

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6250811号
(P6250811)

(45) 発行日 平成29年12月20日 (2017.12.20)

(24) 登録日 平成29年12月1日 (2017.12.1)

(51) Int. Cl.	F I
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 645
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B
H05B 33/28 (2006.01)	H05B 33/28

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2016-535166 (P2016-535166)	(73) 特許権者	516010618
(86) (22) 出願日	平成25年12月23日 (2013.12.23)		深▲せん▼市華星光電技術有限公司
(65) 公表番号	特表2016-540079 (P2016-540079A)		SHENZHEN CHINA STAR
(43) 公表日	平成28年12月22日 (2016.12.22)		OPTOELECTRONICS TE
(86) 国際出願番号	PCT/CN2013/090209		CHNOLOGY CO., LTD.
(87) 国際公開番号	W02015/089853		中国広東省深▲せん▼市光明新区塘明大道
(87) 国際公開日	平成27年6月25日 (2015.6.25)		9-2号
審査請求日	平成28年5月30日 (2016.5.30)	(74) 代理人	110002262
(31) 優先権主張番号	201310689881.8		TRY国際特許業務法人
(32) 優先日	平成25年12月16日 (2013.12.16)	(72) 発明者	朱 旭輝
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		中国広東省深▲せん▼市光明新区塘明大道
			9-2号施北娜
		(72) 発明者	王 歴平
			中国広東省深▲せん▼市光明新区塘明大道
			9-2号施北娜

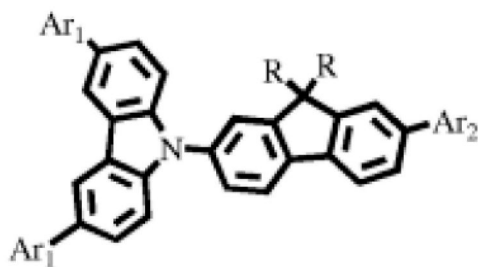
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 青色蛍光有機材料及びその有機発光ダイオードパネル

(57) 【特許請求の範囲】

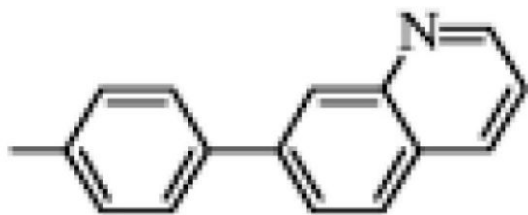
【請求項 1】

青色蛍光有機材料であって、式(I)の構造を有する有機化合物を含むことを特徴とする青色蛍光有機材料。



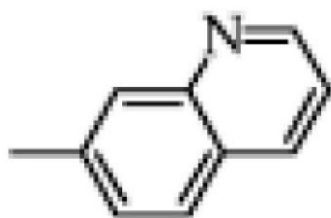
.....式(I)

式中、RはC₁-C₂₀のアルキル基であり、前記Ar₁はナフタレン環、アントラセン環又はフェナントレン環の構造を有し、前記Ar₂は下記の置換基の1つである。



..... (a)

10



..... (b)。

20

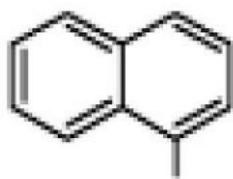
【請求項 2】

前記Rはエチル基又はオクチル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の青色蛍光有機材料。

【請求項 3】

前記Ar₁は下記の構造を有する置換基の1つであることを特徴とする請求項 2 に記載の青色蛍光有機材料。

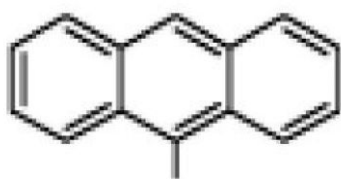
30



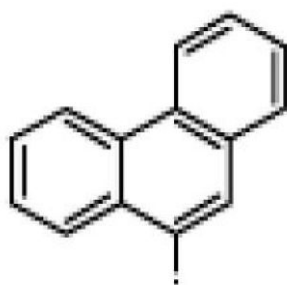
..... (c)



..... (d)



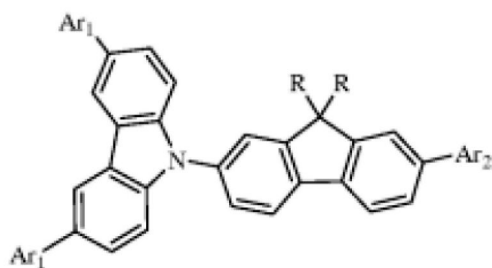
..... (e)



..... (f)。

【請求項 4】

青色蛍光有機材料であって、下記式 (I) の構造を有する有機化合物を含むことを特徴とする青色蛍光有機材料。



.....式(I)

10

20

30

40

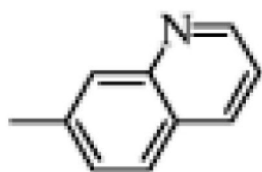
50

式中、Rは C_1 - C_{20} のアルキル基、 C_1 - C_{20} のアルコキシ基、又は置換基を有する C_1 - C_{20} のアリール基であり、 Ar_1 はH、フェニル基、縮合環アリール基、置換フェニル基又は置換縮合環アリール基であり、 Ar_2 は下記の置換基の1つである。



..... (a)

10



..... (b)。

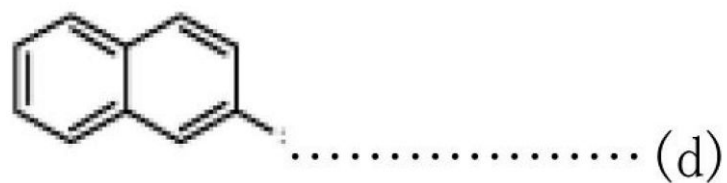
20

【請求項 5】

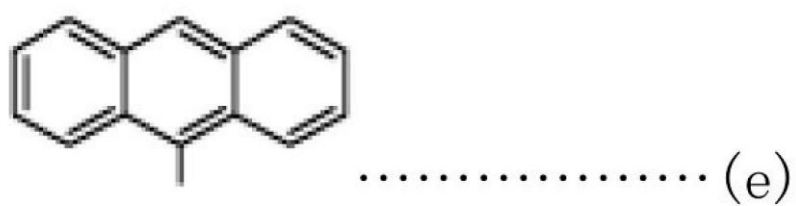
前記 Ar_1 はナフタレン環、アントラセン環又はフェナントレン環の構造を有することを特徴とする請求項 4 に記載の青色蛍光有機材料。

【請求項 6】

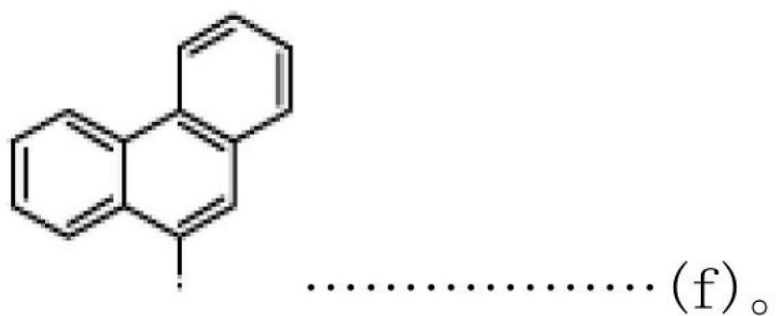
前記 Ar_1 は、下記の構造を有する置換基の1つであることを特徴とする請求項 5 に記載の青色蛍光有機材料。



10



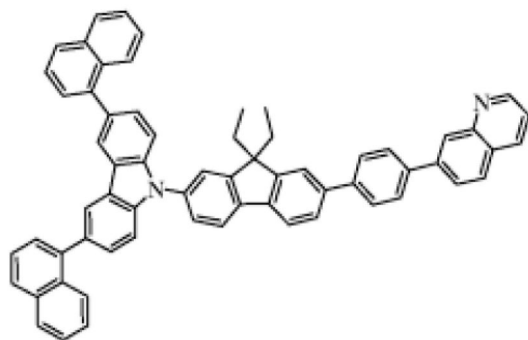
20



30

【請求項 7】

Rがエチル基であり、 Ar_1 が(c)であり、かつ Ar_2 が(a)であるとき、前記有機化合物の構造は下記式1に示すとおりであることを特徴とする請求項6に記載の青色蛍光有機材料。



.....式 1

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、青色蛍光有機材料に関し、特に、有機発光ダイオードパネルの発光層に用いる青色蛍光有機材料に関する。

【背景技術】

【0002】

TangとVanSlykeが低分子の有機金属錯体“(8-キノリノラト)アルミニウム”(Alq₃)を電子輸送及び発光層の材料として“サンドイッチ形”の薄膜の有機電界発光ダイオード(OLEDs)を作製して以来、真空熱蒸着成膜技術に基づく低分子の電界発光素子は成功裡に家庭用電化製品のディスプレイに使用されている。フルカラー表示を実現するためには、高い色純度、長い耐用年数、及び高効率の赤/緑/青の三原色発光材料が必要になる。しかし緑色と赤色の発光材料に比べて、青色蛍光は、比較的幅が広いバンドギャップのため、キャリアの注入(特に電子注入)及び正孔と電子注入のバランスに影響を与えて、青色OLEDsを発光効率と安定性面において緑色及び赤色OLEDsより劣るものとしている。OLEDsの性能をさらに高めるため、性能の優れた青色発光材料、特に濃い青色発光材料の開発は、さらに切実で注目を浴びている。

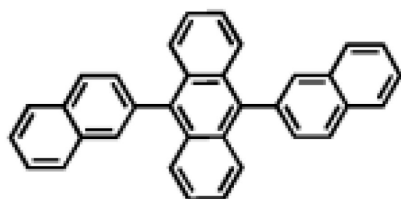
20

【0003】

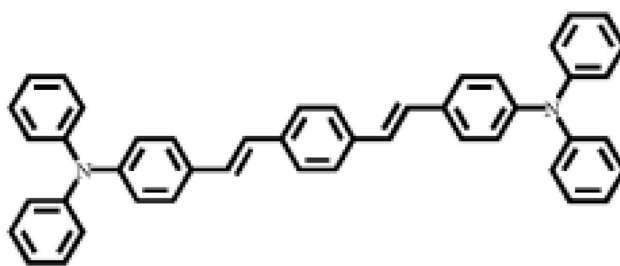
30

青色発光材料の設計と作製において大きな進展があった。例えば、比較的早い段階のアメリカ特許US005935721Aには青色発光化合物の9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称AND, 9, 10-di(naphth-2-yl)anthracene)が公開されている。該化合物の中央部分はアントラセン構造であり、アントラセンの9,9位置はナフチル基で置換されており、3.5cd/Aの発光効率を獲得し、明るさが100cd/cm²時の色座標は(0.153, 0.228)である。また例えば、2004年のアメリカ特許US005891554Aにおいては、スチレニル基を橋架けとして、その両端がトリフェニルアミン、アニリン又はカルバゾリルアリール基である青色蛍光材料(例えば、DSA-Ph, 1-4-di-[4-(N, N-di-phenyl)amino]styryl-benzene)は、ゲスト材料としてドーピングすることによって、電流密度が20mA/cm²であるとき、その発光効率は9.7cd/Aであるが、その色座標はスカイブルー光の(0.16, 0.32)に位置している。この他にも、その他のいくつかの青色光材料にも大幅な進展があった。

40



ADN

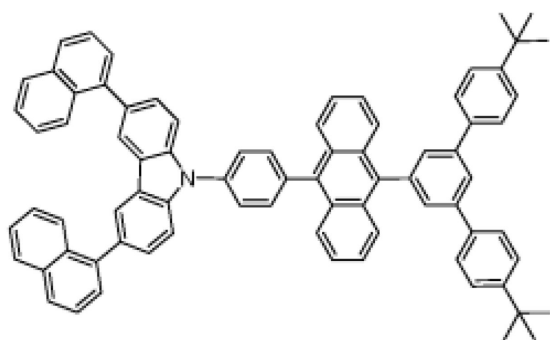


DSA-Ph

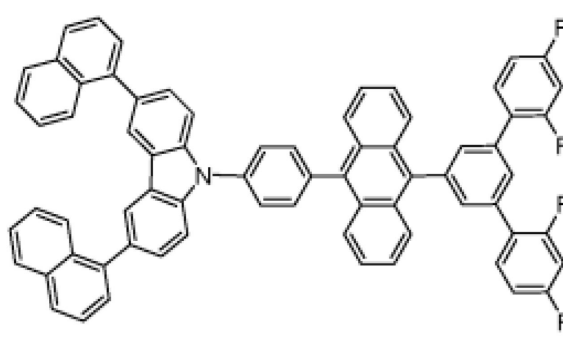
10

【 0 0 0 4 】

これらの進展に基づいて、我々の最近の特許CN200710031271において、非対称構造を有する青色光材料B1とB2を報告した。この種の青色光材料は固体状態光ルミネセンス効率を有し、色純度が高く、非晶質特性、正孔輸送性能がよく、合成して精製するのが容易である等の利点がある。



B1



B2

20

【 0 0 0 5 】

上述の利点にも拘わらず、この種の青色光材料の電子注入/輸送性能は不十分であるように思われる。そのため、本発明は青色蛍光有機材料を提供し、分子構造の中に、電子欠損基を導入することで、既存技術に存在する問題を解決し、且つ濃い青色発光の色純度を達成し、すべて自然色表示するという効果を提供する。

【発明の概要】

【 0 0 0 6 】

これに鑑み、本発明は、発光効率、電荷注入/輸送特性、安定性、及び色純度等を含む総合性能に優れた青色蛍光有機材料を提供する。

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、上述の青色蛍光有機材料を提供して有機発光ダイオードに使用して、すべて自然色表示にさらに近い効果を達成することである。

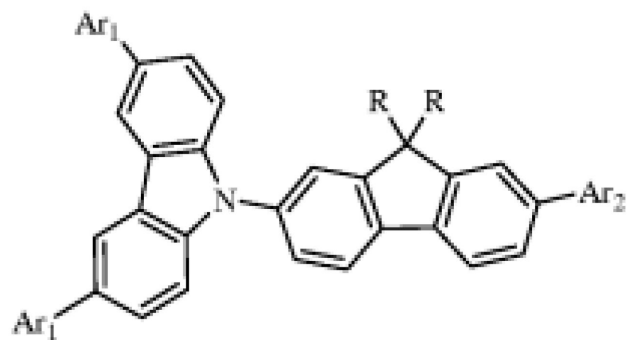
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明の前記目的を達成するため、本発明の実施例において、下記式(1)の構造の有機化合物を含む青色蛍光有機材料を提供する。

30

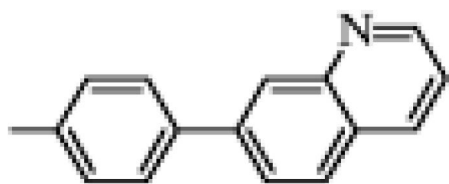
40



.....式(I)

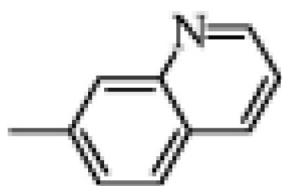
10

ここで、Rは C_1 - C_{20} のアルキル基、 C_1 - C_{20} のアルコキシ基、又は置換基を有する C_1 - C_{20} のアリール基である。Ar₁はH、フェニル基、縮合環アリール基又は置換フェニル基及び置換縮合環アリール基である。Ar₂は以下のとおりである。



..... (a)

20



..... (b)。

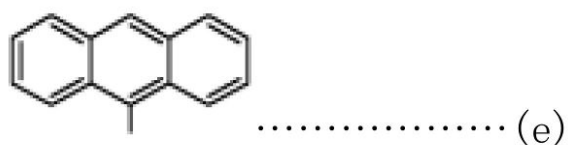
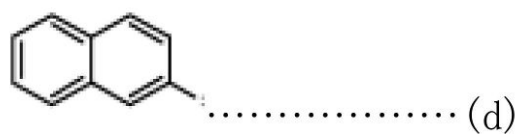
30

【 0 0 0 9 】

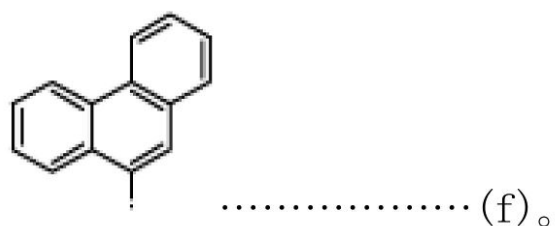
本発明の実施例において、前記Ar₁はナフタレン環、アントラセン環又はフェナントレン環の構造を有する。

【 0 0 1 0 】

本発明の実施例において、前記Ar₁は下記の構造を有する置換基の1つである。



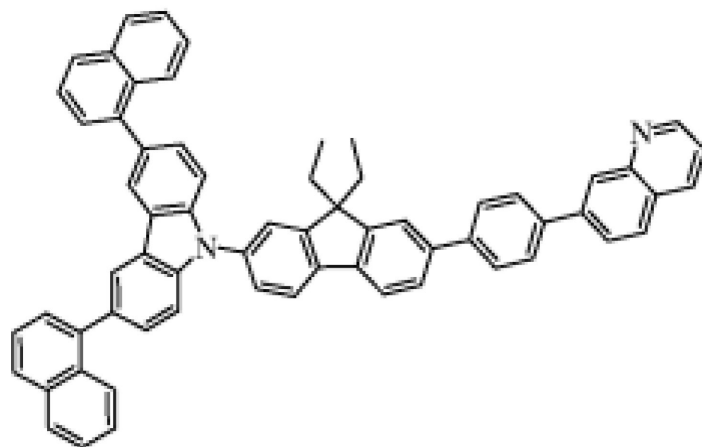
10



20

【 0 0 1 1 】

本発明の実施例において、Rがエチル基であり、 Ar_1 が(c)であり、 Ar_2 が(a)であるとき、前記有機化合物の構造は下記式1に示すとおりである。



30

.....式 1

【 0 0 1 2 】

40

さらに、本発明の別の実施例は有機発光ダイオードパネルを提供し、それは、上部電極、下部電極、発光層及び導電層を含み、前記発光層は上述したような青色蛍光有機材料を含む。

【 0 0 1 3 】

本発明の実施例において、前記上部電極の材質は酸化インジウム錫である。

【 0 0 1 4 】

本発明の実施例において、前記下部電極は金属陰極である。

本発明の実施例において、前記導電層は電子輸送層又は正孔輸送層を含む。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 5 】

50

【図 1】図 1 は、本発明の第1実施例の有機化合物式1の溶液(トルエン、 10^{-5} モル/リットル)と薄膜の紫外-可視吸収スペクトルとフォトルミネッセンススペクトルである。

【図 2】図 2 は、本発明の第1実施例の有機化合物式1の示差走査熱量分析(DSC)曲線である。

【図 3】図 3 は、本発明の第1実施例の有機化合物式1の熱重量分析(TGA)曲線である。

【図 4】図 4 は、本発明の第2実施例の有機化合物式1の有機発光ダイオードパネルの模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の上述の目的、特徴と利点をさらに分かり易くするため、以下では、特に本発明の比較的良い実施例を挙げて詳細な説明を行う。さらに、本発明において言及する方向用語、例えば「上」、「下」、「前」、「後」、「左」、「右」、「内」、「外」、「側面」等の用語は本発明を説明及び理解するためのものであり、本発明を制限するものではない。

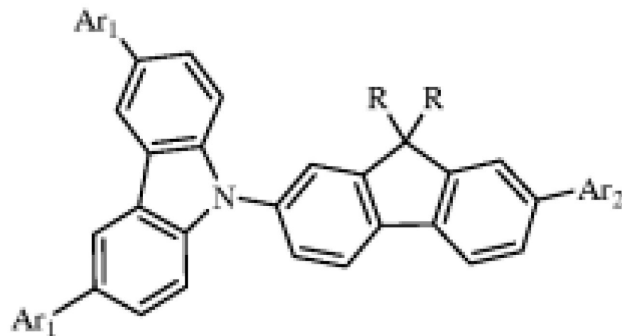
【0017】

以下の具体的実施形態において特別な説明がない場合、いずれも通常形態の下で行う。

以下の具体的実施形態において使用する材料、試薬、及び設備は特別な説明がない場合、いずれも市販されているものを購入して得ることができる。

【0018】

本発明の第1実施例の青色蛍光有機材料は、主に下記式 (I)の構造を有する有機化合物である。



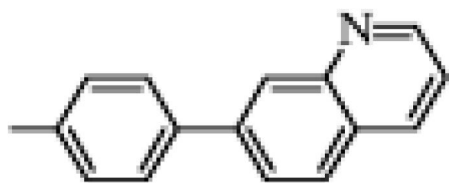
.....式(I)

ここで、 R は C_1 - C_{20} のアルキル基、 C_1 - C_{20} のアルコキシ基、又は置換基を有する C_1 - C_{20} のアリール基である。 Ar_1 はH、フェニル基、縮合環アリール基又は置換フェニル基及び置換縮合環アリール基である。 Ar_2 は以下のとおりである。

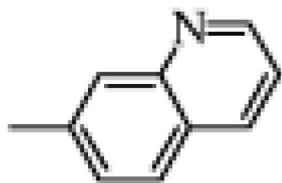
10

20

30



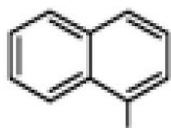
..... (a)



..... (b)。

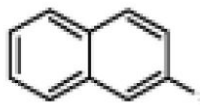
10

前記 Ar_1 はナフタレン環、アントラセン環又はフェナントレン環の構造を有し、例えば、下記構造の置換基の1つとすることができる。



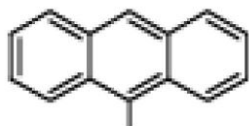
..... (c)

20

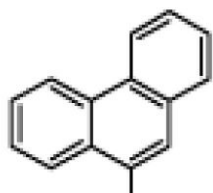


..... (d)

30



..... (e)

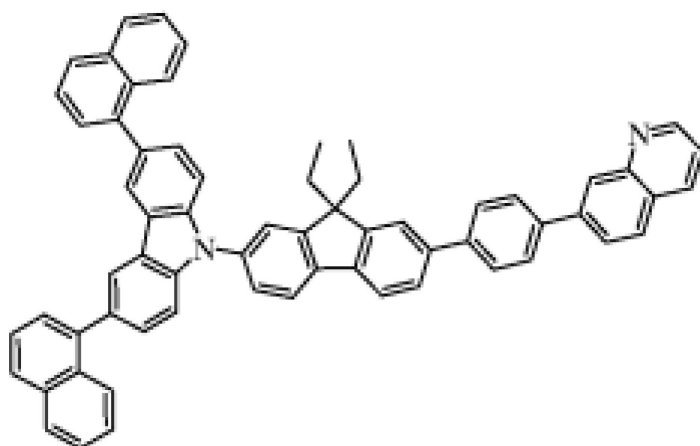


..... (d)

40

【 0 0 1 9 】

上述のように、Rがエチル基であり、 Ar_1 が(c)であり、 Ar_2 が(a)の置換基の構造であるとき、前記有機化合物の構造は下記式1に示すとおりである。

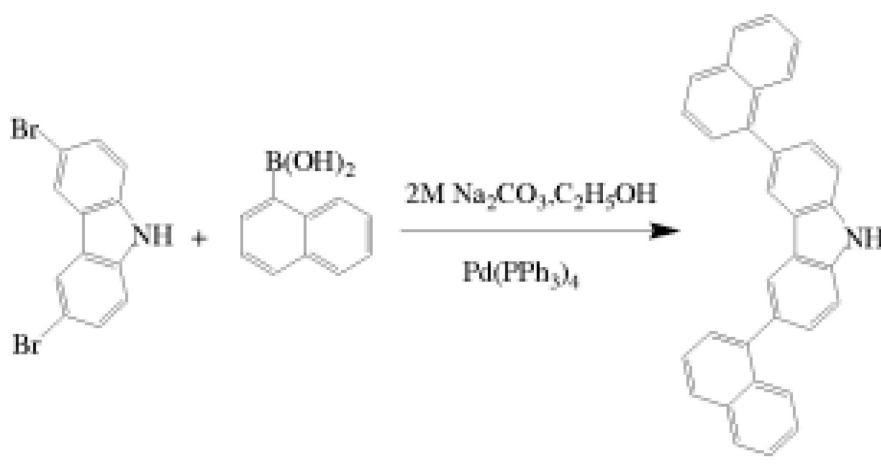


.....式 1

【 0 0 2 0 】

前記式1の青色蛍光有機材料の製造方法の詳細は以下のとおりである。

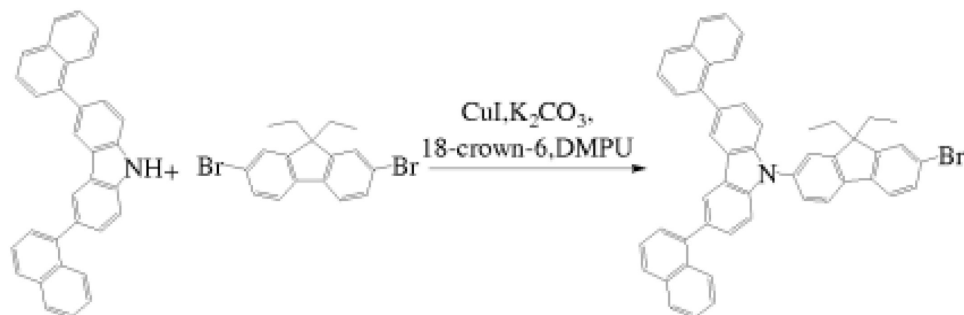
まず、8.12グラム(25.0ミリモル)の3,6-ジブロモカルバゾールと9.46グラム(55.0ミリモル)の1-ナフタレンボロン酸を一緒に100ミリリットルのトルエンに溶解させ、それから30ミリリットルの2Mの炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)水溶液及び30.0ミリリットルのエタノールを前記溶液に入れ、30分間窒素パージした後、577ミリグラム(0.5ミリモル)のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)を入れて、窒素雰囲気下で、90℃まで加熱し、8時間反応させた後、室温まで冷却し、ジクロロメタンと脱イオン水を入れて攪拌して、有機相を抽出し、無水硫酸マグネシウム(MgSO_4)によって乾燥させた後、減圧して溶剤を除去し、シリカゲルカラムを用いて分離させた。溶離液は、石油エーテル:ジクロロメタン(V:V)=2:1であり、3,6-ジ(1-ナフチル)カルバゾールの白色固体9.3グラム(22.2ミリモル、収率89%)を得た。その具体的な反応は反応式1-Aに示すとおりである。



【 0 0 2 1 】

次に、5.70グラム(15.0ミリモル)の2,7-ジブromo-9,9-ジエチルフルオレンと5.0グラム(12.0ミリモル)の上述で合成した3,6-ジ(1-ナフチル)-カルバゾールを均一に混合させて5.0ミリリットルDMPU(1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2(1H)-one, 1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン)に入れ、それから285ミリグラム(1.50ミリモル)のヨウ化銅(CuI)、232ミリグラム(0.88ミリモル)の18-クラウン-6(18-Crown-6)と3.10グラム(22.50ミリモル)の炭酸カリウム(K_2CO_3)を入れて、窒素雰囲気下、140℃で24時間反応させる。クロマトグラフィー(TLC)検出で変化がなくなるまで反応させ、室温まで冷却し、ジクロロメタンと脱イオン水を入れて、抽出して有機相を得た。無水硫酸マグネシウム(MgSO_4)で乾燥した後、先にフラッシュシリカゲルの短いカラムに通して固体異物を除去し、次に石油エーテル:ジクロロメタン(V:V)=4:1を溶離液としてシリカゲル

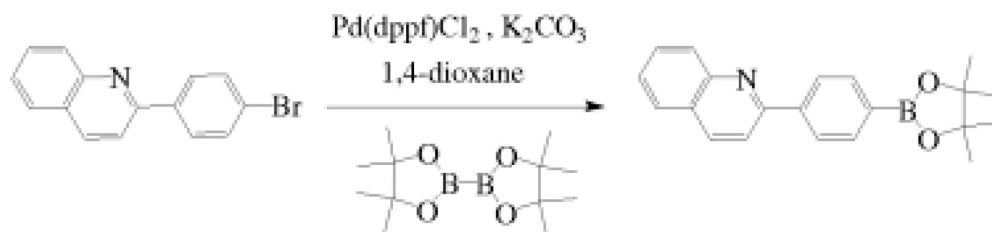
カラムに通して、4.57グラム(6.4ミリモル)の第1中間体9-(2-ブromo-9,9-ジエチルフルオレン-7-イル)-3,6-ジ(1-ナフチル)カルバゾールを得た。収率は53%である。その具体的な反応は反応式1-Bに示すとおりである。



.....(1-B)

【 0 0 2 2 】

次に、2.84グラム(10.0ミリモル)の2-(4-ブromoフェニル)-キノリン、3.05グラム(12.0ミリモル)のビスピナコラートジボロン、0.3グラム(0.12ミリモル)の[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及び2.35グラム(24.0ミリモル)の無水酢酸カリウムを80ミリリットルの1,4-ジオキサン(1,4-dioxane)に入れ、30分間窒素パージした後、80℃まで加熱して4時間反応した後、室温まで冷却し、次にジクロロメタンと脱イオン水を入れて、攪拌して抽出し、有機相を合わせ且つ無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)を用いて乾燥させた後濃縮させて、石油エーテル:ジクロロメタン(V:V)=1:1を溶離液としてシリカゲルカラムに通して、3.0グラム(9.2ミリモル)の第2中間体(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボラン-4-イル)-フェニル-キノリンを得た。収率は92%である。その具体的な反応は反応式1-C示すとおりである。



.....(1-C)

【 0 0 2 3 】

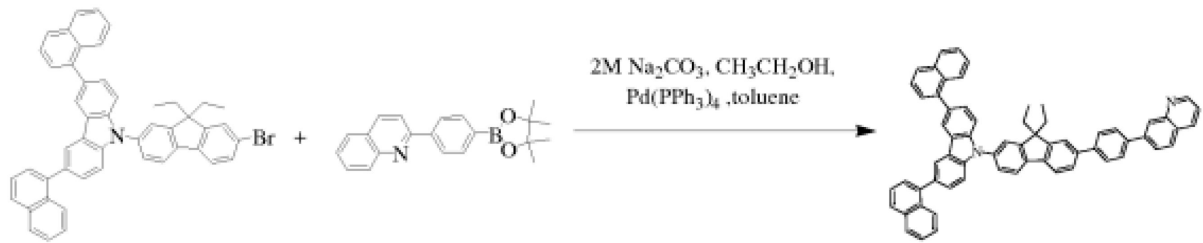
最後に、208ミリグラム(0.18ミリモル)のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(Pd(PPh₃)₄)を1.30グラム(1.80ミリモル)の第1中間体9-(2-ブromo-9,9-ジエチルフルオレン-7-イル)-3,6-ジ(1-ナフチル)カルバゾール、715ミリグラム(2.16ミリモル)の第2中間体(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボラン-4-イル)-フェニル-キノリン、4ミリリットルの2Mの炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)及び4.0ミリリットルのエタノールを、30ミリリットルのトルエンの中で混合し、窒素雰囲気下、90℃まで加熱して12時間反応させ、その後酢酸エチルと脱イオン水を入れて、攪拌して抽出する。有機相を無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)によって乾燥させ濃縮して、未精製物を、シリカゲルを用いて分離して、溶離液を徐々に石油エーテル:ジクロロメタン(V:V)=3:2から1:1まで移行させて、得られた生成物をさらにエタノールで洗浄して、純粋な前記式1の有機化合物1.02グラム(1.22ミリモル)を得た。収率は68%である。その具体的な反応は下記反応式に示すとおりである。

10

20

30

40



【 0 0 2 4 】

その他、合成した有機化合物式1の青色蛍光有機材料に対して積分球検出(330nm波長励起)を行い、計測して得られた薄膜の蛍光量子効率 η は77.9%であった。トルエン溶剤と薄膜による紫外-可視光線吸収スペクトル及びフォトルミネセンススペクトルにおいて、そのフォトルミネセンスはいずれも濃い青色光領域に位置し、具体的には図1を参照することができる。その他、有機化合物式1の示差走査熱量分析(DSC)は前記有機化合物が非晶質を呈することを示し、且つガラス転移温度はそれぞれ150 である。詳細は図2を参照されたい。有機化合物式1の熱重量分析(TGA)はそれが比較的高い熱分解温度を有することを示し、400 を超える。詳細は図3を参照されたい。

【 0 0 2 5 】

次に図4を参照すると、本発明の第2実施例の有機発光ダイオードパネルの構造は主に上部電極1、下部電極2、発光層3及び少なくとも1つの導電層4を備えている。前記発光層は、上述したような青色蛍光有機材料を含む。ここで、前記上部電極1の材質は半導体特性を有する酸化インジウム錫にすることができ、前記下部電極2は金属陰極であり、上述のように、このような導電層4は電子輸送層又は正孔輸送層を含むことができる。前記発光層3及び導電層4は前記上部電極1と下部電極2の中間に堆積することで、サンドイッチ形の構造を形成する。前記青色蛍光有機材料を用いて形成する発光層は、濃い青色光を発することができ、前記有機発光ダイオードパネルはすべて自然色に近い効果を表示することができる。

【 0 0 2 6 】

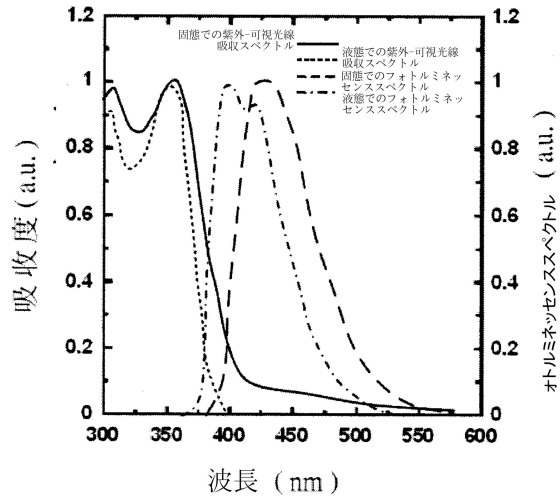
上述の部分に鑑みて、本発明の提供する青色蛍光有機材料に基づくとともに以下の利点を有する。

- (1)合成方法が簡単で、素材が経済的で、且つ大規模なバッチによる製造が容易になる。
- (2)薄膜蛍光効率は比較的高く、有効に蛍光消光を抑制できる。
- (3)Donor-Acceptor(電子供与体-電子受容体)構造を有し、即ち分子構造中に同時に電子供与ユニット及び電子受容ユニットを含み、キャリア輸送のバランスに有利である。そして、
- (4)無定形状態を呈することができ、比較的高いガラス転移温度を有する非晶質薄膜を得ることができ、熱分解の温度が比較的高い。

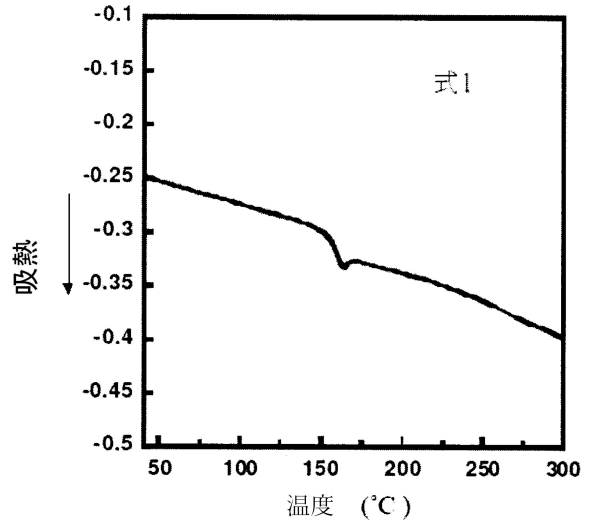
【 0 0 2 7 】

本発明について既に上述の関連する実施例によって説明を行っているが、前記実施例は本発明を実施する凡例である。必ず指摘しなければならないことは、既に公開した実施例は本発明の範囲を制限するものではないということである。それに反して、特許請求の範囲に含まれている精神と範囲の変更及び同等設置はいずれも本発明の特許請求の範囲に含まれる。

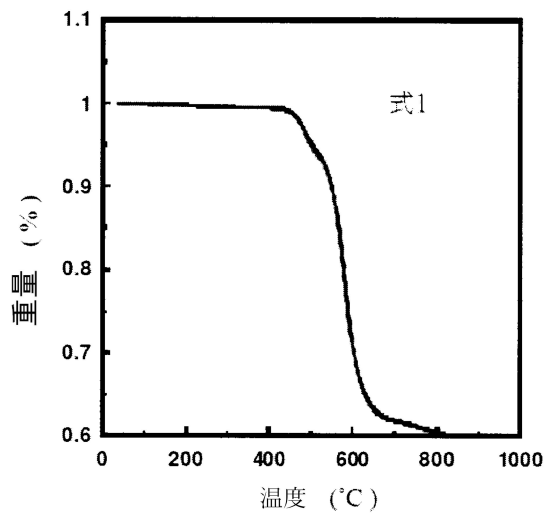
【図 1】



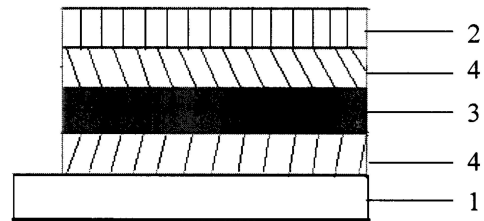
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 夏 炎
中国広東省深▲せん▼市光明新区塘明大道9 - 2号施北娜
- (72)発明者 王 宜凡
中国広東省深▲せん▼市光明新区塘明大道9 - 2号施北娜
- (72)発明者 鄒 清華
中国広東省深▲せん▼市光明新区塘明大道9 - 2号施北娜

審査官 磯貝 香苗

- (56)参考文献 特開2004 - 171808 (JP, A)
米国特許出願公開第2014 / 0239261 (US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------|
| C09K | 11 / 00 |
| H01L | 51 / 50 |
| H05B | 33 / 28 |

专利名称(译)	蓝色荧光有机材料及其有机发光二极管面板		
公开(公告)号	JP6250811B2	公开(公告)日	2017-12-20
申请号	JP2016535166	申请日	2013-12-23
[标]申请(专利权)人(译)	深圳市华星光电技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	深▲せん▼市华星光电技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	深▲せん▼市华星光电技术有限公司		
[标]发明人	朱旭輝 王歴平 夏炎 王宜凡 鄒清華		
发明人	朱 旭輝 王 歴平 夏 炎 王 宜凡 鄒 清華		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H05B33/28		
CPC分类号	C09K11/06 C07D401/10 C09K2211/1011 C09K2211/1029 H01L51/0012 H01L51/0051 H01L51/0058 H01L51/0072		
FI分类号	C09K11/06.645 H05B33/14.B H05B33/28		
优先权	201310689881.8 2013-12-16 CN		
其他公开文献	JP2016540079A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

包含具有式 (I) 结构的有机化合物的蓝色荧光有机材料，其中式 (I) 结构中的R为C 1 -C 20 - /具有带有取代基的烷基的C 1 -C 20 烷氧基，C 1 -C 20 的烷氧基，芳基子>。Ar 1是H，苯基和稠环芳基，并且Ar 2是式 (a) 或式 (b) 的官能团。

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6250811号
(P6250811)

(45) 発行日 平成29年12月20日 (2017. 12. 20)

(24) 登録日 平成29年12月1日 (2017. 12. 1)

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
H05B 33/28 (2006.01)

F I

C09K 11/06
H05B 33/14
H05B 33/28

6 4 5
B

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2016-535166 (P2016-535166)

(86) (22) 出願日 平成25年12月23日 (2013. 12. 23)

(65) 公表番号 特表2016-540079 (P2016-540079A)

(43) 公表日 平成28年12月22日 (2016. 12. 22)

(86) 国際出願番号 PCT/CN2013/090209

(87) 国際公開番号 W02015/089853

(87) 国際公開日 平成27年6月25日 (2015. 6. 25)

審査請求日 平成28年5月30日 (2016. 5. 30)

(31) 優先権主張番号 201310689881. 8

(32) 優先日 平成25年12月16日 (2013. 12. 16)

(33) 優先権主張国 中国 (CN)

(73) 特許権者 516010618
深▲せん▼市華星光电技术有限公司
SHENZHEN CHINA STAR
OPTOELECTRONICS TE
CHNOLOGY CO., LTD.
中国広東省深▲せん▼市光明新区塘明大道
9-2号

(74) 代理人 110002262
TRY 国際特許業務法人

(72) 発明者 朱 旭輝
中国広東省深▲せん▼市光明新区塘明大道
9-2号施北郷

(72) 発明者 王 歴平
中国広東省深▲せん▼市光明新区塘明大道
9-2号施北郷

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 青色蛍光有機材料及びその有機発光ダイオードパネル

(54) 【発明の名称】 青色蛍光有機材料及びその有機発光ダイオードパネル