

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-10742

(P2013-10742A)

(43) 公開日 平成25年1月17日(2013.1.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07D 401/10</b> (2006.01)	C07D 401/10 C S P	3 K 1 0 7
<b>H01L 51/50</b> (2006.01)	H05B 33/22 D	4 C 0 6 3
<b>C09K 11/06</b> (2006.01)	H05B 33/22 B	
<b>C07D 401/12</b> (2006.01)	H05B 33/14 B	
<b>C07D 401/14</b> (2006.01)	C09K 11/06 6 6 0	
審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 47 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-76101 (P2012-76101)  
 (22) 出願日 平成24年3月29日 (2012. 3. 29)  
 (31) 優先権主張番号 10-2011-0064077  
 (32) 優先日 平成23年6月29日 (2011. 6. 29)  
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 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二路95  
 95, Samsung 2 Ro, Gih  
 eung-Gu, Yongin-City  
 , Gyeonggi-Do, Korea  
 (74) 代理人 100070024  
 弁理士 松永 宣行  
 (74) 代理人 100159042  
 弁理士 辻 徹二  
 (74) 代理人 100083806  
 弁理士 三好 秀和

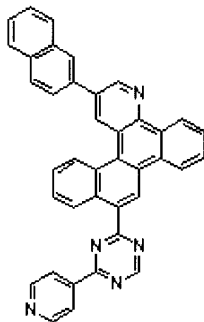
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規のヘテロ環化合物及びそれを含む有機発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 新規のヘテロ環化合物及びそれを含んだ有機発光素子の提供。

【解決手段】 下記化学式で例示されるヘテロ環化合物及びそれを含んだ有機膜を具備した有機発光素子。



65

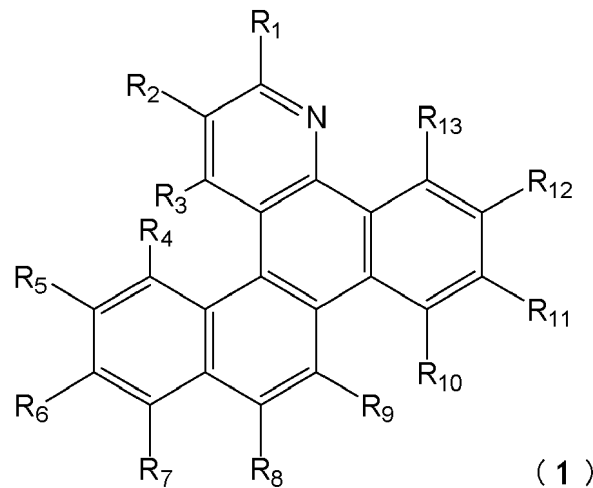
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記化学式(1)で表示されるヘテロ環化合物：

## 【化 1】



10

前記化学式(1)で、

20

$R_1$  ないし  $R_{13}$  はそれぞれ独立して、水素原子、重水素、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  $C_3 - C_{60}$  シクロアルキル基、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  $C_5 - C_{60}$  アリールオキシ基、置換または非置換の  $C_5 - C_{60}$  アリールチオ基、置換または非置換の  $C_5 - C_{60}$  アリール基、 $C_5 - C_{60}$  アリール基または  $C_3 - C_{60}$  ヘテロアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の  $C_3 - C_{60}$  ヘテロアリール基、置換または非置換の  $C_6 - C_{60}$  縮合多環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、あるいはカルボン酸基であり、 $R_1$  及び  $R_2$  は、互いに結合して芳香族環を形成することができる。

30

## 【請求項 2】

前記化学式(1)で、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_8$  はそれぞれ独立して、水素、重水素、ハロゲン原子、シアノ基、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  $C_5 - C_{20}$  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、あるいは置換または非置換の  $C_6 - C_{20}$  縮合多環基であることを特徴とする請求項 1 に記載のヘテロ環化合物。

## 【請求項 3】

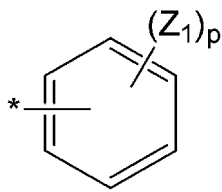
前記化学式(1)で、 $R_3$  ないし  $R_7$  及び  $R_9$  ないし  $R_{13}$  はそれぞれ独立して、水素または重水素であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のヘテロ環化合物。

## 【請求項 4】

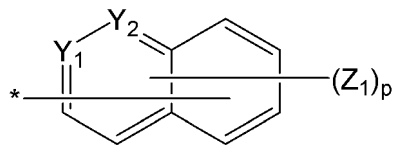
前記化学式(1)で、 $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれ独立して、下記化学式 2 a ないし 2 e のうちいずれか一つであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のヘテロ環化合物：

40

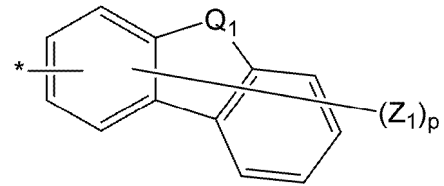
## 【化 2】



2 a

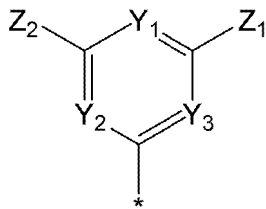


2 b

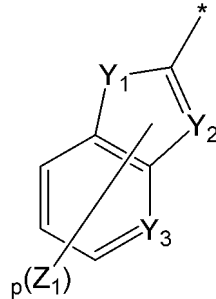


2 c

10



2 d



2 e

20

前記化学式 2 a ないし 2 e で、

$Q_1$  は、 $-C(R_{14})(R_{15})-$ 、 $-N(R_{16})-$ 、 $-S-$  または  $-O-$  で表示される連結基であり、

$Y_1$ 、 $Y_2$  及び  $Y_3$  は互いに独立して、 $-N=$ 、 $-N(R_{17})-$  または  $-C(R_{18})=$  で表示される連結基であり、

$Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$  及び  $R_{18}$  は互いに独立して、水素原子、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  $C_5 - C_{20}$  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、ハロゲン原子、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、

30

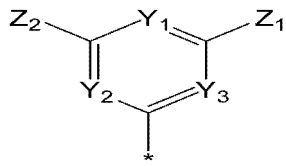
$p$  は、1 ないし 12 の整数であり、

$*$  は、結合手を示す。

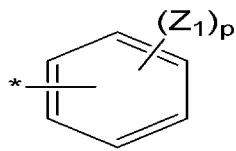
## 【請求項 5】

前記化学式 (1) で、 $R_8$  は、下記化学式 3 a ないし 3 j のうちいずれか一つであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のヘテロ環化合物：

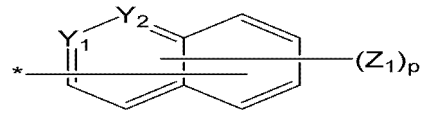
## 【化 3】



3 a

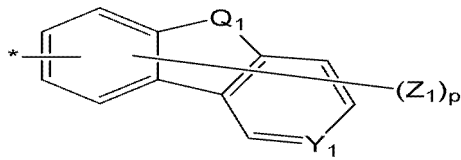


3 b

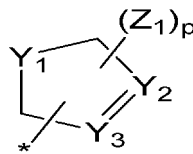


3 c

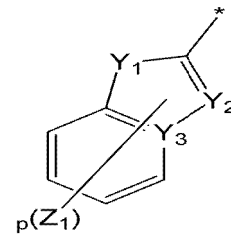
10



3 d

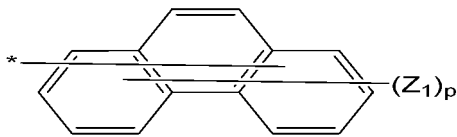


3 e

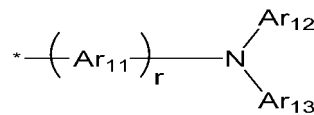


3 f

20

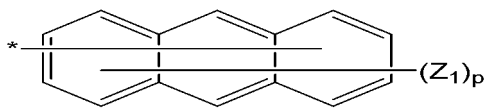


3 g

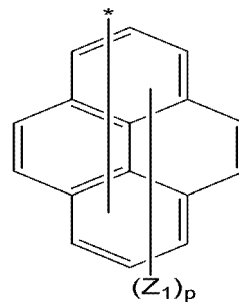


3 h

30



3 i



3 j

40

前記化学式 3 a ないし 3 j で、

$Q_1$  は、 $-C(R_{14})(R_{15})-$ 、 $-N(R_{16})-$ 、 $-S-$  または  $-O-$  で表示される連結基であり、

$Y_1$ 、 $Y_2$  及び  $Y_3$  は互いに独立して、 $-O-$ 、 $-N=$ 、 $-N(R_{17})-$  または  $-C(R_{18})=$  で表示される連結基であり、

$Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Ar_{12}$ 、 $Ar_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$  及び  $R_{18}$  は互いに独立して、水素原子、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  $C_5 - C_{20}$  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

50

、置換または非置換の  $C_6 - C_{20}$  縮合多環基、ハロゲン原子、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、

$Ar_{11}$  は、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  アルキレン基、置換または非置換の  $C_5 - C_{20}$  アリーレン基、あるいは置換または非置換の  $C_3 - C_{20}$  ヘテロアリーレン基であり、

$p$  は、1 ないし 12 の整数であり、

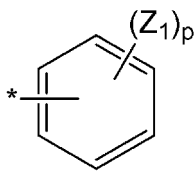
$r$  は、0 ないし 5 の整数であり、

\* は、結合手を示す。

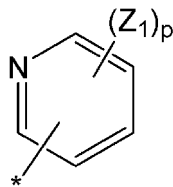
【請求項 6】

前記化学式 (1) で、 $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれ独立して、下記化学式 4 a ないし 4 g のうちいずれか一つであるか、あるいは互いに結合してベンゼン環を形成することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のヘテロ環化合物：

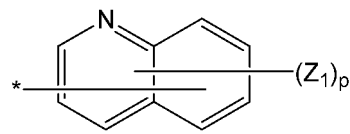
10



4 a

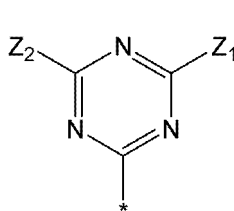


4 b

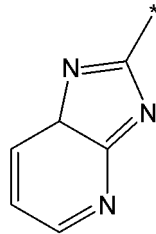


4 c

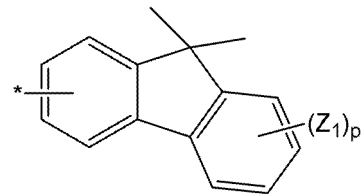
20



4 d

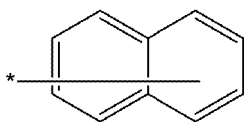


4 e



4 f

30



4 g

40

前記化学式 4 a ないし 4 g で、

$Z_1$  及び  $Z_2$  は互いに独立して、水素原子、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  $C_5 - C_{20}$  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、ハロゲン原子、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、

$p$  は、1 ないし 6 の整数であり、

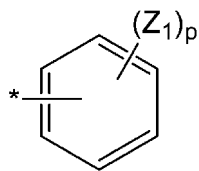
\* は、結合手を示す。

50

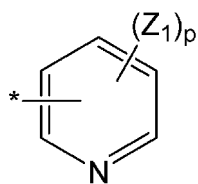
**【請求項 7】**

前記化学式(1)で、 $R_8$ は、下記化学式5 aないし5 pのうちいずれか一つであることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のヘテロ環化合物：

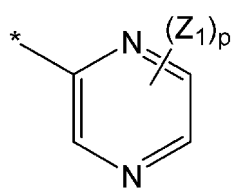
## 【化 5】



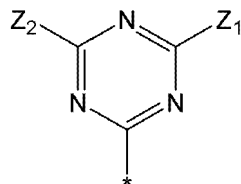
5 a



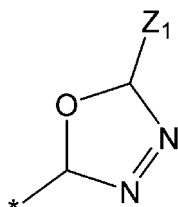
5 b



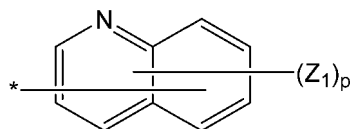
5 c



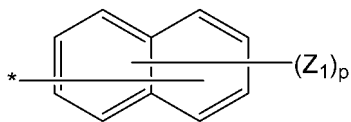
5 d



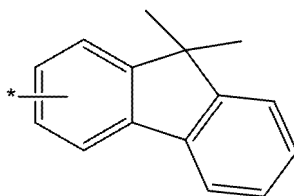
5 e



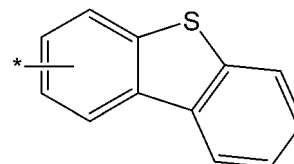
5 f



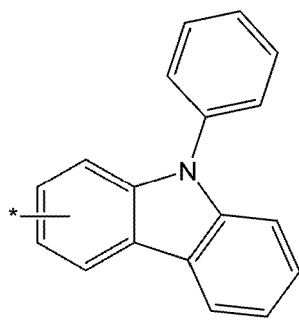
5 g



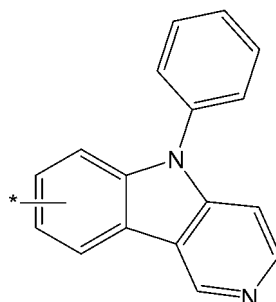
5 h



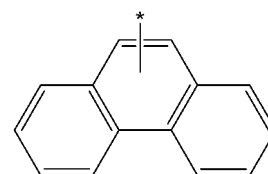
5 i



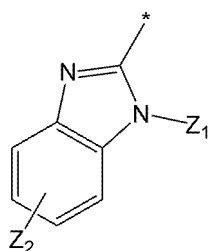
5 j



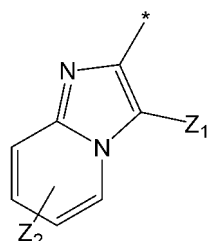
5 k



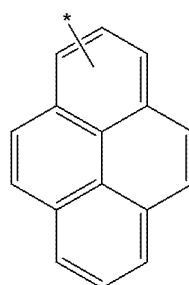
5 l



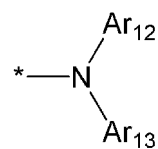
5 m



5 n



5 o



5 p

前記化学式 5 a ないし 5 p で、

10

20

30

40

50

$Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Ar_{12}$  及び  $Ar_{13}$  は互いに独立して、水素原子、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  $C_5 - C_{20}$  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、ハロゲン原子、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、

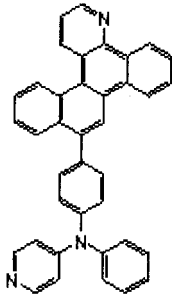
$p$  は、1 ないし 6 の整数であり、

\* は、結合手を示す。

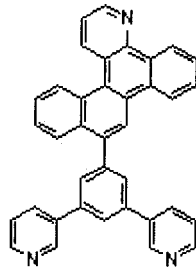
【請求項 8】

前記化学式 (1) の化合物が、下記化合物のうちいずれか一つであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のヘテロ環化合物：

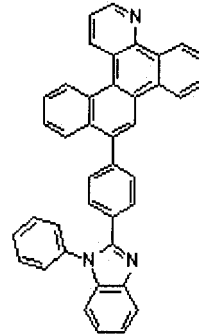
【化 6】



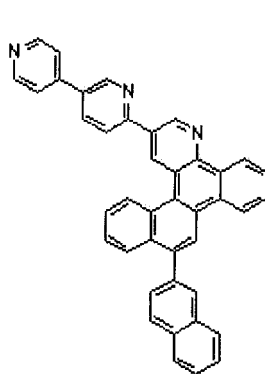
3



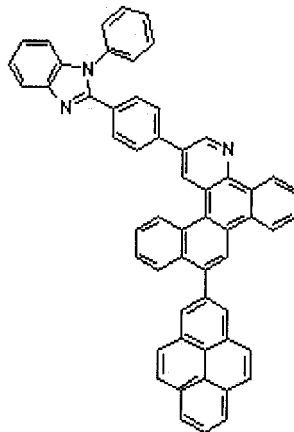
8



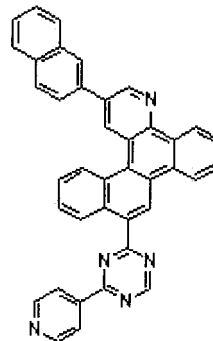
18



37



53



65

【請求項 9】

第 1 電極と、

第 2 電極と、

前記第 1 電極と第 2 電極との間に介在された有機層と、を具備した有機発光素子であって、

前記有機層が、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のヘテロ環化合物を含む第 1 層を含んだ有機発光素子。

【請求項 10】

前記第 1 層は、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入機能及び正孔輸送機能を同時に有する機能層、発光層、電子注入層、電子輸送層、または電子注入機能及び電子輸送機能を同時に有する機能層であることを特徴とする請求項 9 に記載の有機発光素子。

【請求項 11】

前記第 1 層は、電荷生成物質をさらに含むことを特徴とする請求項 10 に記載の有機発

10

20

30

40

50



光素子。

【請求項 1 2】

前記有機層は、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入機能及び正孔輸送機能を同時に有する機能層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、またはそれらのうち 2 以上の組み合わせをさらに含むことを特徴とする請求項 9 に記載の有機発光素子。

【請求項 1 3】

前記正孔注入層、前記正孔輸送層、または前記正孔注入機能及び正孔輸送機能を同時に有する機能層のうち少なくとも 1 層が、電荷生成物質をさらに含むことを特徴とする請求項 1 2 に記載の有機発光素子。

【請求項 1 4】

前記発光層がホスト及びドーパントを含み、前記ドーパントは、蛍光ドーパントまたはリン光ドーパントであることを特徴とする請求項 1 2 に記載の有機発光素子。

【請求項 1 5】

前記リン光ドーパントが、I r、P t、O s、R e、T i、Z r、H f、またはそれらのうち 2 以上の組み合わせを含んだ有機金属錯体であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の有機発光素子。

【請求項 1 6】

前記電子輸送層が、電子輸送性有機物質及び金属含有物質を含むことを特徴とする請求項 1 2 に記載の有機発光素子。

【請求項 1 7】

前記金属含有物質が L i 錯体を含むことを特徴とする請求項 1 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 1 8】

前記第 1 層は、前記ヘテロ環化合物を使用して湿式工程で形成されることを特徴とする請求項 9 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子。

【請求項 1 9】

請求項 9 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子を具備し、  
前記有機発光素子の第 1 電極が、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連結された平板表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヘテロ環化合物及びそれを含む有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

発光装置 (light emitting device) は、自発光型表示素子であり、視野角が広く、コントラストにすぐれるだけでなく、応答時間が早いという長所を有しているために、大きな注目を集めている。この有機発光素子の種類は、発光層 (emitting layer) に無機化合物を使用する無機発光素子と、有機化合物を使用する有機発光素子とがあり、このうち特に、有機発光素子は、無機発光素子に比べ、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点で、多くの研究がなされている。有機発光素子は、一般的に、アノード / 有機発光層 / カソードの積層構造を有し、前記アノードと発光層との間、または発光層とカソードとの間に、正孔注入層及び / または正孔輸送層及び電子注入層をさらに積層し、アノード / 正孔輸送層 / 有機発光層 / カソードの構造、アノード / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / カソードなどの構造を有する。

【0003】

このような有機発光層の材料として、例えば、アントラセン誘導体などが知られているが、これまで知られた有機発光材料を含んだ有機発光素子は、寿命、効率及び消費電力特性で、満足すべきレベルに達しておらず、改善の余地が多い。例えば、フェニルアントラセンの二量体または三量体の化合物を使用した有機発光素子が知られているが、このよう

10

20

30

40

50

な化合物を利用した素子は、共役系を介して連結されたアントラセンを2個または3個含んでいるために、エネルギーギャップが小さくなり、青色発光の色純度が落ちるという問題点があった。

【0004】

また、このような化合物は、酸化されやすいという弱点があり、不純物が生じやすく、精製面で困難であるという点があった。このような問題点を克服するために1, 9の位置がナフタレンで置換されたアントラセン化合物や、フェニル基のm位置にアリール基が置換されたジフェニルアントラセン化合物を利用した有機発光素子が知られているが、発光効率が低いという短所があった。

【0005】

また、ナフタレン置換されたモノアントラセン誘導体を使用した有機発光素子が知られているが、発光効率が1cd/Aほどと低く、実用的ではなかった。また、フェニルアントラセン構造を有する化合物を使用した有機発光素子が知られているが、このような化合物は、m位置がアリール基で置換されているために、耐熱性にはすぐれるが、発光効率特性が2cd/Aほどと低く、満足すべきレベルに至っていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、改善された電気的特性、電荷輸送能及び発光能を有する新規のヘテロ環化合物を提供することである。

本発明の他の目的は、前記ヘテロ環化合物を含む有機発光素子を提供することである。

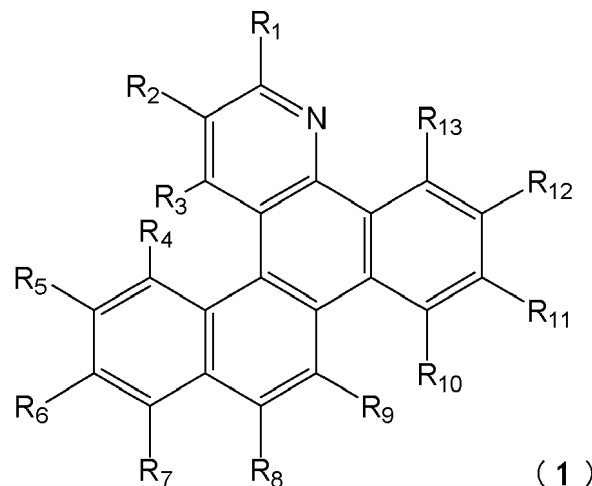
本発明のさらに他の目的は、前記有機発光素子を具備した平板表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一側面によって、下記化学式(1)で表示されるヘテロ環化合物が提供される：

【化1】



前記化学式(1)で、R<sub>1</sub>ないしR<sub>13</sub>はそれぞれ独立して、水素原子、重水素、置換または非置換のC<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>アルキル基、置換または非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>アルケニル基、置換または非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>アルキニル基、置換または非置換のC<sub>3</sub>-C<sub>60</sub>シクロアルキル基、置換または非置換のC<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>アルコキシ基、置換または非置換のC<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>アリールオキシ基、置換または非置換のC<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>アリールチオ基、置換または非置換のC<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>アリール基、C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>アリール基またはC<sub>3</sub>-C<sub>60</sub>ヘテロアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換のC<sub>3</sub>-C<sub>60</sub>ヘテロアリール基、置換または非置換のC<sub>6</sub>-C<sub>60</sub>縮合多環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒド

ロキシル基、あるいはカルボン酸基であり、 $R_1$  及び  $R_2$  は、互いに結合して芳香族環を形成することができる。

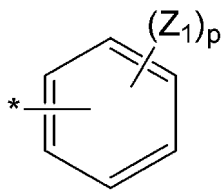
本発明の一具現例によれば、前記化学式(1)で、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_8$  はそれぞれ独立して、水素、重水素、ハロゲン原子、シアノ基、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、置換または非置換の  $C_5 - C_{20}$  アリール基、置換または非置換の  $C_3 - C_{20}$  ヘテロアリール基、または置換または非置換の  $C_6 - C_{20}$  縮合多環基である。

本発明の一具現例によれば、前記化学式(1)で、 $R_3$  ないし  $R_7$  及び  $R_9$  ないし  $R_{13}$  はそれぞれ独立して、水素または重水素である。

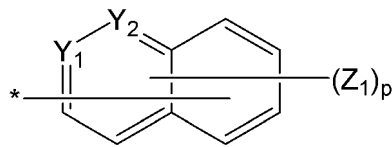
本発明の他の具現例によれば、前記化学式(1)で、 $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれ独立して、または下記化学式 2 a ないし 2 e のうちいずれか一つである：

10

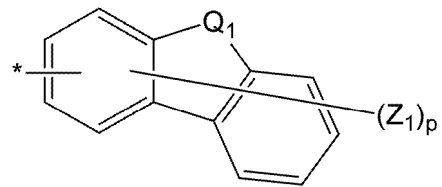
【化 2】



2 a

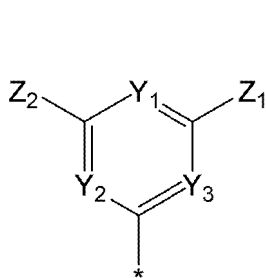


2 b

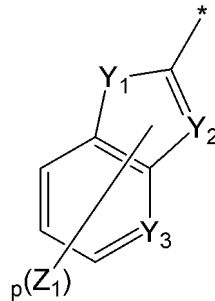


2 c

20



2 d



2 e

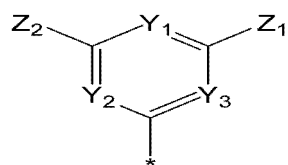
30

前記化学式 2 a ないし 2 e で、 $Q_1$  は、 $-C(R_{14})(R_{15})-$ 、 $-N(R_{16})-$ 、 $-S-$  または  $-O-$  で表示される連結基であり、 $Y_1$ 、 $Y_2$  及び  $Y_3$  は互いに独立して、 $-N=$ 、 $-N(R_{17})-$  または  $-C(R_{18})=$  で表示される連結基であり、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$  及び  $R_{18}$  は互いに独立して、水素原子、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  $C_5 - C_{20}$  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、ハロゲン原子、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、 $p$  は、1 ないし 12 の整数であり、 $*$  は、結合手を示す。

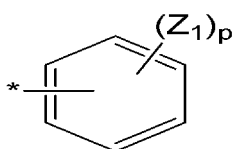
40

本発明のさらに他の具現例によれば、前記化学式(1)で、 $R_8$  は、下記化学式 3 a ないし 3 j のうちいずれか一つである：

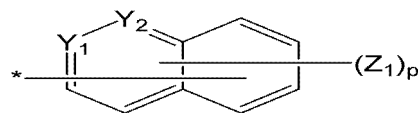
## 【化 3】



3 a

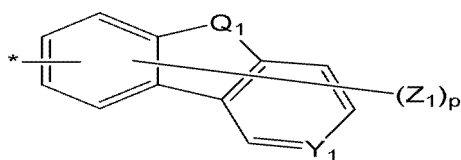


3 b

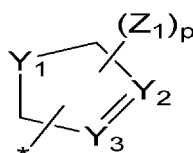


3 c

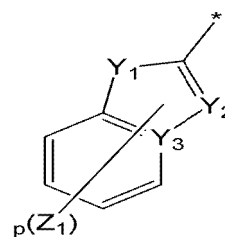
10



3 d

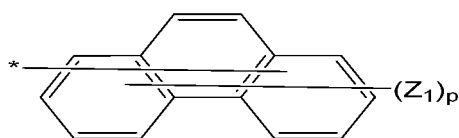


3 e

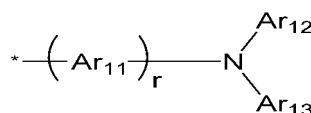


3 f

20

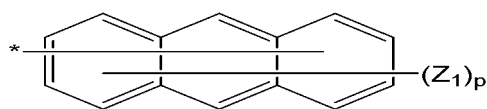


3 g

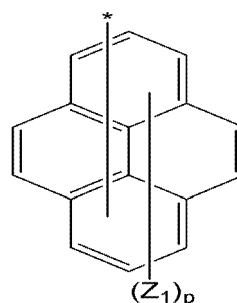


3 h

30



3 i



3 j

40

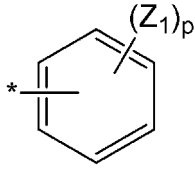
前記化学式 3 a ないし 3 j で、 $Q_1$  は、 $-C(R_{14})(R_{15})-$ 、 $-N(R_{16})-$ 、 $-S-$  または  $-O-$  で表示される連結基であり、 $Y_1$ 、 $Y_2$  及び  $Y_3$  は互いに独立して、 $-O-$ 、 $-N=$ 、 $-N(R_{17})-$  または  $-C(R_{18})=$  で表示される連結基であり、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Ar_{12}$ 、 $Ar_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$  及び  $R_{18}$  は互いに独立して、水素原子、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  $C_5 - C_{20}$  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、ハロゲン原子、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、 $Ar_{11}$  は、置換または非置換の  $C_1 - C_2$

50

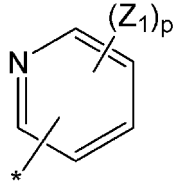
0 アルキレン基、置換または非置換の  $C_5 - C_{20}$  アリーレン基、あるいは置換または非置換の  $C_3 - C_{20}$  ヘテロアリーレン基であり、 $p$  は、1 ないし 12 の整数であり、 $r$  は、0 ないし 5 の整数であり、\* は、結合手を示す。

本発明のさらに他の具現例によれば、前記化学式 (1) で、 $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれ独立して、水素、重水素、下記化学式 4 a ないし 4 g のうちいずれか一つであるか、あるいは互いに結合してベンゼン環を形成することができる：

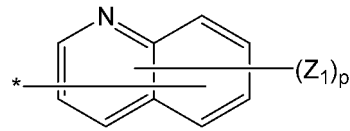
【化 4】



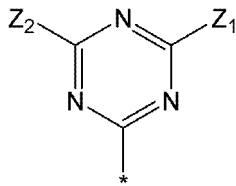
4 a



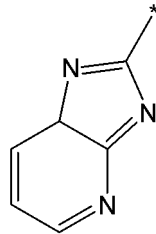
4 b



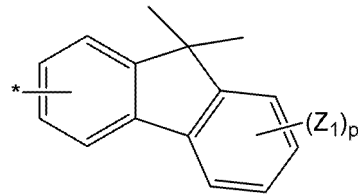
4 c



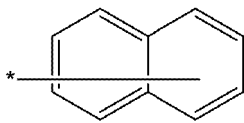
4 d



4 e



4 f



4 g

前記化学式 4 a ないし 4 g で、 $Z_1$  及び  $Z_2$  は互いに独立して、水素原子、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  $C_5 - C_{20}$  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、ハロゲン原子、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 ないし 6 の整数であり、\* は、結合手を示す。

本発明のさらに他の具現例によれば、前記化学式 (1) で、 $R_8$  は、下記化学式 5 a ないし 5 p のうちいずれか一つである：

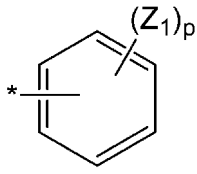
10

20

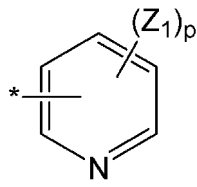
30

40

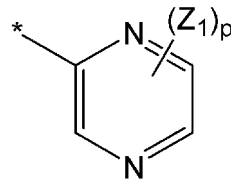
## 【化 5】



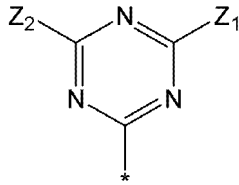
5 a



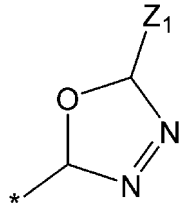
5 b



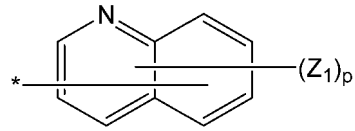
5 c



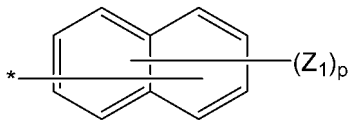
5 d



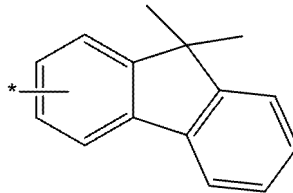
5 e



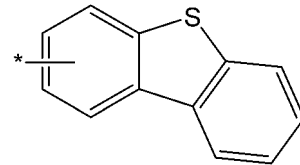
5 f



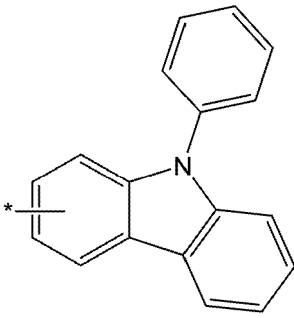
5 g



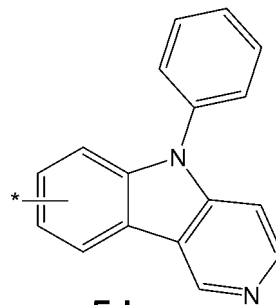
5 h



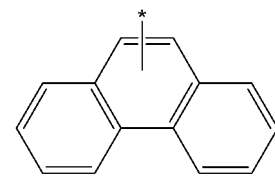
5 i



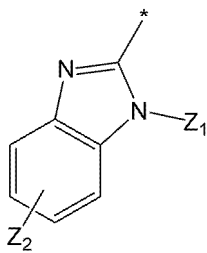
5 j



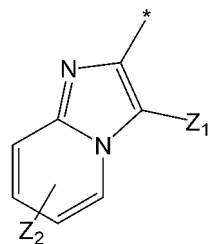
5 k



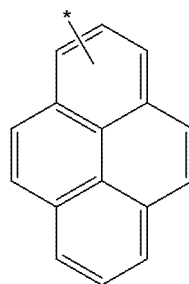
5 l



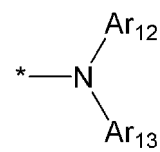
5 m



5 n



5 o



5 p

前記化学式 5 a ないし 5 p で、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Ar_{12}$  及び  $Ar_{13}$  は互いに独立して、

10

20

30

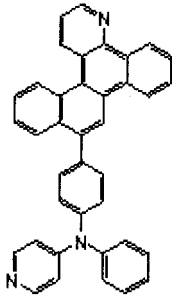
40

50

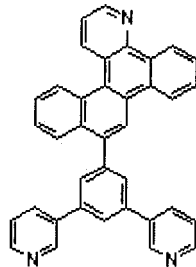
水素原子、重水素、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、置換または非置換の  $C_5 - C_{20}$  アリール基、置換または非置換の  $C_3 - C_{20}$  ヘテロアリール基、置換または非置換の  $C_6 - C_{20}$  縮合多環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基またはカルボン酸基であり、 $p$  は、1 ないし 6 の整数であり、\* は、結合手を示す。

本発明のさらに他の具現例によれば、前記ヘテロ環化合物は、下記化合物のうち一つである：

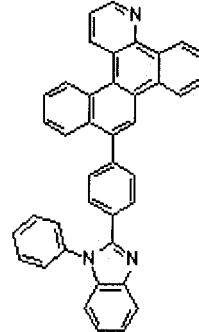
【化 6】



3

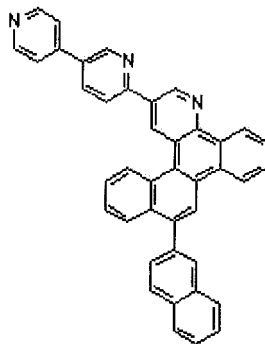


8

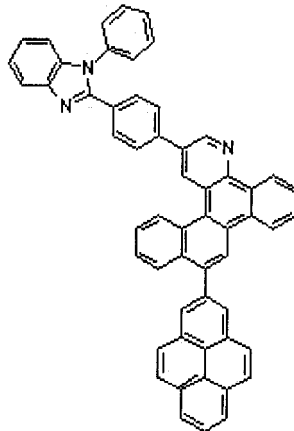


18

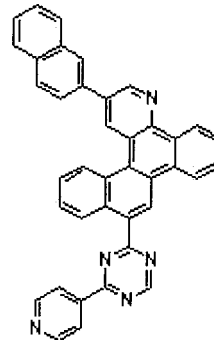
10



37



53



65

20

30

本発明の他の側面によって、第 1 電極；第 2 電極；及び前記第 1 電極と第 2 電極との間に介在された有機層；を具備した有機発光素子であって、前記有機層が、前記ヘテロ環化合物を含む第 1 層を含んだ有機発光素子が提供される。

本発明の一具現例によれば、前記第 1 層は、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入機能及び正孔輸送機能を同時に有する機能層、電子注入層、電子輸送層、または電子注入機能及び電子輸送機能を同時に有する機能層であってもよい。

本発明の他の具現例によれば、前記第 1 層が、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入機能及び正孔輸送機能を同時に有する機能層、発光層、電子注入層、電子輸送層、または電子注入機能及び電子輸送機能を同時に有する機能層であり、前記第 1 層は、電荷生成物質をさらに含んでもよい。

40

本発明の他の具現例によれば、前記有機層は、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入機能及び正孔輸送機能を同時に有する機能層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、またはそれらのうち 2 以上の組み合わせをさらに含んでもよい。

本発明の他の具現例によれば、前記正孔注入層、前記正孔輸送層、または前記正孔注入機能及び正孔輸送機能を同時に有する機能層のうち少なくとも 1 層が、電荷生成物質をさらに含んでもよい。

本発明の他の具現例によれば、前記発光層は、ホスト及びドーパントを含み、前記ドー

50

パントは、蛍光ドーパントまたはリン光ドーパントであってもよい。

本発明の他の具現例によれば、前記リン光ドーパントは、Ir、Pt、Os、Re、Ti、Zr、Hf、またはそれらのうち2以上の組み合わせを含んだ有機金属錯体であってもよい。

本発明の他の具現例によれば、前記電子輸送層は、電子輸送性有機物質及び金属含有物質を含んでもよい。

本発明の他の具現例によれば、前記金属含有物質がLi錯体を含んでもよい。

本発明のさらに他の具現例によれば、前記有機発光素子の第1層は、前記ヘテロ環化合物を使用して湿式工程で形成されてもよい。

本発明のさらに他の側面によって、前記有機発光素子を具備し、前記有機発光素子の第1電極が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連結された平板表示装置が提供される。

【発明の効果】

【0008】

本発明の一具現例によるヘテロ環化合物は、優秀な発光特性及び電荷輸送能を有しており、赤色、緑色、青色、白色などのほぼあらゆるカラーの蛍光とリン光との素子に適した電子注入材料または電子輸送材料として有用であり、特に、緑色、青色、白色の蛍光素子の発光材料として有用であり、これを利用し、高効率、低電圧、高輝度、長寿命の有機発光素子を製作することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の一具現例による有機発光素子の構造を示した図面である。

【発明を実施するための形態】

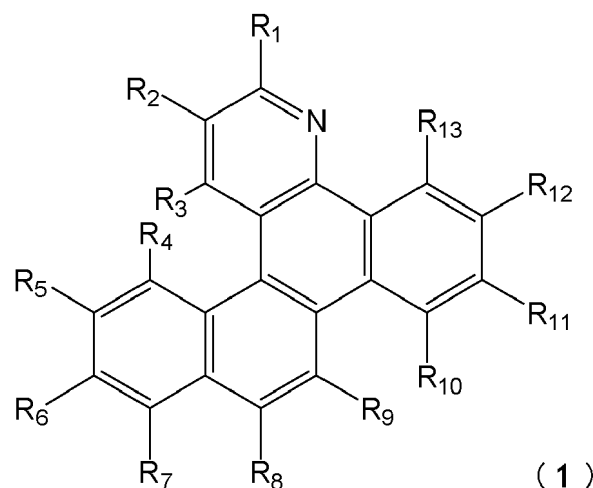
【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の一側面によって、下記化学式(1)で表示されるヘテロ環化合物が提供される

:

【化7】



前記化学式(1)で、 $R_1$ ないし $R_{13}$ はそれぞれ独立して、水素原子、重水素、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 $C_3 - C_{60}$ シクロアルキル基、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 $C_5 - C_{60}$ アリーロキシ基、置換または非置換の $C_5 - C_{60}$ アリールチオ基、置換または非置換の $C_5 - C_{60}$ アリール基、 $C_5 - C_{60}$ アリール基または $C_3 - C_{60}$ ヘテロアリール基で置換されたアミノ基、置換または非置換の $C_3 - C_{60}$ ヘテロアリール基、



置換または非置換の  $C_6 - C_{60}$  縮合多環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、あるいはカルボン酸基であり、 $R_1$  及び  $R_2$  は、互いに結合して芳香族環を形成することができる。

【0011】

本発明に一具現例による前記ヘテロ環化合物は、有機発光素子用の発光材料、電子輸送材料または電子注入材料としての機能を有する。前記ヘテロ環化合物のように、分子内にヘテロ環を含有する化合物は、ヘテロ環の導入によって、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) や融点が高い。従って、発光時における有機層内、有機層間、あるいは有機層と金属電極との間で発生するジュール熱に対する耐熱性及び高温環境下での耐性が上昇する。

【0012】

本発明の一具現例による前記ヘテロ環化合物を利用して製造された有機発光素子は、保存時及び駆動時の耐久性が高い。

【0013】

前記ヘテロ環化合物の置換基について、さらに詳細に叙述する。

本発明の一具現例によれば、前記化学式 (1) で、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_8$  はそれぞれ独立して、水素、重水素、ハロゲン原子、シアノ基、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  $C_5 - C_{20}$  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、あるいは置換または非置換の  $C_6 - C_{20}$  縮合多環基であってもよい。

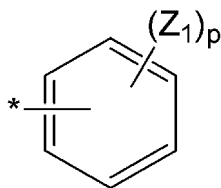
【0014】

本発明の一具現例によれば、前記化学式 (1) で、 $R_3$  ないし  $R_7$  及び  $R_9$  ないし  $R_{13}$  はそれぞれ独立して、水素または重水素であってもよい。

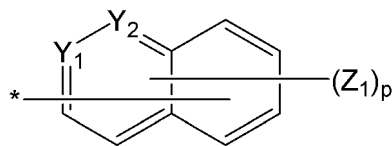
【0015】

本発明の他の具現例によれば、前記化学式 (1) で、 $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれ独立して、置換または非置換の  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、または下記化学式 2 a ないし 2 e のうちのいずれか一つであってもよい：

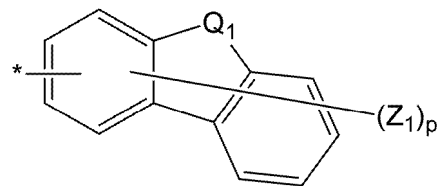
【化 8】



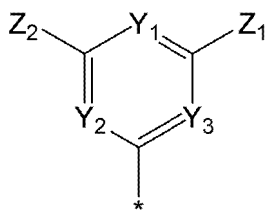
2 a



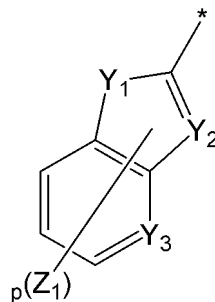
2 b



2 c



2 d



2 e

前記化学式 2 a ないし 2 e で、 $Q_1$  は、 $-C(R_{14})(R_{15})-$ 、 $-N(R_{16})-$ 、 $-S-$  または  $-O-$  で表示される連結基であり、 $Y_1$ 、 $Y_2$  及び  $Y_3$  は互いに独立し

10

20

30

40

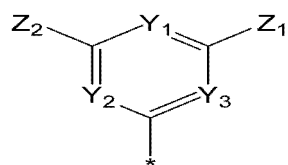
50

て、 $-N=$ 、 $-N(R_{17})-$ または $-C(R_{18})=$ で表示される連結基であり、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 及び $R_{18}$ は互いに独立して、水素原子、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 $C_5 - C_{20}$ 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、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、あるいはカルボン酸基であり、 $p$ は、1ないし12の整数であり、 $*$ は、結合手を示す。

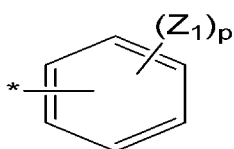
【0016】

本発明のさらに他の具現例によれば、前記化学式(1)で、 $R_8$ は、下記化学式3aないし3jのうちいずれか一つであってもよい：

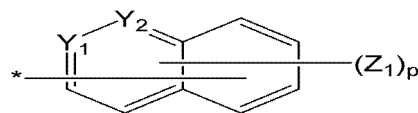
## 【化 9】



3 a

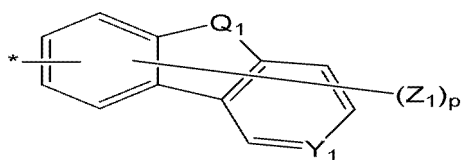


3 b

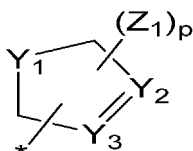


3 c

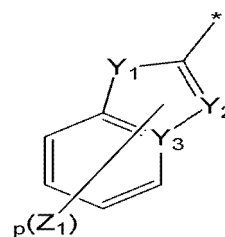
10



3 d

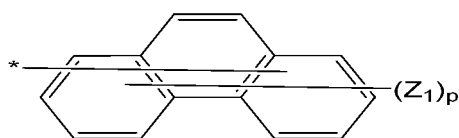


3 e

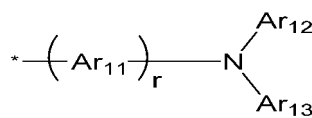


3 f

20

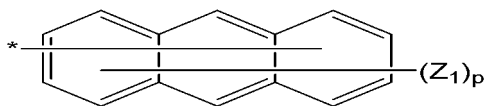


3 g

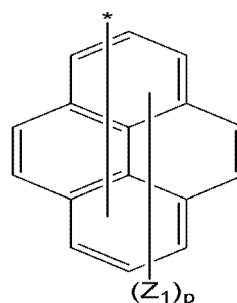


3 h

30



3 i



3 j

40

前記化学式 3 a ないし 3 j で、 $Q_1$  は、 $-C(R_{14})(R_{15})-$ 、 $-N(R_{16})-$ 、 $-S-$  または  $-O-$  で表示される連結基であり、 $Y_1$ 、 $Y_2$  及び  $Y_3$  は互いに独立して、 $-O-$ 、 $-N=$ 、 $-N(R_{17})-$  または  $-C(R_{18})=$  で表示される連結基であり、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Ar_{12}$ 、 $Ar_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$  及び  $R_{18}$  は互いに独立して、水素原子、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  $C_5 - C_{20}$  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、ハロゲン原子、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、 $Ar_{11}$  は、置換または非置換の  $C_1 - C_2$

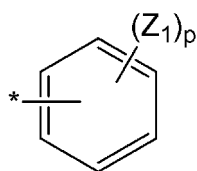
50

0 アルキレン基、置換または非置換の  $C_5 - C_{20}$  アリーレン基、あるいは置換または非置換の  $C_3 - C_{20}$  ヘテロアリーレン基であり、 $p$  は、1 ないし 12 の整数であり、 $r$  は、0 ないし 5 の整数であり、\* は、結合手を示す。

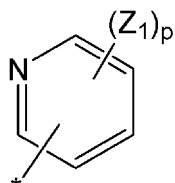
【0017】

本発明のさらに他の具現例によれば、前記化学式(1)で、 $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれ独立して、水素、重水素、下記化学式 4 a ないし 4 g のうちいずれか一つであるか、あるいは互いに結合してベンゼン環を形成することができる：

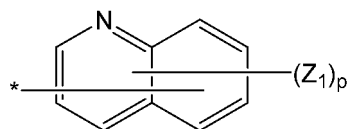
【化10】



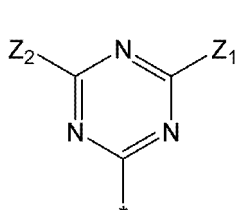
4 a



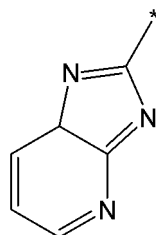
4 b



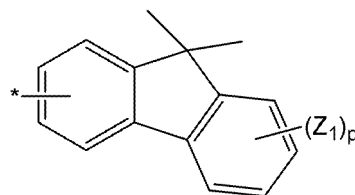
4 c



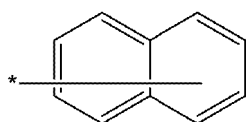
4 d



4 e



4 f



4 g

前記化学式 4 a ないし 4 g で、 $Z_1$  及び  $Z_2$  は互いに独立して、水素原子、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  $C_5 - C_{20}$  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、ハロゲン原子、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 ないし 6 の整数であり、\* は、結合手を示す。

【0018】

本発明のさらに他の具現例によれば、前記化学式(1)で、 $R_8$  は、下記化学式 5 a ないし 5 p のうちいずれか一つであってもよい：

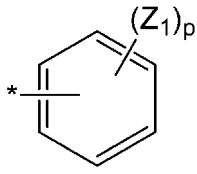
10

20

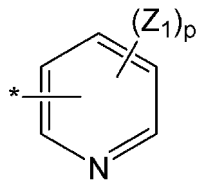
30

40

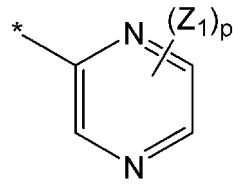
【化 1 1】



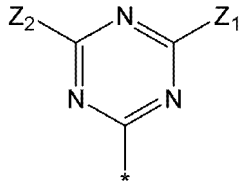
5 a



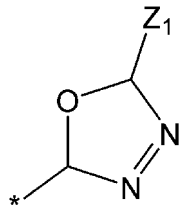
5 b



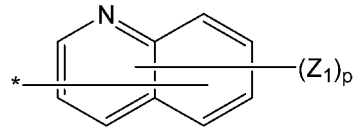
5 c



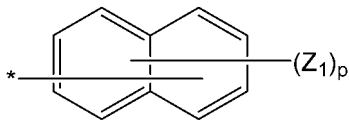
5 d



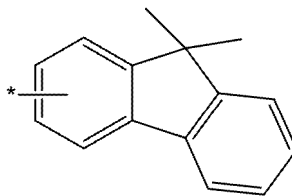
5 e



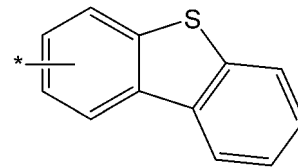
5 f



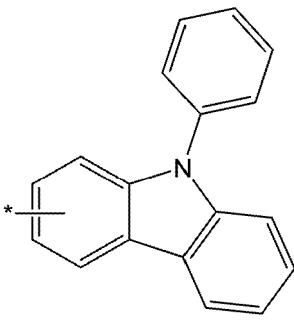
5 g



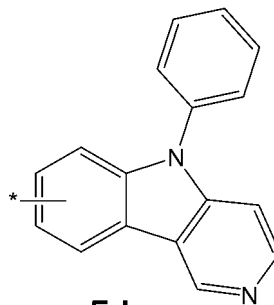
5 h



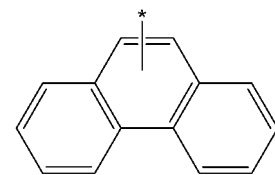
5 i



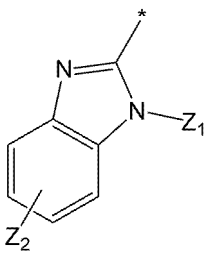
5 j



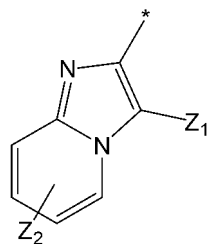
5 k



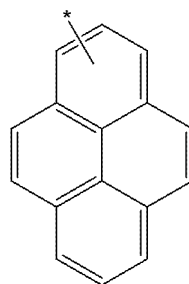
5 l



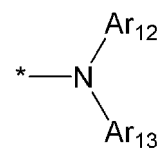
5 m



5 n



5 o



5 p

10

20

30

40

50

前記化学式 5 a ないし 5 p で、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Ar_{12}$  及び  $Ar_{13}$  は互いに独立して、水素原子、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  $C_5 - C_{20}$  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、ハロゲン原子、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 ないし 6 の整数であり、\* は、結合手を示す。

【0019】

以下、本発明の化学式で使われた基のうち、代表的な基の定義について述べれば、次の通りである（置換基を限定する炭素数は、非限定的なものであり置換基の特性を制限するものではない）。

前記化学式で、非置換の  $C_1 - C_{60}$  アルキル基は、直鎖又は分枝型であって、その非限定的な例としては、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、iso-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、前記アルキル基のうち一つ以上の水素原子は、重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、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、カルボン酸基やその塩、スルホン酸基やその塩、リン酸やその塩、 $C_1 - C_{10}$  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もよい。

【0020】

前記化学式で、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や末端に一つ以上の炭素二重結合を含有しているものを意味する。例としては、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基などがある。それら非置換のアルケニル基のうち少なくとも一つ以上の水素原子は、前述の置換されたアルキル基の場合と同じ置換基で置換可能である。

【0021】

前記化学式で、非置換の  $C_2 - C_{60}$  アルキニル基は、前記定義されたようなアルキル基の中間や末端に一つ以上の炭素三重結合を含有しているものを意味する。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ある。それらアルキニル基のうち少なくとも一つ以上の水素原子は、前述の置換されたアルキル基の場合と同じ置換基で置換可能である。

【0022】

前記化学式で、非置換の  $C_3 - C_{60}$  シクロアルキル基は、 $C_3 - C_{60}$  環状のアルキル基を意味し、前記シクロアルキル基のうち一つ以上の水素原子は、前述の  $C_1 - C_{60}$  アルキル基の置換基と同じ置換基で置換可能である。

【0023】

前記化学式で、 $C_1 - C_{60}$  非置換のアルコキシ基とは、-OA（ここで、A は、前述のような非置換の  $C_1 - C_{60}$  アルキル基である）の構造を有する基であり、その非限定的な例として、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。それらアルコキシ基のうち少なくとも一つ以上の水素原子は、前述のアルキル基の場合と同じ置換基で置換可能である。

【0024】

前記化学式で、非置換の  $C_5 - C_{60}$  アリール基は、一つ以上の環を含む炭素環芳香族系を意味し、2 以上の環を有する場合、互いに融合されたり、単一結合などを介して連結される。アリールという用語は、フェニル、ナフチル、アントラセニルのような芳香族系を含む。また、前記アリール基のうち一つ以上の水素原子は、前述の  $C_1 - C_{60}$  アルキル基の置換基と同じ置換基で置換可能である。

置換または非置換の  $C_5 - C_{60}$  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

10

20

30

40

50

エニル基、トリフルオロメトキシフェニル基、ピフェニル基、ハロピフェニル基、シアノピフェニル基、 $C_1 - C_{10}$ アルキルピフェニル基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシピフェニル基、*o*-、*m*-及び*p*-トリル基、*o*-、*m*-及び*p*-クメニル基、メシチル基、フェノキシフェニル基、( , -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)、 $C_1 - C_{10}$ アルキルハロナフチル基(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)、シアノナフチル基、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-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ができる。

10

## 【0025】

前記化学式で、 $C_3 - C_{60}$ 非置換のヘテロアリール基は、N、O、PまたはSのうちから選択された1個、2個または3個のヘテロ原子を含み、2以上の環を有する場合、それらは、互いに融合されたり、単一結合などを介して連結される。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ができる。また、前記ヘテロアリール基のうち一つ以上の水素原子は、前述の $C_1 - C_{60}$ アルキル基の置換基と同じ置換基で置換可能である。

20

## 【0026】

前記化学式で、 $C_5 - C_{60}$ 非置換のアリールオキシ基とは、 $-OA_1$ で表示される基であり、このとき $A_1$ は、前記 $C_5 - C_{60}$ 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ができる。前記アリールオキシ基のうち一つ以上の水素原子は、前述の $C_1 - C_{60}$ アルキル基の置換基と同じ置換基で置換可能である。

30

前記化学式で、 $C_5 - C_{60}$ 非置換のアリールチオ基は、 $-SA_1$ で表示される基であり、このとき $A_1$ は、前記 $C_5 - C_{60}$ 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ができる。前記アリールチオ基のうち一つ以上の水素原子は、前述の $C_1 - C_{60}$ アルキル基の置換基と同じ置換基で置換可能である。

## 【0027】

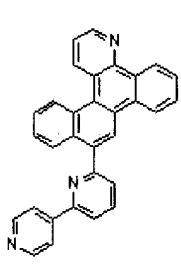
前記化学式で、非置換の $C_6 - C_{60}$ 縮合多環基とは、一つ以上の芳香族環及び一つ以上の非芳香族環が互いに融合された2以上の環を含んだ置換基、または環内に不飽和基を有するが、共役構造を有することができない置換基を指すものであり、前記縮合多環基は、全体的には芳香性(aromaticity)を有さないという点で、アリール基またはヘテロアリール基と区別される。

40

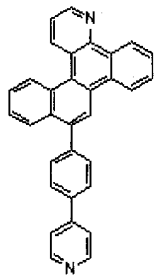
## 【0028】

以下、本発明の前記化学式(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ないし65を挙げるができる。しかし、本発明の一具現例によるヘテロ環化合物が、それら化合物に限定されるものではない。

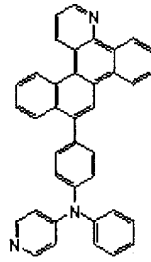
【化 1 2 - 1】



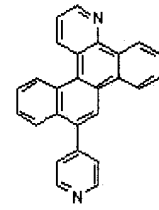
1



2

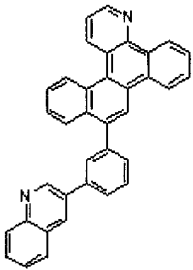


3

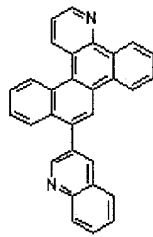


4

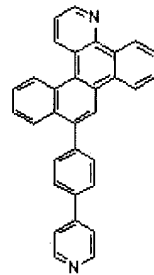
10



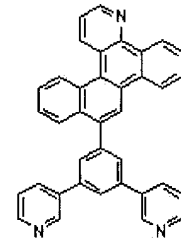
5



6

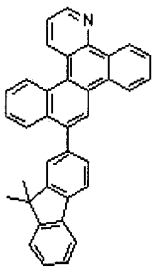


7

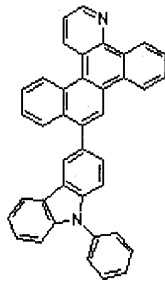


8

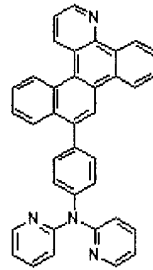
20



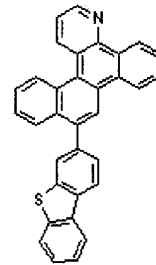
9



10

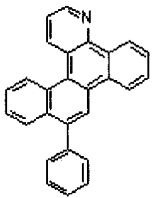


11

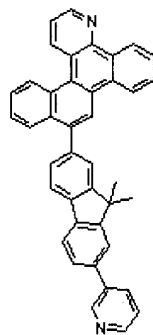


12

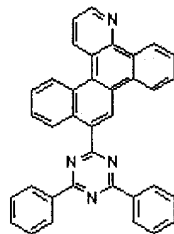
30



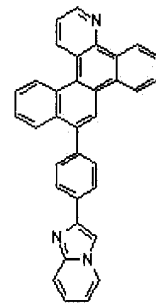
13



14



15

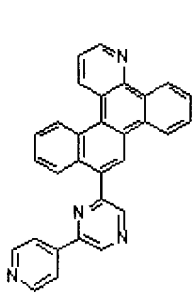


16

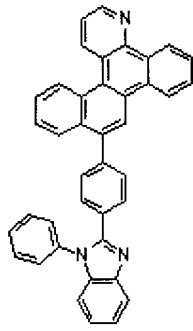
40



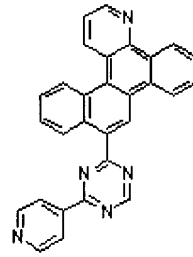
【化 1 2 - 2】



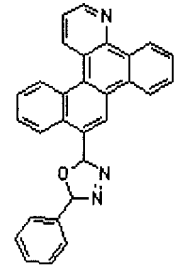
17



18

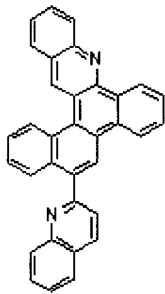


19

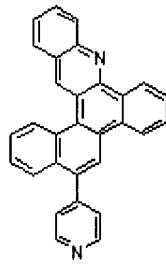


20

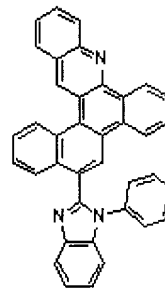
10



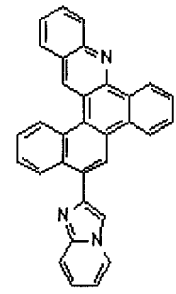
21



22

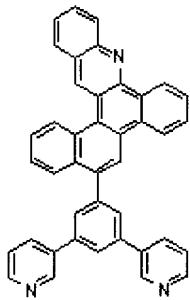


23

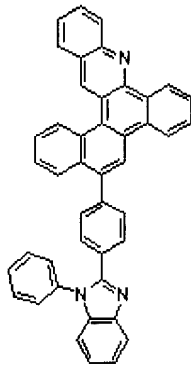


24

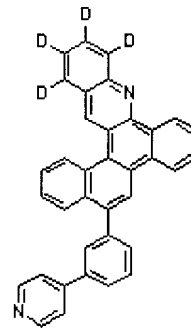
20



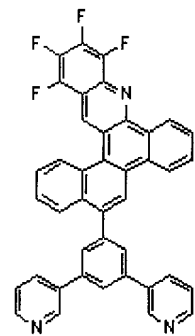
25



26

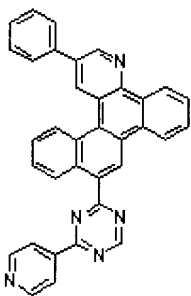


27

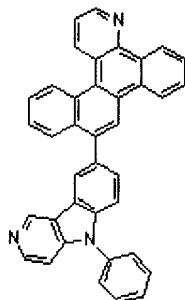


28

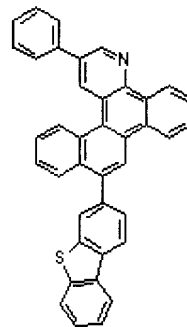
30



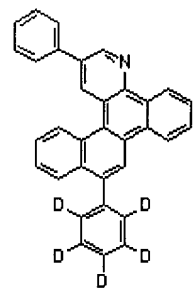
29



30



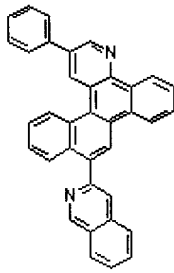
31



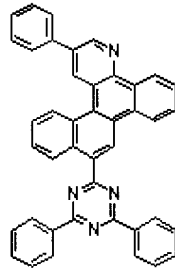
32

40

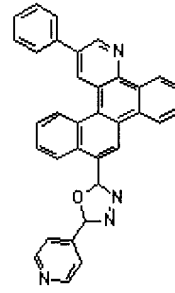
【化 1 2 - 3】



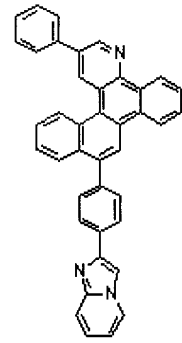
33



34

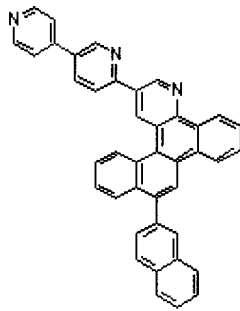


35

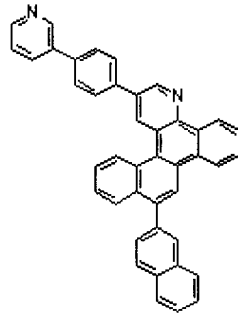


36

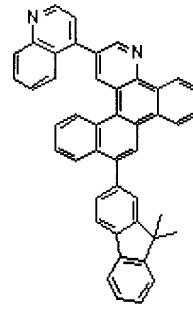
10



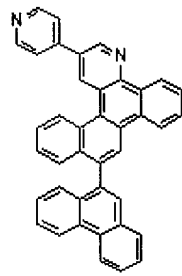
37



38

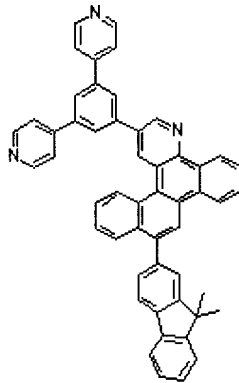


39

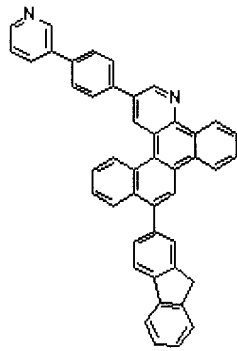


40

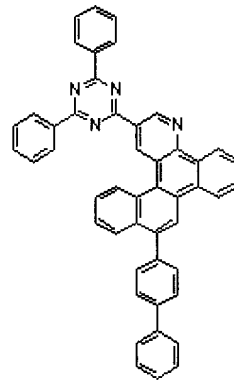
20



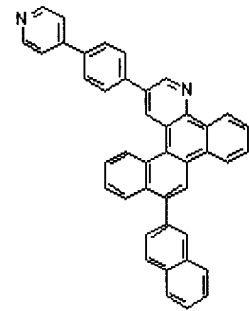
41



42

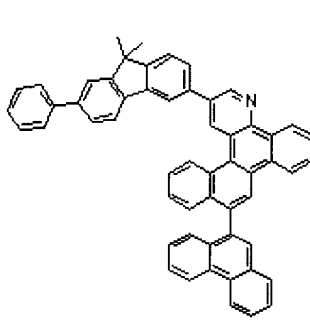


43

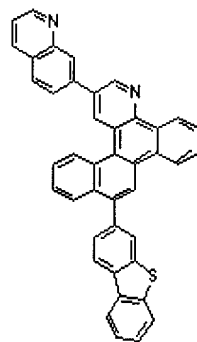


44

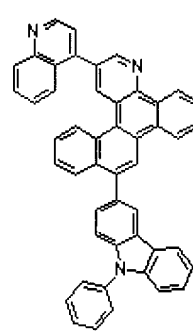
30



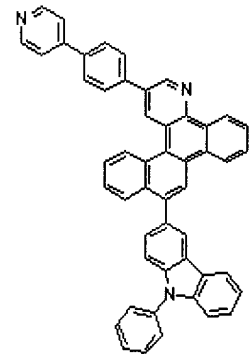
45



46



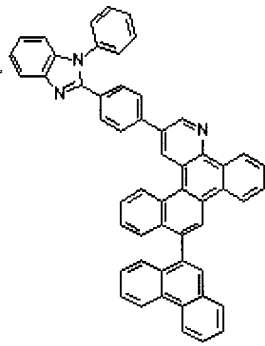
47



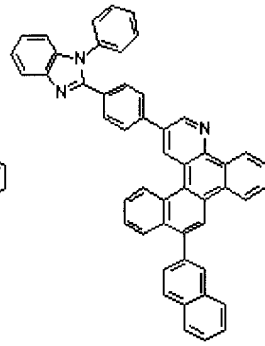
48

40

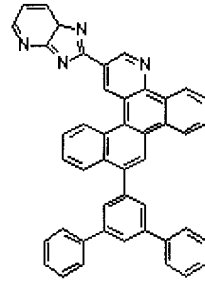
【化 1 2 - 4】



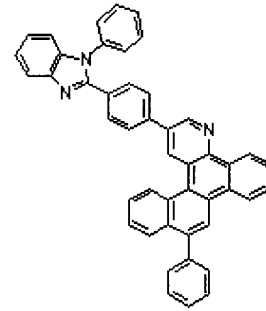
49



50

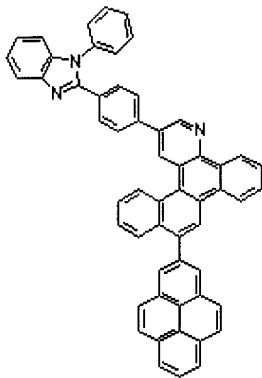


51

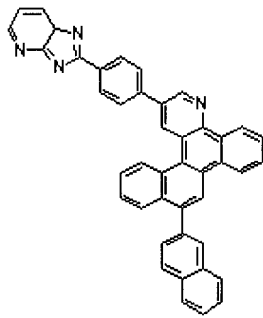


52

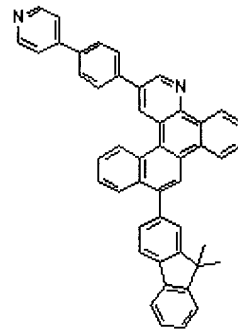
10



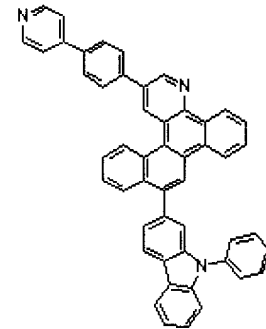
53



54

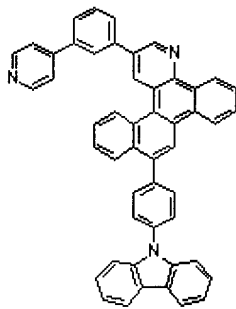


55

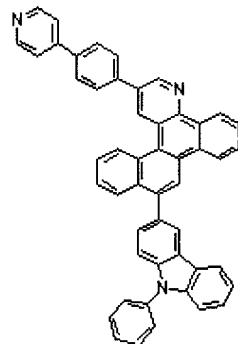


56

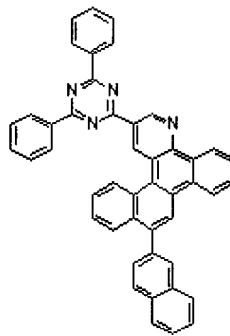
20



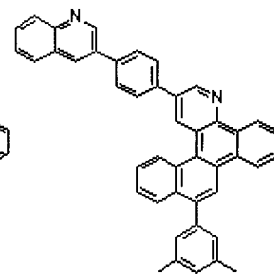
57



58

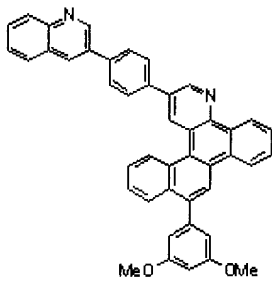


59

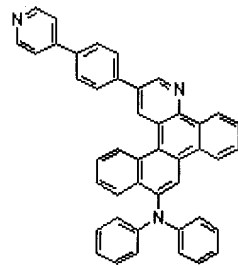


60

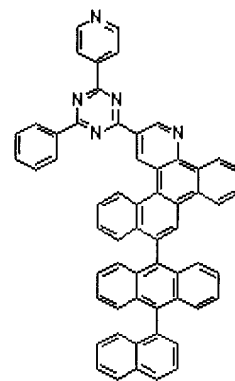
30



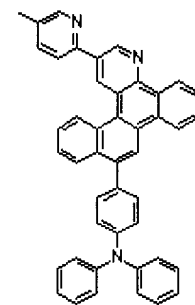
61



62



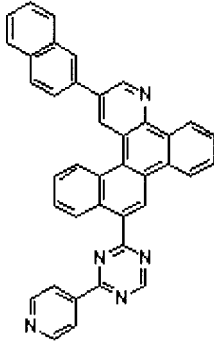
63



64

40

## 【化 1 2 - 5】



65

10

## 【0029】

本発明の一具現例による有機発光素子は、第1電極；第2電極；及び前記第1電極と第2電極との間に介在された有機層；を具備し、前記有機層は、前記ヘテロ環化合物を含む第1層を含む。

## 【0030】

前記ヘテロ環化合物を含んだ第1層は、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入機能及び正孔輸送機能を同時に有する機能層、電子注入層、電子輸送層、または電子注入機能及び電子輸送機能を同時に有する機能層であってもよい。

20

## 【0031】

本発明の一具現例によれば、前記第1層が、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入機能及び正孔輸送機能を同時に有する機能層、発光層、電子注入層、電子輸送層、または電子注入機能及び電子輸送機能を同時に有する機能層であり、前記第1層は、電荷生成物質をさらに含んでもよい。

## 【0032】

前記電荷生成物質については後述する。

## 【0033】

本発明の一具現例による有機発光素子の前記有機層は、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入機能及び正孔輸送機能を同時に有する機能層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、またはそれらのうち2以上の組み合わせをさらに含んでもよいが、それらに制限されるものではない。前記正孔注入層、前記正孔輸送層、または前記正孔注入機能及び正孔輸送機能を同時に有する機能層のうち少なくとも1層は、本発明の一具現例によるヘテロ環化合物、公知の正孔注入材料及び公知の正孔輸送材料以外に、膜の伝導率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。さらに含まれてもよい前記発光層は、ホスト及びドーパントを含み、前記ドーパントは、蛍光ドーパントまたはリン光ドーパントであって、前記リン光ドーパントは、Ir、Pt、Os、Re、Ti、Zr、Hf、またはそれらのうち2以上の組み合わせを含んでもよい。

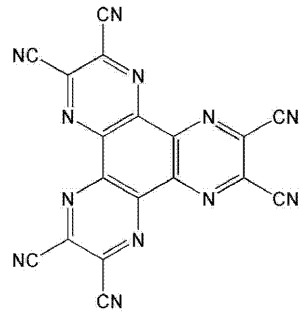
30

40

## 【0034】

前記電荷生成物質は、例えば、p型ドーパントであってもよい。前記p型ドーパントの非限定的な例としては、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)や2,3,5,6-テトラフルオロ-テトラシアノ-1,4-ベンゾキノジメタン(F4TCNQ)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100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が、それらに限定されるものではない。

## 【化 1 3】



100

10

## 【 0 0 3 5】

前記正孔注入層、前記正孔輸送層、または前記正孔注入機能及び正孔輸送機能を同時に有する機能層が、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、前記層内に均一に分散したり、あるいは不均一に分布しているなど、多様な変形が可能である。

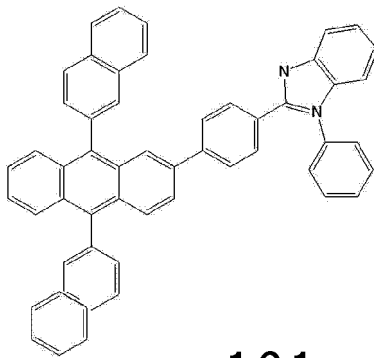
## 【 0 0 3 6】

本発明の一具現例による有機発光素子の電子輸送層は、電子輸送性有機化合物及び金属含有物質を含んでもよい。前記電子輸送性有機化合物の非限定的な例としては、9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン(ADN)、及び下記化合物101及び102のようなアントラセン系化合物などを挙げることができるが、それらに限定されるものではない。

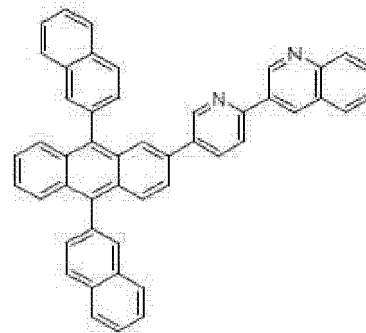
20

## 【 0 0 3 7】

## 【化 1 4】



101



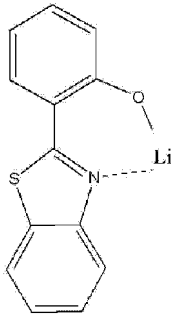
102

30

## 【 0 0 3 8】

前記金属含有物質は、Li錯体を含んでもよい。前記Li錯体の非限定的な例としては、キノリン酸リチウム(Liq)または下記化合物103などを挙げることができる：

## 【化 1 5】



103

10

## 【0039】

一方、前記第1電極は、アノードであり、前記第2電極は、カソードであるが、その反対の場合も可能であることは言うまでもない。

例えば、本発明の一具現例による有機発光素子は、第1電極/正孔注入層/発光層/第2電極、第1電極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/第2電極、または第1電極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/第2電極の構造を有することができる。または、前記有機発光素子は、第1電極/正孔注入機能及び正孔輸送機能を同時に有する機能層/発光層/電子輸送層/第2電極、または第1電極/正孔注入機能及び正孔輸送機能を同時に有する機能層/発光層/電子輸送層/電子注入層/第2電極の構造を有することができる。または、前記有機発光素子は、第1電極/正孔輸送層/発光層/電子注入機能及び電子輸送機能を同時に有する機能層/第2電極、第1電極/正孔注入層/発光層/電子注入機能及び電子輸送機能を同時に有する機能層/第2電極、または第1電極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子注入機能及び電子輸送機能を同時に有する機能層/第2電極の構造を有することができる。

20

## 【0040】

本発明の一具現例による有機発光素子は、前面発光型、背面発光型など多様な構造に適用可能である。

30

## 【0041】

以下、本発明による有機発光素子の製造方法について、図1に図示された有機発光素子を参照しつつ説明する。図1の有機発光素子は、基板、第1電極（アノード）、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層及び第2電極（カソード）を具備している。

まず、基板上部に、大きい仕事関数を有する第1電極用物質を、蒸着法またはスパッタリング法などによって形成し、第1電極を形成する。前記第1電極は、アノードまたはカソードである。ここで、基板としては、一般的な有機発光素子で使われるものを使用するが、機械的強度、熱的安定性、透明性、表面平滑性、取扱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が望ましい。第1電極用物質としては、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（SnO<sub>2</sub>）、酸化亜鉛（ZnO）、Al、Ag、Mgなどを利用することができ、透明電極または反射電極として形成される。

40

## 【0042】

次に、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）法のような多様な方法を利用し、正孔注入層（HIL）を形成する。

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、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が、一般的に、蒸着温度100ないし500、真空度 $10^{-8}$ ないし $10^{-3}$  torr、

50

蒸着速度 0.01 ないし 100 / sec の範囲で適切に選択することが望ましい。

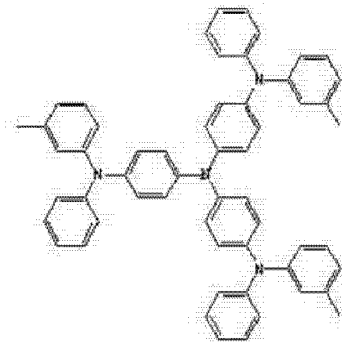
【0043】

スピンコーティング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、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が、約 2,000 rpm ないし 5,000 rpm のコーティング速度、コーティング後の溶媒除去のための熱処理温度は、約 80 ないし 200 の温度範囲で適切に選択することが望ましい。

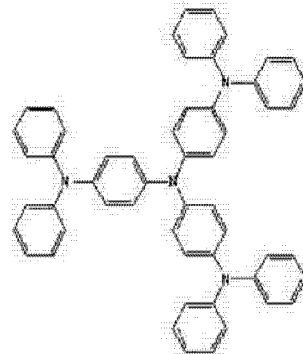
【0044】

前記正孔注入層物質としては、前述のような本発明の一具現例によるヘテロ環化合物を使用したり、または公知の正孔注入材料を使用することができるが、例えば、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-(2-ナフチル)-n-フェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(2T-NATA)、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、これらに限定されるものではない。

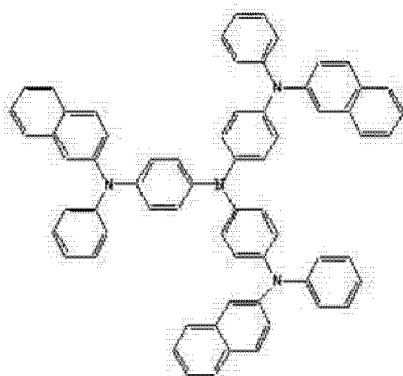
【化16】



m-MTDATA



TDATA



2T-NATA

【0045】

10

20

30

40

50

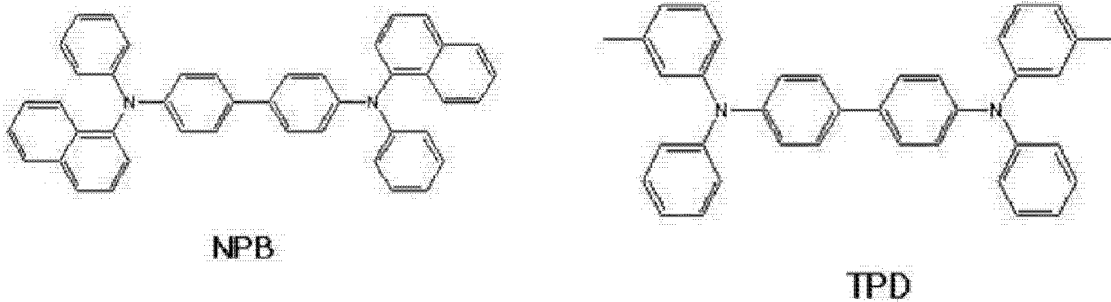
前記正孔注入層の厚みは、約 100 ないし 10,000、望ましくは 100 ないし 1,000 である。前記正孔注入層の厚みが前記範囲を満足する場合、駆動電圧の上昇なしに、優秀な正孔注入特性を得ることができる。

次に、前記正孔注入層上部に、真空蒸着法、スピニング法、キャスト法、LB法のような多様な方法を利用し、正孔輸送層 (HTL) を形成する。真空蒸着法及びスピニング法によって、正孔輸送層を形成する場合、その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が、一般的に、正孔注入層の形成とほぼ同じ条件範囲内から選択される。

【0046】

前記正孔輸送層物質は、前述のような本発明の一具現例によるヘテロ環化合物を使用したり、あるいは公知の正孔輸送層物質を利用することができるが、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'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン (NPB)、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1-ピフェニル]-4,4'-ジアミン (TPD) などの芳香族縮合環を有するアミン誘導体などを使用することができる。

【化17】



【0047】

前記正孔輸送層の厚みは、約 50 ないし 1,000、望ましくは 100 ないし 600 である。前記正孔輸送層の厚みが前述のような範囲を満足する場合、実質的な駆動電圧の上昇なしに、優秀な正孔輸送特性を得ることができる。

【0048】

次に、前記正孔輸送層の上部に、真空蒸着法、スピニング法、キャスト法、LB法のような方法を利用し、発光層 (EML) を形成する。真空蒸着法及びスピニング法によって発光層を形成する場合、その蒸着条件は、使用する化合物によって異なるが、一般的に、正孔注入層の形成とほぼ同じ条件範囲内から選択される。

【0049】

前記発光層は、前述のような本発明の一具現例によるヘテロ環化合物を含んでもよい。前記発光層は、公知の多様な発光物質を利用して形成することができるが、公知のホスト及びドーパントを利用して形成することもできる。前記ドーパントの場合、公知の蛍光ドーパント及び公知のリン光ドーパントをいずれも使用することができる。

【0050】

例えば、公知のホストとしては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム (Alq3)、4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ピフェニル (CBP)、ポリ(n-ビニルカルバゾール) (PVK)、9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン (ADN)、4,4',4''-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン (TC TA)、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) などを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

10

20

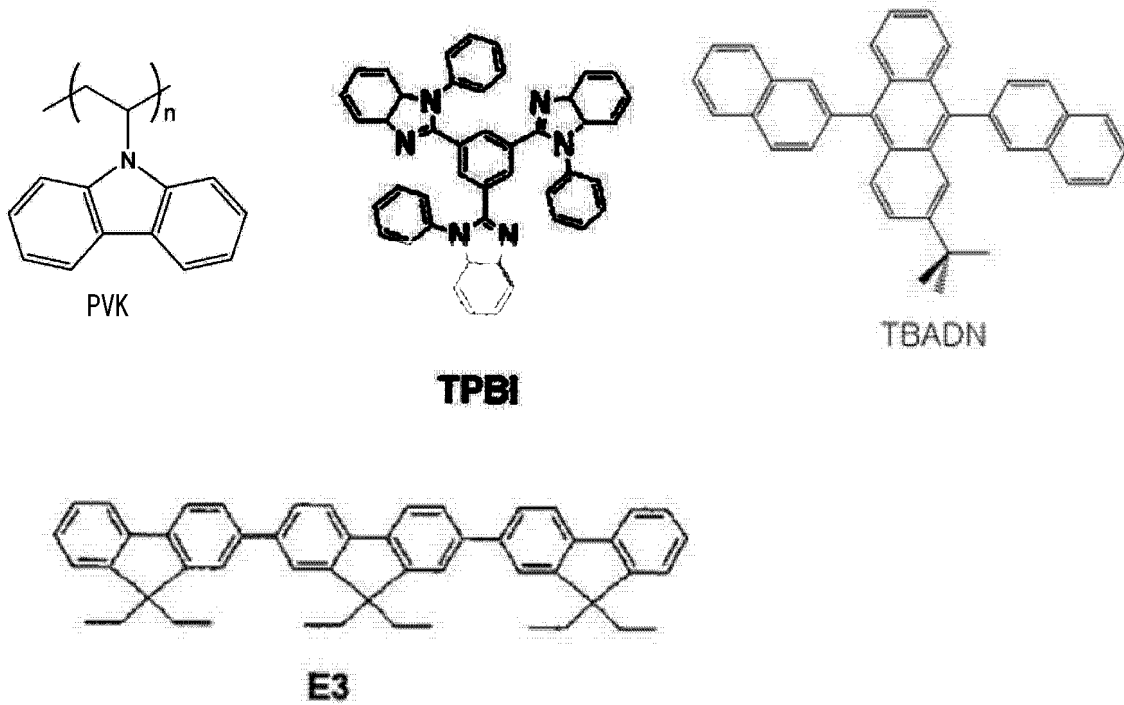
30

40

50



## 【化18】



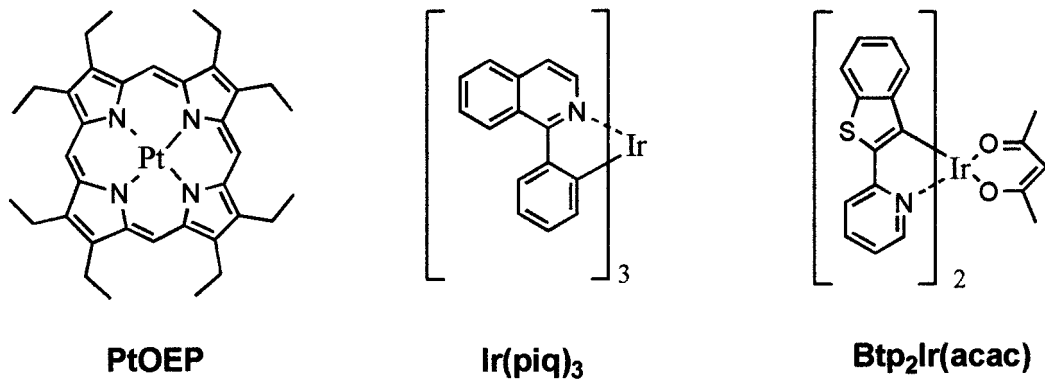
10

20

## 【0051】

一方、公知の赤色ドーパントとして、PtOEP、Ir(piq)<sub>3</sub>、Btp<sub>2</sub>Ir(acac)、4-(ジシアノメチレン)-2-t-ブチル-6-(1,1,7,7-テトラメチルジュロリジル-9-エニル)-4H-ピラン(DCJT B)などを利用することができるが、これらに限定されるものではない。

## 【化19】



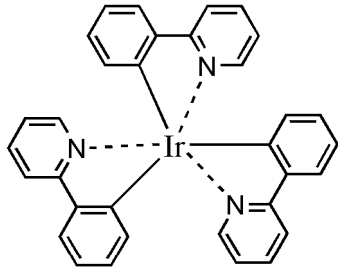
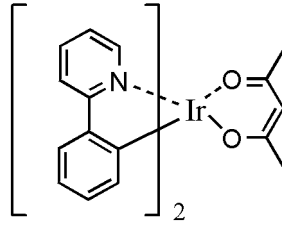
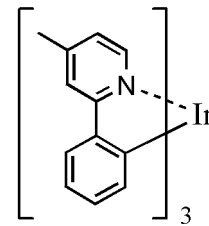
30

40

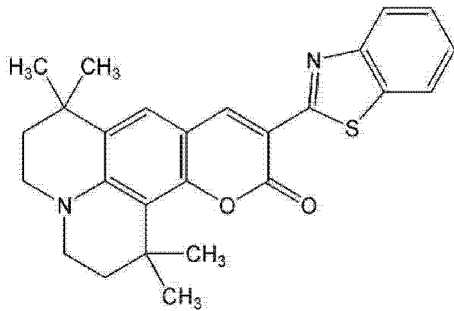
## 【0052】

また、公知の緑色ドーパントとして、Ir(ppy)<sub>3</sub> (ppy = フェニルピリジン)、Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)、Ir(mppy)<sub>3</sub>、10-(2-ベンゾチアゾリル)-2,3,6,7-テトラヒドロ-1,1,7,7-テトラメチル-1H,5H,11H-(1)ベンゾピロピラノ(6,7-8-i,j)キノリジン-11-オン(C545T)などを利用することができるが、これらに限定されるものではない。

【化 2 0】

**Ir(ppy)<sub>3</sub>****Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)****Ir(mpyp)<sub>3</sub>**

10

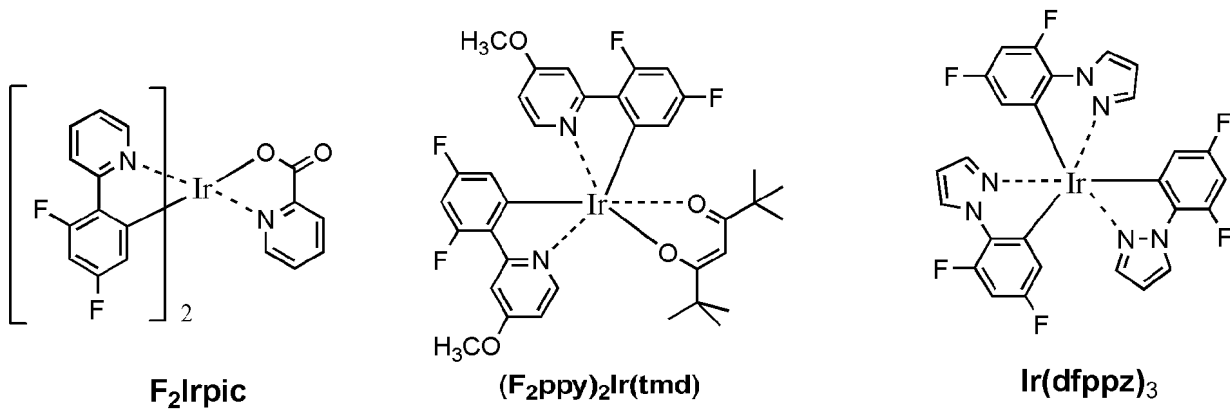
**C 5 4 5 T**

20

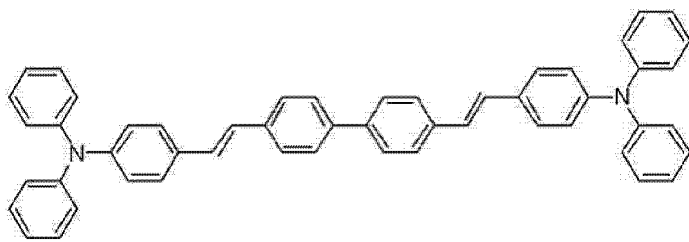
【 0 0 5 3】

一方、青色ドーパントとして、公知の青色ドーパントである  $F_2Irpic$ 、 $(F_2ppy)_2Ir(tmd)$ 、 $Ir(dfppz)_3$ 、*ter*-フルオレン、4,4'-ビス(4-ジフェニルアミノスチリル)ビフェニル(DPAVBi)、2,5,8,11-テトラ-*t*-ブチルペリレン(TBP)などを利用することができるが、これらに限定されるものではない。

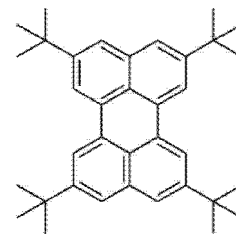
## 【化 2 1】



10



DPAVBi



TBP

20

## 【0054】

前記ドーパントの含有量は、発光層の形成材料100重量部（すなわち、ホストとドーパントとの総重量は100重量部である）を基準として、0.1ないし20重量部、特に0.5～12重量部であることが望ましい。ドーパントの含有量が前記範囲を満足するならば、濃度消光現象が実質的に防止される。

## 【0055】

前記発光層の厚みは、約100ないし1,000、望ましくは200ないし600である。前記発光層の厚みが前記範囲を満足する場合、実質的な駆動電圧の上昇なしに、優秀な発光特性を得ることができる。

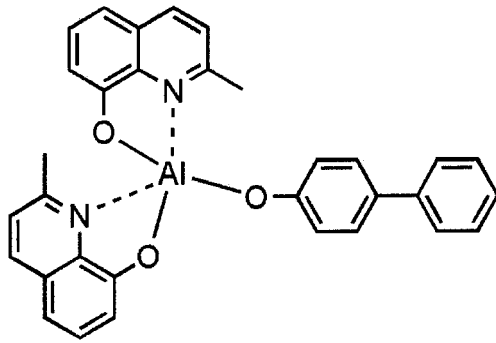
30

## 【0056】

発光層がリン光ドーパントを含む場合、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、正孔阻止層（HBL）を発光層の上部に形成することができる（図1には図示せず）。このとき、正孔阻止層の物質としては、特別に制限されるものではなく、公知の正孔阻止層物質のうちから任意に選択して利用することができる。例えば、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（BCP）のようなフェナントロリン誘導体、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）-（p-フェニルフェノラト）-アルミニウム（BALq）などを利用することができる。

40

## 【化 2 2】



BA1q

10

## 【0057】

前記正孔阻止層の厚みは、約50 ないし1,000、望ましくは100 ないし300 である。前記正孔阻止層の厚みが前記範囲である場合、正孔阻止層は、実質的な駆動電圧の上昇なしに、優秀な正孔阻止特性を有することができる。

## 【0058】

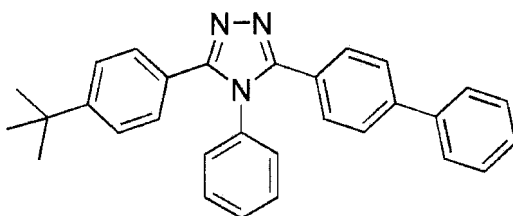
次に、電子輸送層（ETL）を真空蒸着法、またはスピコーティング法、キャスト法などの多様な方法を利用して形成する。真空蒸着法及びスピコーティング法によって電子輸送層を形成する場合、その条件は、使用する化合物によって異なるが、一般的に、正孔注入層の形成とほぼ同じ条件範囲内から選択される。

20

## 【0059】

前記電子輸送層物質は、前述のような本発明の一具現例によるヘテロ環化合物であってもよい。または、公知の電子輸送層形成材料のうちから、任意に選択されてもよい。例えば、その例としては、キノリン誘導体、特にトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）、1,2,4-トリアゾール誘導体（TAZ）、Ba1qのような公知の材料を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

## 【化 2 3】



TAZ

30

## 【0060】

前記電子輸送層の厚みは、約100 ないし1,000、望ましくは100 ないし500 である。前記電子輸送層の厚みが前述のような範囲を満足する場合、実質的な駆動電圧の上昇なしに、優秀な電子輸送特性を得ることができる。

## 【0061】

また、電子輸送層の上部に、カソードから電子の注入を容易にする機能を有する物質である電子注入層（EIL）が積層されてもよい。

電子注入層としては、前述のような本発明の一具現例によるヘテロ環化合物、またはLiF、NaCl、CsF、Li<sub>2</sub>O、BaOのような電子注入層形成材料として公知の任意の物質を利用することができる。前記電子注入層の蒸着条件及びコーティング条件は、

40

50

使用する化合物によって異なるが、一般的に、正孔注入層の形成とほぼ同じ条件範囲内から選択される。

【0062】

前記電子注入層の厚みは、約1ないし100、望ましくは5ないし90である。前記電子注入層の厚みが前述のような範囲を満足する場合、実質的な駆動電圧の上昇なしに、優秀な電子注入特性を得ることができる。

【0063】

最後に、電子注入層の上部に、真空蒸着法やスパッタリング法などの方法を利用し、第2電極を形成する。前記第2電極は、カソードまたはアノードとして使われうる。前記第2電極形成用物質としては、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)などを挙げることができる。また、前面発光素子を得るために、ITO、IZOを使用した透明カソードを使用することもできる。

10

【0064】

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、受動マトリクス有機発光表示装置及び能動マトリクス有機発光表示装置に備わる。特に、能動マトリクス有機発光表示装置に備わる場合、基板側に備わった第1電極は、画素電極であり、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連結される。また、前記有機発光素子は、両面に画面を表示することができる平板表示装置に備わりうる。

20

【0065】

また、本発明の一具現例による有機発光素子の第1層は、本発明の一具現例によるヘテロ環化合物を使用し、蒸着方法で形成されたり、または溶液で製造された本発明の一具現例によるヘテロ環化合物をコーティングする湿式方法でも形成する。

【0066】

[実施例]

以下、本発明について、化合物3、8、18、37、53及び65の望ましい合成例及び実施例を具体的に例示するが、本発明が下記の実施例に限定されるということの意味するものではない。

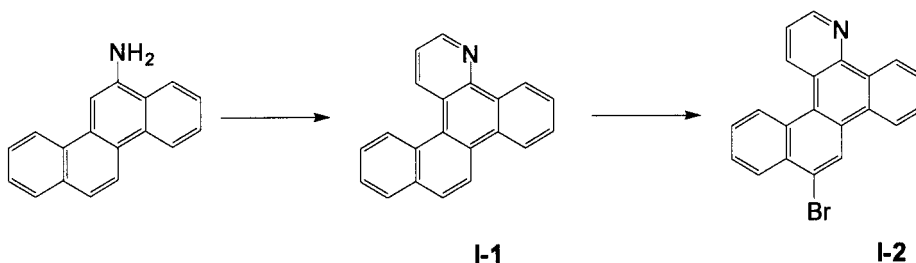
30

【0067】

合成例1．化合物3の合成

下記工程により中間体I-1及びI-2を合成した。

【化24】



40

中間体I-1の合成

6-アミノクリセン2.43g(10mmol)と、1,3-プロパンジオール760mg(10mmol)とを、メシチレン(mesitylene)10mlに溶かした。前記溶液に、 $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.240g(0.4mmol)、2,2'-ビス-ジフェニルホスフィノ-1,1'-ピナフチル(BINAP)36mg(0.6mmol)及び $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.064g(0.6mmol)を加え、170で15時間攪拌した。濾液を濃縮し、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 2.56g(収率92%)を得た。生成された化合物は、LC/MS(liquid chromatog

50

raphy-mass spectroscopy) で確認した。

$C_{21}H_{13}N$  計算値: 279.1; 実測値 [M+1] 280.1

【0068】

#### 中間体 I - 2 の合成

中間体 I - 1 4.19 g (15.0 mmol) をジクロロメタン 100 ml に溶かした後、0 でブロム ( $Br_2$ ) 1.75 ml (15.0 mmol) を徐々に滴加する。反応液を常温で 12 時間攪拌した。反応液に水 60 ml と、チオ硫酸ナトリウム 20% 水溶液 30 ml とを加え、ジクロロメタン 80 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、溶媒を蒸発させて得られた残留物を、シリカゲル・カラムクロマトグラフィで分離精製し、ジクロロメタン/ヘキサン溶液で再結晶させ、中間体 I - 2 3 g (収率 56%) を得た。生成された化合物は、LC - MS を介して確認した。

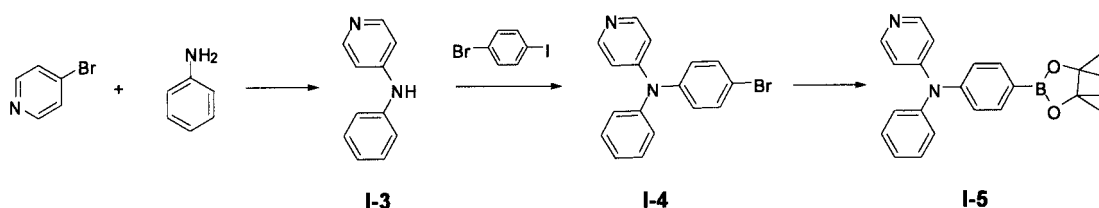
10

$C_{21}H_{12}BrN$  計算値: 357.0; 実測値 [M+1] 358.0

【0069】

別途、下記工程により、中間体 I - 3 ~ I - 5 を合成した。

【化 25】



20

#### 中間体 I - 3 の合成

4 - ブロモピリジン 3.16 g (20.0 mmol)、アニリン 2.79 g (30.0 mmol)、 $Pd_2(dba)_3$  0.37 g (0.4 mmol)、 $PtBu_3$  0.08 g (0.4 mmol) 及び  $KOtBu$  2.88 g (30.0 mmol) をトルエン 60 ml に溶かした後、85 で 4 時間攪拌した。反応液を常温に冷やした後、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、溶媒を蒸発させて得られた残留物を、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 1.49 g (収率 88%) を得た。生成された化合物は、LC - MS を介して確認した。

30

$C_{11}H_{10}N$  計算値: 170.1; 実測値 [M+1] 171.1

【0070】

#### 中間体 I - 4 の合成

中間体 I - 3 2.55 g (15.0 mmol)、4 - ブロモヨードベンゼン 2.83 g (10.0 mmol)、 $Pd_2(dba)_3$  0.18 g (0.2 mmol)、 $PtBu_3$  0.04 g (0.4 mmol) 及び  $KOtBu$  1.44 g (15.0 mmol) をトルエン 40 ml に溶かした後、85 で 4 時間攪拌した。反応液を常温に冷やした後、水 30 ml とジエチルエーテル 30 ml とで 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、溶媒を蒸発させて得られた残留物を、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 2.04 g (収率 63%) を得た。生成された化合物は、LC - MS を介して確認した。

40

$C_{17}H_{13}BrN_2$  計算値: 324.0; 実測値 [M+1] 325.0

【0071】

#### 中間体 I - 5 の合成

中間体 I - 4 3.25 g (10.0 mmol)、ビス(ピナコラト)ジボロン 2.54 g (10.0 mmol)、 $PdCl_2(dppf)_2$  0.36 g (0.5 mmol) 及び  $KOAc$  2.94 g (30.0 mmol) をジメチルスルホキシド (DMSO) 40 ml に溶かした後、80 で 6 時間攪拌した。反応液を常温に冷やした後、水 50 ml

50

とジエチルエーテル50 mLとで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、溶媒を蒸発させて得られた残留物を、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 2.97 g (収率80%)を得た。生成された化合物は、LC - MSを介して確認した。

$C_{23}H_{25}BN_2O_2$  計算値: 372.2; 実測値 [M + 1] 373.2

【0072】

#### 化合物3の合成

中間体 I - 2 1.79 g (5.0 mmol)、中間体 I - 5 1.86 g (5.0 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.29 g (0.25 mmol) 及び K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2.07 g (15.0 mmol) をテトラヒドロフラン (THF) / H<sub>2</sub>O (2 / 1) 混合溶液30 mL に溶かした後、70 °C で5時間攪拌した。反応液を常温に冷やした後、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、溶媒を蒸発させて得られた残留物を、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3 1.49 g (収率69%)を得た。生成された化合物は、HR - MS 及び NMR (nuclear magnetic resonance) を介して確認した。

$C_{32}H_{20}N_2$  計算値: 432.1626; 実測値 [M + 1] 437.1626

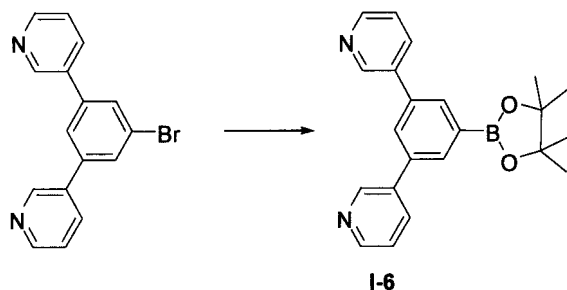
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) (ppm) 9.59 - 9.54 (m, 1 H)、9.02 (s, 1 H)、8.90 - 8.89 (d, 1 H)、8.83 (d, 1 H)、8.75 - 8.74 (d, 2 H)、8.69 - 8.67 (m, 1 H)、8.25 - 8.23 (d, 1 H)、8.10 (d, 1 H)、7.88 - 7.86 (d, 1 H)、7.84 - 7.81 (m, 2 H)、7.71 - 7.67 (m, 2 H)、7.60 - 7.58 (m, 1 H)、7.55 - 7.53 (d, 2 H)、7.42 - 7.40 (dd, 1 H)、7.36 - 7.32 (t, 1 H)、7.19 - 7.15 (t, 1 H)

【0073】

#### 合成例2. 化合物8の合成

下記工程により中間体 I - 6 を合成した。

【化26】



#### 中間体 I - 6 の合成

中間体 I - 5 の合成と同じ方法で、3,3' - (5 - プロモ - 1,3 - フェニレン) ジピリジンを使用し、中間体 I - 6 2.86 g (収率80%)を得た。生成された化合物は、LC - MSを介して確認した。

$C_{22}H_{23}BN_2O_2$  計算値: 358.2; 実測値 [M + 1] 359.2

【0074】

#### 化合物8の合成

化合物3の合成と同じ方法で、中間体 I - 2 と中間体 I - 6 とを使用し、化合物8を合成した。生成された化合物は、HR - MS 及び NMR を介して確認した。

$C_{37}H_{23}N_3$  計算値: 509.1892; 実測値 [M + 1] 510.1892

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) (ppm) 9.59 - 9.54 (m, 1 H)、8.95 (m, 3 H)、8.90 - 8.89 (d, 1 H)、8.83 - 8.80 (d, 1 H)、8.72 - 8.66 (m, 3 H)、8.40 - 8.38 (d, 1 H)、8.

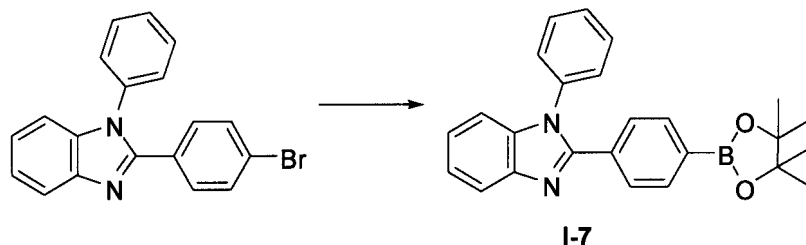
10 - 8 . 08 ( m , 3 H )、8 . 04 ( s , 2 H )、7 . 90 - 7 . 89 ( d , 1 H )、7 . 84 - 7 . 80 ( m , 2 H )、7 . 71 - 7 . 67 ( t , 1 H )、7 . 50 - 7 . 46 ( d d , 2 H )、7 . 42 - 7 . 39 ( d d , 1 H )、7 . 25 - 7 . 21 ( t , 1 H ) ) )

【 0075 】

合成例 3 . 化合物 18 の合成

下記工程により中間体 I - 7 を合成した。

【 化 27 】



10

中間体 I - 7 の合成

中間体 I - 5 の合成と同じ方法で、2 - ( 4 - ブロモフェニル ) - 1 - フェニル - ベンゾイミダゾールを使用し、中間体 I - 7 3 . 09 g ( 収率 78 % ) を得た。生成された化合物は、LC - MS を介して確認した。

20

$C_{25}H_{25}BN_2O_2$  計算値 : 396 . 3 ; 実測値 [ M + 1 ] 397 . 3

【 0076 】

化合物 18 の合成

化合物 3 の合成と同じ方法で、中間体 I - 2 と中間体 I - 7 とを使用し、化合物 18 1 . 93 g ( 収率 71 % ) を得た。生成された化合物は、HR - MS 及び NMR を介して確認した。

$C_{40}H_{25}N_3$  計算値 : 547 . 6466 ; 実測値 [ M + 1 ] 548 . 6466

$^1H$  NMR (  $CDCl_3$ 、400 MHz ) ( ppm ) 9 . 59 - 9 . 54 ( m , 1 H )、9 . 09 ( s , 1 H )、8 . 90 - 8 . 89 ( d , 1 H )、8 . 83 - 8 . 82 ( m , 2 H )、8 . 71 - 8 . 67 ( m , 1 H )、8 . 20 - 8 . 17 ( d , 2 H )、7 . 85 - 7 . 82 ( m , 5 H )、7 . 80 - 7 . 78 ( d , 1 H )、7 . 71 - 7 . 66 ( d d , 2 H )、7 . 57 - 7 . 52 ( m , 2 H )、7 . 44 - 7 . 37 ( m , 4 H )、7 . 30 ( t , 1 H )、7 . 24 - 7 . 21 ( t , 1 H )、7 . 16 - 7 . 13 ( t , 1 H ) ) )

30

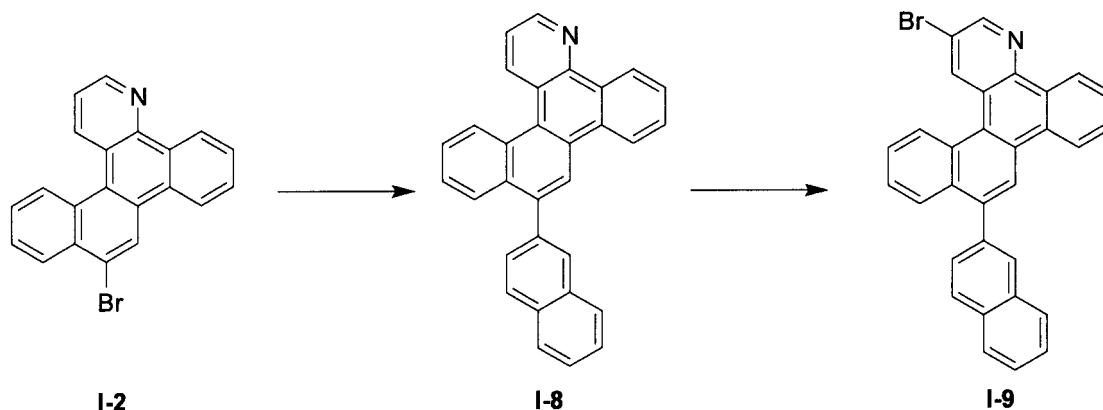
【 0077 】

合成例 4 . 化合物 37 の合成

下記工程により中間体 I - 8 及び I - 9 を合成した。



## 【化28】



10

中間体 I - 8 の合成

中間体 I - 2 1.79 g (5.0 mmol)、2 - ナフタレンボロン酸 0.85 g (5.0 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.29 g (0.25 mmol) 及び K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2.07 g (15.0 mmol) を、THF/H<sub>2</sub>O (2/1) 混合溶液 30 ml に溶かした後、70 °C で 5 時間撹拌した。反応液を常温に冷やした後、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、溶媒を蒸発させて得られた残留物を、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 - 8 1.78 g (収率 88%) を得た。生成された化合物は、LC - MS を介して確認した。

20

C<sub>31</sub>H<sub>19</sub>N 計算値：405.2；実測値 [M + 1] 406.2

## 【0078】

中間体 I - 9 の合成

中間体 I - 8 6.08 g (15.0 mmol) をジクロロメタン 100 ml に溶かした後、0 °C でブロム (Br<sub>2</sub>) 1.75 ml (15.0 mmol) を徐々に滴加する。反応液を常温で 12 時間撹拌した。反応液に、水 60 ml とチオ硫酸ナトリウム 20% 水溶液 30 ml とを加え、ジクロロメタン 80 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、溶媒を蒸発させて得られた残留物を、シリカゲル・カラムクロマトグラフィで分離精製し、ジクロロメタン/ヘキサン溶液で再結晶させ、中間体 I - 9 3.77 g (収率 52%) を得た。生成された化合物は、LC - MS を介して確認した。

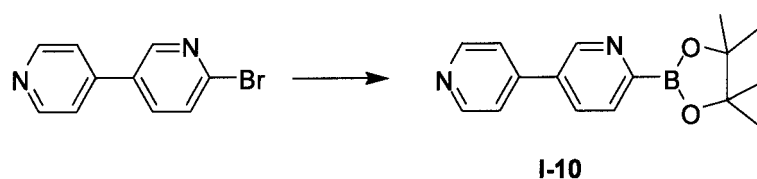
30

C<sub>31</sub>H<sub>18</sub>BrN 計算値：483.1；実測値 [M + 1] 484.1

## 【0079】

別途、下記工程により中間体 I - 10 を合成した。

## 【化29】



40

中間体 I - 10 の合成

中間体 I - 5 の合成と同じ方法で、6 - プロモ - 3 , 4 ' - ビピリジンを使用し、中間体 I - 10 2.28 g (収率 81%) を得た。生成された化合物は、LC - MS を介して確認した。

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 計算値：282.2；実測値 [M + 1] 283.2

## 【0080】

50



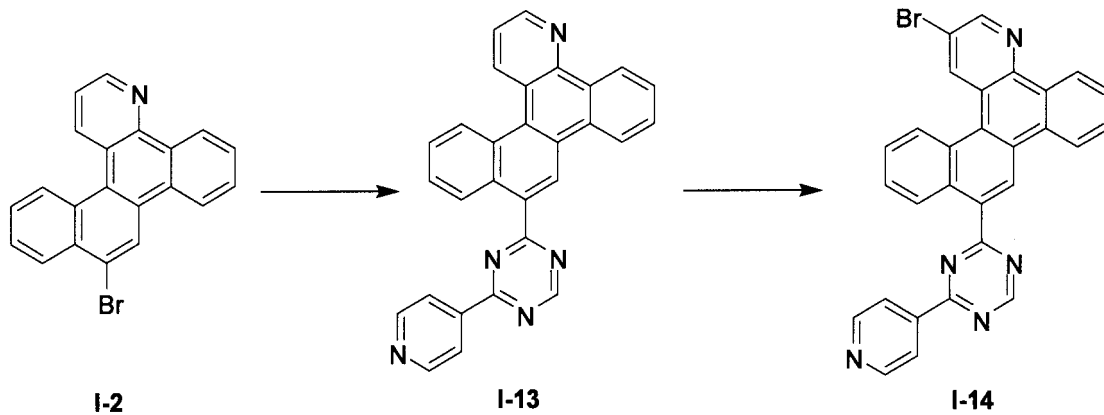
. 23 - 8 . 21 ( d , 2 H )、 8 . 16 - 8 . 14 ( m , 2 H )、 8 . 10 - 8 . 02 ( m , 4 H )、 7 . 96 - 7 . 94 ( d , 2 H )、 7 . 85 - 7 . 78 ( m , 4 H )、 7 . 73 - 7 . 69 ( t , 1 H )、 7 . 66 - 7 . 64 ( d , 1 H )、 7 . 57 - 7 . 52 ( m , 2 H )、 7 . 44 - 7 . 35 ( m , 4 H )、 7 . 32 - 7 . 28 ( t , 1 H )、 7 . 25 - 7 . 21 ( t , 2 H )

【 0 0 8 4 】

合成例 6 . 化合物 6 5 の合成

下記工程で、中間体 I - 1 3 及び I - 1 4 を合成した。

【化 3 1】



10

20

中間体 I - 1 3 の合成

中間体 I - 8 と同じ方法で、2 - ナフタレンボロン酸の代わりに、2 - (ピリジン - 4 - イル) - 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 1, 3, 5 - テトラジンを使用し、中間体 I - 1 3 1 . 5 4 g (収率 7 1 %) を得た。生成された化合物は、LC - MS を介して確認した。

$C_{29}H_{17}N_5$  計算値 : 435 . 1 ; 実測値 [ M + 1 ] 436 . 1

【 0 0 8 5 】

中間体 I - 1 4 の合成

中間体 I - 9 と同じ方法で、中間体 I - 1 3 を使用し、中間体 I - 1 4 4 . 7 8 g (収率 6 2 %) を得た。生成された化合物は、LC - MS を介して確認した。

$C_{29}H_{16}BrN_5$  計算値 : 513 . 1 ; 実測値 [ M + 1 ] 514 . 1

【 0 0 8 6 】

化合物 6 5 の合成

化合物 3 の合成と同じ方法で、中間体 I - 1 4 と 2 - ナフタレンボロン酸とを使用し、化合物 6 5 2 . 1 6 g (収率 7 7 %) を得た。生成された化合物は、HR - MS 及び NMT を介して確認した。

$C_{39}H_{23}N_5$  計算値 : 561 . 1953 ; 実測値 [ M + 1 ] 562 . 1953

$^1H$  NMR (  $CDCl_3$ 、400 MHz ) ( ppm ) 9 . 78 - 9 . 74 ( m , 1 H )、 9 . 68 ( s , 1 H )、 9 . 49 ( s , 1 H )、 9 . 13 ( s , 1 H )、 9 . 05 - 9 . 04 ( m , 2 H )、 8 . 91 - 8 . 88 ( m , 1 H )、 8 . 83 - 8 . 81 ( m , 2 H )、 8 . 70 - 8 . 68 ( d , 1 H )、 8 . 35 - 8 . 34 ( m , 2 H )、 8 . 13 ( s , 1 H )、 8 . 01 - 7 . 97 ( t , 2 H )、 7 . 90 - 7 . 80 ( m , 5 H )、 7 . 64 - 7 . 58 ( dd , 2 H )、 7 . 53 - 7 . 49 ( m , 1 H )

40

【実施例 1】

【 0 0 8 7 】

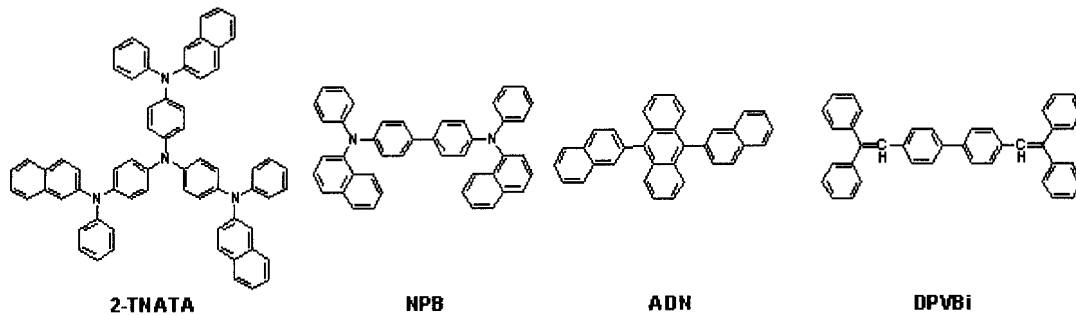
アノードは、コーニング ( Corning ) 1 5 /  $cm^2$  ( 1 , 2 0 0 ) ITO ガラス基板を、50 mm x 50 mm x 0 . 7 mm サイズに切り、イソプロピルアルコールと純水とを利用し、それぞれ 5 分間超音波洗浄した後、30 分間紫外線を照射し、オゾンに露出さ

50

せて洗浄し、真空蒸着装置にこのガラス基板を設けた。

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'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル(2-TNATA)を真空蒸着し、600 厚に形成した後、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(NPB)を300 厚に真空蒸着して正孔輸送層を形成した。

【化32】



10

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(ADN)を使用し、青色蛍光ドーパントとして、公知の化合物である 1, 4-ビス-(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)を、重量比 98 : 2 で同時蒸着し、300 厚に発光層を形成した。

20

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 3 を 300 厚に蒸着した後、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 厚に蒸着し、Al を 3, 000 (カソード電極) 厚に真空蒸着し、LiF / Al 電極を形成することによって、有機発光素子を製造した。

前記素子は、電流密度  $50 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で駆動電圧 6.20 V、発光輝度  $2, 187 \text{ cd} / \text{m}^2$  の高輝度を示し、発光効率は、 $4.37 \text{ cd} / \text{A}$ 、半減寿命は、 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で 215 時間であった。

【実施例 2】

【0088】

電子輸送層の形成時、前記化合物 3 の代わりに、化合物 8 を利用したことを除いては、実施例 1 と同一に行い、有機発光素子を製作した。

30

前記素子は、電流密度  $50 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で駆動電圧 6.38 V、発光輝度  $2, 295 \text{ cd} / \text{m}^2$  の高輝度を示し、発光効率は  $4.53 \text{ cd} / \text{A}$ 、半減寿命は、 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で 226 時間であった。

【実施例 3】

【0089】

電子輸送層の形成時、前記化合物 3 の代わりに、化合物 18 を利用したことを除いては、実施例 1 と同一に行い、有機発光素子を製作した。

前記素子は、電流密度  $50 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で駆動電圧 6.46 V、発光輝度  $2, 005 \text{ cd} / \text{m}^2$  の高輝度を示し、発光効率は  $4.67 \text{ cd} / \text{A}$ 、半減寿命は、 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で 235 時間であった。

40

【実施例 4】

【0090】

電子輸送層の形成時、前記化合物 3 の代わりに、化合物 37 を利用したことを除いては、実施例 1 と同一に行い、有機発光素子を製作した。

前記素子は、電流密度  $50 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で駆動電圧 6.24 V、発光輝度  $2, 443 \text{ cd} / \text{m}^2$  の高輝度を示し、発光効率は  $4.86 \text{ cd} / \text{A}$ 、半減寿命は、 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で 221 時間であった。

【実施例 5】

50

## 【0091】

電子輸送層の形成時、前記化合物3の代わりに、化合物53を利用したことを除いては、実施例1と同一に行い、有機発光素子を製作した。

前記素子は、電流密度  $50 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で駆動電圧  $6.18 \text{ V}$ 、発光輝度  $2,758 \text{ cd} / \text{m}^2$  の高輝度を示し、発光効率は  $5.51 \text{ cd} / \text{A}$ 、半減寿命は、 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で  $275$  時間であった。

## 【実施例6】

## 【0092】

電子輸送層の形成時、前記化合物3の代わりに、化合物65を利用したことを除いては、実施例1と同一に行い、有機発光素子を製作した。

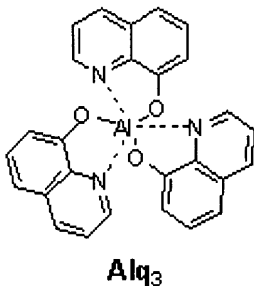
前記素子は、電流密度  $50 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で駆動電圧  $6.45 \text{ V}$ 、発光輝度  $2,682 \text{ cd} / \text{m}^2$  の高輝度を示し、発光効率は  $5.36 \text{ cd} / \text{A}$ 、半減寿命は、 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で  $242$  時間であった。

## 【0093】

< 比較例1 >

電子輸送層の形成時、前記化合物3の代わりに、公知の物質である Alq3 を利用したことを除いては、実施例1と同一に行い、有機発光素子を製作した。

## 【化33】



前記素子は、電流密度  $50 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で駆動電圧  $7.85 \text{ V}$ 、発光輝度  $1,560 \text{ cd} / \text{m}^2$  の高輝度を示し、発光効率は  $3.12 \text{ cd} / \text{A}$ 、半減寿命は、 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で  $113$  時間であった。

## 【0094】

本発明の一具現例による化合物を、電子輸送層の材料として有機発光装置に使用した結果、いずれも公知の物質である Alq3 と比較し、駆動電圧が  $1 \text{ V}$  以上低くなり、効率が向上した優秀な I - V - L 特性を示し、輝度及び寿命改善効果にすぐれている。

各実施例の素子特性及び寿命結果を要約し、以下の表1に示した。

10

20

30

【表 1】

	電子輸送層 の材料	駆動電圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	効率 (cd/A)	発光色	半減寿命 (hr@ 100 mA/cm <sup>2</sup> )
実施例 1	化合物 3	6.20	50	2,008	4.01	青色	207hr
実施例 2	化合物 8	6.38	50	2,295	4.53	青色	226hr
実施例 3	化合物 18	6.46	50	2,005	4.67	青色	235hr
実施例 4	化合物 37	6.24	50	2,443	4.89	青色	221hr
実施例 5	化合物 53	6.18	50	2,758	5.51	青色	275hr
実施例 6	化合物 65	6.45	50	2,682	5.36	青色	242hr
比較例 1	Alq <sub>3</sub>	7.85	50	1,560	3.12	青色	113hr

10

20

## 【0095】

本発明について、前記合成例及び実施例を参考にして説明したが、それらは例示的なものに過ぎず、本発明に属する技術分野の当業者であるならば、それらから多様な変形及び均等な他の実施例が可能であるという点を理解することができるであろう。よって、本発明の真の技術的保護範囲は、特許請求の範囲の技術的思想によって決まるものである。

## 【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	テーマコード(参考)
	C 0 9 K 11/06 6 9 0	
	C 0 7 D 401/12	
	C 0 7 D 401/14	
(74)代理人	100095500	
	弁理士 伊藤 正和	
(72)発明者	林 珍 娯	
	大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山 2 4	三星モバイルディスプレイ株式會社内
(72)発明者	黄 哲 煥	
	大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山 2 4	三星モバイルディスプレイ株式會社内
(72)発明者	金 榮 國	
	大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山 2 4	三星モバイルディスプレイ株式會社内
(72)発明者	鄭 惠 珍	
	大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山 2 4	三星モバイル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農書洞山 2 4	三星モバイルディスプレイ株式會社内
(72)発明者	イ ボ - ラ	
	大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山 2 4	三星モバイルディスプレイ株式會社内
(72)発明者	李 鍾 赫	
	大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山 2 4	三星モバイルディスプレイ株式會社内
F ターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC02 CC04 CC12 CC21 DD53 DD59 DD64 DD66	
	DD67 DD68 DD69 DD70 DD72 DD73 DD75 DD76 DD78 DD80	
	DD87 EE03 GG06	
	4C063 AA01 AA03 BB01 BB06 BB09 CC17 CC26 CC43 DD12 DD17	
	EE05	