

(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2016-181637

(P2016-181637A)

(43) 公開日 平成28年10月13日(2016. 10. 13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 D	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/14 A	4C050
C07D 491/16 (2006.01)	C09K 11/06 690	4C071
C07D 495/16 (2006.01)	C07D 491/16	
	C07D 495/16	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 24 頁)		

(21) 出願番号 特願2015-61923 (P2015-61923)
 (22) 出願日 平成27年3月25日 (2015. 3. 25)

(71) 出願人 512187343
 三星ディスプレイ株式会社
 Samsung Display Co., Ltd.
 大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路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 CC04 CC06 CC12
 DD71 DD78
 4C050 AA02 AA08 BB07 CC07 DD07
 EE01 FF02 FF05 GG01 HH01

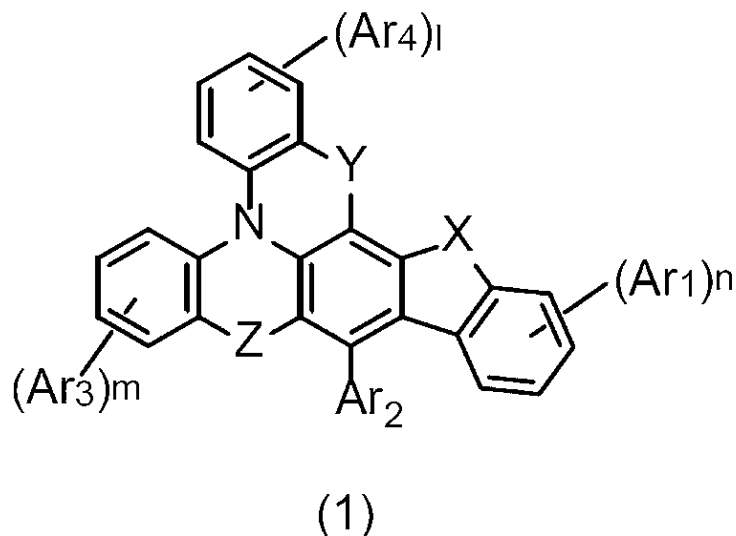
最終頁に続く

(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】 低駆動電圧で、且つ発光効率が高い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、一般式(1)で表される。

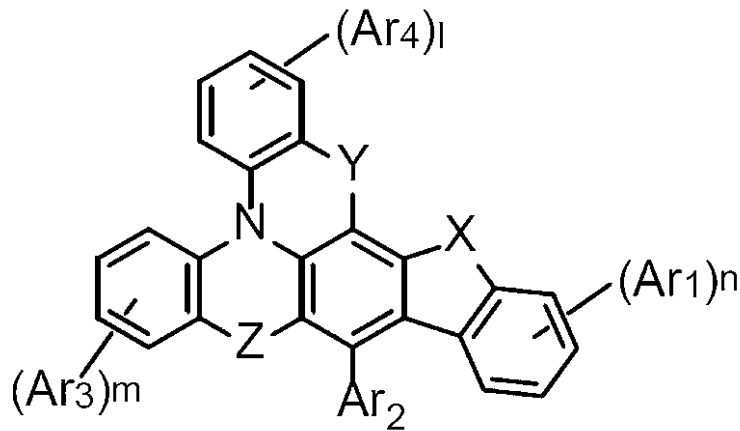


【特許請求の範囲】

【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

20

〔式（１）中、XはO、N又はSであり、Y及びZは CAr_5Ar_6 又は SiAr_7Ar_8 であり、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_8$ 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５以上３０以下のヘテロアリール基、シリル基、ハロゲン原子、重水素原子又は水素原子であり、 $l \sim n$ は０以上４以下の整数である。〕

【請求項 2】

前記式（１）中、XはOであり、Y及びZは CAr_5Ar_6 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。

30

【請求項 3】

前記式（１）中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_8$ はフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、フェニルナフチル基、ナフチルフェニル基又は水素原子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。

【請求項 4】

請求項１乃至３の何れか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】

40

【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、青色発光領域において低電圧で駆動可能で、且つ高い発光効率を示す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。

【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

50

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。

【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。

10

【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及び高発光効率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、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く、発光効率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低電圧駆動と高発光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。有機エレクトロルミネッセンス素子用材料として、芳香族アミン系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駆動電圧と発光効率に課題があった。有機エレクトロルミネッセンス素子の材料として、例えば、特許文献1及び特許文献2には、ヘテロアリール環が置換したアミン誘導体が記載されている。

20

【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低電圧駆動及び高発光効率化を充分に実現するものとは言い難く、現在では一層、駆動電圧が低く、且つ発光効率が高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、赤色発光領域に比べて、青色発光領域及び緑色発光領域では、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低電圧駆動と更なる高発光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。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【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、低駆動電圧で、発光効率が高い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。

40

【0008】

特に、本発明は、青色発光領域及び緑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一つの膜に用いる低駆動電圧で、発光効率が高い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。

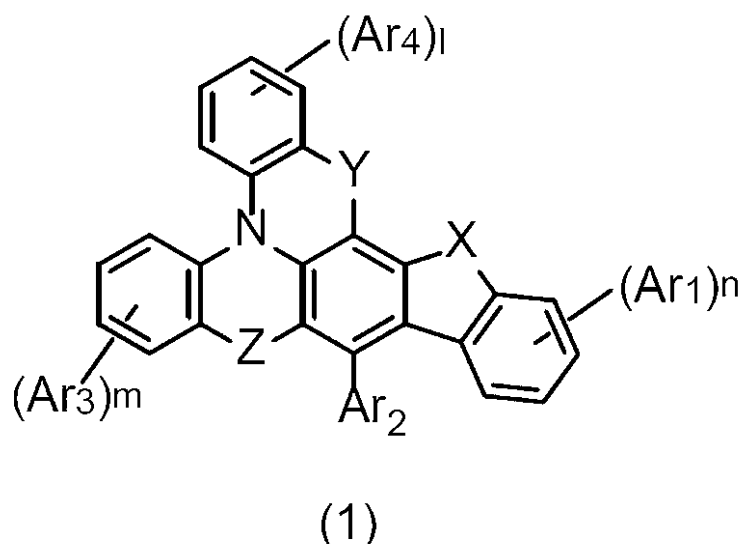
【課題を解決するための手段】

【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。

50

【化 1】



10

式(1)中、XはO、N又はSであり、Y及びZは CAr_5Ar_6 又は SiAr_7Ar_8 であり、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_8$ 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5以上30以下のヘテロアリール基、シリル基、ハロゲン原子、重水素原子又は水素原子であり、 $l \sim n$ は0以上4以下の整数である。

20

【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、第四級炭素又はケイ素で架橋して平面固定化することで、HOMO-LUMOギャップが広くなり、エネルギー移動が抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の高発光効率化を実現することができる。特に、青色発光領域及び緑色発光領域での顕著な効果を得ることができる。

【0011】

前記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、XはOであり、Y及びZは CAr_5Ar_6 であってもよい。

30

【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、第四級炭素で架橋してBenzofuroacridine部位を平面固定化することで、HOMO-LUMOギャップが広くなり、エネルギー移動が抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の高発光効率化を実現することができる。特に、青色発光領域及び緑色発光領域での顕著な効果を得ることができる。

【0013】

前記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、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_8$ はフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェニルナフチル基、ナフチルフェニル基又は水素原子であってもよい。

40

【0014】

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、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_8$ をフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェニルナフチル基、ナフチルフェニル基又は水素原子とすることにより、エレクトロルミネッセンス素子用材料の分子量を抑え、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造において蒸着による膜形成を行うことができる。

【0015】

また、本発明の一実施形態によると、前記何れか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。

【0016】

50

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、第四級炭素又はケイ素で架橋して平面固定化することで、HOMO - LUMOギャップが広くなり、エネルギー移動が抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の高発光効率化を実現することができる。特に、青色発光領域及び緑色発光領域での顕著な効果を得ることができる。

【発明の効果】

【0017】

本発明によると、低駆動電圧で、発光効率が高い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。特に、本発明によると、青色発光領域及び緑色発光領域において、陽極との間に配置される積層膜の一つの膜に用いる低駆動電圧で、発光効率が高い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。本発明は、第四級炭素又はケイ素で架橋して平面固定化することで、この架橋構造により、HOMO - LUMOギャップが広くなり、エネルギー移動が抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の高発光効率化を実現することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0018】

【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】

【0019】

20

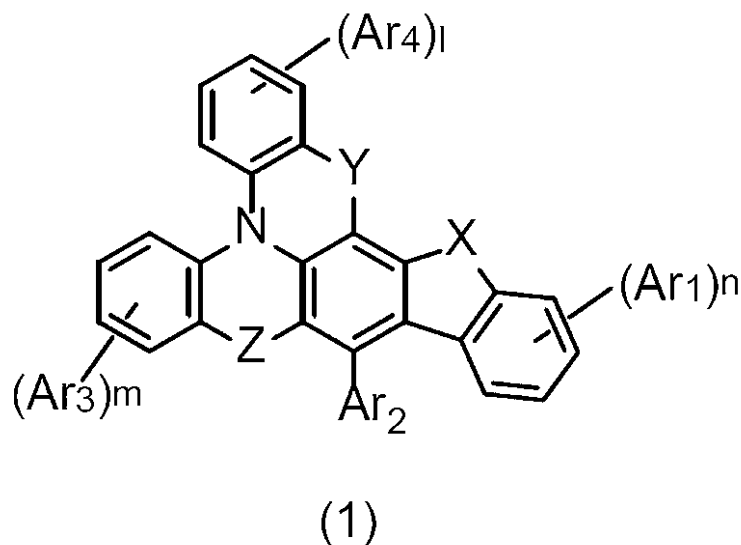
以下、図面を参照して本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。但し、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

【0020】

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(1)で示されるBenzofuroacridine誘導体を含む。

【化2】

30



40

【0021】

式(1)中、XはO、N又はSであり、Y及びZは CAr_5Ar_6 又は SiAr_7Ar_8 である。 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_8$ 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5以上30以下の

50

ヘテロアリール基、シリル基、ハロゲン原子、重水素原子又は水素原子である。l ~ nは0以上4以下の整数である。

【0022】

Ar₁ ~ Ar₈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、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基、i - ブチル基、2 - エチルブチル基、3、3 - ジメチルブチル基、n - ペンチル基、i - ペンチル基、ネオペンチル基、t - ペンチル基、シクロペンチル基、1 - メチルペンチル基、3 - メチルペンチル基、2 - エチルペンチル基、4 - メチル - 2 - ペンチル基、n - ヘキシル基、1 - メチルヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、2 - ブチルヘキシル基、シクロヘキシル基、4 - メチルシクロヘキシル基、4 - t - ブチルシクロヘキシル基、n - ヘプチル基、1 - メチルヘプチル基、2、2 - ジメチルヘプチル基、2 - エチルヘプチル基、2 - ブチルヘプチル基、n - オクチル基、t - オクチル基、2 - エチルオクチル基、2 - ブチルオクチル基、2 - ヘキシルオクチル基、3、7 - ジメチルオクチル基、シクロオクチル基、n - ノニル基、n - デシル基、アダマンチル基、2 - エチルデシル基、2 - ブチルデシル基、2 - ヘキシルデシル基、2 - オクチルデシル基、n - ウンデシル基、n - ドデシル基、2 - エチルドデシル基、2 - ブチルドデシル基、2 - ヘキシルドデシル基、2 - オクチルドデシル基、n - トリデシル基、n - テトラデシル基、n - ペンタデシル基、n - ヘキサデシル基、2 - エチルヘキサデシル基、2 - ブチルヘキサデシル基、2 - ヘキシルヘキサデシル基、2 - オクチルヘキサデシル基、n - ヘプタデシル基、n - オクタデシル基、n - ノナデシル基、n - イコシル基、2 - エチルイコシル基、2 - ブチルイコシル基、2 - ヘキシルイコシル基、2 - オクチルイコシル基、n - ヘンイコシル基、n - ドコシル基、n - トリコシル基、n - テトラコシル基、n - ペンタコシル基、n - ヘキサコシル基、n - ヘプタコシル基、n - オクタコシル基、n - ノナコシル基、及びn - トリアコンチ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。

10

20

30

【0023】

ここで、Ar₁ ~ Ar₈に用いる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、キンクフェニル基、セキシフェニル基、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

【0024】

また、Ar₁ ~ Ar₈に用いる置換若しくは無置換の環形成炭素数5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。

【0025】

一実施形態において、Ar₁ ~ Ar₈はフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェニルナフチル基、ナフチルフェニル基又は水素原子であることが好ましい。Ar₁ ~ Ar₈としてこれらの置換基又は水素原子を導入することにより、エレクトロルミネッセンス素子用材料の分子量を抑え、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造において蒸着による膜形成を行うことができる。

40

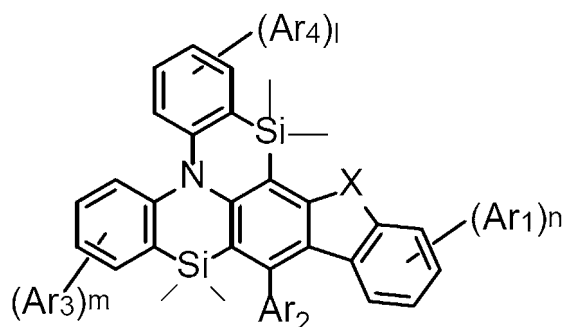
【0026】

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、第四級炭素又はケイ素で架橋してBenzofuroacridine部位を平面固定化することで、HOMO - LUMOギャップが広くなり、エネルギー移動が抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の高発光効率化を実現することができる。特に、青色発光領域及び緑色発光領域での顕著な効果を得ることができる。

50

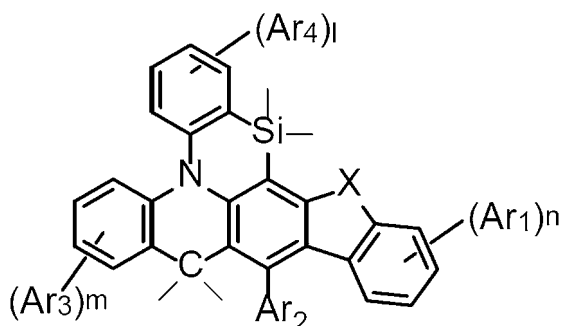
より詳細には、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、下記一般式（２）乃至（５）の何れかで表される。

(2)

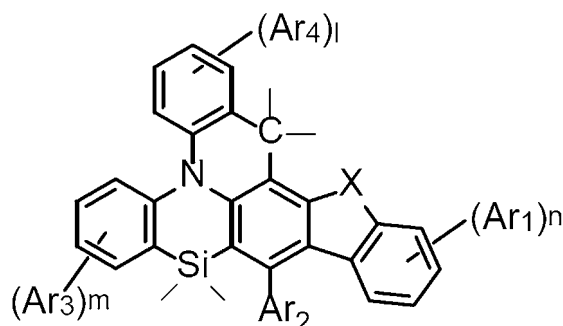


(3)

10



(4)



(5)

20

30

式(2)乃至(5)中、XはO、N又はSである。Ar₁~Ar₄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5以上30以下のヘテロアリール基、シリル基、ハロゲン原子、重水素原子又は水素原子である。l~nは0以上4以下の整数である。

ここで、式(2)乃至(5)中の $Ar_1 \sim Ar_4$ は上述した式(1)中の $Ar_1 \sim Ar_8$ と同様の群から選択可能であるため、詳細な説明は省略する。

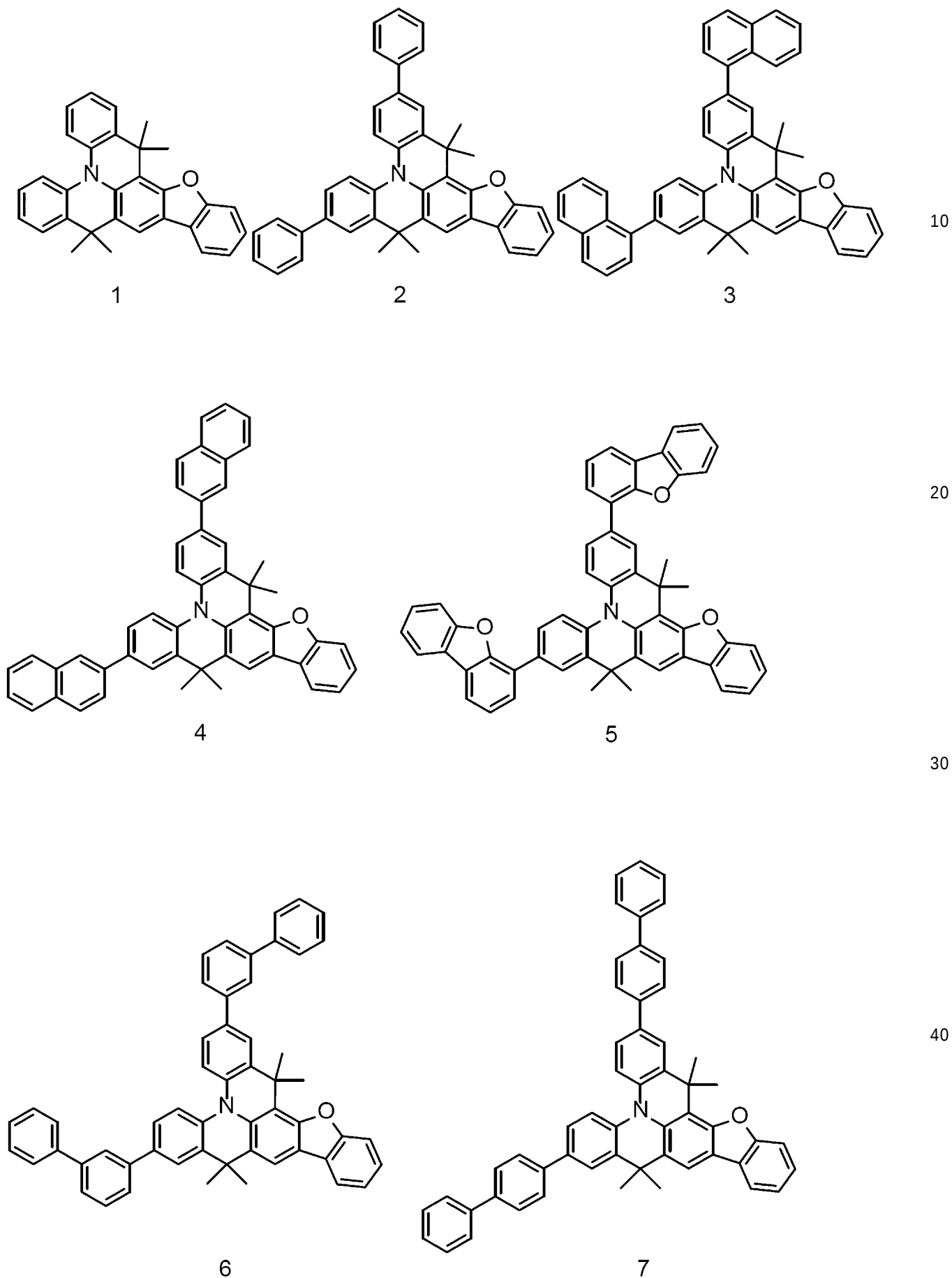
また、式（１）乃至（５）において、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、隣接した複数の $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_8$ が結合し、飽和若しくは不飽和の環を形成してもよい。

一実施形態において、Benzofuroacridine部位を第四級炭素で架橋する化合物は、XにN又はSを導入する化合物、Y及びZにSiAr₇Ar₈を導入する化合物に比して合成が容易であり、且つ、駆動電圧及び発光効率も高くなり好ましい。

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

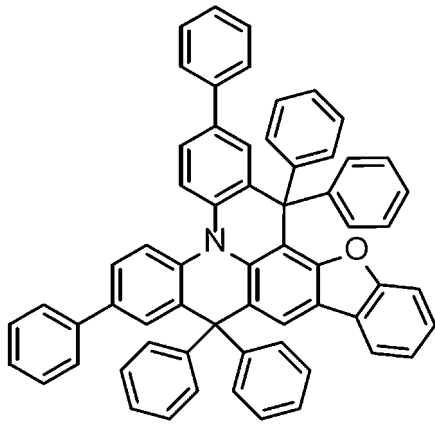
【化 4】



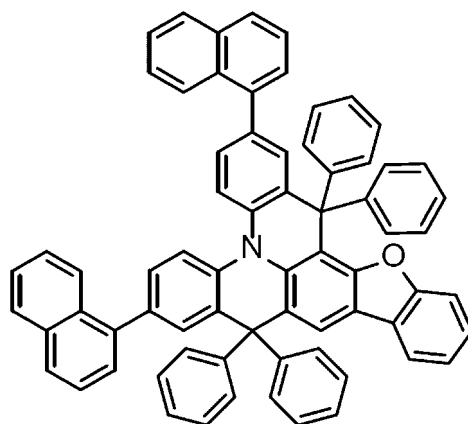
【 0 0 3 3 】

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。

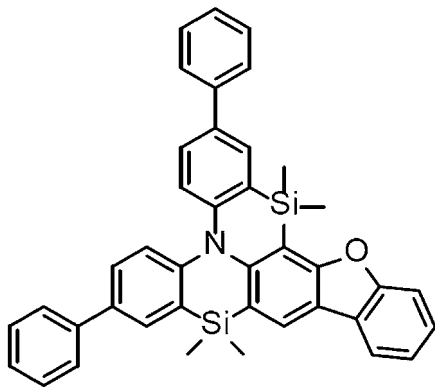
【 化 5 】



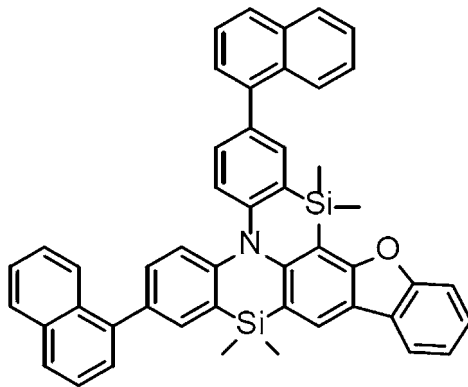
8



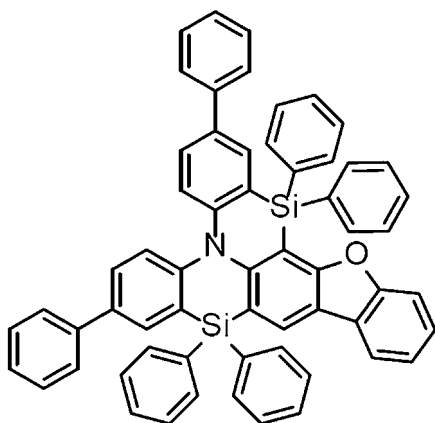
9



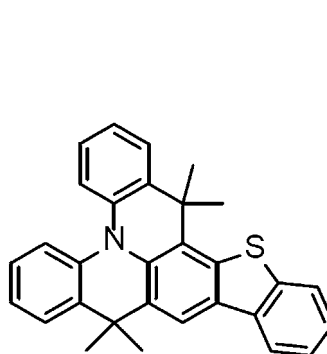
10



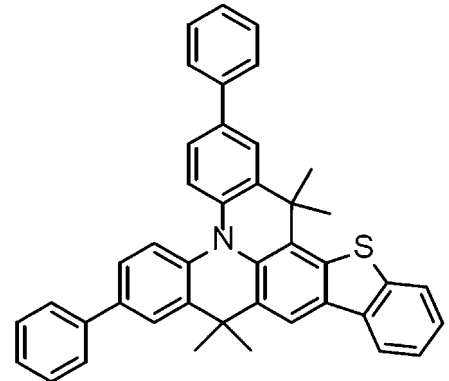
11



12



13



14

10

20

30

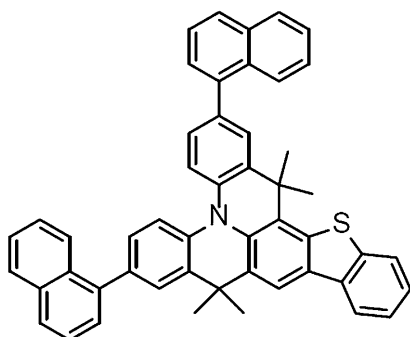
40

50

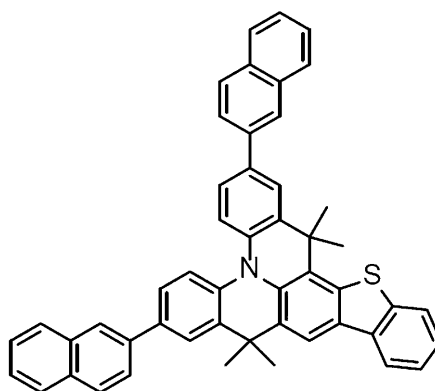
【 0 0 3 4 】

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。

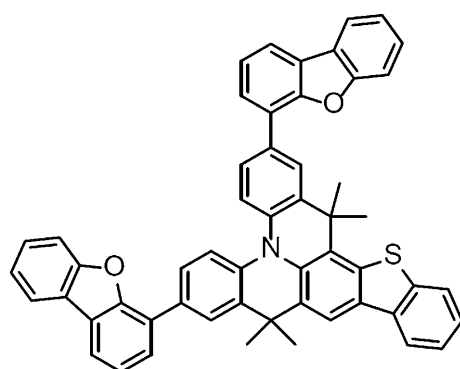
【 化 6 】



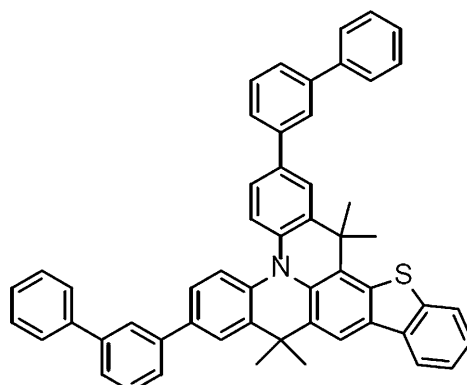
15



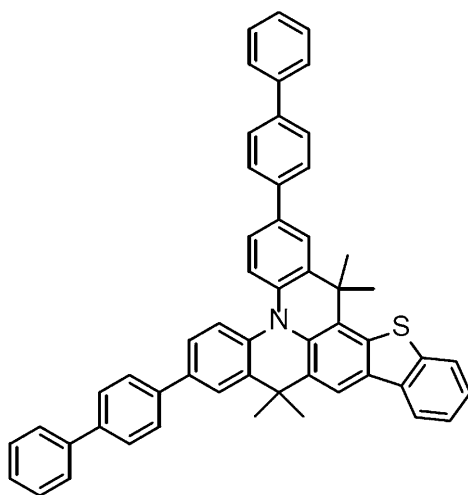
16



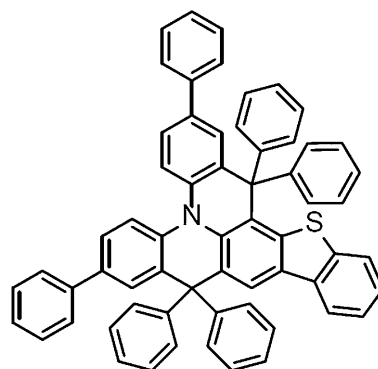
17



18



19



20

10

20

30

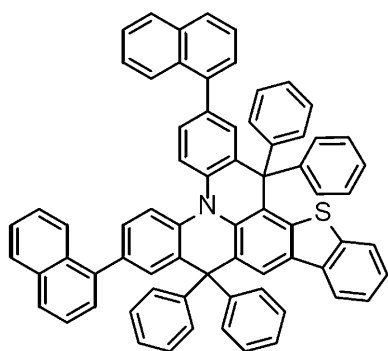
40

50

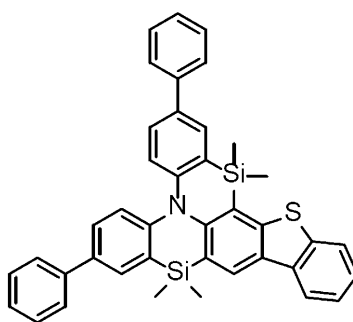
【 0 0 3 5 】

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 7 】

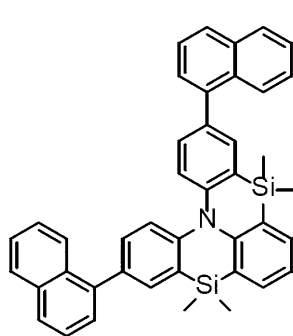


21

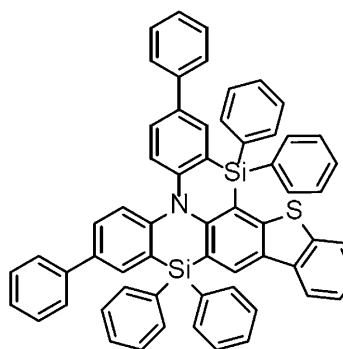


22

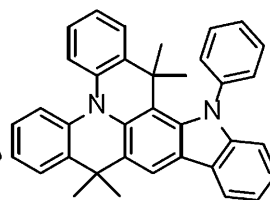
10



23

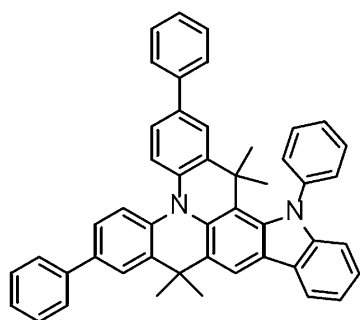


24

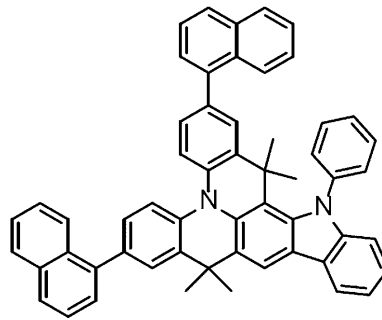


25

20



26



27

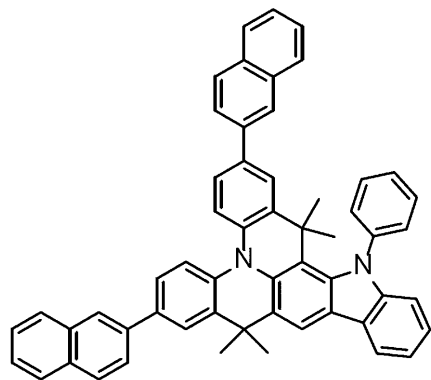
30

40

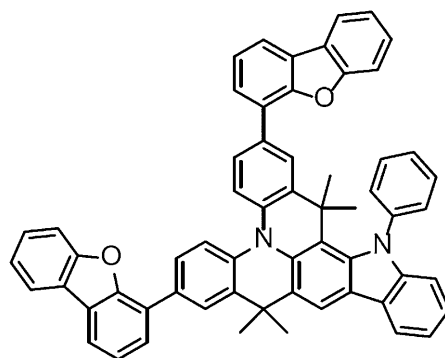
【 0 0 3 6 】

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 8】

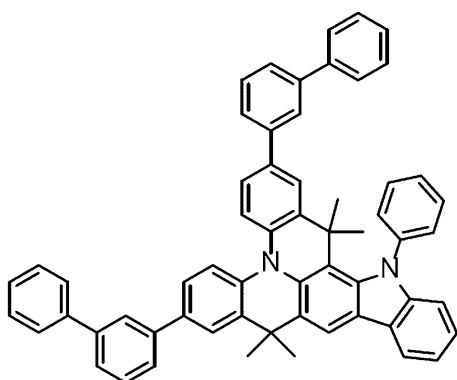


28

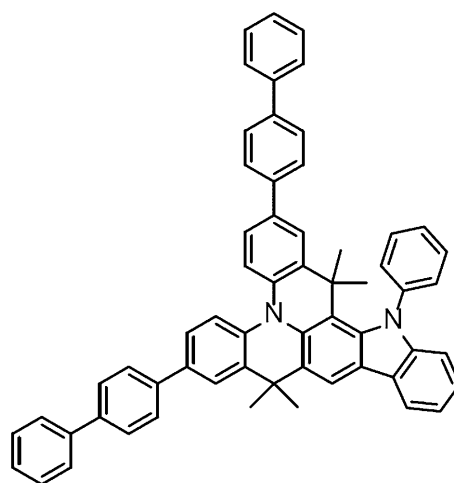


29

10



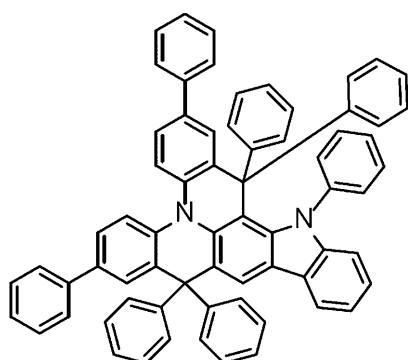
30



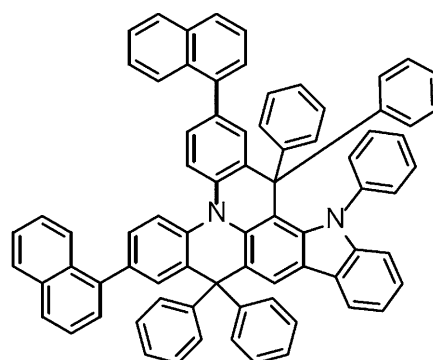
31

20

30



32



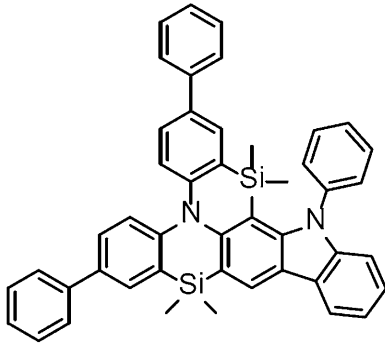
33

40

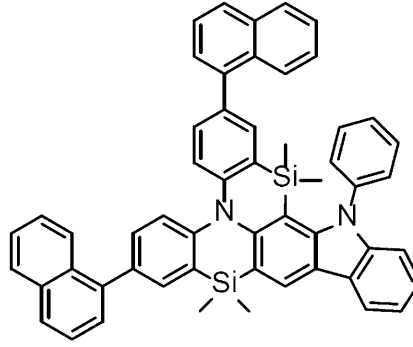
【 0 0 3 7 】

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、一例として、以下の構造式により示された物質である。

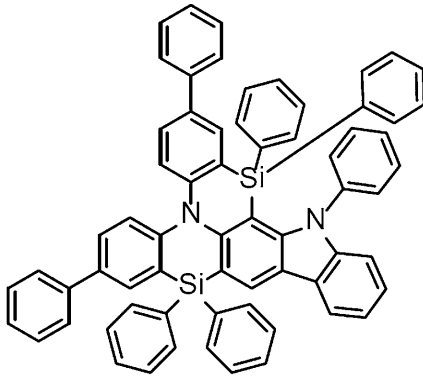
【化 9】



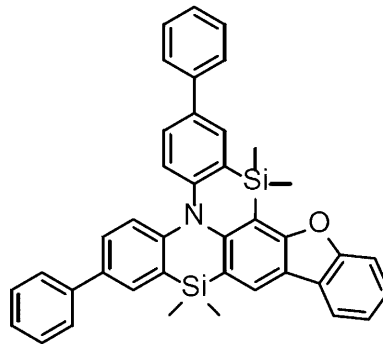
34



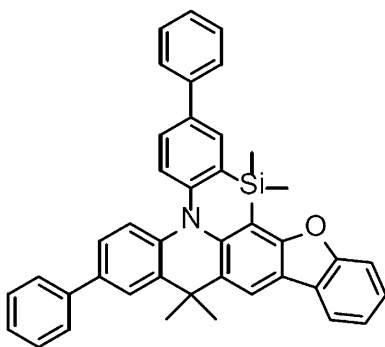
35



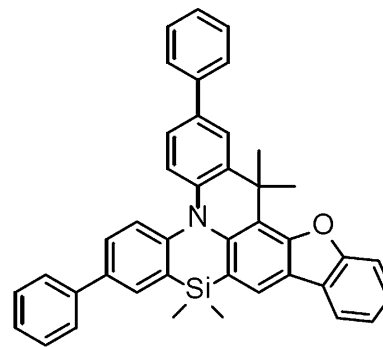
36



37



38



39

【 0 0 3 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、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何れか一層に用いることができる。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、第四級炭素又はケイ素で架橋して平面固定化することで、HOMO - LUMOギャップが広くなり、エネルギー移動が抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の高発光効率化を実現することができる。

【 0 0 3 9 】

(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。

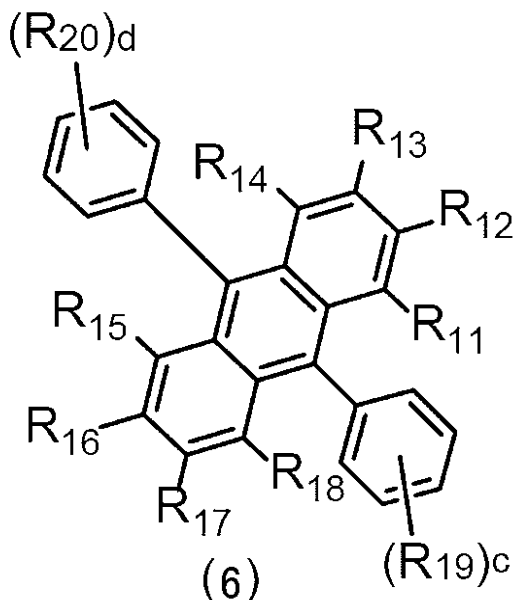
【 0 0 4 0 】

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[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine (2-TNATA)、N,N,N',N'-Tetrakis(3-methylphenyl)-3,3'-dimethylbenzidine (HMTDP) 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。一実施形態において、正孔輸送層 108 の厚さは 3 nm 以上 100 nm 以下であることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

発光層 110 は、正孔輸送層 108 上に配置され、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、フルオラレンテン誘導体、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、下記一般式 (6) で示される化合物が挙げられる。

【 化 1 0 】



【 0 0 4 2 】

式 (6) 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、ハロゲン原子、水素原子あるいは重水素原子である。また、c 及び d 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 4 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 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、ピフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、キンクフェニル基、セキシフェニル基、フルオレニル基、トリフェニレン基、ピフェニレン基、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。

【 0 0 4 4 】

$R_{11} \sim R_{20}$ 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。

10

【 0 0 4 5 】

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、プロモメチル基、1 - プロモエチル基、2 - プロモエチル基、2 - プロモイソブチル基、1, 2 - ジプロモエチル基、1, 3 - ジプロモイソプロピル基、2, 3 - ジプロモ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリプロモプロピル基、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、特にこれらに限定されるものではない。

20

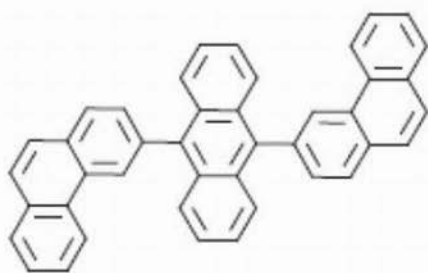
30

40

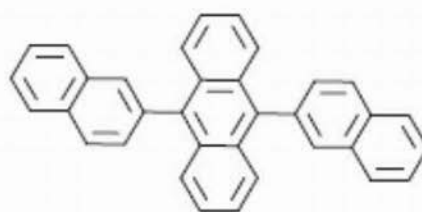
【 0 0 4 6 】

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。

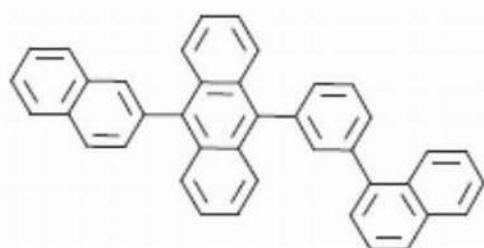
【化 1 1】



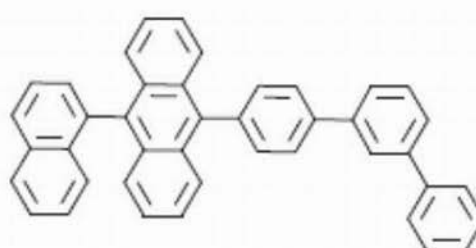
a-1



a-2



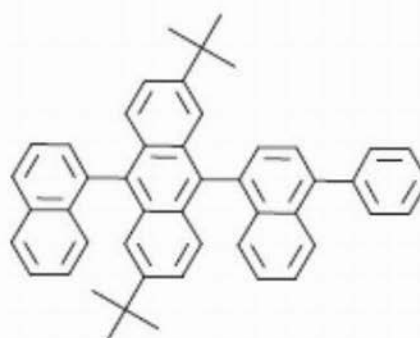
a-3



a-4



a-5



a-6

【 0 0 4 7】

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 1 1 0 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。

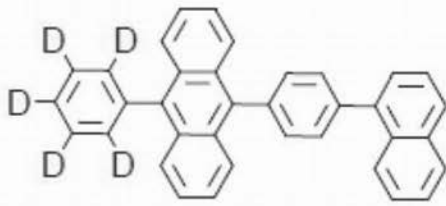
10

20

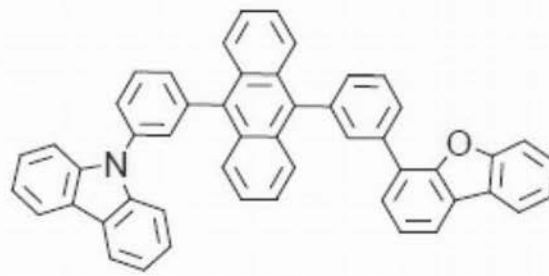
30

40

【化 1 2】

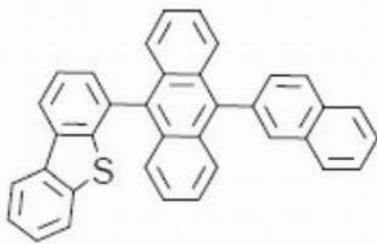


a-7



a-8

10

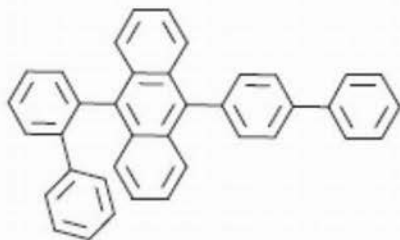


a-9



a-10

20



a-11



a-12

30

【0048】

発光層 110 は、例えば、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)naphthalen-2-yl)vinyl)phenyl)-N-phenylbenzenamine (N-BDAVB)、ペリレンおよびその誘導体（例えば、2,5,8,11-tetra-t-butylperylene (TBPe)）、ピレンおよびその誘導体（例えば、1,1-dipyrene、1,4-dipyrenylbenzene、1,4-Bis(N,N-Diphenylamino)pyrene）等の2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene (TBP) 等のドーパントを含み、本発明においては特に限定されない。

40

【0049】

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) 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のようなピリジン環を含む材料や、2,4,6-tris(3'-(pyridin-3-yl)bipheny

50

l-3-yl)-1,3,5-triazineのようなトリアジン環を含む材料、2-(4-(N-phenylbenzoimidazolyl-1-ylphenyl)-9,10-dinaphthylanthraceneのような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。

【0050】

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)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。陰極116は、電子注入層114上に配置され、アルミニウム(Al)、銀(Ag)、リチウム(Li)、マグネシウム(Mg)およびカルシウム(Ca)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

【0051】

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発光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。

【0052】

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により、有機エレクトロルミネッセンス素子の低駆動電圧化と高い発光効率を実現することができる。

20

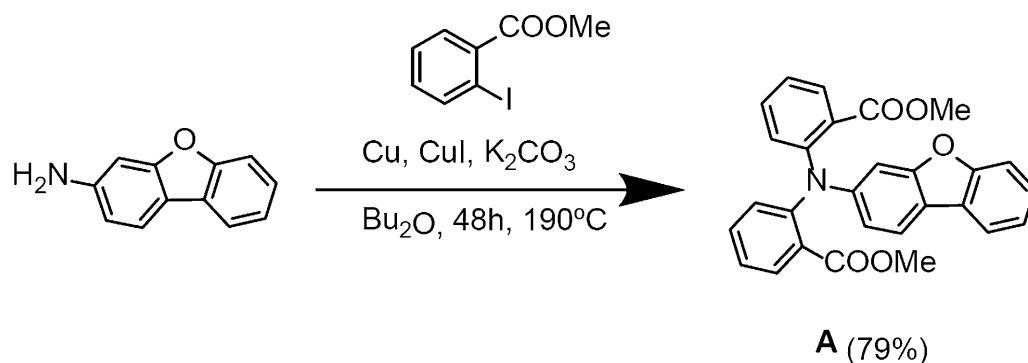
【実施例】

【0053】

(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。例えば、実施例化合物2を以下の反応により合成することができる。まず、中間体として、化合物Aを以下のように合成した。

【化13】



30

【0054】

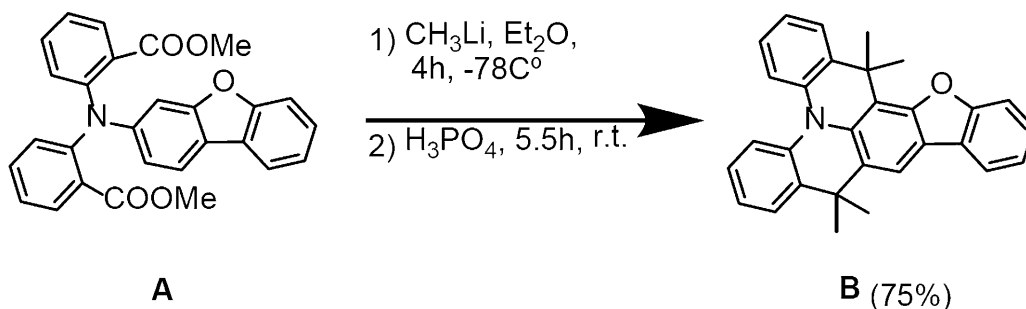
アルゴン雰囲気下、300 mLの三口フラスコに、3-aminodibenzofuranを10.0 gとメチル-2-ヨードベンゾエートを47.0 mL、K₂CO₃を31.1 g、銅粉を1.36 gを加えて、100 mLのジ-*n*-ブチルエーテル混合溶媒中で190℃で48時間加熱攪拌した。空冷後、水を加えて有機層を分取し溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒を使用)で精製後、トルエン/エタノール混合溶媒で再結晶を行い、黄色固体の化合物Aを19.5 g(収率79%)得た。FAB-MS測定により測定された化合物Aの分子量は、452であった。

40

【0055】

化合物Aを原料として、化合物Bは、例えば、以下の反応により合成することができる。

【化 1 4】



10

【 0 0 5 6】

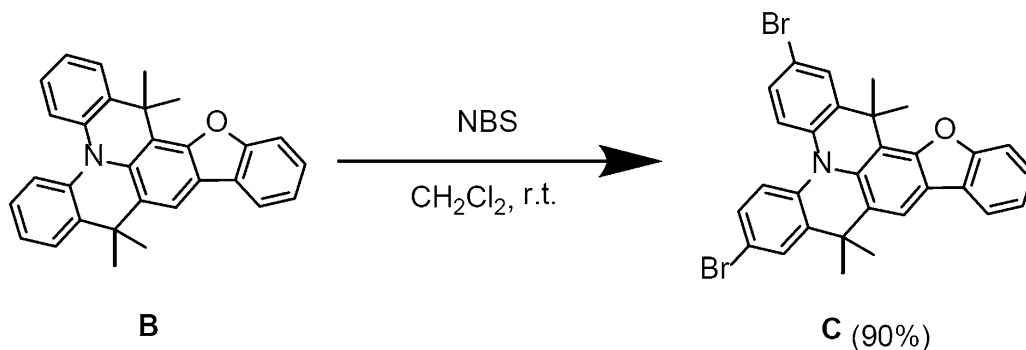
アルゴン雰囲気下、300 mL の三口フラスコに、化合物 A を 18.9 g を加えて、80 mL のエーテルの溶媒中で -78℃ に冷却した。その後、メチルリチウムの 1 ~ 2 mol / L エーテル溶液を 42 mL 加え常温にした後に、4 時間反応させた。反応後に氷浴中で 60 mL の H_2SO_4 をゆっくり加えた。ジクロロメタンを加えて有機層を分取し溶媒を留去した。得られた粗生成物を 85% の H_3PO_4 水溶液に溶解させ、室温で 2 時間撹拌した。反応後、2 M の NaOH 水溶液を加え、ジクロロメタンで抽出し溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（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 / エタノール混合溶媒で再結晶を行い、白色固体の化合物 B を 13.0 g（収率 75%）得た。FAB-MS 測定により測定された化合物 B の分子量は、416 であった。

20

【 0 0 5 7】

また、化合物 B を原料として、化合物 C は、例えば、以下の反応により合成することができる。

【化 1 5】



30

【 0 0 5 8】

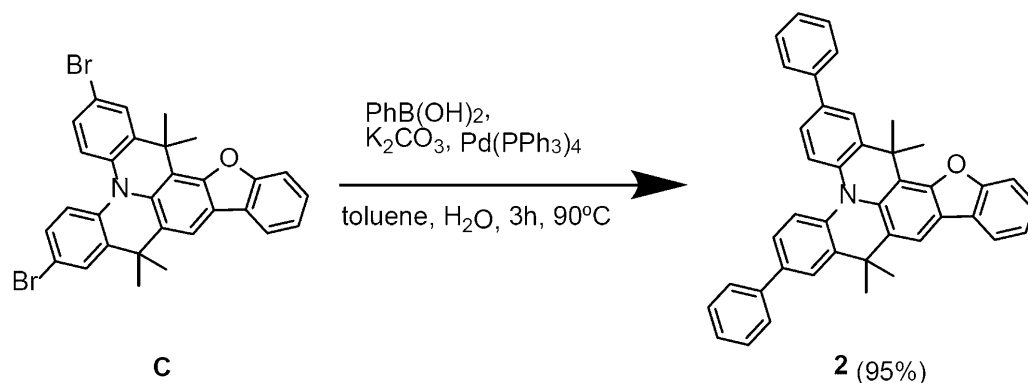
大気下、100 mL の二口フラスコに、化合物 B を 9.66 g と、NBS を 13.2 g とジクロロメタンを 40 mL 加えて、室温で 5 時間撹拌した。水を加えて有機層を分取し溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタンとヘキサンの混合溶媒を使用）で精製後、トルエン / ヘキサン混合溶媒で再結晶を行い、薄黄色固体の化合物 C を 9.94 g（収率 90%）得た。FAB-MS 測定により測定された化合物 C の分子量は、573 であった。

40

【 0 0 5 9】

化合物 C を原料として、化合物 2 は、例えば、以下の反応により合成することができる。

【化 16】



10

【0060】

アルゴン雰囲気下、300 mL の三口フラスコに、化合物 C を 7.18 g、フェニルボロン酸を 2.10 g、 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ を 1.30 g、炭酸カリウムを 4.21 g 加えて、150 mL のトルエン及び 60 mL の水の混合溶媒中で 90℃、3 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を留去した。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 2 を 6.75 g（収率 95%）得た。

20

【0061】

FAB-MS 測定により測定された化合物 2 の分子量は、764 であった。また、 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 測定で測定された化合物 2 のケミカルシフト値 δ は、7.89 (d, 2H, $J = 7.60 \text{ Hz}$)、7.66 (d, 1H, $J = 7.80 \text{ Hz}$)、7.63 - 7.60 (m, 2H)、7.55 - 7.50 (m, 8H)、7.41 - 7.32 (m, 6H)、6.93 (s, 1H)、6.61 (d, 2H, $J = 7.80 \text{ Hz}$)、1.73 (s, 6H)、1.66 (s, 6H) であった。

【0062】

化合物 8 の合成方法は、化合物 2 の合成方法における中間体 B の合成でのメチルリチウムをフェニルマグネシウムヨードに変えることで合成される。FAB-MS 測定により測定された化合物 8 の分子量は、816 であった。また、 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 測定で測定された化合物 8 のケミカルシフト値 δ は、7.91 (d, 1H, $J = 7.50 \text{ Hz}$)、7.66 (d, 1H, $J = 7.60 \text{ Hz}$)、7.53 - 7.50 (m, 10H)、7.37 - 7.26 (m, 17H)、7.16 - 7.10 (m, 8H)、6.85 (s, 1H)、6.57 (d, 2H, $J = 7.80 \text{ Hz}$)、1.73 (s, 6H)、1.66 (s, 6H) であった。

30

【0063】

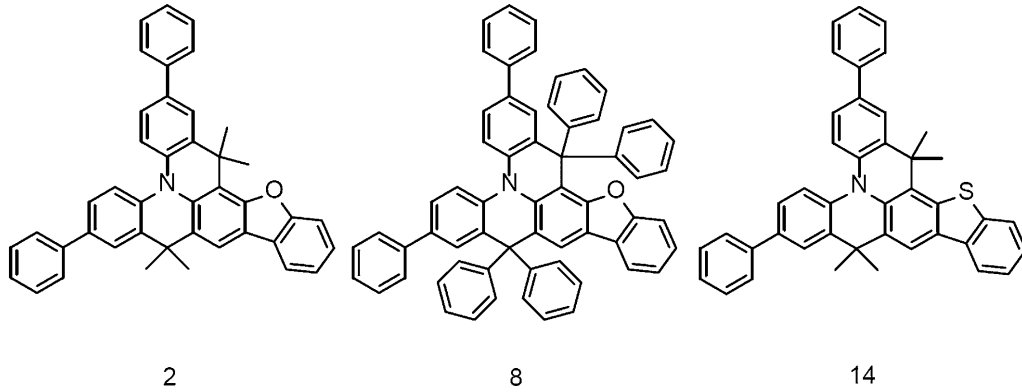
化合物 14 の合成方法は、化合物 2 の合成方法における中間体 A の合成での 3-aminodibenzofuran を 3-aminodibenzothiophene に変えることで合成される。FAB-MS 測定により測定された化合物 14 の分子量は、584 であった。また、 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 測定で測定された化合物 14 のケミカルシフト値 δ は、7.79 (d, 2H, $J = 7.60 \text{ Hz}$)、7.76 (d, 1H, $J = 7.80 \text{ Hz}$)、7.63 - 7.60 (m, 2H)、7.54 - 7.50 (m, 8H)、7.39 - 7.30 (m, 6H)、6.83 (s, 1H)、6.55 (d, 2H, $J = 7.80 \text{ Hz}$)、1.71 (s, 6H)、1.66 (s, 6H) であった。

40

【0064】

上述した化合物 2、8 及び 14 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 ~ 3 の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した。

【化 17】

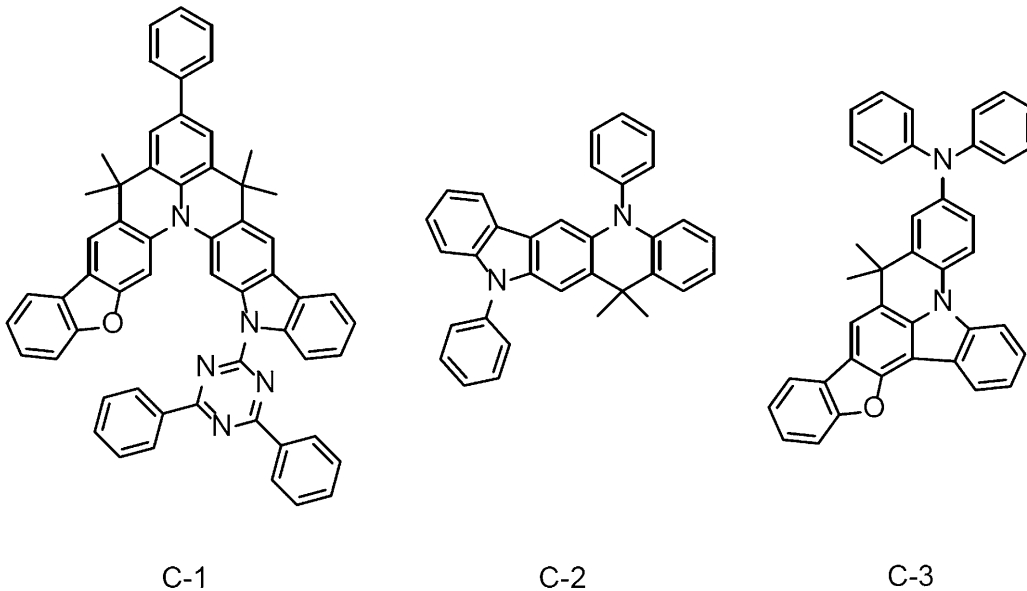


10

【0065】

また、比較例として、下記の化合物 C - 1 ~ C - 3 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。

【化 18】



20

30

【0066】

本実施例においては、基板 102 には透明ガラス基板を用い、150 nm の膜厚の ITO で陽極 104 を形成し、60 nm 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 70 nm の膜厚の正孔輸送層 108 を形成し、ADN に TBP を 3% ドープした 25 nm の膜厚の発光層 110 を形成し、25 nm の膜厚の Alq3 で電子輸送層 112 を形成し、1 nm の膜厚の LiF で電子注入層 114 を形成し、100 nm の膜厚の Al で陰極 116 を形成した。

40

【0067】

作成した有機エレクトロルミネッセンス素子について、電圧及び発光効率を評価した。なお、電流密度を 10 mA/cm^2 として評価した。

【表 1】

素子作成例	正孔輸送層	電圧	発光効率
		(V)	(cd/A)
実施例 1	実施例化合物 2	5.6	6.7
実施例 2	実施例化合物 8	5.6	6.7
実施例 3	実施例化合物 14	6.0	6.4
比較例 1	比較例化合物 C-1	6.3	5.2
比較例 2	比較例化合物 C-2	6.5	5.0
比較例 3	比較例化合物 C-3	6.6	5.2

10

【0068】

表 1 の結果から、Benzofuroacridine誘導体である実施例 1 ~ 3 の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正孔輸送層に適応した場合、比較例 1 ~ 3 の化合物に比して低電圧で駆動し、高い発光効率を示すことが判明した。これは、実施例 1 ~ 3 の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料では、第四級炭素で架橋して平面固定化することにより、この架橋構造によりHOMO - LUMOギャップが広くなり、エネルギー移動が抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子が高効率化するものと推察される。

20

【0069】

一方、比較例 1 では、カルバゾール部位、ジベンゾフラン部位及びトリアジン部位を含むことにより、電子受容性が高くなり、正孔輸送能に悪影響を及ぼして低効率となったと推察される。比較例 3 では、indolo[3,2,1-de]acridine部位があることにより、LUMO準位を大きく下げ、低効率化を招いたものと推察される。

【0070】

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、第四級炭素又はケイ素で架橋して平面固定化することで、HOMO - LUMOギャップが広くなり、エネルギー移動が抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の高発光効率化を実現することができる。特に、青色領域での顕著な効果を得ることができる。

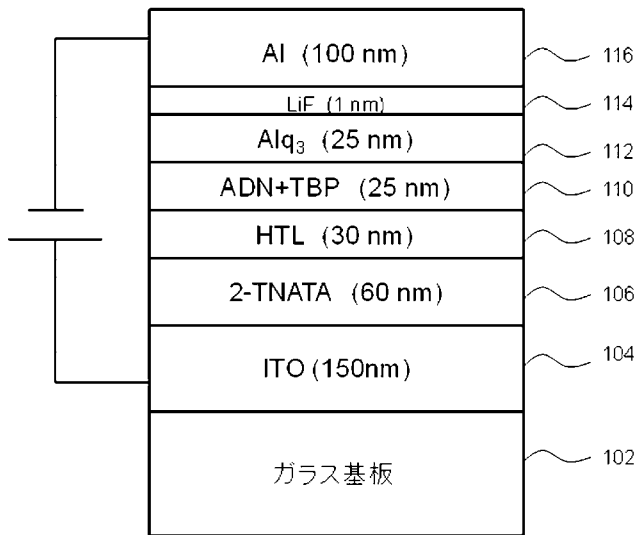
30

【符号の説明】

【0071】

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

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4C071 AA02 AA08 BB02 BB08 CC01 CC21 EE13 FF06 GG01 JJ01
LL07

【要約の続き】

【選択図】なし

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	JP2016181637A	公开(公告)日	2016-10-13
申请号	JP2015061923	申请日	2015-03-25
[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 C07D491/16 C07D495/16		
CPC分类号	H01L51/0071 C07D491/16 C07D495/16 H01L51/0061 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/0081 H01L2251/308		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C09K11/06.690 C07D491/16 C07D495/16		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC12 3K107/DD71 3K107/DD78 4C050/AA02 4C050/AA08 4C050/BB07 4C050/CC07 4C050/DD07 4C050/EE01 4C050/FF02 4C050/FF05 4C050/GG01 4C050/HH01 4C071/AA02 4C071/AA08 4C071/BB02 4C071/BB08 4C071/CC01 4C071/CC21 4C071/EE13 4C071/FF06 4C071/GG01 4C071/JJ01 4C071/LL07		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了一种具有低驱动电压和高发射效率的用于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通式(1)表示。[选择图]无

