

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5566606号
(P5566606)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日(2014.6.27)

(51) Int.Cl.	F 1				
HO 1 L 51/50	(2006.01)	HO 5 B 33/14	B		
CO 9 K 11/06	(2006.01)	HO 5 B 33/22	B		
CO 7 C 13/62	(2006.01)	HO 5 B 33/22	D		
CO 7 C 13/68	(2006.01)	CO 9 K 11/06	6 1 0		
CO 7 C 13/66	(2006.01)	CO 9 K 11/06	6 2 0		
請求項の数 10 (全 39 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号	特願2008-531020 (P2008-531020)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成18年9月15日 (2006.9.15)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2009-508352 (P2009-508352A)		大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ
(43) 公表日	平成21年2月26日 (2009.2.26)		イーデロ・128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2006/003694	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02007/061181		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成19年5月31日 (2007.5.31)	(72) 発明者	コンーキョム・キム
審査請求日	平成20年3月14日 (2008.3.14)		大韓民国・テジョン・メトロポリタン・シ
(31) 優先権主張番号	10-2005-0086501		ティ・305-761・ユソング・ジョ
(32) 優先日	平成17年9月15日 (2005.9.15)		ンミンードン・(番地なし)・エキスポ・
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		アパート・107-703
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 新規有機化合物およびそれを用いた有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

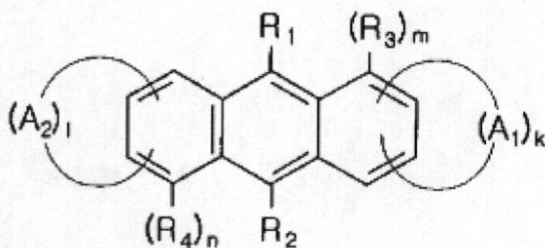
【請求項1】

第1電極、1層以上からなる有機物層、および第2電極を順次積層した形態で含む有機発光素子であって、

有機物層の少なくとも1層が、下式(1)：

【化1】

【化学式1】



(1)

[A₁乃至A₂は多環芳香族炭化水素のベンゼン環に直接縮合された置換または非置換されたC₂-C₃₀シクロアルカンまたは置換または非置換されたC₅-C₅₀ポリシクロアルカンを意味し、

R₁及びR₂は、各々ナフチル基並びに置換または非置換されたモノ-またはジ-アリール

アミン基からなる群から選択され、

R_3 及び R_4 は、各々水素、ハロゲン、ニトリル (-CN)、ニトロ (-NO₂)、スルホニル (-SO₂R')、スルホキシド (-SOR')、スルホンアミド (-SO₂NR'₂)、スルホネート (-SO₃R')、トリフルオロメチル (-CF₃)、エステル (-COOR')、アミド (-CONHR' または -CONR'R'')、置換または非置換の直鎖または分岐鎖の C₁-C₁₂ アルコキシ、置換または非置換の直鎖または分岐鎖の C₁-C₂₀ の脂肪族炭化水素、置換または非置換の芳香族または非芳香族の複素環、置換または非置換のアリール、置換または非置換のモノまたはジ-アリールアミン、および置換または非置換のアラルキルアミンからなる群から選択され、この時、前記 R' および R'' は、各々置換または非置換の C₁-C₆₀ のアルキル、置換または非置換のアリール、置換または非置換の 5-7 員複素環からなる群から選択されるが、R₁ と R₂ が同時に水素である場合は除き、

k、l は 0 ~ 2 の整数で、k + l = 1 であり、m、n は 1 ~ 4 の整数である] の化合物を 1 種以上含むことを特徴とする、有機発光素子。

【請求項 2】

前記シクロアルカンまたはポリシクロアルカンが 1 ~ 4 つ縮合されることを特徴とする、請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 3】

前記ポリシクロアルカンはピシクロアルカンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 4】

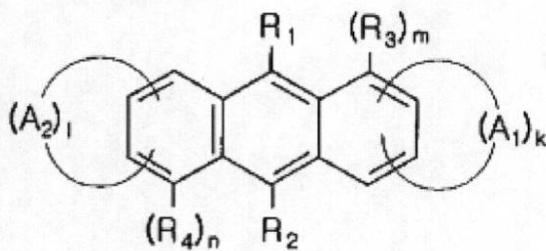
前記化合物が含まれた有機物層は、無機金属、無機塩、または互いに異なる有機物質 0.1 ~ 99.0 重量% が混合して形成されることを特徴とする、請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 5】

下記化学式 1 :

【化 2】

[化学式 1]



(1)

[A₁ 乃至 A₂ は多環芳香族炭化水素のベンゼン環に直接縮合された置換または非置換された C₂-C₃₀ シクロアルカンまたは置換または非置換された C₅-C₅₀ ポリシクロアルカンを意味し、

R₁ 及び R₂ は、各々ナフチル基並びに置換または非置換されたモノ-またはジ-アリールアミン基からなる群から選択され、

R₃ 及び R₄ は、各々水素、ハロゲン、ニトリル (-CN)、ニトロ (-NO₂)、スルホニル (-SO₂R')、スルホキシド (-SOR')、スルホンアミド (-SO₂NR'₂)、スルホネート (-SO₃R')、トリフルオロメチル (-CF₃)、エステル (-COOR')、アミド (-CONHR' または -CONR'R'')、置換または非置換の直鎖または分岐鎖の C₁-C₁₂ アルコキシ、置換または非置換の直鎖または分岐鎖の C₁-C₂₀ の脂肪族炭化水素、置換または非置換の芳香族または非芳香族の複素環、置換または非置換のアリール、置換または非置換のモノまたはジ-アリールアミン、および置換または非置換のアラルキルアミンからなる群から選択され、この時、前記 R' および

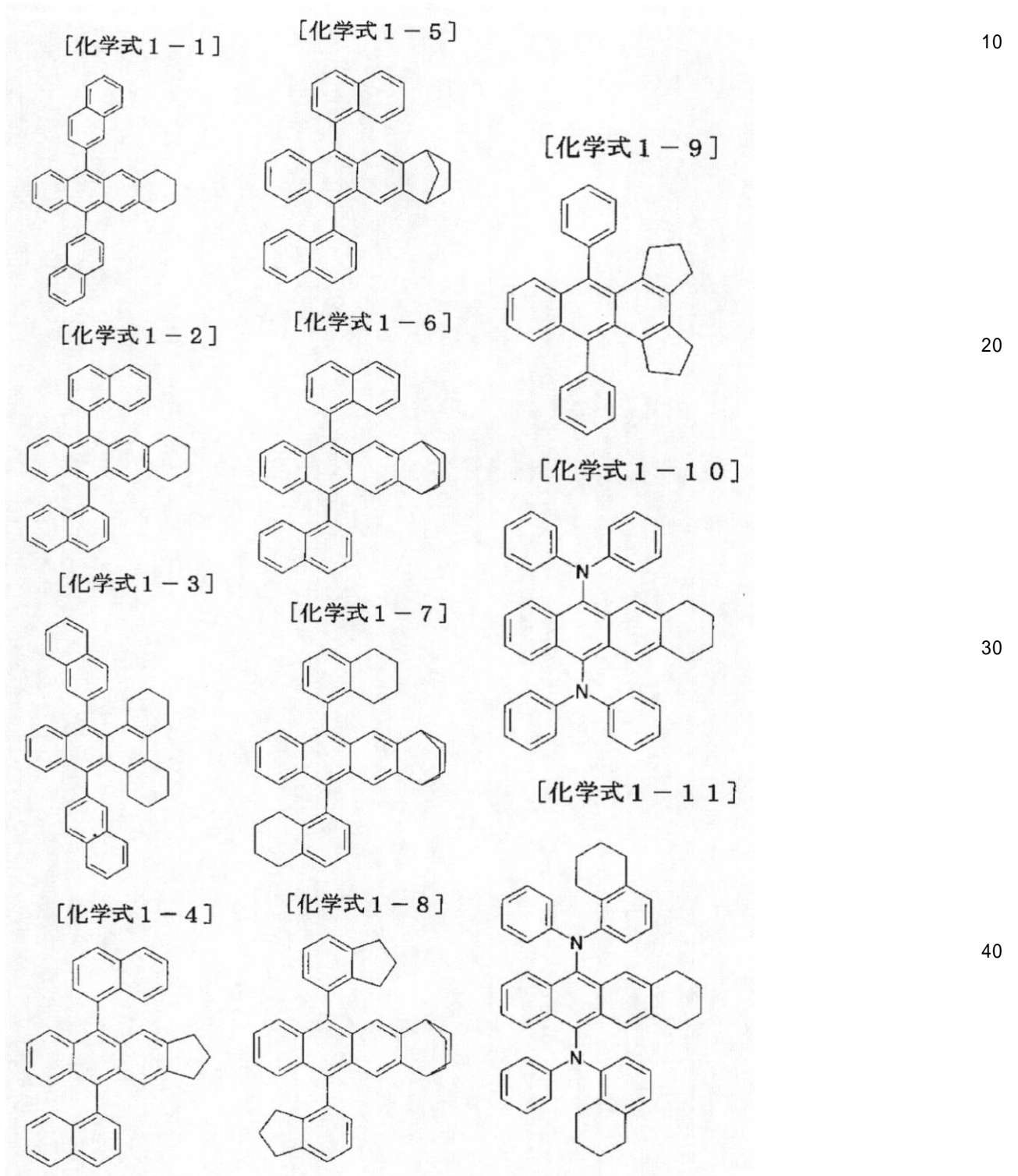
R^m は、各々置換または非置換の C₁ - C₆₀ のアルキル、置換または非置換のアリール、置換または非置換の 5 - 7 員複素環からなる群から選択されるが、R₁ と R₂ が同時に水素である場合は除き、

k、l は 0 ~ 2 の整数で、k + l = 1 であり、m、n は 1 ~ 4 の整数である] の化合物。

【請求項 6】

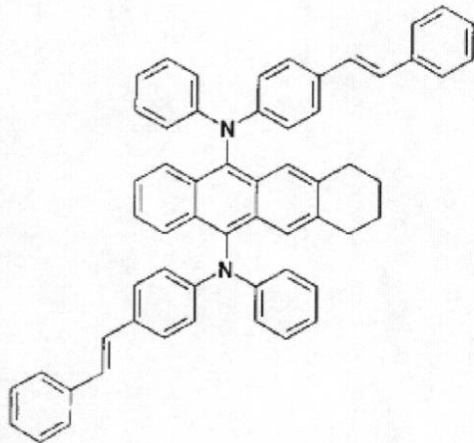
下記化学式 1 - 1 ~ 1 - 13 :

【化 3 A】



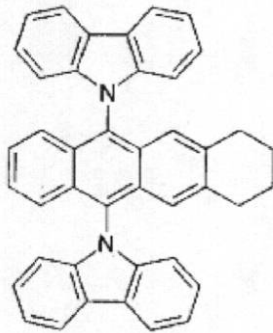
【化 3 B】

【化学式 1 - 1 2】



10

【化学式 1 - 1 3】



20

の化合物からなる群から選択される化合物。

【請求項 7】

前記化合物は、有機電気素子において発光、正孔注入、正孔輸送、電子輸送のうちいずれか1つ以上の役割を果たすことができることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の化合物。

30

【請求項 8】

前記化合物は、無機金属や塩または互いに異なる有機物質 0 . 1 ~ 99 . 0 重量% と混合して用いられることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の化合物。

【請求項 9】

請求項 5 または 6 に記載の化合物を含む電荷キャリアの抽出、注入、または輸送物質。

【請求項 10】

有機太陽電池、有機感光体 (OPC)、または有機トランジスタの少なくとも1つの有機層に用いられることを特徴とする、請求項 9 に記載の物質。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機発光素子の有機物層に用いることのできる新規化合物およびそれを用いた有機発光素子に関するものである。

本出願は 2005 年 9 月 15 日に韓国特許庁に提出された韓国特許出願第 10 - 2005 - 0086501 号の出願日の利益を主張し、その内容の全ては本明細書に含まれる。

【背景技術】

【0002】

一般的に、有機発光現象とは有機物質を用いて電気エネルギーを光エネルギーに転換させる

50

現象のことをいう。具体的には、陽極と陰極との間に有機物層を備えた時、2つの電極間に電圧を印加すれば、陽極からは正孔が、陰極からは電子が有機物層に注入されるようになる。注入された正孔と電子とが結合した時にエキシトンが形成され、このエキシトンが再び基底状態に落ちる時に光を発する。

【0003】

このように両電極から注入された電荷の結合によって発生する有機発光現象の他に、外部電極から正孔と電子とが注入されず、一般的な無機薄膜発光素子のように交流電圧を加えて両性電荷生成層が正孔と電子を生成し、有機薄膜層に移動して光を発することもできる(Appl. Phys. Lett., 85(12), 2382-2384)。

有機発光素子(OLED)については、1963年、ポープ、カルマン、マグネートがアントラセン単結晶から電界発光を発見してから現在に至るまで活発な研究がなされている。最近では、有機発光素子は平板ディスプレイ装置または照明機構など多様な応用製品に用いられている。

10

【0004】

有機発光素子を効率的に作るための1つの方法として、素子内の有機物層を単層の代わりに多層構造に製造する研究が進められてきた。現在用いられる大部分の有機発光素子は電極と有機物層が蒸着された構造を有するが、前記有機物層は正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、および電子注入層などからなる多層構造のものが多く用いられている。

【0005】

有機発光素子は、高輝度、高効率、低い駆動電圧、色変化の容易性、安価などの特徴を有するものと知られている。ところが、上記のような特徴を満たすためには、素子内の有機物層をなす各層、例えば正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層がさらに安定、かつ効率的な材料によって構成されるのが先行しなければならない。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは、有機発光素子において正孔伝達、発光および/または電子伝達のできるアントラセン、ナフタレン、ピレン、ルブレン、ペリレンなどのような多環芳香族炭化水素の誘導体において、前記誘導体の分子間の相互作用によって発生する問題点を解決できるように分子設計をしようと努めた。

30

【0007】

そのためにコアである多環芳香族炭化水素に直接または置換基に1つ以上のシクロアルカンまたはポリシクロアルカンが連結された構造の新規有機化合物を提供することをその目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、第1電極、1層以上からなる有機物層、および第2電極を順次積層した形態で含む有機発光素子であって、前記有機物層のうち少なくとも1層は多環芳香族炭化水素をコアとして有し、置換または非置換された $C_2 - C_{30}$ シクロアルカンまたは置換または非置換された $C_5 - C_{50}$ ポリシクロアルカンが前記コアに直接縮合された誘導体を1種以上含むことを特徴とする有機発光素子を提供する。

40

【0009】

また、本発明は、第1電極、1層以上からなる有機物層、および第2電極を順次積層した形態で含む有機発光素子であって、前記有機物層のうち少なくとも1層は多環芳香族炭化水素をコアとして有し、置換または非置換された $C_2 - C_{30}$ シクロアルカンまたは置換または非置換された $C_5 - C_{50}$ ポリシクロアルカンが前記コアの芳香族炭化水素置換基に縮合された誘導体を1種以上含むことを特徴とする有機発光素子を提供する。

【0010】

また、本発明は、多環芳香族炭化水素をコアとして有し、置換または非置換された C_2

50

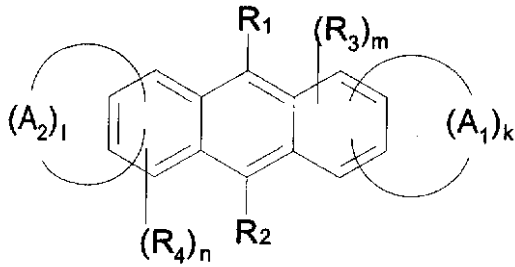
- C₃₀ シクロアルカンまたは置換または非置換された C₅ - C₅₀ ポリシクロアルカンが前記コアに直接縮合されるか前記コアの置換基に縮合された誘導体を含む電荷キャリアの抽出、注入、または輸送物質を提供する。

【0011】

さらに、本発明は、発光材料、正孔輸送物質、電子輸送物質のうち、いずれか1つ以上の役割を果たすことのできる下記化学式1の化合物、下記化学式2の化合物、および下記化学式3の化合物を提供する。

【化1】

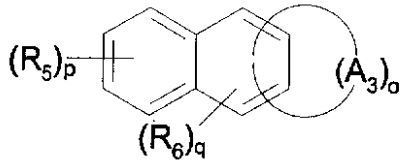
[化学式1]



10

【化2】

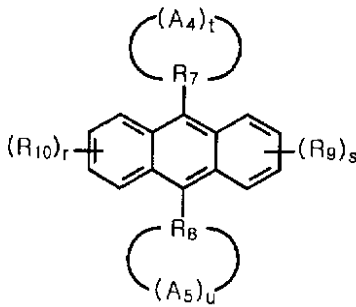
[化学式2]



20

【化3】

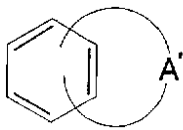
[化学式3]



30

ここで、

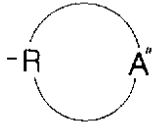
【化4】



40

は、多環芳香族炭化水素のベンゼン環に直接縮合された置換または非置換された C₂ - C₃₀ シクロアルカンまたは置換または非置換された C₅ - C₅₀ ポリシクロアルカンを意味し(ここで、A' は A₁、A₂、および A₃ を意味)、

【化5】



は、多環芳香族炭化水素の置換基に縮合された置換または非置換された $C_2 - C_{30}$ シクロアルカンまたは置換または非置換された $C_5 - C_{50}$ ポリシクロアルカンを意味する（ここで、 R は R_7 および R_8 を意味、 A'' は A_4 および A_5 を意味）。この時、前記シクロアルカンまたはポリシクロアルカンが縮合される多環芳香族炭化水素の置換基の部位にはベンゼン環を含むことが好ましい。

10

【0012】

また、前記 $R_1 \sim R_{10}$ 置換基は、同一または異なり、各々水素、ハロゲン、ニトリル（ $-CN$ ）、ニトロ（ $-NO_2$ ）、スルホニル（ $-SO_2R'$ ）、スルホキシド（ $-SOR'$ ）、スルホンアミド（ $-SO_2NR'_2$ ）、スルホネート（ $-SO_3R'$ ）、トリフルオロメチル（ $-CF_3$ ）、エステル（ $-COOR'$ ）、アミド（ $-CONHR'$ または $-CONR'R''$ ）、置換または非置換の直鎖または分岐鎖の $C_1 - C_{12}$ アルコキシ、置換または非置換の直鎖または分岐鎖の $C_1 - C_{20}$ の脂肪族炭化水素、置換または非置換の芳香族または非芳香族の複素環、置換または非置換のアリール、置換または非置換のモノまたはジ-アリールアミン、および置換または非置換のアラルキルアミンからなる群

20

【0013】

この時、前記 R' および R'' は、各々置換または非置換の $C_1 - C_{60}$ のアルキル、置換または非置換のアリール、置換または非置換の5-7員複素環からなる群から選択される。

【0014】

前記 R' および R'' において、前記 $C_1 - C_{60}$ のアルキル、アリール、および複素環は、各々1つ以上のアミン、アミド、エーテル、およびエステル基のうちから選択される1以上の任意の基で置換され得る。

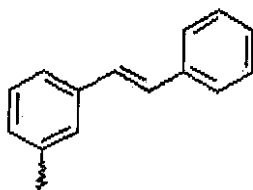
30

【0015】

また、前記式中のアリールは、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、ベンジル、ナフチル、アントラセニル、テトラセニル、ペンタセニル、ペリレニル、およびコロネニルからなる群から選択され、これらは単一または多重置換または非置換され得る。

この時、置換されたアリール基、特に置換されたフェニル基の場合、置換体は二重結合または三重結合を含むことができる。置換されたアリール基の例としてはスチルベニル（stylyl）

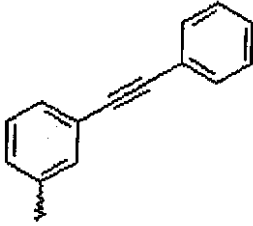
【化6】



、アセチレニル（acetylenyl）

40

【化7】



があり、上記のような置換されたアリール基はアントラセンコアの9位に置換されることが好ましい。

10

【0016】

前記式中、芳香族複素環化合物の例としては、チオフェン基、フラン基、ピロール基、イミダゾール基、チアゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、トリアゾール基、ピリジル基、ピリダジリル基、ピラジン基、キノリン基、イソキノリン基などがある。

【0017】

前記式中、 $C_1 - C_{20}$ の脂肪族炭化水素の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基；スチリルのような二重結合を有するアルケニル基；およびアセチレン基のような三重結合を有するアルキニル基がある。

20

【0018】

化学式1において、*k*、*l*は0、1、または2であり（但し、 $k + l \geq 1$ ）、*m*、*n*は1～4の整数である。

【0019】

化学式2において、*o*は1または2であり、*p*、*q*は1～4の整数である。

【0020】

化学式3において、*r*、*s*は1～4の整数であり、*t*、*u*は0～2の整数であり、 $t + u \geq 1$ である。

【0021】

前記*k*、*l*、*o*、*p*、*q*、*r*、*s*、*t*、および*u*が2以上の数である時、同一置換基が環の様々な位置に置換される場合のみならず、相異なる置換基が芳香族環の様々な位置に置換される場合も含む。

30

【0022】

前記置換されたシクロアルカンまたは置換されたビスシクロアルカンにおいて、置換基の非制限的な例としては $C_1 - C_6$ アルキル基がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明をより詳しく説明する。

【0024】

アントラセン、ナフタレン、ピレン、ルブレン、ペリレンなどのような多環芳香族炭化水素は発色団の役割をすることができる。特に、アントラセンをコアとする有機化合物は、正孔伝達材料、発光物質（ドーパントを含む）、電子伝達物質など有機発光素子のような有機電気素子に多様に用いられる。

40

【0025】

本発明は、前記化学式1、2、3に例示したように、アントラセン、ナフタレン、ピレン、ルブレン、ペリレンなどのような多環芳香族炭化水素をコアとして有し、立体的に大きいシクロアルカンまたはポリシクロアルカンが前記コアに直接縮合されるか前記コアの置換基に縮合された誘導体を提供することが特徴である。

【0026】

50

本発明においてポリシクロアルカンはビシクロアルカンであることが好ましい。

【0027】

本発明によって、多環芳香族炭化水素をコアとして有し、置換または非置換された $C_2 - C_{30}$ シクロアルカンまたは置換または非置換された $C_5 - C_{50}$ ポリシクロアルカンが前記コアに直接縮合されるか、前記コアの置換基に縮合された誘導体は、発光物質として用いることができ、有機発光素子において発光ホストまたはドーパントとして用いることができる。特に、前記本発明に係る多環芳香族炭化水素誘導体は、置換体や共役の調節によってブルー、グリーン、レッドの全てを発光することができる。

【0028】

前記本発明に係る多環芳香族炭化水素誘導体の例としては前記化学式1～3の化合物がある。

10

【0029】

前記本発明に係る多環芳香族炭化水素誘導体は、多環芳香族炭化水素のコアによって吸光または発光がなされ、主な波長帯が決められる。

【0030】

一方、多環芳香族炭化水素のコアに直接縮合された置換または非置換された $C_2 - C_{30}$ シクロアルカンまたは置換または非置換された $C_5 - C_{50}$ ビシクロアルカンは、多環芳香族炭化水素の発色団の波長を長波長に移動させることができる。

【0031】

アントラセンそのものは、両性性質を有するため、置換体の導入によって選択的に正孔または電子を伝達することができる。

20

【0032】

前記多環芳香族炭化水素に縮合されたシクロアルカンまたはポリシクロアルカンは、平面状芳香族環とは異なり、独立なシクロアルカンまたはポリシクロアルカンと類似する非平面状の構造（例、椅子型）を前記多環芳香族炭化水素に提供することができる。これによって無定形（amorphous）の特性をよりよく発揮し、有機発光素子のような有機電気素子の作動時に発生するジュール熱によって引き起こされる結晶化による素子の破壊を防止することができる。

【0033】

また、前記多環芳香族炭化水素に縮合されたシクロアルカンまたはポリシクロアルカンは、比較的立体的に大きいため、化合物の融点とガラス転移温度を増加させることができ；分子構造を堅くして高量子効率を有することができるようにし；分子構造を大きくして（bulky）立体的阻害を受けるようにすることで、発光減衰（quenching）効果および広発光帯域による色純度の低下などの分子間の相互作用によって発生する副作用を減らし、分子そのものの特性を高めることができる。また、前記立体的に大きいシクロアルカンまたはポリシクロアルカンの分子内導入により、前記多環芳香族炭化水素はホスト間の分子間相互作用を抑制できるドーパントとしての機能を向上させられる。

30

【0034】

特に、芳香族コアがシクロアルカンまたはポリシクロアルカン骨格で囲まれている構造では、シクロアルカンまたはポリシクロアルカン骨格の誘導効果および超共役効果によって芳香族コアの電子密度の変形が生じ、これによってカチオンラジカルが非常に安定化する。すなわち、シクロアルカンまたはポリシクロアルカン骨格によってコアそのものよりはもう少しp-タイプの性質を有するようになる。また、電気化学的酸化の測定によって、シクロアルカンまたはポリシクロアルカン骨格の数が多くなるほど、より容易に参加し、カチオンラジカルもより安定するというを確認することができる（[J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 6012-6018]文献および[Tetrahedron Letters (1997) 38(19)3427-3430]文献参照）。

40

【0035】

したがって、シクロアルカンまたはポリシクロアルカンが直接縮合された多環芳香族炭化水素は正孔伝達物質として用いることができる。また、米国特許第6465115号に

50

提示されたアントラセン誘導体とは異なり、シクロアルカンまたはポリシクロアルカンによって囲まれている構造は、電気化学的により安定化し(cationic radical)エネルギーレベル(HOMO)も最適化することができる。したがって、正孔伝達物質として安定性が向上し、安定した形態構造(stable morphology)が期待され、正孔注入も容易になる。

【0036】

前記多環芳香族炭化水素に縮合されるシクロアルカンまたはポリシクロアルカンは1~4つであることが好ましい。

【0037】

本発明によって縮合されるシクロアルカンの炭素数は2~30が可能で、3~8であることが好ましい。

10

【0038】

本発明によって縮合されるポリシクロアルカンの炭素数は5~50が可能で、5~25であることが好ましい。

【0039】

本発明のコアである多環芳香族炭化水素は、化学式1~3で提示した $R_1 \sim R_6$ 、 R_9 、 R_{10} のような置換基(R)で1以上置換された誘導体でありうる。

【0040】

一方、置換または非置換された $C_2 - C_{30}$ シクロアルカンまたは置換または非置換された $C_5 - C_{50}$ ポリシクロアルカンが多環芳香族炭化水素からなるコアの置換基に縮合される場合、縮合される置換基の部位にはベンゼン環を含むことが好ましい。

20

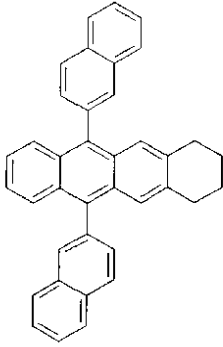
【0041】

前記化学式1の化合物の具体的な例としては、下記化学式1-1~1-13があるが、これらだけに限定されるものではない。

【0042】

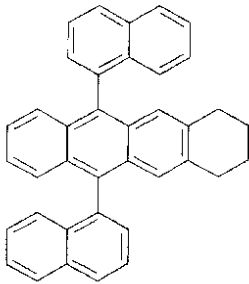
【化 8】

〔化学式 1 - 1〕



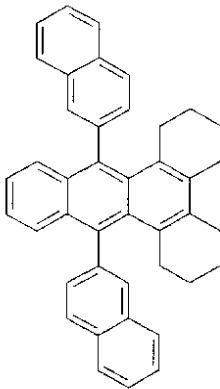
10

〔化学式 1 - 2〕



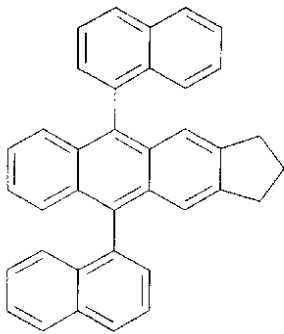
20

〔化学式 1 - 3〕



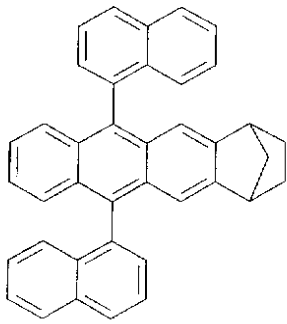
30

〔化学式 1 - 4〕



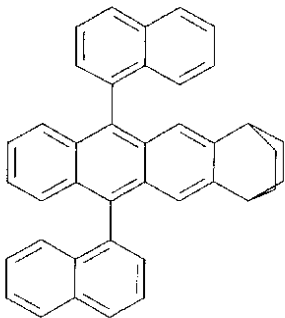
40

[化学式 1 - 5]



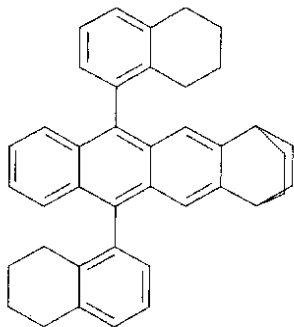
10

[化学式 1 - 6]



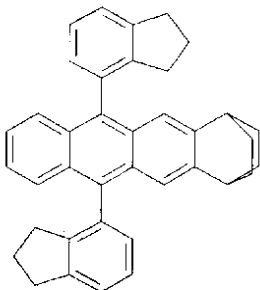
20

[化学式 1 - 7]



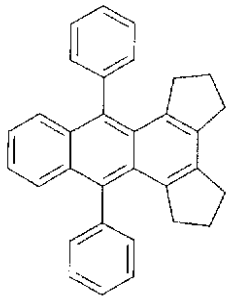
30

[化学式 1 - 8]



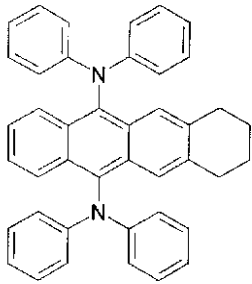
40

[化学式 1 - 9]



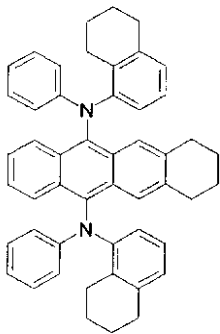
10

[化学式 1 - 10]



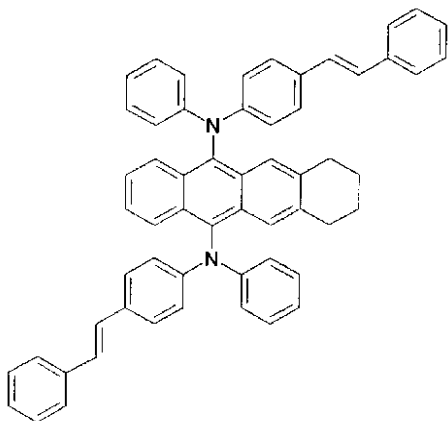
20

[化学式 1 - 11]



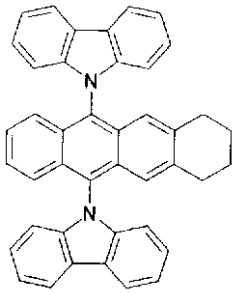
30

[化学式 1 - 12]



40

[化学式 1 - 1 3]

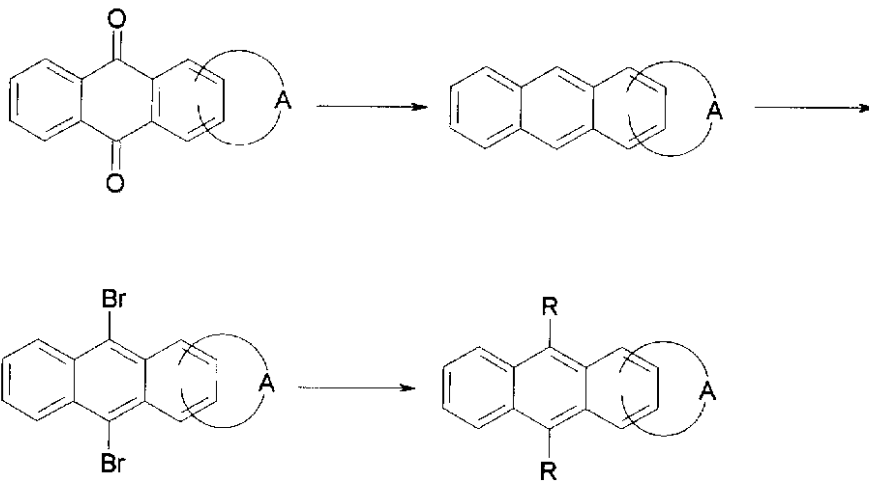


10

前記化学式 1 の化合物の一般的な製造方法の一例は、アントラキノン誘導体を合成し、これを一般的な還元反応によってアントラセンに還元させ、アントラセンの 9、10 位にブロム化を含むハロゲン化反応によって様々な置換体を一般的な化学反応に導入することができる（例：鈴木カップリング、アミン反応）。前記製造方法は下記のような反応式 A で表すことができる。

【化 9】

[反応式 A]



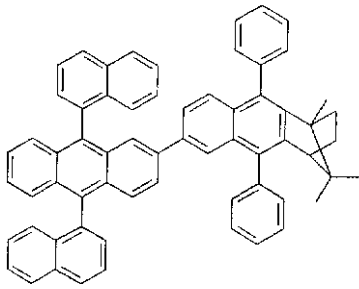
20

30

前記化学式 2 の化合物の具体的な例としては、下記化学式 2 - 1 ~ 2 - 6 があるが、これらだけに限定されるものではない。

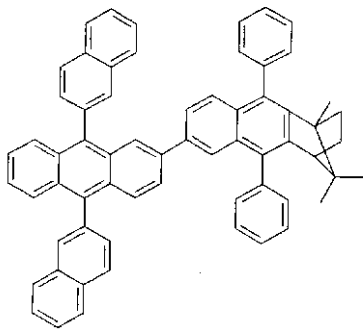
【化 1 0】

【化学式 2 - 1】



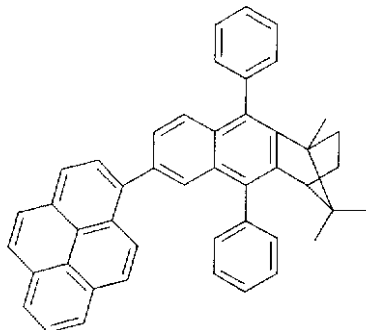
10

【化学式 2 - 2】



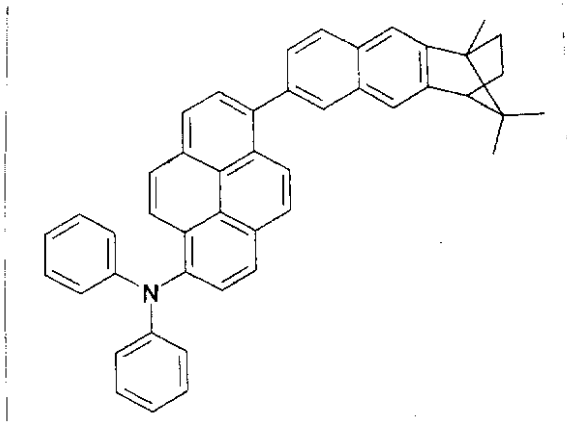
20

【化学式 2 - 3】



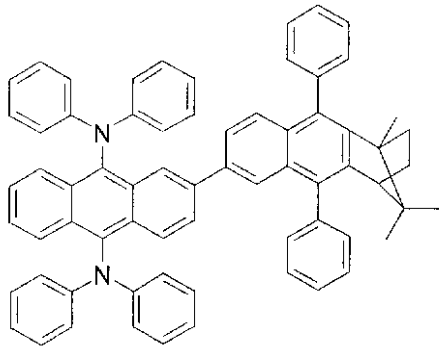
30

[化学式 2 - 4]



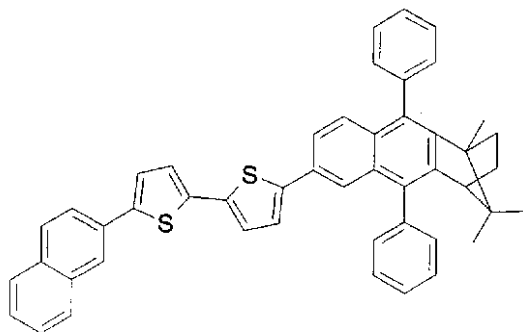
10

[化学式 2 - 5]



20

[化学式 2 - 6]



30

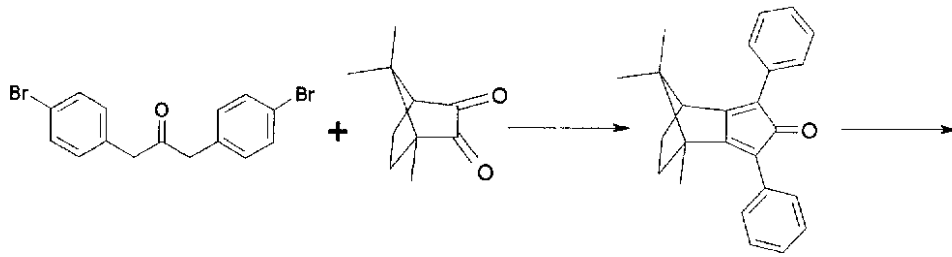
40

前記化学式 2 の化合物の一般的な製造方法の一例は、一般的な縮合環化反応によって最大反応部位が 3 つまで可能で、前記化学式 1 と同様に一般的な化学反応によって様々な誘導体が可能である。すなわち、出発物質であるジキト（例：カンファーキノン：camp horquinone）誘導体を多様に導入すれば、カンファーの代わりに多様な縮合環化合物の合成が可能である。

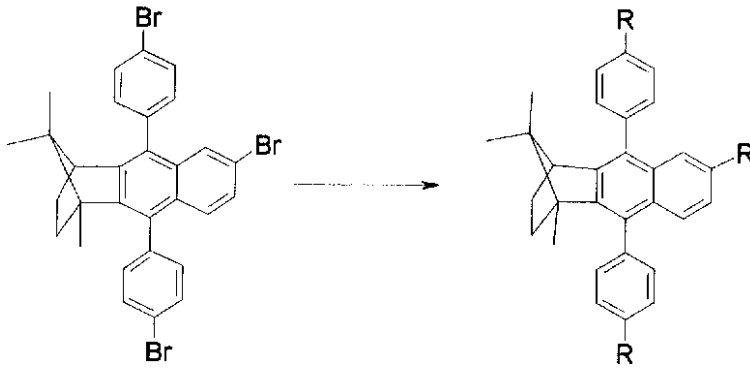
前記製造方法は下記のような反応式 B で表すことができる。

【化 1 1】

〔反応式B〕



10

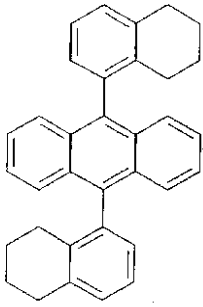


20

前記化学式 3 の化合物の具体的な例としては、下記化学式 3 - 1 ~ 3 - 6 があるが、これらだけに限定されるものではない。

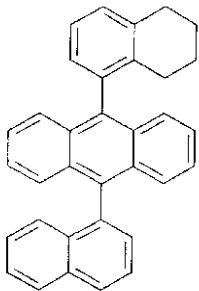
【化 1 2】

[化学式 3 - 1]



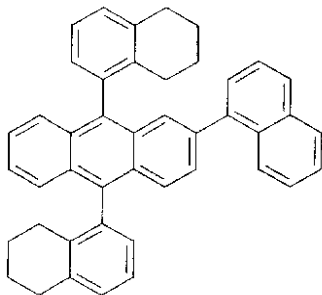
10

[化学式 3 - 2]



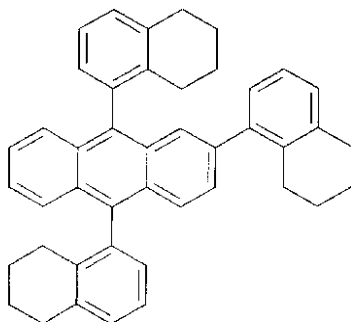
20

[化学式 3 - 3]



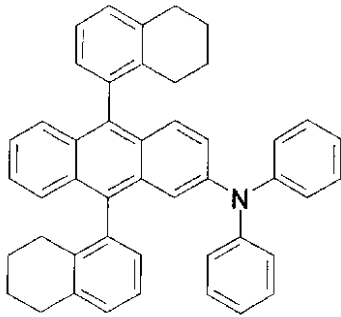
30

[化学式 3 - 4]



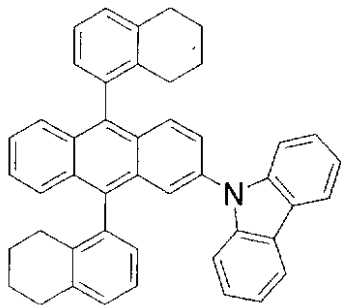
40

[化学式 3 - 5]



10

[化学式 3 - 6]



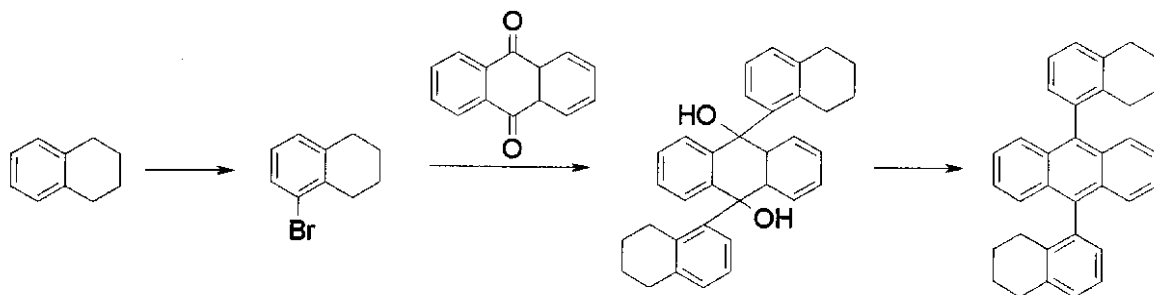
20

さらに、化学式 1 - 7、1 - 8 の化合物は化学式 3 の化合物の例にもなり得る。前記化学式 3 の化合物の一般的な製造方法の一例は下記のような反応式 C で表すことができる。この時、アントラキノンの代わりにブロムを含むハロゲン誘導体を用いれば、同じ合成方法によって化学式 3 の化合物を合成することができる。

【化 1 3】

30

[反応式 C]



40

【0043】

前述した前記化学式 1、2、3 の化合物の製造方法は後述する製造例においてより詳しく説明する。

【0044】

一方、本発明によれば、多環芳香族炭化水素をコアとして有し、置換または非置換された $C_2 - C_{30}$ シクロアルカンまたは置換または非置換された $C_5 - C_{50}$ ポリシクロアルカンが前記コアに直接縮合されるか前記コアの置換基に縮合された誘導体は、電荷キャリアの抽出、注入、または輸送物質の役割を果すことができる。この時、電荷キャリアとしては正孔または電子になることができる。

50

【 0 0 4 5 】

電極と有機物層間で正孔伝達を必要とする有機電気素子は通常2つ以上の電極とこれらの電極間に介在した1つ以上の有機物層を含むが、動作原理によって下記のように大きく2つに分けることができる。

【 0 0 4 6 】

第1に、外部エネルギーから素子に流入したエネルギーにより、有機物層に形成されたエキシトン (e x i t o n) が分離して形成された電子と正孔を電流源 (電圧源) として用いる有機電気素子である。このような種類の有機電気素子の例としては、有機太陽電池および有機感光体 (O P C) のようなセンサなどが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

第2に、2つ以上の電極に電圧を印加することにより、電極と界面をなす半導体性有機物層に直接注入された正孔および/または電子によって動作する電子素子がある。このような種類の電子素子の例としては、2つの電極から有機物層に各々電子と正孔を同時に注入して発光させる有機発光素子、ダイオードまたはゲートに印加された電圧により、有機物層に形成された正孔をソース電極 (以下、ソースという) からドレーン電極 (以下、ドレーンという) に輸送させることによってスイッチの役割をする有機トランジスタが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

前述した電極と有機物層との間で正孔伝達を必要とする有機電気素子の場合、素子性能を向上させるためには、電極と有機物層との間に正孔注入および抽出の効率および/または有機物層に形成された正孔を電極または他の有機物層に効率的に輸送することが重要である。そのために大部分の電子素子では、素子動作に核心的に必要な主反応が起こる有機物層 (たとえば、有機太陽電池の場合は、外部光源からの光子によって電子と正孔を形成する有機物層、および有機トランジスタの場合は、ゲートに印加された電圧によって正孔が形成される有機物層) のみならず、電荷注入有機物層 (以下、電荷注入層という) 、電荷抽出有機物層 (以下、電荷抽出層という) 、または電荷輸送有機物層 (以下、電荷輸送層という) などの付加的な有機物層のうち少なくとも1つ以上を形成させることによって素子性能の向上を図っている。

【 0 0 4 9 】

したがって、本発明に係る電荷キャリアの抽出、注入、または輸送物質は、有機発光ダイオード、有機太陽電池、有機トランジスタ、および有機感光体 (O P C) などのような有機電気素子の有機物層に用いることができる。

【 0 0 5 0 】

この時、本発明によって、多環芳香族炭化水素をコアとして有し、置換または非置換された $C_2 - C_{30}$ シクロアルカンまたは置換または非置換された $C_5 - C_{50}$ ポリシクロアルカンが前記コアに直接縮合されるか、前記コアの置換基に縮合された誘導体は、無機金属、無機塩、または互いに異なる有機物質 0 . 1 ~ 9 9 . 0 重量 % と混合して用いることもできる。

【 0 0 5 1 】

以下、本発明の有機発光素子について説明する。

【 0 0 5 2 】

有機発光素子は、基板、陽極、陰極、および陽極と陰極との間に設けられた1層以上の有機物層を含む構造を有する。陽極と陰極との間に存在する有機物層は、必要に応じて役割をより細分化して層数を増やすこともでき、逆に1層が様々な役割をするようにして層数を減らすこともできる。

【 0 0 5 3 】

好ましくは、本発明の有機発光素子は、下から基板、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、および陰極を含む構造を有することができる。また、必要に応じて電子輸送層と発光層との間に正孔の電子輸送層への移動を防ぐ正孔抑制層 (h o l e b l o c k i n g l a y e r) を別に介在させることもできる。

10

20

30

40

50

【0054】

有機発光素子の構造例は図1～図5に示されているが、これらだけに限定されるものではない。図1では有機物層が4層に区分されており、図2では発光層が電子輸送層の役割と発光層の役割を同時に行う例が示されている。図3では正孔輸送層が正孔注入と正孔輸送の役割を同時に行う例が示されており、図4では発光層が正孔注入層、正孔輸送層、発光層の3つの役割を同時に行う例が示されており、図5では発光層が正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、発光層の役割を同時に行う例が示されている。

【0055】

本発明の有機発光素子は各々の層が薄膜に形成され得、このような薄膜の形成は各層に用いられる物質に応じて有機発光素子の通常の製造方法によってなされる。例えば、CVD (chemical vapor deposition)、EB (electron beam vapor deposition)、熱真空蒸着 (thermal vapor deposition)、スパッタリング (sputtering)、高真空内で熱真空蒸着 (thermal evaporation) を行うか、溶液に溶かした後、スピンドーティング、ロールコーティング、スクリーン印刷、ディップコーティング、ドクターブレード、インクジェット印刷、または熱転写法などの方法を用いて薄膜の層に形成することができる。

【0056】

本発明によって、多環芳香族炭化水素をコアとして有し、置換または非置換された $C_2 - C_{30}$ シクロアルカンまたは置換または非置換された $C_5 - C_{50}$ ポリシクロアルカンが前記コアに直接縮合されるか、前記コアの置換基に縮合された誘導体は、上記のような構造を有する本発明の有機発光素子において発光材料として用いられるか、他のドーパントの発光を助ける励起エネルギー移動用の発光ホストまたはドーパントとして用いることができる。前記本発明に係る多環芳香族炭化水素誘導体は2種類以上を併用しても良く、本発明の性能を損なわない範囲内で前記本発明に係る多環芳香族炭化水素誘導体は他の発光色素などと併用しても良い。

【0057】

前記本発明に係る多環芳香族炭化水素誘導体は、発光層を形成するホストよりエネルギー帯域の間隙が小さいドーパントとして用いる場合、ホストで発生したエキシトンがドーパントに輸送され、効率の高い光を発することができる。

【0058】

前記本発明に係る多環芳香族炭化水素誘導体は、ドーパントとして用いられる場合、それが含まれている層の全体や一部にドーピングされ得、膜の厚さ方向に均一にドーピングされるか膜の厚さ方向において濃度分布があっても良い。化合物のドーピングされる量は、ホスト材料に対し $10^{-3} \sim 15$ 重量% が好ましく、 $0.1 \sim 10$ 重量% がより好ましい。

【0059】

また、前記本発明に係る多環芳香族炭化水素誘導体は、上記のような発光特性の他に正孔注入、正孔輸送、電子輸送、または電子注入のように有機発光素子の有機物層に必要な他の特性を有することができる。

【0060】

前記本発明に係る多環芳香族炭化水素誘導体は、本発明の有機発光素子中の発光層に含有させることが好ましい。発光層が別途に形成されず正孔輸送層および/または電子輸送層が発光層の役割を共に行う場合は、正孔輸送層および/または電子輸送層に含有させることができる。

【0061】

前記本発明に係る多環芳香族炭化水素誘導体を含む有機発光素子は、寿命、熱的安定性などが向上し得る。立体的に大きいシクロアルキル基を導入することにより、(1) 前記本発明に係る多環芳香族炭化水素誘導体の融点とガラス転移温度を増加させて熱的安定性を向上させることができ、(2) 無定形 (amorphous) の特性をよりよく発揮し

10

20

30

40

50

、有機発光素子の作動時に発生するジュール熱によって引き起こされる結晶化による素子の破壊を防止することができるためである。

【実施例】

【0062】

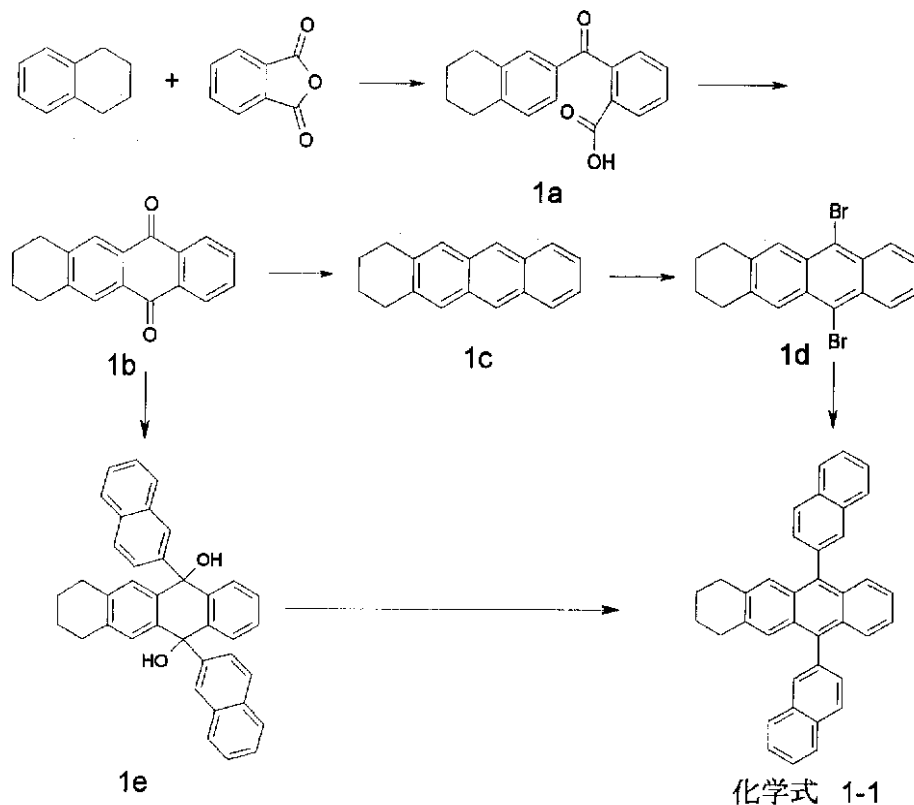
以下では、本発明の理解を助けるために好ましい製造例および実施例を提示する。しかし、下記製造例および実施例は本発明をより容易に理解するために提供されるものに過ぎず、本発明は下記製造例および実施例によって限定されるものではない。

【0063】

製造例1：化学式1-1の化合物の合成

【化14】

[反応式1]



(1) 化合物1aの合成

テトラリン(50.5 mL、371 mmol)と無水フタル酸(50.0 g、338 mmol)を塩化メチレン(60 mL)に溶かし、0 で $AlCl_3$ を徐々にに入れて30分間0 で攪拌させ、徐々に常温まで昇温させて4時間反応させた。反応混合液を氷水に注いで有機層を分離した後、水層は塩化メチレンで2回抽出した。有機層を集め無水 $MgSO_4$ で乾燥して濾過した後、減圧下で濃縮させた。塩化メチレンと石油エーテルで再結晶して化学式1aの化合物(84 g、89%)を得た。

MS [M+H] 281

【0064】

(2) 化合物1bの合成

化合物1a(10 g、35 mmol)を塩化メチレン(30 mL)に溶かし、 $SOCl_2$ (3.9 mL、53.4 mmol)を入れて12時間反応させた。反応混合物を減圧下で濃縮させて $SOCl_2$ を除去した後、再び塩化メチレン(30 mL)に溶かした。0 に温度を下げた後、 $AlCl_3$ を徐々に入れて常温まで昇温させた後、3時間反応させた。反応混合物を氷水に注いで有機層を分離した後、水層は塩化メチレンで2回抽出した。有機層を集め無水 $MgSO_4$ で乾燥して濾過した後、減圧下で濃縮させた後、コラムクロマ

10

20

30

40

50

トグラフィで精製して化合物 1 b (3 . 0 g、3 2 %) を得た。

MS [M + H] 2 6 2

【 0 0 6 5 】

(3) 化合物 1 c の合成

化合物 1 b (4 . 0 g、1 5 m m o l) を氷酢酸 (2 5 0 m L) に入れ、H I (4 0 m L) を徐々に入れた後、8 時間還流させた。反応が終わった後、常温に冷却させ、反応混合物をチオ硫酸ナトリウム水溶液に注いだ後、エチルエーテルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウム (M g S O ₄) で乾燥させて濾過した後、減圧下で濃縮した。コラムクロマトグラフィで精製して化合物 1 c (1 . 1 g、3 1 %) を得た。

MS [M + H] 2 3 3

【 0 0 6 6 】

(4) 化合物 1 d の合成

化合物 1 c (1 . 5 g、6 . 4 m m o l) を DMF (3 0 m L) に溶かし、NBS (N - bromosuccinimide) (2 . 8 7 g、1 6 . 1 m m o l) を入れて 1 0 分程反応させた。反応混合物を水に注いで塩化メチレンで抽出した。有機層を無水 M g S O ₄ で乾燥させた後、減圧下で濃縮させた。塩化メチレンとエタノールで再結晶して化合物 1 d (1 . 2 g、4 7 %) を得た。

MS [M] 3 9 0

【 0 0 6 7 】

(5) 化学式 1 - 1 の化合物の合成

化合物 1 d (1 . 3 g、2 . 5 m m o l) を THF (t e t r a h y d r o f u r a n) に溶かし、2 - ナフチルボロン酸 (0 . 9 g、5 . 0 m m o l) を入れた後、4 M の K₂CO₃ (2 . 5 6 m L) を入れて還流させた。反応が終わった後に有機層を分離し、水層は酢酸エチルで抽出した。有機層を集め無水 M g S O ₄ で乾燥させて濾過した後、減圧下で濃縮させた。コラムクロマトグラフィで精製した後、酢酸エチルとエタノールで再結晶して化学式 1 - 1 の化合物 (1 . 1 g、8 7 %) を得た。

¹H NMR (5 0 0 M H z , C D C l ₃) 8 . 0 8 (d , 2 H) , 8 . 0 5 - 8 . 0 2 (m , 2 H) , 7 . 9 8 (s , 2 H) , 7 . 9 6 - 7 . 9 2 (m , 2 H) , 7 . 6 8 - 7 . 5 8 (m , 8 H) , 7 . 4 2 (s , 2 H) , 7 . 2 5 - 7 . 2 2 (m , 2 H) , 2 . 8 1 - 2 . 7 6 (b r , 4 H) , 1 . 7 8 - 1 . 7 3 (q u i n t e t , 4 H) ; MS [M + H] 4 8 5

【 0 0 6 8 】

製造例 2 : 化学式 1 - 2 の化合物の合成

化合物 1 d を合成するステップまでは製造例 1 と同様であり、化学物 1 d から化学式 1 - 1 の化合物を合成するステップにおいて、2 - ナフチルボロン酸の代わりに 1 - ナフチルボロン酸を用いて、製造例 1 と同一方法によって化学式 1 - 2 の化合物を合成した。

¹H NMR (5 0 0 M H z , C D C l ₃) 8 . 1 2 - 8 . 0 2 (m , 4 H) , 7 . 7 8 - 7 . 7 2 (m , 2 H) , 7 . 6 8 - 7 . 6 2 (m , 2 H) , 7 . 5 5 - 7 . 4 8 (m , 2 H) , 7 . 3 9 - 7 . 3 5 (m , 2 H) , 7 . 3 - 7 . 1 8 (m , 6 H) , 7 . 1 4 - 7 . 1 1 (m , 2 H) , 2 . 7 2 - 2 . 6 2 (q , 4 H) , 1 . 7 4 - 1 . 6 4 (m , 4 H) ; MS [M + H] 4 8 5

【 0 0 6 9 】

製造例 3 : 化学式 2 - 1 の化合物の合成

10

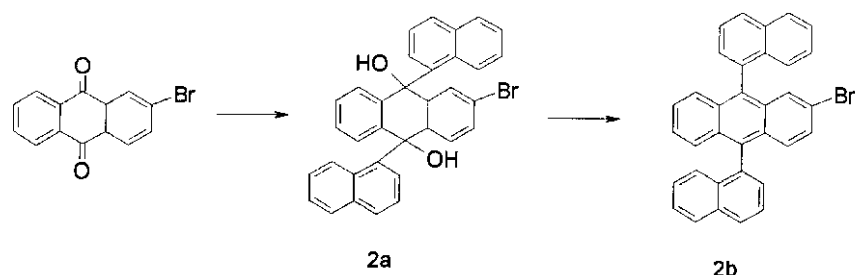
20

30

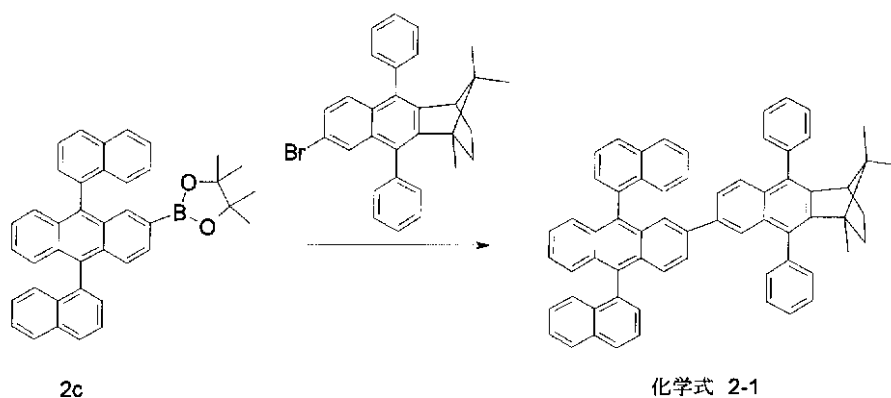
40

【化15】

[反応式2]



10



20

(1) 化合物 2 a の合成 (2 - ブロモ - 9 , 10 - ジ - ナフタレン - 1 - イル - 9 , 10 - ジヒドロ - アントラセン - 9 , 10 - ジオール)

5 - ブロモ - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロ - ナフタレン 13 . 7 mL (88 . 0 mmol) を無水 THF (tetrahydrofuran、100 mL) に溶かして攪拌しながら - 78 に維持した後、n - BuLi 42 . 6 mL (106 mmol) をゆっくり滴加した。30分後、2 - ブロモ - 9 , 10 - アントラキノン 10 . 2 g (35 . 5 mmol) を入れて攪拌した。2時間後、NH₄Cl 溶液で反応混合物を洗浄し、蒸留水で2回さらに洗った後、無水 MgSO₄ で水を除去した。ロータリーエバポレータで溶媒を除去し、ジエチルエーテルと石油エーテルから再結晶して化合物 2 a (8 . 7 g、45%) を得た。この化合物の分析結果は次の通りである。

30

¹H NMR (500 MHz , CDCl₃) 7 . 78 (dd , 4 H) , 7 . 38 (dd , 4 H) , 6 . 82 (dd , 2 H) , 6 . 73 (dd , 2 H) , 6 . 46 (dd , 2 H) , 2 . 60 (t , 4 H) , 2 . 37 (t , 4 H) , 1 . 64 (m , 8 H) ; MS [M + 1 - H₂O] 526

【0070】

(2) 化合物 2 b の合成 (2 - ブロモ - 9 , 10 - ナフタレン - 1 - イル - アントラセン)

40

2 - ブロモ - 9 , 10 - ジ - ナフタレン - 1 - イル - 9 , 10 - ジヒドロ - アントラセン - 9 , 10 - ジオール 8 . 74 g (16 . 1 mmol) を氷酢酸 (100 mL) に溶かして攪拌し、KI 2 . 67 g (16 . 1 mmol)、NaPO₂H₂ 17 . 1 g (161 mmol) 入れた後に還流させる。反応が進行されつつ、反応物が溶け始めて約2時間後、白い沈殿が生じて反応が完了する。氷酢酸を濾過して除去し、沈殿物をエタノールに分散させ、H₂O を入れて形成される沈殿物を再び濾過し、白い固体の化合物 2 b (7 . 5 g、92%) を得る。この化合物の分析結果は次の通りである。

MS [M + 1] 510

【0071】

(3) 化合物 2 c の合成 (2 - (9 , 10 - ジ - ナフタレン - 1 - イル - アントラセン

50

- 2 - イル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - [1, 3, 2] ジオキサボロラン)
 化合物 2 a 3 g (5 . 9 m m o l) を無水 T H F (t e t r a h y d r o f u r a n)
 (3 0 m L) に溶かして攪拌しながら - 7 8 に維持した後、n - B u L i 3 . 1 m L
 (7 . 7 m m o l) をゆっくり滴加した。3 0 分後、2 - イソプロポキシ - 4, 4, 5,
 5 - テトラメチル - [1, 3, 2] ジオキサボロラン 1 . 6 m L (7 . 7 m m o l) を入
 れて攪拌した。1 時間後、N H ₄ C l 水溶液を入れて酢酸エチルで抽出した後、蒸溜水で
 2 回さらに洗った後、M g S O ₄ で水を除去した。ロータリーエバポレータで溶媒を除去
 し、ジエチルエーテルと石油エーテルから再結晶して化合物 2 c (1 . 7 g、5 2 %) を
 得た。

【 0 0 7 2 】

10

(4) 化学式 2 - 1 の合成

化合物 2 c 1 . 7 g (3 . 0 6 m m o l) を T H F (2 0 m L) に溶かして、化合物 3
 b 1 . 5 7 g (3 . 3 6 m m o l) を添加した。P d (P P h ₃) ₄ 1 7 6 m g (0 .
 1 5 m m o l) を入れ、2 M の K ₂ C O ₃ 水溶液 6 . 1 2 m L (1 2 . 2 m m o l) を入
 れた後、攪拌しながら還流させた。2 時間後、溶液に T H F (t e t r a h y d r o f u
 r a n) を添加し、エーテルで抽出して蒸溜水で 2 回さらに洗浄を行った。溶液から無水
 M g S O ₄ で水分を除去してロータリーエバポレータで溶媒を除去した後、コラムクロマ
 トグラフィで分離して白い固体を得た後、ジエチルエーテルと石油エーテルから再結晶し
 、減圧フィルターして白色の化学式 2 - 1 の化合物 (1 . 0 g、3 9 %) を得た。

M S [M + 1] 8 1 7

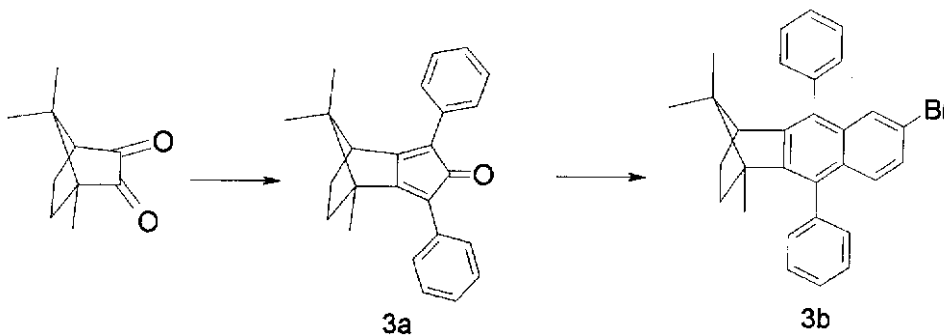
20

【 0 0 7 3 】

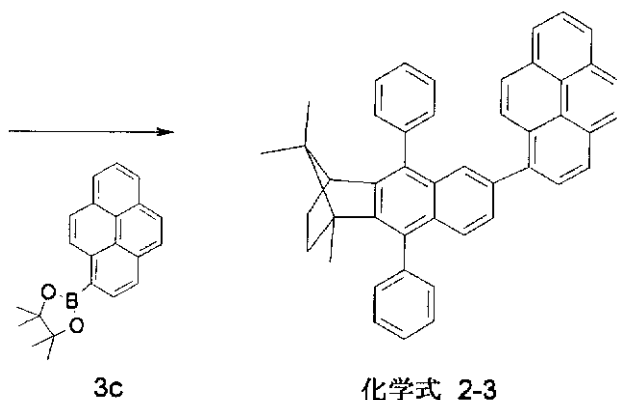
製造例 4 : 化学式 2 - 3 の化合物の合成

【 化 1 6 】

[反応式 3]



30



40

(1) 化合物 3 a の合成 (4 , 8 , 8 - トリメチル - 1 , 3 - ジフェニル - 4 , 5 , 6 ,
 7 - テトラヒドロ - 4 , 7 - メタノ - インデン - 2 - ワン)

D L - カンファークノン 1 0 g (6 0 m m o l) とジフェニルアセトン 1 2 . 7 g (6 0

50

mmol) をトリエチレングリコール (50 mL) に入れて若干加熱して溶かし、メタノールにベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (40%) 6.5 mL (14.3 mmol) を入れ、120 で加熱しながら攪拌させた。反応が進行されつつ、混合物が赤色に変わり、24 時間後、反応が完了すれば、H₂O を入れて酢酸エチルで抽出した。溶液を無水 MgSO₄ で水分を除去して乾燥させ、ロータリーエバポレータで溶媒を除去した後、コラムクロマトグラフィで分離して赤色オイルの化合物 3a (10 g、49%) を得た。

MS [M + 1] 341

【0074】

(2) 化合物 3b の合成

化合物 3a 10 g (29 mmol) と 5 - プロモアントラニル酸 6.89 g (31.9 mmol) を 1, 2 - ジクロロエタン (100 mL) に溶かし、硝酸イソアミル 6.1 mL (43.5 mmol) を入れて 90 で還流させた。1 時間後反応が完了すれば、H₂O を入れて酢酸エチルで抽出した。溶液から無水 MgSO₄ で水分を除去し、ロータリーエバポレータで溶媒を除去した後、コラムクロマトグラフィで分離して透明なオイルの化合物 3b (6.7 g、49%) を得た。

MS [M + 1] 468

【0075】

(3) 化合物 3c の合成 (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 2 - ピレン - 1 - イル - [1, 3, 2] ジオキサポロラン)

2 - プロモ - ピレン 5 g (17.8 mmol) を無水 THF (100 mL) に溶かして攪拌しながら -78 に維持した後、n - BuLi 9.7 mL (23.2 mmol) をゆっくり滴加した。30 分後、2 - イソプロポキシ - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - [1, 3, 2] ジオキサポロラン 4.8 mL (23.1 mmol) を入れて攪拌した。1 時間後、NH₄Cl 水溶液を入れて酢酸エチルで抽出した後、蒸留水で 2 回さらに洗った後、無水 MgSO₄ で水を除去した。ロータリーエバポレータで溶媒を除去して透明なオイルの混合化合物 3c (6.0 g、99%) を得た。

MS [M + 1] 329

【0076】

(4) 化学式 2 - 3 の化合物の合成

化合物 3c 2.4 g (7.3 mmol) を THF (30 mL) に溶かして、化合物 3b 3.4 g (7.3 mmol) を添加した。Pd (PPh₃)₄ 421 mg (0.365 mmol) を入れて、2 M の K₂CO₃ 水溶液 14.6 mL (29.2 mmol) を入れた後、攪拌しながら還流させた。2 時間後、溶液に THF を添加してエーテルで抽出した。溶液から MgSO₄ で水分を除去し、ロータリーエバポレータで溶媒を除去した後、コラムクロマトグラフィで分離して白い固体を得た後、メタノールと水で再結晶して減圧フィルターを行い、真空乾燥して白色の化学式 2 - 3 (2.5 g、58%) を得た。

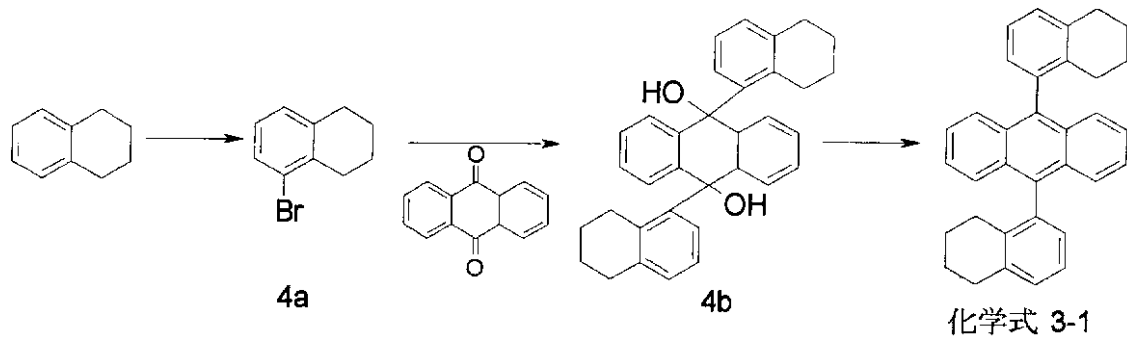
MS [M + 1] 589

【0077】

製造例 5 : 化学式 3 - 1 の化合物の合成

【化17】

〔反応式4〕



10

(1) 化合物4aの合成(5-ブromo-1,2,3,4-テトラヒドロ-ナフタレン) 一方のフラスコにアルミナ(Al_2O_3)100gを入れて攪拌させながらテトラリン(13.2g、100mmol)をゆっくり滴加して吸着させた。他方のフラスコにまたアルミナ(100g)を入れて攪拌しながらプロミン(5.17mL、100mmol)をゆっくり滴加し、均一に吸着させた。テトラリンが吸着したフラスコを0の氷槽(ice-bath)に入れて温度を維持したまま、プロミンが吸着したアルミナをゆっくり入れながら攪拌した。プロミンの赤褐色がなくなりつつ、反応は速く進行され、直ちにフラッシュコラムクロマトグラフィで分離して透明なオイルの化合物4a(11.5g、54.0%)を得ることができた。

20

1H NMR(500MHz, $CDCl_3$) 7.08(m, 1H), 7.05(m, 1H), 7.03(m, 1H), 2.75(m, 4H), 1.78(m, 4H); MS[M+1] 212

【0078】

(2) 化合物4bの合成(9,10-ビス-(5,6,7,8-テトラヒドロ-ナフタレン-1-イル)-9,10-ジヒドロ-アントラセン-9,10-ジオール) 化合物4a 11.5g(54.4mmol)を無水THF(100mL)に溶かして攪拌しながら-78に維持した後、n-BuLi 30mL(65.1mmol)をゆっくり滴加した。30分後、9,10-アントラキノン3.77g(18.13mmol)を入れて攪拌した。1時間後、 NH_4Cl 溶液で反応混合物を洗い、蒸留水で2回さらに洗った後、 $MgSO_4$ で水を除去した。ロータリーエバポレータで溶媒を除去し、コラムクロマトグラフィで分離して化合物4b(1.3g、15%)を得た。

30

1H NMR(500MHz, $CDCl_3$) 7.78(dd, 4H), 7.38(dd, 4H), 6.82(dd, 2H), 6.73(dd, 2H), 6.46(dd, 2H), 2.60(t, 4H), 2.37(t, 4H), 1.64(m, 8H); MS[M+1-H₂O] 455

【0079】

(3) 化学式3-1の化合物の合成(化合物4bの芳香族化) 9,10-ビス-(5,6,7,8-テトラヒドロ-ナフタレン-1-イル)-9,10-ジヒドロ-アントラセン-9,10-ジオール(化合物4b)1.3g(2.7mmol)を氷酢酸30mLに溶かして攪拌し、KI 448mg(2.70mmol)、 $NaPO_2H_2 \cdot 2H_2O$ 2.86g(27.0mmol)を入れた後に還流させた。反応が進行されつつ、反応物が溶け始めて約1時間後、白い沈殿ができ、反応が完了した。氷酢酸を濾過して除去し、沈殿物をエタノールに分散させて水を入れて形成される沈殿物を再び濾過した。この白い固体をコラムクロマトグラフィで分離して白い固体の化学式3-1(0.47g、40%)を得た。

40

融点388; 1H NMR(500MHz, $CDCl_3$) 7.76(dd, 4H), 7.30(dd, 4H), 7.27(d, 4H), 7.17(m, 4H), 2.94(t,

50

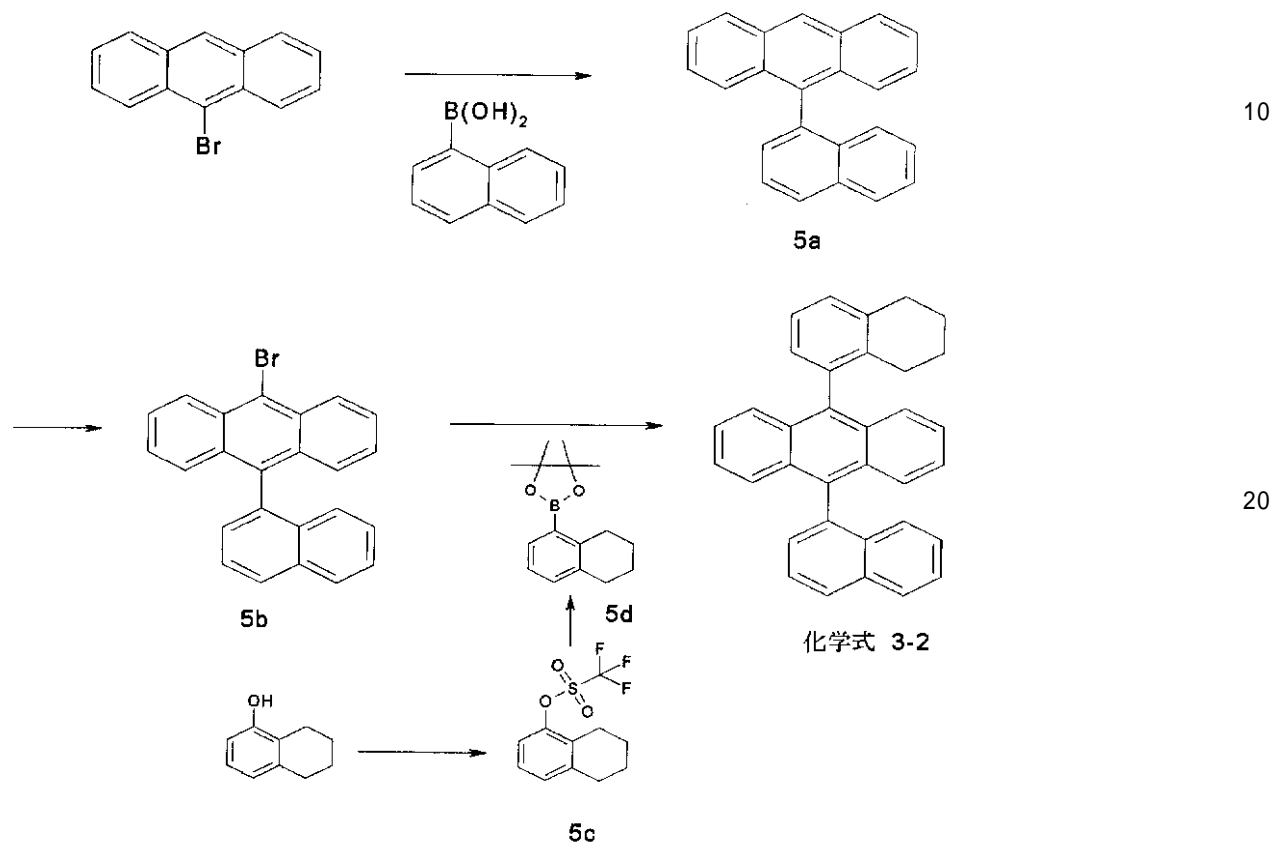
4 H), 2.86 (t, 4 H), 1.92 (m, 8 H); MS [M + 1] 439

【0080】

製造例6：化学式3-2の化合物の合成

【化18】

〔反応式5〕



(1) 化合物5aの合成(9-ナフタレン-1-イル-アントラセン)

9-プロモアントラセン(0.64g、2.50mmol)をTHFに溶かして1-ナフチルボロン酸(0.45g、2.50mmol)を入れた後、4Mの K_2CO_3 (2.56mL)を入れて還流させた。反応が終わった後に有機層を分離し、水層は酢酸エチルで抽出した。有機層を集め、無水 $MgSO_4$ で乾燥させて濾過した後、減圧下で濃縮させた。コラムクロマトグラフィで精製した後、酢酸エチルとエタノールで再結晶して化合物5a(0.64g、84.0%)を得た。

【0081】

(2) 化合物5bの合成(9-プロモ-10-ナフタレン-1-イル-アントラセン)

9-ナフタレン-1-イル-アントラセン2.3g(7.56mmol)をDMF(30mL)に入れて攪拌させた。NBS(N-Bromosuccinimide)1.48g(8.32mmol)を入れて攪拌させた。30分後、反応が完了すれば、水を添加し、エタノールを少量添加して沈殿を得た後、減圧フィルターを行い、真空乾燥させてオフホワイトの化合物5b(2.6g、89%)を得た。

MS [M + H] 384

【0082】

(3) 化合物5cの合成(トリフルオロ-メタンスルホン酸5,6,7,8-テトラヒドロ-ナフタレン-1-イルエステル)

5,6,7,8-テトラヒドロ-ナフタレン-1-オール10g(67.6mmol)を乾燥ピリジン(55mL)に入れて攪拌しながら氷水で冷やした。トリフリック無水物(Triflic anhydride)13.6mL(81.1mmol)を入れて攪拌

させた。一時間後、水を入れて酢酸エチルで抽出し、溶液から無水MgSO₄で水分を除去し、ロータリーエバポレータで溶媒を除去した後、コラムクロマトグラフィで分離して白いオイルの化合物5c(18g、99%)を得た。

【0083】

(4) 化合物5dの合成(4,4,5,5-テトラメチル-2-(5,6,7,8-テトラヒドロ-ナフタレン-1-イル)-[1,3,2]ジオキサボロラン)

化合物5c 19g(67.8mmol)をDMSOに溶かし、ビス(ピナコラト)ジボロン(Bis(pinacolato)diboron)18.9g(74.6mmol)を入れた。PdCl₂(dppf)·CH₂Cl₂2.97g(3.39mmol)、dppf(bis(diphenylphosphino)ferrocene)1.88g(3.39mmol)とKOAc(Potassium acetate)19.9g(203.4mmol)を入れて還流させた。3時間後、THF(tetrahydrofuran)と水を添加してエーテルで抽出した。溶液から無水MgSO₄で水分を除去し、酸性白土を処理して減圧フィルターを行った。ロータリーエバポレータで溶媒を除去した後、コラムクロマトグラフィで分離して、オフ・ホワイトオイルの化合物5d(10g、57%)を得た。

MS[M+1]258

【0084】

(5) 化合物3-2の合成(9-ナフタレン-1-イル-10-(5,6,7,8-テトラヒドロ-ナフタレン-1-イル)-アントラセン)

化合物5b(1.5g、3.92mmol)をTHFに溶かして化合物5d 5g(19.6mmol)を入れ、Pd(PPh₃)₄226mg(0.196mmol)と2MのK₂CO₃水溶液16mL(31.4mmol)を入れた後、攪拌しながら還流させた。2時間後、THFを添加してエーテルで抽出した後、溶液から無水MgSO₄で水分を除去し、酸性白土を処理して減圧フィルターを行った。ロータリーエバポレータで溶媒を除去した後、生成物をEtOHに分散させてH₂Oを入れて形成される沈殿物を再び濾過し、白い固体の化学式3-2の化合物(1.1g、65%)を得た。

MS[M+1]435

【0085】

製造例7：化学式3-3の化合物の合成

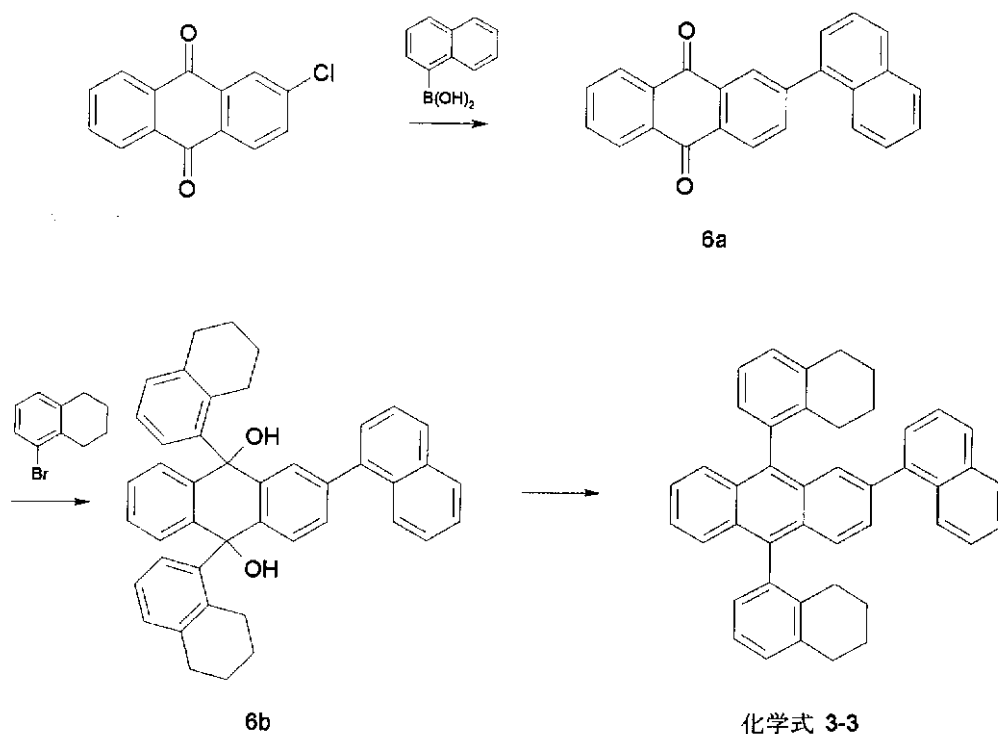
10

20

30

【化19】

[反応式6]



10

20

(1) 化合物 6 a の合成 (2 - ナフタレン - 1 - イル - アントラキノン)

2 - クロロ - アントラキノン 5 . 6 g (2 3 m m o l) を T H F 1 0 0 m L に溶かし、1 - ナフチルボロン酸 5 . 1 5 g (2 . 9 m m o l) を入れ、P d (P P h ₃) ₄ 1 . 3 3 g (1 . 1 5 m m o l) と 2 M の K ₂ C O ₃ 水溶液 9 2 m L (1 8 4 m m o l) を入れた後、攪拌しながら還流させた。2 時間後、T H F を添加して酢酸エチルで抽出した後、溶液から無水 M g S O ₄ で水分を除去し、酸性白土を処理して減圧フィルターを行った。ロータリーエボレータで溶媒を除去した後、生成物をエチルエーテルと石油エーテルから再結晶して黄色い固体の化合物 6 a (7 . 2 g 、 9 4 %) を得た。

30

M S [M + 1] 3 3 5

【0086】

(2) 化合物 6 b の合成 (2 - ナフタレン - 1 - イル - 9 , 1 0 - ビス - (5 , 6 , 7 , 8 - テトラヒドロ - ナフタレン - 1 - イル) - 9 , 1 0 - ジヒドロ - アントラセン - 9 , 1 0 - ジオール)

化合物 6 a 1 . 6 g (4 . 7 3 m m o l) を無水 T H F (2 5 m L) に溶かして攪拌しながら - 7 8 に維持した後、n - B u L i 4 . 7 3 m L (1 1 . 8 m m o l) をゆっくり滴加した。3 0 分後、5 - ブロモ - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロ - ナフタレン 2 . 3 g (1 0 . 8 m m o l) を入れて攪拌した。1 時間後、N H ₄ C l 溶液で反応混合物を洗い、蒸留水で 2 回さらに洗った後、無水 M g S O ₄ で水を除去した。ロータリーエボレータで溶媒を除去し、コラムクロマトグラフィで分離して化合物 6 b (1 . 6 g 、 5 6 %) を得た。

40

M S [M + 1 - H 2 O] 5 8 1

【0087】

(3) 化合物 6 c の合成 (2 - ナフタレン - 1 - イル - 9 , 1 0 - ビス - (5 , 6 , 7 , 8 - テトラヒドロ - ナフタレン - 1 - イル) - アントラセン)

化合物 6 b 1 . 6 g (2 . 6 7 m m o l) を酢酸 (2 0 m L) に溶かして攪拌し、K I 5 3 0 m g (3 . 2 m m o l) 、 N a P O ₂ H ₂ 2 . 8 3 g (2 6 . 7 m m o l) 入れた後に還流させた。反応が進行されつつ、反応物が溶け始めて約 3 0 分後、白い沈殿がで

50

き、反応が完了した。氷酢酸を濾過して除去し、沈殿物をエタノールに分散させて水を入れて形成される沈殿物を再び濾過した。この白い固体をコラムクロマトグラフィで分離して白い固体の化学式 3 - 3 (1 . 0 g、66%) を得た。

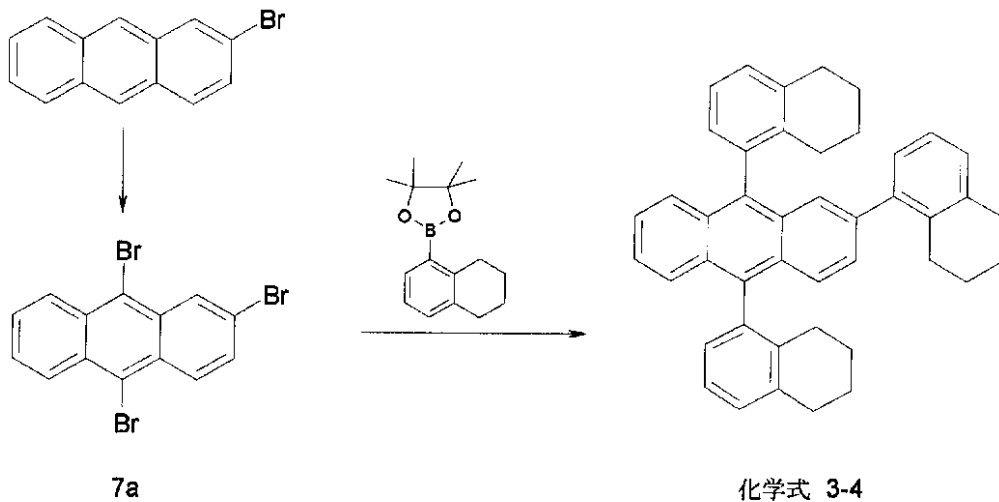
MS [M + 1] 565

【 0088 】

製造例 8 : 化学式 3 - 4 の化合物の合成

【 化 20 】

[反応式 7]



10

20

(1) 化合物 7 a の合成 (2 , 9 , 10 - トリプロモ - アントラセン)

2 - プロモ - アントラセン (2 g、7.78 mmol) を DMF (30 mL) に入れて攪拌させた。NBS (N - プロモスクシンイミド) (3.32 g、18.7 mmol) を入れて攪拌させた。30 分後、反応が完了すれば、H₂O を添加して EtOH を少量添加して沈殿を得た後、減圧フィルターして真空乾燥させ、オフ・ホワイトの化合物 7 a (3.0 g、93%) を得た。

30

MS [M + 1] 416

【 0089 】

(2) 化学式 3 - 4 の化合物の合成 (2 , 9 , 10 - トリス - (5 , 6 , 7 , 8 - テトラヒドロ - ナフタレン - 1 - イル) - アントラセン)

化合物 7 a (3.0 g、7.2 mmol) を THF (30 mL) に溶かし、化合物 5 d (13 g、50 mmol) を入れ、Pd (PPh₃)₄ (1.25 mg、1.08 mmol) と 2 M の K₂CO₃ 水溶液 (28 mL、57.6 mmol) を入れた後、攪拌しながら還流させた。2 時間後、THF を添加してエーテルで抽出した後、溶液を無水 MgSO₄ で水分を除去し、酸性白土を処理して減圧フィルターを行った。ロータリーエバポレータで溶媒を除去した後、生成物をコラムクロマトグラフィで分離して白い固体の化学式 3 - 4 の化合物 (1.1 g、27%) を得た。

40

MS [M + 1] 569

【 0090 】

以下では、前記製造例において製造した化合物を有機発光素子に応用した実施例を提示する。

【 0091 】

< 実施例 1 >

ITO (インジウムスズ酸化物) が 1000 の厚さで薄膜コーティングされたガラス基板を、洗剤を溶かした蒸留水に入れて超音波で洗浄した。洗剤としてはフィッシャー社 (Fischer Co.) の製品を用い、蒸留水としてはミリポア社 (Millipor

50

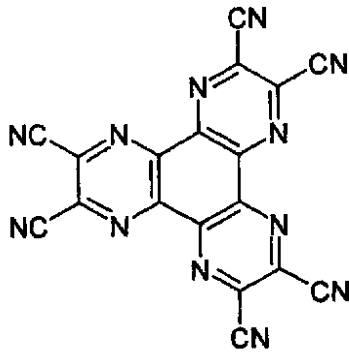
e Co.)製のフィルターで2次濾過した蒸留水を用いた。ITOでコーティングされた基板を30分間蒸留水で1次洗浄し、10分ずつ超音波洗浄を2回繰り返した。蒸留水の洗浄が終われば、イソプロピルアルコール、アセトン、メタノールなどの溶剤を順次使い、超音波洗浄を行って乾燥させた後、プラズマ洗浄機に輸送させた。

【0092】

窒素プラズマを用いて前記基板を5分間洗浄した後、真空蒸着機で基板を輸送させた。ITO透明電極上に下記化学式4のヘキサニトリルヘキサアザトリフェニレンを80の厚さで熱真空蒸着して正孔注入層を形成した。

【化21】

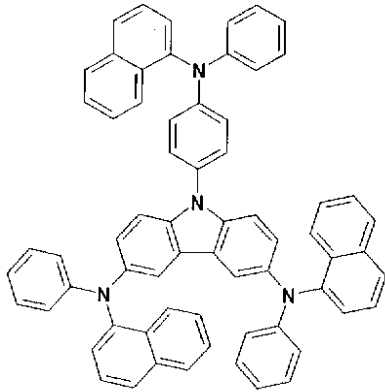
[化学式4]



前記化学式4からなる層上に正孔注入および輸送の役割をすることができる下記化学式5の化合物からなる層(80)を真空蒸着して形成した。

【化22】

[化学式5]



前記化学式5からなる層上に正孔輸送をすることができる下記化学式6のNPBからなる層(300)を真空蒸着して形成した。

10

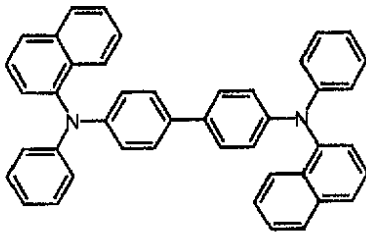
20

30

40

【化 2 3】

[化学式 6]

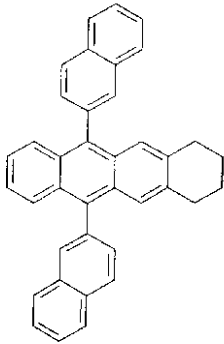


10

前記化学式 6 からなる層上に発光ホストとして下記化学式 1 - 1 の化合物と共に、緑色ドーパントとして化学式 7 の化合物を 2 % 濃度で混合蒸着して、300 nm 厚さの発光層を形成した。

【化 2 4】

[化学式 1 - 1]

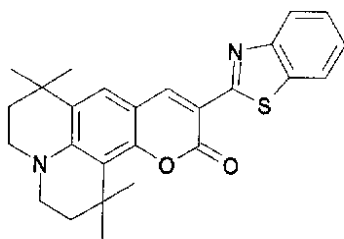


ホスト

20

【化 2 5】

[化学式 7]



ドーパント

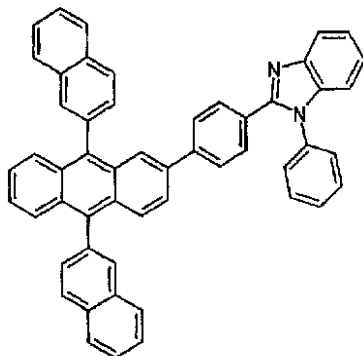
30

前記発光層上に電子の注入および輸送の役割をする下記化学式 8 の化合物を 200 nm の厚さで真空蒸着して有機物層の薄膜形成を完了した。

40

【化 2 6】

[化学式 8]



10

前記電子注入および輸送層上に順次 12 μm 厚さのリチウムフロライド (LiF) と 2500 Å 厚さのアルミニウムを蒸着して陰極を形成した。前記過程で有機物の蒸着速度は 0.3 ~ 0.8 Å/sec を維持し、リチウムフロライドの蒸着速度は 0.3 Å/sec、アルミニウムの蒸着速度は 1.5 ~ 2.5 Å/sec を維持した。

上記のように製作された有機発光素子に 100 mA/cm² の順方向電流を流した結果 5.8 V の電界が形成され、この時の発光色は 1931 CIE 色座標の基準で x = 0.262、y = 0.590 に該当する 6500 nit 明るさのスペクトルが観察された。そして、100 mA/cm² の電流密度で一定の直流電流を加えた時、輝度が初期輝度の 50% まで下がるのにかかる時間 (L_{0.5}) は 420 時間であった。

20

【0093】

<実施例 2 ~ 実施例 10>

表 1 に示したように、発光層の形成時にホストおよびドーパントを用いたことを除いては、実施例 1 と同一方法によって有機発光素子を製作した。各実施例によって製造された有機発光素子の性能実験の結果は表 1 に表されている。

【0094】

<比較例 1>

発光層の形成時にホストとして 9,10-(2-ナフチル)アントラセンを用いたことを除いては、実施例 1 と同一方法によって有機発光素子を製作した。

30

【表 1】

実施例	ホスト	ドーパント (濃度%)	電圧* (V)	発光色	発光効率 (cd/A)
実施例 1	化学式 1-1	化学式 7 (2%)	5.8	緑色	6.6
実施例 2	化学式 1-1	無し	6.0	青色	1.7
実施例 3	化学式 1-2	化学式 7 (2%)	6.3	緑色	6.5
実施例 4	化学式 1-2	無し	6.2	青色	1.4
実施例 5	化学式 2-2	化学式 7 (2%)	6.9	緑色	6.5
実施例 6	化学式 2-2	無し	6.8	青色	1.9
実施例 7	化学式 3-1	化学式 7 (2%)	6.5	緑色	6.8
実施例 8	化学式 3-1	無し	6.5	青色	1.9
実施例 9	化学式 3-2	化学式 7 (2%)	6.2	緑色	6.5
実施例 10	化学式 3-2	無し	6.4	青色	1.8
比較例 1	9, 10-(2 -ナフチル) ア ントラセン	無し	6.5	青色	1.2

*電圧は 100 mA/cm² 電流密度で測定した値。

【0095】

前記表 1 に示すように、本発明に係る化合物を有機発光素子に適用する時、低電圧駆動が可能であり、寿命向上効果を示す。

【0096】

本発明に係る化合物は、多様なドーパントを適用して青色、緑色、赤色の光を放出することができ、特に熱的安定性に優れた高効率の発光物質を提供することができる。また、前記本発明に係る化合物を有機発光素子において発光ホストとして用いる場合、有機発光素子の寿命を向上させ、低電圧駆動を可能にすることができる。

【産業上の利用可能性】

【0097】

本発明によって、コアである多環芳香族炭化水素に直接 1 つ以上のシクロアルカンまたはポリシクロアルカンが縮合されるか、前記多環芳香族炭化水素の置換基に 1 つ以上のシクロアルカンまたはポリシクロアルカンが縮合された誘導体は、大きいシクロアルカンまたはポリシクロアルカンの部位によって、化合物間の相互作用を最大限減少させることができ(立体的保護: steric protection)、誘導効果、超共役効果(hyperconjugative effect)をさらに発揮することができる。

【0098】

したがって、化合物間の相互作用の減少によって発光減衰効果が小さく、色純度の高い発光色を効率的に発することのできるだけでなく、有機発光素子に用いられる場合、素子の寿命、効率、熱的安定性を向上させ、低電圧駆動を可能とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0099】

【図 1】本発明で用いることのできる一般的な有機発光素子の構造を例示した断面図である。

【図 2】本発明で用いることのできる一般的な有機発光素子の構造を例示した断面図であ

10

20

30

40

50

る。

【図3】本発明で用いることのできる一般的な有機発光素子の構造を例示した断面図である。

【図4】本発明で用いることのできる一般的な有機発光素子の構造を例示した断面図である。

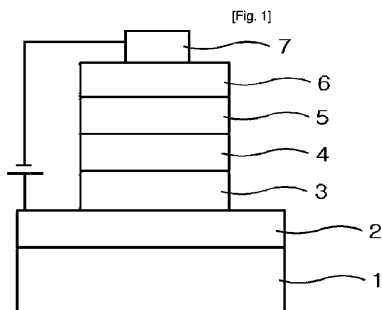
【図5】本発明で用いることのできる一般的な有機発光素子の構造を例示した断面図である。

【符号の説明】

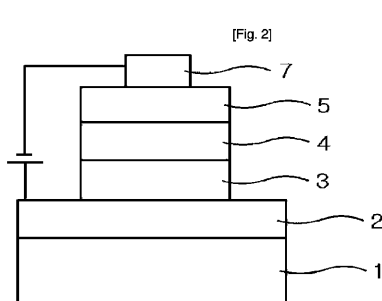
【0100】

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

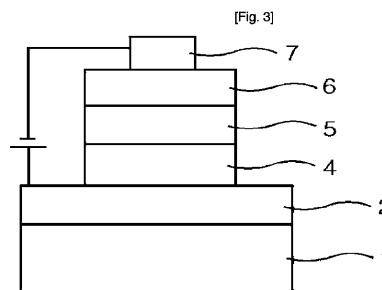
【図1】



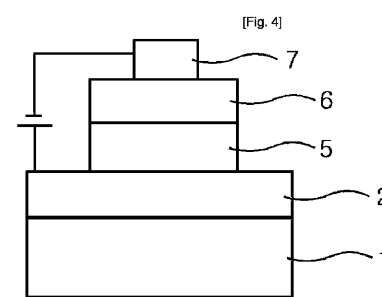
【図2】



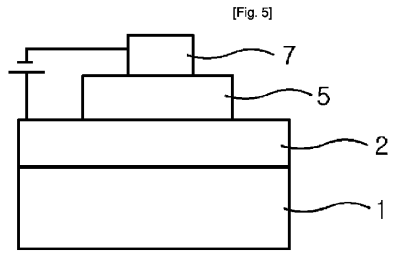
【図3】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 7 C 13/64	(2006.01)	C 0 9 K 11/06 6 2 5
C 0 7 C 13/58	(2006.01)	C 0 9 K 11/06 6 3 5
C 0 7 C 13/48	(2006.01)	C 0 9 K 11/06 6 4 5
C 0 7 D 209/82	(2006.01)	C 0 7 C 13/62
C 0 7 D 333/18	(2006.01)	C 0 7 C 13/68
		C 0 7 C 13/66
		C 0 7 C 13/64
		C 0 7 C 13/58
		C 0 7 C 13/48
		C 0 7 D 209/82
		C 0 7 D 333/18

- (72)発明者 スン - キル・ホン
大韓民国・テジョン・メトロポリタン・シティ・3 0 5 - 3 4 0・ユソン - グ・トリヨン - ドン・
(番地なし)・エルジー・パートナー・アパート・7 - 3 0 2
- (72)発明者 ヒェ - ヨン・ジャン
大韓民国・テジョン・メトロポリタン・シティ・3 0 2 - 1 2 0・ソ - グ・ドゥンサン - ドン・1
3 8 0 - 1・アナスヴィル・# 8 3 3
- (72)発明者 トン - ソブ・ジョン
大韓民国・テジョン・メトロポリタン・シティ・3 0 5 - 3 4 0・ユソン - グ・トリヨン - ドン・
3 9 7 - 2 9・# 3 0 1

審査官 井 亀 諭

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 7 3 8 6 0 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 8 7 1 2 2 (J P , A)
特開平 0 9 - 3 0 1 8 9 9 (J P , A)
特表 2 0 0 5 - 5 0 5 6 2 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 1 2 1 0 5 7 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 6 / 1 3 1 1 9 2 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 1 / 0 1 0 8 0 3 (W O , A 1)
特開 2 0 0 5 - 0 0 8 6 0 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 3 3 1 1 8 (W O , A 1)
C. F. H. Allen and Alan Bell, Action of Phenylmagnesium Bromide on Anthraquinones. II
, Journal of the American Chemical Society, 米国, 1 9 4 0 年, 62, 2408-2412

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-------------|
| H 0 1 L | 5 1 / 5 0 |
| C 0 7 C | 1 3 / 4 8 |
| C 0 7 C | 1 3 / 5 8 |
| C 0 7 C | 1 3 / 6 2 |
| C 0 7 C | 1 3 / 6 4 |
| C 0 7 C | 1 3 / 6 6 |
| C 0 7 C | 1 3 / 6 8 |
| C 0 7 D | 2 0 9 / 8 2 |
| C 0 7 D | 3 3 3 / 1 8 |
| C 0 9 K | 1 1 / 0 6 |

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

专利名称(译)	新型有机化合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	JP5566606B2	公开(公告)日	2014-08-06
申请号	JP2008531020	申请日	2006-09-15
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	Eruji化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	Eruji化学有限公司		
[标]发明人	コンキヨムキム スンキルホン ヒエヨンジャン トンソブジョン		
发明人	コン-キヨム・キム スン-キル・ホン ヒエ-ヨン・ジャン トン-ソブ・ジョン		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07C13/62 C07C13/68 C07C13/66 C07C13/64 C07C13/58 C07C13/48 C07D209/82 C07D333/18		
CPC分类号	H01L51/005 C07C13/62 C07C13/66 C07C13/68 C07C211/60 C07C211/61 C07D209/86 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1092 H01L51/0054 H01L51/0058 H01L51/ /006 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L2251/308 H05B33/14 Y02E10/549		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C09K11/06.610 C09K11/06.620 C09K11/06.625 C09K11/06. 635 C09K11/06.645 C07C13/62 C07C13/68 C07C13/66 C07C13/64 C07C13/58 C07C13/48 C07D209 /82 C07D333/18		
优先权	1020050086501 2005-09-15 KR		
其他公开文献	JP2009508352A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

多环芳烃化合物本发明涉及多环芳烃化合物，其中取代或未取代的C2-30环烷烃，或取代或未取代的C5-50多环烷烃与所述多环芳烃的取代基耦合，如式(3)所示。此外，本发明涉及一种有机发光器件，其包括依次层叠的第一电极，至少一个有机层和第二电极，其中至少一个有机层包含所述多环芳烃化合物。

