

(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2017-22194

(P2017-22194A)

(43) 公開日 平成29年1月26日(2017.1.26)

|                              |                |             |
|------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                 | F I            | テーマコード (参考) |
| <b>H01L 51/50 (2006.01)</b>  | H05B 33/22 D   | 3K107       |
| <b>C09K 11/06 (2006.01)</b>  | C09K 11/06 690 | 4H006       |
| <b>C07C 211/54 (2006.01)</b> | C07C 211/54    |             |
|                              | H05B 33/14 A   |             |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 39 頁)

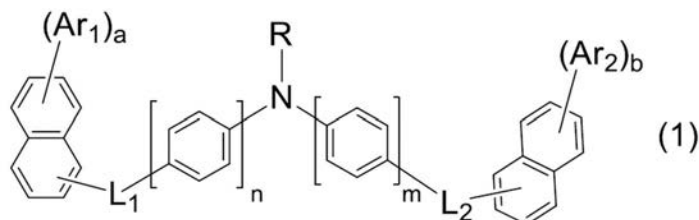
|           |                              |          |                                 |
|-----------|------------------------------|----------|---------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2015-136611 (P2015-136611) | (71) 出願人 | 512187343                       |
| (22) 出願日  | 平成27年7月8日 (2015.7.8)         |          | 三星ディスプレイ株式会社                    |
|           |                              |          | Samsung Display Co., Ltd.       |
|           |                              |          | 大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路1               |
|           |                              | (74) 代理人 | 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 |
|           |                              | Fターム(参考) | 3K107 AA01 BB01 CC07 CC12 CC21  |
|           |                              |          | DD71 DD78                       |
|           |                              |          | 4H006 AA01 AA03 AB92            |

(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】 高発光効率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、以下の一般式(1)で表される。



[ 一般式(1)中、Rは芳香族置換基を示す。 ]

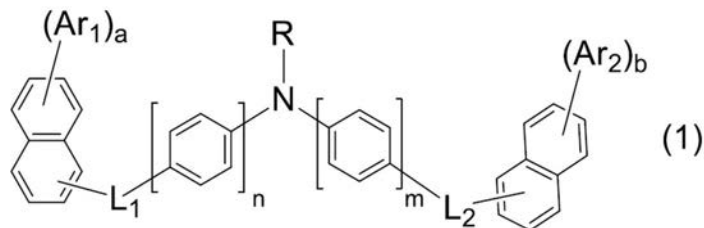
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の一般式(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。

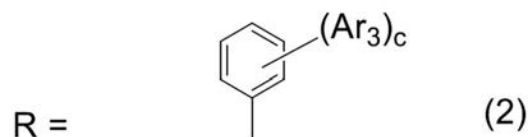
## 【化 1】



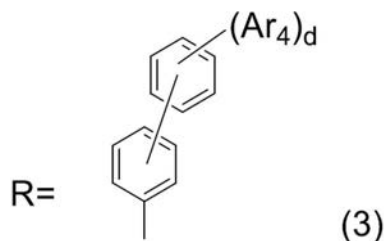
10

[一般式(1)中、Rは下記一般式(2)(3)(4)から選択され、

## 【化 2】

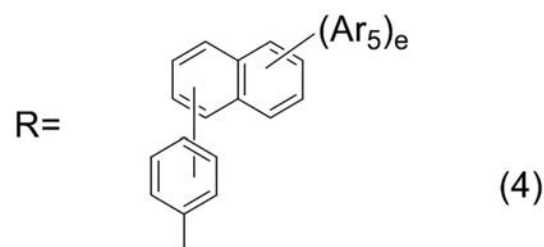


## 【化 3】



20

## 【化 4】



30

一般式(1)(2)(3)(4)中、 $Ar_1 \sim Ar_2$ は置換若しくは無置換の炭素数1以上30以下のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数6以上30以下のアリール基、シリル基、重水素原子又は水素原子であり、 $Ar_3$ は置換若しくは無置換の炭素数1以上30以下のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1以上30以下のアルコキシ基、置換若しくは無置換の炭素数6以上30以下のアリール基、シリル基、又は重水素原子であり、 $Ar_4$ は置換若しくは無置換のベンゼン環と置換若しくは無置換のナフタレン環とのうちいずれかからなる1価の置換基、シリル基、重水素原子又は水素原子であり、 $Ar_5$ はシリル基、重水素原子あるいは水素原子であり、 $L_1$ 又は $L_2$ は単結合又は環形成炭素数6以上30以下の無置換のアリーレン基の2価基であり、a及びbは0以上7以下の整数であり、cは0以上5以下の整数であり、dは0以上5以下の整数であり、eは0以上5以下の整数であり、n及びmは1又は2であり、一般式(1)中の窒素原子に結合する3つの置換基はすべて同一であることはなく、一般式(1)中の窒素原子に結合する3つの置換基においてナフチル基は各々一つ以下である。]

40

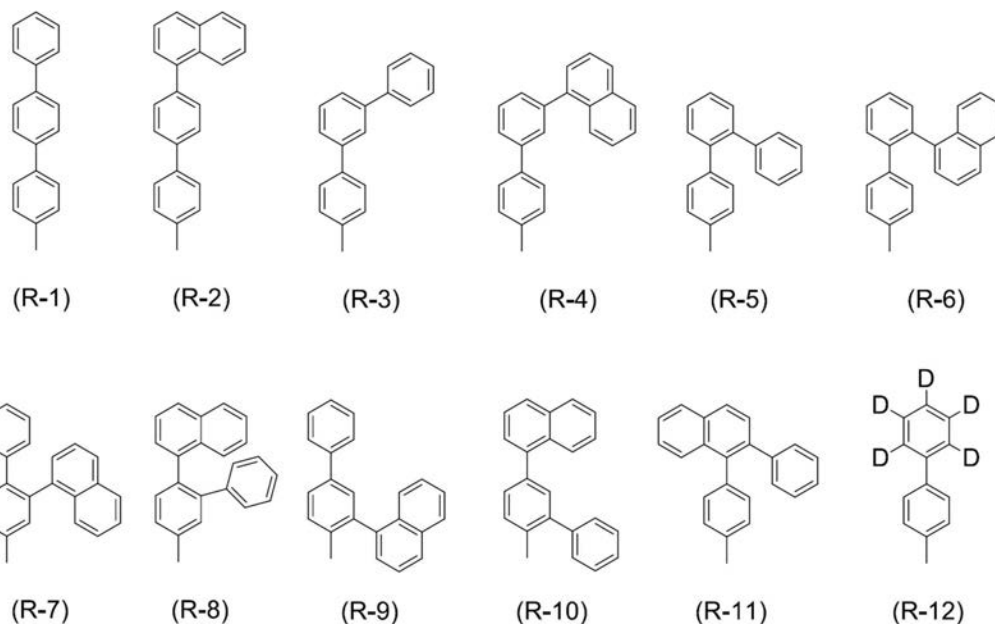
## 【請求項 2】

前記式(1)において前記Rが、下記構造式(R-1)乃至(R-12)で表される置換基の

50

いずれかで表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 5】



10

20

【請求項 3】

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を少なくとも一層に含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】

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を発光層と陽極との間に配置された積層膜のうちの少なくとも一層に含む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】

30

【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、高発光効率、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子用の正孔輸送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。

40

【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

50

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。

【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高効率化が求められている。特に、青色発光領域では、緑色発光領域及び赤色発光領域に比べて、有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動電圧が高いことから、発光効率が低く、また、駆動電圧が高いために素子の劣化が早く、素子の寿命が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高寿命化を実現するために、正孔輸送層の定常化、安定化、耐久性の向上などが検討されている。

【0005】

正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、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、素子寿命に課題があった。素子の長寿命化に有利な材料として、芳香族アミン系化合物において、ヘテロアリアル環が置換したアミン誘導体が提案されている（特許文献1、特許文献2）。しかしながら、これらの材料を用いた有機EL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EL素子が望まれている。特に、赤色発光領域及び緑色発光領域に比べて、青色発光領域では、有機EL素子の発光効率が低いため、発光効率の向上と長寿命化が求められている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

20

【特許文献1】特開2009-267255号公報

【特許文献2】特開2009-029726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、長寿命な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を提供することを目的とする。

【0008】

特に、本発明は、緑色～青色発光領域において、発光層と陽極との間に配置される積層膜のうちの少なくとも一つの膜に用いる高発光効率及び長寿命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を提供することを目的とする。

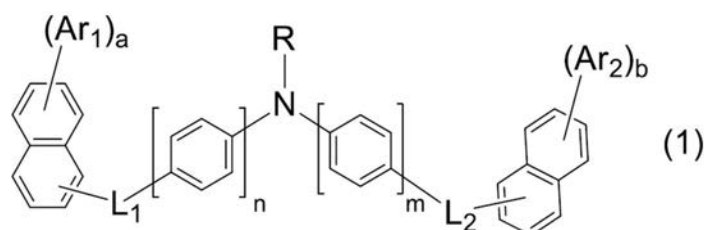
30

【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、以下の一般式(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。

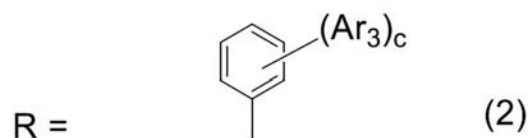
【化1】



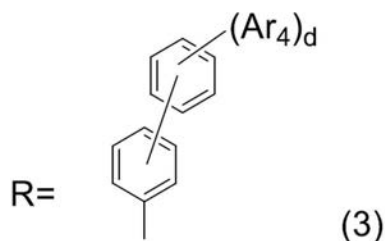
40

[一般式(1)中、Rは下記一般式(2)(3)(4)から選択され、

【化 2】

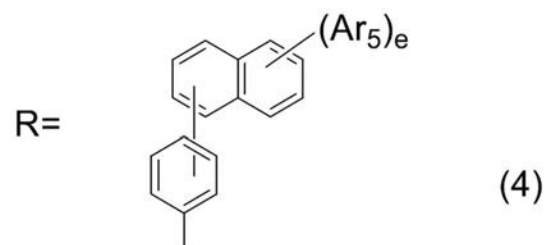


【化 3】



10

【化 4】



20

一般式 ( 1 ) ( 2 ) ( 3 ) ( 4 ) 中、 $Ar_1 \sim Ar_2$ は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 30 以下のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 6 以上 30 以下のアリール基、シリル基、重水素原子又は水素原子であり、 $Ar_3$ は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 30 以下のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 30 以下のアルコキシ基、置換若しくは無置換の炭素数 6 以上 30 以下のアリール基、シリル基、又は重水素原子であり、隣り合う $Ar_3$ は環形成していてもよく、 $Ar_4$ は置換若しくは無置換のベンゼン環と置換若しくは無置換のナフタレン環とのうちいずれかからなる 1 価の置換基、シリル基、重水素原子又は水素原子であり、 $Ar_5$ はシリル基、重水素原子あるいは水素原子であり、 $L_1$ 又は $L_2$ は単結合又は環形成炭素数 6 以上 30 以下の無置換のアリーレン基の 2 価基であり、 $a$ 及び $b$ は 0 以上 7 以下の整数であり、 $c$ は 0 以上 5 以下の整数であり、 $d$ は 0 以上 5 以下の整数であり、 $e$ は 0 以上 5 以下の整数であり、 $n$ 及び $m$ は 1 又は 2 であり、一般式 ( 1 ) 中の窒素原子に結合する 3 つの置換基はすべて同一であることはなく、一般式 ( 1 ) 中の窒素原子に結合する 3 つの置換基においてナフチル基は各々一つ以下である。]

30

【 0 0 1 0 】

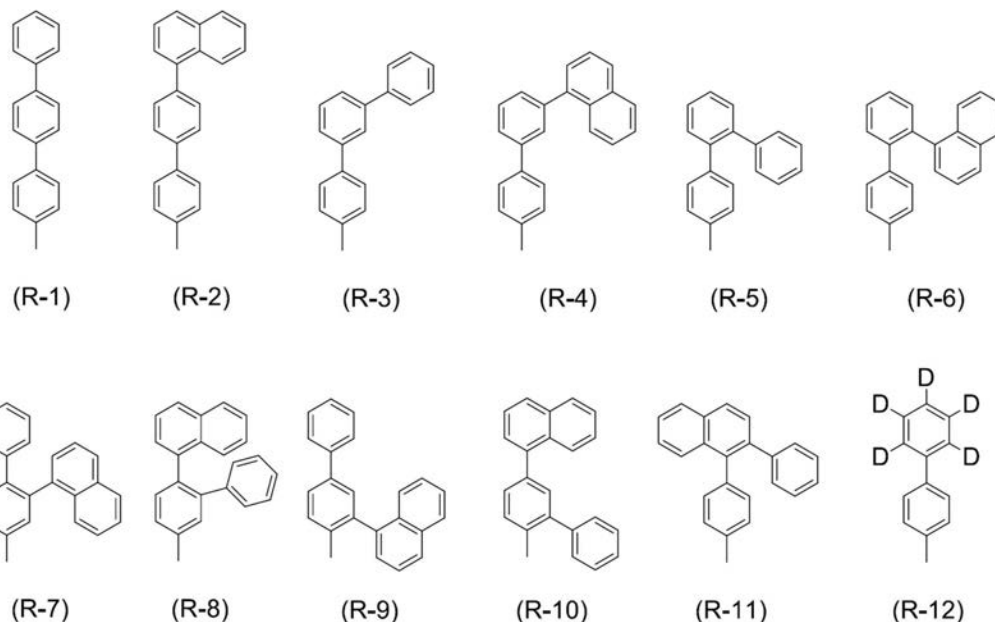
40

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、アミン部位に *m*-フェニレン基又は*o*-フェニレン基と、ナフチル基とを有することで分子全体の平面性が崩れ、アモルファス性が向上することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率及び寿命を向上させることができる。

【 0 0 1 1 】

一般式 ( 1 ) において、 $R$ は下記構造式(R - 1)乃至(R - 12)で表される置換基のいずれか一つであってもよい。

## 【化 5】



10

20

## 【 0 0 1 2 】

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、有機エレクトロルミネッセンス素子の寿命を向上させることができる。

## 【 0 0 1 3 】

本発明の一実施形態によると、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を少なくとも一層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。

## 【 0 0 1 4 】

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、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を少なくとも一層に含むことにより、高い発光効率及び長寿命化を実現することができる。

30

## 【 0 0 1 5 】

本発明の一実施形態によると、前記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た積層膜のうちの少なくとも一層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。

## 【 0 0 1 6 】

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、前記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た積層膜のうちの少なくとも一層に含むことにより、高い発光効率及び長寿命化を実現することができる。

## 【発明の効果】

40

## 【 0 0 1 7 】

本発明によると、高発光効率及び長寿命化を実現す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を提供することができる。また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、アミン部位にm-フェニレン基又はo-フェニレン基と、ナフチル基とを有することで分子全体の平面性が崩れ、アモルファス性が向上することで高効率化を実現した。また、フェニレンを介してキャリア耐性のあるナフチル基を導入し、窒素原子周辺の共役を確保することで、正孔注入時のラジカル状態の安定化が可能になり、長寿命化を達成することができる。このような効果は、特に、緑色発光領域～青色発光領域において顕著である。

## 【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 1 8 】

【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 1 0 0 を示す概略図である。

【図 2】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 2 0 0 を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

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、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、m-フェニレン基やo-フェニレン基やナフチル基を有することで分子全体の平面性が崩れ、アモルファス性が向上することで高効率化を実現した。また、フェニレンを介してキャリア耐性のあるナフチル基を導入し、窒素原子周辺の共役を確保することで、正孔注入時のラジカル状態の安定化が可能になり、長寿命化を達成することができることを見出した。

10

【 0 0 2 0 】

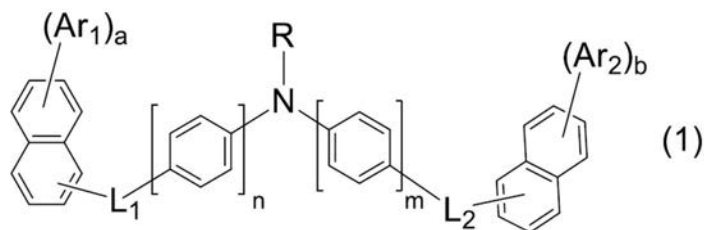
以下、図面を参照して本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。但し、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

20

【 0 0 2 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、以下の一般式（1）で表される、アミン化合物であり、

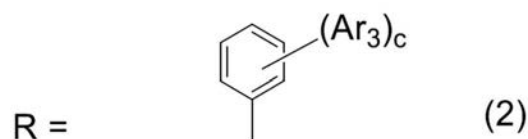
【化 6】



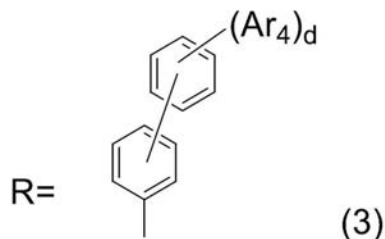
30

[ 一般式（1）中、Rは下記一般式（2）（3）（4）から選択され、

【化 7】

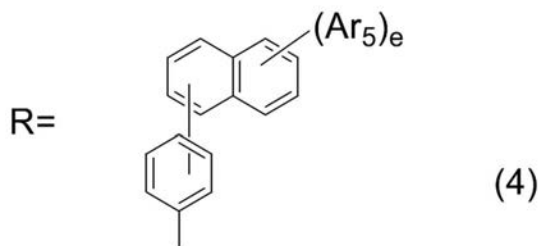


【化 8】



40

## 【化 9】



10

一般式(1)(2)(3)(4)中、 $Ar_1 \sim Ar_2$ は置換若しくは無置換の炭素数1以上30以下のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数6以上30以下のアリール基、シリル基、重水素原子又は水素原子であり、 $Ar_3$ は置換若しくは無置換の炭素数1以上30以下のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1以上30以下のアルコキシ基、置換若しくは無置換の炭素数6以上30以下のアリール基、シリル基、又は重水素原子であり、隣り合う $Ar_3$ は環形成していてもよく、 $Ar_4$ は置換若しくは無置換のベンゼン環と置換若しくは無置換のナフタレン環とのうちいずれかからなる1価の置換基、シリル基、重水素原子又は水素原子であり、 $Ar_5$ はシリル基、重水素原子あるいは水素原子であり、 $L_1$ 又は $L_2$ は単結合又は環形成炭素数6以上30以下の無置換のアリーレン基の2価基であり、 $a$ 及び $b$ は0

以上7以下の整数であり、 $c$ は0以上5以下の整数であり、 $d$ は0以上5以下の整数であり、 $e$ は0以上5以下の整数であり、 $n$ 及び $m$ は1又は2であり、一般式(1)中の窒素原子に結合する3つの置換基はすべて同一であることはなく、一般式(1)中の窒素原子に結合する3つの置換基においてナフチル基は各々一つ以下である。]

20

## 【0022】

一般式(1)(2)における $Ar_1 \sim Ar_3$ に用いる炭素数1以上30以下のアルキル基としては、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-トリクロロプロピル基、ブromoメチル基、1-ブromoエチル基、2-ブromoエチル基、2-ブromoイソブチル基、1,2-ジブromoエチル基、1,3-ジブromoイソプロピル基、2,3-ジブromo- $t$ -ブチル基、1,2,3-トリブromo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-ヨードイソブチル基、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、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、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-ニトロイソブチル基、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-ノルボルニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

40

## 【0023】

一般式(2)における $Ar_3$ に用いる置換若しくは無置換の炭素数1以上30以下のアルコキシ基としては例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオ

50

キシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、エトキシカルボニルメチル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ基、アミノカルボニルメチルオキシ基、N,N-ジブチルアミノカルボニルメチルオキシ基、N-メチルアミノカルボニルメチルオキシ基、N-エチルアミノカルボニルメチルオキシ基、N-オクチルアミノカルボニルメチルオキシ基、N-メチル-N-ベンジルアミノカルボニルメチルオキシ基、ベンジルオキシ基、シアノメチルオキシ基等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0024】

10

一般式(1)(2)における $Ar_1 \sim Ar_3$ に用いる環形成炭素数6以上30以下のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、フルオレニル基、トリフェニレン基、ビフェニレン基、ピレニル基、ベンゾフルオランテニル基、クリセニル基、フェニルナフチル基、ナフチルフェニル基等であり、フェニル基、ナフチル基、及びビフェニル基が特に好ましい。尚、 $Ar_1 \sim Ar_3$ に用いる環形成炭素数6以上30以下のアリール基は、これらに限定されるものではない。

【0025】

また、 $Ar_1 \sim Ar_3$ に用いるシリル基としては、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基、モノアルキルジアリールシリル基、ジアルキルモノアリールシリル基であってもよく、例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

20

【0026】

一般式(1)における $Ar_1 \sim Ar_3$ が置換基を有する場合、該置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基のようなアルキル基や、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基のようなアリール基が挙げられる。また、 $Ar_1 \sim Ar_3$ は、置換基をそれぞれ複数有していてもよい。また、該置換基同士は互いに連結し、飽和又は不飽和環を形成してもよい。

【0027】

一般式(1)における $L_1 \sim L_2$ に用いる環形成炭素数6以上12以下のアリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。また、一般式(1)において、 $L_1 \sim L_3$ の少なくとも1つがアリーレン基であることが好ましく、特にフェニレン基であることが好ましい。

30

【0028】

以上を示した一般式(1)で表わされる本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料であるアミン化合物は、m-フェニレン基やo-フェニレン基やナフチル基を有することで分子全体の平面性が崩れ、アモルファス性が向上することで高効率化を実現することができる。

【0029】

また、また、フェニレンを介してキャリア耐性のあるナフチル基を導入し、窒素原子周辺の共役を確保することで、正孔注入時のラジカル状態の安定化が可能になり、寿命を向上させることができる。

40

【0030】

一般式(1)における $Ar_1 \sim Ar_2$ としては、環形成炭素数6以上10以下のアリール基がより好ましい。一般式(1)における $Ar_1 \sim Ar_2$ に用いる環形成炭素数6以上10以下のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基が特に好ましい。

【0031】

一般式(3)における $Ar_4$ に用いるシリル基については、 $Ar_1 \sim Ar_3$ で述べたのと同じである。

【0032】

50

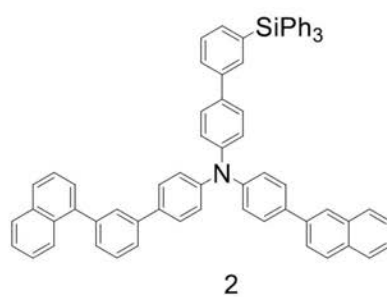
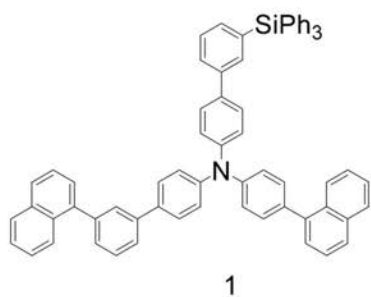
一般式(4)における $Ar_5$ に用いるシリル基、については、 $Ar_1 \sim Ar_4$ で述べたのと同じである。

【0033】

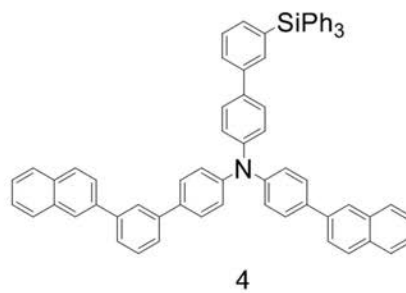
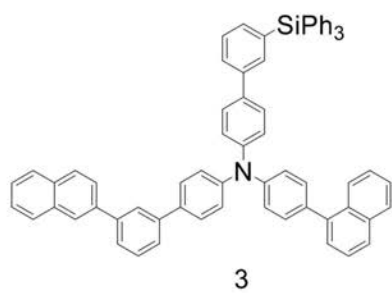
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【0034】

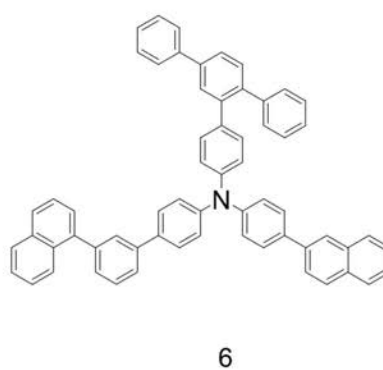
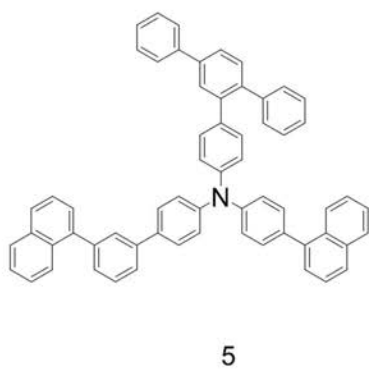
【化10】



10



20

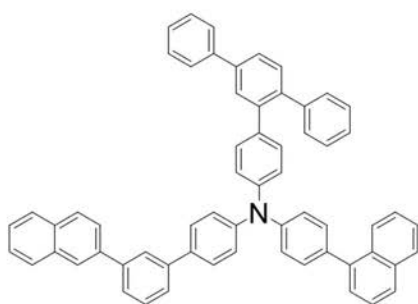


30

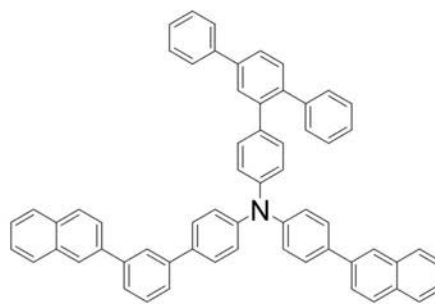
40

【0035】

【化 1 1】

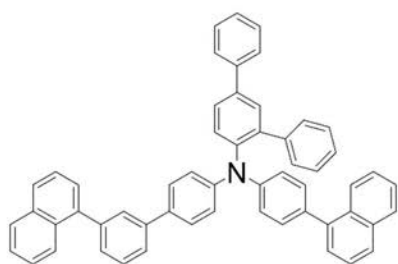


7

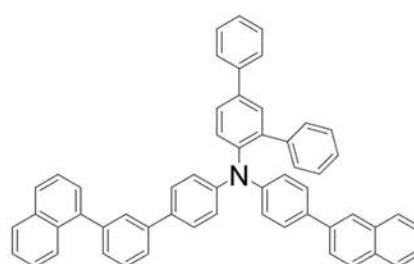


8

10

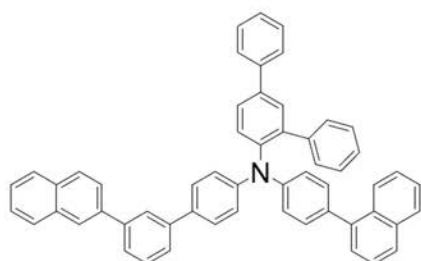


9

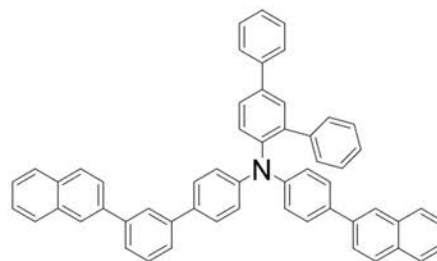


10

20



11



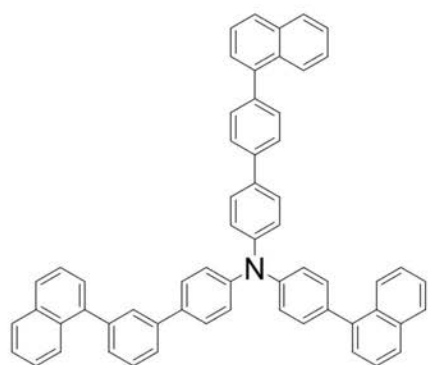
12

30

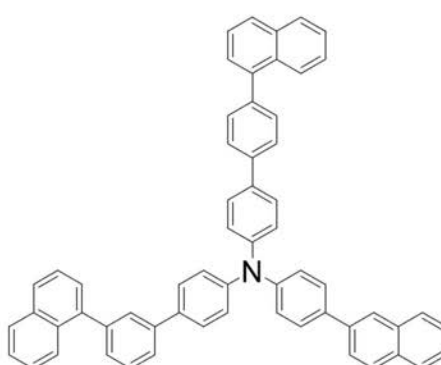
【 0 0 3 6】

40

【化 1 2】

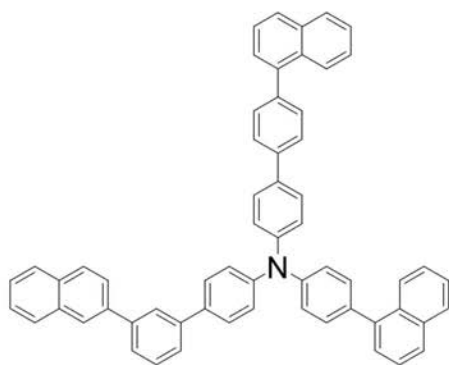


13

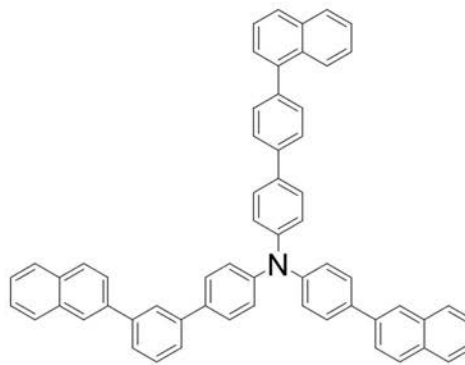


14

10

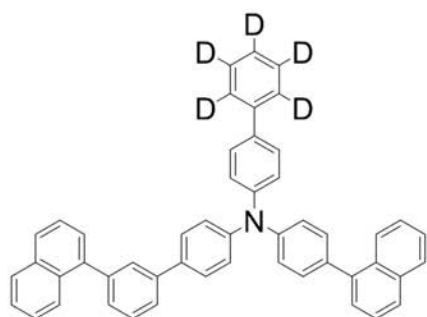


15

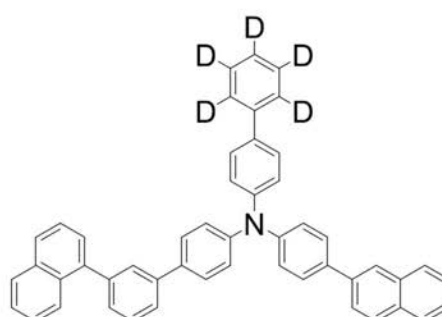


16

20



17



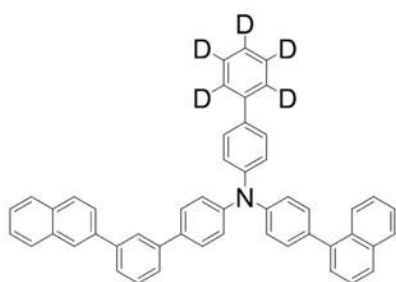
18

30

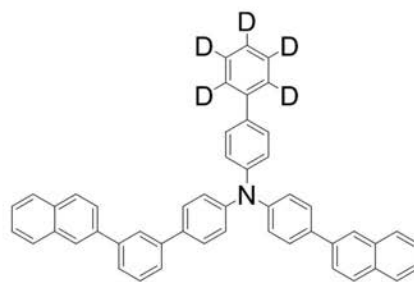
40

【 0 0 3 7】

【化 1 3】

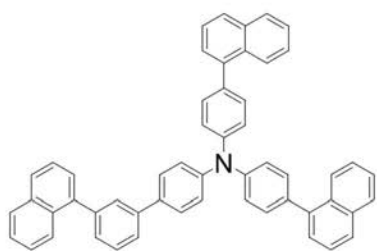


19

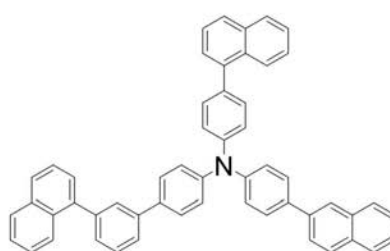


20

10

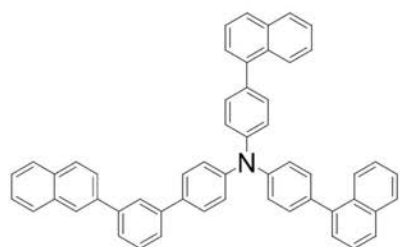


21

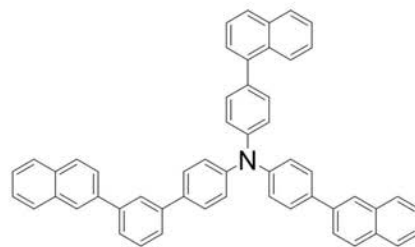


22

20



23

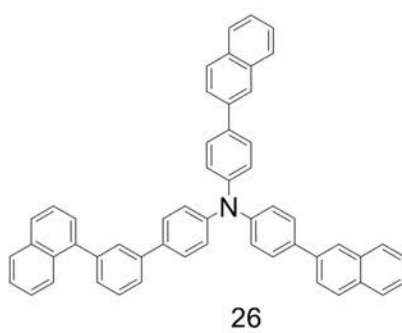
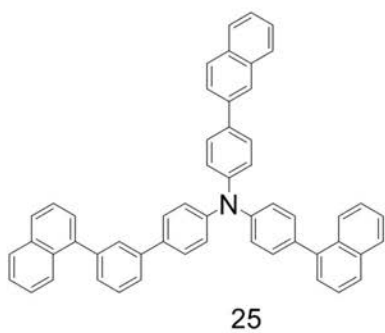


24

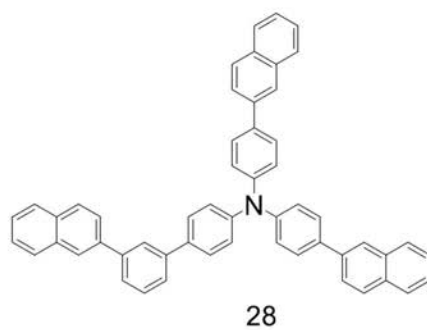
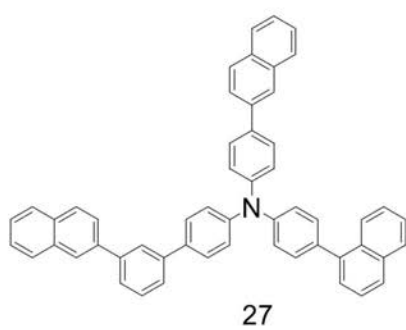
30

【 0 0 3 8】

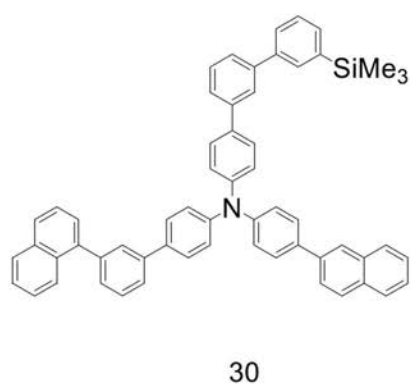
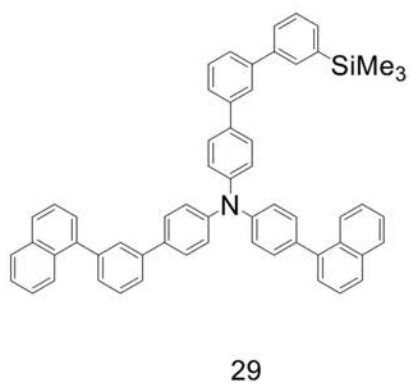
【化 1 4】



10



20

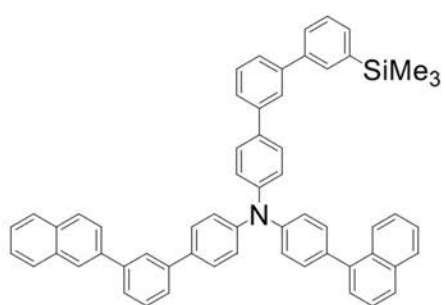


30

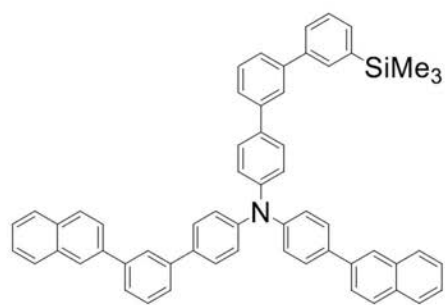
-

【 0 0 3 9 】

【化 1 5】

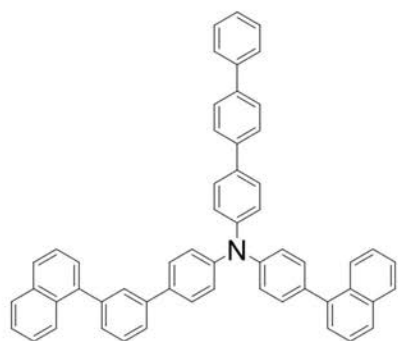


31

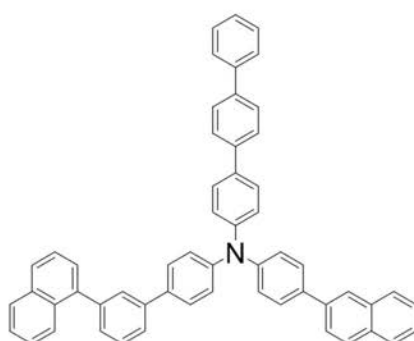


32

10

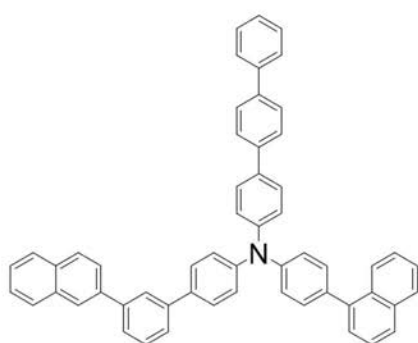


33

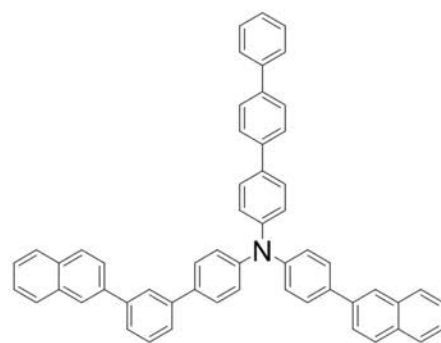


34

20



35

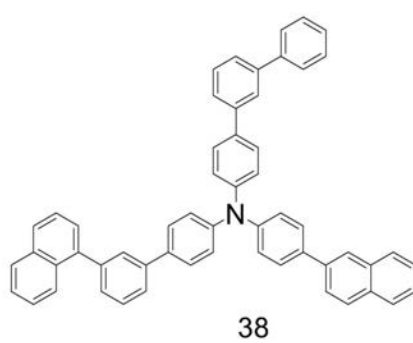
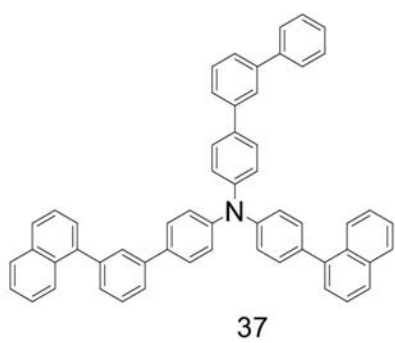


36

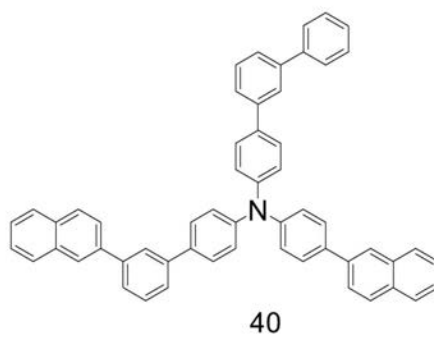
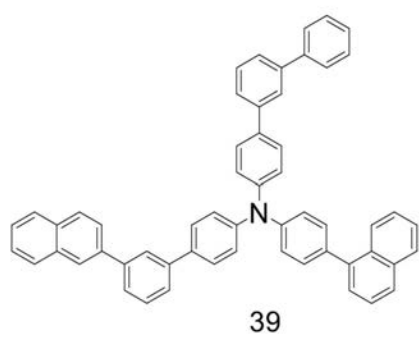
30

【 0 0 4 0】

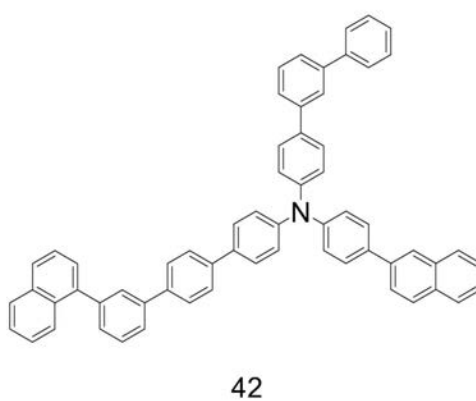
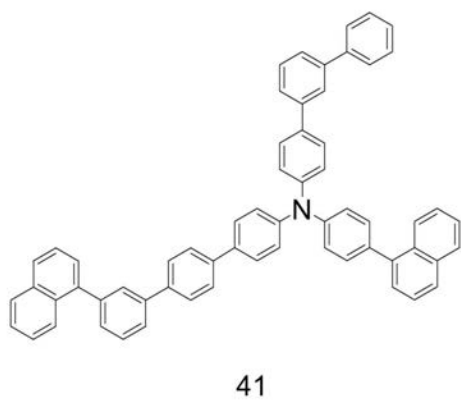
【化 1 6】



10



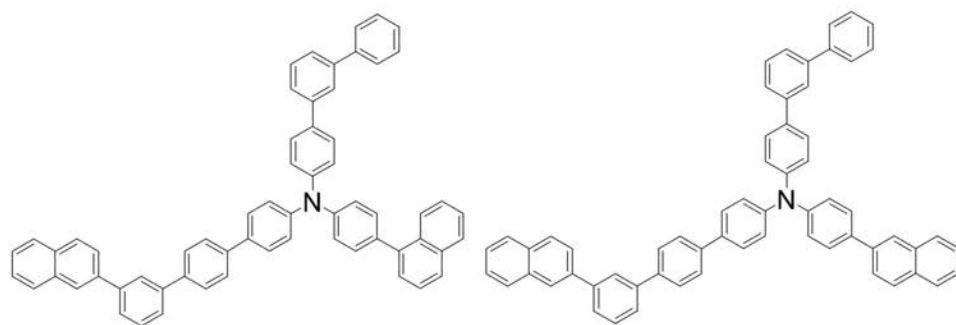
20



30

【 0 0 4 1 】

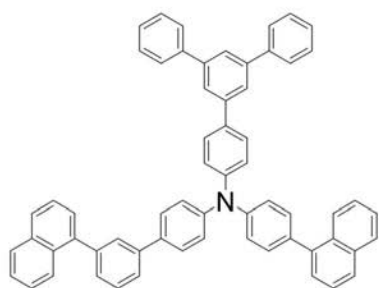
【化 1 7】



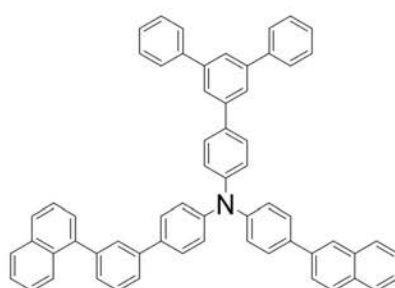
43

44

10

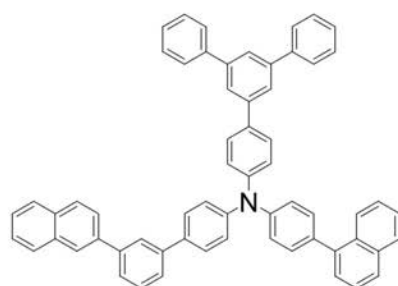


45

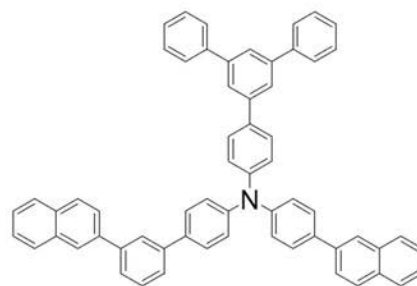


46

20



47



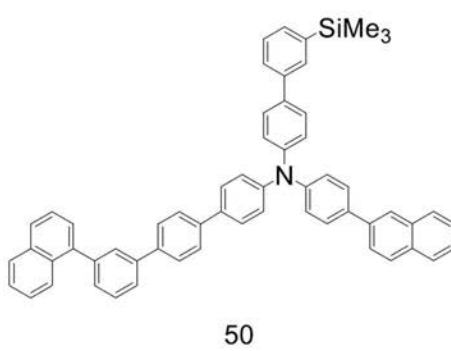
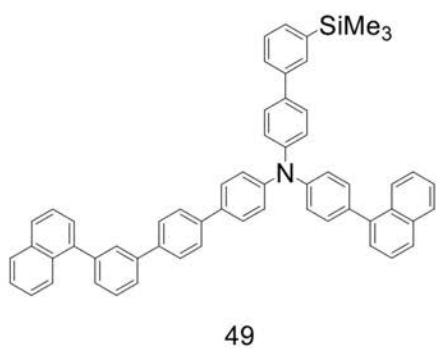
48

30

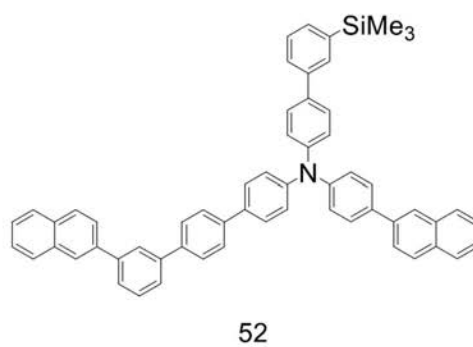
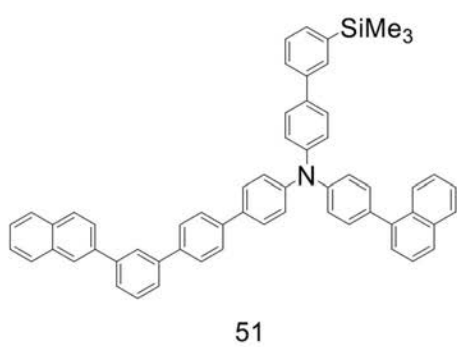
-

【 0 0 4 2 】

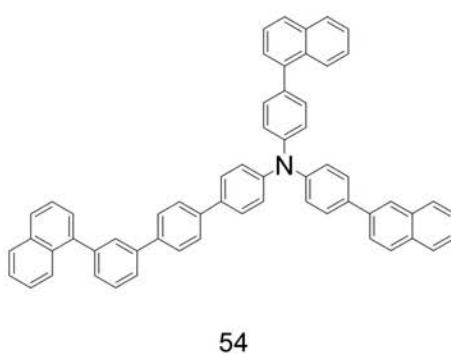
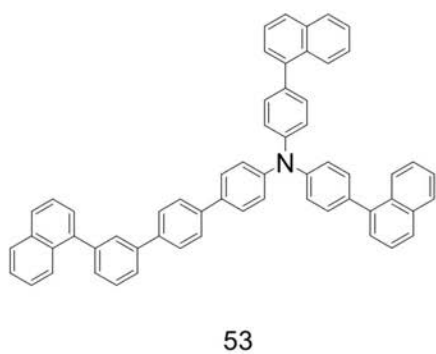
【化 1 8】



10



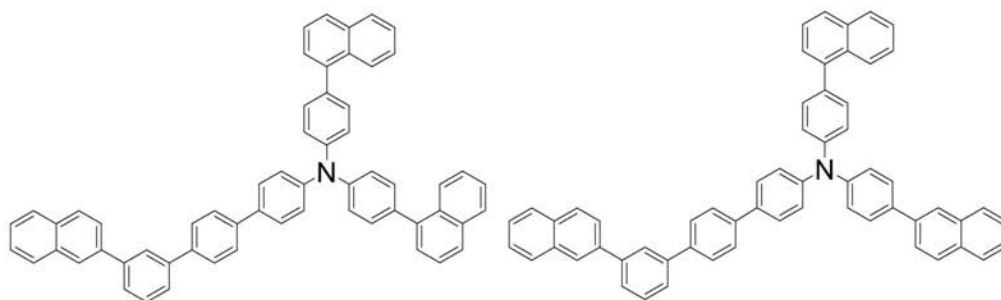
20



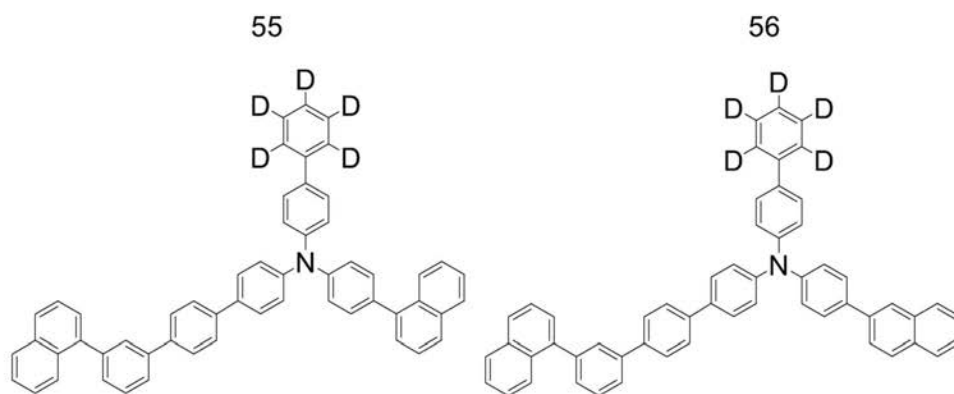
30

【 0 0 4 3 】

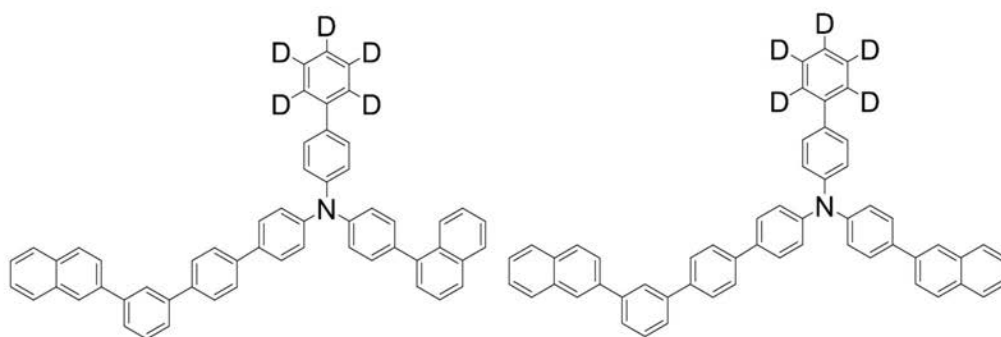
【化 1 9】



10



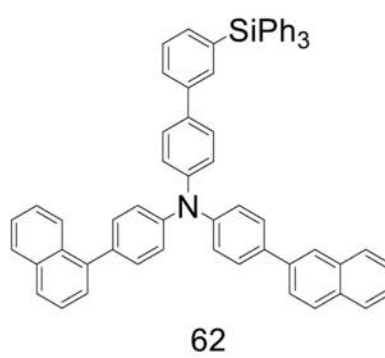
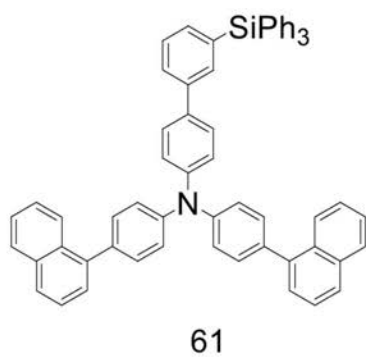
20



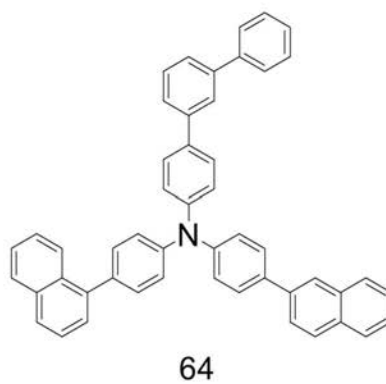
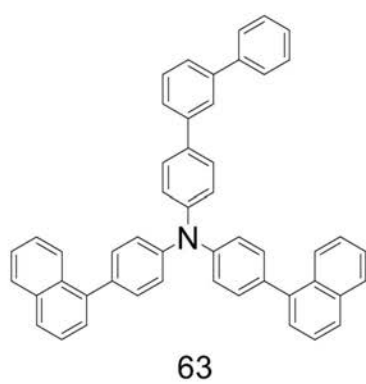
30

【 0 0 4 4 】

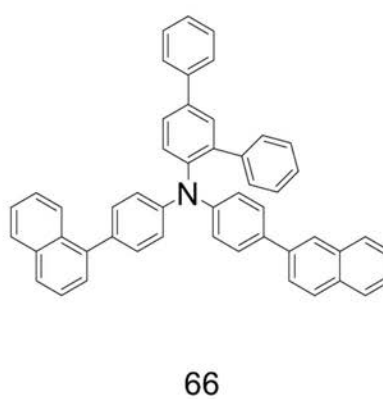
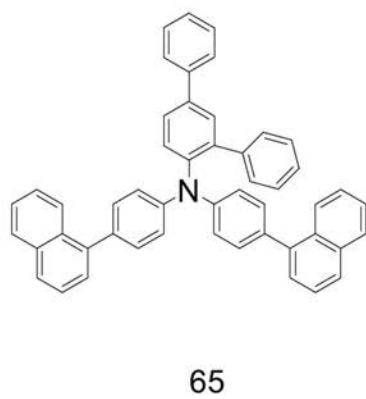
【化 2 0】



10



20

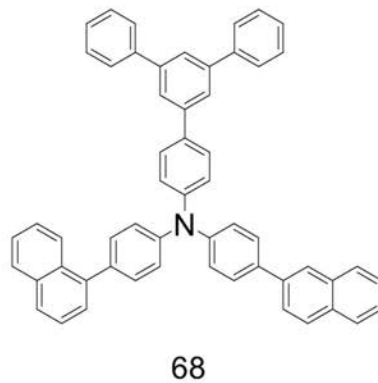
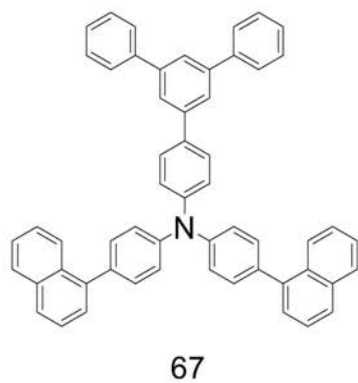


30

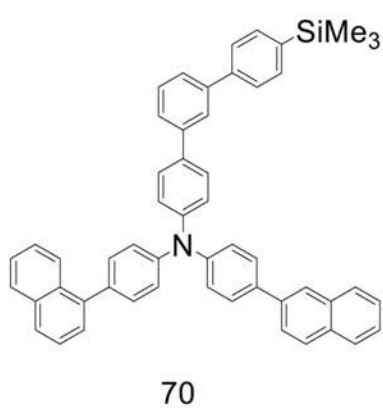
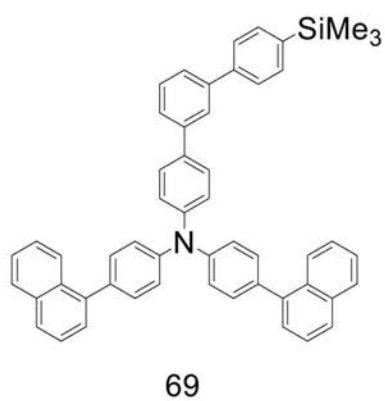
【 0 0 4 5】

40

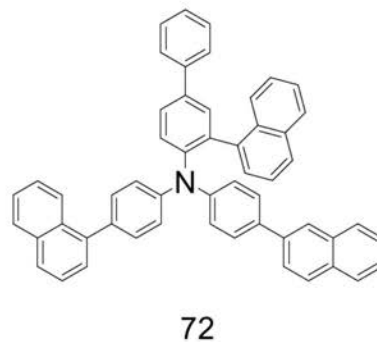
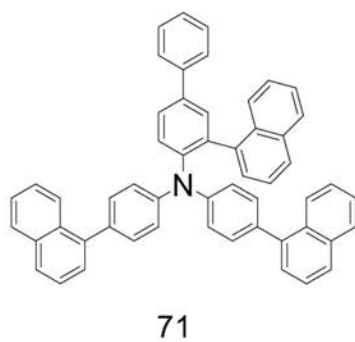
【化 2 1】



10



20

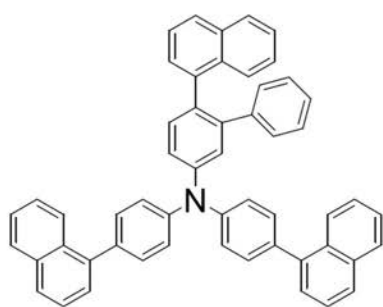


30

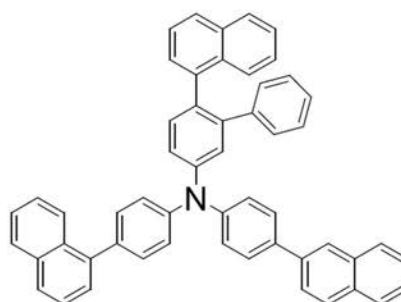
【 0 0 4 6 】

40

【化 2 2】

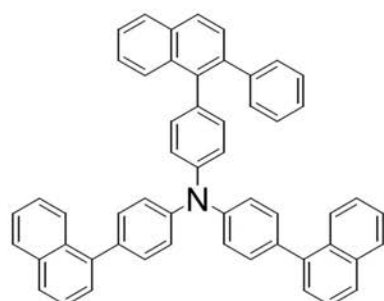


73

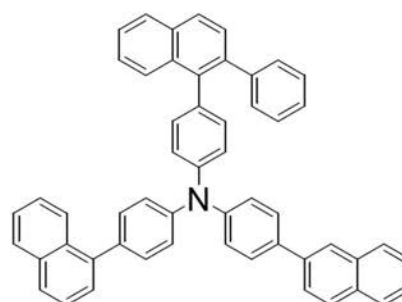


74

10

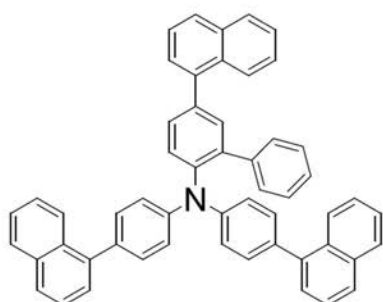


75

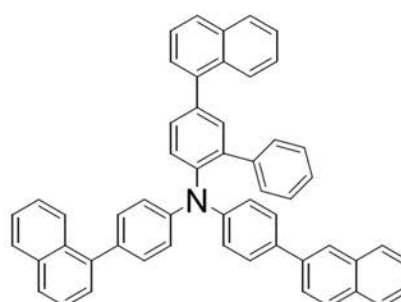


76

20



77



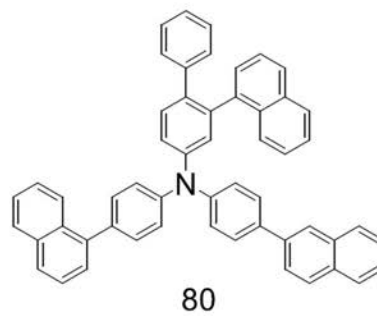
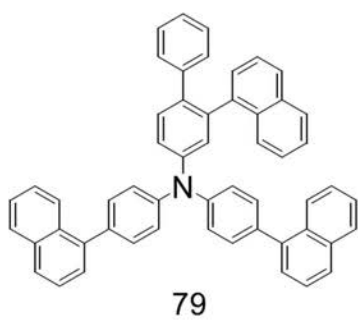
78

30

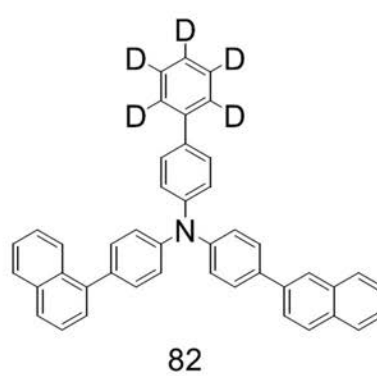
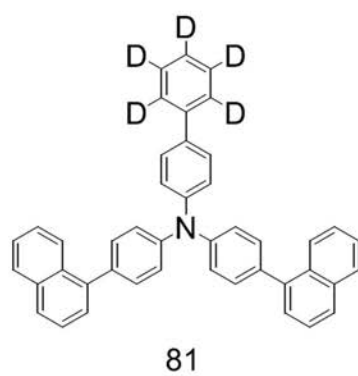
40

【 0 0 4 7 】

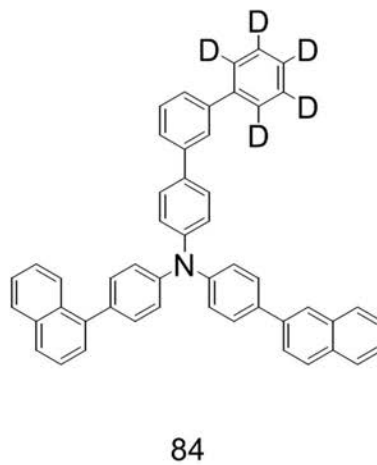
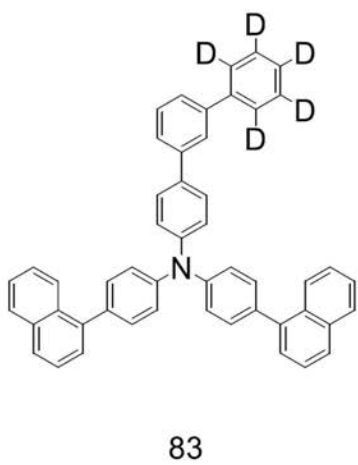
【化 2 3】



10



20

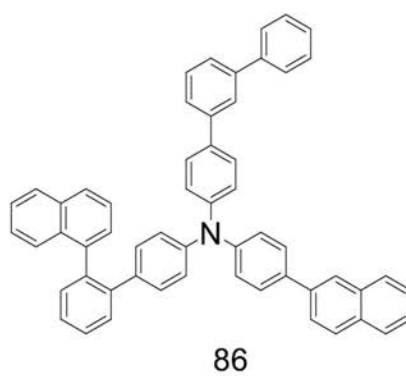
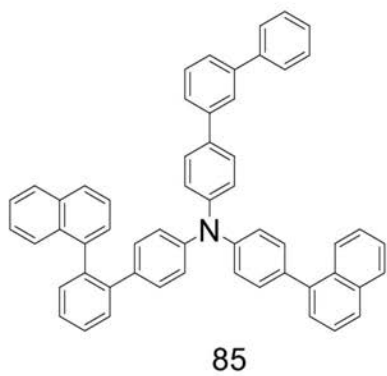


30

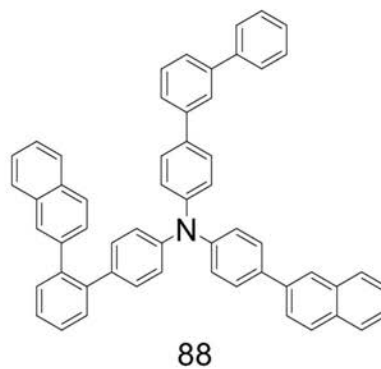
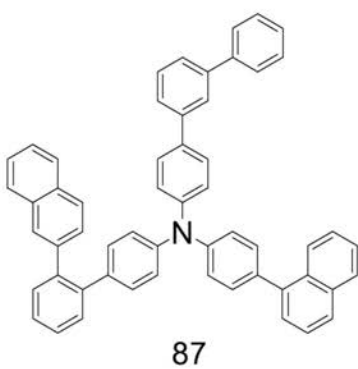
【 0 0 4 8 】

40

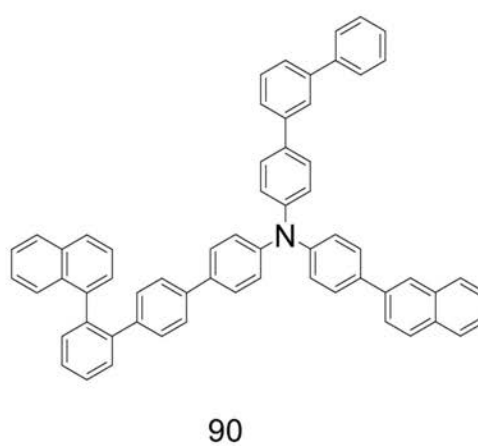
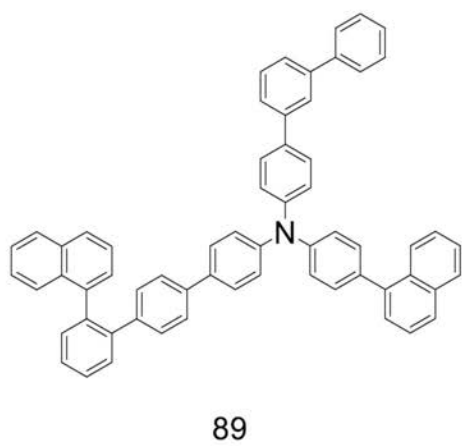
【化 2 4】



10



20

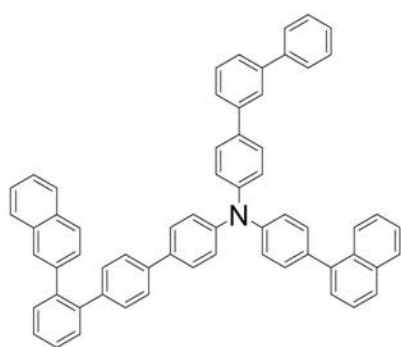


30

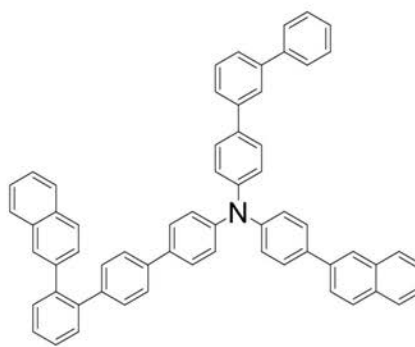
40

【 0 0 4 9 】

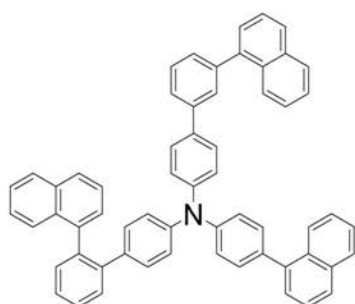
## 【化 2 5】



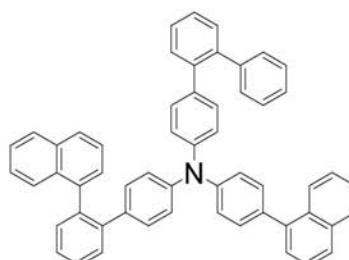
91



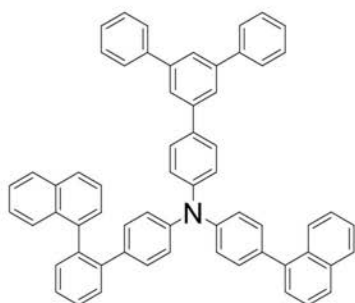
92



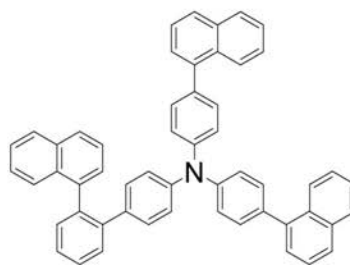
93



94



95



96

## 【0050】

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、上記化合物 21、化合物 77、化合物 79、化合物 96 が特に好ましい。

## 【0051】

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を構成する複数の有機層のうち、少なくとも一層に含まれてもよい。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層と陽極との間に配置された積層膜のうちの少なくとも一層に有意に含まれてもよい。

## 【0052】

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は、アミン部位に m-フェニレン基や o-フェニレン基やナフチル基を有することで分子全体の平面性が崩

10

20

30

40

50

れ、アモルファス性が向上することで高効率化を達成できる。また、フェニレンを介してキャリア耐性のあるナフチル基を導入し、窒素原子周辺の共役を確保することで、正孔注入時のラジカル状態の安定化が可能になり、長寿命化を達成できる。

#### 【0053】

(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を示す概略図である。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、発光層と陽極との間に配置された積層膜のうちの少なくとも一層に用いることができる。

10

#### 【0054】

ここでは一例として、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を正孔輸送層108に用いる場合について説明する。

#### 【0055】

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。

#### 【0056】

陽極(Anode)104は、基板102上に配置され、酸化インジウムスズ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ :ITO)やインジウム亜鉛酸化物( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ )等を用いて形成することができる。

20

#### 【0057】

正孔注入層(HIL)106は、陽極104上に10nm以上150nm以下の厚さで公知の材料を用いて形成することができる。例えば、トリフェニルアミン含有ポリエーテルケトン(TPAPEK)、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート(PPBI)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-[4-(フェニル-m-トリル-アミノ)-フェニル]-ビフェニル-4,4'-ジアミン(DNTPD)、銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物、4,4',4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(NPB)、4,4',4''-トリス{N,N'-ジフェニルアミノ}トリフェニルアミン(TDATA)、4,4',4''-トリス(N,N'-2-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)、ポリアニリン/ドデシルベンゼンスルホン酸(PANI/DBSA)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホネート)(PEDOT/PSS)、ポリアニリン/カンファースルホン酸(PANI/CSA)、又は、ポリアニリン/ポリ(4-スチレンスルホネート)(PANI/PSS)等を含んでもよい。

30

#### 【0058】

正孔輸送層(HTL)108は、正孔注入層106上に、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を用いて3nm以上100nm以下の厚さで形成される。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を含む正孔輸送層108は、例えば、真空蒸着により形成されてもよい。

40

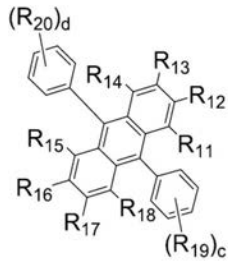
#### 【0059】

発光層(EL)110は、正孔輸送層108上に、公知のホスト材料を用いて厚さ10nm以上60nm以下で形成される。発光層110に用いられる公知のホスト材料として、例えば、縮合多環芳香族の誘導体を含むことが好ましく、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、フルオラテン誘導体、クリセン誘導体、ベンゾアントラセン誘導体及びトリフェニレン誘導体から選択されることが好ましい。特に、発光層110は、アントラセン誘導体又はピレン誘導体を含むことが好ましい。発光層110に用いるアントラセン誘導体としては、以下の一般式(2)で示される化合物が挙げられる。

#### 【0060】

50

## 【化 2 6】



(5)

10

## 【 0 0 6 1】

式(5)中、 $R_{11} \sim R_{20}$ は置換若しくは無置換の環形成炭素数6以上30以下のアリール基、置換若しくは無置換の環形成炭素数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、シリル基、水素原子あるいは重水素原子である。また、g及びhは0以上5以下の整数である。なお、隣接した複数の $R_{11} \sim R_{20}$ は結合し、飽和若しくは不飽和の環を形成してもよい。

## 【 0 0 6 2】

$R_{11} \sim R_{20}$ に用いる置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基としては、ベンゾチアゾリル基、チオフェニル基、チエノチオフェニル基、チエノチエノチオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ベンゾフリル基、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフリル基、N-アリールカルバゾリル基、N-ヘテロアリールカルバゾリル基、N-アルキルカルバゾリル基、フェノキサジル基、フェノチアジル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、キノリニル基、キノキサリ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 6 3】

$R_{11} \sim R_{20}$ に用いる置換若しくは無置換の環形成炭素数1以上30以下のヘテロアリール基としては、ベンゾチアゾリル基、チオフェニル基、チエノチオフェニル基、チエノチエノチオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、ベンゾフリル基、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフリル基、N-アリールカルバゾリル基、N-ヘテロアリールカルバゾリル基、N-アルキルカルバゾリル基、フェノキサジル基、フェノチアジル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、キノリニル基、キノキサリ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。

30

## 【 0 0 6 4】

また、 $R_{11} \sim R_{20}$ に用いる炭素数1以上15以下のアルキル基としては、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-トリクロロプロピル基、ブromoメチル基、1-ブromoエチル基、2-ブromoエチル基、2-ブromoイソブチル基、1,2-ジブromoエチル基、1,3-ジブromoイソプロピル基、2,3-ジブromo-t-ブチル基、1,2,3-トリブromo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-ヨードイソブチル基、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-アミノイソブチル基、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

40

50

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 - ノルボルニル基等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

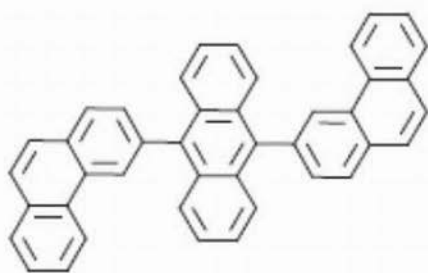
【0065】

10

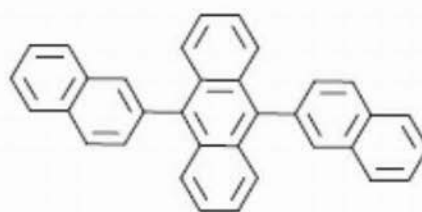
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層110に用いるアントラセン誘導体は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【0066】

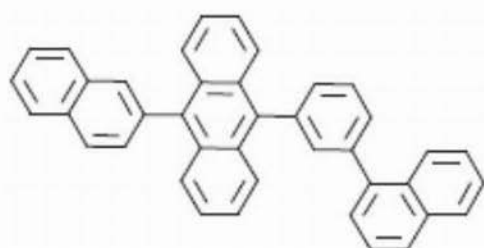
【化 2 7】



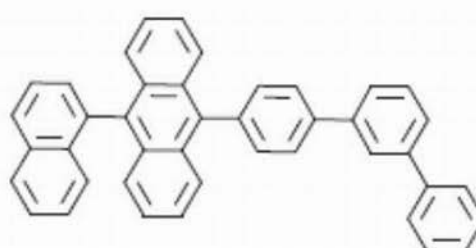
a-1



a-2



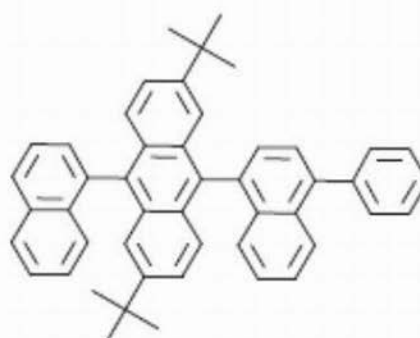
a-3



a-4



a-5



a-6

【 0 0 6 7 】

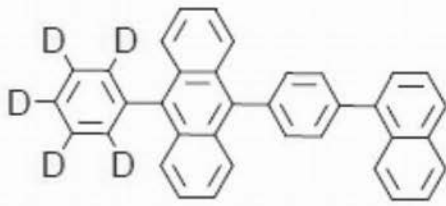
10

20

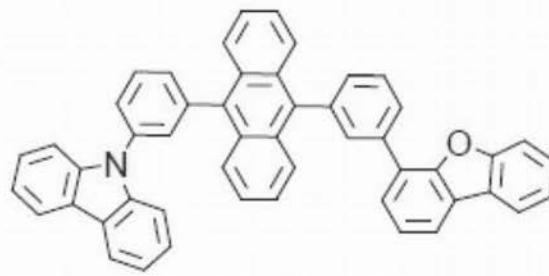
30

40

## 【化 2 8】

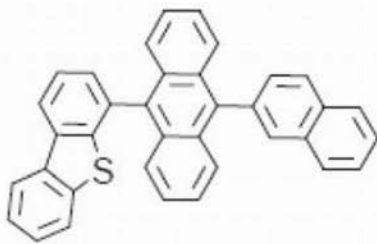


a-7



a-8

10



a-9



a-10

20



a-11



a-12

30

## 【0068】

発光層 110 はドーパント材料として、スチリル誘導体（例えば、1,4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoryl)vinyl]benzene (BCzVB)、4-(di-p-tolylamino)-4'-[(di-p-tolylamino)styryl]stilbene (DPAVB)、N-(4-((E)-2-(6-((E)-4-(diphenylamino)styryl)naphthalene-2-yl)vinyl)phenyl)-N-phenylbenzenamine (N-BDAVBi))、ペリレン及びその誘導体（例えば、2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene (TBP)、ピレン及びその誘導体（例えば、1,1-dipyrene、1,4-dipyrenylbenzene、1,4-Bis(N,N-Diphenylamino)pyrene）等のドーパントを含んでもよいが、これらに限定されるわけではない。

40

## 【0069】

電子輸送層 (ETL) 112 は、発光層 110 上に15nm以上50nm以下の厚さで、例えば、Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium (Alq<sub>3</sub>) や含窒素芳香環を有する材料（例えば、1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzeneといったピリジン環を含む材料や、2,4,6-tris(

50

3'-(pyridine-3-yl)biphenyl-3-yl)1,3,5-triazineといったトリアジン環を含む材料、2-(4-N-phenylbenzoimidazolyl-1-ylphenyl)-9,10-dinaphthylanthraceneといったイミダゾール誘導体を含む材料)を含む材料により形成される。

【0070】

電子注入層(EIL)114は、電子輸送層112上に0.3nm以上9nm以下の厚さで、例えば、フッ化リチウム(LiF)、リチウム-8-キノリナート(Liq)等を含む材料により形成される。

【0071】

陰極(Cathode)116は、電子注入層114上に配置され、アルミニウム(Al)や銀(Ag)、リチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)等の金属、これらの混合物、及び酸化インジウムスズ(ITO)及びインジウム亜鉛酸化物(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO)等の透明材料により形成される。

【0072】

以上に述べた本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する各電極及び各層は、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。

【0073】

本発明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、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可能な正孔輸送層を形成することができる。

【0074】

また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子100において、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正孔注入層の材料として用いられてもよい。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は、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する複数の有機層のうち、少なくとも一層に含まれることにより、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。

【0075】

尚、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エレクトロルミネッセンス発光装置にも適用することができる。

【0076】

(製造方法)

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。

【0077】

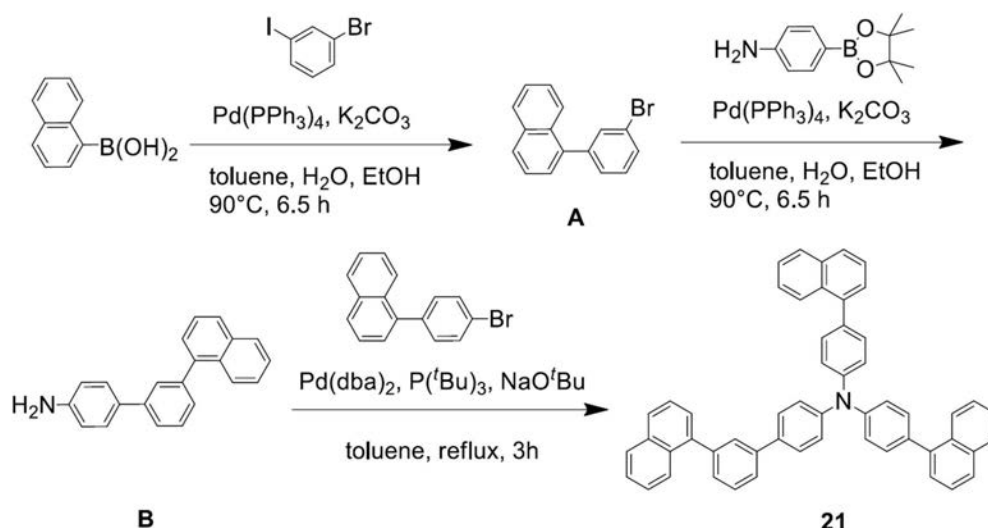
化合物21の合成方法

10

20

30

## 【化 2 9】



10

## 【0078】

## (化合物Aの合成)

Ar雰囲気下、300 mLの三口フラスコに、1-ナフチルボロン酸を8.00 g、1-ヨード-3-ブロモベンゼンを11.9 g、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を1.61 g、及び炭酸カリウムを12.8 g加えて、トルエン150 mL及び水30 mLの混合溶媒中で90℃で6.5時間加熱撹拌した。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(トルエンとヘキサンとの混合溶媒を使用)で精製後、トルエン/ヘキサン混合溶媒で再結晶を行い、透明液体の化合物Aを12.5 g(収率91%)得た。FAB-MS測定によって測定された化合物Aの分子量は283であった。

20

## 【0079】

## (化合物Bの合成)

Ar雰囲気下、1 Lの三口フラスコに、化合物Aを10.0 g、4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボラン-2-イル)アニリンを7.74 g、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を2.04 g、リン酸カリウムを13.8 g加えて、トルエン300 mL及び水75 mLの混合溶媒中で90℃で6.5時間加熱撹拌した。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、黄色固体の化合物Bを9.36 g(収率90%)得た。FAB-MS測定により測定された化合物Bの分子量は、295であった。

30

## 【0080】

## (化合物21の合成)

Ar雰囲気下、500 mLの三口フラスコに、化合物Bを8.20 gと1-(4-ブロモフェニル)ナフタレンを17.3 g、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>を1.11 g、トリ-tert-ブチルホスフィン(トリス-tert-ブチルホスフィン)を1.50 g、NaOtBuを13.3 gを加えて、200 mLトルエンの混合溶媒中で3時間加熱還流撹拌した。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(トルエンとヘキサンの混合溶媒を使用)で精製後、トルエン/エタノール混合溶媒で再結晶を行い、白色固体の化合物21を15.9 g(収率82%)得た。

40

## 【0081】

FAB-MS測定により測定された化合物21の分子量は、700であった。また、<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)測定で測定された化合物21のケミカルシフト値δは、8.06(d, 2H, J = 7.20 Hz)、7.97(d, 1H, J = 8.10 Hz)、7.94-7.84(m, 6H)、7.68(s, 1H)、7.71-7.63(m, 3H)、7.58-7.43(m, 18H)、7.38-7.33(m, 6H)であった。

50

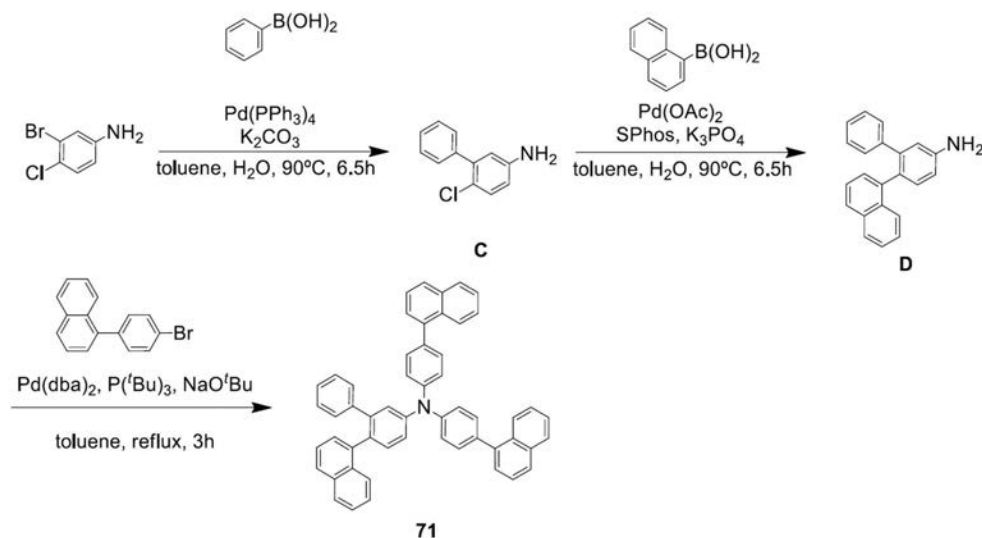
## 【 0 0 8 2 】

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、例えば、以下のように合成することができる。

## 【 0 0 8 3 】

## 化合物 7 7 の合成方法

## 【 化 3 0 】



## 【 0 0 8 4 】

## (化合物Cの合成)

Ar雰囲気下、300 mLの三口フラスコに、フェニルボロン酸を14.0 g、3-ブロモ-4-クロロアニリンを11.9 g、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を1.65 g、及び炭酸カリウムを13.3 g加えて、トルエン150 mL及び水30 mLの混合溶媒中で90 で6.5時間加熱撹拌した。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（トルエンとヘキサンとの混合溶媒を使用）で精製後、トルエン/ヘキサン混合溶媒で再結晶を行い、透明液体の化合物Cを9.41 g（収率80%）得た。FAB-MS測定によって測定された化合物Cの分子量は204であった。

30

## 【 0 0 8 5 】

## (化合物Dの合成)

Ar雰囲気下、200 mLの三口フラスコに、1-ナフチルボロン酸を1.09 g、化合物Cを2.51 g、酢酸パラジウムを0.08 g、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニルを0.27 g、及びリン酸カリウムを4.53 g加えて、トルエン50 mL及び水13 mLの混合溶媒中で100 で6.5時間加熱撹拌した。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（トルエンとヘキサンとの混合溶媒を使用）で精製後、トルエン/ヘキサン混合溶媒で再結晶を行い、透明液体の化合物Dを3.92 g（収率74%）得た。FAB-MS測定によって測定された化合物Dの分子量は295であった。

40

## 【 0 0 8 6 】

## (化合物71の合成)

Ar雰囲気下、500 mLの三口フラスコに、化合物Dを8.20 gと1-(4-ブロモフェニル)ナフタレンを17.0 g、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>を1.11 g、トリ-tert-ブチルホスフィンを1.50 g、NaOtBuを13.3 gを加えて、200 mLトルエンの混合溶媒中で3時間加熱還流撹拌した。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（トルエンとヘキサンの混合溶媒を使用）で精製後、トルエン/エタノール混合溶媒で再結晶を行い、白色固体の化合物71を16.3 g（収率84%）得た。

50

## 【 0 0 8 7 】

F A B - M S 測定により測定された化合物 7 1 の分子量は、7 0 0 であった。また、 $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ )測定で測定された化合物 7 1 のケミカルシフト値  $\delta$  は、8 . 0 3 ( d , 2 H ,  $J = 7 . 2 0 \text{ Hz}$  )、7 . 9 9 ( d , 1 H ,  $J = 8 . 1 0 \text{ Hz}$  )、7 . 9 7 - 7 . 8 6 ( m , 6 H )、7 . 6 6 ( s , 1 H )、7 . 6 5 - 7 . 6 1 ( m , 3 H )、7 . 5 8 - 7 . 4 3 ( m , 1 8 H )、7 . 3 7 - 7 . 3 3 ( m , 6 H ) であった。

## 【 0 0 8 8 】

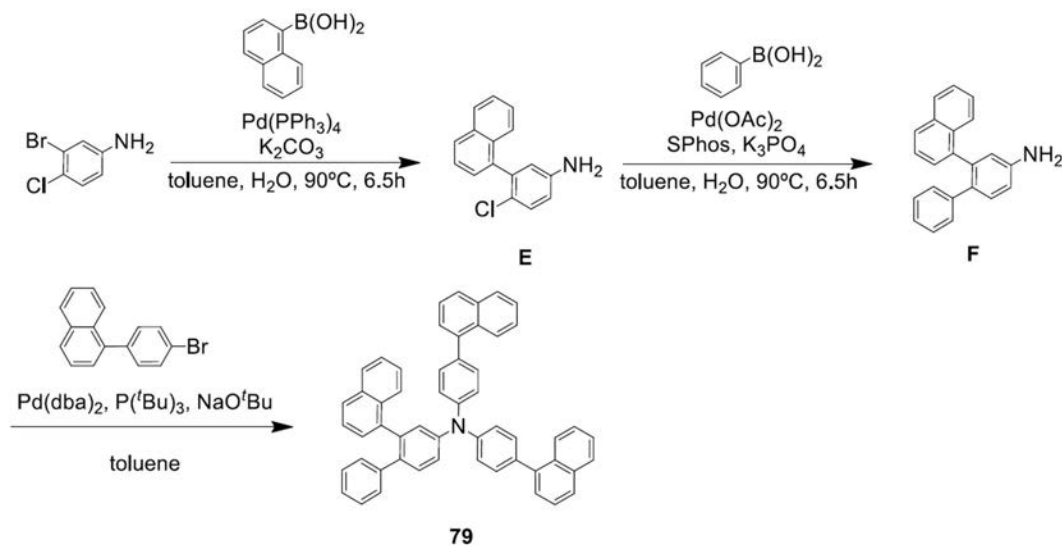
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、例えば、以下のように合成することができる。

## 【 0 0 8 9 】

## 化合物 7 9 の合成方法

## 【 0 0 9 0 】

## 【 化 3 1 】



10

20

30

## 【 0 0 9 1 】

## ( 化合物 E の合成 )

Ar 雰囲気下、3 0 0 mL の三口フラスコに、1 - ナフチルボロン酸を 1 0 . 0 g、3 - ブロモ - 4 - クロロアニリンを 1 1 . 9 g、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  を 1 . 6 5 g、及び炭酸カリウムを 1 3 . 3 g 加えて、トルエン 1 5 0 mL 及び水 3 0 mL の混合溶媒中で 9 0 °C で 6 . 5 時間加熱撹拌した。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 (トルエンとヘキサンとの混合溶媒を使用) で精製後、トルエン / ヘキサン混合溶媒で再結晶を行い、黄色液体の化合物 E を 1 0 . 3 g (収率 7 0 % ) 得た。FAB-MS 測定によって測定された化合物 E の分子量は 2 5 4 であった。

## 【 0 0 9 2 】

## ( 化合物 F の合成 )

Ar 雰囲気下、2 0 0 mL の三口フラスコに、フェニルボロン酸を 1 . 2 9 g、化合物 E を 2 . 5 4 g、酢酸パラジウムを 0 . 0 8 g、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 6' - ジメトキシビフェニルを 0 . 2 7 g、及びリン酸カリウムを 4 . 5 3 g 加えて、トルエン 5 0 mL 及び水 1 3 mL の混合溶媒中で 1 0 0 °C で 6 . 5 時間加熱撹拌した。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 (トルエンとヘキサンとの混合溶媒を使用) で精製後、トルエン / ヘキサン混合溶媒で再結晶を行い、薄黄色固体の化合物 F を 2 . 0 0 g (収率 6 8 % ) 得た。FAB-MS 測定によって測定された化合物 F の分子量は 2 9 5 であった。

40

## 【 0 0 9 3 】

## ( 化合物 7 9 の合成 )

50

Ar雰囲気下、500 mLの三口フラスコに、化合物Fを8.20 gと1-(4-ブロモフェニル)ナフタレンを17.0 g、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ を1.11 g、トリ-tert-ブチルホスフィン $\text{P}(\text{tBu})_3$ を1.50 g、NaOtBuを13.3 gを加えて、200 mLトルエンの混合溶媒中で3時間加熱還流撹拌した。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（トルエンとヘキサンの混合溶媒を使用）で精製後、トルエン/エタノール混合溶媒で再結晶を行い、白色固体の化合物79を17.5 g（収率90%）得た。

【0094】

FAB-MS測定により測定された化合物79の分子量は、700であった。また、 $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ )測定で測定された化合物79のケミカルシフト値 $\delta$ は、8.09 (d, 2H,  $J = 7.30 \text{ Hz}$ )、7.99 (d, 1H,  $J = 8.10 \text{ Hz}$ )、7.95 - 7.77 (m, 6H)、7.70 (s, 1H)、7.65 - 7.61 (m, 3H)、7.58 - 7.43 (m, 18H)、7.40 - 7.35 (m, 6H)であった。

10

【0095】

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。

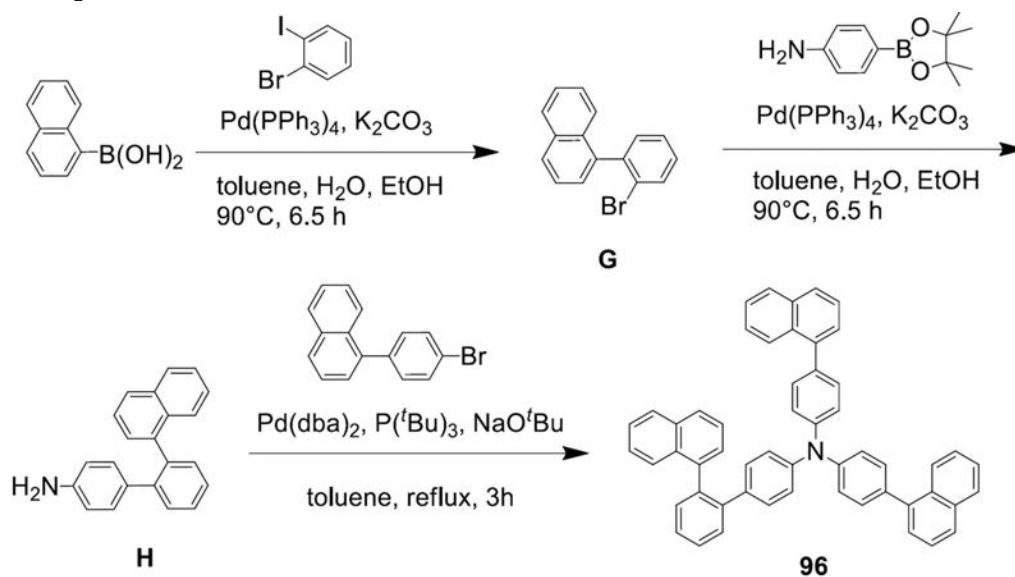
【0096】

化合物96の合成方法

【0097】

【化32】

20



30

【0098】

（化合物Gの合成）

Ar雰囲気下、300 mLの三口フラスコに、1-ナフチルボロン酸を8.01 g、1-ヨード-2-ブロモベンゼンを11.8 g、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を1.61 g、及び炭酸カリウムを12.8 g加えて、トルエン150 mL及び水30 mLの混合溶媒中で90℃で6.5時間加熱撹拌した。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（トルエンとヘキサンとの混合溶媒を使用）で精製後、トルエン/ヘキサン混合溶媒で再結晶を行い、透明液体の化合物Gを12.0 g（収率90%）得た。FAB-MS測定によって測定された化合物Gの分子量は283であった。

40

【0099】

（化合物Hの合成）

Ar雰囲気下、1 Lの三口フラスコに、化合物Aを10.0 g、4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボラン-2-イル)アニリンを7.74 g、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を2.04 g、リン酸カリウムを13.8 g加えて、トルエン300 mL及び水75 mL

50

Lの混合溶媒中で90℃で6.5時間加熱撹拌した。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、黄色固体の化合物Hを8.84 g（収率85%）得た。FAB-MS測定により測定された化合物Hの分子量は、295であった。

【0100】

（化合物96の合成）

Ar雰囲気下、500 mLの三口フラスコに、化合物Bを8.20 gと1-(4-プロモフェニル)ナフタレンを17.3 g、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ を1.11 g、トリ-tert-ブチルホスフィン<sub>3</sub>を1.50 g、NaOtBuを13.3 gを加えて、200 mLトルエンの混合溶媒中で3時間加熱還流撹拌した。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（トルエンとヘキサンの混合溶媒を使用）で精製後、トルエン/エタノール混合溶媒で再結晶を行い、白色固体の化合物96を15.9 g（収率82%）得た。

10

【0101】

FAB-MS測定により測定された化合物96の分子量は、700であった。また、 $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ )測定で測定された化合物96のケミカルシフト値 $\delta$ は、8.03 (d, 2H,  $J = 7.20 \text{ Hz}$ )、7.97 (d, 1H,  $J = 8.00 \text{ Hz}$ )、7.95 (s, 1H)、7.92 - 7.84 (m, 6H)、7.71 - 7.66 (m, 3H)、7.58 - 7.43 (m, 18H)、7.39 - 7.35 (m, 6H)であった。

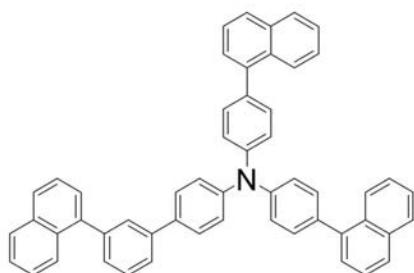
20

【0102】

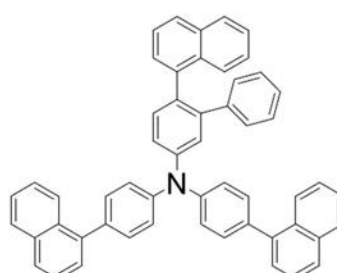
上述した化合物21、化合物71、化合物96を正孔輸送材料として用いて、上述した製造方法により、実施例1～実施例3の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【0103】

【化33】

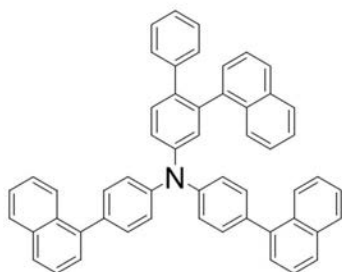


実施例化合物21

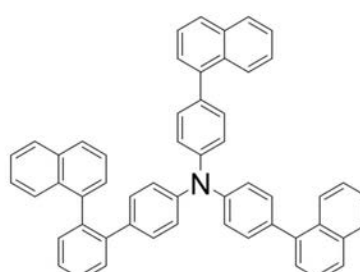


実施例化合物77

30



実施例化合物79



実施例化合物96

40

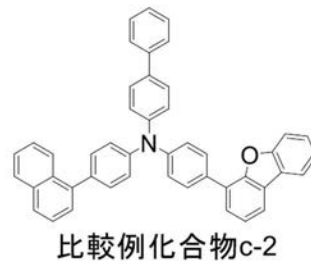
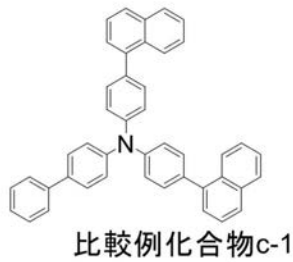
【0104】

また、比較例として、以下に示す比較例化合物C1～C5を正孔輸送材料として用いて、比較例1乃至5の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

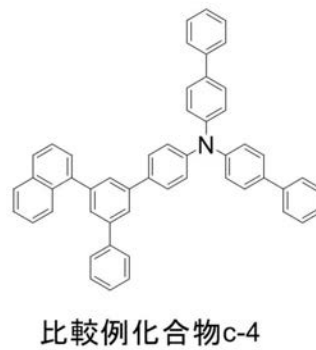
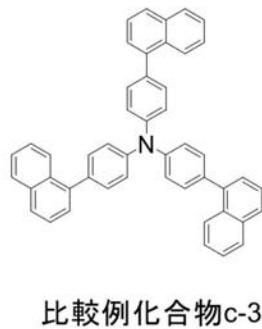
50

【 0 1 0 5 】

【 化 3 4 】



10



20



【 0 1 0 6 】

30

本実施例に係る有機エレクトロルミネッセンス素子 2 0 0 を図 2 に示す。本実施例においては、基板 2 0 2 には透明ガラス基板を用い、1 5 0 n m の膜厚のITOで陽極 2 0 4 を形成し、6 0 n m の膜厚の2-TNATAで正孔注入層 2 0 6 を形成し、3 0 n m の膜厚の正孔輸送層 2 0 8 を形成し、ADNにTBPを3 %ドーブした2 5 n m の膜厚の発光層 2 1 0 を形成し、Alq<sub>3</sub>で2 5 n m の膜厚の電子輸送層 2 1 2 を形成し、LiFで1 n m の膜厚の電子注入層 2 1 4 を形成し、Alで1 0 0 n m の膜厚の陰極 2 1 6 を形成した。

【 0 1 0 7 】

作製した有機エレクトロルミネッセンス素子 2 0 0 について、駆動電圧、発光効率及び半減寿命を評価した。尚、電圧及び発光効率は電流密度が1 0 m A / c m <sup>2</sup> における値であり、半減寿命は初期輝度1 , 0 0 0 c d / m <sup>2</sup> からの輝度半減時間を示す。評価結果を表 1 に示す。

40

【 0 1 0 8 】

【表 1】

| 素子作成例 | 正孔輸送層      | 電流密度                  | 電圧  | 発光効率   | 寿命      |
|-------|------------|-----------------------|-----|--------|---------|
|       |            | (mA/cm <sup>2</sup> ) | (V) | (cd/A) | LT50(h) |
| 実施例 1 | 実施例化合物 21  | 10                    | 5.5 | 6.3    | 2,250   |
| 実施例 2 | 実施例化合物 77  | 10                    | 5.4 | 6.2    | 2,000   |
| 実施例 3 | 実施例化合物 79  | 10                    | 5.4 | 6.2    | 2,150   |
| 実施例 4 | 実施例化合物 96  | 10                    | 5.6 | 6.3    | 2,150   |
| 比較例 1 | 比較例化合物 c-1 | 10                    | 6.3 | 5.2    | 1,400   |
| 比較例 2 | 比較例化合物 c-2 | 10                    | 6.5 | 5.1    | 1,450   |
| 比較例 3 | 比較例化合物 c-3 | 10                    | 6.6 | 5.2    | 1,500   |
| 比較例 4 | 比較例化合物 c-4 | 10                    | 6.5 | 5.3    | 1,450   |
| 比較例 5 | 比較例化合物 c-5 | 10                    | 6.6 | 5.5    | 1,350   |

10

## 【0109】

表 1 の結果を見ると実施例 1 ~ 3 は、3-(1-naphthalenyl)phenyl 基及び 4-(1-naphthalenyl)phenyl 基を有する正孔輸送材料を使用することで、高効率化と長寿命化を実現していることがわかる。すなわち、実施例 1 ~ 3 は、比較例 1 ~ 5 に比べ長寿命、高効率化していることがわかる。実施例 1 及び 2 では m-フェニレン基やナフチル基の効果により非常に高い効率を示していると考えられる。実施例 3 の o-フェニレン基でもアモルファス性の向上に寄与し高効率化を達成している。実施例 1 及び 3 のように、ナフチル基を 3 つ有する化合物は特に素子寿命が長い結果になった。他方、比較例 1 では分子の対称性が高く、アモルファス性が低いため低効率となっている。比較例 2 では平面性の高いジベンゾフラニル基が窒素原子から離れた位置にあることで、分子間相互作用を起こし結晶性が増すことで、アモルファス性が低いため低効率となっている。比較例 3 では分子の対称性が高くアモルファス性が低いために低効率・短寿命となっている。比較例 4 では 1,3,5-フェニレン基があることで分子の対称性を高め、低効率化を招いている。比較例 5 は窒素原子にフェニレンを介してナフチル基が置換されていないため、化合物全体の共役長が短くラジカル状態の安定性に問題があり、低寿命な素子となった。

20

30

## 【0110】

表 1 の結果から、本発明によれば m-フェニレン基や o-フェニレン基やナフチル基を有することで分子全体の平面性が崩れ、アモルファス性が向上することで高効率化を実現できることが分かる。また、フェニレンを介してキャリア耐性のあるナフチル基を導入し、窒素原子周辺の共役を確保することで、正孔注入時のラジカル状態の安定化が可能になり、長寿命化を達成できることが分かる。

## 【0111】

尚、本発明におけるに係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、広いエネルギーギャップを有しているため、赤色領域及び緑色領域への適用することも可能である。

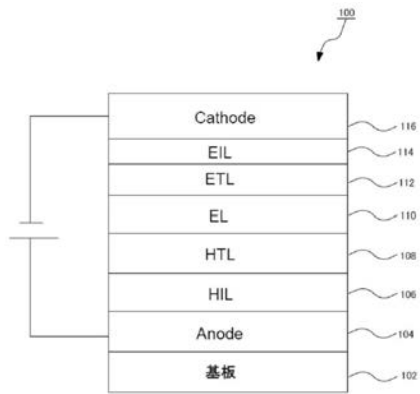
40

## 【符号の説明】

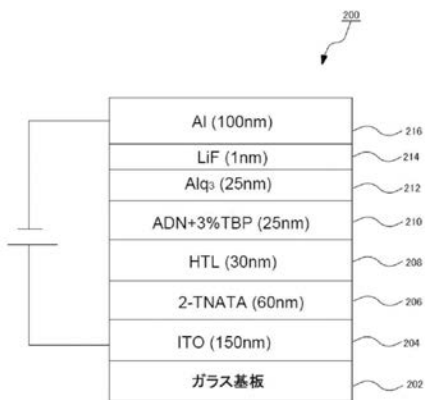
## 【0112】

100 有機 EL 素子、102 基板、104 陽極、106 正孔注入層、108 正孔輸送層、110 発光層、112 電子輸送層、114 電子注入層、116 陰極、200 有機 EL 素子、202 基板、204 陽極、206 正孔注入層、208 正孔輸送層、210 発光層、212 電子輸送層、214 電子注入層、216 陰極

【図 1】



【図 2】



|                |                                                                                                               |         |            |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 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        | <a href="#">JP2017022194A</a>                                                                                 | 公开(公告)日 | 2017-01-26 |
| 申请号            | JP2015136611                                                                                                  | 申请日     | 2015-07-08 |
| [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                                                                                                          |         |            |
| 发明人            | 糸井 裕亮                                                                                                         |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 C09K11/06 C07C211/54                                                                                |         |            |
| FI分类号          | H05B33/22.D C09K11/06.690 C07C211/54 H05B33/14.A                                                              |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD78 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB92 |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                     |         |            |

# 摘要(译)

解决的问题：提供一种用于具有高发光效率的有机电致发光器件的材料以及使用该材料的有机电致发光器件。用于有机电致发光元件的材料由以下通式（1）表示。[在通式（1）中，R表示芳族取代基。][选择图]无

|                                                          |  |                              |  |                                                                              |  |
|----------------------------------------------------------|--|------------------------------|--|------------------------------------------------------------------------------|--|
| (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<br>特開2017-22194<br>(P2017-22194A)<br>平成29年1月26日 (2017.1.26)    |  |
| (51) Int. Cl.                                            |  | F I                          |  | テーマコード (参考)                                                                  |  |
| H 0 1 L 51/50 (2006.01)                                  |  | H 0 5 B 33/22                |  | D 3 K 1 0 7                                                                  |  |
| C 0 9 K 11/06 (2006.01)                                  |  | C 0 9 K 11/06                |  | 6 9 0 4 H 0 0 6                                                              |  |
| C 0 7 C 211/54 (2006.01)                                 |  | C 0 7 C 211/54               |  |                                                                              |  |
|                                                          |  | H 0 5 B 33/14                |  | A                                                                            |  |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 39 頁)                            |  |                              |  |                                                                              |  |
| (21) 出願番号                                                |  | 特願2015-136611 (P2015-136611) |  | (71) 出願人                                                                     |  |
| (22) 出願日                                                 |  | 平成27年7月8日 (2015.7.8)         |  | 512187343<br>三星ディスプレイ株式会社<br>Samsung Display Co., Ltd.<br>大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路 1 |  |
|                                                          |  |                              |  | (74) 代理人                                                                     |  |
|                                                          |  |                              |  | 110000408<br>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<br>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 CC07 CC12 CC21<br>DD71 DD78<br>4H006 AA01 AA03 AB92          |  |
| (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 |  |                              |  |                                                                              |  |