

(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2016-143876

(P2016-143876A)

(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)
H O 1 L 51/50	(2006.01)	H O 5 B 33/22	D	3 K 1 0 7
C O 8 G 61/12	(2006.01)	H O 5 B 33/14	B	4 J 0 3 2
C O 8 G 73/02	(2006.01)	C O 8 G 61/12		4 J 0 4 3
		C O 8 G 73/02		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2015-21557 (P2015-21557)	(71) 出願人	390019839
(22) 出願日	平成27年2月5日 (2015.2.5)		三星電子株式会社
			S a m s u n g E l e c t r o n i c s
			C o . , L t d .
			大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129
			129, S a m s u n g - r o , Y e o n
			g t o n g - g u , S u w o n - s i , G
			y e o n g g i - d o , R e p u b l i c
			o f K o r e a
		(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X（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 X 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 X は、それぞれ独立して、アリールアミン、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、トリアジン、およびアズ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 の電子親和力を IPX 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 の最大値 (IPX_{max}) および IPX の最小値 (IPX_{min}) の関係が下記数式 1 を満たす。

【数 1】

[数式 1]

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

【請求項 2】

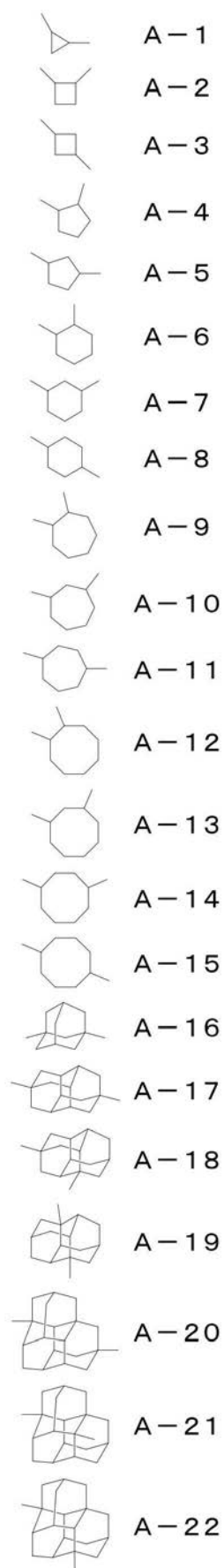
前記ユニット A は、それぞれ独立して、下記 A - 1 ～ A - 22 で表される基のうちいずれかの基であり、

前記ユニット X は、それぞれ独立して、下記 X - 1 ～ X - 45 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；

10

20

【化 1】



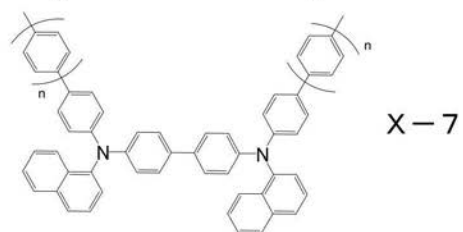
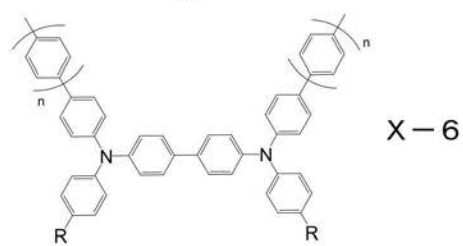
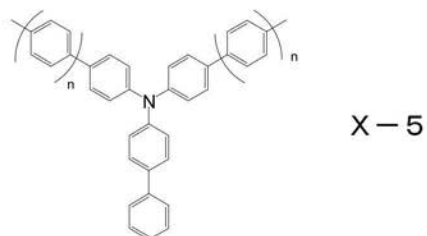
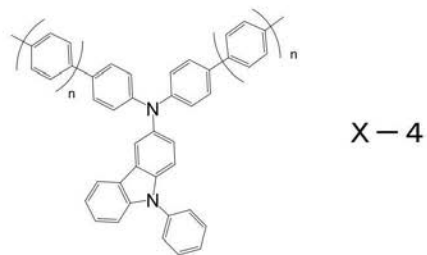
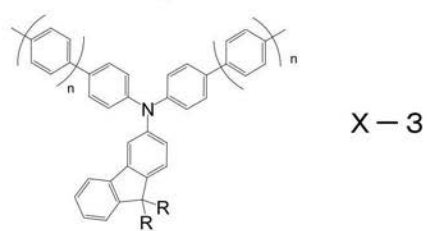
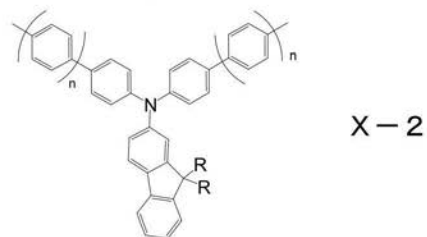
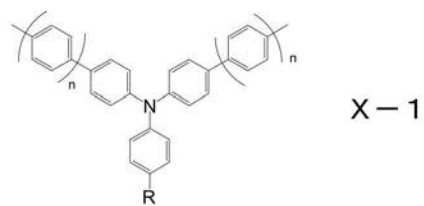
10

20

30

40

【化 2】



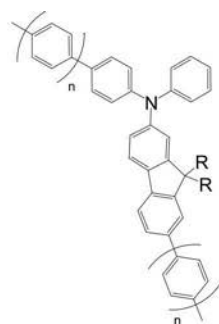
10

20

30

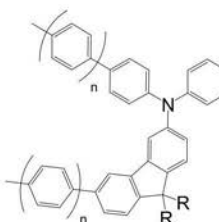
40

【化 3】

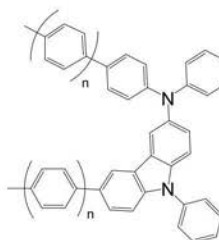


X-8

10

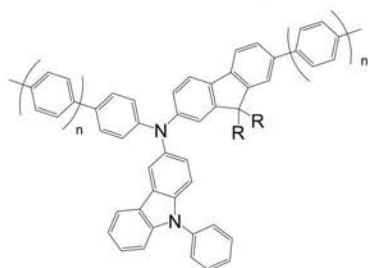


X-9



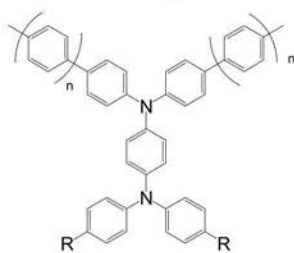
X-10

20

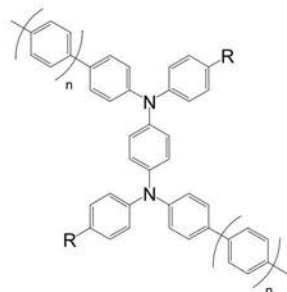


X-11

30



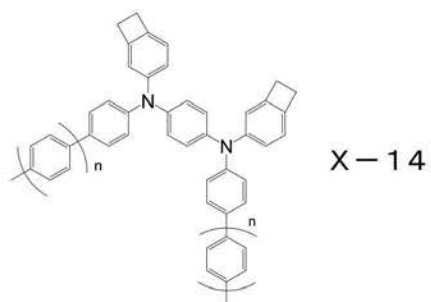
X-12



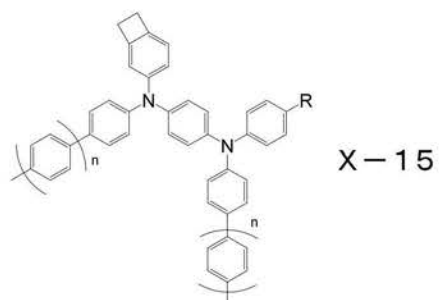
X-13

40

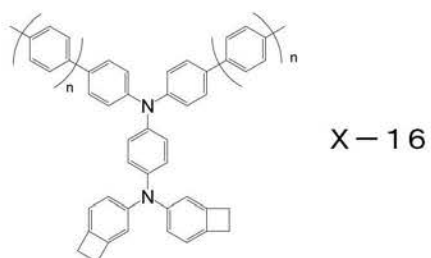
【化 4】



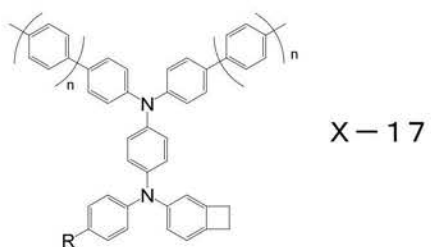
10



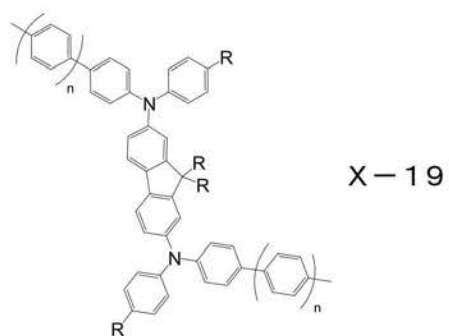
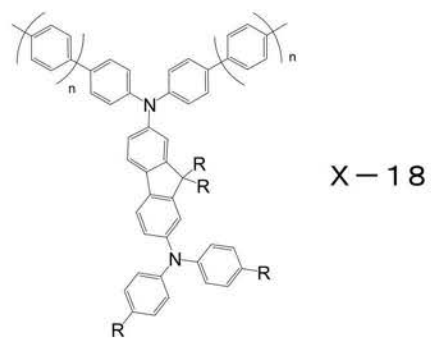
20



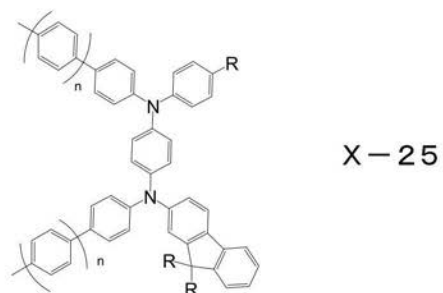
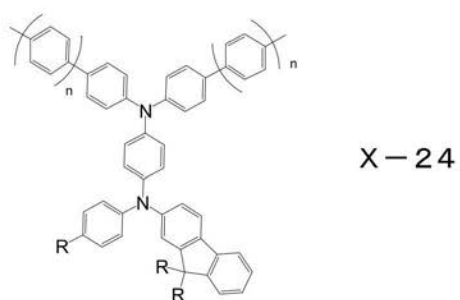
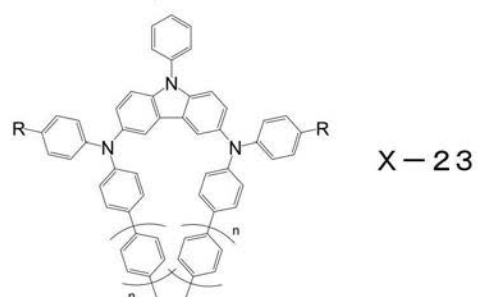
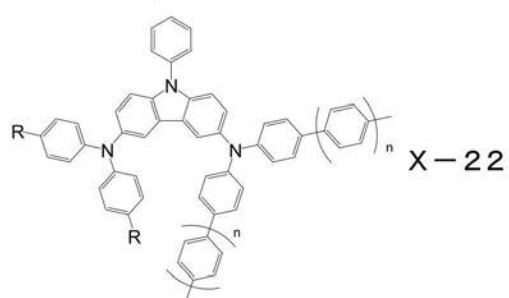
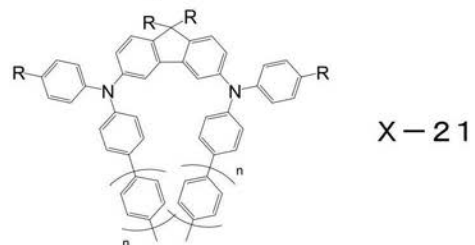
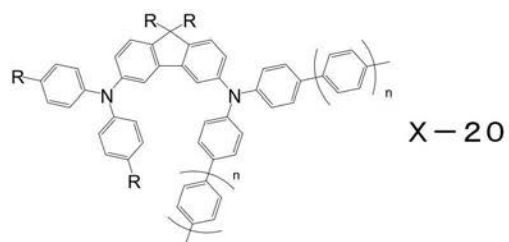
30



40



【化 5】



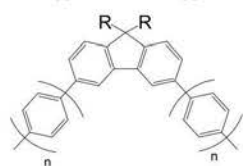
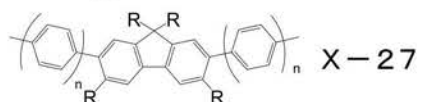
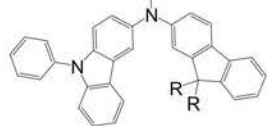
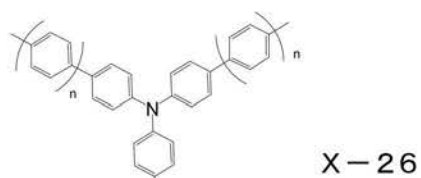
10

20

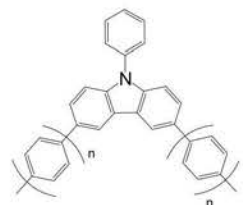
30

40

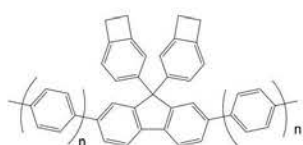
【化 6】



X-29



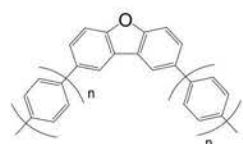
X-30



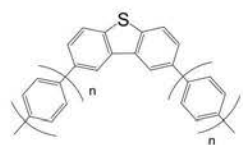
X-31



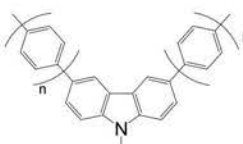
X-32



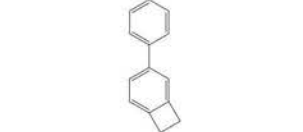
X-33



X-34



X-35



X-36

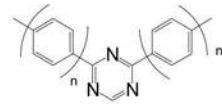
10

20

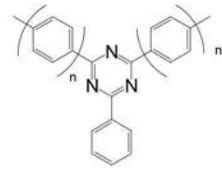
30

40

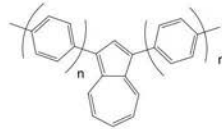
【化 7】



X-36

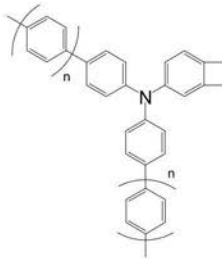


X-37

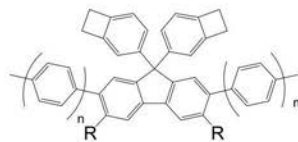


X-38

10

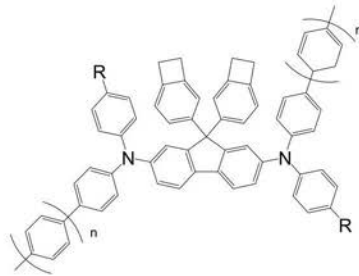


X-39



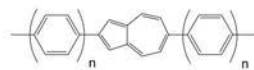
X-40

20

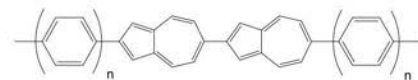


X-41

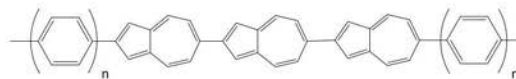
30



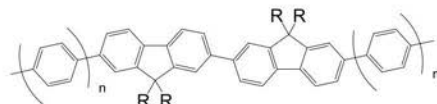
X-42



X-43



X-44



X-45

40

X - 1 ~ X - 45 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】

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 の少なくとも 1 つは、下記 X - 11、X - 13、X' - 21、または X' - 27 で表される基である、請求項 2 に記載の有機電界発光素子用材料。

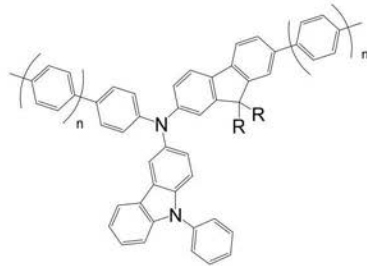
【化 8】



A-16

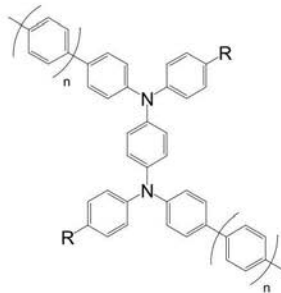


A-17



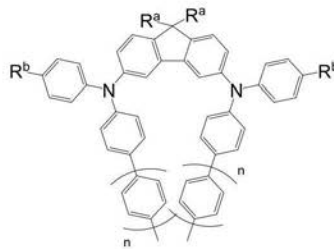
X-11

10

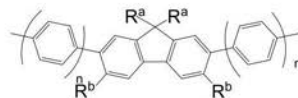


X-13

20



X'-21



X'-27

30

上記式中、 R 、 R^a 、および R^b 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 4】

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 ~ 3 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。

40

【請求項 5】

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 4 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

50

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 1～3 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 2010/067746 号

【特許文献 2】特許第 5402942 号明細書

【特許文献 3】米国特許出願公開第 2012/0037889 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

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。

【0007】

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】

【0008】

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。

【0009】

すなわち、本発明の有機電界発光素子用材料は、ユニット X 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；

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 X は、それぞれ独立して、アリールアミン、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、トリアジン、およびアズレンからなる群から選択される少なくとも 1 種の部分構造を有する 2 価の基を表す；

で表される基であり、

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

【0010】

【数 1】

[数式 1]

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

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

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 】

【 0 0 1 2 】

【 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 】

【 0 0 1 3 】

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。

10

【 0 0 1 4 】

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（ $20 \sim 25$ ）/ 相対湿度 $40 \sim 50\%$ の条件で測定する。

【 0 0 1 5 】

< 有機電界発光素子用材料 >

[第一形態]

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 X 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。

【 0 0 1 6 】

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のユニット X 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。

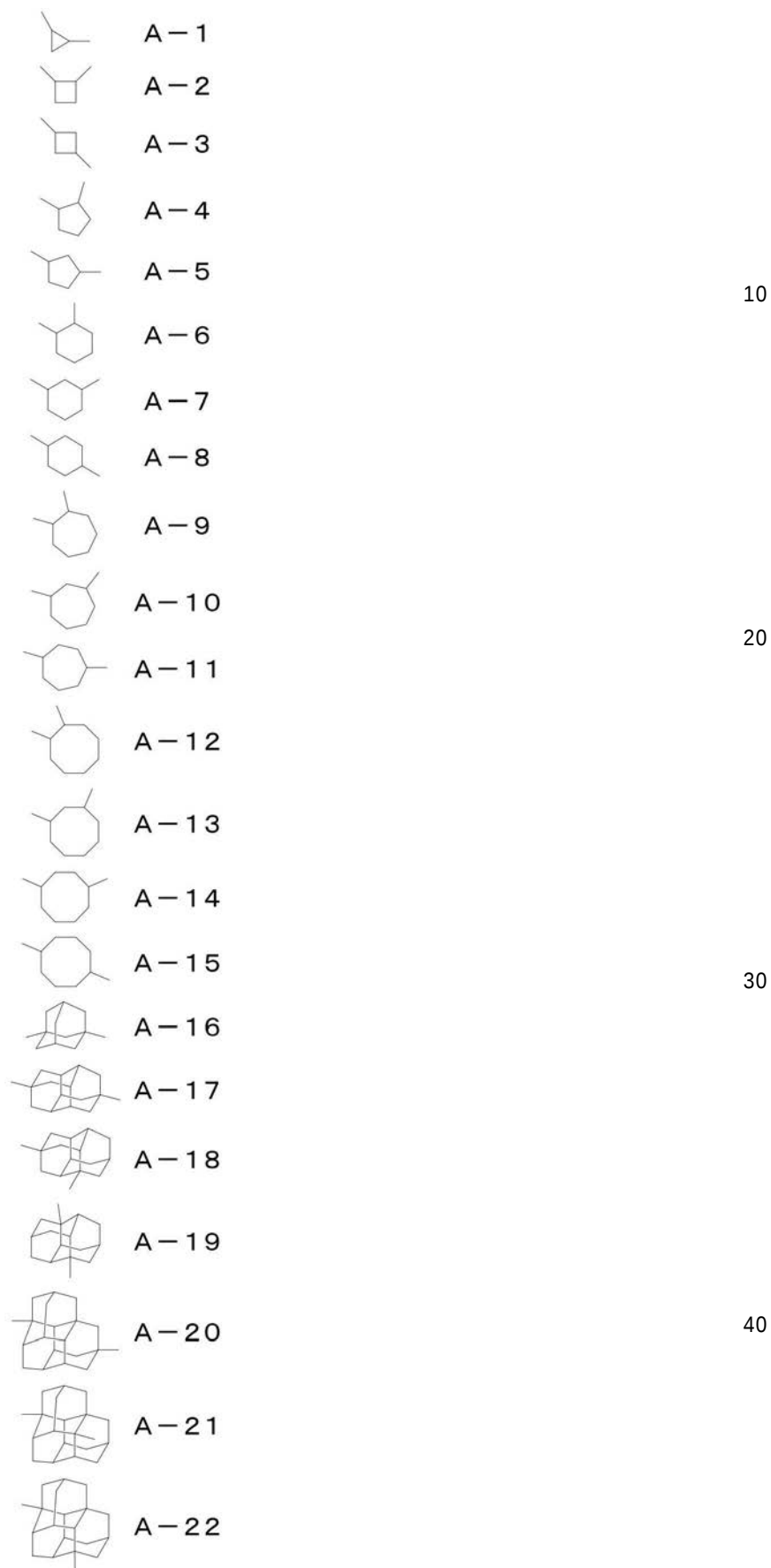
20

【 0 0 1 7 】

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

【 0 0 1 8 】

【化 1】



【0019】

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。

【0020】

ユニットAは、電荷輸送性ユニット（ユニットX）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X）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X）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さらに好ましくは1つである。ユニットAの数が1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

【0021】

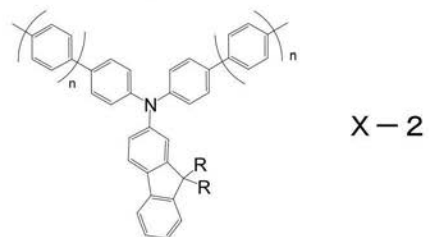
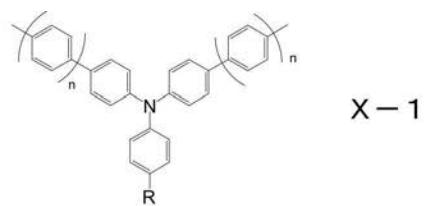
本形態の有機電界発光素子用材料において、ユニットXは、電荷輸送性を付与する機能を有する。

【0022】

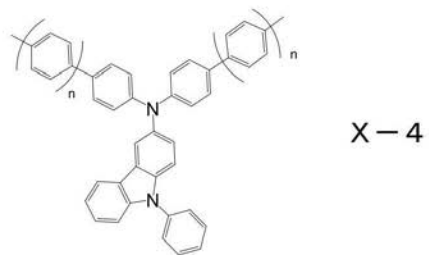
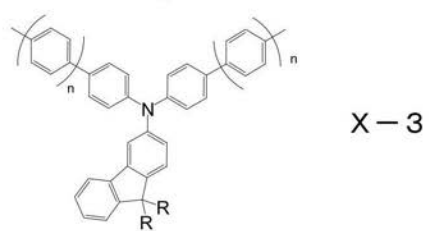
ユニットXは、それぞれ独立して、アリールアミン、カルバゾール、フルオレン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフエン、トリアジン、およびアズレンからなる群から選択される少なくとも1種の部分構造を有する2価の基を表す。ユニットXの具体例（X-1～X-45）を以下に示す。

【0023】

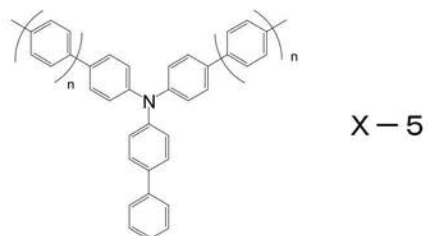
【化 2】



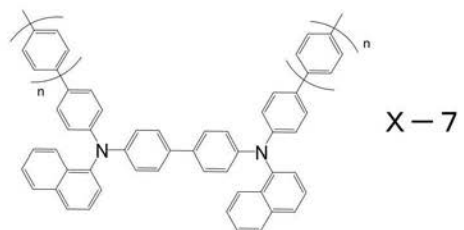
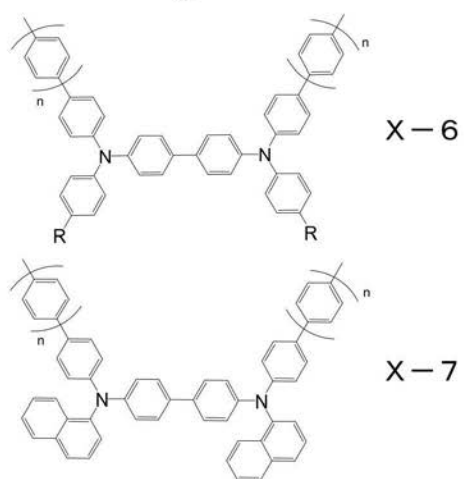
10



20



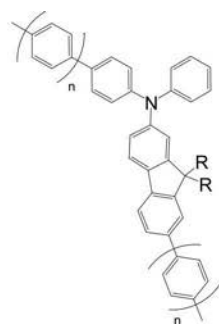
30



40

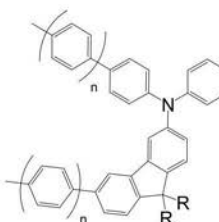
【 0 0 2 4 】

【化 3】

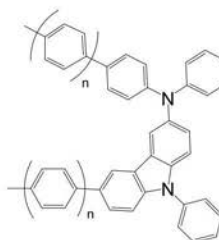


X-8

10

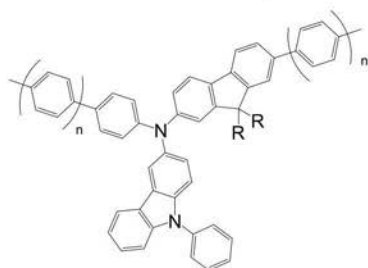


X-9



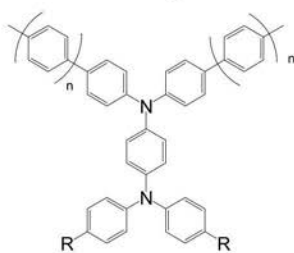
X-10

20

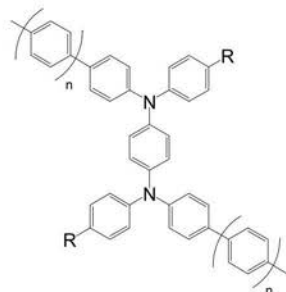


X-11

30



X-12

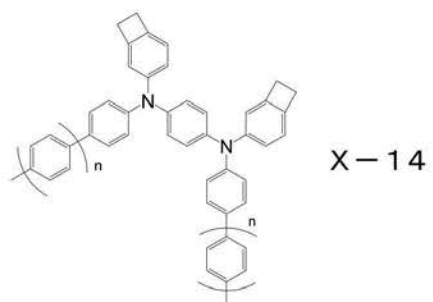


X-13

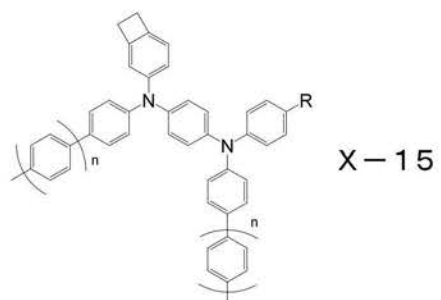
40

【 0 0 2 5 】

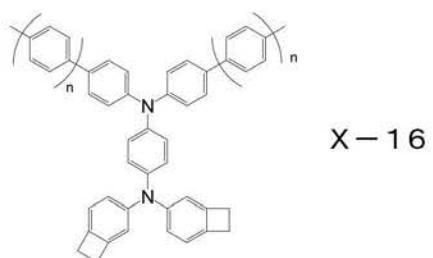
【化 4】



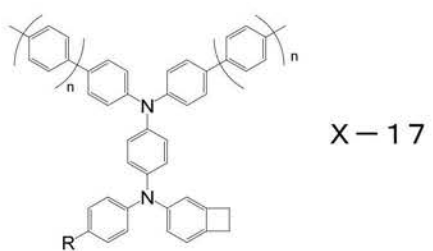
10



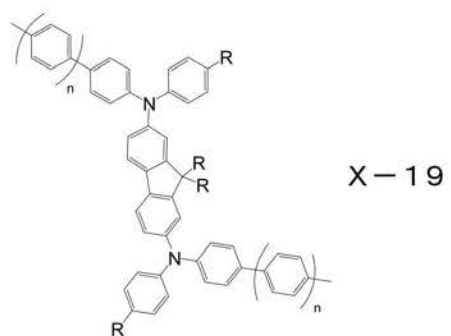
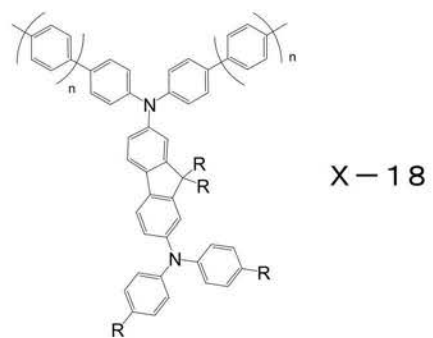
20



30



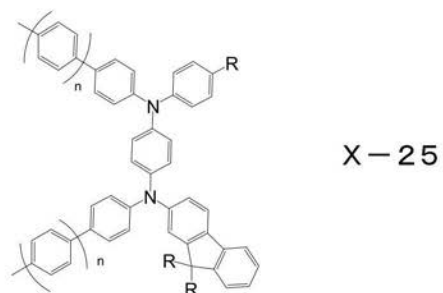
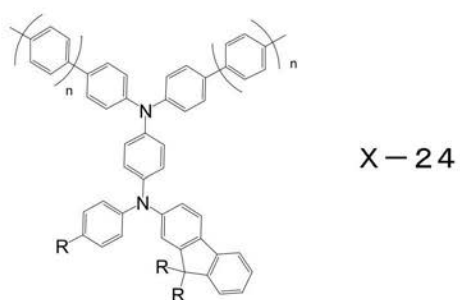
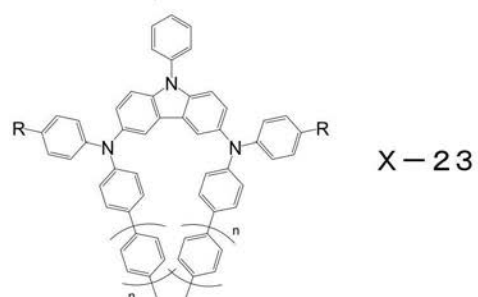
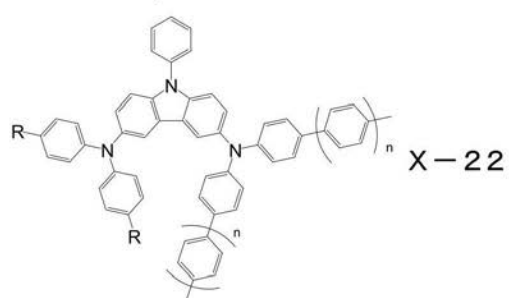
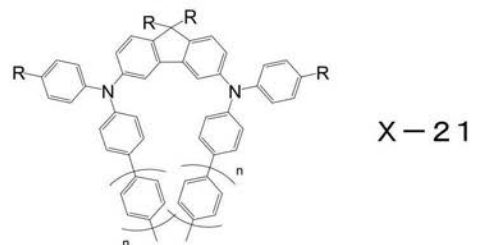
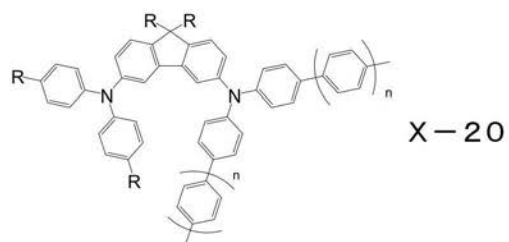
40



【 0 0 2 6 】

50

【化 5】



10

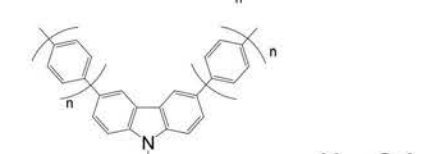
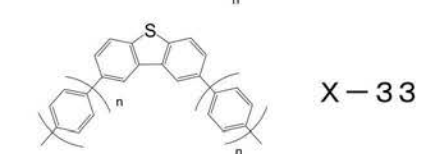
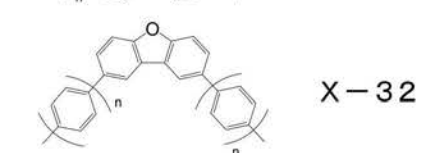
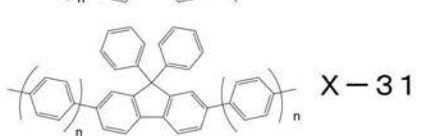
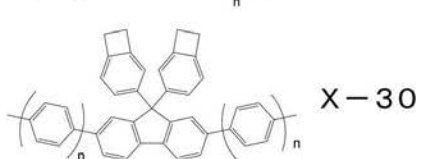
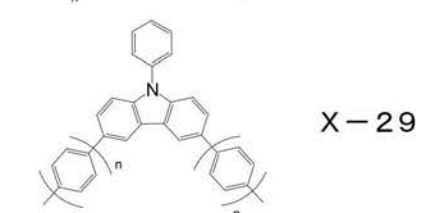
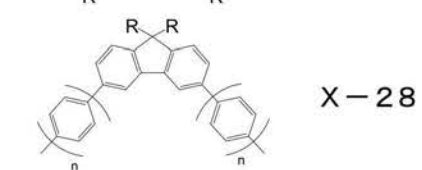
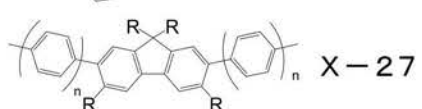
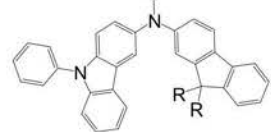
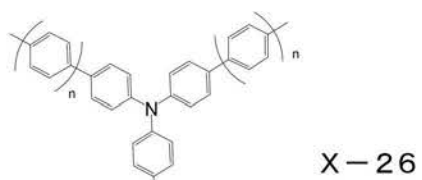
20

30

40

【 0 0 2 7 】

【化 6】



10

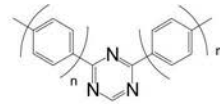
20

30

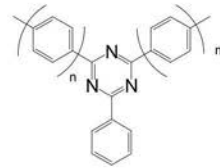
40

【 0 0 2 8 】

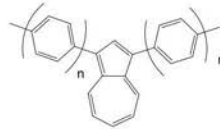
【化 7】



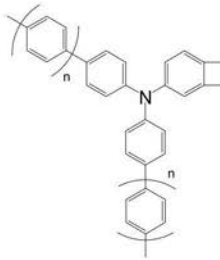
X-36



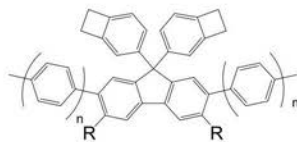
X-37



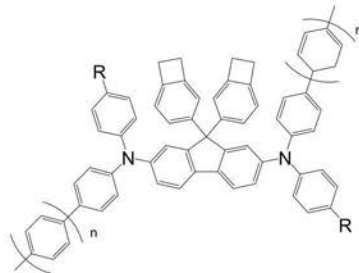
X-38



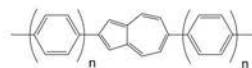
X-39



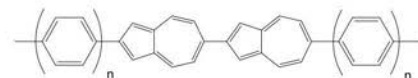
X-40



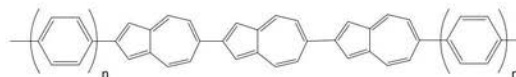
X-41



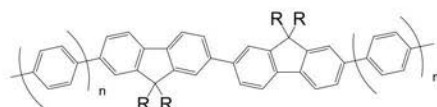
X-42



X-43



X-44



X-45

【0029】

X - 1 ~ X - 45 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。

【0030】

10

20

30

40

50

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X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のイオン化ポテンシャルを IPX ときに、有機電界発光素子用材料全体における IPX の最大値(IPX_{max})および IPX の最小値(IPX_{min})の関係が下記数式1を満たす。

【0031】

【数2】

[数式1]

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

【0032】

10

本形態の有機電界発光素子用材料は、上記関係を有するユニットXを主鎖上に配置することにより、十分な電荷輸送性（特に正孔輸送性）を有する有機電界発光素子用材料とすることができる。

【0033】

本明細書において、それぞれの、ユニットXのイオン化ポテンシャル(IPX)の値は、実施例に記載の方法で算出する理論計算値を採用するものとする。

【0034】

本形態において、好ましいユニットの組み合わせは、以下の通りである。

【0035】

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、

20

ユニットXの少なくとも1つは、下記X-11、X-13、X'-21、またはX'-27で表される基である。

【0036】

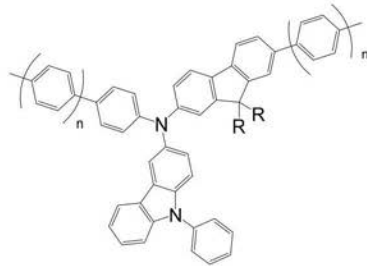
【化 8】



A-16

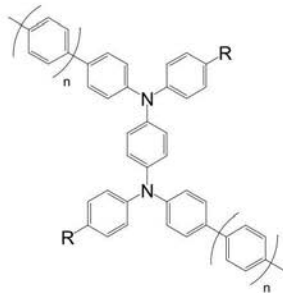


A-17



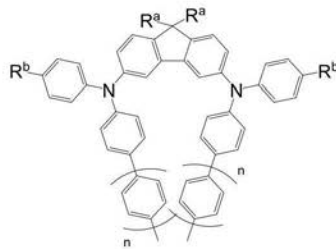
X-11

10

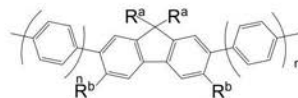


X-13

20



X'-21



X'-27

30

【0037】

上記式中、R、R^a、およびR^b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。

【0038】

この際、X-11中、Rはオクチル基を表し、nは0を表し、

X-13中、Rはn-ブチル基を表し、nは0を表し、

X'-21中、R^aはオクチル基を表し、R^bは水素原子またはメチル基を表し、nは0または1を表す

X'-27中、R^aはオクチル基を表し、R^bはメチル基を表し、nは1を表す；であることがより好ましい。

40

【0039】

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および正孔輸送性を有機電界発光素子用材料とすることができる。

【0040】

本形態の有機電界発光素子用材料は、上記ユニットX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間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

50

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。

【0041】

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、ビシクロ[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。

【0042】

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。

10

【0043】

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X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。

20

【0044】

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。

【0045】

本形態の有機電界発光素子用材料の数平均分子量(M_n)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(M_n)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(M_n)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(M_n)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。

30

【0046】

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ることで合成した後、本技術分野で使用されう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. Rieke, J. Am. Chem. Soc., 114, 10087, (1992))、山本カップリング(C. E. Go, 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。

40

【0047】

<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。

50

【 0 0 4 8 】

図 1 は、本発明の一具体例に係る有機電界発光素子 1 0 0 の断面を示す図面である。図 1 は、第 1 電極 1 2 0 / 正孔注入層 1 3 0 / 正孔輸送層 1 4 0 / 発光層 1 5 0 / 電子輸送層 1 6 0 / 電子注入層 1 7 0 / 第 2 電極 1 8 0 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。

【 0 0 4 9 】

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。

10

【 0 0 5 0 】

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。

【 0 0 5 1 】

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 1 0 0 は、基板 1 1 0 と、基板 1 1 0 上に配置された第 1 電極 1 2 0 と、第 1 電極 1 2 0 上に配置された正孔注入層 1 3 0 と、正孔注入層 1 3 0 上に配置された正孔輸送層 1 4 0 と、正孔輸送層 1 4 0 上に配置された発光層 1 5 0 と、発光層 1 5 0 上に配置された電子輸送層 1 6 0 と、電子輸送層 1 6 0 上に配置された電子注入層 1 7 0 と、電子注入層 1 7 0 上に配置された第 2 電極 1 8 0 と、を備える。

20

【 0 0 5 2 】

基板 1 1 0 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 1 1 0 は、ガラス (g l a s s) 基板、半導体基板、または透明なプラスチック (p l a s t i c) 基板等であってもよい。

【 0 0 5 3 】

第 1 電極 1 2 0 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 (s p u t t e r i n g) 法などを用いて基板 1 1 0 上に形成される。具体的には、第 1 電極 1 2 0 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 1 2 0 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 (I T O)、酸化インジウム亜鉛 (I Z O)、酸化スズ (S n O ₂)、酸化亜鉛 (Z n O) などで形成されてもよい。また、第 1 電極 1 2 0 は、マグネシウム (M g)、アルミニウム (A l) などを用いて反射型電極として形成されてもよい。

30

【 0 0 5 4 】

正孔注入層 1 3 0 は、第 1 電極 1 2 0 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、スピンコーティング (s p i n c o a t i n g) 法、インクジェット (i n k j e t) 法などを用いて第 1 電極 1 2 0 上に形成される。また、正孔注入層 1 3 0 は、具体的には、約 1 0 n m ~ 約 5 0 0 n m、より具体的には、約 2 0 n m ~ 約 2 0 0 n m の厚さにて形成されてもよい。なお、正孔注入層 1 3 0 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 (D N T P D)、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 - M T D A T A)、N, N' - ジ (1 - ナフチル) - N, N' - ジフェニルベンジン (N P B)、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 (T D A T A)、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 - T N A T A)、ポリアニリン / ドデシルベンゼンスルホン酸 (P A N I / D B S A)、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) (P E D O T / P S S)、ポリアニリン / カンファースルホン酸 (P A N I / C S A)、またはポリアニリン / ポリ (4 - スチレンスルホネート) (P A N I /

40

50

PSS)などを用いて形成することができる。

【0055】

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。

【0056】

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、スピンコーティング法、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5nm～約500nm、より具体的には、約100nm～約250nm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（CTTA）、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。

10

【0057】

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。

20

【0058】

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。

【0059】

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-ビフェニル（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（CTTA）、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-ビフェニル（dmCBP）を含んでもよい。

30

【0060】

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。

40

【0061】

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。

【0062】

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

50

ウム (I I I) (I r (p i q) ₂ (a c a c)) などのイリジウム錯体、オスミウム (O s) 錯体、白金錯体等を使用することができる。

【 0 0 6 3 】

また、発光層 1 5 0 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 (c o u m a r i n) 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 (I I I) (I r (p p y) ₃) などのイリジウム錯体等を使用することができる。

【 0 0 6 4 】

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。

【 0 0 6 5 】

電子輸送層 1 6 0 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 1 5 0 上に形成される。また、電子輸送層 1 6 0 は、具体的には、約 10 nm ~ 約 100 nm、より具体的には、約 15 nm ~ 約 50 nm の厚さにて形成されてもよい。なお、電子輸送層 1 6 0 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 (L i q) などの L i 錯体、トリス (8 - キノリノラト) アルミニウム (A l q ₃) などのキノリン (q u i n o l i n e) 誘導体、1, 2, 4 - トリアゾール誘導体 (T A Z) 、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラト) - (p - フェニルフェノラート) - アルミニウム (B A l q) 、ベリリウムビス (ベンゾキノリン - 10 - オラート) (B e B q ₂) などを用いて形成することができる。

【 0 0 6 6 】

電子注入層 1 7 0 は、第 2 電極 1 8 0 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 1 6 0 上に形成される。また、電子注入層 1 7 0 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 1 7 0 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 (L i F) 、塩化ナトリウム (N a C l) 、フッ化セシウム (C s F) 、酸化リチウム (L i ₂ O) 、酸化バリウム (B a O) などを用いて形成することができる。

【 0 0 6 7 】

第 2 電極 1 8 0 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 1 7 0 上に形成される。具体的には、第 2 電極 1 8 0 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 1 8 0 は、例えば、リチウム (L i) 、マグネシウム (M g) 、アルミニウム (A l) 、アルミニウム - リチウム (A l - L i) 、カルシウム (C a) 、マグネシウム - インジウム (M g - I n) 、マグネシウム - 銀 (M g - A g) などで形成されてもよい。また、第 2 電極 1 8 0 は、酸化インジウムスズ (I T O) 、酸化インジウム亜鉛 (I Z O) などを用いて透過型電極として形成されてもよい。

【 0 0 6 8 】

以上にて、本発明の一実施形態に係る有機発光素子 1 0 0 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 1 0 0 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 1 0 0 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 1 0 0 は、正孔注入層 1 3 0 、正孔輸送層 1 4 0 、電子輸送層 1 6 0 、および電子注入層 1 7 0 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 1 0 0 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。

【 0 0 6 9 】

さらに、有機発光素子 1 0 0 は、三重項励起子または正孔が電子輸送層 1 6 0 に拡散する現象を防止するために、正孔輸送層 1 4 0 と発光層 1 5 0 との間に正孔阻止層を備えて

10

20

30

40

50

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。

【実施例】

【0070】

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。

【0071】

< 各種データの測定方法 >

[イオン化ポテンシャル]

10

イオン化ポテンシャルの理論計算値は、以下で示す方法で算出した。

【0072】

(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) のフリーハンドドロー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。

【0073】

(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。

20

【0074】

(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Bec3パラメーター形式の汎関数と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。

30

40

【0075】

(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、

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

【0076】

50

(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. 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

20

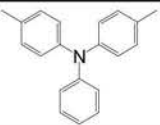
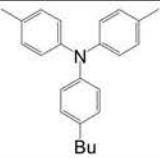
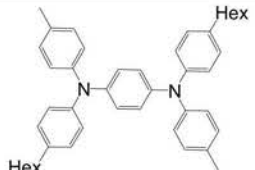
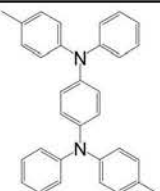
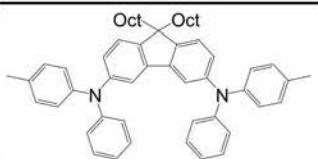
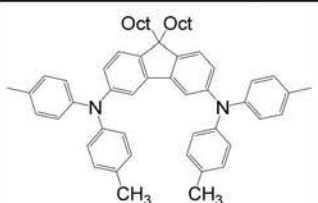
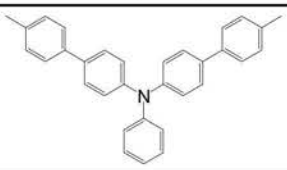
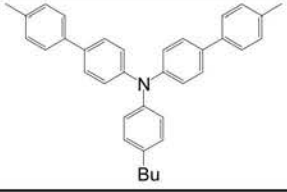
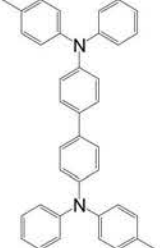
30

【0077】

主な分子構造のイオン化ポテンシャルの値を下記に示す。

【0078】

【表 1】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]
1-1		5.47
1-2		5.39
1-3		4.95
1-4		5.04
1-5		5.37
1-6		5.28
1-7		5.44
1-8		5.37
1-9		5.16

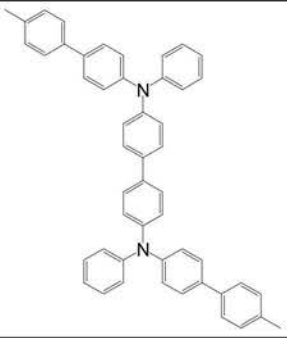
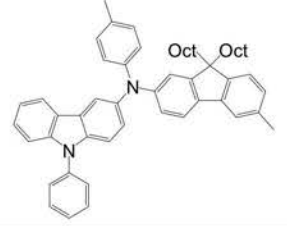
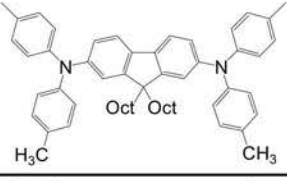
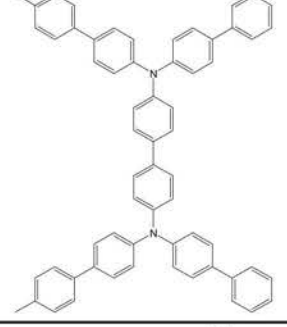
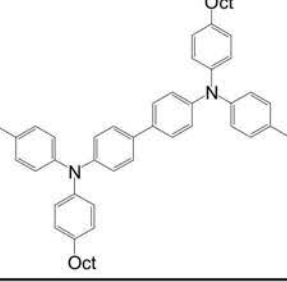
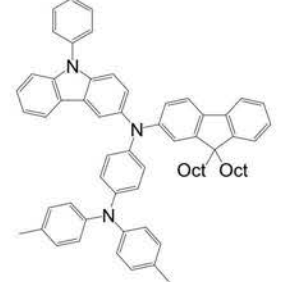
10

20

30

40

【表 2】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]
1-10		5.19
1-11		5.15
1-12		4.96
1-13		5.17
1-14		5.08
1-15		4.84

10

20

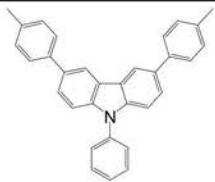
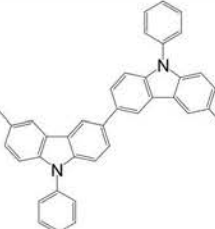
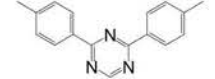
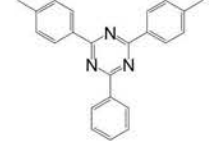
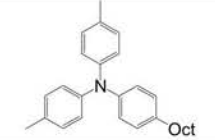
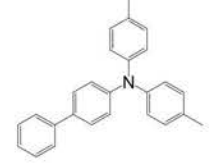
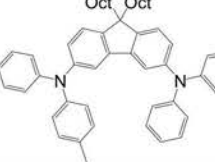
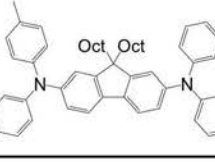
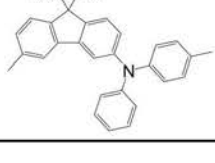
30

40

【表 3】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]
1-16		5.38
1-17		5.37
1-18		5.09
1-19		5.00
1-20		6.06
1-21		5.92
1-22		5.84
1-23		5.72
1-24		5.81
1-25		5.74

【表 4】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]
1-26		5.73
1-27		5.46
1-28		7.56
1-29		7.46
1-30		7.03
1-31		6.95
1-32		5.39
1-33		5.41
1-34		5.33
1-35		5.03
1-36		5.46

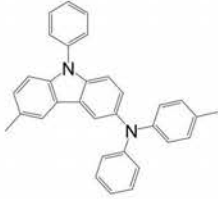
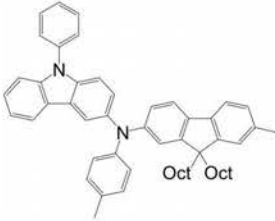
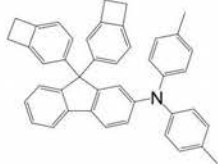
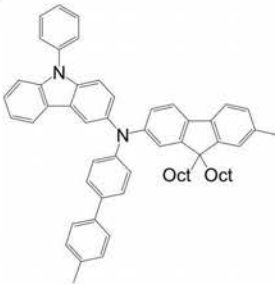
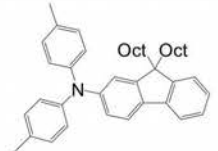
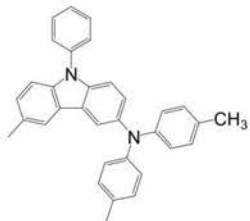
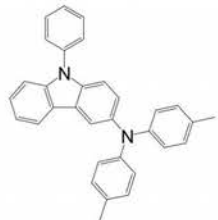
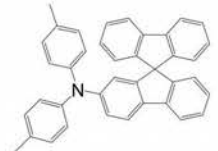
10

20

30

40

【表 5】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]
1-37		5.20
1-38		5.09
1-39		5.30
1-40		5.11
1-41		5.31
1-42		5.13
1-43		5.16
1-44		5.32

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]
1-45		4.91
1-46		4.95
1-47		4.95
1-48		5.36
1-49		5.83
1-50		6.06
1-51		5.81
1-52		5.09
1-53		4.95

【0084】

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]
1-54		4.90
1-55		4.93
1-56		6.56
1-57		6.25
1-58		6.23
1-59		5.40
1-60		5.36
1-61		5.28
1-62		5.34
1-63		5.27
1-64		6.29

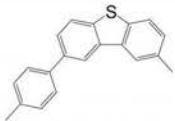
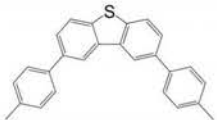
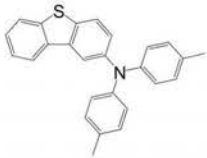
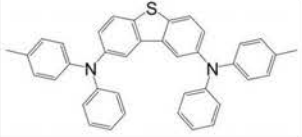
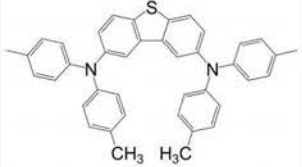
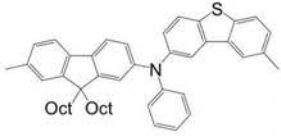
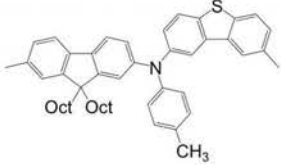
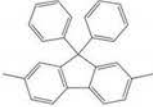
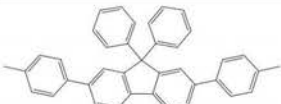
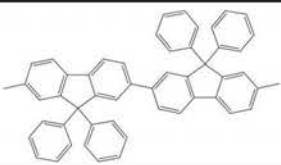
10

20

30

40

【表 8】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]
1-65		6.13
1-66		6.09
1-67		5.40
1-68		5.32
1-69		5.22
1-70		5.34
1-71		5.27
1-72		6.05
1-73		5.94
1-74		5.80
1-75		5.70
1-76		5.61

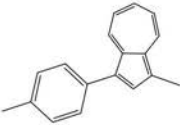
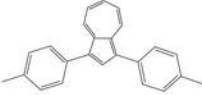
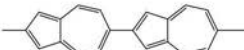
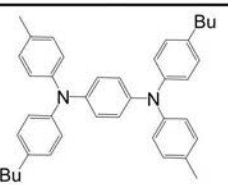
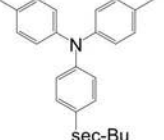
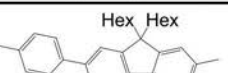
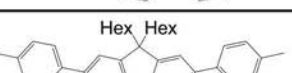
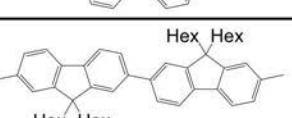
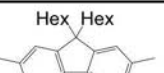
10

20

30

40

【表 9】

ユニット	分子構造	イオン化ポテンシャル [eV]
1-77		5.67
1-78		5.70
1-79		6.08
1-80		5.88
1-81		5.82
1-82		4.93
1-83		5.37
1-84		6.09
1-85		5.93
1-86		5.85
1-87		5.73
1-88		6.09

【0087】

[数平均分子量 (Mn) 及び重量平均分子量 (Mw) の測定]

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 µL 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、PL gel MIXED-B (ポリマーラボラトリーズ社製) 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。

【0088】

[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

10

20

30

40

50

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

【0089】

〔ガラス転移温度（ T_g ）の測定〕

ガラス転移温度（ T_g ）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。

【0090】

〔5%重量減少温度（ T_d ）の測定〕

5%重量減少温度（ T_d ）の測定は、TG/DTA（セイコーインスツル社製、商品名：TG/DTA 6000）により行なった。各高分子化合物を、30から毎分10の昇温速度500として測定した。

【0091】

〔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、スピンコートにより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（Photoluminescence: 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。

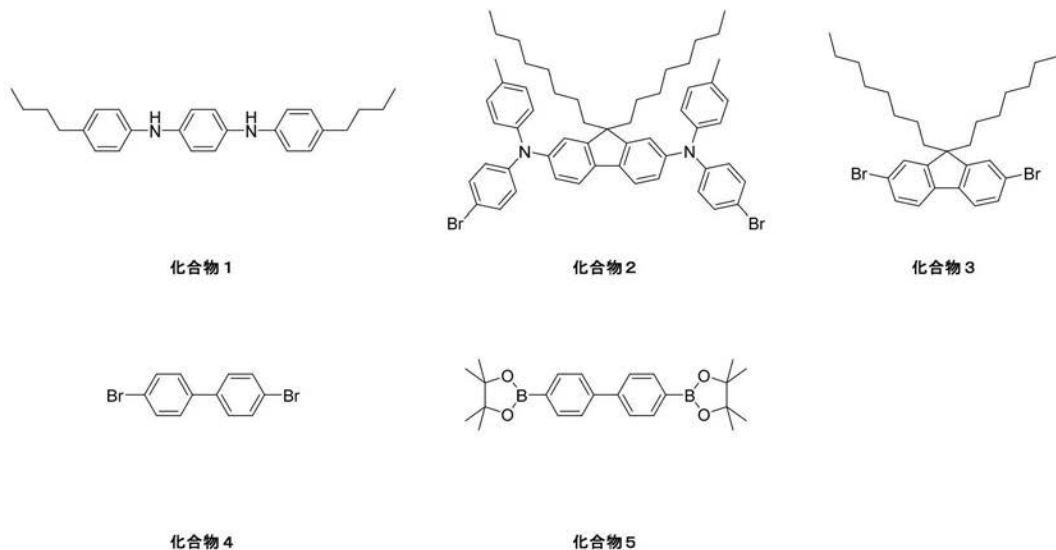
【0092】

<有機電界発光素子用材料の合成>

以下の化合物1～7を準備した。

【0093】

【化9】



【0094】

化合物1、3、4、および5は市販の試薬を再結晶し用いた。化合物2は特開2012-36388号公報を参考に合成した。

【0095】

〔合成例1：化合物6および化合物7の合成〕

化合物6および化合物7の合成プロセスを以下に示す。

【0096】

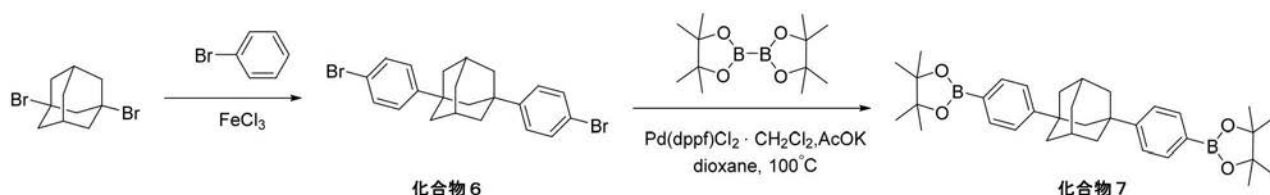
10

20

30

40

【化 1 0】



【 0 0 9 7】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、塩化鉄 (I I I) (4 5 0 m g)、プロモベンゼン (1 0 8 g) を入れ、6 0 で 1 0 分間加熱した。これに 1, 3 - ジプロモアダマントラン (4 0 . 2 g) をプロモベンゼン (2 1 5 g) で溶解したものを滴下し、6 0 で 4 時間撹拌した。室温まで放冷し、水 (3 0 0 m L) 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 6 (3 2 . 3 g) を得た。

10

【 0 0 9 8】

$^1\text{H-NMR}$ (3 0 0 M H z / C D C l ₃) : δ [p p m] 7 . 4 4 (d、4 H)、7 . 4 3 (d、4 H)、2 . 4 5 ~ 2 . 2 2 (b r、2 H)、2 . 1 0 ~ 1 . 8 2 (b r、1 0 H)、1 . 8 2 ~ 1 . 7 0 (b r、2 H)。

【 0 0 9 9】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、化合物 6 (4 . 0 0 g)、4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン (5 . 4 6 g)、[1, 1' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] ジクロロパラジウム (0 . 4 3 9 g)、酢酸カリウム (6 . 1 4 g)、1, 4 - ジオキサン (1 0 0 m L) を入れ、1 0 0 で 3 時間加熱した。室温まで放冷し、不溶物をセライトでろ別した。ろ液から溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー、および再結晶で精製し、化合物 7 (3 . 5 4 g) を得た。

20

【 0 1 0 0】

$^1\text{H-NMR}$ (3 0 0 M H z / C D C l ₃) : δ [p p m] . 7 8 (d、4 H)、7 . 4 1 (d、4 H)、2 . 1 3 (s、2 H)、2 . 0 4 (s、2 H)、1 . 9 6 (d、4 H)、1 . 7 9 (s、1 H)、1 . 3 3 (s、2 4 H)。

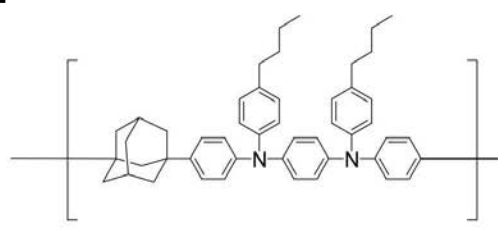
【 0 1 0 1】

[実施例 1 : 有機電界発光素子用材料 1 の合成]

30

【 0 1 0 2】

【化 1 1】



有機電界発光素子用材料 1

【 0 1 0 3】

アルゴン置換した四つ口フラスコに化合物 1 (0 . 2 3 8 g)、化合物 6 (0 . 5 6 3 g)、ビス (トリ - t e r t - ブチルホスフィン) パラジウム (3 . 7 9 m g)、ナトリウム t e r t - ブトキシド (0 . 3 6 0 g)、トルエン (2 1 m L) を入れ、1 0 5 で 7 時間加熱した。トルエン (2 m L) で溶解した化合物 1 (2 2 . 9 m g) を滴下し 1 0 5 で 3 時間加熱し、トルエン (2 m L) で希釈したプロモベンゼン (0 . 1 0 0 g) を滴下し 1 0 5 で 3 時間加熱した。8 5 に温度を下げ、イオン交換水 (2 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 (1 . 4 8 g) を滴下し、6 時間撹拌した。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

40

50

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 . 5 2 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 8 , 4 0 0、分散度は (M_w / M_n) は 2 . 1 6 であった。ガラス転移温度 (T_g) は 1 4 7、5 % 重量減少温度 (T_d) は 4 5 7、比較例 1 を 1 . 0 0 とした相対三重項エネルギー準位は 1 . 1 5 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 (ユニット 1 - 8 2 ; $IP = 4 . 9 3 [eV]$) から構成される。結果を下記表 A に示す。

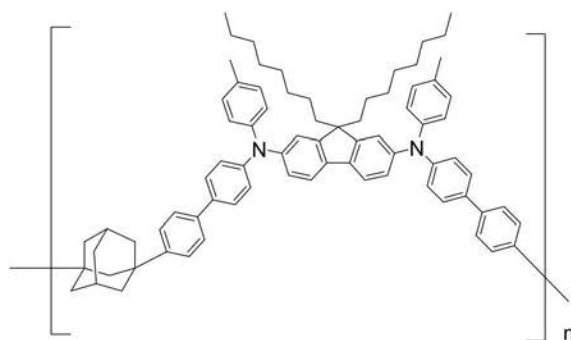
【 0 1 0 4 】

[実施例 2 : 有機電界発光素子用材料 2 の合成]

【 0 1 0 5 】

10

【 化 1 2 】



有機電界発光素子用材料 2

20

【 0 1 0 6 】

アルゴン置換した四つ口フラスコに化合物 2 (0 . 8 8 0 g)、化合物 7 (0 . 5 2 2 g)、酢酸パラジウム (2 . 1 6 m g)、トリス (2 - メトキシフェニル) ホスフィン (1 3 . 6 m g)、トルエン (2 4 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 . 5 4 g) を加え、7 時間還流した。トルエン (2 m L) で希釈したフェニルホウ酸 (0 . 2 0 0 g) を滴下し 1 0 5 で 3 時間加熱した。8 5 に温度を下げ、イオン交換水 (1 7 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 . 0 1 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 2 (0 . 7 5 3 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 6 6 , 6 0 0、分散度は (M_w / M_n) は 2 . 3 0 であった。ガラス転移温度 (T_g) は 1 4 2、5 % 重量減少温度 (T_d) は 4 5 5、比較例 1 を 1 . 0 0 とした相対三重項エネルギー準位は 1 . 0 1 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 (ユニット 1 - 5 2 ; $IP = 5 . 0 9 [eV]$) から構成される。結果を下記表 A に示す。

30

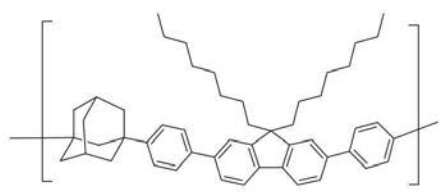
【 0 1 0 7 】

[実施例 3 : 有機電界発光素子用材料 3 の合成]

40

【 0 1 0 8 】

【 化 1 3 】



有機電界発光素子用材料 3

【 0 1 0 9 】

アルゴン置換した四つ口フラスコに化合物 3 (0 . 8 1 4 g)、化合物 7 (0 . 8 0 1 g)、酢酸パラジウム (3 . 3 2 m g)、トリス (2 - メトキシフェニル) ホスフィン (

50

20.8 mg)、トルエン(37 L)、及び、20質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(3.44 g)を加え、7時間還流した。トルエン(2 mL)で溶解したフェニルホウ酸(18.0 mg)を滴下し105 で3時間加熱し、85 に温度を下げ、イオン交換水(27 mL)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(1.66 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THF、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3(0.753 g)を得た。有機電界発光素子用材料3の数平均分子量(Mn)は62,200、分散度は(Mw/Mn)は2.15であった。ガラス転移温度(Tg)は140、5%重量減少温度(Td)は452、比較例1を1.00とした相対三重項エネルギー準位は1.11であった。なお、有機電界発光素子用材料3は、ユニットA(ユニットA-16)、ユニットX(ユニット1-22; IP=5.84[eV])から構成される。結果を下記表Aに示す。

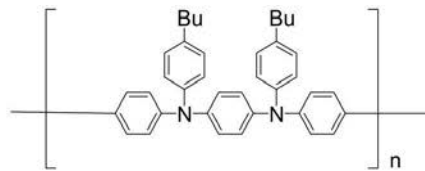
結果を表1に示す。

【0110】

[比較例1：有機電界発光素子用材料4の合成]

【0111】

【化14】



有機電界発光素子用材料4

【0112】

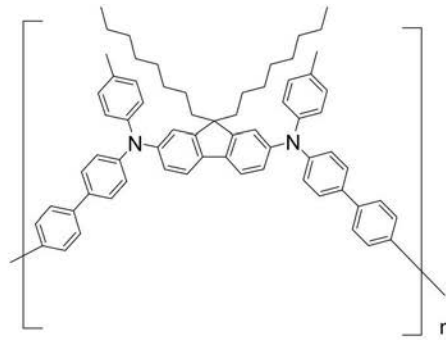
アルゴン置換した四つ口フラスコに化合物1(0.497 g)、化合物4(0.419 g)、ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(6.82 mg)、ナトリウム tert-ブトキシド(0.730 g)、トルエン(27 mL)を入れ、105 で7時間加熱した。トルエン(2 mL)で溶解した化合物1(22.9 mg)を滴下し105 で3時間加熱し、トルエン(2 mL)で希釈したプロモベンゼン(0.100 g)を滴下し105 で3時間加熱した。85 に温度を下げ、イオン交換水(27 mL)で溶解したN,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物(1.66 g)を滴下し、6時間攪拌した。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THF、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4(0.534 g)を得た。有機電界発光素子用材料4の数平均分子量(Mn)は63,900、分散度は(Mw/Mn)は2.13であった。ガラス転移温度(Tg)は115、5%重量減少温度(Td)は450であった。なお、有機電界発光素子用材料4の三重項エネルギー準位を1.00(基準値)とした。なお、有機電界発光素子用材料4は、ユニットAを有さず、ユニットX(ユニット1-82; IP=4.93[eV])のみから構成される。結果を下記表Aに示す。

【0113】

[比較例2：有機電界発光素子用材料5の合成]

【0114】

【化 1 5】



有機電界発光素子用材料5

10

【0 1 1 5】

アルゴン置換した四つ口フラスコに化合物 2 (0 . 7 0 7 g)、化合物 5 (0 . 3 1 5 g)、酢酸パラジウム (1 . 7 4 m g)、トリス (2 - メトキシフェニル) ホスフィン (1 0 . 9 m g)、トルエン (1 9 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 . 8 5 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 2 (7 . 0 8 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 . 2 0 0 g) を滴下し 1 0 5 で 3 時間加熱した。8 5 に温度を下げ、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 . 8 7 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、析出した固体をろ別および乾燥し、有機電界発光素子用材料 5 (0 . 7 5 3 g) を得た。有機電界発光素子用材料 5 の数平均分子量 (M_n) は 4 6 , 3 0 0、分散度は (M_w / M_n) は 2 . 1 5 であった。ガラス転移温度 (T_g) は 1 2 0、5 % 重量減少温度 (T_d) は 4 4 7、比較例 1 を 1 . 0 0 とした相対三重項エネルギー準位は 0 . 9 8 であった。なお、有機電界発光素子用材料 5 は、ユニット A を有さず、ユニット X (ユニット 1 - 5 2 ; $I P = 5 . 0 9 [e V]$) のみから構成される。結果を下記表 A に示す。

20

【0 1 1 6】

30

【表 1 0】

[表A]

	材料	M_n	M_w / M_n	T_g [°C]	T_d [°C]	三重項エネルギー準位 (相対値)
実施例 1	1	69, 400	2. 16	147	457	1. 15
実施例 2	2	66, 600	2. 30	142	455	1. 01
実施例 3	3	62, 200	2. 15	140	452	1. 11
比較例 1	4	63, 900	2. 13	115	450	1. 00
比較例 2	5	46, 300	2. 15	120	447	0. 98

40

【0 1 1 7】

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 1 8】

また、実施例 1 ~ 3 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。

【符号の説明】

【0 1 1 9】

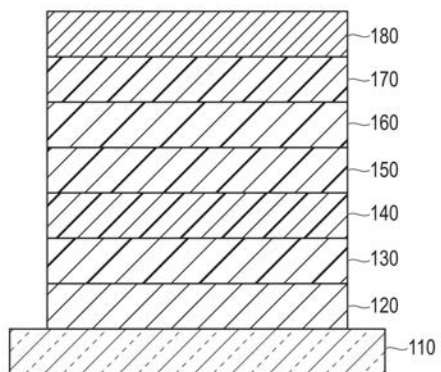
1 0 0 有機電界発光素子、

1 1 0 基板、

50

- 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、
- 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 BB01 CC04 DD60 DD71 DD79 FF19

4J032 BA18 BA21 BB01 BB09 BC02 BC03 BC12 CG03

4J043 PA02 QB16 QB52 RA08 SA06 SB01 TA46 TB01 UA082 UA132

UA141 UA142 UB241 UB402 XA03 XA14 XB27 YA01 ZA41 ZB21

ZB24 ZB47

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	JP2016143876A	公开(公告)日	2016-08-08
申请号	JP2015021557	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 C08G61/12 C08G73/02		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.B C08G61/12 C08G73/02		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/DD60 3K107/DD71 3K107/DD79 3K107/FF19 4J032/BA18 4J032/BA21 4J032/BB01 4J032/BB09 4J032/BC02 4J032/BC03 4J032/BC12 4J032/CG03 4J043/PA02 4J043/QB16 4J043/QB52 4J043/RA08 4J043/SA06 4J043/SB01 4J043/TA46 4J043/TB01 4J043/UA082 4J043/UA132 4J043/UA141 4J043/UA142 4J043/UB241 4J043/UB402 4J043/XA03 4J043/XA14 4J043/XB27 4J043/YA01 4J043/ZA41 4J043/ZB21 4J043/ZB24 4J043/ZB47		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供具有高三线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X (电荷传输单元) , 该单元X经由至少一个单元A (二价脂环族基团) 连接。 。 [选择图]无