

(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2015-118958

(P2015-118958A)

(43) 公開日 平成27年6月25日(2015.6.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 690	4C050
C07D 487/04 (2006.01)	H05B 33/22 D	
	C07D 487/04 137	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2013-259563 (P2013-259563)	(71) 出願人	512187343
(22) 出願日	平成25年12月16日 (2013.12.16)		三星ディスプレイ株式会社
			Samsung Display Co., Ltd.
			大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95
			95, Samsung 2 Ro, Giheung-Gu, Yongin-City
			, Gyeonggi-Do, Korea
		(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	高田 一範
			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 CC07 CC21
			DD59 DD68 DD71 DD78
			最終頁に続く

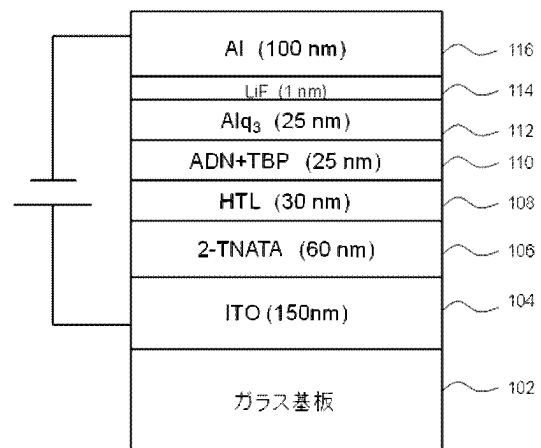
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】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。

【解決手段】有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、高い正孔耐性を有するインドロカルバゾール部と正孔耐性及び電子耐性を有するトリフェニレン部とを連結基を介して結合することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子100の正孔耐性と電子耐性とを向上させ、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達成する。特に、トリフェニレン部の1位の位置で連結基を介してインドロカルバゾール部と結合することにより、分子の2面角が広がり、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を実現する。

【選択図】図1



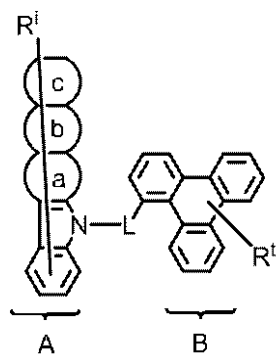
100

【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】



(1)

10

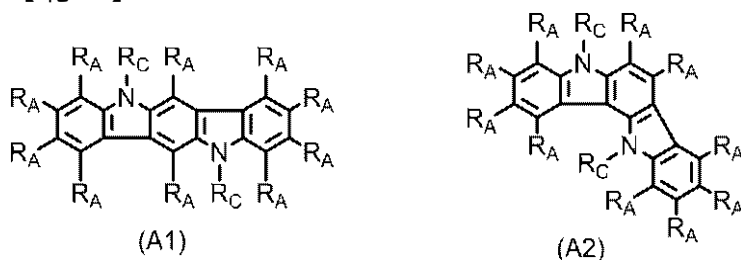
〔式（１）中、Aは分子内における置換基を有するインドロカルバゾール部であり、
Bは置換基を有するトリフェニレン部であり、
Lは単結合又は環形成炭素数１２以下の芳香族炭化水素あるいは複素環から誘導される２
価基であり、
a及びcはそれぞれ環形成炭素数６の芳香族炭化水素環であり、bは環形成炭素数５及び窒
素数１のヘテロ芳香環であり、
R_i及びR_tはそれぞれ同一または異なる数の置換基であり、置換数は０以上１１以下である
。〕

20

【請求項 2】

前記式（１）中、前記Aが下記一般式（A１）～（A６）で表される芳香族炭化水素の何
れか一から選択されたものから誘導される１価基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。

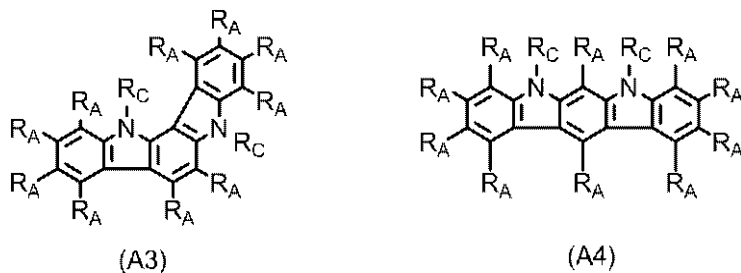
【化 2】



(A1)

(A2)

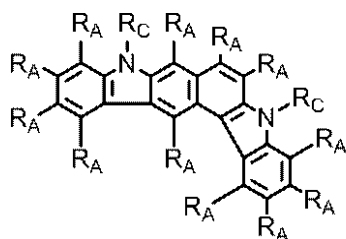
30



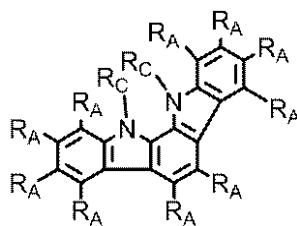
(A3)

(A4)

40



(A5)



(A6)

10

[式 (A 1) ~ (A 6) 中、 R_A はそれぞれ独立に、水素、重水素、ハロゲン原子、ニトリル基、炭素数 3 0 以下の飽和又は不飽和炭化水素基、 $-OR_B$ で表わされるアルキルオキシ基、 $-SR_B$ で表わされるアルキルチオ基、 $-N(R_B)R_B$ で表わされるアルキルもしくはアリアルアミン基であり、

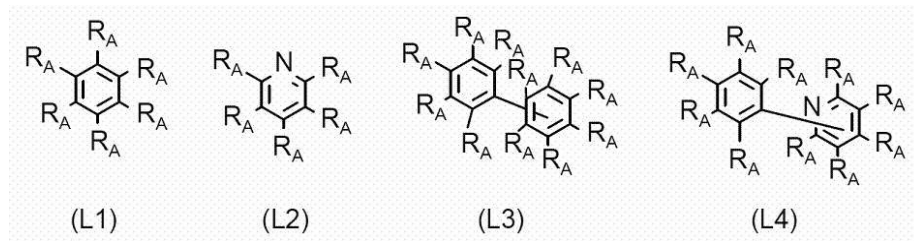
R_B は炭素数 1 0 以下の飽和又は不飽和炭化水素であり、 R_C は、単結合あるいは、 R_A である。]

【請求項 3】

前記式 (1) 中、前記 L が単結合又は下記一般式 (L 1) ~ (L 4) で表される芳香族炭化水素もしくは複素環の何れか一から選択されたものから誘導される 2 価基であることを特徴とする請求項 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。

20

【化 3】



30

[式 (L 1) ~ (L 4) 中、 R_A はそれぞれ独立に、水素、重水素、ハロゲン原子、ニトリル基、炭素数 3 0 以下の飽和又は不飽和炭化水素、 $-OR_B$ で表わされるアルキルオキシ基、 $-SR_B$ で表わされるアルキルチオ基、 $-N(R_B)R_B$ で表わされるアルキルもしくはアリアルアミン基であり、

R_B は炭素数 1 0 以下の飽和又は不飽和炭化水素である。]

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 の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。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 3 の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ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【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】

50

【 0 0 0 2 】

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。

【 0 0 0 3 】

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。

10

【 0 0 0 4 】

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及び長寿命化が求められている。有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化及び長寿命化を実現するために、正孔輸送層や発光層の定常化、安定化などが検討されている。正孔輸送層や発光層に用いられる材料としては、アントラセン誘導体やカルバゾール誘導体等の様々な化合物が知られている。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に有利な材料として、特許文献1には、単結合や芳香族化合物等から誘導された2価基を介して、2-トリフェニレニル基と多縮環性N-インドリル基が結合した化合物が提案されている。また、特許文献2には、インドロカルバゾール誘導体骨格上の窒素原子に縮合芳香炭化水素化合物の残基が結合した縮合多環化合物が提案されている。

20

【 0 0 0 5 】

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効率と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、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。有機エレクトロルミネッセンス素子のさらなる高効率化と長寿命化を実現するためには、新たな材料の開発が必要である。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 2 - 1 4 0 3 6 5 号 公 報

【 特許文献 2 】 国際公開番号 W O 2 0 1 2 / 0 3 0 9 4 1 号 パンフレット

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、上述の問題を解決するものであって、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。

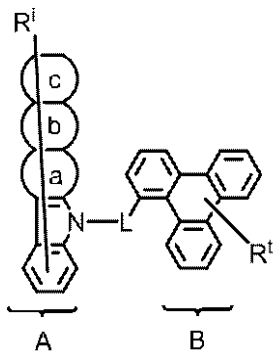
40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

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】



(1)

10

式(1)中、Aは分子内における置換基を有するインドロカルバゾール部であり、Bは置換基を有するトリフェニレン部であり、Lは単結合又は環形成炭素数12以下の芳香族炭化水素あるいは複素環から誘導される2価基であり、a及びcはそれぞれ環形成炭素数6の芳香族炭化水素環であり、bは環形成炭素数5及び窒素数1のヘテロ芳香環であり、 R_i 及び R_t はそれぞれ同一または異なる数の置換基であり、置換数は0以上11以下である。

【0009】

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、高い正孔耐性を有するインドロカルバゾール部と正孔耐性及び電子耐性を有するトリフェニレン部とを連結基を介して結合することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔耐性と電子耐性とを向上させ、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達成することができる。特に、トリフェニレン部の1位の位置で連結基を介してインドロカルバゾール部と結合することにより、分子の2面角が広がり、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を実現することができる。

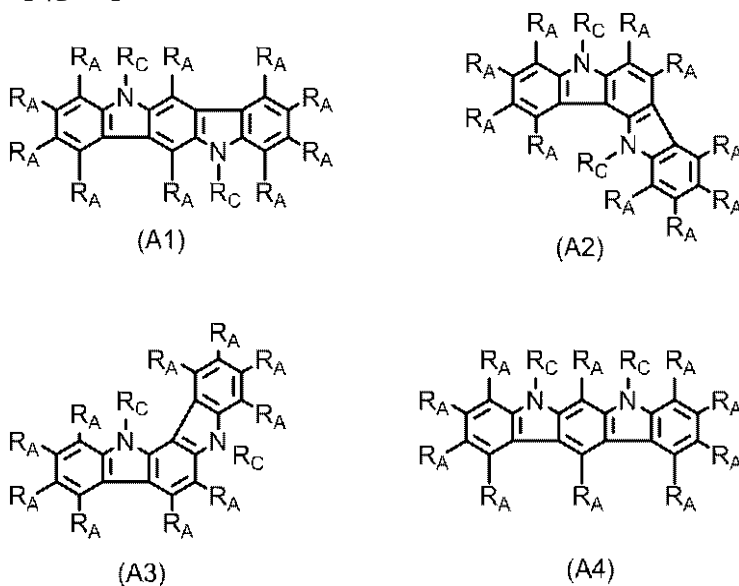
20

【0010】

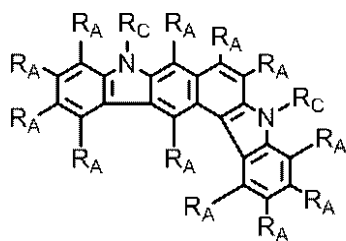
前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、前記式(1)中、前記Aが下記一般式(A1)～(A6)で表される芳香族炭化水素の何れか一から選択されたものから誘導される1価基であってもよい。

30

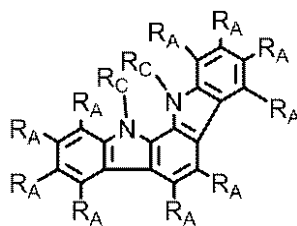
【化 2】



40



(A5)



(A6)

10

式 (A1) ~ (A6) 中、 R_A はそれぞれ独立に、水素、重水素、ハロゲン原子、ニトリル基、炭素数 30 以下の飽和又は不飽和炭化水素基、 $-OR_B$ で表わされるアルキルオキシ基、 $-SR_B$ で表わされるアルキルチオ基、 $-N(R_B)R_B$ で表わされるアルキルもしくはアリールアミン基であり、 R_B は炭素数 10 以下の飽和又は不飽和炭化水素であり、 R_C は、単結合あるいは、 R_A である。

【0011】

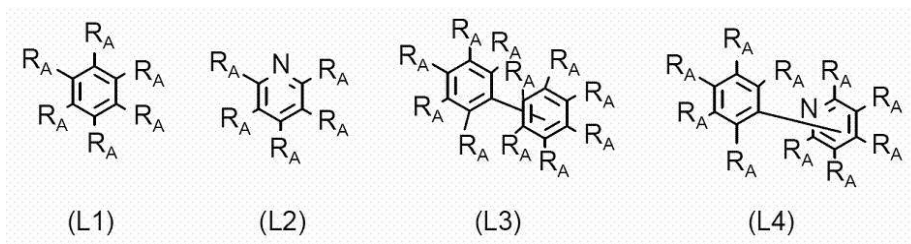
本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、インドロカルバゾール部を有することにより、高い正孔耐性を有し、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化及び長寿命化を達成することができる。

20

【0012】

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、前記式 (1) 中、前記 L が単結合又は下記一般式 (L1) ~ (L4) で表される芳香族炭化水素もしくは複素環の何れか一から選択されたものから誘導される 2 価基であってもよい。

【化3】



(L1)

(L2)

(L3)

(L4)

30

式 (L1) ~ (L4) 中、 R_A はそれぞれ独立に、水素、重水素、ハロゲン原子、ニトリル基、炭素数 30 以下の飽和又は不飽和炭化水素、 $-OR_B$ で表わされるアルキルオキシ基、 $-SR_B$ で表わされるアルキルチオ基、 $-N(R_B)R_B$ で表わされるアルキルもしくはアリールアミン基であり、 R_B は炭素数 10 以下の飽和又は不飽和炭化水素である。

【0013】

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、単結合又は連結基として一般式 (L1) ~ (L4) で表される芳香族炭化水素もしくは複素環の何れか一から選択されたものから誘導される 2 価基を用いることにより、駆動中の膜質変化が抑制される等の効果が大きくなり、駆動寿命の長寿命化が認められた。

40

【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、高い正孔耐性を有するインドロカルバゾール部と正孔耐性及び電子耐性を有するトリフェニレン部とを連結基を介して結合することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔耐性と電子耐性と

50

を向上させ、発光層の材料として用いることにより、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達成することができる。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の一実施形態によると、前記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 7 】

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、高い正孔耐性を有するインドロカルバゾール部と正孔耐性及び電子耐性を有するトリフェニレン部とを連結基を介して結合することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔耐性と電子耐性とを向上させ、発光層と陽極との間に配置される積層膜の一つの膜の材料として用いることにより、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達成することができる。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 】

本発明によると、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、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、高い正孔耐性を有するインドロカルバゾール部と正孔耐性及び電子耐性を有するトリフェニレン部とを連結基を介して結合することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔耐性と電子耐性とを向上させ、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達成することができる。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

【 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 を示す模式図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

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、高い正孔耐性を有するインドロカルバゾール部と正孔耐性及び電子耐性を有するトリフェニレン部とを連結基を介して結合することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔耐性と電子耐性とを向上させ、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達成することができることを見出した。このような連結基を介してインドロカルバゾール部とトリフェニレン部とを導入した化合物は、特許文献 1 及び 2 にも記載されているが、長寿命化にはさらなる検討が必要であった。検討の結果、トリフェニレン部の 1 位の炭素と他方のインドロカルバゾール部の窒素とを、連結基を介して結合することにより、格段の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。

30

【 0 0 2 1 】

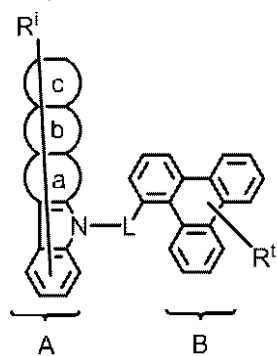
以下、図面を参照して本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。但し、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

40

【 0 0 2 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、下記一般式 (2) 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 4】



10

【0023】

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、Aは分子内における置換基を有するインドロカルバゾール部である。Bは置換基を有するトリフェニレン部である。Lは単結合又は環形成炭素数12以下の芳香族炭化水素あるいは複素環から誘導される2価基である。a及びcはそれぞれ環形成炭素数6の芳香族炭化水素環であり、bは環形成炭素数5及び窒素数1のヘテロ芳香環である。R_i及びR_tはそれぞれ同一または異なる数の置換基であり、置換数は0以上11以下である。

20

【0024】

ここで、R_i及びR_tとして用いる置換基としては、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、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、ジメチルアリル基、ゲラニル基、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-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、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-ブチルフエニル基、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、9,9-ジメチルフルオレ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。

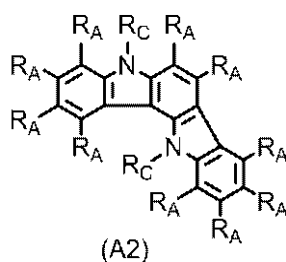
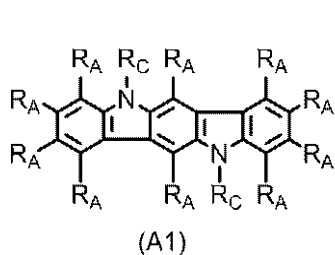
30

【0025】

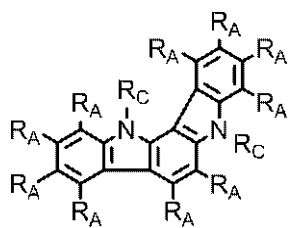
また、式(3)中、Aは下記一般式(A1)~(A6)で表される芳香族炭化水素の何れかから選択されたものから誘導される1価基である。

40

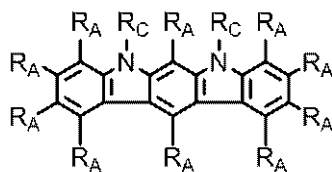
【化 5】



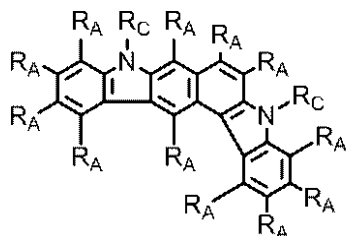
50



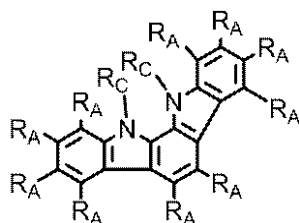
(A3)



(A4)



(A5)



(A6)

10

【 0 0 2 6 】

20

式 (A 1) ~ (A 6) 中、 R_A はそれぞれ独立に、水素、重水素、ハロゲン原子、ニトリル基、炭素数 3 0 以下の飽和又は不飽和炭化水素基、 $-OR_B$ で表わされるアルキルオキシ基、 $-SR_B$ で表わされるアルキルチオ基、 $-N(R_B)R_B$ で表わされるアルキルもしくはアリールアミン基である。 R_B は炭素数 1 0 以下の飽和又は不飽和炭化水素である。

【 0 0 2 7 】

ここで、 R_A 及び R_B として用いる炭素数 3 0 以下の飽和又は不飽和炭化水素基としては、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、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、ジメチルアリル基、ゲラニル基、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-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、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、9,9-ジメチルフルオレ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。

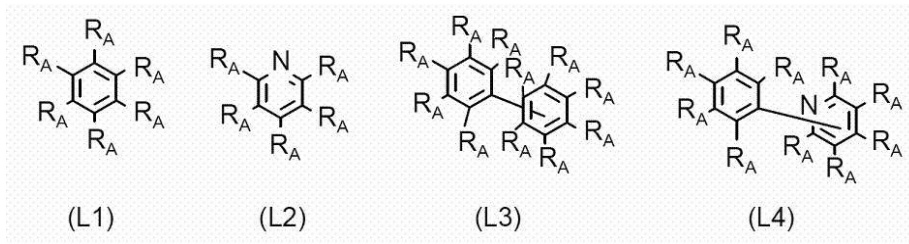
30

40

【 0 0 2 8 】

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、式 (2) 中、 L が単結合又は下記一般式 (L 1) ~ (L 4) で表される芳香族炭化水素もしくは複素環の何れか一から選択されたものから誘導される 2 価基である。

【化 6】



10

【0029】

式 (L1) ~ (L4) 中、 R_A はそれぞれ独立に、水素、重水素、ハロゲン原子、ニトリル基、炭素数 30 以下の飽和又は不飽和炭化水素、 $-OR_B$ で表わされるアルキルオキシ基、 $-SR_B$ で表わされるアルキルチオ基、 $-N(R_B)R_B$ で表わされるアルキルもしくはアリールアミン基である。 R_B は炭素数 10 以下の飽和又は不飽和炭化水素である。なお、 R_A 及び R_B として用いる炭素数 10 以下の飽和又は不飽和炭化水素基の具体例は上述したため、詳細は省略する。

【0030】

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、上述の構造を有し、真空蒸着プロセスに適合させるため、分子量を 800 以下とすることが好ましい。

20

【0031】

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、ヘテロアリール基を A、アリール基を B、単結合又は連結基を L で表した時に、A-L-B 構造を有する。発光層又は発光層と陽極との間の有機薄膜を構成する材料に用いるには、陰極から有機エレクトロルミネッセンス素子に注入された電子のうち、発光層に到達又は発光層を通過した電子に対する耐性が要求される。また、発光層と陽極との間の有機薄膜として使用する場合、発光層からの励起エネルギーを発光層内に閉じ込める働きも要求される。このため、分子全体として、パイポーラ性を有していることが重要であり、HOMO と LUMO の Orbital の間に良好な分断があることが本発明の材料の大きな特徴である。

【0032】

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、高い正孔耐性を有するインドロカルバゾール部と正孔耐性及び電子耐性を有するトリフェニレン部とを連結基を介して結合することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔耐性と電子耐性とを向上させ、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達成することができる。特に、トリフェニレン部の 1 位の位置で連結基を介してインドロカルバゾール部と結合することにより、分子の 2 面角が広がり、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を実現することができる。

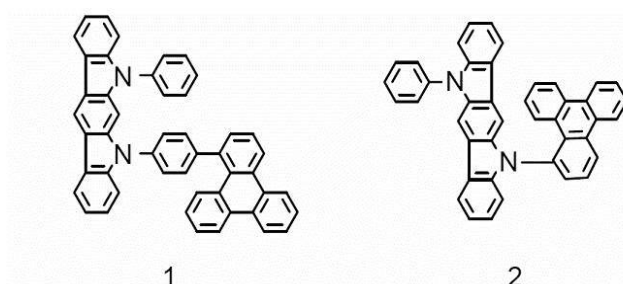
30

【0033】

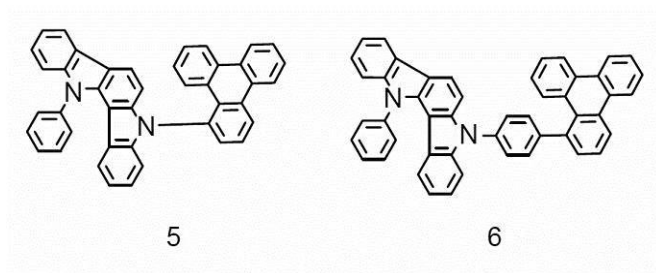
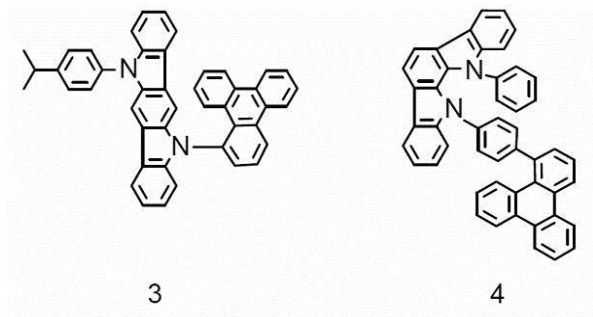
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

40

【化 7】



50



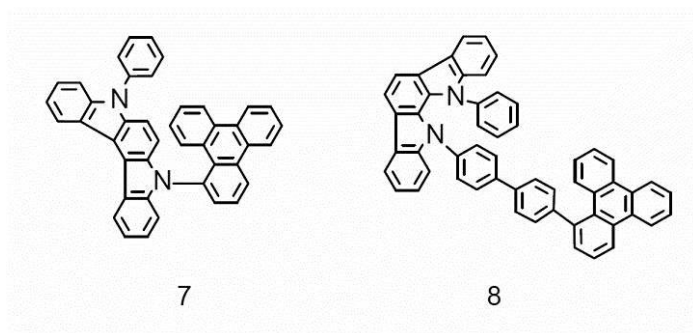
10

20

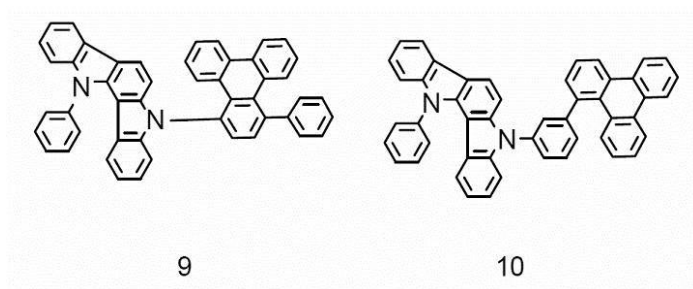
【 0 0 3 4 】

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、一例として、以下の構造式により示された物質である。

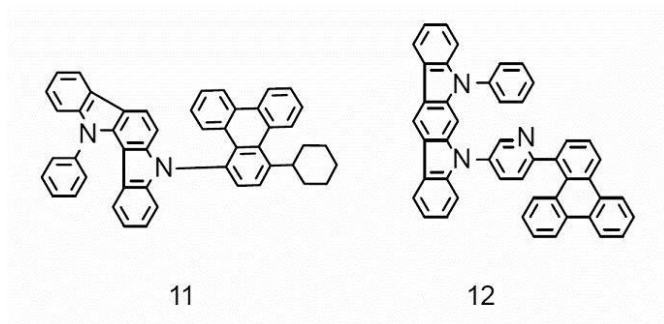
【 化 8 】



30



40

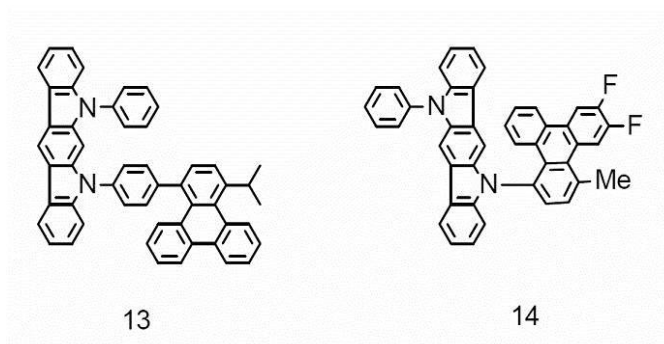


10

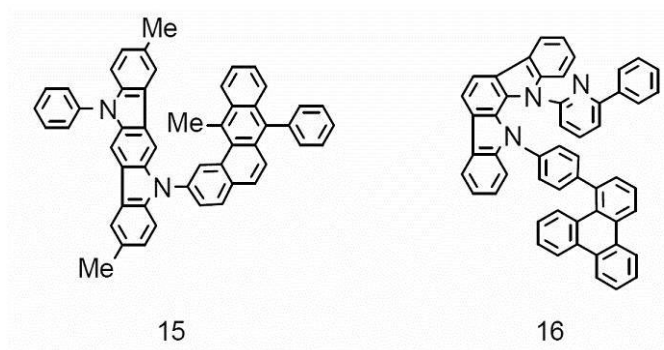
【 0 0 3 5 】

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。

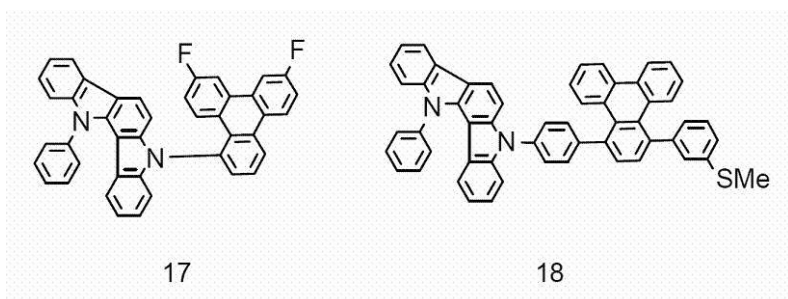
【 化 9 】



20



30

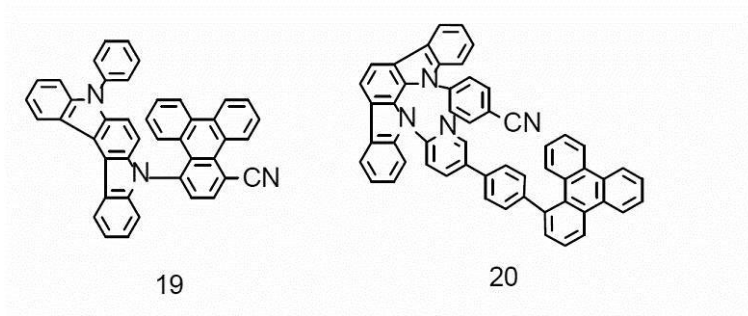


40

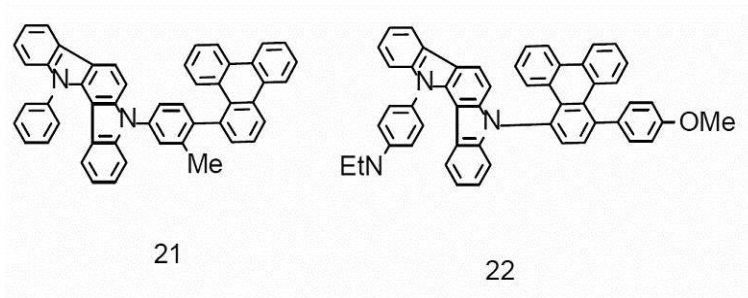
【 0 0 3 6 】

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。

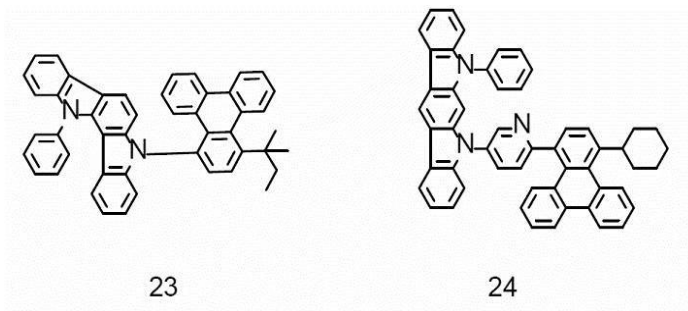
【化 1 0】



10



20



30

【 0 0 3 7】

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が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。

【 0 0 3 8】

(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 1 0 0 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 1 0 0 は、例えば、基板 1 0 2、陽極 1 0 4、正孔注入層 1 0 6、正孔輸送層 1 0 8、発光層 1 1 0、電子輸送層 1 1 2、電子注入層 1 1 4 及び陰極 1 1 6 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が一層に用いることができる。

40

【 0 0 3 9】

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 1 0 8 に用いる場合について説明する。基板 1 0 2 は、例えば、透明ガラス基板や、シリコン等から

50

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[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine (2-TNATA)、N,N,N',N'-Tetrakis(3-methylphenyl)-3,3'-dimethylbenzidine (HMTPD)、Dipyrzino[2,3-f:2',3'-h]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile (HAT(CN)₆) 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 2,5,8,11-Tetra-*t*-butylperylene (TBP) をドープ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-hydroxyquinolino)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。

【0040】

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。

【0041】

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、また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。

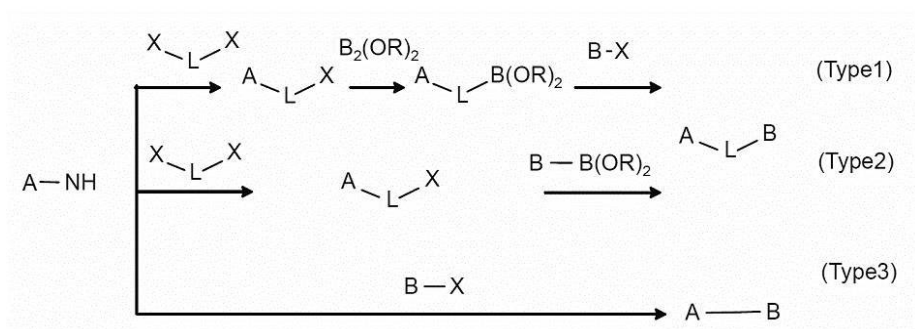
【実施例】

【0042】

(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 Type 1~Type 3 の何れかの方法で合成することができる。

【化 11】



【0043】

(Type 1の合成方法)

インドロカルバゾール化合物 (A-NH) にジハライド化合物 (X-L-X) を、Ullmann反応を用い、連結基Lを伸張して得られた中間体 (A-L-X) の残留ハロゲン部を、(1)パラジウム触媒とともにジボラン (B₂(OR)₂) を作用させる、又は、(2) *n*-ブチルリチウムなどで

、リチオ化した後、トリスポレートで処理して、ボロン酸エステル（A-L-B(OR)₂）に変換した後、鈴木 - 宮浦カップリング反応で、B部のハロゲン化物（B-X）を作用させて、A-L-B型の直結型材料を得る。

【 0 0 4 4 】

（Type 2の合成方法）

Type 1と同じ方法で、A-L-X型の間体を得た後、鈴木 - 宮浦カップリング反応により、B部のボロン酸エステル（B-B(OR)₂）を反応させて、A-L-B型の材料を得る。

【 0 0 4 5 】

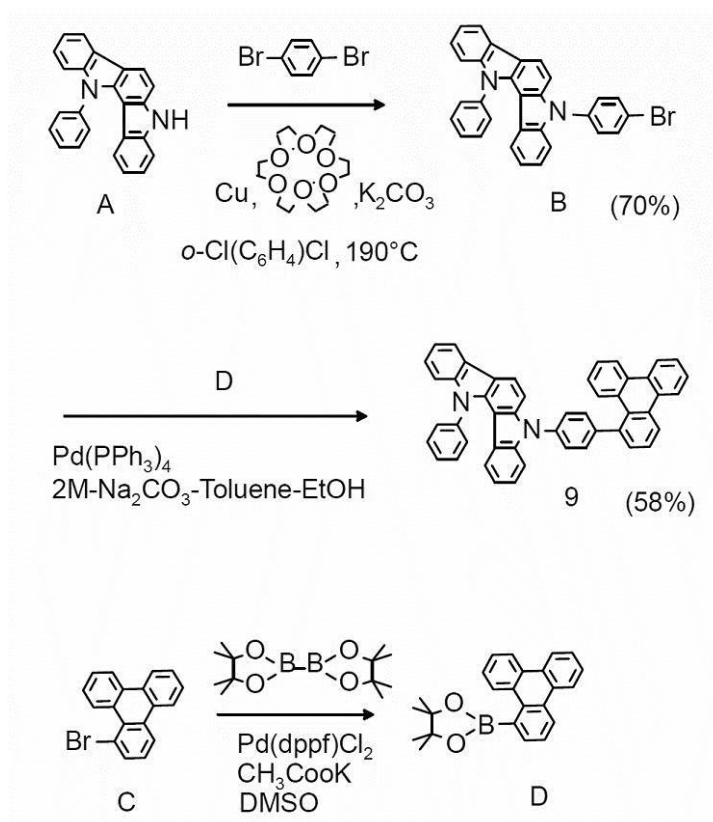
（Type 3の合成方法）

インドロカルバゾール化合物（A-NH）に、Ullmann反応或いは、Hartwig反応型Pd触媒反応を用いて、B部のハロゲン化物（B-X）を直接作用させ、A-B型の直結型材料を得る。

【 0 0 4 6 】

実施例として、Type 2の方法により、化合物 9 を合成した。合成した化合物はFAB-MS測定により同定した。

【 化 1 2 】



【 0 0 4 7 】

（プロモ体 B の合成）

インドロカルバゾールA（2.00g、6.20mmol）、1,4-ジブロモベンゼン（14.6g、62.0mmol）、銅粉（3.15g、49.6mmol）、18-crown-6（860mg、3.72mmol）をo-ジクロロベンゼン（20mL）に溶解させて190で14時間撹拌した。反応混合物を冷却後、ヘキサンに投入し、沈殿物をろ取した。固形物を、クロロホルムで洗浄し、洗液を濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、プロモ体B（2.12g、4.34mmol）を収率70%で得た。

【 0 0 4 8 】

（化合物 B の合成）

アルゴン雰囲気下で、200 mLの三口フラスコに、化合物A 4.70gと1-ブロモ-4-ヨードベンゼン 6.24g、銅 7.48g、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%)を得た。

【0049】

(ボロン酸ピナコールエステルDの合成)

臭化物C (3.50g、11.6mmol)、ビスピナコラートジボラン (4.40g、17.3mmol)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II)ジクロロメタン錯体 (470mg、0.58mmol)、酢酸カリウム (3.40g、34.9mmol)をジメチルスルホキシド (100mL)に溶解させ、90 で8時間攪拌した。反応混合物を、水に投入し、クロロホルムで抽出後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。有機層を濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ボロン酸ピナコールエステルD (2.26g、6.38mmol)を収率55%で得た。

10

【0050】

(化合物9の合成)

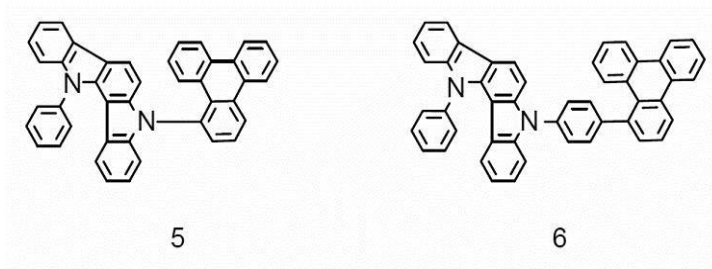
プロモ体B (1.46g、3.00mmol)、ボロン酸ピナコールエステルD (1.17g、3.30mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) (170mg、0.15mmol)、をトルエン (50mL) - 2M 炭酸ナトリウム水溶液 (50mL) - エタノール (50mL)の混合溶媒に投入し、脱気後、8時間加熱還流を行った。得られた沈殿物を熱時濾取し、トルエン、水、エタノールで順次洗浄し、化合物9を (1.05g、1.65mmol)をほぼ純粋な白色固体として収率55%で得た。

20

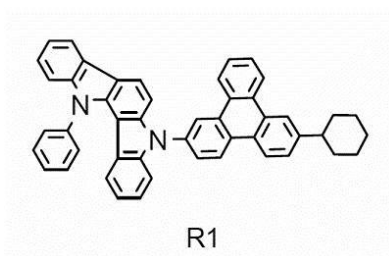
【0051】

上述した化合物5及び6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R1～R3を正孔輸送材料として用いて、比較例1～3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R1は、特許文献1及び2に記載されたような連結基を介してトリフェニレン部の2位の位置にインドロカルバゾール部を導入した化合物である。

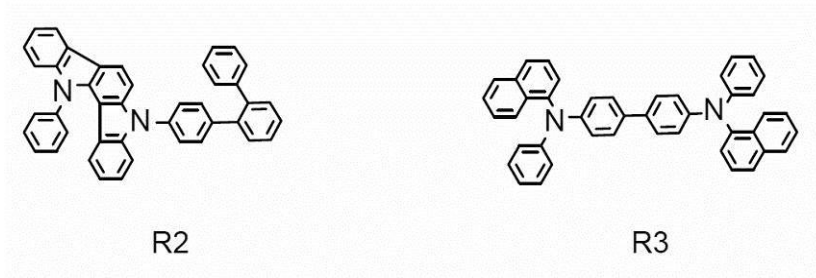
【化13】



30



40



10

【0052】

本実施例においては、基板102には透明ガラス基板を用い、150nmの膜厚のITOで陽極104を形成し、60nmの膜厚の2-TNATAで正孔注入層106を形成し、実施例及び比較例の化合物を用いて30nmの膜厚の正孔輸送層108を形成し、ADNにTBPを3%ドープした25nmの膜厚の発光層110を形成し、25nmの膜厚のAlq3で電子輸送層112を形成し、1nmの膜厚のLiFで電子注入層114を形成し、100nmの膜厚のAlで陰極116を形成した。

【0053】

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10 mA/cm²とし、半減寿命は1,000 cd/m²で測定して評価した。

20

【表1】

	発光効率 (cd/A)	寿命 (LT50(h))
実施例1	6.8	2,800
実施例2	6.5	2,500
比較例1	6.5	1,900
比較例2	5.8	1,500
比較例3	5.3	1,200

30

【0054】

表1から明らかなように、連結基を介してインドロカルバゾール部をトリフェニレン部の1位の位置に導入した実施例の化合物は、連結基を介してインドロカルバゾール部をトリフェニレン部の2位の位置に導入した比較例1の化合物と比較して、発光効率の向上とともに、素子半減寿命の伸張が認められた。したがって、単に材料の構成要素の組合せだけではなく、トリフェニレン部の1位の位置にインドロカルバゾール部を導入することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化及び格段の長寿命化を実現することが明らかとなった。

40

【0055】

なお、トリフェニレン置換基の1位置換体である、実施例2の化合物は、連結基Lが単結合ではなく、芳香族から誘導された2価基であっても、素子の発光効率向上と輝度半減寿命の伸張効果が大きく現れていることを示している。

50

【 0 0 5 6 】

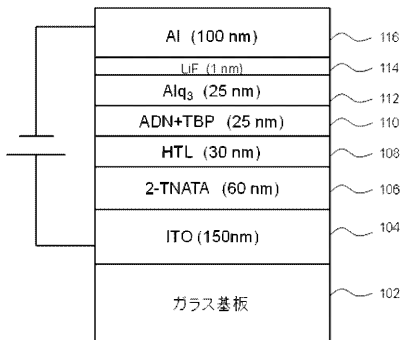
これらの相関から、多環芳香環部（トリフェニレン）位とインドロカルバゾール部との間の距離が小さくなる、あるいは1 - トリフェニレニル基のような捻れが大きくなるような接続様式を導入すると、HOMOとLUMOとのOrbitalの間に良好に分断され、発光層からの励起エネルギーを発光層内に閉じ込める効果が大きくなったと考えられる。

【 符号の説明 】

【 0 0 5 7 】

1 0 0 有機EL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

【 図 1 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4C050 AA01 AA08 BB04 CC04 EE02 FF01 GG01 HH01

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	JP2015118958A	公开(公告)日	2015-06-25
申请号	JP2013259563	申请日	2013-12-16
[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	高田一範		
发明人	高田 一範		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D487/04		
CPC分类号	H01L51/0054 C07D487/04 C09K11/06 H01L51/0072 H01L51/5056 H01L2251/308		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.690 H05B33/22.D C07D487/04.137		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD71 3K107/DD78 4C050/AA01 4C050/AA08 4C050/BB04 4C050/CC04 4C050/EE02 4C050/FF01 4C050/GG01 4C050/HH01		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种高效且长寿命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。通过经由连接基团连接具有高耐空穴性的吡啶唑啉部分和具有耐空穴性和电子电阻的亚联苯基部分来形成有机电致发光元件的材料，从而形成有机电致发光元件。有机电致发光器件的空穴电阻和电子电阻得到改善，并且有机电致发光器件具有高效率 and 长寿命。特别地，通过经由联苯撑部分的1-位上的连接基团与吡啶并唑啉部分键合，分子的二面角变宽，并且有机电致发光器件的寿命延长。[选型图]图1

