

(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2016-143879

(P2016-143879A)

(43) 公開日 平成28年8月8日(2016.8.8)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>H O 1 L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 5 B	33/22	D 3 K 1 0 7
<b>C O 8 G 61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 5 B	33/14	B 4 J O 3 2
		C O 8 G	61/00	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 91 頁)

(21) 出願番号 特願2015-21561 (P2015-21561)  
 (22) 出願日 平成27年2月5日 (2015.2.5)

(71) 出願人 390019839  
 三星電子株式会社  
 Samsung Electronics  
 Co., Ltd.  
 大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129  
 129, Samsung-ro, Yeon  
 gtong-gu, Suwon-si, G  
 yeonggi-do, Republic  
 of Korea  
 (74) 代理人 110000671  
 八田国際特許業務法人  
 (72) 発明者 辻 雅司  
 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式  
 会社サムスン日本研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用材料

(57) 【要約】

【課題】 高い三重項エネルギー準位を有する、有機電界発光素子用材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の有機電界発光素子用材料は、特定の構造を有するユニットQ（電荷輸送性ユニット）が、少なくとも1つのユニットA（2価の脂環基）を介して連結される。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

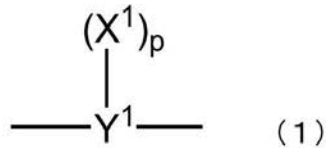
## 【請求項 1】

ユニット Q が、少なくとも 1 つのユニット A を介して連結されてなる有機電界発光素子用材料；

前記ユニット A は、それぞれ独立して、炭素原子数 3 ~ 22 の 2 価の脂環基を表し、

前記ユニット Q は、下記式 (1) ；

## 【化 1】



10

式 (1) 中、

ユニット  $X^1$  は、それぞれ独立して、アリアルアミンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造 (ただし、当該アリアルアミンの N 原子が、カルバゾールの N 原子のみから構成される場合を除く) を有する 1 価または 2 価の基を表し、 $p$  が 2 の場合、2 つの  $X^1$  は、互いに連結して環を形成していてもよく、

$p$  は、それぞれ独立して、1 または 2 を表し、

ユニット  $Y^1$  は、それぞれ独立して、カルバゾール、およびフルオレンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造 (ただし、アリアルアミンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造 (当該アリアルアミンの N 原子が、カルバゾールの N 原子のみから構成される場合を除く) を有する場合を除く) を有する  $p + 2$  価の基を表す；  
で表される基であり、

20

前記ユニット  $X^1$  のイオン化ポテンシャルを  $IPX^1$ 、電子親和力を  $EAX^1$ 、前記ユニット  $Y^1$  の電子親和力を  $EAY^1$  としたときに、前記有機電界発光素子用材料全体における  $IPX^1$  の最大値 ( $IPX_{max}^1$ )、 $IPX^1$  の最小値 ( $IPX_{min}^1$ )、 $EAX^1$  の最大値 ( $EAX_{max}^1$ )、および  $EAY^1$  の最小値 ( $EAY_{min}^1$ ) の関係が下記数式 1 および下記数式 2 を満たす。

## 【数 1】

[数式 1]

$$IPX_{max}^1 - IPX_{min}^1 < 0.3 [\text{eV}]$$

30

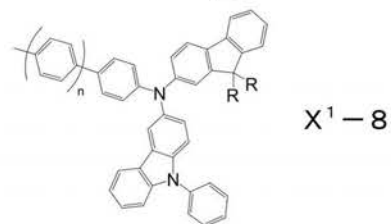
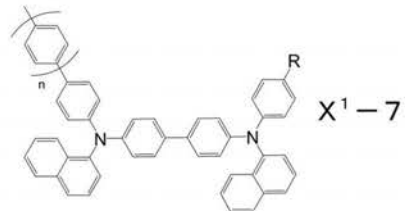
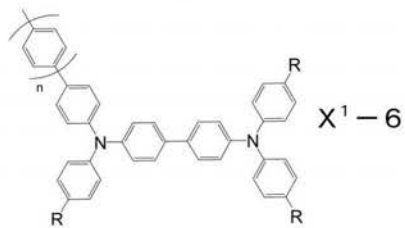
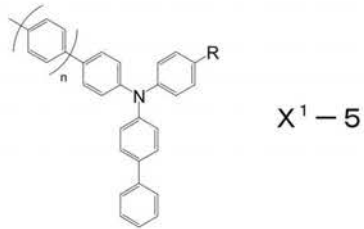
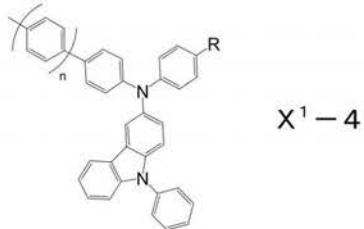
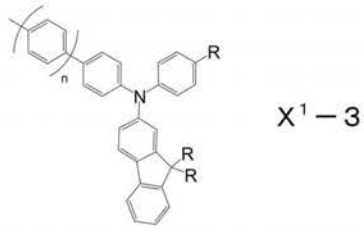
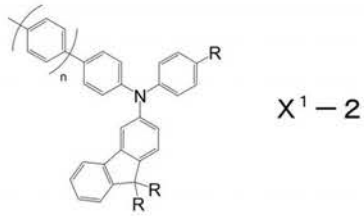
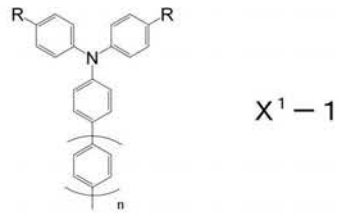
[数式 2]

$$EAY_{min}^1 - EAX_{max}^1 \geq 0.1 [\text{eV}]$$

## 【請求項 2】

前記ユニット  $X^1$  は、それぞれ独立して、下記  $X^1 - 1 \sim X^1 - 18$  で表される基のうちいずれかの基である、請求項 1 に記載の有機電界発光素子用材料。

【化 2】



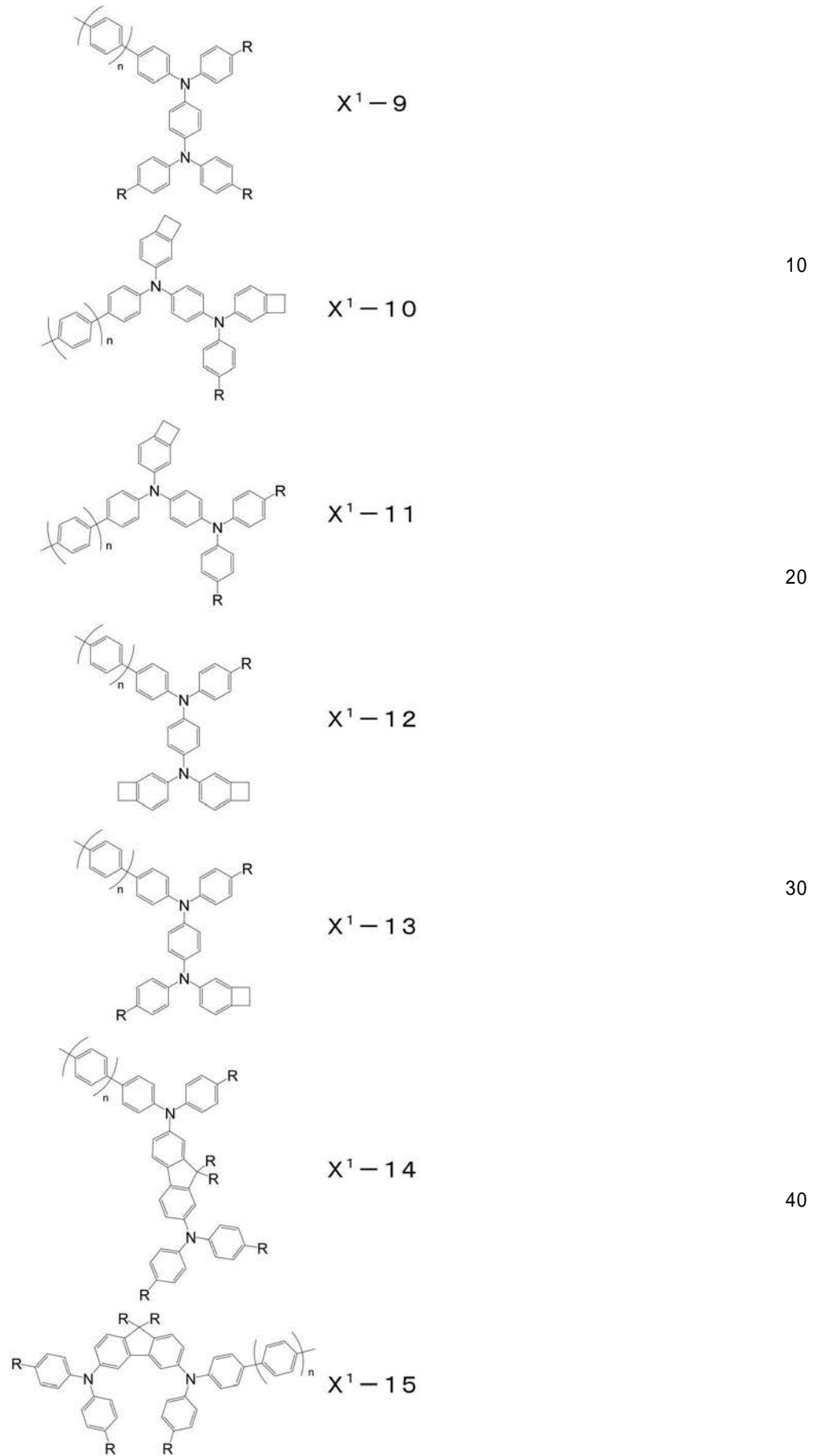
10

20

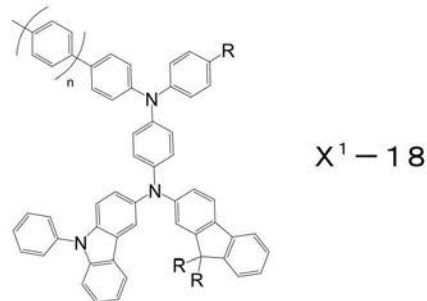
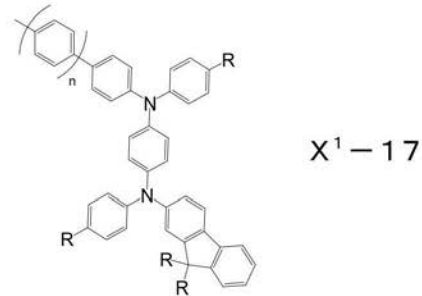
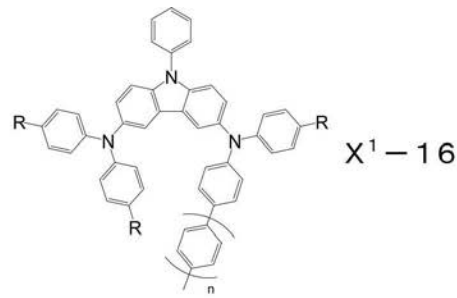
30

40

【化 3】



## 【化 4】



10

20

X<sup>1</sup>-1 ~ X<sup>1</sup>-18 中、R は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基を表し、n は、それぞれ独立して、0 ~ 5 の整数を表す。

## 【請求項 3】

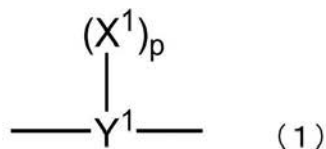
ユニット Q およびユニット X<sup>2</sup> が、少なくとも 1 つのユニット A を介して連結されてなる有機電界発光素子用材料；

30

前記ユニット A は、それぞれ独立して、炭素原子数 3 ~ 22 の 2 価の脂環基を表し、

前記ユニット Q は、下記式 (1)：

## 【化 5】



式 (1) 中、

ユニット X<sup>1</sup> は、それぞれ独立して、アリアルアミンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造 (ただし、当該アリアルアミンの N 原子が、カルバゾールの N 原子のみから構成される場合を除く) を有する 1 価または 2 価の基を表し、p が 2 の場合、2 つの X<sup>1</sup> は、互いに連結して環を形成していてもよく、

40

p は、それぞれ独立して、1 または 2 を表し、

ユニット Y<sup>1</sup> は、それぞれ独立して、カルバゾール、およびフルオレンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造 (ただし、アリアルアミンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造 (当該アリアルアミンの N 原子が、カルバゾールの N 原子のみから構成される場合を除く) を有する場合を除く) を有する p + 2 価の基を表し、

ユニット X<sup>2</sup> は、それぞれ独立して、アリアルアミンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造 (ただし、当該アリアルアミンの N 原子が、カルバゾールの N 原子のみから構成される場合を除く) を有する 2 価の基を表す；

50

で表される基であり、

前記ユニット $X^1$ のイオン化ポテンシャルを $IPX^1$ 、電子親和力を $EAX^1$ 、前記ユニット $X^2$ のイオン化ポテンシャルを $IPX^2$ 、電子親和力を $EAX^2$ 、前記ユニット $Y^1$ の電子親和力を $EAY^1$ としたときに、前記有機電界発光素子用材料全体における $IPX^1$ および $IPX^2$ の最大値( $IPX_{max}$ )、 $IPX^1$ および $IPX^2$ の最小値( $IPX_{min}$ )、 $EAX^1$ および $EAX^2$ の最大値( $EAX_{max}$ )、ならびに $EAY^1$ の最小値( $EAY_{min}$ )の関係が下記数式3および下記数式4を満たす。

【数2】

[数式3]

$$IPX_{max} - IPX_{min} < 0.3 [\text{eV}]$$

[数式4]

$$EAY_{min} - EAX_{max} \geq 0.1 [\text{eV}]$$

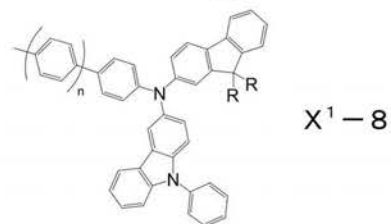
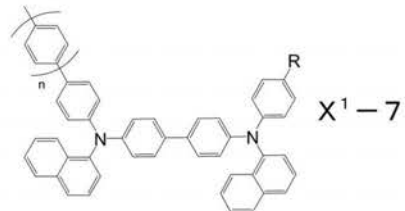
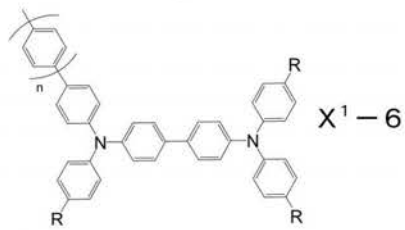
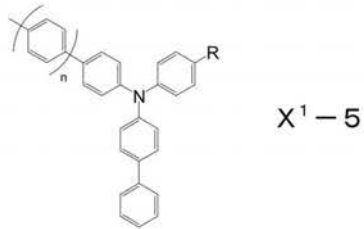
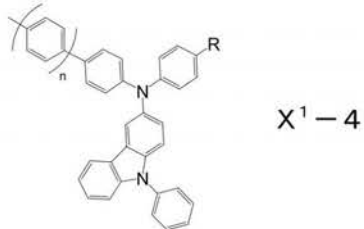
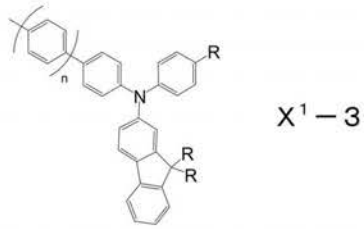
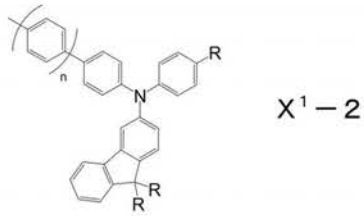
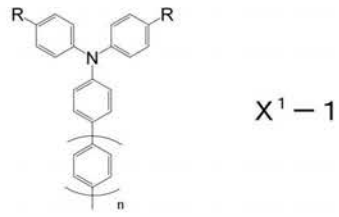
10

【請求項4】

前記ユニット $X^1$ は、それぞれ独立して、下記 $X^1 - 1 \sim X^1 - 18$ で表される基のうちいずれかの基であり、

前記ユニット $X^2$ は、それぞれ独立して、下記 $X^2 - 1 \sim X^2 - 28$ で表される基のうちいずれかの基である、請求項3に記載の有機電界発光素子用材料；

【化 6】



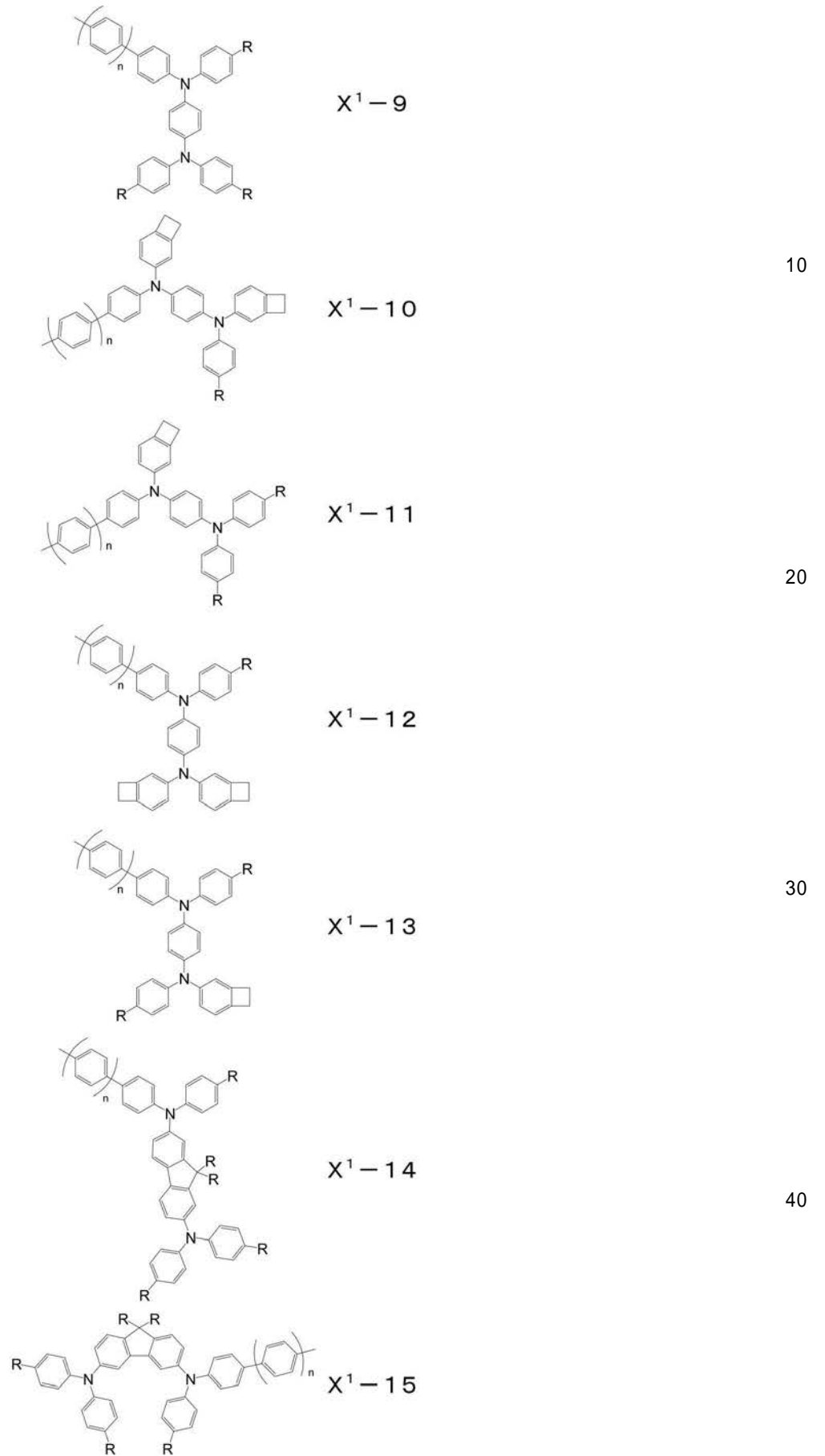
10

20

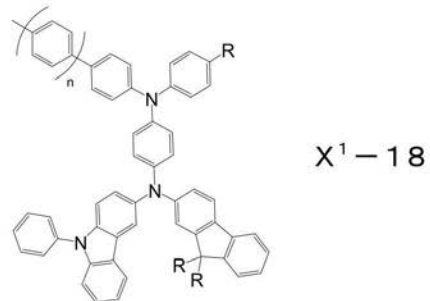
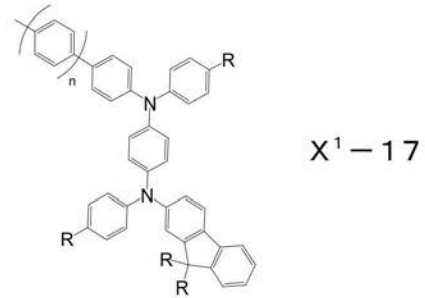
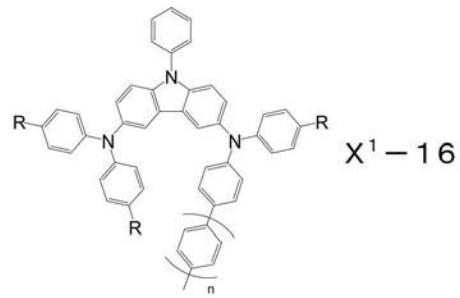
30

40

【化 7】



## 【化 8】

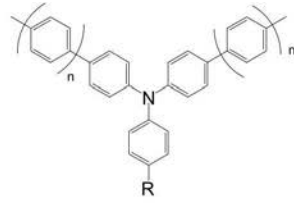
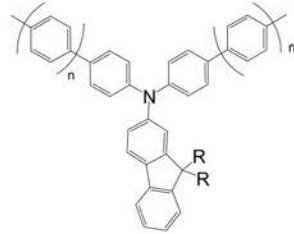


10

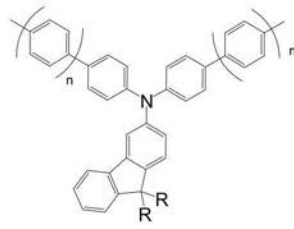
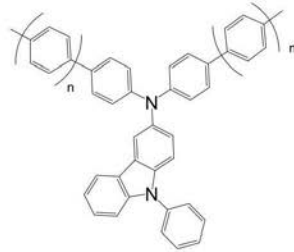
20

X<sup>1</sup>-1 ~ X<sup>1</sup>-18 中、R は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基を表し、n は、それぞれ独立して、0 ~ 5 の整数を表す。

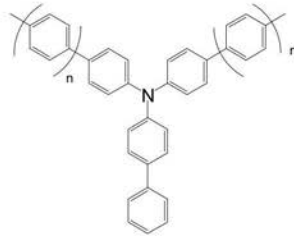
【化 9】

 $X^2-1$  $X^2-2$ 

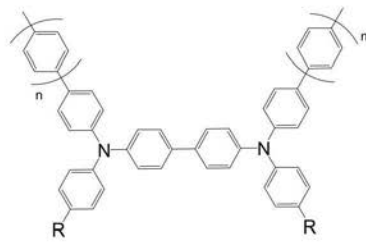
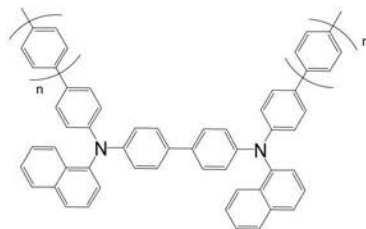
10

 $X^2-3$  $X^2-4$ 

20

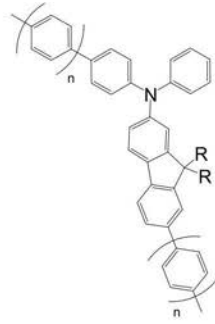
 $X^2-5$ 

30

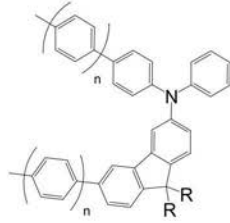
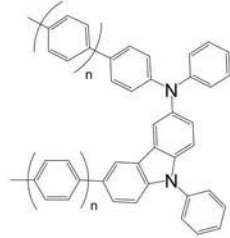
 $X^2-6$  $X^2-7$ 

40

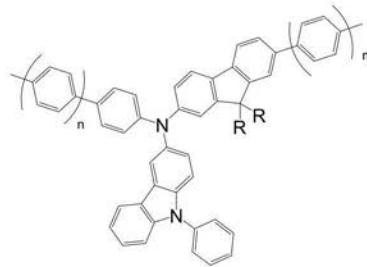
【化 1 0】

 $X^2-8$ 

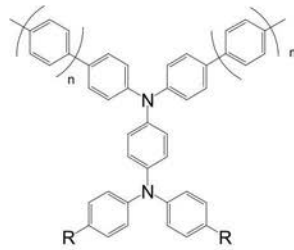
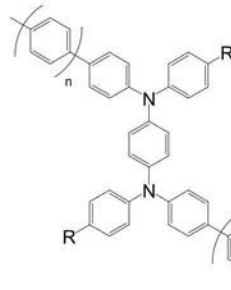
10

 $X^2-9$  $X^2-10$ 

20

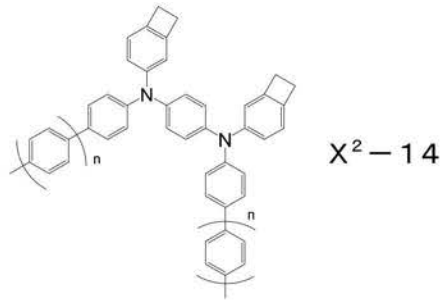
 $X^2-11$ 

30

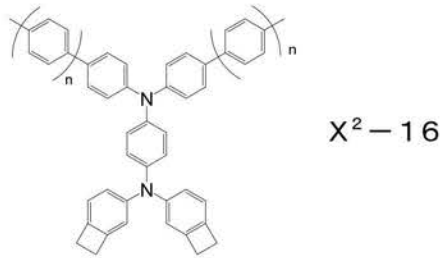
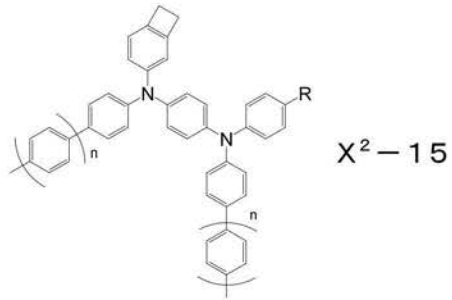
 $X^2-12$  $X^2-13$ 

40

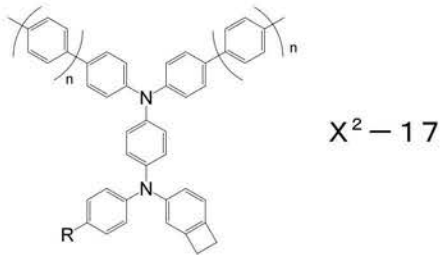
【化 1 1】



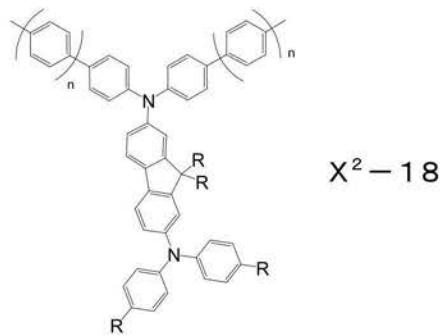
10



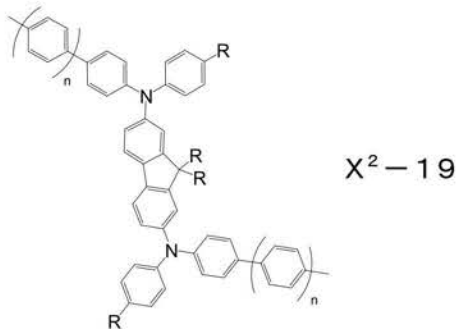
20



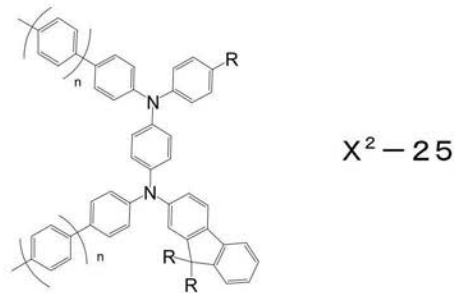
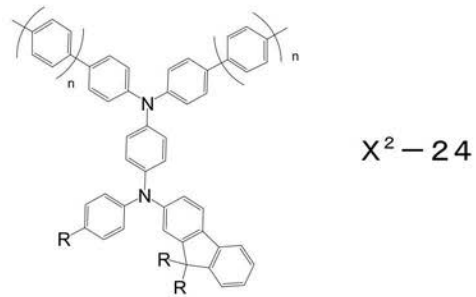
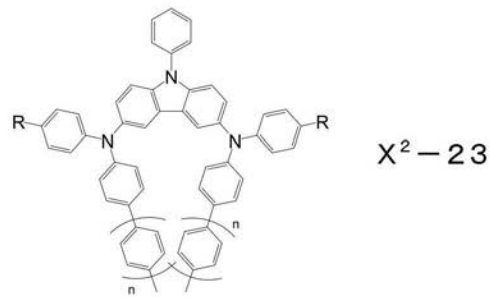
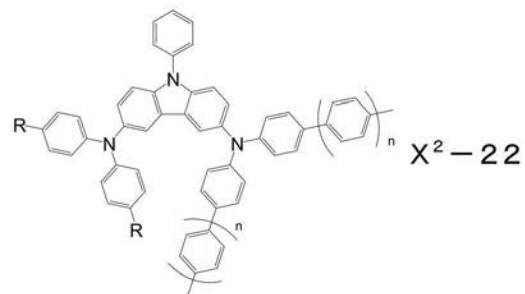
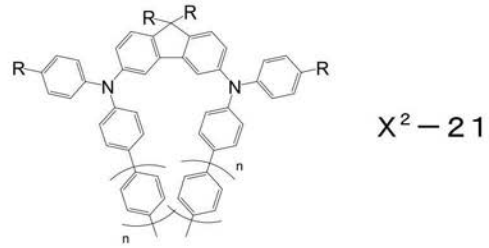
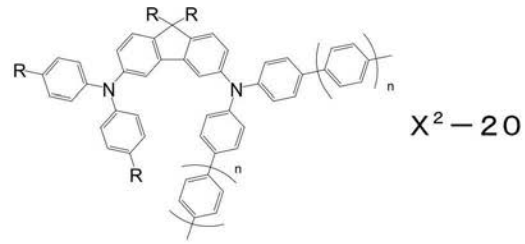
30



40



【化 1 2】



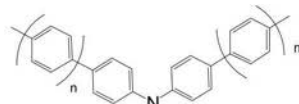
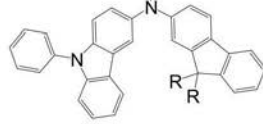
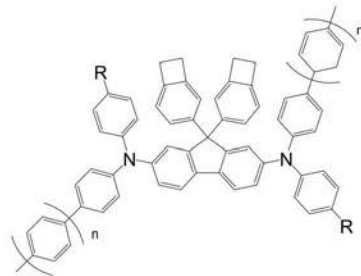
10

20

30

40

## 【化 1 3】

X<sup>2</sup>-26X<sup>2</sup>-27X<sup>2</sup>-28

10

20

X<sup>2</sup>-1 ~ X<sup>2</sup>-28 中、R は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基を表し、n は、それぞれ独立して、0 ~ 5 の整数を表す。

## 【請求項 5】

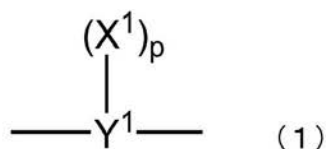
ユニット Q およびユニット Y<sup>2</sup> が、少なくとも 1 つのユニット A を介して連結されてなる有機電界発光素子用材料；

前記ユニット A は、それぞれ独立して、炭素原子数 3 ~ 22 の 2 価の脂環基を表し、

前記ユニット Q は、下記式 (1)：

30

## 【化 1 4】



式 (1) 中、

ユニット X<sup>1</sup> は、それぞれ独立して、アリアルアミンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造(ただし、当該アリアルアミンの N 原子が、カルバゾールの N 原子のみから構成される場合を除く)を有する 1 価または 2 価の基を表し、p が 2 の場合、2 つの X<sup>1</sup> は、互いに連結して環を形成していてもよく、

40

p は、それぞれ独立して、1 または 2 を表し、

ユニット Y<sup>1</sup> は、それぞれ独立して、カルバゾール、およびフルオレンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造(ただし、アリアルアミンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造(当該アリアルアミンの N 原子が、カルバゾールの N 原子のみから構成される場合を除く)を有する場合を除く)を有する p + 2 価の基を表し、

ユニット Y<sup>2</sup> は、それぞれ独立して、アリアルアミンを部分構造として有さず、かつ、カルバゾール、フルオレン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフエン、およびトリアジンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造(ただし、アリアルアミンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造(当該アリアルアミンの N 原子が、カルバゾー

50

ルの N 原子のみから構成される場合を除く)を有する場合を除く)を有する 2 価の基を表す ;

で表される基であり、

前記ユニット  $X^1$  のイオン化ポテンシャルを  $IPX^1$ 、電子親和力を  $EAX^1$ 、前記ユニット  $Y^1$  の電子親和力を  $EAY^1$ 、前記ユニット  $Y^2$  のイオン化ポテンシャルを  $IPY^2$ 、電子親和力を  $EAY^2$ 、としたときに、前記有機電界発光素子用材料全体における  $IPX^1$  の最大値 ( $IPX_{max}$ )、 $IPX^1$  の最小値 ( $IPX_{min}$ )、 $EAX^1$  の最大値 ( $EAX_{max}$ )、ならびに  $EAY^1$  および  $EAY^2$  の最小値 ( $EAY_{min}$ ) の関係が下記数式 5 および下記数式 6 を満たす。

【数 3】

[数式 5]

$$IPX_{max} - IPX_{min} < 0.3 [\text{eV}]$$

[数式 6]

$$EAY_{min} - EAX_{max} \geq 0.1 [\text{eV}]$$

10

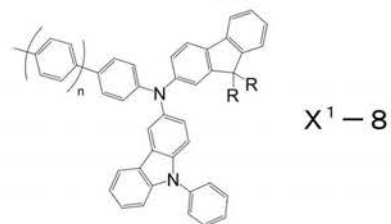
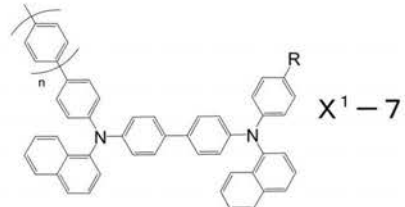
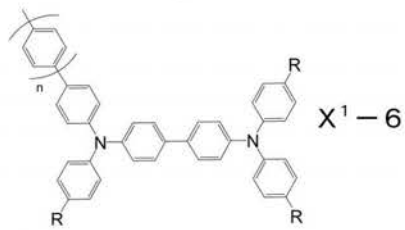
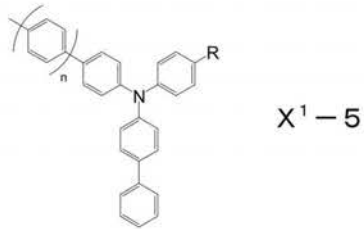
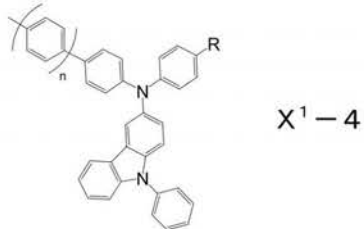
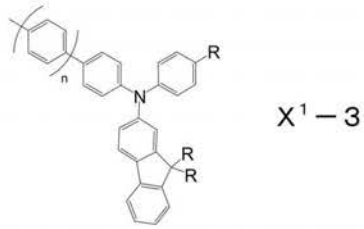
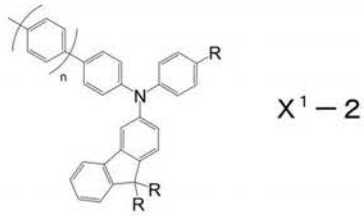
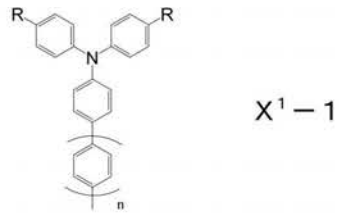
【請求項 6】

前記ユニット  $X^1$  は、それぞれ独立して、下記  $X^1 - 1 \sim X^1 - 18$  で表される基のうちいずれかの基であり、

前記ユニット  $Y^2$  は、それぞれ独立して、下記  $Y^2 - 1 \sim Y^2 - 13$  で表される基のうちいずれかの基である、請求項 5 に記載の有機電界発光素子用材料 ;

20

【化 1 5】



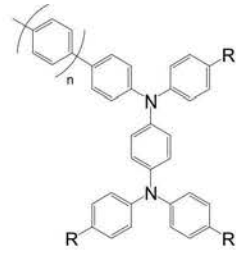
10

20

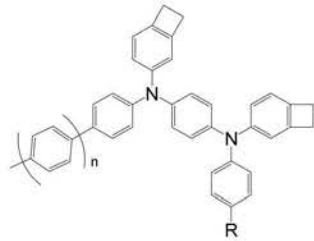
30

40

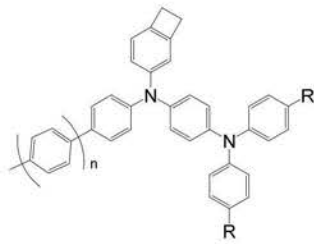
【化 1 6】



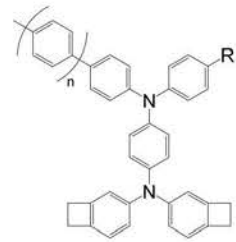
X<sup>1</sup>-9



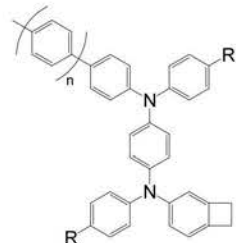
X<sup>1</sup>-10



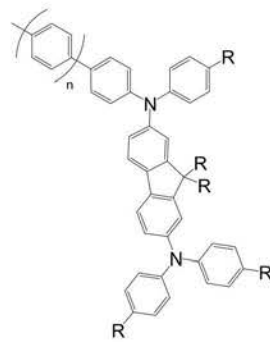
X<sup>1</sup>-11



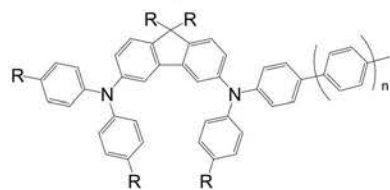
X<sup>1</sup>-12



X<sup>1</sup>-13



X<sup>1</sup>-14



X<sup>1</sup>-15

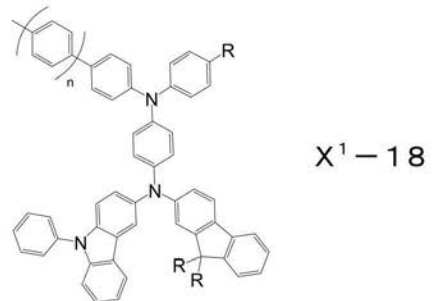
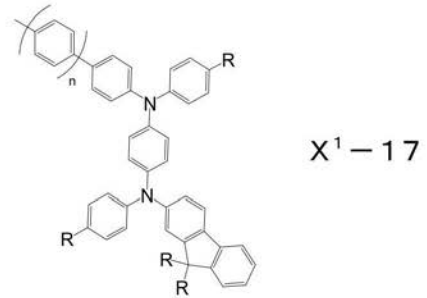
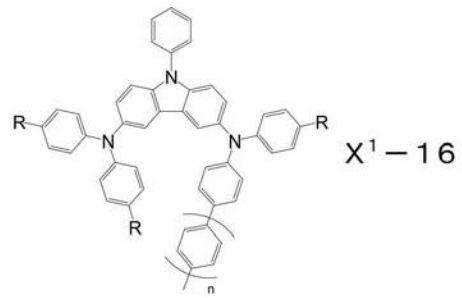
10

20

30

40

## 【化 17】

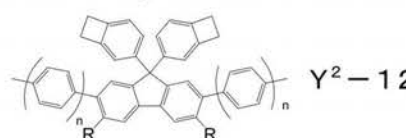
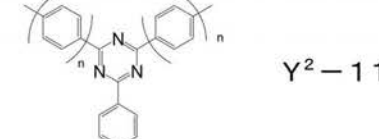
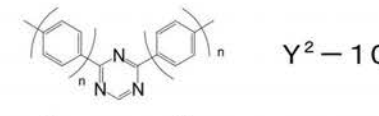
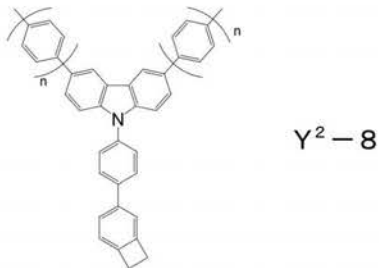
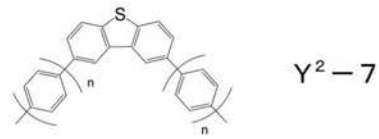
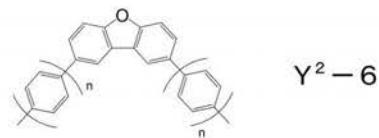
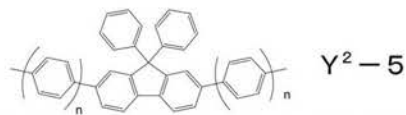
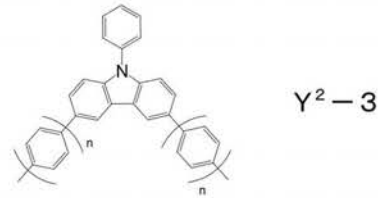
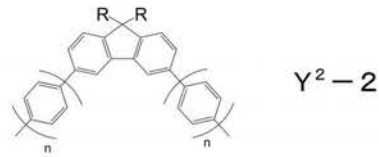
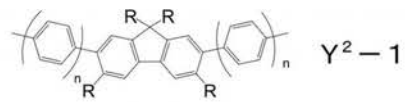


10

20

X<sup>1</sup>-1 ~ X<sup>1</sup>-18 中、R は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基を表し、n は、それぞれ独立して、0 ~ 5 の整数を表す。

【化 1 8】



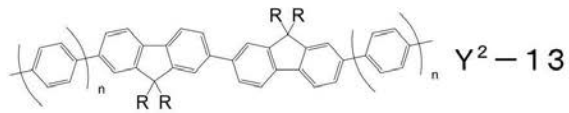
10

20

30

40

## 【化 19】

























$Y^2 - 1 \sim Y^2 - 13$  中、R は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基を表し、n は、それぞれ独立して、0 ~ 5 の整数を表す。

## 【請求項 7】

前記ユニット A は、それぞれ独立して、下記 A - 1 ~ A - 22 で表される基のうちいずれかの基であり、

前記ユニット  $Y^1$  は、それぞれ独立して、下記  $Y^1 - 1 \sim Y^1 - 10$  で表される基のうちいずれかの基である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用材料；

【化 2 0】

	A-1	
	A-2	
	A-3	
	A-4	
	A-5	
	A-6	
	A-7	
	A-8	
	A-9	
	A-10	
	A-11	
	A-12	
	A-13	
	A-14	
	A-15	
	A-16	
	A-17	
	A-18	
	A-19	
	A-20	
	A-21	
	A-22	

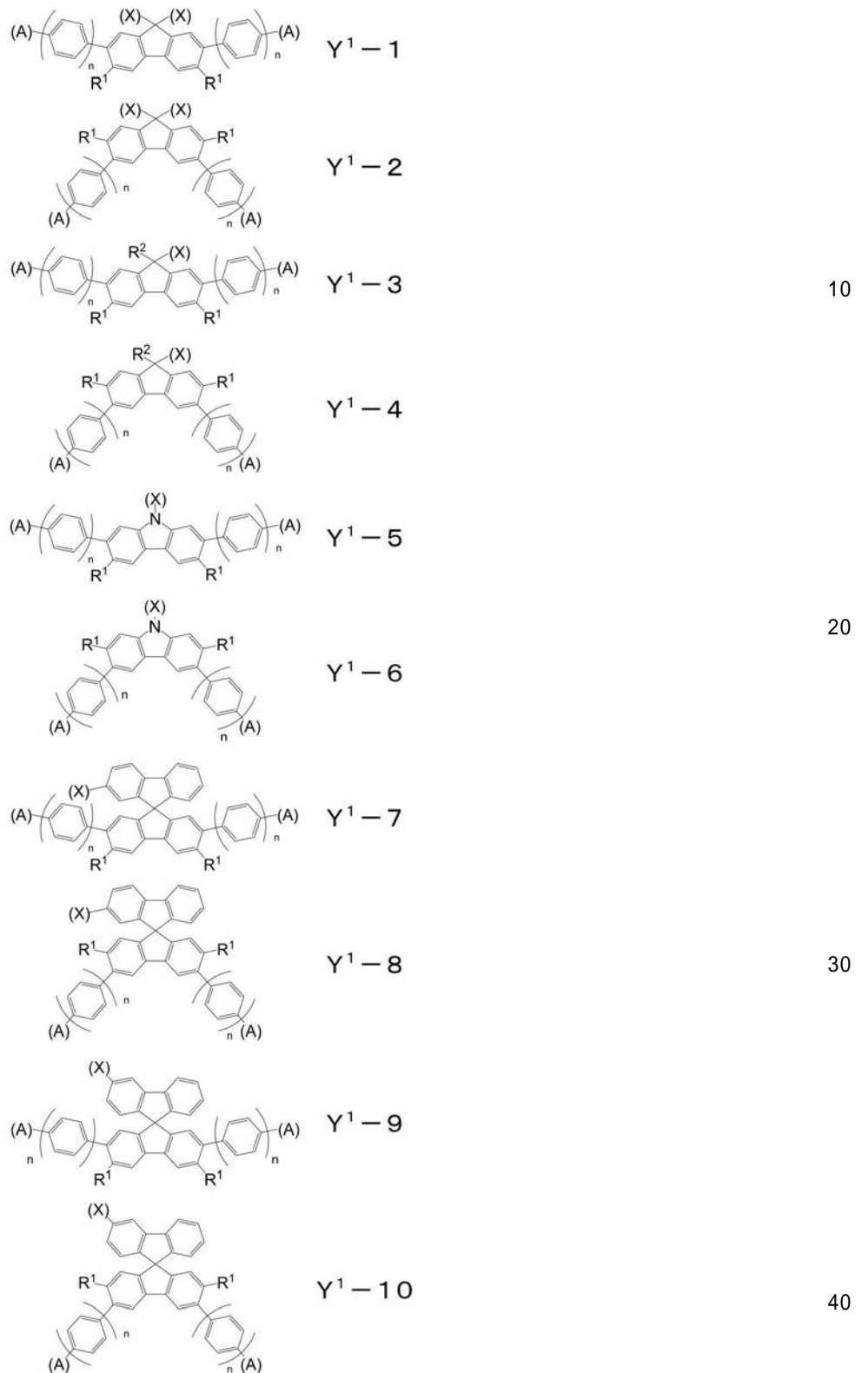
10

20

30

40

## 【化 2 1】



Y<sup>1</sup>-1 ~ Y<sup>1</sup>-10 中、R<sup>1</sup> は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基を表し、R<sup>2</sup> は、それぞれ独立して、フェニル基、ビシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエン-7-イル基、ビニル基、ヘキセニル基、スチリル基、または(3-エトキシエタン-3-イル)メトキシ基を表し、-(X) は、ユニット X との結合手を表し、-(A) はユニット A との結合手を表し、n は、それぞれ独立して、0 ~ 5 の整数を表す。

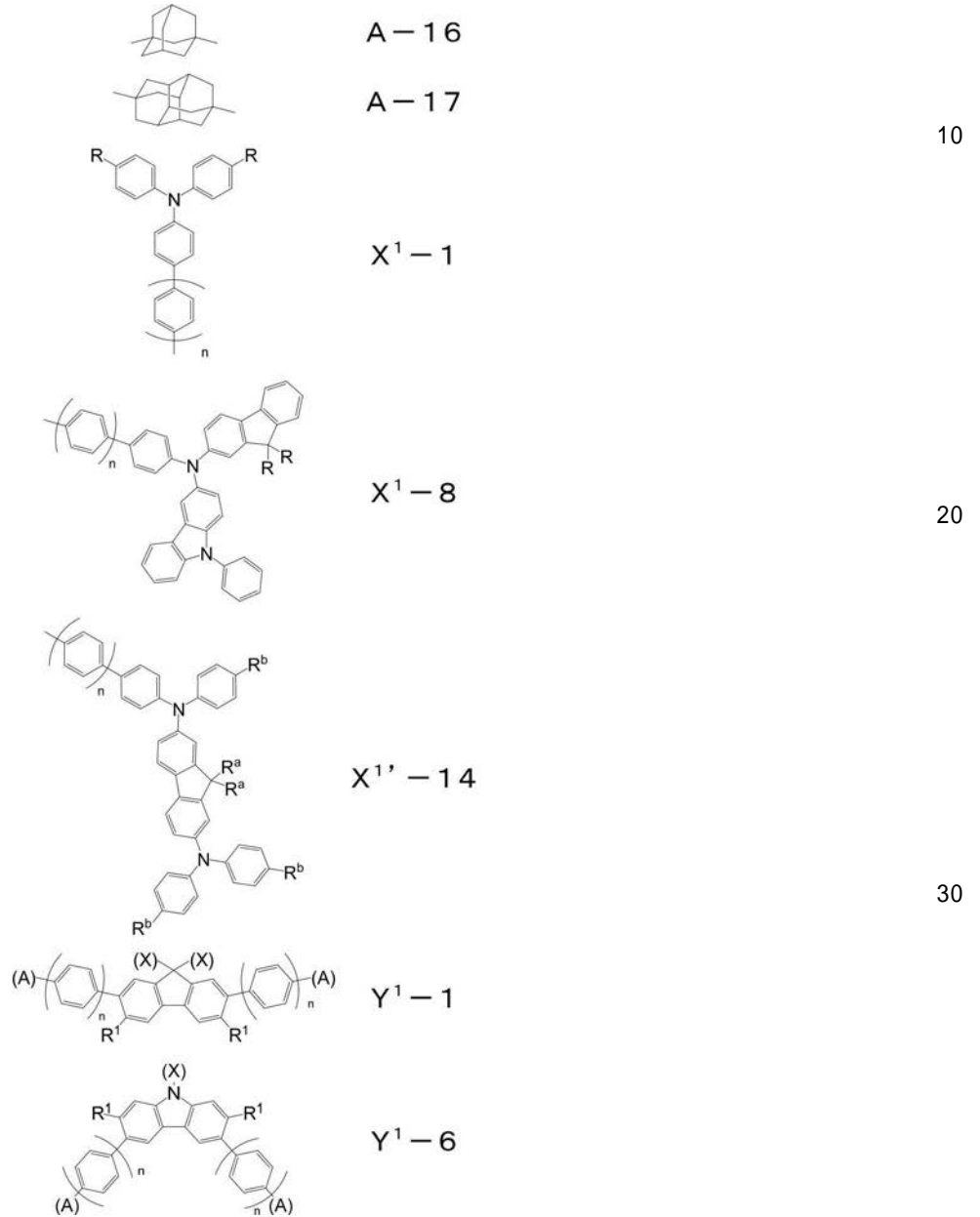
## 【請求項 8】

前記ユニット A の少なくとも 1 つは、下記 A-16 または A-17 で表される基であり 50

前記ユニット  $X^1$  の少なくとも1つは、下記  $X^1 - 1$ 、 $X^1 - 8$ 、または  $X^{1'} - 14$  で表される基であり、

前記ユニット  $Y^1$  の少なくとも1つは、下記  $Y^1 - 1$  または  $Y^1 - 6$  で表される基である、請求項1に記載の有機電界発光素子用材料。

【化22】



上記式中、 $R$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、および  $R^1$  は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基を表し、 $n$  は、それぞれ独立して、0～5の整数を表す。

40

【請求項9】

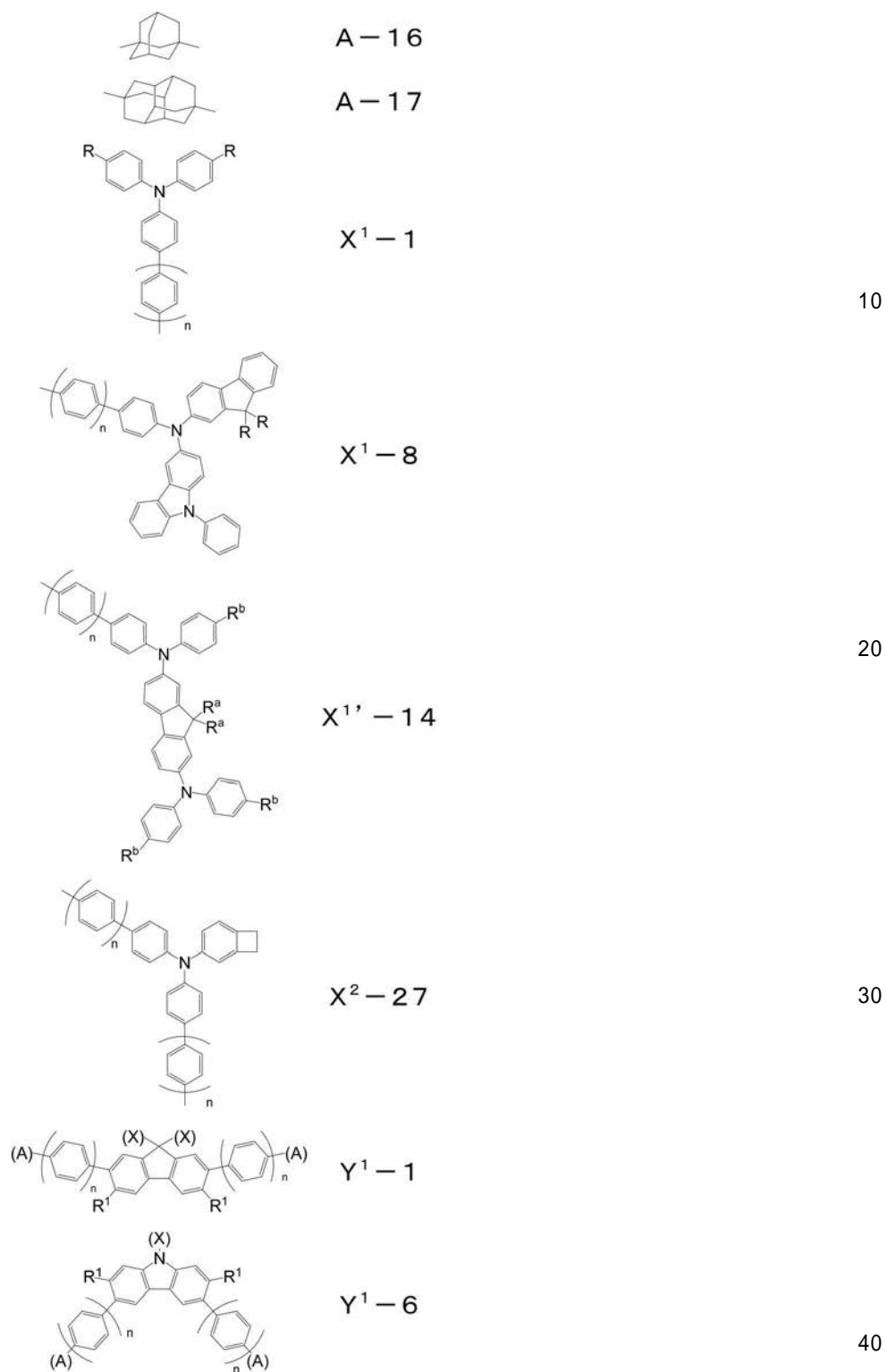
前記ユニット  $A$  の少なくとも1つは、下記  $A - 16$  または  $A - 17$  で表される基であり、

前記ユニット  $X^1$  の少なくとも1つは、下記  $X^1 - 1$ 、 $X^1 - 8$ 、または  $X^{1'} - 14$  で表される基であり、

前記ユニット  $X^2$  の少なくとも1つは、下記  $X^2 - 27$  で表される基であり、

前記ユニット  $Y^1$  の少なくとも1つは、下記  $Y^1 - 1$  または  $Y^1 - 6$  で表される基である、請求項3に記載の有機電界発光素子用材料。

## 【化 2 3】



上記式中、R、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、およびR<sup>1</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基を表し、nは、それぞれ独立して、0～5の整数を表す。

## 【請求項10】

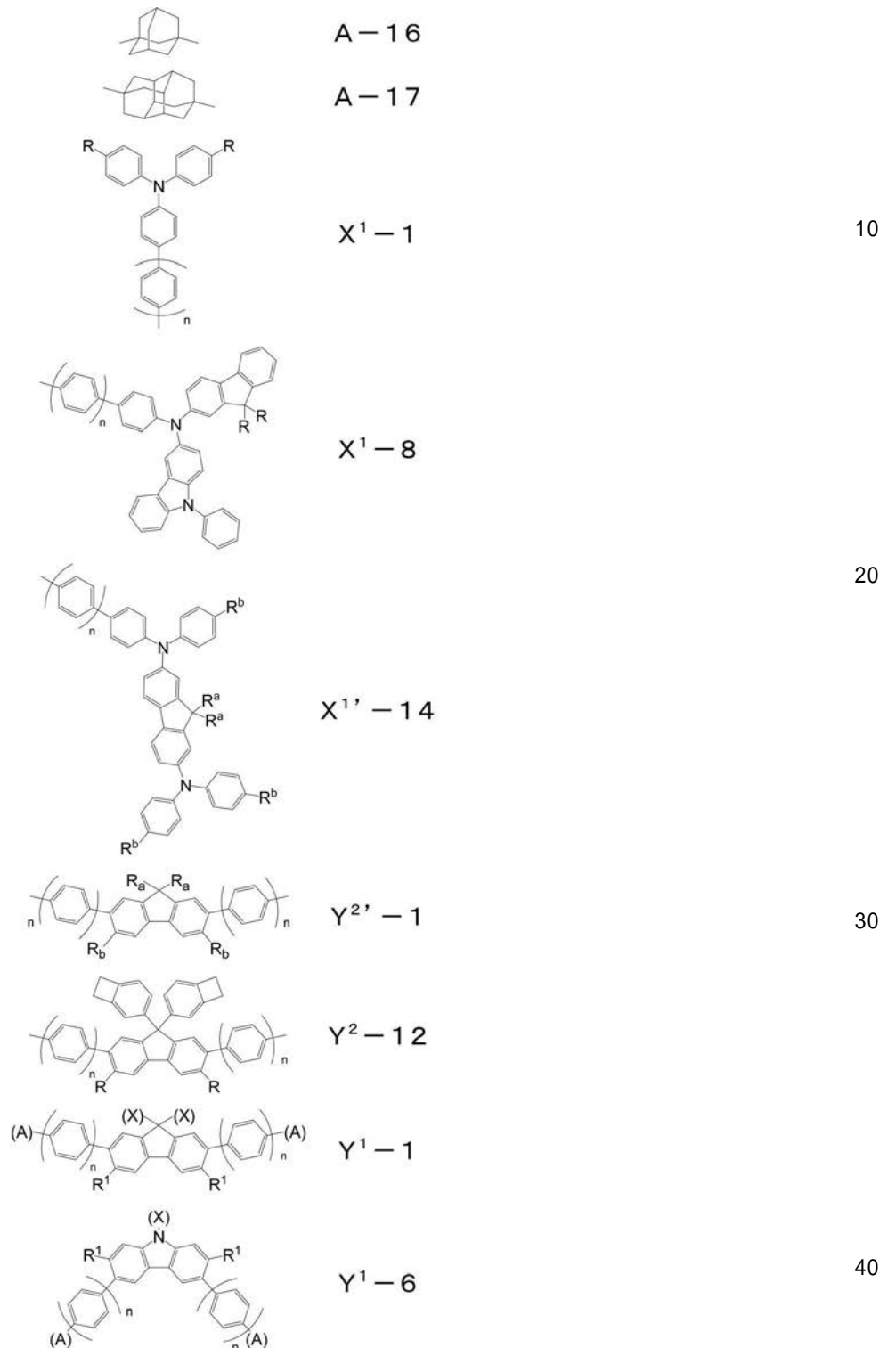
前記ユニットAの少なくとも1つは、下記A-16またはA-17で表される基であり、

前記ユニットX<sup>1</sup>の少なくとも1つは、下記X<sup>1</sup>-1、X<sup>1</sup>-8、またはX<sup>1'</sup>-14で表される基であり、

前記ユニットY<sup>1</sup>の少なくとも1つは、下記Y<sup>1</sup>-1またはY<sup>1</sup>-6で表される基であり、

前記ユニット  $Y^2$  の少なくとも1つは、下記  $Y^{2'}$  - 1 または  $Y^2$  - 12 で表される基である、請求項5に記載の有機電界発光素子用材料。

【化24】



上記式中、 $R$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、および  $R^1$  は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基を表し、 $n$  は、それぞれ独立して、0～5の整数を表す。

【請求項11】

第1電極と、

第2電極と、

前記第1電極と前記第2電極との間に配置される有機膜と、

を備える有機電界発光素子であって、

前記有機膜の少なくとも1層は、請求項1～10のいずれか1項に記載の有機電界発光

素子用材料を含む、有機電界発光素子。

【請求項 1 2】

前記有機電界発光素子用材料を含む有機膜が、正孔注入層または正孔輸送層である、請求項 1 1 に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子用材料に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光ダイオード（OLED）などの有機電界発光素子は、陽極および陰極から注入された正孔および電子が、発光層において再結合することにより、発光層における有機材料を発光させる自己発光型の素子である。

【0003】

有機電界発光素子には、正孔輸送材料等の電荷輸送材料をはじめとする、有機電界発光素子用材料が用いられている。電荷輸送材料は電荷を発光層へ輸送する能力を有するだけでなく、発光層における正孔と電子との再結合によって形成された励起子が電荷輸送層へ侵入することを防ぐ機能をも果たしている。正孔輸送材料が高い電荷移動度や高い三重項エネルギー準位を持つことにより、特に緑色および青色系 OLED 素子の高効率化を図ることができると考えられている。

【0004】

塗布プロセス向けの有機電界発光素子製造としては、残膜性などのプロセス的な観点から、高分子構造の電荷輸送材料が有益である。例えば、特許文献 1 や非特許文献 1 には、主鎖上にフルオレン構造を有するユニットと、トリアリールアミン構造を有するユニットとが交互に配列された高分子材料が正孔輸送材料として使用することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】国際公開第 2013/018251 号

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】Synthetic Metals 160 (2010) 2393 - 2396

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献 1 の材料は、三重項エネルギー準位が低いという問題を有していた。

【0008】

そこで本発明は、高い三重項エネルギー準位を有する、有機電界発光素子用材料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】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究を行った。その結果、高分子の主鎖中の電荷輸送性ユニットを、脂環基を介して配置することにより、高い三重項エネルギー準位を有する有機電界発光素子用材料が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

すなわち、本発明の有機電界発光素子用材料は、ユニット Q が、少なくとも 1 つのユニット A を介して連結されてなる；

10

20

30

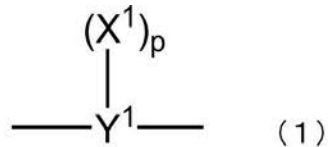
40

50

ユニットAは、それぞれ独立して、炭素原子数3～22の2価の脂環基を表し、  
 ユニットQは、下記式(1)：

【0011】

【化1】



【0012】

式(1)中、

ユニット $X^1$ は、それぞれ独立して、アリアルアミンからなる群から選択される少なくとも1種の部分構造(ただし、当該アリアルアミンのN原子が、カルバゾールのN原子のみから構成される場合を除く)を有する1価または2価の基を表し、 $p$ が2の場合、2つの $X^1$ は、互いに連結して環を形成していてもよく、

$p$ は、それぞれ独立して、1または2を表し、

ユニット $Y^1$ は、それぞれ独立して、カルバゾール、およびフルオレンからなる群から選択される少なくとも1種の部分構造(ただし、アリアルアミンからなる群から選択される少なくとも1種の部分構造(当該アリアルアミンのN原子が、カルバゾールのN原子のみから構成される場合を除く)を有する場合を除く)を有する $p+2$ 価の基を表す；  
 で表される基であり、

ユニット $X^1$ のイオン化ポテンシャルを $IPX^1$ 、電子親和力を $EAX^1$ 、ユニット $Y^1$ の電子親和力を $EAY^1$ としたときに、有機電界発光素子用材料全体における $IPX^1$ の最大値( $IPX_{max}$ )、 $IPX^1$ の最小値( $IPX_{min}$ )、 $EAX^1$ の最大値( $EAX_{max}$ )、および $EAY^1$ の最小値( $EAY_{min}$ )の関係が下記数式1および下記数式2を満たす。

【0013】

【数1】

[数式1]

$$IPX_{max} - IPX_{min} < 0.3 [\text{eV}]$$

[数式2]

$$EAY_{min} - EAX_{max} \geq 0.1 [\text{eV}]$$

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、高い三重項エネルギー準位を有する、有機電界発光素子用材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の一実施形態である有機電界発光素子の構造を示す図面である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみには限定されない。

【0017】

本明細書において、範囲を示す「 $x \sim y$ 」は「 $x$ 以上 $y$ 以下」を意味する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温(20～25) / 相対湿度40～50%の条件で測定する。

【0018】

<有機電界発光素子用材料>

[第一形態]

10

20

30

40

50

本発明の一形態に係る有機電界発光素子用材料は、ユニットQが、少なくとも1つのユニットAを介して連結されてなる。

【0019】























本形態の有機電界発光素子用材料において、ユニットAは、主鎖上に存在する電荷輸送性ユニット(ユニットQ)同士の共役を切断する機能を有する。これにより、有機電界発光素子用材料の三重項エネルギー準位を高めることができる。

【0020】

ユニットAは、それぞれ独立して、炭素原子数3~22の2価の脂環基を表す。ユニットAの具体例(A-1~A-22)を以下に示す。

【0021】

## 【化 2】

	A-1	
	A-2	
	A-3	
	A-4	
	A-5	10
	A-6	
	A-7	
	A-8	
	A-9	
	A-10	20
	A-11	
	A-12	
	A-13	
	A-14	
	A-15	30
	A-16	
	A-17	
	A-18	
	A-19	
	A-20	40
	A-21	
	A-22	

## 【0022】

上記で示される基のなかでも、1,3-アダマンタンジイル基、1,4-ジアマンタンジイル基、4,9-ジアマンタンジイル基、3,9-トリアマンタンジイル基が好ましく

、 1 , 3 - アダマンタンジイル基、 4 , 9 - ジアマンタンジイル基がより好ましい。これらの脂環基は、かご型の分子構造を有し、リジッドであるため、有機電界発光素子用材料のガラス転移温度を高めることができる。その結果、当該有機電界発光素子用材料を用いた有機電界発光素子は、優れた耐熱性を有しうる。

【 0 0 2 3 】

ユニット A は、電荷輸送性ユニット（ユニット Q）間の共役を切断するために、電荷輸送性ユニット（ユニット Q）間に少なくとも 1 つ存在することが必要である。1 つの電荷輸送性ユニット（ユニット Q）間に存在するユニット A の数は特に制限されないが、好ましくは 1 ~ 3 であり、さらに好ましくは 1 つである。ユニット A の数が 3 以下であると、十分な電荷輸送性を有する有機電界発光素子用材料とすることができる。

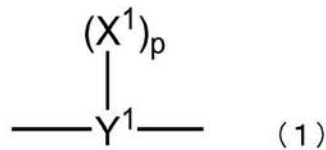
10

【 0 0 2 4 】

本形態の有機電界発光素子用材料において、ユニット Q は、電荷輸送性を付与する機能を有する。ユニット Q は下記式（ 1 ）で表される。

【 0 0 2 5 】

【 化 3 】



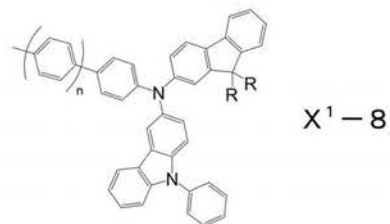
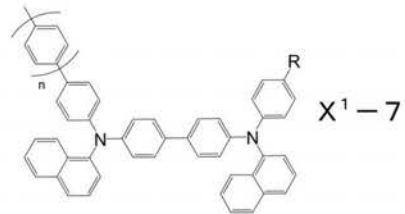
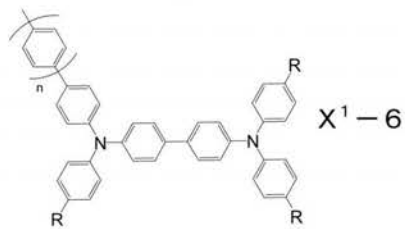
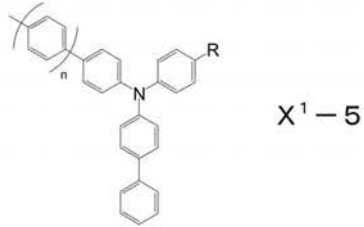
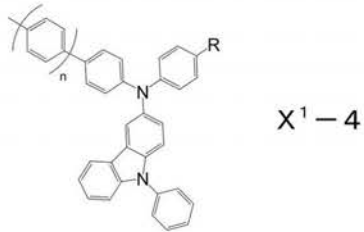
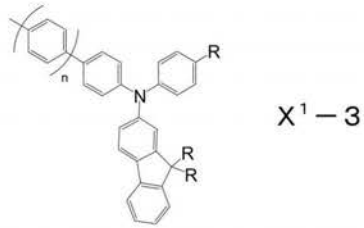
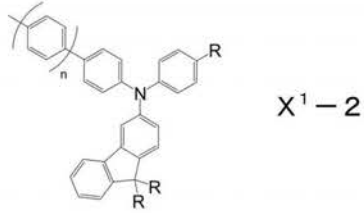
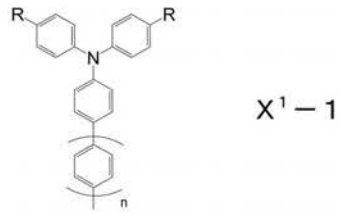
【 0 0 2 6 】

式（ 1 ）中、ユニット  $X^1$  は、それぞれ独立して、アリアルアミンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造（ただし、当該アリアルアミンの N 原子が、カルバゾールの N 原子のみから構成される場合を除く）を有する 1 価または 2 価の基を表す。ユニット  $Y^1$  に結合する  $X^1$  が 2 つある場合（  $p = 2$  の場合）、当該 2 つの  $X^1$  は、互いに連結して環を形成していてもよい。ユニット  $X^1$  の具体例（  $X^1 - 1 \sim X^1 - 18$  ）を以下に示す。

20

【 0 0 2 7 】

【化 4】



10

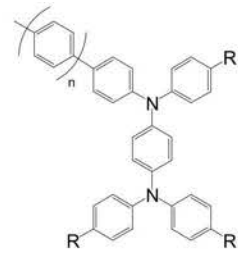
20

30

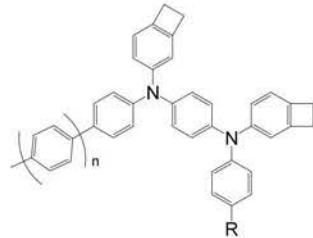
40

50

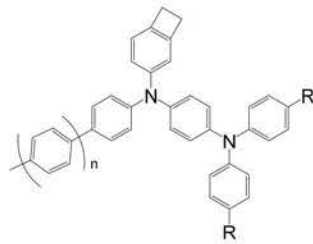
【化5】



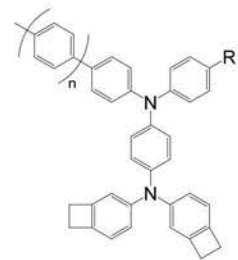
X<sup>1</sup>-9



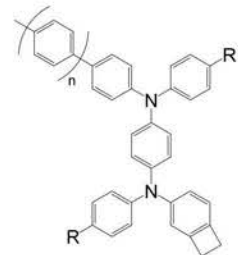
X<sup>1</sup>-10



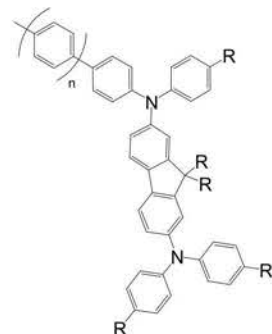
X<sup>1</sup>-11



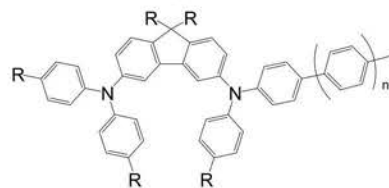
X<sup>1</sup>-12



X<sup>1</sup>-13



X<sup>1</sup>-14



X<sup>1</sup>-15

10

20

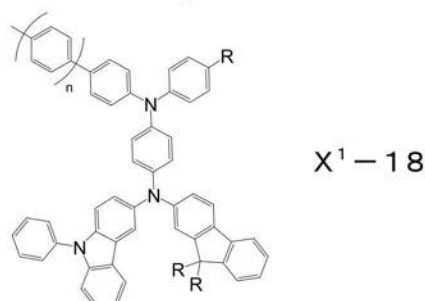
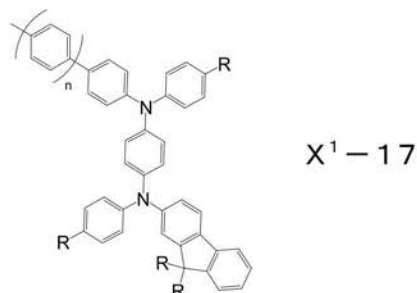
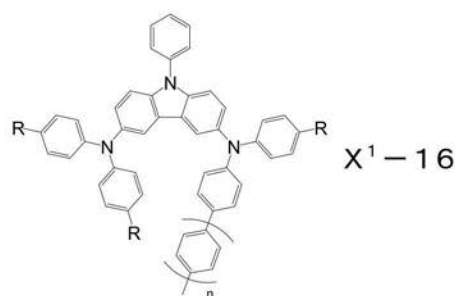
30

40

50

【0029】

## 【化6】



10

20

## 【0030】

X<sup>1</sup>-1 ~ X<sup>1</sup>-18中、Rは、それぞれ独立して、水素原子、または炭素原子数1 ~ 18のアルキル基を表す。ここで、炭素原子数1 ~ 18のアルキル基の具体例としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基などの直鎖または分岐鎖のアルキル基が挙げられる。なかでも、溶解性の観点から、n-オクチル基、n-ヘキシル基が好ましい。

30

## 【0031】

X<sup>1</sup>-1 ~ X<sup>1</sup>-18中、nは、それぞれ独立して、0 ~ 5の整数を表す。

## 【0032】

式(1)中、pは、それぞれ独立して、1または2を表す。

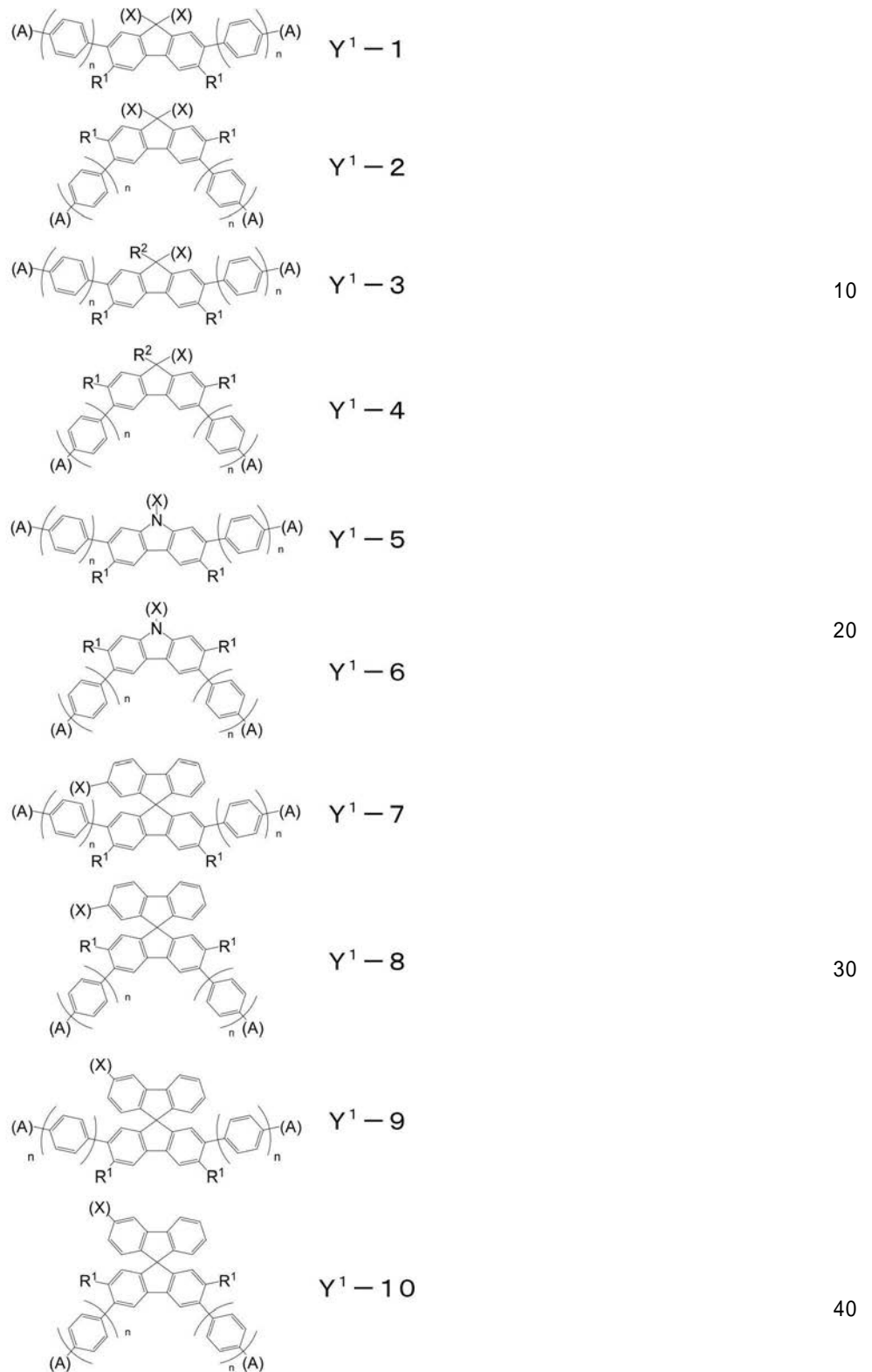
## 【0033】

式(1)中、ユニットY<sup>1</sup>は、それぞれ独立して、カルバゾール、およびフルオレン、からなる群から選択される少なくとも1種の部分構造(ただし、アリールアミンからなる群から選択される少なくとも1種の部分構造(当該アリールアミンのN原子が、カルバゾールのN原子のみから構成される場合を除く)を有する場合を除く)を有するp + 2 個の基を表す。ユニットY<sup>1</sup>の具体例(Y<sup>1</sup>-1 ~ Y<sup>1</sup>-10)を以下に示す。

40

## 【0034】

## 【化 7】



## 【 0 0 3 5 】

Y<sup>1</sup>-1 ~ Y<sup>1</sup>-10 中、R<sup>1</sup> は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基を表す。ここで、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基の具体例としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基などの直鎖または分岐鎖のアルキル基が挙げられる。なかでも、電荷移動度の観点から、メチル

基、エチル基、プロピル基が好ましい。

【0036】

$Y^1 - 1 \sim Y^1 - 10$  中、 $R^2$  は、フェニル基、ビシクロ[4.2.0]オクタ-1, 3, 5-トリエン-7-イル基、ビニル基、ヘキセニル基、スチリル基、または(3-エトキシエタン-3-イル)メトキシ基を表す。なかでも、成膜性の観点から、フェニル基、ビシクロ[4.2.0]オクタ-1, 3, 5-トリエン-7-イル基、ビニル基、ヘキセニル基、スチリル基が好ましい。

【0037】

$Y^1 - 1 \sim Y^1 - 10$  中、 $-(X)$  は、ユニットXとの結合手を表す。また、 $-(A)$  はユニットAとの結合手を表す。

【0038】

$Y^1 - 1 \sim Y^1 - 10$  中、 $n$  は、それぞれ独立して、0~5の整数を表す。

【0039】

本形態の有機電界発光素子用材料において、上記ユニットQを構成するユニット $X^1$ およびユニット $Y^1$ は、以下の関係を満たすことを特徴とする。すなわち、ユニット $X^1$ のイオン化ポテンシャルを $IPX^1$ 、電子親和力を $EAX^1$ 、前記ユニット $Y^1$ の電子親和力を $EAY^1$ としたときに、前記有機電界発光素子用材料全体における $IPX^1$ の最大値( $IPX_{max}$ )、 $IPX^1$ の最小値( $IPX_{min}$ )、 $EAX^1$ の最大値( $EAX_{max}$ )、および $EAY^1$ の最小値( $EAY_{min}$ )の関係が下記数式1および下記数式2を満たす。

【0040】

【数2】

[数式1]

$$IPX_{max} - IPX_{min} < 0.3 [eV]$$

[数式2]

$$EAY_{min} - EAX_{max} \geq 0.1 [eV]$$

【0041】

本形態の有機電界発光素子用材料は、相対的に電子親和力の大きいユニット $Y^1$ が主鎖上に配置され、相対的に電子親和力が小さいユニット $X^1$ がユニット $Y^1$ の側鎖として配置されたユニットQを有することを特徴としている。ユニットXとユニットYはユニットAにより共役が分離されているため、このような構成を有することにより、材料中に生じたラジカルアニオンはユニットYに局在化される。ユニットXはユニットYに比べるとアニオンラジカルの局在化による分子構造の化学分解・劣化が生じやすいが、本形態の材料によりユニットXへのアニオンラジカルの局在化を防ぐことが可能である。これにより、本形態の有機電界発光素子用材料のラジカルアニオン化による劣化・化学分解に対する耐久性(電子耐性)を向上させることが可能となり、材料の劣化を抑制することが可能となる。また、ユニットXとユニットYを本形態にしめるような構成にすることにより、有機電界発光素子用材料の電荷移動度を高くすることができ、有機電界発光素子においてより高い発光効率を達成することが可能となる。このような作用効果が得られる理由は定かではないが、本発明者らは以下のように推測している。すなわち、ユニットQは、ユニット $X^1$ とユニット $Y^1$ とを共に直鎖状に隣接して配置してなるユニットよりも再配列エネルギー $^+$ が小さくなる。このような再配列エネルギー $^+$ が小さいユニットQを有することにより、電荷移動度の高い有機電界発光素子用材料が得られると考えられる。なお、上記メカニズムはあくまでも推測であり、本発明は当該メカニズムに何ら制限されるものではない。参考までに、後述の実施例において、ユニットQの一例と、当該ユニットQを構成するユニット $X^1$ とユニット $Y^1$ とを共に直鎖状に隣接して配置した場合のユニットとの再配列エネルギー $^+$ を示す。

【0042】

なお、本明細書において、イオン化ポテンシャル、電子親和力、および再配置エネルギー

10

20

30

40

50

ーは、実施例に記載の方法により算出することができる。

【0043】

第一形態において、好ましいユニットの組み合わせは、以下の通りである。

【0044】

すなわち、ユニットAの少なくとも1つは、下記A-16またはA-17で表される基であり、

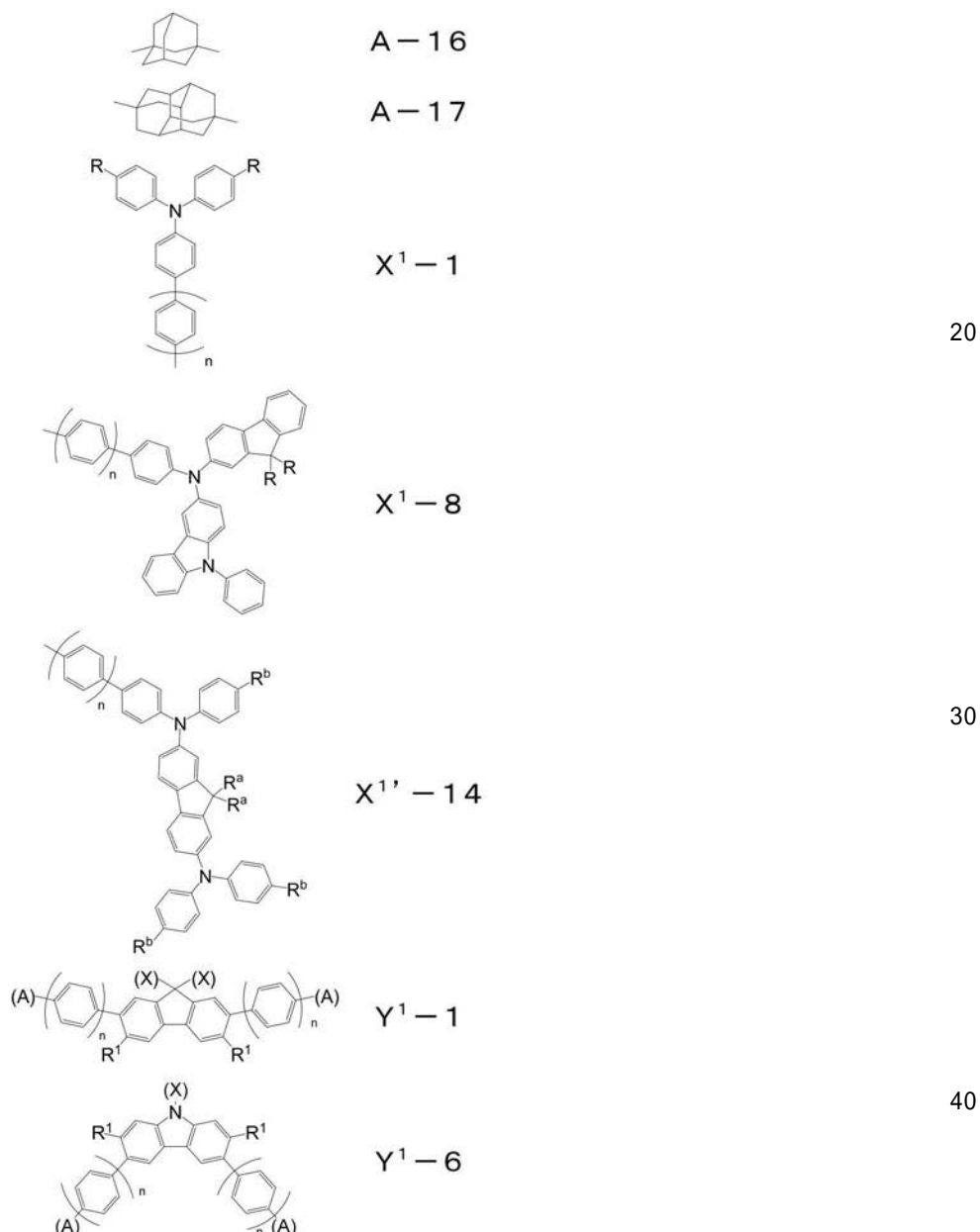
ユニットX<sup>1</sup>の少なくとも1つは、下記X<sup>1</sup>-1、X<sup>1</sup>-8、またはX<sup>1</sup>'-14で表される基であり、

ユニットY<sup>1</sup>の少なくとも1つは、下記Y<sup>1</sup>-1またはY<sup>1</sup>-6で表される基である。

【0045】

10

【化8】



【0046】

上記式中、R、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、およびR<sup>1</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基を表し、nは、それぞれ独立して、0~5の整数を表す。

【0047】

この際、X<sup>1</sup>-1中、Rは水素原子またはヘキシル基を表し、nは0を表し、

X<sup>1</sup>-8中、Rはオクチル基を表し、nは0を表し、

X<sup>1</sup>'-14中、R<sup>a</sup>はオクチル基を表し、R<sup>b</sup>は水素原子を表し、nは0を表し、

50

$Y^1 - 1$  中、 $R^1$  は水素原子を表し、 $n$  は 0 を表し、

$Y^1 - 6$  中、 $R^1$  は水素原子を表し、 $n$  は 0 を表す；であることがより好ましい。

【0048】

各ユニットを上記組み合わせとすることにより、高い三重項励起エネルギーと高い正孔輸送性を有する有機電界発光素子用材料とすることができる。

【0049】

[第二形態]

本発明の他の一形態に係る有機電界発光素子用材料は、電荷輸送性ユニット（ユニット Q およびユニット  $X^2$ ）、少なくとも 1 つのユニット A を介して連結されてなる。本第二形態に係る有機電界発光素子用材料は、主鎖上にユニット  $X^2$  が存在する点で、上述の第一形態に係る有機電界発光素子用材料と相違する。

10

【0050】

本第二形態において、ユニット A、ユニット Q（ユニット  $X^1$ 、ユニット  $Y^1$ ）の定義および好ましい形態は、上述の第一形態と同様であるので、ここでは詳細な説明を省略する。

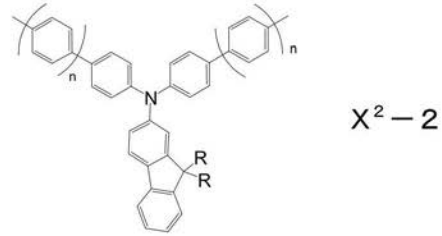
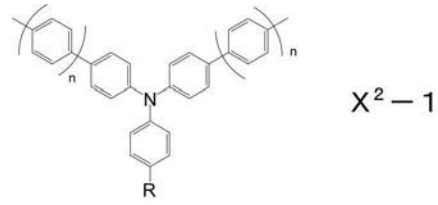
【0051】

本形態において、ユニット  $X^2$  は、それぞれ独立して、アリアルアミンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造（ただし、当該アリアルアミンの N 原子が、カルバゾールの N 原子のみから構成される場合を除く）を有する 2 価の基を表す。ユニット  $X^2$  の具体例（ $X^2 - 1 \sim X^2 - 28$ ）を以下に示す。

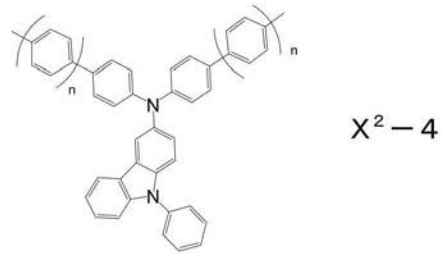
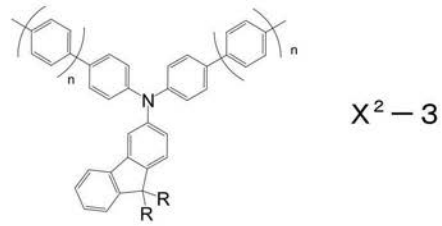
20

【0052】

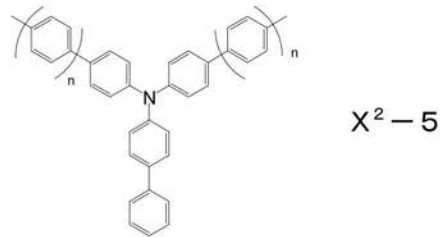
【化9】



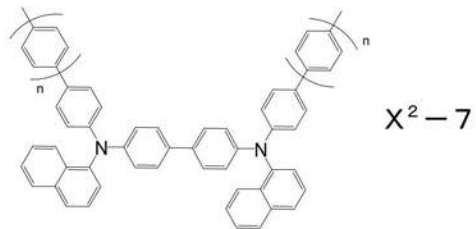
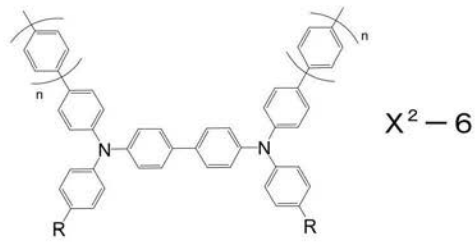
10



20



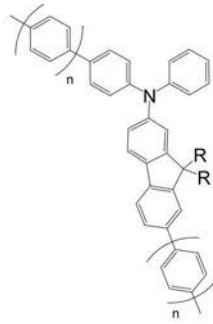
30



40

【0053】

【化 1 0】

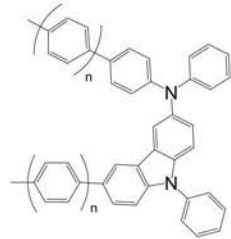


X<sup>2</sup>-8

10

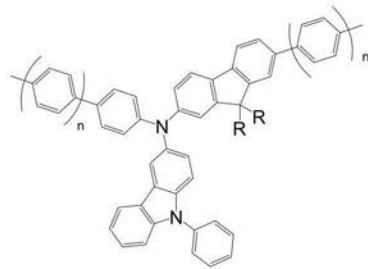


X<sup>2</sup>-9



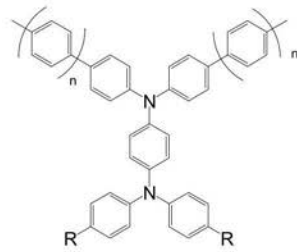
X<sup>2</sup>-10

20

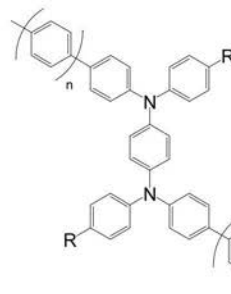


X<sup>2</sup>-11

30



X<sup>2</sup>-12

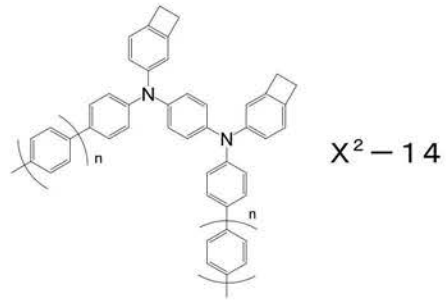


X<sup>2</sup>-13

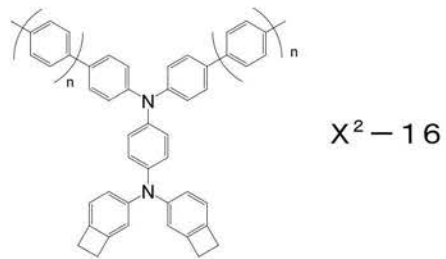
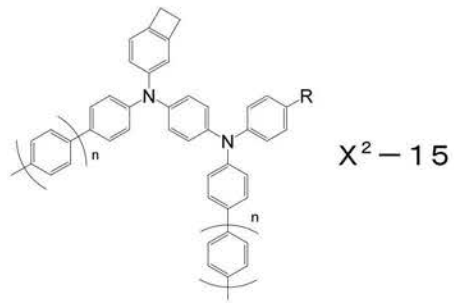
40

【 0 0 5 4】

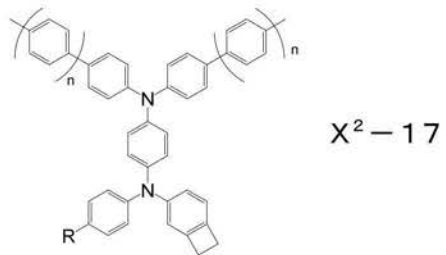
【化 1 1】



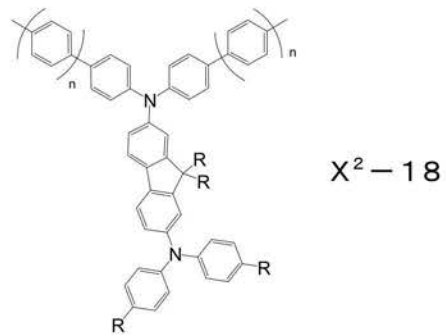
10



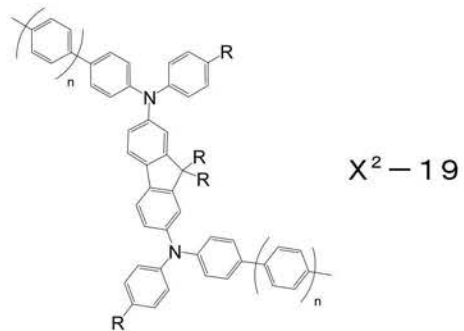
20



30



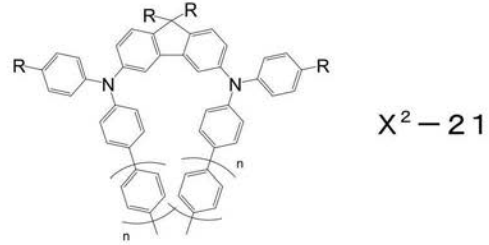
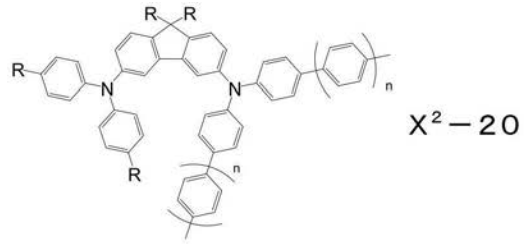
40



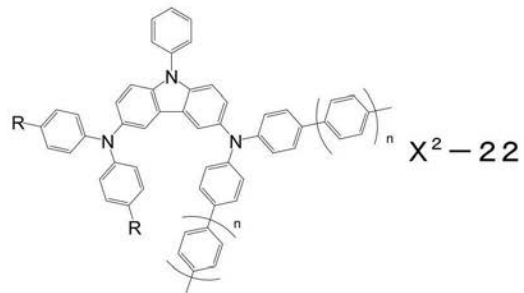
50

【 0 0 5 5 】

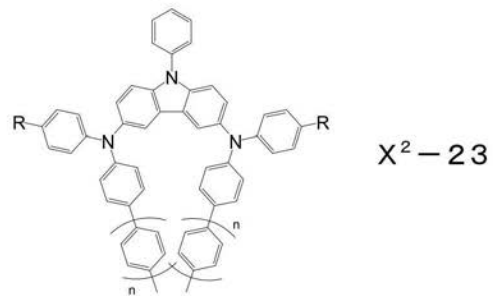
【化 1 2】



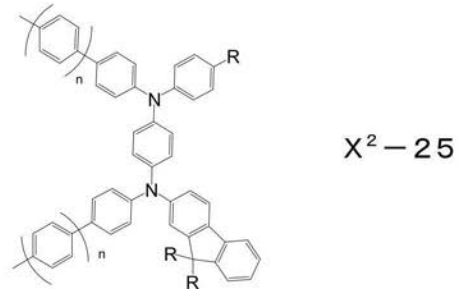
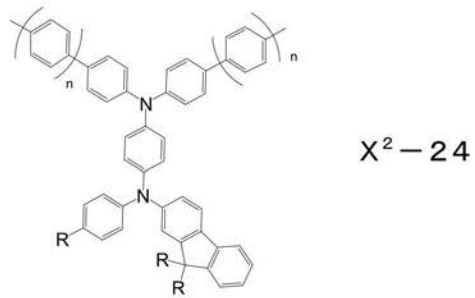
10



20



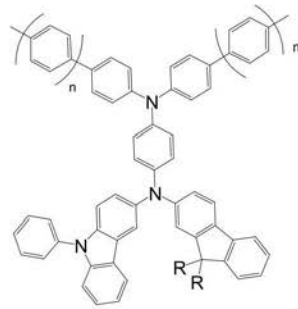
30



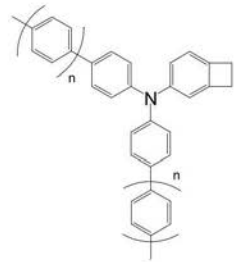
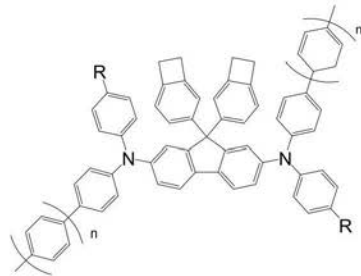
40

【 0 0 5 6 】

## 【化 1 3】

X<sup>2</sup>-26

10

X<sup>2</sup>-27X<sup>2</sup>-28

20

## 【0057】

X<sup>2</sup>-1 ~ X<sup>2</sup>-28 中、R は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基を表す。

## 【0058】

X<sup>2</sup>-1 ~ X<sup>2</sup>-28 中、R は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基を表す。ここで、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基の具体例としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基などの直鎖または分岐鎖のアルキル基が挙げられる。なかでも、電荷移動度の観点から、メチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。

30

## 【0059】

X<sup>2</sup>-1 ~ X<sup>2</sup>-28 中、n は、それぞれ独立して、0 ~ 5 の整数を表す。

## 【0060】

本形態の有機電界発光素子用材料において、上記ユニット Q を構成するユニット X<sup>1</sup> およびユニット Y<sup>1</sup>、ならびにユニット X<sup>2</sup> は、以下の関係を満たすことを特徴とする。すなわち、ユニット X<sup>1</sup> のイオン化ポテンシャルを IPX<sup>1</sup>、電子親和力を EAX<sup>1</sup>、ユニット X<sup>2</sup> のイオン化ポテンシャルを IPX<sup>2</sup>、電子親和力を EAX<sup>2</sup>、ユニット Y<sup>1</sup> の電子親和力を EAY<sup>1</sup> としたときに、有機電界発光素子用材料全体における IPX<sup>1</sup> および IPX<sup>2</sup> の最大値 (IPX<sub>max</sub>)、IPX<sup>1</sup> および IPX<sup>2</sup> の最小値 (IPX<sub>min</sub>)、EAX<sup>1</sup> および EAX<sup>2</sup> の最大値 (EAX<sub>max</sub>)、ならびに EAY<sup>1</sup> の最小値 (EAY<sub>min</sub>) の関係が下記数式 3 および下記数式 4 を満たす。

40

## 【0061】

【数 3】

[数式3]

$$IPX_{\max} - IPX_{\min} < 0.3 [\text{eV}]$$

[数式4]

$$EAY_{\min} - EAX_{\max} \geq 0.1 [\text{eV}]$$

【0062】

本形態の有機電界発光素子用材料は、上述の第一形態と同様に、相対的に電子親和力の大きいユニット  $Y^1$  が主鎖上に配置され、相対的に電子親和力が小さいユニット  $X^1$  がユニット  $Y^1$  の側鎖として配置されたユニット Q を有することを特徴としている。このような構成を有することにより、有機電界発光素子用材料の電荷移動度を高くすることができ、有機電界発光素子においてより高い発光効率を達成することが可能となる。

10

【0063】

また、相対的に電子親和力の大きいユニット  $Y^1$  と、相対的に電子親和力が小さいユニット  $X^2$  を共に主鎖上にユニット A を介して配置されている。ユニット  $X^2$  とユニット  $Y^1$  とは、ユニット A により共役が分離されているため、このような構成を有することにより、材料中に生じたラジカルアニオンはユニット  $Y^1$  に局在化される。ユニット  $X$  はユニット  $Y$  に比べるとアニオンラジカルの局在化による分子構造の化学分解・劣化が生じやすいが、本形態の材料によりユニット  $X$  へのアニオンラジカルの局在化を防ぐことが可能である。これにより、本形態の有機電界発光素子用材料のラジカルアニオン化による劣化・化学分解に対する耐久性（電子耐性）を向上させることが可能となり、材料の劣化を抑制することが可能となる。

20

【0064】

第二形態において、好ましいユニットの組み合わせは、以下の通りである。

【0065】

すなわち、ユニット A の少なくとも 1 つは、下記 A - 16 または A - 17 で表される基であり、

ユニット  $X^1$  の少なくとも 1 つは、下記  $X^1 - 1$ 、 $X^1 - 8$ 、または  $X^{1'} - 14$  で表される基であり、

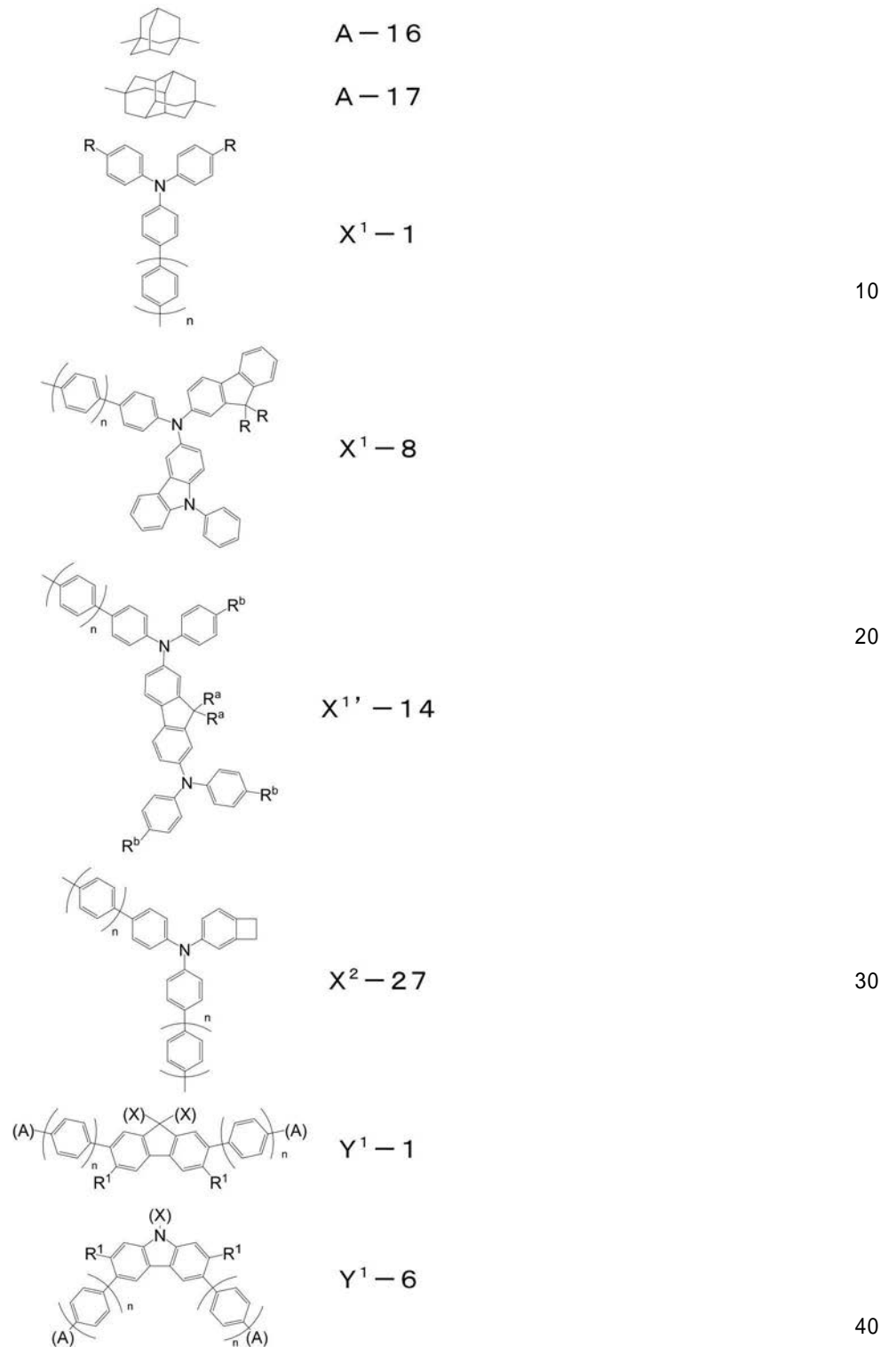
記ユニット  $X^2$  の少なくとも 1 つは、下記  $X^2 - 27$  で表される基であり、

30

ユニット  $Y^1$  の少なくとも 1 つは、下記  $Y^1 - 1$  または  $Y^1 - 6$  で表される基である。

【0066】

## 【化 1 4】



## 【0067】

上記式中、R、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、およびR<sup>1</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基を表し、nは、それぞれ独立して、0～5の整数を表す。

## 【0068】

この際、X<sup>1</sup>-1中、Rは水素原子またはヘキシル基を表し、nは0を表し、

X<sup>1</sup>-8中、Rはオクチル基を表し、nは0を表し、

X<sup>1'</sup>-14中、R<sup>a</sup>はオクチル基を表し、R<sup>b</sup>は水素原子を表し、nは0を表し、

X<sup>2</sup>-27中、Rは水素原子を表し、nは0を表し、

Y<sup>1</sup>-1中、R<sup>1</sup>は水素原子を表し、nは0を表し、

$Y^1 - 6$  中、 $R^1$  は水素原子を表し、 $n$  は 0 を表す ; であることがより好ましい。

【0069】

各ユニットを上記組み合わせとすることにより、高い三重項励起エネルギーと高い正孔輸送性を有する有機電界発光素子用材料とすることができる。

【0070】

[ 第三形態 ]

本発明のさらに他の一形態に係る有機電界発光素子用材料は、電荷輸送性ユニット ( ユニット Q およびユニット  $Y^2$  )、少なくとも 1 つのユニット A を介して連結されてなる。本第三形態に係る有機電界発光素子用材料は、主鎖上にユニット  $Y^2$  が存在する点で、上述の第一形態に係る有機電界発光素子用材料と相違する。

10

【0071】

本第三形態において、ユニット A、ユニット Q ( ユニット  $X^1$ 、ユニット  $Y^1$  ) の定義および好ましい形態は、上述の第一形態と同様であるので、ここでは詳細な説明を省略する。

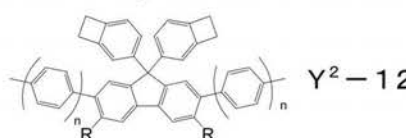
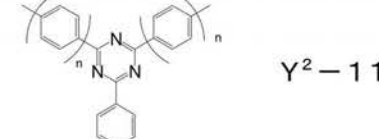
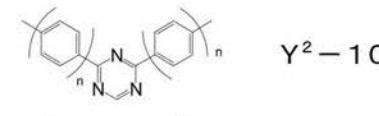
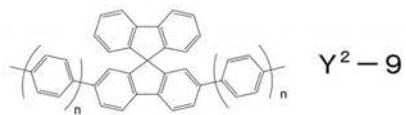
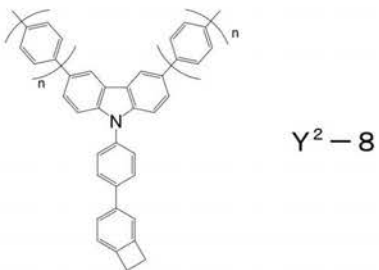
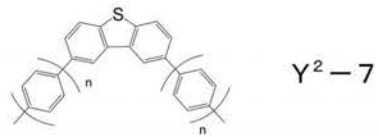
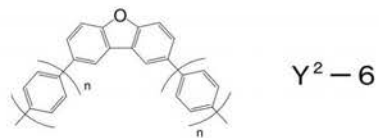
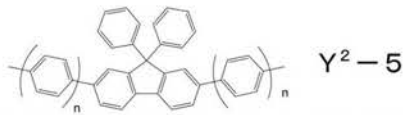
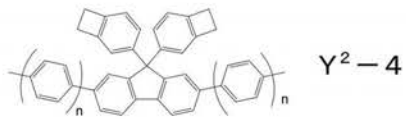
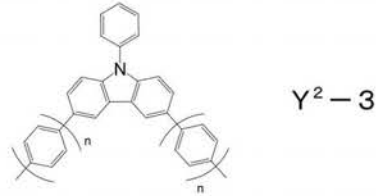
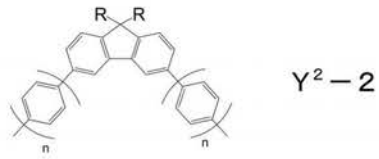
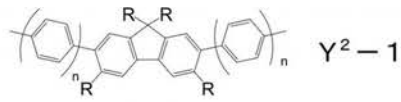
【0072】

本形態において、ユニット  $Y^2$  は、それぞれ独立して、カルバゾール、フルオレン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、およびトリアジンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造 (ただし、アリアルアミンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造 (当該アリアルアミンの N 原子が、カルバゾールの N 原子のみから構成される場合を除く) を有する場合を除く) を有する 2 価の基を表す。ユニット  $Y^2$  の具体例 (  $Y^2 - 1 \sim Y^2 - 13$  ) を以下に示す。

20

【0073】

【化 1 5】



10

20

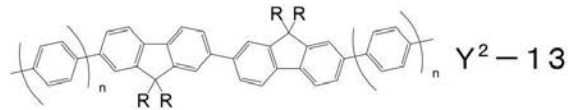
30

40

【 0 0 7 4 】

50

## 【化 16】



## 【0075】

Y<sup>2</sup>-1 ~ Y<sup>2</sup>-13 中、R は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基を表し、n は、それぞれ独立して、0 ~ 5 の整数を表す。

## 【0076】

Y<sup>2</sup>-1 ~ Y<sup>2</sup>-13 中、R は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基を表す。ここで、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基の具体例としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基などの直鎖または分岐鎖のアルキル基が挙げられる。なかでも、電荷移動度の観点から、メチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。

## 【0077】

Y<sup>2</sup>-1 ~ Y<sup>2</sup>-13 中、n は、それぞれ独立して、0 ~ 5 の整数を表す。

## 【0078】

本形態の有機電界発光素子用材料において、上記ユニット Q を構成するユニット X<sup>1</sup> およびユニット Y<sup>1</sup>、ならびにユニット Y<sup>2</sup> は、以下の関係を満たすことを特徴とする。すなわち、ユニット X<sup>1</sup> のイオン化ポテンシャルを IPX<sup>1</sup>、電子親和力を EAX<sup>1</sup>、ユニット Y<sup>1</sup> の電子親和力を EAY<sup>1</sup>、ユニット Y<sup>2</sup> のイオン化ポテンシャルを IPY<sup>2</sup>、電子親和力を EAY<sup>2</sup>、としたときに、有機電界発光素子用材料全体における IPX<sup>1</sup> の最大値 (IPX<sub>max</sub>)、IPX<sup>1</sup> の最小値 (IPX<sub>min</sub>)、EAX<sup>1</sup> の最大値 (EAX<sub>max</sub>)、ならびに EAY<sup>1</sup> および EAY<sup>2</sup> の最小値 (EAY<sub>min</sub>) の関係が下記数式 5 および下記数式 6 を満たす。

## 【0079】

## 【数 4】

[数式 5]

$$IPX_{max} - IPX_{min} < 0.3 [\text{eV}]$$

[数式 6]

$$EAY_{min} - EAX_{max} \geq 0.1 [\text{eV}]$$

## 【0080】

本形態の有機電界発光素子用材料は、上述の第一形態と同様に、相対的に電子親和力の大きいユニット Y<sup>1</sup> が主鎖上に配置され、相対的に電子親和力が小さいユニット X<sup>1</sup> がユニット Y<sup>1</sup> の側鎖として配置されたユニット Q を有することを特徴としている。このような構成を有することにより、有機電界発光素子用材料の電荷移動度を高くすることができ、有機電界発光素子においてより高い発光効率を達成することが可能となる。

## 【0081】

また、相対的に電子親和力の大きいユニット Y<sup>1</sup> およびユニット Y<sup>2</sup> を共に主鎖上に配置することにより、第一形態と比べて、材料中のユニット Y の数を相対的に増やすことになり、有機電界発光素子を発光させる際に、本材料に生じるアニオンラジカルをユニット Y へより多く局在化させることができ、これにより、第一形態に比べて有機電界発光素子用材料の電子耐性が向上し、材料の劣化をより抑制することが可能となる。一方、電荷輸送性を有しない Y ユニットの第一形態に比べて増やすことにより、第一形態に比べて電荷移動度が低くなる可能性があるが、本形態では主鎖上に Y<sup>2</sup> を配置することにより、第一形態と比較した相対的な電荷移動度の低下を極力抑えることが可能となる。

## 【0082】

10

20

30

40

50

第二形態において、好ましいユニットの組み合わせは、以下の通りである。

【0083】

すなわち、ユニットAの少なくとも1つは、下記A-16またはA-17で表される基であり、

ユニット $X^1$ の少なくとも1つは、下記 $X^1-1$ 、 $X^1-8$ 、または $X^{1'}-14$ で表される基であり、

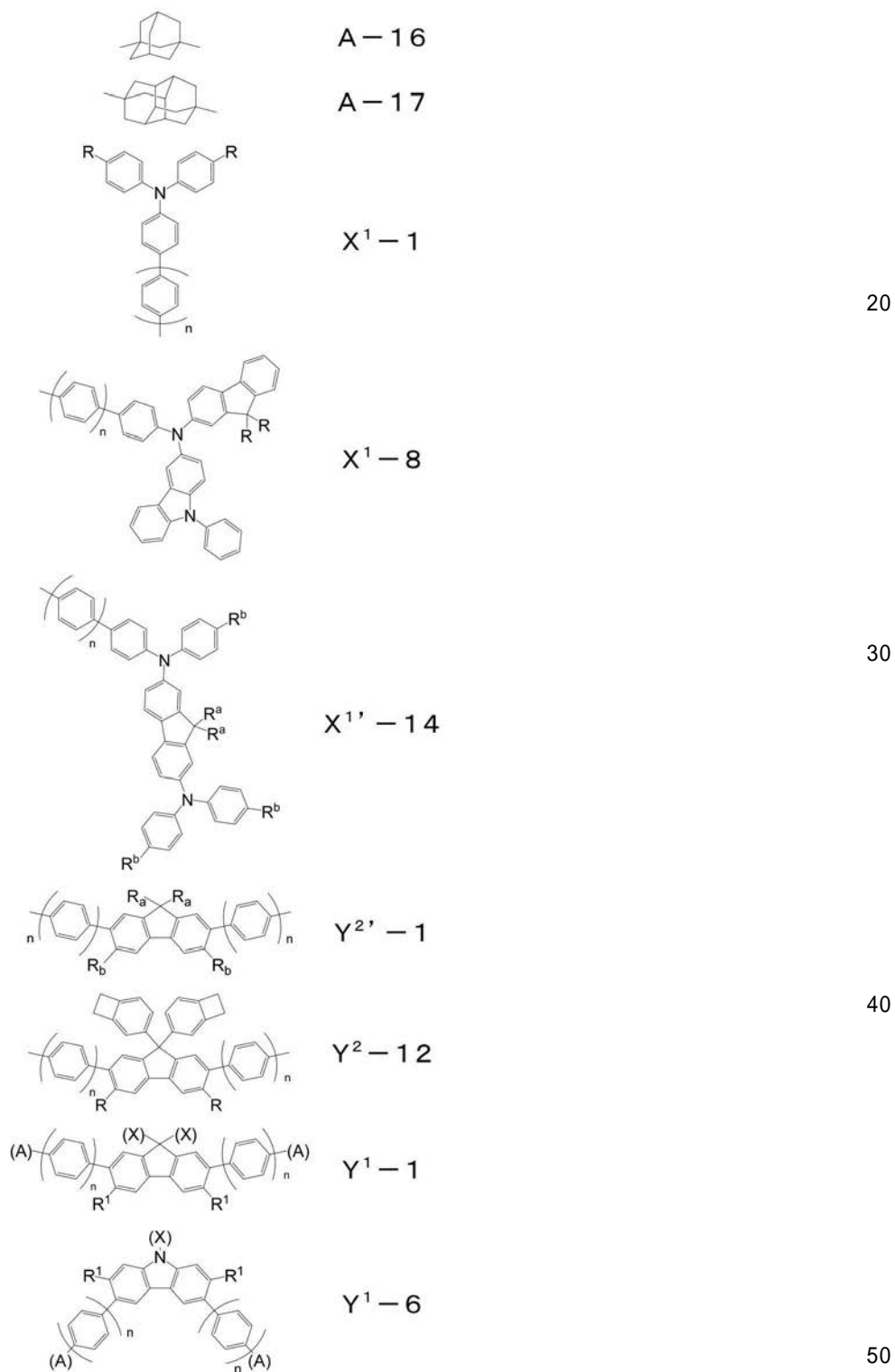
ユニット $Y^1$ の少なくとも1つは、下記 $Y^1-1$ または $Y^1-6$ で表される基であり、

ユニット $Y^2$ の少なくとも1つは、下記 $Y^{2'}-1$ または $Y^2-12$ で表される基である。

【0084】

10

【化17】



## 【0085】

上記式中、 $R$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、および $R^1$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基を表し、 $n$ は、それぞれ独立して、0～5の整数を表す。

## 【0086】

この際、 $X^1 - 1$ 中、 $R$ は水素原子またはヘキシル基を表し、 $n$ は0を表し、

$X^1 - 8$ 中、 $R$ はオクチル基を表し、 $n$ は0を表し、

$X^{1'} - 14$ 中、 $R^a$ はオクチル基を表し、 $R^b$ は水素原子を表し、 $n$ は0を表し、

$Y^{2'} - 1$ 中、 $R^a$ はヘキシル基を表し、 $R^b$ は水素原子を表し、 $n$ は0を表し、

$Y^2 - 12$ 中、 $n$ は0を表し、

$Y^1 - 1$ 中、 $R^1$ は水素原子を表し、 $n$ は0を表し、

$Y^1 - 6$ 中、 $R^1$ は水素原子を表し、 $n$ は0を表す；であることがより好ましい。

10

## 【0087】

各ユニットを上記組み合わせとすることにより、第一形態と比べて、材料に含まれる電荷輸送ユニットであるユニット $X$ の数を相対的に増やすことになる。これにより、第一形態に比べて有機電界発光素子用材料の電荷移動度が向上させることが可能となる。以上のことから、高い三重項励起エネルギーと高い電荷移動度を有する有機電界発光素子用材料とすることができる。

## 【0088】

[ 第一形態、第二形態、および第三形態における共通の特徴 ]

本形態の有機電界発光素子用材料は、上記ユニット $X^1$ およびユニット $Y^1$ （第二形態においては、ユニット $X^1$ 、ユニット $X^2$ 、およびユニット $Y^1$ ；第三形態においては、ユニット $X^1$ 、ユニット $Y^1$ 、およびユニット $Y^2$ ）のうちの少なくとも1種のユニットが架橋基を少なくとも1つ有することが好ましい。本明細書において「架橋基」とは、加熱や活性エネルギー線照射により近傍に位置する構成単位の同一または異なる基と反応（架橋）して新たな結合を生成する基を意味する。架橋基を有するユニットを含むことにより、加熱や活性エネルギー線の照射により架橋反応が起こり、溶媒に対して不溶化してより強固な膜を形成できる。その結果、有機電界発光素子の生産性や耐久性をより向上させることができる。

20

## 【0089】

架橋基は、熱や活性エネルギー線による架橋反応を誘導できる基であれば特に制限されないが、例えば、ピシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエニル基、ビニル基、ヘキセニル基、スチリル基、(3-エトキシエタン-3-イル)メトキシ基等が挙げられる。

30

## 【0090】

有機電界発光素子用材料において、架橋基を少なくとも1つ有するユニットの割合は特に制限されないが、全ユニットの総数に対し、1～20モル%であることが好ましく、5～15モル%であることがより好ましく、8～10モル%であることがさらに好ましい。架橋基を少なくとも1つ有するユニットの割合が1モル%以上であると、膜の溶解性を低下させることができ、特に8モル%以上であると、完全に不溶化させることができる。

## 【0091】

本形態の有機電界発光素子用材料は、本発明の効果を著しく阻害しない範囲において、上記ユニット $A$ およびユニット $Q$ （第二形態においては、ユニット $A$ 、ユニット $Q$ 、およびユニット $X^2$ 、；第三形態においては、ユニット $A$ 、ユニット $Q$ 、およびユニット $Y^2$ ）以外の、本技術分野で使用されうる他のユニットを主鎖中に含んでもよい。ただし、本発明の効果を十分に発揮させる観点から、他のユニットの割合は、有機電界発光素子用材料に含まれる全ユニットの総数に対し、0～50モル%であることが好ましく、0～10%であることがより好ましく、0%であることがさらに好ましい。

40

## 【0092】

本発明の有機電界発光素子用材料の末端は特に制限されず、使用される原料（モノマー）の種類によって適宜規定されるが、通常、水素原子である。

50

## 【0093】

本形態の有機電界発光素子用材料に含まれるユニットAおよびユニットQ（第二形態においては、ユニットA、ユニットQ、およびユニットX<sup>2</sup>；ユニットA、ユニットQ、およびユニットY<sup>2</sup>）は、それぞれ1種のみでもよいし、2種以上を組み合わせても構わない。

## 【0094】

本形態の有機電界発光素子用材料の数平均分子量（Mn）は、特に制限されるものではないが、例えば、10,000～1,000,000であり、好ましくは20,000～500,000である。数平均分子量（Mn）が10,000以上であると、成膜性を向上させることができる。一方、数平均分子量（Mn）が1,000,000以下であると、材料の脆化が防止できるという利点がある。なお、本明細書において、数平均分子量（Mn）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレンを標準物質として測定した値を採用するものとする。

10

## 【0095】

本形態の有機電界発光素子用材料の製造方法は特に制限されない。例えば、各ユニットを有するモノマーを公知の合成反応を適宜組み合わせ合成した後、本技術分野で使用されるカップリング反応等の公知の反応を適宜組み合わせることにより、容易に合成することができる。一例を挙げると、鈴木-宮浦カップリング（特開2008-106241号公報）、ブッフバルト・ハートウィッグ反応（特開2009-287000号公報）、熊田・玉尾・コリユーカップリング（特開2008-150355号公報）、根岸カップリング（T.-A. Chen and R. D. Riecke, J. Am. Chem. Soc., 114, 10087, (1992)）、山本カップリング（C. Ego, A. C. Grimsdale, F. Uckert, G. Yu, G. Srdanov and K. Mullen）等の公知のカップリング反応を用いることができる。

20

## 【0096】

<有機電界発光素子>

本発明に係る有機電界発光素子用材料は、有機電界発光素子に用いられる。本発明の一側面では、第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に配置される有機膜と、を備える有機電界発光素子であって、前記有機膜の少なくとも1層は、上記の有機電界発光素子用材料を含む、有機電界発光素子が提供される。素子の高効率化の観点から、本発明の好ましい一実施形態は、本発明に係る有機電界発光素子用材料を含む有機膜が、正孔注入層または正孔輸送層である。

30

## 【0097】

図1は、本発明の一具体例に係る有機電界発光素子100の断面を示す図面である。図1は、第1電極120/正孔注入層130/正孔輸送層140/発光層150/電子輸送層160/電子注入層170/第2電極180を示しているが、本発明がこのような構造に限定されるものではない。有機電界発光素子は、第1電極/正孔注入機能および正孔輸送機能を持つ単一膜/発光層/電子輸送層/第2電極または第1電極/正孔注入機能および正孔輸送機能を持つ単一膜/発光層/電子輸送層/電子注入層/第2電極のような構造であっても良い。

40

## 【0098】

本発明による有機電界発光素子は、前面発光型、または背面発光型のいずれであっても良い。

## 【0099】

図1を参照して、本発明の一実施形態に係る有機発光素子について説明を行う。図1は、本発明の一実施形態に係る有機発光素子の構造の一例を示す概略図である。

## 【0100】

図1に示すように、本発明の一実施形態に係る有機発光素子100は、基板110と、基板110上に配置された第1電極120と、第1電極120上に配置された正孔注入層130と、正孔注入層130上に配置された正孔輸送層140と、正孔輸送層140上に

50

配置された発光層 150 と、発光層 150 上に配置された電子輸送層 160 と、電子輸送層 160 上に配置された電子注入層 170 と、電子注入層 170 上に配置された第 2 電極 180 と、を備える。

【0101】

基板 110 は、一般的な有機発光素子で使用される基板を使用することができる。例えば、基板 110 は、ガラス (glass) 基板、半導体基板、または透明なプラスチック (plastic) 基板等であってもよい。

【0102】

第 1 電極 120 は、例えば、アノードであり、真空蒸着法またはスパッタリング (sputtering) 法などを用いて基板 110 上に形成される。具体的には、第 1 電極 120 は、仕事関数が高い金属、合金、導電性化合物等によって透過型電極として形成される。第 1 電極 120 は、例えば、透明であり、導電性にすぐれる酸化インジウムスズ (ITO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO)、酸化スズ (SnO<sub>2</sub>)、酸化亜鉛 (ZnO) などで形成されてもよい。また、第 1 電極 120 は、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al) などを用いて反射型電極として形成されてもよい。

10

【0103】

正孔注入層 130 は、第 1 電極 120 からの正孔の注入を容易にする機能を備えた層であり、真空蒸着法、スピコートイング (spin coating) 法、インクジェット (ink jet) 法などを用いて第 1 電極 120 上に形成される。また、正孔注入層 130 は、具体的には、約 10 nm ~ 約 500 nm、より具体的には、約 20 nm ~ 約 200 nm の厚さにて形成されてもよい。なお、正孔注入層 130 は、本発明の有機電界発光素子用材料のほか、公知の材料を用いて形成することもでき、例えば、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)、銅フタロシアニンなど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)、またはポリアニリン / ポリ (4 - スチレンスルホネート) (PANI / PSS) などを用いて形成することができる。

20

30

【0104】

本発明に係る有機電界発光素子用材料が正孔注入層に用いられる場合、層全体に対する含有量は、50 ~ 100 質量% (乾燥質量) であり、好ましくは 90 ~ 100 質量% (乾燥質量) である。

【0105】

正孔輸送層 140 は、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料を含む層であり、真空蒸着法、スピコートイング法、インクジェット法などを用いて正孔注入層 130 上に形成される。また、正孔輸送層 140 は、具体的には、約 5 nm ~ 約 500 nm、より具体的には、約 100 nm ~ 約 250 nm の厚さにて形成されてもよい。なお、正孔輸送層 140 は、本発明の有機電界発光素子用材料のほか、公知の正孔輸送材料を用いて形成することもできるが、例えば、N - フェニルカルバゾール (N-phenyl carbazole)、ポリビニルカルバゾール (polyvinyl carbazole) などのカルバゾール誘導体、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ジフェニル - [1, 1 - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン (TPD)、4, 4', 4'' - トリス (N - カルバゾリル) トリフェニルアミン (TCTA)、N, N' - ジ (1 - ナフチル) - N, N' - ジフェニルベンジジン (NPB) を用いて形成することができる。

40

【0106】

50

本発明に係る有機電界発光素子用材料が正孔輸送層に用いられる場合、層全体に対する含有量は、50～100質量%（乾燥質量）であり、好ましくは90～100質量%（乾燥質量）である。

【0107】

発光層150は、りん光、蛍光等により光を発する層であり、真空蒸着法、スピンコーティング法、インクジェット法などを用いて正孔輸送層140上に形成される。また、発光層150は、ホスト材料およびドーパント（dopant）材料を含み、本発明の有機電界発光素子用材料を含んでもよい。なお、発光層150は、具体的には、約10nm～約100nm、より具体的には、約20nm～約60nmの厚さで形成されてもよい。

【0108】

また、発光層150は、他のホスト材料を含んでもよく、例えば、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）、4,4'-N,N'-ジカバゾール-ピフェニル（CBP）、ポリ（n-ビニルカルバゾール）（PVK）、9,10-ジ（ナフタレン-2-イル）アントラセン（ADN）、4,4',4''-トリス（N-カルバゾリル）トリフェニルアミン（TCTA）、1,3,5-トリス（N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル）ベンゼン（TPBI）、3-tert-ブチル-9,10-ジ（ナフト-2-イル）アントラセン（TBADN）、ジスチリルアリーレン（DSA）、4,4'-ビス（9-カルバゾール）-2,2'-ジメチル-ピフェニル（dmCBP）を含んでもよい。

【0109】

また、発光層150は、特定の色の光を発する発光層として形成されてもよい。例えば、発光層150は、赤色発光層、緑色発光層、および青色発光層として形成されてもよい。

【0110】

発光層150が青色発光層である場合、青色ドーパントとしては公知の材料が使用可能であるが、例えば、ペリレン（perylene）およびその誘導体、ビス[2-（4,6-ジフルオロフェニル）ピリジネート]ピコリネートイリジウム（III）（FIrpic）などのイリジウム（Ir）錯体等を使用することができる。

【0111】

また、発光層150が赤色発光層である場合、赤色ドーパントとしては公知の材料が使用可能であるが、例えば、ルブレン（rubrene）およびその誘導体、4-ジシアノメチレン-2-（p-ジメチルアミノスチリル）-6-メチル-4H-ピラン（DCM）およびその誘導体、ビス（1-フェニルイソキノリン）（アセチルアセトネート）イリジウム（III）（Ir(piq)<sub>2</sub>(acac)）などのイリジウム錯体、オスmium（Os）錯体、白金錯体等を使用することができる。

【0112】

また、発光層150が緑色発光層である場合、緑色ドーパントとしては公知の材料が使用可能であるが、例えば、クマリン（coumarin）およびその誘導体、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（III）（Ir(ppp)<sub>3</sub>）などのイリジウム錯体等を使用することができる。

【0113】

本発明に係る有機電界発光素子用材料が発光層に用いられる場合、発光層のホスト全体に対する含有量は、50～100質量%（乾燥質量）であり、好ましくは90～100質量%（乾燥質量）である。

【0114】

電子輸送層160は、電子を輸送する機能を有する電子輸送材料を含む層であり、真空蒸着法、スピンコーティング法、インクジェット法などを用いて発光層150上に形成される。また、電子輸送層160は、具体的には、約10nm～約100nm、より具体的には、約15nm～約50nmの厚さにて形成されてもよい。なお、電子輸送層160は、公知の電子輸送材料を用いて形成することができるが、例えば、リチウムキノレート（Li q）などのLi錯体、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）などの

10

20

30

40

50

キノリン (quinoline) 誘導体、1, 2, 4 - トリアゾール誘導体 (TAZ)、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラト) - (p - フェニルフェノラト) - アルミニウム (BALq)、ベリリウムビス (ベンゾキノリン - 10 - オラト) (BeBq2) などを用いて形成することができる。

#### 【0115】

電子注入層 170 は、第 2 電極 180 からの電子の注入を容易にする機能を備えた層であり、真空蒸着法などを用いて電子輸送層 160 上に形成される。また、電子注入層 170 は、具体的には、約 0.1 nm ~ 約 10 nm、より具体的には、約 0.3 nm ~ 約 9 nm の厚さにて形成されてもよい。なお、電子注入層 170 は、公知の材料を用いて形成することができるが、例えば、フッ化リチウム (LiF)、塩化ナトリウム (NaCl)、フッ化セシウム (CsF)、酸化リチウム (Li<sub>2</sub>O)、酸化バリウム (BaO)、リチウムキレート (Li q) などを用いて形成することができる。

10

#### 【0116】

第 2 電極 180 は、例えば、カソードであり、蒸着法またはスパッタリング法などを用いて電子注入層 170 上に形成される。具体的には、第 2 電極 180 は、仕事関数が小さい金属、合金、導電性化合物等で反射型電極として形成される。第 2 電極 180 は、例えば、リチウム (Li)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、アルミニウム - リチウム (Al - Li)、カルシウム (Ca)、マグネシウム - インジウム (Mg - In)、マグネシウム - 銀 (Mg - Ag) などで形成されてもよい。また、第 2 電極 180 は、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO) などを用いて透過型電極として形成されてもよい。

20

#### 【0117】

以上にて、本発明の一実施形態に係る有機発光素子 100 の構造の一例について説明したが、本発明の一実施形態に係る有機発光素子 100 の構造は、上記例示に限定されない。本発明の一実施形態に係る有機発光素子 100 は、公知の他の様々な有機発光素子の構造を用いて形成されてもよい。例えば、有機発光素子 100 は、正孔注入層 130、正孔輸送層 140、電子輸送層 160、および電子注入層 170 のうち 1 層以上を備えていなくともよい。また、有機発光素子 100 の各層は、単層で形成されてもよく、複数層で形成されてもよい。

#### 【0118】

さらに、有機発光素子 100 は、三重項励起子または正孔が電子輸送層 160 に拡散する現象を防止するために、正孔輸送層 140 と発光層 150 との間に正孔阻止層を備えていてもよい。なお、正孔阻止層は、例えば、オキサジアゾール (oxadiazole) 誘導体、トリアゾール (triazole) 誘導体、またはフェナントロリン (phenanthroline) 誘導体などによって形成することができる。

30

#### 【実施例】

#### 【0119】

本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

#### 【0120】

< 各種データの測定方法 >

[ イオン化ポテンシャル、電子親和力、および再配列エネルギー ]

イオン化ポテンシャル、電子親和力、および再配列エネルギーの理論計算値は、以下で示す方法で算出した。

40

#### 【0121】

( 初期分子構造作成 )

モノマー分子構造を、分子モデリング可視化アプリケーション ( パーキンエルマー社、商品名: ChemBioOffice ) のフリーハンドツールを用いて作成し、分子構造は、Tripos社MOL2形式にて保存した。

#### 【0122】

50

## (安定配座分子構造作成)

作成した初期分子構造に対して、配座探索アプリケーション(シュレディンガー社、商品名: MacroModel)を用いて、分子構造の安定配座構造計算を実施し、求められた多数の配座構造のうち、最もエネルギー的に安定な構造(安定配座分子構造)を求めた。この際、初期分子構造はあらかじめOPLS2005分子力場(クロロフォルム誘電体ボルンモデル)により構造最適化計算を実施した。配座探索アルゴリズムはモンテカルロ多重最適化/低振動数基準モード重み付混成法を用いOPLS2005分子力場(クロロフォルム誘電体ボルンモデル)により実施した。配座計算で得られた最安定配座構造に対してOPLS2005分子力場(クロロフォルム誘電体ボルンモデル)により構造最適化計算を実施し、安定配座分子構造とした。

10

## 【0123】

## (量子化学計算(イオン化ポテンシャル))

作成した安定配座分子構造に対して、量子化学計算アプリケーション(ガウシアン社、商品名: Gaussian09 Rev D.01)を用いて量子化学理論による構造最適化計算およびエネルギー計算を実施し、分子構造の電子状態を求めた。計算する電子状態は、モノマー分子全体の電荷が0でスピン多重度が1の分子状態(中性状態)と、モノマー分子全体の電荷が+1でスピン多重度が2の分子状態(カチオンラジカル)の2つの電子状態とした。構造最適化計算およびエネルギー計算ともに計算化学モデルとして密度汎関数理論によるBeck3パラメータ形式の汎関数とLee-Yang-Parr汎関数を用いた混成汎関数B3LYPを用いた。基底関数は構造最適化計算にはガウス型軌道関数線形結合基底6-31G(D)、エネルギー計算にはガウス型軌道関数線形結合基底6-31+G(D,P)を用いた。構造最適化計算はBernyアルゴリズムを用いて実施した。エネルギー計算時には、構造最適化計算で得られた最適化分子構造を用いて量子化学計算を実行し、その際、溶媒効果として分極連続体モデル(モデル溶媒:トルエン)を追加した。量子化学計算によって得られた中性状態およびカチオンラジカルのエネルギーをそれぞれ $E_{neutral}$ および $E_{cationradical}$ として求めた。

20

## 【0124】

## (イオン化ポテンシャルの算出)

イオン化ポテンシャル(IP)は、量子化学計算より求めた中性状態およびカチオンラジカルのエネルギーを用いて、

30

$$IP = E_{cationradical} - E_{neutral} \text{ として求めた。}$$

## 【0125】

## (量子化学計算(電子親和力))

作成した安定配座分子構造に対して、量子化学計算アプリケーション(ガウシアン社、商品名: Gaussian09 Rev D.01)を用いて量子化学理論による構造最適化計算およびエネルギー計算を実施し、分子構造の電子状態を求めた。計算する電子状態は、モノマー分子全体の電荷が0でスピン多重度が1の分子状態(中性状態)と、モノマー分子全体の電荷が-1でスピン多重度が2の分子状態(アニオンラジカル)の2つの電子状態とした。構造最適化計算およびエネルギー計算ともに計算化学モデルとして密度汎関数理論によるBeck3パラメータ形式の汎関数とLee-Yang-Parr汎関数を用いた混成汎関数B3LYPを用いた。基底関数は構造最適化計算にはガウス型軌道関数線形結合基底6-31G(D)、エネルギー計算にはガウス型軌道関数線形結合基底6-31+G(D,P)を用いた。構造最適化計算はBernyアルゴリズムを用いて実施した。エネルギー計算時には、構造最適化計算で得られた最適化分子構造を用いて量子化学計算を実行し、その際、溶媒効果として分極連続体モデル(モデル溶媒:トルエン)を追加した。量子化学計算によって得られた中性状態およびアニオンラジカルのエネルギーをそれぞれ $E_{neutral}$ および $E_{anionradical}$ として求めた。

40

## 【0126】

## (電子親和力の算出)

電子親和力(EA)は、量子化学計算より求めた中性状態およびアニオンラジカルのエ

50

エネルギーを用いて、

$E_A = E_{\text{neutral}} - E_{\text{anionradical}}$  として求めた。

【0127】

(量子化学計算(再配列エネルギー))

作成した安定配座分子構造に対して、量子化学計算アプリケーション(ガウシアン社、商品名: Gaussian09 Rev D.01)を用いて量子化学理論による構造最適化計算およびエネルギー計算を実施し、分子構造の電子状態を求めた。計算する電子状態は、モノマー分子全体の電荷が0でスピン多重度が1の分子状態(中性状態)と、モノマー分子全体の電荷が+1でスピン多重度が2の分子状態(カチオンラジカル)の2つの電子状態とした。構造最適化計算およびエネルギー計算ともに計算化学モデルとして密度汎関数理論による Beck3 パラメータ形式の汎関数と Lee-Yang-Parrr 汎関数を用いた混成汎関数 B3LYP を用いた。基底関数は構造最適化計算にはガウス型軌道関数線形結合基底 6-31G(D)、エネルギー計算にはガウス型軌道関数線形結合基底 6-31+G(D,P) を用いた。構造最適化計算は Berny アルゴリズムを用いて実施した。エネルギー計算時には、構造最適化計算で得られた中性状態およびカチオンラジカルでの最適化分子構造を用いて、それぞれについて中性状態およびカチオンラジカル状態の量子化学計算を実行した。その際、溶媒効果として分極連続体モデル(モデル溶媒: トルエン)を追加した。量子化学計算によって得られた中性状態の最適化構造における中性状態およびカチオンラジカルのエネルギーをそれぞれ  $E_{\text{neutral}}$  および  $E_{\text{cationradical}}$ 、カチオンラジカル状態の最適化構造における中性状態およびカチオンラジカルのエネルギーをそれぞれ  $E_{\text{neutral}}$ 、 $E_{\text{cationradical}}$  として求めた。

【0128】

(再配列エネルギーの算出)

正孔移動度に対する再配列エネルギー<sup>+</sup>は、量子化学計算より求めた中性状態およびカチオン状態のエネルギーを用いて、

$E^+ = E_{\text{cationradical}} - E_{\text{cationradical}} + E_{\text{neutral}} - E_{\text{neutral}}$

として求めた。

【0129】

(MacroModel 引用文献)

Schrodinger Release 2014-1: MacroModel, version 10.3, Schrodinger, LLC, New York, NY, 2014.

(Gaussian09 引用文献)

Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S.

10

20

30

40

50

Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

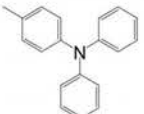
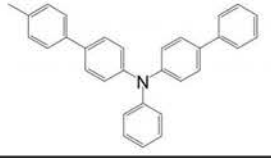
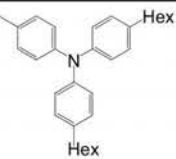
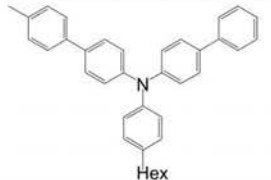
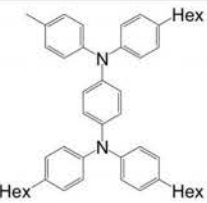
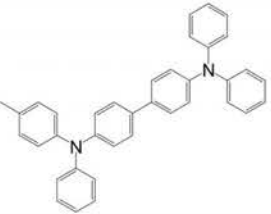
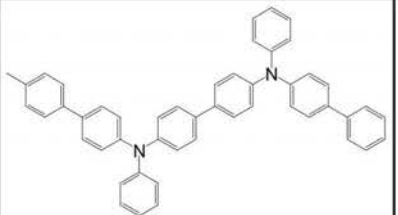
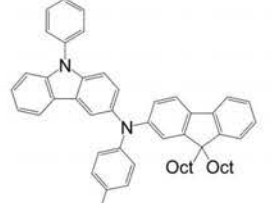
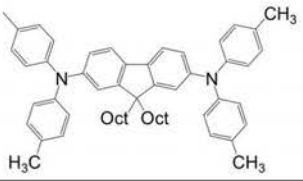
10

【0130】

主な分子構造のイオン化ポテンシャル、電子親和力、および再配列エネルギー<sup>+</sup>の値を下記に示す。

【0131】

【表 1】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
1-1		5.59	0.43
1-2		5.49	1.07
1-3		5.41	0.39
1-4		5.42	1.04
1-5		4.96	0.59
1-6		5.21	1.11
1-7		5.21	1.18
1-8		5.14	0.94
1-9		5.01	1.01

10

20

30

40

【表 2】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
1-10		5.10	0.65
1-11		5.19	1.25
1-12		5.09	1.05
1-13		5.40	1.03
1-14		5.32	1.00
1-15		6.27	0.69
1-16		6.05	1.13
1-17		5.93	1.33
1-18		5.82	1.32
1-19		5.96	0.69

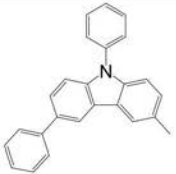
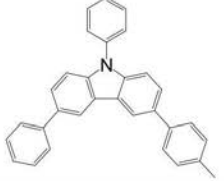
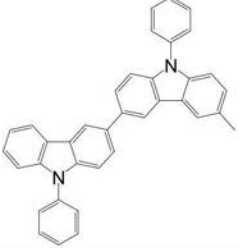

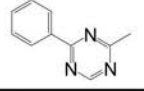
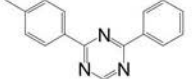
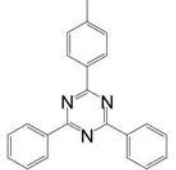
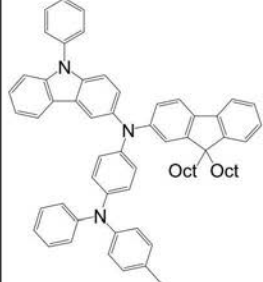
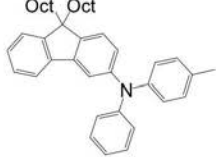
10

20

30

40

【表 3】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
1-20		5.83	0.80
1-21		5.79	0.86
1-22		5.51	0.87
1-23		7.92	1.11
1-24		7.60	1.71
1-25		7.16	1.81
1-26		7.08	1.79
1-27		4.89	1.00
1-28		5.48	0.91

【0134】

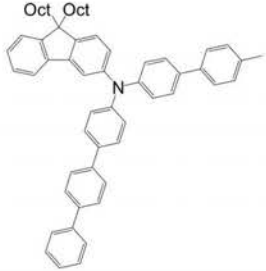
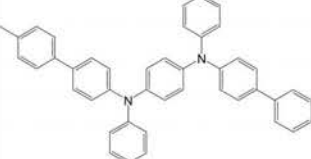
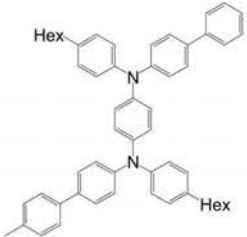
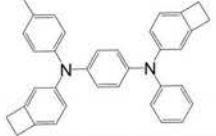
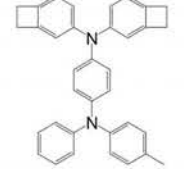
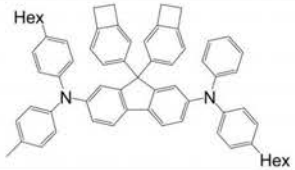
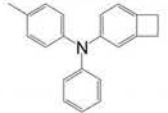
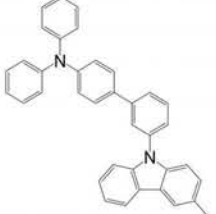

10

20

30

40

【表 4】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
1-29		5.39	1.28
1-30		5.11	1.05
1-31		5.02	1.01
1-32		4.98	0.59
1-33		4.97	0.64
1-34		4.99	1.06
1-35		5.47	0.46
1-36		5.65	1.20
1-37		5.91	1.36

10

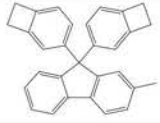
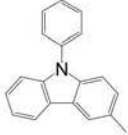
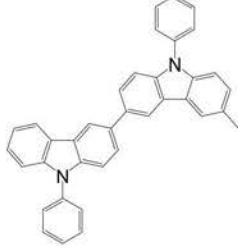
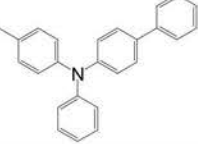
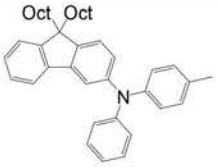
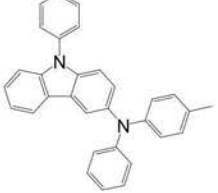
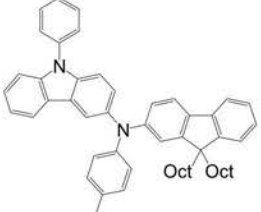
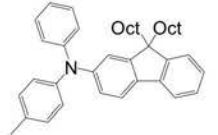
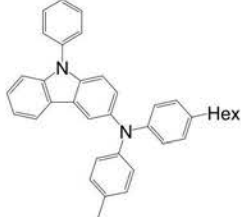
20

30

40

50

【表5】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
1-38		6.23	0.80
1-39		5.96	0.69
1-40		5.51	0.87
1-41		5.51	0.98
1-42		5.49	0.91
1-43		5.25	0.90
1-44		5.14	0.99
1-45		5.40	0.92
1-46		5.18	0.89

10

20

30

40

【表 6】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
1-47		5.25	0.90
1-48		5.40	1.03
1-49		5.08	1.05
1-50		5.39	0.98
1-51		5.16	1.01
1-52		5.41	0.99
1-53		5.51	1.22
1-54		6.66	0.86
1-55		6.31	0.95

10

20

30

40

【表 7】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
1-56		6.30	1.02
1-57		5.51	1.06
1-58		5.41	1.19
1-59		5.32	1.15
1-60		5.42	1.05
1-61		5.34	1.03
1-62		6.45	0.88
1-63		6.21	0.93
1-64		6.16	1.01
1-65		5.49	1.06
1-66		5.36	1.17

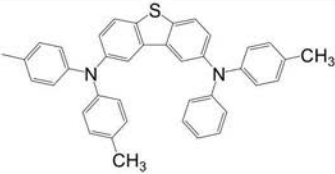
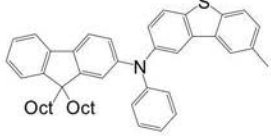
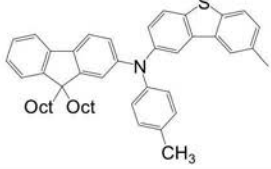
10

20

30

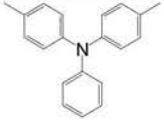
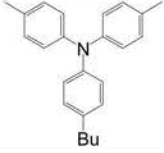
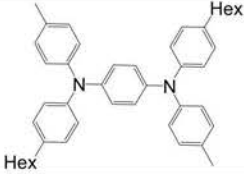
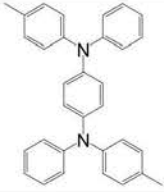

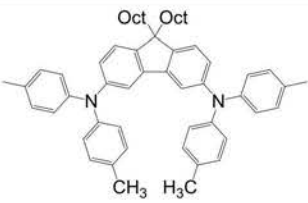
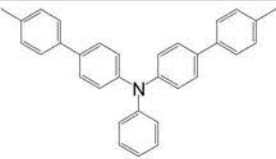
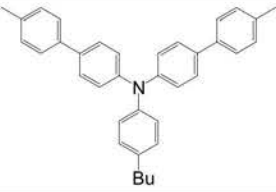
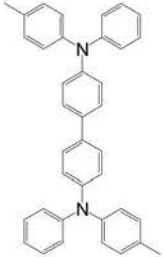
40

【表 8】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
1-67		5.28	1.14
1-68		5.40	1.07
1-69		5.33	1.05

【 0 1 3 9 】

【表 9】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
2-1		5.47	0.38
2-2		5.39	0.37
2-3		4.95	0.52
2-4		5.04	0.62
2-5		5.37	1.04
2-6		5.28	1.00
2-7		5.44	1.02
2-8		5.37	1.00
2-9		5.16	1.08

10

20

30

40

【表 10】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
2-10		5.19	1.17
2-11		5.15	0.92
2-12		4.96	0.99
2-13		5.17	1.23
2-14		5.08	1.04
2-15		4.84	0.99

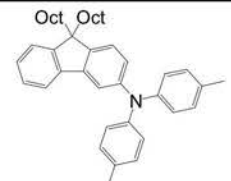
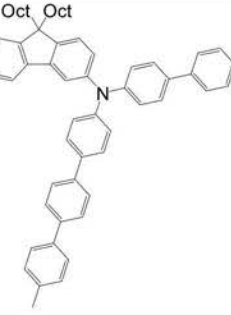
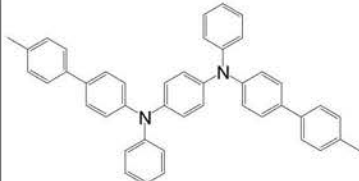
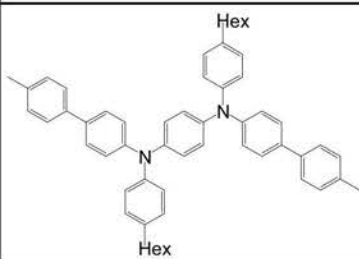
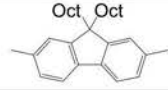
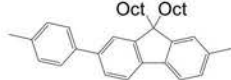
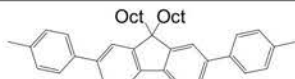
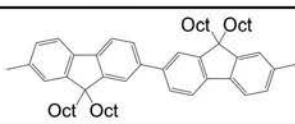
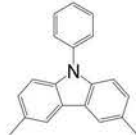
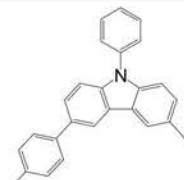
10

20

30

40

【表 1 1】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
2-16		5.38	0.89
2-17		5.37	1.25
2-18		5.09	1.00
2-19		5.00	0.97
2-20		6.06	0.61
2-21		5.92	1.05
2-22		5.84	1.29
2-23		5.72	1.27
2-24		5.81	0.64
2-25		5.74	0.74

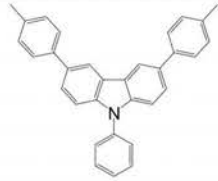
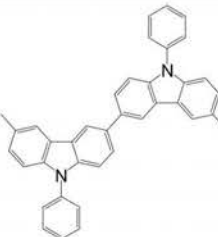
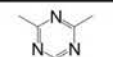
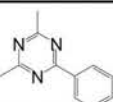
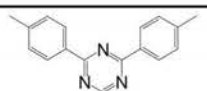
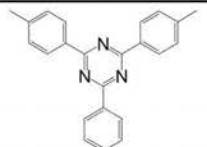
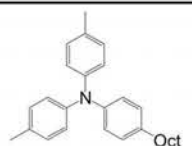
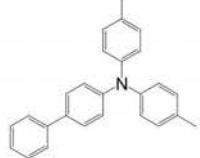
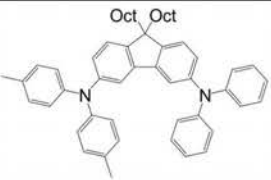
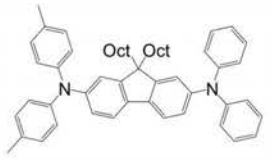
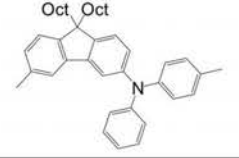
10

20

30

40

【表 1 2】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
2-26		5.73	0.84
2-27		5.46	0.83
2-28		7.56	0.92
2-29		7.46	1.56
2-30		7.03	1.74
2-31		6.95	1.73
2-32		5.39	0.36
2-33		5.41	0.96
2-34		5.33	1.01
2-35		5.03	1.03
2-36		5.46	0.85

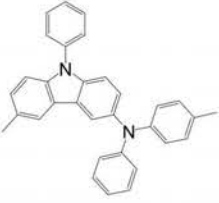
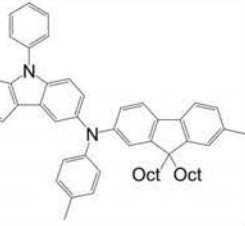
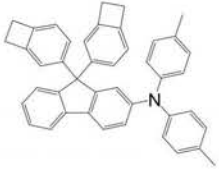
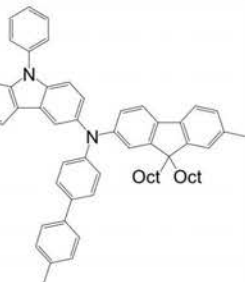
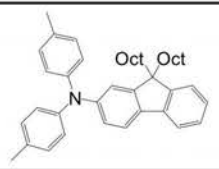
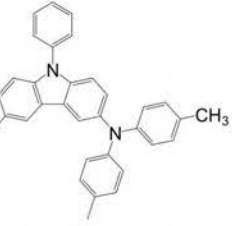
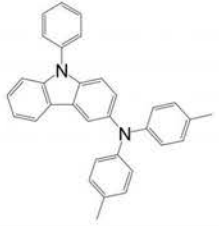
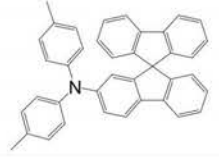
10

20

30

40

【表 1 3】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
2-37		5.20	0.86
2-38		5.09	0.91
2-39		5.30	0.95
2-40		5.11	1.00
2-41		5.31	0.88
2-42		5.13	0.85
2-43		5.16	0.87
2-44		5.32	0.96

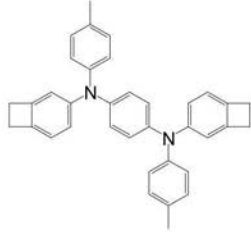
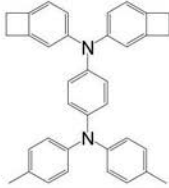
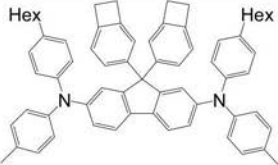
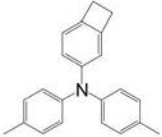
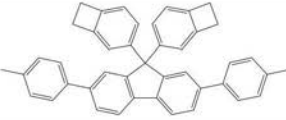
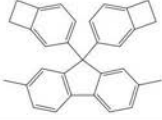
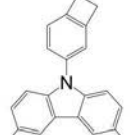
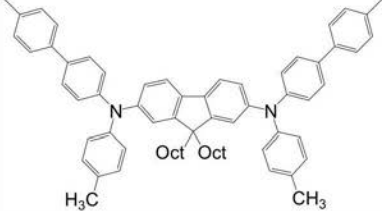
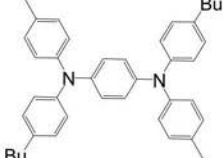
10

20

30

40

【表 1 4】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
2-45		4.91	0.58
2-46		4.95	0.61
2-47		4.95	1.03
2-48		5.36	0.40
2-49		5.83	1.32
2-50		6.06	0.74
2-51		5.81	0.64
2-52		5.09	1.12
2-53		4.95	0.57

10

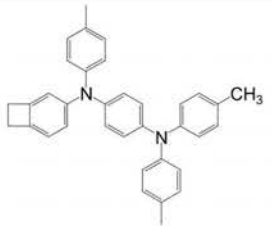
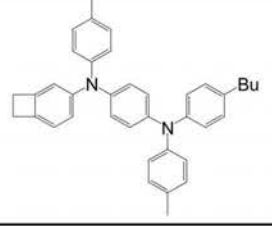
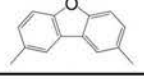

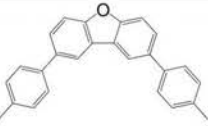
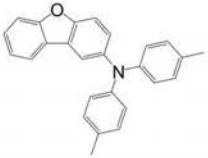
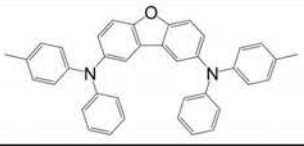
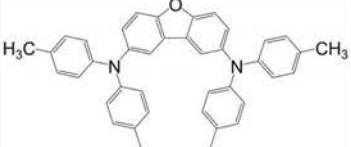
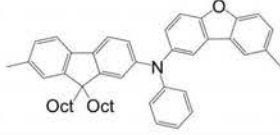
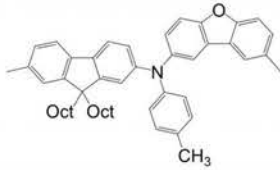
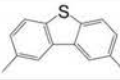
20

30

40

【 0 1 4 5】

【表 15】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
2-54		4.90	0.58
2-55		4.93	0.59
2-56		6.56	0.80
2-57		6.25	0.90
2-58		6.23	0.99
2-59		5.40	1.03
2-60		5.36	1.17
2-61		5.28	1.13
2-62		5.34	1.01
2-63		5.27	0.99
2-64		6.29	0.81

10

20

30

40

【表 16】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
2-65		6.13	0.88
2-66		6.09	0.98
2-67		5.40	1.03
2-68		5.32	1.14
2-69		5.22	1.11
2-70		5.34	1.04
2-71		5.27	1.02
2-72		6.05	0.63
2-73		5.94	1.07
2-74		5.80	1.28
2-75		5.70	1.27

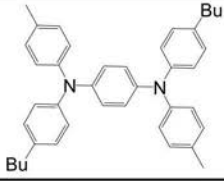
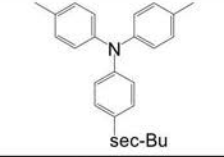
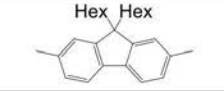
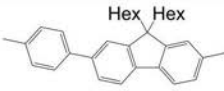
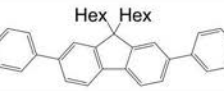
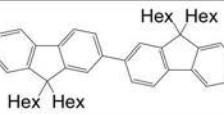
10

20

30

40

【表 17】

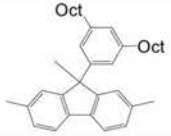
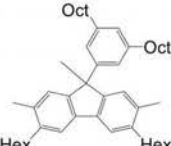
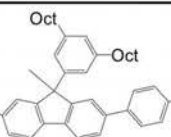
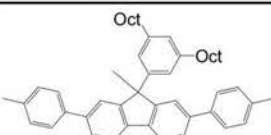
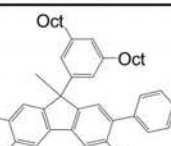

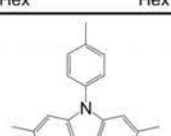
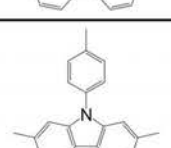
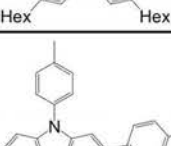
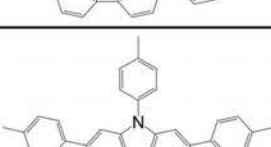
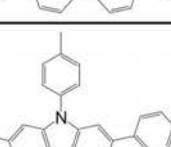
ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
2-76		4.93	0.52
2-77		5.37	0.36
2-78		6.09	0.63
2-79		5.93	1.05
2-80		5.85	1.28
2-81		5.73	1.27

10

20

【0148】

【表 18】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
3-1		6.03	0.70
3-2		5.91	0.64
3-3		5.78	1.15
3-4		5.80	1.31
3-5		5.86	0.96
3-6		5.81	1.13
3-7		5.87	0.60
3-8		5.67	0.52
3-9		5.87	1.00
3-10		5.98	1.21
3-11		5.72	0.85

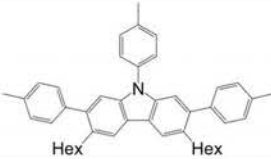

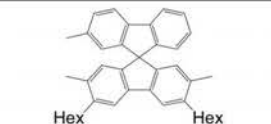

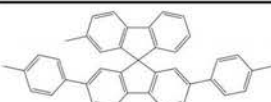
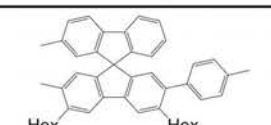
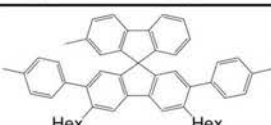
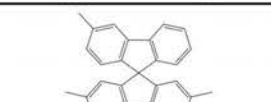
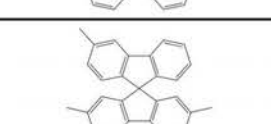
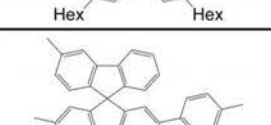
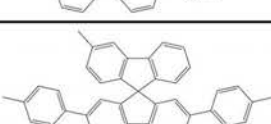
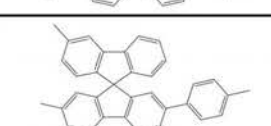
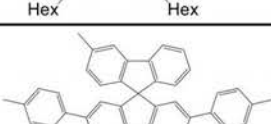
10

20

30

40

【表 19】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
3-12		5.76	1.03
3-13		5.99	0.74
3-14		5.92	0.71
3-15		5.90	1.10
3-16		5.83	1.33
3-17		5.87	0.96
3-18		5.84	1.14
3-19		6.01	0.77
3-20		5.91	0.73
3-21		5.89	1.10
3-22		5.82	1.32
3-23		5.87	0.96
3-24		5.83	1.14

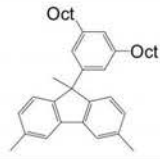
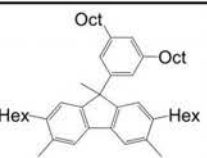
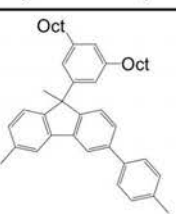
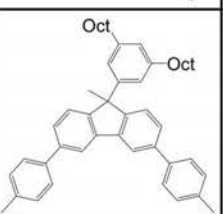
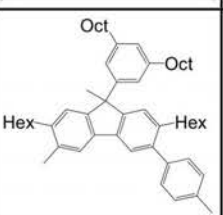
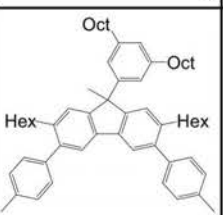
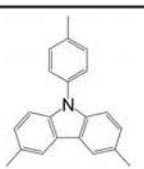
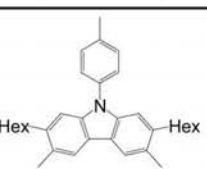
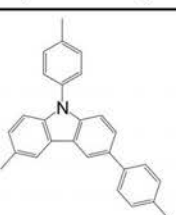
10

20

30

40

【表 20】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
3-25		6.07	0.72
3-26		5.87	0.62
3-27		6.05	0.87
3-28		6.05	0.97
3-29		5.89	0.73
3-30		5.94	0.77
3-31		5.73	0.61
3-32		5.71	0.52
3-33		5.68	0.71

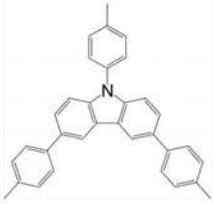
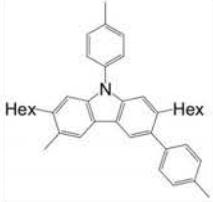
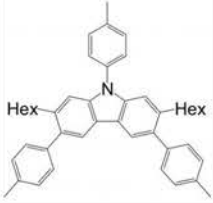
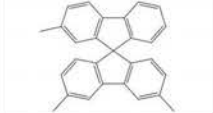

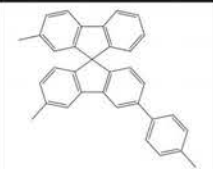
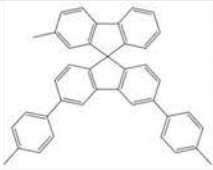
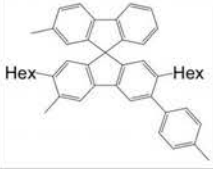
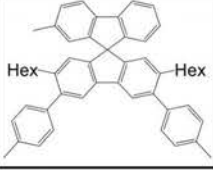

10

20

30

40

【表 2 1】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
3-34		5.67	0.79
3-35		5.68	0.57
3-36		5.68	0.62
3-37		6.05	0.77
3-38		5.91	0.72
3-39		6.03	0.88
3-40		6.01	0.99
3-41		5.93	0.75
3-42		5.94	0.80
3-43		6.04	0.78




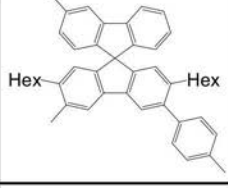
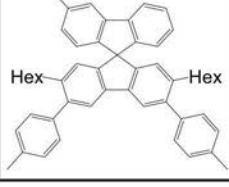
10

20

30

40

【表 2 2】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
3-44		5.89	0.72
3-45		6.01	0.88
3-46		6.00	0.98
3-47		6.01	0.87
3-48		5.93	0.80

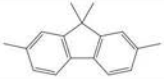

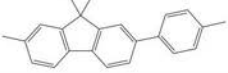

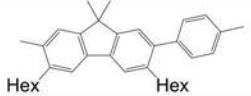
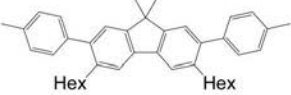

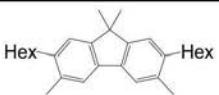
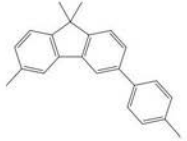


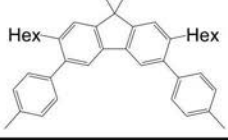
10

20

【 0 1 5 3 】

30

【表 2 3】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
4-1		6.00	0.62
4-2		5.90	0.57
4-3		5.86	1.05
4-4		5.78	1.26
4-5		5.84	0.90
4-6		5.80	1.08
4-7		6.14	0.63
4-8		5.86	0.55
4-9		6.07	0.82
4-10		6.07	0.93
4-11		5.90	0.64
4-12		5.93	0.72

10

20

30

40

【 0 1 5 4 】

【表 2 4】

再配列 エネルギー $\lambda^+$ [eV]	0.12	0.14	0.12	0.12
分子構造				
ユニット	Q' - 1	Q' - 2	Q' - 3	Q' - 4
再配列 エネルギー $\lambda^+$ [eV]	0.08	0.08	0.07	0.07
分子構造				
ユニット	Q - 1	Q - 2	Q - 3	Q - 4

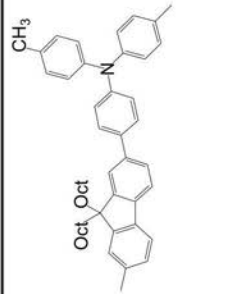
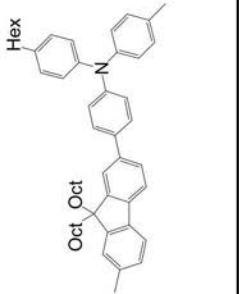
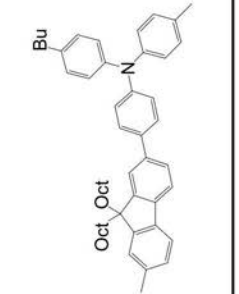
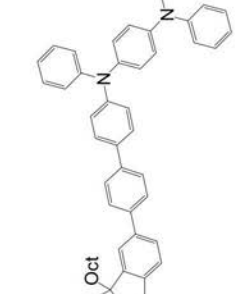
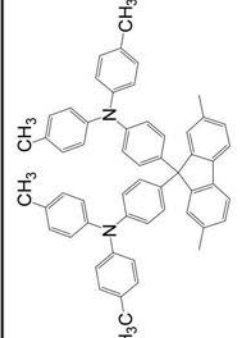
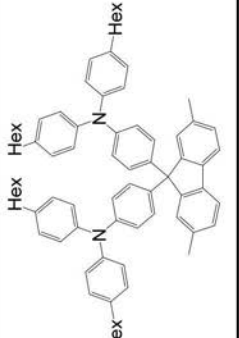
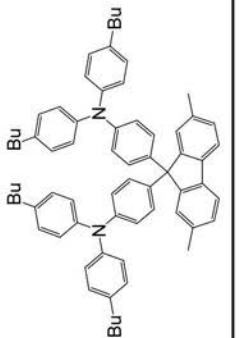
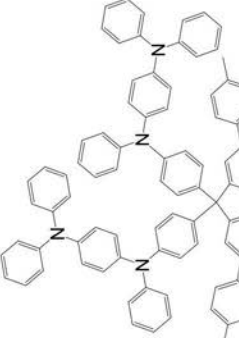
【 0 1 5 5 】

10

20

30

【表 25】

再配列 エネルギー $\lambda +$ [eV]	0.13	0.13	0.13	0.21
分子構造				
ユニット	Q'-5	Q'-6	Q'-7	Q'-8
再配列 エネルギー $\lambda +$ [eV]	0.07	0.07	0.07	0.18
分子構造				
ユニット	Q-5	Q-6	Q-7	Q-8

【0156】

10

20

30

40

【表 26】

再配列エネルギーλ+ [eV]	分子構造	再配列エネルギーλ+ [eV]	分子構造
0.24		0.17	
0.23		0.17	
0.20		0.15	
0.18		0.14	

10

20

30

40

【表 27】

再配列 エネルギー $\lambda +$ [eV]	0.18	0.17	0.15
分子構造			
ユニット	Q'-13	Q'-14	Q'-15
再配列 エネルギー $\lambda +$ [eV]	0.09	0.09	0.07
分子構造			
ユニット	Q-13	Q-14	Q-15

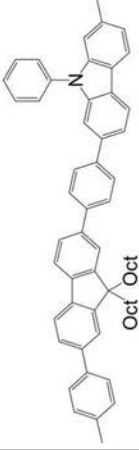
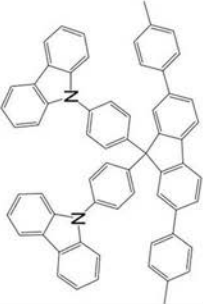
【0158】

10

20

30

【表 2 8】

再配列 エネルギー $\lambda +$ [eV]	0.17
分子構造	
ユニット	Q' - 16
再配列 エネルギー $\lambda +$ [eV]	0.04
分子構造	
ユニット	Q - 16

10

20

30

## 【0159】

[数平均分子量 (Mn) 及び重量平均分子量 (Mw) の測定]

40

ポリスチレン換算の数平均分子量 (Mn) 及び分散度 (Mw / Mn) は、GPC (島津製作所製、商品名: LC-20AD) により求めた。この際、測定する各有機電界発光素子用材料は、約 0.05 質量% の濃度になるようテトラヒドロフランに溶解させて、GPC に 20  $\mu$ L 注入した。GPC の移動相にはテトラヒドロフラン (THF) を用い、1.0 mL / 分の流速で流した。カラムは、PLgel MIXED-B (ポリマーラボラトリー社製) を用いた。検出器には UV-VIS 検出器 (島津製作所製、商品名: SPD-10AV) を用いた。

## 【0160】

[NMR の測定]

NMR の測定は、測定試料 5 ~ 20 mg を約 0.5 mL の重クロロホルムに溶解させて

50

、NMR（ブルカー（BRUKER, Inc.）製、商品名：AVANCE III 300）を用いて行った。

【0161】

〔ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）の測定〕

ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）の測定は、DSC（セイコーインスツル社製、商品名：DSC 6000）により行なった。各有機電界発光素子用材料を、毎分10の昇温速度250まで加熱した後、50まで急冷した。そして、毎分10の昇温速度で250まで測定を行った。

【0162】

〔三重項エネルギー準位の測定〕

各有機電界発光素子用材料を3.2質量%の濃度でトルエンに溶解させ、スピコートにより1600rpmの回転速度で塗布し、ホットプレート上で、250で60分間乾燥し、約70nmの厚みの膜を得た。このサンプルを77Kに冷却して、公知の測定装置を利用して、発光（Photo Luminescence：PL）スペクトルを測定した。PLスペクトルの最も短波側のピーク値から、三重項エネルギー準位を算出した。

【0163】

〔電荷移動度の測定〕

スパッタ法により150nmの厚さでインジウム・スズ酸化物（ITO）透明導電膜を付けたガラス基板に、エタノールで5倍に希釈したポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）-ポリ（スチレンスルホネート）（PEDOT/PSS）=1:1.25の分散液であるBaytron PH510（H.C.Syarcck社製）をスピコートにより20nmの厚さで製膜し、ホットプレート上、220で3分間乾燥した。その後、各有機電界発光素子用材料をトルエンに3.2質量%の濃度で溶解させ、スピコートにより1600rpmの回転速度で塗布し、ホットプレート上で、250で60分間乾燥し膜を得た。この膜の厚さは約70nmであった。次いで、5nmの厚みで酸化モリブデン、10nmの厚みで金、80nmの厚みでアルミニウムを積層させた。このようにして作成した電荷移動度測定用サンプルの電荷移動度を、公知のインピーダンス分光法により測定した。

【0164】

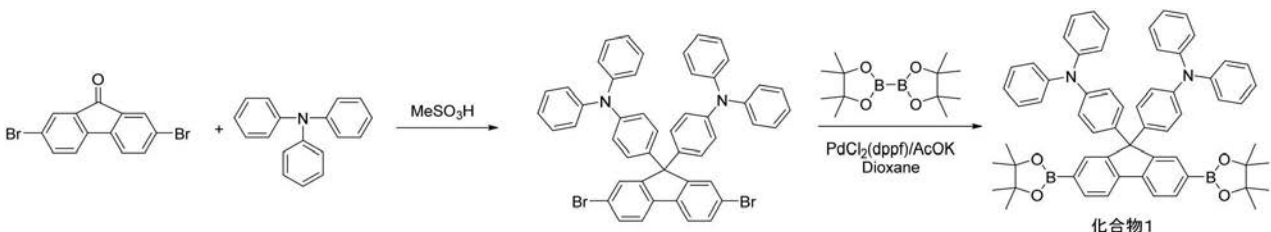
<有機電界発光素子用材料の合成>

〔合成例1：化合物1の合成〕

化合物1の合成プロセスを以下に示す。

【0165】

【化18】



【0166】

窒素置換した三口フラスコに、2,7-ジブromoフルオレン（3.00g）、トリフェニルアミン（10.9g）、トルエン（44mL）及びメタンスルホン酸（1.71g）を入れ、6時間還流した。室温まで冷却した反応液にクロロホルムを加え、不溶物をろ別した。溶出液を減圧留去し、得られた残留物を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーで精製し、4,4'-（2,7-ジブromo-9H-フルオレン-9,9-ジイル）ビス（N,N-ジフェニルアニリン）を得た（3.90g）。

【0167】

窒素置換した三口フラスコに、4,4'-（2,7-ジブromo-9H-フルオレン-9,9-ジイル）ビス（N,N-ジフェニルアニリン）（1.50g）、4,4,5,5

10

20

30

40

50

- テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン ( 2.04 g )、酢酸カリウム ( 1.11 g )、[ 1, 1' - ビス ( ジフェニルホスフィノ ) フェロセン ] パラジウム ( I I ) ジクロロメタン付加物 ( 0.025 g )、及びジオキサン ( 36 mL ) を入れ、5 時間還流し室温まで冷却した。反応液をセライトでろ過し、溶媒を減圧留去した。得られた残留物を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物 1 ( 1.30 g ) を得た。

【 0 1 6 8 】

$^1\text{H-NMR}$  ( 300 MHz /  $\text{CDCl}_3$  ) : [ ppm ] 7.85 - 7.76 ( m、6 H )、7.21 - 7.19 ( m、8 H )、7.10 - 7.05 ( m、8 H )、7.00 - 6.95 ( m、4 H )、6.91 - 6.88 ( m、4 H )、1.34 ( s、24 H )

10

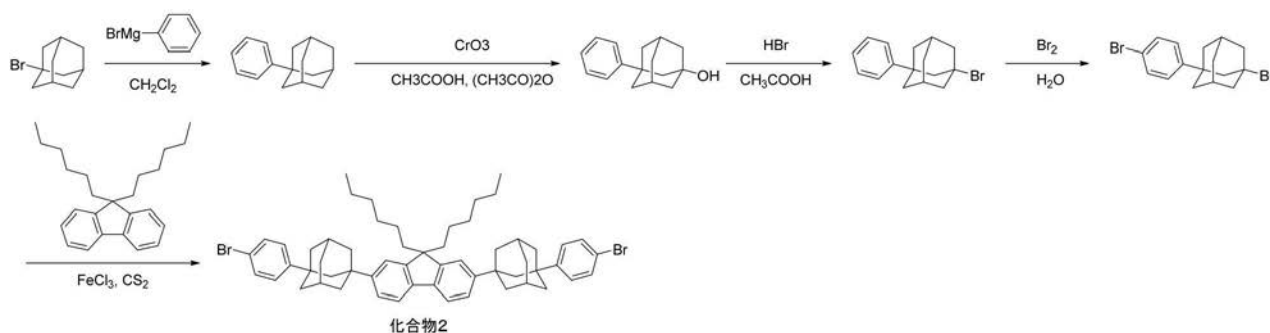
【 0 1 6 9 】

[ 合成例 2 : 化合物 2 の合成 ]

化合物 2 の合成プロセスを以下に示す。

【 0 1 7 0 】

【 化 1 9 】



20

【 0 1 7 1 】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、3 M - フェニルマグネシウムブロマイド - ジエチルエーテル溶液 ( 550 mL ) を入れ、溶媒を減圧留去し、1 - プロモアダマンタン ( 118 g )、ジクロロメタン ( 1380 mL ) を加え、1 日間還流した。室温まで冷却した後、氷冷し、2 N - HCl ( 1320 mL ) を加え、ジクロロメタンで抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィーで精製を行い、1 - フェニルアダマンタン ( 118 g ) を得た。

30

【 0 1 7 2 】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、酢酸 ( 1100 mL )、無水酢酸 ( 1100 mL )、三酸化クロム ( 157 g ) を加え氷冷した。1 - フェニルアダマンタン ( 118 g ) を加え、1 日間氷冷した。水 ( 650 mL )、飽和食塩水 ( 650 mL ) を加え、ペンタン、酢酸エチルで抽出した。有機相を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた固体をメタノール ( 2000 mL ) で溶解し、2 M - NaOH 水溶液 ( 600 mL ) を加え 1 時間攪拌した。有機相から溶媒を減圧留去し、得られた固体をカラムクロマトグラフィーで精製し、1 - フェニル - 3 - ヒドロアダマンタン ( 81.1 g ) を得た。

40

【 0 1 7 3 】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、1 - フェニル - 3 - ヒドロアダマンタン ( 81.1 g )、酢酸 ( 2250 mL )、48% - 臭化水素酸 ( 1500 mL ) を加え、内温を 60 に保ち 20 分間攪拌した。さらに室温で 40 分間攪拌し、水 ( 1500 mL ) を加えた。ジエチルエーテル、ジクロロメタンで抽出し硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒が酢酸のみとなるまで減圧留去し、固体をろ別し、ヘキサンで洗浄し、粗 1 - フェニル - 3 - プロモアダマンタン ( 98.1 g ) を得た。

【 0 1 7 4 】

50

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、粗 1 - フェニル - 3 - プロモアダマンタン ( 98 . 1 g )、水 ( 461 g ) を加え、臭素 ( 256 g ) を滴下し、室温で 10 分間攪拌し、クロロホルム ( 2000 mL ) を加え、亜硫酸ナトリウム水溶液 ( 2000 mL ) を加えた。クロロホルムで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、1 - プロモフェニル - 3 - プロモアダマンタン ( 101 g ) を得た。

【 0175 】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに塩化鉄 ( I I I ) ( 3 . 85 g )、二硫化炭素 ( 2200 mL )、9,9 - ジヘキシルフルオレン ( 40 . 9 g ) を加えた。二硫化炭素 ( 400 mL ) で溶解した 1 - プロモフェニル - 3 - プロモアダマンタン ( 101 g ) を滴下し、内温を 46 に保ち 24 時間攪拌した、水 ( 2000 mL ) を加え、ジクロロメタンで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィーで精製し化合物 2 ( 48 . 1 g ) を得た。

10

【 0176 】

<sup>1</sup>H - NMR ( 300 MHz / CDCl<sub>3</sub> ) : [ ppm ] 7 . 58 ( d、2 H )、7 . 46 - 7 . 43 ( m、4 H )、7 . 32 - 7 . 25 ( m、8 H )、2 . 34 ( s、4 H )、2 . 03 - 1 . 81 ( m、28 H )、1 . 09 - 1 . 03 ( m、12 H )、0 . 76 - 0 . 62 ( m、10 H )。

【 0177 】

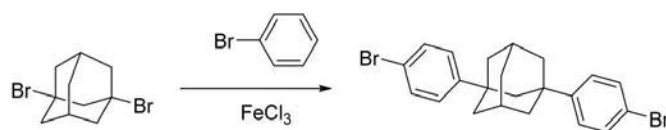
[ 合成例 3 : 化合物 3 の合成 ]

化合物 3 の合成プロセスを以下に示す。

20

【 0178 】

【 化 20 】



化合物 3

【 0179 】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、塩化鉄 ( I I I ) ( 450 mg )、プロモベンゼン ( 108 g ) を入れ、60 で 10 分間加熱した。これに 1,3 - ジプロモアダマンタン ( 40 . 2 g ) をプロモベンゼン ( 215 g ) で溶解し滴下し 60 で 4 時間攪拌した。室温まで放冷し、水 ( 300 mL ) を加え、トルエンで抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去し粗精製物を得た。粗精製物を再結晶し、化合物 3 ( 32 . 3 g ) を得た。

30

【 0180 】

<sup>1</sup>H - NMR ( 300 MHz / CDCl<sub>3</sub> ) : [ ppm ] 7 . 44 ( d、4 H )、7 . 43 ( d、4 H )、2 . 45 ~ 2 . 22 ( br、2 H )、2 . 10 ~ 1 . 82 ( br、10 H )、1 . 82 ~ 1 . 70 ( br、2 H )。

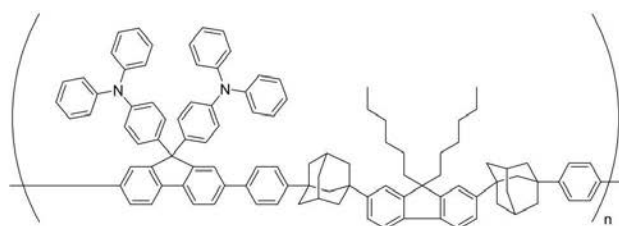
【 0181 】

[ 実施例 1 : 有機電界発光素子用材料 1 の合成 ]

40

【 0182 】

【 化 21 】



有機電界発光素子用材料 1

【 0183 】

50

アルゴン置換した四つ口フラスコに化合物 1 ( 0 . 7 3 4 g )、化合物 2 ( 0 . 5 1 9 g )、酢酸パラジウム ( 1 . 8 1 m g )、トリス ( 2 - メトキシフェニル ) ホスフィン ( 1 1 . 3 m g )、トルエン ( 2 0 m L )、及び、2 0 質量 % テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 ( 2 . 9 6 g ) を加え、7 時間還流した。トルエン ( 2 m L ) で溶解した化合物 1 ( 7 3 . 4 m g ) を滴下し 1 0 5 で 3 時間加熱し、トルエン ( 2 m L ) で希釈したフェニルホウ酸 ( 0 . 1 0 0 g ) を滴下し 1 0 5 で 3 時間加熱した。温度を 8 5 に下げ、イオン交換水 ( 1 4 m L ) で溶解した N , N - ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物 ( 0 . 9 0 7 g ) を滴下し、6 時間攪拌した。有機相を水相と分離した後、有機相を水、3 質量 % 酢酸水溶液、イオン交換水で洗浄した。有機相を大過剰のメタノール / アセトン ( 1 / 1 ( v / v ) ) に滴下し、析出した固体をろ別した。固体をシリカゲル / アルミナを充填したカラムクロマトグラフィーに通し、溶媒を減圧留去した。良溶媒を T H F、貧溶媒をメタノール / アセトン ( 1 / 1、v / v ) として再沈殿し、析出した固体をろ別および乾燥し、有機電界発光素子用材料 1 ( 0 . 6 8 9 g ) を得た。有機電界発光素子用材料 1 の数平均分子量 ( M n ) は 6 4 , 3 0 0、分散度は ( M w / M n ) は 2 . 4 2 であった。ガラス転移温度 ( T g ) は 1 6 2、比較例 1 を 1 . 0 とした相対三重項エネルギー準位は 1 . 2、比較例 1 を 1 . 0 とした相対電荷移動度は 1 0 であった。なお、有機電界発光素子用材料 1 は、ユニット A ( ユニット A - 1 6 )、ユニット X<sup>1</sup> ( ユニット 1 - 1 ; I P = 5 . 5 9 [ e V ]、E A = 0 . 4 3 [ e V ] )、ユニット Y<sup>1</sup> ( ユニット 4 - 4 ; I P = 5 . 7 8 [ e V ]、E A = 1 . 2 6 [ e V ] )、ユニット Y<sup>2</sup> ( ユニット 2 - 7 8 ; I P = 6 . 0 9 [ e V ]、E A = 0 . 6 3 [ e V ] ) から構成される。結果を下記表 A に示す。

10

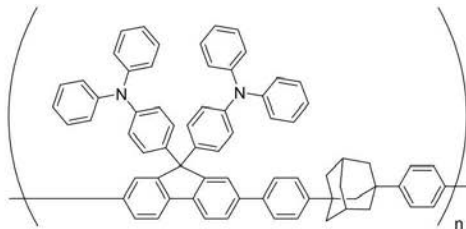
20

【 0 1 8 4 】

[ 実施例 2 : 有機電界発光素子用材料 2 の合成 ]

【 0 1 8 5 】

【 化 2 2 】



有機電界発光素子用材料 2

30

【 0 1 8 6 】

アルゴン置換した四つ口フラスコに化合物 1 ( 0 . 9 7 1 g )、化合物 3 ( 0 . 4 7 7 g )、酢酸パラジウム ( 2 . 3 9 m g )、トリス ( 2 - メトキシフェニル ) ホスフィン ( 1 5 . 0 m g )、トルエン ( 2 7 m L )、及び、2 0 質量 % テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 ( 3 . 9 2 g ) を加え、7 時間還流した。トルエン ( 2 m L ) で溶解した化合物 1 ( 9 7 . 1 m g ) を滴下し 1 0 5 で 3 時間加熱し、トルエン ( 2 m L ) で希釈したフェニルホウ酸 ( 0 . 5 0 0 g ) を滴下し 1 0 5 で 3 時間加熱した。温度を 8 5 に下げ、イオン交換水 ( 1 9 m L ) で溶解した N , N - ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物 ( 1 . 2 0 g ) を滴下し、6 時間攪拌した。有機相を水相と分離した後、有機相を水、3 質量 % 酢酸水溶液、イオン交換水で洗浄した。有機相を大過剰のメタノール / アセトン ( 1 / 1、v / v ) に滴下し、析出した固体をろ別した。固体をシリカゲル / アルミナを充填したカラムクロマトグラフィーに通し、溶媒を減圧留去した。良溶媒を T H F、貧溶媒をメタノール / アセトン ( 1 / 1、v / v ) として再沈殿し、析出した個体をろ別および乾燥し、有機電界発光素子用材料 2 ( 0 . 7 3 2 g ) を得た。有機電界発光素子用材料 2 の数平均分子量 ( M n ) は 5 3 , 8 0 0、分散度は ( M w / M n ) は 2 . 1 2 であった。ガラス転移温度 ( T g ) は 1 5 3、比較例 1 を 1 . 0 とした相対三重項エネルギー準位は 1 . 2、比較例 1 を 1 . 0 とした相対電荷移動度は 9 . 3 であった。なお、有機電界発光素子用材料 2 は、ユニット A ( ユニット A - 1 6 )、ユニット X<sup>1</sup> (

40

50

ユニット 1 - 1 ; IP = 5 . 5 9 [ e V ]、EA = 0 . 4 3 [ e V ] )、ユニット Y <sup>1</sup> ( ユニット 4 - 4 ; IP = 5 . 7 8 [ e V ]、EA = 1 . 2 6 [ e V ] ) から構成される。結果を下記表 A に示す。

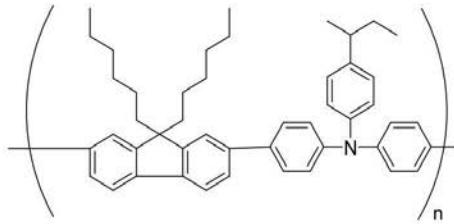
【 0 1 8 7 】

[ 比較例 1 ]

比較例 1 の有機電界発光素子用材料 3 として、市販のポリ [ ( 9 , 9 - ジオクチルフルオレニル ) 2 , 7 - ジイル ] - c - 4 , 4 ' - ( N - ( 4 - s e c - ブチルフェニル ) ジフェニルアミン ] ( T F B ) をそのまま用いた。

【 0 1 8 8 】

【 化 2 3 】



有機電界発光素子用材料 3

10

【 0 1 8 9 】

有機電界発光素子用材料 3 の数平均分子量 ( M n ) は 2 8 , 3 0 0、分散度は ( M w / M n ) は 2 . 6 4 であった。ガラス転移温度 ( T g ) は 1 2 1 であった。なお、有機電界発光素子用材料 3 の三重項エネルギー準位を 1 0 0 ( 基準値 ) とした。なお、有機電界発光素子用材料 3 は、ユニット A およびユニット Q を有さず、ユニット Y <sup>2</sup> ( ユニット 2 - 7 8 ; IP = 6 . 0 9 [ e V ]、EA = 0 . 6 3 [ e V ] )、ユニット X <sup>2</sup> ( ユニット 2 - 8 3 ; IP = 5 . 3 7 [ e V ]、EA = 0 . 3 6 [ e V ] ) のみから構成される。結果を下記表 A に示す。

20

【 0 1 9 0 】

【 表 2 9 】

[ 表 A ]

	材料	Mn	Mw/Mn	Tg [°C]	三重項エネルギー準位 (相対値)	電荷移動度 (相対値)
実施例 1	1	64, 300	2. 42	162	1. 2	10
実施例 2	2	53, 800	2. 12	153	1. 2	9. 3
比較例 1	3	28, 300	2. 64	121	1. 0	1. 0

30

【 0 1 9 1 】

上記表 A に示す結果から、本発明に係る有機光電変換材料は、高い三重項エネルギー準位を有することが示された。

【 0 1 9 2 】

また、実施例 1 および 2 の有機光電変換材料は、アダマンタン構造を有する 2 価の基をユニット A として有することにより、高いガラス転移温度を有することが分かった。

【 0 1 9 3 】

また、実施例 1 および 2 の有機光電変換材料は、特定の構造を有するユニット Q を有することにより、高い電荷移動度を有することが分かった。

40

【 符号の説明 】

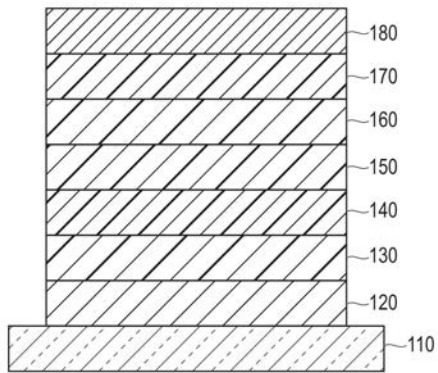
【 0 1 9 4 】

- 1 0 0 有機電界発光素子、
- 1 1 0 基板、
- 1 2 0 第 1 電極、
- 1 3 0 正孔注入層、
- 1 4 0 正孔輸送層、
- 1 5 0 発光層、

50

- 1 6 0 電子輸送層、
- 1 7 0 電子注入層、
- 1 8 0 第 2 電極。

【 図 1 】  
100



---

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 浩司

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

(72)発明者 田口 誠

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 CC04 DD53 DD61 DD67 DD72 DD79 FF19 FF20

4J032 CA03 CA32 CA36 CA43 CA52 CA54 CB04 CB11 CB12 CD01

CD07 CE03 CE22 CG00 CG01

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	<a href="#">JP2016143879A</a>	公开(公告)日	2016-08-08
申请号	JP2015021561	申请日	2015-02-05
[标]申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
[标]发明人	辻雅司 長谷川浩司 田口誠		
发明人	辻 雅司 長谷川 浩司 田口 誠		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/00		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.B C08G61/00		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/DD53 3K107/DD61 3K107/DD67 3K107/DD72 3K107/DD79 3K107/FF19 3K107/FF20 4J032/CA03 4J032/CA32 4J032/CA36 4J032/CA43 4J032/CA52 4J032/CA54 4J032/CB04 4J032/CB11 4J032/CB12 4J032/CD01 4J032/CD07 4J032/CE03 4J032/CE22 4J032/CG00 4J032/CG01		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明的目的是提供具有高三重态能级的用于有机电致发光器件的材料。本发明的用于有机电致发光器件的材料包括具有特定结构的单元Q (电荷传输单元)，其经由至少一个单元A (二价脂环族基团) 连接。  
。 [选择图]无

