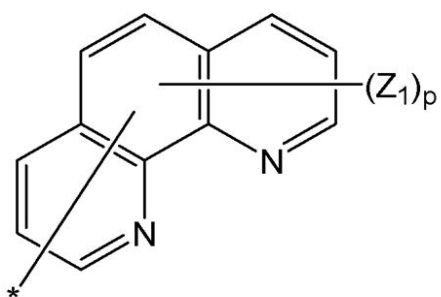
・ ・ 化学式 2 d

30



・ ・ 化学式 2 e

40



50

・ ・ 化学式 2 f

【0027】

前記化学式 2 a ~ 2 f において、 Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、それぞれ独立して、 $-N=$ 、または $-C(R_{20})=$ で表される連結基であり、 Z_1 、 Z_2 及び R_{20} は、それぞれ独立して、水素、重水素、置換または非置換の C_1-C_{20} アルキル基、置換または非置換の C_6-C_{20} アリール基、置換または非置換の C_3-C_{20} ヘテロアリール基、置換または非置換の C_6-C_{20} 縮合多環基、 C_6-C_{20} アリール基または C_3-C_{20} ヘテロアリール基で置換されたアミン基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、またはカルボン酸基であり、 p は、1 ~ 9 の整数であり、* は、結合を表す。

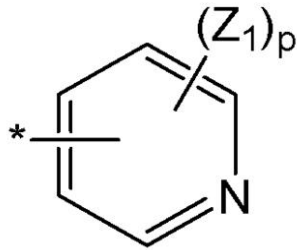
10

【0028】

本発明のさらに他の実施形態によれば、前記化学式 1 で、 A は、化学式 3 a ~ 3 l のうちいずれか一つであってもよい。

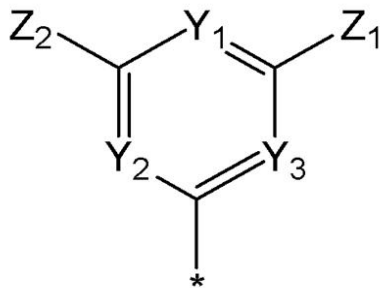
【0029】

【化 3】



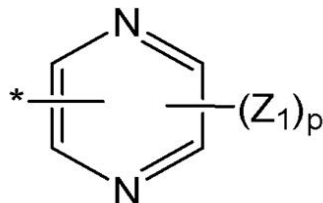
20

・ ・ 化学式 3 a



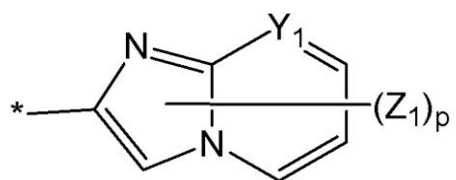
30

・ ・ 化学式 3 b

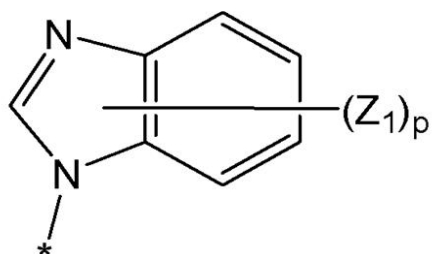


40

・ ・ 化学式 3 c

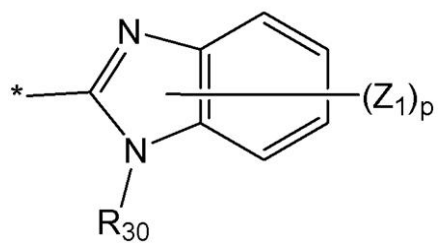


• • 化学式 3 d



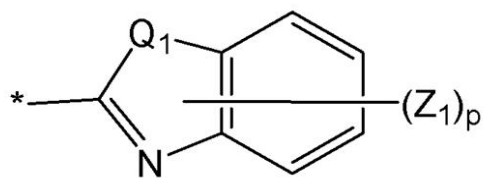
10

• • 化学式 3 e



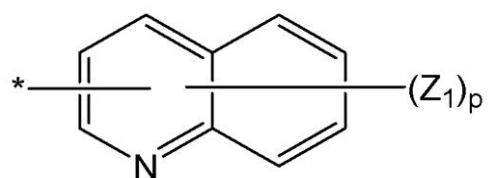
20

• • 化学式 3 f



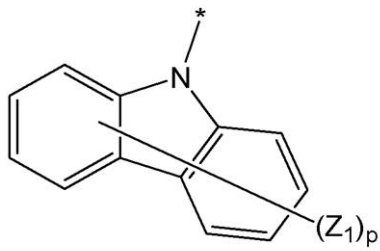
30

• • 化学式 3 g



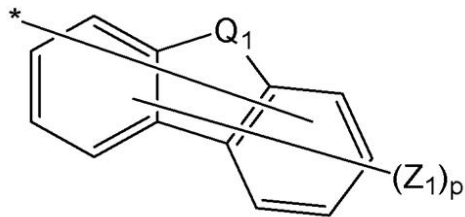
40

• • 化学式 3 h



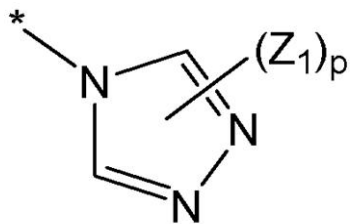
・ ・ 化学式 3 i

10



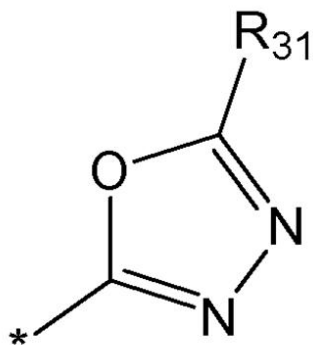
・ ・ 化学式 3 j

20



・ ・ 化学式 3 k

30



・ ・ 化学式 3 l

40

【 0 0 3 0 】

前記化学式 3 a ~ 3 l で、 Y_1 、 Y_2 及び Y_3 は、それぞれ独立して、 $-N=$ または $-C(R_{20})=$ で表される連結基であり、 Z_1 、 Z_2 、 R_{20} 、 R_{30} 及び R_{31} は、それぞれ独立して、水素、重水素、置換または非置換の C_1-C_{20} アルキル基、置換または非置換の C_6-C_{20} アリール基、置換または非置換の C_3-C_{20} ヘテロアリール基、置換または非置換の C_6-C_{20} 縮合多環基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基またはカルボン酸基であり、 Q_1 は、S または O であり、 p は、1 ~ 7 の整数であり、* は、結合を示す。

【 0 0 3 1 】

50

本明細書で使用される置換基のうち、代表的な置換基の定義については、以下のとおりである（なお、以下で限定する置換基の炭素数は、例示的なものであり、置換基の特性を制限するものではない）。

【0032】

非置換の $C_1 - C_{60}$ アルキル基は、例えば、線形又は分枝型であり、代表的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、iソ-アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノナニル基、ドデシル基などを挙げることができる。前記アルキル基のうち一つ以上の水素は、重水素、ハロゲン、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基またはその塩、リン酸基またはその塩、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、 $C_6 - C_{16}$ アリール基、または $C_4 - C_{16}$ ヘテロアリール基で置換されていてもよい。

10

【0033】

非置換の $C_2 - C_{60}$ アルケニル基は、前記非置換のアルキル基の中間および最末端に少なくとも一つ以上の炭素-炭素二重結合を含んでいることを意味する。代表的な例としては、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基などが挙げられる。前記アルケニル基のうち少なくとも一つ以上の水素は、前述の置換されたアルキル基において説明した置換基で置換されていてもよい。

【0034】

20

非置換の $C_2 - C_{60}$ アルキニル基は、前記非置換のアルキル基の中間および最末端に少なくとも一つ以上の炭素-炭素三重結合を含んでいることを意味する。代表的な例としては、アセチレン基、プロピレン基、フェニルアセチレン基、ナフチルアセチレン基、イソプロピルアセチレン基、t-ブチルアセチレン基、ジフェニルアセチレン基などが挙げられる。前記アルキニル基のうち少なくとも一つ以上の水素は、前述の置換されたアルキル基において説明した置換基で置換されていてもよい。

【0035】

非置換の $C_3 - C_{60}$ シクロアルキル基は、 $C_3 - C_{60}$ 環状アルキル基を意味する。前記シクロアルキル基のうち少なくとも一つ以上の水素は、前述の置換されたアルキル基において説明した置換基で置換されていてもよい。

30

【0036】

$C_1 - C_{60}$ 非置換のアルコキシ基とは、 $-OA$ （ここで、 A は、例えば、前述の非置換の $C_1 - C_{60}$ アルキル基）の構造を有する官能基であり、代表的な例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基などを挙げることができる。前記アルコキシ基のうち少なくとも一つ以上の水素は、前述の置換されたアルキル基において説明した置換基で置換されていてもよい。

【0037】

非置換の $C_6 - C_{60}$ アリール基は、一つ以上の芳香族環を含む炭素環芳香族系官能基を意味する。前記アリール基は、2以上の環を有する場合、互いに融合（fused）、または単結合などを介して連結されてもよい。アリールという用語は、例えば、フェニル、ナフチル、アントラセニルのような芳香族系官能基を含む。また、前記アリール基のうち一つ以上の水素は、前述の置換されたアルキル基において説明した置換基で置換されていてもよい。

40

【0038】

置換または非置換の $C_6 - C_{60}$ アリール基の例としては、フェニル基、 $C_1 - C_{10}$ アルキルフェニル基（例えば、エチルフェニル基）、ハロフェニル基（例えば、o-, m-及びp-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基）、シアノフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基、ビフェニル基、ハロビフェニル基、シアノビフェニル基、 $C_1 - C_{10}$ アルキルビフェニル基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシビフェニル基、o-, m-及びp-トリル基、o-, m-及びp-クメニル基、メシチル基、フェノ

50

キシフェニル基、(α , α -ジメチルベンゼン)フェニル基、(N, N'-ジメチル)アミノフェニル基、(N, N'-ジフェニル)アミノフェニル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、ハロナフチル基(例えば、フルオロナフチル基)、 C_1-C_{10} アルキルナフチル基(例えば、メチルナフチル基)、 C_1-C_{10} アルコキシナフチル基(例えば、メトキシナフチル基)、シアロナフチル基、アントラセニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントラキノリル基、メチルアントリル基、フェナントリル基、トリフェニレン基、ピレニル基、クリセニル基、エチルークリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、クロロペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネリル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基などを挙げることができる。

10

【0039】

非置換の C_3-C_{60} ヘテロアリール基は、一つ以上の芳香族環を含み、該芳香族環を構成する原子がN、O、PまたはSのうち選択された1, 2または3個のヘテロ原子を含む官能基である。ヘテロアリール基は、2以上の環を有する場合、互いに融合、または、単結合などを介して連結されてもよい。非置換の C_4-C_{60} ヘテロアリール基の例としては、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、オキサジアゾリル基、ピリジニル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、カルバゾリル基、インドリル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ジベンゾチオフェン基などを挙げることができる。また、前記ヘテロアリール基のうち

20

少なくとも一つ以上の水素は、前述の置換されたアルキル基において説明した置換基で置換されていてもよい。

【0040】

非置換の C_6-C_{60} アリールオキシ基とは、 $-OA_1$ で表される官能基であり、 A_1 は、前記 C_6-C_{60} アリール基である。前記アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基などを挙げることができる。前記アリールオキシ基のうち少なくとも一つ以上の水素は、前述の置換されたアルキル基において説明した置換基で置換されていてもよい。

【0041】

非置換の C_6-C_{60} アリールチオ基は、 $-SA_1$ で表される官能基であり、 A_1 は、前記 C_6-C_{60} アリール基である。前記アリールチオ基の例としては、ベンゼンチオ基、ナフチルチオ基などを挙げることができる。前記アリールチオ基のうち、少なくとも1以上の水素は、前述の置換されたアルキル基の置換基において説明した置換基で置換されていてもよい。

30

【0042】

非置換の C_6-C_{60} 縮合多環基とは、一つ以上の芳香族環及び一つ以上の非芳香族環が互いに融合された2以上の環を含んだ置換基、または環内に共役構造を有しない不飽和基を有する置換基を示す。前記縮合多環基は、官能基全体として芳香族性を有しないという点で、前述のアリール基またはヘテロアリール基と区別される。

【0043】

N、OまたはSを含む縮合多環基とは、N、OまたはSを含み、一つ以上の芳香族環及び一つ以上の非芳香族環が互いに融合された2以上の環を含んだ置換基、または環内に共役構造を有しない不飽和基を有する置換基を示す。なお、前記N、OまたはSを含む縮合多環基は、官能基全体として芳香性を有することができない官能基を意味する。

40

【0044】

前記縮合多環基、またはN、OまたはSを含む縮合多環基のうち一つ以上の水素は、前述の置換されたアルキル基において説明した置換基で置換されていてもよい。

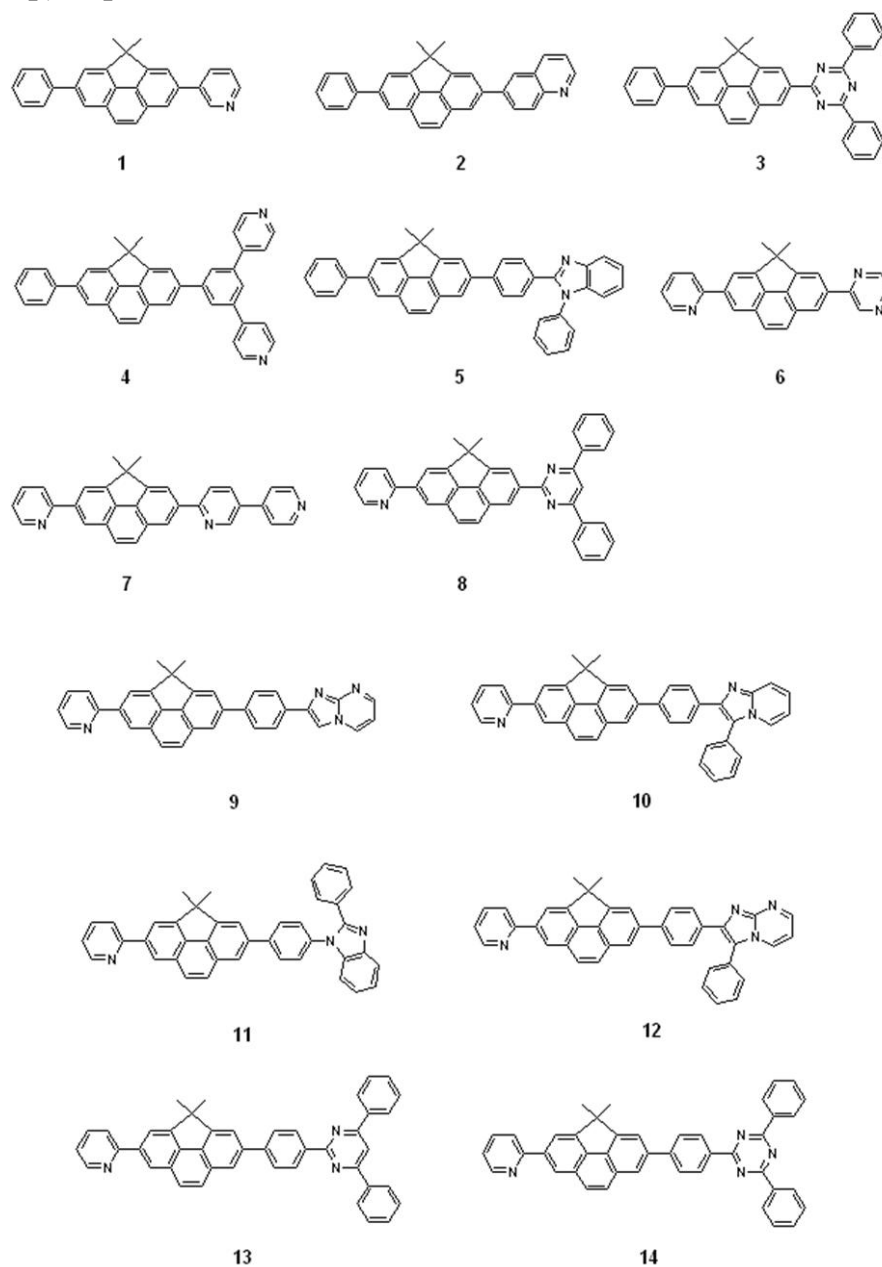
【0045】

本発明の実施形態に係る前記化学式1で表現される化合物の具体的な例として、下記化合物1~70を挙げることができる。しかしながら、本発明は、これらに限定されるものではない。

50

【0046】

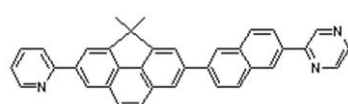
【化4】



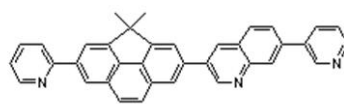
10

20

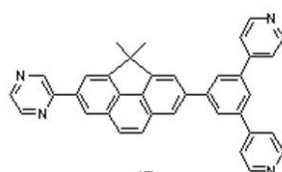
30



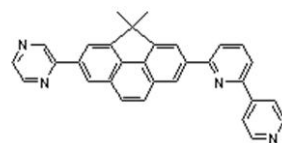
15



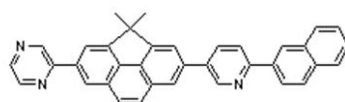
16



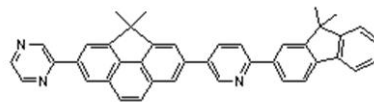
17



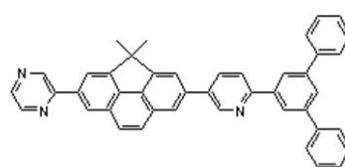
18



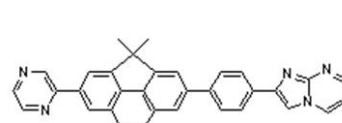
19



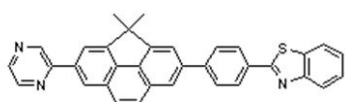
20



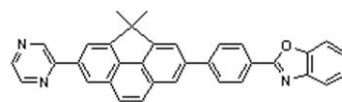
21



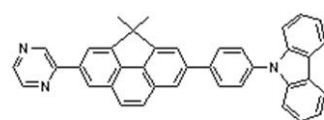
22



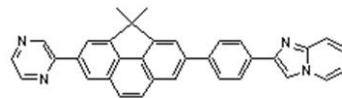
23



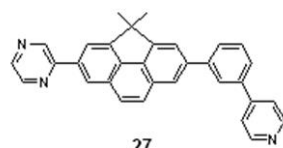
24



25



26

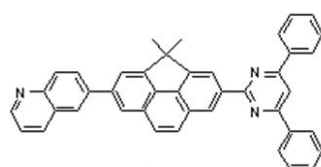


27

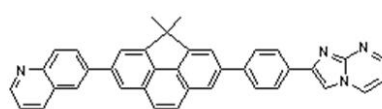
10

20

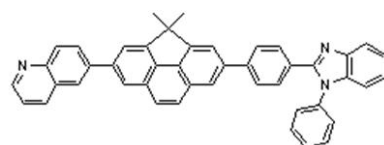
30



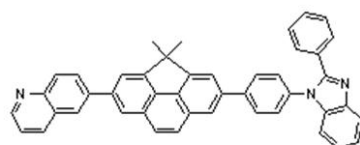
28



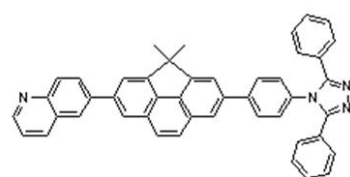
29



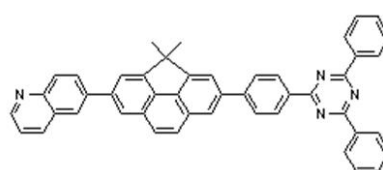
30



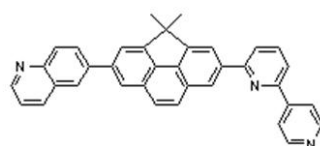
31



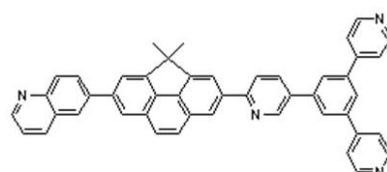
32



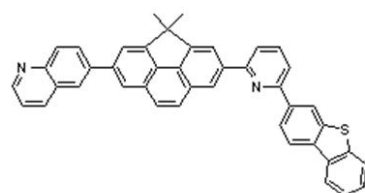
33



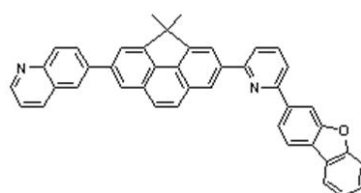
34



35



36

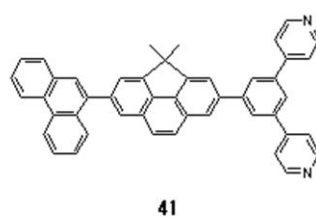
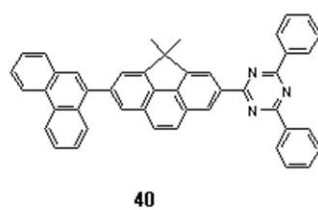
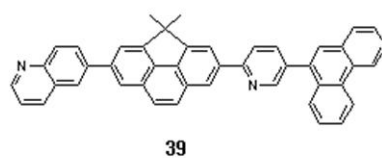
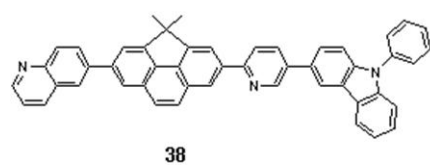


37

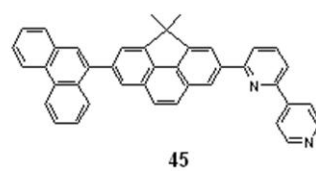
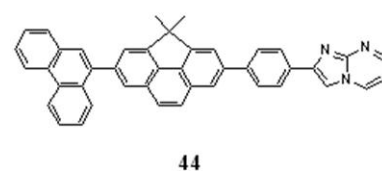
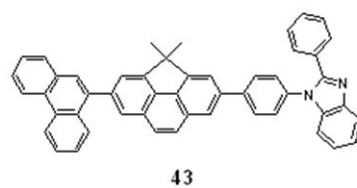
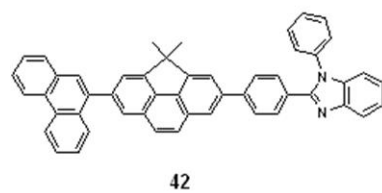
10

20

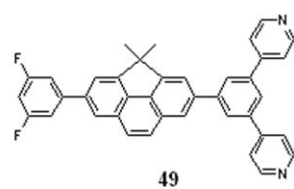
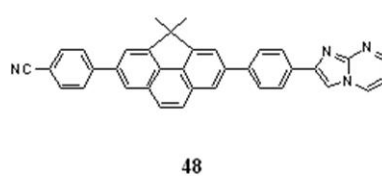
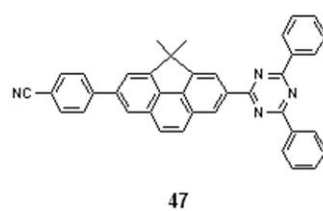
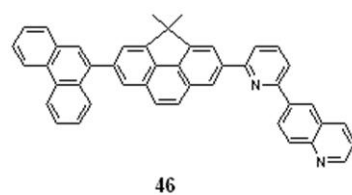
30



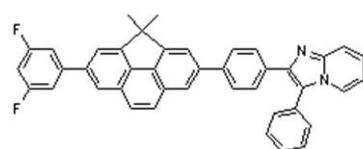
10



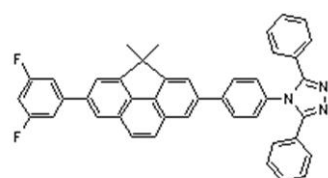
20



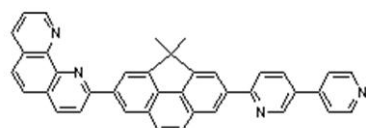
30



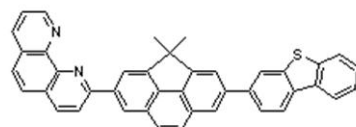
50



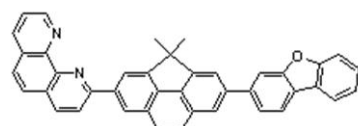
51



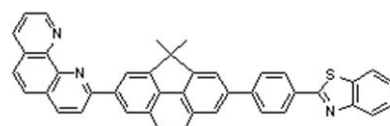
52



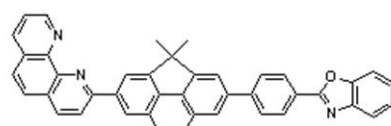
53



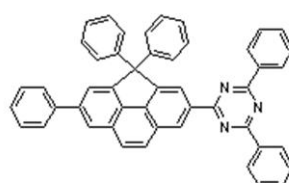
54



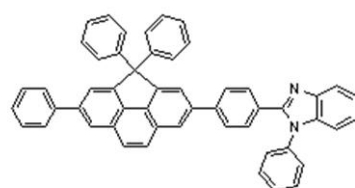
55



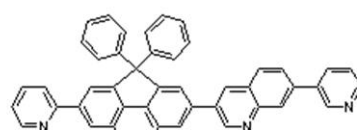
56



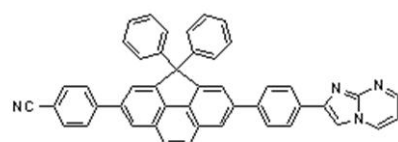
57



58



59

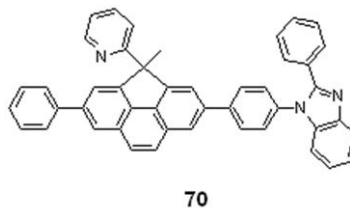
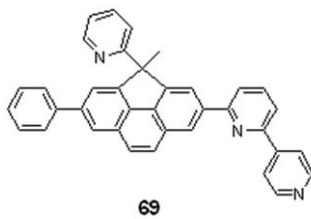
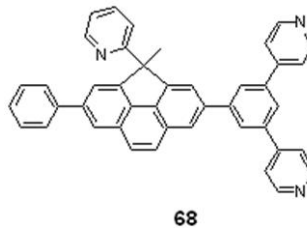
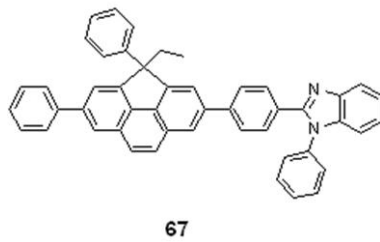
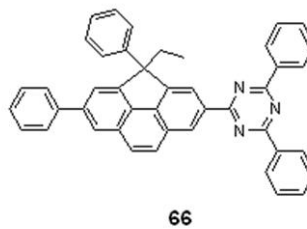
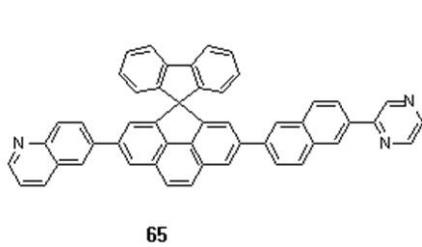
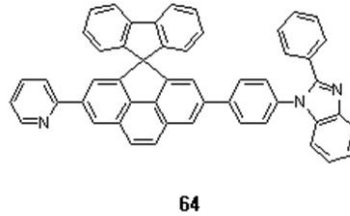
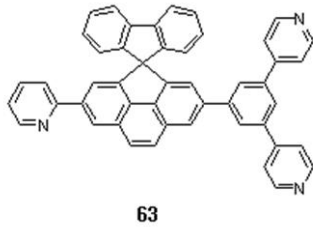
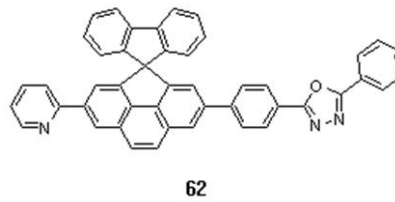
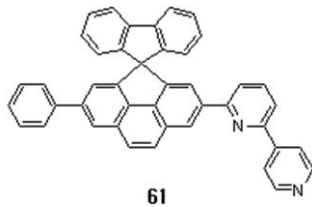


60

10

20

30



【0047】

本発明の他の実施形態に係る有機発光素子は、第1電極と、第2電極と、前記第1電極及び第2電極の間に介在する有機層と、を備えた有機発光素子であって、前記有機層は、前記化学式1で表される化合物を含む。

【0048】

前記有機層は、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入能及び正孔輸送能を同時に有する機能層（以下、「H-機能層（H-functional layer）」ともいう）、バッファ層、電子阻止層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、並びに電子輸送能及び電子注入能を同時に有する機能層（以下、「E-機能層（E-functional layer）」ともいう）のうち少なくとも1層を含んでもよい。

【0049】

さらに具体的には、前記有機層は、電子注入層、電子輸送層、またはE-機能層であってもよい。特に、前記有機層は、電子輸送層であってもよい。

【0050】

本発明の実施形態によれば、前記有機発光素子は、電子注入層、電子輸送層、E-機能層、発光層、正孔注入層、正孔輸送層、またはH-機能層を含む。また、前記電子注入層、電子輸送層、またはE-機能層は、本発明の実施形態に係る電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物を含む。さらに、前記発光層は、アントラセン系化合物、アリールアミン系化合物またはスチリル系化合物を含んでもよい。

【0051】

本発明の他の実施形態によれば、前記有機発光素子は、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔注入層、正孔輸送層、またはH-機能層を含む。また、前記発光層の赤色層、緑色層、青色層または白色層のうちいずれか1層は、リン光化合物を含み、前記正孔注入層、正孔輸送層、またはH-機能層は、電荷生成物質を含んでもよい。なお、前記電荷生成物質は、p-ドーパントであり、前記p-ドーパントは、例えば、キノン誘導体、金属酸化物またはシアノ基含有化合物であってもよい。

10

【0052】

本発明のさらに他の実施形態によれば、前記有機層は、電子輸送層を含み、前記電子輸送層は、電子輸送性有機化合物及び金属錯体を含んでもよい。前記金属錯体は、Li錯体であってもよい。

【0053】

本明細書において「有機層」は、有機発光素子において、第1電極と第2電極との間に介在する単一または複数の層を示す用語である。

【0054】

20

図1は、本発明の実施形態に係る有機発光素子の断面図を概略的に図示したものである。以下、図1を参照し、本発明の実施形態に係る有機発光素子の構造及び製造方法について説明する。

【0055】

ここで、基板（図示せず）としては、一般的な有機発光素子で使用される基板を使用することができる。特に、機械的強度、熱的安定性、透明性、表面平滑性、取り扱い容易性及び防水性にすぐれるガラス基板または透明プラスチック基板を使用することができる。

【0056】

前記第1電極は、基板上部に、第1電極用物質を、蒸着法またはスパッタリング法などを用いて提供することによって形成される。前記第1電極がアノードである場合、正孔注入が容易なように、第1電極用物質は、仕事関数が高い物質が選択される。また、前記第1電極は、反射型電極または透過型電極であってもよい。第1電極用物質としては、例えば、透明であり、伝導性にすぐれる酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化スズ（SnO₂）、酸化亜鉛（ZnO）などを利用することができる。または、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、アルミニウム-リチウム（Al-Li）、カルシウム（Ca）、マグネシウム-インジウム（Mg-In）、マグネシウム-銀（Mg-Ag）などを用いることにより前記第1電極を反射型電極として形成することも可能である。

30

【0057】

前記第1電極は、単一層または2以上の多層構造を有してもよい。前記第1電極は、例えば、ITO/Ag/ITOの3層構造であってもよいが、本発明は、これに限定されるものではない。

40

【0058】

前記第1電極上部には、有機層が備えられる。

【0059】

前記有機層は、正孔注入層、正孔輸送層、バッファ層（図示せず）、発光層、電子輸送層または電子注入層などを含んでもよい。

【0060】

正孔注入層（HIL）は、前記第1電極の上部に、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB（Langmuir-Blodgett）法などの多様な方法を用い

50

て形成することができる。

【0061】

真空蒸着法によって正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は、例えば、蒸着温度が約100～約500℃、真空度が約 10^{-8} ～約 10^{-3} torr (約 1.3×10^{-6} ～約 1.3×10^{-1} Pa)、蒸着速度が約0.01～約100 Å/sec (約0.001～約10 nm/sec) の範囲で選択される。ただし、該蒸着条件は、正孔注入層の材料として使用する化合物、目的とする正孔注入層の構造及び熱的特性などによって異なるため、上記に限定されるものではない。

【0062】

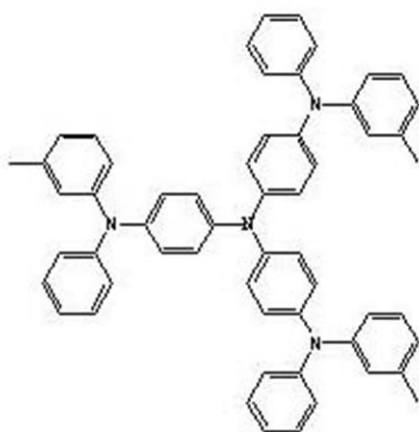
スピコート法によって正孔注入層を形成する場合、そのコーティング条件は、例えば、コーティング速度が約2,000 rpm～約5,000 rpm、コーティング後の溶媒除去の熱処理温度が、約80℃～200℃の温度範囲で選択される。ただし、該コーティング条件は、正孔注入層の材料として使用する化合物、目的とする正孔注入層の構造及び熱的特性によって異なるため、上記に限定されるものではない。

【0063】

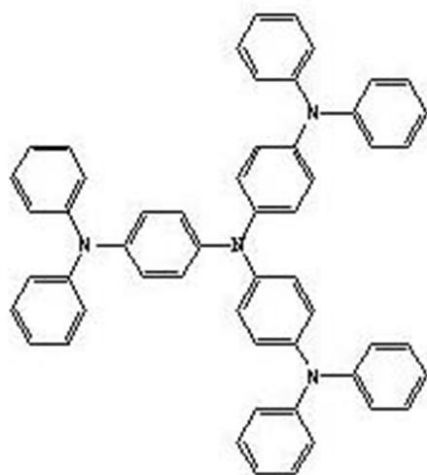
正孔注入物質としては、公知の正孔注入物質を使用することができる。公知の正孔注入物質としては、例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-[4-(フェニル-m-トリル-アミノ)-フェニル]-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (DNTPD)、銅フタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン (m-MTDATA)、N, N'-ジ(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジン (NPB)、4, 4', 4''-トリス{N, N-ジフェニルアミノ}トリフェニルアミン (TDATA)、4, 4', 4''-トリス(N, N-2-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン (2-TNATA)、ポリアニリン/ドデシルベンゼンスルホン酸 (Pani/DBSA)、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホネート) (PEDOT/PSS)、ポリアニリン/カンファースルホン酸 (Pani/CSA)、またはポリアニリン/ポリ(4-スチレンスルホネート) (PANI/PSS) などを使用することができるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0064】

【化5】

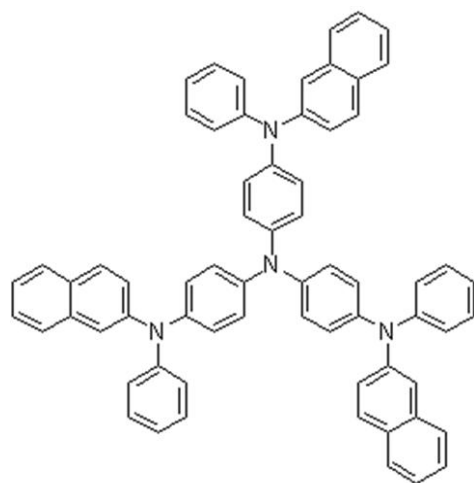


m-MTDATA



TDATA

10



2-TNATA

20

30

【0065】

前記正孔注入層の厚みは、例えば、約100 Å～約10,000 Å（約10 nm～約1,000 nm）、より具体的には、約100 Å～約1,000 Å（約10 nm～約100 nm）であってもよい。前記正孔注入層の厚みが、前述の範囲に含まれる場合、実質的に駆動電圧を上昇させることなく、所望の正孔注入特性を得ることができる。

【0066】

次に、前記正孔注入層の上部に、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB法のような多様な方法を利用して、正孔輸送層（HTL）が形成される。真空蒸着法及びスピンコーティング法によって正孔輸送層を形成する場合、蒸着条件及びコーティング条件は、一般的に、正孔注入層の形成とほぼ同一の条件範囲から選択される。ただし、蒸着条件及びコーティング条件は、使用する化合物によって異なるため、上記に限定されるものではない。

40

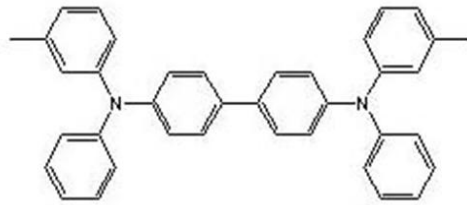
【0067】

正孔輸送物質としては、公知の正孔輸送物質を使用することができる。公知の正孔輸送材料としては、例えば、N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなどのカルバゾール誘導体、N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン（TPD）、4,4',4''-トリリス（N-カルバゾリル）トリフェニルアミン（TCTA）、N,N'-ジ（1-ナフチル）-N,N'-ジフェニルベンジジン（NPB）などを挙げることができるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

50

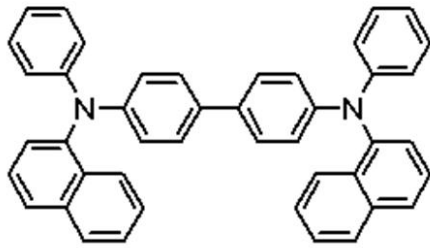
【0068】

【化6】



TPD

10



NPB

20

【0069】

前記正孔輸送層の厚みは、例えば、約50 Å～約2,000 Å（約5 nm～約200 nm）、より具体的には、約100 Å～約1,500 Å（約10 nm～150 nm）であってもよい。前記正孔輸送層の厚みが前述の範囲に含まれる場合、実質的に駆動電圧を上昇させることなく、所望の正孔輸送特性を得ることができる。

【0070】

30

前記H-機能層（正孔注入能及び正孔輸送能を同時に有する機能層）には、前述のような正孔注入層物質及び正孔輸送層物質のうち、1以上の物質が含まれる。また、前記H-機能層の厚みは、例えば、約500 Å～約10,000 Å（約50 nm～約1,000 nm）、より具体的には、約100 Å～約1,000 Å（約10 nm～約100 nm）であってもよい。前記H-機能層の厚みが前述の範囲に含まれる場合、実質的に駆動電圧を上昇させることなく、所望の正孔注入及び正孔輸送の特性を得ることができる。

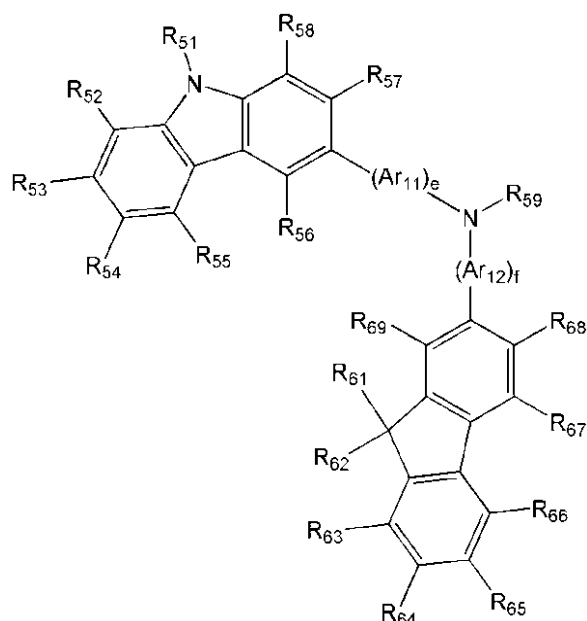
【0071】

ここで、前記正孔注入層、正孔輸送層及びH-機能層のうち少なくとも1層は、下記化学式300で表される化合物、及び下記化学式350で表される化合物のうち一つ以上を含んでもよい。

40

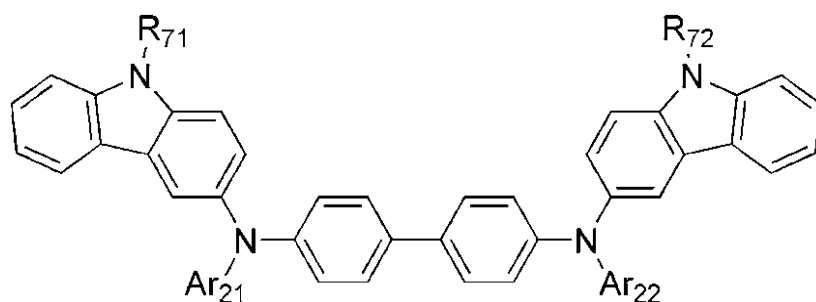
【0072】

【化 7】



10

・ ・ 化学式 3 0 0



20

・ ・ 化学式 3 5 0

【0073】

30

前記化学式 3 0 0 及び 3 5 0 において、 Ar_{11} 、 Ar_{12} 、 Ar_{21} 及び Ar_{22} は、それぞれ独立して、置換または非置換の $C_5 - C_{60}$ アリーレン基である。

【0074】

前記化学式 3 0 0 において、前記 e 及び f は、互いに独立して 0 ～ 5 の整数であり、例えば、0、1 または 2 である。また、より具体的には、前記 e は 1 であり、f は 0 であるが、本発明は、それらに限定されるものではない。

【0075】

前記化学式 3 0 0 及び 3 5 0 において、例えば、 $R_{51} \sim R_{58}$ 、 $R_{61} \sim R_{69}$ 、並びに R_{71} 及び R_{72} は、それぞれ独立して、水素、重水素、ハロゲン、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基またはその塩、リン酸基またはその塩、置換または非置換の $C_1 - C_{60}$ アルキル基、置換または非置換の $C_2 - C_{60}$ アルケニル基、置換または非置換の $C_2 - C_{60}$ アルキニル基、置換または非置換の $C_1 - C_{60}$ アルコキシ基、置換または非置換の $C_3 - C_{60}$ シクロアルキル基、置換または非置換の $C_5 - C_{60}$ アリール基、置換または非置換の $C_5 - C_{60}$ アリールオキシ基、または置換または非置換の $C_5 - C_{60}$ アリールチオ基であってもよい。また、より具体的には、前記 $R_{51} \sim R_{58}$ 、 $R_{61} \sim R_{69}$ 、並びに R_{71} 及び R_{72} は、それぞれ独立して、水素、重水素、ハロゲン、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基またはその塩、リン酸基またはその塩、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペン

40

50

チル基、ヘキシル基など)、 C_1-C_{10} アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基など)、または、重水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基またはその塩、及びリン酸基またはその塩のうち一つ以上で置換された C_1-C_{10} アルキル基及び C_1-C_{10} アルコキシ基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、ピレニル基、または、重水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基またはその塩、リン酸基またはその塩、 C_1-C_{10} アルキル基及び C_1-C_{10} アルコキシ基のうち一つ以上で置換されたフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基及びピレニル基のうち一つであるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

10

【0076】

前記化学式300において、 R_{59} は、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、ピリジル基、及び、重水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基またはその塩、リン酸基またはその塩、置換または非置換の C_1-C_{20} アルキル基、及び、置換または非置換の C_1-C_{20} アルコキシ基のうち一つ以上で置換されたフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基及びピリジル基のうち一つである。

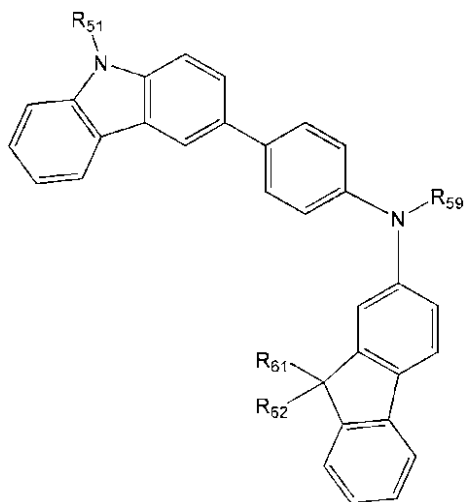
【0077】

本発明の実施形態によれば、前記化学式300で表される化合物は、下記化学式300Aで表される化合物であってもよい。しかし、本発明は、これに限定されるものではない。

20

【0078】

【化8】



30

・ ・ 化学式300A

【0079】

前記化学式300Aにおいて、 R_{51} 、 R_{61} 、 R_{62} 及び R_{59} についての詳細な説明は、前述の記載を参照する。

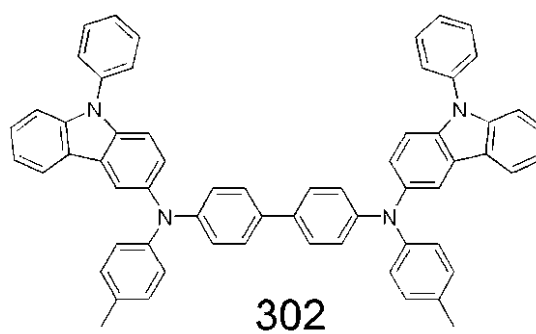
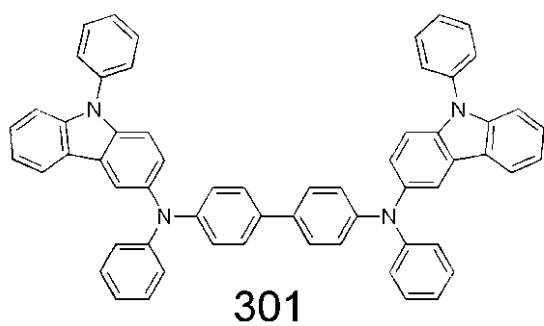
40

【0080】

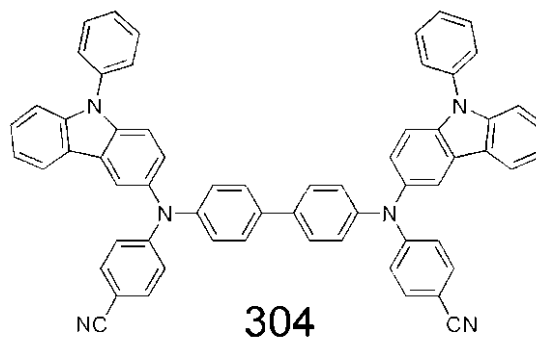
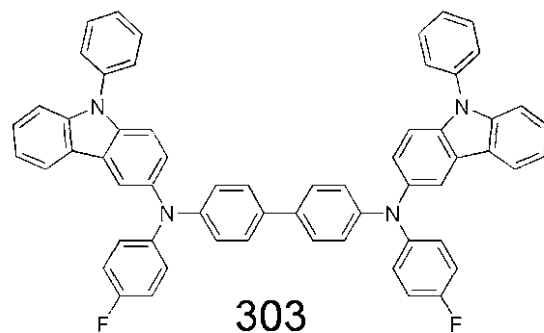
例えば、前記正孔注入層、正孔輸送層及びH-機能層のうち少なくとも1層は、下記化合物301～320のうち一つ以上を含んでもよいが、これらに限定されるものではない。

【0081】

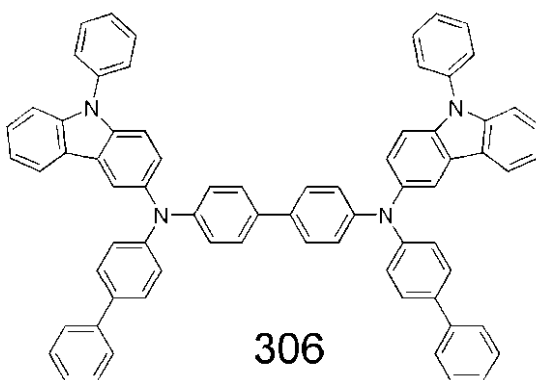
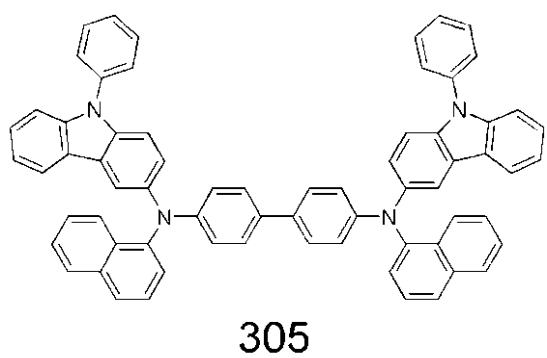
【化 9】



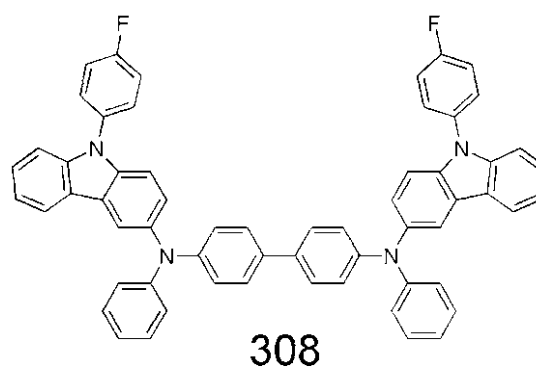
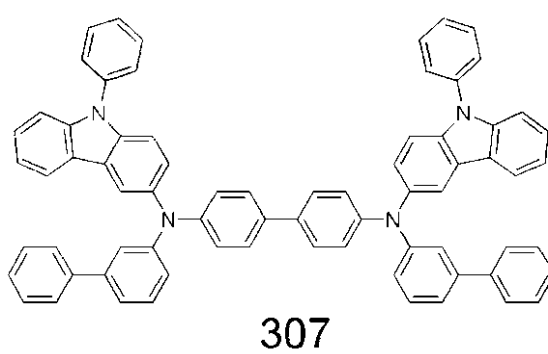
10



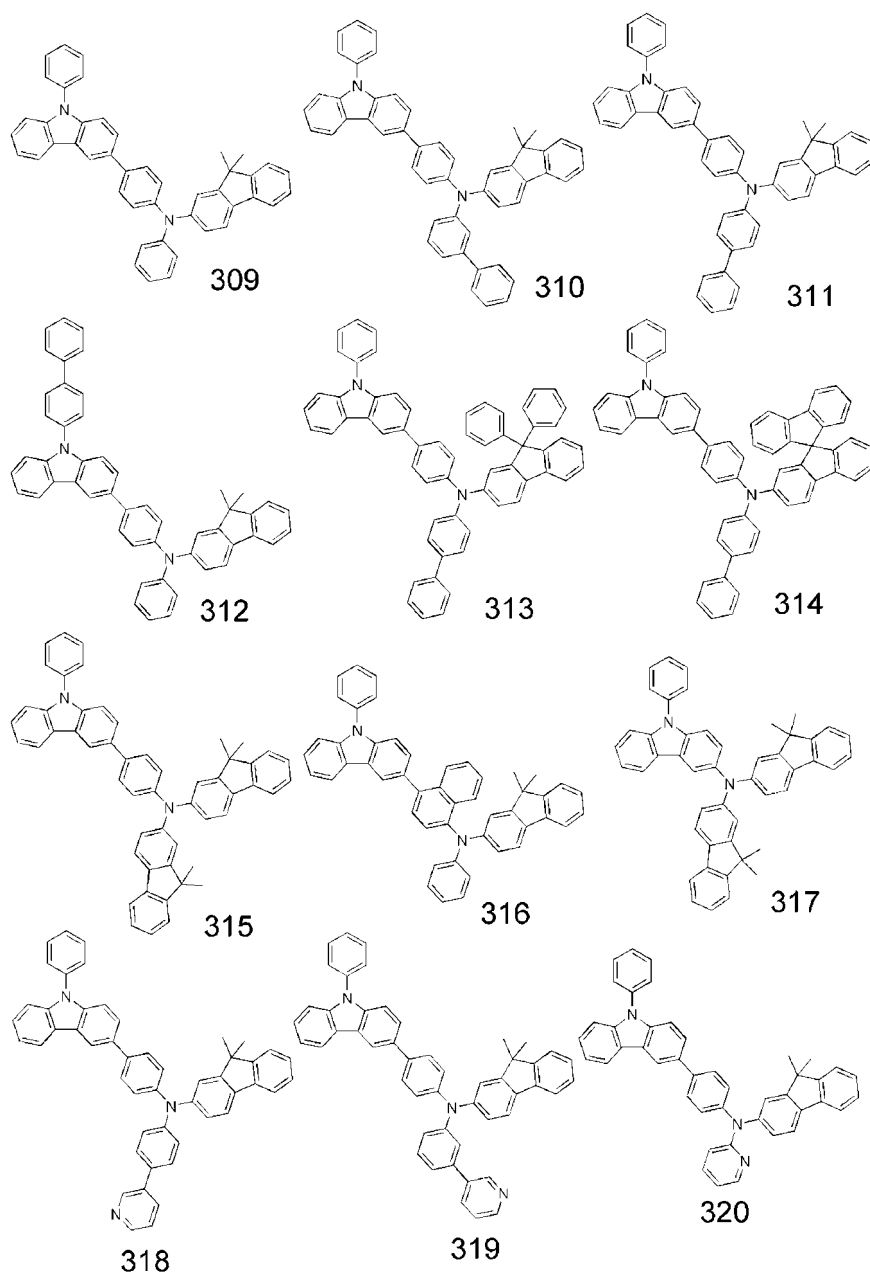
20



30



40



【0082】

前記正孔注入層、正孔輸送層及びH-機能層のうち少なくとも1層は、前述の公知の正孔注入物質、公知の正孔輸送物質、及び正孔注入能及び正孔輸送能を同時に有する化合物以外に、膜の導電性などを向上させるために、電荷生成物質をさらに含んでもよい。

【0083】

前記電荷生成物質は、例えば、p-ドーパントであってもよい。前記p-ドーパントは、キノン誘導体、金属酸化物及びシアノ基含有化合物のうち一つであるが、本発明は、これらに限定されるものではない。例えば、前記p-ドーパントの代表的な例としては、テトラシアノキノンジメタン（TCNQ）及び2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-2, 3, 5, 6-テトラシアノ-1, 4-ベンゾキノンジメタン（F4-TCNQ）のようなキノン誘導体、タングステン酸化物及びモリブデン酸化物のような金属酸化物、及び下記化合物200のようなシアノ基含有化合物などを挙げることができる。しかし、本発明は、これらにそれらに限定されるものではない。

【0084】

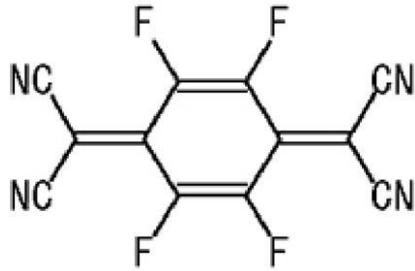
10

20

30

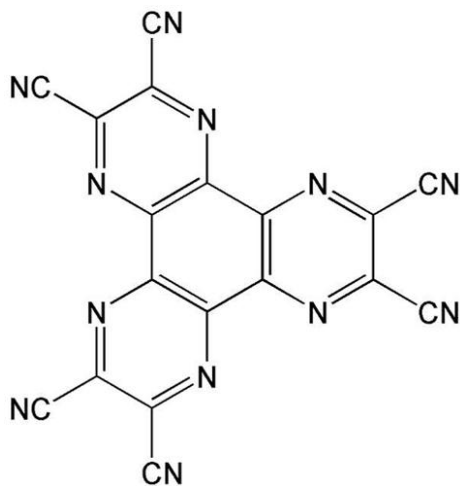
40

【化 1 0】



・ ・ F 4 - T C N Q

10



・ ・ 化合物 2 0 0

20

【 0 0 8 5】

前記正孔注入層、前記正孔輸送層または前記H－機能層が、前記電荷生成物質をさらに含む場合、前記電荷生成物質は、正孔注入層、前記正孔輸送層または前記H－機能層の中に均一に（homogeneous）分散されてもよく、または不均一に分散されてもよく、多様な変形が可能である。

30

【 0 0 8 6】

前記正孔注入層、正孔輸送層及びH－機能層のうち少なくとも1層と、前記発光層との間には、バッファ層が形成される。前記バッファ層は、発光層から放出された光の波長によって光学的共振距離を補い、効率を向上させることができる。ここで、前記バッファ層は、公知の正孔注入材料、正孔輸送材料を含んでもよい。また、前記バッファ層は、バッファ層の下部に形成された前記正孔注入層、正孔輸送層及びH－機能層に含まれた物質のうちの一つと同一の物質を含んでもよい。

【 0 0 8 7】

さらに、正孔輸送層、H－機能層またはバッファ層の上部に、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB法などの方法を用いて、発光層（EML）が形成される。ここで、真空蒸着法及びスピンコーティング法によって発光層を形成する場合、蒸着条件及びコーティング条件は、一般的に、正孔注入層の形成時とほぼ同一の条件範囲から選択される。ただし、蒸着条件及びコーティング条件は、使用する化合物によって異なるため、上記に限定されるものではない。

40

【 0 0 8 8】

また、前記発光層は、ホストを含んでもよい。

【 0 0 8 9】

前記ホストとしては、例えば、Alq3（トリス（8－キノリノラト）アルミニウム）

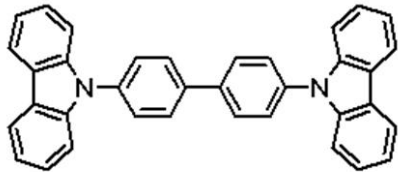
50

、4,4'-N,N'-ジカルbazoolービフェニル(CBP)、ポリ(n-ビニルカルbazool)(PVK)、9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン(DNA)、4,4',4''-トリス(N-カルbazリル)トリフェニルアミン(TCTA)、1,3,5-トリス(N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼン(TPBI)、3-tert-ブチル-9,10-ジ(ナフト-2-イル)アントラセン(TBADN)、E3、ジスチリルアリーレン(DSA)、4,4'-ビス(9-カルbazool)-2,2'-ジメチルービフェニル(dmCBP)、下記化合物501~509などを使用することができるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0090】

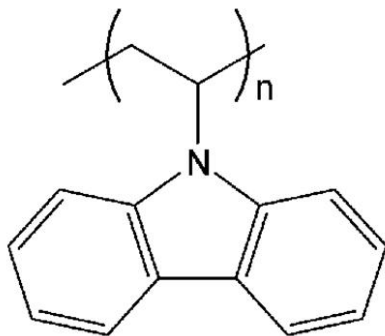
【化11】

10



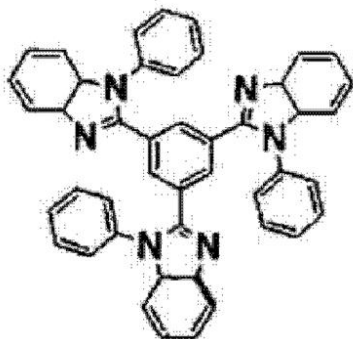
CBP

20



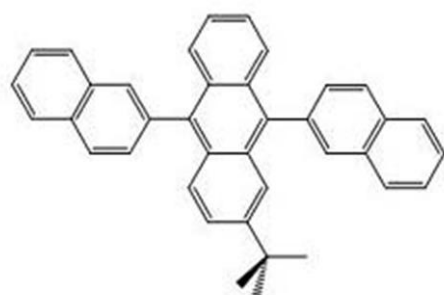
PVK

30



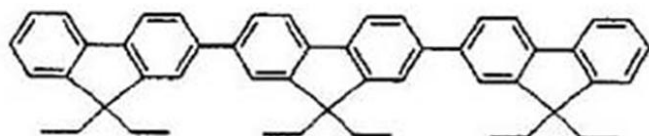
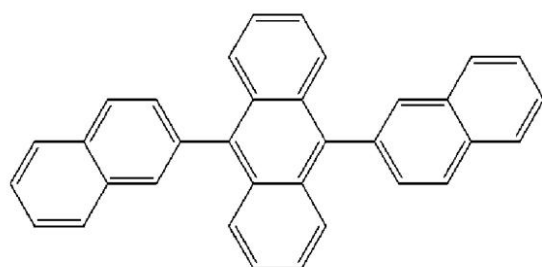
TPBI

40



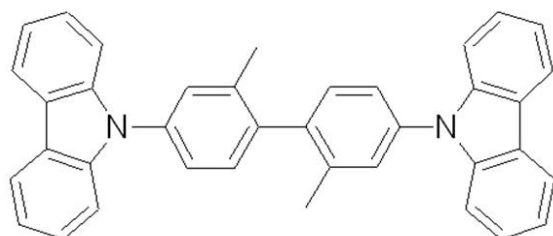
TBADN

10

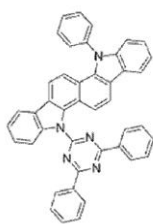
**E3**

DNA

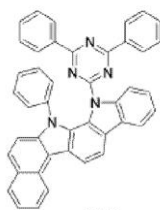
20

**dmCBP**

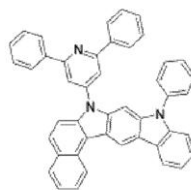
30



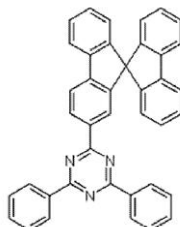
504



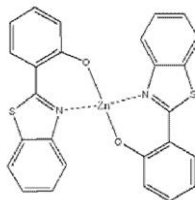
505



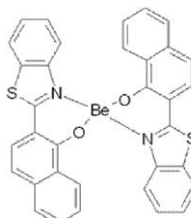
506



507



508



509

10

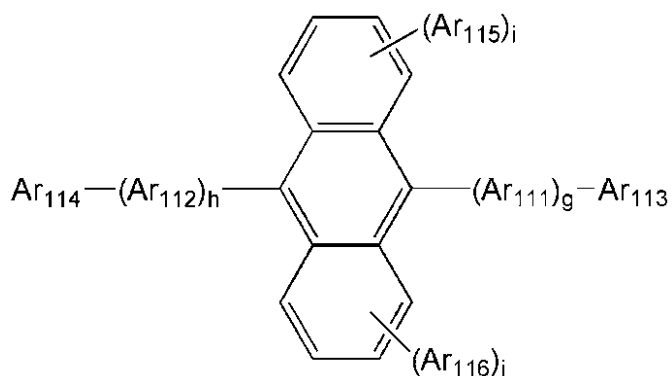
【0091】

または、前記ホストとして、下記化学式400で表されるアントラセン系化合物を使用することができる。

20

【0092】

【化12】



30

・ ・ 化学式400

【0093】

前記化学式400において、 Ar_{111} 及び Ar_{112} は、それぞれ独立して、置換または非置換の C_5-C_{60} アリーレン基であり、前記 $Ar_{113} \sim Ar_{116}$ は、それぞれ独立して、置換または非置換の C_1-C_{10} アルキル基、あるいは置換または非置換の C_5-C_{60} アリアル基であり、 g 、 h 、 i 及び j は、互いに独立して、0～4の整数である。

40

【0094】

例えば、前記化学式400において、 Ar_{111} 及び Ar_{112} は、フェニレン基、ナフチレン基、フェナントレニレン基またはピレニレン基、または、フェニル基、ナフチル基及びアントリル基のうち一つ以上で置換されたフェニレン基、ナフチレン基、フェナントレニレン基、フルオレニル基、あるいはピレニレン基であってもよいが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0095】

また、例えば、前記化学式400において、 g 、 h 、 i 及び j は、それぞれ独立して、0、1または2であってもよい。

【0096】

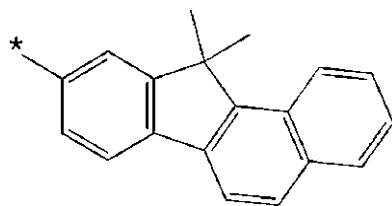
50

さらに、例えば、前記化学式 400 において、 $Ar_{113} \sim Ar_{116}$ は、それぞれ独立して、フェニル基、ナフチル基及びアントリル基のうち一つ以上で置換された $C_1 - C_{10}$ アルキル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、または、重水素、ハロゲン、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボン酸基またはその塩、スルホン酸基またはその塩、リン酸基またはその塩、 $C_1 - C_{60}$ アルキル基、 $C_2 - C_{60}$ アルケニル基、 $C_2 - C_{60}$ アルキニル基、 $C_1 - C_{60}$ アルコキシ基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントレニル基及びフルオレニル基のうち一つ以上で置換されたフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントレニル基及びフルオレニル基、及び下記化学式 600 のうち一つであるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

10

【0097】

【化13】



・ ・ 化学式 600

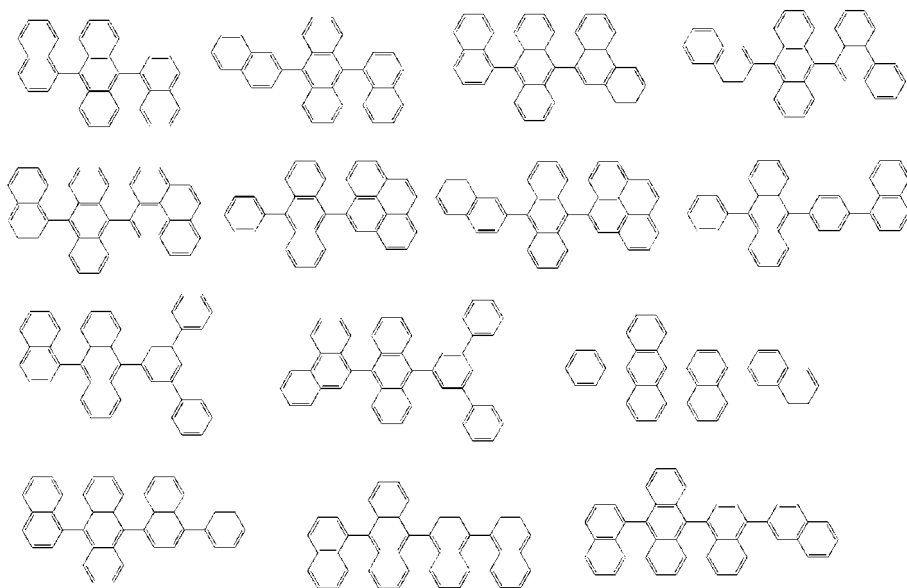
20

【0098】

例えば、前記化学式 400 で表されるアントラセン系化合物は、下記化合物のうち一つであるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

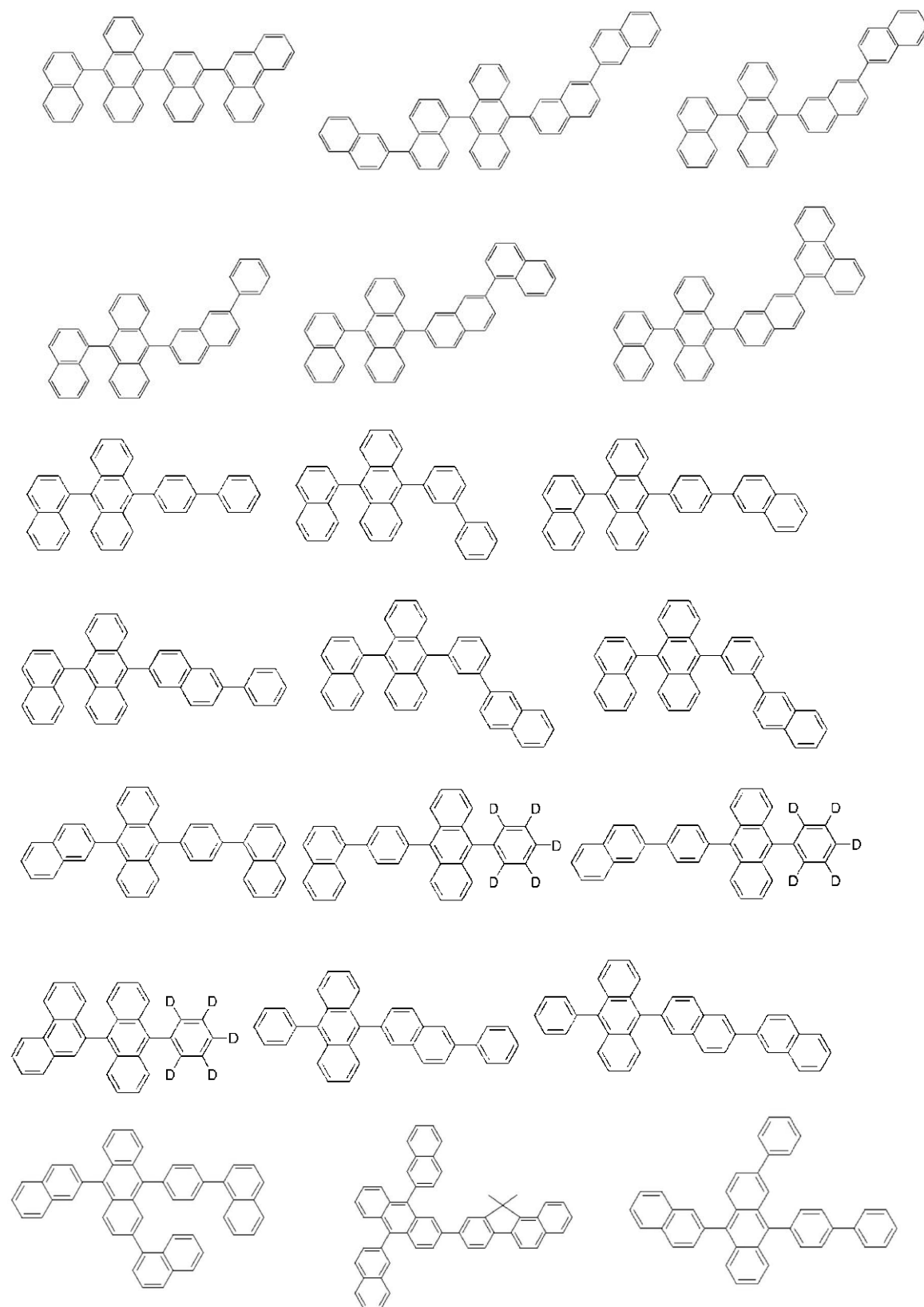
【0099】

【化14】



30

40

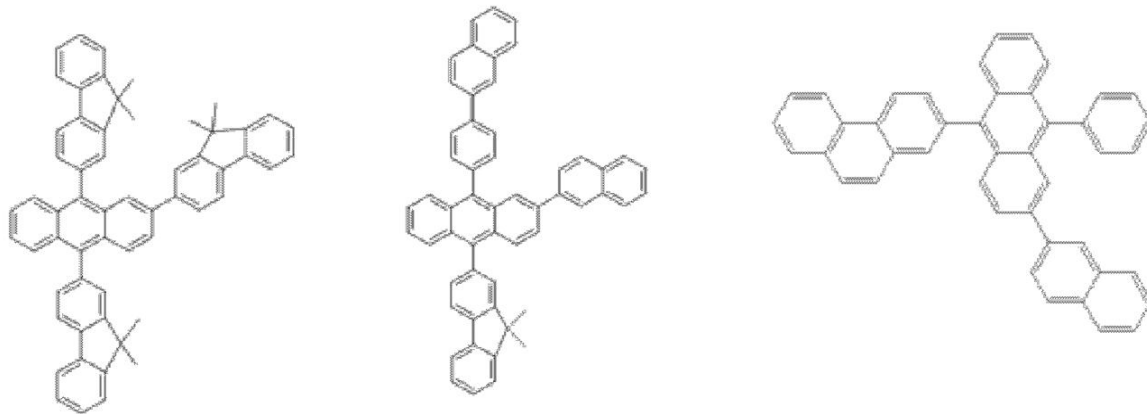


10

20

30

40



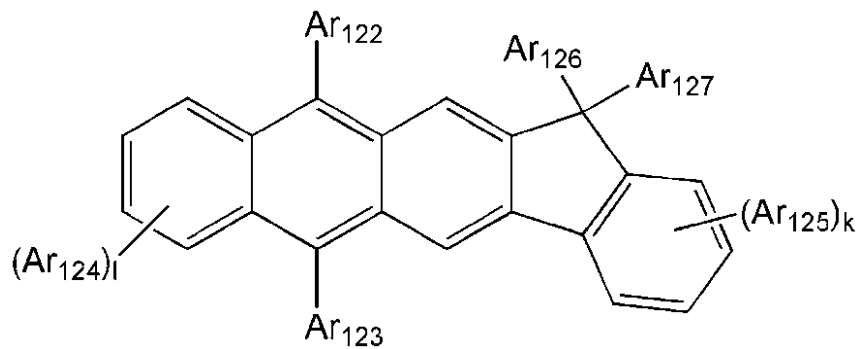
10

【0100】

または、前記ホストとして、下記化学式401で表されるアントラセン系化合物を使用することができる。

【0101】

【化15】



20

・ ・ 化学式401

【0102】

前記化学式401において、 $Ar_{122} \sim Ar_{125}$ についての詳細な説明は、前記化学式400の Ar_{113} に係わる説明を参照する。

30

【0103】

前記化学式401において、 Ar_{126} 及び Ar_{127} は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基（例えば、メチル基、エチル基またはプロピル基）である。

【0104】

前記化学式401において、 k 及び l は、互いに独立して、0～4の整数である。例えば、前記 k 及び l は、0、1または2である。

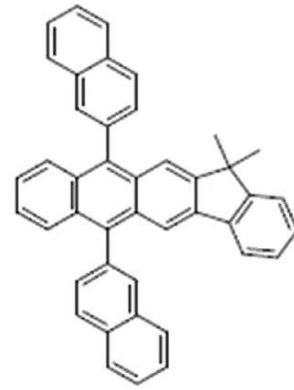
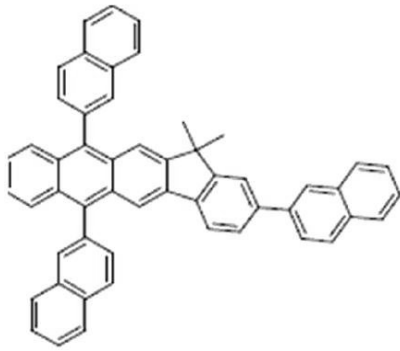
【0105】

例えば、前記化学式401で表されるアントラセン系化合物は、下記化合物のうち一つであるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

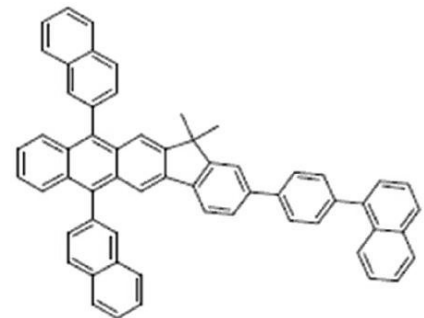
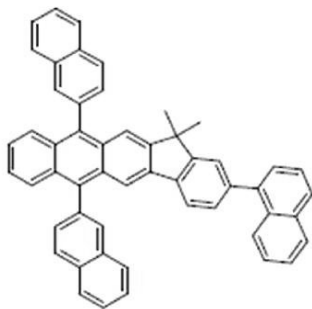
40

【0106】

【化 1 6】



10



20

【0107】

前記有機発光素子が、フルカラー有機発光素子である場合、発光層は、赤色発光層、緑色発光層、及び青色発光層にパターンニングされる。

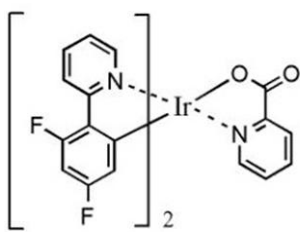
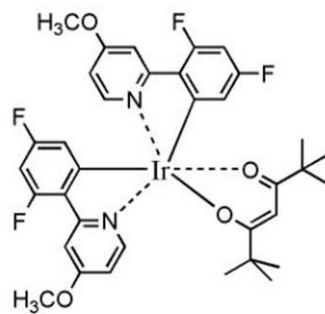
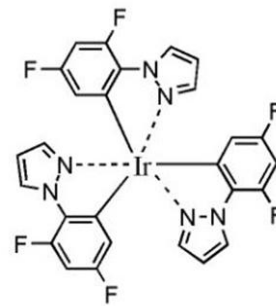
【0108】

ここで、前記赤色発光層、緑色発光層及び青色発光層のうち少なくとも1層は、下記ドーパントを含んでもよい（ppy = フェニルピリジンである）

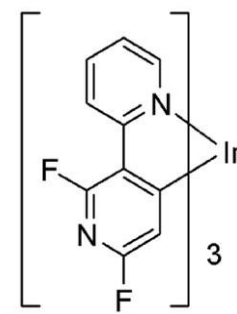
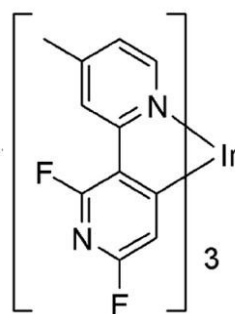
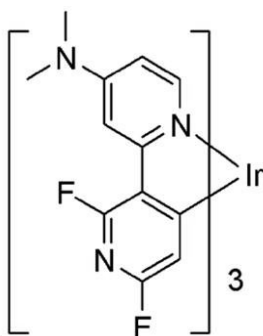
【0109】

【化 1 7】

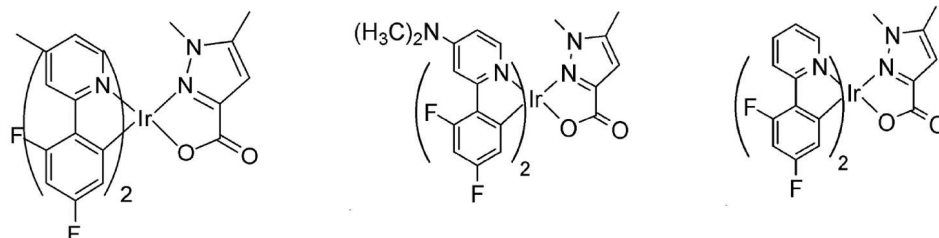
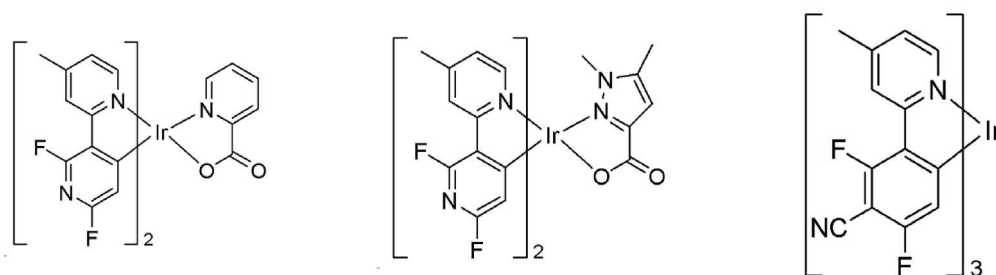
30

**F₂Irpic****(F₂ppy)₂Ir(tmd)****Ir(dfppz)₃**

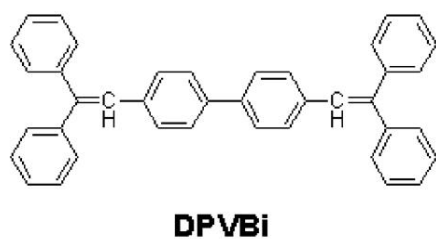
40



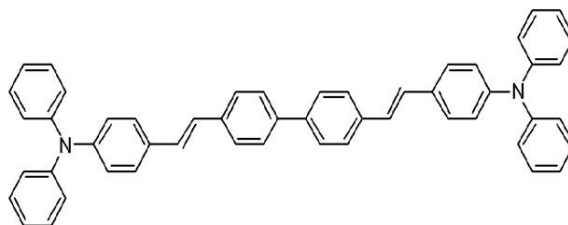
50



10

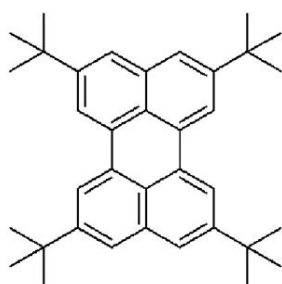


DPVBi



DPAVB

20



TBP

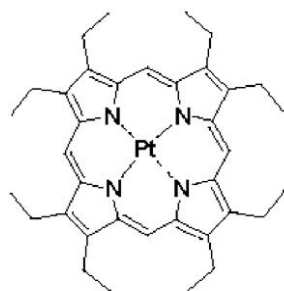
30

【0110】

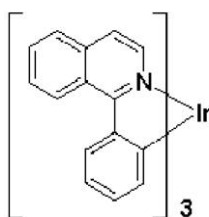
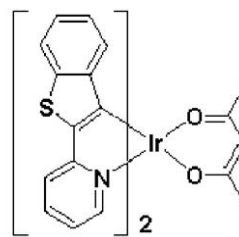
例えば、赤色ドーパントとしては、下記の化合物を使用することができるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0111】

【化18】

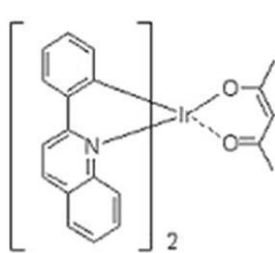
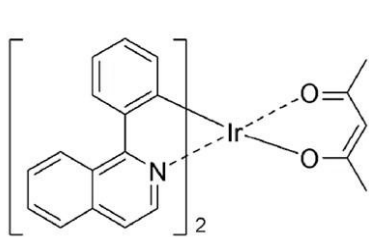
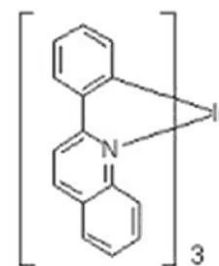


PtOEP

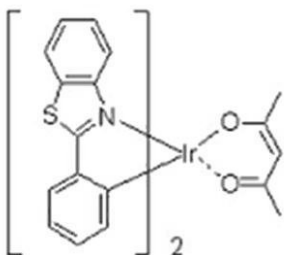
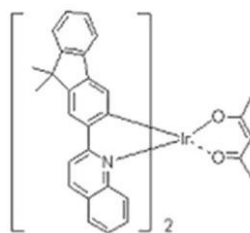
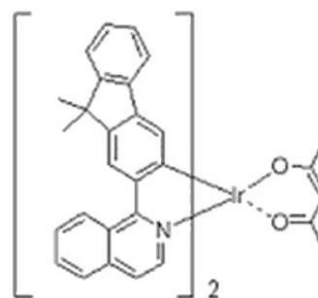
Ir(ppy)₃Btp₂Ir(acac)

40

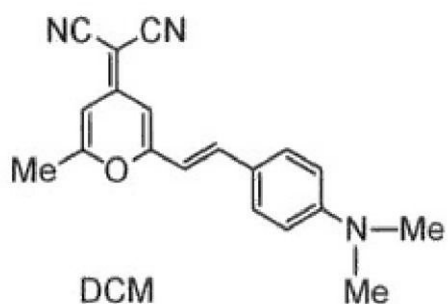
50

Ir(pq)₂(acac)Ir(2-phq)₃

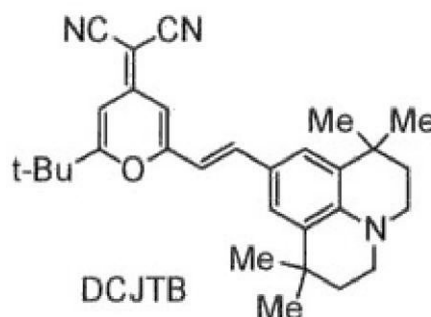
10

Ir(BT)₂(acac)Ir(flq)₂(acac)Ir(fliq)₂(acac)

20



DCM



DCJT

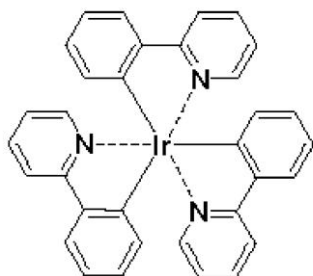
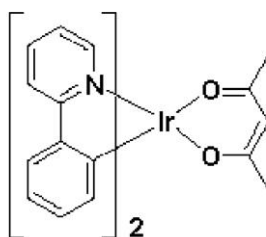
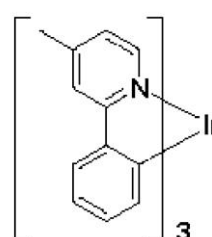
30

【0112】

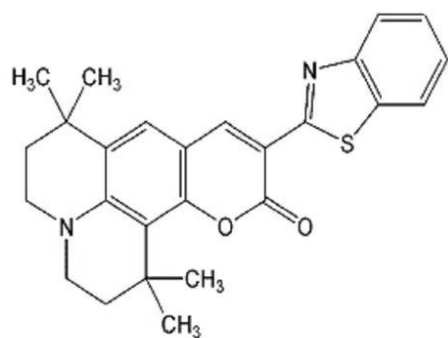
また、例えば、緑色ドーパントとしては、下記の化合物を使用することができるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0113】

【化19】

Ir(ppy)₃Ir(ppy)₂(acac)Ir(mpyp)₃

40



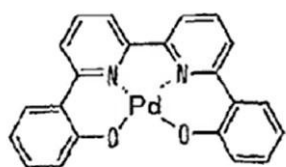
C545T

【0114】

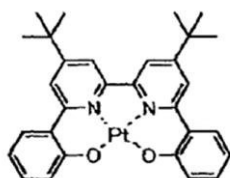
一方、前記発光層に含まれるドーパントは、後述するようなPd錯体またはPt錯体であってもよいが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0115】

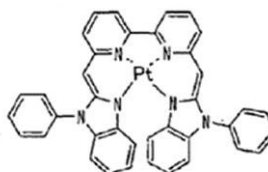
【化20】



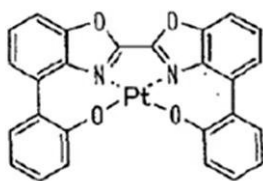
D1



D2



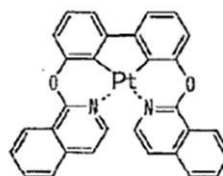
D3



D4



D5

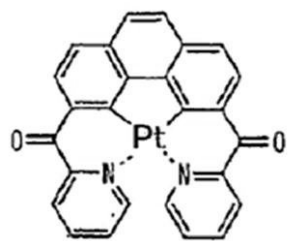


D6

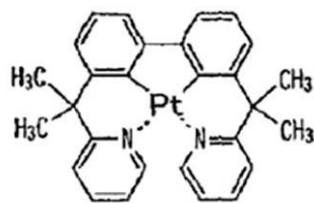
10

20

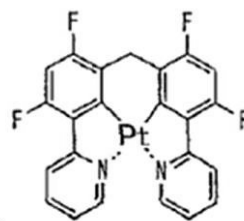
30



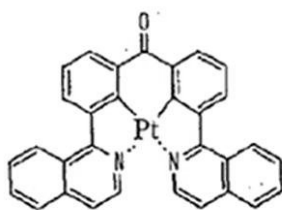
D7



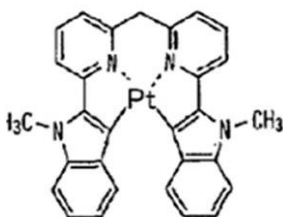
D8



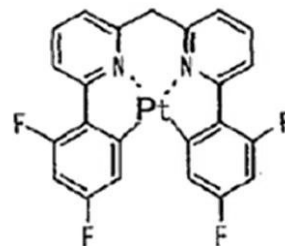
D9



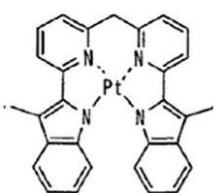
D10



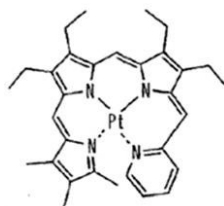
D11



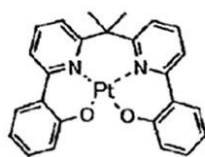
D12



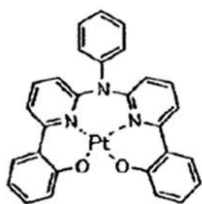
D13



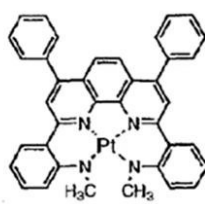
D14



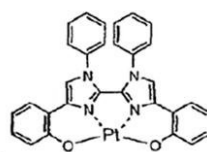
D15



D16



D17

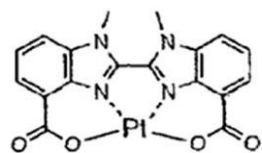


D18

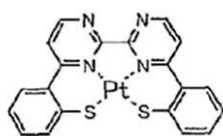
10

20

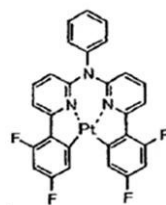
30



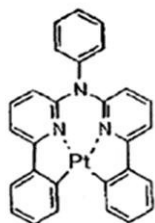
D19



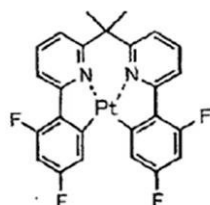
D20



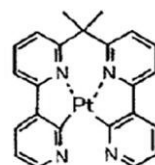
D21



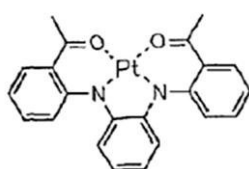
D22



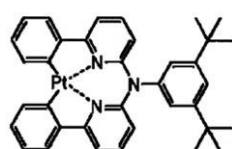
D23



D24



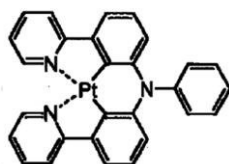
D25



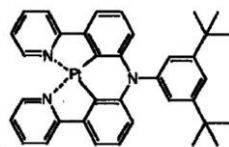
D26



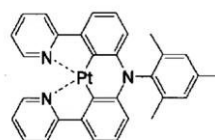
D27



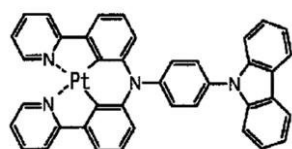
D28



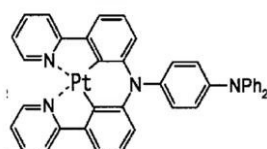
D29



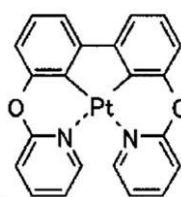
D30



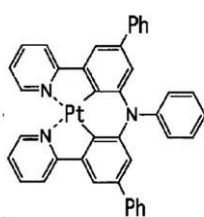
D31



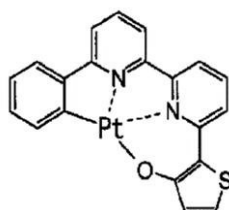
D32



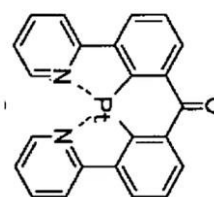
D33



D34



D35



D36

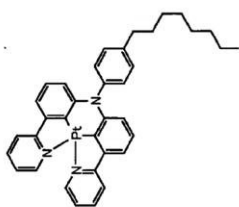
10

20

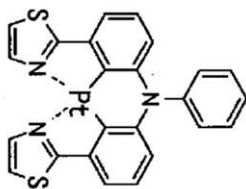
30

40

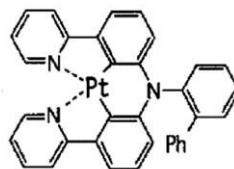
50



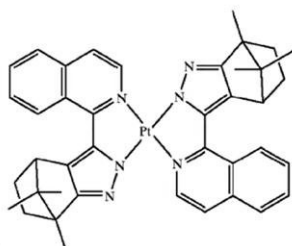
D37



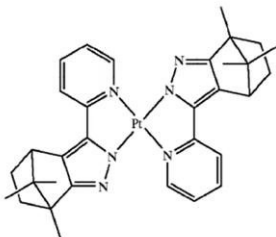
D38



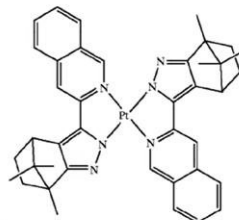
D39



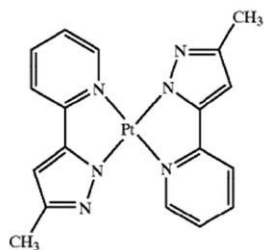
D40



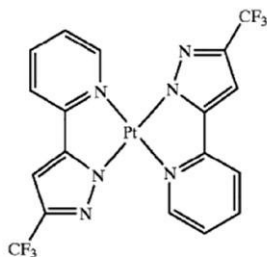
D41



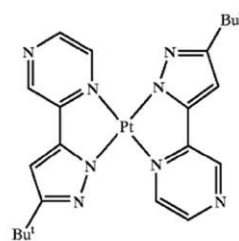
D42



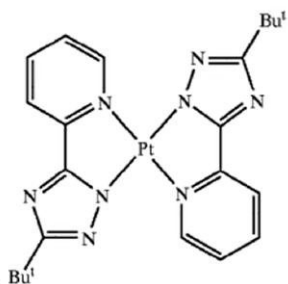
D43



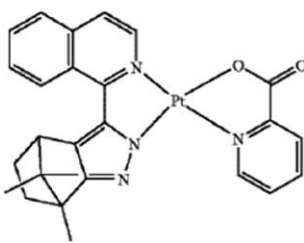
D44



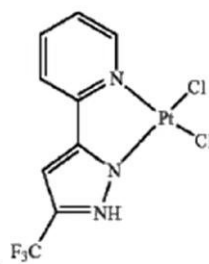
D45



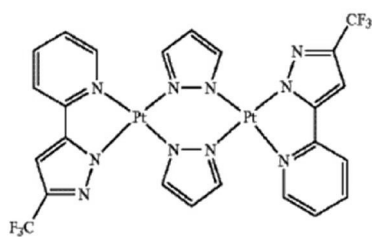
D46



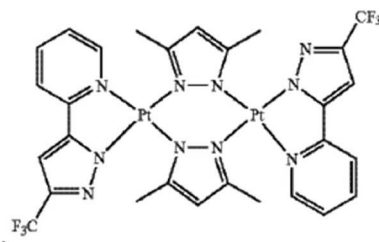
D47



D48



D49



D50

【0116】

また、前記発光層に含まれるドーパントは、後述するOs錯体であってもよいが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0117】

10

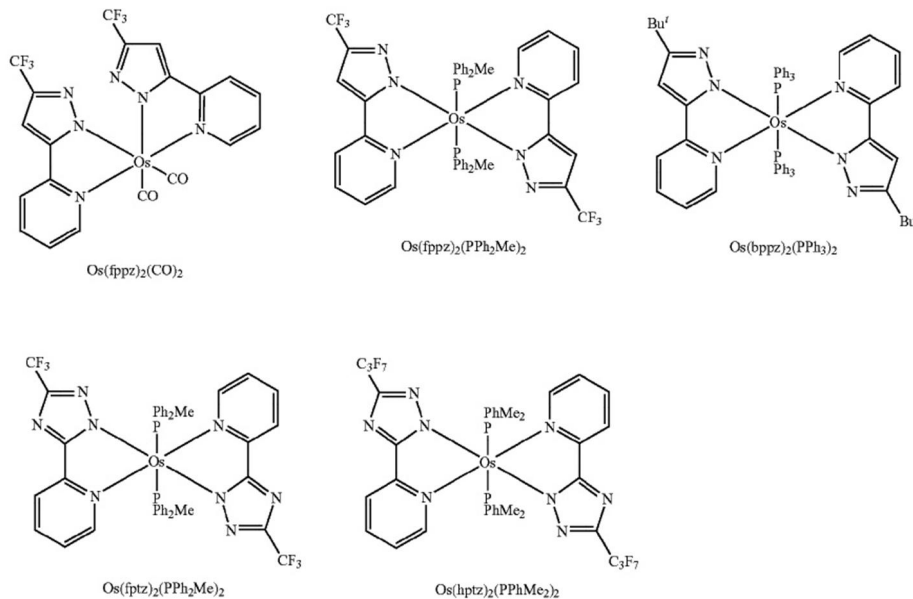
20

30

40

50

【化 2 1】



10

【0118】

前記発光層がホスト及びドーパントを含む場合、ドーパントの含量は、一般的に、ホスト約100質量部を基準にして、約0.01～約15質量部の範囲で選択される。しかし、本発明は、これに限定されるものではない。

20

【0119】

前記発光層の厚みは、例えば、約100 Å～約1,000 Å（約10 nm～約100 nm）、より具体的には、約200 Å～約600 Å（約20 nm～約60 nm）である。前記発光層の厚みが前述の範囲に含まれる場合、実質的に駆動電圧を上昇させることなく、優秀な発光特性を得ることができる。

【0120】

次に、発光層の上部に、電子輸送層（ETL）が、真空蒸着法あるいはスピンコーティング法、キャスト法などの多様な方法によって形成される。真空蒸着法及びスピンコーティング法によって電子輸送層を形成する場合、蒸着条件またはコーティング条件は、一般的に、正孔注入層の形成時とほぼ同一の条件範囲から選択される。ただし、蒸着条件及びコーティング条件は、使用する化合物によって異なるため、上記に限定されるものではない。

30

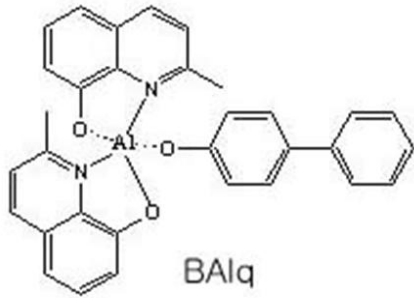
【0121】

前記電子輸送層は、電子注入電極（カソード）から注入された電子を安定して輸送する機能を行う。したがって、前記電子輸送層の材料としては、本発明の実施形態に係る化合物、または公知の電子輸送物質を利用することができる。公知の電子輸送物質の例としては、Alq3（トリス（8-キノリノラト）アルミニウム）、アルミニウム（III）ビス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリン）-4-フェニルフェノレート（BALq）、ベリリウムビス（ベンゾキノリン-10-オラート）（Bebq2）などのキノリン誘導体、1,2,4-トリアゾール誘導体（TAZ）、9,10-ジ（ナフタレン-2-イル）アントラセン（DNA）、化合物201、化合物202のような材料を使用することができる。ただし、本発明は、これらに限定されるものではない。

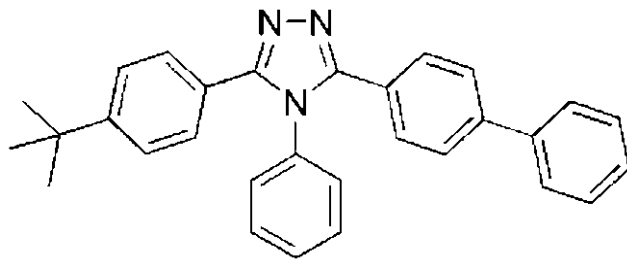
40

【0122】

【化 2 2】

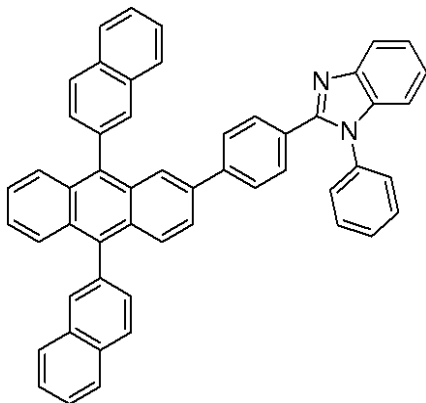


10



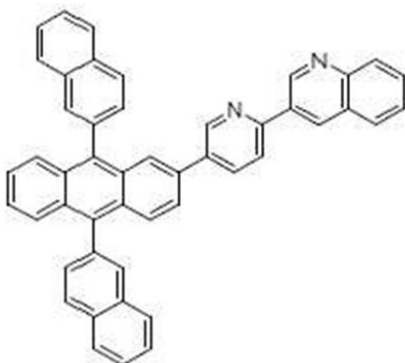
TAZ

20



30

・ ・ 化学式 2 0 1



40

・ ・ 化学式 2 0 2

【 0 1 2 3】

前記電子輸送層の厚みは、例えば、約 $100 \text{ \AA}$ ～ 約 $1,000 \text{ \AA}$ (約 10 nm ～ 約 100 nm)、より具体的には、約 $150 \text{ \AA}$ ～ 約 $500 \text{ \AA}$ (約 15 nm ～ 約 50 nm) である。前記電子輸送層の厚みが前述の範囲に含まれる場合、実質的に駆動電圧を上昇させるこ

50

となく、所望の電子輸送特性を得ることができる。

【0124】

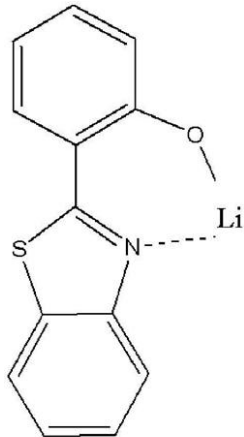
なお、前記電子輸送層は、公知の電子輸送性有機化合物以外に、金属含有物質をさらに含んでもよい。

【0125】

前記金属含有物質は、例えば、Li錯体であってもよい。前記Li錯体の代表的な例としては、8-ヒドロキシキノリノラトリウム(Liq)、または下記化合物203などを挙げることができる。

【0126】

【化23】



・ ・ 化学式 203

【0127】

また、電子輸送層の上部に、負極から電子の注入を容易にする機能を有する電子注入層(EIL)が積層される。電子輸送層の材料としては、本発明の実施形態に係る化合物を使用することもできるが、特別に材料を制限するものではない。

【0128】

前記電子注入層の形成材料としては、例えば、LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaOなどの電子注入層の形成材料として公知の物質を任意に使用することができる。前記電子注入層の蒸着条件は、一般的に、正孔注入層の形成時とほぼ同一の条件範囲から選択される。ただし、蒸着条件は、使用する化合物によって異なるため、上記に限定されるものではない。

【0129】

前記電子注入層の厚みは、例えば、約1 Å～約100 Å(約0.1 nm～約10 nm)、より具体的には、約3 Å～約90 Å(約0.3 nm～約9 nm)である。前記電子注入層の厚みが前述の範囲に含まれる場合、実質的に駆動電圧を上昇させることなく、所望の電子注入特性を得ることができる。

【0130】

このような有機層の上部には、第2電極が備えられる。前記第2電極は、電子注入電極であるカソードである。前記第2電極は、小さい仕事関数を有する金属、合金、電気伝導性化合物及びそれらの混合物を使用して形成することができる。具体的な例としては、リチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、アルミニウム-リチウム(Al-Li)、カルシウム(Ca)、マグネシウム-インジウム(Mg-In)、マグネシウム-銀(Mg-Ag)などを薄膜に形成して、透過型電極として第2電極を形成することができる。一方、前面発光素子を得る場合は、ITO、IZOを利用して、第2電極を透過型電極として形成してもよく、多様な変形が可能である。

【0131】

以上、前記有機発光素子について、図1を参照して説明したが、本発明は、上記例示に

10

20

30

40

50

限定されるものではない。

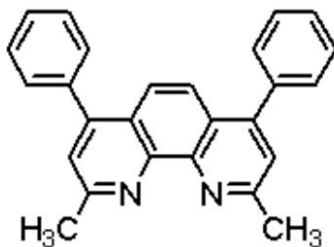
【0132】

なお、発光層に、リン光ドーパントを使用する場合、三重項励起子または正孔が、電子輸送層に拡散する現象を防止するために、前記電子輸送層と発光層との間、またはE-機能層と発光層との間に、正孔阻止層(HBL)を形成してもよい。正孔阻止層(HBL)は、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB法などの方法を用いて形成することができる。ここで、真空蒸着法及びスピンコーティング法によって正孔阻止層を形成する場合、蒸着条件またはコーティング条件は、一般的に、正孔注入層の形成時とほぼ同一の条件範囲から選択される。ただし、蒸着条件またはコーティング条件は、使用する化合物によって異なるため、上記に限定されるものではない。また、正孔阻止層(HBL)の材料としては、公知の正孔阻止材料を使用することができ、代表的な例としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントローリン誘導体などを挙げることができる。例えば、下記のような2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)を正孔阻止層材料として使用することができる。

10

【0133】

【化24】



20

BCP

【0134】

前記正孔阻止層の厚みは、例えば、約20 Å～約1,000 Å(約2 nm～約100 nm)、より具体的には、約30 Å～約300 Å(約3 nm～約30 nm)である。前記正孔阻止層の厚みが前述の範囲を満足する場合、実質的に駆動電圧を上昇させることなく、優秀な正孔阻止特性を得ることができる。

30

【0135】

本発明による有機発光素子は、多様な形態の平板表示装置、例えば、受動マトリックス有機発光表示装置、及び能動マトリックス有機発光表示装置に備えられる。特に、能動マトリックス有機発光表示装置に備えられる場合、基板側に形成された第1電極は、画素電極として、薄膜トランジスタのソース電極またはドレイン電極と電氣的に接続される。また、本発明による有機発光素子は、例えば、両面で画面を表示可能な平板表示装置に備えられてもよい。

40

【0136】

また、本発明の実施形態に係る有機発光素子の有機層は、本発明の実施形態に係る化合物を使用した蒸着方法、または本発明の実施形態に係る化合物を溶液にしてコーティングする湿式方法によって形成されてもよい。

【0137】

以下、合成例及び実施例をあげて、本発明の実施形態に係る有機発光素子について、さらに具体的に説明するが、本発明は、下記の合成例及び実施例に限定されるものではない。

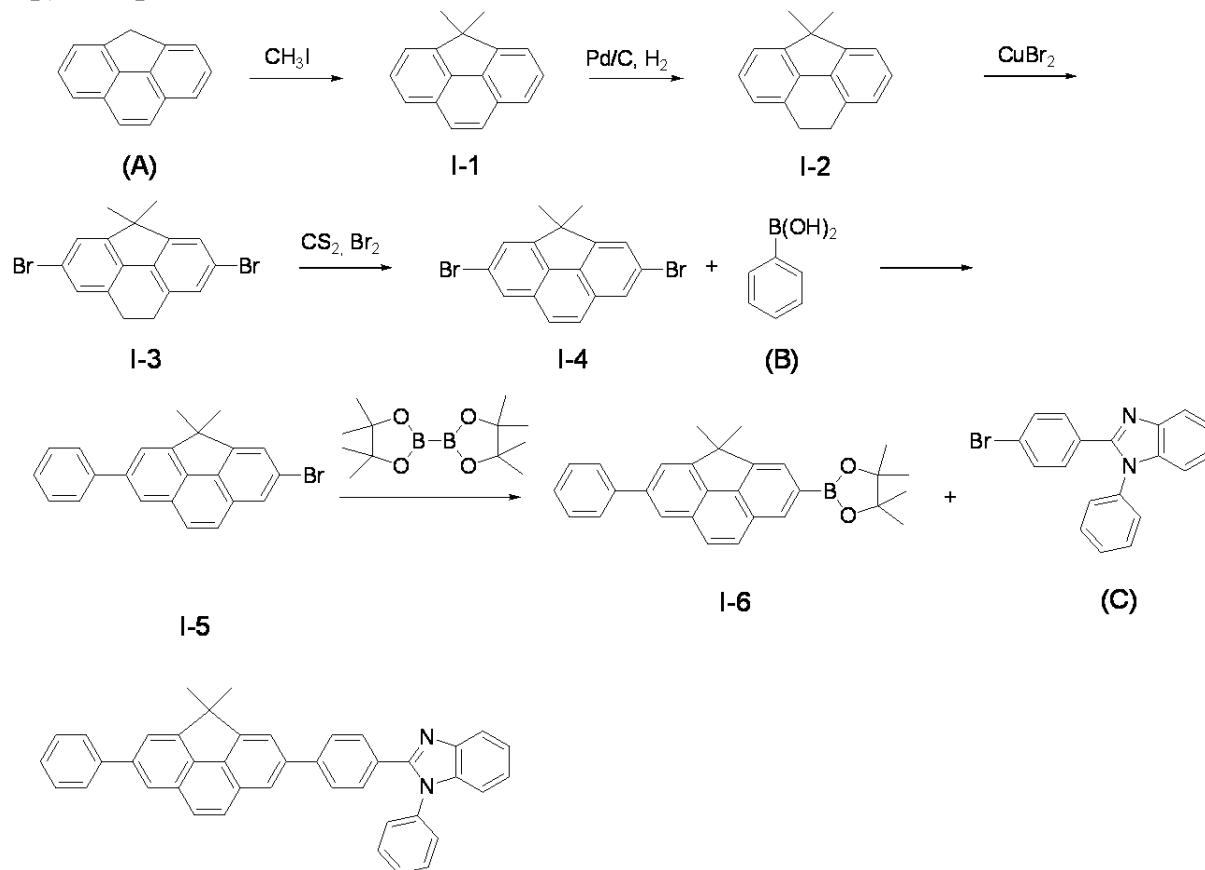
【実施例】

【0138】

50

合成例 1：化合物 5 の合成

【化 2 5】



5

【0139】

中間体 I-1 の合成

4H-シクロペンタ [def] フェナントレン (化合物 A) 3.80 g (20 mmol) を、ジメチルスルホキシド (DMSO) 20 mL と 50% 水酸化ナトリウム水溶液 20 mL とに加えた後、ヨードメタン 2.96 g (21 mmol) を徐々に添加した。常温で 24 時間反応させた後、水 50 mL とジエチルエーテル 50 mL とで 3 回抽出した。集めた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を蒸発させた。得られた残留物をシリカゲル・カラムクロマトグラフィで分離精製し、中間体 I-1 3.70 g (収率 85%) を得た。生成された化合物は、MS/FAB (mass spectroscopy/fast atom bombardment) によって確認した。

$C_{17}H_{14}$ ：計算値 218.10、実測値 218.32

【0140】

中間体 I-2 の合成

中間体 I-1 3.70 g (17.0 mmol)、10% パラジウムチャコール 600 mg を、メタノール/塩化メチレン (体積比 1/1) 混合溶液 100 mL に溶かした後、水素気圧下 (60 psi (約 4.1 MPa)) で 15 時間攪拌した。フィルタリングして触媒を除去した後、溶媒を蒸発させた。得られた残留物をシリカゲル・カラムクロマトグラフィで分離精製し、中間体 I-2 3.52 g (収率 94%) を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

$C_{17}H_{16}$ ：計算値 220.12、実測値 220.33

【0141】

中間体 I-3 の合成

$CuBr_2$ 20 g を蒸留水 60 mL に溶かし、中性アルミナ 40 g を、常温で該水溶液に入れた。溶媒を蒸発させた後、得られた残留物を 15 時間 100 °C、4 Torr (約

533 Pa) 気圧下に置くと、アルミナに吸収された CuBr_2 が得られた。中間体 I-2 4.40 g (7.00 mmol) を四塩化炭素 140 mL に溶かした後、常温で、前述のアルミナに吸収された CuBr_2 62 g を添加した。60℃で12時間攪拌した後でフィルタリングした固体を、四塩化炭素 60 mL で洗浄した。得られた残留物を、シリカゲル・カラムクロマトグラフィで分離精製し、中間体 I-3 2.14 g (収率 81%) を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Br}_2$: 計算値 375.94、実測値 376.11

【0142】

中間体 I-4 の合成

中間体 I-3 2.14 g (5.66 mmol) を CS_2 70 mL に溶かした後、 CS_2 に溶かしたブロミン 0.32 mL (6.22 mmol) を3時間徐々に滴加する。1時間攪拌した後、真空下で濃縮した。得られた残留物をシリカゲル・カラムクロマトグラフィで分離精製し、中間体 I-4 1.92 g (収率 90%) を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Br}_2$: 計算値 373.93、実測値 374.14

【0143】

中間体 I-5 の合成

中間体 I-4 1.92 g (5.09 mmol)、フェニルボロン酸 (化合物 B) 0.34 g (2.99 mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.29 g (0.25 mmol) 及び K_2CO_3 0.62 g (4.48 mmol) を、テトラヒドロフラン (THF) / H_2O (体積比 2/1) 混合溶液 60 mL に溶かした後、70℃で5時間攪拌した。前記反応溶液を室温に冷やした後、水 40 mL を加えてエチルエーテル 50 mL で3回抽出した。集められた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を蒸発させた。得られた残留物をシリカゲル・カラムクロマトグラフィで分離精製し、中間体 I-5 0.82 g (収率 74%) を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{Br}$: 計算値 372.05、実測値 372.19

【0144】

中間体 I-6 の合成

中間体 I-5 3.72 g (10.0 mmol)、ビス (ピナコラト) ジボラン (bis (pinacolato) diborane) 2.54 g (10.0 mmol)、[1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] ジクロロパラジウム (II) ([1, 1'-bis (diphenylphosphino) ferrocene] dichloropalladium (II) (以下、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$ とする) 0.36 g (0.5 mmol) 及び KOAc 2.94 g (30.0 mmol) を、DMSO 40 mL に溶かした後、80℃で6時間攪拌した。反応液を室温に冷やした後、水 50 mL とジエチルエーテル 50 mL とで3回抽出した。集めた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を蒸発させた。得られた残留物をシリカゲル・カラムクロマトグラフィで分離精製し、中間体 I-6 3.48 g (収率 80%) を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{BO}_2$: 計算値 420.22、実測値 420.45

【0145】

化合物 5 の合成

中間体 I-6 0.92 g (2.20 mmol)、2-(4-ブロモフェニル)-1-フェニル-1-ベンゾイミダゾール 0.69 g (化合物 C) (2.20 mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.127 g (0.11 mmol) 及び K_2CO_3 0.45 g (3.3 mmol) を、THF / H_2O (体積比 2/1) 混合溶液 40 mL に溶かした後、70℃で5時間攪拌した。前記反応溶液を室温に冷やした後、水 30 mL を加えてエチルエーテル 30 mL で3回抽出した。集めた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を蒸発させた。得られた残留物をシリカゲル

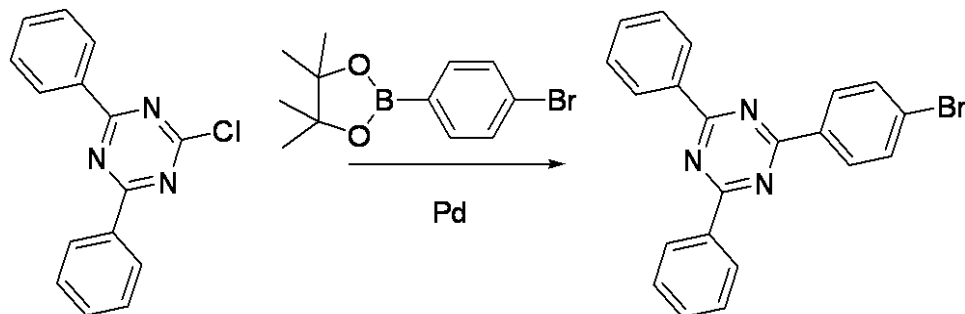
・カラムクロマトグラフィで分離精製し、化合物 50.94 g (収率 76%) を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

$C_{42}H_{30}N_2$: 計算値 562.24、実測値 563.33

【0146】

合成例 2 : 化合物 14 の合成

【化 26】



I-7

【0147】

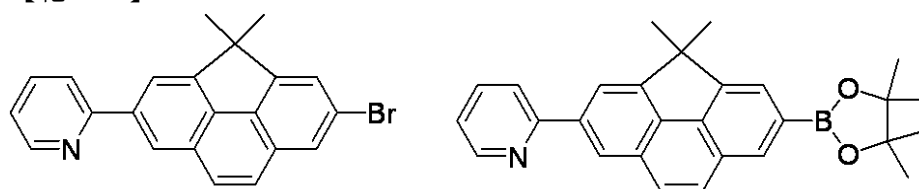
中間体 I-7 の合成

2-クロロ-4,6-ジフェニル-[1,3,5]-トリアジン 2.68 g (10 mmol)、4-ブロモフェニルボロン酸 2.82 g (10.0 mmol)、Pd(PPh₃)₄ 0.58 g (0.5 mmol) 及び K₂CO₃ 4.14 g (30.0 mmol) を、THF/H₂O (体積比 2/1) 混合溶液 60 ml に溶かした後、70℃で5時間攪拌した。反応液を常温に冷やした後、水 60 ml とジエチルエーテル 60 ml とで3回抽出した。集めた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を蒸発させた。得られた残留物をシリカゲル・カラムクロマトグラフィで分離精製し、中間体 I-6 2.56 g (収率 66%) を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

$C_{22}H_{18}BrN_3$: 計算値 403.06、実測値 403.22

【0148】

【化 27】



I-8

I-9

【0149】

中間体 I-8 の合成

中間体 I-5 の合成と同一の方法で、フェニルボロン酸の代わりに、4-ピリジンボロン酸を用いて、中間体 I-8 を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

$C_{22}H_{16}BrN$: 計算値 373.04、実測値 373.16

【0150】

中間体 I-9 の合成

中間体 I-6 の合成と同一の方法で、中間体 I-5 の代わりに、中間体 I-8 を用いて、中間体 I-9 を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

$C_{28}H_{28}BNO_2$: 計算値 421.22、実測値 421.41

【0151】

化合物 14 の合成

10

20

30

40

50

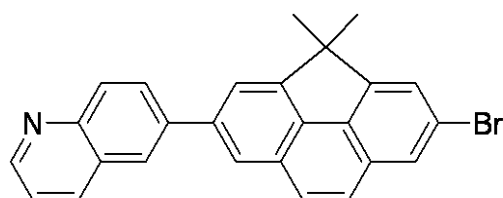
化合物 5 の合成と同一の方法で、中間体 I-6 の代わりに、中間体 I-9 を、2-(4-ブロモフェニル)-1-フェニル-1-ベンゾイミダゾールの代わりに、中間体 I-7 を用いて、化合物 14 を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

$C_{44}H_{34}N_4$: 計算値 618.27、実測値 619.36

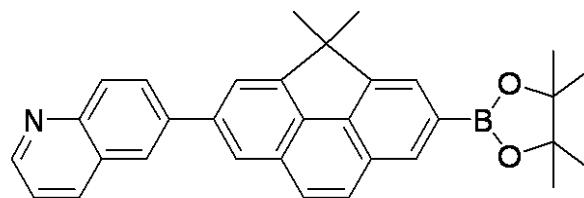
【0152】

合成例 3 : 化合物 32 の合成

【化 28】



I-10



I-11

10

【0153】

中間体 I-10 の合成

中間体 I-5 の合成と同一の方法で、フェニルボロン酸の代わりに、6-キノリンボロン酸を用いて、中間体 I-10 を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

20

$C_{26}H_{18}BrN$: 計算値 423.06、実測値 423.23

【0154】

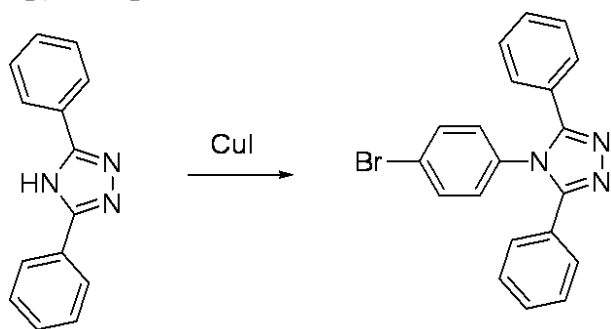
中間体 I-11 の合成

中間体 I-6 の合成と同一の方法で、中間体 I-5 の代わりに、中間体 I-10 を用いて、中間体 I-11 を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

$C_{32}H_{30}BNO_2$: 計算値 471.23、実測値 471.41

【0155】

【化 29】



I-12

30

【0156】

中間体 I-12 の合成

3,5-ジフェニル-[1,2,4]-トリアゾール 2.21 g (10 mmol)、1-ブロモ-4-ヨードベンゼン 4.24 g (15.0 mmol)、CuI 0.10 g (0.5 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 0.13 (0.5 mmol) 及び K_2CO_3 4.14 g (30.0 mmol) を、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン (DMPU) 50 mL に溶かした後、170℃で24時間攪拌した。反応液を常温に冷やした後、水 60 mL とジクロロメタン 60 mL とで3回抽出した。集めた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を蒸発させた。得られた残留物をシリカゲル・カラムクロマトグラフィで分離精製し、中間体 I-12 2.56 g (収率 68%) を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

50

$C_{20}H_{14}BrN_3$: 計算値 375.03、実測値 375.16
【0157】

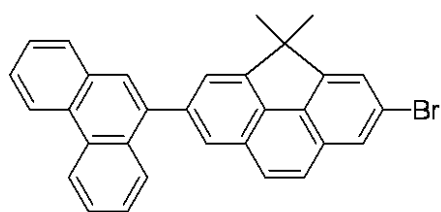
化合物 32 の合成

化合物 5 の合成と同一の方法で、中間体 I-6 の代わりに、中間体 I-11 を、2-(4-ブロモフェニル)-1-フェニル-1-ベンゾイミダゾールの代わりに、中間体 I-12 を用いて、化合物 32 を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

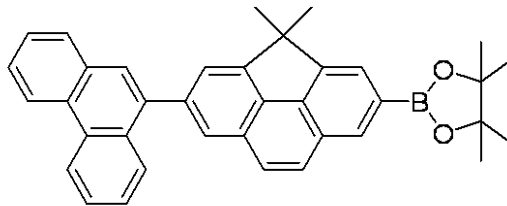
$C_{46}H_{32}N_4$: 計算値 613.25、実測値 614.36
【0158】

合成例 4 : 化合物 45 の合成

【化 30】



I-13



I-14

【0159】

中間体 I-13 の合成

中間体 I-5 の合成と同一の方法で、フェニルボロン酸の代わりに、2-フェナントレンボロン酸を用いて、中間体 I-13 を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

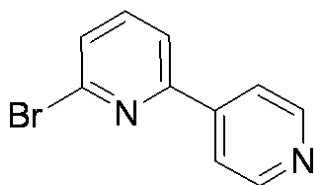
$C_{31}H_{21}Br$: 計算値 472.08、実測値 472.23
【0160】

中間体 I-14 の合成

中間体 I-6 の合成と同一の方法で、中間体 I-5 の代わりに、中間体 I-13 を用いて、中間体 I-14 を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

$C_{37}H_{33}BO_2$: 計算値 520.25、実測値 520.36
【0161】

【化 31】



I-15

【0162】

中間体 I-15 の合成

中間体 I-5 の合成と同一の方法で、中間体 I-4 の代わりに、2,6-ジブロモピリジンを、4-ブロモフェニルボロン酸の代わりに、4-ピリジンボロン酸を用いて、中間体 I-15 を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

$C_{10}H_7BrN_2$: 計算値 233.97、実測値 234.06
【0163】

化合物 45 の合成

化合物 5 の合成と同一の方法で、中間体 I-6 の代わりに、中間体 I-14 を、2-(4-ブロモフェニル)-1-フェニル-1-ベンゾイミダゾールの代わりに、中間体 I-

10

20

30

40

50

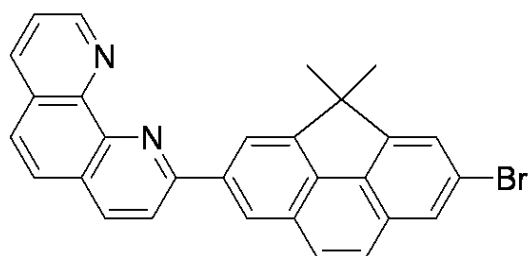
15を用いて、化合物45を得た。生成された化合物は、MS/FABによって確認した。

$C_{41}H_{28}N_2$: 計算値624.25、実測値625.39

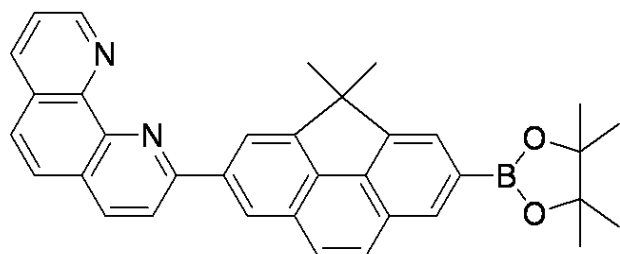
【0164】

合成例5：化合物55の合成

【化32】



I-16



I-17

【0165】

中間体I-16の合成

中間体I-5の合成と同一の方法で、フェニルボロン酸の代わりに、2-(9,10-フェナントロリン)-ボロン酸を用いて、中間体I-16を得た。生成された化合物は、MS/FABによって確認した。

$C_{29}H_{19}BrN_2$: 計算値257.97、実測値258.03

【0166】

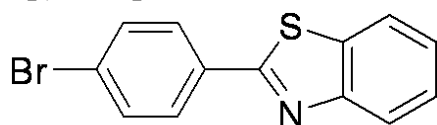
中間体I-17の合成

中間体I-6の合成と同一の方法で、中間体I-5の代わりに、中間体I-16を用いて、中間体I-17を得た。生成された化合物は、MS/FABによって確認した。

$C_{35}H_{31}BN_2O_2$: 計算値522.24、実測値522.38

【0167】

【化33】



I-18

【0168】

中間体I-18の合成

中間体I-5の合成と同一の方法で、中間体I-4の代わりに、2-ブロモベンゾチアゾルを用いて、中間体I-18を得た。生成された化合物は、MS/FABによって確認した。

$C_{13}H_8BrNS$: 計算値288.95、実測値289.21

【0169】

化合物55の合成

化合物5の合成と同一の方法で、中間体I-6の代わりに、中間体I-17を、2-(4-ブロモフェニル)-1-フェニル-1-ベンゾイミダゾールの代わりに、中間体I-18を用いて、化合物55を得た。生成された化合物は、MS/FABによって確認した。

$C_{42}H_{27}N_3S$: 計算値625.23、実測値626.34

【0170】

10

20

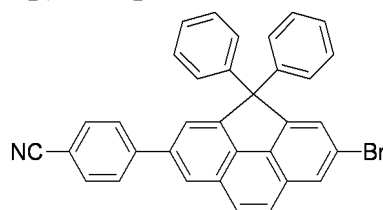
30

40

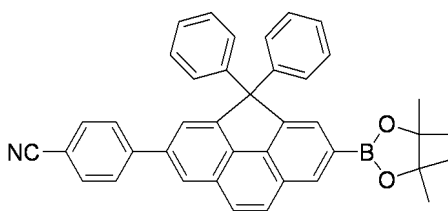
50

合成例 6：化合物 60 の合成

【化 3 4】



I-19



I-20

10

【0171】

中間体 I-19 の合成

中間体 I-5 の合成と同一の方法で、フェニルボロン酸の代わりに、4-シアノフェニルボロン酸を用いて、中間体 I-19 を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

$C_{34}H_{20}BrN$ ：計算値 522.43、実測値 522.65

【0172】

中間体 I-20 の合成

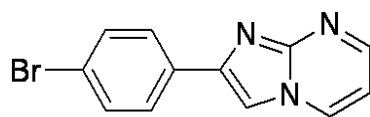
中間体 I-6 の合成と同一の方法で、中間体 I-5 の代わりに、中間体 I-19 を用いて、中間体 I-20 を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

20

$C_{40}H_{32}BNO_2$ ：計算値 569.25、実測値 569.42

【0173】

【化 3 5】



I-21

【0174】

中間体 I-21 の合成

中間体 I-5 の合成と同一の方法で、中間体 I-4 の代わりに、2-ブロモイミダゾール [1, 2-a] ピラジンを用いて、中間体 I-21 を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

$C_{12}H_8BrN_3$ ：計算値 272.99、実測値 273.31

【0175】

化合物 60 の合成

化合物 5 の合成と同一の方法で、中間体 I-6 の代わりに、中間体 I-20 を、2-(4-ブロモフェニル)-1-フェニル-1-ベンゾイミダゾールの代わりに、中間体 I-21 を用いて、化合物 60 を得た。生成された化合物は、MS/FAB によって確認した。

40

$C_{46}H_{28}N_4$ ：計算値 605.19、実測値 606.30

【0176】

前記合成経路の合成方法、及び適切な原料物質を利用して次の化合物を追加合成した。表 1～5 において、合成された化合物の 1H NMR (nuclear magnetic resonance) 及び MS/FAB を示す。

【0177】

表 1～5 の他の化合物も、前述の合成経路及び原料物質を参照し、当該技術分野の当業者であれば、該合成方法を容易に認識することができるであろう。

【0178】

50

【表 1】

1 H NMR 及び MS / F A B データ - 1

化合物	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz)	MS/FAB	
		実測値	計算値
3	δ= 9.26-9.23 (m, 1H), 8.83-8.76 (m, 5H), 8.20-8.18 (m, 1H), 8.13 (d, 1H), 7.89 (d, 1H), 7.71-7.66 (m, 2H), 7.64-7.59 (m, 4H), 7.51-7.38 (m, 6H), 1.94 (d, 6H)	526.33	525.22
5	δ= 8.24-8.18 (m, 2H), 8.08-8.05 (m, 2H), 7.80-7.78 (m, 1H), 7.70-7.62 (m, 7H), 7.58-7.55 (m, 2H), 7.56-7.35 (m, 8H), 7.32-7.18 (m, 1H), 7.25-7.21 (m, 1H), 1.83(s, 6H)	563.33	562.24
7	δ= 8.80-8.78 (m, 1H), 8.87-8.70 (m, 1H), 8.20-8.18 (m, 1H), 7.97-7.95 (m, 1H), 7.87 (d, 1H), 7.79-7.68 (m, 3H), 7.65-7.58 (m, 5H), 7.30-7.27 (m, 1H), 1.90 (s, 6H)	397.25	396.16
10	δ= 8.80-8.78 (m, 1H), 8.71-8.69 (m, 1H), 8.50-8.48 (m, 1H), 8.43-8.41 (m, 1H), 8.22-8.20 (m, 1H), 8.16-8.13 (m, 2H), 7.98-7.96 (m, 1H), 7.90-7.87 (m, 2H), 7.83-7.68 (m, 5H), 7.54-7.52 (m, 1H), 7.30-7.27 (m, 2H), 1.90(s, 6H)	489.35	488.20

10

20

【表 2】

1H NMR及びMS/FABデーター 2

11	δ = 8.80-8.78 (m, 1H), 8.71-8.69 (m, 1H), 8.62-8.60 (m, 1H), 8.23-8.41 (m, 1H), 8.06-8.02 (m, 2H), 7.98-7.97 (m, 1H), 7.90-7.87 (m, 1H), 7.90-7.64 (m, 8H), 7.53-7.45 (m, 3H), 7.30-7.24 (m, 2H), 6.91-6.87 (m, 2H), 1.90(s, 6H)	564.37	563.23
12	δ = 8.80-8.78 (m, 1H), 8.71-8.67 (m, 1H), 8.16-8.14 (m, 1H), 8.08-8.06 (m, 2H), 7.98-7.96 (m, 1H), 7.90-7.87 (m, 1H), 7.81-7.76 (m, 2H), 7.74-7.64 (m, 5H), 7.58-7.54 (m, 2H), 7.49-7.48 (m, 1H), 7.41-7.20 (m, 6H), 1.90(s, 6H)	564.38	563.23
14	δ = 8.83-8.78 (m, 5H), 8.73-8.70 (m, 1H), 8.63-8.58(m, 2H), 8.23-8.21 (m, 1H), 7.97-7.96 (m, 1H), 7.94-7.87 (m, 3H), 7.79-7.68 (m, 3H), 7.63-7.59 (m, 4H), 7.53-7.52 (m, 1H), 7.42-7.35 (m, 2H), 7.30-7.28 (m, 1H), 1.91 (s, 6H).	619.36	618.27
17	δ = 9.17-9.15 (m, 1H), 9.08-9.07 (m, 1H), 8.80-8.78 (m, 1H), 8.71-8.69 (m, 1H), 8.66-8.64 (m, 1H), 8.49-8.48 (m, 1H), 8.17-8.16 (m, 1H), 8.12-8.08 (m, 2H), 8.06-8.03 (m, 2H), 7.98-7.97 (m, 1H), 7.89-7.87 (m, 2H), 7.80-7.70 (m, 2H), 7.55-7.52 (m, 1H), 7.42-7.41 (m, 1H), 7.30-7.27 (m, 1H), 1.94 (s, 6H)	516.32	515.23
19	δ = 8.93-8.91 (m, 1H), 8.89-8.87 (m, 1H), 8.49-8.47 (m, 2H), 8.45-8.43 (m, 1H), 8.04 (d, 1H), 7.95-7.93 (m, 1H), 7.85-7.83 (m, 2H), 7.79-7.75 (m, 6H), 7.70-7.67 (m, 4H), 7.55-7.53 (m, 1H), 1.90 (s, 6H)	575.32	574.21
22	δ = 8.94-8.88 (m, 3H), 8.48-8.47 (m, 2H), 8.08-8.05 (m, 2H), 7.98-7.96 (m, 2H), 7.91-7.88 (m, 2H), 7.85-7.84 (m, 1H), 7.82-7.77 (m, 2H), 7.72-7.70 (m, 1H), 7.44-7.43 (m, 1H), 7.35-7.30 (m, 1H), 7.16-7.10 (m, 2H), 1.90 (s, 6H), 1.63 (s, 6H)	566.33	565.25
23	δ = 8.92-8.90 (m, 2H), 8.49-8.48 (m, 1H), 8.49-8.46 (m, 2H), 8.16-8.14 (m, 2H), 8.08-8.07 (m, 1H), 8.04 (d, 1H), 7.94 (dd, 1H), 7.90-7.81 (m, 4H), 7.76-7.70 (m, 4H), 7.49-7.40 (m, 7H), 1.90 (s, 6H)	602.35	601.25
25	δ = 8.94-8.88 (m, 2H), 8.49-8.44 (m, 2H), 8.34-8.29 (m, 2H), 8.23-8.21 (m, 1H), 8.05-8.02 (m, 2H), 7.89-7.85 (m, 2H), 7.77-7.68 (m, 3H), 7.56-7.54 (m, 1H), 7.47-7.43 (m, 1H), 7.37-7.33 (m, 1H), 1.92 (s, 6H)	506.25	505.16
26	δ = 8.92-8.88 (m, 2H), 8.49-8.46 (m, 2H), 8.27-8.21 (m, 3H), 8.04 (d, 1H), 7.91-7.85 (m, 3H), 7.72-7.68 (m, 2H), 7.53-7.52 (m, 1H), 7.45-7.39 (m, 2H), 7.29-7.23 (m, 1H), 1.91 (s, 6H)	490.23	489.18

10

20

30

40

【表 3】

1H NMR及びMS/FABデータ-3

27	δ = 8.94-8.88 (m, 2H), 8.49-8.46 (m, 2H), 8.16-8.10 (m, 3H), 8.04 (d, 1H), 7.85-7.83 (m, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.49-7.43 (m, 3H), 7.37-7.25 (m, 8H), 1.94 (s, 6H)	538.33	537.22
32	δ = 8.73 (dd, 1H), 8.24-8.13 (m, 5H), 8.08-8.01 (m, 3H), 7.80-7.78 (m, 1H), 7.68-7.61 (m, 5H), 7.57-7.53 (m, 3H), 7.45-7.20 (m, 7H), 1.83 (s, 6H)	614.36	613.25
34	δ = 8.74 (dd, 1H), 8.25-8.13 (m, 5H), 8.03-8.01 (m, 1H), 7.68-7.61 (m, 4H), 7.48 (d, 1H), 7.44 (d, 1H), 7.42-7.40 (m, 4H), 7.35-7.28 (m, 9H), 1.83 (s, 6H)	641.38	640.26
36	δ = 8.88-8.86 (m, 1H), 8.74 (dd, 1H), 8.45 (td, 2H), 8.24-8.13 (m, 4H), 8.07-7.99 (m, 4H), 7.84 (dd, 1H), 7.75-7.72 (m, 1H), 7.68-7.66 (m, 3H), 7.55 (d, 1H), 7.44 (td, 1H), 7.34-7.31 (m, 1H), 1.83 (s, 6H), 1.61 (s, 6H)	616.37	615.26
37	δ = 8.74-8.73 (m, 1H), 8.24-8.13 (m, 4H), 8.08-7.98 (m, 4H), 7.92 (d, 1H), 7.85-7.83 (m, 2H), 7.75-7.73 (m, 2H), 7.70-7.69 (m, 1H), 7.45-7.31 (m, 3H), 6.49-6.47 (m, 1H), 7.44 (td, 1H), 7.34-7.31 (m, 1H), 1.84 (s, 6H), 1.64 (s, 6H)	604.39	603.26
40	δ = 8.84-8.82 (m, 1H), 8.73 (dd, 1H), 8.61 (dd, 1H), 8.25-8.10 (m, 5H), 8.03-7.90 (m, 5H), 7.79-7.75 (m, 2H), 7.71-7.65 (m, 4H), 7.54-7.51 (m, 1H), 7.45-7.41 (m, 2H), 7.34-7.31 (m, 1H), 1.89 (s, 6H)	605.22	604.19
41	δ = 8.83-8.81 (m, 1H), 8.73 (dd, 1H), 8.46-8.43 (m, 2H), 8.29-8.08 (m, 6H), 8.03-7.98 (m, 2H), 7.91 (d, 1H), 7.80-7.75 (m, 3H), 7.71-7.65 (m, 2H), 7.46-7.42 (m, 2H), 7.38-7.31 (m, 2H), 1.88 (s, 6H)	588.33	588.22
42	δ = 9.05-9.03 (m, 1H), 8.82-8.81 (m, 1H), 7.74 (dd, 1H), 8.24-8.13 (m, 6H), 8.09-8.00 (m, 4H), 7.90-7.76 (m, 4H), 7.63 (dd, 1H), 7.51-7.45 (m, 4H), 7.39-7.31 (m, 4H), 7.21-7.19 (m, 1H), 1.91 (s, 6H)	664.39	663.26
44	δ = 9.23-9.22 (m, 1H), 8.82-8.79 (m, 5H), 8.64 (td, 1H), 8.55-8.53 (m, 1H), 8.35-8.34 (m, 1H), 8.23-8.20 (m, 1H), 8.11 (d, 1H), 7.81-7.79 (m, 1H), 7.69-7.59 (m, 8H), 7.54-7.50 (m, 2H), 7.42-7.38 (m, 2H), 7.18-7.14 (m, 1H), 1.93 (s, 6H)	626.37	625.25
45	δ = 8.83-8.81 (m, 1H), 8.73 (dd, 1H), 8.46-8.43 (m, 2H), 8.29-8.08 (m, 6H), 8.03-7.98 (m, 2H), 7.91 (d, 1H), 7.80-7.75 (m, 3H), 7.71-7.65 (m, 2H), 7.46-7.42 (m, 2H), 7.38-7.31 (m, 2H), 1.88 (s, 6H)	625.39	624.25

10

20

30

40

【表 4】

1H NMR及びMS/FABデータ-4

47	δ = 8.65-8.63 (m, 1H), 8.55-8.53 (m, 1H), 8.35-8.33 (m, 1H), 8.16-8.14 (m, 1H), 8.08-7.04 (m, 2H), 7.83-7.78 (m, 2H), 7.71-7.61 (m, 7H), 7.57-7.48 (m, 5H), 7.41-7.28 (m, 6H), 7.25-7.14 (m, 2H), 1.90 (s, 6H)	663.31	662.27
48	δ = 8.65-8.63 (m, 1H), 8.55-8.53 (m, 1H), 8.48 (dd, 1H), 8.43-8.41 (m, 1H), 8.35-8.34 (m, 1H), 8.22-8.21 (m, 1H), 8.17-8.13 (m, 2H), 7.89 (s, 1H), 7.82-7.78 (m, 3H), 7.71-7.61 (m, 6H), 7.54-7.51 (m, 3H), 7.18-7.14 (m, 1H), 6.81 (dd, 1H), 1.90 (s, 6H)	588.34	587.23
51	δ = 9.23-9.22 (m, 1H), 8.81-8.78 (m, 5H), 8.20-8.19 (m, 1H), 8.13 (d, 1H), 7.89 (d, 1H), 7.64-7.58 (m, 9H), 7.42-7.39 (m, 2H), 1.94 (s, 6H)	551.23	550.21
53	δ = 8.80-8.78 (m, 4H), 8.50-8.45 (m, 2H), 7.99-7.97 (m, 1H), 7.81 (s, 2H), 7.71 (s, 2H), 7.64-7.63 (m, 1H), 7.55-7.50 (m, 5H), 7.07-7.00 (m, 2H), 6.69-6.65 (m, 1H), 1.83 (s, 6H)	561.21	560.20
55	δ = 8.51-8.50 (m, 1H), 8.16-8.14 (m, 1H), 7.72-7.61 (m, 5H), 7.49-7.48 (m, 1H), 7.42-7.29 (m, 12H), 7.07-7.01 (m, 2H), 6.69-6.64 (m, 1H), 1.85 (s, 6H)	626.34	625.23
56	δ = 9.20 (dd, 1H), 9.05-9.03 (m, 1H), 8.96-8.95 (m, 1H), 8.82-8.21 (m, 1H), 8.67-8.64 (m, 2H), 8.27-8.16 (m, 3H), 8.14-8.03 (m, 4H), 7.98 (dd, 2H), 7.88-7.86 (m, 1H), 7.75 (td, 2H), 7.59 (dd, 1H), 7.43-7.41 (m, 1H), 1.94 (s, 6H)	551.20	550.21
57	δ = 9.18 (dd, 1H), 8.96-8.95 (m, 1H), 8.46-8.44 (m, 1H), 8.27-8.18 (m, 3H), 7.96-7.90 (m, 2H), 7.86-7.75 (m, 3H), 7.72-7.66 (m, 7H), 7.60-7.55 (m, 2H), 7.49-7.39 (m, 6H), 1.90 (s, 6H)	625.29	624.25
58	δ = 9.18 (dd, 1H), 8.96-8.95 (m, 1H), 8.27-8.25 (m, 2H), 8.21-8.16 (m, 2H), 8.11-8.08 (m, 2H), 7.99-7.90 (m, 3H), 7.81-7.76 (m, 4H), 7.71 (d, 1H), 7.65-7.64 (m, 1H), 7.58 (dd, 1H), 7.46-7.35 (m, 2H), 1.92 (s, 6H)	579.19	578.18
60	δ = 9.18 (dd, 1H), 8.96-8.95 (m, 1H), 8.32-8.25 (m, 3H), 8.21-8.18 (m, 3H), 8.04-8.01 (m, 1H), 7.96-7.94 (m, 1H), 7.92-7.87 (m, 2H), 7.81-7.68 (m, 5H), 7.59 (dd, 1H), 7.53-7.51 (m, 1H), 7.45-7.33 (m, 2H), 1.89 (s, 6H)	606.30	605.19

10

20

30

40

【表 5】

1 H NMR及びMS/FABデーター 5			
61	δ = 9.18 (dd, 1H), 8.96-8.95 (m, 1H), 8.27-8.24 (m, 6H), 7.96-7.94 (m, 1H), 7.91-7.87 (m, 3H), 7.81-7.78 (m, 1H), 7.72-7.68 (m, 3H), 7.59 (dd, 1H), 7.53-7.51 (m, 1H), 7.45-7.41 (m, 2H), 7.29-7.23 (m, 1H), 1.90 (s, 6H)	590.32	589.21
63	δ = 8.22-8.18 (m, 2H), 8.08-8.05 (m, 2H), 7.80-7.78 (m, 2H), 7.70-7.63 (m, 8H), 7.58-7.55 (m, 2H), 7.53-7.35 (m, 8H), 7.32-7.28 (m, 2H), 7.25-7.21 (m, 2H), 1.83 (s, 6H)	687.35	686.27
65	δ = 8.80-8.78 (m, 1H), 8.72-8.70 (m, 1H), 8.50-8.48 (m, 1H), 8.43-8.41 (m, 1H), 8.22-8.21 (m, 1H), 8.17-8.13 (m, 4H), 7.98-7.97 (m, 1H), 7.90-7.78 (m, 3H), 7.83-7.68 (m, 7H), 7.53-7.51 (m, 1H), 7.30-7.27 (m, 1H), 6.82-6.79 (m, 1H), 1.90 (s, 6H)	612.33	611.23
67	δ = 8.85-8.83 (m, 1H), 8.71-8.69 (m, 1H), 8.23-8.20 (m, 2H), 8.15-8.11 (m, 3H), 7.95-7.90 (m, 4H), 7.80 (d, 1H), 7.72-7.66 (m, 3H), 7.59-7.52 (m, 3H), 7.45-7.42 (m, 2H), 7.31-7.18 (m, 4H), 6.94 (d, 1H), 6.69 (dd, 2H)	638.23	637.21
69	δ = 8.85-8.83 (m, 1H), 8.71-8.69 (m, 1H), 8.10-8.05 (m, 3H), 7.94 (dd, 2H), 7.81-7.79 (m, 2H), 7.75-7.64 (m, 4H), 7.57-7.53 (m, 2H), 7.45-7.18 (m, 13H), 7.06-7.04 (m, 1H), 6.68 (dd, 2H)	686.31	685.25

10

20

【0179】

実施例 1

30

アノードは、コーニング (C o r n i n g) 15 Ω /cm² (1, 200 Å (120 nm)) ITOガラス基板を、50 mm x 50 mm x 0.7 mmサイズに切って使用した。ガラス基板をイソプロピルアルコールと純水とを利用して、それぞれ5分間超音波洗浄した後、30分間紫外線を照射し、さらにオゾンに露出させて洗浄した。その後、真空蒸着装置にこのガラス基板を設けた。

【0180】

前記基板上部に、まず、正孔注入層として、公知の物質である4, 4', 4"-トリス (N, N-2-ナフチルフェニルアミノ) トリフェニルアミン (2-TNATA) を真空蒸着し、600 Å (60 nm) 厚に形成した。次に、正孔輸送性化合物として、公知の物質である4, 4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル (NPPB) を300 Å (30 nm) 厚に真空蒸着して正孔輸送層を形成した。

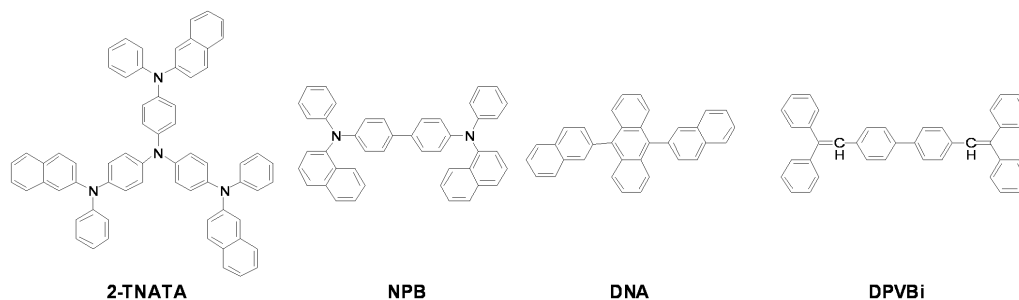
40

【0181】

前記正孔輸送層の上部に、青色蛍光ホストとして、公知の化合物である9, 10-ジ (ナフタレン-2-イル) アントラセン (DNA) を、青色蛍光ドーパントとして、公知の化合物である4, 4'-ビス (2, 2-ジフェニルビニル) -1, 1'-ビフェニル (DPVBi) を、質量比98:2で同時蒸着し、300 Å (30 nm) 厚で発光層を形成した。

【0182】

【化 3 6】



【0183】

10

次に、前記発光層の上部に、電子輸送層として、本発明の化合物 5 を $300 \text{ \AA}$ (30 nm) 厚に蒸着した。さらに、この電子輸送層の上部に、ハロゲン化アルカリ金属である LiF を、電子注入層として $10 \text{ \AA}$ (1 nm) 厚に蒸着し、 Al を $3,000 \text{ \AA}$ (300 nm) (負極電極) 厚に真空蒸着し、 LiF/Al 電極を形成することにより、有機発光素子を製造した。

【0184】

この素子は、電流密度 50 mA/cm^2 で駆動電圧 5.25 V 、発光輝度 $2,050 \text{ cd/m}^2$ であった。また、発光効率は、 4.10 cd/A であり、半減寿命 ($\text{hr}@100 \text{ mA/cm}^2$) は、 291 時間を示した。

【0185】

20

実施例 2

電子輸送層の形成時に、前記化合物 5 の代わりに、化合物 14 を利用したことを除き、実施例 1 と同様に有機発光素子を製作した。

【0186】

この素子は、電流密度 50 mA/cm^2 で駆動電圧 5.31 V 、発光輝度 $2,355 \text{ cd/m}^2$ であった。また、発光効率は、 4.71 cd/A であり、半減寿命 ($\text{hr}@100 \text{ mA/cm}^2$) は、 257 時間を示した。

【0187】

実施例 3

電子輸送層の形成時に、前記化合物 5 の代わりに、化合物 32 を利用したことを除き、実施例 1 と同様に有機発光素子を製作した。

30

【0188】

この素子は、電流密度 50 mA/cm^2 で駆動電圧 5.42 V 、発光輝度 $2,240 \text{ cd/m}^2$ であった。また、発光効率は、 4.48 cd/A であり、半減寿命 ($\text{hr}@100 \text{ mA/cm}^2$) は、 245 時間を示した。

【0189】

実施例 4

電子輸送層の形成時に、前記化合物 5 の代わりに、化合物 45 を利用したことを除き、実施例 1 と同様に有機発光素子を製作した。

【0190】

40

この素子は、電流密度 50 mA/cm^2 で駆動電圧 5.20 V 、発光輝度 $2,258 \text{ cd/m}^2$ であった。また、発光効率は、 4.51 cd/A であり、半減寿命 ($\text{hr}@100 \text{ mA/cm}^2$) は、 283 時間を示した。

【0191】

実施例 5

電子輸送層の形成時に、前記化合物 5 の代わりに、化合物 55 を利用したことを除き、実施例 1 と同様に有機発光素子を製作した。

【0192】

この素子は、電流密度 50 mA/cm^2 で駆動電圧 5.49 V 、発光輝度 $2,140 \text{ cd/m}^2$ であった。また、発光効率は、 4.28 cd/A であり、半減寿命 ($\text{hr}@100$

50

0 mA/cm²) は、203 時間を示した。

【0193】

実施例 6

電子輸送層の形成時に、前記化合物 5 の代わりに、化合物 60 を利用したことを除き、実施例 1 と同様に有機発光素子を製作した。

【0194】

この素子は、電流密度 50 mA/cm² で駆動電圧 5.44 V、発光輝度 2,211 cd/m² であった。また、発光効率は、4.42 cd/A であり、半減寿命 (hr@100 mA/cm²) は、234 時間を示した。

【0195】

比較例 1

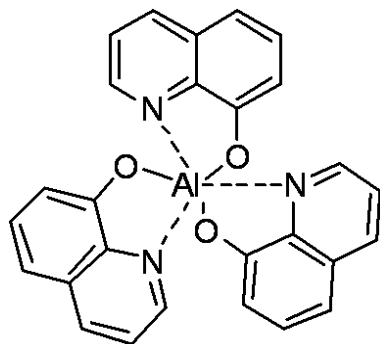
電子輸送層の形成時、前記化合物 5 の代わりに、公知の物質である Alq₃ を利用したことを除き、実施例 1 と同様に有機発光素子を製作した。

【0196】

この素子は、電流密度 50 mA/cm² で駆動電圧 7.85 V、発光輝度 1,560 cd/m² であった。また、発光効率は、3.12 cd/A であり、半減寿命 (hr@100 mA/cm²) は、113 時間を示した。

【0197】

【化 37】



Alq₃

【0198】

比較例 2

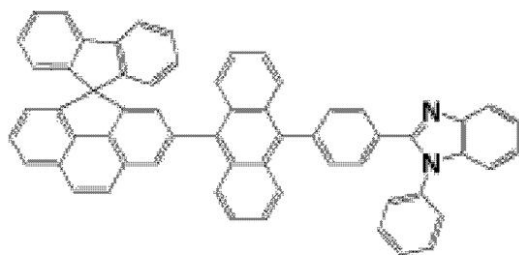
電子輸送層の形成時、前記化合物 5 の代わりに、公知の物質である化学式 700 を利用したことを除き、実施例 1 と同様に有機発光素子を製作した。

【0199】

この素子は、電流密度 50 mA/cm² で駆動電圧 6.05 V、発光輝度 1,960 cd/m² であった。発光効率は、3.92 cd/A であり、半減寿命 (hr@100 mA/cm²) は、201 時間を示した。

【0200】

【化 38】



・ ・ 化学式 700

【0201】

各実施例の素子特性及び寿命結果を要約して表6に示す。

【0202】

【表6】

	電子輸送材料	駆動電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	効率 (cd/A)	発光光	半減寿命(hr @100mA/cm ²)
実施例1	化合物5	5.25	50	2,050	4.10	青色	291hr
実施例2	化合物14	5.31	50	2,355	4.71	青色	257hr
実施例3	化合物32	5.42	50	2,240	4.48	青色	245hr
実施例4	化合物45	5.20	50	2,258	4.51	青色	283hr
実施例5	化合物55	5.49	50	2,140	4.28	青色	203hr
実施例6	化合物60	5.44	50	2,211	4.42	青色	234hr
比較例1	Alq3	7.85	50	1,560	3.12	青色	113hr
比較例2	化学式700	6.05	50	1,960	3.92	青色	201hr

【0203】

表6を参照すると、本発明による化学式1の構造を有する化合物を電子輸送材料として用いた有機発光素子装置は、公知の物質であるAlq3または化学式700を用いた場合と比べ、駆動電圧がほぼ1V程度低くなり、効率が向上し、優秀なI-V-L特性を示すことがわかる。特に、本発明による化学式1の構造を有する化合物を電子輸送材料として用いた有機発光素子装置は、実施例1～6および比較例1、2を比較すると、寿命が大幅に向上することがわかる。

【0204】

以上説明したように、本発明の実施形態に係る有機発光素子用化合物は、優秀な電気的特性、高い電荷輸送能及び発光能を有する。そのため、本発明の実施形態に係る有機発光素子用化合物を用いることにより、発光効率及び素子寿命が良好であり、かつ適切な色座標を有し、高効率、低電圧、高輝度、長寿命である有機発光素子を製作することができる。

【0205】

また、本発明の実施形態に係る有機発光素子用化合物は、ガラス転移温度が高く結晶化を防止することができ、赤色、緑色、青色、白色などの全てのカラーの蛍光素子及びリン光素子に適する電子輸送材料として用いることができ、さらには緑色、青色、白色の発光材料としても用いることができる。

【0206】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【産業上の利用可能性】

【0207】

本発明の電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物、及び該化合物含んだ有機発光素子は、例えば、ディスプレイ関連の技術分野に効果的に適用可能である。

【図 1】

第2電極
電子注入層
電子輸送層
発光層
正孔輸送層
正孔注入層
第1電極

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 D 487/04	(2006.01)	C 0 7 D 213/22	
C 0 7 D 251/24	(2006.01)	C 0 7 D 471/04	1 1 2 T
C 0 7 D 417/10	(2006.01)	C 0 7 D 487/04	1 4 4
C 0 7 D 403/10	(2006.01)	C 0 7 D 251/24	
C 0 7 D 401/14	(2006.01)	C 0 7 D 471/04	1 0 8 K
C 0 7 D 409/14	(2006.01)	C 0 7 D 417/10	
C 0 7 D 405/14	(2006.01)	C 0 7 D 403/10	
C 0 7 D 213/53	(2006.01)	C 0 7 D 401/14	
C 0 7 D 249/08	(2006.01)	C 0 7 D 409/14	
H 0 5 B 33/10	(2006.01)	C 0 7 D 405/14	
H 0 1 L 27/32	(2006.01)	C 0 7 D 213/53	
G 0 9 F 9/30	(2006.01)	C 0 7 D 249/08	5 3 5
		H 0 5 B 33/10	
		H 0 1 L 27/32	
		G 0 9 F 9/30	3 6 5

- (72)発明者 金 榮國
大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95 三星ディスプレイ株式會社内
- (72)発明者 林 珍▲オ▼
大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95 三星ディスプレイ株式會社内
- (72)発明者 韓 相鉉
大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95 三星ディスプレイ株式會社内
- (72)発明者 鄭 恩在
大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95 三星ディスプレイ株式會社内
- (72)発明者 金 秀娟
大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95 三星ディスプレイ株式會社内
- (72)発明者 朴 俊河
大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95 三星ディスプレイ株式會社内
- (72)発明者 李 銀永
大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95 三星ディスプレイ株式會社内
- (72)発明者 李 昌浩
大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95 三星ディスプレイ株式會社内
- (72)発明者 李 鍾▲ヒョク▼
大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95 三星ディスプレイ株式會社内

審査官 中村 博之

- (56)参考文献 特開2005-206838 (JP, A)
特開2012-106979 (JP, A)
特開2007-332139 (JP, A)
米国特許第07833635 (US, B1)
特開2012-092098 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 51/50
H 0 5 B 33/10
CAplus/REGISTRY (STN)

专利名称(译)	具有电子注入能力和电子传输能力中的至少一种的化合物，有机发光器件和平板显示器件		
公开(公告)号	JP6347922B2	公开(公告)日	2018-06-27
申请号	JP2013145149	申请日	2013-07-11
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社		
[标]发明人	鄭惠珍 黄ソク煥 金榮國 林珍才 韓相鉉 鄭恩在 金秀娟 朴俊河 李銀永 李昌浩 李鍾ヒヨク		
发明人	鄭 惠珍 黄 ▲ソク▼煥 金 榮國 林 珍▲才▼ 韓 相鉉 鄭 恩在 金 秀娟 朴 俊河 李 銀永 李 昌浩 李 鍾▲ヒヨク▼		
IPC分类号	H01L51/50 C07D235/18 C07D401/10 C07D213/22 C07D471/04 C07D487/04 C07D251/24 C07D417/10 C07D403/10 C07D401/14 C07D409/14 C07D405/14 C07D213/53 C07D249/08 H05B33/10 H01L27/32 G09F9/30		
CPC分类号	C07D233/12 C07D401/04 H01L27/3274 H01L51/0067 H01L51/0069 H01L51/0072 H01L51/5072 H01L51/5092		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.B H05B33/22.C C07D235/18 C07D401/10 C07D213/22 C07D471/04.112.T C07D487/04.144 C07D251/24 C07D471/04.108.K C07D417/10 C07D403/10 C07D401/14 C07D409/14 C07D405/14 C07D213/53 C07D249/08.535 H05B33/10 H01L27/32 G09F9/30.365		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC22 3K107/DD58 3K107/DD67 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/DD80 3K107/DD84 3K107/EE03 3K107/GG06 4C050/AA01 4C050/BB05 4C050/CC08 4C050/EE03 4C050/FF05 4C050/GG01 4C050/HH01 4C050/HH04 4C055/AA01 4C055/BA01 4C055/BA03 4C055/BA07 4C055/BA29 4C055/CA01 4C055/DA01 4C055/DA08 4C055/DA25 4C055/EA01 4C055/EA02 4C063/AA01 4C063/AA03 4C063/BB01 4C063/BB05 4C063/BB06 4C063/CC14 4C063/CC26 4C063/CC29 4C063/CC34 4C063/CC41 4C063/CC43 4C063/CC62 4C063/CC76 4C063/CC94 4C063/DD08 4C063/DD12 4C063/DD14 4C063/DD29 4C063/EE10 4C065/AA03 4C065/AA04 4C065/BB06 4C065/BB09 4C065/CC01 4C065/CC09 4C065/DD02 4C065/EE02 4C065/HH01 4C065/HH10 4C065/JJ01 4C065/KK01 4C065/KK02 4C065/LL01 4C065/PP07 4C065/PP12 4C065		

/PP14 4C065/PP16 4C065/PP17 5C094/AA37 5C094/BA03 5C094/BA27 5C094/CA24 5C094/FB01
5C094/GB01

代理人(译)	山下大沽嗣
审查员(译)	中村浩之
優先权	1020120075745 2012-07-11 KR 1020130016979 2013-02-18 KR
其他公开文献	JP2014022733A
外部链接	Espacenet

摘要(译)

(经修改) 种类 : A1提供具有电子注入能力和电子传输能力中的至少一
种的化合物 , 以及包含该化合物的有机发光装置。 由下式1表示的化合
物 : 化学式1。 X表示单键或取代或未取代的C 3 -C 10 亚芳基 , A表示
取代或未取代的C 3 -C 60 杂芳基或N , O或S是取代或未取代的C 6 -C
60 n表示1至7的整数。 【选择图】无

(19) 日本国特許庁 (JP)		(12) 特 許 公 報 (B2)	(11) 特許番号 特許第6347922号 (P6347922)
(45) 発行日 平成30年6月27日 (2018. 6. 27)		(24) 登録日 平成30年6月8日 (2018. 6. 8)	
(51) Int. Cl.		F I	
H 0 1 L 51/50 (2006. 01)		H O 5 B 33/22	B
C O 7 D 235/18 (2006. 01)		H O 5 B 33/14	B
C O 7 D 401/10 (2006. 01)		H O 5 B 33/22	C
C O 7 D 213/22 (2006. 01)		C O 7 D 235/18	
C O 7 D 471/04 (2006. 01)		C O 7 D 401/10	
請求項の数 19 (全 66 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号 特願2013-145149 (P2013-145149)		(73) 特許権者 512187343	
(22) 出願日 平成25年7月11日 (2013. 7. 11)		三星ディスプレイ株式会社	
(65) 公開番号 特開2014-22733 (P2014-22733A)		Samsung Display Co.,	
(43) 公開日 平成26年2月3日 (2014. 2. 3)		Ltd.	
審査請求日 平成28年7月4日 (2016. 7. 4)		大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路 1	
(31) 優先権主張番号 10-2012-0075745		(74) 代理人 100121382	
(32) 優先日 平成24年7月11日 (2012. 7. 11)		弁理士 山下 託嗣	
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)		(74) 代理人 110000981	
(31) 優先権主張番号 10-2013-0016979		アイ・ビー・ディー国際特許業務法人	
(32) 優先日 平成25年2月18日 (2013. 2. 18)		(72) 発明者 鄭 惠珍	
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)		大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路 9 5	
		三星ディスプレイ株式会社内	
		(72) 発明者 黃 ▲ソク▼煥	
		大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路 9 5	
		三星ディスプレイ株式会社内	
最終頁に続く			
(54) 【発明の名称】 電子注入能及び電子輸送能の少なくとも一方を有する化合物、有機発光素子、及び平板表示装置			