

(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2015-103583

(P2015-103583A)

(43) 公開日 平成27年6月4日 (2015. 6. 4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D	3 K 1 0 7
C O 9 K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 9 0	4 C 2 0 4
C O 7 D 209/86 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	
	C O 7 D 209/86	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁)

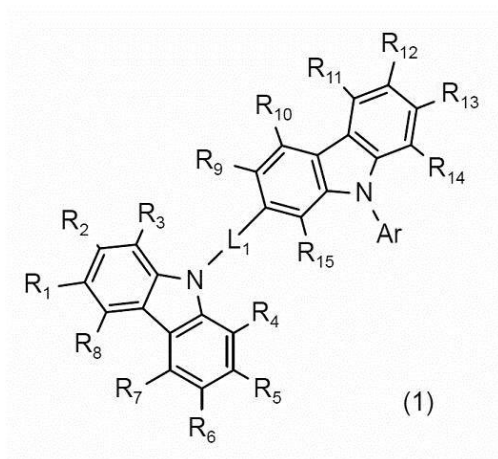
(21) 出願番号	特願2013-241333 (P2013-241333)	(71) 出願人	512187343
(22) 出願日	平成25年11月21日 (2013. 11. 21)		三星ディスプレイ株式会社
			S a m s u n g D i s p l a y C o . , L t d .
			大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95
			95, S a m s u n g 2 R o , G i h e u n g - G u , Y o n g i n - C i t y , G y e o n g g i - D o , K o r e a
		(74) 代理人	110000408
			特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
		(72) 発明者	糸井 裕亮
			神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン日本研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低電圧駆動が可能で高効率な有機エレクトロルミネッセンス素子材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、下記一般式 (1) で表される。

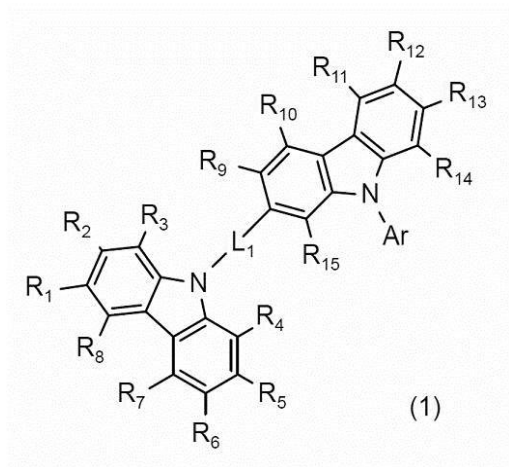


【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料
【化 １】



10

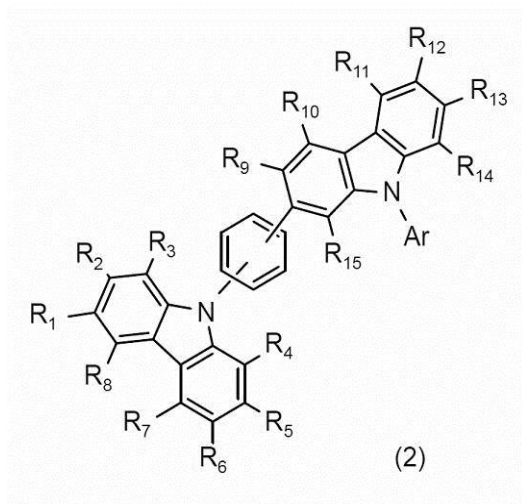
[式中、Arは環形成炭素数 6 以上 3 0 以下のアリール基、環形成炭素数 1 以上 3 0 以下のヘテロアリール基又は炭素数 1 以上 1 5 以下のアルキル基であり、 $R_1 \sim R_{15}$ は環形成炭素数 6 以上 3 0 以下のアリール基、環形成炭素数 1 以上 3 0 以下のヘテロアリール基、炭素数 1 以上 1 5 以下のアルキル基、ハロゲン原子、水素原子又は重水素原子であり、 L_1 は 2 価の連結基である。]

20

【請求項 2】

下記一般式（２）で表されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 ２】



30

40

[式中、Arは環形成炭素数 6 以上 3 0 以下のアリール基、環形成炭素数 1 以上 3 0 以下のヘテロアリール基又は炭素数 1 以上 1 5 以下のアルキル基であり、 $R_1 \sim R_{15}$ は環形成炭素数 6 以上 3 0 以下のアリール基、環形成炭素数 1 以上 3 0 以下のヘテロアリール基、炭素数 1 以上 1 5 以下のアルキル基、ハロゲン原子、水素原子又は重水素原子である。]

【請求項 3】

隣接した複数の前記 $R_1 \sim R_{14}$ は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成することを特徴

50

とする請求項 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 の何れかーに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層に含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 3 の何れかーに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜中に含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。特に、低電圧で駆動し、青色発光領域において、高効率で長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、画像表示装置として、有機エレクトロルミネッセンス表示装置 (Organic Electroluminescence Display: 有機 EL 表示装置) の開発が盛んになってきている。有機 EL 表示装置は、液晶表示装置等とは異なり、陽極及び陰極から注入された正孔及び電子を発光層において再結合させることにより、発光層における有機化合物を含む発光材料を発光させて表示を実現するいわゆる自発光型の表示装置である。

20

【0003】

有機エレクトロルミネッセンス素子 (有機 EL 素子) としては、例えば、陽極、陽極上に配置された正孔輸送層、正孔輸送層上に配置された発光層、発光層上に配置された電子輸送層及び電子輸送層上に配置された陰極から構成された有機エレクトロルミネッセンス素子が知られている。陽極からは正孔が注入され、注入された正孔は正孔輸送層を移動して発光層に注入される。一方、陰極からは電子が注入され、注入された電子は電子輸送層を移動して発光層に注入される。発光層に注入された正孔と電子とが再結合することにより、発光層内で励起子が生成される。有機エレクトロルミネッセンス素子は、その励起子の輻射失活によって発生する光を利用して発光する。尚、有機エレクトロルミネッセンス素子は、以上に述べた構成に限定されず、種々の変更が可能である。

30

【0004】

有機エレクトロルミネッセンス素子を表示装置に応用するにあたり、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動と、高効率化及び長寿命化が求められている。特に、青色発光領域及び緑色発光領域においては、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率と寿命は十分なものとは言い難い。有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動電圧の低電圧化及び高効率化を実現するために、正孔輸送層の定常化、安定化などが検討されている。正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、アントラセン誘導体や芳香族アミン系化合物等の様々な化合物が知られているが、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化に有利な材料として、カルバゾール誘導体が提案されている (特許文献 1、2 及び 3)。

40

【0005】

しかしながら、これらの材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子も十分な発光寿命を有しているとは言い難く、現在では一層、高効率で低電圧駆動が可能であり、発光寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子が望まれている。特に、赤色発光領域および緑色発光領域に比べて、青色発光領域では、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率が低いため、発光効率の向上が求められている。有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動電圧の更なる低電圧化と、高効率化を実現するためには、新たな材料の開発が必要である。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2006-143845号公報

【特許文献2】国際公開番号WO2011-152596号

【特許文献3】特開2004-217557号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上述の問題を解決するものであって、低電圧駆動が可能で、高効率且つ長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

10

【0008】

特に、本発明は、青色発光領域において、発光層又は発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜に用いる高効率で長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

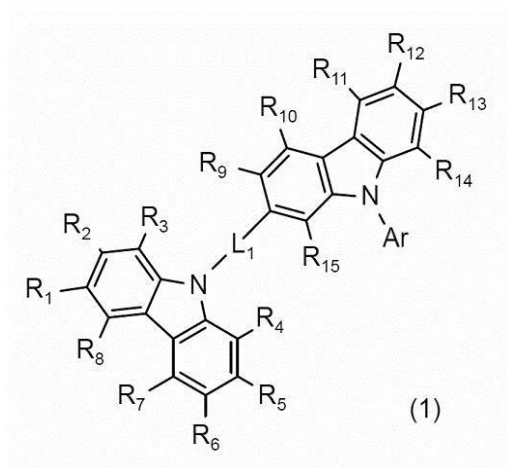
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一実施形態によると、下記一般式(1)で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が提供される。

【化1】

20



30

式中、Arは環形成炭素数6以上30以下のアリール基、環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基又は炭素数1以上15以下のアルキル基であり、R₁~R₁₅は環形成炭素数6以上30以下のアリール基、環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、ハロゲン原子、水素原子又は重水素原子であり、L₁は2価の連結基である。

40

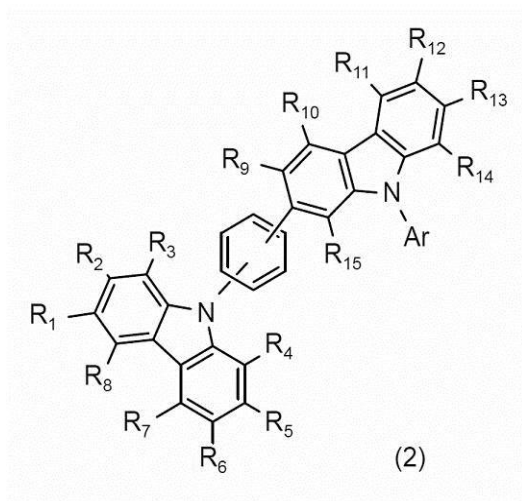
【0010】

本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、正孔輸送性を示し、連結基を介して熱に強いカルバゾール部位を2つ導入することで、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動と、正孔輸送性と電子耐性を向上させ、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化及び高効率化を達成することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

【0011】

また、本発明の一実施形態によると、下記一般式(2)で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が提供される。

【化 2】



10

式中、Arは環形成炭素数6以上30以下のアリール基、環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基又は炭素数1以上15以下のアルキル基であり、 $R_1 \sim R_{15}$ は環形成炭素数6以上30以下のアリール基、環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、ハロゲン原子、水素原子又は重水素原子である。

20

【0012】

本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、正孔輸送性を示し、フェニレン基を介して、熱に強いカルバゾール部位を2つ導入することで、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動と、正孔輸送性と電子耐性を向上させ、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化及び高効率化を達成することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

【0013】

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、隣接した複数の前記 $R_1 \sim R_{14}$ は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成してもよい。

30

【0014】

また、本発明の一実施形態によると、前記何れか一に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層に含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

【0015】

本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、正孔輸送性を示し、連結基を介して、熱に強いカルバゾール部位を2つ導入した有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて発光層を形成することで、低電圧駆動が可能となり、正孔輸送性と電子耐性が向上し、長寿命化及び高効率化を達成することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

40

【0016】

また、本発明の一実施形態によると、前記何れか一に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜中に含む有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

【0017】

本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、正孔輸送性を示し、連結基を介して、熱に強いカルバゾール部位を2つ導入した有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜を形成することで、低電圧駆動が可能となり、正孔輸送性と電子耐性が向上し、長寿命化及び高効率化を達成することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

50

【発明の効果】

【0018】

本発明によると、低電圧駆動が可能で、高効率且つ長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。特に、本発明によると、青色発光領域において、発光層又は発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜に用いる高効率で長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。本発明は、正孔輸送性を示し、熱に強いカルバゾール部位を2つ導入することで、正孔輸送性と電子耐性を向上させ、青色領域素子の長寿命・高効率化を達成することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子100を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

上述の問題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者らは、正孔輸送性を示し、連結基を介して熱に強いカルバゾール部位を2つ導入することで、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動と、正孔輸送性及び電子耐性の向上が期待できることを見出した。このような連結基を介してカルバゾール部位を2つ導入した化合物は、特許文献3にも記載されているが、発光層だけではなく、発光層と陽極との間に配置される積層膜の材料として用いるには、更にHOMO準位を低くすることが望ましく、さらなる検討が必要であった。検討の結果、一方のカルバゾール部位の2位の炭素と他方のカルバゾール部位の9位の窒素とを、連結基を介して結合することにより、格段の低電圧駆動と、高効率化及び長寿命を実現することができることを見出し、発明を完成させた。

20

【0021】

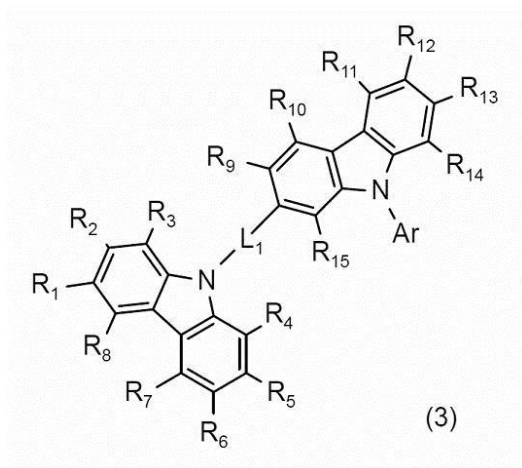
以下、図面を参照して本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。但し、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

30

【0022】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、下記一般式(3)で示される2つのカルバゾール部位が連結基を介して結合した化合物を含む。

【化3】



40

50

【 0 0 2 3 】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、Arは環形成炭素数6以上30以下のアリール基、環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基又は炭素数1以上15以下のアルキル基である。また、 $R_1 \sim R_{15}$ は環形成炭素数6以上30以下のアリール基、環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、ハロゲン原子、水素原子又は重水素原子である。 $R_1 \sim R_{15}$ は互いに異なってもよく、また、2つ以上が同じ置換基であってもよい。 L_1 は2価の連結基である。

【 0 0 2 4 】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、正孔輸送性を示し、熱に強いカルバゾール部位を、連結基を介して2つ導入するとともに、一方のカルバゾール部位の2位の炭素と他方のカルバゾール部位の9位の窒素とを、連結基を介して結合することにより、正孔輸送性及び電子耐性を向上させることができる。しかし、特許文献3のような一方のカルバゾール部位の3位の炭素で結合した場合は、本発明ほどはHOMO準位を低くすることができない。

10

【 0 0 2 5 】

また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一方のカルバゾール部位の9位の窒素に導入する置換基Arとしては、環形成炭素数6以上30以下のアリール基、環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基又は炭素数1以上15以下のアルキル基が好ましい。

【 0 0 2 6 】

ここで、導入する上記一般式(3)中のArとしては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、アセトナフテニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、フラニル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、およびジベンゾチエニル基等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

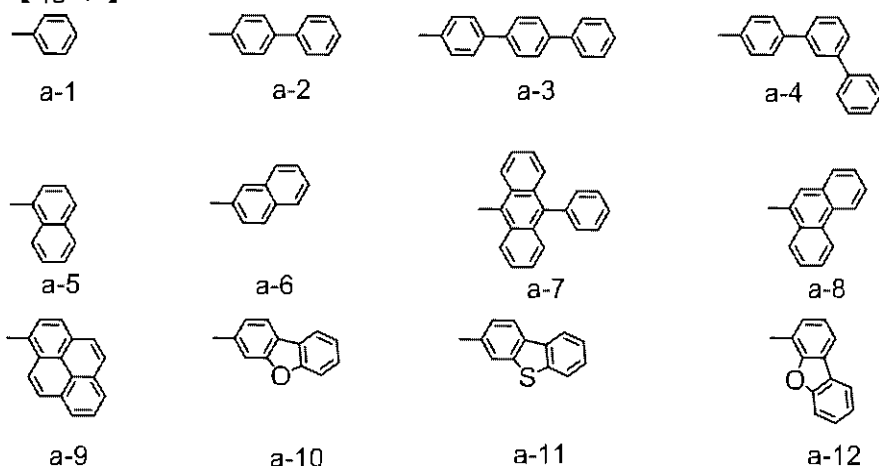
20

【 0 0 2 7 】

上記式(3)中のArとしては、以下のようなものを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

30

【 化 4 】



40

【 0 0 2 8 】

また、2価の連結基 L_1 としては、置換又は無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリーレン基を用いることができる。本発明において、連結基 L_1 としては、例えば、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、ジフェニルベンゼンジイル基及びアントラセニル基

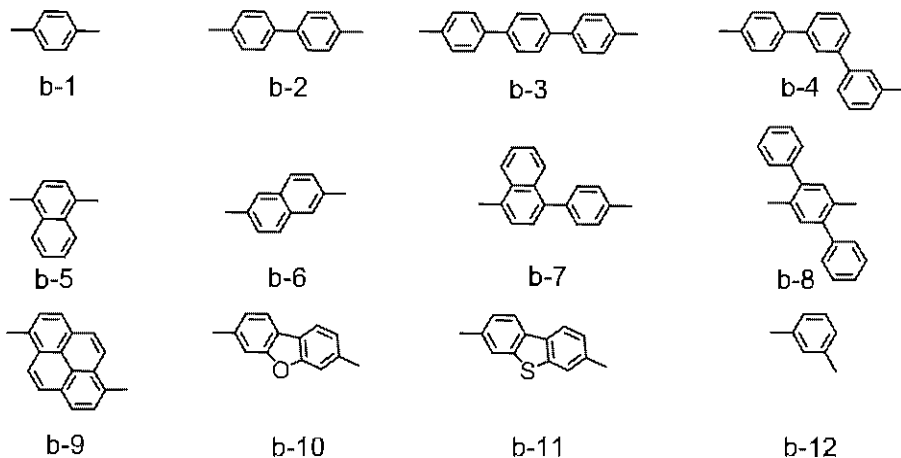
50

等が好ましく、特にフェニレン基が好ましい。

【 0 0 2 9 】

上記式 (3) 中の 2 価の連結基 L_1 としては、以下のようなものを例示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 5 】



10

【 0 0 3 0 】

また、 $R_1 \sim R_{15}$ は環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリール基、環形成炭素数 1 以上 30 以下のヘテロアリール基、炭素数 1 以上 15 以下のアルキル基、ハロゲン原子、水素原子又は重水素原子である。 $R_1 \sim R_{15}$ は互いに異なってもよく、また、2 つ以上が同じ置換基であってもよい。

20

【 0 0 3 1 】

ここで、導入する上記一般式 (3) 中の $R_1 \sim R_{15}$ としては、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アントリル基、2 - アントリル基、9 - アントリル基、1 - フェナントリル基、2 - フェナントリル基、3 - フェナントリル基、4 - フェナントリル基、9 - フェナントリル基、1 - ナфтаセニル基、2 - ナфтаセニル基、9 - ナфтаセニル基、1 - ピレニル基、2 - ピレニル基、4 - ピレニル基、2 - ビフェニルイル基、3 - ビフェニルイル基、4 - ビフェニルイル基、p - ターフェニル - 4 - イル基、p - ターフェニル - 3 - イル基、p - ターフェニル - 2 - イル基、m - ターフェニル - 4 - イル基、m - ターフェニル - 3 - イル基、m - ターフェニル - 2 - イル基、o - トリル基、m - トリル基、p - トリル基、p - t - ブチルフェニル基、p - (2 - フェニルプロピル) フェニル基、3 - メチル - 2 - ナフチル基、4 - メチル - 1 - ナフチル基、4 - メチル - 1 - アントリル基、4' - メチルビフェニルイル基、4'' - t - ブチル - p - ターフェニル - 4 - イル基、フルオランテニル基、フルオレニル基、1 - ピロリル基、2 - ピロリル基、3 - ピロリル基、ピラジニル基、2 - ピリジニル基、3 - ピリジニル基、4 - ピリジニル基、1 - インドリル基、2 - インドリル基、3 - インドリル基、4 - インドリル基、5 - インドリル基、6 - インドリル基、7 - インドリル基、1 - イソインドリル基、2 - イソインドリル基、3 - イソインドリル基、4 - イソインドリル基、5 - イソインドリル基、6 - イソインドリル基、7 - イソインドリル基、2 - フリル基、3 - フリル基、2 - ベンゾフラニル基、3 - ベンゾフラニル基、4 - ベンゾフラニル基、5 - ベンゾフラニル基、6 - ベンゾフラニル基、7 - ベンゾフラニル基、1 - イソベンゾフラニル基、3 - イソベンゾフラニル基、4 - イソベンゾフラニル基、5 - イソベンゾフラニル基、6 - イソベンゾフラニル基、7 - イソベンゾフラニル基、キノリル基、3 - キノリル基、4 - キノリル基、5 - キノリル基、6 - キノリル基、7 - キノリル基、8 - キノリル基、1 - イソキノリル基、3 - イソキノリル基、4 - イソキノリル基、5 - イソキノリル基、6 - イソキノリル基、7 - イソキノリル基、8 - イソキノリル基、2 - キノキサリニル基、5 - キノキサリニル基、6 - キノキサリニル基、1 - カルバゾリル基、2 - カルバゾリル基、3 - カルバ

30

40

50

ゾリル基、4 - カルバゾリル基、9 - カルバゾリル基、1 - フェナンスリジニル基、2 -
 フェナンスリジニル基、3 - フェナンスリジニル基、4 - フェナンスリジニル基、6 - フェ
 ナンスリジニル基、7 - フェナンスリジニル基、8 - フェナンスリジニル基、9 - フェ
 ナンスリジニル基、10 - フェナンスリジニル基、1 - アクリジニル基、2 - アクリジニ
 ル基、3 - アクリジニル基、4 - アクリジニル基、9 - アクリジニル基、1, 7 - フェナ
 ンスロリン - 2 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1, 7 - フェナンス
 ロリン - 4 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 5 - イル基、1, 7 - フェナンスロリ
 ン - 6 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 8 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン -
 9 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 2
 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 4 - イ
 ル基、1, 8 - フェナンスロリン - 5 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 6 - イル基
 、1, 8 - フェナンスロリン - 7 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 9 - イル基、1
 , 8 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 2 - イル基、1,
 9 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 4 - イル基、1, 9 -
 フェナンスロリン - 5 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 6 - イル基、1, 9 - フェ
 ナンスロリン - 7 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 8 - イル基、1, 9 - フェナ
 ンスロリン - 10 - イル基、1, 10 - フェナンスロリン - 2 - イル基、1, 10 - フェナ
 ンスロリン - 3 - イル基、1, 10 - フェナンスロリン - 4 - イル基、1, 10 - フェナ
 ンスロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2, 9 - フェナンス
 ロリン - 3 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 9 - フェナンスロリ
 ン - 5 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン -
 7 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 8 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 10
 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 3 - イ
 ル基、2, 8 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 5 - イル基
 、2, 8 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 7 - イル基、2
 , 8 - フェナンスロリン - 9 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 10 - イル基、2,
 7 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 3 - イル基、2, 7 -
 フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 5 - イル基、2, 7 - フェ
 ナンスロリン - 6 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 8 - イル基、2, 7 - フェナ
 ンスロリン - 9 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1 - フェナジニル基
 、2 - フェナジニル基、1 - フェノチアジニル基、2 - フェノチアジニル基、3 - フェ
 ノチアジニル基、4 - フェノチアジニル基、10 - フェノチアジニル基、1 - フェノキサジ
 ニル基、2 - フェノキサジニル基、3 - フェノキサジニル基、4 - フェノキサジニル基、
 10 - フェノキサジニル基、2 - オキサゾリル基、4 - オキサゾリル基、5 - オキサゾリ
 ル基、2 - オキサジアゾリル基、5 - オキサジアゾリル基、3 - フラザニル基、2 - チエ
 ニル基、3 - チエニル基、2 - メチルピロール - 1 - イル基、2 - メチルピロール - 3 -
 イル基、2 - メチルピロール - 4 - イル基、2 - メチルピロール - 5 - イル基、3 - メチ
 ルピロール - 1 - イル基、3 - メチルピロール - 2 - イル基、3 - メチルピロール - 4 -
 イル基、3 - メチルピロール - 5 - イル基、2 - t - ブチルピロール - 4 - イル基、3 -
 (2 - フェニルプロピル)ピロール - 1 - イル基、2 - メチル - 1 - インドリル基、4 -
 メチル - 1 - インドリル基、2 - メチル - 3 - インドリル基、4 - メチル - 3 - インドリ
 ル基、2 - t - ブチル 1 - インドリル基、4 - t - ブチル 1 - インドリル基、2 - t - ブ
 チル 3 - インドリル基、4 - t - ブチル 3 - インドリル基、メチル基、エチル基、プロピ
 ル基、イソプロピル基、n - ブチル基、s - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、n
 - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、ヒドロキシメチル基
 、1 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシイソブチル基、1
 , 2 - ジヒドロキシエチル基、1, 3 - ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3 - ジヒドロ
 キシ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1 - ク
 ロロエチル基、2 - クロロエチル基、2 - クロロイソブチル基、1, 2 - ジクロロエチル
 基、1, 3 - ジクロロイソプロピル基、2, 3 - ジクロロ - t - ブチル基、1, 2, 3 -

10

20

30

40

50

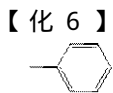
トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1 - ブロモエチル基、2 - ブロモエチル基、2 - ブロモイソプロチル基、1, 2 - ジブロモエチル基、1, 3 - ジブロモイソプロピル基、2, 3 - ジブロモ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1 - ヨードエチル基、2 - ヨードエチル基、2 - ヨードイソプロチル基、1, 2 - ジヨードエチル基、1, 3 - ジヨードイソプロピル基、2, 3 - ジヨード - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1 - アミノエチル基、2 - アミノエチル基、2 - アミノイソプロチル基、1, 2 - ジアミノエチル基、1, 3 - ジアミノイソプロピル基、2, 3 - ジアミノ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1 - シアノエチル基、2 - シアノエチル基、2 - シアノイソプロチル基、1, 2 - ジシアノエチル基、1, 3 - ジシアノイソプロピル基、2, 3 - ジシアノ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1 - ニトロエチル基、2 - ニトロエチル基、2 - ニトロイソプロチル基、1, 2 - ジニトロエチル基、1, 3 - ジニトロイソプロピル基、2, 3 - ジニトロ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4 - メチルシクロヘキシル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、1 - ノルボルニル基、2 - ノルボルニル基等を例示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

【 0 0 3 2 】

上記式 (3) 中の $R_1 \sim R_{15}$ としては、以下のようなものを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

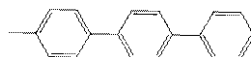
20



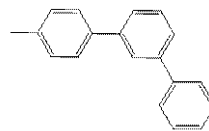
c-1



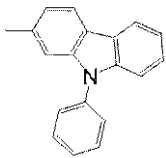
c-2



c-3



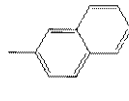
c-4



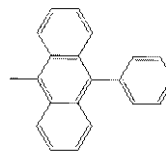
c-5



c-6

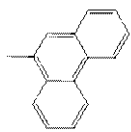


c-7

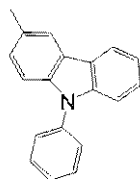


c-8

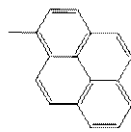
30



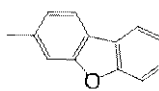
c-9



c-10

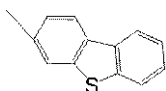


c-11

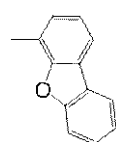


c-12

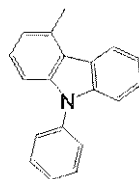
40



c-13



c-14



c-15



c-16

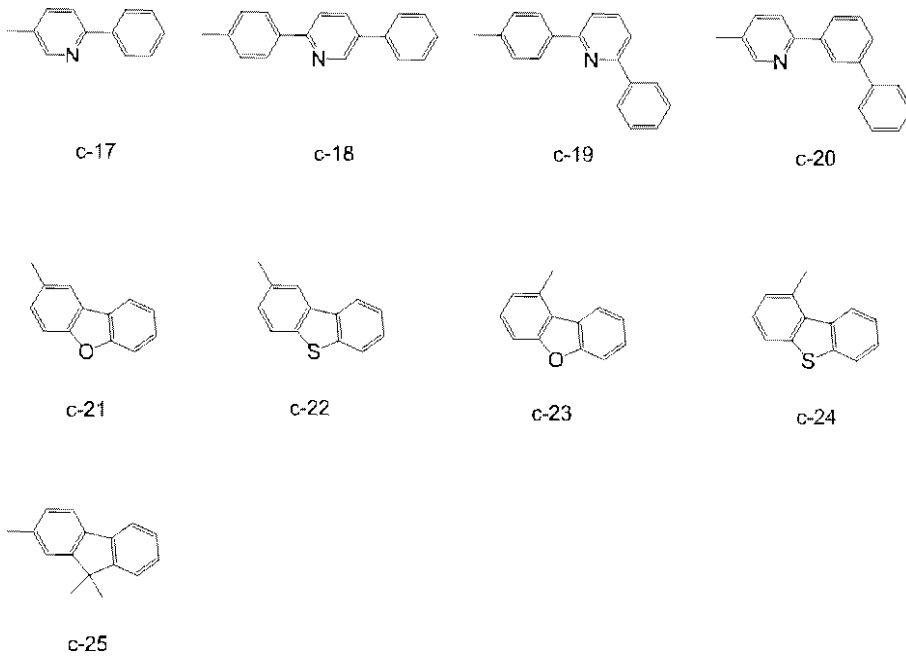
【 0 0 3 3 】

また、上記式 (3) 中の $R_1 \sim R_{15}$ としては、以下のようなものを例示することができるが

50

、これらに限定されるものではない。

【化 7】



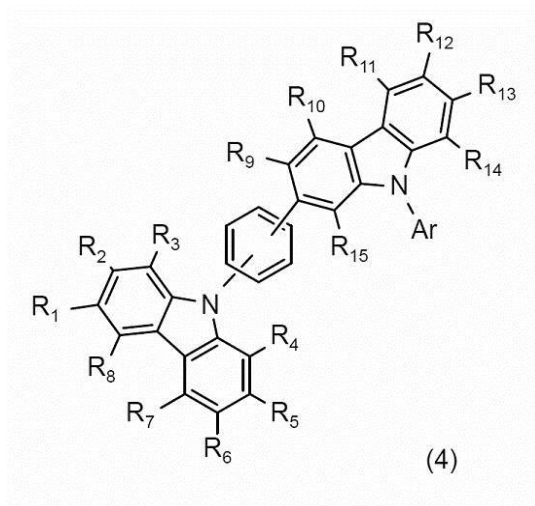
10

20

【 0 0 3 4 】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、より具体的には、下記一般式（４）で表されるトリアリールアミン誘導体である。

【化 8】



30

【 0 0 3 5 】

上述したように、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料には、２価の連結基 L_1 としてフェニレン基を好適に用いることができる。また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一方のカルバゾール部位の２位の炭素と他方のカルバゾール部位の９位の窒素とを、フェニレン基を介して結合することにより、正孔輸送性及び電子耐性を向上させることができる。

40

【 0 0 3 6 】

式（４）において、Arは環形成炭素数６以上３０以下のアリール基、環形成炭素数１以上３０以下のヘテロアリール基又は炭素数１以上１５以下のアルキル基である。本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一方のカルバゾール部位の９位の窒素に環形成炭素数６以上３０以下のアリール基、環形成炭素数１以上３０以下のヘテロアリー

50

ル基又は炭素数 1 以上 15 以下のアルキル基を導入することが好ましい。具体的な置換基の例は上記式 (3) について説明したものと同様であるため、詳細な説明は省略する。

【0037】

また、 $R_1 \sim R_{15}$ は環形成炭素数 6 以上 30 以下のアリール基、環形成炭素数 1 以上 30 以下のヘテロアリール基、炭素数 1 以上 15 以下のアルキル基、ハロゲン原子、水素原子又は重水素原子である。 $R_1 \sim R_{15}$ は互いに異なってもよく、また、2 つ以上が同じ置換基であってもよい。具体的な置換基の例は上記式 (3) について説明したものと同様であるため、詳細な説明は省略する。

【0038】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、式 (3) 及び (4) において、 $R_1 \sim R_{14}$ は互いに結合し、飽和又は不飽和の環を形成してもよい。 10

【0039】

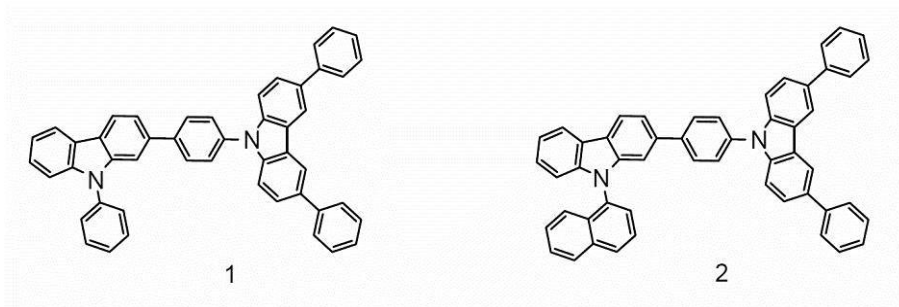
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、上述した構造を有することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動を実現するとともに、正孔輸送性と電子耐性の向上により、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化及び高効率化を実現することができる。

【0040】

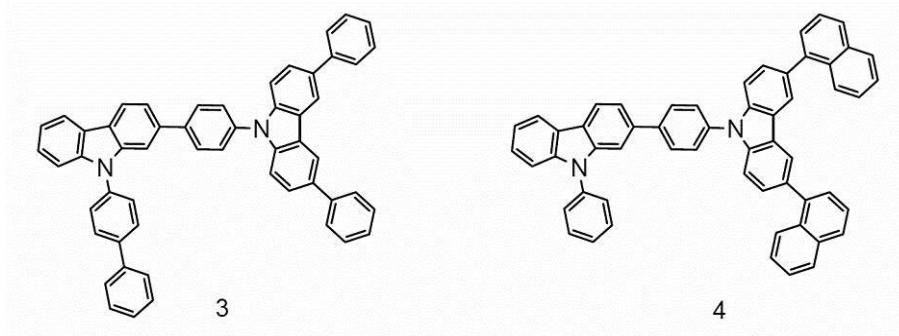
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【化 9】

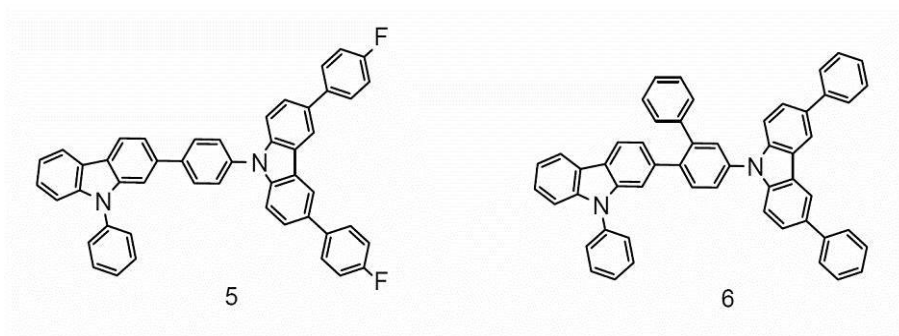
20



30



40

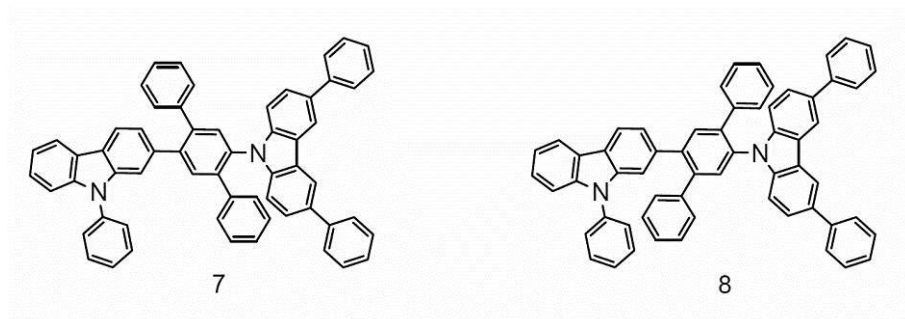


50

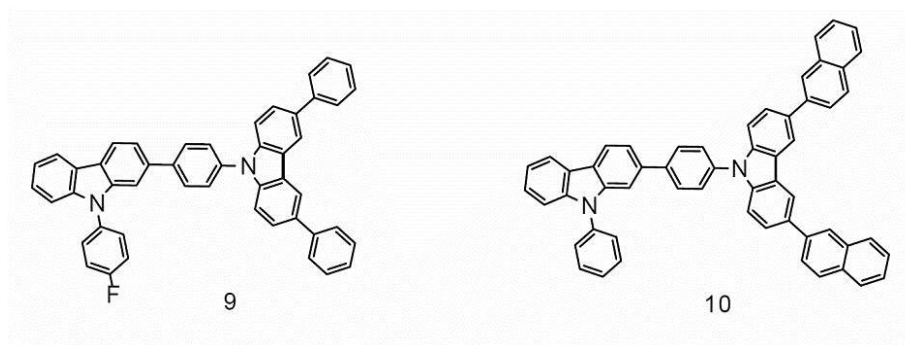
【 0 0 4 1 】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

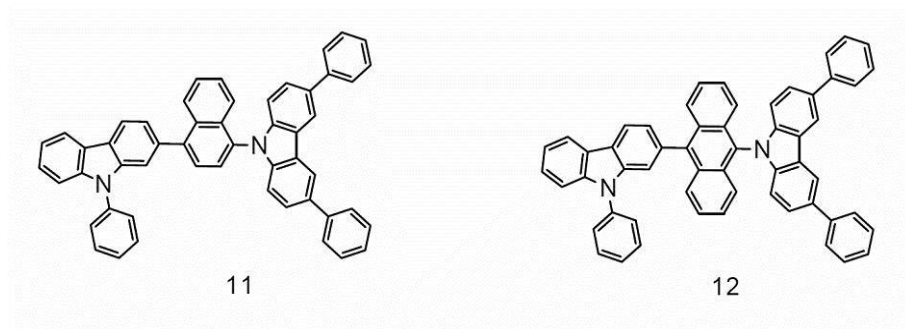
【 化 1 0 】



10



20



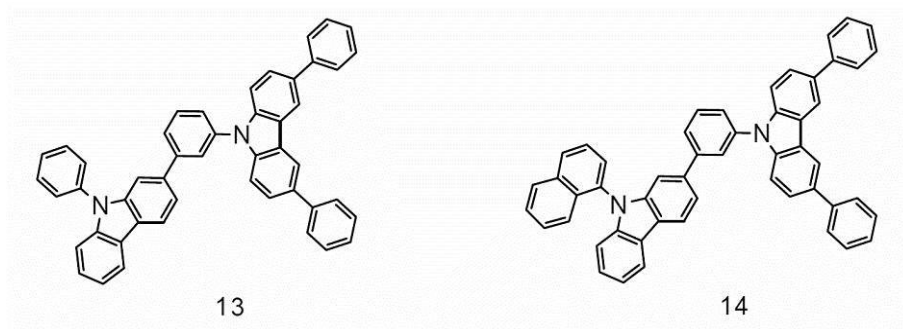
30

【 0 0 4 2 】

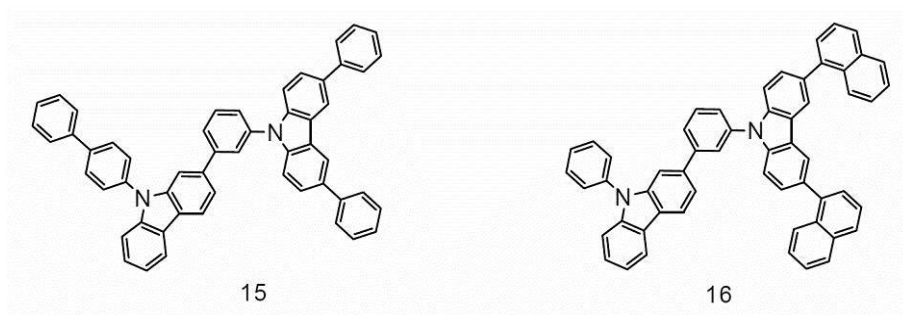
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

40

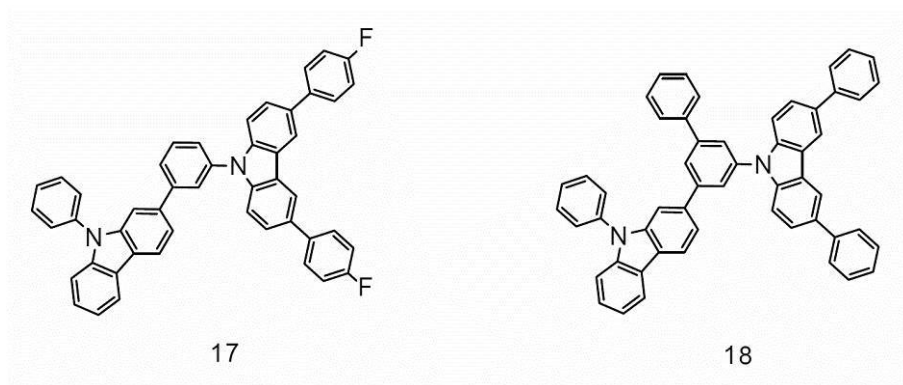
【化 1 1】



10



20

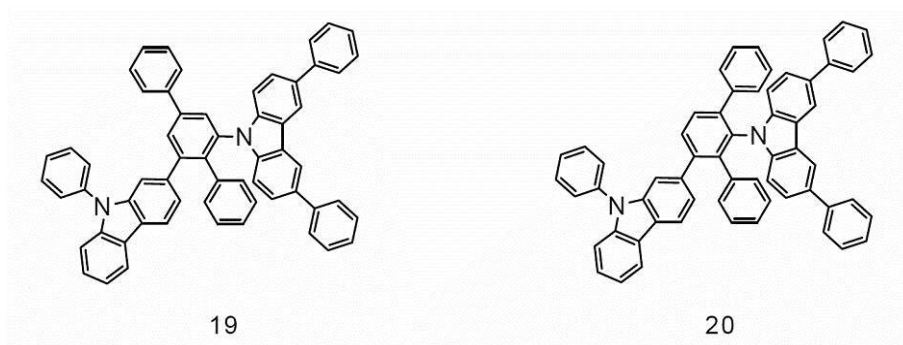


30

【0043】

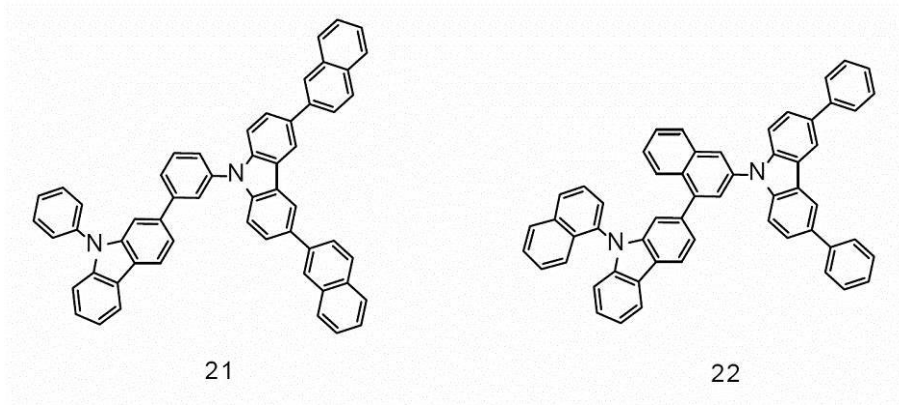
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【化 1 2】

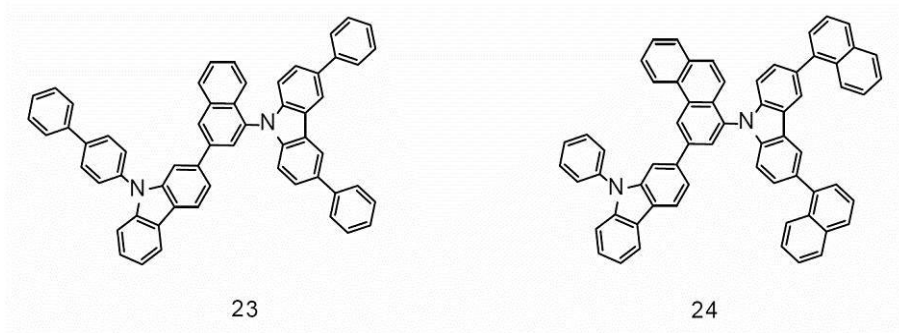


40

50



10



20

【 0 0 4 4 】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に好適に用いることができる。また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、発光層と陽極との間に配置された積層膜の何れか一層に用いることができる。これにより、正孔輸送性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動電圧の低電圧化と高効率化を実現することができる。

30

【 0 0 4 5 】

(有機エレクトロルミネッセンス素子)

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。図 1 は、本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子 100 を示す模式図である。有機エレクトロルミネッセンス素子 100 は、例えば、基板 102、陽極 104、正孔注入層 106、正孔輸送層 108、発光層 110、電子輸送層 112、電子注入層 114 及び陰極 116 を備える。一実施形態において、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に用いることができる。また、一実施形態において、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、発光層と陽極との間に配置された積層膜の何れか一層に用いることができる。

40

【 0 0 4 6 】

例えば、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を正孔輸送層 108 に用いる場合について説明する。基板 102 は、例えば、透明ガラス基板や、シリコン等から成る半導体基板樹脂等のフレキシブルな基板であってもよい。陽極 104 は、基板 102 上に配置され、酸化インジウムスズ (ITO) やインジウム亜鉛酸化物 (IZO) 等を用いて形成することができる。正孔注入層 106 は、陽極 104 上に配置され、例えば、4,4',4"-Tris (N-1-naphtyl-N-phenylamino) triphenylamine (1-TNATA)、4,4'-Bis(N,N-di(3-tolyl)amino)-3,3-dimethylbiphenyl (HMTPD) 等を含む。正孔輸送層 108 は、正孔注入層 106 上に配置され、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて形

50

成される。発光層 110 は、正孔輸送層 108 上に配置され、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて形成される。また、例えば、9,10-Di(2-naphthyl)anthracene (ADN) を含むホスト材料に Tetra-*t*-butylperylene (TBP) をドーブして形成することもできる。電子輸送層 112 は、発光層 110 上に配置され、例えば、Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium (Alq3) を含む材料により形成される。電子注入層 114 は、電子輸送層 112 上に配置され、例えば、フッ化リチウム (LiF) を含む材料により形成される。陰極 116 は、電子注入層 114 上に配置され、Al 等の金属や酸化インジウムスズ (ITO) やインジウム亜鉛酸化物 (IZO) 等の透明材料により形成される。上記薄膜は、真空蒸着、スパッタ、各種塗布など材料に応じた適切な成膜方法を選択することにより、形成することができる。

10

【0047】

本実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子 100 においては、上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いることにより、駆動電圧の低電圧化と高効率化を実現可能な正孔輸送層が形成される。なお、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、TFT を用いたアクティブマトリクス有機 EL 発光装置にも適用することができる。

【0048】

また、本実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子 100 においては、上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層、又は発光層と陽極との間に配置された積層膜の何れか一層に用いることにより、駆動電圧の低電圧化と有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化及び長寿命化を実現することができる。

20

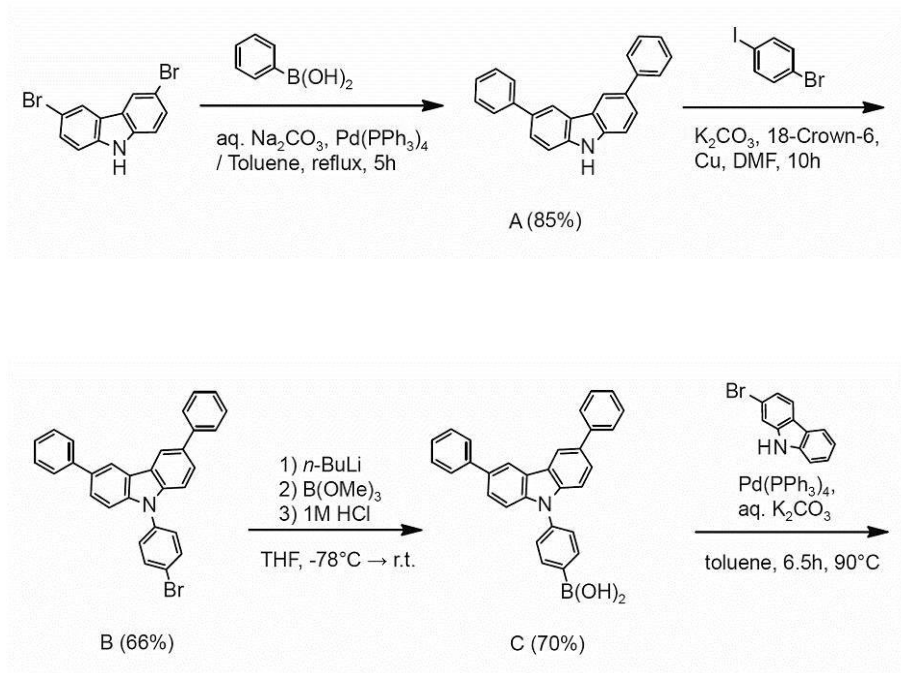
【実施例】

【0049】

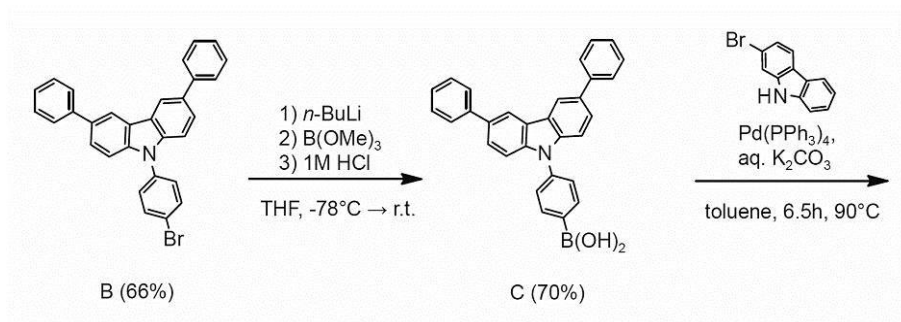
(製造方法)

上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、例えば、以下のように合成することができる。

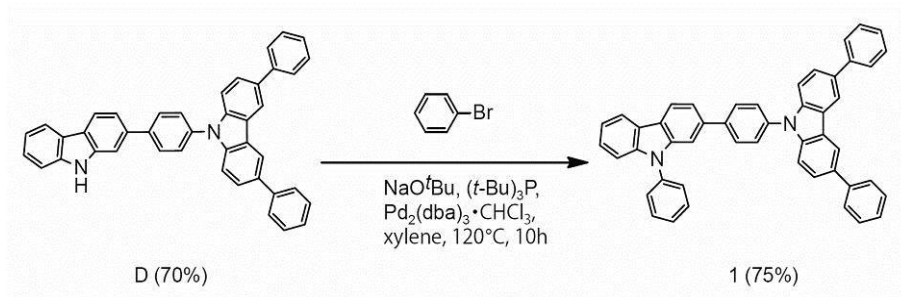
【化 13】



30



40



10

【0050】

(化合物Aの合成)

アルゴン雰囲気下で、1 L の四つ口フラスコに、3, 6 - ジプロモカルバゾール 10.0 g とフェニルボロン酸 7.88 g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.533 g、2 M 炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 水溶液 131 mL、エタノール 65 mL を加え、325 mL のトルエン溶媒中 90 で 5 時間攪拌した。空冷後、有機層を分取して溶媒留去した。その後、トルエンで再結晶を行い、白色固体の化合物 A を 8.35 g (収率 85%) 得た。

【0051】

(化合物Aの同定法)

化合物 A の同定は、 ^1H - NMR 測定及び FAB - MS 測定により行った。尚、以下の化合物 B、化合物 C 及び化合物 1 の同定も、化合物 A の同定と同様に ^1H - NMR 測定及び FAB - MS 測定により行った。また、化合物 D の同定は、 ^1H - NMR 測定及び LC - MS 測定により行った。 ^1H - NMR 測定では、溶媒に CDCl_3 を用いた。

20

【0052】

^1H - NMR 測定で測定された化合物 A のケミカルシフト値は、8.34 (dd, 1H), 8.11 (s, 1H), 7.72 (ddd, 4H), 7.69 (dd, 2H), 7.50 (dd, 2H), 7.48 (dddd, 4H), 7.34 (tt, 2H) であった。

【0053】

(化合物Bの合成)

アルゴン雰囲気下で、200 mL の三つ口フラスコに、化合物 A 4.70 g と 1 - ブロモ - 4 - ヨードベンゼン 6.24 g、銅 7.48 g、炭酸カリウム (K_2CO_3) 16.3 g、18 - クラウン 6 - エーテル 2.33 g、DMF 47 mL を加え、190 で 10 時間攪拌した。空冷後、有機層を分取して溶媒留去した。その後、トルエンで再結晶を行い、白色固体の化合物 B を 4.61 g (収率 66%) 得た。

30

【0054】

(化合物Bの同定)

FAB - MS 測定により測定された化合物 B の分子量は、475 であった。

【0055】

(化合物Cの合成)

アルゴン雰囲気下で、200 mL の三つ口フラスコに化合物 B 4.50 g を入れ、47 mL の THF 溶媒中 - 78 で 5 分攪拌した。そこへ、1.58 M の n - ブチルリチウム (n - ヘキサン溶液) 7.20 mL 加え - 78 で 1 時間攪拌した。次にトリメトキシボラン 2.11 mL 加え、室温で 2 時間攪拌した。その後、2 M 塩酸水溶液 50 mL を加え、室温で 3 時間攪拌した。有機層を分取して溶媒留去した。その後、酢酸エチル / ヘキサン溶媒系で再沈殿を行い、白色固体の化合物 C を 2.92 g (収率 70%) 得た。

40

【0056】

(化合物Cの同定)

FAB - MS 測定により測定された化合物 1 の分子量は、440 であった。

50

【0057】

(化合物Dの合成)

アルゴン雰囲気下で、500 mLの三口フラスコに、化合物D 3.20 gと2-プロモカルバゾール 1.79 g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.589 g、炭酸カリウム(K_2CO_3) 2.01 g、水 26 mL、エタノール 10 mLを加え、160 mLのトルエン溶媒中90 で6.5時間攪拌した。空冷後、有機層を分取して溶媒留去した。その後、トルエンで再結晶を行い、白色固体の化合物Aを2.86 g(収率70%)得た。

【0058】

(化合物Dの同定)

FAB-MS測定により測定された化合物Aの分子量は、561であった。

10

【0059】

(化合物1の合成)

アルゴン雰囲気下、500 mLの三口フラスコに、化合物D 1.55 gとプロモベンゼン 0.465 mL、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 0.172 g、トリ-tert-ブチルホスフィン($(\text{t-Bu})_3\text{P}$) 0.250 g、ナトリウムtert-ブトキシド 0.797 gを加えて、50 mLキシレン溶媒中120 で10時間加熱攪拌した。空冷後、水を加えて有機層を分取し溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタンとヘキサンの混合溶媒を使用)で精製後、トルエン/ヘキサン混合溶媒で再結晶を行い、白色固体の化合物1を1.32 g(収率75%)得た。

20

【0060】

(化合物1の同定)

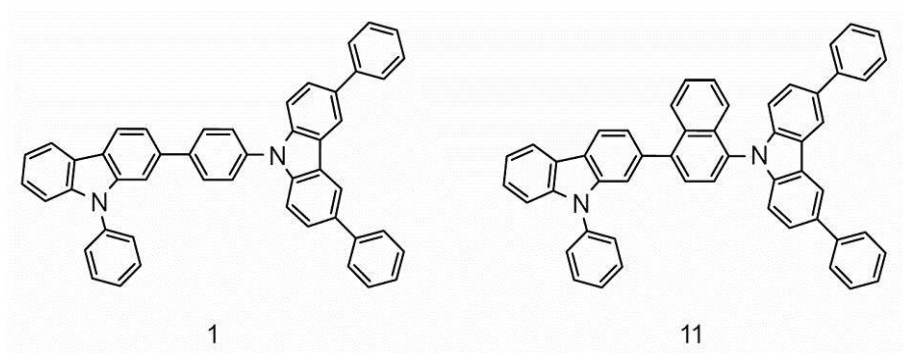
^1H -NMR測定で測定された化合物1のケミカルシフト値は、8.41(d, 2H), 8.27(d, 1H), 8.19(d, 1H), 7.91(d, 1H), 7.63-7.76(m, 14H), 7.43-7.56(m, 9H), 7.36-7.38(m, 3H)であった。また、FAB-MS測定により測定された化合物1の分子量は、637であった。

【0061】

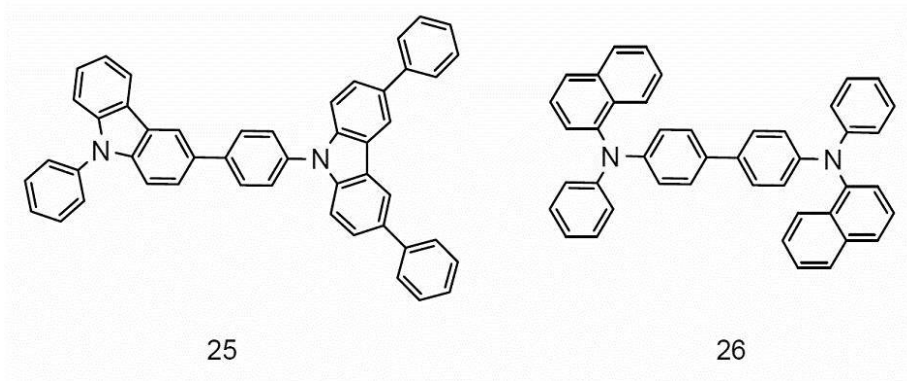
上述した化合物1及び11を正孔輸送材料として用いて、上述した製造方法により、実施例1及び2の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した。また、比較例として、下記に示す化合物25及び化合物26を正孔輸送材料として用いて、比較例1及び比較例2の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した。なお、化合物25は、特許文献3に記載された連結基を介してカルバゾール部位を2つ導入した化合物である。

30

【化14】



40



10

【 0 0 6 2 】

本実施例においては、基板 1 0 2 には透明ガラス基板を用い、1 5 0 n m の膜厚の I T O で陽極 1 0 4 を形成し、6 0 n m の膜厚の T N A T A で正孔注入層 1 0 6 を形成し、実施例及び比較例の化合物を用いて 3 0 n m の膜厚の正孔輸送層 1 0 8 を形成し、A D N に T B P を 3 % ドープした 2 5 n m の膜厚の発光層 1 1 0 を形成し、2 5 n m の膜厚の A l q 3 で電子輸送層 1 1 2 を形成し、1 n m の膜厚の L i F で電子注入層 1 1 4 を形成し、1 0 0 n m の膜厚の A l で陰極 1 1 6 を形成した。

【 0 0 6 3 】

作成した有機エレクトロルミネッセンス素子について、電圧及び発光効率及び寿命を評価した。なお、電流密度を 1 0 m A / c m ² として評価した。

20

【表 1】

	電圧 (V)	発光効率 (cd/A)	寿命 (LT50(h))
実施例 1	4.7	7.5	3,300
実施例 2	4.9	6.9	2,800
比較例 1	7.0	6.0	1,700
比較例 2	8.1	5.3	1,200

30

【 0 0 6 4 】

表 1 から明らかなように、実施例 1 及び 2 の化合物は、比較例 1 及び 2 の化合物に比して、低電圧で有機エレクトロルミネッセンス素子を駆動させた。また、実施例 1 及び 2 の化合物は、比較例 1 及び 2 に比べ発光効率及び寿命が格段に向上した。特に、実施例 1 と比較例 1 とは、フェニレン基を介して 2 つのカルバゾール部位が結合する点で共通するものの、一方のカルバゾール部位の 2 位の炭素と他方のカルバゾール部位の 9 位の窒素とを、フェニレン基を介して結合した実施例 1 は、一方のカルバゾール部位の 3 位の炭素と他方のカルバゾール部位の 9 位の窒素とを、フェニレン基を介して結合した比較例 1 と比して、低電圧駆動、高発光効率及び長寿命を示した。この結果は、一方のカルバゾール部位の 2 位の炭素と他方のカルバゾール部位の 9 位の窒素とを、連結基を介して結合することにより、格段の効果を得ることができることを示す。この結果は上記の結合様式により、HOMO と LUMO の分子軌道が分離されたことによるものと考えられる。

40

【 0 0 6 5 】

また、実施例 1 と実施例 2 とを比較すると、2 価の連結基としてフェニレン基を導入すると、ナフチレン基を導入した場合よりも駆動電圧が低く、高発光効率且つ長寿命となった。この結果から、連結基としてフェニレン基を用いることが好ましいことが明らかとなっ

50

た。

【 0 0 6 6 】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一方のカルバゾール部位の 2 位の炭素と他方のカルバゾール部位の 9 位の窒素とを、連結基を介して結合することにより、正孔輸送性及び電子耐性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子を低電圧で駆動させ、高発光効率及び長寿命を実現することができる。

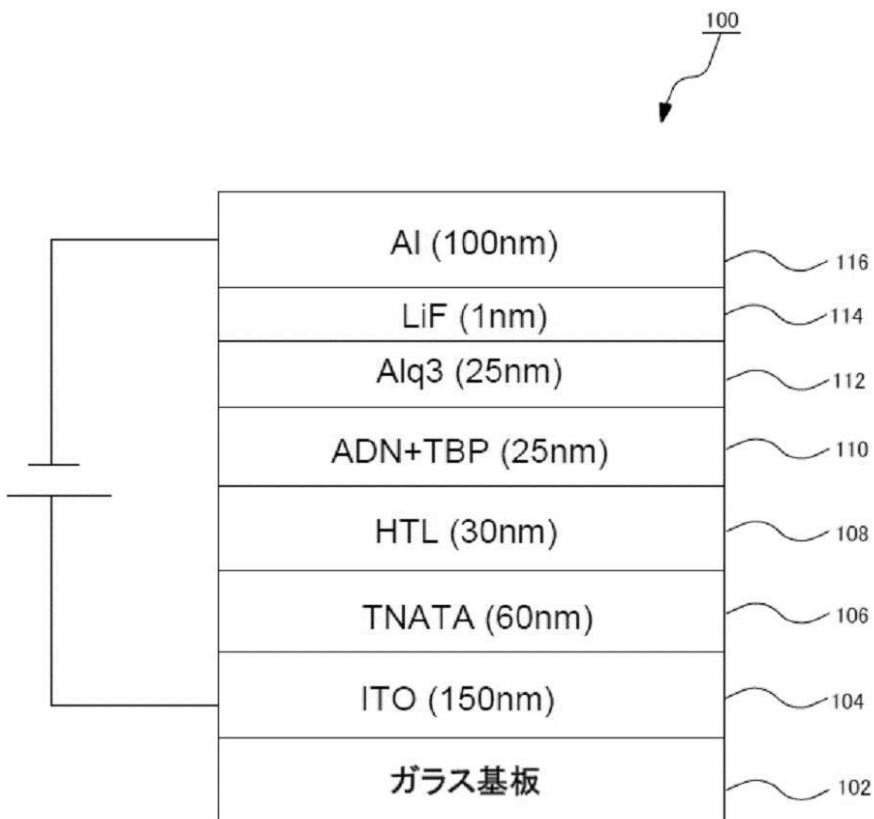
【 符号の説明 】

【 0 0 6 7 】

1 0 0 有機 E L 素子、1 0 2 基板、1 0 4 陽極、1 0 6 正孔注入層、1 0 8 正孔輸送層、1 1 0 発光層、1 1 2 電子輸送層、1 1 4 電子注入層、1 1 6 陰極

10

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 宮田 康生

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC12 CC21 DD59 DD66 DD71 DD78

4C204 BB05 CB25 FB16 GB07

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2015103583A	公开(公告)日	2015-06-04
申请号	JP2013241333	申请日	2013-11-21
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社		
[标]发明人	糸井裕亮 宫田康生		
发明人	糸井 裕亮 宫田 康生		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D209/86		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D209/86 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/5012		
FI分类号	H05B33/22.D C09K11/06.690 H05B33/14.B C07D209/86		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD71 3K107/DD78 4C204/BB05 4C204/CB25 4C204/FB16 4C204/GB07		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种能够以低电压驱动且具有高效率的有机电致发光元件材料，以及使用该材料的有机电致发光元件。用于有机电致发光器件的材料由以下通式(1)表示。[选择图]无

