

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5773585号
(P5773585)

(45) 発行日 平成27年9月2日(2015.9.2)

(24) 登録日 平成27年7月10日(2015.7.10)

(51) Int. Cl. F I
C07C 255/54 (2006.01) C O 7 C 255/54 C S P
C09K 11/06 (2006.01) C O 9 K 11/06 6 1 0
H01L 51/50 (2006.01) H O 5 B 33/14 B

請求項の数 15 外国語出願 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2010-146534 (P2010-146534)	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成22年6月28日 (2010.6.28)		日東電工株式会社
(65) 公開番号	特開2011-16798 (P2011-16798A)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(43) 公開日	平成23年1月27日 (2011.1.27)	(74) 代理人	110000729
審査請求日	平成25年6月27日 (2013.6.27)		特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	61/221,456	(72) 発明者	ジャン、シジュン
(32) 優先日	平成21年6月29日 (2009.6.29)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92
(33) 優先権主張国	米国 (US)		129、サン ディエゴ、7411 ビア
前置審査		(72) 発明者	カヤス、ジェンセン
			アメリカ合衆国 カリフォルニア州 91
			902、ボニータ、3807 コーラル
			キャンヨン ロード

最終頁に続く

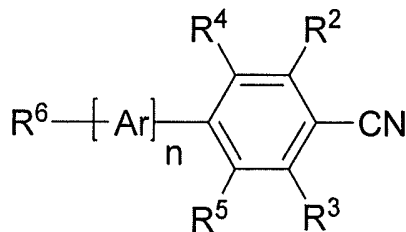
(54) 【発明の名称】 発光性トリアリール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式：

【化1】



(式中、R² および R³ は、独立して、F、Cl、または C₁ - 1₂ パーフフルオロアルキルであり；

R⁴ および R⁵ は、独立して、H、F、Cl、または C₁ - 1₀ アルキルであり；

各 Ar は、独立して、C₁ - 3 アルキル、F および Cl から独立して選択される 0 個、1 個または 2 個の置換基を有する 1, 4 - フェニレンであり；

n は、1、2 または 3 であり、

R⁶ は、R⁷ - O - Ph - O であり；

Ph は、任意選択で置換されている p - インターフェニレンであり、

R^7 は、 C_{1-4} アルキルである)
で表わされる化合物。

【請求項 2】

R^2 および R^3 が、独立して F または Cl である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

R^2 および R^3 が F である、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

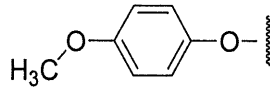
n が 2 である、請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 5】

R^6 が

10

【化 2】



である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 6】

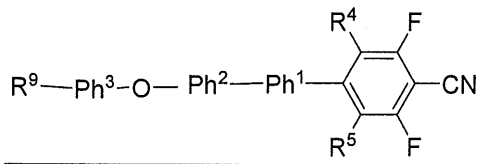
少なくとも 1 つの A_r が非置換である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 7】

さらに、式：

20

【化 3】



(式中、 Ph^1 、 Ph^2 、および Ph^3 は、独立して、 C_{1-3} アルキル、F および Cl から独立して選択される 0 個、1 個または 2 個の置換基を有する p-インターフェニレンであり、

30

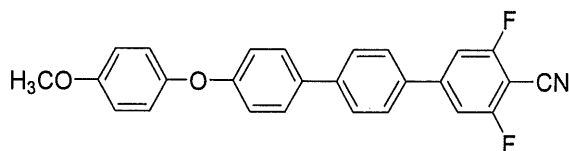
R^9 は、 $O-R^7$ である)

で表わされる、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 8】

さらに、式：

【化 4】



40

で表わされる、請求項 7 に記載の化合物。

【請求項 9】

アノード層；

カソード層；および

アノード層とカソード層との間に配置され、請求項 1 に記載の化合物を含む発光層を含む発光素子。

【請求項 10】

R^2 および R^3 が、独立して F または Cl である、請求項 9 に記載の素子。

【請求項 11】

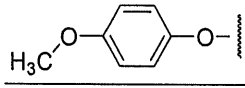
50

n が 2 である、請求項 9 に記載の素子。

【請求項 1 2】

R⁶ が

【化 5】



である、請求項 9 に記載の素子。

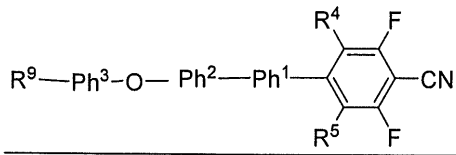
【請求項 1 3】

少なくとも 1 つの Ar が非置換である、請求項 9 に記載の素子。

【請求項 1 4】

さらに、式：

【化 6】



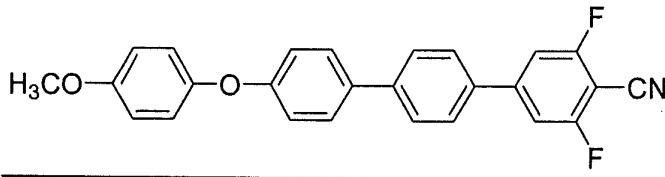
(式中、Ph¹、Ph²、および Ph³ は、独立して、C₁~₃アルキル、F および Cl から独立して選択される 0 個、1 個または 2 個の置換基を有する p-インターフェニレンであり、

R⁹ は、O-R⁷ である)

で表わされる、請求項 9 に記載の素子。

【請求項 1 5】

【化 7】



である、請求項 9 に記載の素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2009年6月29日に提出された米国特許仮出願第61/221,456号(これは、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる)の利益を主張する。

【0002】

(技術分野)

本発明は、発光化合物または組成物および発光化合物または組成物を含む発光素子に関する。

【背景技術】

【0003】

有機発光素子(OLED)は、フラットパネルディスプレイ用に広く開発されており、固体照明(SSL)用途に急速に移行している。有機発光ダイオード(OLED)は、カ

10

20

30

40

50

ソード、発光層およびアノードを含み、典型的には、正孔輸送層および電子輸送層をさらに含む。OLED素子から放出される光は、有機（発光）層内部の正電荷（正孔）と負電荷（電子）との再結合の結果である。正孔および電子が単一分子内または分子の小クラスター内で結合すると、励起状態の分子または励起状態で互いに結合している有機分子群である励起子が生成される。励起子が所要エネルギーを放出して安定状態に戻ると、光子が生成される。励起子を形成し、光子を放出する有機化合物または化合物群は、放射プロセスの性質に応じて、エレクトロフルオロセント材料またはエレクトロホスホロセント材料と称される。したがって、OLED発光性化合物は、一次放射線を吸収し、所望の波長の放射線を放出する能力により選択され得る。例えば、青色発光体については、440nm～490nmの主な発光帯内での発光が望ましい。

10

【0004】

一部のSSL用途では、1500lmより大きい輝度、70より大きい演色評価数（CRI）および1000lm/wで10000時間より長い動作時間を得るために、白色OLED素子が必要とされる。OLEDから白色光を生成させるための多くのアプローチが存在しているが、一般的な2つのアプローチは：赤色光と青色光と緑色光とを、3つの発光体の側方パターン化または垂直積層のいずれかを用いて直接組み合わせること；および黄燐と組み合わせた、青色光の部分的な下方変換である。これらの一般的なアプローチはともに、高度に効率的で化学的および光安定性の青色色素が使用される場合はより有効であり得る。しかしながら、青色発光体は、他の色を放出する色素よりも安定性が低い場合がある。さらに、相当な効率を維持しながら約0.2未満のCIE_y値を示す青色発光素子は非常に少ない。したがって、消費電力を効果的に低減させ、種々の色の発光をもたらすために、良好な安定性および高いルミネセンス効率を有する濃青色発光体の開発が望まれている。

20

【0005】

ある種のトリフェニル化合物は、電気光学的な光屈折性液晶用途の有機光屈折性ポリマー複合材料の添加剤として使用されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、これらの化合物はいずれも、青色発光蛍光化合物であるとは報告されていなかった。したがって、消費電力を効果的に低減させ、種々の色の発光をもたらすために、良好な安定性および高いルミネセンス効率を有する濃青色発光体の開発が望まれている。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0006】****【特許文献1】特開平07-138568号公報****【発明の概要】****【課題を解決するための手段】****【0007】**

一部の実施形態において、濃青色発光体として有用な化合物を提供する。一部の実施形態において、一連の2個、3個または4個が直接結合されたアリール環、例えば3個または4個が直接結合された、任意選択で置換されているフェニル環またはインターフェニル環を含み、該アリール環のうち2個は、少なくとも1つの電子供与性置換基を含む第1の末端アリール環、および少なくとも1つの電子求引性置換基を含む第2の末端アリール環であり、第1の末端アリール環および第2の末端アリール環が、残りの任意選択で置換されている環によって任意選択で架橋されている、濃青色発光体として有用であり得る化合物を提供する。

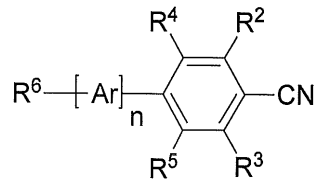
40

【0008】

一部の実施形態において、式1：

【化1】

式1



(式中、 R^2 および R^3 は、独立して、F、Cl、または C_{1-12} パーフフルオロアルキルであり； R^4 および R^5 は、独立して、H、F、Cl、または C_{1-10} アルキルであり；各 Ar は、独立して、 C_{1-3} アルキル、F および Cl から独立して選択される 0 個、1 個または 2 個の置換基を有する 1, 4 - インターアリーレンであり；n は、0、1、2 または 3 であり、 R^6 は、任意選択で置換されているジアリールアミノ、任意選択で置換されているジアリールアミノフェノキシ、または $R^7 - O - Ph - O$ であり；Ph は、任意選択で置換されている p - インターフェニレンであり、 R^7 は、 C_{1-10} アルキル、または $C_{1-9} O_{1-4}$ エーテルである) で表わされる化合物を提供する。

10

【0009】

一部の実施形態において、アノード層；カソード層；および該アノード層と該カソード層との間に配置され、かつ電氣的に接続され、本明細書に開示した化合物を含む発光層を含む発光素子を提供する。

20

【0010】

これらおよび他の実施形態を、以下により詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、本明細書に開示した化合物が組み込まれた有機発光素子の実施形態の例示的な構成を示す。

【図2】図2は、図1の素子の実施形態のエレクトロルミネセンススペクトル（波長の関数としての強度（a.u.））およびCIE座標を示すグラフを示す。

30

【図3】図3は、図1の素子の実施形態の駆動電圧（ボルト）の関数としての電流密度（mA/cm²）および輝度（cd/m）を示すグラフである。

【図4】図4は、図1の素子の実施形態の電流密度の関数としての発光効率および外部量子効率（EQE（%））を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本明細書における化合物に対する言及は、該化合物の任意の塩もまた包含する。

【0013】

特に記載のない限り、アルキルまたはアリールなどの構造的特徴が「任意選択で置換されている」という場合、該特徴が置換基を有していなくてもよく、1つ以上の置換基を有していてもよいことを意味する。「置換されている」構造的特徴は、1つ以上の置換基を有する。用語「置換基」は、当業者に知られている通常の意味を有する。一部の実施形態において、置換基はハロゲンであるか、または C_{1-20} 炭化水素であるか、または 1 ~ 10 個のヘテロ原子置換を有する炭化水素部分を意味する C_{1-20} ヘテロ炭化水素部分であり、ここで、ヘテロ原子置換は、1) N^+ による C の置換（例えば、 CH_2CH_3 の代わりに $CH_2NH_3^+$ ）、2) N による CH の置換（例えば、 $-CH_2CH_3$ の代わりに $-NHCH_3^+$ もしくは $C=CH_2$ の代わりに $C=NH$ ）、3) O、S もしくは SO_2 による CH_2 の置換（例えば、 $CH_2CH_2CH_3$ の代わりに CH_2OCH_3 もしくは $C=CH_2$ の代わりに $C=O$ ）、または 4) ハロゲンもしくは $-NO_2$ による H の置換（例えば、 CH_3 の代わりに CH_2F ）から選択される。他の実施形態において、置換基は、

40

50

1 ~ 20 個の炭素原子と：N、O、S、F、Cl、Br、I およびその組合せから独立して選択される 0 ~ 10 個のヘテロ原子とを有する。一部の実施形態において、置換基は、少なくとも 1 個の炭素原子または少なくとも 1 個のヘテロ原子を有し、0 ~ 10 個の炭素原子と：N、O、S、F、Cl、Br、I およびその組合せから独立して選択される 0 ~ 5 個のヘテロ原子とを有する。置換基の例としては、限定されないが、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロ脂環式、アラルキル、ヘテロアラルキル、(ヘテロ脂環式)アルキル、ヒドロキシ、保護ヒドロキシ、アルコキシ、アリーロキシ、アシル、エステル、メルカプト、アルキルチオ、アリールチオ、シアノ、ハロゲン、カルボニル、チオカルボニル、O - カルバミル、N - カルバミル、O - チオカルバミル、N - チオカルバミル、C - アミド、N - アミド、S - スルホンアミド、N - スルホンアミド、C - カルボキシ、保護 C - カルボキシ、O - カルボキシ、- CNO、- NCO、チオシアノ、イソチオシアノ、ニトロ、シリル、スルフェニル、スルフィニル、スルホニル、ハロアルキル、ハロアルコキシ、トリハロメタンスルホニル、トリハロメタンスルホンアミド、およびアミノ(例えば、一置換もしくは二置換アミノ基)ならびにその保護型誘導体が挙げられる。

10

【0014】

用語「電子供与性置換基」は、当業者に知られている通常の意味を有する。一部の実施形態において、電子供与性置換基は、1 ~ 20 個の炭素原子、1 ~ 10 個の炭素原子を有するか、または約 500 未満、約 300 未満もしくは約 200 未満の分子量を有する。一部の実施形態において、該置換基は、少なくとも 1 個の炭素原子または少なくとも 1 個のヘテロ原子を有し、0 ~ 10 個の炭素原子と：N、O、S およびその組合せから独立して選択される 0 ~ 5 個のヘテロ原子とを有する。一部の実施形態において、電子供与性置換基は、結合対象のフェニル環に対して電子供与体である。電子供与性置換基の一例としては、限定されないが、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロ脂環式、アラルキル、ヘテロアラルキル、(ヘテロ脂環式)アルキル、ヒドロキシ、保護ヒドロキシ、アルコキシ、アリーロキシ、O - エステル、メルカプト、アルキルチオ、アリールチオ、O - カルバミル、N - カルバミル、O - チオカルバミル、N - チオカルバミル、N - アミド、O - カルボキシ、シリル、およびアミノを挙げることができる。

20

【0015】

用語「電子求引性置換基」は、当業者に知られている通常の意味を有する。一部の実施形態において、電子求引性置換基は、ハロゲンであるか、または 1 ~ 20 個の炭素原子、1 ~ 10 個の炭素原子を有するか、または約 500 未満、約 300 未満もしくは約 200 未満の分子量を有する。一部の実施形態において、該置換基は、少なくとも 1 個の炭素原子または少なくとも 1 個のヘテロ原子を有し、0 ~ 10 個の炭素原子と：N、O、S、F、Cl およびその組合せから独立して選択される 0 ~ 5 個のヘテロ原子とを有する。一部の実施形態において、電子求引性置換基は、結合対象のフェニル環に対して電子求引性である。電子供与性置換基の一部の例としては、限定されないが、アシル、C - エステル、シアノ、ハロゲン、カルボニル、C - アミド、チオカルボニル、C - カルボキシ、保護 C - カルボキシ、イソシアナト、チオシアナト、イソチオシアナト、ニトロ、スルフィニル、スルホニル、パーフルオロアルキル、トリハロメタンスルホニル、およびトリハロメタンスルホンアミドを挙げることができる。

30

40

【0016】

用語「アリール」は、本明細書で用いる場合、芳香族環または芳香族環系をいう。例示的なアリール基は、フェニル、ナフチルなどである。「C₆₋₃₀アリール」および「C₆₋₃₀アリール」という表示は、該環または環系が 6 ~ 30 個の炭素原子を有し、かつ環内原子に置換基が結合されていることはなんら特徴付けまたは限定されていないアリールを示す。同様の表示により、種々の範囲の個数の炭素原子を有するアリールを示す。

【0017】

用語「ヘテロアリール」は、本明細書で用いる場合、窒素、酸素またはイオウから選択

50

される1個以上の原子を芳香族環内に有する芳香族環または芳香族環系をいう。例としては、ピリジニル、ピリダジニル、トリアジニル、ピリジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ベンゾイミダゾリル、インドリル、ベンゾオキサゾリル、カルバゾリルなどが挙げられる。「 C_{3-30} ヘテロアリール」という表示は、該環または環系が3~30個の炭素原子と、窒素、酸素またはイオウから選択される1個以上の原子とを芳香族環内に有し、環内原子に水素または置換基が結合されていることはなんら特徴付けまたは限定されていないヘテロアリールを示す。同様の表示により、種々の範囲の個数の炭素原子を有するヘテロアリールを示す。

【0018】

用語「アルキル」は、本明細書で用いる場合、炭素および水素からなり、二重結合または三重結合を含まない部分をいう。アルキルは、直鎖、分枝鎖、環状またはその組合せであり得、1~35個の炭素原子を含み得る。アルキル基の例としては、限定されないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、ブチル異性体（例えば、*n*-ブチル、イソ-ブチル、*tert*-ブチルなど）、シクロブチル異性体（例えば、シクロブチル、メチルシクロプロピルなど）、ペンチル異性体、シクロペンタン異性体、ヘキシル異性体、シクロヘキサン異性体などが挙げられる。用語「直鎖アルキル」は、 $-(CH_2)_qCH_3$ （式中、*q*は、0~34である）をいう。「 C_{1-30} アルキル」という表示および同様の表示は、1~30個の炭素原子を有するアルキル、例えば、メチル、エチル、プロピル異性体（例えば、*n*-プロピル、イソプロピルなど）、ブチル異性体、シクロブチル異性体（例えば、シクロブチル、メチルシクロプロピルなど）、ペンチル異性体、シクロペンチル異性体、ヘキシル異性体、シクロヘキシル異性体、ヘプチル異性体、シクロヘプチル異性体、オクチル異性体、シクロオクチル異性体、ノニル異性体、シクロノニル異性体、デシル異性体、シクロデシル異性体などを示す。同様の表示により、種々の範囲の個数の炭素原子を有するアルキルを示す。

【0019】

用語「パーフルオロアルキル」は、本明細書で用いる場合、すべての水素がフッ素で置き換えられたアルキル、例えば、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ などをいう。「 C_{1-12} パーフルオロアルキル」という表示および同様の表示は、1~12個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル、例えば、パーフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル異性体、パーフルオロシクロプロピル、パーフルオロブチル異性体、パーフルオロシクロブチル異性体、パーフルオロペンチル異性体、パーフルオロシクロペンチル異性体、パーフルオロヘキシル異性体、パーフルオロシクロヘキシル異性体、パーフルオロヘプチル異性体、パーフルオロシクロヘプチル異性体などをいう。同様の表示により、種々の範囲の個数の炭素原子を有するパーフルオロアルキルを示す。

【0020】

用語「エーテル」は、本明細書で用いる場合、炭素、水素および単結合の酸素、すなわち $-O-$ （ただし、 $-O-O-$ は存在しないものとする）を含む部分をいう。当業者には、 R^7 などの部分がエーテル（例えば、 $C_{1-9}O_{1-4}$ ）であって、酸素原子に直接結合される場合（例えば、 $R^7-O-Ph-O-$ ）、該エーテルの炭素原子が該酸素原子に $-O-O-$ が除外される（例えば、 $-O-O-C-C-D$ は除外され得る）ように結合されることが理解されよう。例としては、アルコキシ（ $-O-$ アルキル）、例えば、 $-O-$ メチル、 $-O-$ エチル、 $-O-$ プロピル、 $-O-$ イソプロピルなど； $-$ アルキル $-O-$ アルキル、例えば、 $-$ メチル $-O-$ メチル、 $-$ メチル $-O-$ エチル、 $-$ メチル $-O-$ イソプロピルなど；および $-(CH_2CH_2O)_n-$ が挙げられる。「 $C_{1-30}O_{1-15}$ エーテル」という表示および同様の表示は、1~30個の炭素原子、1~15個の酸素原子、およびハロゲンを含むエーテルを示す。例としては、限定されないが、 $-(CH_2CH_2O)_nCH_3-$ であって、*n*が1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14であるもの； $-[CH(CH_3)CH_2O]_nCH_3-$ であって、*n*が1、2、3、4、5、6、7、8または9であるもの； $-(CH_2)_o-O-(CH_2)_pCH_3-$ であって、*o*+*p*が1~29であるものなどが挙げられる。

10

20

30

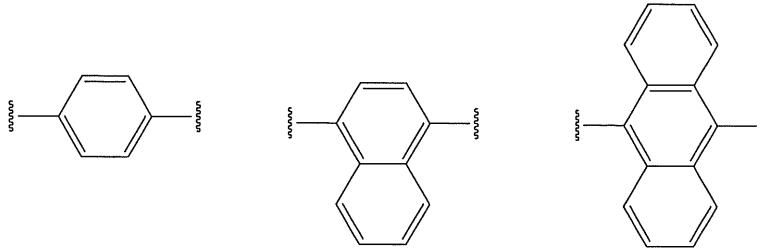
40

50

【 0 0 2 1 】

用語「インターアリーレン」は、本明細書で用いる場合、「アリール」の亜属であって、2つの異なる位置で結合されたアリールをいう。「インターアリーレン」の亜属である「1,4-インターアリーレン」の場合、該2つの位置は「1,4-」であり、これは、環の一連の4個の連続する原子の1番目の原子および4番目の原子を示す。「1,4-インターアリーレン」の例としては、限定されないが、

【化2】



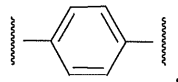
10

が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

用語「p-インターフェニレン」は、本明細書で用いる場合、「フェニル」の亜属および「1,4-インターアリーレン」の亜属であり、

【化3】



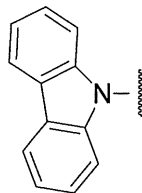
20

をいう。

【 0 0 2 3 】

用語「ジアリールアミノ」は、本明細書で用いる場合、2つの独立したアリール環に結合された窒素原子をいう。一部の実施形態において、該アリール環は、両者間に該窒素が組み込まれていてもよい縮合環系が形成されるような1つ以上の結合を有し得る。また、一部の実施形態において、該アリール環の一方または両方は、該窒素が組み込まれていてもよい縮合環系を形成されるように、該窒素が結合したアリール環に対して1つ以上の結合を有していてもよい。「ジアリールアミノ」の非限定的な一部の例としては、カルバゾール-9-イルおよびジフェニルアミノが挙げられ、これらを以下に示す。

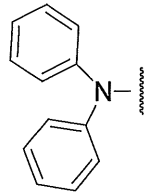
【化4】



40

カルバゾール-9-イル

【化5】



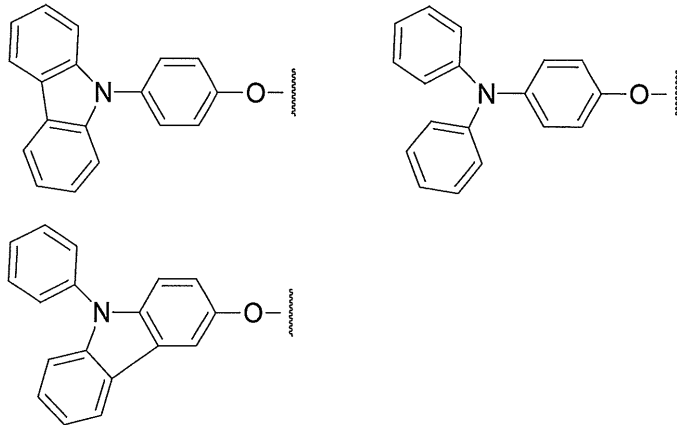
ジフェニルアミノ

10

【0024】

用語「ジアリールアミノフェノキシ」は、本明細書で用いる場合、ジアリールアミノ置換基を有するフェノキシ(-O-フェノキシ)部分をいう。一部の実施形態において、1個以上の該フェノキシ環と、2個の該アリールとが、1個以上の二重結合によって連結されてよい。「ジアリールアミノフェノキシ」の非限定的な一部の例を以下に示す。

【化6】



20

【0025】

用語「仕事関数」は、金属に言及する際に本明細書で用いる場合、金属の表面から1個の電子を引き抜くのに必要とされる最小エネルギーの尺度である。

【0026】

用語「高仕事関数金属」は、本明細書で用いる場合、正孔が注入され易く、典型的には少なくとも約4.5の仕事関数を有する金属または合金をいう。

【0027】

用語「低仕事関数金属」は、本明細書で用いる場合、電子を失い易く、典型的には約4.3未満の仕事関数を有する金属または合金をいう。

【0028】

材料は、白色光を発光する場合、白色光発光性である。白色光は、おおよそのCIE色座標($X = 1/3$, $Y = 1/3$)を有する光である。CIE色座標($X = 1/3$, $Y = 1/3$)は、無彩色点と定義される。 X および Y 色座標は、色を整合させるためにCIE原色に対して適用される重みである。これらの用語のより詳細な説明は、CIE 1971, International Commission on Illumination, Colorimetry: Official Recommendations of the International Commission on Illumination, Publication CIE No. 15 (E-1.3.1) 1971, Bureau Central de la CIE, Paris, 1971およびF.W. Billmeyer, Jr. M. Saltzman, Principles of Color Technology, 第2版, John Wiley & Sons

30

40

50

, Inc., New York, 1981 (これらとともに、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる)において見出すことができる。演色評価数(CRI)は、種々の色の演色能力を示し、0から100までの範囲の値を有し、100が最良である。

【0029】

材料は、濃青色を発光する場合、「濃青色」発光性である。濃青色光は、およそそのCIE色座標($X < 0.2$, $Y < 0.1$)を有する光である。非限定的な例は、($X = [0.14]$, $Y = [0.08]$, CIE 1931)である

【0030】

一部の実施形態において、濃青色発光体として有用であり得る化合物であって、一連の2個、3個または4個が直接結合されたアリール環、例えば3個または4個が直接結合された、任意選択で置換されているフェニル環またはインターフェニレン環などを含み、該アリール環のうち2個は、少なくとも1つの電子供与性置換基を含む第1の末端アリール環、および少なくとも1つの電子求引性置換基を含む第2の末端アリール環であり、第1の末端アリール環および第2の末端アリール環が、残りの任意選択で置換されている環によって、任意選択で他の架橋原子とともに、任意選択で架橋されている化合物を提供する。

10

【0031】

一部の実施形態において、電子求引性置換基は、結合対象の任意選択で置換されているインターアリーレンまたはインターフェニレン環に対してm-またはp-位である。一部の実施形態において、電子供与性置換基は、任意選択で置換されているフェノキシまたは任意選択で置換されているジアリーラムニンを、結合対象の任意選択で置換されているインターアリーレンまたはインターフェニレン環に対してp位に含む。

20

【0032】

なんら特定の理論または機構に拘束されないが、青色発光化合物を、「プッシュ」(電子供与)末端および「プル」(電子求引または電子受容)末端を有するように構築することは、発光性分子の軌道構造に、分子のエネルギーレベルが紫外光発光化合物から濃青色発光化合物にシフトされ得る程度に影響を及ぼし得ると考えられる。

【0033】

したがって、一実施形態において、青色発光化合物の「プッシュ」末端の末端フェニルは、電子供与ヘテロ原子、例えば、N、OまたはSを有する少なくとも1つの置換基を含む。別の実施形態において、「プッシュ」末端の末端フェニルは、少なくとも1つの電子供与性置換基を、結合対象のインターアリーレンに対してm-および/またはp-位の少なくとも1ヶ所に含む。一部の実施形態において、該電子供与基は、メチル基、イソプロピル基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピロリジン基、またはフェニル基であり得る。一部の実施形態において、濃青色発光化合物の「プル」末端の末端フェニルは、独立して、少なくとも1つの電子求引性置換基、例えば、フルオロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、またはトリフルオロメチル部分を有するフェニル基などの少なくとも1つを含み得る。式1のいくつかの化合物は、このような「プッシュ-プル系」の例であり得る。

30

【0034】

式1の化合物に関して、 R^2 および R^3 は、独立して、F、Cl、または C_{1-12} パーフルオロアルキル(例えば、直鎖もしくは分枝鎖パーフルオロアルキル、例えば、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、 C_8F_{17} など、または環状パーフルオロアルキル、例えば、 C_3F_6 、 C_4F_8 、 C_5F_{10} 、 C_6F_{12} 、 C_7F_{14} 、 C_8F_{16} など)であり得る。一部の実施形態において、 R^2 および R^3 は、独立してFまたはClである。

40

【0035】

R^4 および R^5 は、独立して、H、F、Cl、または C_{1-10} アルキル(例えば、直鎖もしくは分枝鎖アルキル、例えば、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_5H_{11} 、 C_6H_{13} 、 C_7H_{15} 、 C_8H_{17} など、シクロアルキル、例えば、 C_3H_6 、C

50

C_4H_8 、 C_5H_{10} 、 C_6H_{12} 、 C_7H_{14} 、 C_8H_{16} など) であり得る。

【0036】

各 Ar は、独立して、 C_{1-3} アルキル (例えば、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、シクロプロピルなど)、F および Cl から独立して選択される 0 個、1 個または 2 個の置換基を有する 1,4-アリーレン (例えば、p-インターフェニレン、1,4-インターナフチレンなど) であり得る。一部の実施形態において、少なくとも 1 つの Ar は非置換である。

【0037】

一部の実施形態において、n は 2 である。

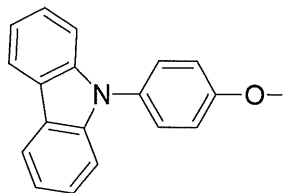
【0038】

R^6 は、任意選択で置換されているジアリールアミノ (ジフェニルアミノまたはカルバゾリルなど、ここで、ジフェニルアミノまたはカルバゾリルの各フェニルは、独立して、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} エーテルまたは $-NR'_2$ (式中、各 R' は、独立して H、 C_{1-6} アルキルまたは任意選択で置換されているアリールなどである) から独立して選択される 0 個、1 個、2 個または 3 個の置換基を有し得る) ; ジアリーールアミノフェノキシ (ジフェニルアミノフェノキシまたはカルバゾリルフェノキシなど、ここで、ジフェニルアミノフェノキシまたはカルバゾリルフェノキシの各フェニルは、独立して、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} エーテル、 $-NR'_2$ および任意選択で置換されているアリールから独立して選択される 0 個、1 個、2 個または 3 個の置換基を有し得る)、または $R^7-O-Ph-O$ (式中、Ph は、任意選択で置換されている p-インターフェニレン (これは、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} エーテルまたは $-NR'_2$ などの置換基を有し得る) であり、 R^7 は、 C_{1-10} アルキル (例えば、直鎖もしくは分枝鎖の CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_5H_{11} 、 C_6H_{13} 、 C_7H_{15} など、環状の C_3H_6 、 C_4H_8 、 C_5H_{10} 、 C_6H_{12} など) または $C_{1-9}O_{1-4}$ エーテル (例えば、 C_{1-9} アルコキシ、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ異性体、ブトキシ異性体、ペントキシ異性体、ヘキソキシ異性体、ヘプトキシ異性体など、アルキレンオキシド、例えば、 $-(CHR''CHR''O)_oH$ (式中、o は、1、2、3 または 4 であり、 R'' は、独立して、H または C_{1-2} アルキル、例えば、ヒドロキシエチル、ジエチレンオキシド (すなわち、両方の R'' が H であり、o が 2 である)、トリエチレンオキシド (すなわち、両方の R'' が H であり、o が 3 である) である) など) であり得る。

【0039】

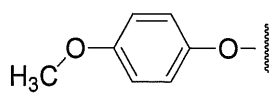
一部の実施形態において、 R^6 は、

【化 7】



または

【化 8】



である。

【0040】

一部の実施形態において、該化合物は、さらに式 2 または式 3 :

10

20

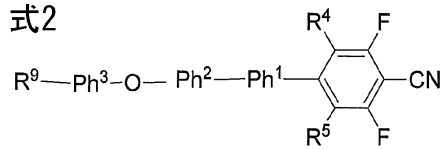
30

40

50

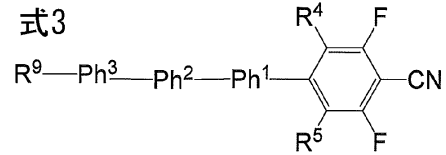
【化 9】

式2



【化 10】

式3



10

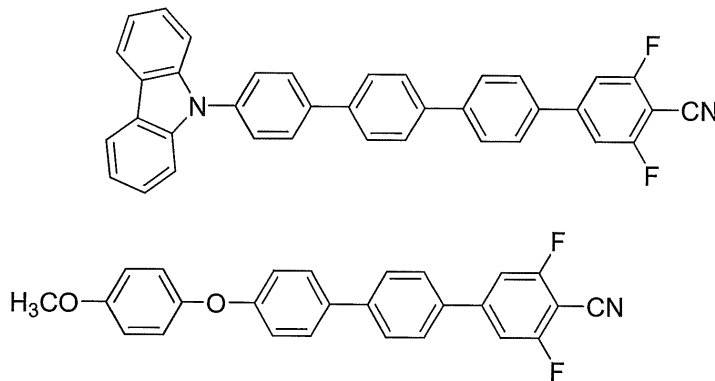
で表わされる。式中、Ph¹、Ph²、およびPh³は、独立して、任意選択で置換されているp-インターフェニレンであり、R⁹は、O-R⁷または任意選択で置換されているカルバゾール-9-イルである。一部の実施形態において、Ph¹、Ph²、およびPh³は、独立して、C₁₋₃アルキル（例えば、メチル、エチル、プロピル異性体、シクロプロピルなど）、FおよびClから独立して選択される0個、1個または2個の置換基を有する。

【0041】

有用な化合物の非限定的な一部の例としては、

20

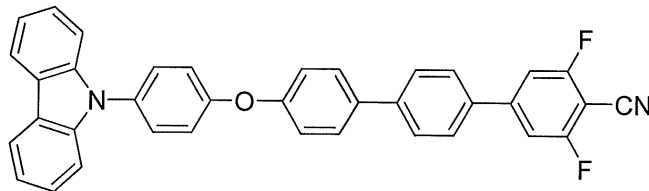
【化 11】



30

および

【化 12】



40

が挙げられる。

【0042】

本明細書に記載の化合物および組成物は、発光素子に種々の様式で組み込まれ得る。例えば、一実施形態において、アノード層（例えば、高仕事関数金属を含むアノード層）；カソード層（例えば、低仕事関数金属を含むカソード層）；および該アノード層と該カソード層との間に配置され、かつ電氣的に接続された発光層を含む発光素子を提供する。発光層は、本明細書に開示した化合物および/または組成物を含む。

【0043】

アノード層は、慣用的な材料、例えば、金属、混合型金属、合金、金属酸化物もしくは

50

混合型金属酸化物、導電性ポリマーおよび/または無機材料（カーボンナノチューブ（CNT）など）などを含み得る。好適な金属としては、第1族の金属、第4、5、6族の金属、および第8～10族の遷移金属が挙げられる。アノード層を光伝達性にする場合、第10族および第11族の金属（Au、PtおよびAgもしくはその合金など）、または第12、13および14族の金属の混合金属酸化物（インジウム - スズ酸化物（ITO）、インジウム - 亜鉛酸化物（IZO））などが使用され得る。一部の実施形態において、アノード層は、ポリアニリンなどの有機材料であり得る。ポリアニリンの使用は、「Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer」, Nature, 第357巻, p. 477 - 479 (1992年6月11日号)に記載されている。好適な高仕事関数金属および金属酸化物の例としては、限定されないが、Au、Ptまたはその合金、ITO、IZOなどが挙げられる。一部の実施形態において、アノード層は、約1nm～約1000nmの範囲の厚さを有し得る。

10

【0044】

カソード層は、アノード層よりも低い仕事関数を有する材料を含み得る。カソード層に好適な材料の例としては、第1族のアルカリ金属、第2族の金属、第12族の金属、例えば、希土類金属、ランタニド系およびアクチニド系、アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウムおよびマグネシウムなどの材料、ならびにこれらの組合せから選択されるものが挙げられる。また、Li含有有機金属化合物、LiFおよびLi₂Oを有機層とカソード層との間に堆積させて、作動電圧を低下させることもできる。好適な低仕事関数金属としては、限定されないが、Al、Ag、Mg、Ca、Cu、Mg/Ag、LiF/Al、CsF、CsF/Alまたはこれらの合金が挙げられる。一実施形態において、カソード層は、約1nm～約1000nmの範囲の厚さを有し得る。

20

【0045】

発光組成物中の本明細書に開示した化合物の量は種々であり得る。一部の実施形態において、発光層は、本明細書に開示した化合物から本質的になる。他の実施形態において、該発光性の層は、ホスト材料と本明細書に開示した少なくとも1種類の発光性化合物とを含む。ホスト材料が存在する場合、ホスト材料に対する発光性化合物は、十分な発光をもたらすのに好適な任意の量であり得る。一部の実施形態において、発光層における本明細書に開示した化合物の量は、重量基準で発光層の約1%～約100%、約1%～約10%の範囲、あるいはまた重量基準で発光層の約3%である。

30

【0046】

発光層の厚さは種々であり得る。一実施形態において、発光層は、約20nm～約150nmまたは約20nm～約200nmの範囲の厚さを有する。

【0047】

該発光性の層におけるホストは、1種類以上の正孔輸送材料、1種類以上の電子輸送材料、および1種類以上の両極性材料（これは、正孔および電子の両方を輸送することができると当業者によって理解されている材料である）のうちの少なくとも1種類であり得る。

【0048】

一部の実施形態において、正孔輸送材料は、芳香族置換アミン、カルバゾール、ポリビニルカルバゾール（PVK）、例えば、ポリ（9-ビニルカルバゾール）；N,N'-ビス（3-メチルフェニル）N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン（TPD）；ポリフルオレン；ポリフルオレンコポリマー；ポリ（9,9-ジ-n-オクチル-フルオレン-アルト-ベンソチアジアゾール）；ポリ（パラフェニレン）；ポリ[2-(5-シアノ-5-メチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレン]；1,1-ビス（4-ビス（4-メチルフェニル）アミノフェニル）シクロヘキサン；2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン；3,5-ビス（4-tert-ブチル-フェニル）-4-フェニル[1,2,4]トリアゾール；3,4,5-トリフェニル-1,2,3-トリアゾール；4,4',4"-トリス（N-(ナフチレン

40

50

- 2 - イル) - N - フェニルアミノ)トリフェニルアミン; 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(MTDATA); 4, 4' - ビス[N - (ナフチル) - N - フェニル - アミノ]ビフェニル(-NPD); 4, 4' - ビス[N, N' - (3 - トリル)アミノ] - 3, 3' - ジメチルビフェニル(HMTPD); 4, 4' - N, N' - ジカゾバゾール - ビフェニル(CBP); 1, 3 - N, N - ジカゾバゾール - ベンゼン(mCP); ポリ(9 - ビニルカルバゾール)(PVK); ベンジジン; フェニレンジアミン; フタロシアニン金属錯体; ポリアセチレン; ポリチオフェン; トリフェニルアラニン; オキサジアゾール; 銅フタロシアニン; N, N', N'' - 1, 3, 5, - トリカルバゾロイルベンゼン(tCP); N, N' - ビス(4 - ブチルフェニル) - N, N' - ビス(フェニル)ベンジン; その混合物などのうちの少なくとも1種類を含む。

10

【0049】

一部の実施形態において、電子輸送材料は、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール(PBD); 1, 3 - ビス(N, N - t - ブチル - フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール(OXD - 7); 1, 3 - ビス[2 - (2, 2' - ビピリジン - 6 - イル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾロ - 5 - イル]ベンゼン; 3 - フェニル - 4 - (1' - ナフチル) - 5 - フェニル - 1, 2, 4 - トリアゾール(TAZ); 2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - フェナントロリン(バトクプロインまたはBCP); アルミニウムトリス(8 - ヒドロキシキノレート)(Alq3); および1, 3, 5 - トリス(2 - N - フェニルベンズイミダゾール)ベンゼン; 1, 3 - ビス[2 - (2, 2' - ビピリジン - 6 - イル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾ - 5 - イル]ベンゼン(BPY - OXD); 3 - フェニル - 4 - (1' - ナフチル) - 5 - フェニル - 1, 2, 4 - トリアゾール(TAZ)、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - フェナントロリン(バトクプロインまたはBCP); ならびに1, 3, 5 - トリス[2 - N - フェニルベンズイミダゾール - z - イル]ベンゼン(TPBI)のうちの少なくとも1種類を含む。一実施形態において、電子輸送層は、アルミニウムキノレート(Alq₃)、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール(PBD)、フェナントロリン、キノキサリン、1, 3, 5 - トリス[2 - N - フェニルベンズイミダゾール - z - イル]ベンゼン(TPBI)またはその誘導体もしくは混合物である。

20

30

【0050】

一部の実施形態において、素子は、電子輸送層または正孔輸送層を含まないものである。一部の実施形態において、素子は、アノード層、カソード層および発光層から本質的になる。他の実施形態において、発光素子は、アノード層と発光層との間に配置された正孔輸送層をさらに含んでいてもよい。正孔輸送層は、少なくとも1種類の正孔輸送材料を含み得る。好適な正孔輸送材料には、上記のものに加えて当業者に知られている任意の他のものが包含され得る。一部の実施形態において、発光素子は、カソード層と発光層との間に配置された電子輸送層をさらに含んでいてもよい。電子輸送層は、少なくとも1種類の電子輸送材料を含み得る。好適な電子輸送材料には、上記のものおよび当業者に知られている任意の他のものが包含される。

40

【0051】

所望により、さらなる層を発光素子に含めてもよい。このようなさらなる層としては、電子注入層(EIL)、正孔ブロック層(HBL)、励起子ブロック層(EBL)および/または正孔注入層(HIL)を挙げることができる。個々の層に加えて、これらの材料のいくつかを合わせて単一の層にしてもよい。

【0052】

一部の実施形態において、発光素子は、カソード層と発光層との間に電子注入層を含み得る。当業者には、いくつかの好適な電子注入材料が知られている。電子注入層に含まれ得る好適な材料(1または複数種)としては、限定されないが、以下のもの: アルミニウムキノレート(Alq₃)、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - tert - ブチル

50

エニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (PBD)、フェナントロリン、キノキサリン、1, 3, 5 - トリス [2 - N - フェニルベンズイミダゾール - z - イル] ベンゼン (TPBI)、トリアジン、8 - ヒドロキシキノリンの金属キレート (トリス (8 - ヒドロキシキノリエート) アルミニウムなど)、および金属チオキシノイド化合物 (ビス (キノリンチオラト) 亜鉛など) から選択される任意選択で置換されている化合物が挙げられる。一実施形態において、電子注入層は、アルミニウムキノレート (Alq₃)、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (PBD)、フェナントロリン、キノキサリン、1, 3, 5 - トリス [2 - N - フェニルベンズイミダゾール - z - イル] ベンゼン (TPBI) またはその誘導体もしくは組合せである。

10

【0053】

一実施形態において、該素子は、例えば、カソード層と発光層との間に正孔ブロック層を含み得る。当業者には、正孔ブロック層に含まれ得る種々の好適な正孔ブロック材料が知られている。好適な正孔ブロック物質 (1または複数種) としては、限定されないが、以下のもの: バトクプロイン (BCP)、3, 4, 5 - トリフェニル - 1, 2, 4 - トリアゾール、3, 5 - ビス (4 - tert - ブチル - フェニル) - 4 - フェニル [1, 2, 4] トリアゾール、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン、および 1, 1 - ビス (4 - ビス (4 - メチルフェニル) アミノフェニル) シクロヘキサンから選択される任意選択で置換されている化合物が挙げられる。

【0054】

一実施形態において、発光素子は、例えば、発光層とアノードとの間に励起子ブロック層を含み得る。一実施形態において、励起子ブロック層を構成する材料 (1または複数種) のバンドギャップは、励起子の拡散が実質的に抑制されるのに十分に大きい。当業者には、励起子ブロック層に含まれ得るいくつかの好適な励起子ブロック物質が知られている。励起子ブロック層を構成し得る材料 (1または複数種) の例としては、以下のもの: アルミニウムキノレート (Alq₃)、4, 4' - ビス [N - (ナフチル) - N - フェニル - アミノ] ビフェニル (-NPD)、4, 4' - N, N' - ジカゾバゾール - ビフェニル (CBP)、およびバトクプロイン (BCP)、ならびに励起子の拡散が実質的に抑制されるのに十分に大きいバンドギャップを有する任意の他の材料 (1または複数種) から選択される任意選択で置換されている化合物が挙げられる。

20

30

【0055】

一実施形態において、発光素子は、例えば、発光層とアノードとの間に正孔注入層を含み得る。当業者には、正孔注入層に含まれ得る種々の好適な正孔注入物質が知られている。例示的な正孔注入物質 (1または複数種) としては、以下のもの: ポリチオフェン誘導体 (ポリ (3, 4 - エチレンジオキシチオフェン (PEDOT) / ポリスチレンスルホン酸 (PSS) など)、ベンジジン誘導体 (N, N, N', N' - テトラフェニルベンジジン、ポリ (N, N' - ビス (4 - ブチルフェニル) - N, N' - ビス (フェニル) ベンジジンなど)、トリフェニルアミンまたはフェニレンジアミン誘導体 (N, N' - ビス (4 - メチルフェニル) - N, N' - ビス (フェニル) - 1, 4 - フェニレンジアミン、4, 4', 4'' - トリス (N - (ナフチレン - 2 - イル) - N - フェニルアミノ) トリフェニルアミンなど)、オキサジアゾール誘導体 (1, 3 - ビス (5 - (4 - ジフェニルアミノ) フェニル - 1, 3, 4 - オキサジアゾ - 2 - イル] ベンゼンなど)、ポリアセチレン誘導体 (ポリ (1, 2 - ビス - ベンジルチオ - アセチレン) など)、およびフタロシアニン金属錯体誘導体 (フタロシアニン銅など) から選択される任意選択で置換されている化合物が挙げられる。正孔注入材料は、依然として正孔を輸送することができるが、慣用的な正孔輸送材料の正孔移動度よりも相当低い正孔移動度を有していてもよい。

40

【0056】

当業者には、上記の種々の材料が、素子の構成に応じていくつかの異なる層に組み込まれ得ることが認識されよう。一実施形態において、各層に使用され得る材料は、発光層において正孔と電子との再結合がもたらされるように選択される。本明細書に記載の種々の

50

層が組み込まれた素子構成の例を、図1に模式的に示す。電子注入層(EIL)、電子輸送層(ETL)、正孔ブロック層(HBL)、励起子ブロック層(EBL)、正孔輸送層(HTL)および正孔注入層(HIL)が発光素子に、当業者に知られている方法(例えば、蒸着)を用いて組み込まれ得る。

【0057】

該発光性組成物は、他の発光性組成物のための当該技術分野で既知の方法を適合させることにより調製してもよい。例えば、該発光性組成物は、発光性化合物を溶媒に溶解または分散させ、素子内の適切な層に堆積させることにより調製され得る。この液状物は、単一の相であってもよく、内部に分散された1つ以上のさらなる固相または液相を含んでいてもよい。次いで、発光性組成物を得るために、溶媒を蒸発させてもよく、溶媒を加熱または真空によって除去してもよい。ホストが存在する場合、これを発光素子とともに溶媒に溶解または分散させ、上記のようにして処理することができる。あるいはまた、該化合物を溶融状態または液状のホスト材料に添加し、次いで、これを固化させて粘性液状または固形の発光性組成物を得てもよい。

【0058】

本明細書に開示した化合物を含む発光素子は、当該技術分野で既知の手法を使用し、本明細書に示した手引きによる情報に基づいて製作され得る。例えば、ガラス基材を、ITOなどの高仕事関数金属でコートすることができ、これは、アノードとしても機能を果たし得る。アノード層をパターン形成した後、少なくとも本明細書に開示した化合物を含む発光層を、該アノード層に堆積させ得る。次いで、低仕事関数金属(例えば、Mg:Ag)を含むカソード層を、発光層に堆積(例えば、蒸着)させ得る。また、所望により、素子に電子輸送/注入層、正孔ブロック層、正孔注入層、励起子ブロック層、および/または当該技術分野で既知の手法を使用し本明細書に示した手引きによる情報に基づいて該素子に付加することができる第2の発光層を含んでいてもよい。

【0059】

一部の実施形態において、発光素子(例えば、OLED)は、噴霧、スピンコーティング、ドロップキャスト、インクジェット印刷、スクリーン印刷などのうちの少なくとも1つを含むプロセスなどの湿式法によって構成される。一部の実施形態において、基材への堆積に適した液状物である組成物を提供する。該液状物は、単一の相であってもよく、内部に分散された1つ以上のさらなる固相または液相を含んでいてもよい。該液状物は、典型的には、発光化合物、本明細書に開示したホスト材料および溶媒を含む。

【実施例】

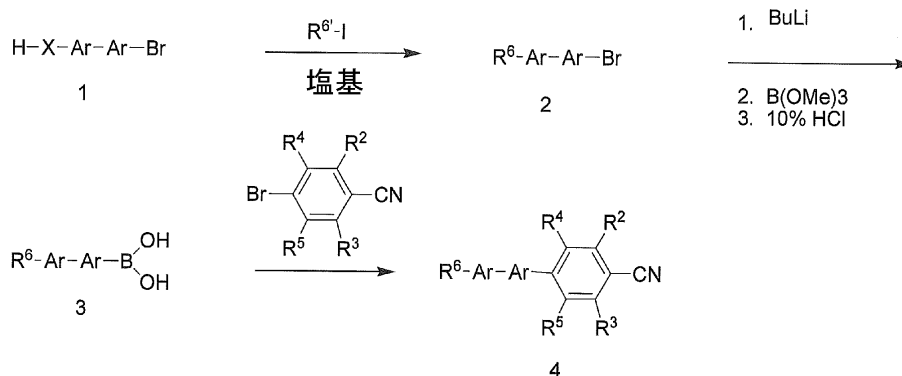
【0060】

(実施例1：一般的な合成方法)

当業者には、開示した化合物を調製するための多くの方法が容易に明らかであるが(本明細書に示した教示に鑑みて)、一般的なスキーム1に、さまざまな化合物を調製するために使用され得る方法を示す。

スキーム1

【化13】



10

20

30

40

50

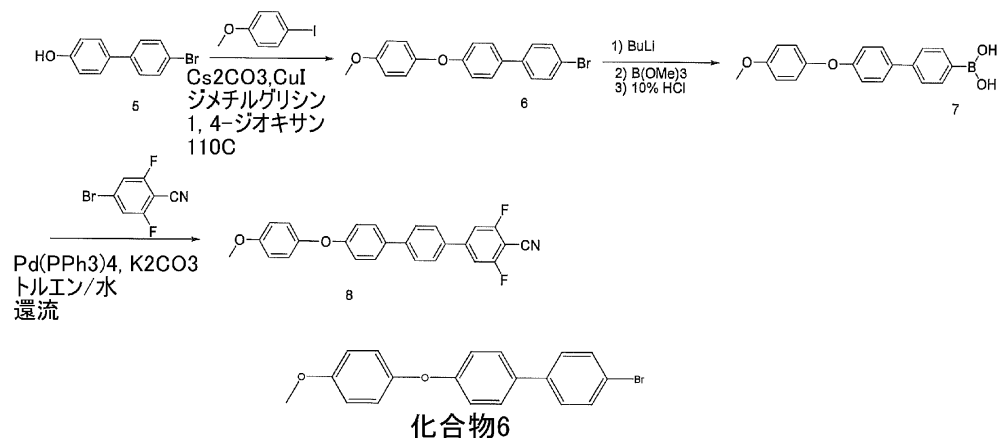
【0061】

この方法では、アミンまたはヒドロキシル部分（-X-H）およびハロゲン置換基（Brなど）を有するビフェニル（化合物1）をR⁶-Iに、塩基（例えば、Cs₂CO₃）などの触媒を用いてカップリングさせ、化合物2を形成する。次いで、化合物2のフェニル環上のハロゲン（臭素など）を、リチウム交換など金属交換（この後、ボロン酸での置換を行なってもよい）を含むプロセスによって活性化することができる。次いで、該化合物を、別の芳香族環（図示した実施形態に示したものなど）に、第2のハロゲン-金属カップリングによってカップリングして、式1の化合物の実施形態である化合物4を形成することができる。市販の供給源および/または標準的な化学反応によって利用可能なアリール環において、さまざまな置換が利用可能である。

10

スキーム2

【化14】



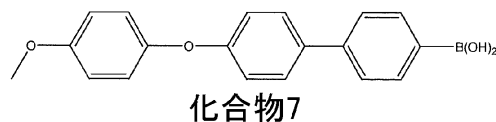
20

【0062】

4'-プロモ-(1,1'-ビフェニル)-4-オール(10.0g, 40.1mmol)、4-ヨードアニソール(18.72g, 80.0mmol)、炭酸セシウム(26.1g, 80.2mmol)、ヨウ化銅(760mg, 4.0mmol)、塩酸ジメチルグリシン(1.68g, 12.0mmol)、および無水1,4-ジオキサン(50mL)の混合物を、凍結-ポンピング-解凍法によってパージした。次いで、この混合物を110℃まで一晩加熱した。冷却後、混合物を酢酸エチル(300mL)に注入し、40℃で30分間攪拌した。固形物を濾過し、濾液を真空乾燥させて象牙色の固形物を得た。固形物を酢酸エチルとメタノールとの混合物で洗浄すると、純粋な化合物6が生成物として得られた；6.5g, 46%収率；¹H NMRにより確認。

30

【化15】



40

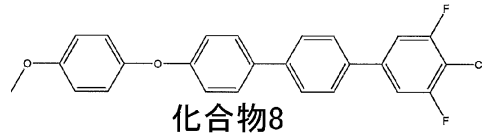
【0063】

化合物6(2.0g, 5.63mmol)を無水テトラヒドロフラン(30mL)に溶解させ、この溶液を-78℃まで冷却させた。この溶液に、ブチルリチウム(3.43mLの1.6M溶液, 5.5mmol)を滴下し、得られた混合物を-78℃で3時間攪拌した。次いで、ホウ酸トリメチル(0.572mL, 5.5mmol)をゆっくりと添加し、混合物を室温で3時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム溶液(45mL)(あるいは10% HCl溶液)を添加し、混合物を室温で一晩攪拌した。次いで、生成物を酢酸エチル(2×100mL)で抽出し、有機層を真空乾燥させた。塩化メチレン/メタノール中で溶質を沈殿させると、白色固形物を得られた。白色固形物を濾過し、メタノールで洗浄

50

した。濾液を乾燥させると、比較的純粋な化合物7が生成物として得られた；1.2g，53%収率；¹H NMRにより比較的純粋。

【化16】



【0064】

化合物7 (100mg, 0.297mmol)、2,6-ジフルオロベンゼノニトリル (67mg, 0.310mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (35mg, 0.03mmol)、炭酸カリウム (83mg, 0.6mmol)、トルエン (10mL) および水 (2mL) の混合物を脱気し、一晚加熱還流 (130℃) した。冷却後、混合物を酢酸エチルに注入し、固形物を濾別し、濾液を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。次いで、有機層をシリカゲルに負荷し、シリカゲルカラム (ヘキサン：酢酸エチルの30：1から6：1の勾配) によって精製すると、48mgの化合物8が生成物として得られた (40%収率)；¹H NMRにより純粋。

【0065】

(実施例2：素子の製作)

発光素子の製作：ITOコートしたガラス基材を、アセトン中、続いて2-プロパノールで超音波によってクリーニングし、110℃で約3時間ベークした後、酸素プラズマで5分間処理した。PEDOT:PSS (H.C.Starckから購入したBayton P) の層を、事前にクリーニングしてO₂プラズマ処理した (ITO) 基材上に約3000rpmでスピコートし、約180℃で10分間アニールし、約40nmの厚さを得た。グローブボックスホスト真空蒸着システム内で、10⁻⁷トール (1トール=133.322Pa) の圧力にて、4,4',4"-トリ (N-(カルバゾリル)トリフェニルアミン (TCCTA)) をまず、PEDOT:PSS層の上面に、約0.06nm/sの堆積速度で堆積させ、約30nm厚の膜を得た。次いで、4,4'-ビス (カルバゾール-9-イル) ピフェニル (CBP) および濃青色発光体化合物8を同時に加熱し、TCCTAの上面に、異なる堆積速度で堆積させ、8の層を約3wt% (約0.0018nm/s) で作製した後、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) を約0.06nm/sの堆積速度で堆積させた。次いでCsFおよびAlを、それぞれ、約0.005nm/sおよび約0.2nm/sの堆積速度で連続して堆積させた。個々の各素子は、約0.14cm²の面積を有した。

【0066】

(実施例3：素子の性能)

化合物8を含み、実施例1および2に従って製作した素子Aを試験し、(1)素子Aの発光強度 (波長の関数としての素子の強度 [a.u.]) を調べること；(2)素子AのCIE座標を調べること；ならびに(3)素子Aの効率 (素子に印加される電圧の関数としての電流密度および輝度；ならびに電流密度の関数としての外部量子効率および輝度) を調べることにより素子の発光量を測定した。スペクトルはすべて、Ocean Optics HR 4000分光計 (Ocean Optics, Dunedin, FLA, USA) により測定し、I-V-L特性は、Keithley 2400 Source Meter (Keithley Instruments, Inc, Cleveland, OH, USA) ならびにNewport 2832-C電力計および818UV検出器 (Newport, Corp., Irvine, CA, USA) により得た。素子の作動はすべて、窒素を充填したグローブボックス内部で行なった。素子 (素子A) の例示的な構成を図1に示す。

【0067】

図2は、素子AのエレクトロルミネセンススペクトルおよびCIE座標を示す。スペク

10

20

30

40

50

トルは、約400～約500nmの間に有意な発光を示す。濃青色発光放射線の純度は、CIE座標($X = 0.16$, $Y = 0.10$)によって示される。

【0068】

また、図3および4に示されるように、素子Aは、慣用的なLED作動パラメータにおいて有効性を示す。図3は、素子Aの駆動電圧(ボルト)の関数としての電流密度(mA/cm^2)および輝度(cd/m^2)が、発光ダイオードの許容範囲内であることを示す。

【0069】

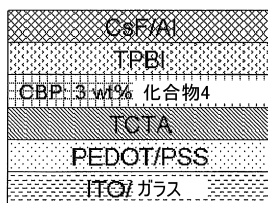
図4は、素子Aの電流密度の関数としての発光効率および外部量子効率(EQE[%])が、発光ダイオードの許容範囲内であることを示す。したがって、化合物8は発光素子における青色発光化合物としての有効性が示され、式1の他の化合物もおそらく同様の性能を発揮することを示す。

10

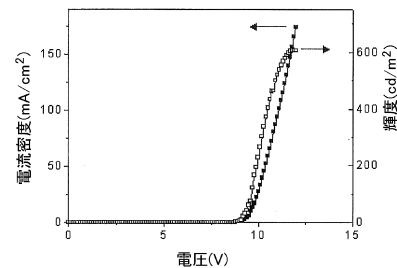
【0070】

当業者には、数多くの種々の変形が、本発明の精神を逸脱することなく行なわれ得ることが理解されよう。したがって、本発明の諸形態は例示にすぎず、本発明の範囲の限定を意図するものではないことを明白に理解されたい。

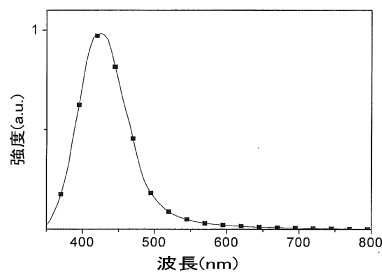
【図1】



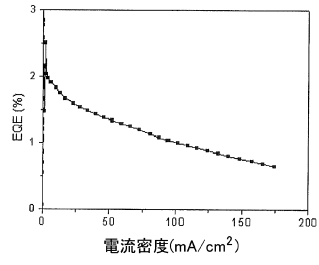
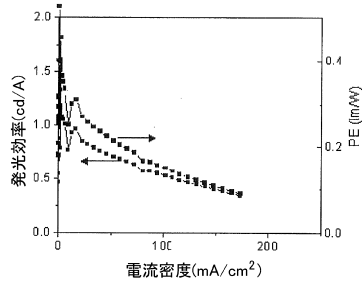
【図3】



【図2】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 リ、シェン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92081、ピスタ、2075 セコイア クレスト
- (72)発明者 望月 周
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92128、サン ディエゴ、12005 アベニダ シブ
リタ
- (72)発明者 チャエ、ヒュンシク
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92122、サン ディエゴ、#3305、8840 コス
タ ヴァーデ ブルバード

審査官 緒形 友美

- (56)参考文献 特開昭64-009959(JP,A)
特開2004-083513(JP,A)
特開2006-273791(JP,A)
特表2008-536320(JP,A)
国際公開第2006/100896(WO,A1)
特表2005-531618(JP,A)
特開2005-255531(JP,A)
特開2002-025779(JP,A)
国際公開第2009/081873(WO,A1)
Miller, Alexey O.; Furin, Georgii G., Reactions of polyfluoroarenes with hexamethyldis
ilazane and with 1,1,1-trimethyl-N,N-bis(trimethylsilyl)stannanamine in the presence of
caesium fluoride, Journal of Fluorine Chemistry, 1995年, 75(2), 169-72
Vlasov, V. M.; Os'kina, I. A., Kinetics of the reaction of aryl- and diarylamine N-ani
ons with p-nitrofluorobenzene in dimethyl sulfoxide, Zhurnal Organicheskoi Khimii, 1
994年, 30(10), 1507-12

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 255/54
C09K 11/06
H01L 51/50
CAplus/REGISTRY(STN)