

(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2015-159238

(P2015-159238A)

(43) 公開日 平成27年9月3日 (2015. 9. 3)

(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 33/14 B	3 K 1 0 7
C O 9 K 11/06 (2006.01)	H O 5 B 33/22 C	4 C 2 0 4
C O 7 D 209/86 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 9 0	
	C O 7 D 209/86	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2014-34198 (P2014-34198)	(71) 出願人	000003067
(22) 出願日	平成26年2月25日 (2014. 2. 25)		T D K 株式会社
			東京都港区芝浦三丁目9番1号
		(72) 発明者	星野 純一
			東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K 株式
			会社内
		(72) 発明者	矢内 直子
			東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K 株式
			会社内
		(72) 発明者	海老沢 晃
			東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K 株式
			会社内
		F ターム (参考)	3K107 AA01 BB01 CC04 CC21 CC24
			DD53 DD59 DD68 DD73 DD78
			DD84
			最終頁に続く

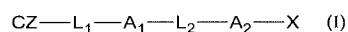
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用化合物およびこれを用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】長寿命の有機電界発光素子用化合物及びこれを用いた有機電界発光素子を提供すること。

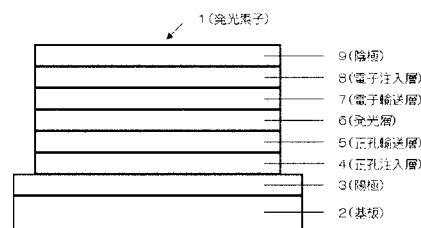
【解決手段】下記一般式 (I) で表される有機電界発光素子用化合物。

【化 1】



(一般式 (I) において、C Zは置換または無置換のカルバゾイル基を、Xは置換または無置換のアリール基を、A₁、A₂は、それぞれ独立に置換または無置換のアントラセンを表す。L₁、L₂は連結基であり、それぞれ独立に置換または無置換のアリーレン基を表す。)

【選択図】 図 1

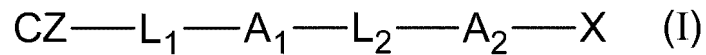


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（I）で表される有機電界発光素子用化合物。

【化 1】



（一般式（I）において、CZは置換または無置換のカルバゾイル基を、Xは置換または無置換のアリール基を、A₁、A₂は、それぞれ独立に置換または無置換のアントラセンを表す。L₁、L₂は連結基であり、それぞれ独立に置換または無置換のアリーレン基を表す。）

10

【請求項 2】

陽極と陰極からなる一対の電極の間に、少なくとも 1 層の有機層が挟持された有機電界発光素子において、前記有機層の少なくとも 1 層が、請求項 1 に記載の化合物を単独もしくは混合物の成分として含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 3】

陽極と陰極からなる一対の電極の間に、少なくとも 1 層の有機層が挟持された有機電界発光素子において、前記発光層が請求項 1 に記載の化合物とトリアリールアミン誘導体との混合層からなることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 4】

陽極と陰極からなる一対の電極の間に、少なくとも 1 層の有機層が挟持された有機電界発光素子において、前記正孔注入層が請求項 1 に記載の化合物と電子アクセプター化合物との混合層からなることを特徴とする有機電界発光素子。

20

【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化合物およびそれを用いた有機電界発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機電界発光素子は、自発光、高速応答などの特長を持ち、フラットパネルディスプレイなどへの適用が期待されている。特に、正孔輸送性の有機薄膜（正孔輸送層）と電子輸送性の有機薄膜（電子輸送層）とを積層した 2 層型（積層型）のものが報告されて以来、10V 以下の低電圧で発光する大面積発光素子として関心を集めている。積層型の有機電界発光素子は、正極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／負極、を基本構成とする薄膜の積層膜からなる。このうち発光層は、2 層型の場合のように、正孔輸送層及び電子輸送層にその機能を兼ねさせてもよい。また、蛍光性有機化合物の種類を選択することにより種々の色の発光が可能なることから、様々な発光素子、表示素子等への応用が期待されている。

30

【0003】

このような有機電界発光素子において、長寿命、高効率な素子を実現するため、種々の色について様々な構造の材料が提案されてきた。その中でアントラセン構造は、高い安定性を兼ね備えた材料として使用されている。その中でも特許文献 1 に開示されているアントラセン二量体は、高いガラス転移温度（T_g）を持つ材料である。これを用いることにより安定な薄膜が作製でき、長寿命の有機電界発光素子の作製が可能になっている。

40

【0004】

また、特許文献 2 には、発光層を単一のホスト材料で形成するのではなく、正孔輸送性材料であるトリアリールアミン化合物と混合して使用することで、より長寿命有機電界発光素子の作製が可能であることが開示されている。

【0005】

50

また、特許文献 3 に開示されているジフェニルアントラセン構造とカルバゾイル基を同時に 1 つずつ有するアントラセン誘導体は、カルバゾイル基の効果により熱的安定性が向上しており、これを用いることにより長寿命の有機電界発光素子の作製が可能になっている。

【0006】

しかしながらこれらのような手法を用いても有機電界発光素子の寿命は未だ不十分であり、さらなる長寿命化のための材料、素子構成が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

10

【特許文献 1】特許第 4 1 9 0 5 4 2 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 5 2 8 7 0 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 7 - 3 9 4 3 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで本発明は、アントラセンを母骨格とするホスト材料の骨格を、有機電界発光素子中における薄膜の安定性の面から検討することで、より長寿命の有機電界発光素子用化合物及びこれを用いた有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

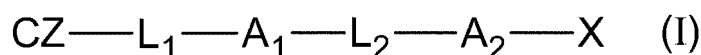
【0009】

本発明では、前記目的を達成する為に様々な材料骨格を検討した結果、アントラセン二量体の端部にカルバゾイル基を配置した化合物により目的を達成できる事を見出した。

【0010】

すなわち本発明は、下記一般式 (I) で表される有機電界発光素子用化合物である。

【化 1】



30

(一般式 (I) において、CZ は置換または無置換のカルバゾイル基を、X は置換または無置換のアリール基を、A₁、A₂ は、それぞれ独立に置換または無置換のアントラセンを表す。L₁、L₂ は連結基であり、それぞれ独立に置換または無置換のアリーレン基を表す。)

【0011】

また、本発明は、陽極と陰極からなる一对の電極の間に、少なくとも 1 層の有機層が挟持された有機電界発光素子において、一般式 (I) の化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子である。薄膜安定性の高い一般式 (I) の化合物を、少なくとも 1 層の有機層からなる有機電界発光素子に用いることで長寿命の有機電界発光素子を提供できる。

【0012】

40

また、本発明は、陽極と陰極からなる一对の電極の間に、少なくとも 1 層の有機層が挟持された有機電界発光素子において、発光層が前記一般式 (I) の化合物とトリアリーラミン誘導体との混合層からなることを特徴とする有機電界発光素子である。一般式 (I) において、CZ はカルバゾイル基を表しており、カルバゾイル基が分子の端部に配置されることにより、分子全体に極性が生じており、この極性により特にトリアリーラミン誘導体のような極性化合物との混合膜において相溶性が向上し、安定な薄膜の作製が可能となり、長寿命の有機電界発光素子を提供できる。

【0013】

また、本発明は、陽極と陰極からなる一对の電極の間に、少なくとも 1 層の有機層が挟持された有機電界発光素子において、正孔注入層が前記一般式 (I) の化合物と電子アク

50

セプター化合物との混合層からなることを特徴とする有機電界発光素子である。電子アクセプター化合物を用いて一般式（I）の化合物の仕事関数を低下させることで、一般式（I）の化合物を正孔注入層として用いることができる。特に一般式（I）の化合物は極性を有するために陽極への密着性が良いため、安定な薄膜の作製が可能となり、長寿命の有機電界発光素子を提供できる

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、アントラセンを母骨格とするホスト材料の骨格を、有機電界発光素子中における薄膜の安定性の面から検討することで、より長寿命の有機電界発光素子用化合物及びこれを用いた有機電界発光素子を提供することができた。

10

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の有機電界発光素子の概略である。

【図2】H1の¹H NMRスペクトル。

【図3】H1のIRスペクトル。

【図4】H2の¹H NMRスペクトル。

【図5】H2のIRスペクトル。

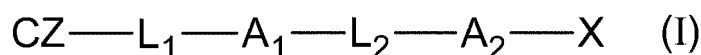
【発明を実施するための形態】

【0016】

本実施形態は下記一般式（I）で表される有機電界発光素子用化合物である。

20

【化2】



（一般式（I）において、CZは置換または無置換のカルバゾイル基を、Xは置換または無置換のアリール基を、A₁、A₂は、それぞれ独立に置換または無置換のアントラセンを表す。L₁、L₂は連結基であり、それぞれ独立に置換または無置換のアリーレン基を表す。）

【0017】

30

対称な分子構造は高温保存及び高温駆動において容易に配列し結晶化が生じるが、一般式（I）で表される芳香族化合物は非対称な分子構造であることにより、結晶化を防ぐことができるため、薄膜としての安定性が増していると考えられる。さらにカルバゾイル基が分子の端部に配置されることにより、分子全体に極性が生じており、この極性により薄膜としての安定性が増していると考えられる。特に分子内にアントラセンが2つ存在することで、1つの場合に比べて極性がより高まり、かつ分子量増加による熱的安定性の向上が達成される。また、その極性によりトリアリールアミン誘導体のような極性化合物との混合膜において相溶性が向上し、その効果が顕著であると考えられる。これらのような薄膜の安定性の増加により、結果として有機電界発光素子としての寿命が延びると考えられる。

40

【0018】

極性を与える置換基は、カルバゾイル基以外にも多くのものがあり、例えばピリジル基のような含窒素複素環化合物やジフェニルアミノ基のようなアミン化合物が挙げられる。しかしながらこのような化合物を用いると、分子全体の電子受容性、あるいは電子供与性が強くなり、ホスト材料に要求されるバイポーラー性が低くなってしまう。他には、炭化水素材料のみで極性を生じさせる事も可能ではあるが、この場合の極性は非常に小さく、薄膜安定性の改善には寄与できない。一方で、カルバゾイル基にも窒素原子があり、窒素原子由来の極性が生じるが、五員環構造の影響で電子供与性は低く抑えられている。このため、アントラセンが持っているホスト材料に最適なエネルギー準位（HOMO、LUMO、Eg等）の値を変えることなく分子の極性のみを高める事が出来る。

50

【0019】

カルバゾイル基の L_1 との連結位置は3位、6位、9位の何れかが好ましい。この置換位置は合成が容易である。カルバゾイル基は無置換であることが好ましいが、置換されていてもよく、通常はフェニル基、ビフェニル基等の低分子量のアリール基が好ましい。置換位置は連結位置と同様に3位、6位、9位が好ましい。

【0020】

一般式(I)において、 A_1 、 A_2 はアントラセンを表している。 A_1 は連結基 L_1 、 L_2 と、 A_2 は L_2 、置換基Xとそれぞれ二箇所て連結しており、好ましい連結位置はアントラセンの2位、3位、6位、7位、9位、10位であるが、合成が容易である点で9位、10位がより好ましい。 A_1 、 A_2 はそれぞれ置換されていてもよく、通常はフェニル基、ビフェニル基等の低分子量のアリール基が好ましい。置換位置は連結位置と同様に2位、3位、6位、7位、9位、10位が好ましい。

10

【0021】

Xは置換または無置換のアリール基であり、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基等の低分子量のアリール基が合成が容易である点で好ましい。これらの置換基は、さらに置換されていてもよいが、極性を持たないアリール基が好ましい。

【0022】

L_1 、 L_2 は連結基であり、それぞれ置換または無置換のアリーレン基である。フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等の低分子量のアリーレン基が合成が容易である点で好ましい。これらの連結基は、通常は無置換であることが好ましいが、さらに置換されていてもよく、その場合は極性を持たないアリール基が好ましい。

20

【0023】

前記化合物の分子量については特に限定は無いが、成膜プロセスを考慮すると、1000以下であることが好ましい。分子量が1000を超えてくると、溶解性が低下することで合成が困難になる他、デバイスに应用する場合の塗布プロセスが困難になる。また、蒸着プロセスによってデバイスを作成する場合においても、蒸着温度が400度以上の高温になる事が多く、材料の分解を生じる事がある為である。

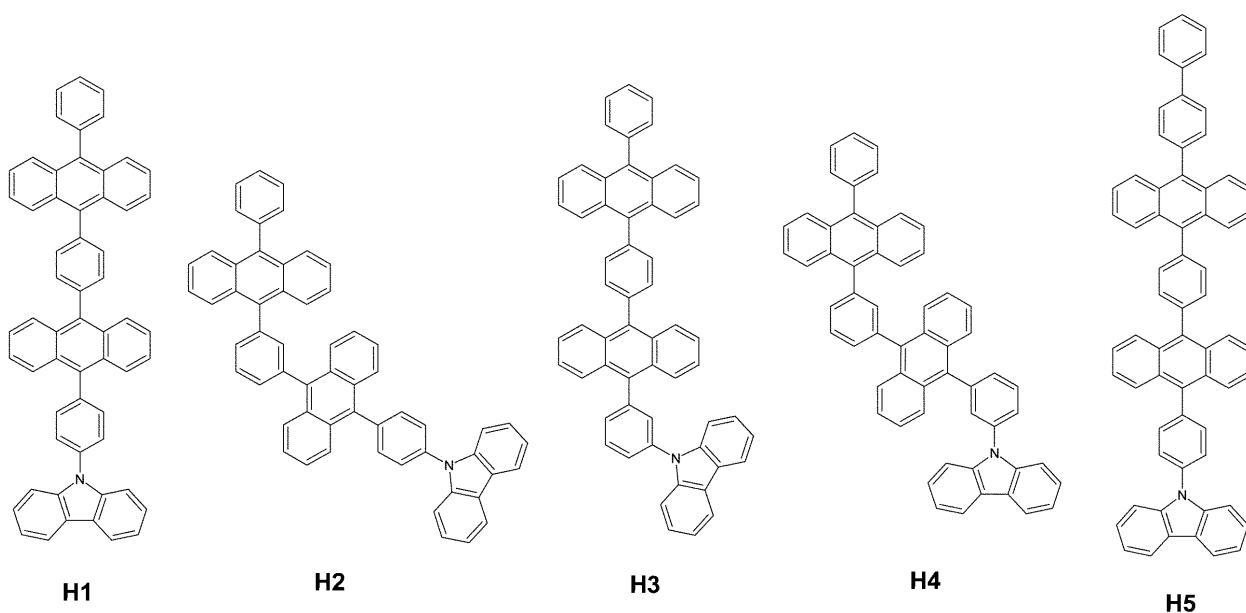
【0024】

以下に、一般式(I)で表される本実施形態の化合物の具体例を示すが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

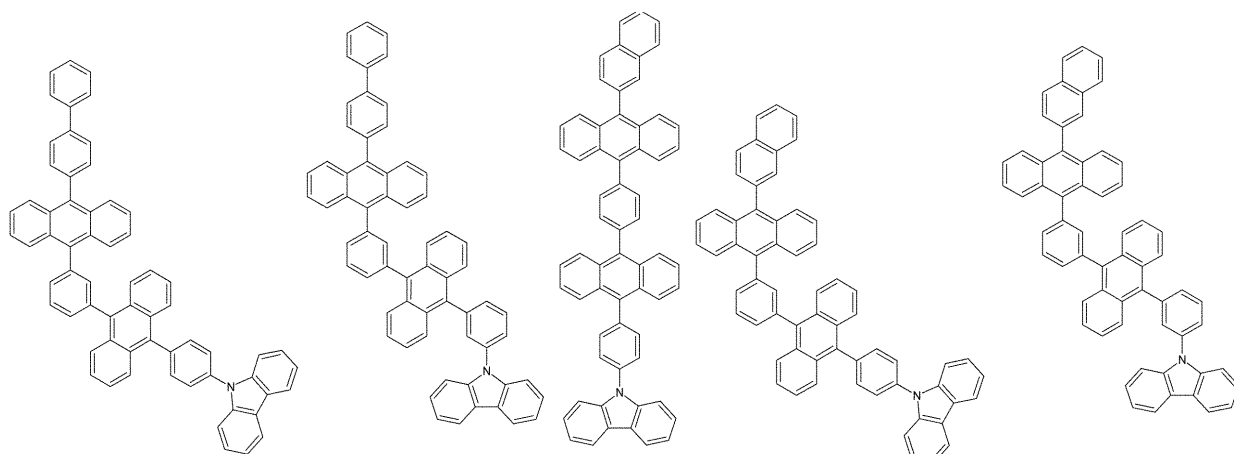
30

【0025】

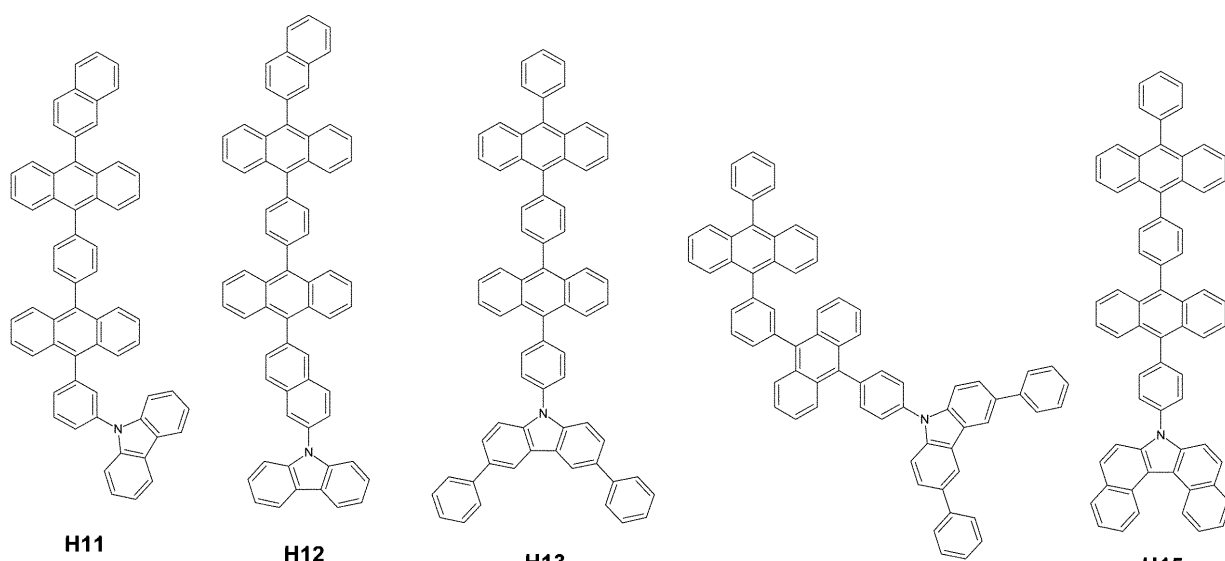
【化3】



40

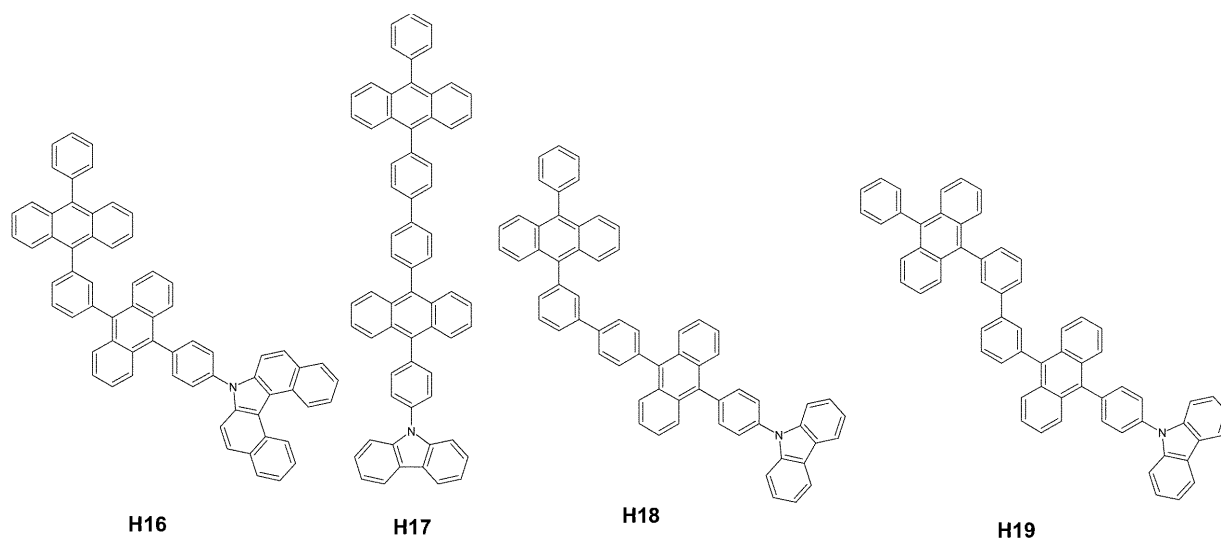


10

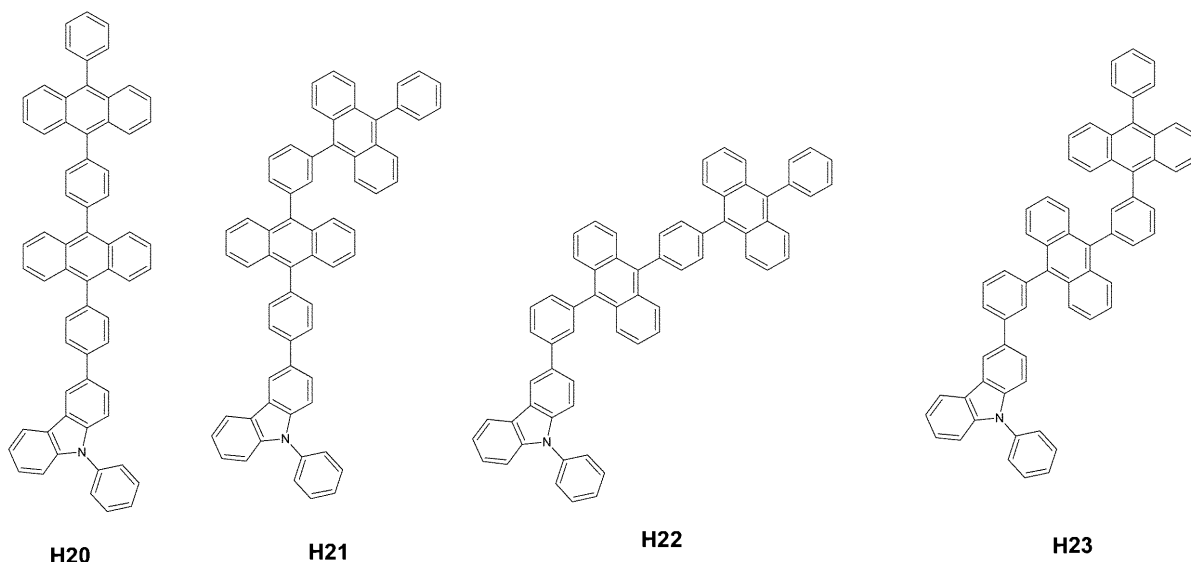


20

30



40



10

【0026】

また、本発明は、前記一般式（I）の化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子である。本発明の実施の形態による有機電界発光素子について図1を参照しながら説明する。図1に示すように、有機電界発光素子1は、基板2上に、陽極3、正孔注入層4、正孔輸送層5、発光層6、電子輸送層7、電子注入層8、陰極9を順次有する。

20

【0027】

基板2は、透明または半透明の材料から形成されていることが好ましく、例えば、ガラス板、透明プラスチックシート、半透明プラスチックシート、石英、透明セラミックスあるいはこれらを組み合わせた複合シートがある。なお、基板2は、不透明な材料から形成されていてもよい。この場合、有機電界発光素子1は、図1に示される積層順序を逆にすればよい。さらに、基板2に、例えば、カラーフィルター膜、色変換膜、誘電体反射膜等を組み合わせることにより、発光色をコントロールしてもよい。

【0028】

陽極3は、比較的仕事関数の大きい金属、合金または電気伝導性化合物を電極物質として使用することが好ましい。陽極3に使用する電極物質としては、例えば、金、白金、銀、銅、コバルト、ニッケル、パラジウム、バナジウム、タングステン、酸化錫、酸化亜鉛、ITO（Indium Tin Oxide）、ポリチオフェン、ポリピロールなどがある。これらの電極物質は、単独で使用してもよく、複数併用してもよい。陽極3は、これらの電極物質を、例えば、蒸着法、スパッタリング法等の気相成長法により、基板2の上に形成することができる。また、陽極3は、一層構成であっても、多層構成であってもよい。

30

【0029】

正孔注入層4は、陽極3からの正孔（ホール）の注入を容易にする機能を有する化合物を含有する層である。また、陽極3との密着性も材料選択時の重要な因子である。具体的には、フタロシアニン誘導体、トリアリールメタン誘導体、トリアリールアミン誘導体などを少なくとも1種用いて形成することができる。本発明の一般式（I）で表される化合物は仕事関数が陽極3に比べて大きいので、通常は正孔注入層4には適さない材料である。しかしながら、塩化アンチモンや塩化鉄、酸化モリブデン等の電子アクセプターを用いて強制的に正孔を発生させた場合には、陽極3からの正孔注入が容易になるため、本発明の一般式（I）で表される化合物も正孔注入層4として用いることができる。特に本発明の化合物は主にカルバゾイル基に基づく極性を有するために陽極との密着性がよく、好適に用いることができ、長寿命の有機電界発光素子を提供できる。

40

【0030】

正孔輸送層5は、注入された正孔を発光層6に輸送する機能、および発光層中6の電子

50

が正孔輸送層 5 に注入されるのを妨げる機能を有する化合物を含有する層である。正孔輸送層 5 は、トリアリールメタン誘導体、トリアリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、カルバゾール誘導体、もしくはアントラセン誘導体などの炭化水素化合物などを少なくとも 1 種用いて形成することができる。また本発明の一般式 (I) で表される化合物も正孔輸送層 5 として用いることができ、長寿命の有機電界発光素子を提供できる。

【0031】

なお、正孔注入層 4 と正孔輸送層 5 の機能を併せ持つ材料であれば、正孔注入輸送層として、単層で二層分の機能を果たす事が可能である。一方で、正孔注入層 4 や正孔輸送層 5 を、さらに複数の層に機能分離して使用することも可能である。

10

【0032】

発光層 6 は、注入された正孔（ホール）および電子の輸送機能と正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する化合物を含有する層である。ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、ピレン誘導体、フルオランテン誘導体、ナフタセン誘導体といった炭化水素系の化合物が好ましく用いられる。本発明における一般式 (I) で表される化合物は発光層 6 に用いられることが好ましく、通常はホスト材料として用いられ、長寿命の有機電界発光素子を提供できる。

【0033】

発光層 6 にはホスト材料のほかに、発光ドーピング材料として、他の蛍光性物質を含有させてもよい。蛍光性物質としては、例えば、キナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の 8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、フルオランテン、ピレン、ペリレン、コロネン、1,2-フタロペリノン誘導体、フェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体、芳香族アミン誘導体等が挙げられる。特に、アミノナフタレン誘導体、アミノピレン誘導体、アミノフェナントレン誘導体、アミノフルオレン誘導体、アミノクリセン誘導体、アミノアントラセン誘導体、アミノペリレン誘導体等の芳香族アミン誘導体は非常に好ましい材料である。

20

【0034】

発光層 6 にはホスト材料、発光ドーピング材料の他に、他の化合物を含有させても良い。他の化合物を混ぜる事でキャリアの輸送を調節したり、蛍光色素を混ぜる事で発光色を変換させて使用することができる。キャリアの輸送を調節する化合物としては、例えば、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の 8-キノリノールないしその誘導体やキノキサリン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、イミダゾピリジン誘導体、イミダゾピリミジン誘導体、フェナントロリン誘導体等の電子輸送性化合物、またはトリアリールアミン誘導体等の正孔輸送性化合物等が好ましく用いることができる。本発明における一般式 (I) で表される化合物はカルバゾイル基に基づく極性を有するために、電子輸送性化合物や正孔輸送性化合物のような極性の高い材料との混合に関しても相性がよく、長期間に渡って安定な薄膜を形成する事ができる。

30

【0035】

電子輸送層 7 は、注入された電子を輸送する機能および発光層 6 から正孔が注入されるのを妨げる機能を有するものである。電子輸送層 7 は、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の 8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサライド誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、イミダゾピリジン誘導体、イミダゾピリミジン誘導体、フェナントロリン誘導体等の複素環化合物、アントラセン誘導体やフルオランテン誘導体等の炭化水素誘導体などを少なくとも 1 種用いて形成することができる。また本発明の一般式 (I) で表される化合物も電子輸送層として用いることができ、特に発光層に一般式 (I) で表される化合物を用いた場合には、同一の材料を電子輸送層に用いることが好ましい。

40

50

【0036】

電子注入層8は、陰極9からの電子の注入を容易にする機能の他、陰極9との密着性を高める機能を有するものである。電子注入層8は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールなしいその誘導体を配位子とする有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、イミダゾピリジン誘導体、イミダゾピリミジン誘導体、フェナントロリン誘導体などを少なくとも1種用いて形成することができる。本発明の一般式(I)で表される化合物は、通常は電子注入層8に適さないが、注入性に優れた陰極9を用いた場合や、アルカリ金属やアルカリ土類金属等の比較的仕事関数の小さい金属およびその塩をドーピングすることで電子注入層8として使用することができる。

10

【0037】

陰極9は、比較的仕事関数の小さい金属およびその塩、合金、または電気伝導性化合物を電極構成物質として使用することができる。例えば、金属として、リチウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、インジウム、ルテニウム、チタニウム、マンガン、イットリウム、アルミニウム、酸化物として酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、弗化物として、弗化リチウム、弗化ナトリウム、弗化カルシウム、弗化マグネシウム、合金として、リチウム-インジウム合金、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-カルシウム合金、アルミニウム-マグネシウム合金、電気伝導性化合物としてグラファイト薄膜等を挙げることができる。

20

【0038】

これらの電極構成物質は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。陰極9は、これらの電極物質を、例えば、蒸着法、スパッタリング法、イオン化蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法等の方法により、電子注入層8の上に形成することができる。また、陰極9は一層構成であっても、多層構成であってもよい。なお、有機電界発光素子の発光を効率よく取り出すために、陽極3または陰極9の少なくとも一方の電極が、透明ないし半透明であることが好ましく、一般に、光の透過率が80%以上となるように陽極3または陰極9の材料、厚みを設定することがより好ましい。

30

【0039】

有機電界発光素子は蒸着プロセスにて成膜されることが多いが、本発明における一般式(I)で表される化合物は、対称性が低いことから溶解性が高く、塗布プロセスによっても十分に成膜が可能である。よって、本発明の化合物を用いることで、プロセスの低コスト化が可能になる。塗布用の溶媒としては、トルエン、キシレンなどの炭化水素系の溶媒や、ジクロロエタン等のハロゲン系の溶媒を用いることができる。成膜方法としては、スピンコート法や、グラビア印刷等の各種印刷方法、インクジェット法等を用いることができる。スピンコート法であれば、通常は1~3%程度の濃度の溶液とすることで、50nmから200nm程度の薄膜が形成可能である。

40

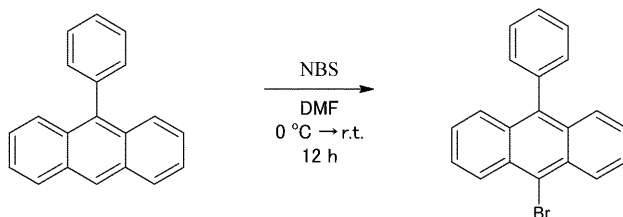
【実施例】

【0040】

以下、本発明の化合物の具体的な合成例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0041】

【化4】

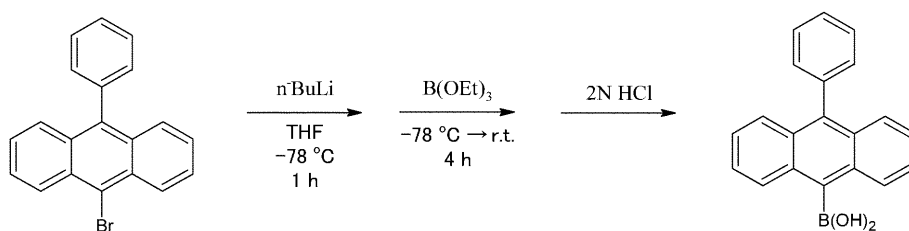


10

12.7 g (50 mmol) の 9-フェニルアントラセンを N, N-ジメチルホルムアミド 250 ml に溶解し、9.8 g (55 mmol) の N-ブロモコハク酸イミドを加えて、室温で 12 時間反応させた。蒸留水を加えた後に析出した固体をろ過し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行い、13.6 g (40.8 mmol) の 9-ブロモ-10-フェニルアントラセンを得た。収率は 81.6 % であった。

【0042】

【化5】



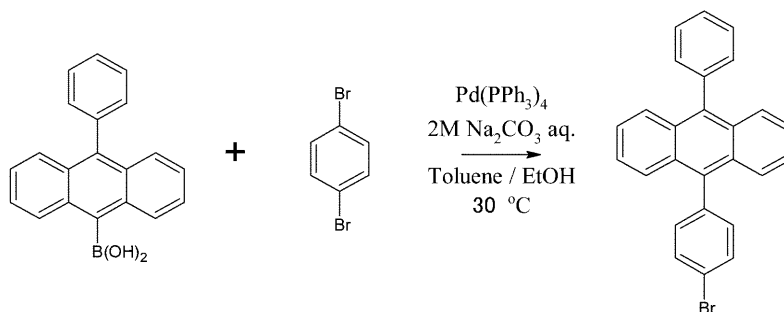
20

13.6 g (40.8 mmol) の 9-ブロモ-10-フェニルアントラセンを脱水テトラヒドロフランに溶解し、-70 °C に冷却した。ここに 28.3 ml (45 mmol) の n-ブチルリチウムの n-ヘキサン溶液を滴下し、更に 1 時間後に 11.7 g (80 mmol) のホウ酸トリエチルを加えた。4 時間反応を行った後に希塩酸溶液を加えた。次いで分離した有機層を用いて再結晶を行い、8.9 g (29.9 mmol) の 10-フェニルアントラセン-9-ボロン酸を得た。収率は 73.3 % であった。

30

【0043】

【化6】



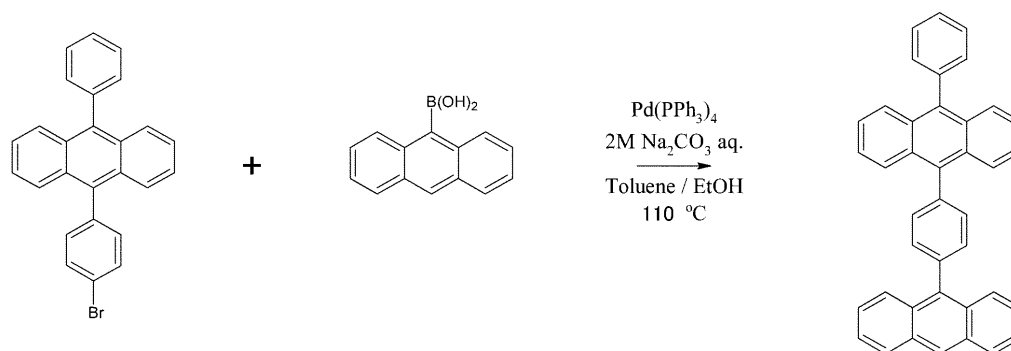
40

2.9815 g (10.0 mmol) の 10-フェニルアントラセン-9-ボロン酸と 18.873 g (80.0 mmol) の 1,4-ジブロモベンゼン、触媒としてのテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 693 mg をトルエン 80 ml、エタノール 20 ml の混合溶媒に溶解した。ここに 2 M の炭酸ナトリウム水溶液 30 ml を加え 30 °C にて 72 時間反応した。反応終了後に有機層を分離し、カラムクロマトグラフィーによる精製を行い、2.31 g (5.1 mmol) の 9-(4-ブロモフェニル)-10-フェニルアントラセンを得た。収率は 51.4 % であった。

50

【0044】

【化7】



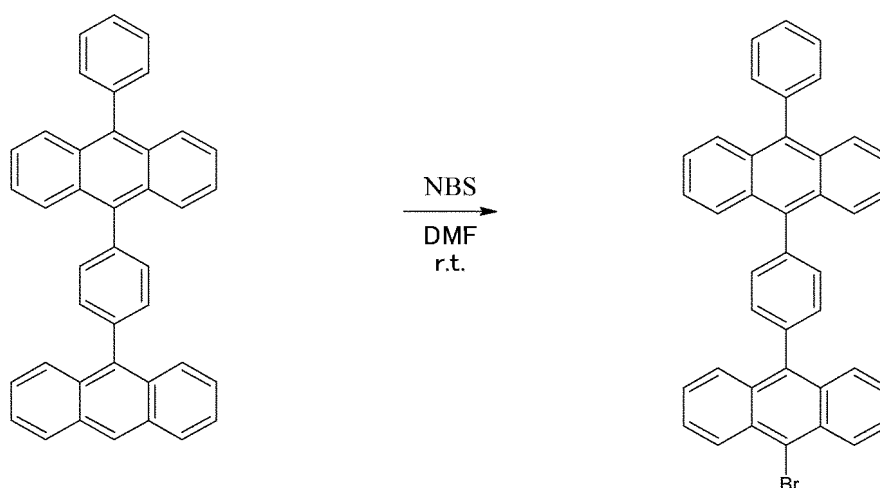
10

2.045 g (5.0 mmol) の 9-(4-ブロモフェニル)-10-フェニルアントラセンと 1.332 g (6.0 mmol) の アントラセン-9-ボロン酸、触媒としての テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 173 mg をトルエン 25 ml、エタノール 5 ml の混合溶媒に溶解した。ここに 2 M の炭酸ナトリウム水溶液 7.5 ml を加え 110 °C にて 17 時間反応した。反応終了後に有機層を分離し、カラムクロマトグラフィーによる精製を行い、2.32 g (4.6 mmol) の 9-(4-(アントラセン-10-イル)フェニル)-10-フェニルアントラセンを得た。収率は 51.4 % であった。

【0045】

20

【化8】



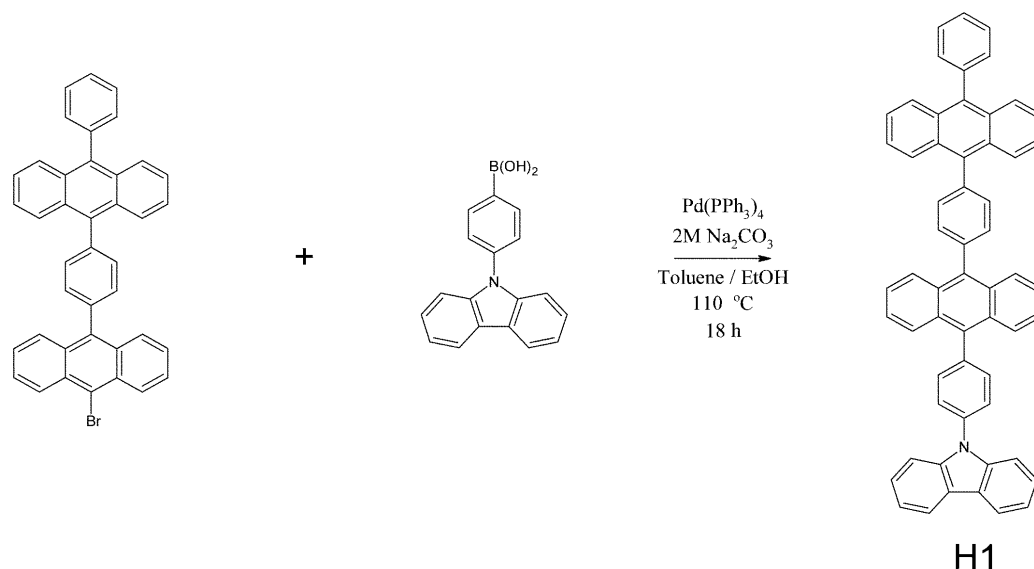
30

2.314 g (4.6 mmol) の 9-(4-(アントラセン-10-イル)フェニル)-10-フェニルアントラセンを N, N-ジメチルホルムアミド 120 ml に溶解し、0.890 g (5.1 mmol) の N-プロモコハク酸イミドを加えて、室温で 5 時間反応させた。蒸留水を加えた後に析出した固体をろ過し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行い、2.532 g (40.8 mmol) の 9-(4-(9-ブロモアントラセン-10-イル)フェニル)-10-フェニルアントラセンを得た。収率は 94.6 % であった。

40

【0046】

【化 9】



10

(合成例 1)・・・例示化合物 H 1 の合成

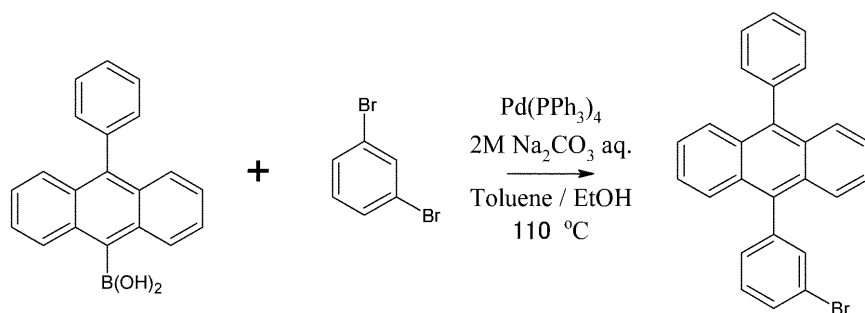
20

1. 17 g (2.0 mmol) の 9-(4-(9-ブロモアントラセン-10-イル)フェニル)-10-フェニルアントラセンと 0.63 g (2.2 mmol) の 4-(9H-カルバザイル)フェニルボロン酸、触媒としてのテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 115 mg をトルエン 40 ml、エタノール 10 ml の混合溶媒に溶解した。ここに 2 M の炭酸ナトリウム水溶液 10 ml を加え 120 °C にて 18 時間反応した。反応終了後に有機層を分離し、カラムクロマトグラフィーによる精製を行い、1.20 g (16.6 mmol) の例示化合物 H 1 を得た。収率は 80.3 % であった。得られた固体の ^1H NMR と IR を測定し、この固体が目的物である例示化合物 H 1 であることを確認した。図 2 および図 3 に測定データを示した。

【0047】

【化 10】

30

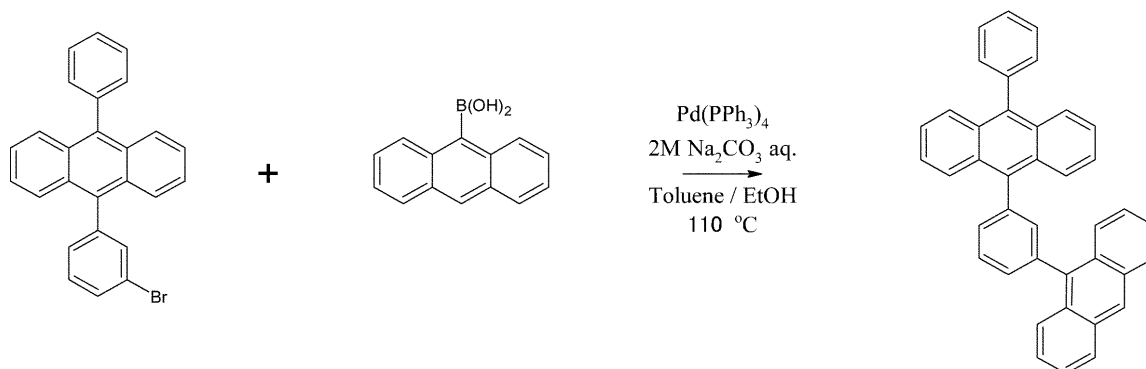


4.472 g (15.0 mmol) の 10-フェニルアントラセン-9-ボロン酸と 18.873 g (75.0 mmol) の 1,3-ジブロモベンゼン、触媒としてのテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 867 mg をトルエン 150 ml、エタノール 50 ml の混合溶媒に溶解した。ここに 2 M の炭酸ナトリウム水溶液 75 ml を加え 100 °C にて 5 時間反応した。反応終了後に有機層を分離し、カラムクロマトグラフィーによる精製を行い、4.317 g (10.5 mmol) の 9-(3-ブロモフェニル)-10-フェニルアントラセンを得た。収率は 70.3 % であった。

40

【0048】

【化 1 1】



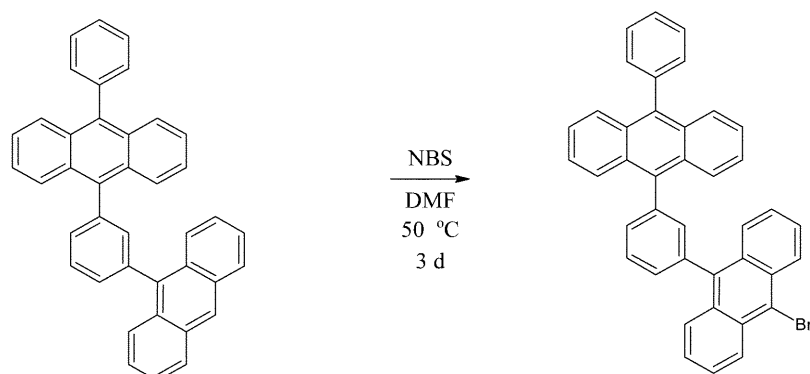
10

2.045 g (5.0 mmol) の 9-(3-ブロモフェニル)-10-フェニルアントラセンと 1.332 g (6.0 mmol) のアントラセン-9-ボロン酸、触媒としてのテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 173 mg をトルエン 25 ml、エタノール 5 ml の混合溶媒に溶解した。ここに 2 M の炭酸ナトリウム水溶液 7.5 ml を加え 110 °C にて 24 時間反応した。反応終了後に有機層を分離し、カラムクロマトグラフィーによる精製を行い、2.42 g (4.8 mmol) の 9-(3-(アントラセン-10-イル)フェニル)-10-フェニルアントラセンを得た。収率は 95.3 % であった。

【0049】

20

【化 1 2】



30

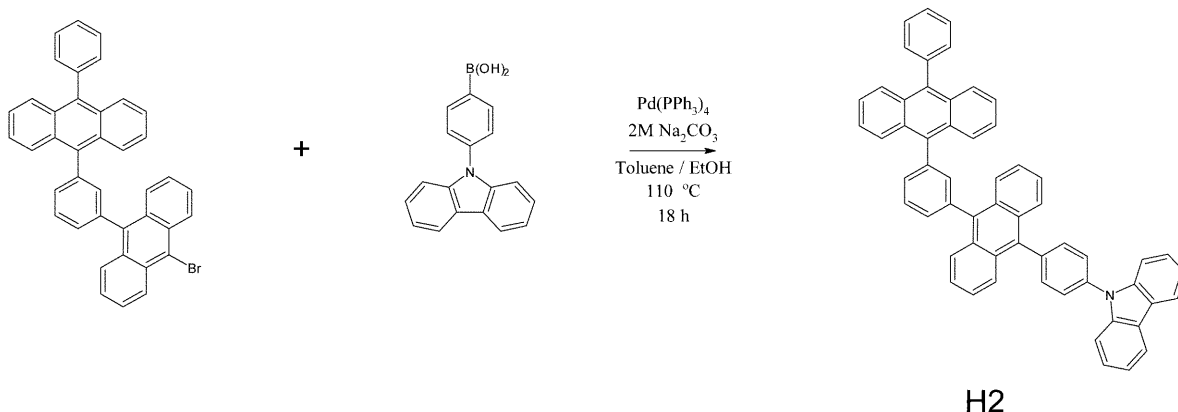
2.415 g (4.8 mmol) の 9-(3-(アントラセン-10-イル)フェニル)-10-フェニルアントラセンを N, N-ジメチルホルムアミド 130 ml に溶解し、0.934 g (5.3 mmol) の N-ブロモコハク酸イミドを加えて、60 °C にて 72 時間反応させた。蒸留水を加えた後に析出した固体をろ過し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行い、2.247 g (40.8 mmol) の 9-(3-(9-ブロモアントラセン-10-イル)フェニル)-10-フェニルアントラセンを得た。収率は 80.4 % であった。

【0050】

40

(合成例 2)・・・例示化合物 H 2 の合成

【化 1 3】



10

2.25 g (3.8 mmol) の 9-(3-(9-ブロモアントラセン-10-イル)フェニル)-10-フェニルアントラセンと 1.10 g (3.8 mmol) の 4-(9H-カルバザイル)フェニルボロン酸、触媒としてのテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 115 mg をトルエン 80 ml、エタノール 20 ml の混合溶媒に溶解した。ここに 2 M の炭酸ナトリウム水溶液 20 ml を加え 110 °C にて 18 時間反応した。反応終了後に有機層を分離し、カラムクロマトグラフィーによる精製を行い、1.76 g (2.36 mmol) の例示化合物 H2 を得た。収率は 61.4 % であった。得られた固体の ¹H NMR と IR を測定し、この固体が目的物である例示化合物 H2 であることを確認した。図 4 および図 5 に測定データを示した。

20

【0051】

以下、本発明の具体的な実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0052】

(実施例 1)

ガラス基板上に RF スパッタ法で、ITO 透明電極薄膜を 100 nm の厚さに成膜し、パターンニングした。この ITO 透明電極付きガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。透明電極表面を UV/O₃ 洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を 1×10^{-4} Pa 以下まで減圧した。

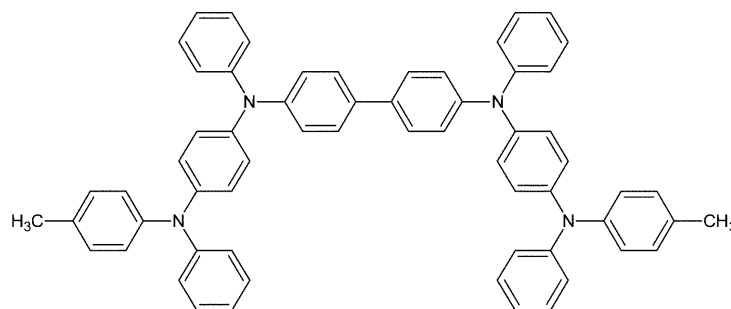
30

【0053】

次に、減圧状態を保ったまま、下記構造の化 13 を蒸着速度 0.1 nm/sec で 50 nm の膜厚に蒸着し、正孔注入層とした。

【0054】

【化 1 4】



40

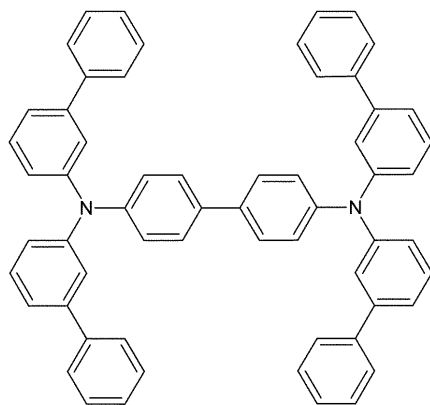
50

【0055】

次いで、下記構造の化14を蒸着速度 0.1 nm/sec で 10 nm の厚さに蒸着し、正孔輸送層とした。

【0056】

【化15】



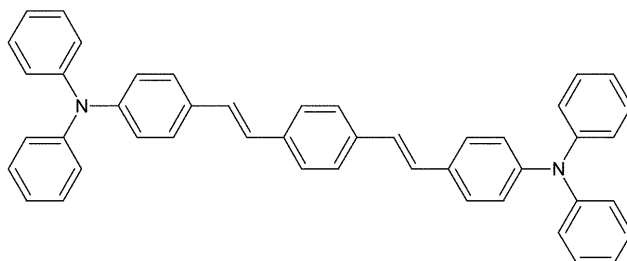
10

【0057】

さらに、減圧状態を保ったまま、ホスト材料として本発明の化合物H1と、下記構造の化15を発光ドーパントとして、体積比97：3で、全体の蒸着速度 0.1 nm/sec で 40 nm の厚さに蒸着し、発光層とした。

【0058】

【化16】



30

【0059】

次に、減圧状態を保ったまま、本発明の化合物H1を 10 nm 、続けてトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（Alq3）を 5 nm 、蒸着速度 0.1 nm/sec で蒸着し、電子輸送層とした。

【0060】

次いで、LiFを蒸着速度 0.1 nm/sec で 0.5 nm の厚さに蒸着して電子注入電極とし、保護電極としてAlを 100 nm 蒸着し、最後にガラス封止して有機電界発光素子を得た。

40

【0061】

この有機電界発光素子に直流電圧を印加したところ、 10 mA/cm^2 の電流密度で、初期輝度が 440 cd/m^2 、輝度半減寿命が2600時間の発光ドーパント由来の青色発光が得られた。

【0062】

（実施例2～23、比較例1～2）

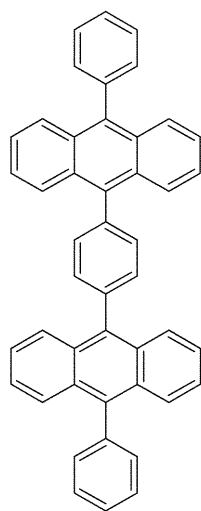
化合物（H1）の代わりに表1に記載した化合物を用いた以外は実施例1と同様に有機電界発光素子を作製した。これらの素子の初期輝度と輝度半減時間の試験結果を表1に示

50

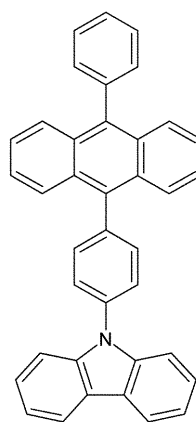
した。比較例に示す化合物は下記構造である。

【 0 0 6 3 】

【 化 1 7 】



a



b

10

20

【 0 0 6 4 】

【表 1】

	発光層の化合物	正孔注入層	輝度半減寿命 (hr)	初期輝度 (cd/m ²)
実施例1	H1 / D	Am1	2600	440
実施例2	H2 / D	Am1	3250	390
実施例3	H3 / D	Am1	2780	430
実施例4	H4 / D	Am1	3020	400
実施例5	H5 / D	Am1	2200	400
実施例6	H6 / D	Am1	2550	380
実施例7	H7 / D	Am1	2360	410
実施例8	H8 / D	Am1	2800	450
実施例9	H9 / D	Am1	3300	390
実施例10	H10 / D	Am1	2830	410
実施例11	H11 / D	Am1	2550	430
実施例12	H12 / D	Am1	2350	410
実施例13	H13 / D	Am1	3050	420
実施例14	H14 / D	Am1	3660	410
実施例15	H15 / D	Am1	2400	460
実施例16	H16 / D	Am1	2710	420
実施例17	H17 / D	Am1	2300	410
実施例18	H18 / D	Am1	3050	460
実施例19	H19 / D	Am1	3230	420
実施例20	H20 / D	Am1	2380	390
実施例21	H21 / D	Am1	2960	370
実施例22	H22 / D	Am1	2400	370
実施例23	H23 / D	Am1	2730	370
比較例1	a / D	Am1	450	450
比較例2	b / D	Am1	680	400

【0065】

(実施例24)

ガラス基板上にRFスパッタ法で、ITO透明電極薄膜を100nmの厚さに成膜し、パターンニングした。このITO透明電極付きガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。透明電極表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。

【0066】

次に、減圧状態を保ったまま、化13を蒸着速度0.1nm/secで50nmの膜厚に蒸着し、正孔注入層とした。

【0067】

次いで、化14を蒸着速度 0.1 nm/sec で 10 nm の厚さに蒸着し、正孔輸送層とした。

【0068】

さらに、減圧状態を保ったまま、ホスト材料として本発明の化合物H1と、化14と、化15を体積比87:10:3で、全体の蒸着速度 0.1 nm/sec で 40 nm の厚さに蒸着し、発光層とした。

【0069】

次に、減圧状態を保ったまま、本発明の化合物H1を 10 nm 、続けてトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq3)を 5 nm 、蒸着速度 0.1 nm/sec で蒸着し、電子輸送層とした。

10

【0070】

次いで、LiFを蒸着速度 0.1 nm/sec で 0.5 nm の厚さに蒸着して電子注入電極とし、保護電極としてAlを 100 nm 蒸着し、最後にガラス封止して有機電界発光素子を得た。

【0071】

この有機電界発光素子に直流電圧を印加したところ、 10 mA/cm^2 の電流密度で、初期輝度が 570 cd/m^2 、輝度半減寿命が3070時間の発光ドーパント由来の青色発光が得られた。

【0072】

(実施例25～39、比較例3～4)

20

化合物(H1)の代わりに表1に記載した化合物を用いた以外は実施例23と同様に有機電界発光素子を作製した。これらの素子の初期輝度と輝度半減時間の試験結果を表2に示した。

【0073】

【表 2】

	発光層の化合物	正孔注入層	輝度半減寿命 (hr)	初期輝度 (cd/m ²)
実施例24	H1 / D / Am2	Am1	3070	570
実施例25	H2 / D / Am2	Am1	4150	450
実施例26	H3 / D / Am2	Am1	3220	550
実施例27	H4 / D / Am2	Am1	4110	440
実施例28	H5 / D / Am2	Am1	2900	590
実施例29	H6 / D / Am2	Am1	3840	440
実施例30	H7 / D / Am2	Am1	3500	410
実施例31	H8 / D / Am2	Am1	3120	570
実施例32	H9 / D / Am2	Am1	3950	440
実施例33	H10 / D / Am2	Am1	3790	400
実施例34	H11 / D / Am2	Am1	3000	470
実施例35	H12 / D / Am2	Am1	2840	440
実施例36	H13 / D / Am2	Am1	3250	550
実施例37	H14 / D / Am2	Am1	4370	420
実施例38	H15 / D / Am2	Am1	3160	560
実施例39	H16 / D / Am2	Am1	3960	470
実施例40	H17 / D / Am2	Am1	3250	450
実施例41	H18 / D / Am2	Am1	3900	440
実施例42	H19 / D / Am2	Am1	3830	470
実施例43	H20 / D / Am2	Am1	3110	440
実施例44	H21 / D / Am2	Am1	3400	410
実施例45	H22 / D / Am2	Am1	3550	410
実施例46	H23 / D / Am2	Am1	3730	390
比較例3	a / D / Am2	Am1	520	550
比較例4	b / D / Am2	Am1	820	510

【0074】

(実施例40)

ガラス基板上にRFスパッタ法で、ITO透明電極薄膜を100nmの厚さに成膜し、パターンニングした。このITO透明電極付きガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。透明電極表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。

【0075】

次に、減圧状態を保ったまま、本発明の化合物H1と、酸化モリブデンを体積比95：5で、全体の蒸着速度0.1nm/secで50nmの膜厚に蒸着し、正孔注入層とした。

【0076】

次いで、本発明の化合物H1を蒸着速度 0.1 nm/sec で 10 nm の厚さに蒸着し、正孔輸送層とした。

【0077】

さらに、減圧状態を保ったまま、ホスト材料として本発明の化合物H1と、化15を体積比97：3で、全体の蒸着速度 0.1 nm/sec で 40 nm の厚さに蒸着し、発光層とした。

【0078】

次に、減圧状態を保ったまま、本発明の化合物H1を 10 nm 、続けてトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（Alq3）を 5 nm 、蒸着速度 0.1 nm/sec で蒸着し、電子輸送層とした。

10

【0079】

次いで、LiFを蒸着速度 0.1 nm/sec で 0.5 nm の厚さに蒸着して電子注入電極とし、保護電極としてAlを 100 nm 蒸着し、最後にガラス封止して有機電界発光素子を得た。

【0080】

この有機電界発光素子に直流電圧を印加したところ、 10 mA/cm^2 の電流密度で、初期輝度が 410 cd/m^2 、輝度半減寿命が3740時間の発光ドーパント由来の青色発光が得られた。

【0081】

（実施例41～55、比較例5～6）

20

化合物（H1）の代わりに表1に記載した化合物を用いた以外は実施例40と同様に有機電界発光素子を作製した。これらの素子の初期輝度と輝度半減時間の試験結果を表3に示した。

【0082】

【表 3】

	発光層の化合物	正孔注入層	輝度半減寿命 (hr)	初期輝度 (cd/m ²)
実施例47	H1 / D	H1 / MoO ₃	3740	410
実施例48	H2 / D	H2 / MoO ₃	4260	390
実施例49	H3 / D	H3 / MoO ₃	3600	430
実施例50	H4 / D	H4 / MoO ₃	3950	390
実施例51	H5 / D	H5 / MoO ₃	3650	430
実施例52	H6 / D	H6 / MoO ₃	4440	400
実施例53	H7 / D	H7 / MoO ₃	4130	370
実施例54	H8 / D	H8 / MoO ₃	3470	440
実施例55	H9 / D	H9 / MoO ₃	4200	400
実施例56	H10 / D	H10 / MoO ₃	4330	370
実施例57	H11 / D	H11 / MoO ₃	3180	410
実施例58	H12 / D	H12 / MoO ₃	3050	420
実施例59	H13 / D	H13 / MoO ₃	3760	400
実施例60	H14 / D	H14 / MoO ₃	4650	390
実施例61	H15 / D	H15 / MoO ₃	3380	440
実施例62	H16 / D	H16 / MoO ₃	4200	420
実施例63	H17 / D	H17 / MoO ₃	3250	390
実施例64	H18 / D	H18 / MoO ₃	3900	370
実施例65	H19 / D	H19 / MoO ₃	3830	390
実施例66	H20 / D	H20 / MoO ₃	3110	390
実施例67	H21 / D	H21 / MoO ₃	3400	380
実施例68	H22 / D	H22 / MoO ₃	3550	410
実施例69	H23 / D	H23 / MoO ₃	3730	380
比較例5	a / D	a / MoO ₃	590	370
比較例6	b / D	b / MoO ₃	930	400

【産業上の利用可能性】

【0083】

以上のように、本発明に係るアントラセン二量体の端部にカルバゾイル基を配置した化合物は、長寿命の有機電界発光素子用化合物として有用である。これを利用した有機電界発光素子はディスプレイや照明などの発光デバイスに応用する事が可能である。

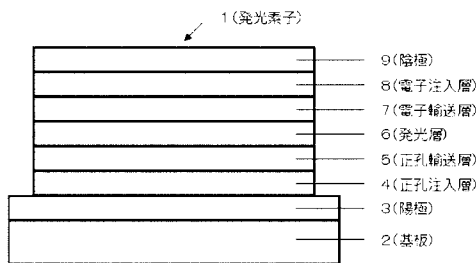
【符号の説明】

【0084】

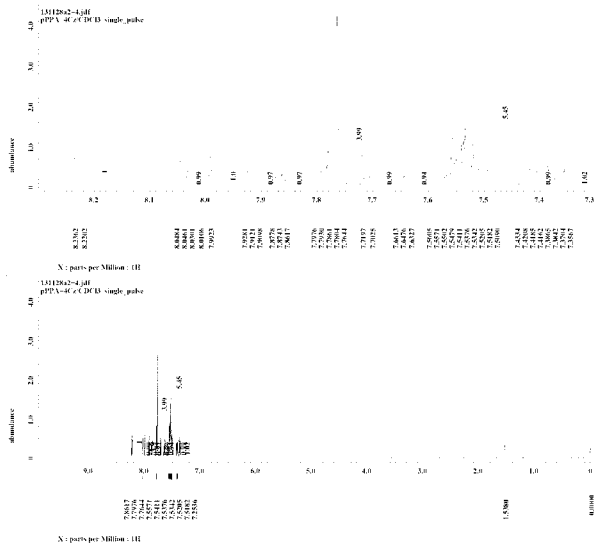
- 1 有機電界発光素子
- 2 基板
- 3 陽極
- 4 正孔注入層

- 5 正孔輸送層
- 6 発光層
- 7 電子輸送層
- 8 電子注入層
- 9 陰極

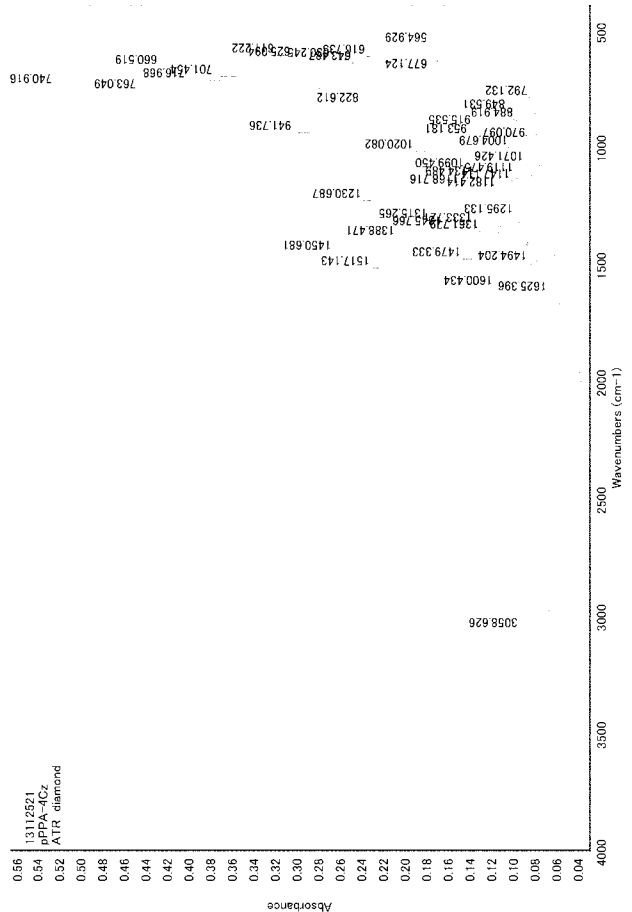
【図 1】



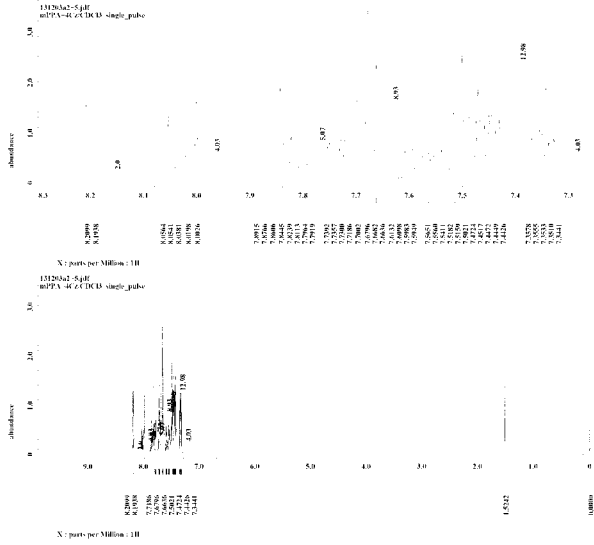
【図 2】



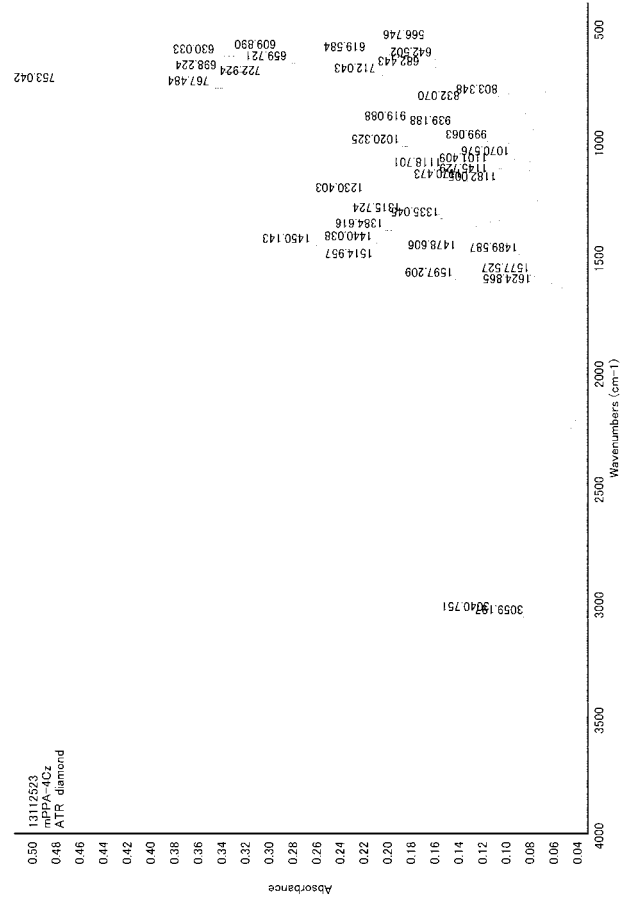
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4C204 BB05 CB25 DB01 EB01 FB08 GB01

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2015159238A	公开(公告)日	2015-09-03
申请号	JP2014034198	申请日	2014-02-25
[标]申请(专利权)人(译)	东京电气化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	TDK株式会社		
[标]发明人	星野純一 矢内直子 海老沢晃		
发明人	星野 純一 矢内 直子 海老沢 晃		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D209/86		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.C C09K11/06.690 C07D209/86		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD73 3K107/DD78 3K107/DD84 4C204/BB05 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/EB01 4C204/FB08 4C204/GB01		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供具有长寿命的用于有机电致发光器件的化合物和使用该化合物的有机电致发光器件。由以下通式 (I) 表示的用于有机电致发光器件的化合物。[化学1] (通式 (I) 中，CZ表示取代或未取代的唑基，X表示取代或未取代的芳基，并且A1和A2分别独立地为取代或未取代的萘基。L1和L2是连接基团，各自独立地表示取代或未取代的亚芳基。[选型图]图1

(21) 出願番号	特願2014-34198 (P2014-34198)	(71) 出願人	000003067
(22) 出願日	平成26年2月25日 (2014.2.25)		TDK株式会社 東京都港区芝浦三丁目9番1号
		(72) 発明者	星野 純一 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内
		(72) 発明者	矢内 直子 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内
		(72) 発明者	海老沢 晃 東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC04 CC21 CC24 DD53 DD59 DD68 DD73 DD78 DD84
			最終頁に続く