

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-103759

(P2015-103759A)

(43) 公開日 平成27年6月4日(2015.6.4)

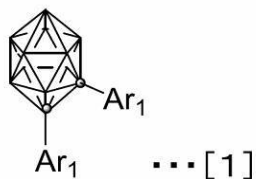
(51) Int. Cl.			F I			テーマコード (参考)		
H01L	51/50	(2006.01)	H05B	33/22	D	3K107		
H05B	33/12	(2006.01)	H05B	33/14	A	4H048		
C09K	11/06	(2006.01)	H05B	33/12	C			
C07F	5/02	(2006.01)	C09K	11/06	690			
			C07F	5/02	E			
			審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 18 頁)					
(21) 出願番号			特願2013-245384 (P2013-245384)			(71) 出願人 512187343		
(22) 出願日			平成25年11月27日 (2013.11.27)			三星ディスプレイ株式会社		
						Samsung Display Co., Ltd.		
						大韓民国京畿道龍仁市器興区三星二路95		
						95, Samsung 2 Ro, Giheung-Gu, Yongin-City		
						, Gyeonggi-Do, Korea		
						(71) 出願人 304036754		
						国立大学法人山形大学		
						山形県山形市小白川町1丁目4-12		
						(74) 代理人 110000408		
						特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ		
						最終頁に続く		

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

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低電圧駆動及び高電力効率を実現する電荷発生材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 電荷発生材料は、下記一般式 [1] で表される。



式 [1] 中、Ar₁は置換基を有する若しくは置換基を有しないアリール基又はヘテロアリール基である。前記Ar₁は水素、重水素又は電子求引基で置換されたアリール基又はヘテロアリール基であってもよい。前記電子求引基は、ハメット則において置換基定数σが0.07よりも大きな電子求引基であってもよい。

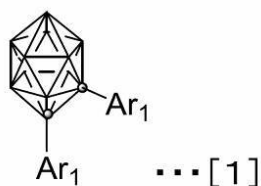
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [1] で表される 1 , 2 - closo - カルボラン化合物を含むことを特徴とする電荷発生材料。

【化 1】



10

[式中、 Ar_1 は置換基を有する若しくは置換基を有しないアリール基又はヘテロアリール基である。]

【請求項 2】

前記 Ar_1 は水素原子、重水素原子又は電子求引基で置換されたアリール基又はヘテロアリール基であることを特徴とする請求項 1 に記載の電荷発生材料。

【請求項 3】

前記電子求引基は、ハメット則において置換基定数 σ が 0 . 0 7 よりも大きな電子求引基であることを特徴とする請求項 2 に記載の電荷発生材料。

20

【請求項 4】

前記電子求引基は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたメチル基又はシアノ基から選択されることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の電荷発生材料。

【請求項 5】

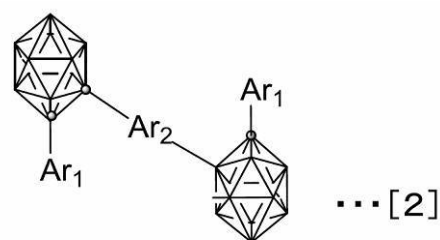
前記電荷発生材料の L U M O 準位が 3 . 4 0 e V 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか一に記載の電荷発生材料。

【請求項 6】

下記一般式 [2] で表される 1 , 2 - closo - カルボラン化合物を含むことを特徴とする電荷発生材料。

30

【化 2】



[式中、 Ar_1 及び Ar_2 は置換基を有する若しくは置換基を有しないアリール基又はヘテロアリール基である。]

40

【請求項 7】

前記 Ar_1 及び / 又は前記 Ar_2 は水素原子、重水素原子又は電子求引基で置換されたアリール基又はヘテロアリール基であることを特徴とする請求項 6 に記載の電荷発生材料。

【請求項 8】

前記電子求引基は、ハメット則において置換基定数 σ が 0 . 0 7 よりも大きな電子求引基であることを特徴とする請求項 7 に記載の電荷発生材料。

【請求項 9】

前記電子求引基は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたメチル基又はシアノ基から選択されることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の電荷発生材料。

50

【請求項 10】

前記電荷発生材料の LUMO 準位が 3.40 eV 以下であることを特徴とする請求項 6 乃至 9 の何れかーに記載の電荷発生材料。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 10 の何れかーに記載の電荷発生材料を電荷発生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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電荷発生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電荷発生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。

10

【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】

20

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】

30

近年、発光効率と、素子の寿命を向上させるため、少なくとも正孔輸送層、発光層及び電荷輸送層を含む発光ユニットを積層して直列に接続する、マルチフォトンエミッション (MPE) と呼ばれる素子構造が報告されている。陽極と陰極との間に 2 つ以上の発光ユニットを積層するには、発光ユニット間に正孔と電子をそれぞれ発生させる電荷発生層を配置する必要がある。MPE 型の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、高効率化及び長寿命化が求められており、電荷発生層の高効率化及び長寿命化も検討されている。

【0005】

40

電荷発生材料としては、HAT-CN6、Fullerene C₆₀、F4-TCNQ等が知られているが、さらなる素子の低電圧化、電力効率の向上には、新規の化合物の開発が必要である。近年、導電特性を有する化合物として、carborane化合物が報告されている (特許文献 1)。しかし、特許文献 1 では carborane 化合物の導電性が示されているのみで、電荷発生層としての利用可能性については言及されていない。また、特許文献 1 に開示された carborane 化合物では、電荷発生材料に要求される低電圧駆動及び高電力効率を十分に満たすことができない。

【0006】

一方、特許文献 2 には、carborane 化合物を有機発光素子の陽極と陰極との間に配置される 1 層に用いることが開示されている。しかし、電荷発生材料として用いるには、さらなる低電圧駆動及び高電力効率の材料の開発が必要であった。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2005-162709号公報

【特許文献2】特開2005-166574号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上述の問題を解決するものであって、低電圧駆動及び高電力効率を実現する電荷発生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。

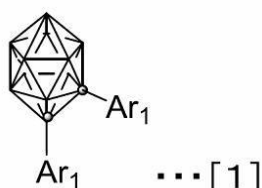
10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一実施形態によると、下記一般式[1]で表される1,2-closo-カルボラン化合物を含む電荷発生材料が提供される。

【化1】



20

式[1]中、 Ar_1 は置換基を有する若しくは置換基を有しないアリール基又はヘテロアリール基である。

【0010】

本発明の一実施形態に係る電荷発生材料は、1,2-closo-カルボラン(Carborane)化合物の1位及び2位の炭素でアリール基又はヘテロアリール基に結合した構造を有することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現する電荷発生層を形成することができる。

30

【0011】

前記電荷発生材料において、前記 Ar_1 は水素原子、重水素原子又は電子求引基で置換されたアリール基又はヘテロアリール基であってもよい。

【0012】

本発明の一実施形態に係る電荷発生材料は、 Ar_1 が水素原子、重水素原子又は電子求引基で置換されたアリール基又はヘテロアリール基であるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現する電荷発生層を形成することができる。特に、 Ar_1 に電子求引基を導入することにより、LUMO(最低空軌道)が深くなり、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現することができる。

40

【0013】

前記電荷発生材料において、前記電子求引基は、ハメット則において置換基定数 σ が0.07よりも大きな電子求引基であってもよい。

【0014】

本発明の一実施形態に係る電荷発生材料は、ハメット則において置換基定数 σ が0.07よりも大きな電子求引基を Ar_1 に導入することにより、LUMO(最低空軌道)が深くなり、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現することができる。

【0015】

前記電荷発生材料において、前記電子求引基は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換され

50

たメチル基又はシアノ基から選択されてもよい。

【 0 0 1 6 】

本発明の一実施形態に係る電荷発生材料は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたメチル基又はシアノ基から選択される電子求引基を Ar_1 に導入することにより、LUMO（最低空軌道）が深くなり、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現することができる。

【 0 0 1 7 】

前記電荷発生材料において、前記電荷発生材料のLUMO準位が3.40 eV以下であってもよい。

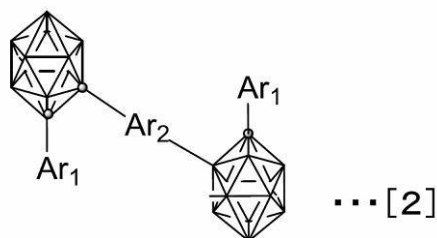
【 0 0 1 8 】

本発明の一実施形態に係る電荷発生材料は、LUMO準位が3.40 eV以下であることにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現することができる。

【 0 0 1 9 】

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1,2-closo-カルボラン化合物を含む電荷発生材料が提供される。

【化2】



式[2]中、 Ar_1 及び Ar_2 は置換基を有する若しくは置換基を有しないアリール基又はヘテロアリール基である。

【 0 0 2 0 】

本発明の一実施形態に係る電荷発生材料は、1,2-closo-カルボランの1位及び2位の炭素でアリール基又はヘテロアリール基に結合した構造を有するとともに、 Ar_2 を介して2つのカルボランが結合した構造を有することにより、LUMOが深くなり、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現する電荷発生層を形成することができる。

【 0 0 2 1 】

前記電荷発生材料において、前記 Ar_1 及び/又は前記 Ar_2 は水素原子、重水素原子又は電子求引基で置換されたアリール基又はヘテロアリール基であってもよい。

【 0 0 2 2 】

本発明の一実施形態に係る電荷発生材料は、 Ar_1 及び/又は Ar_2 が水素原子、重水素原子又は電子求引基で置換されたアリール基又はヘテロアリール基であるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現する電荷発生層を形成することができる。特に、 Ar_1 及び/又は Ar_2 に電子求引基を導入することにより、LUMO（最低空軌道）が深くなり、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現することができる。

【 0 0 2 3 】

前記電荷発生材料において、前記電子求引基は、ハメット則において置換基定数 σ が0.07よりも大きな電子求引基であってもよい。

【 0 0 2 4 】

本発明の一実施形態に係る電荷発生材料は、ハメット則において置換基定数 σ が0.07

よりも大きな電子求引基を Ar_1 及び/又は Ar_2 に導入することにより、LUMO（最低空軌道）が深くなり、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現することができる。

【0025】

前記電荷発生材料において、前記電子求引基は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたメチル基又はシアノ基から選択されてもよい。

【0026】

本発明の一実施形態に係る電荷発生材料は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたメチル基又はシアノ基から選択される電子求引基を Ar_1 及び/又は Ar_2 に導入することにより、LUMO（最低空軌道）が深くなり、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現することができる。

10

【0027】

前記電荷発生材料において、前記電荷発生材料のLUMO準位が3.40 eV以下であってもよい。

【0028】

本発明の一実施形態に係る電荷発生材料は、LUMO準位が3.40 eV以下であることにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現することができる。

【0029】

また、本発明の一実施形態によると、前記何れかに記載の電荷発生材料を電荷発生層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

20

【0030】

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、1, 2-closo-カルボラン（Carborane）化合物の1位及び2位の炭素でアリール基又はヘテロアリール基に結合した構造を有する電荷発生層を形成することにより、低電圧駆動及び高電力効率を実現することができる。

【発明の効果】

【0031】

本発明によると、低電圧駆動及び高電力効率を実現する電荷発生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。

30

【図面の簡単な説明】

【0032】

【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。

【図2】本発明の一実施例に係る有機エレクトロルミネッセンス素子200を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

上述の問題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者は、1, 2-closo-カルボラン（Carborane）化合物の1位及び2位の炭素でアリール基又はヘテロアリール基に結合した構造を有することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現する電荷発生層を形成することができることを見出し、本発明を完成させた。

40

【0034】

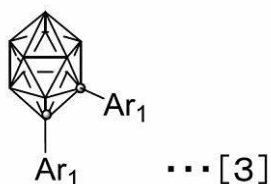
以下、図面を参照して本発明に係る電荷発生材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。但し、本発明の電荷発生材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

【0035】

50

本発明に係る電荷発生材料は、下記式〔3〕で示される1, 2-closo-カルボラン化合物を含む化合物である。

【化3】



10

【0036】

カルボランはホウ素と炭素原子からなるクラスター分子である。カルボランはヒュッケル則 (Huckel's rule) に従い、超芳香族性を示し、熱力学的に高い安定性を有する。また、カルボランは多面体構造を有し、電子不足の為、アクセプタ性材料としては好適であり、電荷発生層として有用である。

【0037】

本発明に係る電荷発生材料において、式〔3〕中、 Ar_1 は置換基を有する若しくは置換基を有しないアリール基又はヘテロアリール基である。ここで、置換基を有する若しくは置換基を有しないアリール基としては、環形成炭素数6以上12以下のものが好ましい。また、置換基を有する若しくは置換基を有しないヘテロアリール基としては、環形成炭素数3以上6以下のものが好ましい。このような構造を有する本発明に係る電荷発生材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現する電荷発生層を形成することができる。

20

【0038】

本発明に係る電荷発生材料は、式〔3〕中、 Ar_1 は水素原子、重水素原子又は電子求引基で置換されたアリール基又はヘテロアリール基であってもよい。特に、 Ar_1 に電子求引基を導入することにより、LUMO (最低空軌道) が深くなり、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現することができる。

【0039】

また、本発明に係る電荷発生材料において、電子求引基は、ハメット則において置換基数 σ が0.07よりも大きな電子求引基であることが好ましい。置換基数 σ が0.07よりも大きな電子求引基を Ar_1 に導入することにより、LUMO (最低空軌道) が深くなり、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現することができる。

30

【0040】

このような電子求引基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基が挙げられる。本発明に用いる電子求引基としては、フッ素原子、フッ化メチル基又はシアノ基から選択するのが好ましい。特に、フッ素原子は取扱の点からも好適である。

40

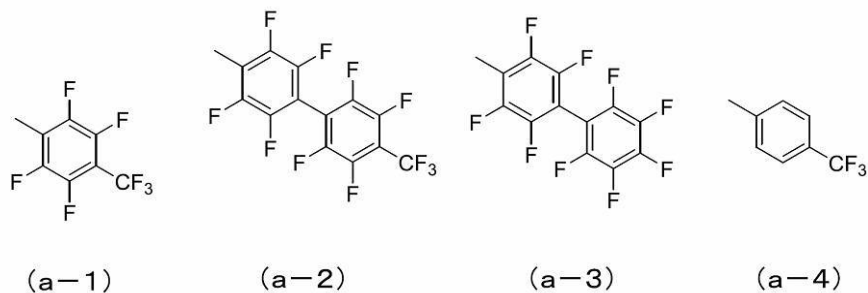
【0041】

ここで、導入する上記一般式〔3〕中の Ar_1 としては、Phenyl、pentafluorophenyl、p-(trifluoromethyl)pentafluorophenyl、p-Cyanophenyl、2-pyrimidin、5-pyrimidinyl、pht halonitril、isophthalonitril、pentacarbonitril、biphenyl、1-naphthalenyl等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

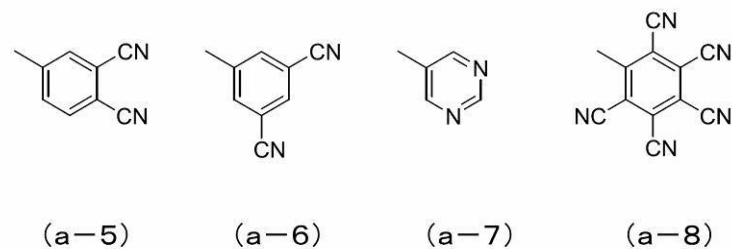
【0042】

上記式〔3〕中の Ar_1 としては、以下のようなものを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

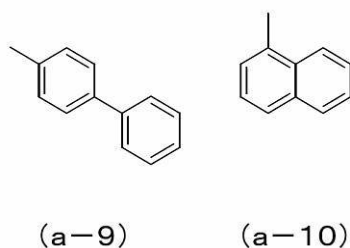
【化 4】



10



20



【 0 0 4 3 】

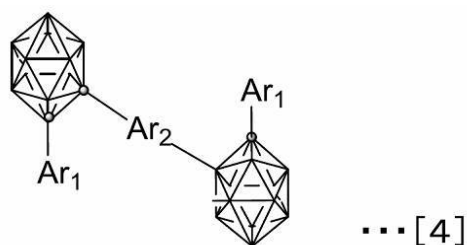
本発明に係る電荷発生材料は、このような構造を有することにより、LUMO準位が3.40 eV以下とすることができる。これにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現することができる。

30

【 0 0 4 4 】

また、本発明に係る電荷発生材料は、下記式〔4〕で示される1,2-closo-カルボラン化合物を含む化合物であってもよい。

【化 5】



40

【 0 0 4 5 】

本実施形態においては、 Ar_2 を介して2つのカルボランが結合した構造を有する。本実施形態に係る電荷発生材料において、式〔4〕中、 Ar_1 及び/又は Ar_2 は置換基を有する若しくは置換基を有しないアリール基又はヘテロアリール基である。ここで、置換基を有する若しくは置換基を有しないアリール基としては、環形成炭素数6以上12以下のものが好ましい。また、置換基を有する若しくは置換基を有しないヘテロアリール基としては、環

50

形成炭素数 3 以上 6 以下のものが好ましい。このような構造を有する本発明に係る電荷発生材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現する電荷発生層を形成することができる。

【0046】

本実施形態に係る電荷発生材料は、式 [4] 中、 Ar_1 及び / 又は Ar_2 は水素原子、重水素原子又は電子求引基で置換されたアリール基又はヘテロアリール基であってもよい。特に、 Ar_1 及び / 又は Ar_2 に電子求引基を導入することにより、LUMO (最低空軌道) が深くなり、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現することができる。

【0047】

また、本実施形態に係る電荷発生材料において、電子求引基は、ハメット則において置換基定数 σ が 0.07 よりも大きな電子求引基であることが好ましい。置換基定数 σ が 0.07 よりも大きな電子求引基を Ar_1 及び / 又は Ar_2 に導入することにより、LUMO (最低空軌道) が深くなり、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現することができる。

10

【0048】

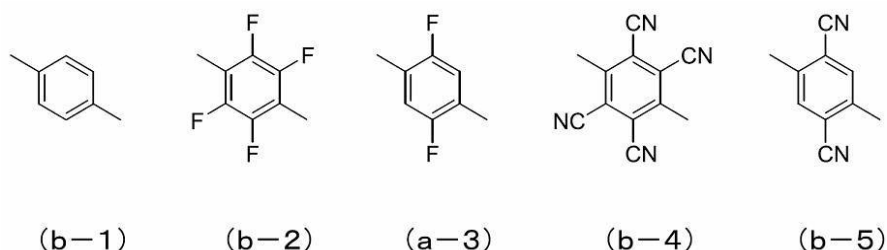
このような電子求引基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基が挙げられる。本発明に用いる電子求引基としては、フッ素原子、フッ化メチル基又はシアノ基から選択するのが好ましい。特に、フッ素原子は取扱の点からも好適である。具体的な置換基 Ar_1 及び [3] について説明したものと同様であるため、詳細な説明は省略する。 Ar_2 は Phenyl、2,3,5,6-tetrafluorophenyl、2,5-difluorophenyl、2,5-phthalonitril 等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

20

【0049】

上記式 [4] 中の Ar_2 としては、以下のようなものを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【化 6】



30

【0050】

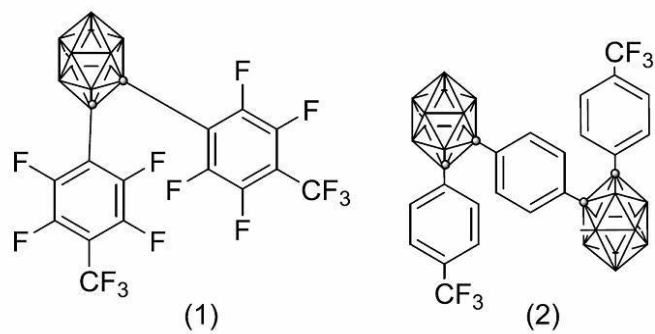
本実施形態に係る電荷発生材料は、このような構造を有することにより、LUMO 準位が 3.40 eV 以下とすることができる。これにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の低電圧駆動及び高電力効率を実現することができる。

【0051】

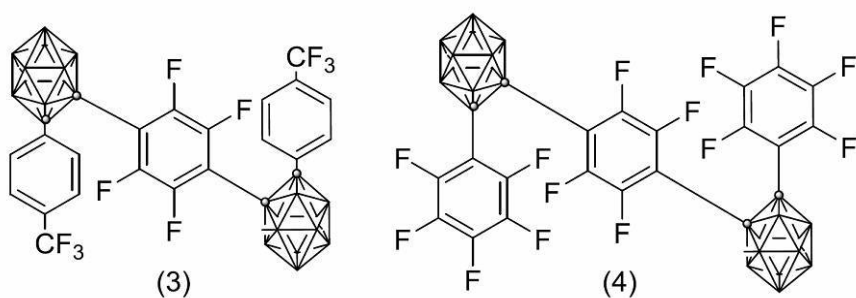
本発明に係る電荷発生材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

40

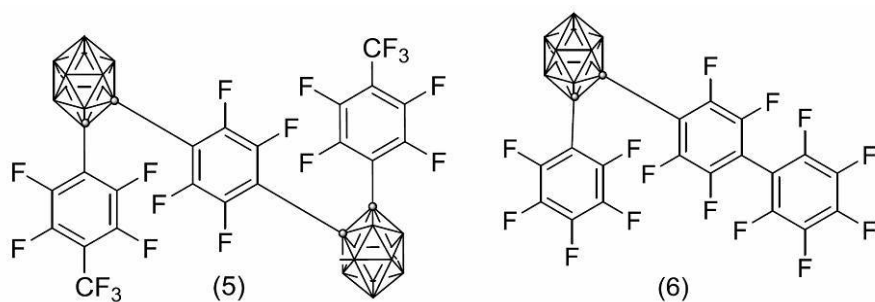
【化 7】



10



20

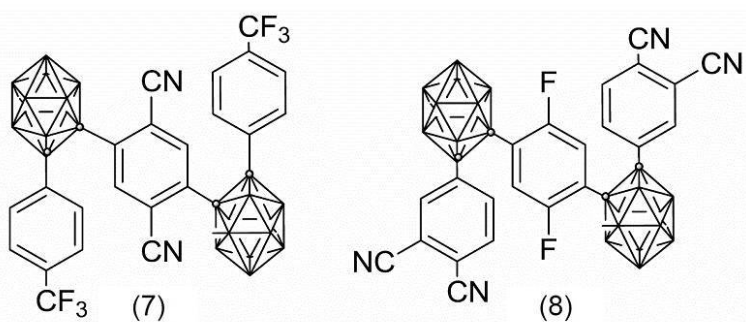


30

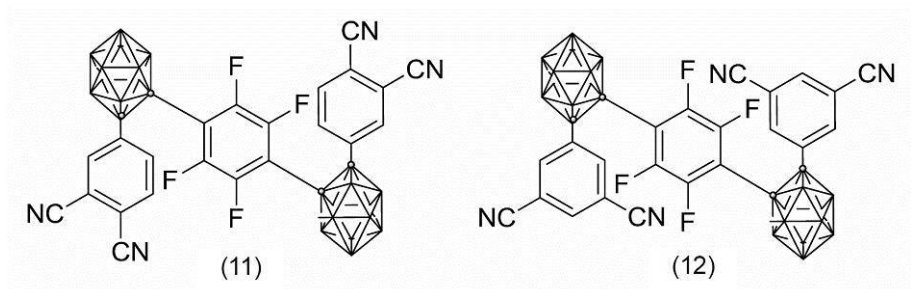
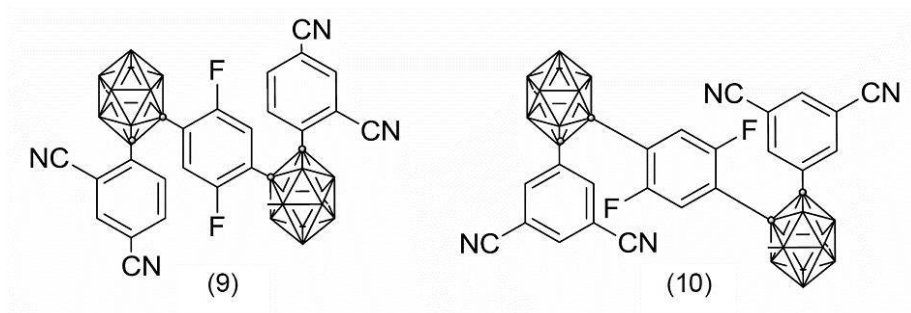
【 0 0 5 2 】

本発明に係る電荷発生材料は、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】



40



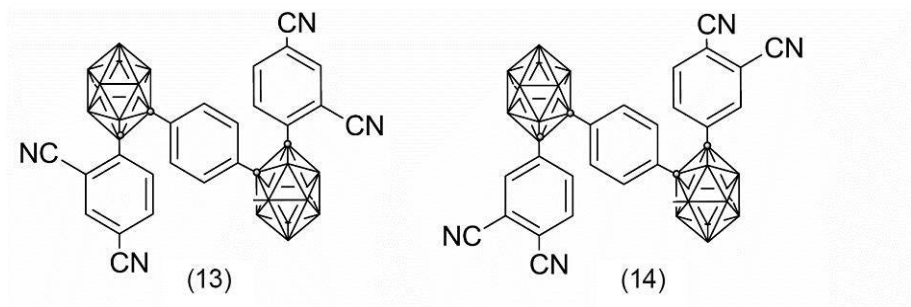
10

【 0 0 5 3 】

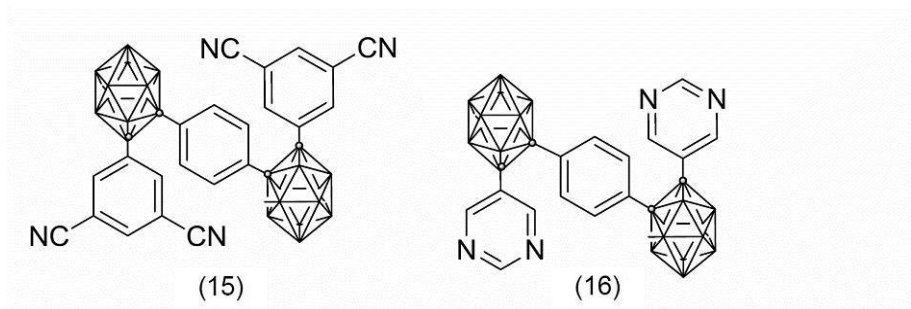
本発明に係る電荷発生材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

20

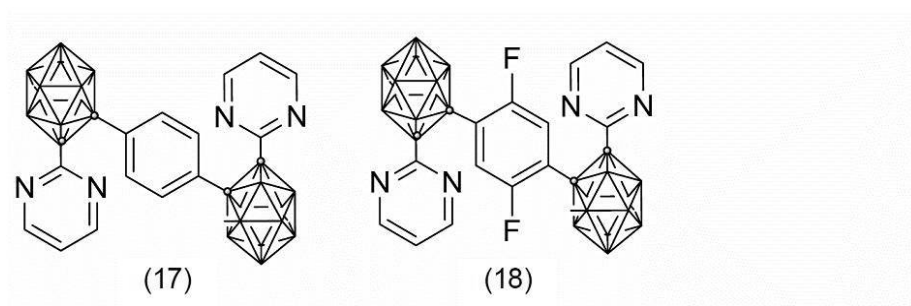
【 化 9 】



30



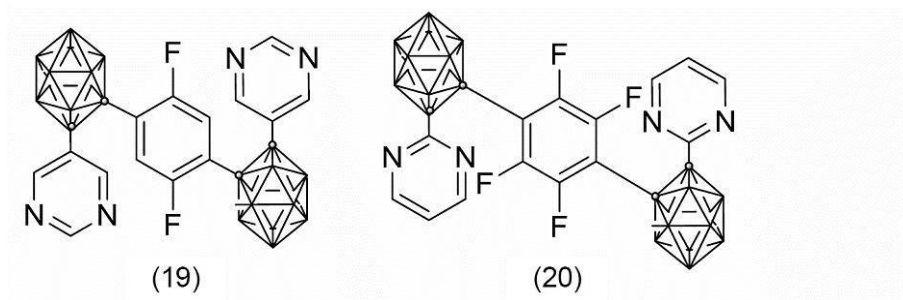
40



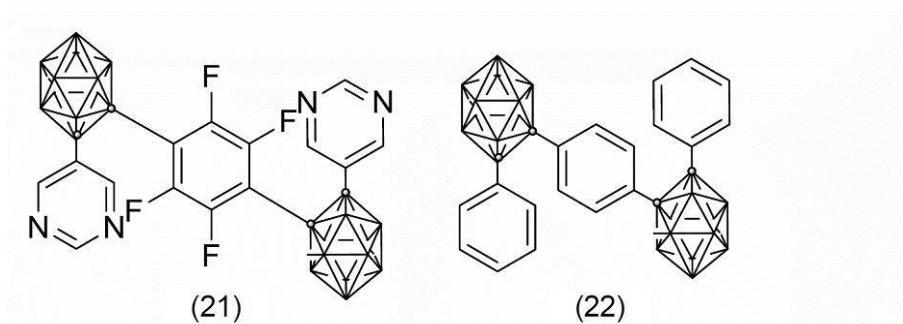
【 0 0 5 4 】

本発明に係る電荷発生材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

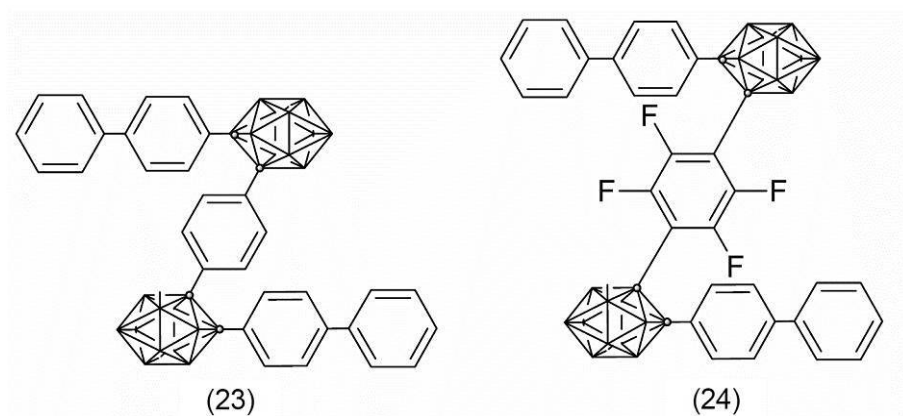
【化 1 0】



10



20

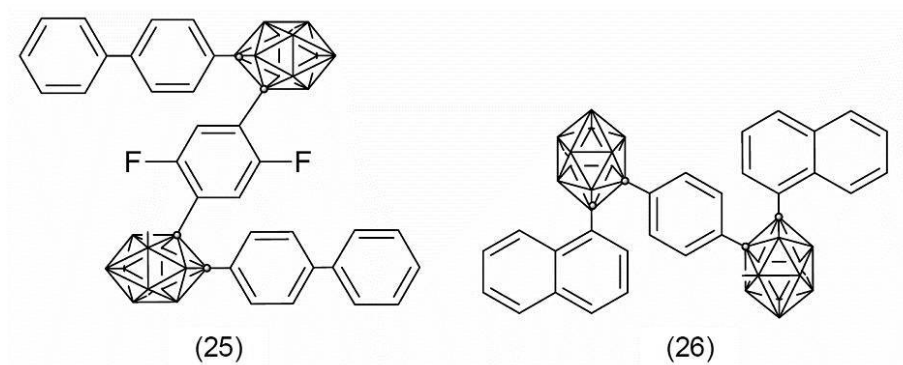


30

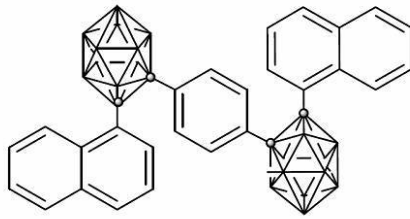
【 0 0 5 5】

本発明に係る電荷発生材料は、一例として、以下の構造式により示された物質である。

【化 1 1】



40



(27)

【 0 0 5 6 】

本発明に係る電荷発生材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子の電荷発生層に好適に用いることができる。本発明に係る電荷発生材料はドナー性とアクセプタ性とを併せ持つことにより、有機エレクトロルミネッセンス素子を低電圧で駆動することができるとともに、高い電力効率を実現することができ、また、長寿命化を実現することができる。

10

【 0 0 5 7 】

(有機エレクトロルミネッセンス素子)

本発明に係る電荷発生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、陽極101と陰極116との間に、第1の正孔輸送層103、第1の発光層105及び第1の電子輸送層107を含む第1の発光ユニットと、第2の正孔輸送層113、第2の発光層115及び第2の電子輸送層117を含む第2の発光ユニットとが、電荷発生層120を介して配置される。一実施形態において、本発明に係る電荷発生材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子の電荷発生層に用いることができる。

20

【 0 0 5 8 】

なお、図1においては、2つの発光ユニットを、電荷発生層120を介して積層した構造を示したが、本発明においては、電荷発生層120を介して3つ以上の発光ユニットを配置してもよい。また、陽極と正孔輸送層との間に正孔注入層を配置してもよく、電子輸送層と陰極との間に電子注入層を配置してもよい。

【 0 0 5 9 】

陽極101は、酸化インジウムスズ(ITO)やインジウム亜鉛酸化物(IZO)等を用いて形成することができる。正孔輸送層103及び113は、 α -NPD(NPB)、TPD、TACP、トリフェニル四量体などを用いて形成される。発光層105及び115は、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107及び117は、例えば、Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium(Alq3)を含む材料により形成される。陰極119は、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。なお、電子輸送層107と電荷発生層120との間及び/又は電子輸送層117と陰極119との間にLiF等を用いて電子注入層を形成することが好ましい。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。

30

40

【 0 0 6 0 】

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電荷発生材料を用いて、2つの発光ユニットの間に電荷発生層120を配置する。本発明に係る電荷発生材料を用いて電荷発生層120を形成することにより、低電圧駆動及び高電力効率のMPE型の有機エレクトロルミネッセンス素子が形成される。

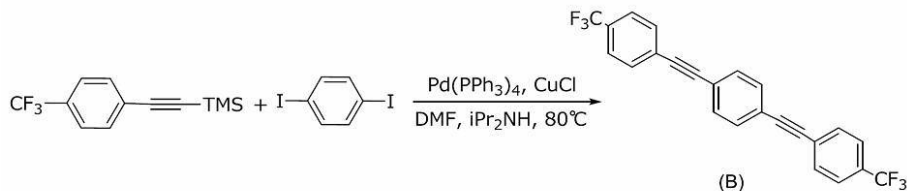
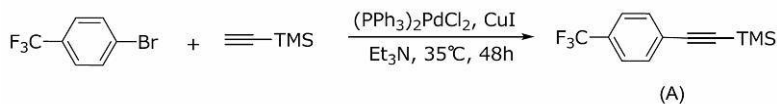
【実施例】

【 0 0 6 1 】

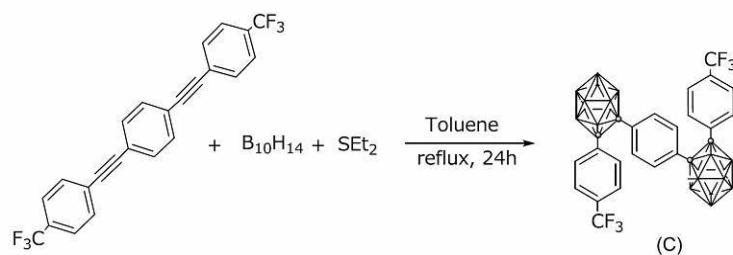
(製造方法)

上述した本発明に係る電荷発生材料は、例えば、以下のように合成することができる。

【化 1 2】



10



20

【0062】

化合物 (A) の合成：

4 - ブロモベンゾトリフルオリド (5.3 g、18 mmol)、CuI (50 mg、0.26 mmol)、PdCl₂(PPh₃)₂ (200 mg、0.28 mmol) と Et₃N 20 ml 混合した反応系にトリメチルシリルアセチレン (2 g、20 mmol) を加え、N₂ 気流下、35℃で48時間攪拌した。反応後クロマトグラフィー精製を行い、化合物 (A) を 4.3 g (収率 91%) 得た。

【0063】

化合物 (B) の合成：

化合物 (A) (5.6 g、23 mmol)、ジエチルスルフィド (3.3 g、10 mmol)、CuCl (2.1 g、21 mmol) を N₂ 置換した DMF : i-Pr₂NH = 2 : 1 の混合溶媒 45 ml に加えた。最後に Pd(PPh₃)₄ (1.2 g、1 mmol) を加え、N₂ 気流下、80℃で一晩攪拌した。反応後 SiO₂ 上ろ過、Et₂O 抽出、更にクロマトグラフィー精製を行い、化合物 (B) を 1.9 g (収率 46%) 得た。

30

【0064】

化合物 (B) の同定：

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 測定で測定された化合物 (B) のケミカルシフト値は、δ 7.52 (d, 4H), δ 7.60 (m, 8H) であった。また、¹⁹F-NMR 測定で測定された化合物 (B) のケミカルシフト値は、δ -62.44 (s, 6F, -CF₃) であった。HRMS 測定により測定された化合物 (B) の分子量は 414.0843 であり、C₂₄H₁₂F₆ (414.0843) であると同定された。

40

【0065】

化合物 (2) の合成：

デカボラン (269 mg、2.2 mmol) とジエチルスルフィド (497 μl、4.6 mmol) を 4.5 時間還流させた。さらに反応系にトルエン (10 ml) と化合物 (B) (414 mg、1 mmol) を加え、24 時間還流させた。反応溶媒を濃縮、石油エテルを用いてクロマトグラフィー精製を行い、目的物 (2) を 240 mg (収率 37%) 得た。

【0066】

化合物 (2) の同定：

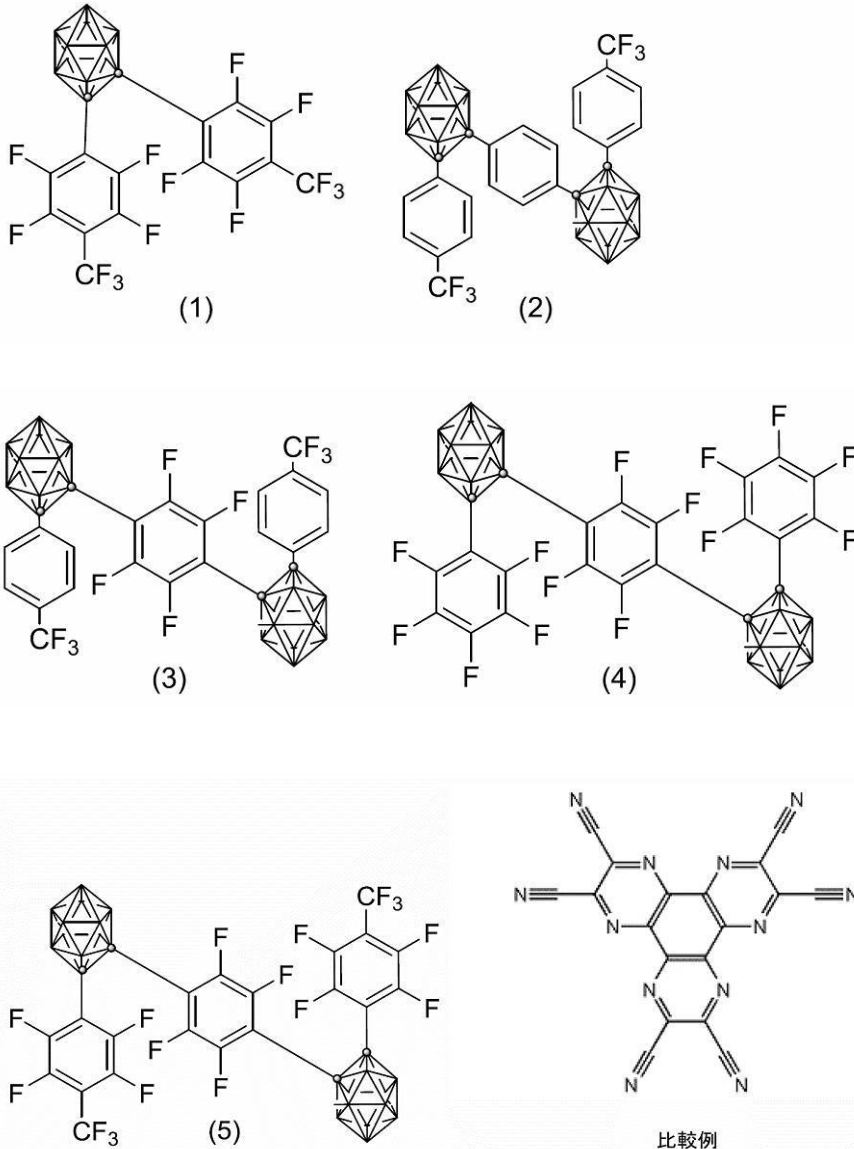
50

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) 測定で測定された化合物 (2) のケミカルシフト値は、 δ 7.19 (s, 4H), δ 7.37 (dd, 8H) であった。また、 ^{19}F -NMR 測定で測定された化合物 (2) のケミカルシフト値は、 δ -63.03 (s, 6F, - CF_3) であった。HRMS 測定により測定された化合物 (2) の分子量は 650.4414 であり、 $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{B}_{20}\text{F}_6$ (650.4415) であると同定された。

【0067】

上述したような製造方法を用いて、実施例 (1) ~ (5) の化合物を得た。また、比較例として 1, 4, 5, 8, 9, 12 - ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル ($\text{HAT}(\text{CN})_6$) を準備した。

【化 13】



【0068】

実施例 (1) ~ (5) の化合物及び比較例の化合物を電荷発生材料として用いて、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。図 2 は、実施例の有機エレクトロルミネッセンス素子 200 を示す模式図である。本実施例においては、130 nm の膜厚の IT0 で陽極 101 を形成し、70 nm の膜厚の NPD で第 1 の正孔輸送層 103 を形成し、50 nm の膜厚の Alq3 で第 1 の発光層及び電子輸送層 205 を形成し、0.5 nm の膜厚の LiF と 100 nm の膜厚の Al で第 1 の電子注入層 208 を形成し、実施例及び比較例の電荷発生材料を用いて 10 nm の膜厚の電荷発生層 120 を形成した。続いて、70 nm の膜

厚のNPDで第2の正孔輸送層113を形成し、50nmの膜厚のAlq3で第2の発光層及び電子輸送層215を形成し、0.5nmの膜厚のLiFで第2の電子注入層218を形成し、100nmの膜厚のAlで陰極219を形成した。

【0069】

作製した有機エレクトロルミネッセンス素子について、電流密度が10mA/cm²時の電圧と電力効率を評価した。評価結果を表1に示す。

【表1】

	電圧 (V)	電力効率 (lm/w)
実施例(1)	7.50	2.94
実施例(2)	8.1	2.62
実施例(3)	7.93	2.67
実施例(4)	7.49	2.82
実施例(5)	7.04	3.01
比較例	8.81	2.4

電流密度：10 mA/cm²

10

20

【0070】

表1から明らかなように、実施例(1)～(5)の化合物は、比較例の化合物に比して、同等以上の特性を有し、低電圧で駆動可能であり、電力効率、電流効率ともに高いことが明らかとなった。これは、本実施例に係る電荷発生材料が、熱力学的に高い安定性を有し、アクセプタ性材料であるカルボランに、電子求引基を有する芳香族置換基を導入したためであると推察される。

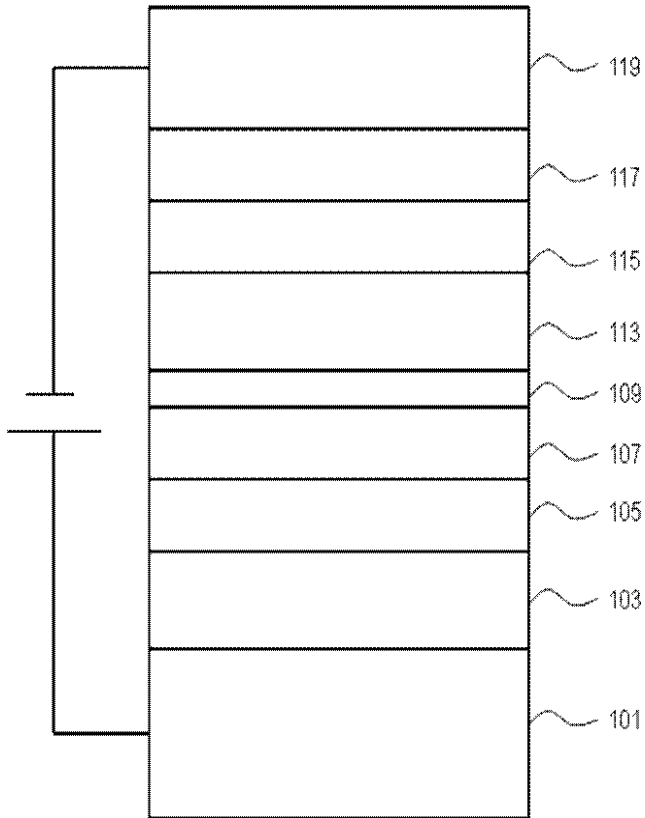
【符号の説明】

【0071】

100 有機EL素子、101 陽極、103 第1の正孔輸送層、105 第1の発光層、107 第1の電子輸送層、113 第2の正孔輸送層、115 第2の発光層、117 第2の電子輸送層、119 陰極、120 電荷発生層、200 有機EL素子、205 第1の発光層及び電子輸送層、208 第1の電子注入層、215 第2の発光層及び電子輸送層、218 第2の電子注入層、219 第2の陰極

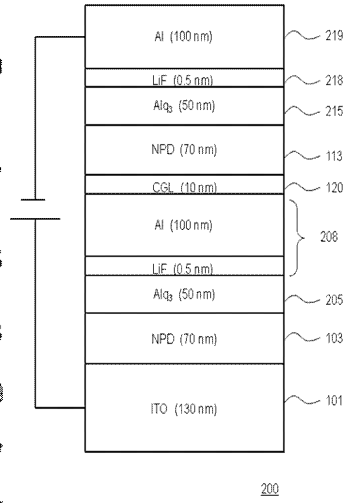
30

【図 1】



100

【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 金 秀蘭
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 城戸 淳二
山形県米沢市城南四丁目 3 - 1 6 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内
- (72)発明者 笹部 久宏
山形県米沢市城南四丁目 3 - 1 6 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内
- (72)発明者 宇田川 和男
山形県米沢市城南四丁目 3 - 1 6 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内
- F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC12 CC14 CC21 DD52 DD71 DD77 DD78
4H048 AA02 AB92 AC10 VA77 VB10

专利名称(译)	电荷产生材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2015103759A	公开(公告)日	2015-06-04
申请号	JP2013245384	申请日	2013-11-27
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司 国立大学法人山形大学		
申请(专利权)人(译)	三星显示器的股票会社 国立大学法人山形大学		
[标]发明人	金秀蘭 城戸淳二 笹部久宏 宇田川和男		
发明人	金 秀蘭 城戸 淳二 笹部 久宏 宇田川 和男		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/12 C09K11/06 C07F5/02		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A H05B33/12.C C09K11/06.690 C07F5/02.E H01L27/32		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC14 3K107/CC21 3K107/DD52 3K107/DD71 3K107/DD77 3K107/DD78 4H048/AA02 4H048/AB92 4H048/AC10 4H048/VA77 4H048/VB10		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供实现低电压驱动和高功率效率的电荷产生材料，以及使用该材料的有机电致发光器件。电荷产生材料由以下通式[1]表示。式[1]中，Ar1是具有或不具有取代基的芳基或杂芳基。Ar1可以是被氢，氘或吸电子基团取代的芳基或杂芳基。吸电子基团可以是具有按照哈密特定律的大于0.07的取代基常数 σ 的吸电子基团。[选择图]无

トロールミネッセ 【解決手段】電

