

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6381874号

(P6381874)

(45) 発行日 平成30年8月29日 (2018. 8. 29)

(24) 登録日 平成30年8月10日 (2018. 8. 10)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 B

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 4 5

C O 7 D 209/86 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 9 0

C O 7 D 209/86

H O 5 B 33/22 D

請求項の数 5 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2013-149661 (P2013-149661)

(22) 出願日 平成25年7月18日 (2013. 7. 18)

(65) 公開番号 特開2015-23136 (P2015-23136A)

(43) 公開日 平成27年2月2日 (2015. 2. 2)

審査請求日 平成28年7月14日 (2016. 7. 14)

前置審査

(73) 特許権者 512187343

三星ディスプレイ株式会社

Samsung Display Co.,
Ltd.

大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路 1

(74) 代理人 110000408

特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ

(72) 発明者 糸井 裕亮

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式
会社サムスン日本研究所内

審査官 中村 博之

最終頁に続く

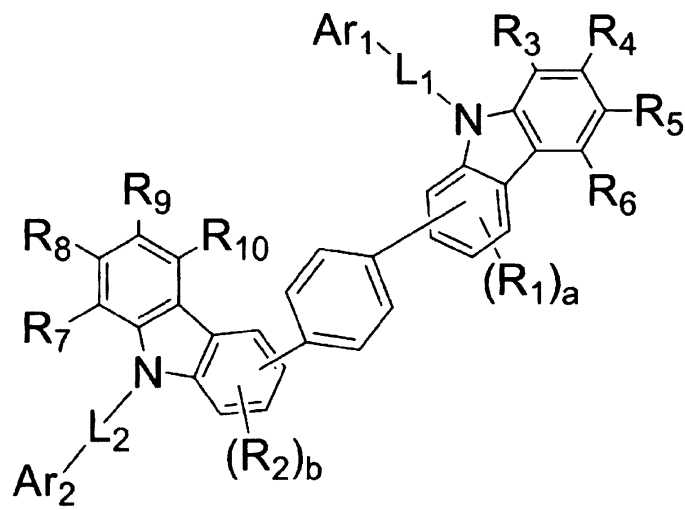
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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

【化 1】



(1)

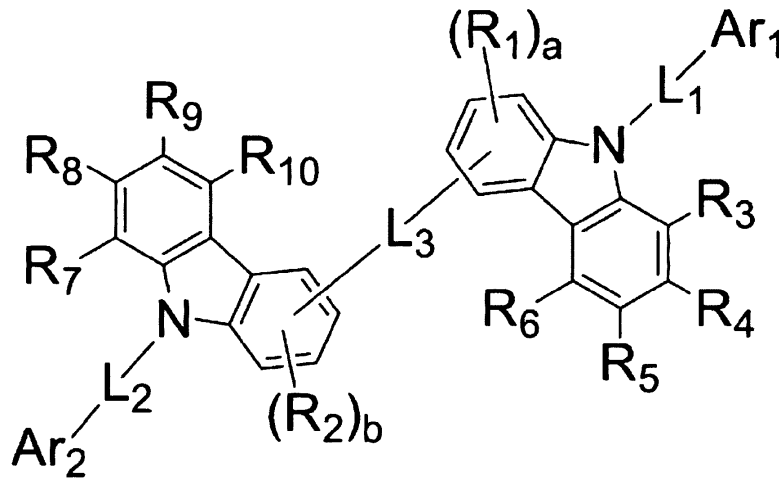
[式中、Ar₁はフェニル基であり、
Ar₂はナフチル基であり、
R₁～R₁₀は炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数5以上30以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、ハロゲン原子または水素原子であり、
a及びbは0以上3以下の整数であり、
L₁とL₂は単結合である。]

【請求項2】

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

【化2】

10



20

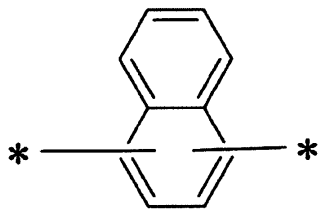
(2)

[式中、Ar₁は炭素数6以上30以下のアリール基であり、
Ar₂は炭素数6以上30以下の炭素原子骨格を有する縮合環であり、
前記Ar₁と前記Ar₂とは互いに異なる置換基であり、
R₁～R₁₀は炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数5以上30以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、ハロゲン原子または水素原子であり、
a及びbは0以上3以下の整数であり、
L₁とL₂は単結合であり、L₃は下記式(L3-2)である。]

30

【化3】

(L3-2)



40

【請求項3】

前記R₁～R₁₀の隣接した2以上の何れかは互いに結合して、R₁とR₆またはR₂とR₁₀を含む芳香環以外の飽和または不飽和の環を形成することを特徴とする請求項1又は2の何れかーに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項4】

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

【請求項5】

請求項1～3の何れかーに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層と陽

50

極との間に配置された積層膜の何れか一つに含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。特に、高効率、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子用の正孔輸送材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

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

【0004】

有機エレクトロルミネッセンス素子を表示装置に応用するにあたり、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化及び長寿命化が求められており、有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化及び長寿命化を実現するために、正孔輸送層の定常化、安定化、耐久化などが検討されている。

【0005】

正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、カルバゾール誘導体や芳香族アミン系化合物等の様々な化合物が知られているが、素子の長寿命化に有利な材料として、縮合環で置換したカルバゾール誘導体が提案されている（特許文献1～4）。しかしながら、芳香族アミン系化合物等は電子耐性が低いことから、これらの材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子も十分な発光寿命を有しているとは言い難く、現在では一層、高効率で低電圧駆動が可能であり、発光寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子が望まれている。特に、赤色発光領域および緑色発光領域に比べて、青色発光領域では、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率が低いため、発光効率の向上が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2009-194042号公報

【特許文献2】特開2010-195708号公報

【特許文献3】国際公開番号WO2012/091471号

【特許文献4】韓国公開特許第2010-0079458号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上述の問題を解決するものであって、高効率、長寿命の有機エレクトロルミネ

10

20

30

40

50

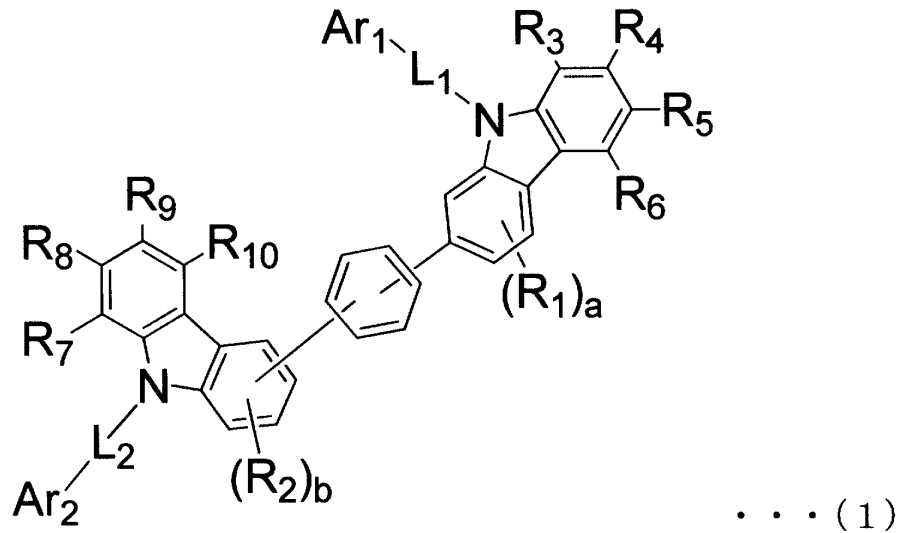
ッセンス素子材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

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

【化１】



式中、 Ar_1 は炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数5以上30以下のヘテロアリール基、または炭素数1以上15以下のアルキル基であり、 Ar_2 は炭素数6以上30以下の炭素原子骨格を有する縮合環、または炭素原子及び窒素原子を骨格に有する縮合環であり、前記 Ar_1 と前記 Ar_2 とは互いに異なる置換基であり、 $R_1 \sim R_{17}$ は炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数5以上30以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、ハロゲン原子または重水素原子であり、 a 及び b は0以上3以下の整数であり、 L_1 と L_2 は単結合または炭素数4以上の2価の連結基である。

30

【0009】

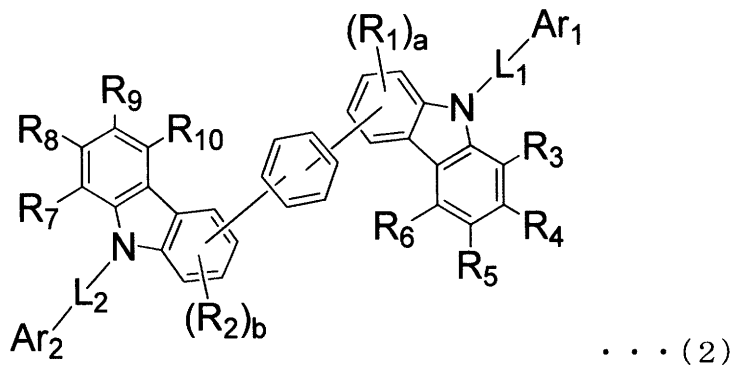
本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一方のカルバゾール部位に縮合環部位を導入することにより、正孔輸送性と電子耐性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子において高効率、長寿命の正孔輸送層を形成することができる。

【0010】

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

40

【化 2】



10

式中、 Ar_1 は炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数5以上30以下のヘテロアリール基、または炭素数1以上15以下のアルキル基であり、 Ar_2 は炭素数6以上30以下の炭素原子骨格を有する縮合環、または炭素原子及び窒素原子を骨格に有する縮合環であり、前記 Ar_1 と前記 Ar_2 とは互いに異なる置換基であり、 $R_1 \sim R_{17}$ は炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数5以上30以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、ハロゲン原子または重水素原子であり、 a 及び b は0以上3以下の整数であり、 L_1 と L_2 は単結合または炭素数4以上の2価の連結基である。

20

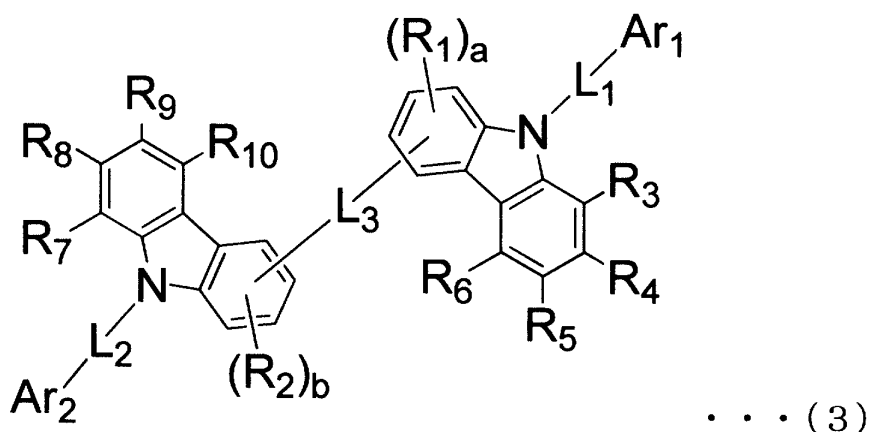
【0011】

本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一方のカルバゾール部位に縮合環部位を導入することにより、正孔輸送性と電子耐性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子において高効率、長寿命の正孔輸送層を形成することができる。

【0012】

また、本発明の一実施形態によると、下記一般式(3)で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が提供される。

【化 3】



30

40

式中、 Ar_1 は炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数5以上30以下のヘテロアリール基、または炭素数1以上15以下のアルキル基であり、 Ar_2 は炭素数6以上30以下の炭素原子骨格を有する縮合環、または炭素原子及び窒素原子を骨格に有する縮合環であり、前記 Ar_1 と前記 Ar_2 とは互いに異なる置換基であり、 $R_1 \sim R_{17}$ は炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数5以上30以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキ

50

ル基、ハロゲン原子または重水素原子であり、a及びbは0以上3以下の整数であり、 L_1 と L_2 は単結合または炭素数4以上の2価の連結基であり、 L_3 は炭素数4以上の2価の連結基である。

【0013】

本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一方のカルバゾール部位に縮合環部位を導入することにより、正孔輸送性と電子耐性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子において高効率、長寿命の正孔輸送層を形成することができる。

【0014】

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

10

【0015】

本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、一方のカルバゾール部位に縮合環部位を導入した有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いることで、正孔輸送性と電子耐性が向上し、高効率、長寿命を実現することができる。

【0016】

また、本発明の一実施形態によると、前記何れか一に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層と陽極との間に配置された積層膜の何れか一つに含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

【0017】

本発明の一実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、一方のカルバゾール部位に縮合環部位を導入した有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層と陽極との間に配置された積層膜の何れか一つに含むことにより、正孔輸送性と電子耐性が向上し、高効率、長寿命を実現することができる。

20

【発明の効果】

【0018】

本発明によると、高効率、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

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

30

【発明を実施するための形態】

【0020】

上述の問題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者は、カルバゾール部位に縮合環部位を導入した有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いることにより、電子耐性が低い芳香族アミン化合物では達成できなかった高効率、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を実現可能であることを見出し、本発明を完成させた。

【0021】

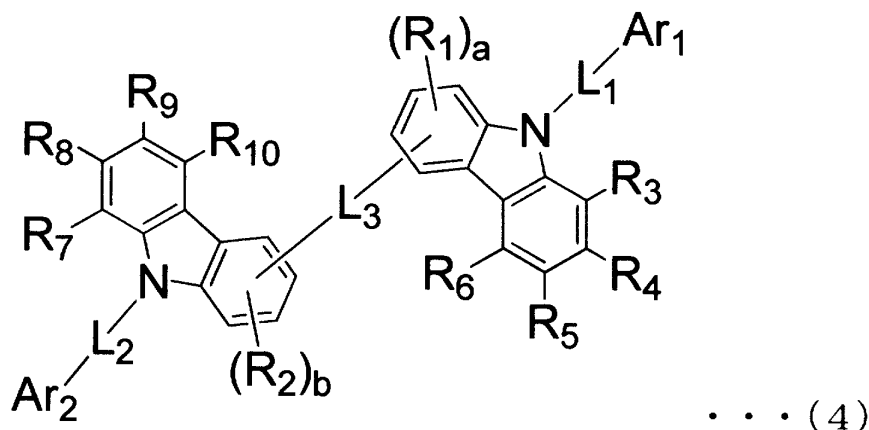
以下、図面を参照して本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。但し、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

40

【0022】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の一般式を下記式(4)で示される2つのカルバゾール部位を有し、一方のカルバゾール部位に縮合環部位を導入したカルバゾール誘導体である。

【化 4】



10

【0023】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、式（４）中、 Ar_1 は炭素数６以上３０以下のアリール基、炭素数５以上３０以下のヘテロアリール基、または炭素数１以上１５以下のアルキル基であり、 Ar_2 は炭素数６以上３０以下の炭素原子骨格を有する縮合環、または炭素原子及び窒素原子を骨格に有する縮合環であり、 Ar_1 と Ar_2 とは互いに異なる置換基である。

20

【0024】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、式（４）中、 $R_1 \sim R_{17}$ は炭素数６以上３０以下のアリール基、炭素数５以上３０以下のヘテロアリール基、炭素数１以上１５以下のアルキル基、ハロゲン原子または重水素原子であり、 a 及び b は０以上３以下の整数であり、 L_1 と L_2 は単結合または炭素数４以上の２価の連結基であり、 L_3 は炭素数４以上の２価の連結基である。

【0025】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一方のカルバゾール部位に縮合環部位を導入することにより、正孔輸送性と電子耐性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子において高効率、長寿命の正孔輸送層を形成することができる。

30

【0026】

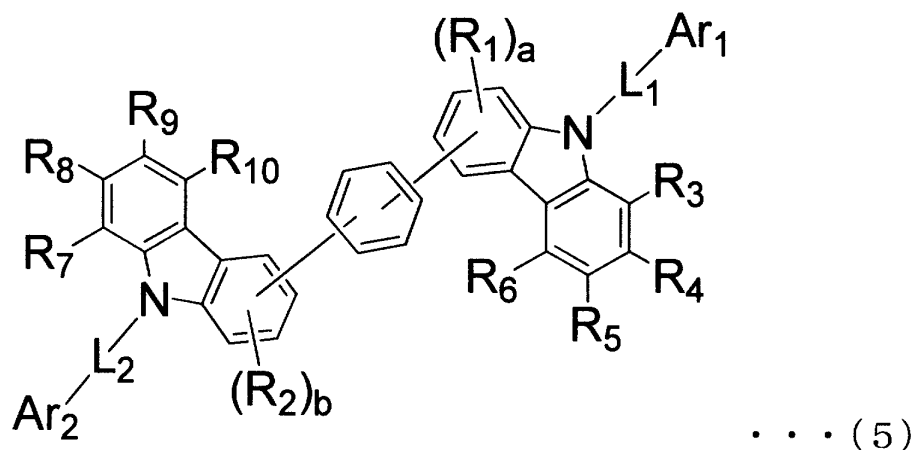
なお、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、式（４）中の $R_1 \sim R_{10}$ の隣接した２以上の何れかが互いに結合して、飽和または不飽和の環を形成してもよい。

【0027】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、より具体的には、下記一般式（５）で表されるフェニレン基を介して結合した２つのカルバゾール部位を有し、一方のカルバゾール部位に縮合環部位を導入したカルバゾール誘導体である。

40

【化 5】



10

【0028】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、式（5）中、Ar₁は炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数5以上30以下のヘテロアリール基、または炭素数1以上15以下のアルキル基であり、Ar₂は炭素数6以上30以下の炭素原子骨格を有する縮合環、または炭素原子及び窒素原子を骨格に有する縮合環であり、Ar₁とAr₂とは互いに異なる置換基である。

20

【0029】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、式（5）中、R₁～R₁₇は炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数5以上30以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、ハロゲン原子または重水素原子であり、a及びbは0以上3以下の整数であり、L₁とL₂は単結合または炭素数4以上の2価の連結基である。

【0030】

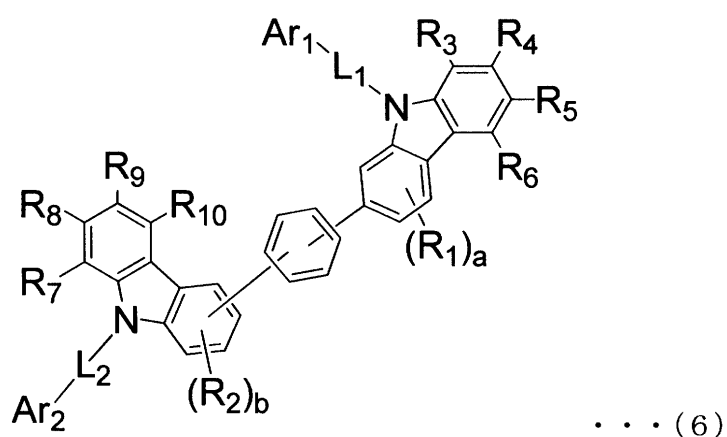
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、フェニレン基を介して結合した2つのカルバゾール部位を有し、一方のカルバゾール部位に縮合環部位を導入したカルバゾール誘導体であることにより、化合物全体のπ共役が適度に広がり、正孔輸送性の向上が期待できる。

30

【0031】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、より具体的には、下記一般式（6）で表されるフェニレン基を介して2つのカルバゾール部位が結合したカルバゾール誘導体であり、縮合環部位を導入した一方のカルバゾール部位は、2位の位置でフェニレン基に結合する。

【化 6】



10

【0032】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料において、式(6)中、 Ar_1 は炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数5以上30以下のヘテロアリール基、または炭素数5以上15以下のアルキル基であり、 Ar_2 は炭素数6以上30以下の炭素原子骨格を有する縮合環、または炭素原子及び窒素原子を骨格に有する縮合環であり、 Ar_1 と Ar_2 とは互いに異なる置換基である。

20

【0033】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、式(6)中、 $R_1 \sim R_{17}$ は炭素数6以上30以下のアリール基、炭素数5以上30以下のヘテロアリール基、炭素数1以上15以下のアルキル基、ハロゲン原子または重水素原子であり、 a 及び b は0以上3以下の整数であり、 L_1 と L_2 は単結合または炭素数4以上の2価の連結基である。

【0034】

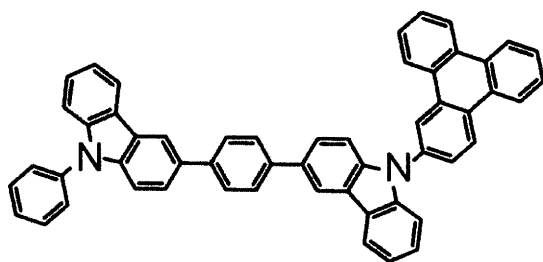
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、フェニレン基を介して2つのカルバゾール部位が結合したカルバゾール誘導体であり、縮合環部位を導入した一方のカルバゾール部位は、2位の位置でフェニレン基に結合することにより、HOMOのエネルギー準位が下がることで正孔注入性を調整することができる。

30

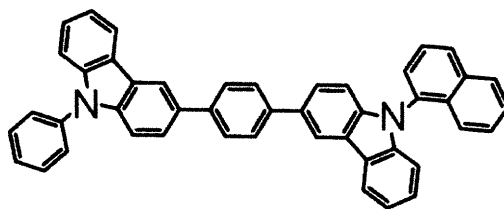
【0035】

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

【化 7】

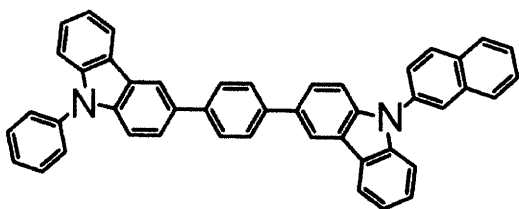


(7)

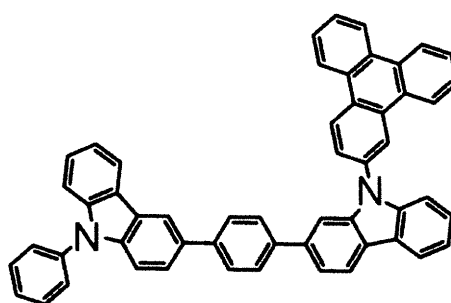


(8)

10

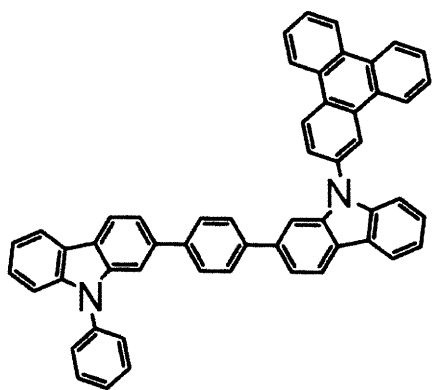


(9)

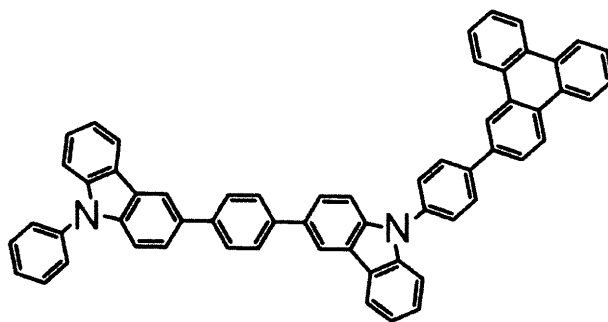


(10)

20



(11)



(12)

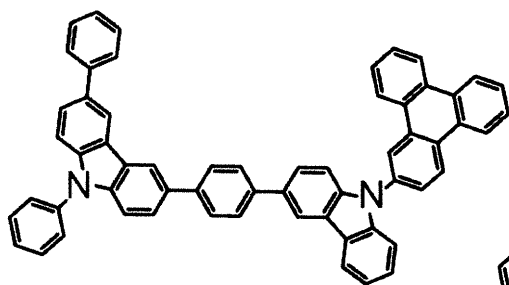
30

40

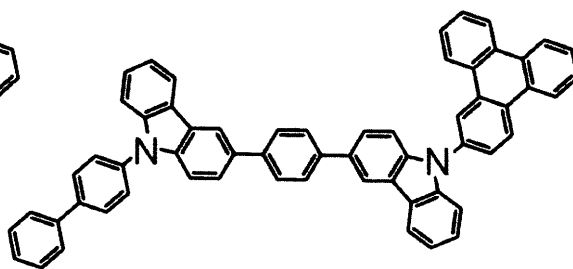
【0036】

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

【化 8】

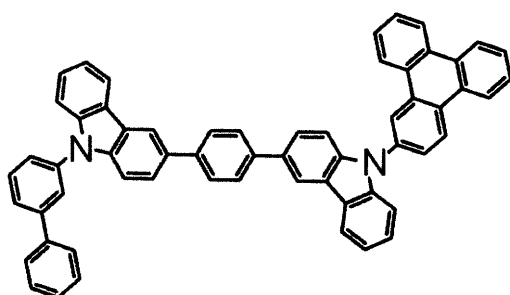


(13)

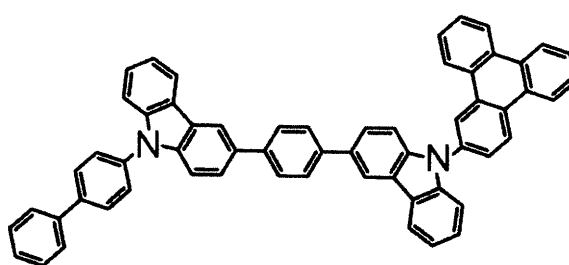


(14)

10

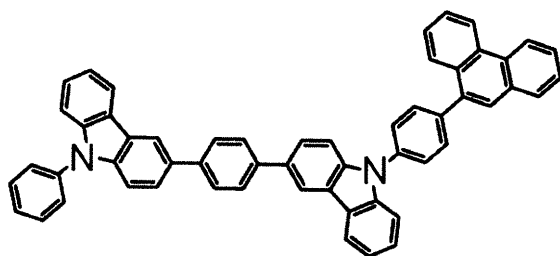


(15)

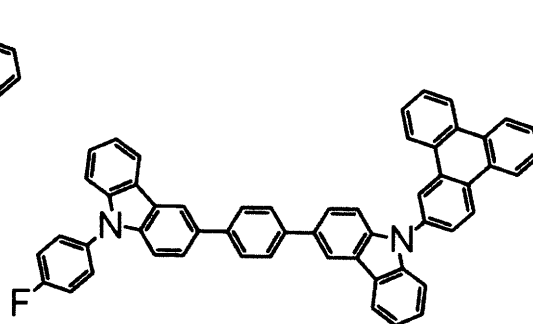


(16)

20



(17)



(18)

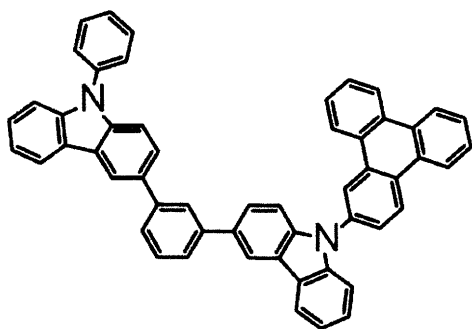
30

40

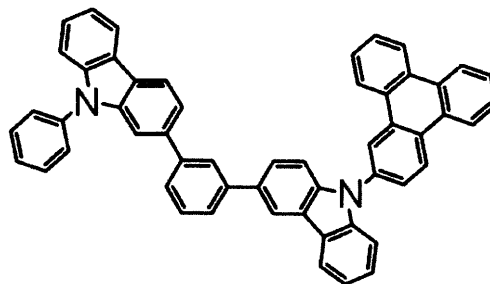
【 0 0 3 7 】

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

【化 9】

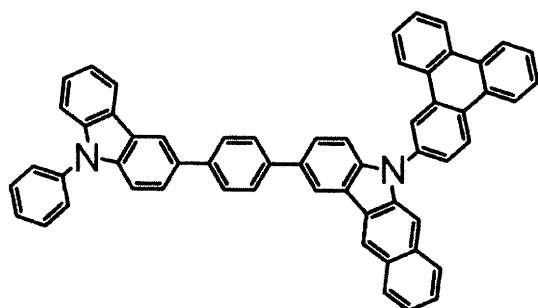


(19)

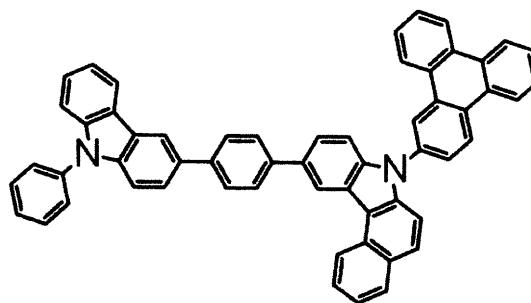


(20)

10

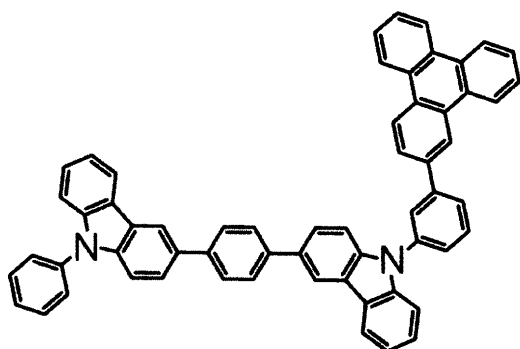


(21)

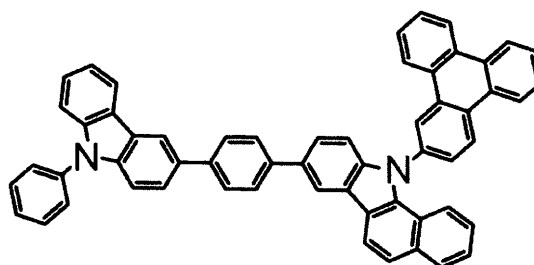


(22)

20



(23)



(24)

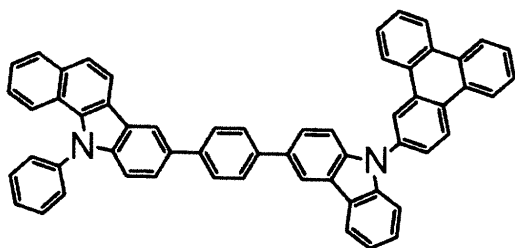
30

40

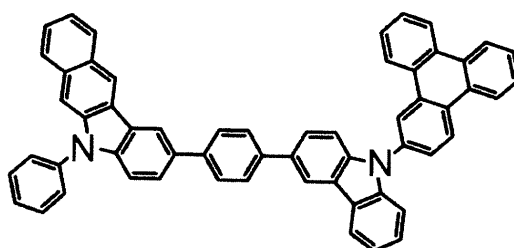
【0038】

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

【化 10】

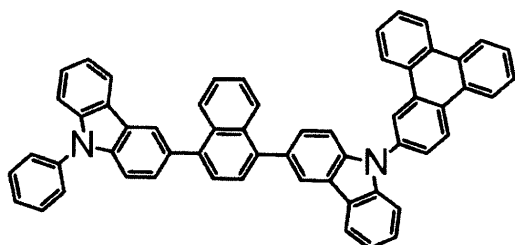


(25)

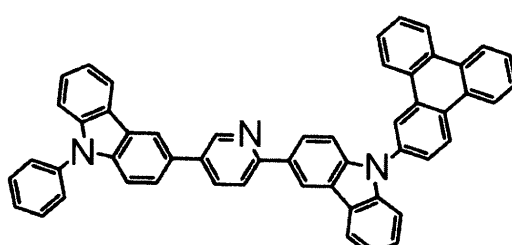


(26)

10



(27)



(28)

20

【0039】

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

30

【0040】

(有機エレクトロルミネッセンス素子)

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

40

【0041】

例えば、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を正孔輸送層108に用いる場合について説明する。基板102は、例えば、透明ガラス基板や、シリコン等から成る半導体基板樹脂等のフレキシブルな基板であってもよい。陽極104は、基板102上に配置され、酸化インジウムスズ(ITO)やインジウム亜鉛酸化物(IZO)等を用いて形

50

成することができる。正孔注入層 106 は、陽極 104 上に配置され、例えば、4,4',4"-Tris (N-1-naphthyl-N-phenylamino) triphenylamine (1-TNATA)、4,4 -Bis(N,N -di(3-tolyl)amino)-3,3-dimethylbiphenyl (HMTDP) 等を含む。正孔輸送層 108 は、正孔注入層 106 上に配置され、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて形成される。発光層 110 は、正孔輸送層 108 上に配置され、例えば、9,10-Di(2-naphthyl)anthracene (ADN) を含むホスト材料にTetra-t-butylperylene (TBP) をドープして形成することができる。電子輸送層 112 は、発光層 110 上に配置され、例えば、Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium (Alq3) を含む材料により形成される。電子注入層 114 は、電子輸送層 112 上に配置され、例えば、フッ化リチウム (LiF) を含む材料により形成される。陰極 116 は、電子注入層 114 上に配置され、Al等の金属や酸化インジウムスズ (ITO) やインジウム亜鉛酸化物 (IZO) 等の透明材料により形成される。上記薄膜は、真空蒸着、スパッタ、各種塗布など材料に応じた適切な成膜方法を選択することにより、形成することができる。

10

【0042】

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

【0043】

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

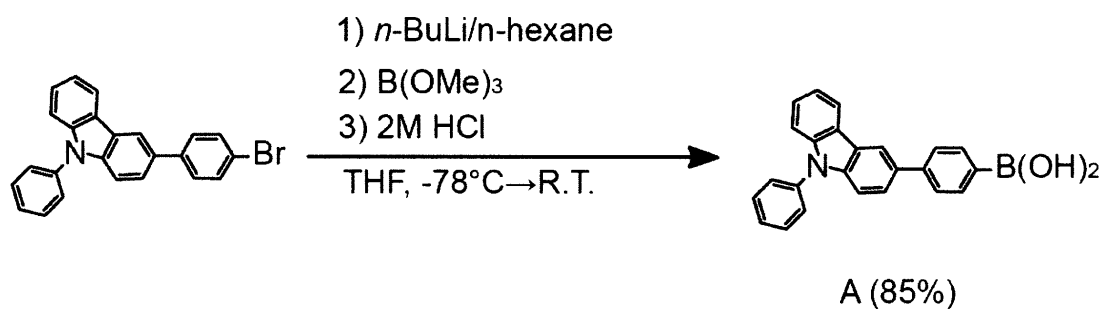
20

【実施例】**【0044】****(製造方法)**

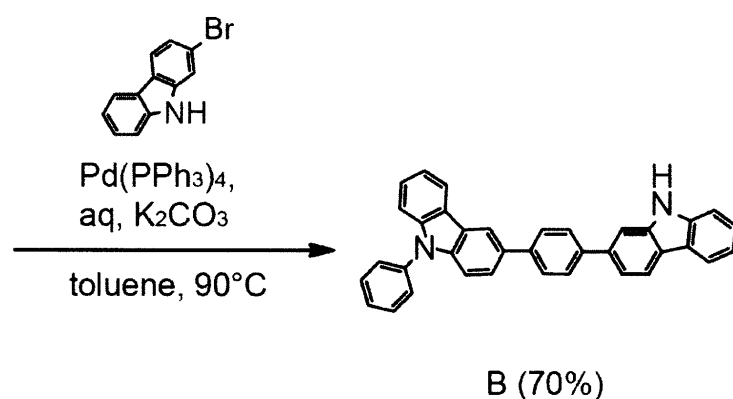
上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、例えば、以下のよう

に合成することができる。

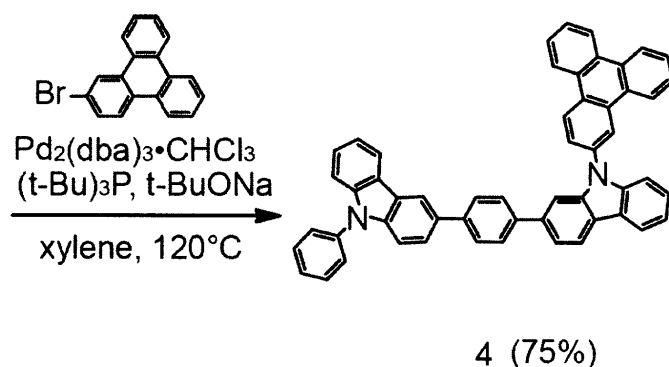
【化 1 1】



10



20



30

【0045】

(化合物 A の合成)

40

アルゴン雰囲気下で、1 L の四つ口フラスコに 3-(4-ブロモフェニル)-9-フェニル-9H-カルバゾール 20.0 g を入れ、350 mL の THF 溶媒中で、-78℃で 5 分攪拌した。そこへ、1.64 M の n-ブチルリチウム (n-ヘキサン溶液) 36.7 mL 加え -78℃で 1 時間攪拌した。次にトリメトキシボラン 11.2 mL 加え室温で 2 時間攪拌した。その後、2 M 塩酸水溶液 200 mL 加え室温で 3 時間攪拌した。有機層を分取して溶媒留去した。その後、酢酸エチル/ヘキサン溶媒系で再沈殿を行い、白色固体の化合物 A を 15.69 g (収率 85%) 得た。

【0046】

(化合物 B の合成)

アルゴン雰囲気下で、1 L の四つ口フラスコに、化合物 A 14.0 g と 3-ブロモカル

50

バザール 10.4 g、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（Pd（PPh₃）₄） 3.12 g、炭酸カリウム（K₂CO₃） 10.7 g、水80 mL、エタノール30 mLを加え、400 mLのトルエン溶媒中で、90℃で4時間攪拌した。空冷後、有機層を分取して溶媒留去した。その後、トルエンで再結晶を行い、白色固体の化合物Bを13.1 g（収率70%）得た。

【0047】

（化合物10の合成）

アルゴン雰囲気下、500 mLの三つ口フラスコに、化合物B 9.70 gと2-ブロモトリフェニレン 6.76 g、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）（Pd₂（dba）₃） 1.45 g、トリ-tert-ブチルホスフィン（（t-Bu）₃P） 510 mg、ナトリウムtert-ブトキシド 5.77 gを加えて、50 mLキシレン溶媒中で、120℃で12時間加熱攪拌した。空冷後、水を加えて有機層を分取し溶媒留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタンとヘキサンの混合溶媒を使用）で精製後、トルエン／ヘキサン混合溶媒で再結晶を行い、白色固体の化合物10を10.7 g（収率75%）得た。

【0048】

（化合物の同定方法）

化合物の同定は、¹H-NMR測定及びFAB-MS測定により行った。

【0049】

（化合物Aの同定）

¹H-NMR測定で測定された化合物Aのケミカルシフト値は、8.47（d，1H），8.40（d，2H），8.23（d，1H），7.89（d，1H），7.75-7.79（m，1H），7.59-7.64（m，4H），7.42-7.52（m，4H），7.25-7.36（m，1H），1.58（s，2H）であった。

【0050】

（化合物Bの同定）

FAB-MS測定により測定された化合物Bの分子量は、484であった。

【0051】

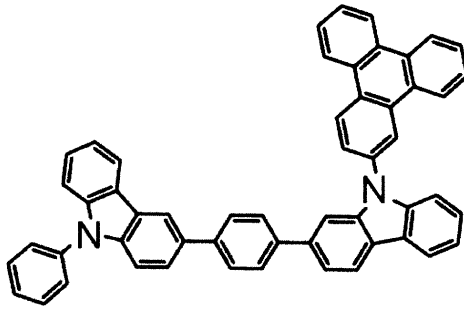
（化合物10の同定）

¹H-NMR測定で測定された化合物10のケミカルシフト値は、8.84-8.86（m，2H），8.70-8.73（m，3H），8.57（d，1H），8.44（q，2H），8.24-8.30（m，2H），7.82-7.88（m，5H），7.53-7.76（m，12H），7.30-7.49（m，7H）であった。また、FAB-MS測定により測定された化合物10の分子量は、710であった。

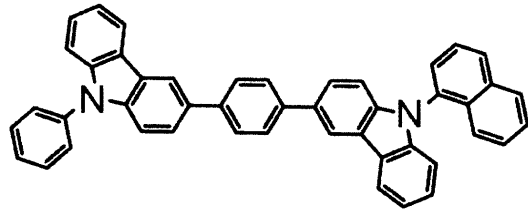
【0052】

上述したような製造方法を用いて、実施例1～3の化合物を得た。また、比較例として、比較例1及び比較例2を準備した。

【化 1 2】

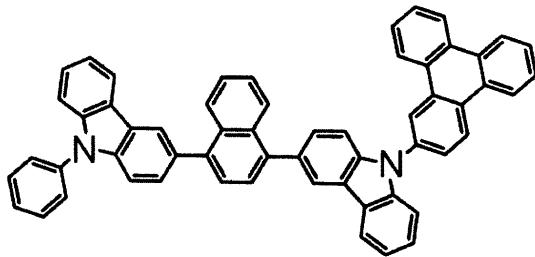


実施例 1



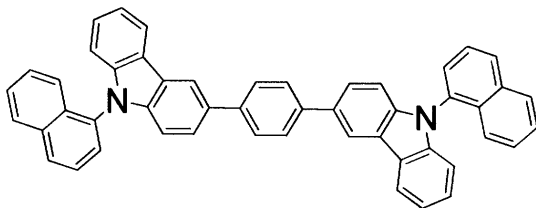
実施例 2

10

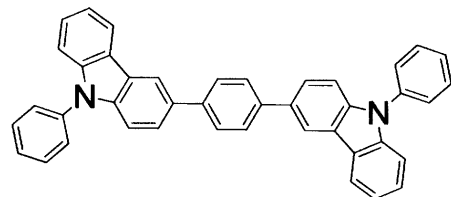


実施例 3

20



比較例 1



比較例 2

30

【0053】

実施例 1～3 及び比較例 1、2 を正孔輸送材料として用いて、上述した有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した。本実施例においては、基板 102 には透明ガラス基板を用い、150 nm の膜厚の ITO で陽極 104 を形成し、60 nm の膜厚の TNATA で正孔注入層 106 を形成し、30 nm の膜厚の正孔輸送層 108 を形成し、ADN に TBP を 3 % ドープした 25 nm の膜厚の発光層 110 を形成し、25 nm の膜厚の Alq3 で電子輸送層 112 を形成し、1 nm の膜厚の LiF で電子注入層 114 を形成し、100 nm の膜厚の Al で陰極 116 を形成した。

40

【0054】

作成した有機エレクトロルミネッセンス素子について、電圧、電流効率及び半減寿命を評価した。なお、電流効率は 10 mA/cm² における値を示し、半減寿命は初期輝度 1,000 cd/m² からの輝度半減時間を示す。評価結果を表 1 に示す。

【表 1】

	電圧 (V)	電流効率 (cd/A)	半減寿命 (時間)
実施例 1	4.6	11.9	4,100
実施例 2	4.5	11.9	3,400
実施例 3	4.9	8.9	2,800
比較例 1	7.7	5.8	1,500
比較例 2	7.8	5.9	1,200

10

【0055】

表 1 から明らかなように、実施例 1～3 の化合物は、比較例 1 及び 2 の化合物に比して、低電圧で有機エレクトロルミネッセンス素子を駆動させた。また、電流効率においては、比較例 1 は比較例 2 に比べ高い半減寿命を示した。これは、縮合環部位を導入することにより電子耐性が向上したためと推察される。また、実施例 1～3 の化合物は、比較例 1 及び比較例 2 に比して有意に高い電流効率と長い寿命を示した。これは、実施例 1～3 の化合物において一方のカルバゾール部位にのみ縮合環部位を導入したことによって、分子全体で非対称構造となり、分子配向性やアモルファス膜質に影響を与えたためと推察される。

20

【0056】

特に、実施例 1 の化合物においては、一方のカルバゾール部位にトリフェニレン部位を導入することにより、正孔輸送性と電子耐性が飛躍的に向上することが示された。また、実施例 2 の化合物においては、一方のカルバゾール部位にナフチル基を導入することにより、実施例 1 に比して半減寿命は短いものの、正孔輸送性と電子耐性が格段に向上することが示された。一方、実施例 3 の化合物においては、一方のカルバゾール部位にトリフェニレン部位を導入したが、2 つのカルバゾール部位がナフチレン基を介して結合することにより、フェニレンに比べ電子耐性が向上したが、2 つのナフチレン基の両極性により正孔輸送性が低下したと推察される。

30

【0057】

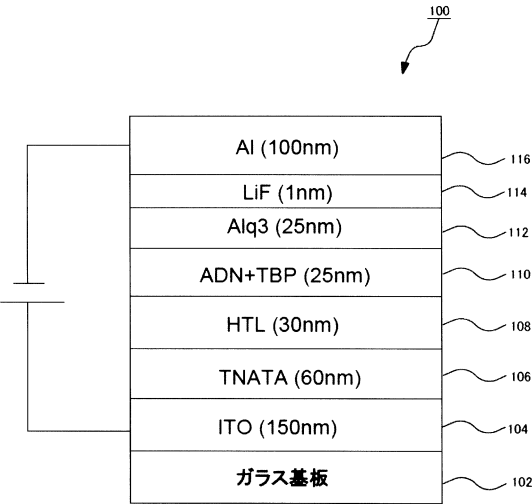
本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、一方のカルバゾール部位に縮合環部位を導入することにより、正孔輸送性と電子耐性が向上し、有機エレクトロルミネッセンス素子において電子耐性が低い芳香族アミン化合物では達成できなかった高効率、長寿命の正孔輸送層を形成することができる。

【符号の説明】

【0058】

100 有機 EL 素子、102 基板、104 陽極、106 正孔注入層、108 正孔輸送層、110 発光層、112 電子輸送層、114 電子注入層、116 陰極

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2011/125680 (WO, A1)
特開2009-194042 (JP, A)
特開2010-013444 (JP, A)
特表2013-510141 (JP, A)
韓国公開特許第10-2012-0112277 (KR, A)
国際公開第2012/029253 (WO, A1)
国際公開第2013/146942 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50
CAplus/REGISTRY (STN)

專利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP6381874B2	公开(公告)日	2018-08-29
申请号	JP2013149661	申请日	2013-07-18
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社		
[标]发明人	糸井裕亮		
发明人	糸井 裕亮		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D209/86		
CPC分类号	H01L51/0054 C07D209/86 C09K11/06 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L2251/308		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.645 C09K11/06.690 C07D209/86 H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC22 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD78 4C204/BB05 4C204/BB09 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/EB02 4C204/FB07 4C204/FB08 4C204/GB07		
审查员(译)	中村浩之		
其他公开文献	JP2015023136A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)	(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 特 許 公 報 (B2)	(11) 特許番号 特許第6381874号 (P6381874)
用于电致发光器件的材料和包括该材料的电致发光器件，该材料由下式1表示：	(45) 発行日 平成30年8月29日 (2018. 8. 29)	(24) 登録日 平成30年8月10日 (2018. 8. 10)	
	(51) Int. Cl. H01L 51/50 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01) C07D 209/86 (2006.01)	FI H05B 33/14 B C09K 11/06 645 C09K 11/06 690 C07D 209/86 H05B 33/22 D	請求項の数 5 (全 20 頁)
	(21) 出願番号 特願2013-149661 (P2013-149661) (22) 出願日 平成25年7月18日 (2013. 7. 18) (65) 公開番号 特開2015-23136 (P2015-23136A) (43) 公開日 平成27年2月2日 (2015. 2. 2) 審査請求日 平成28年7月14日 (2016. 7. 14) 前置審査	(73) 特許権者 512187343 三星ディスプレイ株式会社 Samsung Display Co., Ltd. 大韓民国京畿道龍仁市器興区三星路1 110000408 (74) 代理人 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ (72) 発明者 糸井 裕亮 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン日本研究所内 審査官 中村 博之	最終頁に続く
	(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子		