

(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2014-110354

(P2014-110354A)

(43) 公開日 平成26年6月12日(2014.6.12)

(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 7 D 487/22 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	4 C O 5 O
C O 7 D 487/14 (2006.01)	C O 7 D 487/22	
C O 9 K 11/06 (2006.01)	C O 7 D 487/14	
	C O 9 K 11/06 6 9 0	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 28 頁)		

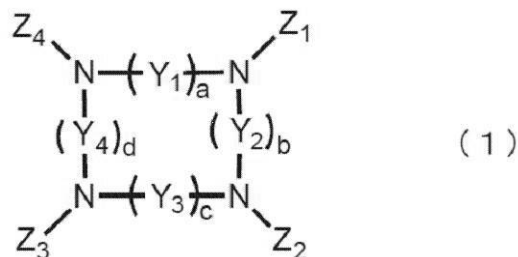
(21) 出願番号	特願2012-264760 (P2012-264760)	(71) 出願人	598045058
(22) 出願日	平成24年12月3日 (2012.12.3)		株式会社サムスン日本研究所
			神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7
		(74) 代理人	110000408
			特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
		(72) 発明者	赤司 信隆
			神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式
			会社サムスン横浜研究所内
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC03 CC12 CC21
			CC24 DD53 DD59 DD68 DD71
			DD78
			4C050 AA01 AA07 BB04 CC04 DD04
			EE04 FF01 GG01 HH01 PA20

(54) 【発明の名称】 カルバゾリル基を有する環状化合物を含む有機EL材料及びそれを用いた有機EL素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光効率の向上、長寿命化を実現する有機EL材料及び有機EL素子の提供。

【解決手段】 式(1)の有機EL材料。



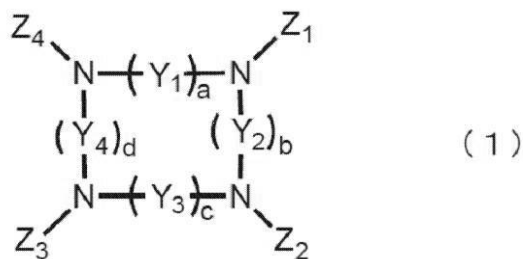
[式(1)中、 Y_1 乃至 Y_4 はそれぞれ独立的に、アルキレン基、シクロアルキレン基、置換若しくは無置換のアリーレン基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリーレン基であり、 Z_1 乃至 Z_4 はそれぞれ独立的に、アルキル基、シクロアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、 a 、 b 、 c 、 d は、それぞれ1以上であり、且つ $a + b + c + d = 8$ を満たす整数であり、前記式(1)中の4つの窒素原子のうち少なくとも1つの同一の窒素原子に結合した Y 及び Z 、又は Y 同士が単結合してカルバゾリル基を形成する。]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1) で表される有機EL材料。

【化 1】



10

[前記式 (1) 中、 Y_1 乃至 Y_4 はそれぞれ独立的に、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、環形成炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキレン基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 18 のアリーレン基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 18 のヘテロアリーレン基であり、 Z_1 乃至 Z_4 はそれぞれ独立的に、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 18 のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 18 のヘテロアリール基であり、 a 、 b 、 c 、 d は、それぞれ 1 以上であり、且つ $a + b + c + d \geq 8$ を満たす整数であり、前記式 (1) 中の 4 つの窒素原子のうち少なくとも 1 つの同一の窒素原子に結合した Y 及び Z 、又は Y 同士が単結合してカルバゾリル基を形成する。]

20

【請求項 2】

前記式 (1) で表される有機EL材料は、正孔輸送材料として用いられることを特徴とする請求項 1 に記載の有機EL材料。

【請求項 3】

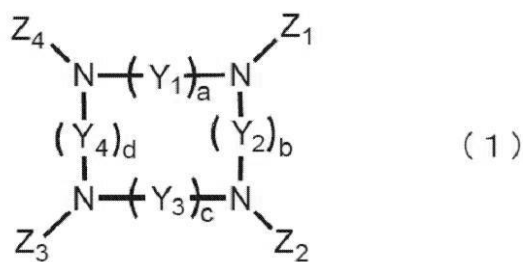
前記式 (1) で表される有機EL材料は、有機EL素子の発光層のホスト材料として用いられることを特徴とする請求項 1 に記載の有機EL材料。

30

【請求項 4】

下記式 (1)

【化 2】



40

[前記式 (1) 中、 Y_1 乃至 Y_4 はそれぞれ独立的に、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、環形成炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキレン基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 18 のアリーレン基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 18 のヘテロアリーレン基であり、 Z_1 乃至 Z_4 はそれぞれ独立的に、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 18 のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 18 のヘテロアリール基であり、 a 、 b 、 c 、 d は、それぞれ 1 以上であり、且つ $a + b + c + d \geq 8$ を満たす整数であり、前記式 (1) 中の 4 つの窒素原子のうち少なくとも 1 つの同一の窒素原子に結合した Y 及び Z 、又は Y

50

同士が単結合してカルbazolリル基を形成する。]

で表される有機EL材料を含む有機EL素子。

【請求項5】

前記有機EL材料は、正孔輸送層の材料として用いられることを特徴とする請求項4に記載の有機EL素子

【請求項6】

前記有機EL材料は、発光層のホスト材料として用いられることを特徴とする請求項4に記載の有機EL素子

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、カルbazolリル基を有する環状化合物を含む有機EL材料及びそれを用いた有機EL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。

20

【0003】

発光素子（以下、有機EL素子という）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EL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EL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EL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

有機EL素子を表示装置に応用するにあたり、有機EL素子の高効率化及び長寿命化が求められており、有機EL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】

有機EL素子の正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、アントラセン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。有機EL素子の長寿命化に有利な有機EL材料としてとして、環状アミン化合物が特許文献1乃至特許文献4において提案されている。また、特許文献5ではカルbazolリル基を含む環状化合物が、正孔輸送材料として提案されている。しかしながら、これらの材料を用いた有機EL素子も十分な発光効率を有しているとは言い難く、現在ではより一層、高効率で低電圧駆動が可能であり、発光寿命の長い有機EL素子が望まれている。尚、有機EL素子の長寿命化のためには、耐熱性の高い有機材料が求められており、一般的にはナフチル基やフェナントリル基といった剛直な基を分子内に多く導入することにより実現できるが、同時に該分子の分子量も大きくなるため有機EL素子の層形成工程における蒸着時に該分子が分解してしまうといった問題があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2002-173488号公報

【特許文献2】特開2007-214364号公報

50

【特許文献 3】韓国公開特許第 10 - 2008 - 0071664 号公報

【特許文献 4】中国特許出願公開第 101088992 号明細書

【特許文献 5】韓国公開特許第 10 - 2012 - 0088644 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上述の課題を鑑み、より発光効率を向上させ、長寿命化を実現する有機EL材料及びそれを用いた有機EL素子を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

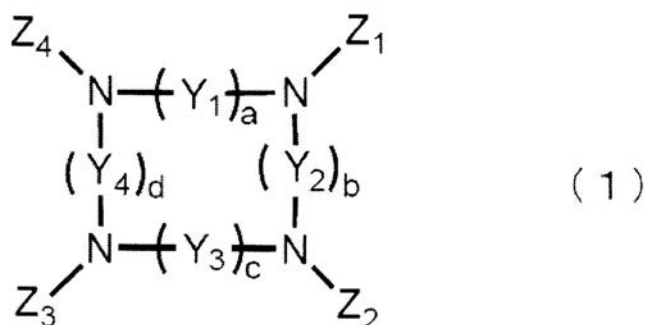
【0008】

10

本発明の一実施形態による有機EL材料は、

下記式 (1)

【化 1】



20

[前記式 (1) 中、Y₁ 乃至 Y₄ はそれぞれ独立的に、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、環形成炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキレン基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 18 のアリーレン基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 18 のヘテロアリーレン基であり、Z₁ 乃至 Z₄ はそれぞれ独立的に、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 18 のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 18 のヘテロアリール基であり、a、b、c、d は、それぞれ 1 以上であり、且つ a + b + c + d = 8 を満たす整数であり、前記式 (1) 中の 4 つの窒素原子のうち少なくとも 1 つの同一の窒素原子に結合した Y 及び Z、又は Y 同士が単結合してカルバゾリル基を形成する。]

30

で表される。

【0009】

この有機EL材料によれば、有機EL素子の発光効率を向上させ、有機EL素子の長寿命化を実現することができる。

【0010】

前記式 (1) で表される有機EL材料は、有機EL素子の正孔輸送材料として使用してもよい。

40

【0011】

前記式 (1) で表される有機EL材料を有機EL素子の正孔輸送材料として用いることにより、有機EL素子の発光効率を向上させ、有機EL素子の長寿命化を実現することができる。

【0012】

前記式 (1) で表される有機EL材料は、有機EL素子の発光層のホスト材料として使用してもよい。

【0013】

前記式 (1) で表される有機EL材料を有機EL素子の発光層のホスト材料として用いることにより、有機EL素子の発光効率を向上させ、有機EL素子の長寿命化を実現することができる。

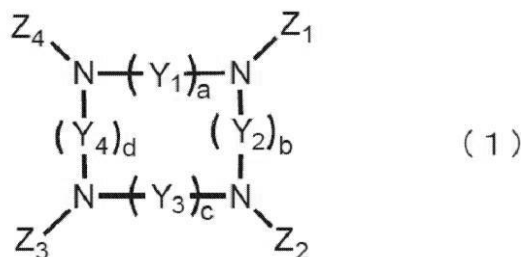
50

【 0 0 1 4 】

本発明の一実施形態による有機EL素子は、

下記式 (1)

【 化 2 】



10

[前記式 (1) 中、 Y_1 乃至 Y_4 はそれぞれ独立的に、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、環形成炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキレン基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 18 のアリーレン基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 18 のヘテロアリーレン基であり、 Z_1 乃至 Z_4 はそれぞれ独立的に、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、環形成炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 18 のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 18 のヘテロアリール基であり、 a 、 b 、 c 、 d は、それぞれ 1 以上であり、且つ $a + b + c + d = 8$ を満たす整数であり、前記式 (1) 中の 4 つの窒素原子のうち少なくとも 1 つの同一の窒素原子に結合した Y 及び Z 、又は Y 同士が単結合してカルバゾリル基を形成する。]

20

で表される有機EL材料を含む。

【 0 0 1 5 】

この発光素子によれば、発光効率が向上され、長寿命化されることができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、有機EL素子の発光効率を向上させ、長寿命化を実現する有機EL材料及びそれを用いた有機EL素子を提供することができる。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 7 】

【 図 1 】 有機EL素子の構造を示す概略図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 8 】

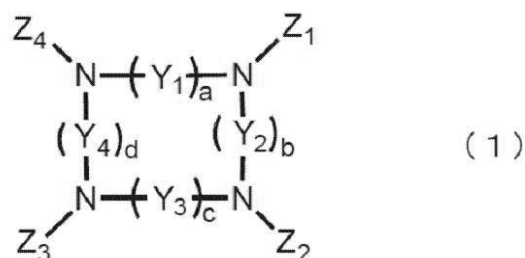
本願発明者は、上述の課題を検討した結果、有機EL材料として、カルバゾリル基を有する環状化合物を用いることに想到し、有機EL素子の発光効率の向上及び長寿命化を達成できることを確認した。以下、本願発明者が想到したカルバゾリル基を有する環状化合物について説明する。

【 0 0 1 9 】

有機EL材料として用いられる本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物は、以下の構造式 (1) で表される化合物である。

40

【化 3】



10

【0020】

以上の構造式(1)において、 Y_1 乃至 Y_4 は、それぞれ独立的に、炭素数1~5のアルキレン基、環形成炭素数3~6のシクロアルキレン基、置換若しくは無置換の環形成炭素数6~18のアリーレン基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数5~18のヘテロアリーレン基である。また、構造式(1)において、 Z_1 乃至 Z_4 は、それぞれ独立的に、炭素数1~5のアルキル基、環形成炭素数3~6のシクロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数6~18のアリール基、又は置換若しくは無置換の環形成炭素数5~18のヘテロアリール基である。尚、構造式(1)における a 、 b 、 c 、 d は、それぞれ1以上であり、且つ $a + b + c + d = 8$ を満たす整数である。

20

【0021】

構造式(1)で表される本発明の環状化合物は、環形成する4つの窒素原子のうち少なくとも1つの同一の窒素原子に結合した Y 及び Z 、又は Y 同士が単結合することにより形成されるカルバゾリル基を有することを特徴とする。即ち、構造式(1)において、環形成する4つの窒素原子のうち少なくとも1つの同一の窒素原子に結合した少なくとも1つの Y が置換若しくは無置換のフェニレン基であり且つ Z が置換若しくは無置換のフェニル基であり、この Y と Z とが単結合してカルバゾリル基を形成する。または、構造式(1)において、環形成する4つの窒素原子のうち少なくとも1つの同一の窒素原子に結合した2つの Y が置換若しくは無置換のフェニレン基であり、これらの Y 同士が単結合してカルバゾリル基を形成する。

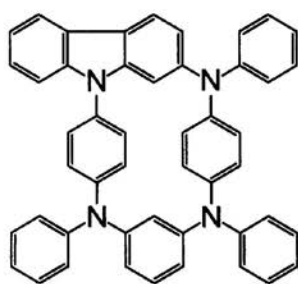
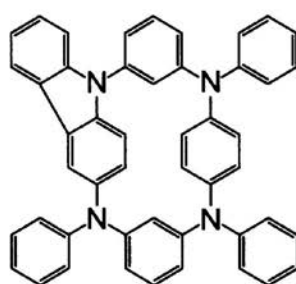
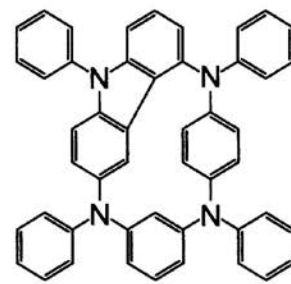
30

【0022】

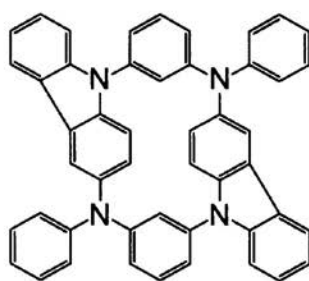
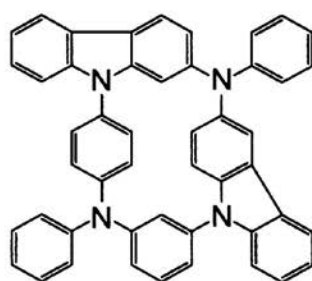
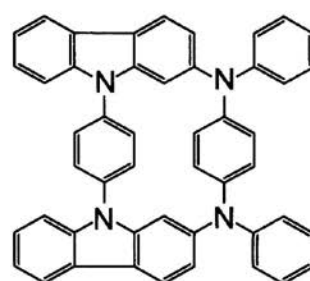
以下に本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物の具体例として、化合物1乃至化合物100を示す。尚、本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物は、以下に挙げる化合物に限定されるわけではない。

【0023】

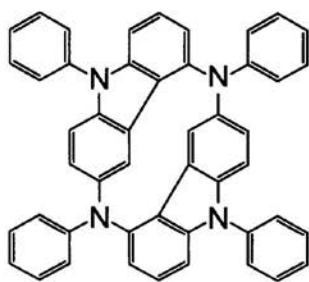
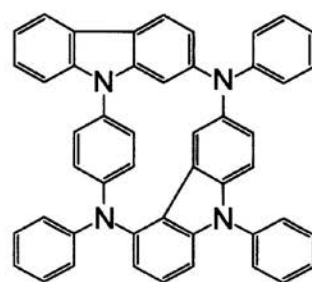
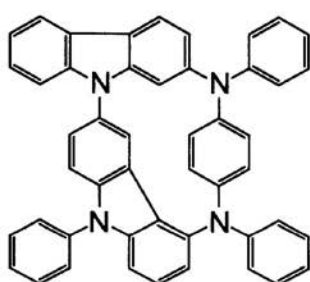
【化 4】

**1****2****3**

10

**4****5****6**

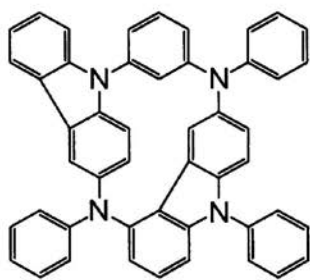
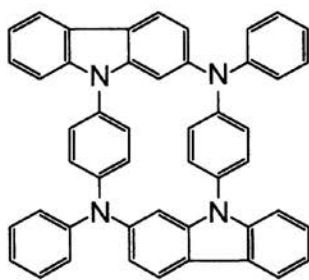
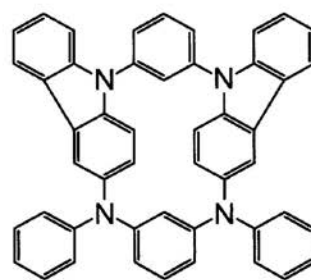
20

**7****8****9**

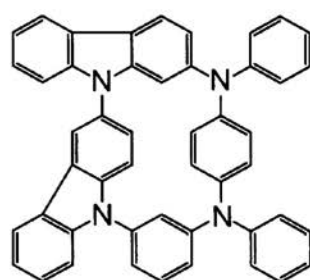
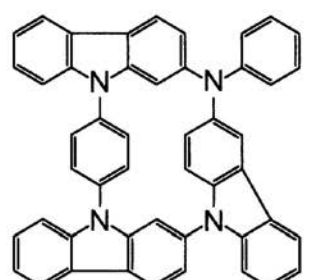
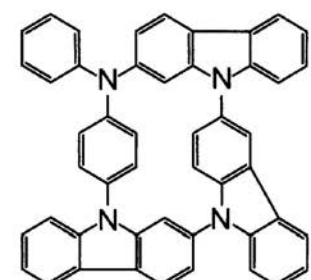
30

40

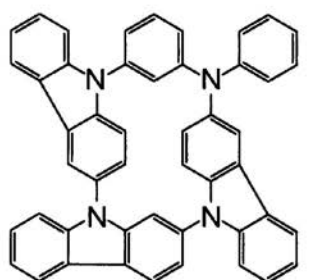
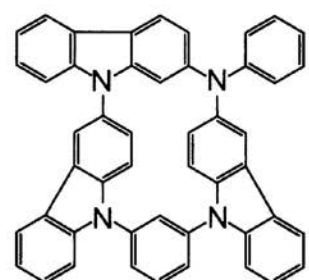
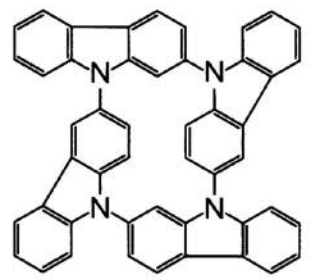
【化 5】

**10****11****12**

10

**13****14****15**

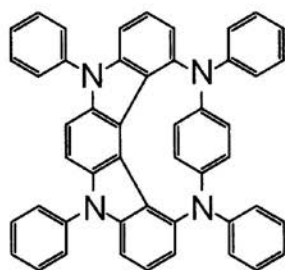
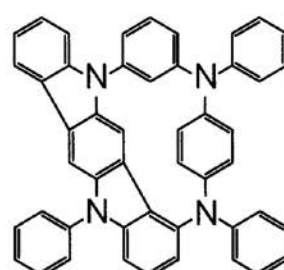
20

**16****17****18**

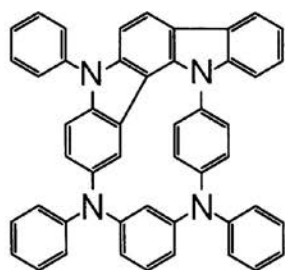
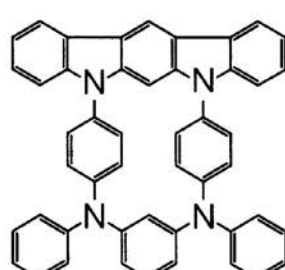
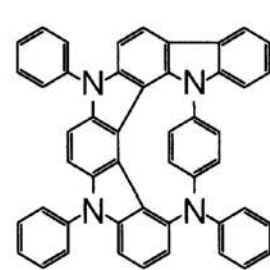
30

40

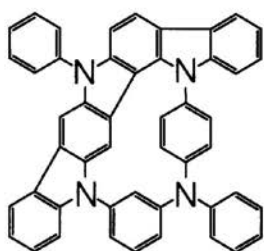
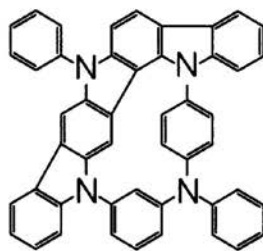
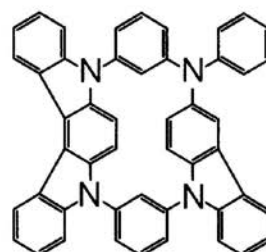
【化 6】

**19****20****21**

10

**22****23****24**

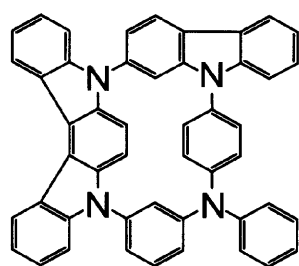
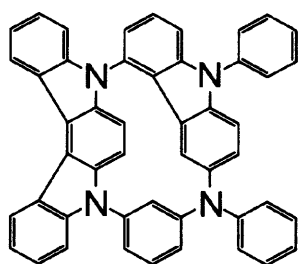
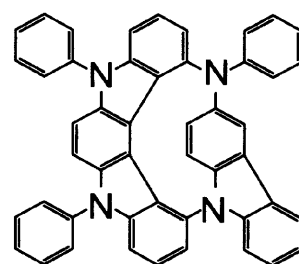
20

**25****26****27**

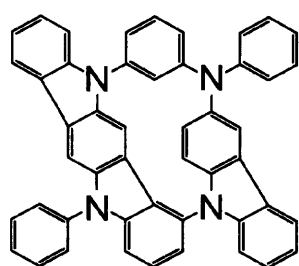
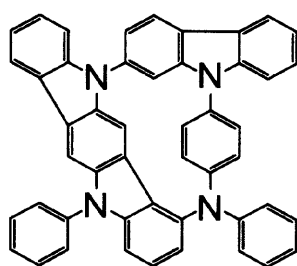
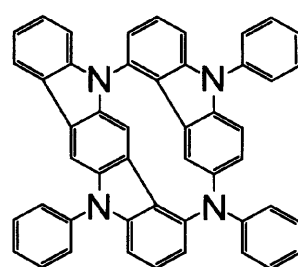
30

40

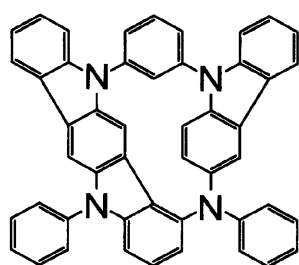
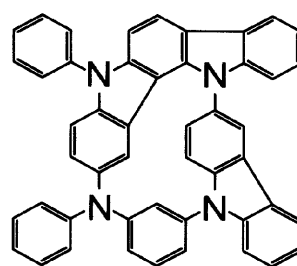
【化 7】

**28****29****30**

10

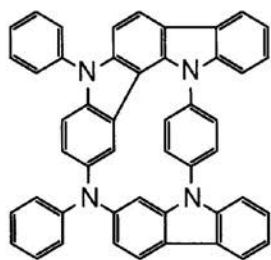
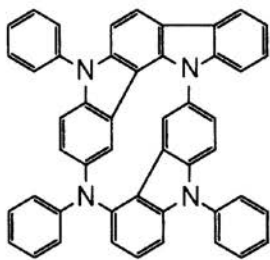
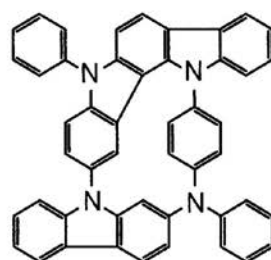
**31****32****33**

20

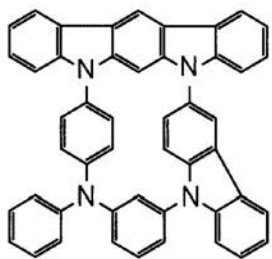
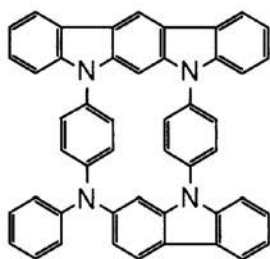
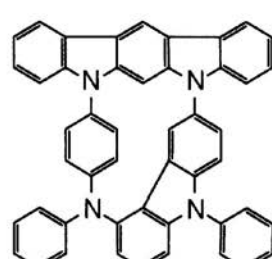
**34****35**

30

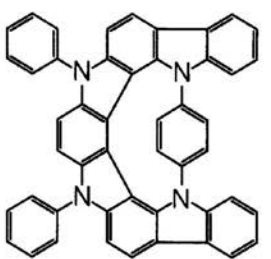
【化 8】

**36****37****38**

10

**39****40****41**

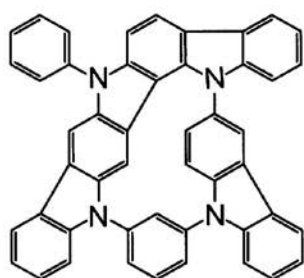
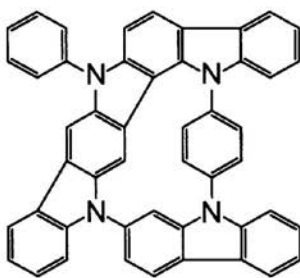
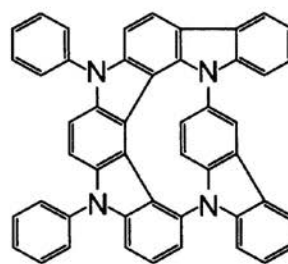
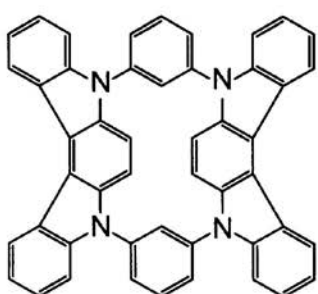
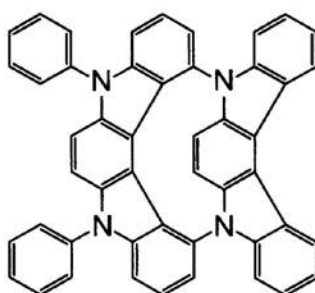
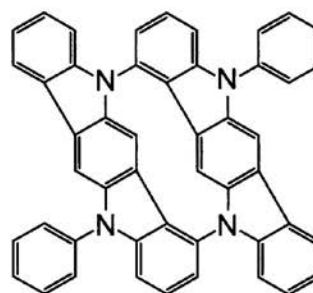
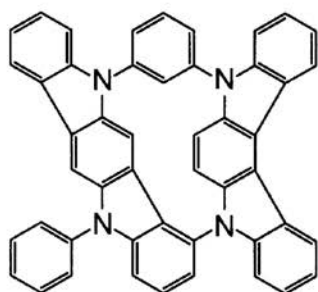
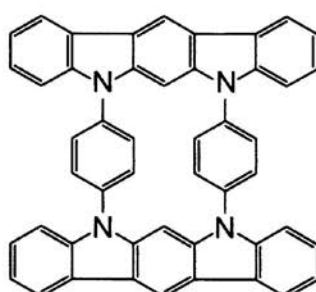
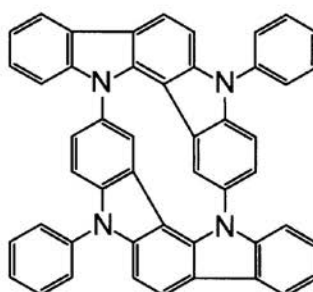
20

**42**

30

40

【化 9】

**43****44****45****46****47****48****49****50****51**

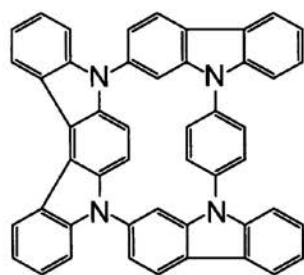
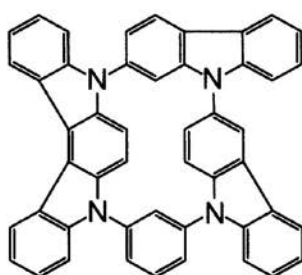
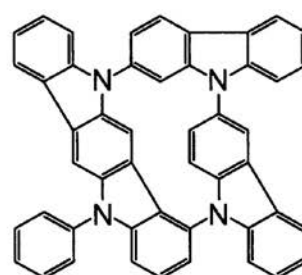
10

20

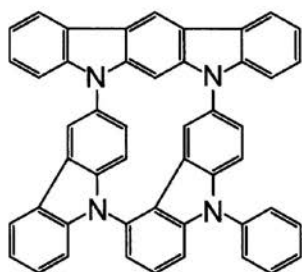
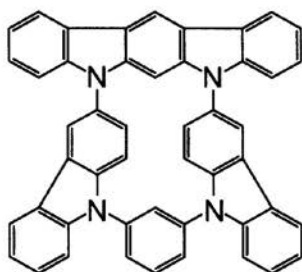
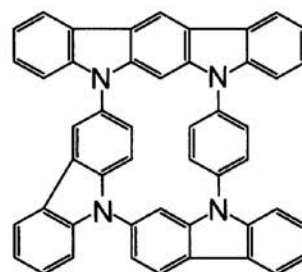
30

40

【化 10】

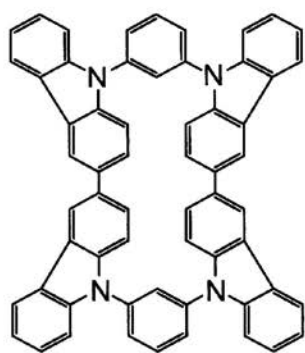
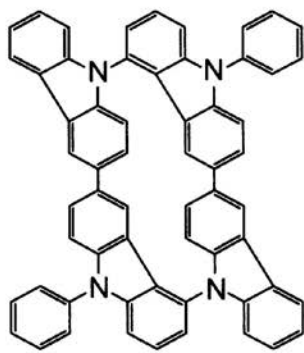
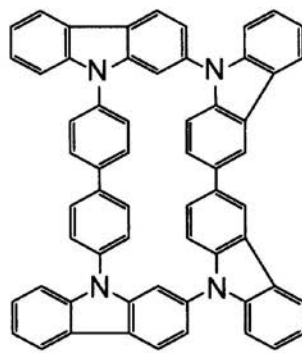
**52****53****54**

10

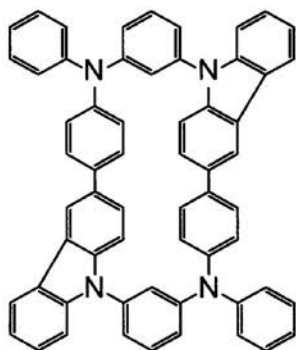
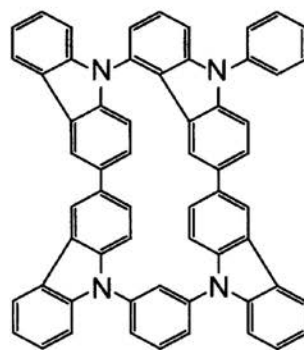
**55****56****57**

20

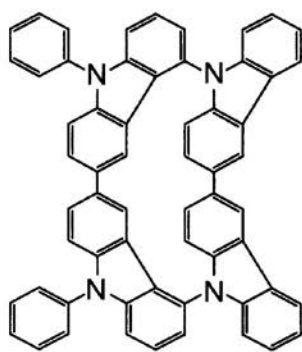
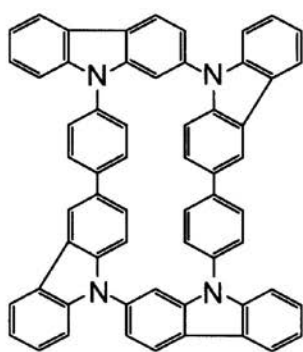
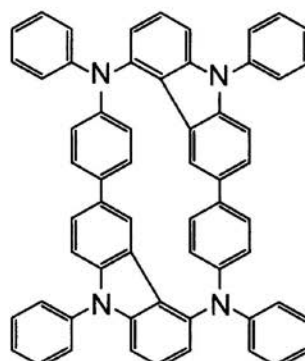
【化 1 1】

**58****59****60**

10

**61****62**

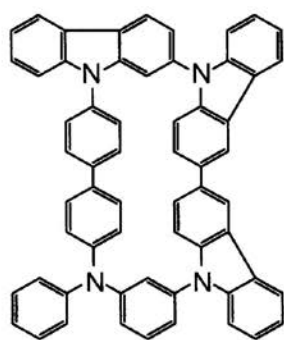
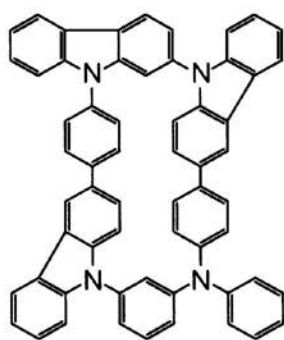
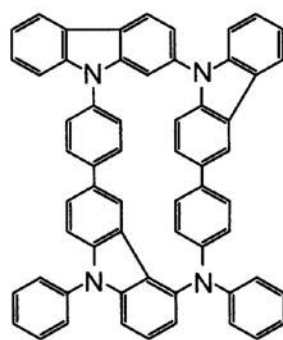
20

**63****64****65**

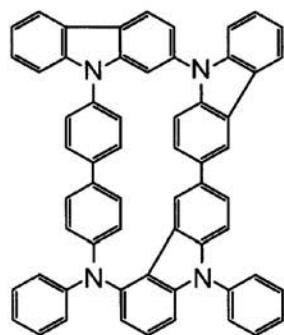
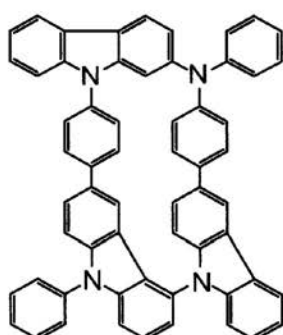
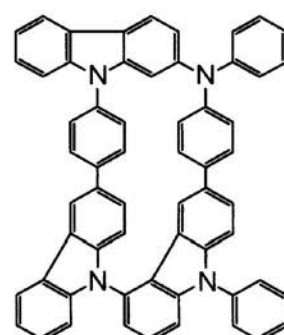
30

40

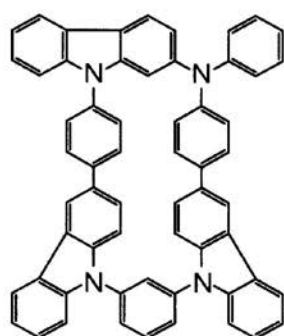
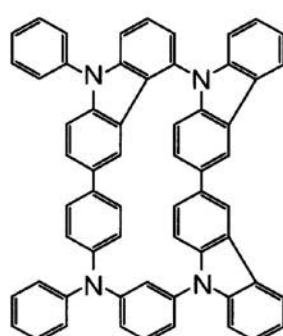
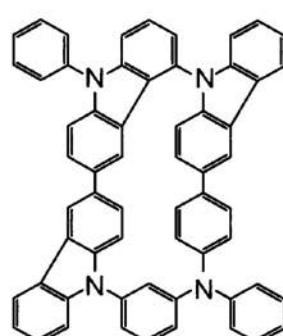
【化 1 2】

**66****67****68**

10

**69****70****71**

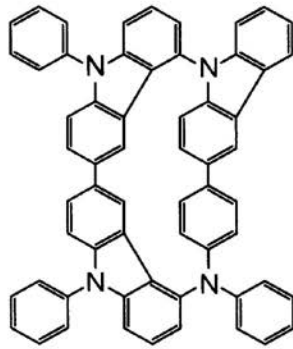
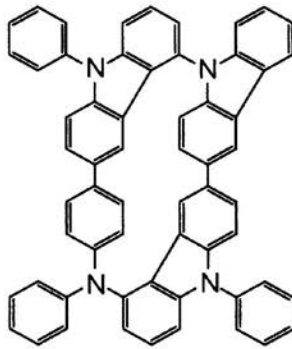
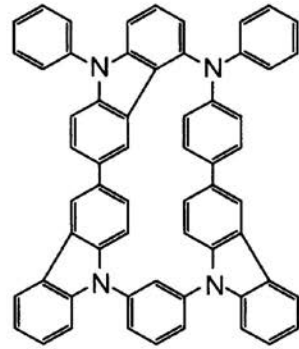
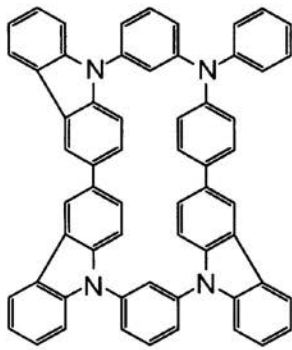
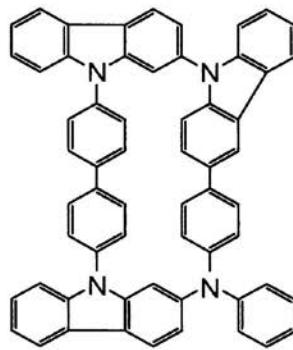
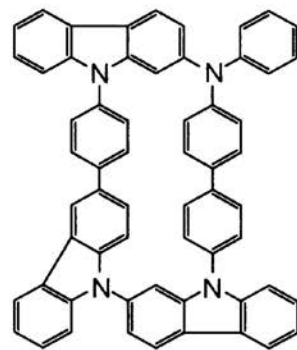
20

**72****73****74**

30

40

【化 1 3】

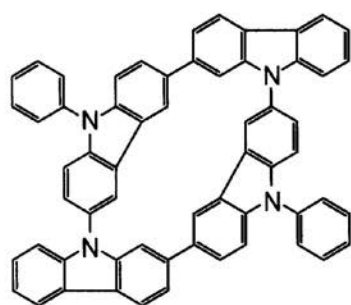
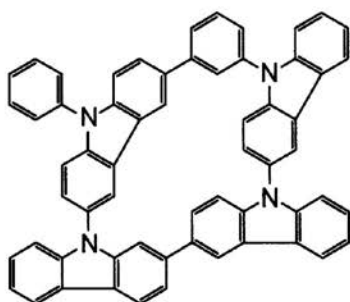
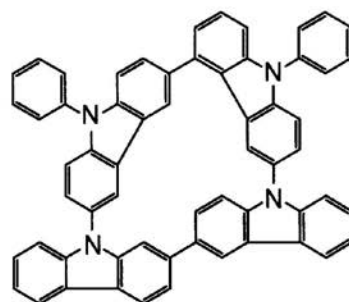
**75****76****77****78****79****80**

10

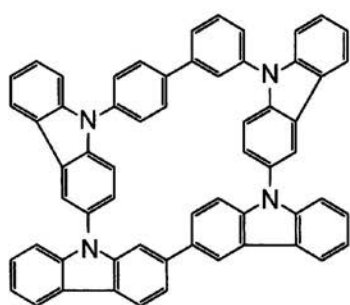
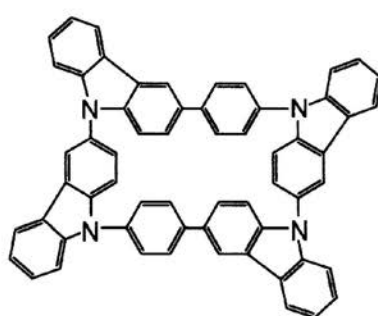
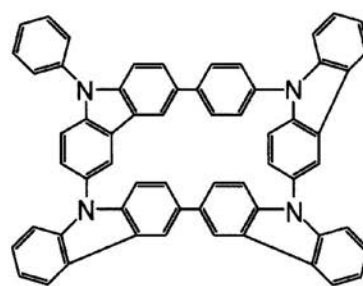
20

30

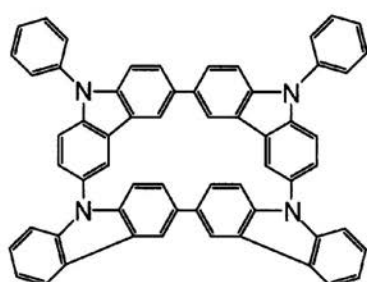
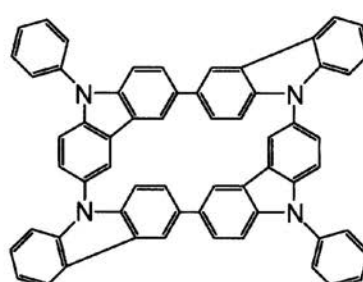
【化 1 4】

**81****82****83**

10

**84****85****86**

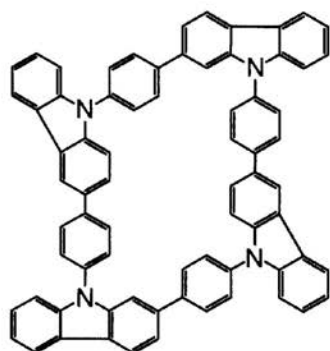
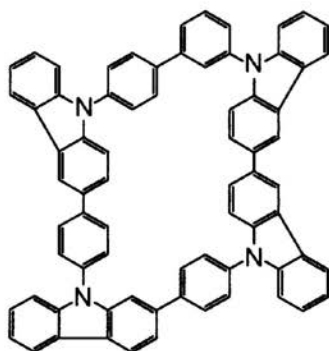
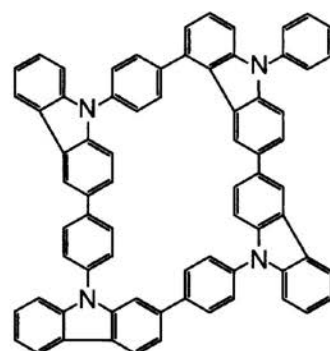
20

**87****88**

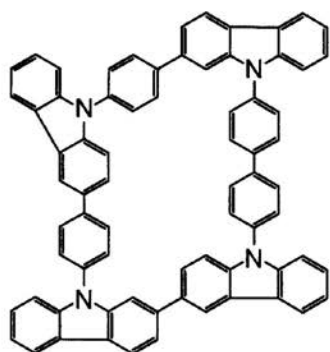
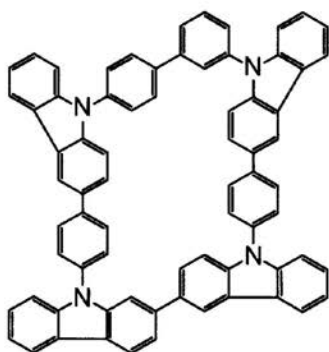
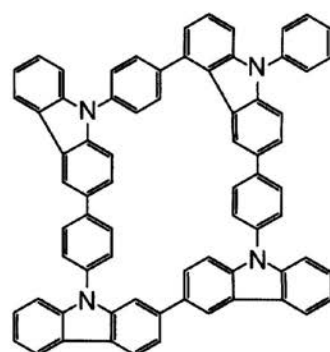
30

40

【化 1 5】

**89****90****91**

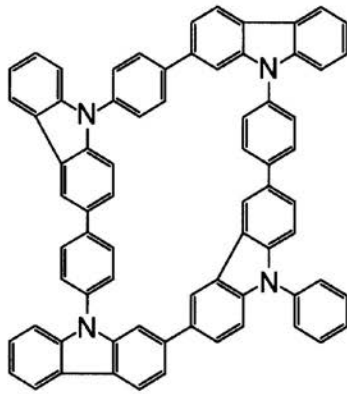
10

**92****93****94**

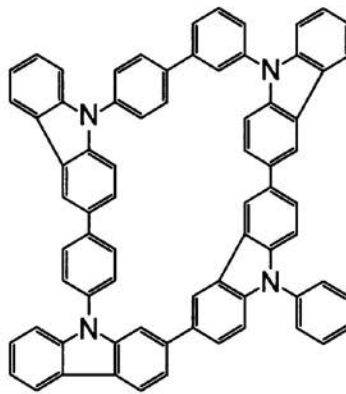
20

30

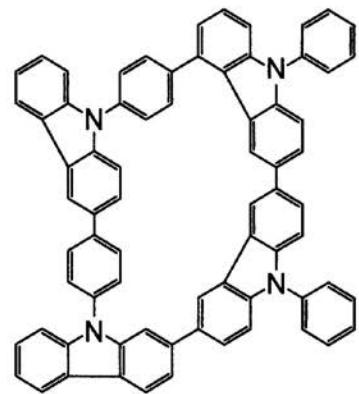
【化 1 6】



95

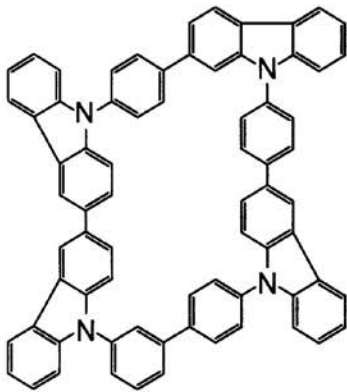


96

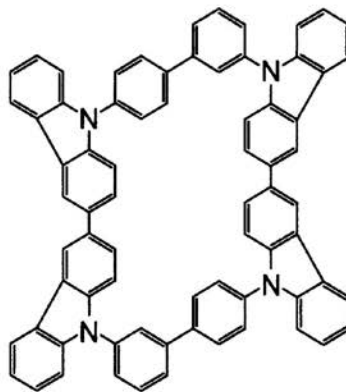


97

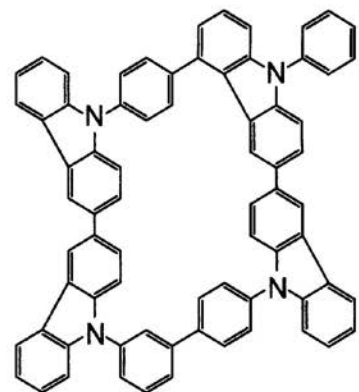
10



98



99



100

20

30

【 0 0 2 4 】

本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物は、低分子量であり剛直なカルバゾリル基が分子内に導入されており、且つ該分子が環状構造であるため、低分子量ながらも高耐熱性を実現することができる。そのため、本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物を有機EL材料として使用すると、有機EL素子を作製する際の蒸着が容易であり、耐熱性が高いため、材料自身の分解を抑制することができる。また、耐熱性が高いため、有機EL素子の駆動中における材料の劣化が抑制され、有機EL素子の長寿命化に寄与する。また、本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物は、大きなバンドギャップを有するため、有機EL素子の発光効率の向上に寄与する。

40

【 0 0 2 5 】

さらに、本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物において、カルバゾリル基が高い正孔輸送能を持ち、且つ高いT1（励起三重項状態）レベルを有するため、本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物を有機EL素子の正孔輸送材料又は発光層のホスト材料として用いることにより、有機EL素子の発光効率を向上させることが可能となる。特に、本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物は高いT1レベルを有するため、赤色～青色発光領域において燐光ホスト材料又は燐光発光層に近接する正孔輸送材料として用いることができ

50

る。尚、本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物の用途は、燐光ホスト材料又は燐光発光層に近接する正孔輸送材料に限定されず、蛍光ホスト材料又は蛍光発光層に近接する正孔輸送材料として用いることもできる。また、本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物は、正孔注入材料としても用いることができる。上述した本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物の具体例として挙げた化合物 1 乃至化合物 100 は、いずれも有機EL素子の正孔輸送材料又は発光層のホスト材料として用いることができ、特に、化合物 4、化合物 7、化合物 18、化合物 46、化合物 58、化合物 61 及び化合物 65 が有機EL素子の材料として好ましい。

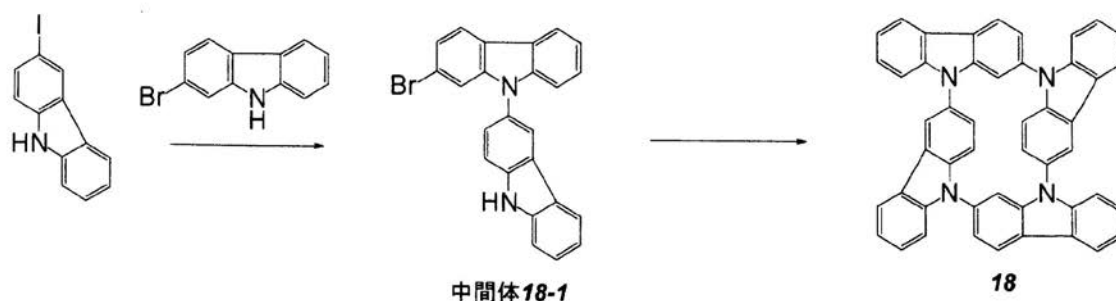
【0026】

本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物について、上述の化合物 18、化合物 4、化合物 7、化合物 46、化合物 58、化合物 61、及び化合物 65 の合成法を以下に述べる。但し、以下に述べる合成法は一例であって、これに限定されるわけではない。

【0027】

化合物 18 の合成

【化 17】



【0028】

(中間体 18 - 1 の合成)

窒素置換した反応容器に、3-iodo-9H-carbazole (5.0g, 17.1mmol)、2-bromo-9H-carbazole (4.2g, 17.1mmol)、sodium-t-butoxide (2.5g, 26.3mmol) を加え、xylene (100 mL) を溶媒として加え、次に $P(t-Bu)_3$ (0.23g, 1.16mmol) と $Pd_2(dba)_3$ (0.15g, 0.17mmol) を加え容器内を窒素置換し、その後100℃で6時間撹拌した。冷却後、反応溶液をtoluene (100mL) で希釈し、希釈した反応溶液をセライト濾過した後に飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過後に、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。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 (展開溶媒 toluene : hexane = 1 : 1) により精製し、得られた固体をtoluene/ethanolで再結晶したところ、中間体 18 - 1 を4.5 g、収率64%で得た。

【0029】

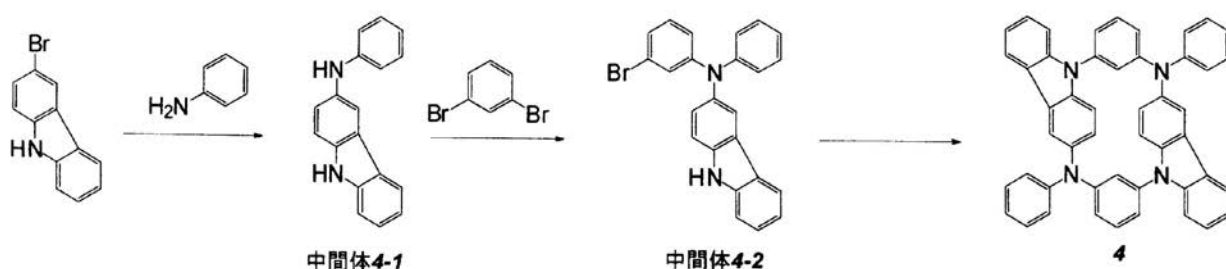
(化合物 18 の合成)

上述した中間体 18 - 1 の合成における3-iodo-9H-carbazoleを中間体 18 - 1 に変えて、2-bromo-9H-carbazoleを中間体 18 - 1 に変えたこと以外、即ち、中間体 18 - 1 同士を反応させたこと以外は、上述した中間体 18 - 1 の合成と同様な方法により、化合物 18 を0.6 g、収率17%で得た。

【0030】

化合物 4 の合成

【化 18】



10

【0031】

(中間体 4 - 1 の合成)

窒素ガス気流下、反応容器に3-bromo-9H-carbazole (5.0 g、20.3mmol)、aniline (1.9 g、20.3mmol)、Cu (1.3g、20.7mmol)、K₂CO₃ (28.1g、20.3mmol)、mesitylene (50mL) を加え165 で9時間撹拌を行った。その後、100 まで降温し、toluene (50mL) を加えて加熱撹拌後ろ過し、得られたろ液を減圧濃縮した。得られた固体をtolueneに溶解させ、その溶液をEthanolに滴下し、析出した沈殿物をろ取した。ろ取した沈殿物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 toluene)を用いて展開し、目的物の含まれる留分を分取し、減圧濃縮した。得られた固体をtoluene/ethanolで再結晶したところ、中間体 4 - 1 を2.2 g、収率41%で得た。

20

【0032】

(中間体 4 - 2 の合成)

窒素置換した反応容器に、1,3-dibromobenzene (5.0g、21.2mmol)、中間体 4 - 1 (5.5 g、21.2mmol)、sodium-*t*-butoxide (4.1g、42.4mmol) を加え、xylene (50mL) を溶媒として加え、次にP(*t*-Bu)₃ (0.26g、1.26mmol) とPd₂(dba)₃ (0.60g、0.65mmol) とを加えて容器内を窒素置換し、その後100 で5時間撹拌した。冷却後、反応溶液をtoluene (100mL) で希釈し、希釈した反応溶液をセライト濾過した後に飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過後に、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。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(展開溶媒 toluene : hexane = 1 : 2) により精製し、得られた固体をtoluene/ethanolで再結晶したところ、中間体 4 - 2 を4.6 g、収率52%で得た。

30

【0033】

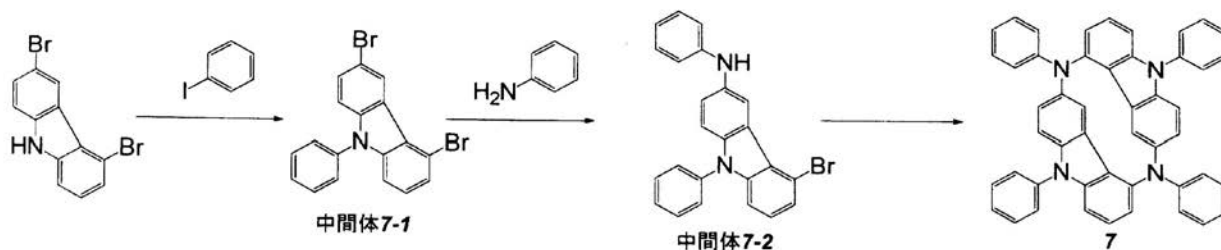
(化合物 4 の合成)

上述した化合物 18 の合成における中間体 18 - 1 をいずれも中間体 4 - 2 に変えたこと以外、即ち、中間体 4 - 2 同士を反応させたこと以外は、上述した化合物 18 の合成と同様な方法により、化合物 4 を0.84g、収率23%で得た。

【0034】

化合物 7 の合成

【化 19】



40

【0035】

50

(中間体 7 - 1 の合成)

窒素置換した反応容器に、iodobenzene (5.0g, 24.5mmol)、3,5-dibromo-9H-carbazole (8.0 g, 24.5mmol)、sodium-*t*-butoxide (4.7g, 49.0mmol) を加え、xylene (50mL) を溶媒として加え、次にP(*t*-Bu)₃ (0.30g, 1.46mmol) とPd₂(dba)₃ (0.69g, 0.75mmol) とを加えて容器内を窒素置換し、その後100℃で5時間撹拌した。冷却後、反応溶液をtoluene (100mL) で希釈し、希釈した反応溶液をセライト濾過した後に飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過後に、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。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 (展開溶媒 toluene : hexane = 1 : 1) により精製し、得られた固体をtoluene/ethanolで再結晶したところ、中間体 7-1 を 6.0 g、収率 61% で得た。

10

【 0 0 3 6 】

(中間体 7 - 2 の合成)

上述した中間体 4 - 1 の合成における3-bromo-9H-carbazoleを中間体 7 - 1 に変えたこと以外は、上述した中間体 4 - 1 の合成と同様な方法により、中間体 7 - 2 を 2.2g、収率 35% で得た。

【 0 0 3 7 】

(化合物 7 の合成)

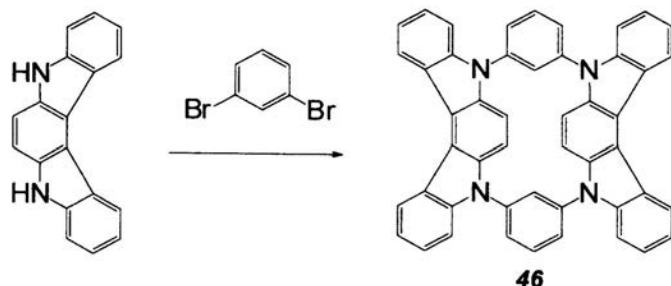
上述した化合物 4 の合成における中間体 4 - 2 を中間体 7 - 2 に変えたこと以外、即ち、中間体 7 - 2 同士を反応させたこと以外は、上述した化合物 4 の合成と同様な方法により、化合物 7 を 0.23g、収率 13% で得た。

20

【 0 0 3 8 】

化合物 4 6 の合成

【 化 2 0 】



30

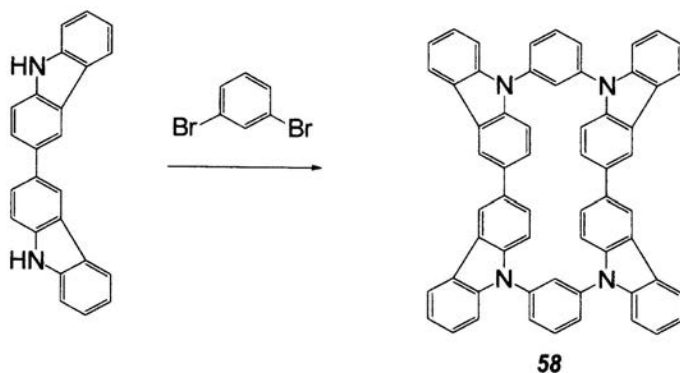
【 0 0 3 9 】

上述した中間体 4 - 2 の合成における中間体 4 - 1 を5,8-dihydroindolo[2,3-*c*]carbazoleに変えたこと以外は、上述した中間体 4 - 2 の合成と同様な方法により、化合物 4 6 を 1.2g、収率 18% で得た。

【 0 0 4 0 】

化合物 5 8 の合成

【化 2 1】



10

【 0 0 4 1】

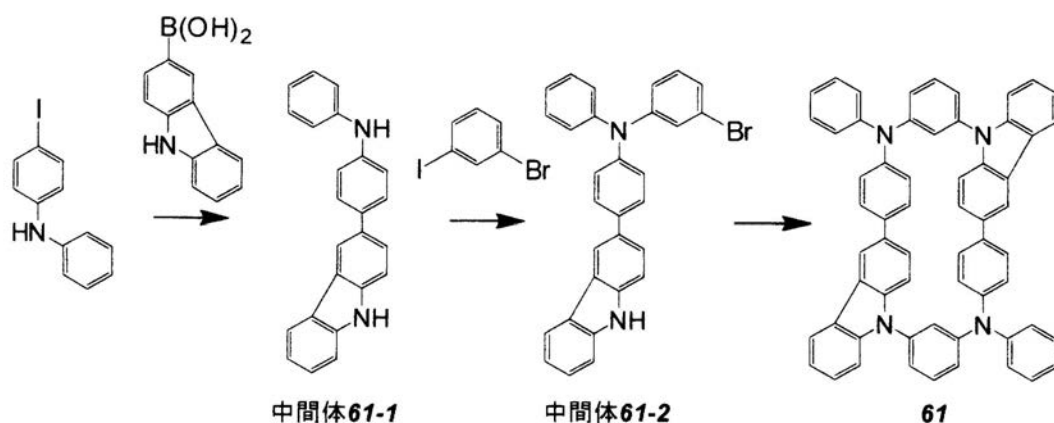
上述した化合物 4 6 の合成における 5,8-dihydroindolo[2,3-c]carbazole を 9H,9'-H-3,3'-bicarbazole に変えたこと以外は、上述した化合物 4 6 の合成と同様な方法により、化合物 5 8 を 1.5g、収率 25% で得た。

【 0 0 4 2】

化合物 6 1 の合成

【化 2 2】

20



30

【 0 0 4 3】

(中間体 6 1 - 1 の合成)

窒素置換した反応容器に、4-iodo-N-phenylaniline (5.0g, 16.9mmol)、(9H-carbazol-3-yl)boronic acid (4.3g, 20.3mmol)、2Mの炭酸カリウム水溶液 (10ml)、Pd(PPh₃)₄ (1.0g, 0.85mmol) を加え、THF40ml 中で加熱還流しながら 8 時間撹拌を行った。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、有機層を分取し、シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒 toluene : hexane = 1 : 1) で精製し、得られた固体を toluene/ethanol で再結晶したところ、中間体 6 1 - 1 を 4.6 g、収率 82% で得た。

40

【 0 0 4 4】

(中間体 6 1 - 2 の合成)

上述した中間体 4 - 2 の合成における中間体 4 - 1 を中間体 6 1 - 1 に変えて、1,3-dibromobenzene を 1-bromo-3-iodobenzene に変えたこと以外は、上述した中間体 4 - 2 の合成と同様な方法により、中間体 6 1 - 2 を 3.8g、収率 61% で得た。

【 0 0 4 5】

(化合物 6 1 の合成)

上述した化合物 4 の合成における中間体 4 - 2 を中間体 6 1 - 2 に変えたこと以外、即

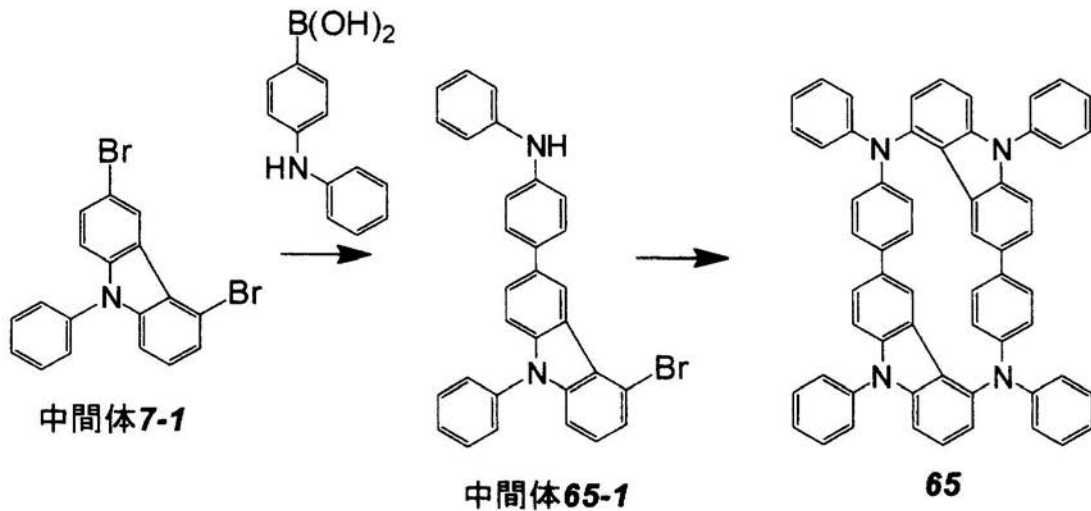
50

ち、中間体 6 1 - 2 同士を反応させたこと以外は、上述した化合物 4 の合成と同様な方法により、化合物 6 1 を 0.71g、収率 19% で得た。

【 0 0 4 6 】

化合物 6 5 の合成

【 化 2 3 】



10

20

【 0 0 4 7 】

(中間体 6 5 - 1 の合成)

上述した中間体 6 1 - 1 の合成における 4-iodo-N-phenylaniline を中間体 7 - 1 に変えて、(9H-carbazol-3-yl)boronic acid を (4-(phenylamino)phenyl)boronic acid に変えたこと以外は、上述した中間体 6 1 - 1 の合成と同様な方法により、中間体 6 5 - 1 を 3.8g、収率 63% で得た。

【 0 0 4 8 】

(化合物 6 5 の合成)

上述した化合物 6 1 の合成における中間体 6 1 - 2 を中間体 6 5 - 1 に変えたこと以外、即ち、中間体 6 5 - 1 同士を反応させたこと以外は、上述した化合物 6 1 の合成と同様な方法により、化合物 6 5 を 0.96 g、収率 15% で得た。

【 0 0 4 9 】

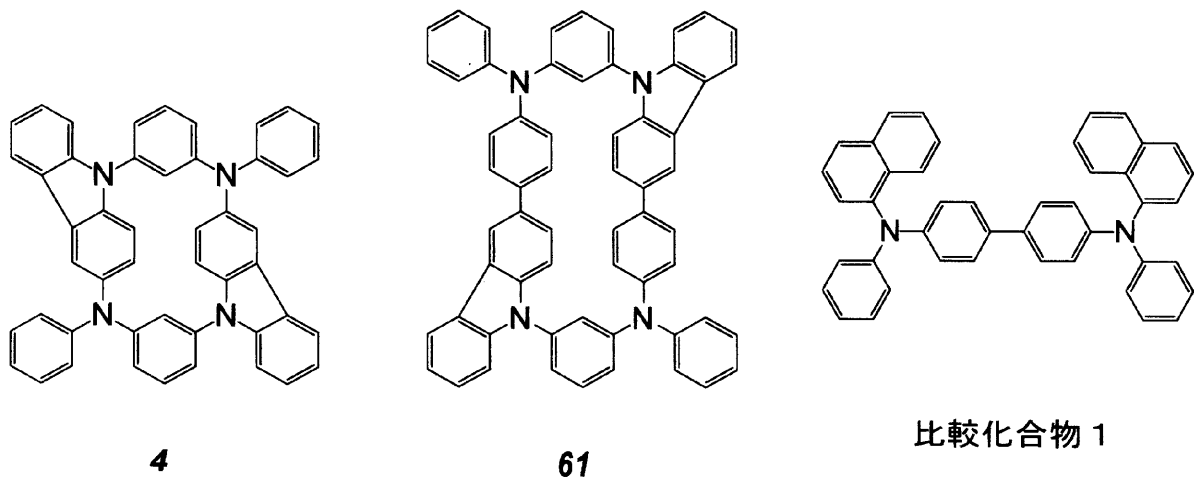
実施例

本発明のカルbazolリル基を有する環状化合物を正孔輸送層の材料に用いた有機EL素子の電流効率及び半減寿命を測定した。有機EL素子の正孔輸送層に用いた正孔輸送材料は、上述の化合物 4 及び化合物 6 1 を使用した。また、比較化合物として、以下の構造式で表せる比較化合物 1 を有機EL素子の正孔輸送層の材料として使用した。

30

40

【化 2 4】



10

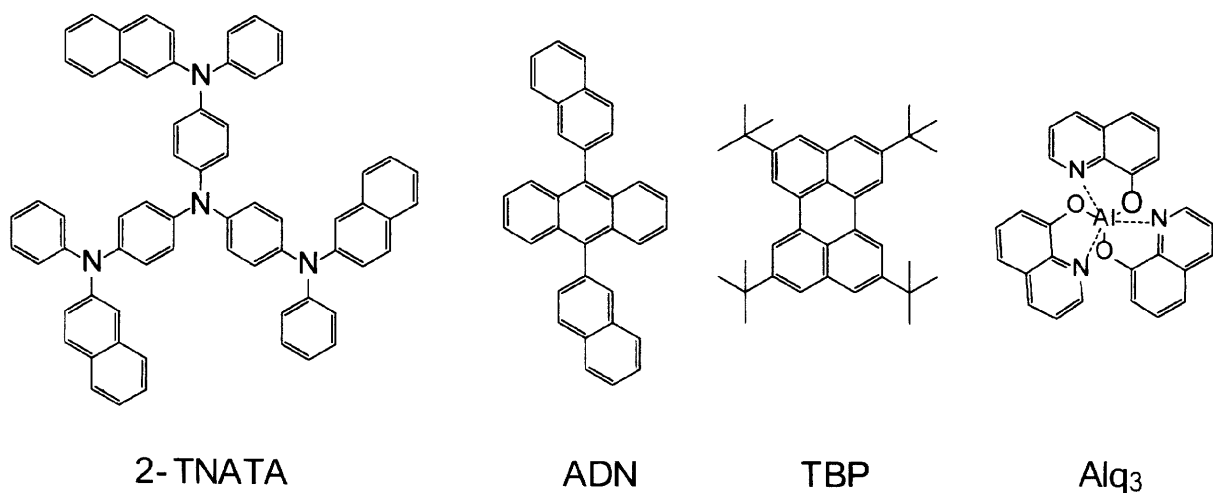
【 0 0 5 0】

測定に使用した有機EL素子の構成を図 1 に示す。図 1 に示す有機EL素子 1 0 0 は、ガラス基板 1 0 2、ガラス基板 1 0 2 上に配置され、ITOからなる陽極 1 0 4、前記陽極 1 0 4 上に配置され、2 - TNATAを含む正孔注入層 1 0 6、前記正孔注入層 1 0 6 上に配置され、上述した化合物 4、化合物 6 1 及び比較化合物 1 の何れかを含有する正孔輸送層 1 0 8、前記正孔輸送層 1 0 8 上に配置され、ADNを含むホスト材料にTBPを 3 % 濃度になるようドーピングした発光層 1 1 0、前記発光層 1 1 0 上に配置され、Alq₃を含む電子輸送層 1 1 2、前記電子輸送層 1 1 2 上に配置され、LiFを含む電子注入層 1 1 4、及び前記電子注入層 1 1 4 上に配置され、Al からなる陰極 1 1 6 を含む。陽極 1 0 4 の膜厚は 1 5 0 nm、正孔注入層 1 0 6 の膜厚は 6 0 nm、正孔輸送層 1 0 8 の膜厚は 3 0 nm、発光層 1 1 0 の膜厚は 2 5 nm、電子輸送層 1 1 2 の膜厚は 2 5 nm、電子注入層 1 1 4 の膜厚は 1 nm、陰極 1 1 6 の膜厚は 1 0 0 nm とした。

20

【化 2 5】

30



40

【 0 0 5 1】

陽極 1 0 4 及び陰極 1 1 6 を通じて、有機 E L 素子 1 0 0 に電源から電流を流して、正孔輸送層 1 0 8 の材料に化合物 4、化合物 6 1 又は比較化合物 1 を使用した場合における有機EL素子 1 0 0 の電流効率を測定した。結果を以下の表に表す。尚、電流効率は10mA/c

50

m²で測定し、半減寿命は室温及び85℃において1000cd/m²で測定した。

【表 1】

	電圧	電流効率 (cd/A)	半減寿命 (hr)	
			r.t.	85℃
化合物 4	7.0	6.8	3,500	2,700
化合物 61	7.1	7.8	3,600	3,000
比較化合物 1	8.1	5.3	1,200	500

10

【0052】

表に示す通り、本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物である化合物4及び化合物61を正孔輸送材料として用いた有機EL素子は、比較化合物1を正孔輸送材料として使用した有機EL素子に比べ、低電圧駆動が可能でありながら発光効率を向上させることができた。また、化合物4及び化合物61を正孔輸送材料として用いた有機EL素子は、比較化合物1を正孔輸送材料として使用した有機EL素子に比べて長寿命であり、特に、85℃の高温駆動時において有機EL素子の寿命を著しく延ばすことができた。

20

【0053】

したがって、本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物を有機EL素子の正孔輸送層の材料に使用すると、有機EL素子の発光効率の向上及び長寿命化を実現することができる。

【0054】

以上の実施例においては、本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物をパッシブ型の有機EL素子の有機EL材料として使用した例を説明したが、本発明はこれに限定されない。カルバゾリル基を有する環状化合物は、アクティブ型の有機EL素子の有機EL材料として使用することも可能であり、アクティブ型の有機EL素子の発光効率を向上させ、長寿命化を実現することができる。

【0055】

また、以上の実施例においては、本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物を正孔輸送材料として使用したが、本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物の用途はこれに限定されず、発光層のホスト材料として使用した場合でも、有機EL素子の発光効率を向上させ、長寿命化を実現することができる。また、本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物を正孔注入材料として使用した場合でも、有機EL素子の発光効率を向上させ、長寿命化を実現することができる。

30

【0056】

本発明のカルバゾリル基を有する環状化合物を有機EL材料として用いた有機EL素子は、有機EL表示装置や照明装置などに使用することができる。

【符号の説明】

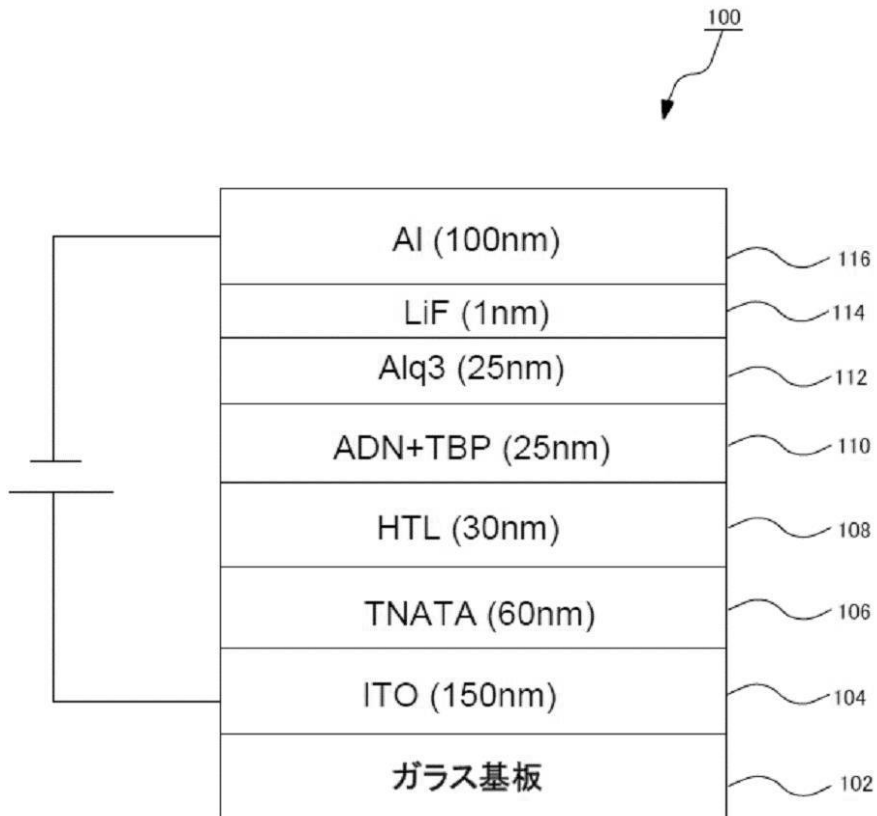
40

【0057】

- 100 有機EL素子
- 102 ガラス基板
- 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

50

【図 1】



フロントページの続き

【要約の続き】

【選択図】なし

专利名称(译)	含有具有唑基的环状化合物的有机EL材料和使用其的有机EL器件		
公开(公告)号	JP2014110354A	公开(公告)日	2014-06-12
申请号	JP2012264760	申请日	2012-12-03
[标]申请(专利权)人(译)	三星研发机构JAPAN CO.LTD.		
申请(专利权)人(译)	有限公司日本三星研究院		
[标]发明人	赤司信隆		
发明人	赤司 信隆		
IPC分类号	H01L51/50 C07D487/22 C07D487/14 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.B C07D487/22 C07D487/14 C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC03 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD71 3K107/DD78 4C050/AA01 4C050/AA07 4C050/BB04 4C050/CC04 4C050/DD04 4C050/EE04 4C050/FF01 4C050/GG01 4C050/HH01 4C050/PA20		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种有机EL材料和有机EL元件，其实现发光效率的提高和长寿命。式(1)的有机EL材料。[在式(1)中，Y1至Y4分别独立地为亚烷基，亚环烷基，取代或未取代的亚芳基，或取代或未取代的杂亚芳基，Z1至Z4分别独立地为烷基，环烷基，取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂芳基，并且a，b，c，d为各自为1以上，并且为满足a + b + c + d ≤ 8的整数，Y和Z键合至式(1)中的四个氮原子中的至少一个相同的氮原子，或Ys形成单键以形成唑基。][选择图]无

